

Il existe trois types de solides : amorphes, cristallins et semi-cristallins. Dans ce cours, nous étudierons principalement les **solides cristallins**, c'est-à-dire des solides qui présente une régularité structurale à grande distance.

Les solides cristallins se trouvent à l'état naturel avec différentes formes, différentes propriétés physiques (température de fusion, masse volumique, conductivité électrique ou thermique, fragile ou ductile...) et chimiques (solubilité...). Dans ce cours, nous verrons que ces propriétés macroscopiques sont une conséquence directe de l'agencement des entités à l'échelle microscopique.



Pyrite



Quartz



Carbone graphite



Carbone diamant

I - États solides

I.1 - Solide cristallin

Vocabulaire :

Un **solide cristallin** est un assemblage régulier tridimensionnel d'entités chimiques. Les entités chimiques (atome, molécule ou ion) s'assemblent sur les **nœuds** d'un **réseau**.

En 3D, il existe 14 réseaux possibles, et donc potentiellement autant de solides cristallins pour une même espèce chimique. Ces différentes structures s'appellent des **variétés allotropiques**. Les propriétés physiques des variétés allotropiques peuvent être très différentes.

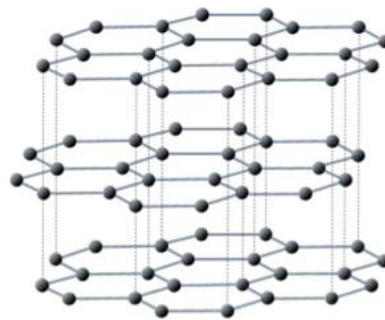
Exemple :

Le **carbone graphite** et le **carbone diamant** sont des variétés allotropiques du carbone.

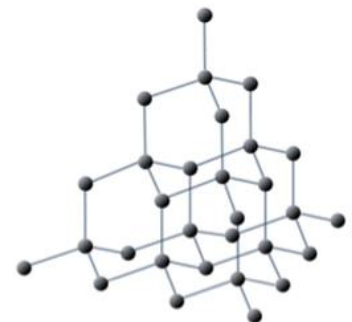
Aux CNTP (conditions normales de température et de pression), le graphite est la forme stable. À très haute pression ($P \gtrsim 10^5$ bar), le carbone diamant est la forme stable.

Graphite : $\rho = 2,25 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, friable, conducteur électrique 2D.

Diamant : $\rho = 3,51 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, dur, isolant électrique.



Graphite



Diamant

I.2 - Solide amorphe

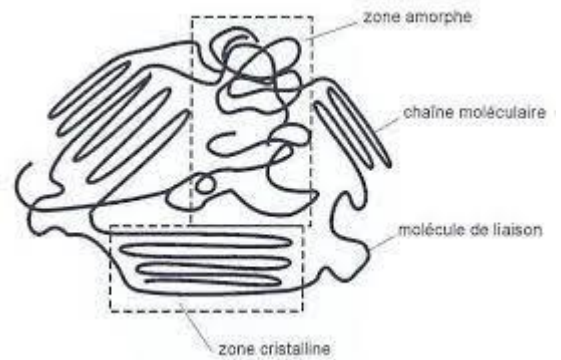
Un **solide amorphe** (ou **vitreux**) est un « état liquide figé ». Ils sont souvent obtenus par refroidissement brutal d'un liquide. Dans un solide amorphe, comme dans un liquide, il existe un ordre structural local (sur une distance typique de 10 nm), mais pas d'ordre à grande distance.

I.3 - Solide semi-cristallin

Les **polymères** sont de longues chaînes d'atomes (jusqu'à des milliards d'atomes).

À haute température, les chaînes de polymère sont très mobiles les unes par rapport aux autres : le polymère est fondu. À basse température, les chaînes s'immobilisent, créant *localement* des empilements réguliers.

On obtient un **état semi-cristallin**, qui possède des propriétés intermédiaires entre le solide cristallin et le solide amorphe.



