

Solides cristallins

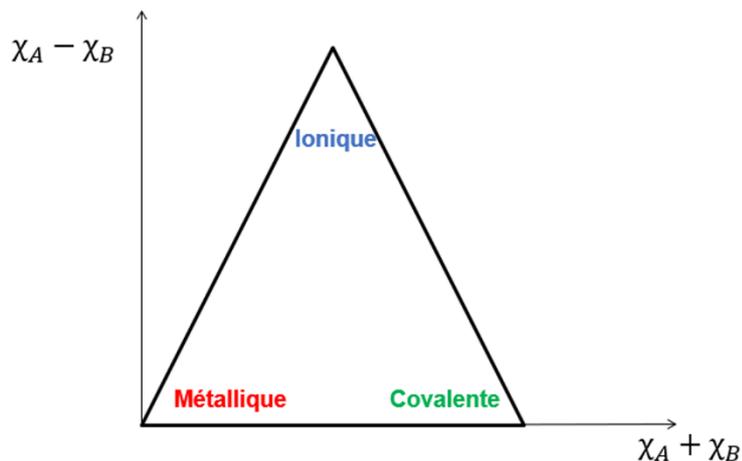
Niveau : CPGE

Prérequis : modèle du cristal parfait, notions de coordinence et compacité, structure CFC, sites octaédriques et tétraédriques

Introduction

La matière qui nous entoure est principalement solide, mais les caractéristiques de ces solides sont différentes. On peut les séparer en deux grandes catégories : les solides amorphes, dans lesquels les atomes ne respectent aucun ordre (ex : verre, plexiglas) et les solides cristallins que l'on va étudier, constitués d'un empilement régulier d'atomes (ex : neige, sucre, sel, pierres précieuses).

Dans cette leçon nous allons réutiliser le modèle du cristal parfait pour étudier plusieurs types de cristaux :



Triangle de Ketelaar

On ne s'intéressera qu'aux cristaux ioniques et métalliques.

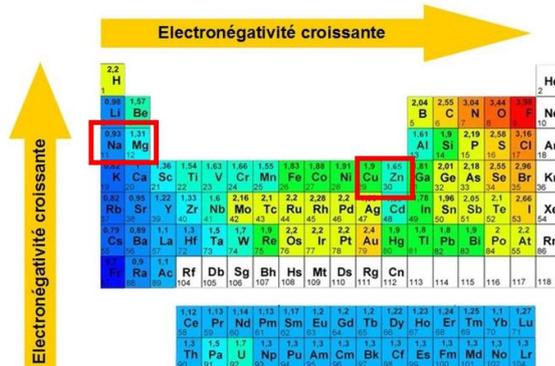
I Cristaux métalliques

1) Généralités

Cristaux métalliques

- Le modèle des cristaux métalliques s'applique plutôt aux éléments possédant une faible électronégativité.

Exemples : Ag, Pb, Cu, Fe, Zn, Mg, Na



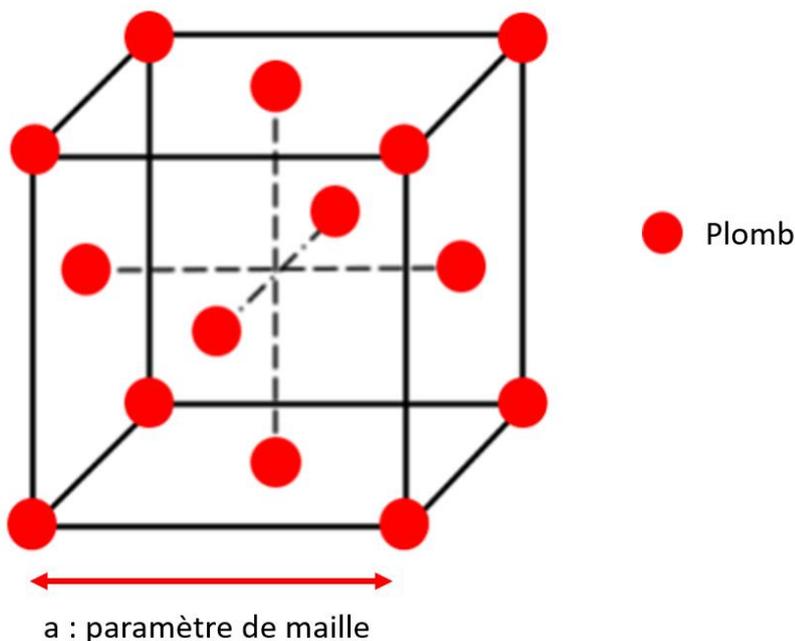
- La cohésion du cristal métallique peut être expliquée par le modèle de Drude : les électrons de valence forment un **nuage d'électrons délocalisés sur tout le cristal** interagissant avec les cations qui forment le réseau cristallin.

