

Structure et propriétés physiques des solides

Plan du cours

1. Généralités sur l'état solide.....	1
2. Modèle du cristal parfait	1
2.1. Description de la structure cristalline	1
2.2. Caractéristiques de la maille élémentaire	2
2.3. La structure cristalline vue comme un empilement	4
2.4. Sites interstitiels	4
2.5. Le cristal réel	5
3. Différents types de solides cristallins	5
3.1. Cristal métallique	5
3.2. Cristal ionique	6
3.3. Cristal covalent	7
3.4. Cristal moléculaire	7

Pour aller plus loin : https://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic_ch11/co/strucmic_ch11.html

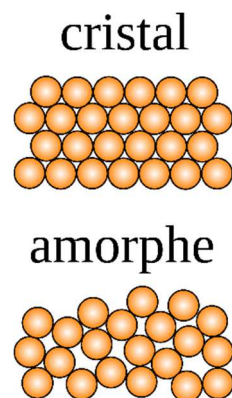
1. Généralités sur l'état solide

Définition : Solide cristallin vs. Solide amorphe

On appelle **solide** tout système qui **conserve une forme propre**.

On distingue :

- les **solides cristallins** constitués d'une **répétition quasi-parfaite de l'arrangement** des atomes dans les 3 directions de l'espace ;
- les **solides amorphes** correspondant à un état liquide figé et pour lesquels l'**ordre à longue distance n'existe pas**.



Définition : Variétés allotropiques

L'**allotropie** est la faculté de certains corps simples d'exister sous plusieurs formes cristallines ou moléculaires différentes.

Par exemple, le carbone amorphe, le graphite, le diamant, le fullerène et les nanotubes sont des **variétés allotropiques** du carbone.

Définition : Cristallographie

La **cristallographie** a pour objet de décrire **géométriquement** la disposition dans l'espace des éléments constituant un cristal.

2. Modèle du cristal parfait

2.1. Description de la structure cristalline

La structure microscopique d'un **cristal parfait** est répétitive, ou **périodique** : il est formé par la **répétition**, dans les **trois dimensions** de l'espace, d'une cellule de base appelée la **maille**.

→ Pour décrire un cristal, il suffit de donner le motif qui se répète, et comment il se répète.

Définition : Motif du réseau

Le **motif** est la plus petite entité discernable qui se **répète périodiquement par translation**.

Définitions : Réseau

On peut simplifier la description de la structure cristalline en remplaçant les différents motifs par des points appelés **nœuds**.

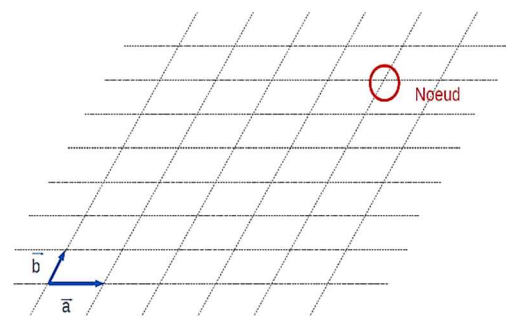
On appelle **réseau cristallin** l'arrangement tridimensionnel des nœuds. C'est un outil mathématique permettant de décrire la périodicité d'une structure cristalline.

Toute translation de vecteur

$$\vec{t} = i \cdot \vec{a} + j \cdot \vec{b} + k \cdot \vec{c} \text{ avec } (i, j, k) \in \mathbb{Z}^3$$

amène le réseau périodique en coïncidence avec lui-même.

À partir d'un point O, choisi arbitrairement comme origine, toute translation de vecteur \vec{t} définit un ensemble de points, appelés nœuds, qui constituent un réseau.

**Définition : Structure cristalline**

La **structure cristalline** est la donnée d'un **réseau cristallin** et d'un **motif**.

