

Chapitre 8: Solides: interaction dans les solides et dissolution des solides

Connaissances indispensables :

- ☐ Vocabulaire(cristal parfait,maille,noeud)
- ☐ Existence de plusieurs réseaux cristallins
- ☐ Structure cubique faces centrées
- ☐ Les forces de cohésion des cristaux ioniques, moléculaires et métalliques.
- ☐ Cristaux métalliques : ex Au
- ☐ Cristaux covalents : graphite, diamant
- ☐ Cristaux ioniques : NaCl,...
- ☐ Cristaux moléculaires : CO₂, H₂O

Savoir faire :

- ☐ Déterminer le nombre de particules appartenant en propre à une maille.
- ☐ Calculer une masse volumique.
- ☐ Vérifier l'électroneutralité des cristaux ioniques.
- ☐ Grâce à la position sur le tableau périodique des entités qui constituent le solide, prévoir les forces d'interaction qui assurent la cohésion du solide.
- ☐ Prévoir les espèces chimiques lors de la dissolution d'un solide ionique ou la fonte d'un solide moléculaire.

1. Solide

Nous allons étudier les solides.

L'état solide est tel que $E_c \ll E_p$.

Les distances entre les éléments qui les constituent sont courtes.

Il y en a de plusieurs sortes:

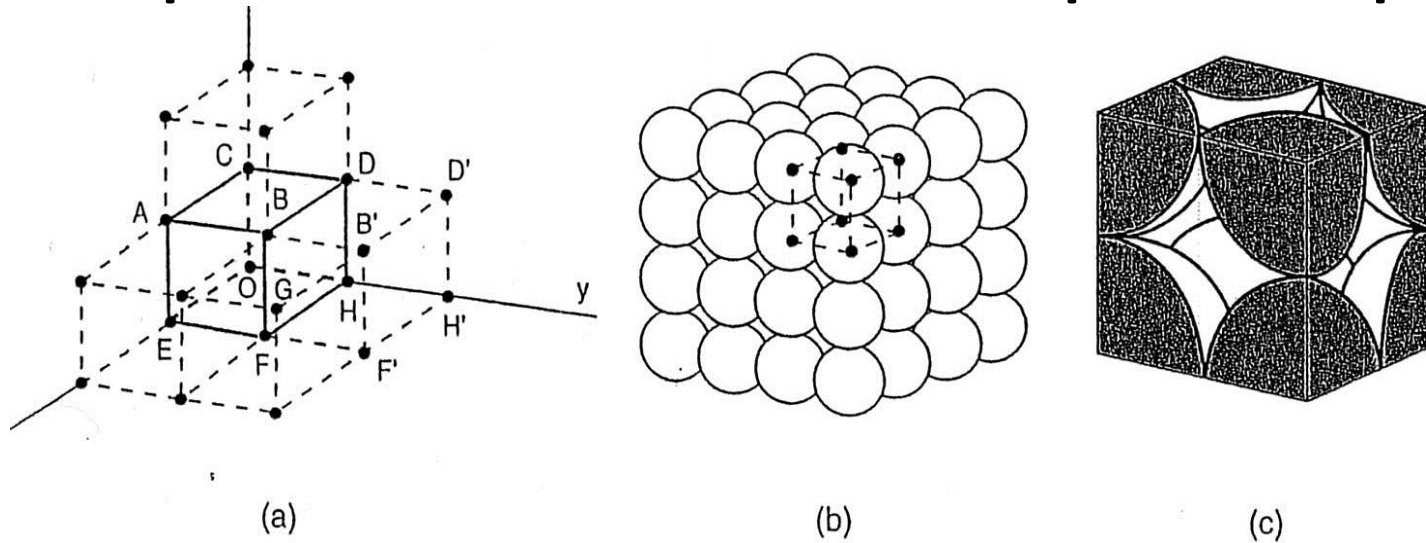
Les **solides amorphes** (ex: verre) ont **une organisation désordonnée** comme un liquide

Les **solides cristallisés** ont une **organisation très ordonnée** : la disposition géométrique des éléments qui le constituent est ordonnée et régulière: elle est périodique.

