



LA STRUCTURE CRISTALLINE

GENERALITES

Plutôt que de distinguer les états solide, liquide et gazeux, il convient d'opposer les états **ORDONNES** et **NON ORDONNES**

États **NON ORDONNES** : Particules constituantes réparties **au hasard**



Les gaz et la plupart des liquides et certains solides

États **ORDONNES** : Particules constituantes réparties **régulièrement**

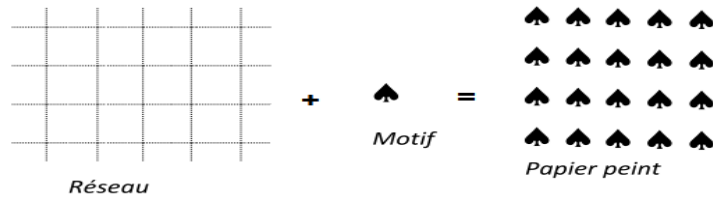


Solides cristallisés

Cristallographie : Description géométrique de la disposition dans l'espace des éléments (atomes, ions ou molécules) étant considérés comme constituant un cristal.

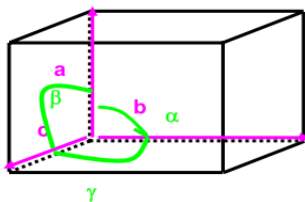
Ces éléments sont des particules sphériques.

Expl : réseau à 2D (\approx papier peint)



Maille élémentaire : Plus petit édifice d'atomes permettant de reconstituer le cristal par répétition périodique du motif dans les trois directions de l'espace.

L'ensemble des mailles superposées constitue le **réseau cristallin**



La maille peut être décrite par:

- les longueurs des arêtes a, b, c ;
- les angles α , β , γ ;
- la nature, le nombre et les positions des atomes formant cet édifice.

7 systèmes cristallins \leftrightarrow **14 réseaux de Bravais**

A retenir :

- Sphère sur un sommet : $1/8^{\text{ème}}$ appartient à la maille
- Sphère au milieu d'une face : $1/2$ appartient à la maille
- Sphère au milieu d'une arête : $1/4$ appartient à la maille

2. Caractérisation d'une structure cristalline

2.1 Description

Une structure cristalline **idéale** sera décrite en donnant le **réseau de Bravais**, le **motif** ou la **base** ainsi que les coordonnées atomiques de chacun des atomes dans la **maille élémentaire** ou une **maille conventionnelle**.

2.2 Compacité

On appelle **compacité** ou **densité de remplissage C** d'une structure le rapport du volume réellement occupé au volume total de la maille:

$$C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{maille}}}$$

2.3 Coordinance

Dans le modèle d'assemblage de sphères dures, la coordinance d'une sphère est le **nombre de voisins tangent** (le plus proche) à la sphère envisagée.

2.4 Masse volumique

Ramenée à une maille, c'est le rapport de la masse des constituants d'une maille par son volume

$$\rho = \left(\frac{m}{V}\right)_{\text{maille}} = \frac{NM_{\text{motif}}}{N_A V_{\text{maille}}}$$

N : multiplicité de la maille ;
 M_{motif} : masse molaire du motif
 N_A : constante d'Avogadro.

2.5 Existence de sites

- Dans le modèle d'assemblage de sphères dures en contact on ne peut pas remplir tout l'espace d'une maille ($C < 1$).
- Dans ce volume perdu on peut définir des **cavités** ou des **sites**, lieux où l'on pourra éventuellement placer d'autres atomes.
- On s'intéresse aux nombres de sites tétraédriques et octaédriques des réseaux cubique à faces centrées formés d'un seul type d'atomes de rayon r .

- On appelle **site tétraédrique**, noté **T**, une **cavité** située au **centre d'un tétraèdre régulier** défini par 4 atomes en contact.

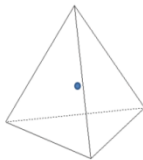


Schéma d'un site T

- On appelle **site octaédrique**, noté **O**, une **cavité** située au **centre d'un octaèdre régulier** défini par 6 atomes en contact. Par exemple les centres des faces d'un cube forment un octaèdre régulier.

