

# EC16 - Les solides

## Introduction

L'**état solide** est un état de la matière au même titre que l'état liquide ou l'état gazeux. C'est un état compact, le plus souvent ordonné.

On retrouve les solides dans de nombreux matériaux utilisés dans les technologies modernes : les différents aciers (utilisés en architecture et en construction), les semi-conducteurs et les conducteurs (pour le transport de l'électricité et les technologies de l'information), les céramiques (qui remplacent de plus en plus les métaux grâce à leurs propriétés spécifiques et optimisés) et les polymères (dans le textiles ou pour la confection de plus en plus d'objets du quotidien) [1].

On distingue plusieurs type de solides selon les entités qui les constituent et la nature des liaisons assurant la cohésion [2] :

- les **solides métalliques** : les constituants sont des atomes métalliques reliés par des liaisons métalliques fortes (quelques centaines de kJ/mol) ;
- les **solides covalents** : les constituants sont des atomes non métalliques reliés entre eux par des liaisons covalentes (aussi quelques centaines de kJ/mol) ;
- les **solides ioniques** : les constituants sont des ions reliés par des liaisons « ionique » (de quelques centaines de kJ/mol) ;
- les **solides moléculaires** : les constituants sont des molécules reliées entre elles par des interactions de Van der Waals (quelques kJ/mol) ou par des liaisons hydrogènes (quelques dizaines de kJ/mol).

Les propriétés [3] des solides (température de fusion, masse volumique, solubilité, conductivité électrique, propriétés optiques, propriétés magnétiques, dureté, ténacité, malléabilité, ductilité, etc.) vont découler de la nature des constituants, du type de liaison qui les relie mais aussi de la façon dont les constituants sont empilés.

Un solide qui présente un empilement régulier avec un motif structural qui se répète dans l'espace sur de larges domaines à l'échelle microscopique est appelé un **solide cristallin** ou cristal.

Le motif structural qui se répète dans les trois dimensions de l'espace s'appelle **une maille** et il en existe 14 (appelés les réseaux de Bravais) découlant eux-mêmes de 7 réseaux cristallins (cubique, triclinique, rhomboédrique...).

Dans la partie post-bac de l'exposé, on étudiera la structure de **solides cristallins ioniques** « représentatifs » ( $\text{CsCl}$ ,  $\text{NaCl}$  et  $\text{ZnS}$ ) afin d'établir une règle permettant de prévoir la structure d'autres solides ioniques.

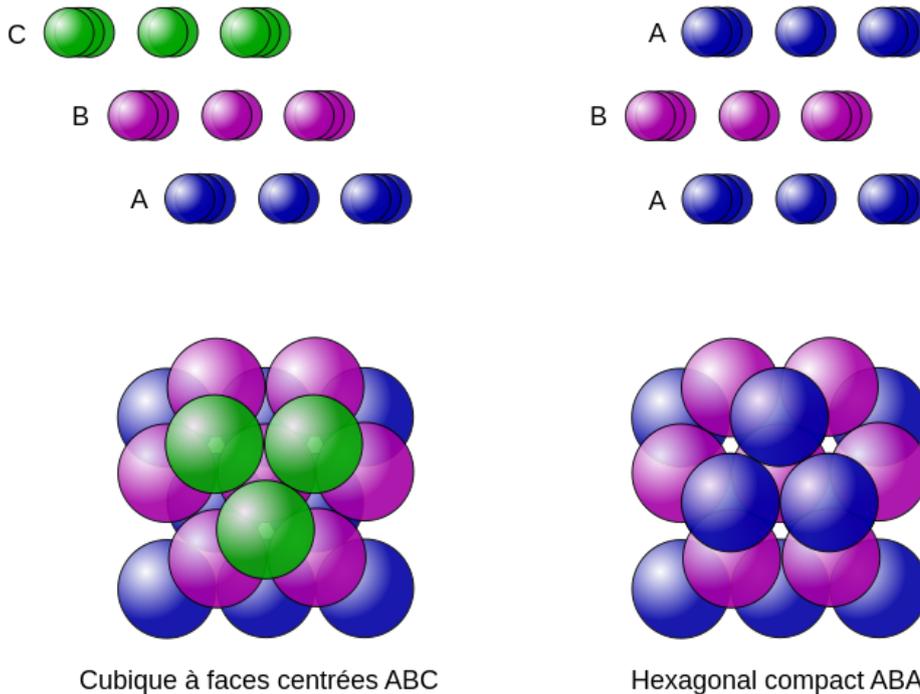
Dans la partie pédagogique, on présentera une étude documentaire permettant de découvrir un **solide amorphe** : les céramiques, suivie d'exercices s'y rapportant.

