

Chapitre STR 05

Exemples de structures solides

Sommaire

I. Métaux et alliages

I.1. Liaison métallique

I.2. Alliages de substitution (*PCSI-PC uniquement*)

I.3. Alliages d'insertion (*PCSI-PC uniquement*)

II. Solides covalents et moléculaires

II.1. Interactions mises en jeu

II.2. Structure de la glace

II.3. Structures du diamant et du graphite

III. Solides ioniques

III.1. Interaction ionique

III.2. Structure NaCl

III.3. Structure ZnS

Dans le chapitre STR 04 nous avons décrit l'état solide organisé comme un empilement de sphères indéformables, sans considérer d'interactions entre ces sphères autres que leur contact.

I. Métaux et alliages

I.1. Liaison métallique

Pour décrire les métaux il est souvent fait appel au concept de liaison métallique. Dans ce modèle les atomes ont des positions fixes, à l'exception d'électrons de valence délocalisés sur l'ensemble du cristal. La cohésion métallique est alors due à ce gaz d'électrons libres.

La liaison métallique n'est pas directionnelle. Cela permet aux métaux de présenter une certaine malléabilité, c'est-à-dire une faculté à être déformés sans rupture.

Cette forte mobilité des électrons entraîne les bonnes propriétés de conduction électrique des métaux. Cela, ainsi que leur éclat, permet de différencier les métaux des non-métaux. Dans le tableau périodique, les métaux sont approximativement les éléments à gauche d'une diagonale allant du bore à l'astate. Cela regroupe les alcalins, les alcalino-terreux, les métaux de transition, les lanthanides, ...

Tableau périodique des éléments chimiques

Représentation par Scaler, Michka B
Travail personnel, CC BY-SA 3.0,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8985780>

Métaux : Alcalins, Alcalino-terreux, Lanthanides, Actinides, Métaux de transition, Métaux pauvres, Métalloïdes

Non métaux : Autres non-métaux, Halogènes, Gaz nobles, Non classés

primordial, désintégration d'autres éléments, synthétique

L'intensité de la liaison métallique varie selon la nature de l'élément. Les températures de fusion des alcalino-terreux, qui peuvent formellement former des cations M^{2+} , sont supérieures à celles des alcalins de la même ligne, qui forment des cations M^+ . En effet les interactions électrostatiques considérées dans le modèle du gaz d'électrons libres sont alors plus intenses.

♥ A retenir

La cohésion des métaux à l'état solide est assurée par la liaison métallique, qui peut être modélisée par un gaz d'électrons de valence délocalisés sur la totalité du cristal. Cette interaction non directive est à l'origine des propriétés macroscopiques des métaux : bonnes conceptions électrique et thermique, éclat métallique, malléabilité.

I.2. Alliages de substitution (*PCSI-PC uniquement*)

Afin de moduler les propriétés macroscopiques d'un échantillon métallique il peut être intéressant de former des alliages, c'est-à-dire des mélanges de plusieurs éléments à l'état solide.

Une première possibilité consiste à remplacer une partie des atomes d'une structure cristalline d'une entité A par des atomes d'une entité B. L'alliage est alors qualifié d'alliage de substitution.

Si les deux entités ont des rayons métalliques proches, la substitution peut s'effectuer sans modifier la structure du réseau formé par les entités A. Un alliage de substitution idéal est obtenu par mélange de deux atomes de rayons proches qui cristallisent séparément dans le même type de réseau (exemple : structure CFC).

Par exemple les cupronickels, très résistants à la corrosion, servent pour la production de pièces de monnaie (Suisse, 75 % Cu 25 % Ni) ou des applications en construction navale. L'Invar®, un alliage Fe-Ni, présente une très faible dilatation thermique (environ 6 fois plus faible que celle d'un échantillon de fer ou de nickel pur), ce qui lui permet des applications variées : horlogerie ou revêtement intérieur de méthanier par exemple.

