

Chapitre XIV : Eléments de cristallographie

Plan (Cliquez sur le titre pour accéder au paragraphe)

I-	Systèmes cristallins.....	2
1-	Les réseaux de Bravais	2
2-	Définitions : motif, réseau, maille élémentaire.....	4
3-	Nombre de motifs par maille	5
4-	Mailles de Bravais.....	5
II-	Liaisons chimiques dans les cristaux	6
1-	Forces de cohésion.....	6
2-	Différents types de cristaux	7
3-	Forces de Van der Waals	7
4-	Interaction spécifique : liaisons Hydrogène.....	8
III-	Structures cristallines	8
1-	Quelques définitions	8
2-	Sites interstitiels.....	9
3-	Structures de corps simples	11
a-	Empilements compacts	11
b-	Empilements non compacts	12
4-	Quelques structures de composés ioniques binaires	13
a-	Structure CsCl.....	13
b-	Structure NaCl	14
c-	Structure blende (ex: ZnS).....	15
d-	Structure fluorine	16

L'objet de ce chapitre de cours est de donner une description du cristal parfait c'est-à-dire de décrire la position d'atomes, d'ions ou de molécules dans l'espace pour des solides cristallins pour lesquels il existe un ordre d'agencement.

L'agencement d'atomes, d'ions ou de molécules dans l'espace est responsable des propriétés physiques, voire chimiques de ces solides.

Les atomes, ions ou molécules constituant le solide cristallin supposé *parfait* seront supposés être :

- des sphères
- indéformables et compactes.

Différentes structures sont à connaître :

- les structures compactes où l'empilement des sphères dans une portion de l'espace est maximale. Il s'agit des structures cubique face centrée et hexagonale compacte ;
- des structures non compactes, telle que la cubique centrée, la structure de type carbone diamant ou carbone graphite ;
- des structures de solides ioniques avec les structures type chlorure de césium ou CsCl, chlorure de sodium ou NaCl, sulfure de zinc ou blende ZnS, fluorine ou CaF₂.

Les notions de coordinence, de compacité, de nombre de motifs par maille élémentaire sont à connaître....

I- Systèmes cristallins

1- Les réseaux de Bravais

A l'échelle macroscopique, la symétrie des cristaux se ramène à celle des polyèdres dont les seuls éléments de symétrie sont des **axes A_n**, invariance par rotation autour de l'axe A_n de $2\pi/n$, des **miroirs m** et un **centre de symétrie C**.

L'association de ces divers éléments conduit à 7 combinaisons possibles, définissant **7 systèmes cristallins**.

