

INTRODUCTION

La cristallographie est la science qui se consacre à l'étude des cristaux à l'échelle atomique.

*Un **cristal** est un solide dont les constituants (atomes, molécules ou ions) sont assemblés de manière régulière*

CRISTALLOGRAPHIE

On distingue trois états de la matière:

- *Etat gazeux: état le plus désordonné, les particules sont réparties de façon désordonnée;*
- *Etat liquide: état moins désordonné que l'état gazeux, les particules sont en contact de manière irrégulière;*
- *Etat solide: état compact et plus ordonné; les particules sont réparties de façon régulière, elles sont en contact et rangées selon une répartition tridimensionnelle.*

CRISTALLOGRAPHIE

On distingue:

- ✓ *Les solides cristallins*: ils correspondent à un assemblage régulier de particules sur une longue distance à l'échelle microscopique (quelques dizaines de nanomètres); ils se caractérisent par une température de fusion nette.
- ✓ *Les solides amorphes ou vitreux*: Il n'y a plus d'ordre mais une distribution au hasard de particules; le meilleur exemple est le verre.

On se limitera à l'étude des cristaux parfaits.

CRISTALLOGRAPHIE

LES DIFFERENTS TYPES DE CRISTAUX

La classification des solides cristallins repose sur la nature des liaisons qui assurent la cohésion de l'assemblage d'atomes, d'ions ou de molécules. On distingue 4 grandes familles de cristaux:

- ❖ *Les cristaux métalliques*: ils sont formés d'atomes métalliques et la liaison est de type métallique. Exemple: *cuivre, or, argent, fer,...*
- ❖ *Les cristaux ioniques*: ils sont formés de cations et d'anions et la liaison est de type électrostatique, appelée liaison ionique.

Exemple: *NaCl, CsCl,...*

CRISTALLOGRAPHIE

- ❖ *Les cristaux covalents*: ils sont formés d'atomes liés par liaison covalente, ce sont des cristaux durs et solides. Exemples: *le diamant, le silicium,...*
- ❖ *Les cristaux moléculaires*: ce sont des corps simples ou composés où les molécules sont associées par des liaisons de type Van Der Waals. Exemple: *Eau glace, dioxyde de carbone solide (carboglance),..*

NOTIONS DE BASES DE CRISTALLOGRAFIE

DEFINITIONS

MOTIF: c'est la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation: atomes, ions, molécules.

Maille élémentaire: C'est la plus petite figure géométrique tridimensionnelle, construite à partir des motifs, et qui par translation permet de reconstituer le cristal.

CRISTALLOGRAPHIE

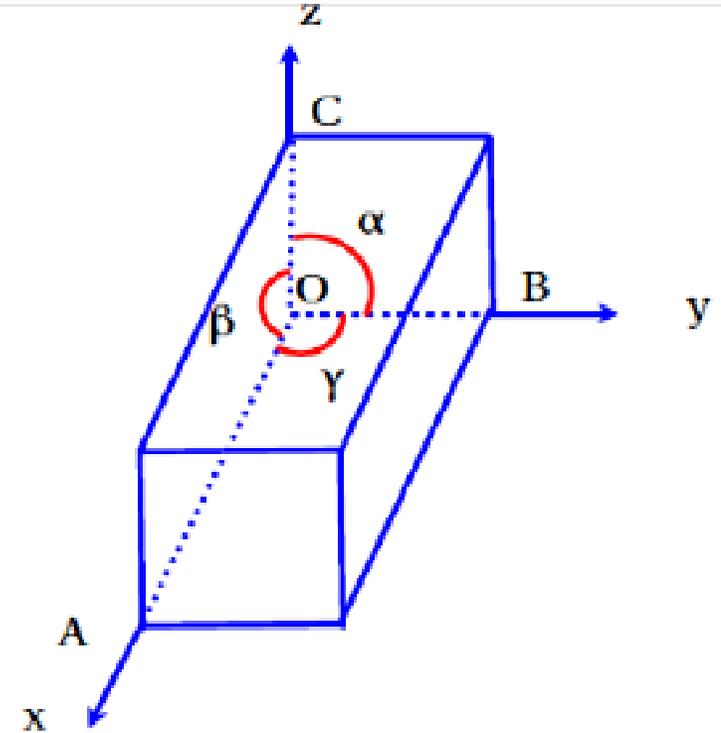
Pour décrire une maille il faut 6 paramètres:

$$a = OA$$

$$b = OB$$

$$c = OC$$

α, β et γ



Le volume de la maille est: $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$

