

CTM – Chapitre I

Structure et propriétés physiques des solides

Dans la continuité des chapitres du thème « constitution et transformation de la matière », l'objectif de ce chapitre est de présenter un modèle microscopique d'organisation de certains solides et d'en analyser les forces et les faiblesses pour interpréter des observations expérimentales.

I - Généralités sur les cristaux

I.1 - Différents types de solides

Au niveau macroscopique, la matière à l'état solide a une forme propre et ne s'écoule pas. Au niveau microscopique, les entités chimiques constituant un solide sont très proches les unes des autres. Les interactions entre elles sont tellement intenses qu'elles ne peuvent (presque) pas se déplacer les unes par rapport aux autres. Les différents solides peuvent être classés en fonction du degré d'organisation des entités microscopiques.

- Les solides cristallins correspondent à un état parfaitement ordonné et sont constitués d'un arrangement périodique des entités dans l'espace sur de très larges domaines (plusieurs dizaines de nanomètres, c'est-à-dire plusieurs centaines voire milliers d'atomes). Leur température de fusion est nette, et leurs propriétés sont souvent anisotropes (p.ex. ils se fracturent plus fréquemment dans certaines directions que d'autres). *Exemples* : diamant, métaux, sel de cuisine.
- Les solides amorphes, dans lesquels l'arrangement des entités est totalement désordonné, n'ont pas de fusion nette, mais ramollissent progressivement avec une diminution de viscosité. Leurs propriétés sont complètement isotropes, comme pour les liquides. *Exemples* : verre, plastiques mous, lave.
- Les solides semi-cristallins contiennent à la fois des zones cristallines et des zones amorphes. *Exemples* : beaucoup de plastiques rigides ou certaines roches volcaniques.

Une même espèce chimique peut parfois cristalliser sous différentes formes cristallines, appelées **variétés allotropiques**, en fonction de la température et de la pression. Le phénomène porte le nom d'**allotropie**.

I.2 - Modèle du cristal parfait

Un cristal parfait est un solide dont l'organisation microscopique est un assemblage parfaitement régulier et sans défauts de particules fixes (atomes, ions, molécules) et de dimension finie.

On fait l'hypothèse que les particules peuvent être modélisées par des sphères dures qui ne peuvent se superposer. L'organisation spatiale des entités chimiques peut ensuite être décrite par leur **mode d'empilement**, c'est-à-dire la façon dont elles se placent les unes sur les autres. Dans toute cette partie, on suppose toujours implicitement que deux sphères plus proches voisines sont **tangentes**.

I.3 - Classement des différents cristaux

Ce classement est fonction de la nature de la liaison chimique qui assure la cohésion de l'édifice.

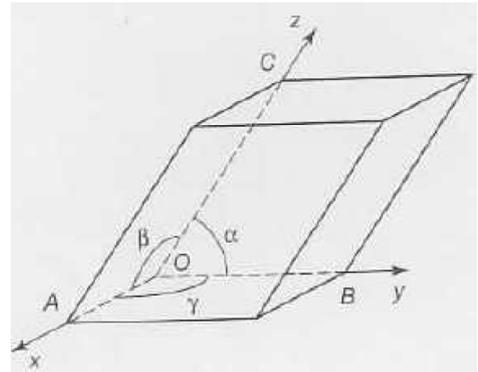
Cristal	métallique	ionique	covalent	moléculaire
Espèces concernées	atomes métalliques	ions	atomes non métalliques	molécules
Type de liaison	métallique	ionique	covalente	force de VdW et liaisons H
Énergie de liaison (kJ · mol ⁻¹)	300 à 600	400 à 800	400 à 800	VdW : 1 à 10 H : 20 à 30

II - Outils de description de la structure cristalline

II.1 - Définitions

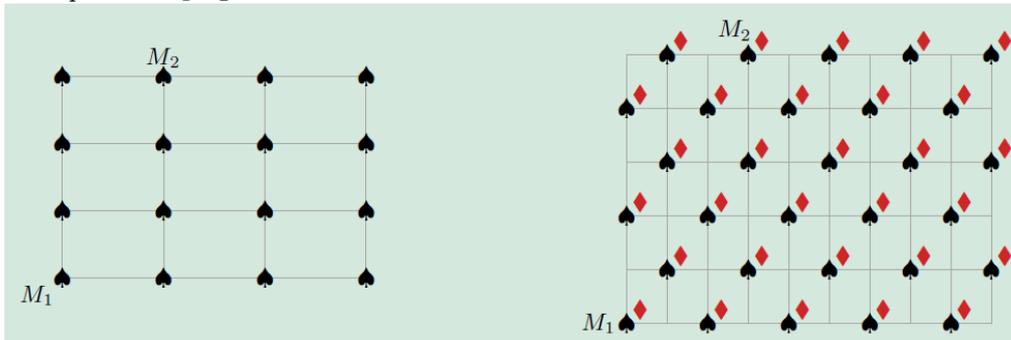
Pour pouvoir décrire efficacement cette organisation spatiale à grande échelle des structures cristallines, on définit les notions utiles suivantes :

