

CRISTALLOGRAPHIE

Niveau : L1

INTRODUCTION

La cristallographie est un outil très puissant pour comprendre la structure et les propriétés des solides.

On va considérer dans ce cours les cristaux métalliques et ioniques.

LA LIAISON MÉTALLIQUE

Définition : liaison covalente entre des atomes métalliques, ne possédant pas de direction préférentielle du fait de la délocalisation des **électrons libres** sur l'ensemble du matériau.

On peut donc considérer qu'un cristal métallique est un réseau 3D de cations, autour desquels des électrons libres peuvent se mouvoir. On parle aussi de **gaz d'électrons**.

Rappel : les métaux dans le tableau périodique →

1 H Hydrogène 1,008	2 He Hélium 4,003																	
3 Li Lithium 6,94	4 Be Béryllium 9,012	5 B Bore 10,81	6 C Carbone 12,011	7 N Azote 14,007	8 O Oxygène 15,999	9 F Fluore 18,998	10 Ne Neon 20,180											
11 Na Sodium 22,990	12 Mg Magnésium 24,305	13 Al Aluminium 26,982	14 Si Silicium 28,085	15 P Phosphore 30,974	16 S Soufre 32,06	17 Cl Chlore 35,45	18 Ar Argon 39,948											
19 K Potassium 39,098	20 Ca Calcium 40,078	21 Sc Scandium	22 Ti Titane 47,887	23 V Vanadium 50,942	24 Cr Chrome 51,996	25 Mn Manganèse 54,938	26 Fe Fer 55,845	27 Co Cobalt 58,933	28 Ni Nickel 58,693	29 Cu Cuivre 63,546	30 Zn Zinc 65,38	31 Ga Gallium 69,723	32 Ge Germanium 72,630	33 As Arsenic 74,922	34 Se Sélénium 78,97	35 Br Brome 79,904	36 Kr Krypton 83,798	
37 Rb Rubidium 85,468	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Yttrium 88,906	40 Zr Zirconium 91,224	41 Nb Niobium 92,906	42 Mo Molybdène 95,95	43 Tc Technétium [97]	44 Ru Ruthénium 101,07	45 Rh Rhodium 102,906	46 Pd Paladium 106,42	47 Ag Argent 107,868	48 Cd Cadmium 112,414	49 In Indium 114,818	50 Sn Étain 118,710	51 Sb Antimoine 121,760	52 Te Tellure 127,60	53 I Iode 126,905	54 Xe Xénon 131,29	
55 Cs Césium 132,905	56 Ba Baryum 137,327	* 57 - 70 Lanthanides	71 Lu Lutécium 174,967	72 Hf Hafnium 178,49	73 Ta Tantale 180,948	74 W Wolfram 183,84	75 Re Rhenium 186,207	76 Os Osmium 190,23	77 Ir Iridium 192,222	78 Pt Platine 195,084	79 Au Or 196,967	80 Hg Mercure 200,592	81 Tl Thallium 204,38	82 Pb Plomb 207,2	83 Bi Bismuth 208,980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	** 89 - 102 Actinides	103 Lr Lanthanum [262]	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [263]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [265]	109 Mt Meitnerium [266]	110 Ds Darmstadtium [267]	111 Rg Roentgenium [268]	112 Cn Copernicium [269]	113 Nh Nihonium [270]	114 Fl Flerovium [271]	115 Mc Moscovium [272]	116 Lv Livermorium [273]	117 Ts Tennessine [274]	118 Og Oganesson [274]
57 La Lanthane 138,905	58 Ce Cérite 140,116	59 Pr Praseodyme 140,908	60 Nd Néodyme 144,242	61 Pm Prométhée [145]	62 Sm Samarium 150,36	63 Eu Europium 151,964	64 Gd Gadolinium 157,25	65 Tb Terbium 158,925	66 Dy Dysprosium 162,500	67 Ho Holmium 164,930	68 Er Erbium 167,259	69 Tm Thulium 168,934	70 Yb Ytterbium 173,054					
89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232,038	91 Pa Protactinium 231,036	92 U Uranium 238,029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [244]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkélium [247]	98 Cf Californium [251]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]					

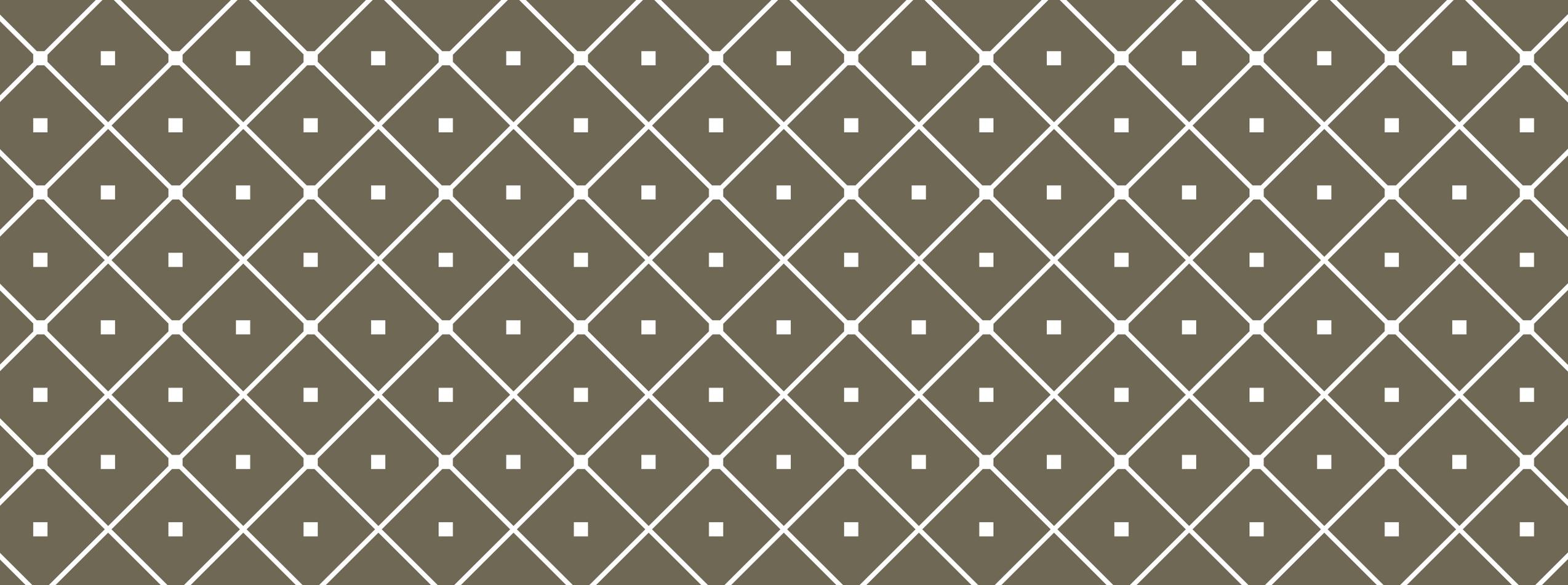
LE CRISTAL PARFAIT

Définition : ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Sa structure est tri-périodique, sans défauts et de dimension infinie.

Grâce à la périodicité de la structure, on peut représenter de manière simplifier un cristal à partir d'une **maille élémentaire**. Il s'agit du plus petit motif permettant de reconstruire une structure cristalline en juxtaposant côte-à-côte plusieurs mailles.

Exemple : <https://www.chemtube3d.com/simple-cubic-lattice/>

On voit un empilement d'atomes $3 \times 3 \times 3$ qui correspond à une partie de la structure cristalline. En cliquant sur « Unit cell » en-dessous de la représentation 3D, on peut observer la maille associée.



