

# SOLIDES CRISTALLINS

L'état solide peut être décrit principalement par deux modèles : le solide amorphe et le solide cristallin. Le solide amorphe est constitué d'entités chimiques (atomes, molécules, ions, ...) disposées de façon désordonnée, tandis que le solide cristallin est constitué d'entités chimiques disposées de façon ordonnée. Le solide cristallin peut donc être décrit par un modèle, le **cristal parfait**, basé sur des considérations géométriques et qui permet de rendre compte de nombreuses propriétés de ces solides.

## 1 LE CRISTAL PARFAIT

Un **cristal parfait** est un ensemble d'entités chimiques empilées de façon **ordonnée** dans l'espace. Il forme une structure **tripériodique** (périodique dans les trois directions de l'espace), **infinie** et **sans défaut**.

### 1.1 Réseaux

Du fait de sa tripériodicité, et de ses propriétés de symétrie, le cristal parfait peut être modélisé par un objet mathématique appelé **réseau**.

Le **réseau** est un ensemble infini, triplement périodique, de points appelés **nœuds**. C'est une entité géométrique définie par trois vecteurs de base ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ) non coplanaires et non colinéaires. La position de tous les nœuds du réseau se déduisent par translation :

$$\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

où  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont des entiers relatifs.

**Remarque :** Si les trois vecteurs ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ) sont de même norme et orthogonaux, ils forment un réseau **cubique**.

### 1.2 Mailles

Puisque le réseau est un objet infini tripériodique, il peut être décrit par une unité élémentaire, appelée **maille** qui se répète à l'infini dans les trois directions de l'espace.

La **maille** est une unité élémentaire parallélépipédique définie par trois vecteurs ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ), ou six scalaires ( $a, b, c$ ) et ( $\alpha, \beta, \gamma$ ). Elle se répète à l'infini dans les trois directions de l'espace pour reconstituer le réseau.

**Remarque :** Il est possible de définir une infinité de mailles pour rendre compte d'un réseau. Par convention, on choisit la maille la plus petite, qui contienne toutes les opérations de symétrie (réflexions, rotations ...) du réseau.

**Remarque :** AUGUSTE BRAVAIS (1811-1863) a démontré que l'ensemble des solides cristallins peuvent être modélisés par l'un des 14 réseaux de BRAVAIS différents.

### 1.3 Motif

Le réseau est un objet purement mathématique qui rend compte des propriétés géométriques du cristal (périodicité et symétries). Pour obtenir le modèle du cristal, il faut ajouter le **motif** au réseau, c'est à dire l'entité chimique (ou un groupe d'entités chimiques) qui constitue le cristal lorsqu'on lui applique les translations et opérations de symétries du réseau.

Le **cristal** est l'association d'un **réseau** et d'un **motif**. Il est donc modélisé par une **maille cristalline**, qui contient à la fois la maille (représentation minimale du réseau), et le ou les motifs contenus dans cette maille.

**Remarque :** les propriétés de symétries du motif et du réseau peuvent être tout à fait différentes.

## 2 COHÉSION À L'ÉTAT SOLIDE

On définit quatre modèles structuraux, selon l'interaction principalement responsable de la cohésion du solide. On peut rencontrer cinq types d'interactions dans les solides, qui sont rappelées dans le tableau ci-dessous, ainsi que l'ordre de grandeur des énergies d'interaction associées.

Interaction	Énergie ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Ionique	100 - 600
Covalente	200 - 800
Métallique	100 (Na) - 800 (W)
VAN DER WAALS	5 - 10
Liaison H	10 - 40

### 2.1 Cristaux métalliques

#### 2.1.1 Propriétés

Les cristaux métalliques ont des propriétés physico-chimiques communes et variées :

- **Mécanique** : les métaux sont **ductiles** (ils peuvent être étirés sous forme de fils) et **malléables** (ils peuvent être déformés sans rompre). Leur masse volumique est généralement élevée.
- **Optique** : les métaux sont caractérisés par un grand pouvoir réflecteur : on parle de **reflet métallique**.
- **Conductivité** : les métaux sont de bons conducteurs électriques et thermiques.
- **Chimique** : les métaux sont des espèces possédant une énergie de première ionisation faible. Ce sont des **réducteurs**, qui forment facilement des cations.

### 2.1.2 Modèle structural

Les propriétés électriques, thermiques et chimiques des métaux indiquent que les électrons de valence sont assez faiblement liés aux noyaux. Cela a conduit à un premier modèle de la liaison métallique : le modèle de DRUDE ou modèle du gaz d'électrons.

Dans ce modèle, un métal est considéré comme un **empilement régulier de cations** plongés dans un **gaz d'électrons** : les électrons de valence des atomes sont mis en commun entre tous les atomes du métal, on dit qu'ils sont **délocalisés** sur l'ensemble de la structure. La liaison métallique est donc **forte**, car elle met en jeu un grand nombre d'atomes, et est **non directionnelle**.