2. Le modèle du cristal parfait

- Afin de simplifier la description des solides cristallisés, on utilise un modèle à $T = 0\text{K}$ ($E_c = 0\text{J}$). Les particules ne bougent pas et sont considérées comme des sphères dures.
- La structure est périodique: elle est obtenue par la répétition dans les trois dimensions de l'espace et à l'infini d'une cellule élémentaire: **la maille** du réseau cristallin.
- Le **réseau cristallin** est l'ensemble des mailles translatées à l'infini dans les 3 dimensions.
- La position des particules sont les **nœuds** du réseau: on les représente par un point (sphère dure).

Exemple d'un réseau cubique simple:
























Réseau cubique simple, pour un solide constitué d'un seul type de particules (exemple : métal pur).

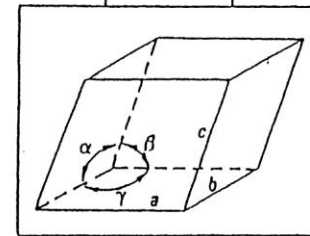
(a) L'espace peut être rempli, sans limites, par des cubes juxtaposés dans les trois directions orthogonales. Sur ce schéma, les points figurent les centres des particules, non les particules elles-mêmes.

(b) En réalité, les particules (atomes ou ions) sont empilées au contact les unes des autres.

(c) Chaque particule appartient à 8 cubes adjacents, de sorte que chaque maille cubique n'en contient que $1/8$. Au total, une maille contient donc $8/8$ de particule, soit l'équivalent de 1 particule.

Les différents types de réseaux cristallins:

SYSTEMES CRISTALLINS							
	 cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	 rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	 triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
RESEAUX DERIVES (réseaux de BRAVAIS)							
	 simple	 simple	 simple	 simple	 simple	 simple	 simple
	 centré	 centré	 centré	 à deux faces centrées			
	 à faces centrées		 à deux faces centrées				
			 à faces centrées				



• Les sept systèmes cristallins connus, et les quatorze réseaux qui en dérivent (réseaux de Bravais).

a, b, c alpha, beta, gamma sont les paramètres des mailles

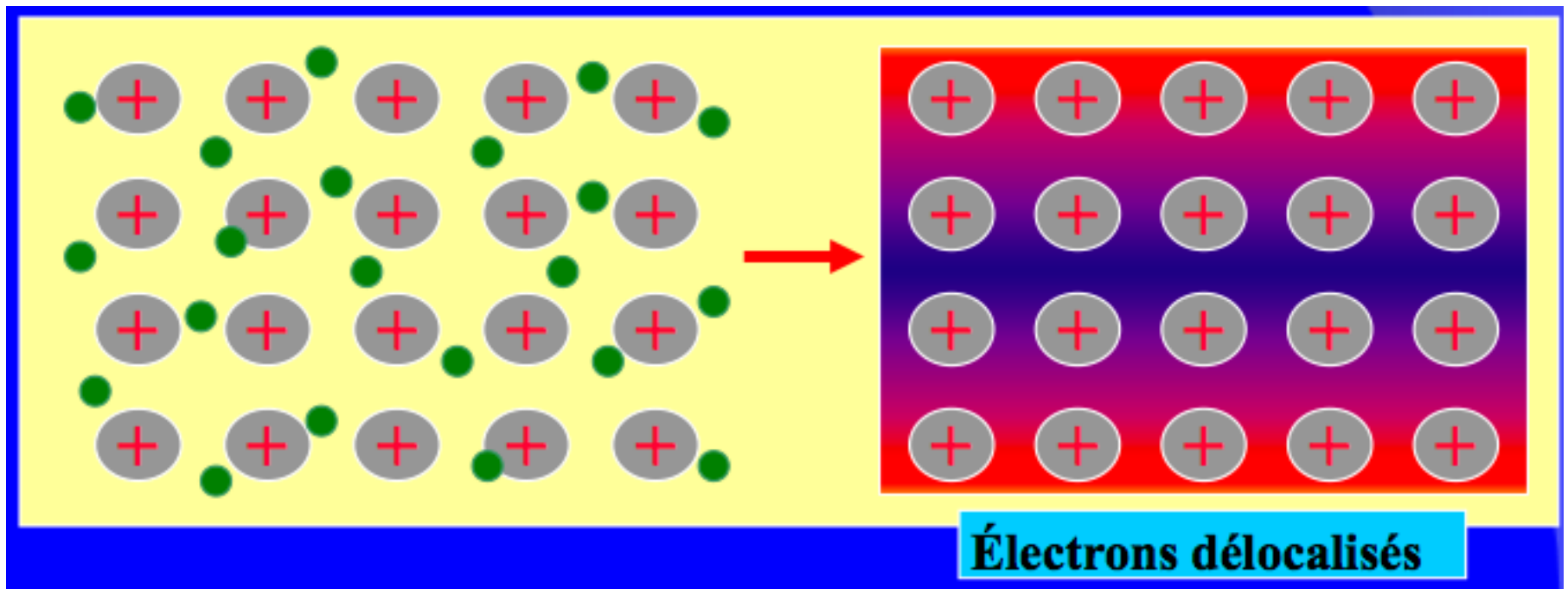
3. Types de particules ?

