

I. La matière à l'état solide

I.1. Modèle

- En atomistique nous avons étudié le noyau puis l'atome. Les arrangements électroniques, dans les atomes, nous ont permis de comprendre la construction des édifices polyatomiques que sont les molécules. Pour vérifier les résultats, les molécules sont prises à l'état gazeux. En effet en phase gazeuse, les distances entre les particules sont plus grandes et donc les interactions sont le plus faible possible : C'est le concept du gaz parfait.
- Si les distances entre les molécules diminuent, les interactions ne sont plus négligeables. Elles seront d'autant plus importantes que les molécules sont proches les unes des autres, jusqu'à assurer la cohésion du système : c'est l'état solide.
- Si l'ordre est le plus grand possible, le modèle sera celui du solide parfait : **C'est l'état cristallin.**
- Entre le modèle du gaz parfait et celui du solide cristallin, il y a l'état liquide. Cet état est le moins connu. En effet il est difficile de décrire les interactions entre les molécules qui ne sont ni négligeables comme dans le cas du gaz parfait ni très intenses comme dans le cas du cristal.

I.2. Solidification

- L'étude au microscope d'un morceau de métal, non usiné, montre qu'il existe une juxtaposition de petits domaines « microcristaux » séparés par des frontières nettes. L'étude d'un morceau de verre ne présente rien de tel. Il est translucide.
- On peut montrer que la texture du solide est liée à la vitesse de refroidissement du magma fondu qui en est l'origine :
 - solidification lente (granites) : gros cristaux.
 - solidification rapide (basaltes) : petits cristaux.
 - solidification brutale ou trempe (obsidienne) : état vitreux.
- Il faut donc distinguer les solides :
 - cristallisés renfermant des microcristaux
 - amorphes présentant un état vitreux : Les propriétés sont libres de toutes contraintes géométriques. Ce sont des solides isotropes. Ils prennent la forme de leur moule.
- Solides cristallisés : la connaissance des structures atomiques permet de décrire l'édifice cristallin en terme d'association ordonnée d'atomes ou molécules. Il règne un ordre et ainsi certaines directions, certains plans présentent des propriétés particulières. Ce sont des solides anisotropes. La plupart des solides ont une structure polycristalline, ils sont constitués de plusieurs microcristaux.
 - Modèle du solide cristallisé parfait : les particules sont placées à des positions précises de l'espace avec une répétition d'une structure de base dans les trois dimensions.
 - Solide réel cristallin : il y a des défauts par rapport au solide parfait des perturbations de la répartition régulière.

L'état cristallin n'est donc qu'un modèle, tout comme le gaz parfait. Dans la suite de cet exposé, nous allons envisager seulement le solide parfait appelé cristal.

II. Description d'un cristal

II.1. Définitions

Un solide, contrairement aux gaz et aux liquides, est difficilement déformable. Il est caractérisé par la constance des distances interatomiques, notamment pour le cristal.

La **cristallographie** est l'étude de la forme des cristaux. Elle date de la fin du XVIII^{ème} siècle. Des français y ont largement contribué.

Par exemple :

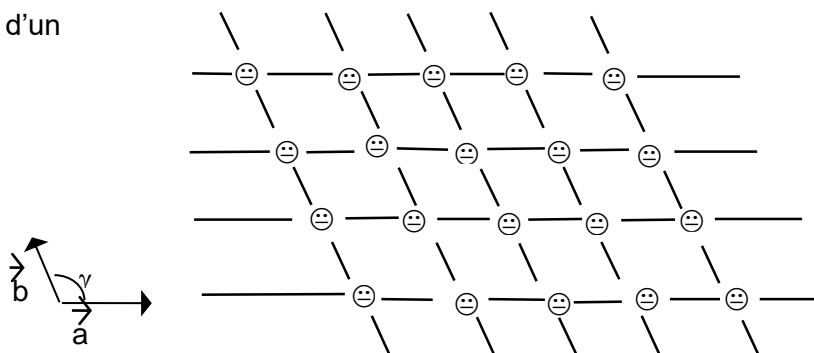
- L'abbé Haüy a lié l'aspect régulier des cristaux à l'organisation interne de leur élément (1784).
- Bravais (1811. 1863) publie en 1850 un article précisant les 14 réseaux cristallins. Ces résultats ont été confirmés 60 ans plus tard par l'étude de la diffraction aux rayons X.

