

LC17 - Solides cristallins (CPGE)

Clément (de la Salle et Colléaux)

7 mai 2020

Niveau : CPGE

Bibliographie

- ✦ *J'intègre MPSI-PTSI*, Fosset
- ✦ Petite ressource pédagogique

La bonne grosse base !
Avec une animation Geogebra du turfu !

Prérequis

-
-
-

Expériences

- ☞ Chimgéné en maaaaaaasse
- ☞ Modèles moléculaires

Table des matières

Table des matières	1
1 Description des solides cristallins (STALLINS)	3
1.1 Modèle du cristal parfait	3
1.2 Réseau CFC	4
1.3 Sites intersticiels (une sous-section à part ?)	5
2 Cohésion dans les solides	6
2.1 Métaux	6
2.2 Solides covalents	7
2.3 Solides ioniques	9
2.4 Solides moléculaires	11

Programme

Modèle du cristal parfait	
Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.	Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie. Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.
Limites du modèle du cristal parfait.	Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.
Métaux et cristaux métalliques	
Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques.	Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
Maille conventionnelle cubique à faces centrées (CFC)	Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
	Approche documentaire : à partir de documents, découvrir quelques alliages, leurs propriétés et leurs utilisations.
Solides covalents et moléculaires	Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons

FIGURE 1 – Programme MPSI

	hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
Solides ioniques	Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

FIGURE 2 – Programme MPSI

Illustrations

Lors de cette leçon bien penser à toujours illustrer ses propos : schéma au tableau, modèle moléculaire, Chimgéné...

Introduction

En chimie, pour l'instant, on a surtout étudié deux formes de la matière, liquide et gazeuse. Il manquait (jusqu'à cette magnifique leçon) l'étude de la matière sous forme solide. Sous forme solide, la matière peut-être amorphe ou **crystallisée**. On va ici s'intéresser à la matière cristallisée, étude qu'on appelle cristallographie. On remarque que certains solides présentent une périodicité dans l'arrangement spatial des atomes. Exemple : sel de table, diamant, silice (semiconducteur). Ici, on modélisera cet arrangement à travers un modèle du cristal : le **cristal parfait**.

1 Description des solides cristallins (STALLINS)

1.1 Modèle du cristal parfait

🚩 Fosset p.306

Oral

D'après Fogeron, ne pas hésiter à ne pas faire toutes les définitions aussi proprement, juste utiliser l'exemple du réseau triangulaire pour montrer le maillage :

Proposition alternative

Hypothèse du cristal parfait. Un solide cristallin est un solide constitué d'empilement régulier d'atomes. Dans le modèle que nous allons développer, on supposera que les atomes sont des **sphères dures** et que le milieu est **infini** et **sans défauts**. Le solide est supposé être **périodique et ordonné**. Cela signifie qu'il existe un motif qui se répète dans l'espace. On définit alors un ensemble de points appelés noeuds et des vecteurs $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ qui relient ces noeuds. Ils définissent par ailleurs une maille (un volume) qui est composée de plusieurs atomes/molécules/ions. En résumé, un cristal c'est : un pavage de l'espace + ce qui compose un des pavés (qui est ensuite répété périodiquement).

Définition : Cristal parfait

Un **cristal parfait** est un ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Il forme une structure tri périodique (dans les trois directions de l'espace) à la base du modèle. Idéalement, il est sans défaut, de dimension infinie et les particules sont représentées par des sphères dures impénétrables.

Qu'est-ce qu'on entend par *particules* ? Bah plein de trucs :

- des atomes : métaux, alliages..
- des ions : chlorure de sodium..
- des molécules : glace (super j'ai faim maintenant)..

Mais on reviendra plus tard sur ça. Pour l'instant, on va regarder la notion de périodicité. Dans un cristal parfait, la périodicité se traduit par la répétition d'une unité structurale (**motif**), sur un support géométrique (**réseau**). Avec les mains c'est *qu'est-ce qui se répète et comment ça se répète*. **Oui la voix !**

On fait un exemple au tableau sur un vieux réseau triangulaire 2D. On définit un motif avec les deux vecteurs de base et on montre que ces vecteurs de base laissent invariant le cristal. Maintenant qu'on a illustré ça, on passe aux définitions plus rigoureuses.

Définition : Réseau

Le **réseau** est un ensemble infini triplement périodique de points (appelés **noeuds**), c'est une entité géométrique. Ces noeuds se déduisent les uns des autres par des opérations de translation, combinaisons linéaires de trois vecteurs (**a, b, c**) non coplanaires et non colinéaires :

$$\mathbf{t} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

dans lesquelles les nombres u, v et w sont des entiers positifs ou négatifs.