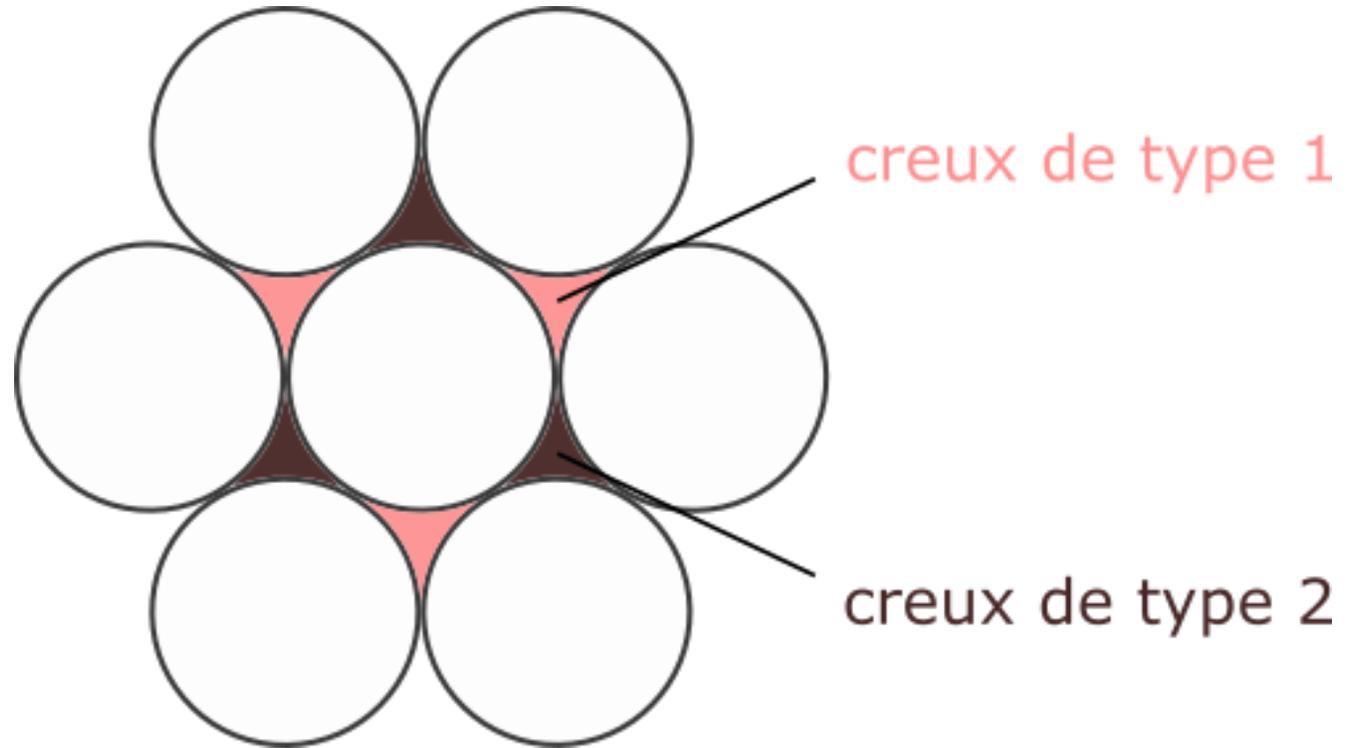
EMPILEMENTS COMPACTS D'ATOMES

EMPILEMENTS COMPACTS

On peut chercher à créer des structures cristallines avec le minimum de vide. On parle de **structures compactes**.

Pour cela, on superpose des plans d'atomes :

1°) Pour le premier plan (noté plan A), on cherche à maximiser le nombre de voisins de chaque atome.



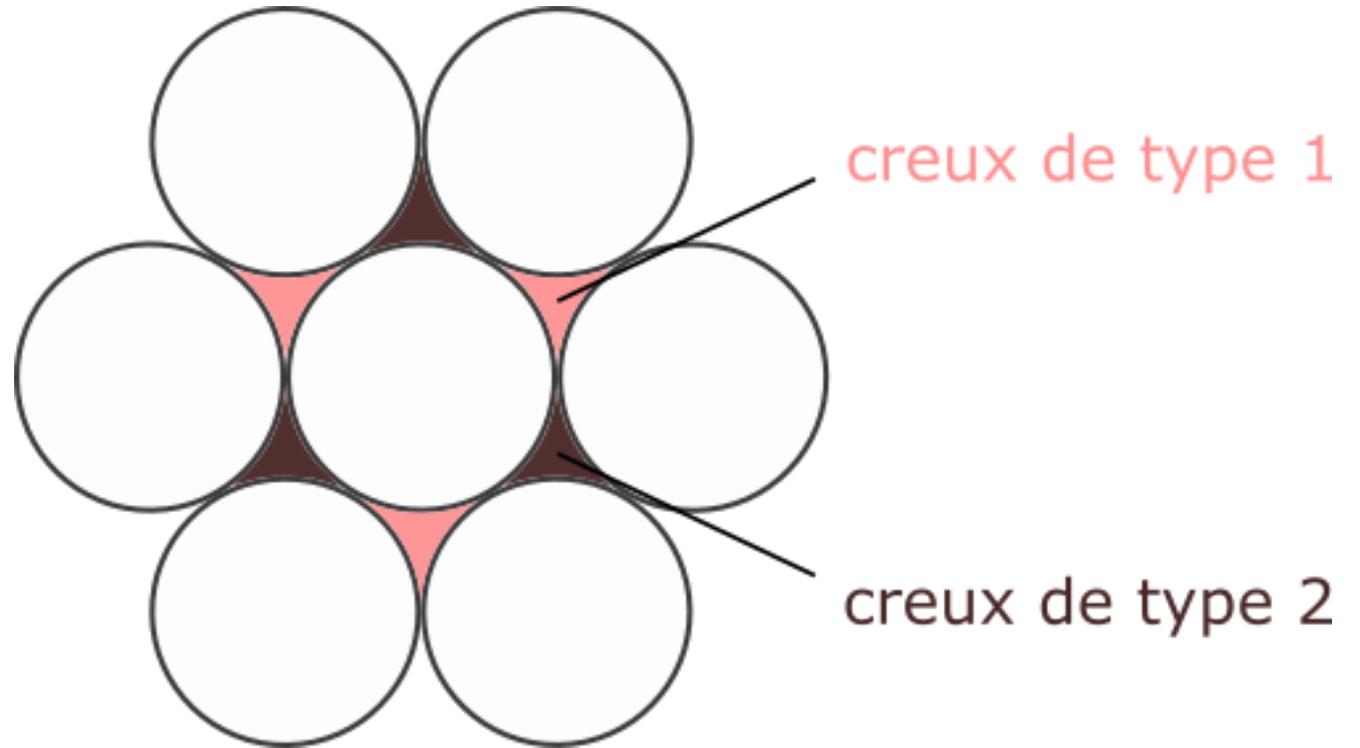
EMPILEMENTS COMPACTS

On peut chercher à créer des structures cristallines avec le minimum de vide. On parle de **structures compactes**.

Pour cela, on superpose des plans d'atomes :

2°) Pour le deuxième plan (noté plan B), on place les atomes dans un des deux types de creux.

Si un atome au-dessus d'un creux de type 1, on ne pourra pas en placer au-dessus des creux de type 2.



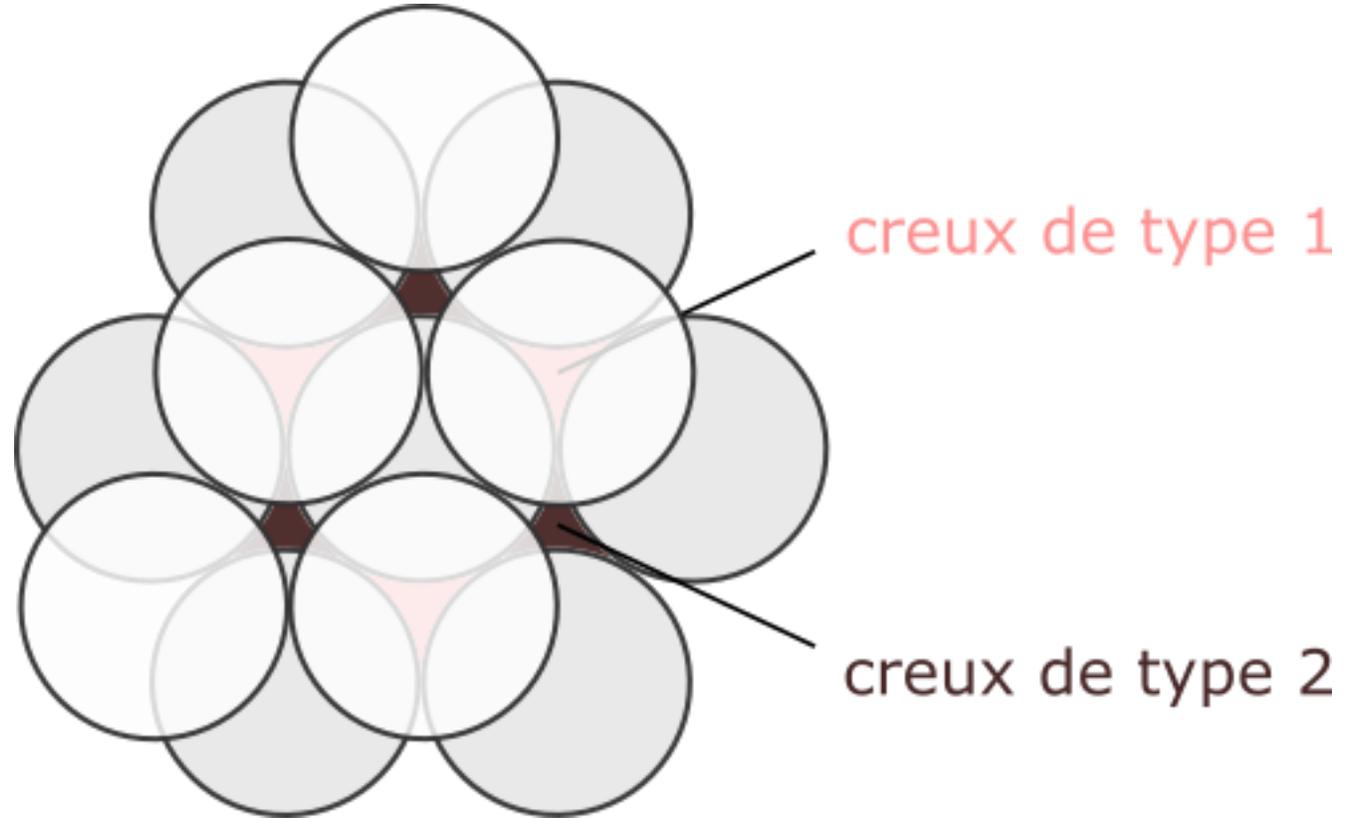
EMPILEMENTS COMPACTS

On peut chercher à créer des structures cristallines avec le minimum de vide. On parle de **structures compactes**.

