

LES SYSTEMES CRISTALLINS

Bref historique

XVII^e siècle : Johannes Képler (allemand 1571-1630) est le premier à faire le lien entre la forme hexagonale des flocons de neige et un arrangement régulier des sphères.

XVIII^e siècle : - Jean Baptiste Romé de Lisle (français 1736-1790) étudie les cristaux et énonce la loi de constance des angles (1772) : « Quelles que soient les dimensions relatives de deux faces déterminées d'un même cristal, elles présentent toujours entre elles le même angle dièdre ».

- l'abbé René Just Haüy (français 1743-1822) émet l'idée qu'un cristal résulte d'un empilement régulier d'unités élémentaires dans les trois directions de l'espace.

XIX^e siècle : - Friedrich Mohs (allemand 1773-1839) classe les formes cristallines en sept systèmes géométriques.

- Auguste Bravais (français 1811-1863) définit les 14 réseaux de Bravais en 1848.

XX^e siècle : apparition des méthodes expérimentales permettant de faire le lien entre le niveau microscopique et le niveau macroscopique : diffraction des rayons X avec la loi de Bragg (Sir William Lawrence Bragg (australien 1890-1971) et son père Sir William Henry Bragg (australien 1862-1942) ont eu le prix Nobel de physique en 1915), puis diffraction des neutrons et microscopie électronique.

I. GENERALITES SUR L'ETAT CRISTALLIN

I.1 L'état solide

L'état solide est un état physique condensé avec de fortes interactions entre les entités (molécules, ions ou atomes) qui le constituent.

I.2 Distinction entre les divers états solides

- *Solides cristallins*

Ils correspondent à un assemblage régulier sur de larges domaines à l'échelle microscopique. Ils se caractérisent par une température de fusion nette (palier de changement d'état sous pression fixée). Ils ont des propriétés *anisotropes* liées à leur structure (par exemple conduction électrique ou facilité de clivage dans une direction bien précise).

- *Solides amorphes ou vitreux*

Le meilleur exemple est le verre. Il n'y a pas d'ordre mais une distribution au hasard. On parle parfois d'état liquide figé. On n'observe plus de température de fusion nette. Le passage du solide au liquide se fait par ramollissement progressif et une diminution de la viscosité. Ces solides ont des propriétés *isotropes* comme les liquides.

I.3 Le cristal parfait

Un cristal parfait est un ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Il est formé par la répétition périodique tridimensionnelle d'une partie élémentaire appelée *maille*. Le cristal parfait est un modèle où « règne l'ordre absolu ». Il est sans défaut et de dimension infinie. Les particules du cristal peuvent être constituées d'atomes, d'ions, d'une ou de plusieurs molécules.

Le cristal parfait est un modèle pour les cristaux, au même titre que le gaz parfait constitue un modèle pour les gaz réels.

I.4 Limites du cristal parfait

Le cristal parfait est irréaliste car ses dimensions sont infinies, alors qu'un cristal réel est de dimensions finies ! Les faces extérieures du cristal constituent un défaut visible évident.

Un cristal réel peut présenter plusieurs types de défauts :

- Des défauts ponctuels : présence d'atomes étrangers, défaut de Schottky (un atome du métal migre de sa position normale vers une position à la surface du cristal, ce qui crée une lacune), défaut anti-Schottky (un atome du métal migre d'une position normale à la surface vers un site libre dans le réseau), défaut de Frenkel (un atome du métal quitte sa position normale pour occuper un site vacant dans le cristal).
- des défauts linéaires ou *dislocations* : la déformation mécanique d'un solide provoque des dislocations du réseau : celui-ci est brutalement modifié avec apparition de lignes de déformation.
- des défauts surfaciques : on trouve les *fautes d'empilement* qui sont des perturbations de l'empilement des plans atomiques, et les *joints de macle*, qui sont des plans de symétrie entre « deux grains » possédant une orientation particulière ; les *joints de grain* apparaissent entre les différents microcristaux constituant le cristal réel.
- des défauts volumiques : il s'agit essentiellement de l'apparition au sein du cristal d'une zone mal cristallisée, sous forme de précipité éventuellement amorphe. Il peut aussi s'agir d'un agglomérat de lacunes qui modifient elles-aussi les propriétés intrinsèques du cristal.

Tous ces défauts assurent la stabilité thermodynamique du cristal, ils sont responsables de ses propriétés mécaniques et électriques.