CRISTALLOGRAPHIE

CARACTERISTIQUES DES RESEAUX CRISTALLINS

- ❖ **NOMBRE DE MOTIFS PAR MAILLE:** *Lorsqu'un motif se partage entre n mailles il compte pour $1/n$ pour la maille considérée:*
- *Un élément extérieur à une maille ne lui appartient pas, il compte pour 0 dans la maille considérée,*
 - *Un élément placé au sommet d'une maille appartient à 8 mailles, il compte pour $1/8$ pour la maille considérée,*
 - *Un élément au centre d'une face appartient à 2 mailles, il compte pour $1/2$ pour la maille considérée,*

CRISTALLOGRAPHIE

- *Un élément sur une arête appartient à 4 mailles, il compte pour $\frac{1}{4}$ pour la maille considérée,*
- *Un élément placé à l'intérieur de la maille n'appartient qu'à cette seule maille, il compte pour 1.*

En comptabilisant ces différents motifs on détermine le nombre de motifs par maille ou la multiplicité, notée N ou Z .

CRISTALLOGRAPHIE

❖ **COMPACTITÉ OU DENSITÉ DE REMPLISSAGE**: c'est un nombre sans dimension qui mesure le taux d'occupation de l'espace par les motifs.

$$C = \frac{\text{volume des } N \text{ motifs par maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{N * \frac{4}{3} \pi R^3}{(\vec{a} \wedge \vec{b}) \vec{c}}$$

❖ **COORDINENCE**: C'est le nombre de plus proches voisins d'un motif considéré.

CRISTALLOGRAPHIE

❖ *MASSE VOLUMIQUE D'UN CRISTAL*: la masse volumique d'un

crystal est définie par:
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N * M}{N_A * V}$$

N : nombre de motifs par maille

M : Masse molaire atomique du motif

N_A: Constante d'Avogadro

V : Volume de la maille

CRISTALLOGRAPHIE

CRISTAUX METALLIQUES: EMPILEMENTS

COMPACTS DE SPHERES IDENTIQUES

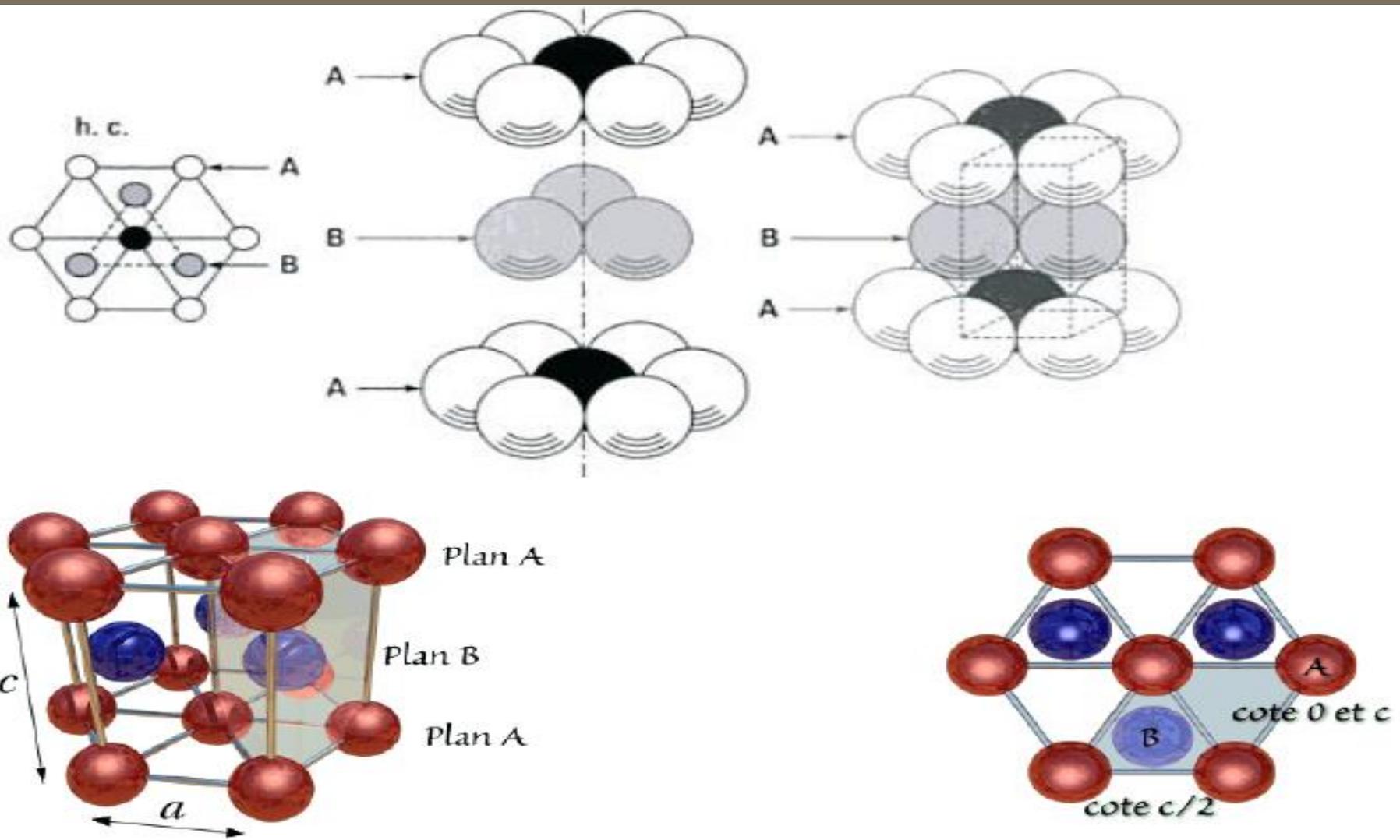
❖ *EMPILEMENT HEXAGONAL COMPACT ABABAB....*