Pour cela, on superpose des plans d'atomes :

2°) Pour le deuxième plan (noté plan B), on place les atomes dans un des deux types de creux.

Si un atome au-dessus d'un creux de type 1, on ne pourra pas en placer au-dessus des creux de type 2.

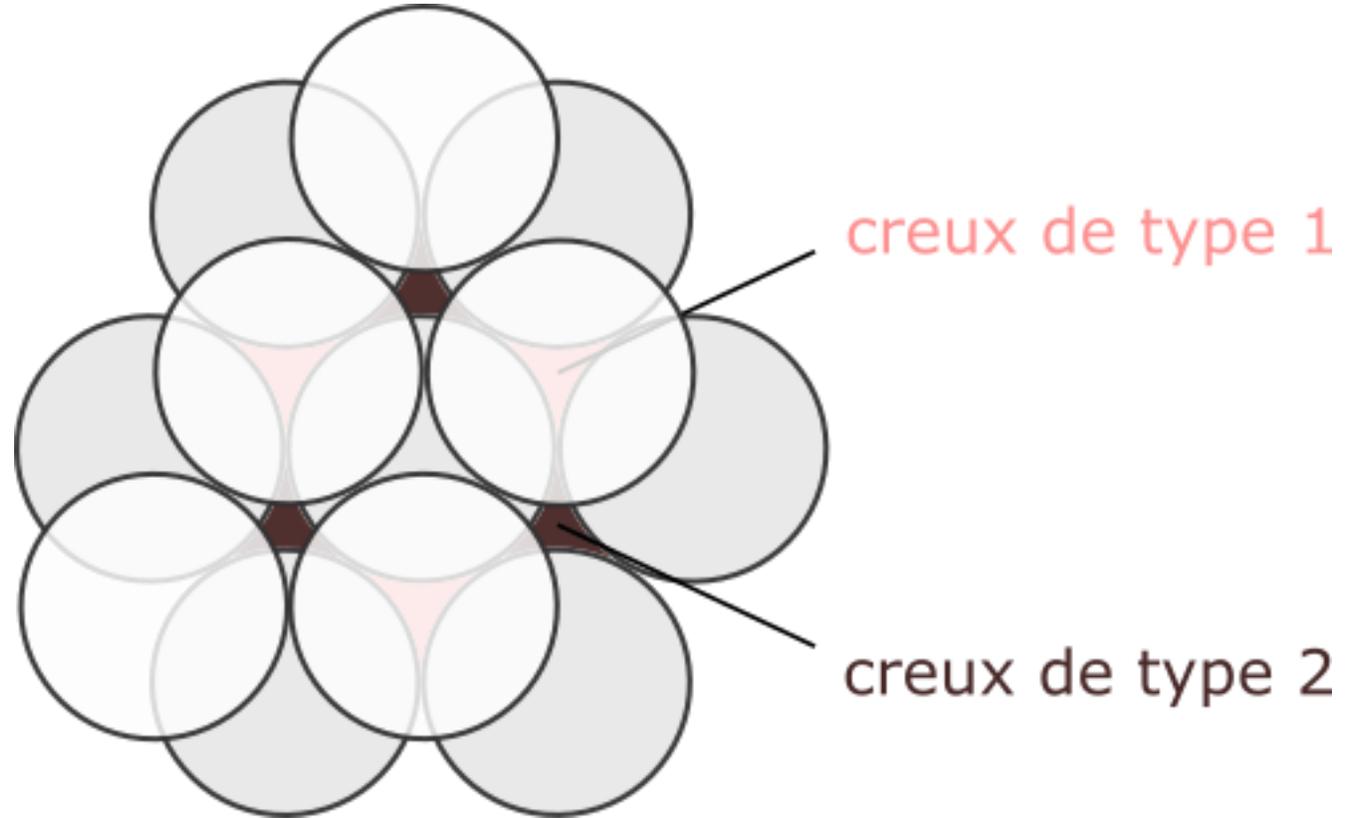


EMPILEMENTS COMPACTS

On peut chercher à créer des structures cristallines avec le minimum de vide. On parle de **structures compactes**.

Pour cela, on superpose des plans d'atomes :

3°) Pour le troisième plan, on peut placer les atomes au-dessus des atomes du plan A.



EMPILEMENTS COMPACTS

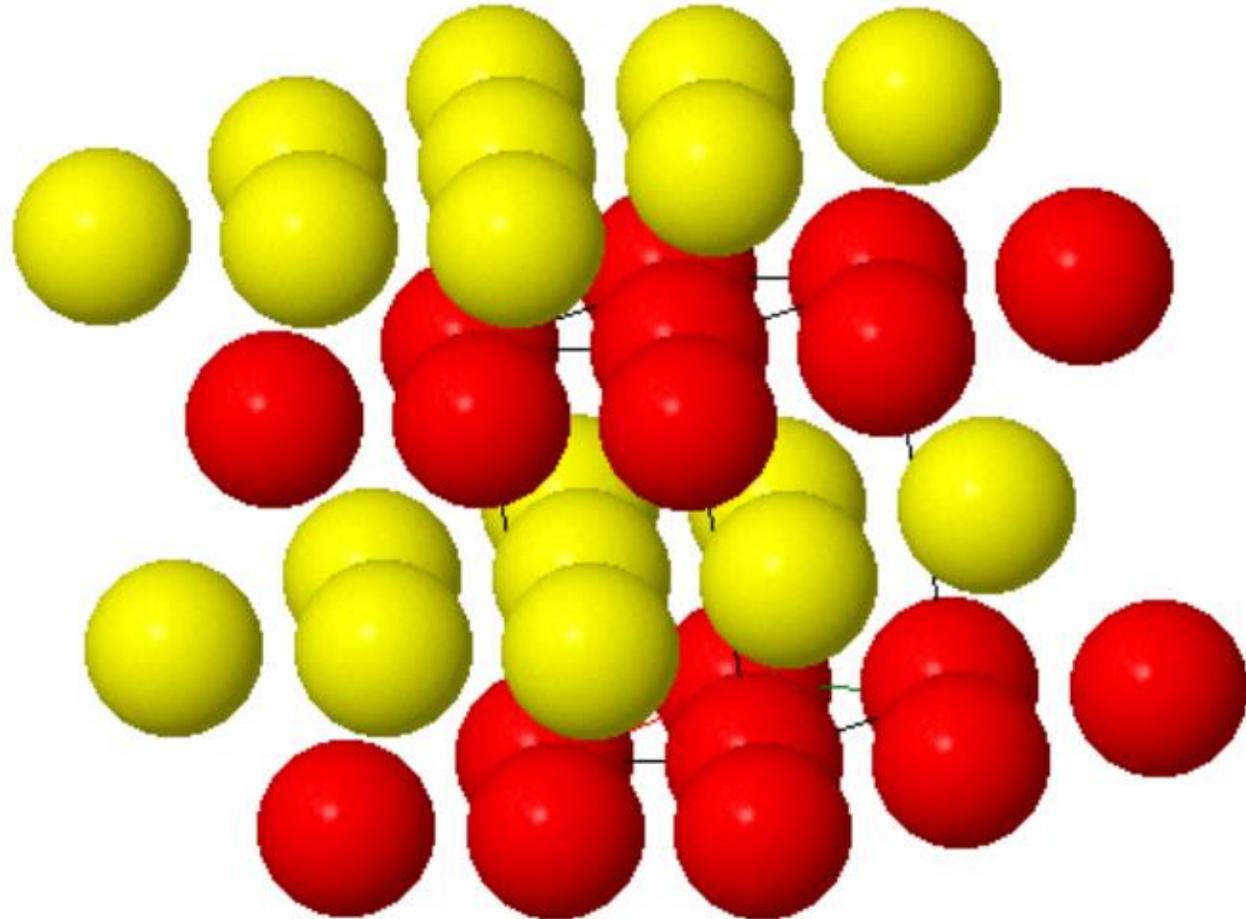
On peut chercher à créer des structures cristallines avec le minimum de vide. On parle de **structures compactes**.

