

## Chapitre 12

### ELEMENTS DE CRISTALLOGRAPHIE

La matière solide présente parfois une structure macroscopique remarquable : les cristaux naturels, par exemple, possèdent souvent des bords anguleux. Cela est lié à une organisation des atomes (ou des molécules) eux-mêmes (elles-mêmes). La cristallographie consiste en l'étude de cette organisation, à sa description et à son interprétation tant au niveau atomique que macroscopique.



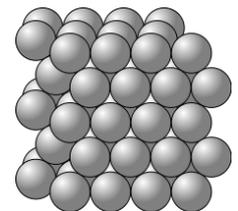
#### OUTILS MATHÉMATIQUES

- **Volume d'une sphère de rayon r :**  $V = \frac{4\pi r^3}{3}$
- **Volume d'un cube de côté a:**  $V = a^3$
- **La diagonale d'un carré de côté a est :**  $d = \sqrt{2}a$
- **La diagonale d'un cube de côté a est :**  $d = \sqrt{3}a$

## I. Structure cristalline

### 1) Etat cristallin

**Un cristal parfait est un solide possédant une structure géométrique périodique dans les trois dimensions.  
Les éléments du cristal peuvent être des atomes, des ions, des molécules.**



Le cristal parfait n'existe pas bien sûr, mais il peut constituer un modèle valable sur des échelles telles que les dimensions du cristal sont très petites devant la zone observée (plus de 100  $\mu\text{m}$ ).

Afin de décrire la manière dont les atomes s'agencent dans un cristal métallique, on utilise le **modèle des sphères dures**, dans lequel les atomes métalliques sont assimilés à des sphères identiques, rigides et indéformables de rayon r.

### 2) Différents types de cristaux

Les différents types de liaisons interatomiques (liaison covalente, la liaison ionique, la liaison métallique) vont justifier l'existence de cristaux différents :

- des **cristaux métalliques** : Un tel cristal est constitué par un assemblage d'atomes métalliques; on peut représenter le cristal par une ossature de cations baignée par une « mer » d'électrons.

- des **cristaux moléculaires** : Ils sont constitués par la juxtaposition de molécules selon un arrangement déterminé.

Exemples :  $\text{I}_2$  solide,  $\text{CO}_2$  solide (neige carbonique),  $\text{H}_2\text{O}$  solide (glace), ...

Deux types d'interactions moléculaires assurent la cohésion du cristal :

- La force de Van der Waals, qui résulte de l'interaction entre les électrons d'une molécule et les noyaux des molécules voisines. Force peu intense.
- La liaison hydrogène, qui résulte de l'interaction entre un atome d'hydrogène, électropositif, et le doublet non liant d'une autre molécule. Elle est 20 fois moins intense que la liaison covalente et 20 fois plus que la force de Van der Waals.

Ces deux types d'interactions ne sont pas des forces très solides, aussi les cristaux moléculaires sont ils assez fragiles.

- des **cristaux covalents** : Un cristal covalent est constitué par un assemblage d'atomes liés par des liaisons covalentes ; aussi les cristaux covalents sont-ils des cristaux résistants.

Exemple : Carbone (diamant)

- des **cristaux ioniques** : Un cristal ionique est constitué par un assemblage d'ions de signes opposés.

La cohésion du cristal est assurée par les forces de Coulomb.

Exemple : NaCl

### 3) Description générale d'un cristal

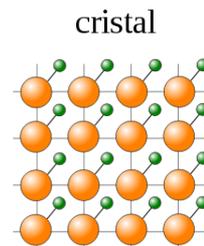
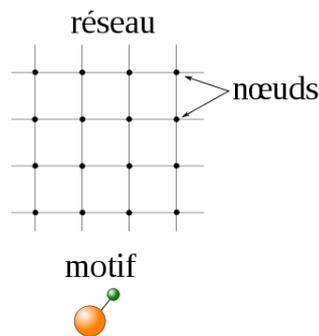
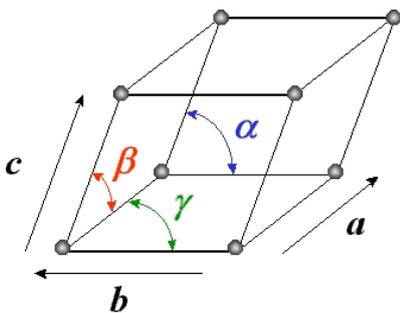
Une maille est une unité de base parallélépipédique à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal uniquement par des translations. Elle est définie par une origine O et trois vecteurs de base  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ .

Les paramètres de maille sont les longueurs  $(a, b, c)$  des arêtes et les mesures  $(\alpha, \beta, \gamma)$  des angles entre les vecteurs de base.

À partir de la maille d'origine O, on peut définir l'ensemble des points N tels que  $\vec{ON} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$  avec  $(n, m, p)$  entiers relatifs. Les points N sont appelés des noeuds.

L'ensemble des noeuds constitue le réseau cristallin ; le réseau est un « objet mathématique » descriptif de la périodicité du cristal.

À chaque noeud de ce réseau se trouve un motif, c'est-à-dire un « objet physique » : atome, ion ou molécule.



### 4) Description de la maille

La population est le nombre de motifs par maille.

Une maille est dite simple si elle contient un motif par maille ; sinon elle est multiple.

Exemple du parallélépipède.

Exemple du prisme hexagonal.

La coordinence est le nombre de plus proches voisins.

On cherchera quel est l'atome ou l'ion le plus proche, et combien ils sont à cette distance – attention à prendre en compte que la maille se reproduit dans toutes les directions ...

Exemple de la structure cubique, du cube à faces centrées, du cube centré.

La compacité caractérise le taux d'occupation de la maille, en tenant compte du volume réel des ions ou

des atomes assimilés à des sphères de rayons  $R_i$  :

$$C = \frac{\sum_i \frac{4\pi R_i^3}{3}}{V} \quad 0 < C < 1$$

Attention ; il faut prendre en compte le nombre d'atomes ou ions appartenant *effectivement* à la maille.

Exemples du cube, du prisme hexagonal.

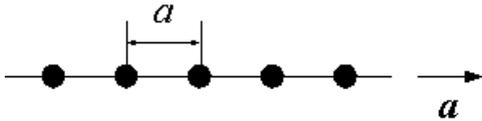
<b>Masse volumique :</b>	$\mu = \frac{\text{Masse d'une maille}}{\text{Volume d'une maille}}$
--------------------------	--

## II. Les cristaux métalliques

### 1) Etablissement des structures compactes

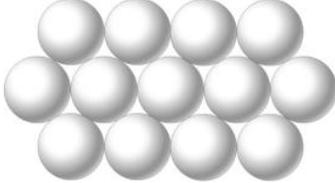
#### Problème à 1 dimension :

Si on veut placer, de façon aussi compacte que possible, des sphères identiques dans un espace à une dimension, il convient de les juxtaposer de telle manière qu'elles se touchent.



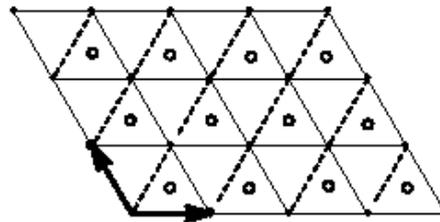
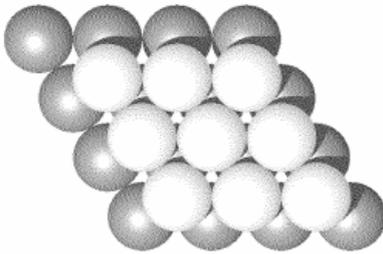
Si  $a$  est la distance entre leur centre respectif et  $R$  leur rayon, alors  $a = 2R$ .