- **la maille** : l'arrangement triplement périodique suggère de ramener la description du cristal à un système d'axe x, y, z .
Le cristal peut être décrit par translation suivant les trois axes de la plus petite partie, appelée **maille élémentaire**, à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal. La maille est définie par $OA = a, OB = b, Oc = c$, et α, β, γ .
- **Les paramètres de maille** : ce sont les longueurs (a, b, c) des arêtes et les angles (α, β, γ) entre les vecteurs de base.
- **Les noeuds** : à partir de la maille d'origine O , on peut définir l'ensemble des points N tels que $\vec{ON} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$ avec (h, k, l) sont des entiers relatifs (appelés indices de Miller). Les points N sont appelés des **noeuds**.
- **Le réseau cristallin** : L'ensemble des noeuds constitue le réseau cristallin.
- **Un motif** : A chaque noeud de ce réseau se trouve un motif, qui est le contenu de la maille. Ce peut être un atome, un ion ou un groupe d'atomes qui permet de retrouver le cristal par pavage de l'espace. **Ce motif correspond à la formule chimique du composé.** Exemples : Fe (fer solide), H_2O (glace d'eau), NaCl (sel de table).
- **Structure cristalline** : réseau+motif.



Exercice : Réseaux bidimensionnels

Pour chacun des deux réseaux ci-dessous, entourer un motif, colorier une maille, représenter deux vecteurs de base \vec{a} et \vec{b} et exprimer $\vec{M_1M_2}$ en fonction de ces vecteurs de base.



II.2 - Empilements compacts

Un assemblage est dit **compact** s'il est réalisé en empilant des sphères identiques en contact de sorte à occuper un minimum d'espace. Il n'existe que deux façons de réaliser un assemblage compact : la *maille hexagonale compacte* et la *maille c.f.c compacte* (ou cubique compacte).

Empilement cubique (non compact)

Dans un plan, les centres des sphères dures sont réparties selon un pavage carré, figure 1.1. Les différents plans sont exactement superposés les uns aux autres. On parle parfois d'empilement AAA ... mais on le rencontre rarement en pratique.

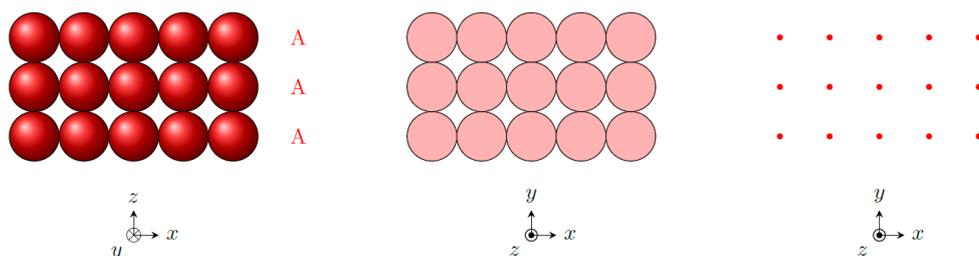


FIGURE 1.1 – **Empilement cubique.** Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. La figure centrale représente l'extension des sphères dures alors que la figure de droite n'indique que leur centre.

Empilements compacts

Un assemblage est dit **compact** s'il est réalisé en empilant des sphères identiques en contact de sorte à occuper un minimum d'espace. Décrire ces empilements nécessite non plus un seul mais trois types de plans d'atomes, appelés A, B et C.

Premier plan : chaque sphère s'entoure de six autres sphères, aux sommets d'un hexagone régulier, voir figure 1.2. On parle d'un plan A.

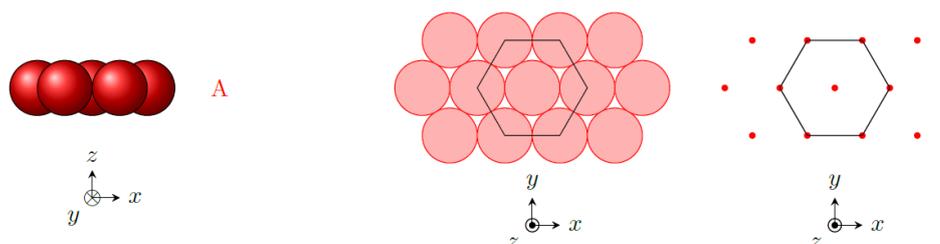


FIGURE 1.2 – **Plan A d'un empilement compact.** Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. La figure centrale représente l'extension des sphères dures alors que la figure de droite n'indique que leur centre. L'hexagone représenté sur les figures centrale et de droite correspond à celui représenté sur la figure de gauche.

Deuxième plan : dans le plan immédiatement supérieur au plan A, on comprend intuitivement que pour obtenir la compacité maximale, chaque sphère va se placer dans un des creux des sphères du plan A. Cependant, seul un creux sur deux peut être occupé, voir figure 1.3. Comme les sphères sont placées différemment, ce plan n'est pas équivalent au précédent : on parle de plan B.