Propriétés : la liaison métallique est forte (énergie de liaison entre 100 et 800 kJ.mol⁻¹), non directionnelle, non localisée, la température de fusion est élevée (ex : Cu, T_{fus} = 1085°C), conductivités électrique et thermique élevées, bonne résistance mécanique

2) Structure cristalline

Rappel : on utilise le modèle des sphères dures de rayon r

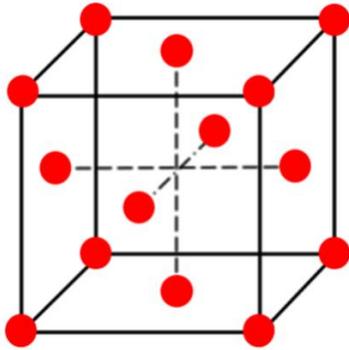
Structure CFC



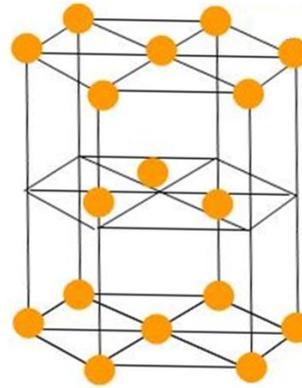
Pour rappel, la maille contient 4 atomes, la coordinence vaut 12, la condition de contact s'écrit : $r_{Pl} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$. La masse volumique vaut $\rho = \frac{4M(Pl)}{N_A a^3} = 1,13 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($a = 495 \text{ pm}$ et $M(Pl) = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), et la compacité vaut $c = 0,74$.

Structures compactes :

Empilements compacts



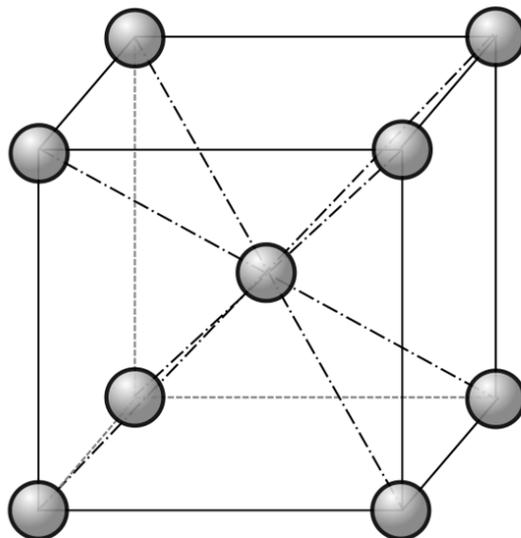
Empilement type **ABCA**
structure **CFC**



Empilement type **ABA**
structure **hexagonale compacte**
exemple : Mg

Structures non compactes :

Empilement non compact



cubique centrée : compacité=68 %
exemple : Na

Allotropie : capacité d'un élément à cristalliser sous différentes structures

Ex : fer, carbone (graphite, diamant...)

Fer : structure CC si $T < 906^{\circ}\text{C}$, structure CFC si $T > 906^{\circ}\text{C}$

Allotropie -> corps simples, sinon : polymorphisme (ex : glace)

Recalescence du fer : <https://youtu.be/UBIQUxOGEOU>

Au départ, $T > 906^{\circ}\text{C}$ (CFC, très compact), à $T = 906^{\circ}\text{C}$: passe en structure CFC peu compacte -> volume plus grand -> fil plus long

➔ Intérêt de créer des associations de métaux pour obtenir de nouvelles propriétés