II - Modèle du cristal parfait

II.1 - Description du modèle

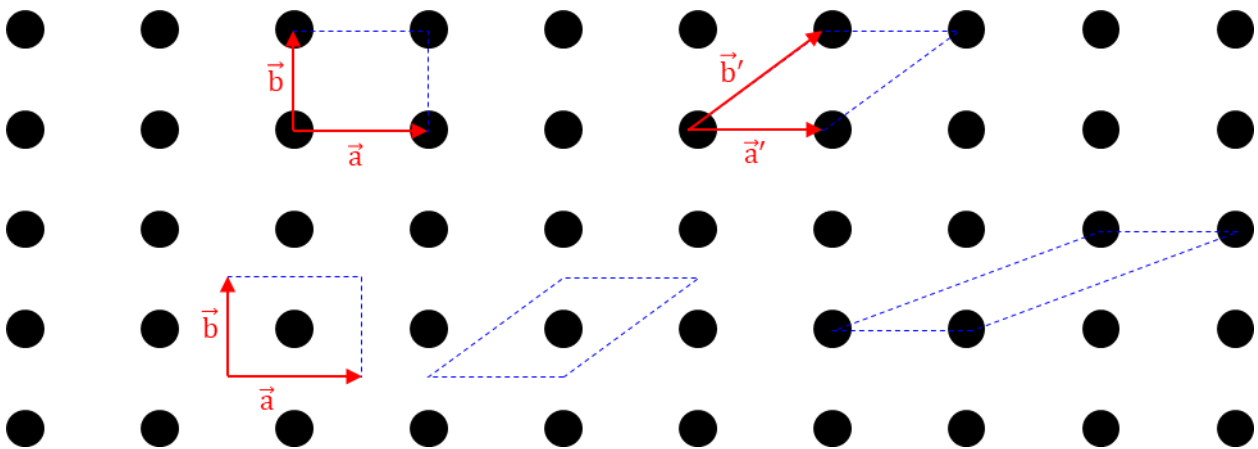
Le modèle du **cristal parfait** prévoit l'organisation des atomes dans la matière de façon totalement régulière dans toutes les directions de l'espace (à l'infini). Dans ce modèle, la matière possède un ordre absolu, sans défauts.

Définition :

Une **maille** est une unité de pavage élémentaire de l'espace. Par translation de la maille (selon les vecteurs de base de la maille), on reconstruit ainsi tout le cristal.

Remarque :

Plusieurs mailles peuvent générer la même structure 3D. Il n'existe donc pas une unique maille pour décrire un solide donné. En revanche, certaines mailles sont plus « naturelles » car elles reflètent mieux les symétries du cristal.



Propriété :

Un cristal parfait 3D peut être décrit par un empilement tridimensionnel de mailles parallélépipédiques.

II.2 - Propriétés structurales

Définitions :

La **coordinnence**, notée entre crochet $[\cdot]$, d'une entité au sein d'un cristal est le **nombre de plus proches voisins** que possède cette entité.

La **population** (notée Z) d'une maille est le **nombre d'entités** que contient la maille. Si une entité est partagée entre n mailles, elle ne compte que pour $1/n$. En particulier (en 3D) :

- une entité à l'intérieure de la maille compte pour 1 ;
- une entité située sur une face de la maille compte pour 1/2 ;
- une entité située sur une arête de la maille compte pour 1/4 ;
- une entité située sur un sommet de la maille compte pour 1/8.

III - Structures compactes

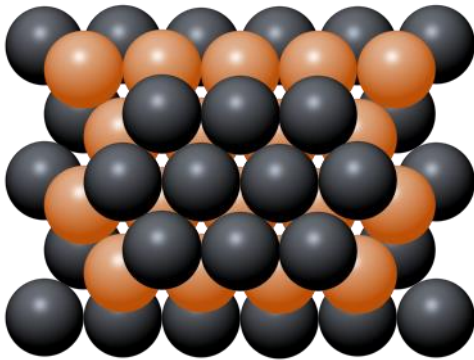
III.1 - Empilements compacts de sphères dures

Modèle :

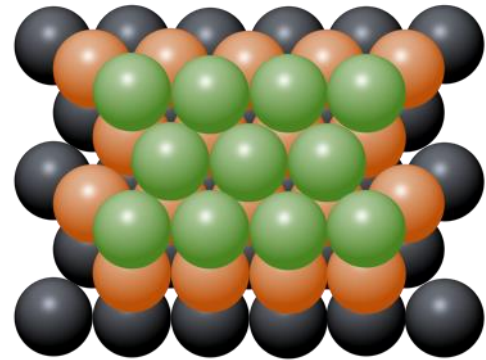
Les entités (atome, molécule, ion) sont assimilées des **sphères indéformables** et **impénétrables**, que l'on nomme **sphères dures**.

Objectif : empiler des sphères dures de la manière la plus compacte possible.

- (1) Former un plan compact (noté A) en positionnant les sphères en quinconce. On obtient un plan A.
- (2) Placer un deuxième plan compact (noté B) par-dessus A, dans les creux des sphères.
- (3) Placer un deuxième plan compact par-dessus B.
 - Soit il est placé rigoureusement au-dessus de A. On obtient un nouveau plan A.
 - Soit il est placé en décalé par rapport à A et B. On obtient un plan C.