Troisième plan : les sphères du plan immédiatement supérieur au plan B se placent à nouveau dans les creux des sphères du plan B, mais il y a cette fois deux choix non-équivalents :

- soit les sphères se placent dans les cavités de B à la verticale des sphères de A, figure 1.4, ce qui forme un nouveau plan A et un empilement de type ABA ;

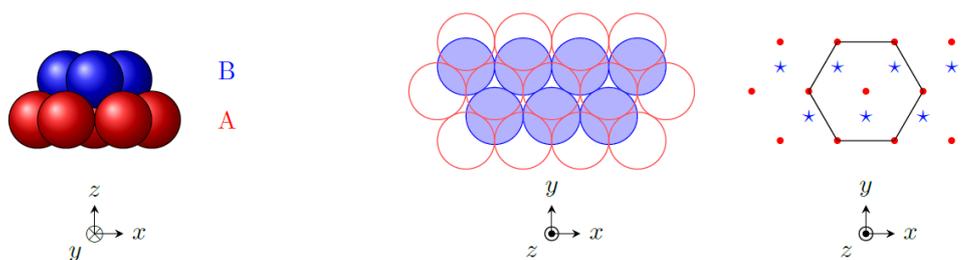


FIGURE 1.3 – **Plans A et B d'un empilement compact.** Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. Les sphères du dernier plan construit sont colorées, celles du plan immédiatement inférieur sont représentées en traits pleins. La figure centrale représente l'extension des sphères dures alors que la figure de droite n'indique que leur centre. L'hexagone représenté sur la figure de droite correspond à celui représenté sur la figure de gauche.

- soit les sphères se placent dans les cavités de B à la verticale des creux de A, figure 1.5, ce qui forme un plan non équivalent aux précédents appelé plan C, d'où un empilement appelé ABC.

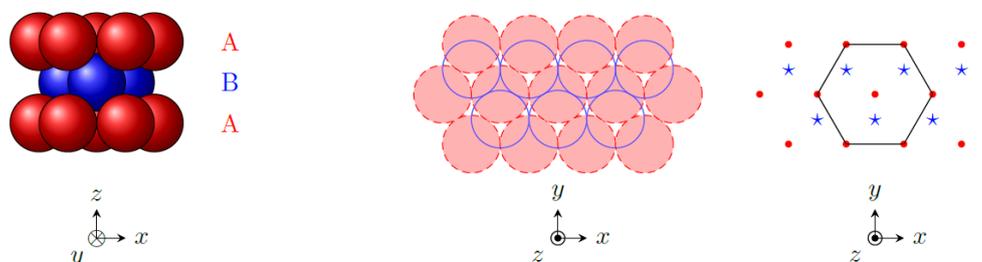


FIGURE 1.4 – **Empilement compact ABA.** Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. Les sphères du dernier plan construit sont colorées, celles du plan immédiatement inférieur sont représentées en traits pleins, celles du plan encore inférieur en traits pointillés. La figure centrale représente l'extension des sphères dures alors que la figure de droite n'indique que leur centre. L'hexagone représenté sur la figure de droite correspond à celui représenté sur la figure de gauche.

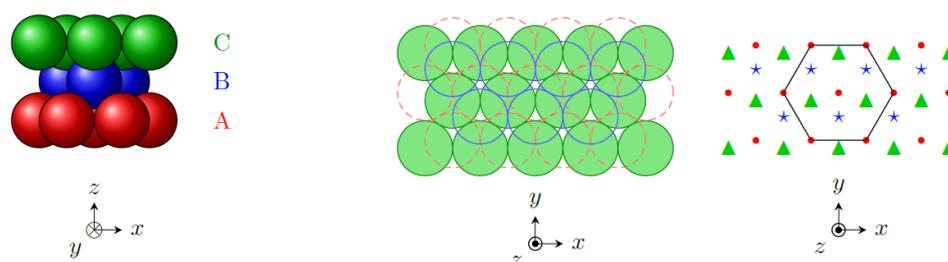


FIGURE 1.5 – **Empilement compact ABC.** Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. Les sphères du dernier plan construit sont colorées, celles du plan immédiatement inférieur sont représentées en traits pleins, celles du plan encore inférieur en traits pointillés. La figure centrale représente l'extension des sphères dures alors que la figure de droite n'indique que leur centre. L'hexagone représenté sur la figure de droite correspond à celui représenté sur la figure de gauche.

Les empilements compacts sont en toute généralité formés par empilement successif de plans A, B ou C. Deux cas particuliers se retrouvent fréquemment, l'empilement ABAB qui donne la **maille hexagonale compacte** et l'empilement ABCABC qui donne la **maille cubique face centrée** que l'on retrouvera dans la suite du cours, mais certains cristaux plus rares forment aussi des empilement ABAC ou ABABC etc.

II.3 - Description de la maille

Quelque soit la structure cristalline étudiée, on peut toujours définir quatre caractéristiques importantes : la population, la coordinence, la compacité et la masse volumique.