Pour cela, on superpose des plans d'atomes :

3°) Pour le troisième plan, on peut placer les atomes au-dessus des atomes du plan A.

On parle de structure de type **ABA**. La maille correspondante est hexagonale.

Représentation 3D

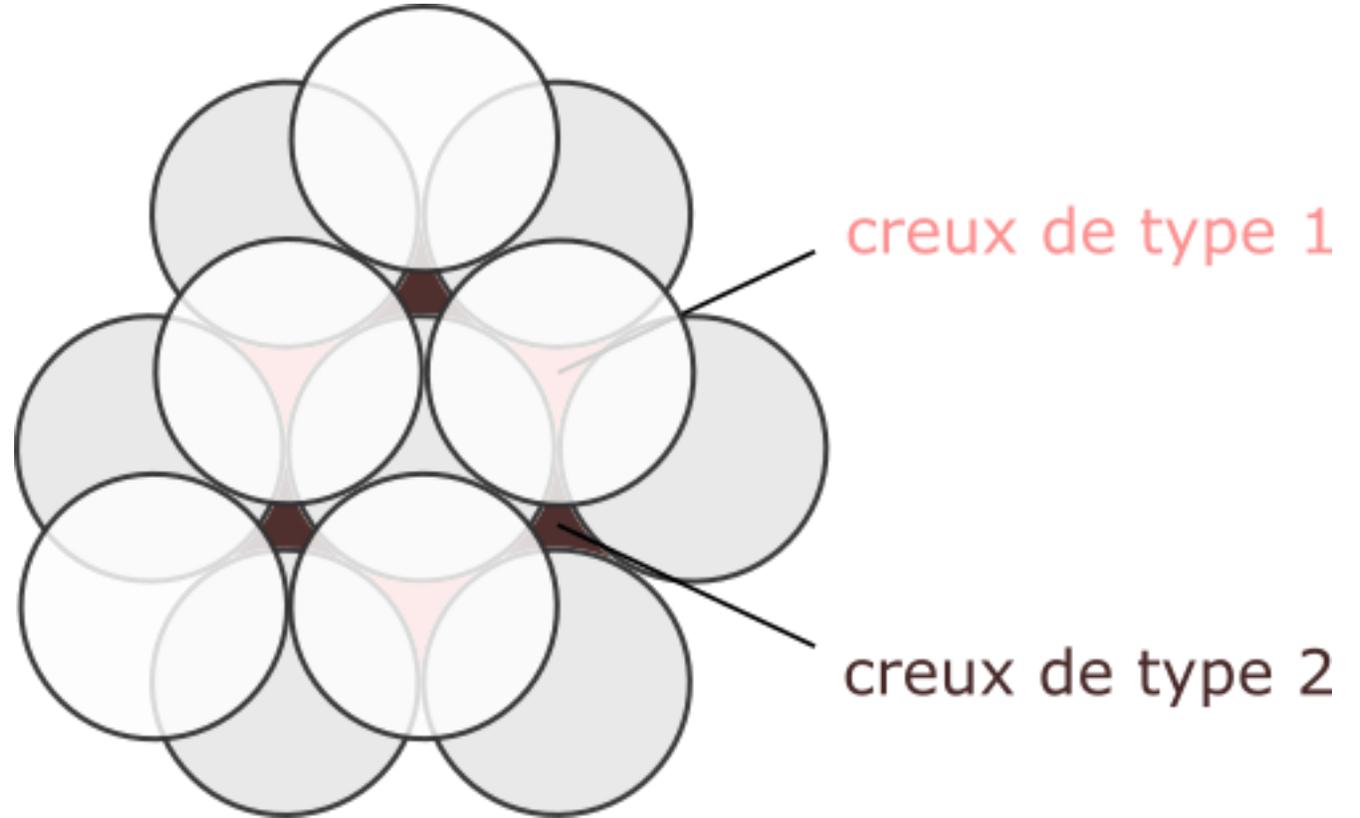


EMPILEMENTS COMPACTS

On peut chercher à créer des structures cristallines avec le minimum de vide. On parle de **structures compactes**.

Pour cela, on superpose des plans d'atomes :

3°) Pour le troisième plan, on peut aussi placer les atomes au-dessus des creux des plans A et B.



EMPILEMENTS COMPACTS

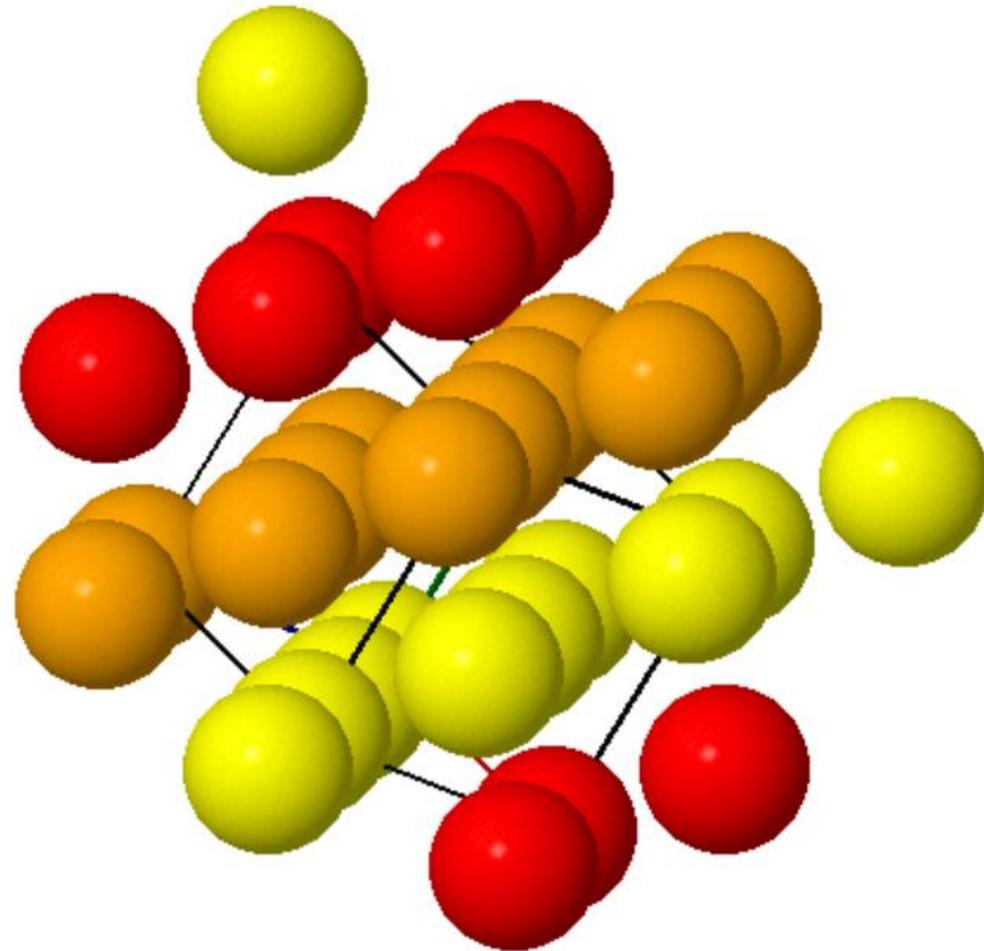
On peut chercher à créer des structures cristallines avec le minimum de vide. On parle de **structures compactes**.

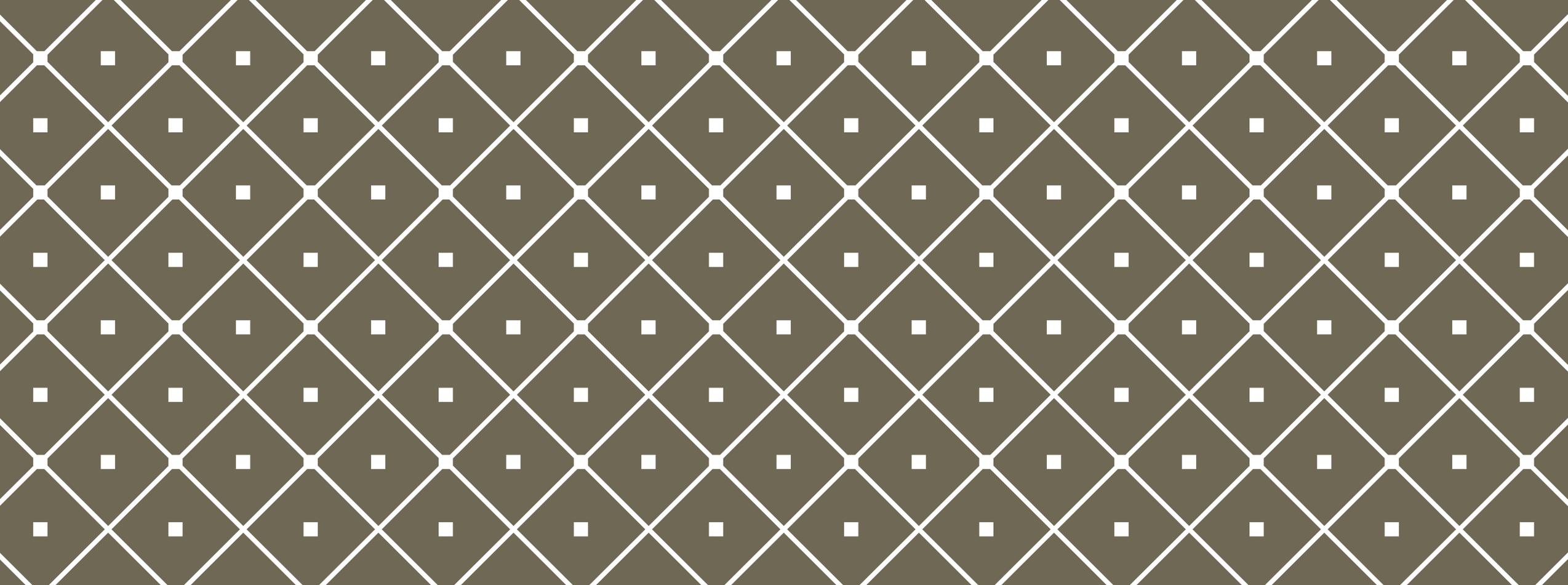
Pour cela, on superpose des plans d'atomes :