I.5 Les divers types de cristaux

Les cristaux sont classés d'après la nature des liaisons qui assurent la cohésion du cristal. Ces liaisons dépendent de la place des éléments constituant le cristal dans la classification périodique. On distingue :

- *Cristaux à liaisons fortes* :

Les énergies de liaison (= énergies à fournir pour casser la liaison) sont de l'ordre de quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Cristaux métalliques : les entités chimiques constituant le cristal sont des atomes métalliques ; c'est en fait un assemblage de cations entourés d'électrons libres. La cohésion du cristal est assurée par interaction coulombienne entre les charges négatives des électrons et les charges positives des cations. *Exemple* : *Na*.
- Cristaux ioniques : les entités chimiques constituant le cristal sont des ions : anions et cations. La cohésion du cristal est assurée par interaction coulombienne entre anions et cations. *Exemple* : *NaCl*.
- Cristaux covalents : les entités chimiques constituant le cristal sont des atomes non métalliques. La cohésion du cristal est assurée par des liaisons covalentes entre les atomes. *Exemple* : *carbone diamant*.
- *Cristaux à liaisons faibles*
 - Cristaux moléculaires : les entités chimiques constituant le cristal sont des molécules. La cohésion du cristal est assurée par des interactions de Van der Waals ou par des liaisons hydrogènes, de l'ordre de quelques unités ou dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. *Exemples* : $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{I}_{2(s)}$.

I.6 Notion de variétés allotropiques

Lorsqu'un corps pur peut exister à l'état solide sous plusieurs variétés cristallines, on dit qu'il présente le phénomène d'allotropie.

Exemples :

- Cristaux métalliques : Fe_α , Fe_γ , Fe_δ
- Cristaux ioniques : diverses variétés de sulfure de zinc ZnS
- Cristaux covalents : carbone graphite et diamant
- Cristaux moléculaires : très nombreuses variétés de glace selon les conditions de température et de pression.

II. NOTIONS DE CRISTALLOGRAPHIE

II.1 Définitions

- *Maille*

La maille est le volume de base à partir duquel on peut décrire tout le cristal en faisant subir à cette maille différentes translations suivant les directions des trois axes cristallins Ox , Oy et Oz .

Cette maille est en général un parallélépipède dont les sommets A , B et C sont respectivement sur les trois axes Ox , Oy et Oz , l'origine étant elle-même en général une entité de la structure cristalline.

Pour décrire ce parallélépipède, il faut 6 paramètres géométriques : 3 angles α , β , γ et 3 longueurs a , b , c .

Le volume d'une maille est le produit mixte : $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$

- *Nœud*

Les nœuds sont les sommets du parallélépipède défini précédemment.

- *Réseau*

Le réseau est obtenu par translation de la maille cristalline suivant les 3 vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Le réseau cristallin représente l'arrangement tridimensionnel des nœuds.

- *Motif*

Le motif est la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation. Pour un cristal, ce sera un atome, un ion ou une molécule.

Pour résumer : **La structure cristalline est définie par le réseau cristallin et le motif.**

II.2 Les réseaux cristallins

Il existe 7 systèmes cristallins :

- cubique : $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- quadratique : $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- orthorhombique : $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- monoclinique : $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma \neq 90^\circ$
- triclinique : $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
- hexagonale : $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$
- rhomboédrique : $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$.

Il existe 14 types de réseaux suivant les différentes répartitions. Ce sont les 14 réseaux de Bravais, du nom du cristallographe français qui les identifia en 1848.

→ cf Annexe

→ Site de Geneviève Tulloue (site prepas.org, puis plan du site, annuaire de sites, catégories sites de physique, puis Tulloue Geneviève) en cristallographie, mailles de Bravais

II.3 Caractéristiques des réseaux cristallins

- *Population*

Quand un motif (ion, atome ou molécule) appartient à n mailles, il ne compte alors « en propre » que pour $1/n$ dans la maille.

- *Compacité*

C'est le rapport du volume réellement occupé par les atomes de la maille sur le volume de la maille.

- *Coordination*

C'est le nombre d'atomes tangents à un atome donné.

