

Solides cristallins

Niveau : CPGE (MPSI)

Prérequis : liaisons chimiques

Biblio : Tout-en-un Physique-chimie MPSI et Chimie PCSI, Le Maréchal, Burrows

Expériences : cristaux et filtration CuSO₄, masse volumique du cuivre, température de fusion

Intro : l'état solide est un des trois grands états de la matière. Les solides amorphes sont des liquides figés, comme le verre. Les solides cristallins présentent un ordre important, c'est l'exemple des cristaux de sulfate de cuivre (les présenter, on a fait germer sur une ficelle et des cailloux), où on constate une structure organisée et une certaine périodicité à l'échelle macroscopique. On retrouve cet ordre à l'échelle microscopique dans les solides que l'on connaît comme le sel de table (NaCl) ou des métaux. Définition : un solide cristallin est un arrangement spatial périodique d'atomes ou groupe d'atomes.

I – Modèle du cristal parfait

1) Structure cristalline

Ce modèle simple permet de décrire la géométrie des solides cristallins. On va illustrer ce modèle avec le graphène **slide**, cristal à 2D constitué uniquement d'atomes de carbone. Un cristal parfait est un cristal **parfaitement périodique** d'extension spatiale **infinie**. Réseau : ensemble de points équivalents de l'espace (nœuds), qui se répètent de façon régulière à l'infini **slide**. C'est un objet mathématique, si on ne garde que le réseau **slide** on peut construire le cristal à partir d'un motif **slide** : plus petite entité (groupe d'atomes/molécules/ions) qui se répète par translation. Si on réalise cette translation à l'infini on construit le cristal **slide**. Cristal = réseau + motif. Mais pas besoin d'étudier une structure infinie, on peut décrire le cristal sur une « période » la maille : élément de surface ou de volume qui engendre le réseau par translation slide. Donc on va se limiter à l'étude d'une maille. Exemple de la maille de NaCl.

2) Empilement de sphères dures

Remplissage de la maille, hypothèse : les atomes du réseau sont des sphères dures (indéformables et impénétrables). On veut empiler des plans de solides qui soient le plus compacts possibles (comme des oranges). On construit un étage de sphères dures A, puis un deuxième B, ensuite on peut placer le troisième comme le premier (ABA : réseau hexagonal compact) ou en décalé (ABC : réseau cubique face centrée). Montrer sur Chimgene ?

II – Propriétés cristallines : étude de la maille CFC

1) Caractéristiques des mailles cristallines

Population ou multiplicité (4 pour CFC) : nombre de motifs appartenant en propre à la maille. Coordinence (12 pour CFC) : nombre de plus proches voisins dans la maille. Masse volumique via condition de tangence, mesure pour le cuivre et comparaison au calcul. Compacité (74%).

2) Sites interstitiels

D'après la compacité il reste de la place : sites interstitiels. Montrer et dénombrer clairement les sites tétraédriques (et calculer taille) puis octaédriques **slide**. Grâce à ces sites on peut construire des solides composés (comme le chlorure de sodium) et des alliages.

III – Diversité des solides cristallins

1) Solides métalliques

On va maintenant se servir de ça pour étudier des solides. Cristaux métalliques : nœuds occupés par des cations baignant dans une mer d'électrons. Les métaux sont d'excellents conducteurs et sont brillants et malléables. Alliages de substitution et d'insertion, exemples et applications.

2) Solides ioniques

Assemblages de cations et d'anions, caractère isolant à l'état solide, liaisons ioniques, exemple NaCl **slide**. Filtration sulfate de cuivre préparé et mesure de température de fusion (sur poudre commerciale si ça ne fonctionne pas).

Conclusion : on a vu comment prédire les propriétés des solides cristallins par l'étude de leur maille et quelles interactions nous aident à remonter à leurs propriétés. Solides covalents : assemblages d'atomes neutres via liaisons covalentes, variétés allotropiques. Solides moléculaires (assemblages de molécules qui conservent leur intégrité) **slide**. Le modèle du cristal parfait a toutefois des limites, comme le montre la température mesurée très basse pour des liaisons ioniques à 100%.

Questions : CuSO₄, dangers, diffraction et autres méthodes de caractérisation, sites pour autres mailles, alliages, triangle de Ketelaar, graphite, diamant, propriétés métaux, variétés allotropiques.