On illustre le réseau sur l'exemple du réseau 2D au tableau et on peut citer l'exemple du réseau cubique qui est obtenu lorsque les vecteurs de base sont de même longueur et orthogonaux.

Ces vecteurs de base délimitent une portion de l'espace appelée **maille**. La maille conventionnelle (celle au programme) possède les mêmes symétries que le réseau. Le contenu d'une maille est alors le **motif**, constitué d'un ou plusieurs atomes/molécules/ions. On revient alors sur l'exemple du réseau 2D et on cite quelques mailles possibles avec notamment la maille conventionnelle.

Un cristal est donc caractérisé par un réseau (description géométrique, pavage de l'espace) + un motif (description chimique). Par l'ensemble des translations du motif par les vecteurs du réseau, on retrouve le cristal.

Si c'est encore un peu abstrait vous en faites pas, on va revoir tout ça sur un exemple précis !

1.2 Réseau CFC

🚩 Fosset p.325

Avec l'animation GéoGébra du magnifique poly de l'EN, on montre que l'empilement A-B-C définit une maille cubique un peu bizarre, que l'on montre soit avec le deuxième GG du poly.

Il s'agit de la maille **Cubique Faces Centrées** dont le nom est quand même vachement explicite : il s'agit d'une maille cubique dans laquelle des atomes (on va dire atomes hein) identiques aux atomes des sommets sont présents aux centres des 6 faces.

Le réseau associé (réseau CFC) est structure présente dans de nombreux composés métalliques comme le Cuivre, l'Or, le Fer dans certaines conditions (le cuivre étant le composé type, on parle des foies de structure Cu), certains non métaux à liaison moléculaires (gaz nobles).

On peut revoir les définitions sur cet exemple : Les noeuds c'est tous les points, le motif est constitué de 4 atomes placés en : $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}$ exprimé dans les vecteurs de bases du réseau cubique (avoir fait un schéma à la main pour montrer qu'on sait le faire et pour poser les vecteurs de base et le paramètre de maille a).

On vérifie bien qu'on pave tout l'espace avec { motif + vecteurs de base }

Maintenant qu'on a défini proprement la maille on va pouvoir bien s'amuser !

- **la condition de tangence** (justifiée par le modèle de sphères dures et impénétrables) permet de relier le rayon des sphères r au paramètre de maille a . Pour voir cette condition, il suffit d'exprimer le contact entre plus proches voisins : sur une face. Après l'avoir bien illustré, on arrive à $\sqrt{2}a = 4r$
- nombre d'atomes propres à la maille noté Z : on fait le calcul propre sur le schéma et on trouve $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$
- **coordinance** : nombre de plus proches voisins. Ici ça vaut 12, tous à $a\sqrt{2}/2$

- **compacité** C : $V_{\text{sphères}}/V_{\text{maille}}$, on peut l'exprimer avec la condition de tangence et on trouve $C_{\text{cfc}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74\%$ ce qui est le max pour un empilement 3D de sphères de même rayon. On parle d'empilement compact
- la masse volumique du cristal : la masse volumique est un paramètre intensif : il ne dépend pas du volume du cristal. On peut donc déterminer la masse volumique du cristal en déterminant celle d'une maille :

$$\rho_{\text{cristal}} = \rho_{\text{maille}} = \frac{Z \times m_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \times M}{N_a V_{\text{maille}}}$$

(application exo résolu [↪ J'intègre, p.331](#))

Masse volumique et transition de phase

La masse volumique dépend du cristal, donc du motif (ie les atomes considérés) mais également du réseau : par exemple, le fer, à température ambiante, cristallise selon un réseau Cubique Centré (Fe α) et au dessus de 912°C selon un réseau CFC (Fe γ). Cette transition est appelée la recalescence du fer (vidéo disponible sur YT du lycée Montaigne à Bordeaux mais ils expliquent rien donc il faut être capable de l'expliquer clairement).

On a vu que la compacité de la maille CFC était seulement de 74 %. Donc ça veut dire que y a encore de la place ?

1.3 Sites intersticiels (une sous-section à part ?)

[↪ J'intègre, p.327](#)

Important

La visualisation des sites intersticiels est pas aisée donc il faut vraiment les montrer avec GG, Chimgéné, le modèle..