Population

Définition : La population (ou multiplicité) de la maille, notée Z , correspond au nombre de motifs totalement inclus dans la maille. Toute la difficulté vient des atomes ou motifs qui appartiennent à plusieurs mailles à la fois. Si on se restreint la maille étudiée, seule une partie de l'atome s'y trouve.

Pour une maille cubique (voir figure 1.6)

- si le motif est sur un sommet, il compte pour $1/8$;
- si le motif est sur une arête, il compte pour $1/4$;
- si le motif est sur une face, il compte pour $1/2$;
- si le motif est dans le cube, il compte pour 1.

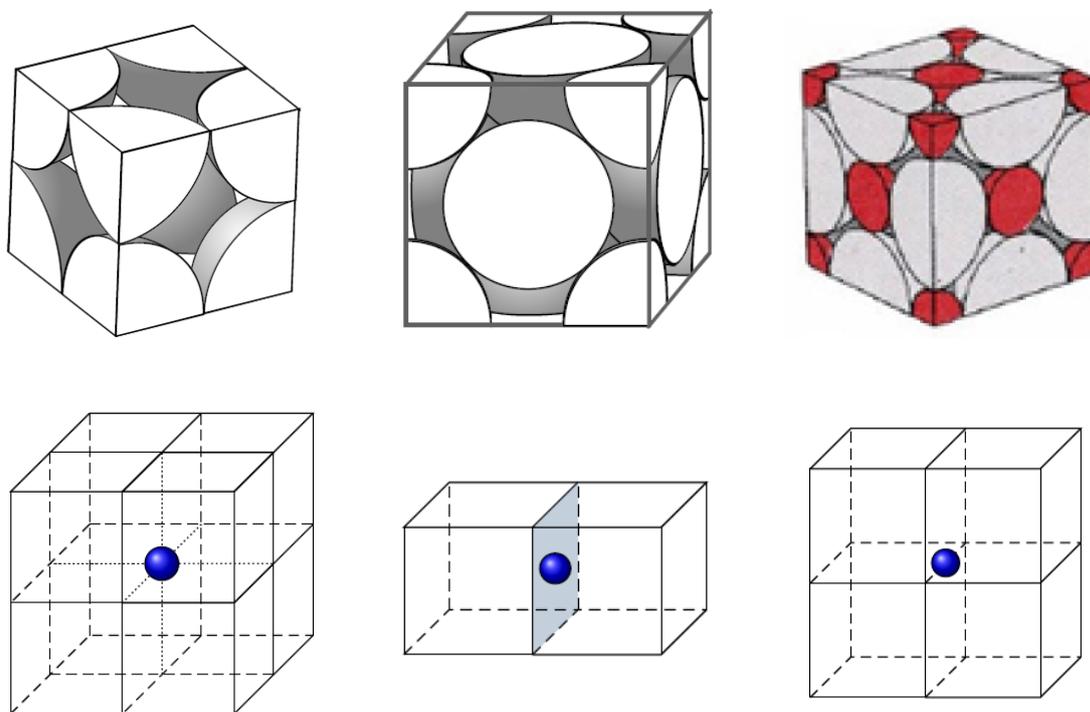


FIGURE 1.6 – **Population dans une maille cubique.** Gauche : atome au sommet du cube, partagé entre 8 mailles ; centre : atome au centre d'une face du cube, partagé entre 2 mailles ; droite : atome au milieu d'une arête du cube, partagé entre 4 mailles. Haut : point de vue de la maille ; bas : point de vue de l'atome.

Coordinence

Définition : La coordinence (ou indice de coordination) d'un motif est le nombre de plus proches voisins qu'il possède au sein du cristal.

Si tous les motifs ont la même coordinence, on l'appelle alors *coordinence du réseau*.

Compacité

Définition : la compacité est le taux de remplissage de la maille, c'est-à-dire la proportion du volume réellement occupé par de la matière.

$$C = \frac{V_{\text{matière}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\text{population} \times \text{volume d'un motif}}{\text{volume d'une maille}}$$

Compte tenu de la définition, la compacité est nécessairement comprise entre 0 et 1, et peut aussi s'exprimer comme un pourcentage. La compacité étant toujours inférieure à 1, cela implique qu'il y a des espaces vides dans les cristaux.

Dans le cas du modèle du cristal de sphères dures, le volume d'un motif implique le rayon cristallin R alors que celui de la maille implique le paramètre de maille a . Pour une maille cubique

$$C = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

Pour relier R et a , on utilise le fait que deux atomes plus proches voisins sont en contact sans déformation : **les sphères dures sont tangentes**.

Masse volumique

La masse volumique du cristal s'obtient à partir des caractéristiques d'une maille par

$$\rho = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}}$$

La masse d'une maille s'obtient à partir de sa population :

$$m_{\text{maille}} = Z \times m_{\text{motif}} = Z \times \frac{M}{\mathcal{N}_A}$$

où M est la masse molaire du motif.

En pratique (ou dans un sujet !), des mesures de masse volumique peuvent permettre de remonter aux paramètres de maille ou aux rayons cristallins connaissant la structure cristalline.