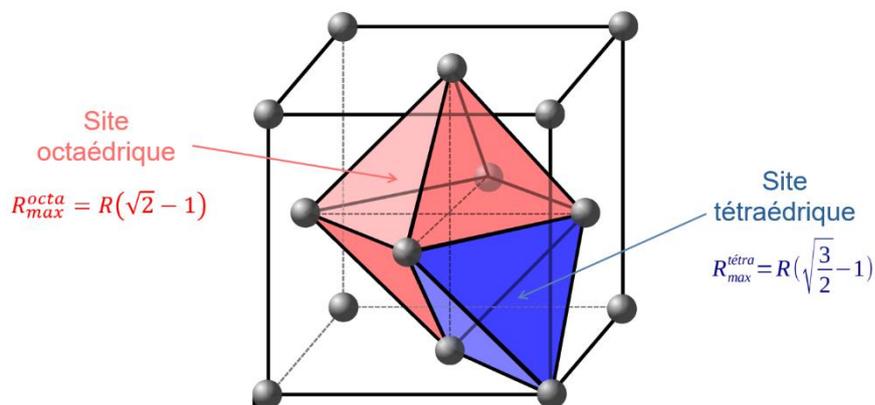
3) Alliages

Alliage : combinaison d'un métal avec plusieurs autres atomes

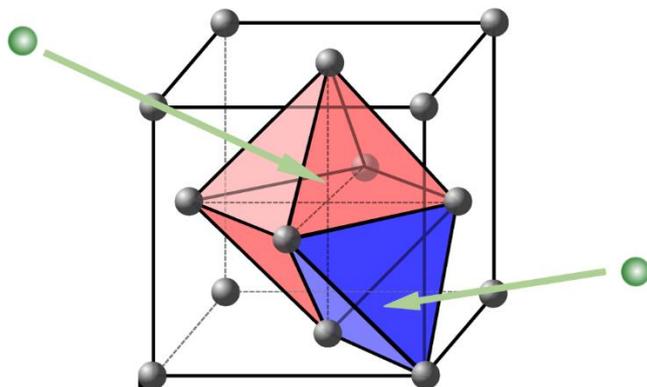
Il existe plusieurs types d'alliages :

Alliage d'insertion : on vient insérer des atomes étrangers dans les sites octaédriques et/ou tétraédriques du métal

Rappels sur les sites de la structure CFC



Alliages d'insertion

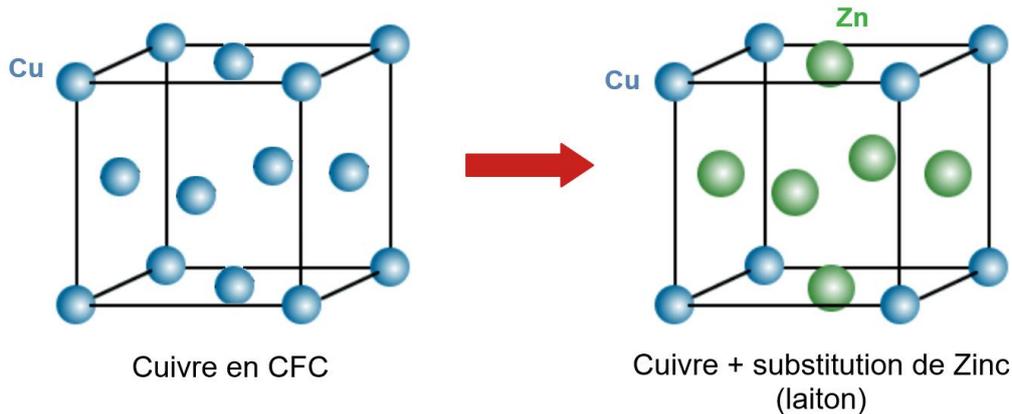


Ex : acier = fer α en CC + carbone (2%), bronze = cuivre + étain, laiton = cuivre + zinc

Remarque : selon le pourcentage d'atomes insérés, les caractéristiques ne sont pas les mêmes (ex : fonte = fer + entre 2 et 6,7% carbone, plus lourd que l'acier)

Alliage de substitution : certains atomes métalliques de la structure sont remplacés par des atomes métalliques de nature différente