3°) Pour le troisième plan, on peut aussi placer les atomes au-dessus des creux des plans A et B.

On parle de structure de type **ABCA**. La maille correspondante est cubique.

Représentation 3D



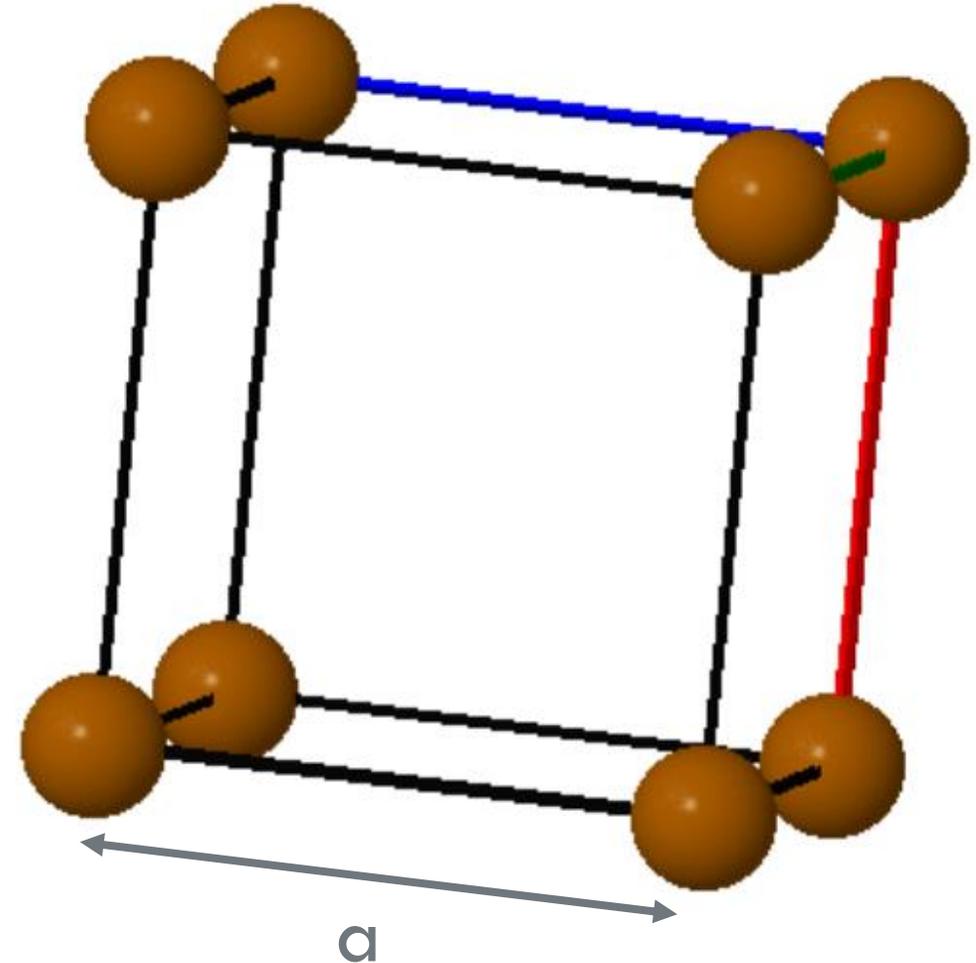


STRUCTURES CUBIQUES

STRUCTURE CUBIQUE SIMPLE OU PRIMITIVE

On peut calculer un certain nombre de grandeurs permettant de caractériser la maille.

Représentation 3D



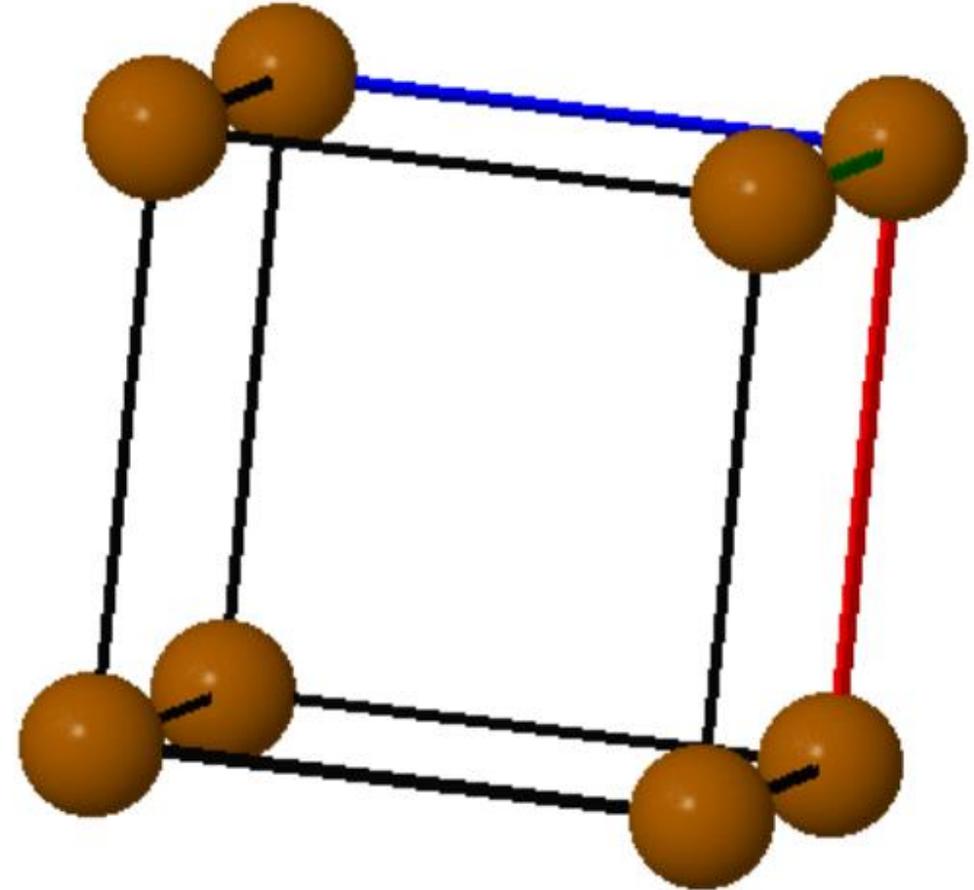
STRUCTURE CUBIQUE SIMPLE OU PRIMITIVE

La multiplicité (ou population) de la maille : nombre d'atomes par maille.

Pour la maille cubique simple, on a 8 atomes aux sommets partagés entre 8 mailles. Il y a donc :

$$8 \times 1/8 = 1 \text{ atome par maille.}$$

Cette grandeur est spécifique à la maille et indépendante de l'élément étudié.



STRUCTURE CUBIQUE SIMPLE OU PRIMITIVE

La coordinence des atomes : nombre de plus proches voisins de chaque atome. C'est avec ces atomes qu'il y a contact et donc une liaison métallique.

