

## LC21 : SOLIDES CRISTALLINS (CP)

### Prérequis

- notions de cristallographie (réseau, maille, motif, systèmes cristallins)
- base de thermochimie (énergie de réticulation)
- interactions (ionique, Van der Waals, métallique covalente)

### Idées directrices à faire passer

–

### Commentaires du jury

–

### Bibliographie

- [1] Chimie PCSI, Grécias, Tec & Doc (excellent pour le plan général)
- [2] J'intègre chimie PCSI, Fosset, Dunod
- [3] La chimie expérimentale : chimie organique et minérale, Le Maréchal, Dunod (recalescence du fer)

### Introduction :

- utiliser le début du Grécias chapitre 18 "structures cristallines"
- utiliser l'intro pour fixer le cadre de l'étude
- trois états de la matière
- états vitreux/cristallin -> modèle du cristal parfait
- classification selon le type d'interaction : donner les 4 interactions possibles tout de suite mais ne pas détailler
- on étudiera plus en détail les cristaux métalliques et ioniques

L'utilisation de ChimGéné est puissante et remplace astucieusement les modèles moléculaires. On peut à loisir cacher des atomes, en colorier... Pour être efficace en montrant sur ChimGéné, prendre pendant la préparation la liste de coordonnées de ce que l'on veut garder pour être démonstratif. Exemple : montrer un site tétraédrique et les 4 atomes de la maille l'entourant.

## I Propriétés des structures cristallines à partir de l'étude des cristaux métalliques

### 1 Les assemblages compacts

#### 1.1 La liaison métallique [1] et [2]

- p495 Grécias
- interpréter avec le modèle du gaz d'électrons libres
- cas particulier de liaisons covalentes délocalisées sur tout le cristal -> le nuage électronique est partagé en commun par tous les atomes
- ODG donné dans le J'intègre

#### 1.2 Structures [1]

- utiliser modèle cristallin et ChimGéné
- présenter la maille c.f.c
- présenter la maille h.c

### 1.3 Caractéristiques [1]

- on étudie les caractéristiques cristallines sur la maille c.f.c
- définir puis calculer dans le cas du c.f.c : population, coordinence, rayon métallique, compacité, masse volumique
- donner ces grandeurs sans démonstration et sous forme de tableau dans le cas de la maille h.c

## 2 Structures pseudo-compactes [1] et [3]

- utiliser modèle cristallin et ChimGéné
- présenter la maille non compacte c.c
- donner les grandeurs caractéristiques (population, coordinence...) sans démonstration et sous forme de tableau dans le cas de la maille c.c
- manipulation : faire la manipulation "recalescence du fer" proposée p242 du Maréchal "transition de phase du fer"
- expliquer la manipulation : transition de phase allotropique entre une maille c.c non compact et c.f.c compact
- faire le calcul de densité du fer dans ces deux cas

## 3 Sites d'insertion [1]

- se placer dans le cas de la structure c.f.c
- définir site octaédrique et tétraédrique
- montrer leur position (modèle cristallin et ChimGéné)
- donner leur rayon (sera très utile dans le cas ionique!)
- parler rapidement alliage substitution/insertion et appliquer à un cas (résolution type du Grecias p497)

## II Cristaux ioniques

### 1 Modélisation et paramètre cristallin [1]

- utiliser le Grecias chapitre 19 "structures ioniques"
- nécessité d'un contact anion/cation -> condition de stabilité de la structure
- montrer les trois structures typiques  $\text{CsCl}$ ,  $\text{NaCl}$  et  $\text{ZnS}$  (modèle cristallin et ChimGéné)
- donner les propriétés (en minimisant les calculs) de chacune des structures
- rassembler tous les résultats sous forme de tableau

### 2 La liaison ionique [1]

- Grecias chapitre 18 "cohésion d'un cristal ionique"
- faire le diagramme d'énergie (compétition répulsion quantique /interaction coulombienne)
- permet d'expliquer la longueur de liaison ionique
- ODG de l'énergie de cohésion

### 3 Relation entre structure et taille relative des ions [1]

Dans chaque cas, expliciter les conditions de stabilité de la structure (à mettre en lien avec la taille des sites d'insertion trouvée précédemment)

## III Autres types de cristaux

### 1 Cristaux covalents [1]

- dire que c'est également une liaison covalence (donc par partage interatomique d'électrons) mais non délocalisé
- donner l'exemple du diamant (modèle cristallin et ChimGéné)
- ODG de l'énergie de cohésion

## 2 Cristaux moléculaires [1]

- interactions par liaisons faibles (VdW et H)
- donner des ODG
- exemple de la glace (modèle cristallin et ChimGéné)

## 3 Relations liaisons-propriétés

- demander à mathias

Conclusion :

–

Q/R

1. D'où vient le nom capacité thermique ?
2. Hypothèses et démonstration du théorème d'équipartition de l'énergie.
3. Comment passe-t-on de la relation de dispersion des phonons obtenue par diffraction à la densité de modes ?
4. Pour une molécule homodiatomique, que se passe-t-il ?
5. Pour des phonons,  $E$  est en  $T^4$  et  $C_V$  en  $T^2$ . A quoi cela fait-il penser ?
6. GPM dans la limite BT (limite classique non valide), que se passe-t-il ?
7. Les ddl de translation peuvent-ils être quantifiés ?
8. pourquoi faut-il  $3n - 6$  coordonnées pour repérer une molécule à  $n$  atomes ?
9. Qu'est-ce qu'un phonon ? Lien et différence avec un photon.
10. Qu'est-ce que l'approximation classique ?