• **Motif** : Il est constitué par la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement. Pour un cristal, à l'échelle microscopique, le motif est une particule: atome, ion ou molécule.

• **Réseau** : Soit $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ où m, n, p sont des entiers relatifs et \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} sont trois vecteurs non coplanaires, de sorte que toute translation de vecteur \vec{t} amène le système périodiquement en coïncidence avec lui-même. Soit O une origine arbitraire, toute translation de vecteur \vec{t} définit un ensemble de points appelés **nœuds** constituant un réseau. O est évidemment un nœud du réseau. L'usage tend à placer un point caractéristique du motif à l'emplacement d'un nœud du réseau.

Schéma bidimensionnel d'un réseau de Bravais.

☺ motif



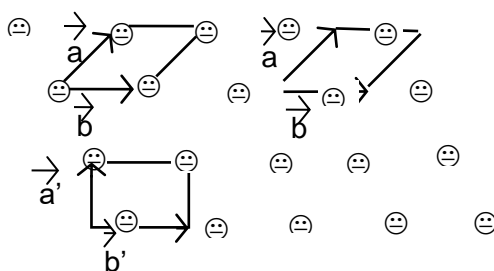
• Maille élémentaire

Partie élémentaire du cristal, à partir de laquelle on peut reconstituer tout le cristal (par duplication / translation / rotation)

→ A deux dimensions, une maille élémentaire correspond à la portion de plan de surface minimale telle que par translation de vecteur $m\vec{a} + n\vec{b}$ elle assure le pavage du plan.

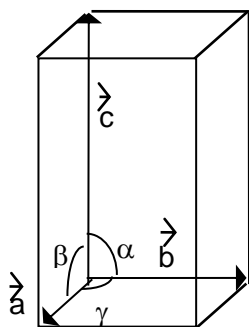
Elle induit les motifs de telle sorte que par l'ensemble des translations elle redonne le cristal.

Le choix des vecteurs de translation est arbitraire, le même cristal plan peut être décrit par une infinité de mailles caractérisées par la même surface.



→ A trois dimensions. Pour un système donné, la maille élémentaire est la portion d'espace, de volume minimal, telle que, par translation de vecteur $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, elle assure le pavage de l'espace et donne le cristal.

Le parallélépipède construit dans l'espace avec ces trois vecteurs et les angles qui caractérisent leurs orientations relatives : $\alpha(\vec{b}, \vec{c})$; $\beta(\vec{c}, \vec{a})$; $\gamma(\vec{a}, \vec{b})$ constitue la maille élémentaire.



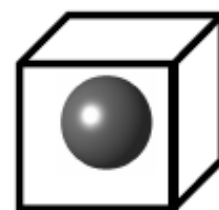
(voir annexe)

• **Population** : Nombre de nœuds ou motif appartenant à la maille (note Z ou N pour la suite)

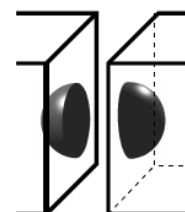
Un motif commun à p mailles compte pour 1/p par maille.

Mode de calcul

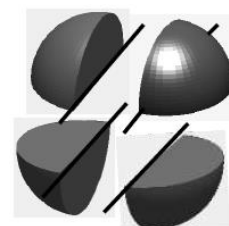
→ Motif au centre de la maille : il appartient entièrement à la maille, il compte pour 1



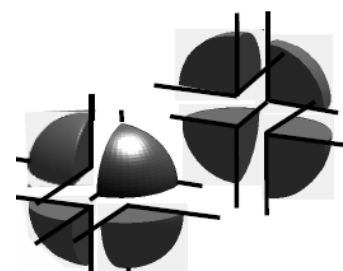
→ Motif au centre d'une face : il appartient à deux mailles voisines, il compte pour 1/2



→ Motif au centre d'une arête : il appartient à quatre mailles voisines, il compte pour 1/4



→ Motif au sommet : il appartient à huit mailles voisines, il compte pour 1/8



• **Famille cristalline** : Ensemble des matériaux ayant même structure et présentant une forte analogie des propriétés chimiques et physiques.

Elle est identifiée par un nom (ex : structure diamant ...) ou une formule (ex : Structure NaCl) d'un composé type.

• **Coordinance** : C'est le nombre de plus proches voisins V d'un atome A quelconque. Elle se note $A/V = [x]$.