Chaque motif d'un plan donné est en contact avec 6 autres motifs du même plan.

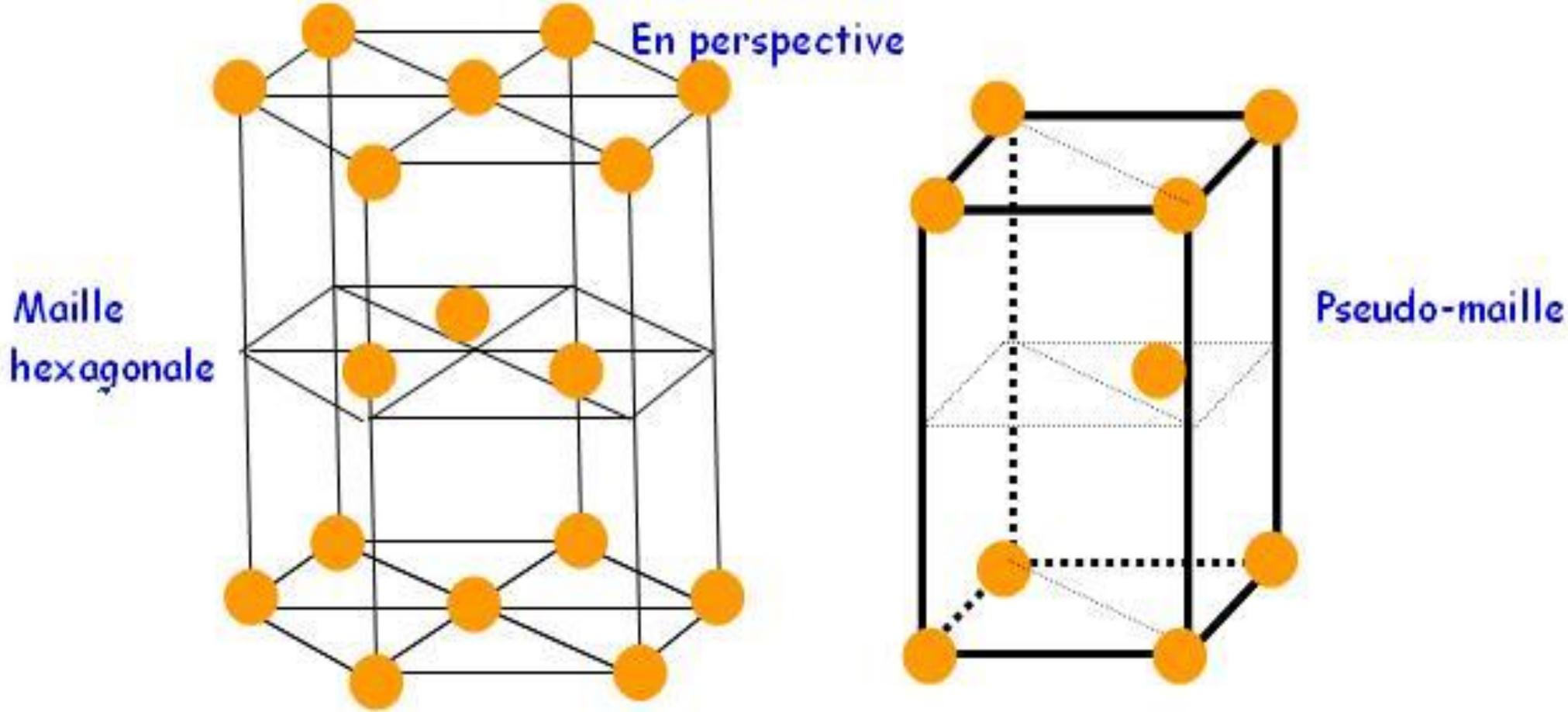
Tous les plans sont identiques sauf que la position des motifs du plan A et B ne sont pas les mêmes.