Alliages de substitution



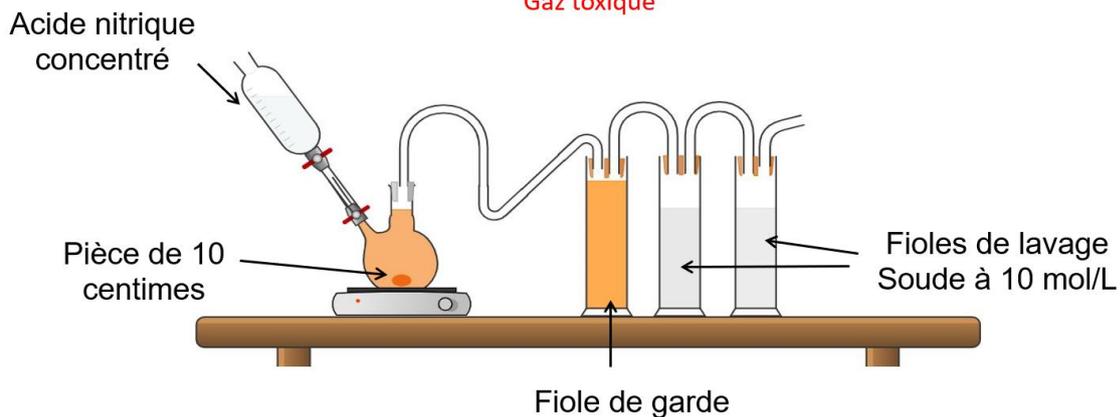
Expérience : dosage de la teneur en cuivre d'une pièce de 10c

Principe du dosage du cuivre dans une pièce

Réaction :



Gaz toxique



Le principe est de faire baisser la pression au niveau de la pompe pour tirer le gaz et le forcer à interagir avec la soude. On met une première fiole de garde qui est vide, pour éviter que la soude ne rentre dans le ballon si jamais il y avait une dépression au niveau de ce dernier. **Avant de mettre la pompe en route**, quelques vérifications : hotte allumée, les connexions au niveau des fioles ne sont pas symétriques : il y a une ouverture avec un tube jusqu'au fond de la fiole, une autre "simple". Celui de la fiole de garde doit accepter le gaz mais éviter que la soude ne remonte dans le ballon. Donc on place l'ouverture simple du côté du ballon. Pour les fioles de lavage, il faut que le gaz qui arrive barbote dans

la soude, donc on met les ouvertures avec tuyau du côté orienté vers le ballon. Les tuyaux doivent être adaptés pour éviter une fuite, il faut remplir les fioles de lavage à environ 1/4 : si jamais toute la soude remontait dans la fiole de garde, il ne faudrait pas qu'elle déborde et que la soude se retrouve dans le ballon. Avec 3/4 de volume, on a un peu de marge. Avant de brancher la pompe, il faut la régler pour qu'elle fasse la plus petite dépression possible. Pour cela, on dévisse la petite vis située sous l'entrée, ce qui permet d'ajuster le niveau de dépression voulu au minimum. (On peut vérifier que c'est le minimum en collant son doigt et en jouant avec la vis).



Une fois cette étape réalisée, on peut brancher la pompe au système. On augmente alors petit à petit la dépression jusqu'à obtenir une faible ébullition au niveau de la soude. Après avoir attendu un petit peu (une trentaine de secondes, le temps que le système ait atteint l'équilibre) et si il n'y a pas de

problème, on peut passer à la suite. Si la soude remonte dans la fiole de garde, il y a une fuite trop importante au niveau des tuyaux proches de la pompe : après avoir diminué la pression au sein du ballon, on sera à pression atmosphérique au niveau de la fuite, donc dans ce cas : changer de tuyau et verser le contenu de la fiole à garde dans les fioles de lavage.

Ensuite, on peut commencer à injecter (un petit peu, pour vérifier que le système fonctionne correctement) de l'acide nitrique. Il y a alors dégagement de NO_2 dans le ballon, qu'on reconnaît à sa couleur rousse et la solution devient bleue, caractéristique des ions cuivre II. Si le système fonctionne, après quelques minutes, la fiole de garde commencera à roussir également et l'ébullition au niveau des fioles de garde est maintenue. Cela est signe que le gaz est bien tiré. Si tel est le cas, on continue à ajouter de l'acide, petit à petit.