Exercice : Structure cubique simple

Dans la maille cubique simple, les motifs sont situés aux huit sommets du cube.

Faire un schéma et représenter une maille de cette structure.

Exprimer la population, la coordinence et la compacité de la structure cubique simple.

II.4 - Le cristal réel

Le modèle du cristal parfait est un modèle. En particulier, trois hypothèses très restrictives trouvent leurs limites dans les cristaux réels :

La position des particules constituant le cristal : dans un cristal réel, les particules constituant la matière sont en perpétuelle agitation désordonnée. Cette agitation se réduit à des oscillations des particules autour d'une position fixe. C'est cette position moyenne qui est représentée dans le modèle du cristal parfait.

La taille du cristal : bien que contenant un très grand nombre d'entités chimiques, un cristal réel n'en contient qu'un nombre fini. L'existence de bords influe sur les propriétés du cristal.

L'assemblage régulier sans défauts : dans un cristal réel, des défauts viennent perturber la régularité de l'édifice cristallin : absence d'une entité (défaut de Schottky) / déplacement d'une entité (défaut de Frenkel) / défauts linéaires, absence d'entités sur une longue distance (dislocation).

Ces modifications de l'arrangement spatial modifient les propriétés du cristal et sont parfois recherchées (lacunes pour les centres colorés et impuretés pour le dopage des semi-conducteurs).

III - La structure cubique à faces centrées (CFC)

La structure CFC est très classique pour les cristaux dont le motif n'est constitué que d'un seul atome : fer γ (la lettre grecque désigne la variété allotropique), or, argent, aluminium, cuivre, etc.

III.1 - Construction de la maille CFC

La structure CFC s'obtient par empilement compact ABCABC de sphères dures (voir figure 1.7).

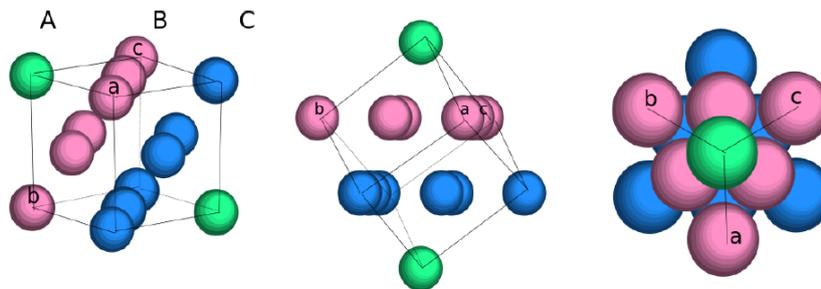


FIGURE 1.7 – De l'empilement ABCABC à la maille CFC. Les lettres a , b , c désignent trois atomes pour les repérer dans les différentes figures.

La maille CFC est un cube avec des atomes placés aux huit sommets du cube et au centre de chaque face, voir figure 1.8 . Son seul paramètre de maille est le côté a du cube.

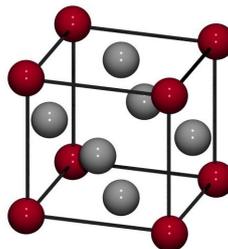
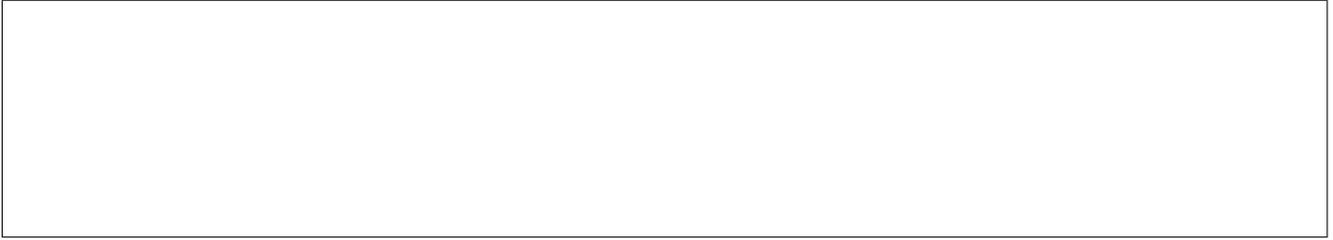


FIGURE 1.8 – La maille CFC. Les atomes se situant sur les sommets sont représentés en rouge, ceux au centres des faces en gris.