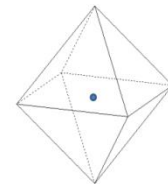


Schéma d'un site O

Réseau	Cubique à faces centrées
Nombre de sites par maille	8 Sites T
Taille du site	$\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right) \times r$

Réseau	Cubique à faces centrées
Nombre de sites par maille	4 sites O
Taille du site	$(\sqrt{2} - 1) \times r$

Dans le cas où les nœuds sont occupés par des atomes ou des ions identiques assimilables à des **sphères dures** de rayon r , C est définie par:

$$C = \frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}}$$

N : est la population ou la multiplicité de la maille i.e. le nombre de motifs.

Les particules constituant peuvent être:

DES ATOMES



DES IONS

DES MOLECULES



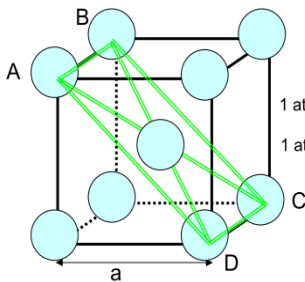
1

LES CRISTAUX METALLIQUES

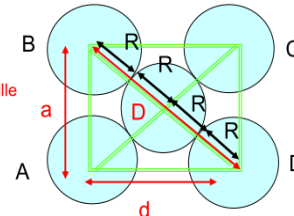
Formés d'ATOMES de métal

la cohésion est assurée par des liaisons métalliques

Réseau cubique centré
Réseau cubique faces centrés
Réseau hexagonal compact



1 atome à chaque sommet : $8 \times (1/8)$
+
1 atome au centre du cube : + 1 } = 2 atomes / maille



$d = \text{diagonale de la face du cube} \Rightarrow d = a\sqrt{2}$
 $D = \text{diagonale du cube} \Rightarrow D^2 = a^2 + d^2 = a^2 + 2a^2 = 3a^2$

Soit: $D = a\sqrt{3}$
 On a aussi: $D = 4R$ } $4R = a\sqrt{3}$

Coordinance :

Nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné
 8 atomes à $a\sqrt{3}/2$

Masse volumique :

$$\rho = \frac{N \times M}{N_a \times a^3}$$

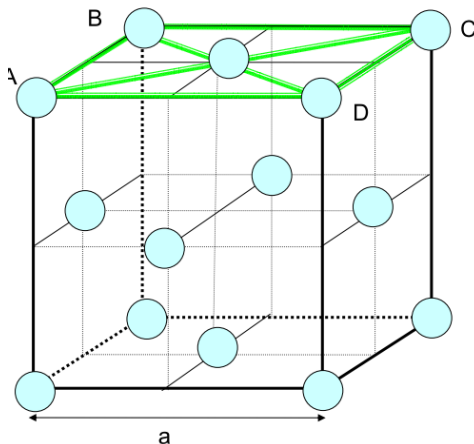
Compacité :

Volume occupé par tous les atomes

Volume de la maille
 $C = 0,68 = 68\%$

soit 32 % de vide

Structure cubique faces centrées



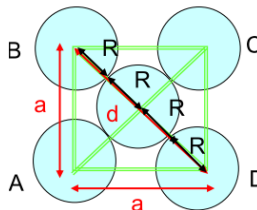
Descriptif:

1 atome à chaque sommet : $8 \times 1/8$
 1 atome au centre de chaque face $6 \times 1/2$ } = 4 atomes / maille

Paramètre de la maille

a: arête du cube

Relation entre a et R



Dans le plan de compacité, sur la petite diagonale, on a :

$4R = a\sqrt{2}$

Compacité : $\frac{\text{Volume occupé par tous les atomes}}{\text{Volume de la maille}}$