- *Masse volumique*

Ramené à une maille, c'est le rapport de la masse d'une maille sur son volume.

$$\rho = \left(\frac{m}{V} \right)_{\text{maille}} = N \frac{M / N_A}{V_{\text{maille}}} = \frac{NM}{N_A V_{\text{maille}}}$$

- *Sites*

On distingue les sites tétraédriques et octaédriques :

- Site tétraédrique : c'est le centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les atomes d'une ou plusieurs mailles.
- Site octaédrique : c'est le centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par les atomes d'une ou plusieurs mailles.

III. STRUCTURES COMPACTES

III.1 Obtention de structures compactes

On assimile les atomes à des sphères dures indéformables de rayon r . Dans un empilement compact, les sphères s'organisent dans l'espace de manière à laisser le moins de vide possible.

On raisonne d'abord dans un plan, puis on va empiler ces plans de la façon la plus compacte possible. Ces plans où les atomes sont « le plus serrés » sont les *plans réticulaires* du cristal.

- On considère d'abord un premier plan A où chaque sphère est tangente à 6 autres sphères du même plan.
- On place un deuxième plan B , sur le plan A , de manière à ce que les sphères du plan B viennent occuper les creux laissés par les sphères du plan A .
- Pour le troisième plan C , il y a deux possibilités :
 - Soit les sphères du plan C se placent exactement à la verticale des sphères du plan A , on obtient alors un empilement du type $ABABA...$ La structure est alors une structure **hexagonale compacte** (*hc*).
 - Soit les sphères du plan C viennent occuper les creux laissés par les sphères du plan B , elles sont alors décalées par rapport aux sphères du plan A , on obtient un empilement du type $ABCABCA...$ La structure obtenue est une structure **cubique à faces centrées** (*cfc*).

→ cf Annexe

→ Site Geneviève Tulloue en cristallographie, empilement, cfc

III.2 La structure cubique à faces centrées

- *Description*

Réseau cubique ($a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) et motif à faces centrées : donc c'est un cube avec un atome à chaque sommet du cube et un au centre de chaque face.

La maille est caractérisée par le paramètre a , arête du cube.

Les successions des plans réticulaires est du type $ABCABCA...$

→ **site Geneviève Tulloue en cristallographie, réseaux, cfc.**

- *Coordinance*

Chaque sphère est entourée de 6 autres dans un même plan, 3 dans le plan inférieur et 3 dans le plan supérieur, la coordinance est donc égale à 12.

- *Population*

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes par maille}$$

- *Rayon métallique*

Le rayon métallique r est défini comme la moitié de la distance entre deux atomes tangents.

Dans le cas d'une *cfc*, les sphères sont tangentes sur une diagonale de face.

$$a^2 + a^2 = (4r)^2 \quad \text{donc} \quad \boxed{r = \frac{a\sqrt{2}}{4}}$$

- *Compacité*

$$\boxed{C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{16\pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{3a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74 = 74\%}$$

- *Sites tétraédriques*

Ils sont situés au centre des 8 petits cubes d'arête $a/2$ constituant le cube d'arête a .

Il y a donc 8 sites tétraédriques par maille.

Cherchons le rayon maximal r_T d'un atome que l'on peut insérer dans un site tétraédrique :

On considère la diagonale d'un petit cube d'arête $a/2$:

$$[2(r + r_T)]^2 = 3 \times \left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{3a^2}{4}$$

$$r + r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\text{Or } r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

On obtient alors :

$$\boxed{r_T = \frac{a}{4}(\sqrt{3} - \sqrt{2}) = 0,079 \cdot a} \quad \text{ou} \quad \boxed{r_T = r \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) = 0,225 \cdot r}$$

- *Sites octaédriques*

Ils sont situés au centre du cube et au milieu des arêtes.

Il y a donc : $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ sites octaédriques par maille.

Cherchons le rayon maximal r_o d'un atome que l'on peut insérer dans un site octaédrique :

On considère une arête : $r + r_o = \frac{a}{2}$ donc

$$r_o = \frac{a}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \right) = 0,146 \cdot a \quad \text{ou} \quad r_o = r(\sqrt{2} - 1) = 0,414 \cdot r$$

III.3 La structure hexagonale compacte (Hors programme)

- *Description*

Maille hexagonale : $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

La maille est un prisme droit à base losange. Un hexagone contient trois mailles. a et c ne sont pas indépendants car la structure est compacte.