- Atomes: solides atomiques :
 - Solides métalliques
 - Solides covalents
- Molécules :
 - solides moléculaires
- Ions :
 - Solides ioniques

4. Solides métalliques

- Dans un solide métallique, un atome de métal se trouve à chaque nœud du réseau.
- La cohésion de l'ensemble est assurée par la liaison métallique qui consiste en la mise en commun des électrons de valence de chaque atome. Pour les métaux de transition, ce sont les électrons d.
- Donc on obtient un réseau d'ions positifs immergés dans un bain d'électrons délocalisés (libres).
- Les métaux
 - ont donc une forte énergie de cohésion,
 - sont conducteurs électriques et thermiques.
 - Ils ont une forte température de fusion

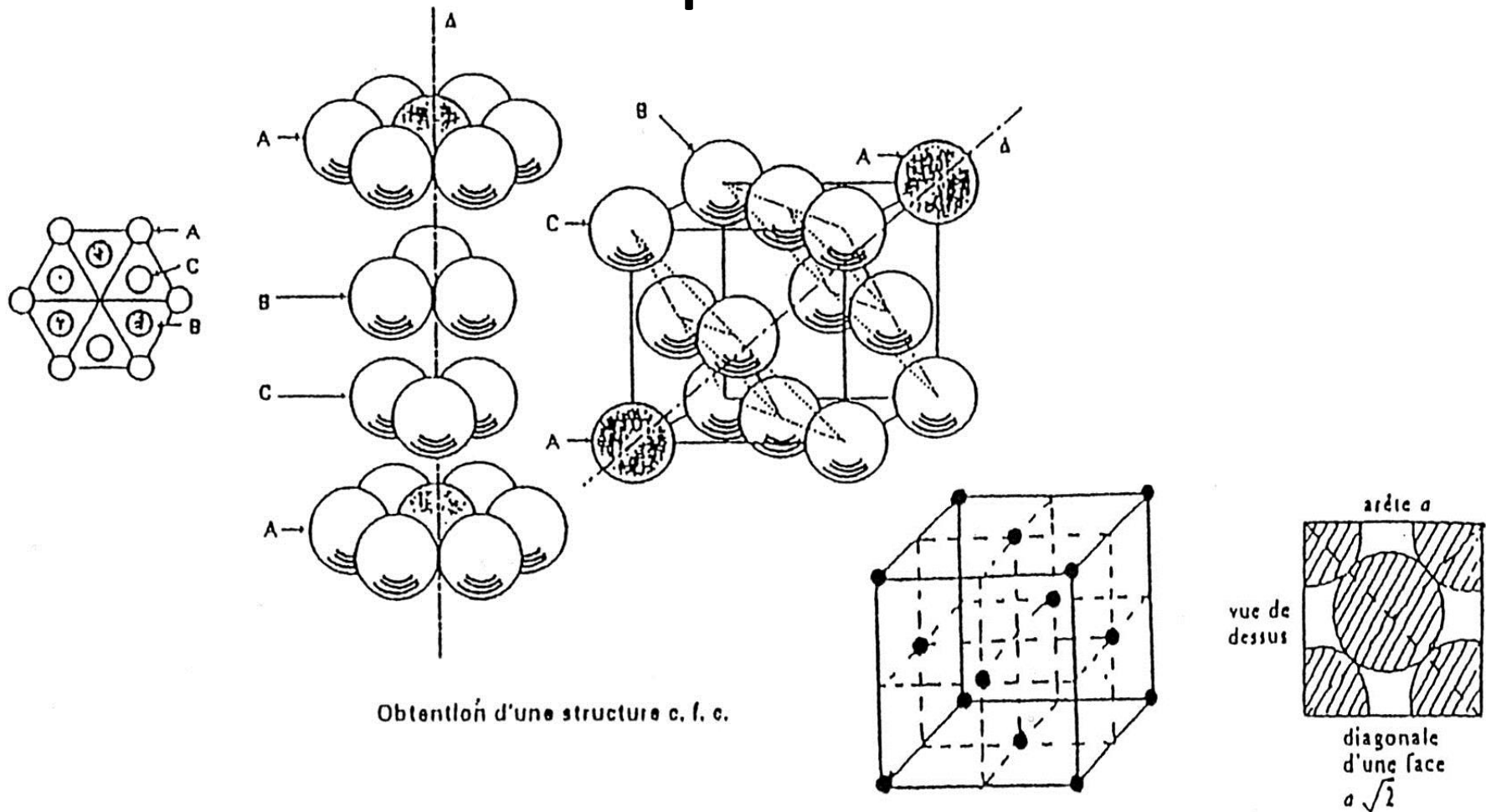
- Les liaisons métalliques dans les solides métalliques sont fortes mais ne présentent pas de directivité.