II.2. Compacité et masse volumique

- **Compacité C** : Mesure le taux d'occupation réel de l'espace par les atomes ou ions assimilés à des sphères. $0 < C < 1$, elle s'exprime en %

$$C = \frac{\text{Volume occupé}}{\text{Volume disponible}} = \frac{\sum_{j=1}^Z \frac{4\pi}{3} R_j^3}{(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}}$$

Pour une maille cubique composée d'atomes identiques $C = \frac{Z \frac{4\pi}{3} R^3}{a^3}$

- **Masse volumique** Rapport de la masse d'une maille par son volume

$$\rho = \frac{\sum_{j=1}^Z m_j}{(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}}$$

Pour une maille cubique composée d'atomes identiques $\rho = \frac{Zm}{a^3}$

- **Densité** : Rapport de la masse volumique du cristal par celle de l'eau

$$d = \frac{\rho_{\text{cristal}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

En sachant que $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg.L}^{-1}$

Attention : La densité est une grandeur sans unité.

Exemples :

Elément	Eau	Fer α	Plomb	Titane	Aluminium	Or	Uranium	Iridium
Densité	1	7.85	11.35	5	2.8	19.3	19	22.6

II.3. Cohésion de la matière

- On appelle énergie de cohésion la variation d'énergie du système lorsqu'il passe de l'état isolé (les particules à l'infini les unes des autres) à l'état condensé :

$$E_C = E_{CD} - E_{IS} < 0 \text{ si } T < T_{\text{fusion}}$$

- Le solide est stable jusqu'à la température de fusion. Les forces de cohésion assurent la liaison des éléments. Si on augmente la température, l'énergie cinétique d'agitation thermique augmente et la cohésion du système diminue jusqu'à un changement de phase : passage à l'état liquide.

- Les forces de cohésion variant d'un élément à un autre, la température de fusion est caractéristique de l'énergie de liaison.

Elles varient selon la nature de la liaison chimique, et qualitativement on distingue quatre classes différentes :

- Liaison métallique → cristaux métalliques
- Liaison covalente → cristaux covalents
- liaison ionique → cristaux ioniques
- Liaison moléculaire → cristaux moléculaires

Ce sont ces quatre types de liaisons que nous nous proposons d'étudier.

III. Classification chimique des cristaux

III.1. Cristaux métalliques

III.1.1. Caractéristiques

La classification périodique fait apparaître 84 éléments se comportant dans l'état standard comme des métaux.

- Propriétés mécaniques

Ductibilité : possibilité d'obtenir des fils.

Malléabilité : obtention de feuilles par forgeage ou laminage.

Masse volumique : généralement élevée.

Leurs propriétés mécaniques en font des matériaux de base pour l'industrie. Elles dépendent de la présence de microcristaux.

- Propriétés optiques

Opacité : absorption de l'énergie lumineuse par les électrons libres (qui ne sont plus liés à un atome en particulier)

Pouvoir réflecteur : réémission de l'énergie lumineuse lorsque les électrons retombent à leur niveau énergétique fondamental.

- Propriétés électriques

Très grande conductivité thermique et électrique.

Emission d'électrons par effet photoélectrique et thermoélectrique.

Ce sont les électrons libres pouvant se déplacer dans tout le cristal qui assurent ces propriétés.

III.1.2. Energie de cohésion

Les atomes métalliques ont de un à six électrons de valences portés par des sous couches s, p ou d. Le concept du gaz d'électrons libres autour des atomes constitue un modèle satisfaisant pour expliquer les propriétés des métaux. Dans ce modèle chaque atome de métal perd un de ces électrons de valence et devient un cation M^+ fixe dans le cristal métallique.

La liaison métallique est le résultat d'une interaction coulombienne électrostatique entre les charges positives des cations métalliques et négatives du gaz d'électrons.

On modélise les éléments par des petites sphères.

III.2. Cristaux covalents

- Ces cristaux sont stabilisés par la mise en commun d'électrons entre atomes voisins. Dans la majeure partie des cas, chaque atome fournit un électron à la paire électronique, bien qu'il existe des cas où l'un des atomes est donneur d'un doublet électronique à un autre.

- Il en résulte que les liaisons ne se forment qu'en nombre limité, et qu'elles sont rigides.

La conséquence réside en une orientation préférentielle de l'espace, les angles de liaison étant parfaitement définis.