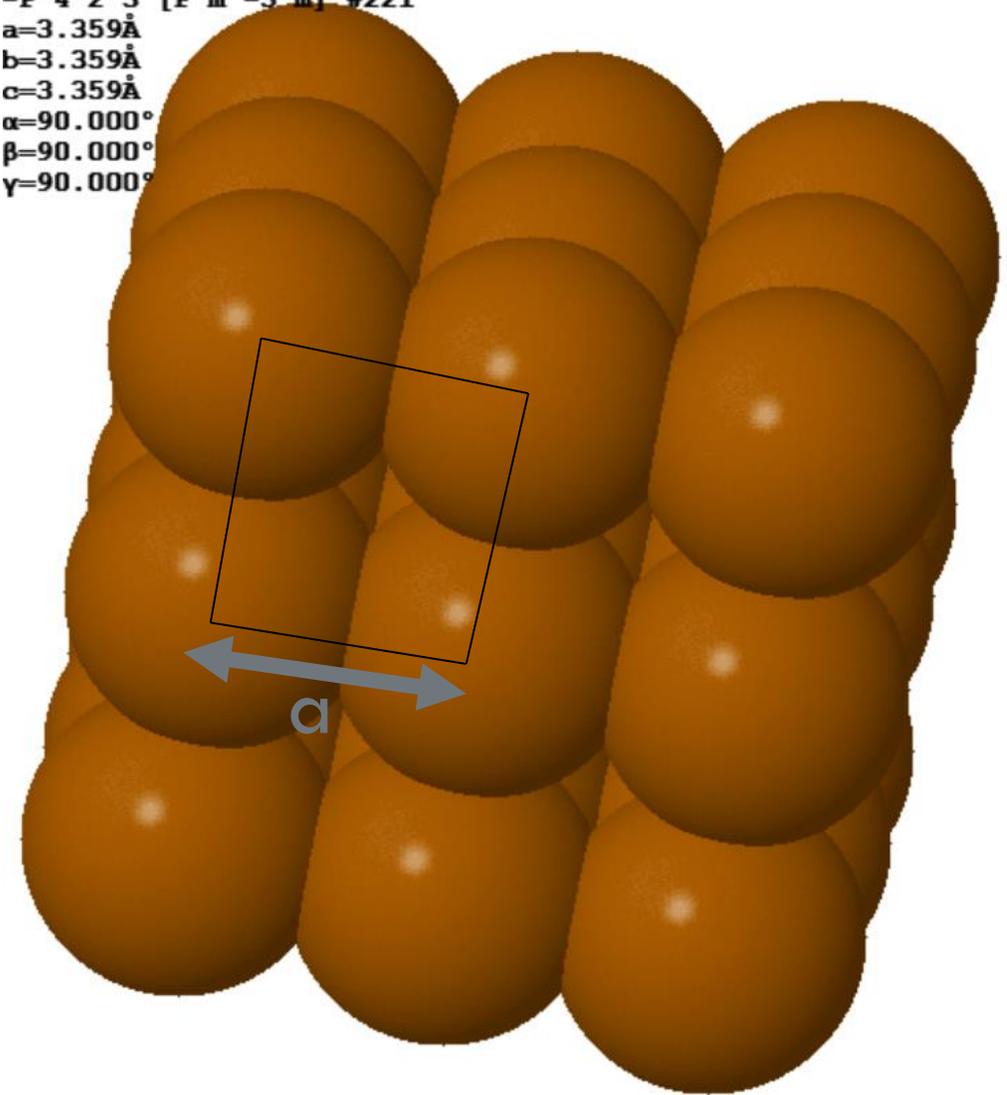
Pour la maille cubique simple, les atomes sont liés suivant les arêtes. Ils ont donc une coordinence de 6.

On peut en déduire le lien entre le rayon des atomes et paramètre de maille :

$$a = 2r$$

Cette grandeur est spécifique à la maille et indépendante de l'élément étudié.

-P 4 2 3 [P m -3 m] #221
a=3.359Å
b=3.359Å
c=3.359Å
α=90.000°
β=90.000°
γ=90.000°

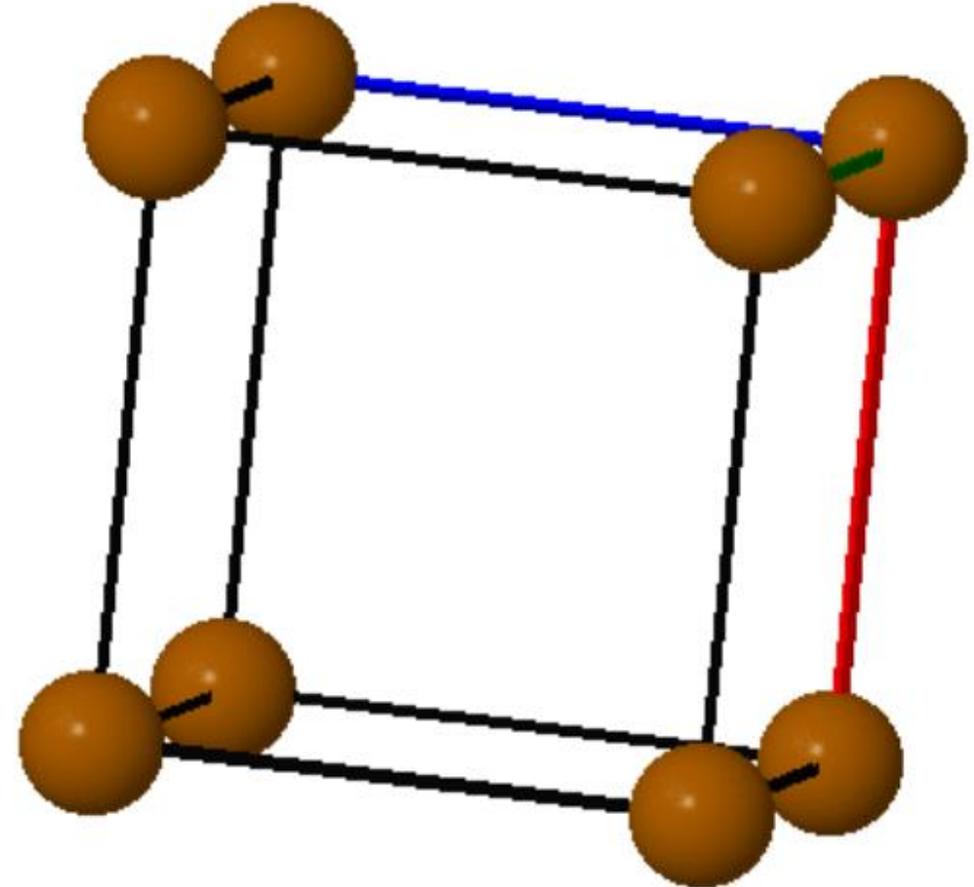


STRUCTURE CUBIQUE SIMPLE OU PRIMITIVE

La compacité de la maille : grandeur caractérisant à quel point la maille est remplie par les atomes. Elle s'exprime comme le rapport du volume occupés par les atomes dans la maille sur le volume de la maille.

Pour la structure cubique simple,

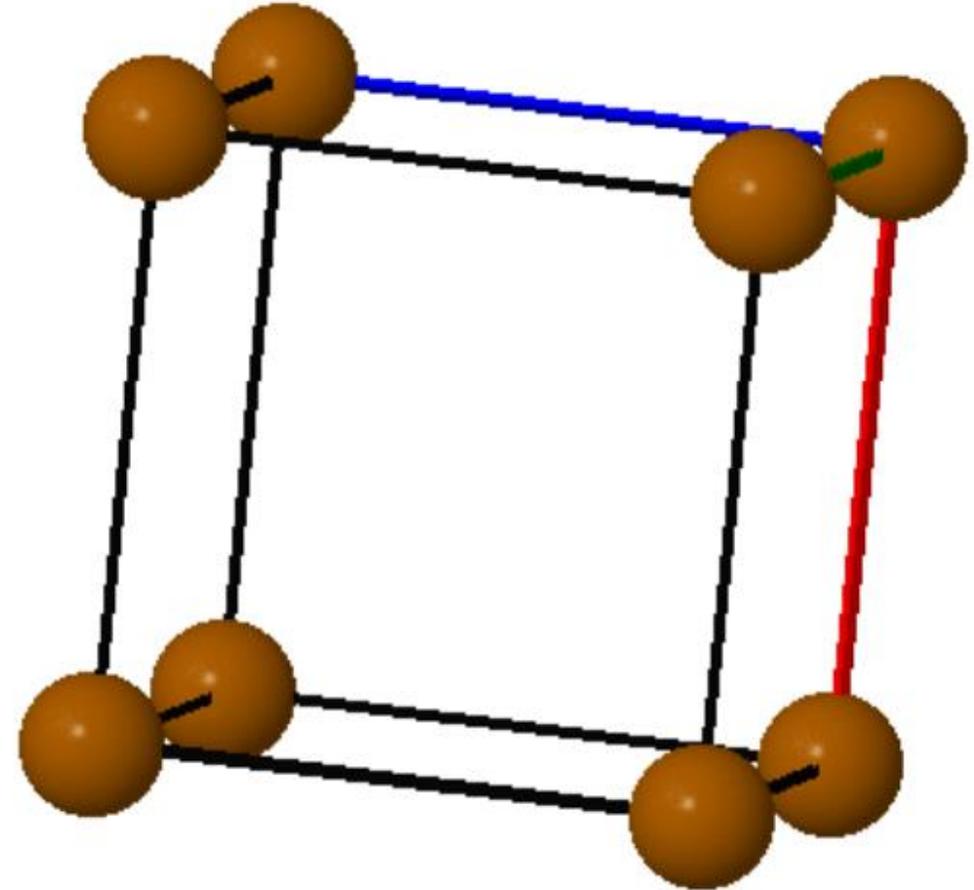
$$c = \frac{N_{\text{atomes}} \times V_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$
$$= \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 0,52$$



STRUCTURE CUBIQUE SIMPLE OU PRIMITIVE

Il y a donc 48 % de vide dans la structure cubique simple. Ce n'est pas une structure compacte.