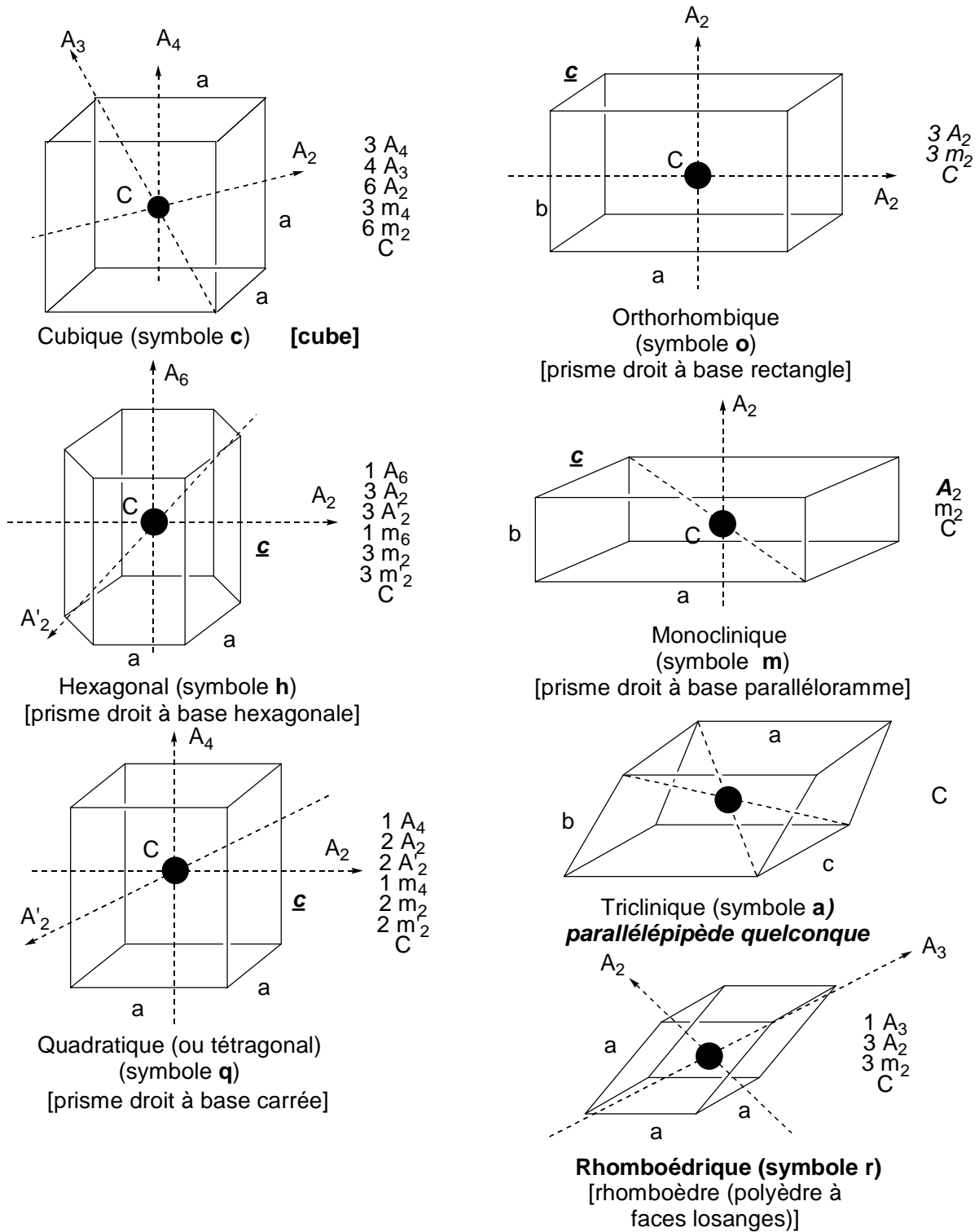


figure 1 : systèmes cristallins

2- Définitions : motif, réseau, maille élémentaire

- **Motif** : plus petite entité discernable qui se répète périodiquement. Pour un cristal, à l'échelle microscopique, le motif est une particule (atome, ion ou molécule).
- **Réseau** : Toute translation de vecteur $\mathbf{t} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ (avec m, n et p entiers) amène le système en coïncidence avec lui-même. A partir d'un point O choisi arbitrairement comme origine, toute translation de vecteur \mathbf{t} définit un ensemble de points, appelés nœuds, qui constituent le réseau.

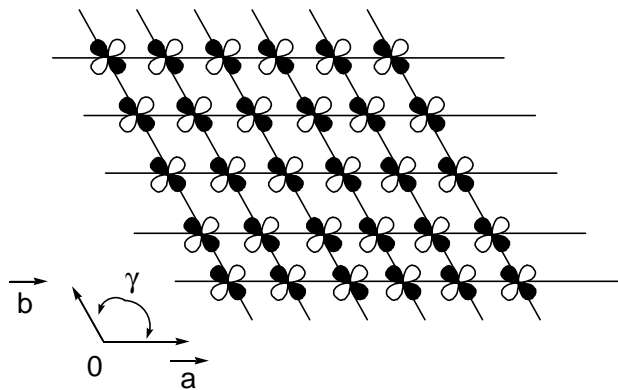


figure 2 : Structure périodique et réseau de Bravais, constitué par l'élément

- **Maille élémentaire** : correspond à la portion de l'espace minimale telle que toute translation de vecteur \mathbf{t} permette d'assurer le pavage de l'espace et donne le cristal.