On sait que la réaction est terminée lorsqu'on ajoute de l'acide et qu'il n'y a plus d'émulsion : plus d'alliage, plus de réaction, plus de réaction : plus de gaz, plus de gaz : plus d'émulsion, plus d'émulsion : plus d'émulsion... A partir de ce moment, il s'agit de faire en sorte que le gaz restant transite dans les fioles de lavage. Puisqu'il n'y a plus de création de matière au niveau du ballon, on peut se permettre d'augmenter un petit peu la dépression (c'est-à-dire la pompe tire davantage de gaz), on vérifie que ce n'est pas trop fort en gardant une ébullition modérée au niveau de la soude. Petit à petit, le ballon perd de sa rousseur, de même pour la fiole de garde. (Cela peut durer une quinzaine de minutes). Une fois que la fiole de garde est suffisamment claire, on peut couper la pompe. La soude remonte alors dans la fiole de garde.

Pendant la réaction, on réalise une gamme étalon en absorbance de solutions de cuivre ayant des concentrations entre $0,01$ et $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. On se place à $\lambda = 800 \text{ nm}$, maximum d'absorption pour la solution de cuivre II.

La solution obtenue est bleu foncé. Il faut relever son volume, en versant son contenu dans une fiole jaugée, on complète avec de l'eau distillée et on dilue 10 fois (pour avoir une concentration raisonnable pour l'absorbance). On utilise de l'eau pour éviter de gâcher la solution de HNO_3 qui est le solvant des ions cuivre dans l'expérience (ça marche quand même). Il suffit alors de verser la solution dans une cuve que l'on place dans le spectrophotomètre. On relève l'absorbance, on remonte alors à la

concentration en Cu^{2+} dans la solution, à la quantité de matière de Cu^{2+} et enfin à la masse. On remonte à la fraction massique : $w = \frac{m_{\text{restante}}}{m_{\text{pièce}}}$.

Matériel : NaOH à 10 mol.L⁻¹, HNO₃ très concentré (53%), CuSO₄ à 0,1 mol.L⁻¹, pièce de 10c, ampoule de coulée isobare (fermer l'ampoule tant que la pompe est éteinte !), ballon bicol/tricol (ça dépend si la pièce rentre), chauffe-ballon + support élévateur, 3 fioles de garde + tuyaux, spectrophotomètre + cuves, pompe

On a vu des cristaux pour des atomes peu électronégatifs, mais si la différence d'électronégativité est importante, il s'agit de cristaux ioniques.

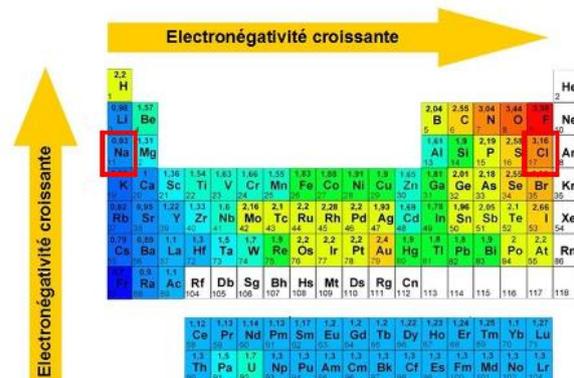
II Cristaux ioniques

1) Généralités

Cristaux ioniques

- Le modèle du cristal ionique s'applique pour deux éléments possédant une différence d'électronégativité assez élevée : $\Delta\chi > 0,7$

Exemples : NaCl, ZnS, CsCl



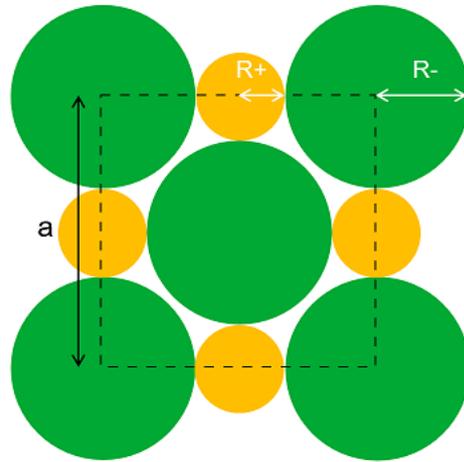
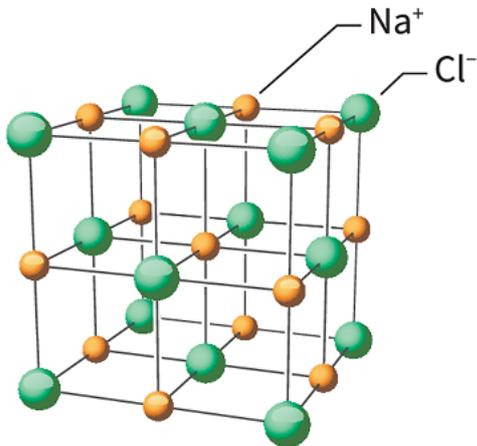
- Ce sont les **interactions électrostatiques attractives** entre les ions de charges opposées qui assurent la cohésion des cristaux ioniques.

