

Solides cristallins

Modèle du cristal parfait

• L'état solide correspond à un empilement d'entités chimiques (ions, atomes, molécules...) dont les positions spatiales sont parfaitement définies aux vibrations internes et externes près.

↳ **solides amorphes** : l'assemblage des entités ne présente pas d'ordre à grande distance

↳ **solides cristallins** : l'assemblage est ordonné.

Les caractéristiques de ces 2 types de solides est globalement les mêmes, à part notamment l'absence de T° de fusion nette.

Le modèle de solide cristallin parfait correspond au cas hypothétique où l'ordre de l'empilement serait parfaitement généralisé dans les 3 dimensions de l'espace.

• Il existe 4 grandes familles de structures solides classées en fct de la nature de la liaison chimique assurant la cohésion

- Le **solide métallique** (Fe, Cu, Al...) est constitué d'une structure de **cations métalliques** (fixés aux nœuds métalliques près) baignant dans un gaz d' e^{-} délocalisés. Ils sont de bons conducteurs électriques et thermiques, denses, durs, tenace, malléable et ductile.

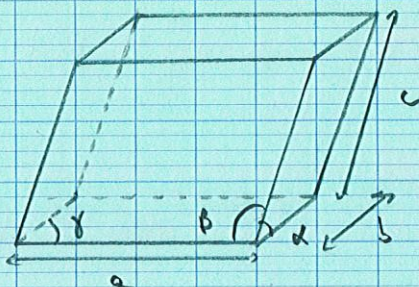
- Le **solide ionique** (NaCl, KBr, Al_2O_3 ...) est constitué d'ions liés par **interactions coulombiennes**. Ils sont durs et friables, isolants à basse T° et conducteurs à haute T° , point de fusion élevé.

- Le **solide covalent** est constitué d'atomes liés entre eux par des **liaisons covalentes**. Les variétés allotropiques du carbone, graphite et diamant, sont des solides covalents. Ils sont durs, isolants (carbone diamant) ou semi-conducteurs (silicium).

- Le **solide moléculaire** est constitué de molécules interagissant par des **liaisons faibles** (liaisons de Van der Waals et liaisons hydrogène). Le diiode, le dioxyde de carbone (carboglace) sont des solides moléculaires associés par des interactions de Van der Waals. La glace est un solide moléculaire associé par liaisons hydrogène.

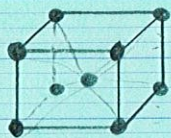
Ils sont isobants et pt de fus' éleve'

Une maille est un parallépipède définie par 3 paramètres linéaires a, b et c , et 3 angles α, β et $\gamma \rightarrow$ cad par 3 vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$
 Les différents translate de cette maille permettent le remplissage complet de l'espace et ainsi obtenir le cristal.



de façon générale, le volume de la maille est

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = abc \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma$$



Structure cubique centrée (CC) de paramètre a : 8 atomes aux sommets du cube et un atome au centre

$\rightarrow N = 8 \times 1/8 + 1 = 2$ atomes par maille \rightarrow populat° de la maille

La coordination correspond au nombre de plus proches voisins. Le contact a lieu selon la diagonale du cube $a\sqrt{3} = 4r$ et chaque atome est entouré de 8 voisins d'où la coordination de 8.

La compacité correspond au taux d'occupation de la maille, il s'agit donc du rapport entre le volume des entités de la maille ou le volume de la maille.

$$C_{CC} = \frac{2 \times \frac{4\pi r^3}{3}}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

La masse volumique est égale au rapport de la masse des atomes de la maille sur le volume de la maille