♥ A retenir

Deux éléments A et B peuvent former un alliage de substitution, dans lequel certains atomes A sont remplacés par des atomes B, s'ils forment le même type de structure cristalline et s'ils possèdent des rayons métalliques proches.

Application 1 L'or et l'argent cristallisent tous les deux selon un réseau cubique à faces centrées, de paramètres de maille suivants : $a_{\text{Au}} = 407,5 \text{ pm}$ et $a_{\text{Ag}} = 408,0 \text{ pm}$. Prévoir si le mélange argent-or peut être un alliage de substitution.

I.3. Alliages d'insertion (*PCSI-PC uniquement*)

Une autre possibilité pour former un alliage consiste à insérer des atomes d'une entité B dans les sites interstitiels formés par le réseau de l'entité A. La description des sites tétraédriques et octaédriques d'une structure CFC a été effectué dans le chapitre STR 04. En particulier les rayons des sites se calculent à partir du rayon de l'atome du réseau hôte :

$$r_O = r \left(\sqrt{2} - 1 \right) \approx 0,41r$$

$$r_T = r \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) \approx 0,22r$$

Un alliage d'insertion idéal est un alliage pour lequel l'entité B introduite possède exactement le rayon du site qu'elle peuple. Un rayon supérieur conduit à un espacement des atomes A constitutifs du réseau hôte.

Pour savoir si deux éléments forment un alliage de substitution ou un alliage d'insertion il est donc pertinent de comparer les deux rayons métalliques.

♥ A retenir

Deux éléments A et B peuvent former un alliage d'insertion, dans lequel des atomes B peuplent des sites interstitiels formés par le réseau A, si le rayon métallique de l'entité B est compatible avec les rayons des sites.

Application 2 *Issu de ENS Lyon PC 2018*

La structure cristalline de la phase (γ')-FeN est telle que les atomes de fer y occupent une structure cubique face centrée de paramètre de maille $a = 380$ pm.

Calculer la taille des sites octaédriques et tétraédriques dans la maille (γ')-FeN.

En déduire si l'azote forme une solution solide d'insertion, ou de substitution. Indiquer la position des atomes d'azote.

Donnée : rayons atomiques $r(\text{Fe}) = 126$ pm ; $r(\text{N}) = 71$ pm

II. Solides covalents et moléculaires

II.1. Interactions mises en jeu

D'autres entités que les éléments métalliques peuvent cristalliser. En effet les interactions étudiées dans le chapitre STR 02 s'exercent entre entités et conduisent à des états condensés de la matière.

Application 3 Rappeler les quatre interactions étudiées dans le chapitre STR 02.

Application 4 Rappeler dans quel contexte la mesure de la température de fusion d'un solide organique est utilisée.

Il est également possible d'obtenir des solides par formation d'un réseau de liaisons covalentes. Le solide peut alors être vu comme une molécule unique de grandes dimensions.

Application 5 Rappeler les ordres de grandeur énergétiques typiques pour les interactions de Van der Waals, la liaison hydrogène, et une liaison covalente.

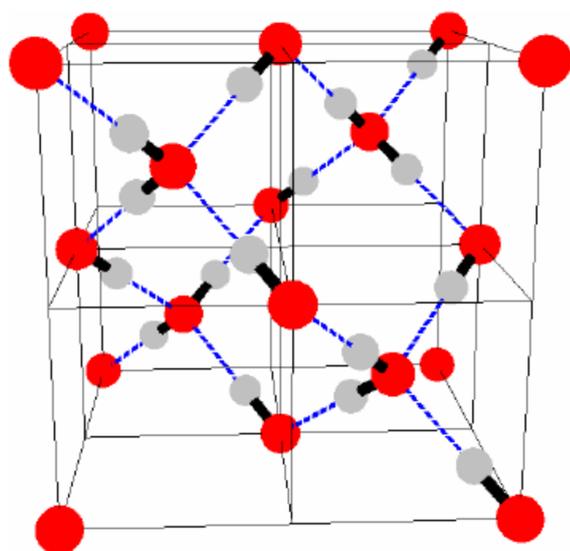
♥ A retenir

Les interactions de Van der Waals et de liaisons hydrogène permettent l'existence de solides moléculaires. Des solides covalents peuvent également être observés, ils sont analogues à des molécules de grandes dimensions.

