

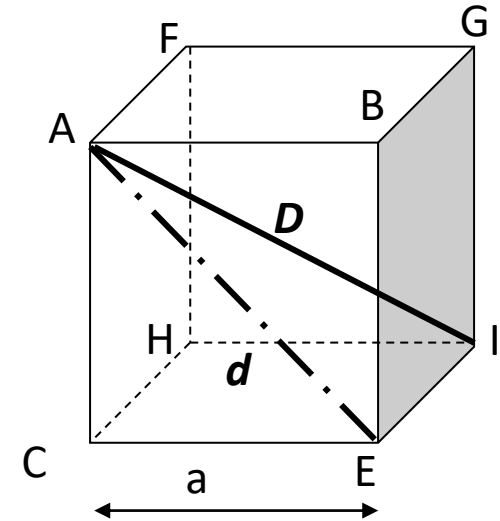
S-12 Cristallographie

I-Propriétés des différents types de cristaux

Type de cristal	Particules constituant le solide	Liaison	Eret	Conductivité électrique γ	Exemples
Métallique	Ions M^{x+} dans un gaz d'électrons libres	Délocalisée	élevée	Elevée $\gamma \searrow$ quand $T \nearrow$	Al, Cu, Ag Fe, Ni
Covalent	Atomes	Covalente localisée	Très élevée	$\gamma=0$ à 0K	C diamant Si, Ge
Moléculaire	Molécules	Van der Waals	Très faible	isolants	He, I ₂ , CO ₂
		Liaisons hydrogène	Faible	isolants	H ₂ O, NH ₃ , alcools...
Ionique	Ions	électrostatique	élevée	isolants	NaCl, KI, CsCl...

II- Géométrie élémentaire : Ce dont vous allez avoir besoin sur un système cubique et sur les sphères

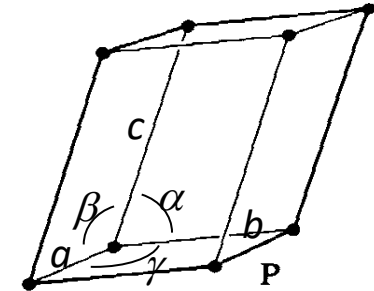
- **Volume du cube** de longueur d'arête a :
 - $V = a^3$
- A l'aide du théorème de Pythagore, on peut déterminer en fonction du paramètre de maille a :
 - la longueur de la diagonale d'une face d
 - triangle ABE ou ACE
 - $d = a\sqrt{2}$
 - la longueur de la grande diagonale du cube D
 - Triangle AEI ou ...
 - $D = a\sqrt{3}$
- **Volume d'une sphère**
 - $V_{\text{sphère}} = \frac{4}{3}\pi R^3$



III- Grandeurs attachées à un cristal :

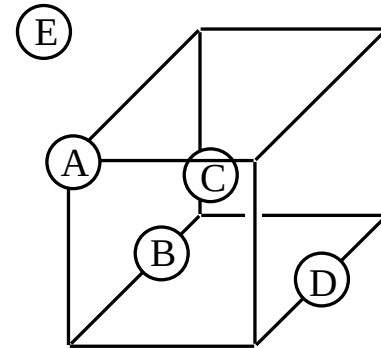
Paramètres de mailles

- La maille est définie par les 3 vecteurs de base :
- Soit 6 paramètres géométriques :
 - 3 longueurs : $OA=a$, $OB=b$, $OC=c$
 - 3 angles : α , β , γ $\alpha=(OB,OC)$, $\beta=(OA,OC)$ et $\gamma=(AO,AB)$
- Pour un système cubique : $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Nombre de motifs Z par maille = population

- E n'appartient pas à la maille il compte pour 0.
- A au sommet du cube, A appartient à 8 mailles $\Rightarrow$
- B au centre d'une face il appartient à 2 mailles $\Rightarrow$
- C au centre du cube il appartient à 1 maille $\Rightarrow$ 1
- D sur une arête du cube il appartient à mailles $\Rightarrow$



Coordinnence :

- La coordinnence est le nombre de plus proches entités voisines

Masse volumique μ :