## Développement post-bac : les cristaux ioniques

On se limite au cas d'un cristal ionique binaire parfait (sans défaut) et on modélise les ions par des sphères dures dont le rayon est le rayons ionique [3].

On suppose que l'élève connaît les principaux types de maille et leur paramètres géométriques et qu'il sait déterminer la compacité d'une maille.

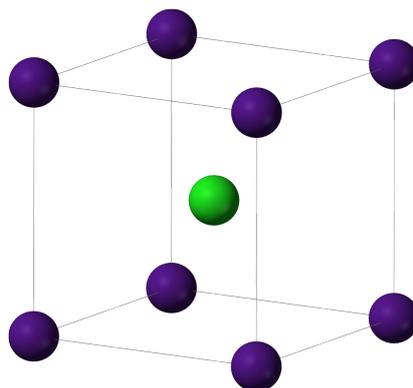
Rappel : dans un cristal métallique, les liaisons sont peu directionnelles et l'empilement des atomes se rapproche d'un empilement compact de sphères où chaque atome a une coordinence de 12 (c'est à dire qu'il est en contact avec 12 voisins).



Dans le cas d'ions, une coordinence de 12 (12 voisins de charge opposée) n'est pas possible car la maille élémentaire doit être neutre électriquement. De plus, les rayons des anions sont en général plus grands que ceux des cations.

La compacité la plus importante susceptible d'être atteinte est alors celle de coordination (8,8) qui correspond à la structure du chlorure de césium ( $\text{CsCl}$ ).

### Le chlorure de césium $\text{CsCl}$

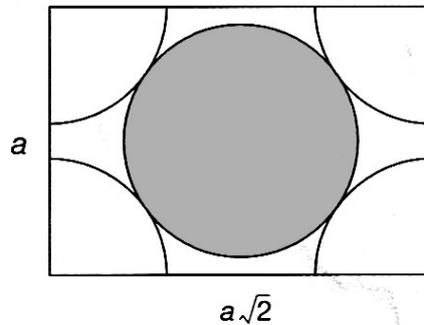


Les ions  $\text{Cl}^-$  forme une structure cubique dont le centre est occupé par un ions  $\text{Cs}^+$ . La maille contient  $8 \times 1/8 = 1$  ion chlorure et 1 ion césium et est donc neutre. L'ion  $\text{Cl}^-$  possède 8 voisins  $\text{Cs}^+$  et inversement donc la coordinence ou coordination est (8,8).

### Stabilité

On note  $\gamma = r_+/r_-$ .

Le plan de tassement maximal est le plan diagonal.



Il y a deux cas limites pour un empilement de tels ions. D'une part  $\gamma \leq 1$  (on suppose  $r_- > r_+$ ). Si on diminue le rayon du cation ( $\gamma$  diminue), les ions sur la diagonale continuent d'être en contact mais les anions se rapprochent sur l'arrête jusqu'à se toucher, ce qui fixe l'autre cas limite [2].

On a donc sur la diagonale :

$$a\sqrt{3} = 2(r_- + r_+)$$

Et sur le côté de la maille :

$$2r_- \leq a$$

D'où :

$$2(r_- + r_+) \geq 2\sqrt{3} \cdot r_-$$

$$\frac{(r_- + r_+)}{r_-} \geq \sqrt{3}$$

$$\gamma \geq \sqrt{3} - 1$$

$$\gamma \geq 0,73$$

On a donc une coordinence (8,8) pour  $0,73 \leq \gamma \leq 1$ .