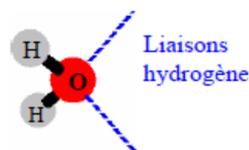
II.2. Structure de la glace

L'eau peut cristalliser sous différentes formes. Dans la structure étudiée par la suite, les atomes d'oxygène forment une structure CFC avec population d'un site tétraédrique sur deux. Chaque

atome d'oxygène est lié de manière covalente à deux atomes d'hydrogène, et par des liaisons hydrogènes à deux autres, en ayant un environnement tétraédrique.



légende :



Animation de droite pour comprendre les positions relatives.

Source inconnue

Les liaisons hydrogènes sont directives : les trois atomes impliqués sont alignés. Cela entraîne les positions relatives des atomes d'oxygène les uns par rapport aux autres dans la structure étudiée. La structure présente donc des espaces vides.

La conséquence macroscopique est que la masse volumique de la glace est assez faible. Cela a pour conséquence que la glace flotte. Il est tout à fait exceptionnel qu'un solide flotte sur le liquide correspondant !

♥ A retenir

La directionnalité des liaisons hydrogène a pour conséquence la disposition relative des molécules d'eau dans la glace. La structure obtenue peut présenter une forte part de vide, en cohérence avec la faible densité de la glace.

Application 6 Deux distances O–H sont observées dans la glace : 98 pm et 177 pm. Expliquer.

II.3. Structures du diamant et du graphite

Le carbone peut également exister sous plusieurs variétés allotropiques. Dans la maille descriptive du diamant, les atomes de carbone occupent tous les sommets d'une structure CFC et un site tétraédrique sur deux, en alternance¹.

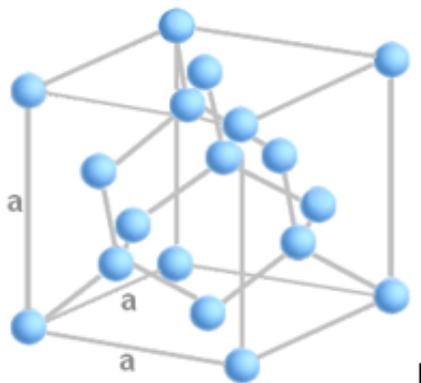
Application 7 Identifier les atomes en contact et en déduire une relation entre le rayon r de l'atome de carbone et le paramètre de maille a .

Application 8 Déterminer la coordinence d'un atome de carbone à un sommet.

1. Figure page suivante par Mohammed Bouabdellaoui partagée sur researchgate.

⚠ Attention !

La référence à la structure CFC et ses sites tétraédriques est pratique pour décrire la position des atomes, mais il ne s'agit plus d'une structure CFC avec contact selon la diagonale des faces comme précédemment.

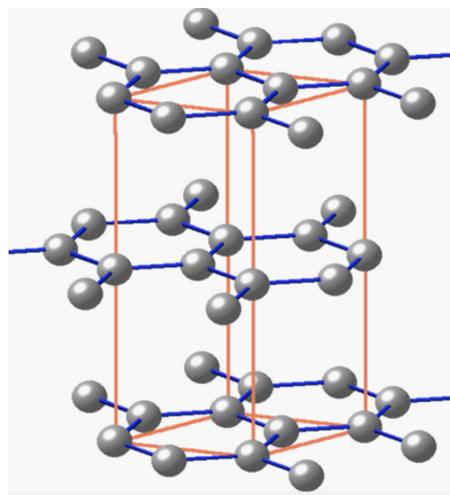


Les atomes de carbone sont liés de manière covalente, avec des géométries favorables, qui respectent la théorie VSEPR. Cet enchaînement tridimensionnel de liaisons covalentes entraîne la très grande dureté du diamant.