Réseau cubique faces centrées: cfc

- Nous allons nous intéresser à un exemple de réseau: la structure dite cubique faces centrées.
- La maille du réseau est cubique: les angles sont droits et il y a un seul paramètre de maille : a qui est la longueur d'une arête du cube.
- Les nœuds du réseau se trouvent aux sommets du cube et au centre de chacune des 6 faces.
- ex: Al, Au, Cu, Fe_γ , Ni,...

Structure cubique faces centrées



C'est aussi une structure compacte.

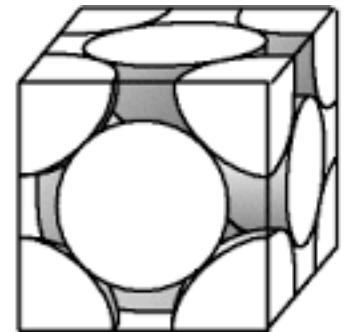
Il y a un atome à chaque sommet du cube et un atome au centre de chaque face du cube

Décompte du nombre de particules par maille:

- Si on regarde une particule placée au centre d'une face, elle est partagée en deux entre les deux cubes de part et d'autre de la face.
- Si on regarde une particule placée au sommet du cube, elle est partagée en 8 entre les 8 cubes qui touchent ce sommet.
- Le nombre de particule par maille est le nombre de particules qu'on peut reconstituer avec les morceaux qui sont à l'intérieur de la maille.
- Pour un cubique faces centrées cfc:
$$N = 8 \text{ sommets} * \frac{1}{8} + 6 \text{ faces} * \frac{1}{2}$$
$$N = 8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} = 4$$

Il y a 4 particules par maille.

Remarque: si vous trouvez un nombre non entier, vous vous êtes trompés.



5. Solides covalents

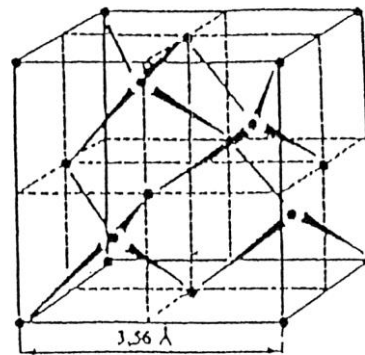
- Les liaisons qui assurent la **cohérence du solide** sont des **liaisons covalentes**.
- Donc elles se font entre des atomes qui ont la même électronégativité, et qui sont des non-métaux.
- Exemple: carbone (diamant, graphite)
 - Silicium (structure du diamant)
 - Germanium (structure du diamant)



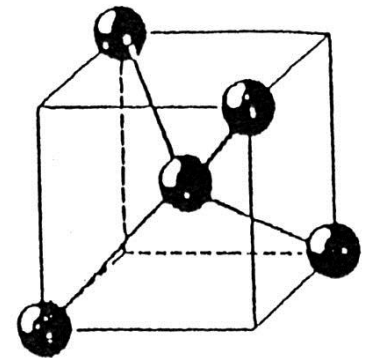
Cellule photovoltaïque de silicium

Structure diamant

- Le diamant a une structure cfc plus 4 atomes de carbone à l'intérieur du cube
- Si on coupe le cube en 8 petits cubes, les molécules supplémentaires sont au centre de la moitié des petits cubes.
- $N = 4(\text{cfc}) + 4 = 8$