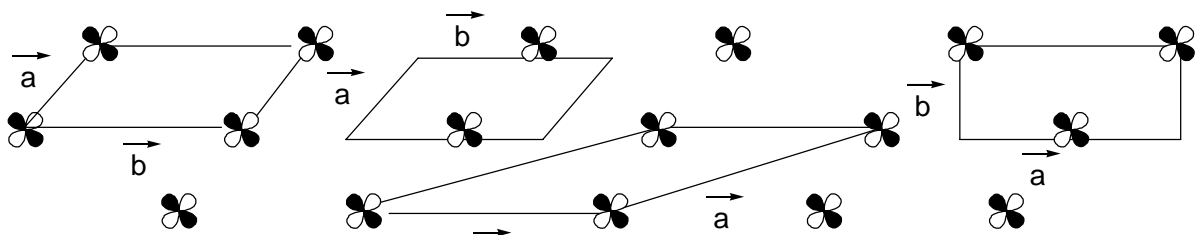


figure 3 : Maille élémentaire d'un réseau plan.

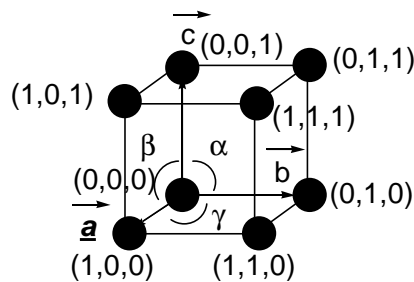


figure 4 : Maille élémentaire d'un réseau cubique et coordonnées des nœuds

Le **volume de la maille élémentaire** est égal à la valeur numérique du produit vectoriel mixte :

$$\mathbf{V} = (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}$$

3- Nombre de motifs par maille

Une maille est dite unitaire si elle ne comporte qu'un seul motif, multiple si elle en comporte plusieurs. On détermine alors le nombre Z de motifs appartenant en propre à la maille. On peut faire le calcul suivant :

- un élément extérieur A à la maille compte pour 0 ;
- un élément à l'intérieur B de la maille compte pour 1 ;
- un élément au sommet C de la maille compte pour $1/8$;
- un élément sur une arête D compte pour $1/4$;
- un élément sur une face E compte pour $1/2$.

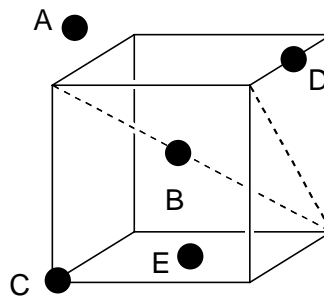


figure 5 : Positions caractéristiques d'un élément dans une maille

4- Mailles de Bravais

- **mode simple ou primitif P** : maille élémentaire cubique décrite *figure 4*; 1 motif.
- **mode centré, de symbole I** : maille élémentaire dans laquelle un motif identique à celui placé à l'origine occupe le centre de la maille; 2 motifs.

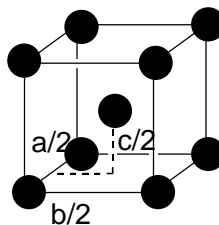


figure 6 : Maille centrée I

- **mode à base centrée, de symbole S** : maille élémentaire dans laquelle un motif identique à celui placé à l'origine occupe le centre d'une face. La face opposée est automatiquement centrée; 2 motifs.

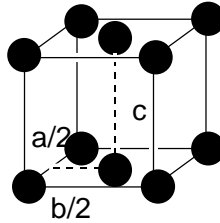


figure 7 : Maille à base centrée S

- **mode à faces centrées, de symbole F** : maille élémentaire dans laquelle un motif identique à celui placé à l'origine occupe le centre de toutes les faces du polyèdre; 4 motifs :

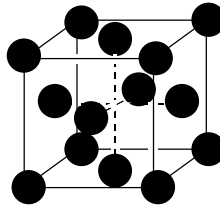


figure 8 : Maille à faces centrées F.