Les motifs du plan C sont à la verticale de ceux du plan A et ceux du plan D sont à la verticale de ceux du plan B. Cet empilement est donc noté ABAB...

CRISTALLOGRAPHIE



CRISTALLOGRAPHIE

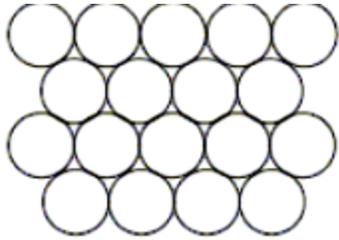


CRISTALLOGRAPHIE

- **Coordinance:** 12 (6 atomes tangents dans le même plan, 3 dans le plan au dessus et 3 dans le plan en dessous).
- **Multiplicité:** $2 (8 \cdot 1/8 + 1)$
- **Caractéristiques géométriques:** $a = 2R$, $c = a \sqrt{\frac{8}{3}}$
- **Compacité:** $C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a \cdot b \cdot c \cdot \sin(\frac{\pi}{6})} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$
- **Masse volumique:** $\rho = \frac{2 \cdot M}{N_A \cdot V}$
- **Exemple:** zinc, magnésium, zirconium α , titane α , ...

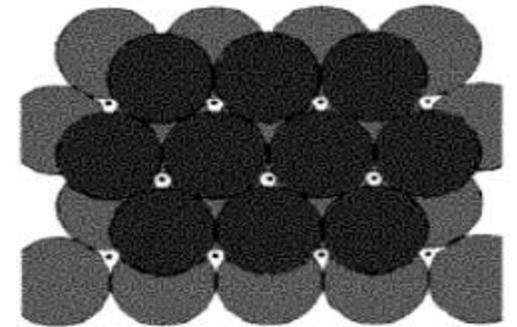
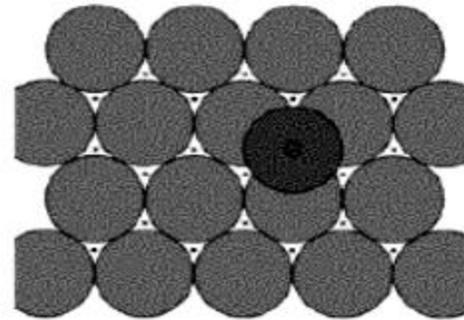
CRISTALLOGRAPHIE

❖ EMPILEMENT COMPACT CUBIQUE FACES CENTREES ABCABC....



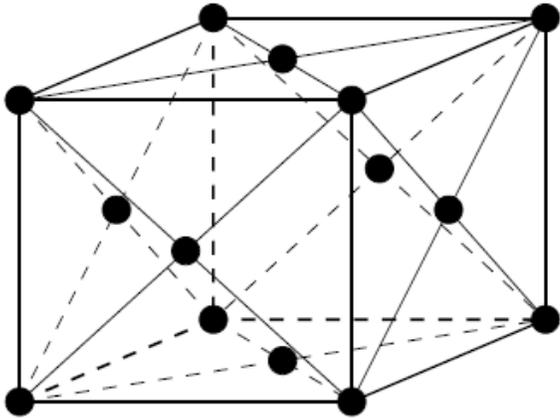
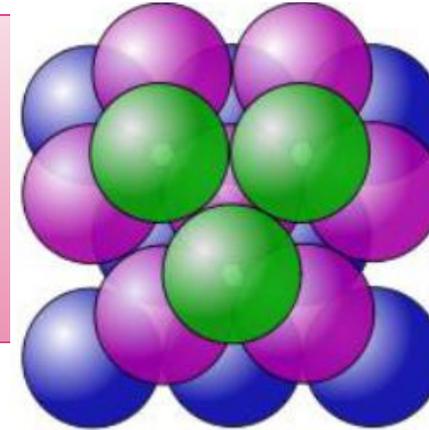
On place d'abord les sphères dans un plan A de manière à occuper un minimum d'espace. Chaque sphère est en contact avec 6 sphères du même plan.