Cet espace libre est susceptible d'accueillir des atomes, des molécules ou des ions selon le cas. Pour déterminer les possibilités d'insertion dans le cristal, il est nécessaire d'effectuer le recensement des sites cristallographiques disponibles et de déterminer leur taille. La structure compacte CFC comportent deux types de sites, les sites **octaédriques** et les sites **tétraédriques**.

Les sites octaédriques

Tout est dans le [↪ J'intègre, p.328](#) : définition de **l'habitabilité**, détermination du rayon maximum et détermination du nombre de sites.

Les sites tétraédriques

Tout est dans le [↪ J'intègre, p.328](#) : définition de **l'habitabilité**, détermination du rayon maximum et détermination du nombre de sites.

Exercice d'application

Si on se sent en forme, on peut faire la question 41 de l'annale 2019 ou 2020.

On peut aussi parler des alliages par insertion ou le stockage d'hydrogène ("Les hydrures métalliques utilisés pour stocker le dihydrogène utilisent les sites tétraédriques; en général, on utilise un métal de structure CFC dans lequel sont « insérés » des atomes d'hydrogène (ils sont absorbés), qui occupent donc les sites tétraédriques, comme le palladium." [↪ Wikipédia](#))

La magnétite Fe_3O_4 est un oxyde mixte de Fe^{2+} et de Fe^{3+} de structure spinelle inverse. Les ions oxyde (O^{2-}) adoptent un arrangement cubique à faces centrées (les anions ne sont pas tangents entre eux dans la maille de paramètre $a = 420$ pm). Les ions Fe^{2+} se positionnent dans les sites interstitiels octaédriques, les ions Fe^{3+} pour moitié dans les sites octaédriques et pour moitié dans les sites tétraédriques.

41. Préciser la localisation des sites octaédriques et tétraédriques dans le réseau cubique à faces centrées des ions oxyde et exprimer le rayon maximum d'un cation métallique insérable dans chaque site à l'aide du paramètre de la maille a , et du rayon de l'ion oxyde $r_{\text{O}^{2-}}$.

FIGURE 1.1 – Extrait de l'épreuve B de 2020 - Si jamais y a pas le site à jour

2 Cohésion dans les solides

🚩 Fosset p.310

🚩 Fosset p.321 Pour une discussion intéressante de tous ces modèles

La transformation d'un solide en liquide nécessite un apport d'énergie, ce qui traduit une stabilité relative du cristal par rapport à la phase liquide (ou même gazeuse). Cette stabilité est due aux interactions d'origine électrostatiques entre les atomes. Bien que la force d'interaction coulombienne soit toujours à l'origine de la stabilité, elle peut se présenter sous plusieurs formes :

Interaction	$\langle \text{Énergie} \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ionique	100 – 600
Covalente	200 – 800
Métallique	100 (sodium) – 800 (tungstène)
van der WAALS	5 – 10
Liaison hydrogène	10 – 30

La classification que l'on va faire découle des propriétés macroscopiques mais traduit évidemment des phénomènes microscopiques. En particulier, les deux critères qui nous permettront de catégoriser les solides sont les suivants :

- Délocalisation des électrons
- Modification de cette localisation à l'état liquide

Localisation		Solide	
		Oui	Non
Liquide	Oui	Métal	Ionique
	Non	Covalent	Moléculaire

2.1 Métaux

🚩 Fosset p.312

Dans les conditions de température ambiante et de pression standard, 68 des 90 éléments naturels sont présents sous forme métallique ! Bien qu'ils soient de nature très variées, on peut malgré tout dégager quelques propriétés qui se vérifient pour la plupart des métaux :

Mécanique Ils sont ductils et souvent assez lourd (80% des métaux ont une masse volumique supérieure à $5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Thermique Ils conduisent bien la chaleur ($390 \text{ X} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le cuivre contre 50 pour l'acier) et fondent à des hautes températures (cf. tableau ci-dessous)

Électrique Ils sont de très bons conducteurs ($60 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour le cuivre)

Métal	Na	Mg	Al	K	Zn	Fe	Ni	Cu	Ag
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	26	36	75	22	31	97	102	82	70
$\Theta_f/^\circ\text{C}$	98	650	660	79	419	1535	1455	1083	961
$\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	0,97	1,74	2,70	0,86	7,14	7,87	8,91	8,95	10,49

Pour expliquer ces différentes propriétés, on utilise le modèle de DRUDE-LORENTZ : Le réseau est constitué uniquement d'ions positifs, baignés dans un nuage d'électrons (la neutralité est donc toujours vérifiée!). Du fait de cette localisation générale des électrons, le métal peut être considéré comme une seule molécule gigantesque! Attention à ne pas croire cependant que les liaisons sont d'origine covalente!