- $\mu = \frac{\text{masse des entités de la maille}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{ZM_M 10^{-3}}{N_a \times V_{\text{maille}}} \quad (\text{kg/m}^3)$

- S'il y a plusieurs type d'entités :
$$\mu = \frac{\sum_i Z_i M_{Mi} 10^{-3}}{N_a \times V_{\text{maille}}}$$

Compacité C :

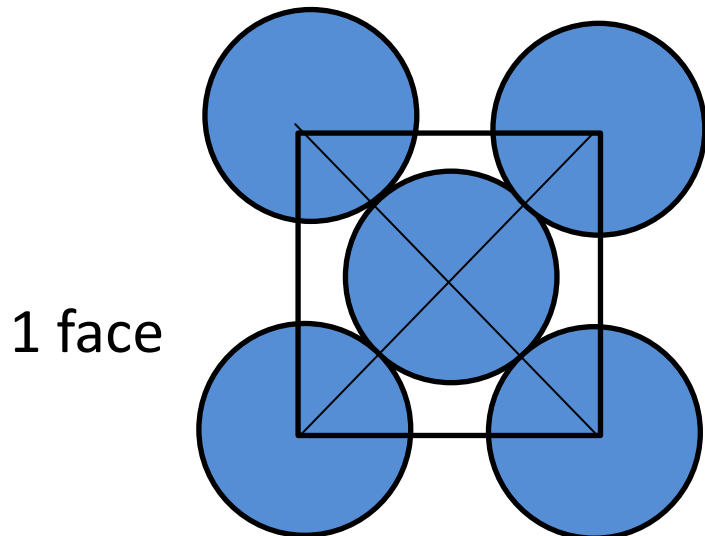
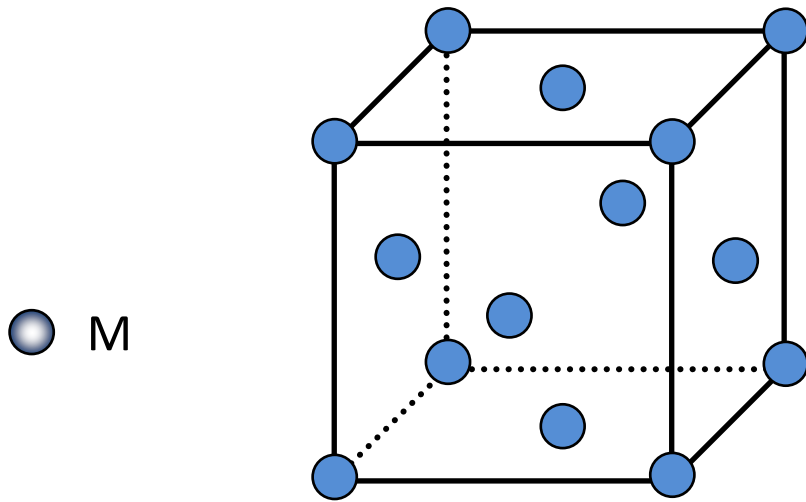
- $C = \frac{\text{Volume occupé par les entités}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{\sum_i Z_i \frac{4}{3} \pi R_i^3}{V_{\text{maille}}}$

- Rmq : La compacité est d'autant plus grande que la place perdue est faible. Et $C < 1$
- La plus grande compacité pour un réseau métallique simple

$$C_{\max} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

IV- Cristaux métalliques

A- Cubique Faces Centrées (cfc)



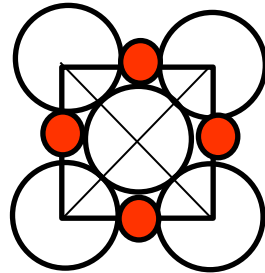
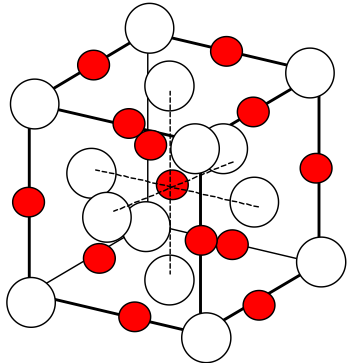
- population
 - $Z = \dots\dots\dots = 4$
- Tangence : $\frac{1}{2}$ diagonale d'une face
 - $a \frac{\sqrt{2}}{2} = 2R$ ou $a\sqrt{2} = 4R$
- Coordinnence = 12
- Compacité =