On pose sur ce plan des sphères dans les creux. On peut remplir un creux sur deux, c'est le plan B



CRISTALLOGRAPHIE

Pour la 3^{ème} couche, on place les sphères sur une verticale non encore occupée. On obtient donc un plan C. C'est un empilement ABCABC...



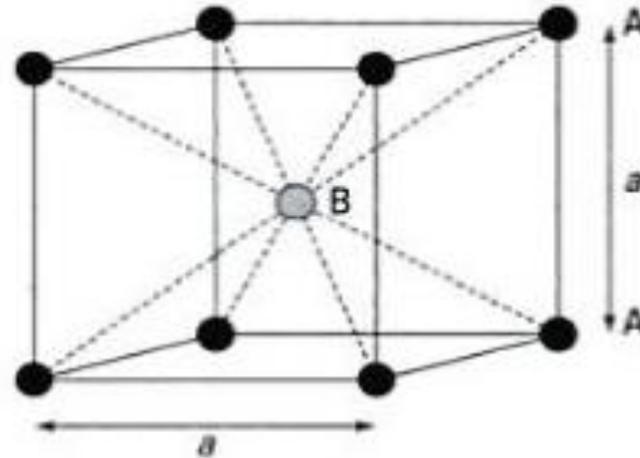
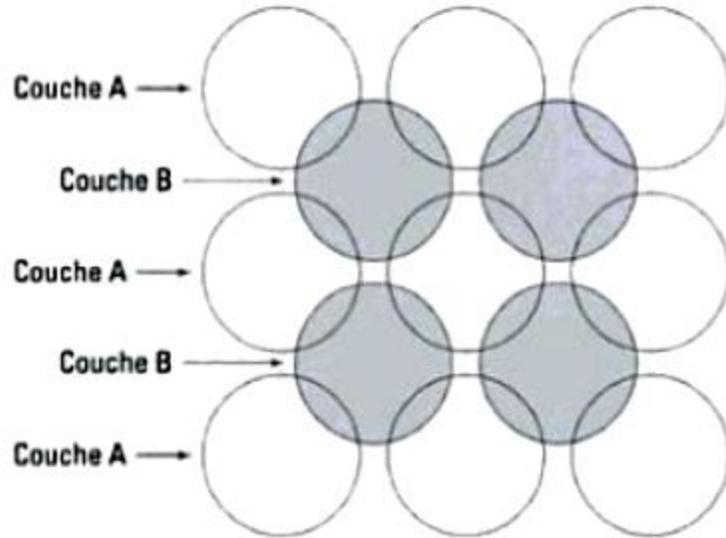
La maille conventionnelle est représentée par un cube d'arête a

CRISTALLOGRAPHIE

- **Coordinance:** 12 (6 atomes tangents dans le même plan, 3 dans le plan au dessus et 3 dans le plan en dessous).
- **Multiplicité:** 4 ($8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2$)
- **Caractéristiques géométriques:** $a\sqrt{2} = 4R$
- **Compacité:** $C = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$
- **Masse volumique:** $\rho = \frac{4 \cdot M}{N_A \cdot V}$
- **Exemple:** aluminium, cuivre, nickel, argent, fer γ , ...

CRISTALLOGRAPHIE

❖ EMPILEMENT PSEUDO COMPACT CUBIQUE CENTRE



La maille élémentaire est un cube d'arête a dont les sommets sont occupés par un atome et on note la présence d'un atome au centre de la maille

CRISTALLOGRAPHIE

- **Coordinance:** 8
- **Multiplicité:** 2 ($8 \cdot \frac{1}{8} + 1$)
- **Caractéristiques géométriques:** $a\sqrt{3} = 4R$
- **Compacité:** $C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$
- **Masse volumique:** $\rho = \frac{2 \cdot M}{N_A \cdot V}$
- **Exemple:** fer α , chrome, ...

CRISTALLOGRAPHIE

SITES INTERSTITIELS DU RESEAU CUBIQUE A FACES CENTREES

Compte tenu de la valeur de la compacité, il existe de la place dans le réseau. L'espace non occupé par des atomes correspond à de petites cavités appelées sites interstitiels.