La grande mobilité des électrons dans la structure d'un métal permet d'expliquer la grande conductivité thermique et électrique observée. Les propriétés mécaniques du métal, notamment sa grande résistance à la déformation, peuvent également être expliquées : les cations empilés régulièrement sont fortement liés les uns aux autres de manière non directionnelle, les plans constitués par les cations peuvent donc aisément glisser les uns sur les autres, car l'énergie de liaison n'est pas fortement modifiée au cours de la déformation.

## 2.2 Cristaux ioniques

### 2.2.1 Propriétés

Les cristaux ioniques ont des propriétés physico-chimiques communes et variées :

- **Mécanique** : les cristaux ioniques sont fragiles. Ils se cassent facilement lorsqu'on les déforme.
- **Électrique** : les cristaux ioniques conduisent très mal l'électricité.
- **Chimique** : Ils se solubilisent avec dissociation dans les liquides polaires comme l'eau.
- **Thermiques** : Ils ont des dilatations thermiques faibles et leur température de fusion est en général élevée.

### 2.2.2 Modèle structural

Les entités qui constituent un cristal ionique sont des ions, la cohésion du cristal est donc assurée par des interactions coulombiennes, qui sont **fortes** et **non directionnelles**. On considère que les ions sont des **sphères dures** porteurs d'une **charge définie**. Pour minimiser l'énergie du cristal, on dispose les ions au contact des uns des autres, de sorte qu'un cation ne soit entourés que d'anions et inversement.

Dans cette structure, les électrons de valence sont **localisés** sur les atomes et ne peuvent pas se déplacer facilement dans la structure, ce qui explique la faible conduction électrique des cristaux ioniques.

Le modèle de l'empilement d'ions de charges opposées permet également de rendre compte de la fragilité de ces structures. Lors d'une déformation, des plans d'ions glissent les uns sur les autres. On passe donc par un état très instable, où les anions sont entourés par des anions, et les cations sont entourés par des cations. L'énergie répulsive très importante correspondant à cet état provoque la rupture du cristal selon le plan de glissement.

## 2.3 Cristaux covalents

### 2.3.1 Propriétés

Les cristaux covalents sont plus rares que les cristaux ioniques ou métalliques. Ils ont les propriétés suivantes :

- **Mécanique** : Ils sont **durs** et **fragiles** : ils résistent peu à la déformation.
- **Électrique** : Ils conduisent généralement très mal l'électricité : ce sont des **isolants**, à l'exception du graphite.
- **Thermique** : Ils ont des températures de fusion élevées.

### 2.3.2 Modèle structural

Les cristaux covalents ont des structures dérivées des molécules. Les atomes sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes, **fortes** et **directionnelles**. Prenons l'exemple du carbone C, il existe sous deux formes cristallines : le diamant, et le graphite.

**Le diamant** est constitué d'un réseau covalent tridimensionnel, ce qui permet d'expliquer sa grande dureté. De plus, les électrons de valence de la structure sont tous engagés dans des liaisons simples C-C, ce qui explique sa faible conductivité électrique.

**Le graphite** est constitué de plusieurs réseaux covalents bidimensionnels liés les uns aux autres par des interactions de VAN DER WAALS de type LONDON beaucoup plus faibles. Pour cette raison le graphite est plutôt mou, et friable (les plans covalents se séparent les uns des autres facilement). De plus, les plans covalents sont entièrement conjugués, les électrons sont donc délocalisés sur l'ensemble du plan, appelé plan de **graphène**. Le graphite présente donc une bonne conductivité électrique dans une direction parallèle aux plans de graphène, mais une mauvaise conductivité électrique perpendiculairement aux plans de graphène.

## 2.4 Cristaux moléculaires

### 2.4.1 Propriétés

Les cristaux moléculaires ont des propriétés bien particulières :

- **Mécanique** : les cristaux moléculaires sont **fragiles** et de **faible dureté**. Leur masse volumique est généralement faible.
- **Électrique** : les cristaux moléculaires sont des **isolants** électriques.
- **Thermique** : les cristaux moléculaires ont des températures de fusion et d'ébullition basses, et des dilatations thermiques élevées (leur volume augmente fortement avec la température).
- **Optique** : Les cristaux moléculaires ont un spectre d'absorption identique quelque soit l'état physique (solide, liquide ou gaz).

### 2.4.2 Modèle structural

Un cristal moléculaire est constitué de molécules indépendantes liées les unes aux autres par des interactions de VAN DER WAALS ou des liaisons hydrogène **faibles**.

Les interactions intermoléculaires dans le solide étant relativement faibles ( $\sim$  quelques  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), les molécules sont éloignées les unes des autres et forment des structures peu denses qui sont particulièrement sensibles à la température. En effet, l'énergie d'agitation thermique à température ambiante est de l'ordre de  $2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . C'est pourquoi ces composés ont des températures de changement d'état basses, et des dilatations thermiques fortes.

De plus, le cristal est constitué des mêmes entités chimiques que le liquide ou le gaz, les propriétés spectrales sont donc les mêmes. Par exemple, l'eau est transparente dans ses trois états physiques, le diiode est violet dans ses trois états physiques.

- 3 CRISTAUX MÉTALLIQUES
- 4 CRISTAUX COVALENTS
- 5 CRISTAUX IONIQUES
- 6 CRISTAUX MOLÉCULAIRES