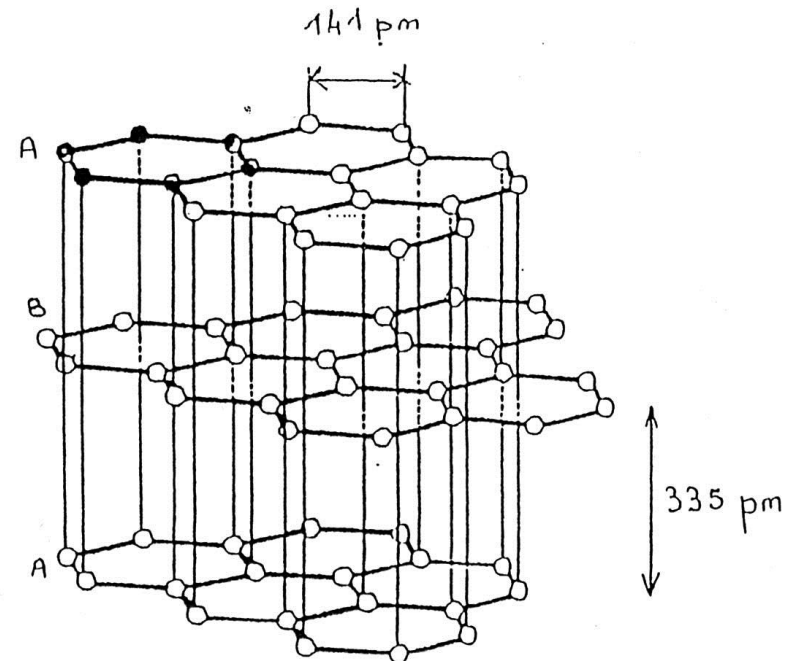
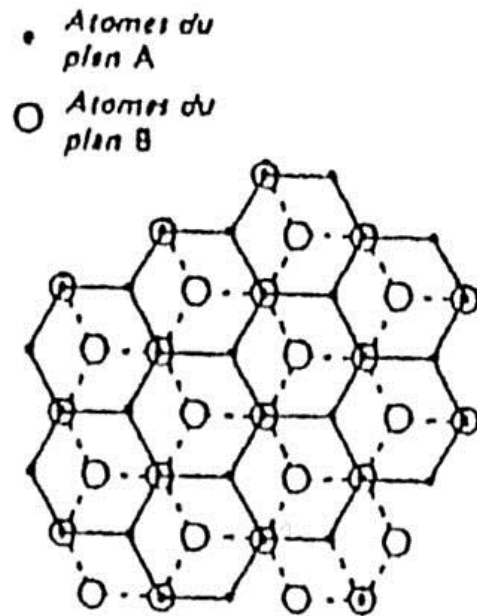


Le modèle éclairé du diamant.



Environnement tétraédrique du carbone dans le diamant

Structure graphite

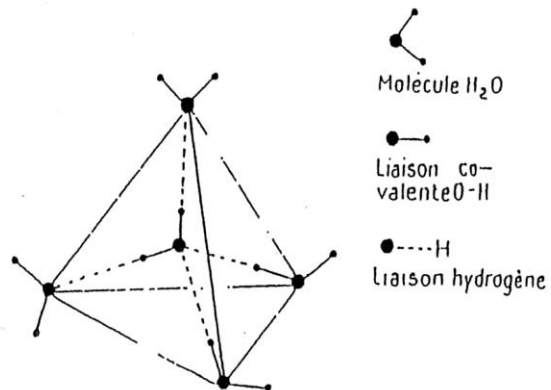
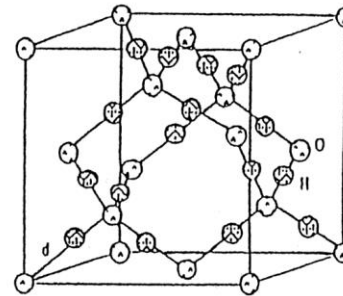
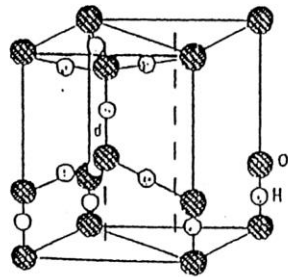


Dans la structure graphite, le solide n'est que partiellement covalent: il l'est sur les plans. Par contre entre deux plans, ce sont des liaisons de van der Waals qui assurent la cohésion.