### Compacité

La **compacité** correspond au volume occupé par les sphères par rapport au volume de la maille :

$$\begin{aligned} C &= \frac{V_s}{V_m} \\ &= \frac{N \cdot \frac{4}{3}\pi(r_-^3 + r_+^3)}{a^3} \\ &= \frac{4}{3}\pi r_-^3 \cdot \frac{1 + \gamma^3}{a^3} \end{aligned}$$

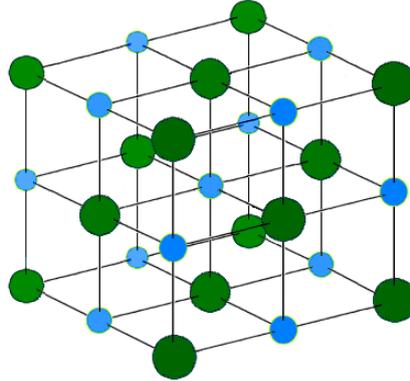
Dans le cas du remplissage limite,  $r_- = a/2$  et  $\gamma = 0,73$  donc :

$$C = \frac{\pi}{6} \cdot (1 + \gamma^3) = 0,73$$

Dans le cas du chlorure de césium,  $r_{\text{Cs}^+} = r_+ = 169 \times 10^{-12} \text{ m}$  et  $r_{\text{Cl}^-} = r_- = 181 \times 10^{-12} \text{ m}$ . Donc  $\gamma = 0,93$  et  $C = 0,68$  : on est assez loin du remplissage limite [2].

## Le chlorure de sodium NaCl

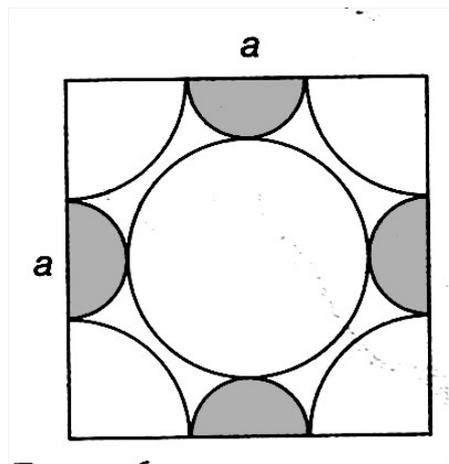
Si le rapport des rayons est plus petit que 0,73, l'empilement va se faire selon une structure cristalline différente et correspondant à celle du chlorure de sodium (NaCl).



Les ions  $\text{Cl}^-$  forme une structure cubique à faces centrées dont tous les sites octaédriques sont occupés par un ions  $\text{Na}^+$ . La maille contient  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$  ions chlorure et  $12 \times 1/4 + 1 = 4$  ions césium et est donc neutre. L'ion  $\text{Cl}^-$  possède 8 voisins  $\text{Na}^+$  et inversement donc la coordination ou coordination est (6,6).

## Stabilité

On peut faire la même analyse que précédemment en considérant le plan de tassement maximal qui est une face de la maille.



On a donc sur un côté :

$$2(r_- + r_+) = a$$

Et sur la diagonale :

$$4r_- \leq a\sqrt{2}$$

D'où :

$$\gamma \leq \sqrt{2} - 1$$

$$\gamma \leq 0,41$$

On a donc une coordinnence (6,6) pour  $0,41 \leq \gamma \leq 0,73$ .

### Compacité

La **compacité** correspond au volume occupé par les sphères par rapport au volume de la maille :

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3}\pi(r_-^3 + r_+^3)}{a^3}$$

$$= \frac{4(4\pi r_-^3)(1 + \gamma)}{3a^3}$$

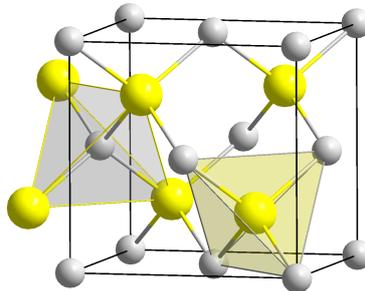
Dans le cas du remplissage limite,  $r_- = a\sqrt{2}/4$  et  $\gamma = 0,41$  donc :

$$C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \cdot (1 + \gamma^3) = 0,79$$

Dans le cas du chlorure de sodium,  $r_{\text{Na}^+} = r_+ = 95 \times 10^{-12}$  m et  $r_{\text{Cl}^-} = r_- = 181 \times 10^{-12}$  m. Donc  $\gamma = 0,52$  et  $C = 0,68$  : on est assez loin du remplissage limite [2].

