

N: CPGE

P: Interactions de Van der Waals

Liaison Hydrogène

Liaisons (ionique, covalente) - solubilité.

- e^- valence

I/ Modèle du Cristal Parfait

II/ Propriétés des mailles cristallines: la maille CFC du cuivre

III/ Diversité des cristaux et des propriétés -

Intro: Etat solide = Solides amorphes (liquides figés comme le verre) et solides cristallins qui présentent \neq ordre \oplus important. C'est eux qu'on va regarder.

Pour sentir structure ordonnées: Expérience

Exp: Cristaux de CuSO_4

\rightarrow Faire chauffer eau 90°C (\nearrow solubilité)

\rightarrow Saturer sol $^\circ$ en sulfate de cuivre \rightarrow sol $^\circ$ sursaturée

\rightarrow 2h \oplus tard on a formé $^\circ$ de cristaux

\rightarrow On observe une struct macro ordonnée.

Peut-on expliquer cette struct par org $^\circ$ micro?

I/ 1) Structure Cristalline : formalisme.

(2)

On suppose modèle cristal parfait \Rightarrow Les cristaux s'organisent selon une structure parfaitement régulière et répétée dans les 3 d° de l'espace.

\rightarrow On commence par donner tout le formalisme nécessaire pour étudier le cristal parfait.

Cristal = Motif + réseau.

Def° : Un réseau est un ensemble infini de points appelés nœuds se répétant de manière régulière dans les 3 D° de l'espace.

Réseau = obj math traduit tri-périodicité spatiale de l'agencement des atomes dans 1 cristal.

Descript° équivalentes \rightarrow ensemble 3 vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$.

2 nœuds se déduisent l'un de l'autre par translat°

$$n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c} \text{ avec } n, m, l \in \mathbb{N}$$

Def° : le parallélogramme ou parallépipède défini par ces \vec{v} est appelé maille du réseau

Def: Motif = la \oplus petite entité physique (atome, molécule ou groupe d'ions) qui se répète par translation et permet ainsi d'obtenir le cristal en entier.

Ex: Cristal Fer motif = Fe
NaCl motif = $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ à distance donnée
Glace motif = molécule d'eau.

TR: Ici on a donné des def générales \rightarrow appliquons formalisme à quelques cristaux particuliers pour comprendre prop maille.

I/ 2) Empilement Compact de sphères dures: présentation des mailles

Dans notre modèle, Solide = sphères dures indéformables et impénétrables.

Comment on peut les empiler pour avoir un empilement le \oplus compact possible ?

2 façons

empilement AB

1^{er} plan sphères tangentes
2^e plan sphères dans enclaves du premier
3^e plan comme le premier

empilement ABC

1^{er} plan idem
2^e plan idem
3^e plan enclaves plan B mais \neq de plan A.

AB \rightarrow hexagonal compact

ABC \rightarrow CFC

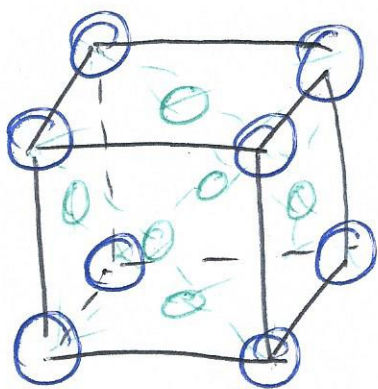
TR: pour empilement ABC on a 1 maille CFC. On va en étudier les propriétés

II/ 1) Définitions

On note r = rayon sphères occupant nœuds de la maille.
On note a paramètre de maille.

Def: On appelle population ou multiplicité de la maille, le nombre de motifs appartenant en propre à la maille.