→ site Geneviève Tulloue en cristallographie, réseaux, hc

- *Relation entre a et c*

$$\left(\frac{2}{3}h \right)^2 + \left(\frac{c}{2} \right)^2 = a^2 \quad \text{or :} \quad h^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 = a^2 \quad \text{d'où :} \quad h = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$\text{On en déduit :} \quad \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{a\sqrt{3}}{2} \right)^2 + \frac{c^2}{4} = a^2 \quad \text{d'où :} \quad c = 2a \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

- *Coordinance*

Chaque sphère est entourée de 6 autres dans un même plan, 3 dans le plan inférieur et 3 dans le plan supérieur, la coordinance est donc égale à 12.

- *Population*

Dans une maille, il y a : $1 + 4 \times \frac{1}{12} + 4 \times \frac{1}{6} = 2$ atomes par maille.

Dans un hexagone, il y a : $3 + 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} = 6$ atomes par hexagone.

- *Rayon métallique*

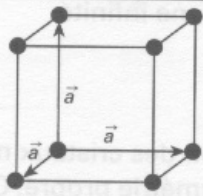
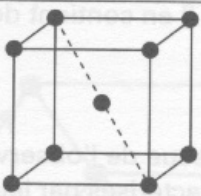
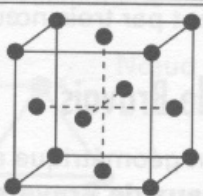
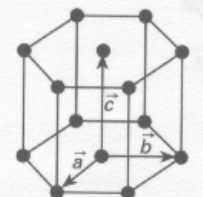
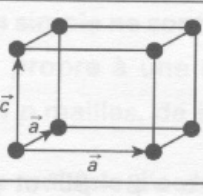
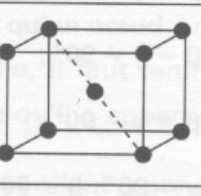
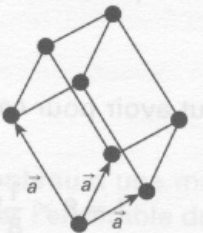
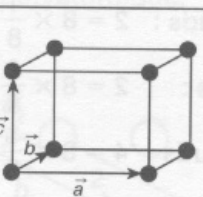
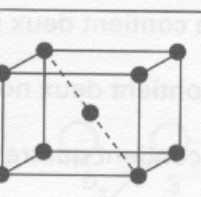
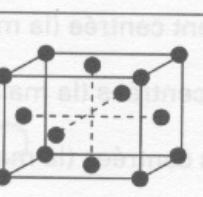
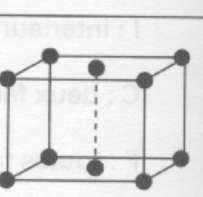
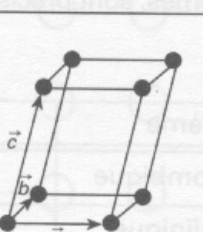
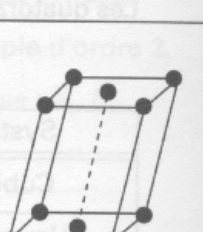
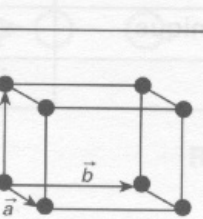
Les atomes sont tangents sur une arête de longueur a : $r = \frac{a}{2}$

- *Compacité*

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}} = \frac{\frac{8}{3} \pi \left(\frac{a}{2} \right)^3}{a^2 \sin \left(\frac{\pi}{3} \right) \cdot c} = \frac{\pi a}{3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 2a \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 74\%$$

ANNEXE

Les 14 réseaux de Bravais

Système	Mode P	Mode I	Mode F	Mode C
Cubique				
Hexagonal				
Quadratique				
Rhomboédrique				
Orthorhombique				
Monoclinique				
Triclinique				

STRUCTURES COMPACTES

Structure cubique à faces centrées (cfc)

