

PTSI – Fiche de rappels 1 – Structure et propriétés physiques des solides

I Solide cristallin

I.1 Cristal parfait

On appelle *cristal parfait* un empilement infini, parfaitement périodique et ordonné de sphères dures, impénétrables et indéformables. Le rayon R de ces sphères est appelé *rayon cristallin* de l'espèce chimique.

I.2 Structure cristalline

Motif On appelle *motif* l'entité chimique qui se répète périodiquement dans tout le cristal.

Réseau On appelle *réseau* la transformation mathématique permettant de décrire la répétition périodique du motif.

Maille On appelle *maille*, une unité de pavage de l'espace permettant de reproduire la structure cristalline par répétition.

Une maille est souvent un parallélépipède que l'on décrit par trois longueurs a , b , et c , appelées *paramètres de maille* et trois angles. Cette maille n'étant pas unique pour un cristal donné, on utilisera généralement la maille dite conventionnelle pour décrire les cristaux dans un énoncé.

II Structure cristalline cubique à faces centrées

II.1 Description de la maille conventionnelle

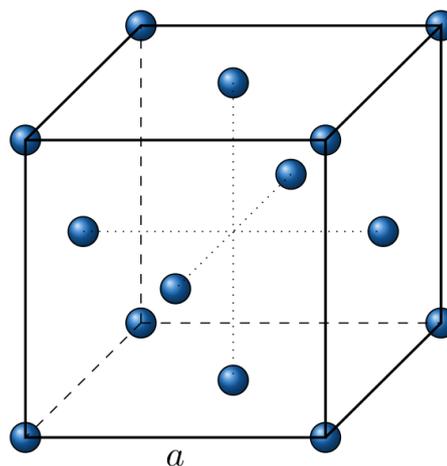
Maille c.f.c. On appelle maille c.f.c., toute maille cubique, de paramètre de maille unique a , dans laquelle les motifs sont placés aux sommets de chacune des arêtes et au centre de chacune des faces qui composent le cube.

Population On appelle *population* d'une maille le nombre de motifs qui lui appartient en propre.

La population de la maille c.f.c. se déduit de la représentation 3D tronquée :

- les sphères des sommets du cube sont au nombre de 8, et le volume inclus dans la maille ne représente que $\frac{1}{8}$ de celui de la sphère initiale ;
- les sphères au centre des faces sont au nombre de 6, et le volume inclus dans la maille ne représente que $\frac{1}{2}$ de celui de la sphère initiale.

On en déduit que la population d'une maille c.f.c. est :

$$Z_{cfc} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$


Coordinance On appelle *coordinance* ou indice de coordination d'un motif le nombre de plus proches voisins qu'il possède au sein du cristal. Si tous les motifs ont la même coordinance, on l'appelle alors coordinance du réseau.

II.2 Volume occupé et grandeurs macroscopiques

Compacité On appelle *compacité* le rapport du volume occupé par les sphères dures dans la maille sur celui de la maille elle-même :

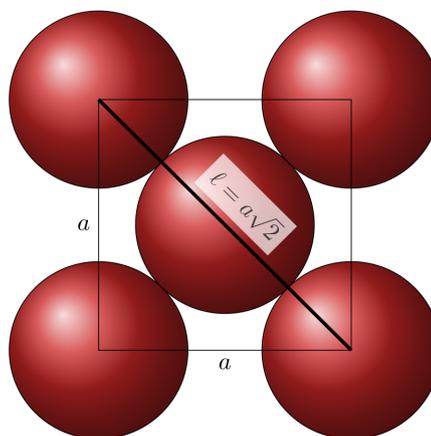
$$C = \frac{\text{volume occupé par les sphères}}{\text{volume de la maille}}$$

Dans une maille c.f.c., avec des entités toutes identiques, il vient : $C = \frac{Z_{cfc} \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$

La compacité d'un c.f.c. est indépendante de l'entité qui le compose. Dans le modèle de la sphère dure, la tangence entre motif se fait sur la diagonale d'une face de longueur $\ell = a\sqrt{2}$. Sur cette longueur se trouvent quatre fois le rayon de la sphère, et on en déduit que : $a\sqrt{2} = 4R$. En injectant cette expression dans la définition de la compacité, il vient : $C_{cfc} = 4 \times \frac{\frac{4}{3} \pi (a\sqrt{2})^3}{4^3 a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$

La maille c.f.c. est la maille la plus compacte que l'on

puisse construire avec des sphères de rayons identiques. Toutes les mailles dites compactes ont la même valeur de compacité maximale.



Masse volumique On appelle *masse volumique* la grandeur $\rho = \frac{dm}{dV}$, exprimée en kg m^{-3} dans le SI. Cette grandeur est mesurable à l'échelle macroscopique et calculable à l'échelle microscopique pour un cristal parfait : $\rho = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}}$

Dans le cadre d'un c.f.c. où toutes les entités sont identiques, il vient : $\rho_{cfc} = \frac{Z_{cfc} \times M}{N_A a^3}$

II.3 Sites interstitiels

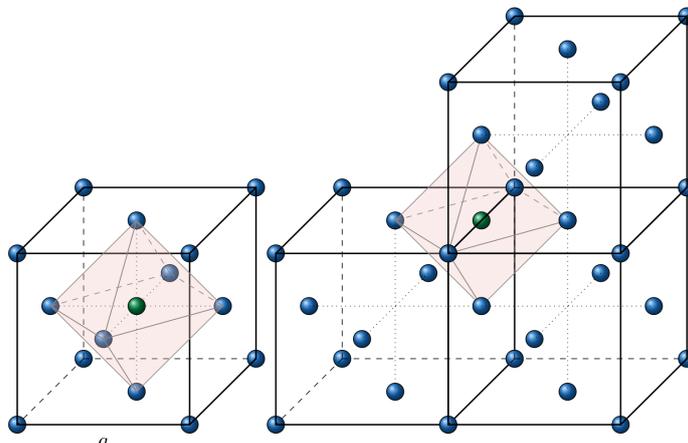
Site interstitiel On appelle *site interstitiel*, tout espace vide au sein d'une structure cristallographique au sein duquel on peut insérer d'autres atomes.