### Le sulfure de zinc ZnS

Si le rapport des rayons est plus petit que 0,41, l'empilement va se faire selon une structure cristalline correspondant à celle du chlorure de sodium (ZnS) de coordinnence (4,4).



On peut refaire la même démonstration que précédemment et on trouve ce qu'on appelle la règle du rapport des rayons [1].

### Règle du rapport des rayons

À partir de l'analyse géométrique précédente de l'empilement de sphères de rayons différentes, on peut déterminer la structure d'un cristal ionique avec le rapport des rayons des ions :

Rapport des rayons	Coordinnence	Structure
$0,732 \leq \gamma < 1$	(8,8)	Chlorure de césium (CsCl)
$0,414 \leq \gamma < 0,732$	(6,6)	Sel gemme (NaCl)
$0,225 \leq \gamma < 0,414$	(4,4)	Sphalérite (ZnS)

Si on constate un écart entre la structure réelle et la structure attendue, on peut en déduire que la liaison ionique a un caractère davantage covalent. En effet, une liaison covalente est davantage directionnelle et peut induire une structure différente.

Cette méthode manque toutefois de fiabilité. L'analyse géométrique de l'empilement impliquait des contraintes sur la somme des rayons ioniques ( $r_- + r_+$ ) or la diffraction de rayons X permet uniquement de déterminer les distances entre les centres des ions. La répartition des rayons entre chaque ion a été faite de façon arbitraire en attribuant à l'ion oxyde  $\text{O}_2^{2-}$  un rayon de  $140 \times 10^{-12}$  m.

# Partie pédagogique : les céramiques

Les états physiques sont abordés sous l'aspect physique et chimique aux cycles 3 et 4 et la cohésion du solide notamment cristallin peut être évoquée lorsqu'on étudie la dissolution de sels.

La dissolution des solides est abordée plus en détail en première scientifique de même que la cohésion des solides ioniques par les forces électrostatiques et des solides moléculaires par les forces de Van der Waals [3].

En filière STL/STI2D, les élèves font le lien entre la structure des polymères, les interactions entre les chaînes et les propriétés mécaniques qui en découlent.

Enfin, la spécialité physique-chimie de terminale S aborde le thème des matériaux notamment à travers le mot-clé céramique. Et c'est une activité documentaire sur ce thème que je vais présenter. Elle sera suivie d'une proposition d'exercice et de pistes pour l'évaluation.

## Activité documentaire

L'activité documentaire est tirée du manuel Bordas TS spécialité [4]. Elle permet d'aborder le thème des céramiques qui une catégorie de solides dont la plupart des élèves a entendu parlé mais dont ils connaissent mal la définition ou les propriétés.

C'est donc une activité de découverte d'une part mais qui permet aussi de mettre en pratique la compétence *extraire une information utile d'un document*.

**Animation** Les céramiques et les verres

- Faire preuve de curiosité.
- Extraire une information utile.

Les céramiques et les verres minéraux appartiennent à une classe de matériaux différente de celle des métaux ou des matériaux organiques.

**Doc 1 Constitution chimique des céramiques**

Les céramiques sont des matériaux inorganiques non métalliques. Leur cohésion est assurée par des liaisons covalentes et des liaisons ioniques très fortes, ce qui leur confère des températures de fusion très élevées, supérieures à 2 000 °C. Elles peuvent être décomposées en deux familles : les oxydes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>,...) et les non-oxydes (WC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,...).

On peut les obtenir à partir de matières premières naturelles brutes (argiles, roches silicatées ou roches aluminosilicatées), naturelles purifiées, ou synthétiques. La composition en matières premières d'une céramique lui confère des propriétés physiques et chimiques particulières.

**Doc 2 Mise en forme et propriétés des céramiques**

Avant toute mise en forme, les céramiques sont à l'état de poudre. Pour leur donner une structure solide et les formes voulues, on utilise généralement le procédé de frittage : la poudre de céramique est pressée et chauffée, ce qui crée des liaisons entre les grains de poudre grâce à une fusion très localisée (Fig. 1).

Les céramiques les plus performantes, appelées céramiques thermomécaniques ou réfractaires, sont des céramiques industrielles qui résistent à de très hautes températures. Elles ont une résistance mécanique très élevée et sont plus légères que les métaux ou alliages habituellement utilisés. Pour les pièces sensibles de certains moteurs, par exemple, on utilise donc préférentiellement ce type de matériaux (Fig. 2).