II- Liaisons chimiques dans les cristaux

1- Forces de cohésion

L'**énergie de cohésion** du cristal, reliée à l'énergie réticulaire (cf cours de thermochimie) est la différence de deux termes : l'**énergie de l'état condensé** du matériau à l'état solide et l'**énergie de l'état isolé** pour lequel les ions sont à l'infini les uns des autres.

Les **forces de cohésion**, maintenant les atomes liés les uns aux autres sont dues à des **forces interatomiques**. On peut effectuer un classement des cristaux en fonction du type de liaison chimique c'est-à-dire de ces forces de cohésion.

Remarque :

- pour les gaz rares et les molécules diatomiques telles que le dihydrogène, le dichlore, les températures d'ébullition s'échelonnent entre -269°C pour l'hélium et -35°C pour le dichlore. Ceci implique que les forces interatomiques ou intermoléculaires sont très faibles, aussi bien à l'état solide que liquide ;

- le mercure, le dibrome et le diiode sont les seuls corps simples respectivement liquides et solides à température ambiante. Ceci s'explique par une polarisabilité croissante de ces molécules.

2- Différents types de cristaux

- **Cristaux métalliques** : la liaison métallique résulte de l'**interaction coulombienne électrostatique** entre les charges négatives des électrons qui constituent le gaz d'électron du métal et les charges positives des cations métalliques. Ces électrons du gaz d'électrons sont qualifiés de libres et peuvent se déplacer dans tout le cristal, assurant ainsi la bonne conductivité électrique et thermique des métaux.

Exemple : Mg, Al, Fe, Cu...

- **Cristaux covalents** : la liaison est covalente et résulte d'une mise en commun de 2 électrons de telle sorte que chaque atome complète sa structure électronique à celle du gaz rare le plus proche (règle de l'octet ou des 18 électrons). Un tel cristal constitue une macromolécule covalente de taille infinie.

Exemple : C_{diamant}, C_{graphite}, Si.

- **Cristaux ioniques** : la liaison résulte de l'attraction électrostatique entre les ions de charges opposées, qui ont acquis la structure du gaz rare le plus proche. Les répulsions sont à courte distance.

Exemple : CsCl, NaCl, ZnS, CaF₂....

- **Cristaux moléculaires** : la cohésion provient d'interactions électrostatiques dipôle-dipôle.

Exemple : I₂, CO₂, H₂O....

3- Forces de Van der Waals

- **Interactions dipôle-dipôle** : énergie de Keesom en $1/r^6$ (r distance entre les 2 dipôles) ;

- **Interactions dipôle-dipôle induit** : sous l'effet du champ électrostatique créé par le dipôle permanent, une molécule polarisable peut alors acquérir un dipôle induit : **énergie de Debye** en $1/r^6$ également ;
- **Interactions entre 2 dipôles permanents ou induits** : **énergie de London** en $1/r^6$, due à des oscillations couplées à une fréquence $\neq 0$, fonction de l'énergie d'ionisation ;
- **Interactions de Van der Waals** en $1/r^7$: existence de **polarité instantanée** provenant du fait qu'à tout instant, les barycentres des charges positives et négatives sont différents, même si statistiquement les molécules ne présentent pas de moments dipolaires.
Toutes ces interactions attractives sont de signe négatif.
- A ces forces s'oppose la répulsion des cortèges électroniques des molécules, **énergie de Lennard-Jones**, de signe positif en $1/r^{12}$

4- Interaction spécifique : liaisons Hydrogène

Autres types d'interaction : **liaison hydrogène**, résultant de l'interaction établie entre un atome d'hydrogène lié à un atome plus électronégatif (N, O, F...) et un autre atome électronégatif présentant un doublet d'électrons libres (N, O, F...). Cette liaison peut être plus importante que les forces de London. On la trouve dans les alcools (ROH), les amines (RNH₂), l'eau...