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

Sites interstitiels

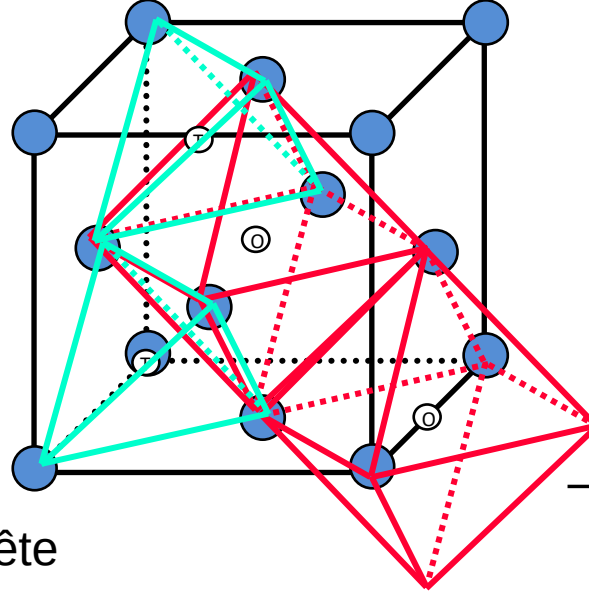
Octaédriques

- Localisation :
 - centre de la maille
 - milieu de chaque arête



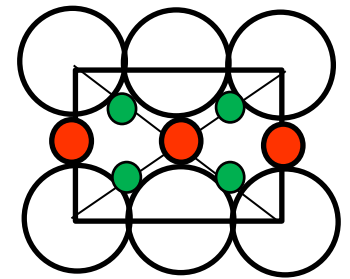
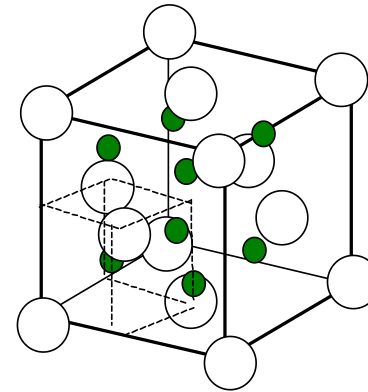
- Nombre
 - $1 \times 1 + 12 \times 1/4 = 4$
- Taille du site
 - Tangence : $\frac{1}{2}$ arête
 -