Le carbone cristallise également sous la forme dite graphite, représentée ci-dessous^a. Cette structure présente une organisation par plans au sein desquels les atomes de carbone sont liés de manière covalente, avec un système de doubles liaisons conjuguées.

Cette structure en feuillets entraîne des propriétés macroscopiques très différentes : friabilité du graphite et couleur, principalement.

^a. Issue de <https://diamantgraphite.wixsite.com/t-peccristaux/bibliographie>, site d'un TPE!



♥ A retenir

Le graphite existe sous diverses variétés allotropiques, en particulier la structure diamant et la structure graphite. Les différences de propriétés macroscopiques de ces deux formes, notamment en terme de résistance mécanique (dureté du diamant, friabilité du graphite), peuvent directement être mises en relation avec la structure microscopique.

III. Solides ioniques

III.1. Interaction ionique

La dernière grande famille de cristaux est celle des solides ioniques. Dans ces structures, la différence d'électronégativité entre entités est telle que l'assemblage peut être considéré comme étant une juxtaposition de cations et d'anions.

L'interaction ionique est alors une interaction coulombienne entre charges localisées, non directionnelle. Cette interaction très intense entraîne des températures de changement d'état très élevées pour les solides ioniques usuels.

⚠ Attention !

Ne pas confondre la fusion d'un solide ionique et sa solubilisation dans l'eau !

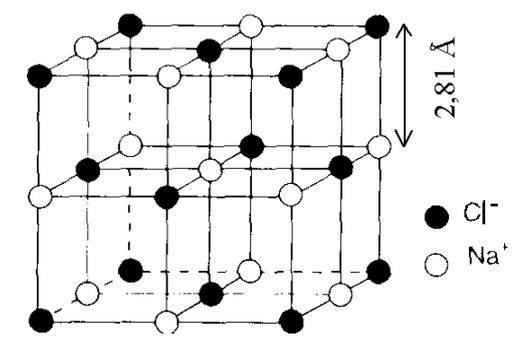
♥ A retenir

Les interactions au sein des cristaux ioniques sont de nature coulombienne. Les cristaux ioniques possèdent donc des températures de changement d'état très élevées.

Les solides sont électriquement neutres. Cela implique l'existence de diverses stoechiométries pour les solides ioniques, selon la charge des ions présents. Par exemple Na forme le cation Na^+ et Cl l'anion Cl^- , ce qui conduit au cristal NaCl. Ca forme Ca^{2+} et F forme F^- , ce qui conduit au cristal CaF_2 .

III.2. Structure NaCl

Dans la structure dite NaCl, l'anion forme une structure CFC et les cations peuplent la totalité des sites octaédriques².



Application 9 Calculer la population p_+ de cations et p_- d'anions dans la maille.

Dans une structure ionique, du fait des charges, la condition de contact est en considérant un contact cation-anion. Il faut également ajouter une condition de non-contact entre anions (ou entre cations).

Application 10 Exprimer la condition de tangence cation-anion et la condition de non-tangence anion-anion pour la structure NaCl. En déduire une condition sur le rapport $\frac{r_+}{r_-}$.

Application 11 Indiquer la coordinence pour chaque ion.

Application 12 Exprimer la masse volumique ρ du chlorure de sodium en fonction des masses molaires $M(\text{Na})$ et $M(\text{Cl})$, de la constante d'Avogadro \mathcal{N}_A et du paramètre de maille a . En déduire la valeur du paramètre de maille.