Définition : Maille élémentaire

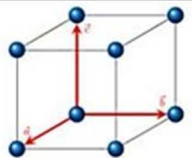
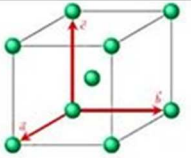
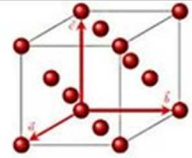
On appelle **maille élémentaire** la structure géométrique la plus simple qui, par translation dans les directions de l'espace, permet de **générer le réseau dans son ensemble**.

Une même structure peut être définie par un nombre infini de mailles différentes. On choisit conventionnellement celle dont les côtés sont les plus petits et plus proches de l'orthogonalité l'un par rapport à l'autre.

Définition : Réseaux de Bravais

On distingue 14 réseaux cristallins différents, appelés **réseaux de Bravais**.

Parmi ces réseaux, seul le **réseau cubique faces centrées** est à connaître. Les autres pourront tout de même être étudiés (leur structure est alors fournie).

Type de réseau	Primitif (P)	Centré (I)	Bases centrées (C)	Faces centrées (F)
Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$				

2.2. Caractéristiques de la maille élémentaire**Modèle : Modèle des sphères dures**

Dans ce modèle, nous supposons que les motifs sont des **sphères rigides**, de **rayons identiques**, ne pouvant s'interpénétrer.

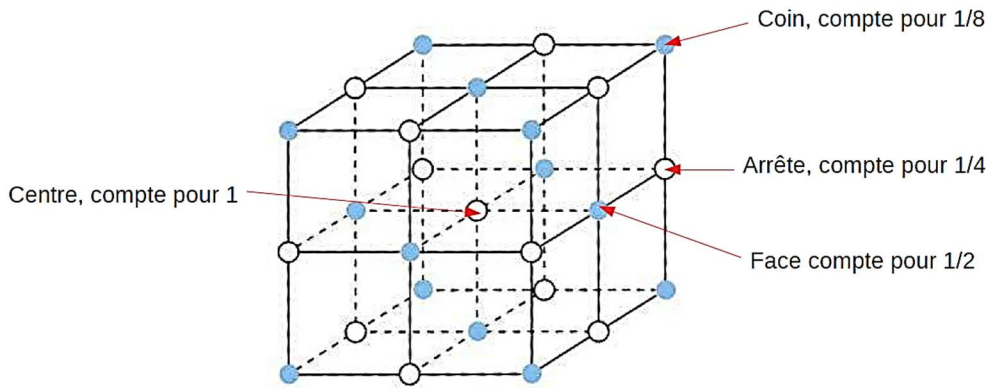
Définition : Population (ou multiplicité) de la maille

La **population** de la maille est le nombre de motifs (en pratique le motif se limitera souvent à un seul atome ou ion) par maille. On la note en général N .

Une maille qui ne contient qu'un seul nœud est dite unitaire. Les mailles qui en contiennent plusieurs sont dites multiples.

Méthode : Déterminer la population (ou multiplicité) de la maille

Un motif compte pour 1 s'il n'appartient qu'à une seule maille ; $1/n$ s'il appartient à n mailles.



Ainsi :

- Pour une maille cubique simple : $N = 8 \times \frac{1}{8} = 1$;
- Pour une maille cubique centrée : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$;
- Pour une maille cubique face centrée : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$.

Définition : Coordinence

La **coordinence** d'un atome est le nombre de ses **plus proches voisins**.

- Pour une maille cubique simple, la coordinence vaut 6.
- Pour une maille cubique centrée, la coordinence vaut 8.
- Pour une maille cubique face centrée, la coordinence vaut 12.