III.3. Cristaux ioniques

III.3.1. Résultats expérimentaux

- Un solide ionique n'est pas conducteur d'électricité.

- A l'état liquide, on peut réaliser une électrolyse : les ions contenus dans le liquide proviennent simplement de la destruction thermique du réseau cristallin.

- L'existence d'ions a été prouvée par la mesure des intensités du rayon X diffracté par un cristal (W. Bragg 1915)

⇒ Un cristal ionique est un assemblage d'ions.

III.3.2. Energie de cohésion

- La liaison ionique résulte de l'attraction électrostatique entre ions de charges opposées qui ont généralement acquis la structure du gaz noble le plus proche, et de répulsions à courte distance.
- La symétrie du nuage électronique s'avère le plus souvent sphérique, ainsi le cristal ionique correspond à un assemblage de sphères inégales, électriquement chargées.
- En fait le caractère ionique d'une liaison n'est pas de 100%, mais il est d'autant plus marqué que la différence d'électronégativité est grande.

III.4. Cristaux moléculaires

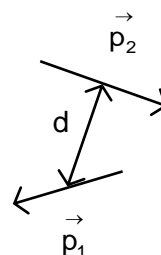
III.4.1. Interaction de Van der Waals

Ce sont des interactions attractives de faible énergie (entre 1 et 10 kJ.mol⁻¹). Elles existent entre toutes les molécules et rendent compte du comportement non parfait des gaz aux pressions élevées et de l'obtention de cristaux des éléments tels que les gaz rares. Elles sont présentes dans tous les solides moléculaires et en particulier dans les cristaux organiques. Il existe trois types d'interaction de Van der Waals.

→ Interaction entre molécules polaires : interaction dipôle - dipôle.

L'énergie d'interaction est connue sous le nom d'énergie de Keesom:

$$E_K = -\frac{3}{2} \frac{p_1^2 p_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T} \frac{1}{d^6}$$

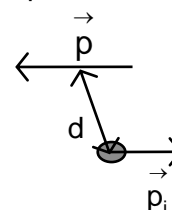


→ Interaction entre molécules polaire et apolaire.

La présence du champ créé par le dipôle de la molécule polaire déforme le nuage électronique de la molécule apolaire donnant ainsi naissance à un dipôle induit : $\vec{p}_i = \alpha\epsilon_0 \vec{E}$ où α est la polarisabilité de la molécule.

L'énergie d'interaction est connue sous le nom d'énergie de Debye:

$$E_D = -2 \frac{\alpha p^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{d^6}$$



→ Interaction entre molécules apolaires.

Même si globalement le moment dipolaire est nul à un instant t donné on peut définir un moment dipolaire instantané. Il est dû aux fluctuations des électrons dans le nuage électronique. Il crée ainsi un moment dipolaire dans la molécule voisine.

L'énergie d'interaction est connue sous le nom d'énergie de London:

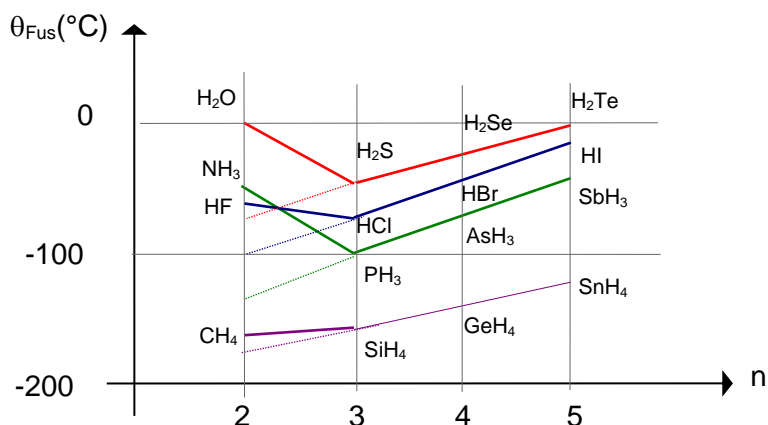
$$E_L = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{E_{i1} E_{i2}}{E_{i1} + E_{i2}} \frac{1}{d^6} \quad (E_i \text{ énergie de première ionisation})$$

Ainsi une force d'attraction intermoléculaire, dire force de Van der Waals variant en d^{-7} , est associée à la somme, toujours négative, de ces trois énergies en d^{-6} . L'interaction de Van der Waals est dirigée et est de symétrie sphérique.