III.2 - Description de la maille

Population

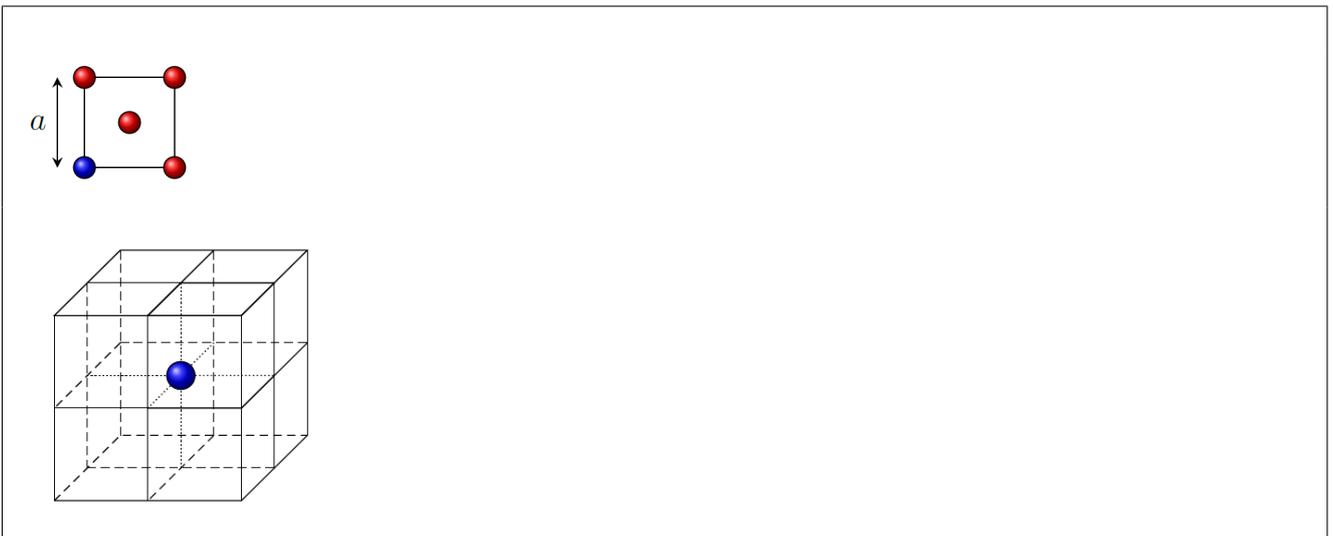


Coordinance

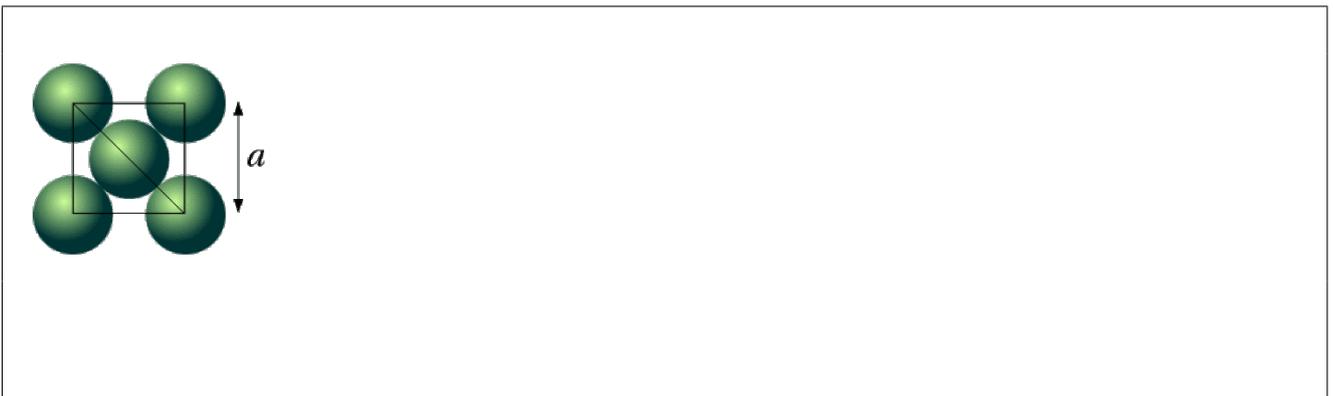
à partir de l'empilement :



à partir de la maille : il faut identifier, puis dénombrer les plus proches voisins d'un atome donné de la maille



Compacité



Exercice : Propriétés du fer gamma

Le fer γ est une variété allotropique du fer, cristallisant dans une structure CFC. Sa densité vaut 8,21. Déterminer le paramètre de maille et le rayon métallique du fer dans la structure.

Donnée : masse molaire $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g mol}^{-1}$.

III.3 - Sites interstitiels

La compacité maximale d'un cristal étant de 74 %; il reste des espaces vides pouvant éventuellement accueillir de la matière : ce sont les **sites interstitiels** ou **sites cristallographiques**.

Les sites interstitiels d'une structure peuvent bien sûr être partagés entre plusieurs mailles, ce qui est une difficulté lorsqu'il s'agit de les repérer.

Les sites peuvent être occupés par des impuretés, ou au contraire par d'autres atomes placés à dessein pour former des **alliages**. Par ailleurs, certains réseaux complexes sont souvent décrits comme un réseau simple dont certains sites sont occupés.

Le mode d'empilement d'une structure compacte fait apparaître deux types de sites, voir figure 1.9 :

- des sites tétraédriques, notés sites T, cavités situées au centre d'un tétraèdre régulier défini par quatre atomes en contact ;
- des sites octaédriques, notés sites O, cavités situées au centre d'un octaèdre régulier défini par six atomes en contact.