#### Problème à 2 dimensions :



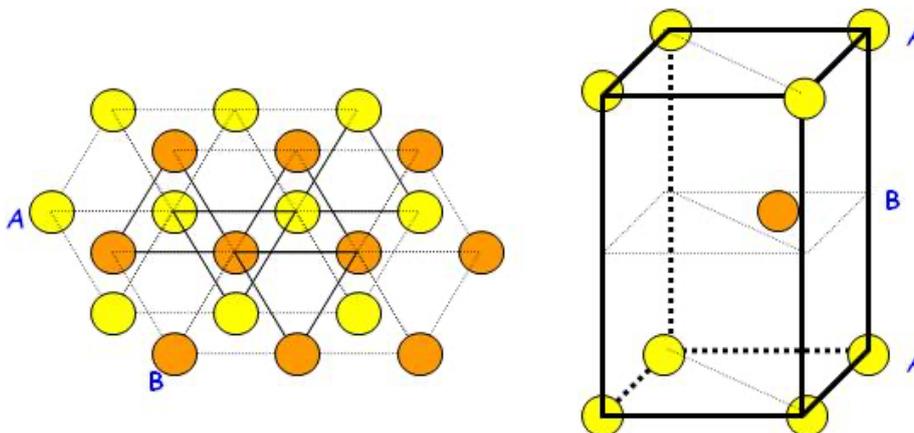
#### Problème de dimension 3

On place une deuxième couche sur le plan précédent.

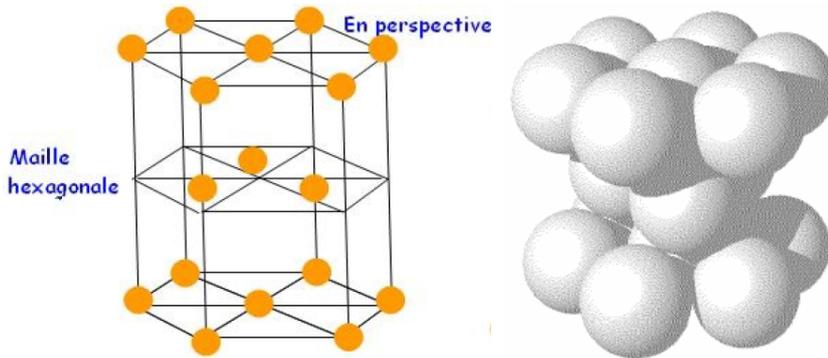


On place la troisième couche. 2 cas de figure.

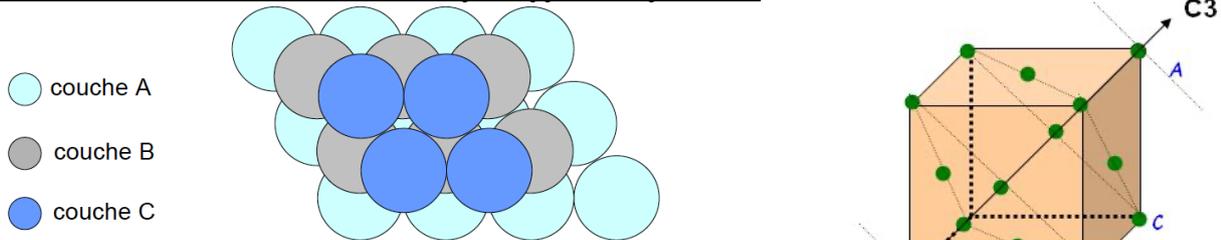
1<sup>er</sup> cas : la troisième couche se superpose à la première. Chaque atome du 3<sup>ème</sup> plan est exactement au dessus d'un atome du 1<sup>er</sup> plan.



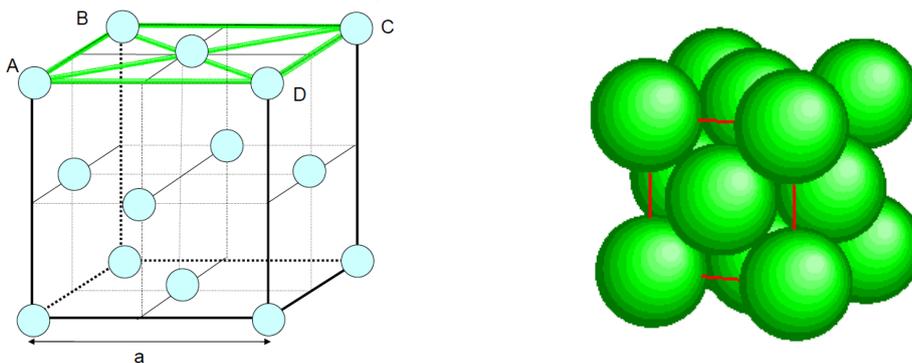
On obtient une structure appelée **hexagonale compacte (hc)**. On a représenté à droite une maille parallélépipédique, mais on y voit plus clair avec un prisme hexagonal.