Données : $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho = 2,2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $\mathcal{N}_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Application 13 Déduire de l'application précédente la valeur du rayon $R(\text{Cl}^-)$ de l'ion chlorure. Donnée : $R(\text{Na}^+) = 97,0 \text{ pm}$

2. Figure issue de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cristal_de_NaCl_-_structure.png.

Application 14 Calculer la compacité de la structure NaCl.**Remarque**

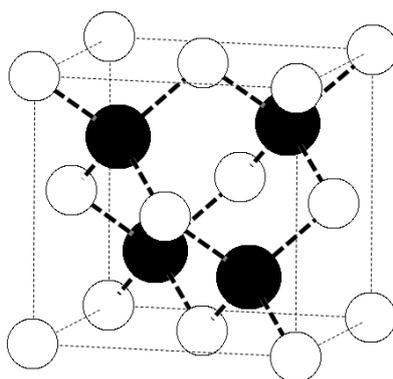
La structure peut aussi être décrite comme une structure CFC de cations avec peuplement des sites octaédriques, ou encore d'un réseau CFC de cations et un réseau CFC d'anions décalés d'une demi-arête.

A retenir

Du fait de l'électron excédentaire, un anion possède un rayon ionique plus élevé que le rayon atomique de l'élément neutre. De manière analogue le rayon du cation est plus faible que celui de l'élément neutre.

III.3. Structure ZnS

Dans la structure dite blende ZnS, les ions S^{2-} forment un réseau CFC, dont les ions Zn^{2+} peuplent la moitié des sites tétraédriques, en alternance³.



Application 15 Calculer la population p_+ de cations et p_- d'anions dans la maille.

Application 16 Exprimer la condition de tangence cation-anion et la condition de non tangence anion-anion pour la structure ZnS. En déduire une condition sur le rapport $\frac{r_+}{r_-}$.

Application 17 Indiquer la coordination pour chaque ion.

Application 18 Exprimer la masse volumique ρ de la blende en fonction des masses molaires $M(\text{Zn})$ et $M(\text{S})$, de la constante d'Avogadro \mathcal{N}_A et du paramètre de maille a . En déduire la valeur du paramètre de maille.

Données : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho = 4,1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $\mathcal{N}_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Application 19 Une table fournit les valeurs suivantes pour les rayons ioniques : $r_+ = R(\text{Zn}^{2+}) = 70 \text{ pm}$ et $r_- = R(\text{S}^{2-}) = 180 \text{ pm}$. Calculer la valeur du paramètre de maille a à partir de ces rayons et commenter.

3. Figure extraite de Mines-Ponts PC 2018

Application 20 Une autre table fournit les valeurs suivantes pour les rayons covalents : $R(\text{Zn}) = 125 \text{ pm}$ et $R(\text{S}) = 102,0 \text{ pm}$. Calculer la valeur du paramètre de maille a à partir de ces rayons en considérant qu'ils peuvent être substitués aux rayons ioniques et commenter.

Le cas de la blende permet de voir une limite du modèle utilisé : l'interaction entre Zn et S n'est pas purement ionique, elle présente un caractère covalent partiel. Il existe donc probablement une déformation des nuages électroniques en désaccord avec le modèle de sphères dures / indéformables.

♥ A retenir

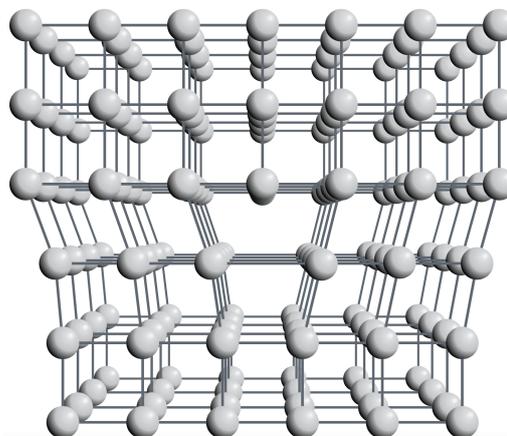
Le rayon métallique, le rayon covalent, le rayon ionique pour un élément sont déterminés à partir de mesures expérimentales. Ils sont tous de l'ordre de quelques dizaines de picomètre. Le rayon ionique est pertinent quand la différence d'électronégativité entre éléments est élevée. Si elle est faible, l'interaction est iono-covalente, et les valeurs tabulées pour les rayons peuvent ne pas coïncider.