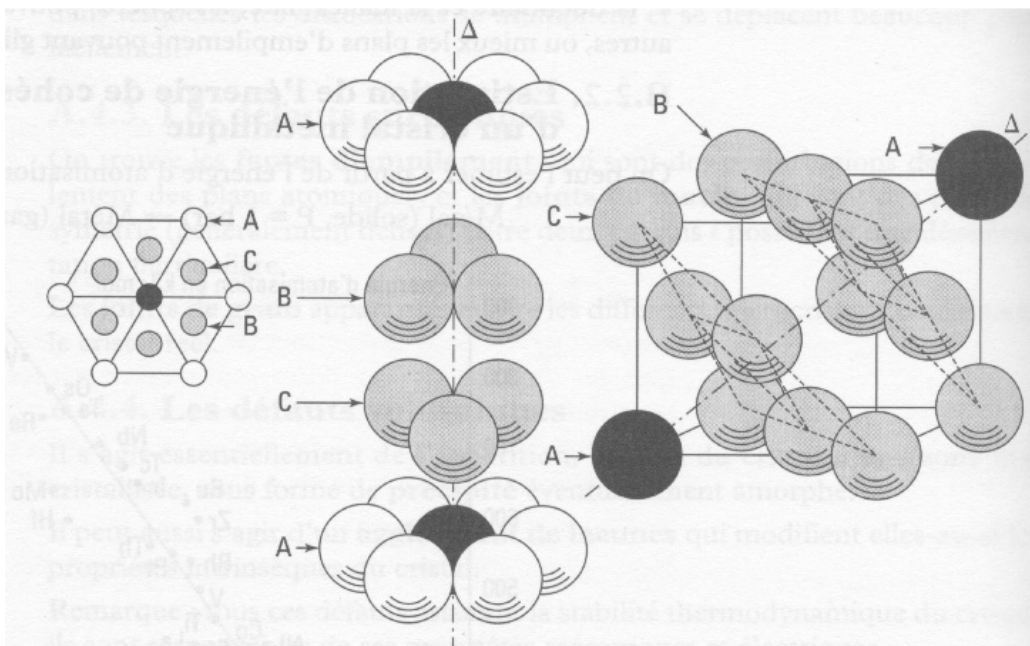


Fig. 5. Obtention d'une structure CFC.

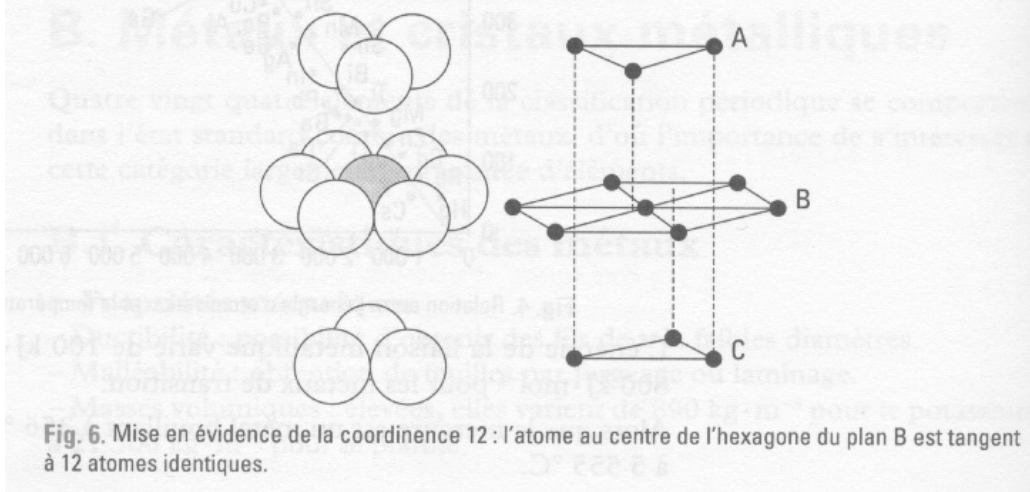
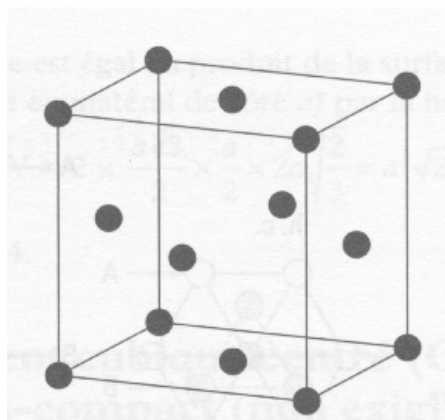


Fig. 6. Mise en évidence de la coordination 12 : l'atome au centre de l'hexagone du plan B est tangent à 12 atomes identiques.