2nd cas : la troisième couche se décale par rapport à la première.



On obtient une structure cubique à faces centrées.



## 2) Exemple du cfc

Cela concerne entre autres le Cuivre, l'Or, l'Argent, le Nickel, l'Aluminium...

Nombre d'atomes par maille, coordinence.

Volume de la maille  $V = a^3$  pour une maille de côté  $a$ .

Compacité  $C = 74\%$ . Masse volumique.

Certains métaux peuvent exister sous plusieurs formes (ce sont alors des **variétés allotropiques**). Par exemple le fer, qui est cubique centré à température ambiante, devient cubique faces centrées (fer  $\gamma$ ) à partir de  $906^\circ\text{C}$  (il reprend une structure cubique centrée à  $1401^\circ\text{C}$  qu'il garde jusqu'à  $1528^\circ\text{C}$ , sa température de fusion). L'existence de ces deux géométries pour le fer a une importance considérable sur sa métallurgie et l'élaboration des aciers.

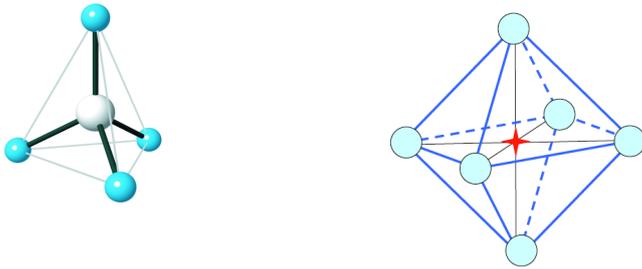
## 3) Nature des sites interstitiels

### a) Définitions

Puisque la compacité est bien inférieure à 1, il reste de la place ! On cherche à localiser les emplacements disponibles, appelés **sites interstitiels**, à les compter et à déterminer la taille maximale de l'entité que l'on peut placer sur ces sites (**habitabilité du site**).

**Site tétraédrique (site T) :** Il correspond au volume disponible entre 4 atomes formant un tétraèdre.  
**Site octaédrique (site O) :** Il correspond au volume disponible entre 6 atomes formant un octaèdre.

Dans les structures compactes (hc et cfc), on trouve des sites tétraédriques et octaédriques.

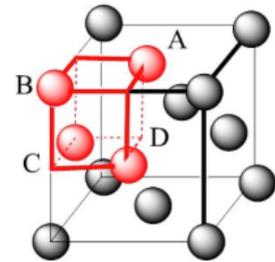


### b) Application au cfc

#### Sites T du cfc :

8 sites T par maille. On les obtient en découpant la maille de cfc en 8 petits cubes identiques.

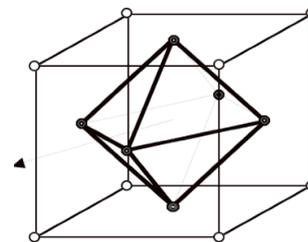
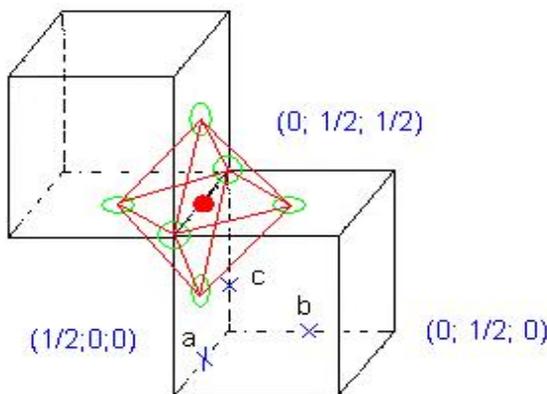
Taille du site :  $r \leq \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) R$  pour un petit atome de rayon  $r$  dans un site formé d'atomes de rayons  $R$ .



#### Sites O du cfc :

Sites O du cfc : 4 sites par maille (un au milieu de chaque arête et un au centre de la maille).

Taille du site :  $r \leq (\sqrt{2} - 1)R$  pour un petit atome de rayon  $r$  dans un site formé d'atomes de rayons  $R$ .