Complément : retour sur le modèle du cristal parfait

L'étude effectuée dans ce chapitre STR 05 montre le rôle considérable joué par les sites interstitiels pour les cristaux obtenus à partir de plusieurs éléments. Dans toute la description précédente, le modèle utilisé est celui d'un cristal parfait, dont la périodicité est strictement assurée dans les trois dimensions de l'espace.

Or des défauts ponctuels sont envisageables : un atome peut par exemple migrer pour se positionner dans un site interstitiel vacant. Un atome peut ponctuellement être manquant, ce qui forme une "lacune" et déforme localement le réseau⁴. Ces défauts ont un impact sur les propriétés macroscopiques, optiques (impuretés responsables de la coloration des rubis) ou électriques (dopage des semi-conducteurs) par exemple.

Les défauts peuvent également se produire à l'échelle de l'enchaînement des atomes en 2 ou 3 dimensions, comme la dislocation en coin représentée figure ci-contre (extrait du cours en ligne "Au cœur des matériaux cristallins", de qualité, publié par l'IMT Albi-Carmaux.), les joints de grain mentionnés dans STR 04, on encore les défauts d'empilements avec des structures en couches ABCACBCABC par exemple.



4. Tout en assurant l'électroneutralité pour les solides ioniques, voir les défauts de Frenkel et de Shottky.

Corrections

Application 1 Condition de contact selon la diagonale de la face pour chaque corps pur :

$$r_{\text{Au}} = \frac{a_{\text{Au}}\sqrt{2}}{4} = \frac{407,5 \times \sqrt{2}}{4} = 144,1 \text{ pm}$$

$$r_{\text{Ag}} = \frac{a_{\text{Ag}}\sqrt{2}}{4} = \frac{408,0 \times \sqrt{2}}{4} = 144,2 \text{ pm}$$

Les rayons sont très proches, un alliage de substitution est envisageable.

Application 2 Calcul du rayon des sites :

$$r_{\text{O}} = r(\text{Fe}) (\sqrt{2} - 1) \approx 0,41r(\text{Fe}) = 0,41 \times 126 = 52 \text{ pm}$$

$$r_{\text{T}} = r(\text{Fe}) \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) \approx 0,22r(\text{Fe}) = 0,22 \times 126 = 28 \text{ pm}$$

L'azote est significativement plus petit que le fer ce qui rend un alliage de substitution peu probable. Il est plus grand que les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, la situation la plus plausible est celle où l'écart de rayon est le plus faible, donc le peuplement de sites octaédriques. Afin de respecter la stoechiométrie du solide, la totalité des sites octaédriques est peuplée.

Application 3 Interactions de Keesom, Debye et London qui forment les interactions de Van der Waals, et liaison hydrogène.

Application 4 La mesure d'une température de fusion avec le banc Köfler permet d'évaluer la pureté d'un solide à l'issue d'une synthèse, par exemple.

Application 5 Interaction de Van der Waals : 10 à 20 kJ·mol⁻¹ ; Liaison hydrogène : 40 kJ·mol⁻¹ ; Liaison covalente : 150 à 300 kJ·mol⁻¹.

Application 6 La distance 98 pm correspond à la liaison covalente, celle de 177 pm à la liaison hydrogène.

Application 7 Les atomes de carbone placés dans les sites tétraédriques possèdent nécessairement un rayon supérieur à celui du site, ce qui signifie que les atomes de carbone du réseau CFC sont en fait espacés. Le contact s'effectue donc entre un atome dans le site tétraédrique et un sommet, soit la relation : $2r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$.

Application 8 L'atome au sommet est en contact avec les atomes aux centres de 4 sites tétraédriques, soit une coordinence égale à 4.

Application 9

$$p_{+} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 \times \frac{1}{1} = 4$$

$$p_{-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Remarque : les populations sont cohérentes avec la stoechiométrie 1 :1 NaCl.