Remarque : La force d'interaction coulombienne est en d^{-2} , dès que la distance interatomique dépasse 300 pm les forces de Van der Waals deviennent donc négligeables devant les forces coulombiennes et ne s'exercent pratiquement pas au-delà d'une maille élémentaire dans les cristaux.

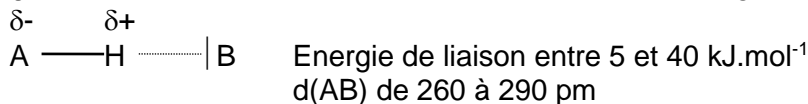
III.4.2. La liaison hydrogène

- Expérimentalement on se rend compte que certains composés hydrogènes ont des constantes physiques anormalement élevées par rapport à celles des composés homologues. Ils présentent donc par rapport aux composés hydrogènes de leur groupe un nouveau type de liaison : **La liaison hydrogène**.

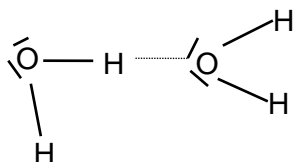


- Il s'agit d'une liaison intermoléculaire de type électrostatique, relativement énergétique (quelques dizaines de kJ.mol⁻¹).

La liaison hydrogène résulte d'une interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif et un atome électronégatif porteur d'un doublet libre. Ces trois atomes sont alignés.



Exemple : H₂O

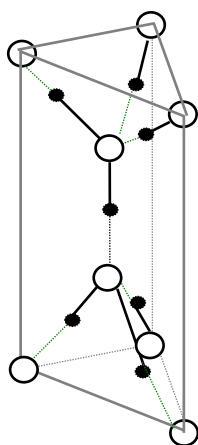


La glace I : structure hexagonale.

Chaque oxygène occupe le centre d'un tétraèdre régulier de sommet H.

Il s'agit d'une structure lacunaire, c'est à dire de faible masse volumique.

Il existe en fait 11 structures de glace en fonction des conditions de pression et température. La glace I est la structure la plus stable dans les CNTP.



IV. Exemples : étude de cristaux covalents

C'est le cas du diamant et du graphite deux variétés allotropiques de l'élément carbone.

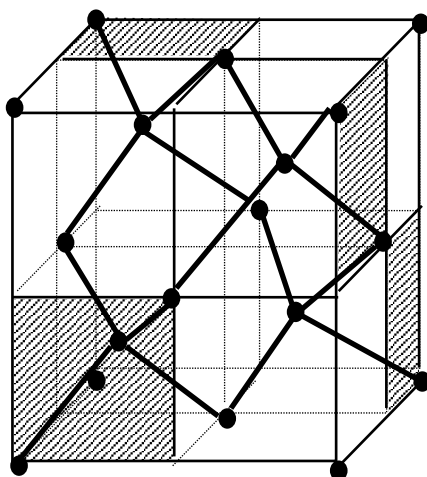
IV.1. Le diamant

Le cristal est formé d'un réseau tridimensionnel d'atomes de carbone. Chaque atome de carbone, type AX_4 , est entouré par quatre atomes de carbones disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. C'est une structure très solide, faisant intervenir quatre liaisons covalentes simples CC.

Données : $d(CC) = 154 \text{ pm}$ $\alpha(CCC) = 109^\circ 28'$ Isolant (électrons localisés)
 $T_{\text{fus}} = 3550 \text{ }^\circ\text{C}$ densité = 3.5 g/cm^3

Il y a un atome aux sommets du grand cube, un au centre des faces du grand cube et un au centre de 4 petits cubes (faces hachurées).

$$Z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 = 8$$



IV.2. Le graphite

Le graphite est constitué par un empilement de feuillets plats, constitués d'atomes de carbone disposés en hexagones, chaque atome étant de type AX_3 .