## III. Cristaux ioniques

### 1) Constitution des cristaux ioniques

Un cristal ionique est formé d'ions. Les interactions que l'on rencontre sont les interactions coulombiennes entre ions, répulsives pour des ions de même signe, positives pour des ions de signe contraire. Par ailleurs, on reprend le modèle de sphères dures indéformables qui ne peuvent s'interpénétrer (cela est dû à une interaction de très courte portée, qui fait qu'un anion et un cation sont attirés mais restent « côte à côte »).

Quelques règles permettent d'établir la structure du cristal ionique :

Règle 1 : Un cristal est globalement neutre.

Corollaire : La maille est globalement neutre.

Règle 2 : Deux ions de même signe se repoussent ; deux ions de signe contraire s'attirent.

Corollaire : **Deux ions tangents sont de signe contraire.**

On rappelle que les anions sont généralement plus gros que les cations.

**Règle 3 : Les ions les plus petits prennent place dans les sites intersticiels formés par les ions les plus gros.**

## 2) Sites intersticiels

Sites T	$r^+ \geq (\sqrt{\frac{3}{2}} - 1)r^-$
Sites O	$r^+ \geq (\sqrt{2} - 1)r^-$

### Conclusion

$r^+/r^-$	0 → 0,225	0,225 → 0,414	0,414 → 0,732	0,732 et plus
Site T	Non	Oui*	Oui	Oui
Site O	Non	Non	Oui*	Oui

Oui\* désigne un site privilégié, que l'on rencontre très fréquemment.

Les frontières sont floues, les exceptions existent (du fait que les nuages électroniques et donc les ions peuvent se déformer)...

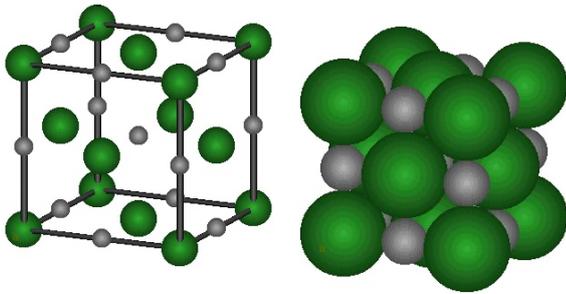
## 3) Exemples

### a) Type NaCl

Réseau anionique de type cfc avec occupation de tous les sites O par les cations.

Déterminer la coordinence du cristal, sa compacité, sa masse volumique.

Données :  $r^+ = 95 \text{ pm}$     $r^- = 181 \text{ pm}$     $M^+ = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$     $M^- = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

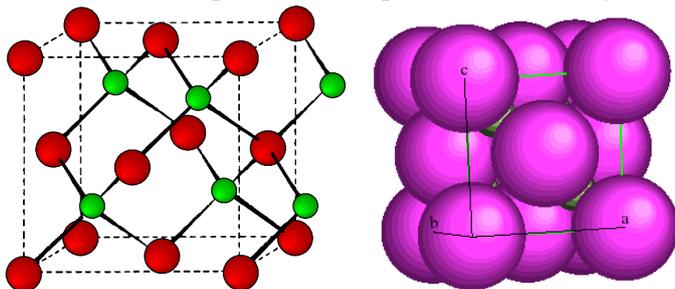


### b) Type blende ZnS

Réseau anionique de type cfc avec occupation de la moitié des sites T par les cations.

Déterminer la coordinence du cristal, sa compacité, sa masse volumique.

Données :  $r^+ = 74 \text{ pm}$     $r^- = 184 \text{ pm}$     $M^+ = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$     $M^- = 32,0 \text{ g.mol}^{-1}$



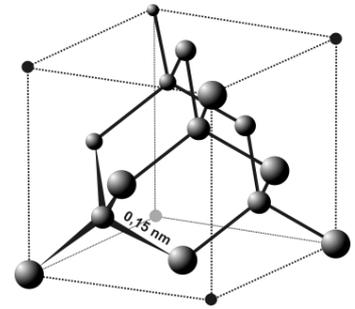
## V. Cristaux covalents

**Les cristaux covalents sont formés d'atomes, la cohésion du cristal est assurée par les liaisons covalentes.**

### 1) Exemple du diamant

Le carbone sous la forme de diamant cristallise en un réseau cfc avec occupation de la moitié des sites T.

Exercice : On donne la distance entre deux noyaux de carbone,  $d = 0,15 \text{ nm}$  et la masse molaire  $M = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$ . Déterminer le paramètre de maille  $a$  de la maille, la compacité du cristal et sa masse volumique.