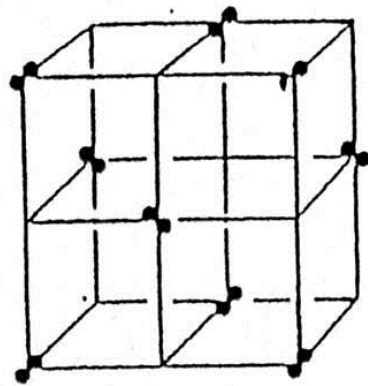
6. Solides moléculaires

- Dans les solides moléculaires, les particules sont des molécules placées aux nœuds du réseau.
- Les liaisons qui assurent la cohésion du solides sont des liaisons faibles (vdW, liaisons hydrogène).
- Attention, les liaisons qui assurent la cohésion de la molécules sont des liaisons covalentes.
- Lorsque le solide va fondre, ce sont les liaisons faibles qui cassent et les molécules restent entières.

exemples



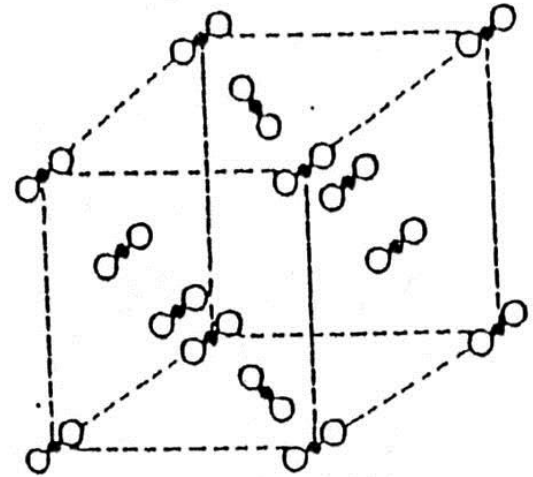
Structures de la glace



$$d(I-I) = 260 \text{ pm}$$

$$d(I_1, \dots, I_8) = 356 \text{ pm}$$

Iode



Dioxyde de carbone

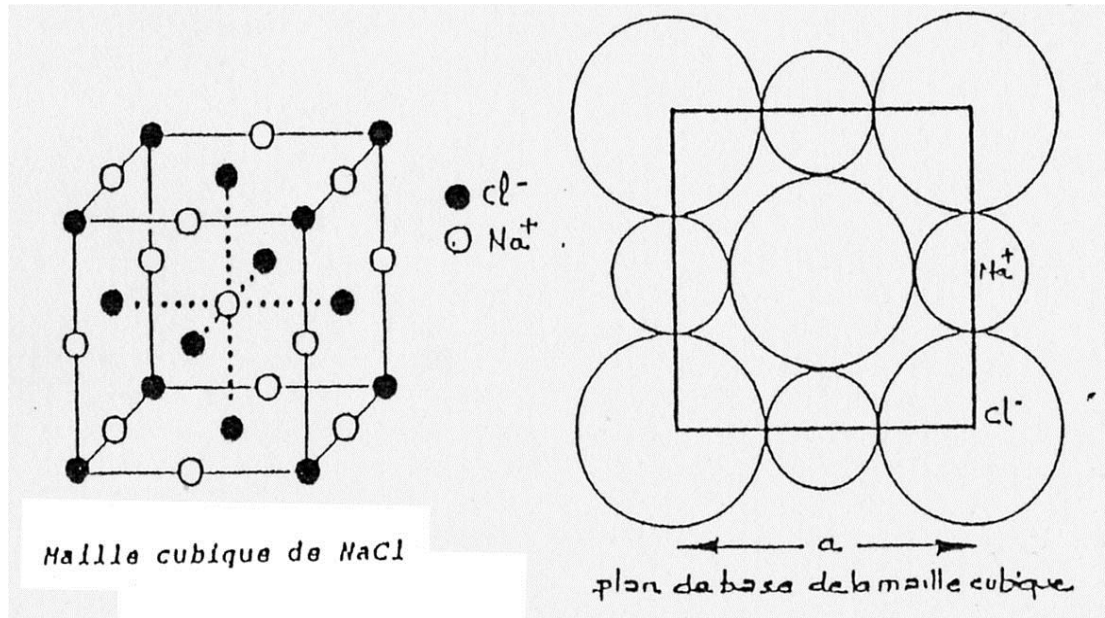


7. Solides ioniques

- Ils sont formés d'ions: les cations chargés + et les anions chargés –
- Les anions sont en général plus gros que les cations.
- Le solide est **électriquement neutre**.
- La cohésion est due aux **forces électrostatiques** entre charges localisées sur deux réseaux enchevêtrés: un réseau d'anions et un réseau de cation.
- **Les cations ne sont en contact qu'avec les anions et les anions ne sont en contact qu'avec les cations.**
