

LC 17 : Solides cristallins

Armel JOUAN, Géraud DUPUY

May 23, 2021

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Description d'un cristal parfait
- Calcul de coordinence, compacité, masse volumique
- Maîtrise de la structure CFC
- Sites octaédrique et tétraédrique

Introduction

Les solides peuvent être mis dans deux catégories: Cristallins et amorphes. Dans la première, il existe à nouveau plusieurs catégories, voyons comment ils se distinguent et quelles sont leurs propriétés (introduire triangle de Ketelaar

1 Les cristaux ioniques

1.1 Généralités (sur diapo)

- Description de la liaison ionique : type de l'interaction (coulombienne non directive - liaison localisée mais pas dirigée), énergie, ordg de longueur
- Propriétés des solides ioniques : isolants et transparents, durs et cassants. La fusion du cristal conduit à un liquide ionique.

1.2 Structure cristalline

- **Sur diapo :** Présentation du modèle de sphères dures avec un rayon différent pour les anions et les cations.
 - Slide de rappels sur la structure CFC : nature et position des sites T et O, valeur des rayons max
 - Structure de type NaCl : réseau de Cl^- avec des Na^+ occupant les sites O
 - Vue du dessus pour visualiser le contact entre anions et cations et non contact entre ions de même charges (cohérent : géométrie stable vis-à-vis de l'interaction coulombienne), ainsi que la relation de tangence $a = 2(R_+ + R_-)$
- Faire le calcul du motif, des coordinences ([6,6] ; environnement octaédrique - cf (1) pour le visualiser). En déduire le cas limite (anions tangents selon la diagonale d'une face) : combiner la non tangence des anions et la relation de tangence anion-cation pour aboutir à la relation : $\frac{R_+}{R_-} > \sqrt{2} - 1$
- Faire le calcul de la masse volumique.
- **Sur diapo :**
 - Présenter les autres types de structure (CsCl et ZnS), avec les coordinences, la relation de tangence anion-cation, ainsi que la non tangence des anions et enfin la relation entre type structural et le rapport des rayons ioniques.
 - Le récapituler sur un axe en $\frac{R_+}{R_-}$

1.3 Confirmation expérimentale

- Présentation de la mesure (2) de la masse volumique de NaCl pour remonter à son paramètre de maille. Comparer avec la valeur attendue.

Transition:

2 Les cristaux métalliques

2.1 Généralités (sur diapo)

- S'applique aux espèces peu électronégatives: Ag, Pb, Cu, Fe, Zn, Mg, Na
- Les électrons de valence, du fait de leur faible proximité vont se délocaliser (potentiellement lier ça à Drude)
- Ces électrons vont lier les cations métalliques entre eux

- Ce sont des énergies fortes (100-800 kJ/mol) qui assurent généralement de fortes températures de fusion (avoir quand même en tête les exemples limites : Hg à -40°C et W à 2300°C)
- Ce type de liaison assure une très bonne conductivité (électrique comme thermique)
- De plus, ils sont généralement ductiles et maléables du fait de la non directionnalité de la liaison.

2.2 Structure cristalline

- Le modèle de sphère dure peut créer des cristaux compacts et non compacts.
- Exemple de formes compactes: Animations pour la CFC et l'hexagonale compacte
- Exemple: Al CFC, Mg hexagonale compacte
- Définition allotropie
- Citer l'exemple de la recalescence du fer à 906°C
- Passage de la CFC compacte à la CC non compacte qui allonge le fil et donc le rend détendu
- Vidéo exemple

2.3 Alliages

- Définition d'un alliage.
- Définition d'un alliage de insertion
- Exemple: L'acier (fer α en cubique centré avec $\sim 2\%$ en carbone). Potentiellement remarque sur les différentes propriétés selon la concentration d'espèces, avec la fonte.
- Définition d'un alliage de substitution
- Exemple le plus connu: Laiton (Cu substitué par du Zn)
- Dosage du cuivre contenu dans une pièce de 10 centimes (fraction massique de 0.89 selon wikipedia) (3) (le présenter ([sur diapo](#)))

Conclusion

Ouverture sur les cristaux covalents, ou sur les cristaux liquides (écrans LCD), ou sur les semi-conducteurs.

Manipulations, Ressources

- (1) <https://www.chemtube3d.com/ccp-cubic-close-packing/> pour montrer les différentes structures (CFC et HC notamment) : sites T et O, coordinence, et empilements.
- (2) Pycnomètre pour la détermination de la masse volumique de NaCl : cf protocole joint
- (3) Dosage par étalonnage du cuivre dans une pièce en laiton de 10 centimes : cf protocole joint de Louis VON HEITZ

Bibliographie

- 1 De Boeck MPSI-PCSI

Autres notions, remarques

- Seule la CFC est à connaître pour les élèves
- Les sites O et T existent aussi dans le cas de la maille HC, et on peut en faire apparaître, quoique déformés, pour les structures non compactes.
- Cas de structure non compacte pour les métaux : *Li, Na, K, Fe_α, Mo, W*.
- Attention ! Pour les rayons ioniques, il existe différentes modélisations (Pauling, Shannon et Prewitt, Goldsmith) qui donnent des rayons ioniques différents dans un cristal, mais qui donnent toutes la même valeur de $R_+ + R_-$
- Aller se faire une petite culture sur les cristaux de non métaux (cristaux covalents avec liaisons tri,di et monodimensionnelles, cristaux moléculaires avec VdW et liaisons H) voire sur les semi-conducteurs et la théorie des bandes si jamais y a le temps.



Figure 1: Photo du montage