

# Solides cristallins

17 juin 2021

Document en construction.

Leçon de niveau MPSI. Elle requiert d'avoir déjà abordé la leçon sur les liaisons chimiques, les notions d'électronégativité, etc.

**Notions à aborder.** Modèle du cristal parfait, et ses limites (agitation thermique, impûretés...). Population, coordinence et compacité pour une maille fournie.

Relier le rayon métallique, ionique, covalent, de van der Waals aux paramètres d'une maille donnée. Visualiser une maille sur un logiciel et déterminer les sites interstitiels et des paramètres de maille.

**Manips-support.** Détermination expérimentale de la masse volumique du cuivre et confrontation avec le modèle théorique (voir plus bas, structure cfc). Solubilité d'un cristal ionique (NaCl) dans l'eau et le cyclohexane.

La matière se présente usuellement sous les états suivants : solide, liquide, gazeux. Nous allons ici nous intéresser à une classe particulière de solides : les solides cristallins. Un grand nombre de matériaux couramment utilisés le sont sous forme de solides cristallins (par exemple, les métaux) et il peut donc être intéressant de caractériser les propriétés de ce type de solide.

## 1 Généralités sur les cristaux : description géométrique

**Modèle du cristal idéal.** C'est un empilement régulier de particules. Il est tripériodique dans l'espace (selon les 3 axes du repère), et ne présente pas de défaut. Les particules en questions peuvent être des atomes, des ions, des

molécules. Observation macroscopique des cristaux : déduction de la nature régulière de la structure interne (faces présentant des angles)

**Réseau** Le réseau est une entité géométrique servant à décrire le cristal. C'est un ensemble infini de points appelés nœuds ; les positions des différents nœuds sont périodiques dans l'espace et on peut passer d'un nœud à un autre par une opération de translation  $\vec{t}$  telle que  $\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  avec  $u, v, w$  des entiers relatifs. Les vecteurs  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  permettent de définir le réseau.

**Maille** La description d'un solide cristallin est un problème de pavage dans les trois dimensions de l'espace : l'unité de base de ce pavage est la *maille*, que l'on peut définir au moyen de trois vecteurs  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  non colinéaires (pas forcément normés ni orthogonaux). Toute unité géométrique dont la répétition par translation permet de retrouver le réseau sans laisser de trou peut être une maille. On choisira cependant par convention, qu'une maille devra contenir un nœud à l'une de ses extrémités.

Il devient nécessaire de définir les mailles simples et les mailles multiples : une maille simple ne contient qu'un seul nœud. C'est la plus petite unité permettant de reconstituer à elle seule l'ensemble du réseau. Cependant l'étude d'une maille simple ne permet pas toujours de pouvoir étudier correctement les propriétés, par exemple de symétrie, etc. du réseau. On pourra alors avoir recours à des mailles multiples, qui contiennent plusieurs nœuds par maille.

Règles de comptage du nombre de nœuds par maille : un nœud compte, dans une maille, comme l'inverse du nombre de mailles entre lesquelles il est partagé (nœud à un sommet : 1/4 en 2D, 1/8 en 3D ; nœud sur une arête : 1/2 en 2D, 1/4 en 3D ; nœud sur une face en 3D : 1/2 ; nœud au milieu d'une maille : 1)

A noter qu'il existe là encore plusieurs manières de définir une maille simple pour un réseau. On définira donc la *maille primitive* : la maille primitive est la maille simple qui possède les mêmes propriétés de symétrie que le réseau. Par exemple dans un réseau cubique il s'agit d'un cube.

On définira également les *mailles conventionnelles* comme des mailles qui permettent d'étudier plus facilement le réseau : il pourra s'agir de mailles primitives, simples ou multiples selon les cas. Elles posséderont les propriétés de symétrie du réseau étudié.

**Motif** Jusqu'à présent on se cantonne à la définition d'un ensemble de positions dans l'espace au moyen d'une entité mathématique. Pour effectivement décrire le solide cristallin utilisé en chimie, il nous faut savoir quelles entités (atomes, ions, molécules...) occupent ces positions. L'objet qui se trouve répété à chaque nœud du réseau est le *motif* du cristal. La structure du cristal est l'association d'un réseau et d'un motif. Présenter un exemple pour NaCl.

Définition : la *population* d'une maille est le nombre de motifs présents dans une maille.

**Compacité d'une maille.** Il s'agit du rapport entre le volume occupé par les atomes d'une maille et le volume de toute la maille, dans le cas où les atomes sont assimilés à des sphères dures en contact.

Création d'une maille compacte : maximisation de la compacité. A partir d'un plan, il n'existe qu'une seule manière d'agencer des sphères dures de même rayon de telle sorte que la surface occupée par les sphères soit maximale. Ajoutons un second plan de sphères par-dessus le premier. On le construit de la même façon : il est décalé afin de permettre aux centres des sphères du nouveau plan de se retrouver dans les creux laissés dans le premier plan. La compacité est ainsi maximisée à la verticale. Pour placer un troisième plan, constitué exactement de la même manière que les deux premiers, il y a deux solutions pour le placer et maximiser la compacité. Ceci donne lieu à des empilements A-B-A-B (ex. hexagonale compacte) ou A-B-C-A-B-C (cubique à faces centrées).