- Suivant la taille respective des ions, ils cristallisent dans des réseaux différents.

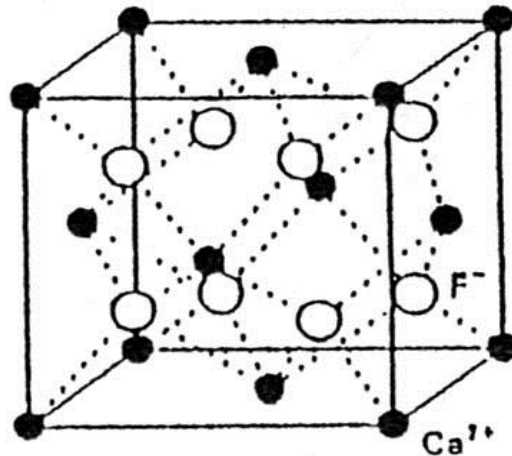
Exemple de maille cubique type NaCl

- 2 réseaux cfc décalés d'une demi arête ($a/2$) le long d'une arête.
- Le contact entre anion et cation se fait le long d'une arête.



Exemple Maille cubique de CaF_2 :

- Il faut deux fois plus de F^- que de Ca^{2+}
- On peut compter le nombre d'anions dans la maille: $N_{\text{F}}=8$
- Et le nombre de cations: $N_{\text{Ca}}=8*1/8+6*1/2=4$
- On retrouve bien qu'il y a 2 fois plus de F^- que de Ca^{2+}
- On a en tout dans la maille 4 motifs CaF_2



Maille cubique de CaF_2



Certains ions sont moléculaires

Certains ions sont moléculaires:

Sulfate: SO_4^{2-}

Hydroxyde: OH^-

Carbonate: CO_3^{2-}

La **cohésion du cristal** est assurée par les **liaisons ioniques** entre les cations et les anions.

Dans l'ion, ce sont les liaisons covalentes qui assurent la cohésion de l'ion.

Lorsqu'on le dissout les cations et les anions sont séparés mais les liaisons covalentes qui assurent la cohésion de l'ion ne sont pas cassées.

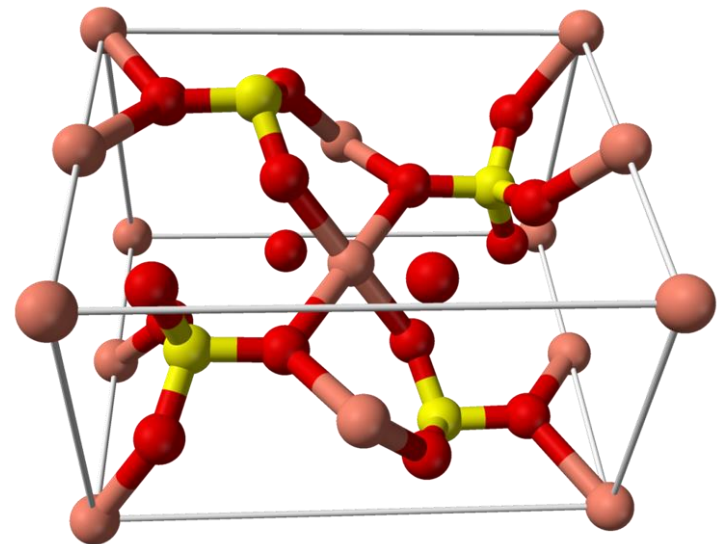
Exemple : hydroxyde de sodium (soude caustique) NaOH