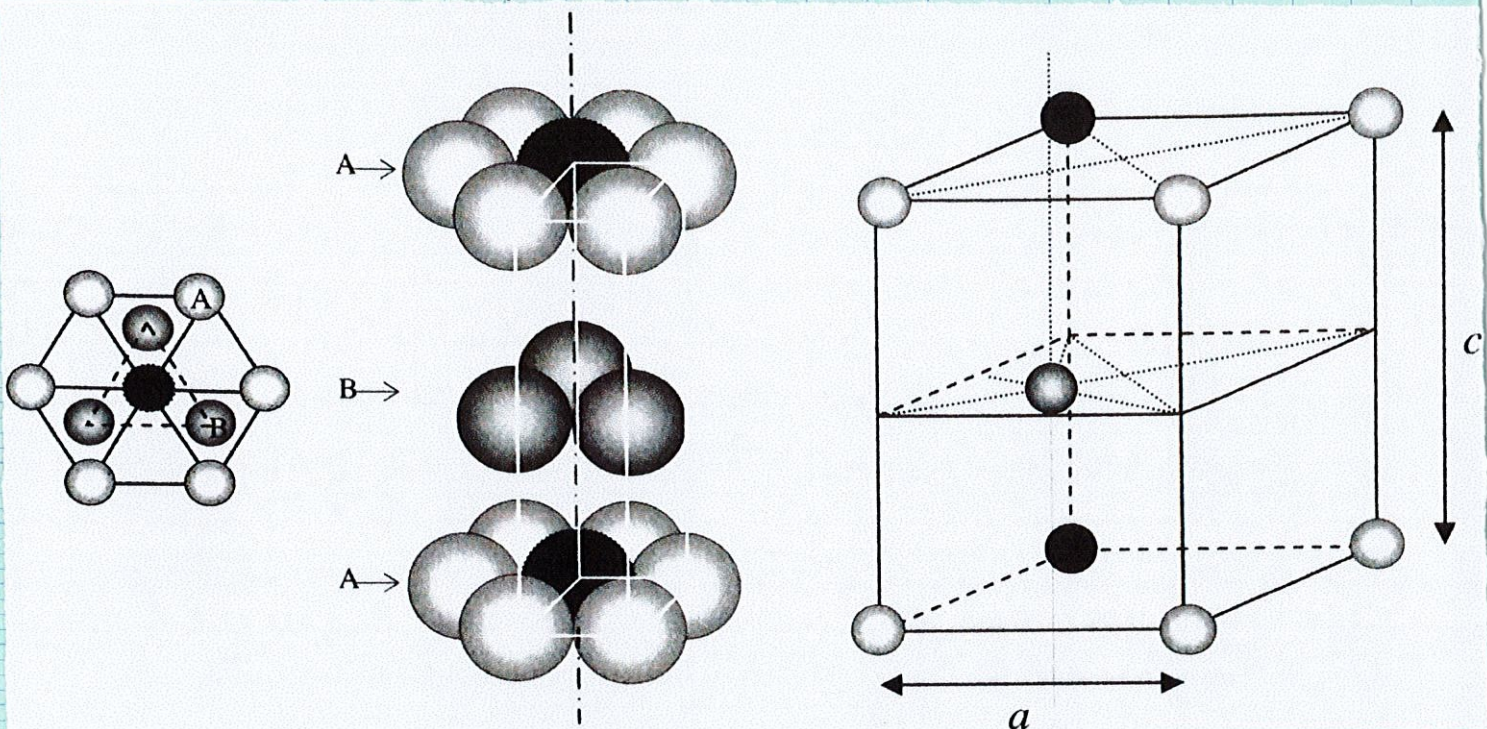
$$\rho = \frac{N_{CC} \cdot \hat{M}}{N_A a^3}$$

La densité d est définie pour un solide :

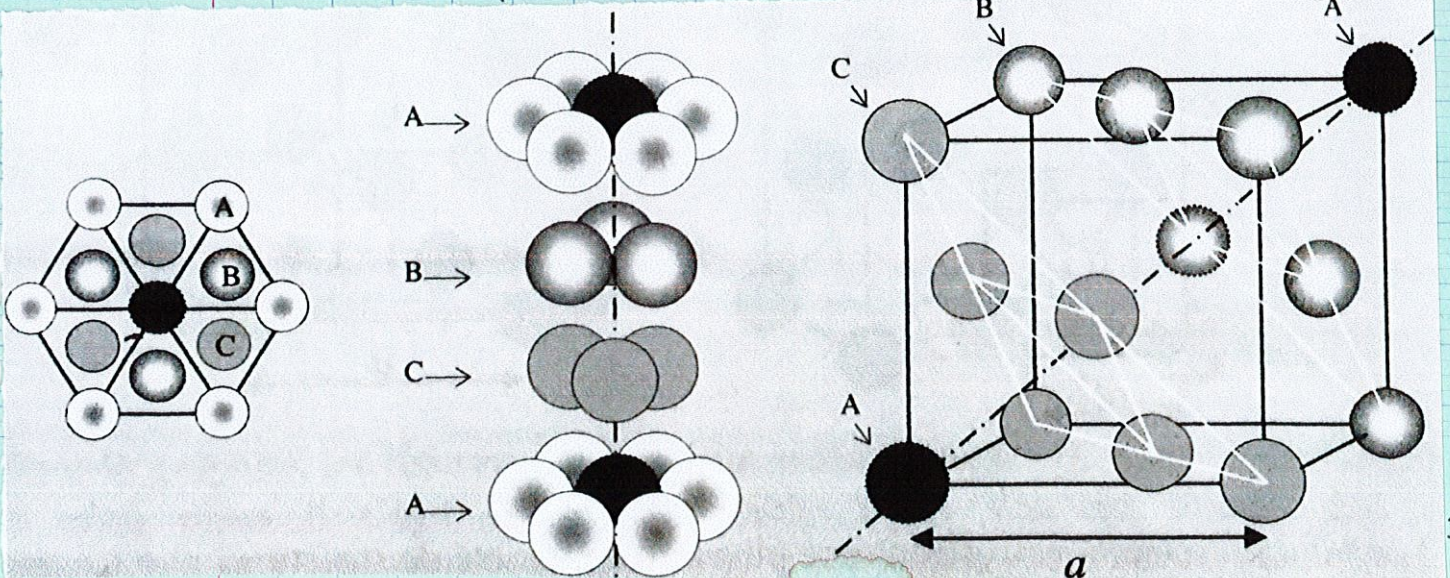
$$d = \frac{\rho}{\rho_{eau}} = \frac{N \cdot \hat{M}}{\rho_{eau} d_0 V}$$