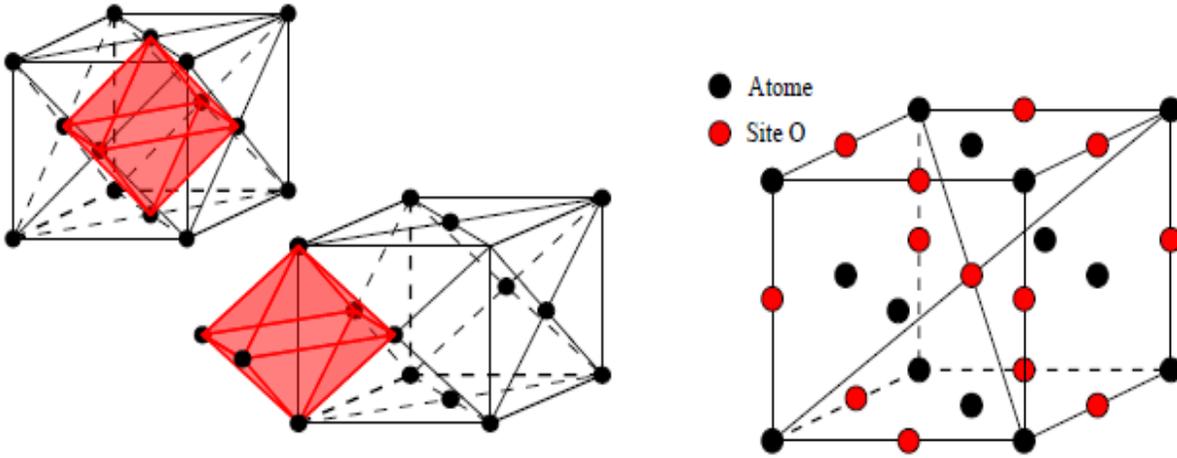
Il existe deux types de sites interstitiels:

- Ceux au centre des atomes disposés selon un octaèdre: **site octaédrique**;
- Ceux au centre des atomes disposés selon un tétraèdre: **site tétraédrique**.

L'**habitabilité** d'un site est le rayon du plus gros atome qui puisse s'insérer dans le site sans déformer la structure.

CRISTALLOGRAPHIE

❖ SITE OCTAÉDRIQUE



Soit R_o le rayon du site octaédrique

$$2(R_o + R) = a$$

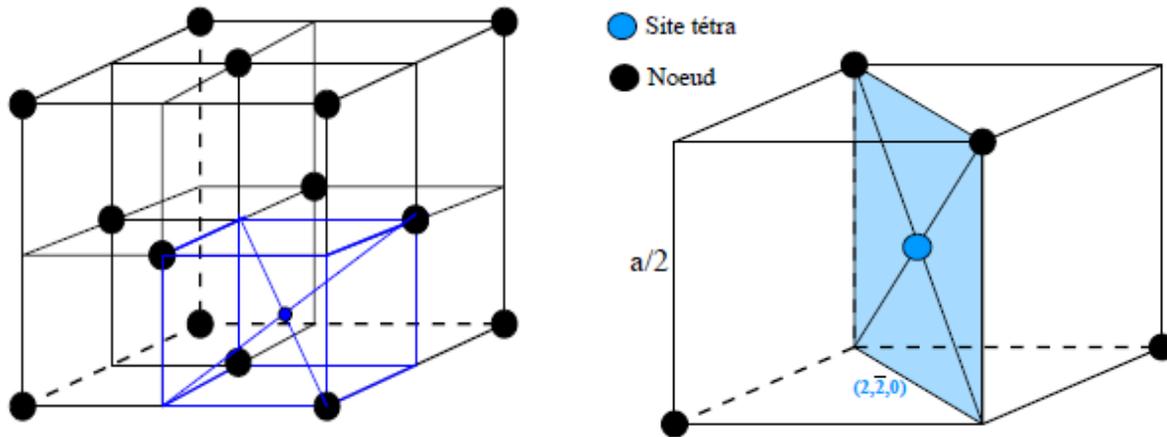
Dans le CFC: $4R = a\sqrt{2}$

$$\text{Soit } R_o = (\sqrt{2} - 1)R \text{ ou } R_o = (2 - \sqrt{2})\frac{a}{4}$$

Les sites octaédriques sont situés au centre du cube (les atomes sur les faces forment un octaèdre) et au centre de chaque arête. Leur nombre est de 4 ($1 + \frac{1}{4} \cdot 12$)

CRISTALLOGRAPHIE

❖ SITE TETRAEDRIQUE



Si on divise la maille cubique en 8 cubes d'arête $a/2$, on retrouve un site cubique au centre de chaque cube d'arête $a/2$.