Définition : Compacité

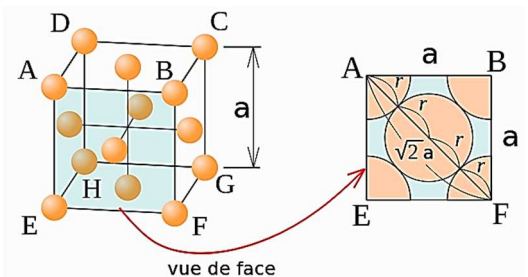
La **compacité** \mathcal{C} est le rapport du volume des **motifs en propre** dans une maille sur le volume V_{maille} de la maille. C'est un nombre sans dimension, compris entre 0 et 1, exprimant le **taux d'occupation des motifs dans la maille**.

$$\mathcal{C} = \frac{N_{\text{motif}} \cdot V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}}$$

Méthode : Relier le paramètre de maille au rayon de l'atome

On considère que deux sphères voisines sont au contact l'une avec l'autre.

- Étape 1 : identifier la ligne de contact dans la maille (arrête, diagonale d'une face, diagonale du cube).
- Étape 2 : Faire apparaître cette ligne de contact sur un schéma (modèle compact).
- Étape 3 : Traduire ceci en une relation entre le paramètre de maille a et le rayon r des atomes. Isoler r .



Rappel de géométrie : - La longueur de la diagonale d'un carré de côté a vaut $\sqrt{2} \cdot a$.
- La longueur de la diagonale d'un cube de côté a vaut $\sqrt{3} \cdot a$.

Définition : Masse volumique

La **masse volumique** ρ d'une maille, donc du solide, est le rapport de la masse des atomes contenu dans la maille, divisé par le volume de la maille :

$$\rho = \frac{N_{\text{motif}} \cdot m_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{N_{\text{motif}} \cdot M_{\text{élément}}}{\mathcal{N}_A \cdot V_{\text{maille}}}$$

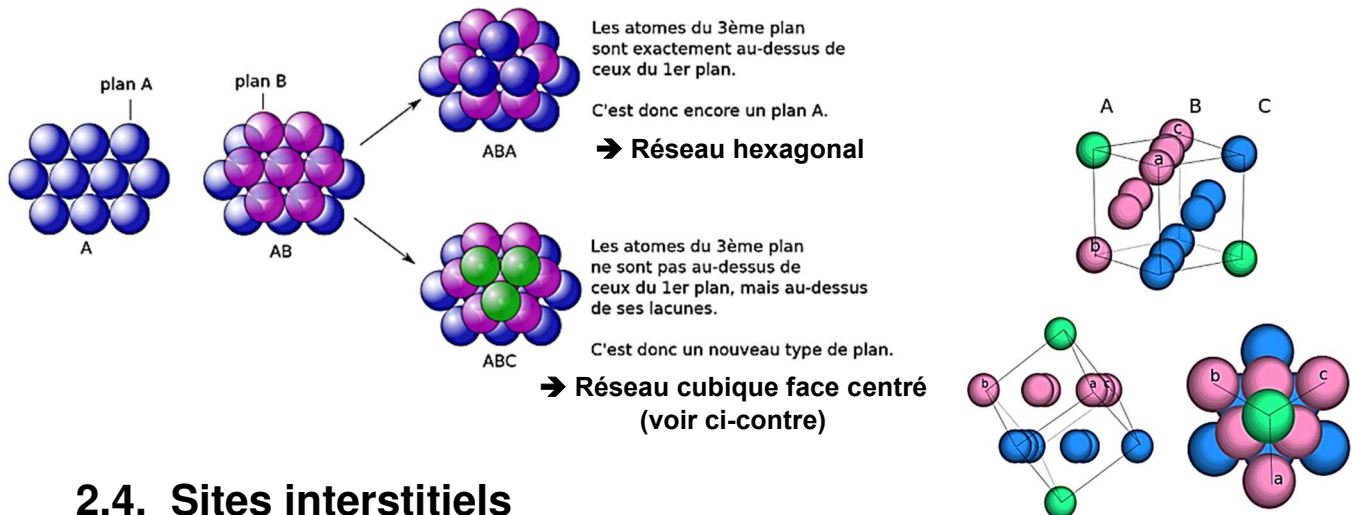
où $M_{\text{élément}}$ est la masse molaire de l'élément constituant le motif, \mathcal{N}_A la constante d'Avogadro.