La compacité est spécifique à la maille et indépendante de l'élément étudié.

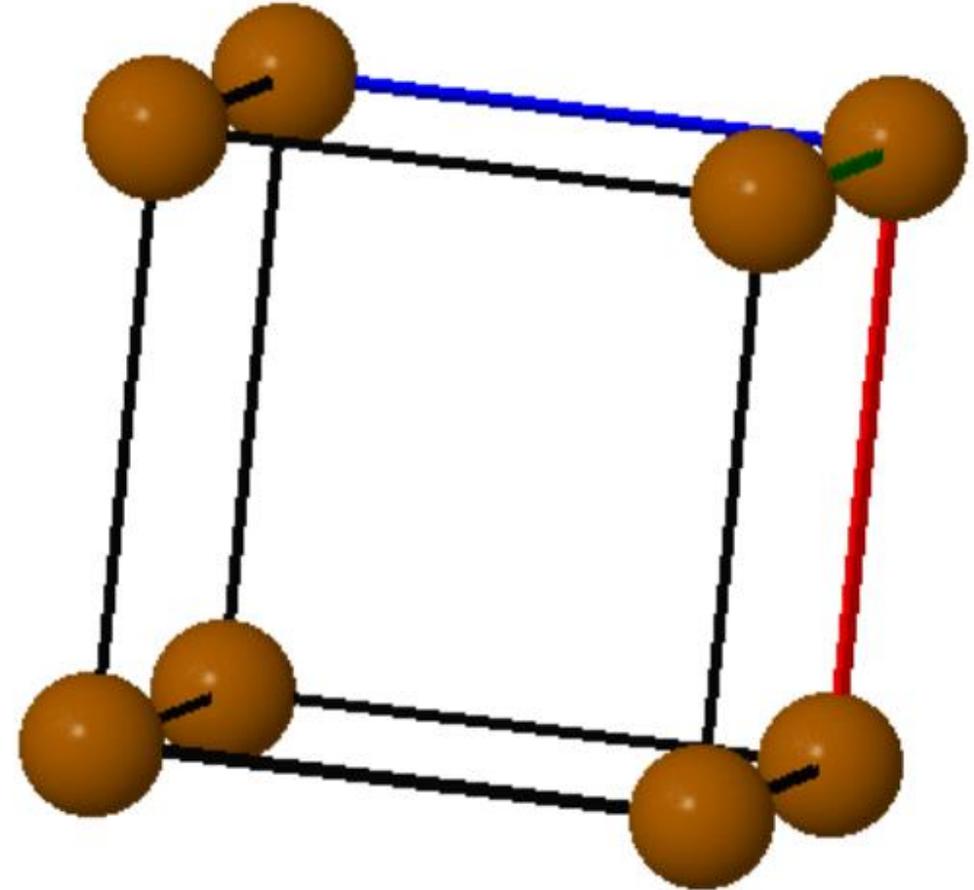


STRUCTURE CUBIQUE SIMPLE OU PRIMITIVE

La masse volumique de la maille :
grandeur caractérisant la masse
d'une substance par unité de
volumique.

Pour la structure cubique simple du
polonium,

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{m_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{N_{\text{atomes}} \times m_{\text{Po}}}{V_{\text{maille}}} \\ &= \frac{N_{\text{atomes}} \times M_{\text{Po}} / N_A}{a^3} = 9,20 \times 10^3 \text{ kg/m}^3\end{aligned}$$