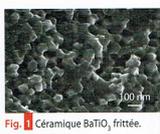



Fig. 1 Céramique BaTiO<sub>3</sub> frittée. Fig. 2 Pièces d'automobile en céramiques industrielles.

**Doc 3 Les biocéramiques, atout précieux pour la médecine**

Les céramiques sont chimiquement neutres et, grâce à une composition proche de celle des tissus osseux, elles peuvent conserver leurs propriétés si on les implante dans un milieu très agressif comme l'organisme.

Leur nature très résistante (aux frottements ou aux torsions) permet aux prothèses qui en sont constituées d'être presque insubstitues.

La première génération de céramiques était inoffensive pour l'organisme, qui les considérait toutefois encore comme des corps étrangers. Elle a donc fait place à une seconde génération de céramiques, capables d'interagir positivement avec les tissus environnants, en favorisant la repousse osseuse et en évitant les rejets.

Les prothèses dentaires constituent un exemple très utilisé de ces biocéramiques (Fig. 3). Elles sont constituées de verres de silice (SiO<sub>2</sub>) et d'alumine, un matériau dont l'aspect brillant et la neutralité chimique permettent de se rapprocher des propriétés de la dent naturelle.



Fig. 3 Prothèses dentaires en céramique.

**Doc 4 Constitution du verre et verres spéciaux**

Les verres sont une sous-classe des céramiques : ils sont constitués d'une combinaison d'oxydes. Contrairement aux solides cristallins, ils sont essentiellement composés d'une matrice d'oxyde de silicium désordonnée (Fig. 4) : on parle de solide amorphe. Les composés ajoutés dans la matrice font varier les propriétés du verre obtenu.

Par exemple, un ajout d'oxyde de plomb transforme du simple verre en cristal, un ajout de chlorure d'argent permet d'obtenir du verre photochromique (qui change de teinte en fonction de la luminosité) et une petite quantité ajoutée d'oxyde de zirconium permet d'avoir du verre vitrocéramique (Fig. 5).

- atome d'oxygène
- atome de silicium




Fig. 4 Schématisation 2D du verre. Fig. 5 Plaque en verre vitrocéramique.

**Doc 5 Mise en forme des verres**

Les verres les plus courants, appelés silicosodocalciques, sont obtenus par fusion d'un mélange à base de sable, fournissant l'oxyde de silicium, et de carbonates de sodium et de calcium. Après fusion, ce mélange est progressivement refroidi.

À mesure que la température diminue, le liquide devient de plus en plus visqueux (à partir de 1 500 °C), mais garde sa structure microscopique de liquide avec des molécules désordonnées : c'est la transition vitreuse. Il se fige complètement dans cet état, en dessous de 400 °C environ.

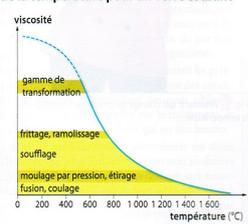
La mise en forme des verres (Fig. 6) s'opère dans la plage de températures au sein de laquelle la viscosité du verre est adaptée aux conditions de travail.

On obtient ainsi le verre plat, utilisé pour le vitrage ; le verre creux, pour la mise en bouteille ; et les fibres de verre, d'une composition légèrement différente, pour l'isolement thermique ou pour les fibres optiques.



Fig. 6 Mise en forme de bouteilles en verre.

**Doc 6 Évolution de la viscosité en fonction de la température pour un verre courant**



viscosité

température (°C)

gamme de transformation

frittage, ramollissage

soufflage

moulage par pression, étirage

fusion, coulage

**Extraire et exploiter des informations**

**Les céramiques**

- 1 a. Quelles sont les matières premières permettant de produire des céramiques ?
- b. Quelle est la taille approximative d'un grain de poudre de céramique ?
- 2 a. Comment les céramiques sont-elles généralement mises en forme ?
- b. Le procédé de moulage consiste à couler un matériau liquide dans un moule et à le laisser sécher. Pourquoi les céramiques ne sont-elles généralement pas mises en forme par moulage ?
- c. Comment expliquer la valeur très élevée des températures de fusion des céramiques ?
- d. Expliquer pourquoi les céramiques frittées sont des matériaux poreux.
- 3 a. À quelles contraintes doit satisfaire un matériau pour pouvoir être implanté dans l'organisme sans danger ?
- b. En quoi les céramiques répondent-elles à ces critères ?