→ $C = 0,74 = 74\%$
soit 26 % de vide

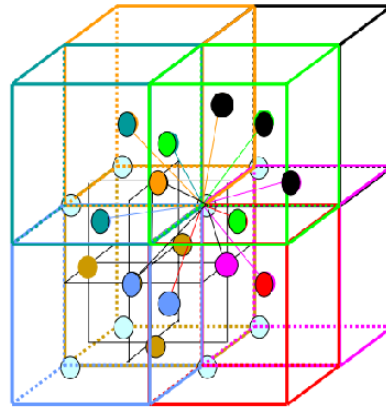
On dit que le système est **COMPACT**

Masse volumique :

$$\rho = \frac{N \times M}{N_a \times a^3}$$

Coordinnence : 12 atomes à $a\sqrt{2}/2$

Nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné



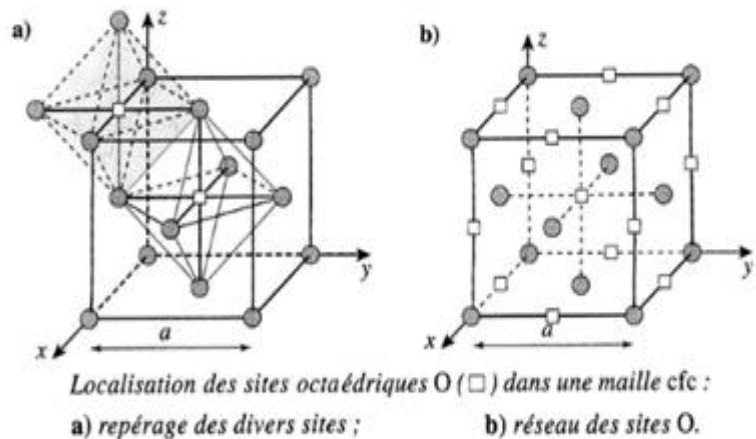
α) Sites octaédriques [O]

- **Localisation** des sites [O] dans une maille F :
 - 1 au centre de la maille
 - 12 au milieu des arêtes.

- **Nombre de sites** octaédriques appartenant à la maille c.f.c. :

$$N_O = 1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4}$$

$$\Rightarrow \boxed{N_O = 4}$$



- **Habitabilité** d'un site octaédrique [O] :

- les atomes du réseau hôte sont tangents le long des diagonales des faces soit : $a\sqrt{2} = 4.R$
- l'atome interstitiel [O] va au plus être tangent aux atomes V du réseau selon une arête du réseau c.f.c.. Donc : $2(R + r_O) \leq a$

$$\left. \begin{array}{l} - \text{D'où : } a\sqrt{2} = 4.R \\ R + r_O \leq \frac{a}{2} \end{array} \right\} \Rightarrow R + r_O \leq \frac{4.R}{2\sqrt{2}} \Leftrightarrow \boxed{\frac{r_O}{R} \leq \sqrt{2} - 1 \simeq 0,414}$$

Soit une habitabilité : $r_{Olim} = 0,414.R$

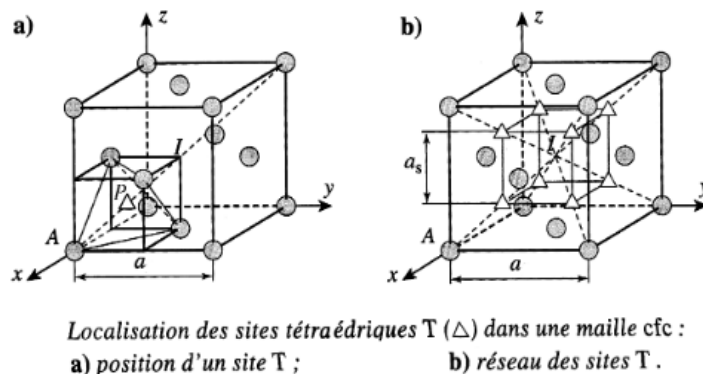
- La **coordinnence** d'un site octaédrique est $\boxed{O/V = 6}$.

α) Sites tétraédriques [T]

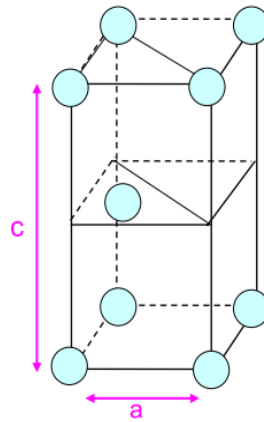
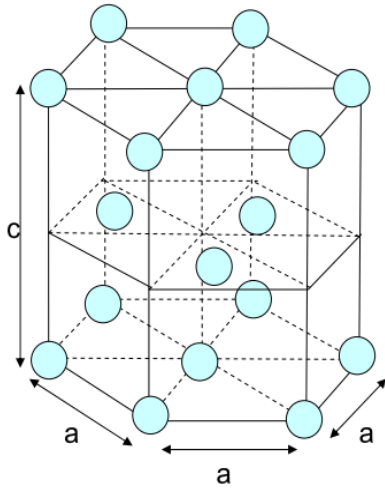
- **Localisation** des sites [T] dans une maille F :
8 au centre de 8 cubes de côté $\frac{a}{2}$.