2.3. La structure cristalline vue comme un empilement

Définition : Structure compacte

Les « **structures compactes** » sont obtenues par superposition de couches de sphères placées de manière la plus compacte possible.

Les deux réseaux qui correspondent à une structure compacte sont le **réseau hexagonal** (H.P.) et le **réseau cubique face centré**. Dans les deux cas la compacité vaut 0,74.

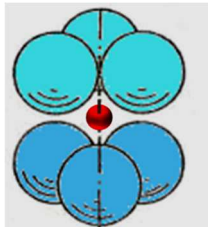
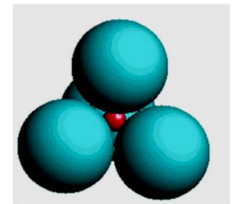


2.4. Sites interstitiels

Même pour les structures les plus compactes, il subsiste des espaces inoccupés entre les atomes. Dans ces volumes perdus, on peut identifier des cavités, ou « sites » dans lesquels on pourra envisager de placer d'autres atomes.

Définition : Site tétraédrique

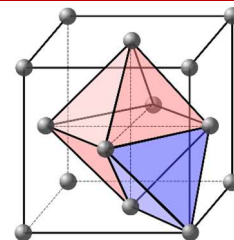
Un **site tétraédrique** est une cavité située au centre d'un tétraèdre régulier défini par 4 atomes en contact. Il est donc formé par la superposition de deux couches d'atomes.



Définition : Site octaédrique

Un **site octaédrique** est une cavité située au centre d'un octaèdre régulier défini par 6 atomes en contact. Il est ainsi formé par la superposition de deux triangles de sphères en sens opposés.

Exemple de site octaédrique (en rouge) et de site tétraédrique (en bleu) dans une maille cubique face centrée :

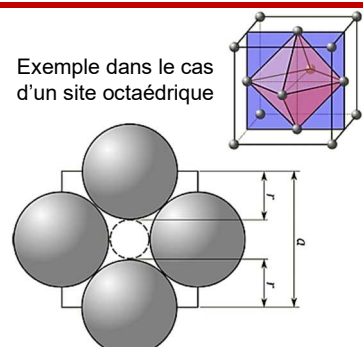


Définition : Dimension du site (habitabilité) :

L'**habitabilité** correspond au **rayon** r_0 de la **plus grosse sphère** que l'on peut insérer **dans le site interstitiel**.

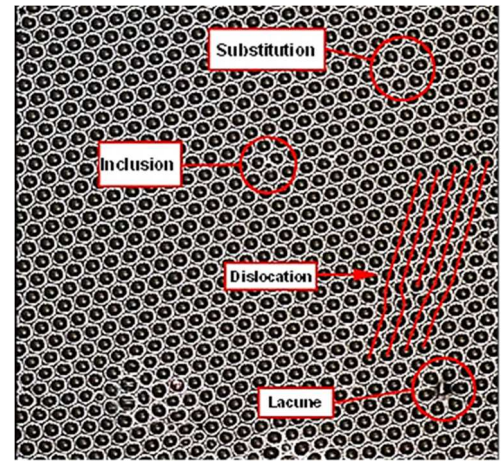
Méthode : Déterminer l'habitabilité d'un site interstitiel

- **Étape 1** : Choisir judicieusement un plan contenant le site interstitiel.
- **Étape 2** : Faire un schéma (modèle compact) et faisant bien apparaître les dimensions d'intérêt (rayon des atomes, paramètre de maille).
- **Étape 3** : Exprimer r_0 en fonction du paramètre de maille a et du rayon r des atomes.



2.5. Le cristal réel

Le modèle du cristal parfait est... un modèle ! Un cristal réel s'en écarte toujours, par la présence de défauts. De plus, un solide est rarement un bloc mono-cristallin, encore moins infini, mais est constitué d'un grand nombre de tels blocs arrangés entre eux aléatoirement.