Calcul de la compacité dans le cas cfc : exemple du cuivre (calcul de la population aussi).

**Coordinance** C'est le nombre de plus proches voisins d'un atome dans le cristal. Egale à 12 pour le cfc.

**Sites cristallographiques** Dans les creux laissés entre les sphères dures, il est théoriquement possible de faire rentrer un atome de petite taille. On définira les sites tétraédriques et les sites octaédriques pour le cfc.

**Habitabilité** C'est le rayon maximal d'un atome que l'on pourrait insérer dans l'un de ces sites. Il s'exprime en fonction du rayon des atomes

constituant le cristal. Cette notion est importante pour la formation d'alliages.

**Méthodes d'analyse.** Loi de Bragg. Plans inter-réticulaires : interférences constructives. D'autres an

Expérience : masse volumique du cuivre.  $\rho = \frac{4M}{N_A a^3}$ . Le cuivre cristallise dans une maille cubique à faces centrées de paramètre de maille  $a = 0,361\text{nm}$ .

## 2 Cohésion des solides

La transformation d'un solide en un liquide ou un gaz nécessite un apport d'énergie que l'on peut appeler énergie de cohésion. L'origine de ce phénomène est l'existence de liaisons entre atomes. Ces liaisons peuvent être de plusieurs natures (van der Waals, hydrogène, covalentes, métalliques, ioniques) Les positions d'équilibre des atomes sont celles où l'énergie potentielle liée à la liaison est minimale (trop court : répulsion Coulombienne ou principe de Pauli, trop loin : perte de l'effet stabilisateur de la liaison)

## 3 Cristaux métalliques

68 éléments sur 90 éléments trouvables à l'état naturel ont des propriétés métalliques à température ambiante et pression atmosphérique : ductilité (on fait des fils), malléabilité (on déforme sans rupture), ténacité (on résiste aux déformations mécaniques).

Modèle de Drude-Lorentz : réseau de cations baignant dans un nuage électronique. Liaisons fortes n'ayant pas de direction privilégiée. Les plans de cations peuvent glisser les uns sur les autres : cela explique les propriétés mécaniques.

Formes allotropiques.

Manip support : mesure de la masse volumique du cuivre.

## 4 Cristaux ioniques

Expérience qualitative : dissolution du NaCl dans l'eau et dans le cyclohexane. Ils sont fragiles, de dureté variable, ont une faible conductivité électrique, et se dissocient dans les liquides polaires. Dilatation faible à la

température, et température de fusion élevée. Modèle de NaCl par exemple ; empilement de cations et d'anions assimilés à des sphères dures. Energie de Madelung.

## 5 Cristaux covalents

Grande dureté, faible résistance à la déformation ; très faible conductivité électrique (sauf le graphite), température de fusion élevée On s'appuiera sur les cristaux covalents du carbone. Deux formes allotropiques existent :

**Structure diamant.** : cfc + 4 sites tétraédriques occupés. Energie de liaison élevée, les électrons ne sont pas délocalisables (liaisons covalentes) (attention, modélisation imparfaite), température de fusion très élevée,  $> 3550^{\circ}\text{C}$ . Les atomes de carbones sont tous au centre d'un tétraèdre et forment des liaisons simples.

La cohésion est assurée par des liaisons covalentes, mais ces liaisons ne permettent pas la conduction électrique : c'est pourquoi le diamant est un très bon isolant .

**Graphite.** La structure du graphite est constituée de feuillets liés par interactions faibles (van der Waals). Beaucoup plus conducteur car les électrons sont délocalisables dans le plan parallèle aux feuillets du fait des liaisons  $\pi$ . Cela explique aussi l'anisotropie du graphène vis-à-vis de la conduction électrique.

## 6 Conclusion

On a pu donner des éléments permettant sur des bases de géométrie d'expliquer certaines propriétés des cristaux qui correspondent à celles observées dans l'expérience. A noter que d'autres types de cristaux existent (ex. cristaux moléculaires). On pourra ouvrir sur l'étude des alliages, des phénomènes physiques intervenant dans les cristaux (conduction électrique, phonons...)

## Bibliographie

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sodium\\_chloride\\_-\\_crystals.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sodium_chloride_-_crystals.jpg)

[http://perso.univ-lemans.fr/ari baud/L2.Chimie\\_solide/L2.133EN001\\_chapitre3b\\_etudiants.pdf](http://perso.univ-lemans.fr/ari baud/L2.Chimie_solide/L2.133EN001_chapitre3b_etudiants.pdf)  
Fosset, B. (2017). *Chimie MPSI/MPSI\* Tout-en-un*. Dunod, collection J'intègre.  
[https://chimie-pcsi-jds.net/6\\_cristallo\\_partie3.pdf](https://chimie-pcsi-jds.net/6_cristallo_partie3.pdf)