On explique la stabilité d'un tel agencement en comparant les énergies de liaison entre deux atomes au sein d'une molécule (liaison covalente) (0.6 eV pour le lithium) et dans le métal (1.8 eV pour le lithium). La liaison métallique est plus stabilisante de ce cas.

On peut expliquer les différentes propriétés grâce au modèle :

- Les fortes interactions rendent leur rupture difficile, d'où une température de fusion élevée
- La délocalisation complète des électrons permet leur grande mobilité et donc des grandes conductivités électrique et thermique
- Les liaisons métalliques ne sont pas directionnelles donc il est possible de modifier faiblement la structure sans changer la nature des interactions (malléabilité)

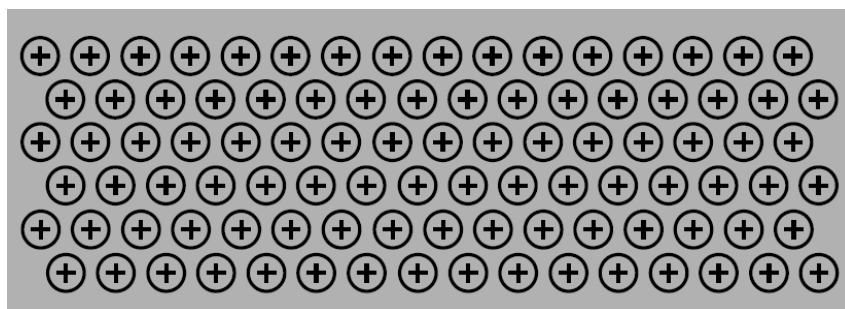


FIGURE 2.1 – Les cations sont ordonnés et baignent dans un gaz d'électrons

La coordinence est souvent assez élevée (8 à 12).

2.2 Solides covalents

▲ Fosset p.317

▲ Fosset p.540

Propriétés physiques du diamant :

Thermique Température de fusion très élevée $T_{fus} > 3550^\circ\text{C}$, c'est encore plus que les métaux! De plus sa conductivité thermique est exceptionnelle : de 1000 à $2600 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Mécanique Dureté très élevée (10 sur l'échelle de MOHS, ce qui est la maximum : le diamant raye Chuck Norris!)

Thermoélastique Faible coefficient de dilatation volumique 1.06 K^{-1} , ce qui veut dire qu'en partant d'un mètre cube de diamant (énorme) et en chauffant de 1000 K , on arrive à le faire augmenter de 1 L .

Électrique Le diamant est extrêmement isolant, avec une conductivité électrique de 10^{-12} à $10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, à comparer par exemple aux 10^{-6} de l'air déjà un très bon isolant... Attention par contre, le graphite lui est plutôt conducteur, c'est une grosse exception!

Cristal	C (graphite)	Si	Ge	CSi
$\Theta_f / ^\circ\text{C}$	4100	1420	945	2700

Dans ces cristaux, les liaisons sont exactement du même type que dans une molécule. Ce sont donc littéralement des molécules macroscopiques ! Les candidats possibles sont les éléments de la même colonne que le carbone car il font quatre liaisons, ce qui suffit à lier tous les atomes entre eux. En effet, la maille du diamant est alors un cfc dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés, de sorte que la coordinence soit de 4.

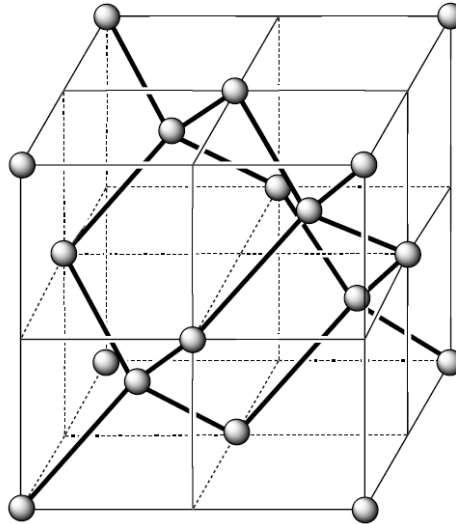


FIGURE 2.2 – Maille du carbone diamant

La distance entre deux atomes est typiquement de 154 pm. Le fait que les liaisons soient covalentes justifie la température de fusion élevée (liaisons fortes), ainsi que la dureté du diamant (liaisons dirigées dans l'espace). Par contre la faible conductivité semble surprenante car, comme dans le cas des métaux, les électrons sont largement délocalisés. Pour comprendre vraiment ce qu'il se passe, il faut faire appel à la théorie des bandes donc fuck.