3. Différents types de solides cristallins

Les solides cristallins présentent des propriétés macroscopiques diversifiées. On peut cependant les regrouper en familles. Des propriétés macroscopiques communes indiquent, comme souvent, des similitudes d'organisation à l'échelle microscopique.

Type de cristal	Métallique	Ionique	Covalent	Moléculaire
Exemples	$Fe_{(s)}, Ca_{(s)}, Zn_{(s)}$	$NaCl_{(s)}, KOH_{(s)}$	Diamant, $Si_{(s)}, Ge_{(s)}$	Glace, diode
Type de liaisons	Métallique (électrons délocalisés)	Ionique (entre anion et cation)	Covalente	Liaisons de Van der Waals, liaison H
Température de fusion	Elevée ($\sim 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$)	Assez élevée ($\sim 10^2 - 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$)	Elevée ($\sim 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$)	Faible ($\leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$)
Propriétés mécaniques	Dur, malléable, ductile	Dur mais cassant	Dur et peu malléable	Fragile
Propriétés électriques	Conducteur	Isolant	Le plus souvent isolant	Isolant
Propriétés de solubilisation	Insoluble	Très soluble dans les solvants polaires	Insoluble	Très soluble dans un solvant adéquat

La dureté d'un matériau traduit sa résistance à la pénétration, la malléabilité sa capacité à se déformer sans rompre et la ductilité son aptitude à s'étirer sans se rompre.

3.1. Cristal métallique

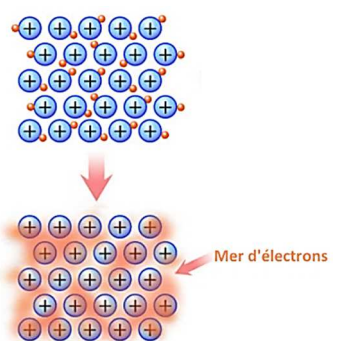
3.1.1. Liaison métallique

Définition : Liaison métallique

La **liaison métallique** est une liaison covalente (partage d'électrons) **délocalisée** (partage d'électrons entre tous les atomes). Les électrons délocalisés sont appelés électrons de conduction. Ils se déplacent librement dans le réseau.

La liaison métallique a une énergie de l'ordre de $300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. C'est une **liaison forte**.

La liaison métallique est **peu directionnelle** (interactions dans toutes les directions du réseau).



En pratique, les atomes métalliques gardent leurs électrons de cœur et mettent en commun un ou deux électrons de valence.

Propriété : Position les métaux dans le tableau

Les **métaux** doivent avoir une **électronégativité assez faible** afin de pouvoir partager leurs électrons de valence. Ils sont donc situés **à gauche dans le tableau périodique**.

	Propriétés	Explications
Propriétés mécaniques	Dur, malléable, ductile	La forte énergie de liaison rend les cristaux métalliques très solides. La non-directionnalité de la liaison permet aux cristaux métalliques d'être relativement déformables.
Propriétés électriques	Excellents conducteurs	Cette conductivité électrique est assurée par la forte mobilité des électrons délocalisés dans le cristal.
Propriétés thermiques	Température de fusion très élevée	La liaison métallique est une liaison forte .

3.1.2. Alliages

Définition : Alliage

Un **alliage** est une **combinaison** d'un **métal hôte** avec un ou plusieurs autres éléments, métalliques ou non, appelés **hétéroéléments** ou éléments d'alliage.

Exemples : acier (fer et carbone), bronze (cuivre et étain).

On distingue deux types d'alliages :

- Alliage de **substitution** : un atome se substitue en certains nœuds du réseau.
- Alliage d'**insertion** : des atomes s'insèrent dans les sites interstitiels du réseau métallique.

Méthode : Déterminer la nature de l'alliage (insertion ou substitution)

On compare le rayon de l'élément métallique hôte et le rayon de l'élément d'alliage.