- Solide blanc
- NaOH alpha : rhombic
- NaOH beta: monoclinic
- NaOH gamma: cubic type NaCl
- C'est un cristal ionique formé d'ions sodium Na^+ et d'ions hydroxydes OH^-



- Exemple de sulfate de cuivre anhydre: CuSO_4
- On compte le nombre de SO_4^{2-} dans la maille (souffre en jaune et oxygène en rouge): $N_{\text{anion}} = 4$
- On compte le nombre de Cu^{2+} dans la maille (en rose):
 - Un à chaque sommet: $8 \times 1/8 = 1$
 - Un sur chaque arête latérale: (une arête est partagée par 4 mailles, il y a 4 arêtes concernées): $4 \times 1/4 = 1$
 - Un sur la face de devant et un sur la face de derrière : $2 \times 1/2 = 1$
 - Un au centre : 1
 - Donc en tout $N_{\text{cation}} = 8 \times 1/8 + 4 \times 1/4 + 2 \times 1/2 + 1 = 4$
- On vérifie que le cristal est neutre:

$$N_{\text{anion}} \cdot q_{\text{anion}} + N_{\text{cation}} \cdot q_{\text{cation}} = 0$$
- On a par maille $N_{\text{motif}} = 4 \text{ CuSO}_4$



Sulfate de cuivre anhydre
Sulfate de cuivre hydraté

8. Calcul de la masse volumique

- La masse volumique ρ (rho) est la masse par unité de volume. Elle se donne en kg.m^{-3} , ou en g.cm^{-3}
- Pour calculer la masse volumique à partir d'une structure cristallographique, on compte le nombre de motif par maille, on le multiplie par la masse du motif et on le divise par le volume de la maille.

$$\rho = (N \cdot m) / V$$

- Pour une maille cubique $V = a^3$
- En général on a les masses molaires $m = M / N_A$
- Attention aux unités: souvent, le paramètre de maille est en Å ou nm ($1 \text{Å} = 10^{-10} \text{m}$, $1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m}$)
- La masse molaire est en générale donnée en g.mol^{-1} ($1 \text{g.mol}^{-1} = 10^{-3} \text{kg.mol}^{-1}$)

- Lorsqu'on a à faire avec un cristal ionique, on peut calculer de deux manières différentes qui reviennent au même:

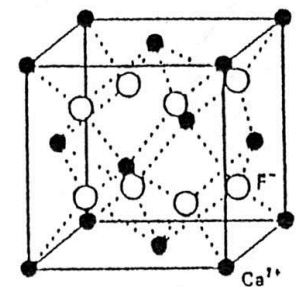
- ex : CaF_2 , réseau cubique de maille $a = 5,462 \text{ Å}$

$$N_{\text{Ca}} = 4, N_{\text{F}} = 8, N_{\text{CaF}_2} = 4. M_{\text{F}} = 19 \text{g.mol}^{-1}, M_{\text{Ca}} = 23 \text{g.mol}^{-1}, M_{\text{CaF}_2} = 2 \cdot 19 + 23 = 61 \text{g.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \rho &= (N_{\text{CaF}_2} \cdot m_{\text{CaF}_2}) / V = N_{\text{CaF}_2} \cdot m_{\text{CaF}_2} / a^3 \\ &= 4 \cdot 61 \cdot 10^{-3} / [6,022 \cdot 10^{23} \cdot (5,462 \cdot 10^{-10})^3] = 2,50 \cdot 10^3 \text{kg.m}^{-3} = 2,50 \text{g.cm}^{-3} \end{aligned}$$

Ou bien

$$\begin{aligned} \rho &= (N_{\text{Ca}} \cdot m_{\text{Ca}} + N_{\text{F}} \cdot m_{\text{F}}) / a^3 = (N_{\text{Ca}} \cdot M_{\text{Ca}} + N_{\text{F}} \cdot M_{\text{F}}) / (N_A \cdot a^3) \\ &= (4 \cdot 23 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 19 \cdot 10^{-3}) / [6,022 \cdot 10^{23} \cdot (5,462 \cdot 10^{-10})^3] = 2,50 \cdot 10^3 \text{kg.m}^{-3} = 2,50 \text{g.cm}^{-3} \end{aligned}$$



Maille cubique de CaF_2