III- Structures cristallines

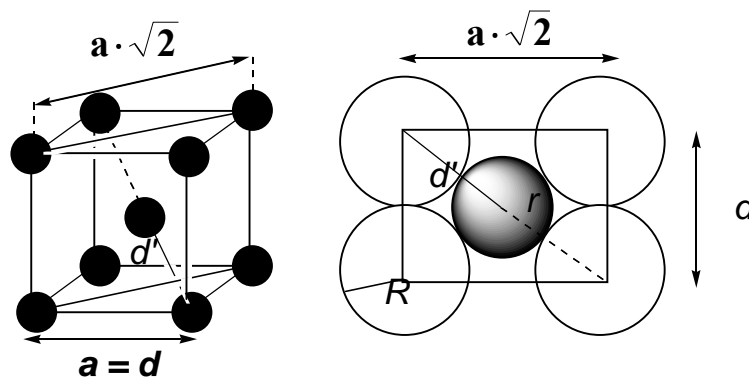
1- Quelques définitions

- Une **famille cristalline** est constituée par l'ensemble des matériaux ayant même structure et présentant une forte analogie des propriétés chimiques et physiques (exemples : structure NaCl, CsCl, ReO₃...).
- **Coordination d'un atome A** : nombre x de ses premiers voisins; elle se note $[x]$.
- **Compacité** : nombre sans dimension qui mesure le taux d'occupation réel de l'espace par les atomes ou les ions assimilés à des sphères. Elle est toujours comprise entre 0 et 1 :

$$C = \frac{\text{volume des } n \text{ atomes d'une maille}}{\text{volume de cette maille}} \equiv \frac{\sum_{j=1}^n \frac{4\pi}{3} R_j^3}{(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}}$$

2- Sites interstitiels

- Sites cristallographiques** : un réseau comporte des sites non occupés, avec parmi ceux-ci des sites interstitiels qui coïncident avec le centre des polyèdres de coordination, réguliers ou non, ayant pour sommets les centres des premiers voisins du réseau cristallin. Une condition géométrique à vérifier est la suivante : $R + r \leq d'$ où R est le rayon des atomes sphériques tangents entre eux et donc distants de $d = 2R$, r le rayon de l'atome sphérique introduit dans le site interstitiel et d' la distance entre le centre du polyèdre et l'un des sommets les plus proches.
- site cubique C** : le polyèdre de coordination est un cube, d'arête $a = d$, aux sommets occupés par des sphères identique S et possède une coordinnence C/S = [8].

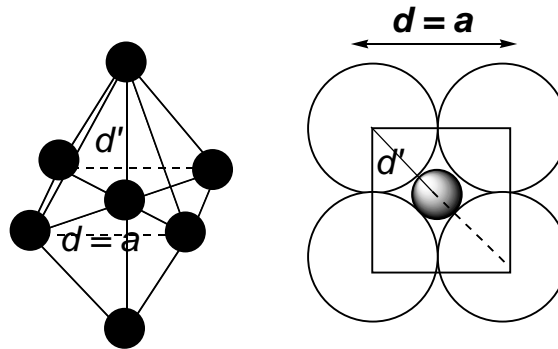


$$d' = d \sqrt{3} / 2 = 2R \sqrt{3} / 2 = R \sqrt{3}$$

donc avec $R + r \leq d'$ on a :

$$r / R \leq \sqrt{3} - 1 \approx 0,732$$

- site octaédrique O** : le polyèdre de coordination est un octaèdre, à 6 sommets et 8 faces et possède une coordinnence de O/S = [6].

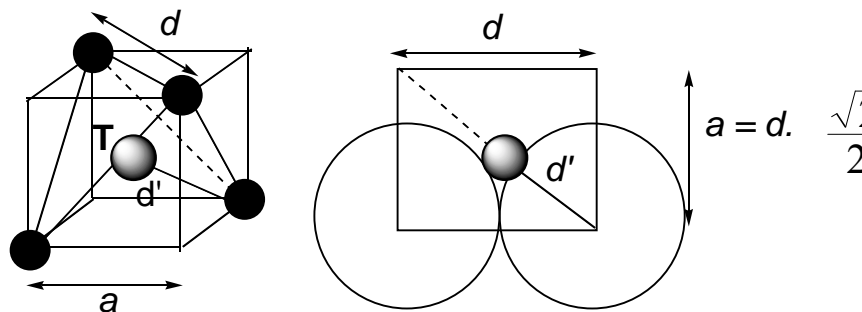


$$d' = a \sqrt{2} / 2 = 2R \sqrt{2} / 2 = R \sqrt{2}$$

donc avec $R + r \leq d'$ on a :

$$r / R \leq \sqrt{2} - 1 \approx 0,414$$

- **site tétraédrique T** : le polyèdre de coordination est un tétraèdre, à 4 sommets et 4 faces et possède une coordinence de T/S = [4].