**Les verres**

- 4 a. Pourquoi le verre appartient-il à la famille des céramiques ?
- b. Que signifie l'expression « solide amorphe » ?
- c. Comment faire varier les propriétés d'un verre ?
- d. Expliquer l'appellation « silicosodocalcique » des verres courants.
- 5 a. Décrire le passage de l'état liquide à l'état solide du verre.
- b. Comment se nomme ce passage ?
- c. En quoi ce changement d'état est-il différent de celui de l'eau à la glace ?
- 6 a. Les bouteilles en verre sont mises en forme par moulage par pression et étirage. Pour ce faire, dans quelle plage de température doivent-elles être chauffées ?
- b. Expliquer qualitativement l'allure du graphe du document 6.

**Pour conclure**

- 7 Quelles sont les propriétés des nouvelles céramiques qui en font des matériaux d'avenir ?
- 8 Donner une définition d'un « verre ».

Points de repère

→ Les **céramiques** sont des matériaux **inorganiques** et **non métalliques** qui peuvent avoir, après mise en forme par **frittage**, des propriétés physiques et chimiques très intéressantes.

→ Les **verres** sont obtenus par solidification d'un liquide qui passe par une **transition vitreuse** et se fige dans un état **amorphe**.

L'activité peut être faite en classe entière et les élèves travaillent individuellement avec leur manuel. Elle s'étend sur une demi-heure à trois quart d'heure selon le niveau des élèves.

L'activité se compose de plusieurs documents donnant des informations sur :

- la définition de ce qu'est une céramique ;
- la mise en forme des céramiques ;
- leur utilisation en médecine ;
- le verre qui est une sous-classe de céramiques

Les questions sont de difficultés variées. Les deux premières permettent d'entrer rapidement dans le sujet (avec une définition et une lecture d'échelle sur une image) mais d'autres questions nécessiteront une

lecture plus approfondie des documents. Certaines questions nécessiteront probablement de l'aide à apporter à certains élèves car les réponses ne sont pas forcément explicites dans le texte (2b et 2d).

L'activité sera corrigée en classe. La correction ne pose pas particulièrement de problème et peut être traitée assez rapidement.

L'activité en elle-même ne se prête pas à une évaluation mais le thème des céramiques, et notamment leurs propriétés donnent l'occasion de revoir ou d'aborder certains phénomènes mécaniques en exercice.

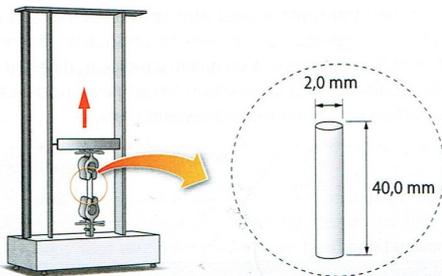
## Exercice

Les exercices est tiré du même manuel que l'activité [4]. Il sera commencé en classe à la suite de l'activité et sera terminé à la maison.

### 7 Essai de traction d'une céramique

Pour étudier la résistance mécanique d'une céramique, on la soumet à un essai de traction : un échantillon, appelé éprouvette, est placé entre les mors d'une machine qui l'étire avec une force d'intensité croissante  $F$ . Pour chaque valeur de la force de traction, la longueur  $L$  de l'éprouvette est mesurée.

L'échantillon utilisé est une céramique en carbure de silicium et de forme cylindrique, de diamètre  $d_0 = 2,00$  mm et de longueur avant traction  $L_0 = 40,0$  mm.



On définit les grandeurs contrainte  $\sigma$  et déformation  $\epsilon$  comme suit :  $\sigma = F/S$ , où  $S$  désigne la section de l'échantillon (en  $m^2$ ) et  $\epsilon = (L - L_0)/L_0$ .