Il y a 8 sites tétraédriques par maille.

La diagonale d'un cube d'arête

$$a/2 \text{ est } d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

Soit

R_t le rayon du site tétraédrique;

$$R_t + R = \frac{d}{2} = \frac{a\sqrt{3}}{4} .$$

Dans le CFC $4R = a\sqrt{2}$

$$R_t = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R$$

$$R_t = (\sqrt{3} - \sqrt{2}) \frac{a}{4}$$

CRISTALLOGRAFIE

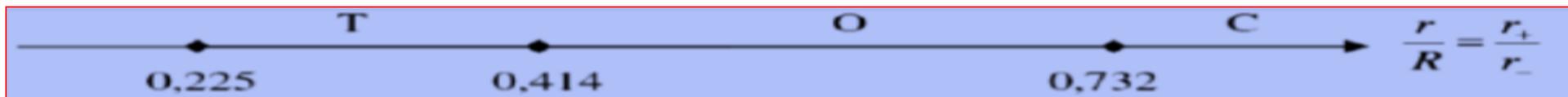
CRISTAUX IONIQUES

❖ GENERALITES

Un cristal est un assemblage électriquement neutre de cations et d'anions formant un double réseau.

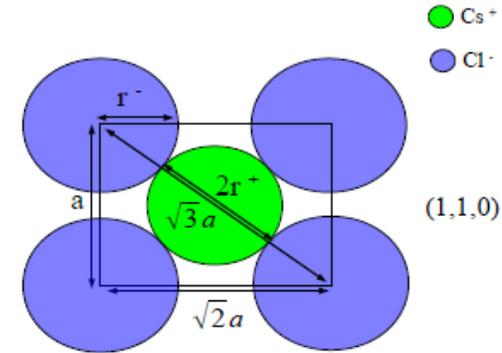
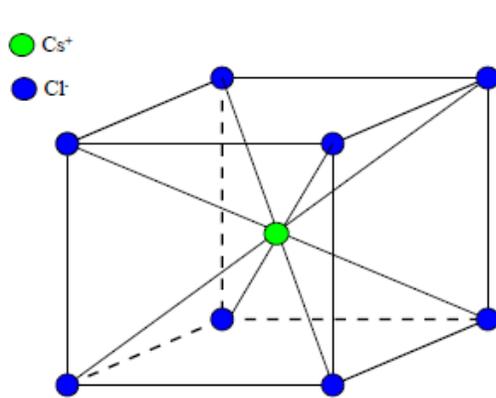
Les anions plus gros, forment le réseau et les cations plus petits s'insèrent dans les sites interstitiels du réseau.

Pour déterminer quel site interstitiel est occupé par les cations, on calcule le rapport du rayon du cation sur le rayon de l'anion $\frac{r^+}{r^-}$



CRISTALLOGRAPHIE

❖ STRUCTURE DU CHLORURE DE CESIUM CsCl



Il ya un ion Cs^+ par maille
Et un ion Cl^- par maille.
Un ion Cs^+ possède 8 ions
 Cl^- plus proches voisins et
réciproquement. On parle de
coordinance 8.8

Déterminons à quelle condition sur $x = \frac{r^+}{r^-}$
le cristal est stable
 $2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3}$ et $2r^- < a$ et comme $r^+ < r^-$
 $\sqrt{3} - 1 < x < 1$

CRISTALLOGRAFIE

Compacité

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

Masse volumique

$$\rho = \frac{M_{Cs} + M_{Cl}}{N_A * a^3}$$

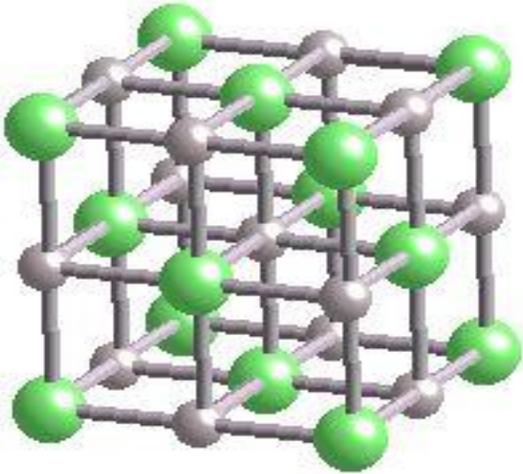
Les tables donnent: $r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}$ et $r_{Cs^+} = 167 \text{ pm}$ $\frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = 0,92$