Ex: Cuivre maille CFC



$8 \times \odot \rightarrow$ compte pour $\frac{1}{8}$

$6 \times \odot \rightarrow$ compte pour $\frac{1}{2}$

$$\text{pop}^0 = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

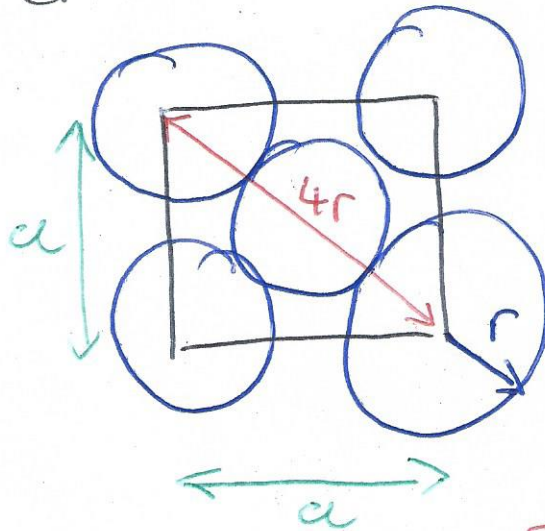
Dans une maille CFC il y a 4 motifs par maille.

Def: On appelle coordination pour 1 motif le nombre de plus proches voisins de ce motif.

Ex: Pour le cuivre en CFC on a une coordination de 12.

Prop : Cond° de tangence : Dans une maille cristalline [5]
 on dit que les sphères dures les plus proches les unes des autres sont en contact tangent. les nuages électroniques ne s'interpénètrent pas -

Ex : Sur Maille CFC du cuivre -
 Sur une face :



note : pour le cuivre $a = 361 \text{ pm}$
 $r = 128 \text{ pm}$

$a\sqrt{2} \approx 510 \text{ pm}$
 $4r \approx 512 \text{ pm}$

Thm Pythagore : $2a^2 = 4r^2 \Rightarrow \boxed{a\sqrt{2} = 4r}$

TR : Quelles sont les conséquences de ces caractéristiques micro sur les propriétés macro ?

2) Compacité et masse volumique -

Defo : La Compacité traduit la quantité d'espace occupé dans la maille -

On a $\boxed{C = \frac{V_{\text{sphères}}}{V_{\text{maille}}}}$

population volume d'une sphère
 $\textcircled{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}$
 $\textcircled{a^3}$ Volume maille

Pour une maille CFC comme le cuivre $C = \frac{\textcircled{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}}{\textcircled{a^3}}$

Or $a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \Rightarrow a^3 = 16\sqrt{2} \times r^3$

6

$$C = \frac{\frac{16}{3} \pi r^3}{16\sqrt{2} \times r^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \simeq 0,74$$

(Pour le cuivre, $C = 74.7\%$)

$\Rightarrow 74\%$ du volume de la maille est occupé.

Tout l'espace n'est pas ~~vide~~ occupé \Rightarrow on doit considérer

ces espaces vides dans le calcul de la masse

volumique : $\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\rho_{\text{at}} \times M_{\text{motif}}}{V_{\text{motif}}} = \frac{\rho \cdot M_{\text{motif}}}{N_A \cdot V_{\text{maille}}}$

(On n'a pas $\rho_{\text{cu}} = \frac{m_{\text{cu}}}{V_{\text{cu}}}$ car on prend en compte les espaces vides)

Ainsi en théorie, comme $a = 362 \text{ pm}$, $M = 63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\rightarrow \rho_{\text{th}} = 8,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 8,90 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Dans la littérature on trouve $\rho_{\text{lit}} = 8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Exp : Mesure de la masse volumique du cuivre.

- On a une masse connue de copeaux de cuivre dans 1 fiole jaugée. On connaît la masse de la fiole ou on tare la balance
- On complète à l'eau \hat{f} trait de jauge
- On pèse le tout.

$$\rho = \frac{m_{\text{cu}}}{V_{\text{cu}}} \text{ et } V_{\text{cu}} = V_{\text{fiole}} - V_{\text{eau}} = V_{\text{fiole}} - \frac{m_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

Incertitudes

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{Cu}}{m_{Cu}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{Cu}}{V_{Cu}}\right)^2}$$

~~$\frac{\Delta V_{Cu}}{V_{Cu}} =$~~

$$\Delta V_{Cu} = \sqrt{\Delta V_{fole}^2 + \Delta V_{eau}^2}$$

$$\frac{\Delta V_{eau}}{V_{eau}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{eau}}{m_{eau}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \rho_{eau}}{\rho_{eau}}\right)^2} \rightarrow \text{négligeable}$$