Manip' : ChimGéné

Montrer le diamant

Graphite

Le cas du carbone graphite est très particulier car il présente une forte anisotropie. C'est directement sa structure particulière qui le rend conducteur et bien moins dur que le diamant (1 à 2 sur l'échelle de MOHS).

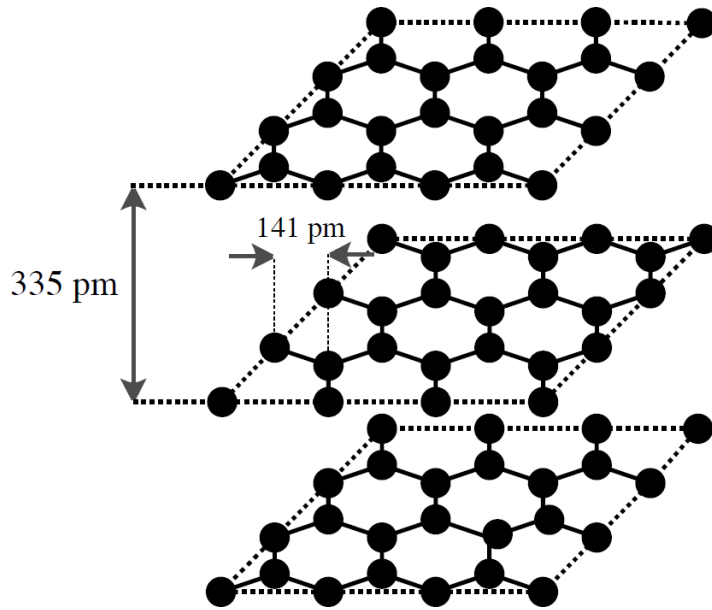


FIGURE 2.3 – Structure du carbone graphite

La structure en feuillet, le rend friable (mine de crayon). Et on peut considérer que sa structure est bi-dimensionnelle : chaque atome de carbone n'est lié qu'à 3 autres atomes au lieu de 4 dans le diamant. Ainsi, une liaison qui était σ dans le diamant devient π , donc les électrons y sont beaucoup plus libres. D'où la plus grande conductivité.

2.3 Solides ioniques

↪ Fosset p.314

↪ Fosset p.344

Propriétés physico-chimiques des cristaux ioniques :

Mécanique Ils sont fragiles (faible résistance à la traction) mais leur dureté est variable. La masse volumique de tel cristaux est souvent plus faible que celle des métaux.

Thermique Faible dilatation et température de fusion plutôt élevée (cf. tableau)

Solubilité Ils sont extrêmement solubles dans les solvants polaires

Électrique Faible conductivité mais lorsqu'ils sont fondus, c'est beaucoup mieux !

Cristal	NaF	NaCl	NaBr	NaI	CaCl ₂	MgO
$\Theta_f/^\circ\text{C}$	993	801	747	661	782	2832

Le modèle est le suivant : le cristal est constitué d'un empilement de cations et d'anions. Si par exemple la charge des cation est la même que celle des anions, il y aura autant de l'un que de l'autre au sein d'une maille afin d'assurer la neutralité globale du cristal. Pour assurer la stabilité, les cations s'entourent d'anions et les anions de cations...

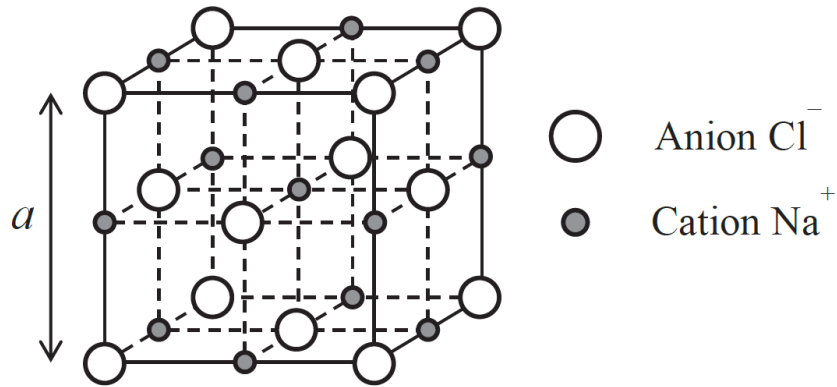


FIGURE 2.4 – Exemple du NaCl : les gros anions occupent les sites du cfc et les cations (plus petits) sont situés dans les sites octaédriques. La coordinence est donc de 6 et il y a 4 cations et 4 anions par maille.