- **Nombre de sites** tétraédriques appartenant à la maille c.f.c. :

$$\boxed{N_T = 8}$$



Structure hexagonale compacte



Paramètres de la maille

a: arêtes des bases hexagonales
c: Hauteur du prisme

Coordinance :

$6 + 2 \times 3 = 12$

Nombre d'atomes par maille hexagonale:

- 1 atome à chaque sommet : $12 \times 1/6$
- 1 atome au centre des 2 bases : $2 \times 1/2$
- 3 atomes à c/2 : 3×1

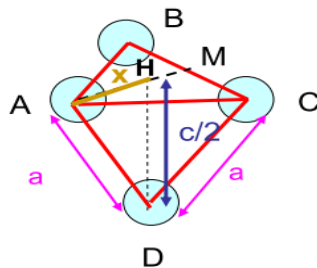
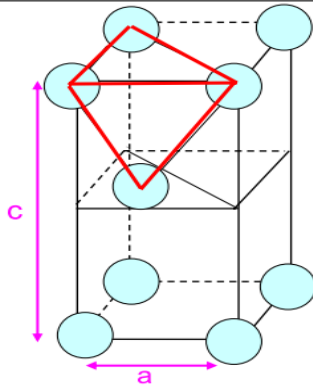
= 6 atomes / maille

OU Nombre d'atomes par prisme droit à base losange:

- 1 atome à chaque sommet : $8 \times 1/8$ OU $(1/6 \times 4 + 1/12 \times 4 = 1)$
- 1 atome à c/2 : 1

= 2 atomes / maille élémentaire

Structure hexagonale compacte



Relation entre a et c

$a = 2R$

$c = f(a)?$

Soit M: milieu de l'arête BC

Triangle AMC rectangle en M

$AM^2 + MC^2 = AC^2$

$AM^2 + (a/2)^2 = a^2$

$AM^2 = a^2 - a^2/4 = \frac{3}{4} a^2$

Projection de D sur le plan ABC: point H

$HD = c/2$

Propriété du projeté: $AH = 2/3 AM$

$AH = 2/3 a \sqrt{3/4} = 1/\sqrt{3} a = x$

Triangle AHD rectangle en H

$AH^2 + HD^2 = AD^2$

$x^2 + (c/2)^2 = a^2$

$a^2/3 + c^2/4 = a^2$

$c^2/4 = 2/3 a^2$

$c^2 = 8/3 a^2$

$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}} a$

soit $c = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$

Volume de la maille élémentaire

$V = a \times a \sqrt{\frac{3}{2}} \times 2\sqrt{\frac{2}{3}} a$

soit **$V = \sqrt{2} a^3$**

Compacité :

$c = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\sqrt{2} a^3} = 0,74 = 74\%$

La compacité d'une structure augmente avec la coordiance.

	c.s.	c.c.	c.f.c. et h.c.
Coordiance	6	8	12
Compacité	51 %	68 %	74 %

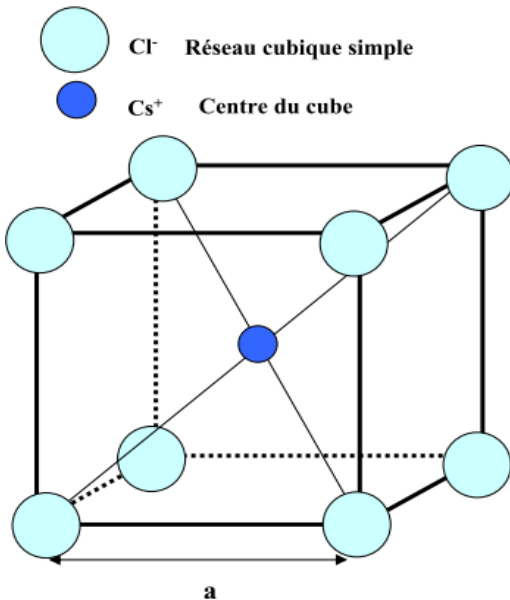
pseudo-compactes

compactes

LES CRISTAUX IONIQUES

Structure du chlorure de césium

Descriptif:



a- Nombre d'ions par maille:

Ions Cl⁻: 1 ion à chaque sommet: $8 \times 1/8 = 1$ ion Cl⁻/ maille

Ions Cs⁺: 1 ion au milieu du cube: 1 = 1 ion Cs⁺ / maille

b- Formule stoechiométrique CsCl

c- Coordinence

Ions Cs⁺: 8 voisins Cl⁻ à $a \sqrt{3}/2$

Ions Cl⁻: 8 voisins Cs⁺ à $a \sqrt{3}/2$

} Coordinence (8;8)

d- Paramètre de la maille a

Contact cation/anion: sur la grande diagonale : $r^+ + r^- = a \sqrt{3}/2$

Contact anion/anion: sur l'arête: $a \geq 2r^-$

e- Masse volumique

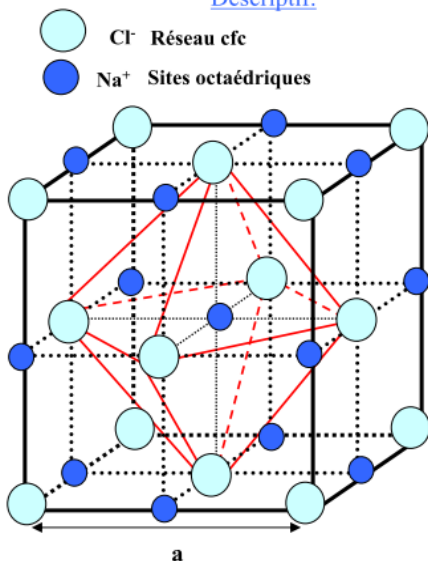
$$\rho = \frac{N_{Cs^+} \times M(Cs) + N_{Cl^-} \times M(Cl)}{N_a a^3} \quad \text{ou} \quad \rho_{CsCl} = \frac{N_{CsCl/maille} M(CsCl)}{N_a a^3}$$

f- Compacité

$$C = \frac{N_{Cs^+} \times V_{Cs^+} + N_{Cl^-} \times V_{Cl^-}}{a^3}$$

Structure du chlorure de sodium

Descriptif:



a- Nombre d'ions par maille:

Ions Cl⁻: 1 ion à chaque sommet: $8 \times 1/8$

+ 1 ion au centre de chaque face: $6 \times 1/2$

Ions Na⁺: 1 ion au milieu de chaque arête: $12 \times 1/4$

1 ion au centre du cube: 1

} = 4 ions Cl⁻/ maille

} = 4 ions Na⁺/ maille

b- Formule stoechiométrique Na₄Cl₄ soit 4 motifs NaCl/ maille

c- Coordinence

Ions Na⁺: 6 voisins Cl⁻ à $a/2$

Ions Cl⁻: 6 voisins Na⁺ à $a/2$

} Coordinence (6;6)

d- Paramètre de la maille a

Contact cation/anion: sur l'arête: $r^+ + r^- = a/2$

Contact anion/anion: sur la diagonale d'une face: $a \sqrt{2} \geq 4r^-$

e- Masse volumique

$$\rho = \frac{N_{Na^+} \times M(Na) + N_{Cl^-} \times M(Cl)}{N_a a^3} \quad \text{ou} \quad \rho_{NaCl} = \frac{N_{NaCl/maille} M(NaCl)}{N_a a^3}$$



f- Compacité

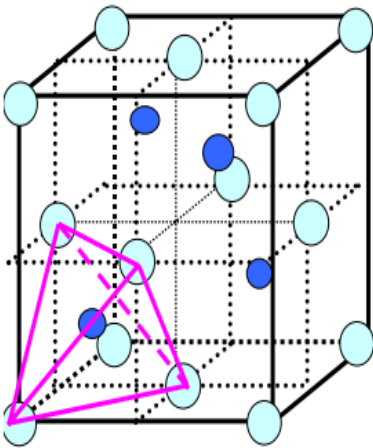
$$C = \frac{N_{Na^+} \times V_{Na^+} + N_{Cl^-} \times V_{Cl^-}}{a^3}$$