- Si le rayon de l'élément d'alliage est du **même ordre de grandeur** que celui de l'élément hôte, alors l'alliage est un **alliage de substitution**.
- Si le rayon de l'élément d'alliage est du **bien plus petit** que celui de l'élément hôte, alors l'élément d'alliage s'insère dans les sites interstitiels et l'alliage est un **alliage d'insertion**.

3.2. Cristal ionique

Définition : Cristal ionique

Un **cristal ionique** est un assemblage **électriquement neutre** d'ions positifs (cations) et négatifs (anions) **de grande différence d'électronégativité**.

Définition : Liaison ionique

La **liaison ionique** modélise l'**interaction coulombienne** entre charges positives et charges négatives.

La liaison ionique est une **liaison forte** d'énergie de liaison de l'ordre de 100 à 600 kJ.mol⁻¹. Ces liaisons sont **non-directionnelles** et la charge reste **localisée** sur les ions.

	Propriétés	Explications
Propriétés mécaniques	Cassants	Une déformation du cristal conduit à mettre face à face des ions de charges de même signe, ce qui entraîne l'apparition d'interactions coulombiennes très répulsives.
Propriétés électriques	Isolants	Les ions occupent des positions fixes dans le cristal et les charges restent localisées sur les ions.
Propriétés thermiques	Température de fusion élevée	La liaison ionique est une liaison forte .

3.3. Cristal covalent

Définition : Cristal covalent

Dans les **cristaux covalents**, les nœuds du réseau sont occupés par des atomes identiques non-métalliques. Les atomes sont unis dans le cristal par des **liaisons covalentes**.

Définition : Liaison covalente

Une **liaison covalente** est une mise en commun de deux électrons de valence par deux atomes conduisant à la formation d'une paire d'électrons.

L'**énergie** de ce type de liaison est **élevée** : typiquement 200 à 800 kJ.mol⁻¹.

La liaison covalente est **directionnelle** (la densité électronique est maximale dans une direction privilégiée, celle reliant les deux atomes) et les électrons sont **localisés** entre les atomes.

	Propriétés	Explications
Propriétés mécaniques	Grande dureté (exception pour le graphite)	La liaison covalente est une liaison directionnelle et forte , qui s'oppose à toute déformation.
Propriétés électriques	Isolants (exception pour le graphite et les semi-conducteurs)	Les électrons des liaisons covalentes restent localisés entre les atomes, ne sont pas mobiles.
Propriétés thermiques	Température de fusion très élevée	La liaison covalente est une liaison forte .

3.4. Cristal moléculaire

Définition : Cristal moléculaire

Un **cristal moléculaire** est un assemblage de molécules liées entre elles par des **liaisons de Van der Waals** et éventuellement des **liaisons hydrogène**.

	Propriétés	Explications
Propriétés mécaniques	Fragiles	Les liaisons intermoléculaires sont des liaisons faibles .
Propriétés électriques	Isolants	Les électrons ne sont pas mobiles car impliqués dans les liaisons covalentes des molécules, et ne peuvent passer d'une molécule à l'autre.
Propriétés thermiques	Température de fusion faible	Énergies de liaison faibles (pour VdW \approx 1 à 10 kJ.mol ⁻¹ , pour liaison hydrogène \approx 10 à 40 kJ.mol ⁻¹).

AU PROGRAMME

Notions et contenus	Capacités exigibles	Dans les exercices
Modèle du cristal parfait		
Solide amorphe, solide cristallin, solide semicristallin ; variétés allotropiques	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.</i> 	
Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique. Rayons métallique, covalent, de van der Waals ou ionique.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 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. ▪ <i>Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.</i> 	
Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement. 	
Maille conventionnelle CFC et ses sites interstitiels.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité. 	
Limites du modèle du cristal parfait.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle. 	
Métaux		
Cohésion et propriétés physiques des métaux.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux. ▪ Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux. 	
Solides covalents et moléculaires		
Cohésion et propriétés physiques des solides covalents et moléculaires.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des interactions par pont hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants. 	
Solides ioniques		
Cohésion et propriétés physiques des solides ioniques.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques. 	