$$d' = a \frac{\sqrt{3}}{2} = d \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = R \sqrt{\frac{3}{2}}$$

donc avec $R + r \leq d'$ on a :

$$r / R \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,225.$$

Conséquences :

- la coordinence d'un atome ou d'un ion placé dans un site interstitiel varie avec la nature de ce site; elle décroît de C vers T.
- la diminution de r et donc du rapport r / R rend l'occupation plus restrictive; le site C est le premier à pouvoir être occupé puis O et T.

- si un atome introduit peut occuper plusieurs positions interstitielles, il occupera préférentiellement celle de plus basse coordinence; soit T, O puis C.

3- Structures de corps simples

a- Empilements compacts

- première couche : les sphères occupent une partie de l'espace la plus faible possible; l'empilement est compact ;
- deuxième couche : les sphères de cette couche viennent se placer dans les "creux" créés par les sphères de la première couche, situés à la verticale des centres de gravité impairs, G_1 , G_3 et G_5 ;
- troisième couche : deux façons d'empiler les sphères de cette couche de manière compacte : cette troisième couche est à la verticale de la première; **empilement compact hexagonal** ;
- ou bien cette troisième occupe les sites à la verticale des centres de gravité pairs de la première couche, G_2 , G_4 et G_6 ; **empilement cubique à faces centrées**.

Dans tous les cas, la coordinence est de 12.

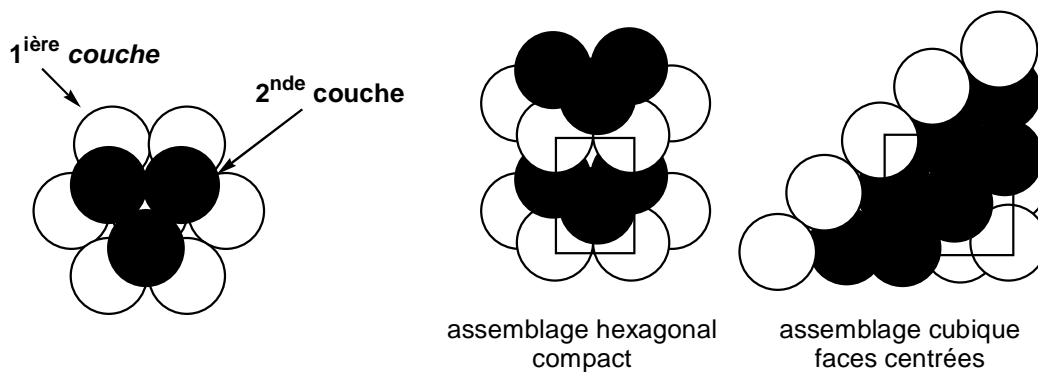


figure 9 : séquences d'empilements compacts.

i- Structure cubique à face centrée F

- paramètre de maille $a \sqrt{2} = 4 R$ (tangence suivant la diagonale d'une face du cube)
soit $a_F = 2 \sqrt{2} R$
- nombre Z de motifs : $Z_f = (8 \cdot [1/8] + 6 \cdot [1/2]) = 4$;

- compacité $C_F = \pi / (3\sqrt{2}) \approx 0,74$;
- 8 sites tétraédriques; 4 sites octaédriques.

ii- Structure hexagonale compacte H

- paramètre de maille $a_H = 2R$;
- hauteur $c_H = 2R \sqrt{\frac{8}{3}}$;
- Compacité $C_H = \pi / (3\sqrt{2}) \approx 0,74$.

b- Empilements non compacts

- **Structure cubique centrée I :**

$$\text{Paramètre de maille } a_c = 4 \frac{\sqrt{3}}{3} R ;$$

coordinnence de 8;

$$\text{compacité } C = \pi \frac{\sqrt{3}}{8} \approx 0,68.$$

- **Structure cubique simple P :**

$$\text{Paramètre de maille : } a_s = 2R ;$$

coordinnence de 6;

$$\text{Compacité } C = 0,51;$$

1 site cubique.