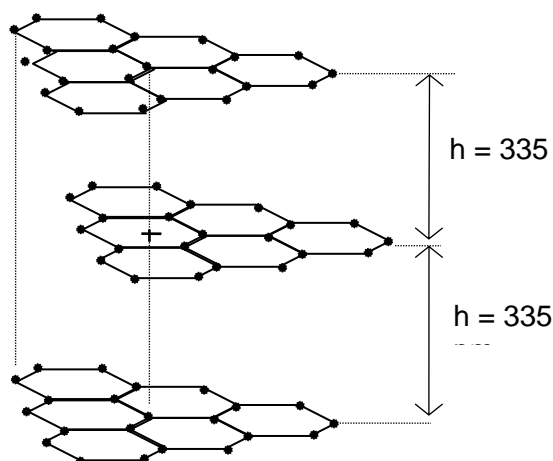
→ Chaque feuille est constituée par une macromolécule bidimensionnelle dans laquelle les atomes de carbone sont liés par une liaison covalente : $d(CC) = 142 \text{ pm}$; $\alpha(CCC) = 120^\circ$.

→ Deux feuillets sont liés par des interactions de type Van Der Waals et sont séparés de 335 pm .

Propriétés : La conductivité: → Le long d'un feuillet les électrons sont délocalisés.
 → Elle est faible perpendiculairement aux feuillets.

Lubrifiant : glissement des feuillets.

Il est stable à 298K sous un bar, il sublime à 3700°C .

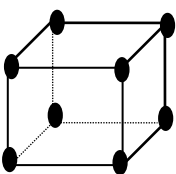
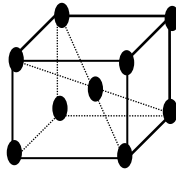
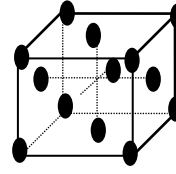
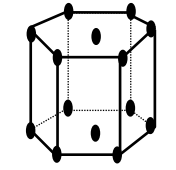
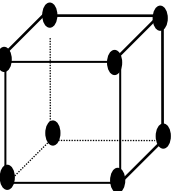
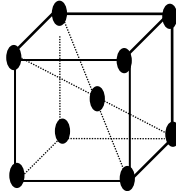
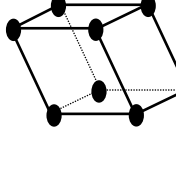
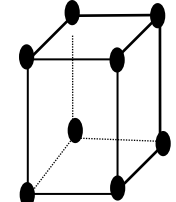
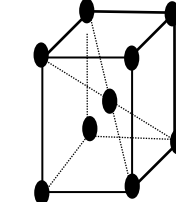
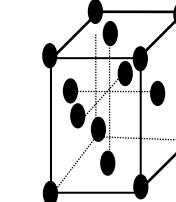
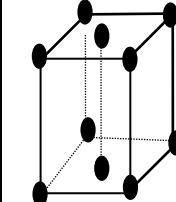
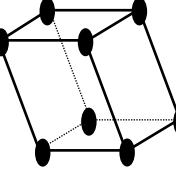
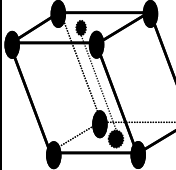


<u>I. La matière à l'état solide</u>	<u>1</u>
I.1. Modèle	1
I.2. Solidification	1
<u>II. Description d'un cristal</u>	<u>2</u>
II.1. Définitions	2
II.2. Les réseaux cristallins	Erreur ! Signet non défini.
II.3. Cohésion de la matière	4
<u>III. Classification chimique des cristaux</u>	<u>5</u>
III.1. Cristaux métalliques	5
III.1.1. Caractéristiques	5
III.1.2. Energie de cohésion	5
III.2. Cristaux covalents	5
III.3. Cristaux ioniques	5
III.3.1. Résultats expérimentaux	5
III.3.2. Energie de cohésion	6
III.4. Cristaux moléculaires	6
III.4.1. Interaction de Van der Waals	6
III.4.2. La liaison hydrogène	7
<u>IV. Exemples : étude de cristaux covalents</u>	<u>8</u>
IV.1. Le diamant	8
IV.2. Le graphite	8

ANNEXE : LES RESEAUX DE BRAVAIS

• Des études de symétrie amènent à définir, suivant la nature de la maille élémentaire, 7 systèmes cristallins.

Chaque système cristallin correspond à la donnée des six paramètres: \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , α , β et γ servant à définir la maille.

Système	Nature de la maille	P Primitif	I centré	F Faces centrées	C Bases centrées
Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Cube				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$	Prisme droit à base hexagonale. Ou prisme droit à base losange.				
Quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Prisme droit à base carrée				
Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	Toutes les faces sont des losanges				
Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Prisme droit à base rectangle				
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma$	Prisme incliné à base rectangle				
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$	Prisme oblique à base quelconque	