Structure Blende

3 - Réseau type ZnS (la blende)

Descriptif:

-  S²⁻ Réseau cfc
-  Zn²⁺ ½ des sites tétraédriques



a- Nombre d'ions par maille:

Ions S ²⁻ : 1 ion à chaque sommet:	8x1/8	} = 4 ion S ²⁻ / maille
+ 1 ion au centre de chaque face:	6x1/2	
Ions Zn ²⁺ : 1 site tétraédrique /2:	4	} = 4 ion Zn ²⁺ /maille

b- Formule stoechiométrique Zn₁S₁ soit 4 motifs ZnS/ maille

c- Coordination

Ions Zn ²⁺ : 4 voisins S ²⁻ à a√3 /4	} Coordination (4;4)
Ions S ²⁻ : 4 voisins Zn ²⁺ à a√3 /4	

d- Paramètre de la maille a

Contact cation/anion: sur la grande diagonale: $r^{+} + r^{-} = a \sqrt{3} / 4$

Contact anion/anion: sur la diagonale d'une face: $a \sqrt{2} \geq 4 r^{-}$

e- Masse volumique

$$\rho = \frac{N_{Zn^{2+}} \times M(Zn) + N_{S^{2-}} \times M(S)}{N a^3} \quad \text{ou} \quad \rho_{ZnS} = \frac{N_{ZnS/maille} M(ZnS)}{N_a a^3}$$

f- Compacité $C = \frac{N_{Zn^{2+}} \times V_{Zn^{2+}} + N_{S^{2-}} \times V_{S^{2-}}}{a^3}$