- **Structure de type diamant D :** tous les atomes de carbone occupe simultanément toutes les positions d'un réseau cubique à faces centrées F et la moitié des sites tétraédrique :

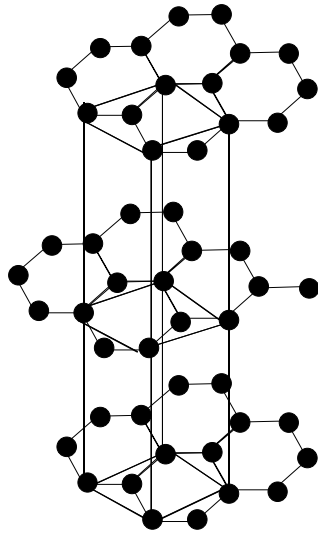
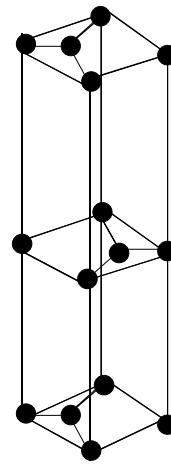
coordinnence de 4 ;

nombre de motifs 4 ;

$$\text{paramètre de maille } a_D = 8 \frac{\sqrt{3}}{3} R ;$$

$$\text{Compacité } C = \pi \frac{\sqrt{3}}{16} \approx 0,34.$$

- **Structure graphite :** empilement de couches bidimensionnelles, constituées de mailles hexagonales :


Structure hexagonale

Maille élémentaire
Structure du graphite

4- Quelques structures de composés ioniques binaires

Chaque cristal peut être formellement décrit par un réseau-hôte, formé par les ions les plus volumineux (en général les anions) non compact, car 2 ions de même signe se repoussent électrostatiquement. Dans les interstices de ce réseau viennent se « loger » les ions les plus petits (en général les cations). Il y a donc une condition géométrique d'occupation de ces espaces qui conduisent à des relations sur le rapport des rayons de l'anion et du cation.

a- Structure CsCl

Les ions chlorures forment un réseau cubique simple, soit un ion par maille et les cations césium y occupent tous les sites cubiques en nombre égale. La tangence des ions Cs^+ et Cl^- se fait le long de la diagonale du cube.

On peut également décrire le réseau comme étant la superposition de 2 réseaux cubiques simples décalés d'une demi-diagonale du cube.

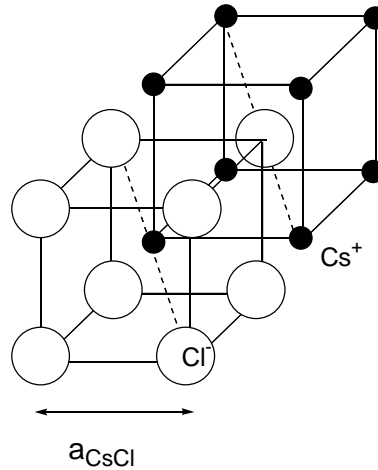
On obtient les paramètres suivants :

$$\text{Paramètre de maille } a_{\text{CsCl}} = 2 \frac{\sqrt{3}}{3} (r_{\text{Cl}^-} + r_{\text{Cs}^+}) ;$$

nombre de motif CsCl : 1;

coordinnence Cl⁻/Cl⁻ = Cs⁺/Cs⁺ = 6 et Cs⁺ / Cl⁻ = 8 ;

$$\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}} \geq \sqrt{3} - 1$$



Structure CsCl

b- Structure NaCl

Les ions chlorures constituent un réseau F; il y a donc 4 ions Cl⁻ par maille; la condition d'électroneutralité et la condition géométrique sur le rapport des rayons impose l'occupation de tous les sites octaédriques (No = 4) par des ions Na⁺.