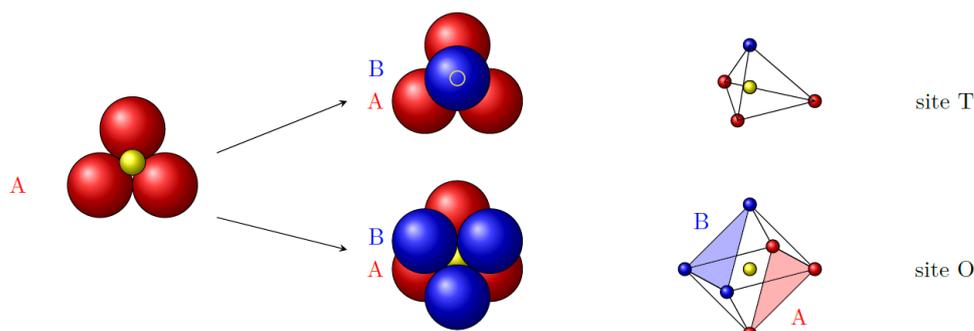


FIGURE 1.9 – Sites interstitiels d'un empilement compact.

Habitabilité

Définition : l'habitabilité d'un site interstitiel est le rayon maximal d'un atome pouvant s'y insérer sans déformer la maille.

Sites octaédriques de la structure CFC

Les sites octaédriques du réseau cubique face centrée sont situés au centre et aux milieux des arêtes de la maille, voir figure 1.10.

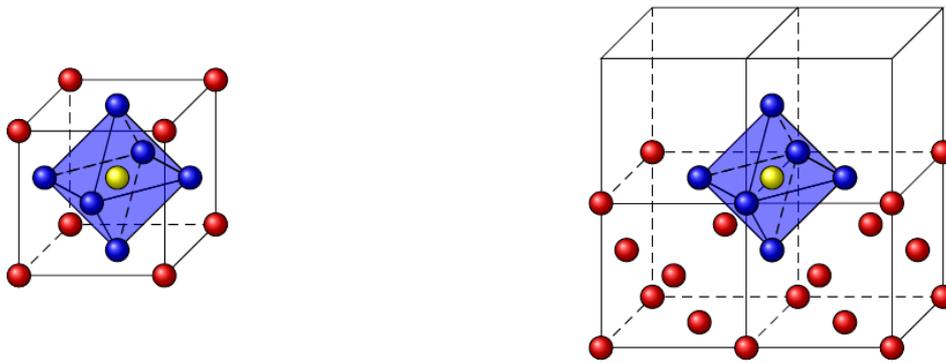


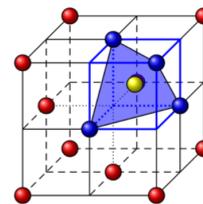
FIGURE 1.10 – Sites interstitiels octaédriques de la structure CFC.

Dénombrement et habitabilité :

En ordre de grandeur, les atomes pouvant s'insérer dans les sites O sont deux fois plus petits que les atomes de la structure.

Sites tétraédriques de la structure CFC

Pour les faire apparaître, on décompose la structure en huit petits cubes d'arête $a/2$, parfois appelés « cubes huitièmes » ou « cubes octants ». Le centre de chaque petit cube est équidistant des quatre atomes situés à son sommet : c'est un site T.



Dénombrement et habitabilité :

En ordre de grandeur, les atomes pouvant s'insérer dans les sites O sont quatre à cinq fois plus petits que les atomes de la structure.

IV - Différents types de cristaux

Les solides cristallins présentent des propriétés macroscopiques très diversifiées. On peut cependant faire un lien entre les propriétés microscopiques des différents types de cristaux, en particulier les interactions intermoléculaires assurant leur cohésion et les propriétés macroscopiques telles que la température de fusion, la **dureté** (sa résistance à la pénétration), la **malléabilité** (sa capacité à se déformer sans rompre) ou la **ductilité** (son aptitude au laminage ou au filage).

IV.1 - Cristaux métalliques

Ce type de cristal est rencontré lors de la cristallisation des éléments métalliques, voir figure 1.11.

Liens structure–propriétés

Motifs : les cristaux métalliques ont pour motifs des atomes.

Description du cristal : un modèle simple consiste à considérer le métal comme un réseau de cations à l'intérieur duquel certains électrons de valence dits électrons libres sont libres de circuler. Les électrons sont délocalisés.

FIGURE 1.11 – **Éléments métalliques du tableau de Mendeleïev** (en gris). Les métaux usuellement rencontrés sont indiqués par leur symbole.

Cohésion du cristal : l'interaction entre ce gaz d'électrons et les cations assurent principalement la cohésion du métal : c'est la **liaison métallique**. C'est une *liaison forte* (100 à 1000 kJ · mol⁻¹). La liaison métallique est *non directionnelle*.