Le contact anion-cation impose $a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_{Cl^-} + r_{Cs^+}) = 402 \text{ pm}$

$C = 0,68$ et $\rho = 4,31 \text{ g.cm}^{-3}$

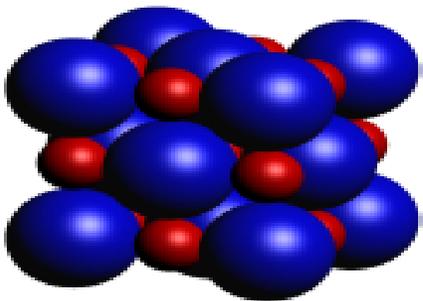
CRISTALLOGRAPHIE

❖ STRUCTURE DU CHLORURE DE SODIUM NaCl



Les ions Cl^- occupent un réseau cubique faces centrées. Les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques.

Il ya 4 ions Cl^- par mail et 4 ions Na^+ par maille; soit 4 NaCl par maille.



Les ions Na^+ se trouvant dans un site octaédrique, ils sont entourés par 6 ions Cl^- , il en est de même pour les ions Na^+ qui entourent les ions Cl^- . On parle de coordinence 6.6.

CRISTALLOGRAPHIE

Déterminons à quelle condition sur $x = \frac{r^+}{r^-}$

le cristal est stable

$2r^+ + 2r^- = a$ et $4r^- < a\sqrt{2}$ et comme $r^+ < r^-$

$\sqrt{2} - 1 < x < \sqrt{3} - 1$

Compacité

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

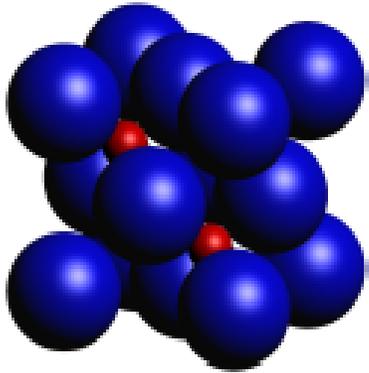
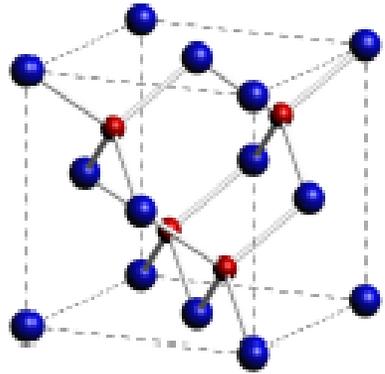
Masse volumique

$$\rho = \frac{4M_{Na} + 4M_{Cl}}{N_A * a^3}$$

Les tables donnent: $r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}$ et $r_{Na^+} = 95 \text{ pm}$ $\frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = 0,52$

CRISTALLOGRAPHIE

❖ STRUCTURE DU SULFURE DE ZINC « BLENDE » ZnS



Les ions S^{2-} occupent un réseau cubique faces centrées
Les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques

Il ya 4 ions S^{2-} par mail et 4 ions Zn^{2+} par maille;
soit 4 ZnS par maille

Les ions Zn^{2+} se trouvant dans un site tétraédrique, ils sont entourés par 4 ions S^{2-} , il en est de même pour les ions Zn^{2+} qui entourent les ions S^{2-} . On parle de coordinence 4.4.

CRISTALLOGRAPHIE

Déterminons à quelle condition sur $x = \frac{r^+}{r^-}$ le cristal est stable

$$2r^+ + 2r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2} \text{ et } 4r^- < a\sqrt{2} \text{ et comme } r^+ < r^-$$

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 < x < \sqrt{2} - 1$$

CRISTALLOGRAPHIE

Compacité

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

Masse volumique

$$\rho = \frac{4M_{Zn} + 4M_S}{N_A * a^3}$$

Les tables donnent: $r_{S^{2-}} = 184 \text{ pm}$ et $r_{Zn^{2+}} = 74 \text{ pm}$ $\frac{r_{Zn^{2+}}}{r_{S^{2-}}} = 0,402$

CRISTALLOGRAFIE

CRISTALLOGRAFIE

CRISTALLOGRAFIE

CRISTALLOGRAFIE

CRISTALLOGRAFIE

CRISTALLOGRAFIE

CRISTALLOGRAFIE

CRISTALLOGRAFIE

CRISTALLOGRAFIE

CRISTALLOGRAFIE