On peut également décrire le réseau comme étant la superposition de 2 réseaux de type F décalés d'une demi-arête de celui des ions Cl⁻.

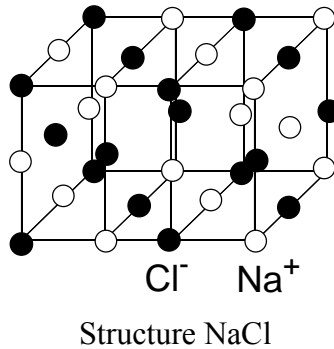
La tangence des ions Na⁺ et Cl⁻ se fait le long des arêtes du cube ; les caractéristiques du cristal sont les suivantes :

paramètre de maille $a_{\text{NaCl}} = 2 (R_{\text{Cl}^-} + r_{\text{Na}^+})$;

nombre de motif NaCl : 4;

coordinnence Cl⁻/Cl⁻ = Na⁺/Na⁺ = 12 et Na⁺ / Cl⁻ = 6 ;

$$\sqrt{3} - 1 \geq \frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}} \geq \sqrt{2} - 1$$



c- Structure blende (ex: ZnS)

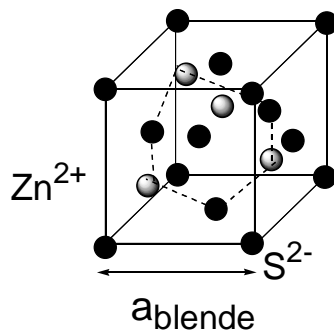
Les ions sulfure constituent un réseau cubique à faces centrées F, impliquant la présence de 4 ions S²⁻ par maille. Pour satisfaire l'électroneutralité du réseau, les ions Zn²⁺ occupent la moitié des sites tétraédriques, soit 4 atomes par maille. Les caractéristiques principales de ce solide ionique sont :

Nombre de motif ZnS : 4;

coordinance S²⁻/S²⁻ = Zn²⁺/Zn²⁺ = 12 et Zn²⁺ / S²⁻ = 4;

paramètre de maille a_{blende} = $4 \frac{\sqrt{3}}{3} (r_{S^{2-}} + r_{Zn^{2+}})$

$$\sqrt{2} - 1 \geq \frac{r_{cation}}{r_{anion}} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$$



Structure de type ZnS

d- Structure fluorine

La maille fluorine peut se décomposer en l'association de 8 petits cubes simples d'ions fluorure, soit un total de 8 ions F^- . 4 de ces cubes sont occupés par les ions Ca^{2+} , qui se trouvent ainsi aux côtes $z = 1/4$ et $z = 3/4$, soit un total de 4 ions Ca^{2+} .

En prenant pour origine un cation calcium, la maille peut se décrire comme étant un réseau de type F d'ions Ca^{2+} , dont tous les sites T sont occupés par des ions fluorure F^- .

Les principales caractéristiques de ce solide ionique sont les suivantes :

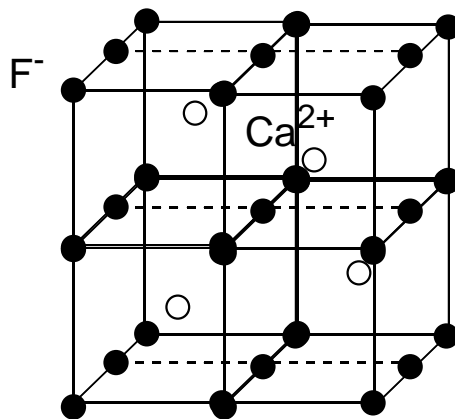
Nombre de motif CaF_2 : 4 ;

coordination $F^-/F^- = 6$, $Ca^{2+}/Ca^{2+} = 12$

et $Ca^{2+} / F^- = 8$; $F^- / Ca^{2+} = 4$;

$a_{\text{fluorine}} = 4 \frac{\sqrt{3}}{3} (R_{S^{2-}} + r_{Zn^{2+}})$

$$1 \geq \frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}} \geq \sqrt{3} - 1$$



Structure fluorine