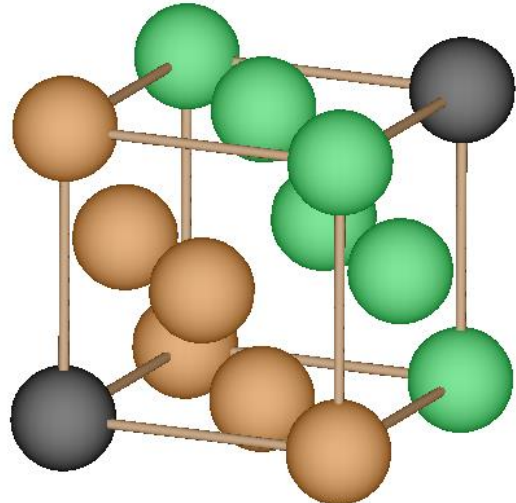
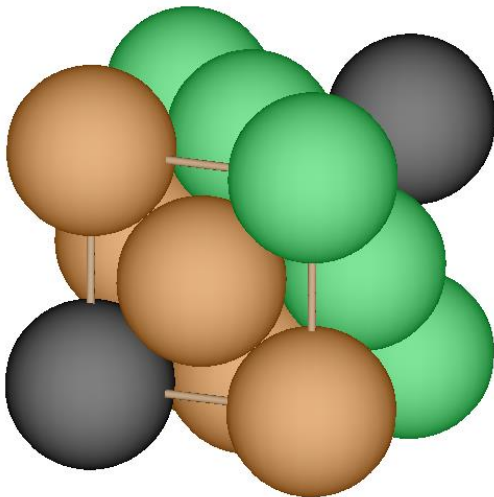
Structure hexagonale compacte
(ABABAB...)



Structure cubique face centrée
(ABCABC...)

III.2 - Maille cubique faces centrées (CFC)

Lorsqu'on tourne le point de vue de 45°, on obtient la maille suivante :



Définition :

La maille **cubique faces centrées (CFC)** est un cube de côté a , nommé **paramètre de maille**. Les nœuds du réseau CFC sont : les sommets du cube + le centre de chaque face.

IV.2 - Cristaux moléculaires

Définition :

Les **cristaux moléculaires** sont constitués de molécules liées entre elles par des interactions de Van der Waals ou des liaisons hydrogènes. On appelle **rayon de Van der Waals** la moitié de la distance entre deux molécules.

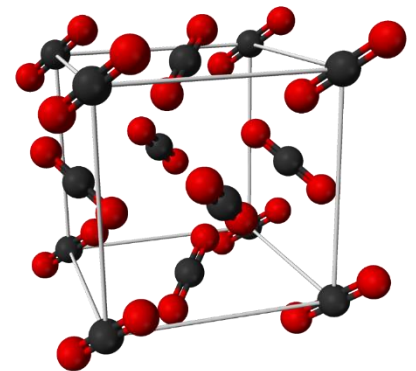
Propriétés :

- $\mathcal{E}_{\text{vdW/H}} \sim 1 \text{ à } 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Températures de fusion très faibles.
- Solides très cassants.
- Électrons confinés dans les molécules \Rightarrow cristal isolant (non conducteur).
- Liaisons directionnelles \Rightarrow possible anisotropie des propriétés physiques.

Exemple : la neige carbonique

Les molécules de CO_2 sont sur les **nœuds d'une maille CFC** de paramètre de maille a .

Exercice : calculer le rayon de Van der Waals du dioxyde de carbone r_{CO_2} en fonction de a , la coordinence de CO_2 , la population et la compacité de la maille.



IV.3 - Cristaux ioniques

Définition :

Les **cristaux ioniques** sont constitués d'ions liés entre eux par des liaisons ioniques (attraction électrostatique des ions de charge opposée + répulsion des nuages électroniques). Le rayon d'un ion est appelé **rayon ionique**.

Deux ions de même charge ne sont jamais en contact. Deux ions de charge opposée sont souvent en contact.

c) Limites du modèle des sphères dures

Parfois, dans un exercice, on peut trouver que le rayon d'un élément présent dans un site interstitiel est supérieur au rayon du site. Il faut alors remettre en question le modèle de sphère dure \Rightarrow les nuages électroniques peuvent se déformer pour rentrer dans un site d'apparence trop petit.

IV.5 - Bilan

Cristal	Covalent	Ionique	Métallique	Moléculaire
$\epsilon_{\text{liaison}} \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	300	500	300	1 à 50
	----- Liaisons fortes -----			---- Liaisons faibles ----
$T_{\text{fus}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	Diamant : 3500	NaCl : 800	500 à 1700	CO ₂ : -78,5 H ₂ O : 0 I ₂ : 113
Electrons	Liés aux liaisons	Liés aux anions	Libres	Liés aux molécules
Conductivité thermique / électrique	Faible	Faible	Elevée	Faible
Rigidité	Très dur	Cassant	Ductile	Cassant
Isotropie des propriétés physiques	Possible	Non	Non	Possible