Application 10

$$2r_+ + 2r_- = a$$

$$4r_- \leq a\sqrt{2}$$

soit

$$4r_- \leq (2r_+ + 2r_-) \sqrt{2}$$

$$\Leftrightarrow \sqrt{2}r_- \leq r_+ + r_-$$

$$\Leftrightarrow (\sqrt{2} - 1)r_- \leq r_+$$

$$\Leftrightarrow \sqrt{2} - 1 \leq \frac{r_+}{r_-}$$

Application 11 Chaque cation est au contact des 6 anions qui définissent le site octaédrique : coordinence cation-anion 6. Chaque anion est au contact des 6 sites octaédriques dont il est un sommet : coordinence anion-cation 6.

Application 12 $\rho = \frac{p_+M(\text{Na}^+) + p_-M(\text{Cl}^-)}{N_A \times a^3}$ donc :

$$a = \sqrt[3]{\frac{p_+M(\text{Na}^+) + p_-M(\text{Cl}^-)}{\rho \times N_A}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 23,0 \times 10^{-3} + 4 \times 35,5 \times 10^{-3}}{2,2 \times 10^3 \times 6,0 \times 10^{23}}} = 5,6 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Application 13 $R(\text{Cl}^-) = r_- = \frac{a}{2} - r_+ = \frac{5,6 \times 10^{-10}}{2} - 97,0 \times 10^{-12} = 1,8 \times 10^{-10} \text{ m}$

Application 14

$$C = \frac{p_+ \times \frac{4}{3}\pi r_+^3 + p_- \times \frac{4}{3}\pi r_-^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi (97,0 \times 10^{-12})^3 + 4 \times \frac{4}{3}\pi (1,8 \times 10^{-10})^3}{(5,6 \times 10^{-10})^3} = 0,64 = 64 \%$$

Application 15

$$p_+ = 4 \times \frac{1}{1} = 4$$

$$p_- = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Remarque : les populations sont cohérentes avec la stoechiométrie 1 : 1 ZnS.

Application 16

$$r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$4r_- \leq a\sqrt{2}$$

soit

$$4r_- \leq \frac{4}{\sqrt{3}} (r_+ + r_-) \sqrt{2}$$

$$\Leftrightarrow \sqrt{\frac{3}{2}}r_- \leq r_+ + r_-$$

$$\Leftrightarrow \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r_- \leq r_+$$

$$\Leftrightarrow \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r_+}{r_-}$$

Application 17 Chaque cation est au contact des 4 anions qui définissent le site tétraédrique : coordinence cation-anion 4.

Chaque anion est au contact des 4 sites tétraédriques dont il est un sommet : coordinence anion-cation 4.

Application 18 $\rho = \frac{p_+M(\text{Zn}^{2+})+p_-M(\text{S}^{2-})}{\mathcal{N}_A \times a^3}$ donc :

$$a = \sqrt[3]{\frac{p_+M(\text{Zn}^{2+}) + p_-M(\text{S}^{2-})}{\rho \times \mathcal{N}_A}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 65,4 \times 10^{-3} + 4 \times 32,1 \times 10^{-3}}{4,1 \times 10^3 \times 6,0 \times 10^{23}}} = 5,4 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Application 19

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_+ + r_-) = \frac{4}{\sqrt{3}} (70 \times 10^{-12} + 180 \times 10^{-12}) = 577 \times 10^{-12} \text{ m} = 577 \text{ pm}$$

La valeur obtenue est significativement supérieure à celle calculée à partir de la masse volumique (7 % d'écart).

Application 20

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_+ + r_-) = \frac{4}{\sqrt{3}} (125 \times 10^{-12} + 102 \times 10^{-12}) = 524 \times 10^{-12} \text{ m} = 524 \text{ pm}$$

La valeur obtenue est inférieure à celle calculée à partir de la masse volumique (3 % d'écart).