Habitabilité On appelle *habitabilité* d'un site interstitiel le rayon maximal de la sphère dure que l'on peut insérer dans la structure cristallographique sans la déformer.

Sites octaédriques On appelle *site octaédrique* les sites interstitiels placés au centre d'un octaèdre régulier formé de nœuds du réseau cristallin. Dans une maille c.f.c., on les trouve :

- au milieu de chacune des douze arêtes ;
- au centre de la maille.

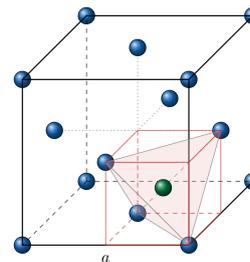
Ils sont donc quatre par maille (12/4+1).



La condition de tangence entre atomes du réseau et atomes des sites O sur une arête impose la relation : $2R + 2R_O = a$

Sites tétraédriques On appelle *site tétraédrique* les sites interstitiels placés au centre d'un tétraèdre régulier formé de nœuds du réseau cristallin. Dans une maille c.f.c., on les trouve : au centre des huit huitièmes de cube de la maille. Ils sont donc huit par maille.

La condition de tangence entre atomes du réseau et atomes des sites T sur une demi-diagonale du huitième de cube impose la relation : $R + R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4}$



III Différents types de cristaux

III.1 Cristaux métalliques

Ce sont les électrons dits de conduction de la couche de valence qui, par leur capacité à se délocaliser à grande échelle, permettent de « coller » entre eux les cations du réseau. Cette *liaison métallique, forte et isotrope*, confère certaines propriétés aux cristaux métalliques.

Contraintes de réseau et rayon métallique Dans un cristal métallique pur, modélisé par des sphères dures identiques, *les sphères sont tangentes* et le *rayon métallique est la moitié de la distance entre deux sphères*.

Caractéristiques physiques

- température de fusion élevée ;
- bonne conductivité électrique et thermique ;
- propriétés mécaniques de dureté, malléabilité et ductilité ;
- propriétés optiques d'opacité et réflectivité.

III.2 Cristaux ioniques

Il s'agit de cristaux formés à partir d'ions, la charge totale de la maille restant nulle. Ce sont les interactions électrostatiques coulombiennes entre les ions de charges opposées qui assurent la cohésion de la maille. Cette *liaison ionique, forte et isotrope*, confère certaines propriétés aux cristaux ioniques.

Contraintes de réseau et rayon ionique Dans un cristal ionique, où les anions et les cations sont modélisés par des sphères dures, il n'y a *pas tangence entre anions*¹, il n'y a *pas tangence entre cations*¹, mais il y a *tangence entre anions et cations*¹. On appelle *rayons ioniques* des ions les rayons des sphères tels qu'il y ait tangence entre anions et cations.

Caractéristiques physiques

- température de fusion élevée ;
- mauvaise conductivité électrique et thermique ;
- propriétés mécaniques de dureté, mais peu de ductilité ;
- forte solubilité dans les solvants polaires.

Exemple : cristal de NaCl (sel de table) avec un réseau c.f.c. d'ions chlorures Cl^- et occupation de tous les sites octaédriques par des ions sodium (I) Na^+ .

¹. Car ils se repoussent par interactions électrostatiques.

¹. Car ils s'attirent par interactions électrostatiques.

III.3 Cristaux covalents

Les cristaux covalents sont formés d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces liaisons, *très fortes* et *directionnelles*, confèrent certaines propriétés aux cristaux covalents.

Contraintes de réseau et rayon covalent En raison de la longueur des liaisons covalentes, les sphères dures qui modélisent un cristal covalent *ne sont pas tangentes* et on appelle *rayon covalent* la moitié de la distance qui séparent le centre de deux sphères adjacentes, c'est-à-dire *la moitié de la longueur de la liaison covalente*.

Caractéristiques physiques

- température de fusion très élevée ;
- mauvaise conductivité électrique et thermique ;
- propriétés mécaniques de dureté, mais aucune ductilité.

Exemple : carbone diamant.

III.4 Cristaux moléculaires

Les cristaux moléculaires sont formés d'atomes reliés entre eux par des liaisons de Van der Waals ou hydrogènes. Ces liaisons, *plutôt faibles* et *directionnelles*, confèrent certaines propriétés aux cristaux moléculaires.

Contraintes de réseau et rayon moléculaire En raison de la longueur des liaisons covalentes, les sphères dures qui modélisent un cristal covalent *ne sont pas tangentes* et le *rayon moléculaire est la moitié de la distance qui séparent le centre de deux sphères adjacentes*.

Caractéristiques physiques

- température de fusion faible ;
- mauvaise conductivité électrique et thermique ;
- faible dureté, et ductilité ;
- forte solubilité dans le solvant adéquat.

Exemple : glace.