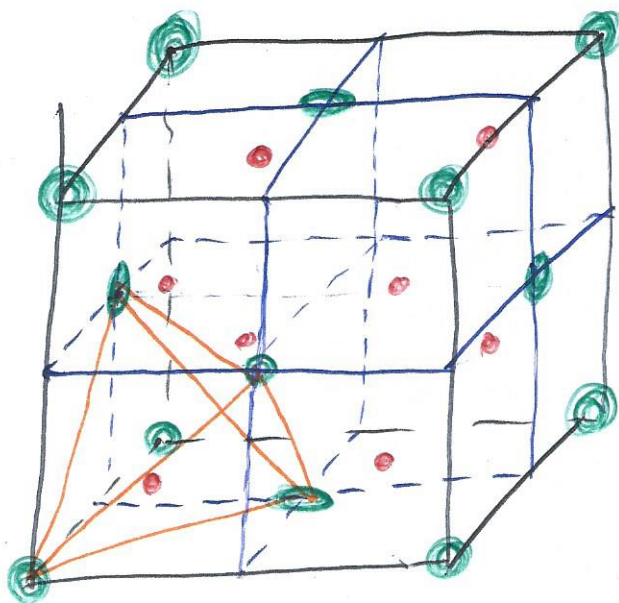
On prend la valeur de ρ_{eau} à la bonne température.

$$\rho_{Cu}^{exp} = \dots \pm \dots \text{ g. cm}^{-3}$$

TR: $C = 74\%$. Il reste 26 % d'espace vide.
Il peut y avoir des sites interstitiels.

3) Sites Interstitiels.

- Sites Tétra: Au centre d'un tétraèdre défini par 4 atomes de la maille. Ils sont au centre des 8 cubes d'arête $\frac{a}{2}$ par le cFC



• sites tétra

Cond° tangence $r + r_{\text{tétra}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

Sites Octa : Au centre d'un Octaèdre défini par 6 atomes de la maille \rightarrow cf diapo

18

Dans 1 CFC \rightarrow 4 sites octa en propre.

Condit° tangence $2r_o + 2r = a$

TR : On peut observer le remplissage de ces sites dans \neq cristaux comme des alliages de métaux ou dans le sel de table. Etudions ces \neq cristaux et quels sont les conséquences à l'échelle macro du remplissage de ces sites ?

III 1) Propriétés des métaux.

Métal très utilisé \rightarrow acier. En fait c'est 1 alliage.

On distingue 2 types d'alliages :

Alliage d'insertion (def° slide)

Alliage substitution (def° slide).

Acier = alliage insertion. \oplus on rajoute d'atomes dans les sites, plus le glissement entre plans de glissement est difficile $\rightarrow \oplus$ les prop mécaniques sont renforcées.

Alliage schist : Ag Cu . Alliances possibles 9
 si éléments cristallisent dans \vec{m} type de maille et
 si rayons comparables

$$r_{Cu} = 128 \text{ pm} \quad r_{Ag} = 144 \text{ pm}$$

$$r_{Fe} = 124 \text{ pm} \quad r_C = 77 \text{ pm}$$

On fait ces alliages pour jouer sur conductivité
 ou malléabilité des métaux.

TR : Et dans autre chose que les métaux ?

2) Cristaux covalents

On compare le diamant et le graphite.

Dans le diamant 4 C dans $\frac{1}{2}$ sites tétra } Diapo
 Graphite \rightarrow maille hexagonale compact. } Comparaison
 propriétés

Diamant

coordination = 4 = nb e^- val

\rightarrow chaque atome met en

jeu ses 4 e^- val

\Rightarrow isolant

Graphite

coord $< 4 \rightarrow$ les doubles
 liaisons peuvent se
 délocaliser \Rightarrow conduct° 2D

Que des liaisons covalentes
 difficiles à briser (300 kJ/mol)
 \Rightarrow rigide

Liaisons de vdW entre
 les feuillets \Rightarrow facile
 à rompre \Rightarrow friable.

→ Ranger les mailles sur chim gère.

10

CCL: l'étude de la structure cristalline permet d'interpréter les prop macro des solides cristallins tels que la conductivité ou la dureté d'un matériau.

On aurait pu regarder un cristal ionique comme NaCl où les sites octa sont occupés.