Cristaux métalliques

- Les structures compactes correspondent à une occupat° maximale de l'espace par des atomes modélisés par des sphères deus de rayon r . Autour d'un atome central (en noir), on place 6 atomes au contact dans un même plan (couche A). Dans le plan supérieur (couche B), on place 3 atomes au contact dans 3 des 6 "creux" laissés par les sphères de la couche A. Dans la couche supérieure, on peut placer les atomes de la m^{ême} façon que dans la couche A: l'alternance A/B conduit à la structure hexagonale compacte (h.c.)



On peut également placer les atomes à la verticale des 3 "creux" délaissés dans la couche B on forme une couche C. L'alternance A/B/C \rightarrow cubique face centrée



↳ condensation est identique pour les 2 structures compactes hc et cfc

↳ id.

↳ maille cfc $N_{cfc} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ atomes / maille

$$C = \frac{N \frac{4\pi r^3}{3}}{V_{cfc}} \quad V_{cfc} = a^3 \quad \text{et} \quad a\sqrt{2} = 4r$$

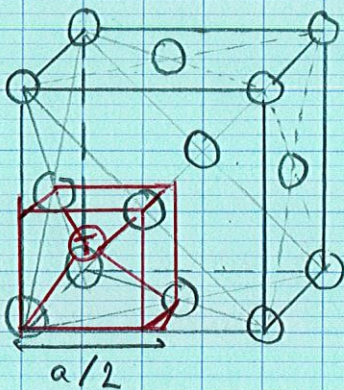
$$\rightarrow C_{cfc} = \frac{4 \times \frac{4\pi r^3}{3}}{a^3} = 0,74$$

• Dans la structure cfc, les sites tétraédriques sont aux centres des 8 octants (petits cubes d'arêtes $a/2$ partageant la maille cubique en 8) et les sites octaédriques sont au milieu des arêtes du cube (appartenant en propre à la maille). 4 atomes, 4 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques par maille. Les atomes sont au contact selon la diagonale d'une face : $a\sqrt{2} = 4r$. Les rayons des sites octaédriques r_o et tétraédriques r_t sont :

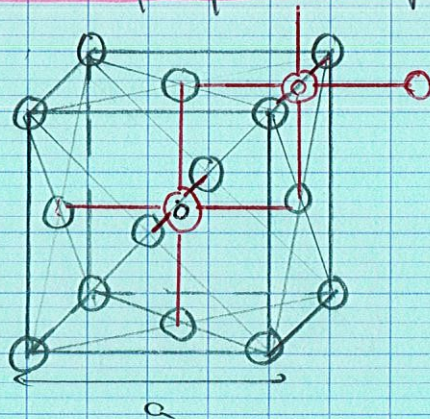
$$a = 4(r + r_o) \quad \text{et} \quad a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow r_o = r(\sqrt{2} - 1) = 0,414r$$

$$a\sqrt{3}/4 = r + r_t \quad \text{et} \quad a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow r_t = r(\sqrt{3}/2 - 1) = 0,225r$$

Dans les structures compactes, il y a autant de sites octaédriques que d'atomes par maille et deux fois plus de sites tétraédriques que d'atomes par maille.



sites tétraédriques T



sites octaédriques O

• Les alliages métalliques offrent une plus grande variété de structures que les métaux simples et donc des propriétés variables voire contrôlable.

↳ Il existe des alliages désordonnés qui sont des solides dans lesquelles les atomes des différents métaux sont répartis aléatoirement sur les nœuds du réseau.

- ↳ Il existe des alliages dont le point de chaque atome est parfaitement ordonné. Dans ce cas, on distingue les alliages de substitution et d'insertion. En général, on distingue le métal majoritaire et les éléments d'alliage
- **alliage de substitution** : les éléments d'alliage prennent la place du métal majoritaire
 - alliage d'insertion** : les éléments ajoutés se positionnent dans des sites interstitiels

Solides macromoléculaires et moléculaires

- Les cristaux covalents sont formés à partir de métalloïdes (B, C, N...) et/ou de métaux peu électropositifs. Les liaisons covalentes (de type fortes) sont constituées à partir d'orbitales s et p. Elles sont donc directionnelles, les cristaux sont durs mais généralement isolants (ou semi-cond.), T° de fus^o élevé.
- Les cristaux moléculaires sont constitués par le rassemblement de molécules individuelles reliées entre elles par des liaisons hydrogène ou de Van der Waals. L'énergie de cohésion s'identifie à l'énergie de sublimation.