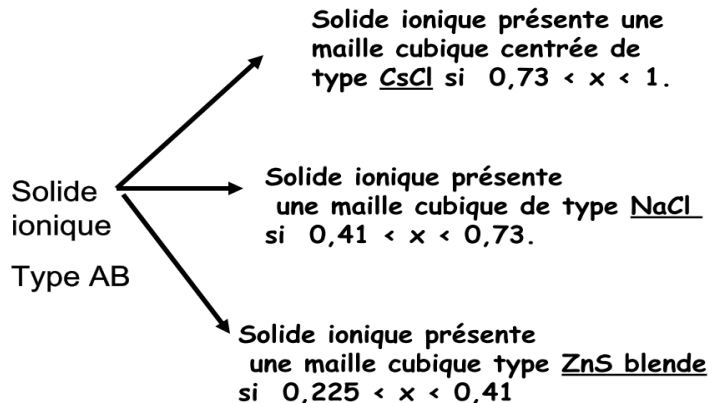
Calcul du rapport r⁺/r⁻

B - LES RAYONS IONIQUES

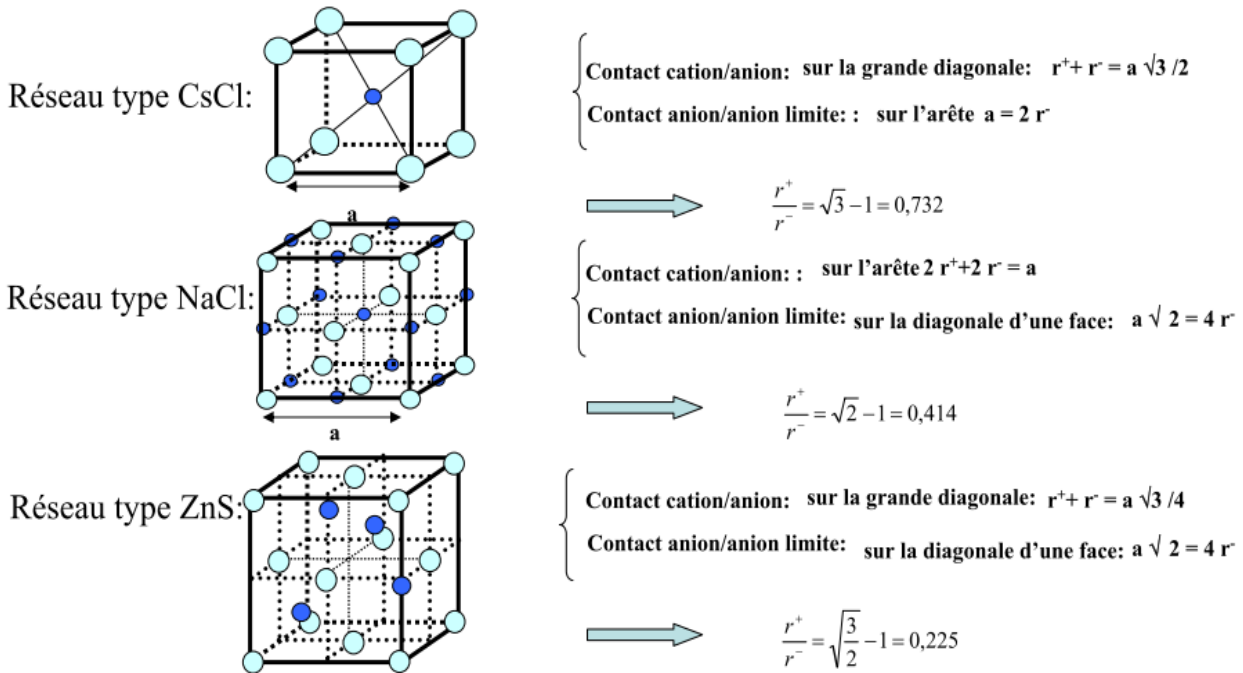
Un cation a TOUJOURS un rayon nettement **PLUS PETIT** que l'atome correspondant
 Un anion a TOUJOURS un rayon nettement **PLUS GRAND** que l'atome correspondant

Le type de réseau formé par un couple cation-anion dépend du **rapport des rayons des ions**

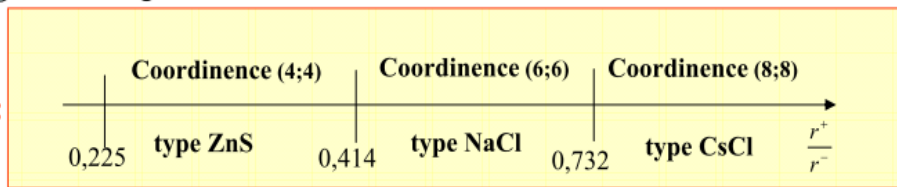
→ Calcul du rapport r⁺/r⁻



Calcul du rapport r^+/r^-



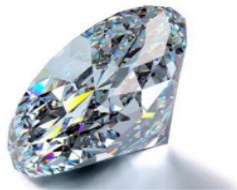
CONCLUSION:



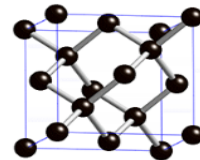
Cristaux covalent(Diamant)

Dans un cristal covalent, les atomes sont liés entre eux par une (ou plusieurs) **liaisons covalentes**. La mise en commun d'électrons de valence entre atomes assure donc la cohésion du cristal.

Expl : Cristal de carbone diamant : chaque atome de carbone est lié à 4 autres atomes de carbone



Diamant taillé



Maille cristalline (un bâton gris = 1 liaison covalente)

Propriétés des cristaux covalents :

- Cristaux rigides
- Grande dureté
- Température de fusion élevée (*liaisons covalentes difficiles à rompre*)
- Cristaux isolants ou semi-conducteurs

Chaque carbone est au centre d'un tétraèdre régulier AX_4 .

La liaison C-C est une liaison covalente simple.

Population : 8 atomes de carbone par maille

Coordinance : chaque atome de carbone étant au centre d'un tétraèdre, il est entouré de 4 plus proches voisins. La coordinnance vaut 4.

Condition de contact : Deux atomes de carbone sont en contact au niveau du site tétraédrique, c'est-à-dire sur le quart de la diagonale du grand cube

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{8}{\sqrt{3}} R_C = 356 \text{ pm}$$

Compacité : Par maille, il y a 8 atomes de carbone, soit un volume occupé :

$$V_{\text{occupé}} = 8 \times \frac{4}{3} \pi R_C^3 = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} a^3$$

$$C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\frac{\pi\sqrt{3}}{16} a^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34$$