Propriétés :

Propriétés	microscopiques	macroscopiques
mécaniques	Dureté variable Malléabilité et ductilité élevées	
électriques	Excellente conduction électrique	
thermiques	Température de fusion souvent élevée	

Les alliages

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

L'intérêt des alliages est qu'ils permettent de jouer presque à volonté sur les propriétés du matériau, en particulier ses propriétés mécaniques ou de résistance à la corrosion. Parmi les alliages classiques, on peut citer le bronze (alliage de cuivre et d'étain), le laiton (alliage de cuivre et de zinc) ou encore l'acier (alliage de fer et de carbone (environ 2 %)).

On distingue en pratique deux types d'alliages :

- Alliages de substitution : un atome se substitue à un autre en certains noeuds du réseau.
 - Contrainte sur l'élément de substitution : rayon métallique proche de celui des atomes du réseau hôte.
 - Contrainte sur la teneur en hétéroélément : aucune, on peut atteindre des teneurs en hétéroélément très élevées.

- Alliages d'insertion : des atomes s'insèrent dans les sites interstitiels du réseau métallique.
 - Contrainte sur l'hétéroélément : il doit être de petite taille (H, C, N, O) pour ne pas trop modifier la structure cristalline lors de l'insertion.
 - Contrainte sur la teneur en hétéroélément : généralement faible.

IV.2 - Cristaux ioniques

Il s'agit par exemple du sel de table NaCl, ou de la soude solide NaOH.

Liens structure–propriétés

Motifs : les cristaux ioniques sont constitués d'éléments aux électronégativités très différentes. Ils ont pour motifs des **ions**. Le solide ionique est électriquement **neutre**, il y a autant de charges positives que négatives.

Modèle du cristal ionique parfait :

- Les ions sont assimilés à des sphères dures ;
- Le rayon de l'anion r^- est en général supérieur au rayon du cation r^+ .
On note $x = \frac{r^+}{r^-}$ le **paramètre cristallin**. Le plus souvent ce paramètre est inférieur à 1.
- Les ions de même signe se repoussent et les ions de signe opposés s'attirent.

Description du cristal : dans un cristal ionique, les anions imposent le système d'empilement alors que les cations occupent les sites interstitiels.

- Il y a **non tangence entre les anions** pour éviter de trop fortes répulsions, on parle de *contact limite* (ou limite de remplissage).
- Il y a **tangence entre anions et cations** pour maximiser les interactions attractives, on parle de *contact mixte*.

Cohésion du cristal : La cohésion d'un cristal ionique est assurée par des **liaisons ioniques**. Les ions de signes contraires s'attirent par des forces coulombiennes mais se repoussent quand les nuages électroniques se touchent. La liaison ionique est *non directionnelle* et la charge est localisée sur les ions. La liaison est *forte* (100 à 600 kJ · mol⁻¹).

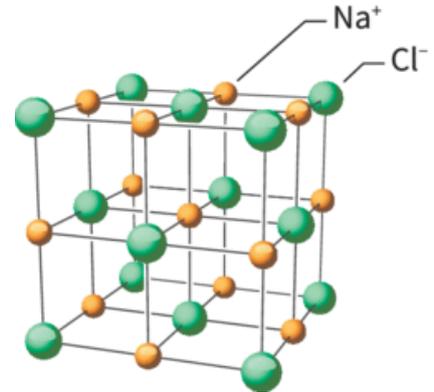
Propriétés :

Propriétés	microscopiques	macroscopiques
mécaniques	Cassants	
électriques	Isolants	
thermiques	Température de fusion souvent élevée	

Exemple : la structure de type NaCl (6,6)

Un cristal de chlorure de sodium est formé d'un réseau CFC d'anions Cl^- (en vert sur la figure) où les cations Na^+ (en jaune) occupent tous les sites octaédriques. On peut également le décrire comme un réseau CFC de cations où les anions occupent tous les sites octaédriques.

Données : $a = 552 \text{ pm}$, $R_{\text{Na}^+} = 95 \text{ pm}$ et $R_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$.

**Exercice :**

1. Dénombrer les anions et cations dans la maille. Conclure sur la stœchiométrie du cristal.
2. Déterminer la coordinence anions-cations.
3. Montrer que la structure est stable : il y a contact entre ions de charges opposées mais pas entre ions de même charge. Conclure sur la validité du modèle de cristal ionique.

IV.4 - Cristaux moléculaires

Il s'agit par exemple du sucre ($C_6H_{12}O_6$), de la glace, du diiode solide.

Liens structure–propriétés

Motifs : les cristaux moléculaires ont pour motifs des **molécules**.

Description du cristal : un cristal moléculaire est constitué de molécules en interaction les unes avec les autres

Cohésion du cristal : La cohésion du cristal moléculaire est assurée par des liaisons faibles de **Van der Waals** (1 à $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et éventuellement des liaisons **hydrogène** (10 à $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ces liaisons de Van der Waals sont *non directionnelles* alors que les liaisons hydrogène sont *directionnelles*.

Propriétés :

Propriétés	microscopiques	macroscopiques
mécaniques	Fragiles	
électriques	Isolants	
thermiques	Température de fusion faible	