STRUCTURES COMPACTES

Structure hexagonale compacte (hc)

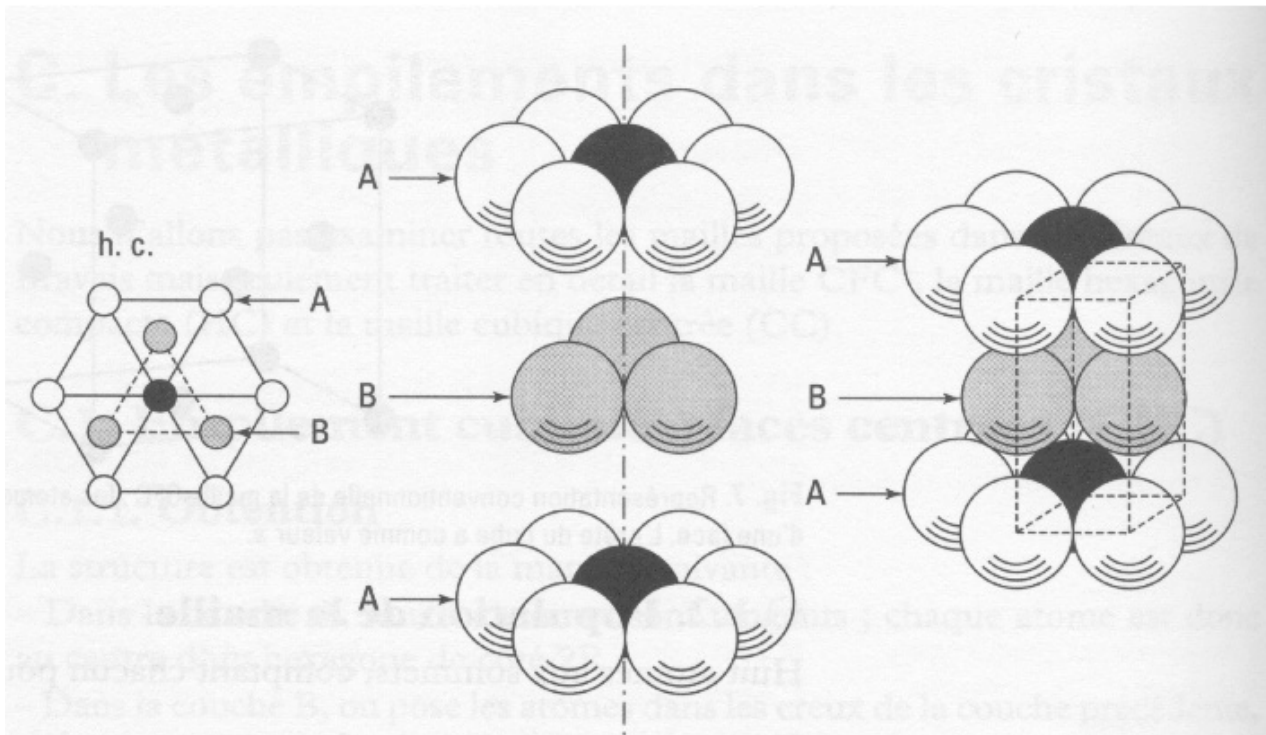


Fig. 8. Obtention d'une structure hexagonale compacte.