Manip' : ChimGéné

Montrer NaCl

Explication des propriétés :

- L'existence de charges totales conduit à de fortes liaisons ioniques, d'où les températures de fusion relativement élevées.
- On explique l'absence de conductivité par le fait que les électrons sont localisés autour des cations, ils ne peuvent pas passer d'un cation à un autre. Par contre une fois liquéfié, les charges sont beaucoup plus libres de voyager.
- Ce sont des matériaux fragiles qui cassent facilement car le déplacement des couches conduit à l'apparition de répulsion électrostatiques fortes (cf. figure)
- Ces solides étant intrinsèquement polaires, il est logique qu'ils soient mieux solvatés par des solvants polaires *LC15*

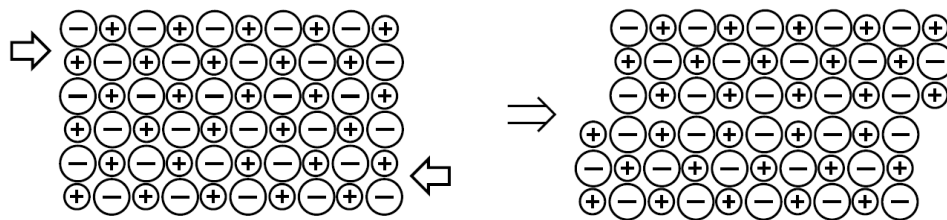


FIGURE 2.5 – Lorsque deux couches se déplacent l'une par rapport à l'autre, les ions de même charge se retrouve en vis-à-vis, ce qui conduit à la rupture du matériaux par répulsion électrostatique.

Interaction répulsive fantôme ?

Puisque les ions sont chargés de signes opposés, pourquoi ils s'attirent pas indéfiniment et ne s'aglutine pas en un point ?... C'est à cause d'une répulsion qui s'explique par le principe de PAULI.

On peut donner d'autres exemples de maille de cristaux ioniques

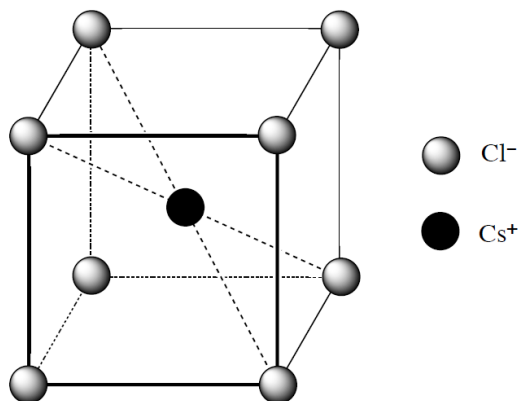


FIGURE 2.6 – Le CsCl présente les mêmes charges que NaCl et pourtant sa structure est différente.

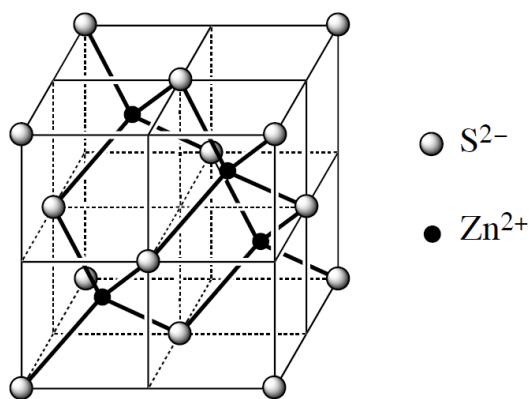


FIGURE 2.7 – Pour la blende ce sont les sites tétraédriques qui sont occupés et non les sites octaédriques comme pour NaCl

2.4 Solides moléculaires

➤ Fosset p.319

➤ Fosset p.349

Dans ce dernier type de solides, sites de la maille sont occupés par des molécules qui conservent leur individualité (à la différence de tous les autres cristaux évoqués précédemment). La cohésion est donc assurée par des liaisons de type VAN DER WAALS, donc beaucoup plus faibles !

C'est souvent le cas des solides organiques que l'on crée en TP. On peut aussi citer la glace carbonique, le diiode solide et bien sûr, l'eau. Ces solides sont souvent sujet à des transformations allotropiques puisque l'orientation même des molécules va jouer un rôle.