Propriétés : les liaisons ioniques sont fortes (énergie de liaison entre 100 et 600 kJ.mol⁻¹), non directionnelles, localisées, la température de fusion est élevée (ex : sel, T_{fus} = 801°C), bonne dureté, très soluble dans un solvant polaire.

2) Structure cristalline

Structure type NaCl : Cl⁻ : CFC, Na⁺ : sites octaédriques (au milieu de chaque arête + centre de la maille)

Structure type NaCl



Contenu de la maille : 4 (pour Na^+ et Cl^-)

Coordinance : 6 (pour Na^+ et Cl^-)

Condition de contact : $r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = \frac{a}{2}$

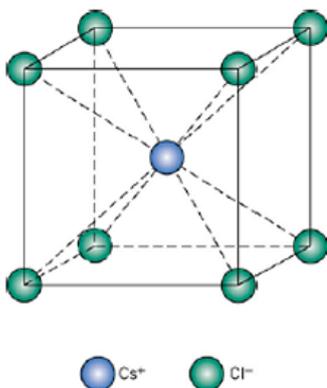
Condition d'existence : $2r_{\text{Cl}^-} \leq \frac{a\sqrt{2}}{2}$

Ainsi, $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} \geq \sqrt{2} - 1$

Masse volumique : $\rho = \frac{4M(\text{NaCl})}{N_A a^3}$

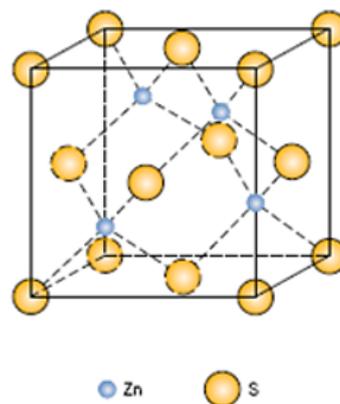
Autres types de structures

Structure type CsCl



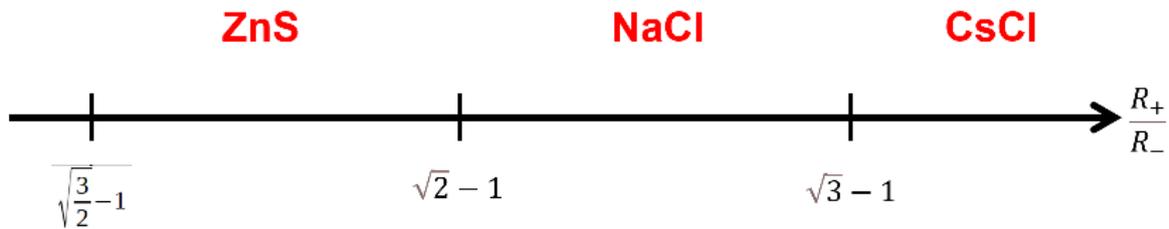
Cl : réseau cubique
Cs : au centre du cube

Structure type ZnS



S : réseau CFC
Zn : un site tétraédrique sur deux

Résumé des différentes structures



Conclusion

Dans cette leçon nous avons étudié des modèles de structures cristallines, mais en réalité les cristaux ne sont pas seulement ioniques ou seulement métalliques, mais plutôt un mélange des 3 types de cristaux parfaits : ionique et métallique, que nous venons de voir, et covalent.

Bibliographie

Questions

- Pourquoi avoir introduit la cristallographie en première ?
→ Probablement pour aborder les énergies vertes avec les panneaux photovoltaïques
- Qu'est-ce qu'un défaut dans un cristal ? Applications ?
→ Lacunes ou insertion d'atomes étrangers -> semi-conducteurs dopés N ou P.
- Ordre de grandeur entre rayon anionique et rayon cationique ?
→ On peut penser à une boule de pétanque et un cochonnet.
- Comment remonter à la teneur en Zinc du laiton sans mesurer celle du Cuivre ?
→ Dosage par complexation avec de l'EDTA