- Déterminer l'unité de ces deux grandeurs.
- Exprimer la longueur  $L$  en fonction de la déformation  $\epsilon$  et de sa longueur initiale  $L_0$ .
- Le volume de l'échantillon étant constant, exprimer la section  $S$  de l'échantillon en fonction de  $S_0$  (section initiale de l'échantillon),  $L_0$  et  $L$ .
  - En déduire l'expression de  $S$  en fonction de  $S_0$  et de la déformation  $\epsilon$ .
- Calculer la section initiale  $S_0$  de l'échantillon.

Les valeurs obtenues par la machine sont reportées dans le tableau ci-dessous.

$F$ (N)	100	200	300	400
$\epsilon$ ( $\times 10^{-3}$ )	9,095	18,192	27,291	36,393
$F$ (N)	500	600	700	800
$\epsilon$ ( $\times 10^{-3}$ )	45,494	54,597	63,703	72,810

- B2i** Calculer pour chaque mesure, en s'aidant éventuellement d'un tableur-grapheur, les valeurs de la longueur de l'échantillon, de sa section, et de la contrainte qu'il subit.
  - Tracer, en s'aidant d'un tableur-grapheur, le graphe représentant la contrainte en fonction de la déformation.
- Le coefficient directeur de la droite représentée est caractéristique de chaque matériau : c'est le module de Young.
  - Déterminer son unité.
  - Déterminer sa valeur pour le matériau étudié.

Le premier exercices est calculatoire. Il fait intervenir des grandeurs qui sont définies dans l'énoncé et qui n'ont peut-être pas encore été vues par les élèves. Ceci peut les déstabiliser et les empêcher d'avancer dans la résolution de l'exercice. Aussi, le fait de démarrer l'exercice en classe et de « traduire » l'énoncé peut être utile.

La première question amène l'élève à déterminer les unités des grandeurs introduites ce qui permet de mieux comprendre ce qu'elles représentent.

Les deux questions suivantes correspondent à des calculs littéraux. Certains élèves qui ont du mal à mener un calcul littéral pourront bénéficier de l'aide du professeur qui pourra leur donner quelques indications pour les débloquent.

Puis la fin de l'exercice consiste en une série de calculs qui nécessiteront l'utilisation d'un tableur sur ordinateur ou sur calculatrice et qui pourront être terminer sans problème, de même que l'analyse graphique, à la maison.

La correction en classe à la séance suivante permettra d'identifier rapidement les erreurs les plus courantes : utilisation des mauvaises unités, problème de conversions, erreur de lecture sur le graphique, etc.

## Évaluation

L'évaluation reprendra ce qui a été vu dans l'exercice mais de façon moins guidée. On rappellera les définitions d'une contrainte, de l'élongation et du module de Young dans un document ainsi que la méthode graphique pour le déterminer. Un autre document présentera des mesures d'élongations sous l'action de différentes forces pour une céramique et un métal.

On demandera à l'élève de trouver les modules de Young correspondant et de les commenter. On pourra éventuellement développer en demandant la limite d'élasticité en lui fournissant la courbe contrainte/déformation d'une céramique composite et en lui fournissant les informations nécessaires.

Les cinq domaines de compétence pourront être évalués :

- **s'approprier** : question sur les définitions, les unités, le protocole de mesure ;
- **réaliser** : calculs, conversions et tracer de la courbe ;
- **analyser** : interprétation de la courbe ;
- **valider** : comparaison des résultats avec les indications données dans le documents ;
- **communiquer**.

## Conclusion

De part la grande variété de constituants, de types de liaisons ou de structure d'empilement, les solides présentent une vaste gamme de propriétés qui en font des matériaux pouvant être adaptés à une immense étendue d'usages.

Dans un autre registre, les nanostructures telles que les nanotubes de carbone suscitent également l'intérêt des chercheurs de part leurs propriétés électriques et mécaniques particulières.

## Bibliographie

- [1] P.W. Atkins et J. de Paula, *Chimie Physique*, 4 édition (De Boeck, 2013).
- [2] P. Grécias, *Chimie : 2de année PC PC\** (Editions Tec & Doc, Paris, 2004).
- [3] G. Dhont, D. Braquart, et É. Pennacin, *Physique-chimie Capes & agrégation, Plans d'exposés et de montages*, 1 édition (De Boeck, 2018).
- [4] M. Ruffenach, *Physique chimie Terminale S : enseignement de spécialité, programme 2012* (Bordas, Paris, 2012).