Quelques propriétés :

Thermique Faible température d'ébullition car liaisons faibles (qqk $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Électrique Mauvaise conduction car les électrons restent associés à leur molécule

Mécanique Faible dureté et masse volumique, expliqué par l'espacement entre les molécules (à comparer à l'espacement entre deux atomes dans les autres cristaux !)

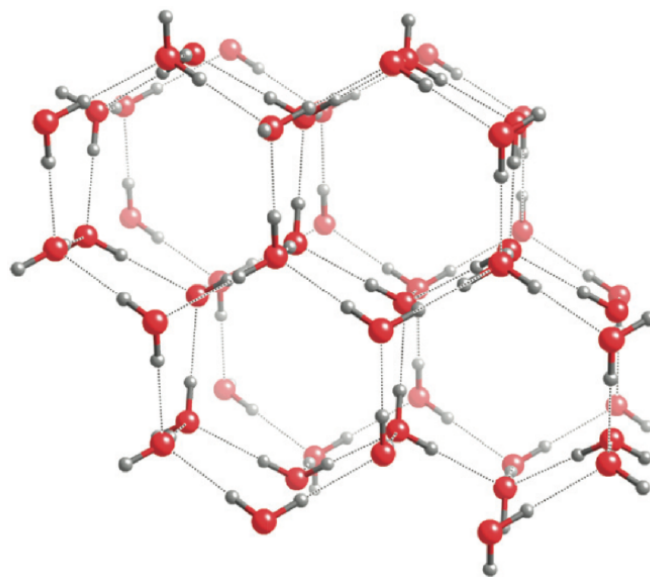


FIGURE 2.8 – Exemple de la glace I

Questions

Retour sur la taille des sites tétraédriques.

Autres types d'interaction ? Liaisons de VdW (savoir développer), liaisons hydrogène (savoir développer).

Conséquences des liaisons H sur les composés ? Influence sur la température d'ébullition, normalement cette température augmente avec n , mais quand liaisons H, cohésion plus importante à l'état liquide et donc il faut apporter plus d'énergie pour la vaporisation.

On suppose une maille de H₂O où les O occupent un cubique face centré + 1 site tétraédrique sur 2 ; à votre avis, où peut-on mettre les H ?

Qu'est-ce qu'un défaut stoechiométrique ? Le nombre de charge est-il conservé, si oui comment ?

carbone diamant, c'est un état métastable, pourquoi il existe pourtant ?

Question sur l'entropie : le cristal parfait peut-il exister ?

Qu'est-ce que l'énergie de cohésion ?

Quelle est la différence entre maille et réseau ?

Où sont les sites tétraédriques de la maille hexagonale compacte ?

Calculer la compacité pour la maille hexagonale compacte.

Quelles sont les mailles compactes ? Maille cfc et hexagonale compacte.

Limite du cristal parfait ? Sphères dures, défauts (insertion de composés, lacunes), dislocation (failles), agitation thermique (certains atomes peuvent changer de place)

Différents types de défauts ? Défauts de Frenkel, Schottky

Différents types de rayon ? Rayon métallique, atomique (lié au rayon des orbitales atomiques, on ne le mesure pas, on le calcule), ionique, covalent (mesuré, moitié de la distance interatomique de la molécule diatomique), rayon de VdW (deux noyaux de deux atomes identiques dans deux molécules différentes, et on mesure la distance entre les deux)

Différence ductilité/maniabilité ?

Que se passe-t-il si on met des cristaux ioniques dans l'eau ? Plusieurs étapes : ionisation, dissociation et dispersion

Qu'est-ce qui est fait en amont/aval de ce cours ?

Qu'est-ce qu'on pourrait faire en TD ? Approche documentaire sur les défauts, applications des formules sur d'autres mailles, sites interstitiels

Notions difficiles ? Définitions réseau, motif, maille, représentation dans l'espace.

On suppose une maille de H₂O où les O occupent un cubique face centré + 1 site tétraédrique sur 2 ; à votre avis, où peut-on mettre les H ? Qu'est-ce qu'un défaut stoechiométrique ? Le nombre de charge est-il conservé, si oui comment ?

Questions

★ Lien sites interstitiels et alliages

Mêmes rayons pour la substitution et condition d'habitabilité pour l'insertion

★ Défauts ?