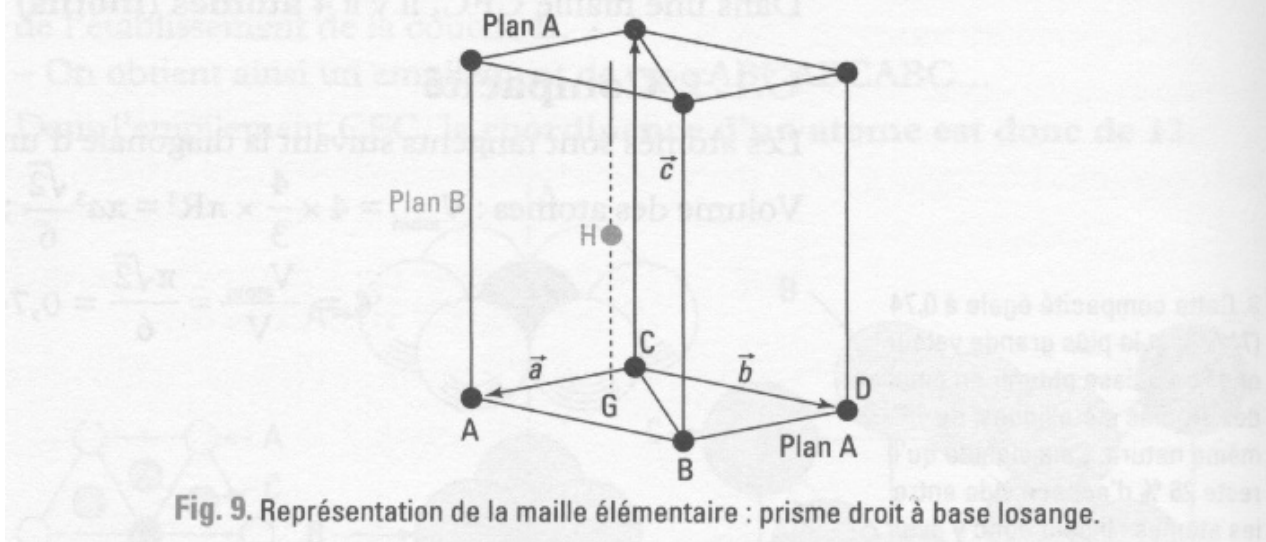
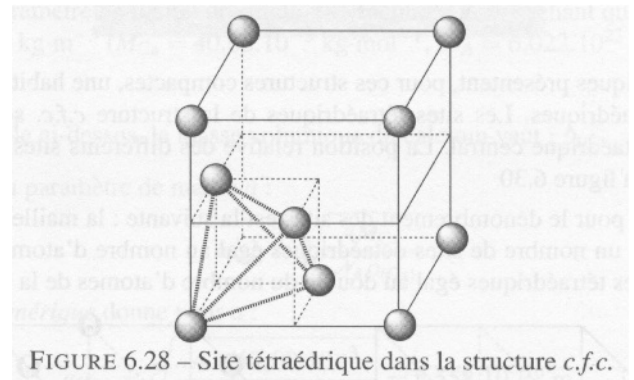
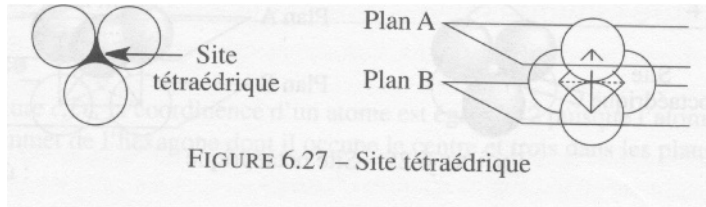


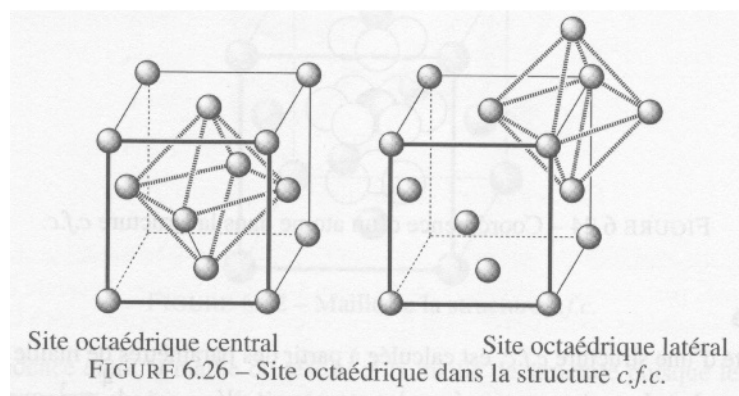
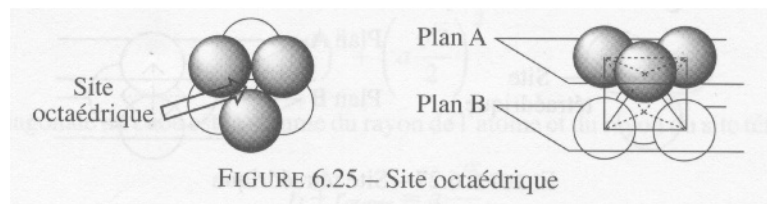
Fig. 9. Représentation de la maille élémentaire : prisme droit à base losange.

SITES TETRAEDRIQUES ET OCTAEDRIQUES DANS LA STRUCTURE CFC

Sites tétraédriques



Sites octaédriques



Positions des sites tétraédriques et octaédriques dans la structure cfc