STRUCTURE CUBIQUE CENTRÉ

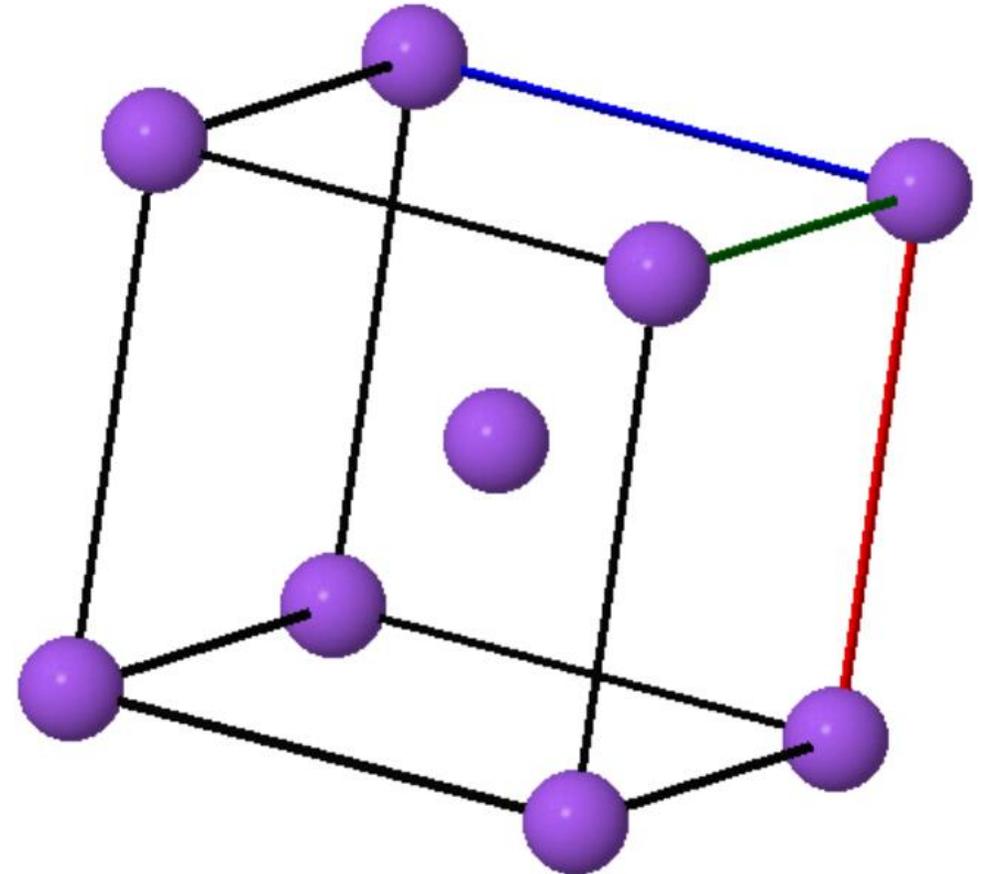
Multiplicité : 2

Coordinance : 8

Lien entre a et r : $\sqrt{3}a = 4r$

Compacité : 0,68

Représentation 3D



STRUCTURE CUBIQUE FACES CENTRÉES

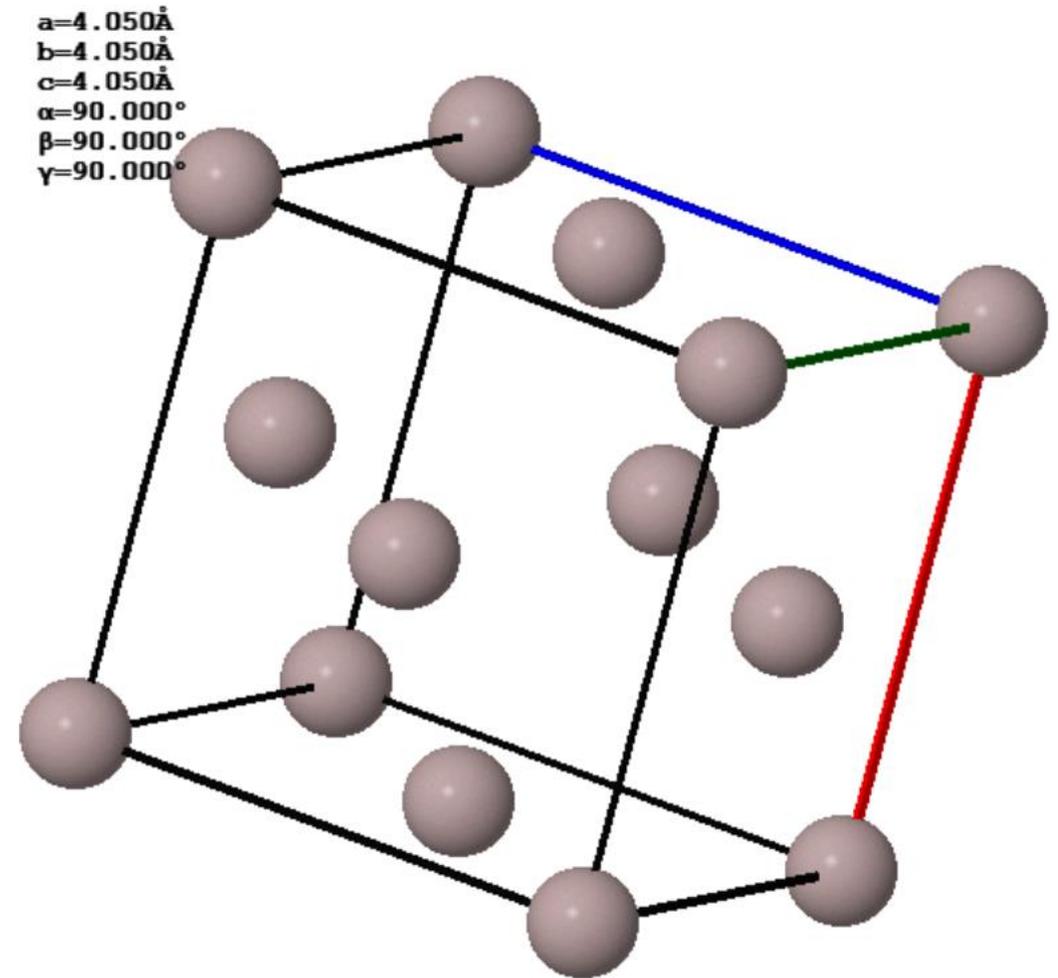
Multiplicité : 4

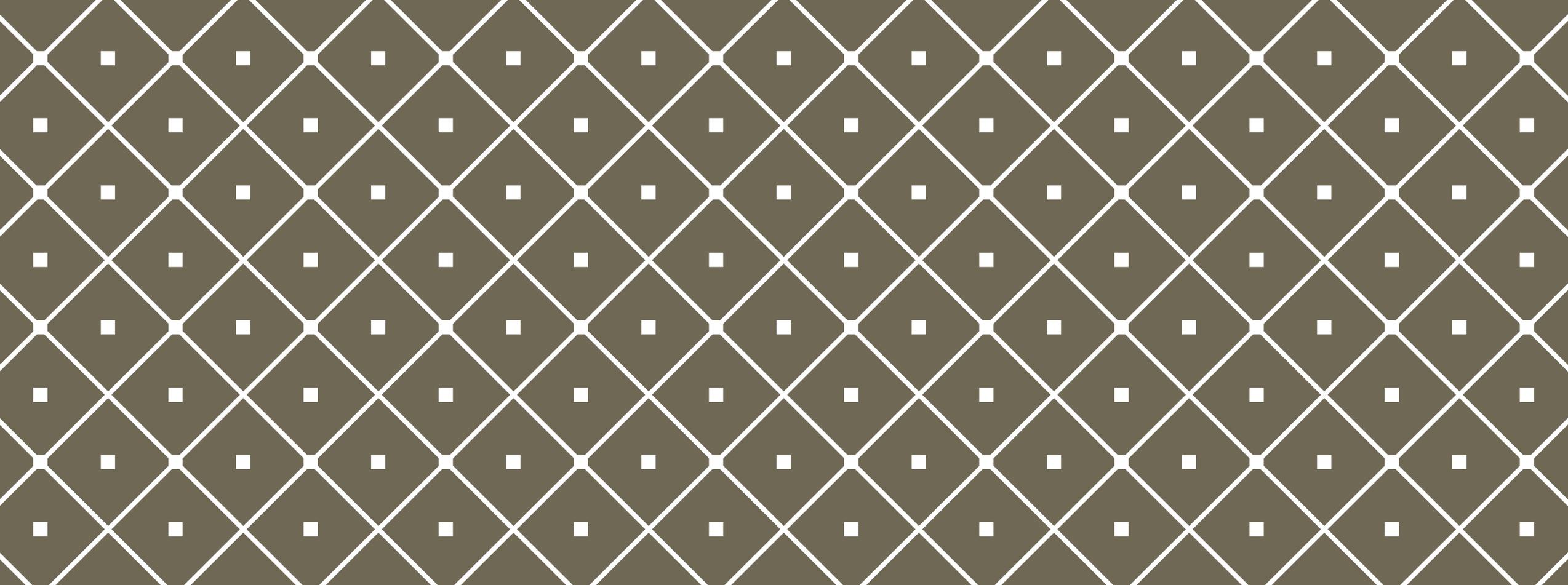
Coordinance : 12

Lien entre a et r : $\sqrt{2} a = 4r$

Compacité : 0,74. Il s'agit de la structure cubique la plus compacte.

Représentation 3D





CRISTAUX IONIQUES

CRISTAUX IONIQUES

Les cristaux ioniques correspondent à l'enchevêtrement de deux réseaux : un réseau anionique et un réseau cationique.

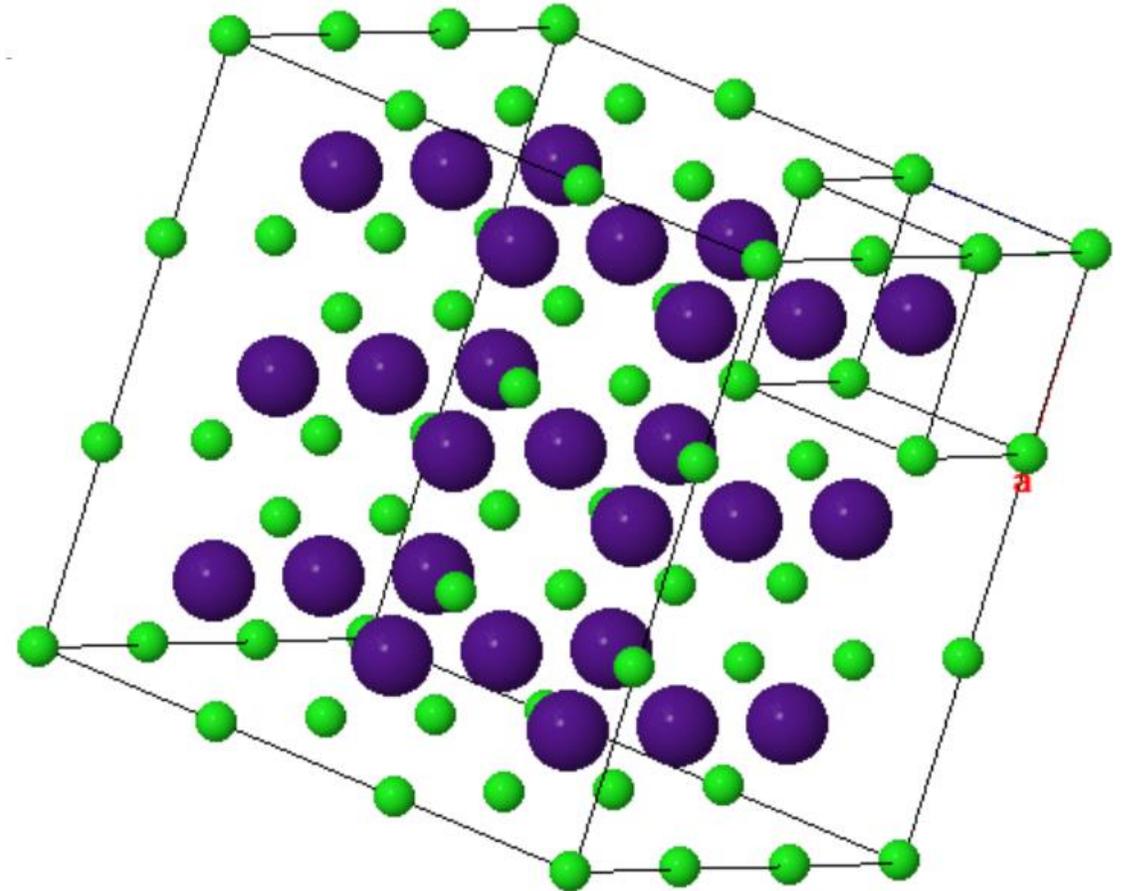
La maille d'une telle structure doit être électriquement neutre et vérifier la stœchiométrie du sel.

STRUCTURE DE TYPE CsCl

La maille correspond au petit cube en haut à droite de la structure cristalline.

On voit que les ions chlorures (en vert) forment une structure cubique simple. Il y a donc un ion chlorure par maille. Il y a également un ion césium au centre de la maille (les ions césium forment donc un réseau cubique simple). **La multiplicité de la maille est de 1** (une entité CsCl neutre par maille).

La maille est bien électriquement neutre et la stoechiométrie 1 pour 1 du sel est respectée.



STRUCTURE DE TYPE NaCl

La structure à droite représente 8 mailles de NaCl.

On voit que les ions chlorures (en violet) forment une structure cubique faces centrées. Il y a donc quatre ions chlorures par maille. Il y a également quatre ions sodium au centre de la maille (les ions sodium forment donc un réseau cubique faces centrées). **La multiplicité de cette maille est de 4** (nombre d'entités NaCl neutres).

La maille est bien électriquement neutre et la stoechiométrie 1 pour 1 du sel est respectée.