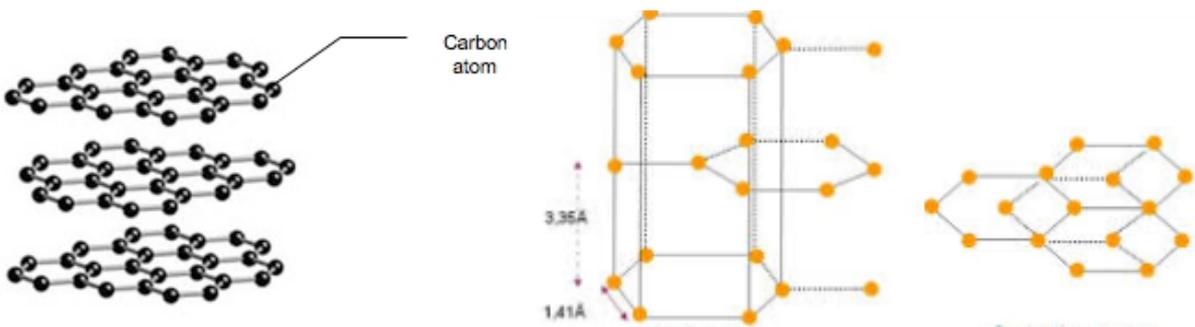


### 2) Exemple du graphite

Dans le graphite, les atomes de carbone sont trigonaux : ils ne forment que 3 liaisons covalentes ; ces atomes liés forment des plans. Les électrons restants sont délocalisés sur l'ensemble du cristal. Les plans covalents sont parallèles entre eux et tiennent par des interactions électrostatiques de Van des Waals.

Exercice : Déterminer le volume molaire du graphite, connaissant la masse molaire  $M = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$ , le rayon covalent  $r = 70 \text{ pm}$  et la distance entre deux plans horizontaux  $h = 335 \text{ pm}$ .

#### Structure of Graphite



## VI. Cristaux moléculaires

**Les cristaux moléculaires sont formés de molécules, qui tiennent grâce aux interactions de Van der Waals, ou grâce aux liaisons hydrogène (s'il y en a).**

### 1) Exemple de la neige carbonique

C'est du  $\text{CO}_2$  solide. Structure de type cfc, le motif étant la molécule de  $\text{CO}_2$ .

### 2) Exemple de la glace

La glace est polymorphe ; on peut rencontrer une structure de cfc avec occupation de la moitié des sites T, comme une hexagonale compacte avec occupation de la moitié des sites T.

## VII. Allotropie et alliages

### 1) Allotropie

Un élément donné peut cristalliser sous différentes structures, dites **formes allotropiques**, selon les conditions de température et de pression.

Exemple : Le fer  $\alpha$  est cubique centré à température ambiante et cristallise en une structure cubique faces centrées, fer  $\gamma$ , à 910°C . (réversible).

### 2) Alliages de substitution et d'insertion

Suivant l'application choisie, on peut avoir besoin d'un métal très pur, ou au contraire vouloir bénéficier des caractéristiques de deux ou plusieurs éléments. On va alors synthétiser un **alliage**.

**Un alliage = Une solution solide.** Dans un tel solide, il est impossible de différencier les éléments constituants autrement qu'en "sondant" à l'échelle atomique.

A l'inverse, dans un mélange, même très fin, il est possible de distinguer les constituants avec une résolution moindre.

Il y a deux types d'alliages : les alliages de substitution et les alliages d'insertion.

Dans un **alliage de substitution**, un certain nombre d'atomes du réseau initial sont simplement remplacés par des atomes d'un autre élément.

ex : remplacer environ 13 % des atomes de fer par des atomes de chrome permet d'améliorer la résistance à la corrosion.

Selon les cas, les atomes de substitution peuvent être disposés aléatoirement dans la structure de base, ou peuvent former eux-mêmes un arrangement géométrique précis au sein de la première structure, on parle alors de sur-structure.

En insérant un ou plusieurs autre(s) élément(s) dans les sites interstitiels, on va former un **alliage d'insertion**.

ex : l'acier de base est un alliage d'insertion fer-carbone.