Défauts de Frenkel, un atome normalement en un site classique CFC vers un site interstitiel et défaut de Schottky association d'une lacune anionique et cationique

- ★ Qu'est-ce qui se passe si un atome passe dans un site interstitiel alors qu'on est déjà à la limite?

Déformation de la maille

- ★ A quelle échelle?

Ah les premières sphères voisines mais pour la maille d'à côté pas de changement (pareil que pour le métro)

- ★ À quel niveau cette leçon? Et quoi avant/après?

MPSI, après les différentes liaisons chimiques

- ★ Cristal parfait, quels autres maillages que le cubique?

14 types de maillages, parallélépipédique, hexagonal, tordus, réseaux de Bravais

- ★ Comment on les distingue? Les deux catégories?

La forme de la maille, 7 systèmes, (cubique, hexagonale) et le mode de remplissage (cubique simple, cubique centré)

- ★ Comment on mesure un paramètre de maille

Diffraction avec les rayons X, condition de Bragg, von Laue

- ★ En partant de AB, on obtient quoi?

Hexagonale compacte, 74 % de compacité

- ★ Intérêt des paramètres? Genre la coordinence?

Étudier les interactions entre différents atomes, chacun interagit avec ses ppv

- ★ Qu'est-ce que t'aurais fait avec le pycnomètre?

Déjà faut que je regarde ce que c'est

- ★ Pièce de verrerie qui mesure des volumes super précis, on met un solide et on remplit avec l'eau, comme ça on a le volume occupé par le solide de manière super précise

- ★ Dans un alliage tous les sites interstitiels sont occupés?

Non pas forcément, d'ailleurs y a le défaut de stœchiométrie

- ★ Limites modèle sphères dures?

Simplification du potentiel réel de Lennard Jones, et en vrai ils s'interpénètrent un peu

- ★ Pour un élément, toujours la même forme cristalline?

Conditions de pression et température, ex de la glace et ses 14 formes cristallines

- ★ Changement au niveau des propriétés ?

Toujours les mêmes liaisons, le nombre de ppv change mais l'exemple du carbone avec graphite/diamant ça change beaucoup

- ★ Exemple de l'étain, les boutons des uniformes de l'armée Napoléonienne qui subissaient la transition dans le froid de la Russie, et hop ça casse! Le fer aussi

- ★ Solides ioniques, qui est en contact avec qui ?

Anions-cations, pas de pénétration cations/cations

- ★ Autre maille pour cations-anions ?

Cubique centrée, exemple du chlorure de césium, blende..

- ★ Quel paramètre "choisit" la maille ?

Le critère de non-tangence entre anions et maximum de contacts anions-cations

- ★ Impact sur la compacité de la non-tangence ?

Inférieure à 74%

- ★ NaCl, structure des anions et cations ?

Les deux sont en CFC

- ★ Raison pour d'abord parler de la structure des anions ?

Convention, on commence généralement par les plus gros

- ★ Graphite, quelle est la maille ?

Plans superposés, maille hexagonale

- ★ 3 types d'interactions pour les

Hydrogène, VdW (dp-dp, di-di, di-dp)

- ★ Et CO₂ ?

Induit

- ★ Applications de la carboglace ?

Faire fuir les moustiques, effet stylé pour les cocktails

- ★ Paramètre pour "choisir" son modèle de cristal ?

Métaux c'est lié aux bande valence/conduction, ionique première et dernière colonnes pour faire des ions monomachin, différence d'électronégativité (d'où première et dernière colonne)!

- ★ Relier l'électronégativité et bandes des métaux ?

Métaux peu électro-négatifs (bande déjà un peu remplie donc moins de place pour des nouveaux électrons)

- ★ Triangle de Van Katelar (déso l'orthographe) ?

On regarde les solides obtenus en fonction des somme/différence des électro-négativité

- ★ Si un élève dit qu'il croit pas ce que tu lui enseignes (Terre plate,..)

École c'est pas croire/pas croire, c'est apprendre les points de vue, balak des croyances, confronter les arguments

- ★ Relier ça à la démarche scientifique

On présente des modèles, tant que le modèle est pas vérifié on le considère pas exact

Remarques

- Bien, meilleure visualisation avec ChimGéné
- Sur le début, illustration sur un nuage de points ordonnés avec choix de la maille.*
- Énumération à la fin, peut-être en garder un pour la conclusion pour plus détailler les métaux et ioniques par exemple. Dans ionique y a aussi de la covalence..
- le site VESTA
- bien les empilements
- Préciser quand même que les sphères sont censées être beaucoup plus grandes et se toucher