$$- \frac{r_o}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$



tétraédriques

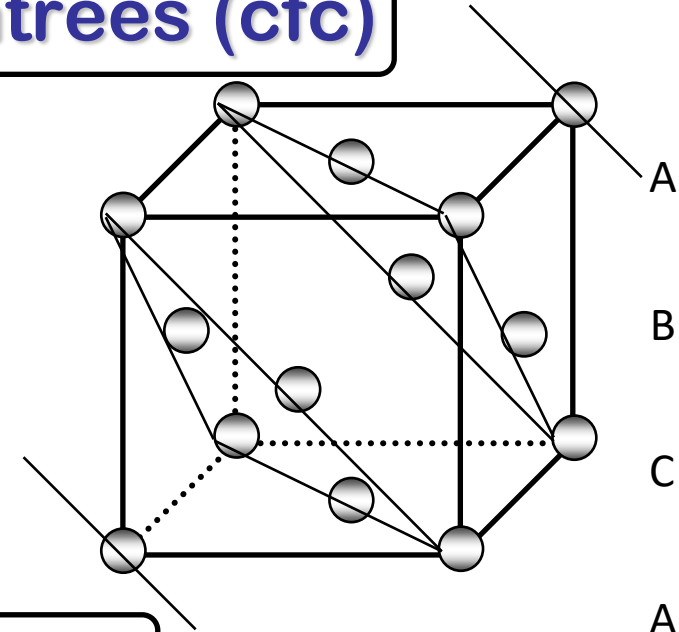
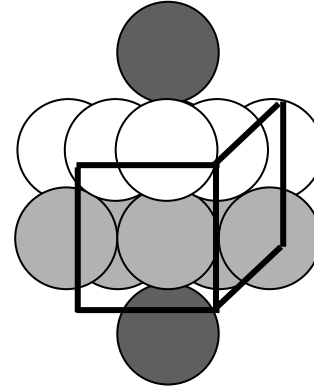
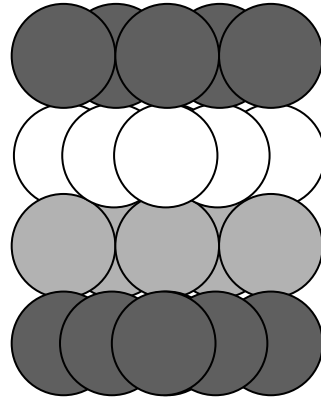
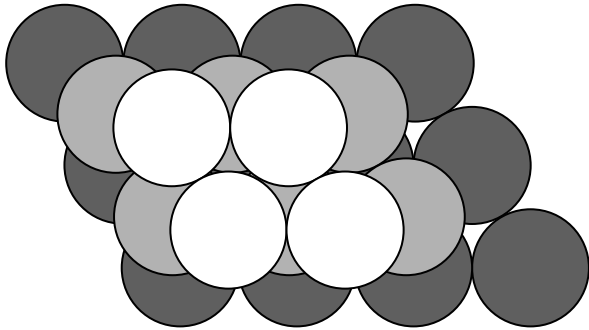
- Localisation :
 - Centres des 8^{ème} de cube d'arête $a/2$



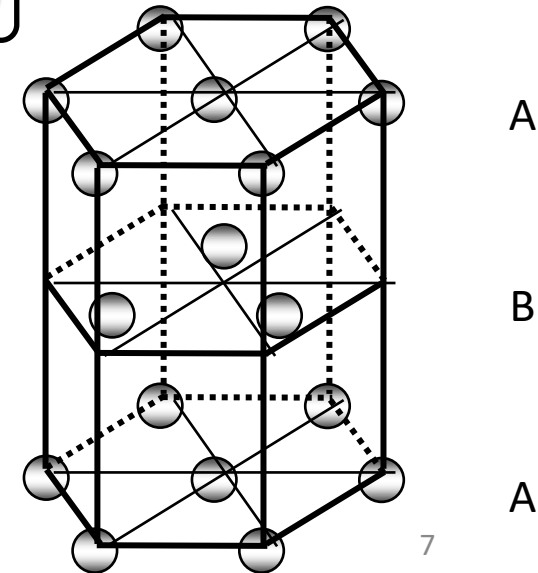
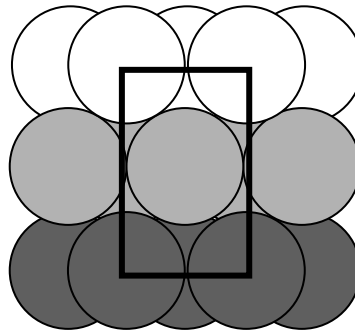
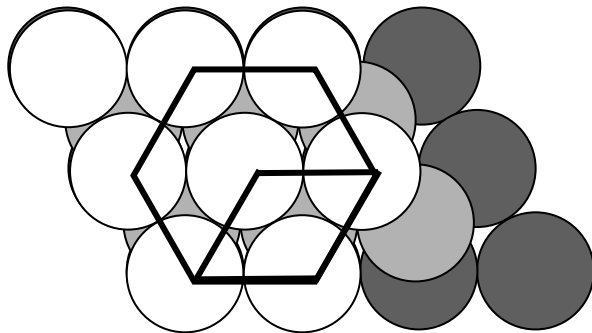
- Nombre :
 - $8 \times 1 = 8$
- Taille du site
 - Tangence : $\frac{1}{4}$ de la grande diagonale
 -

$$- \frac{r_t}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225$$

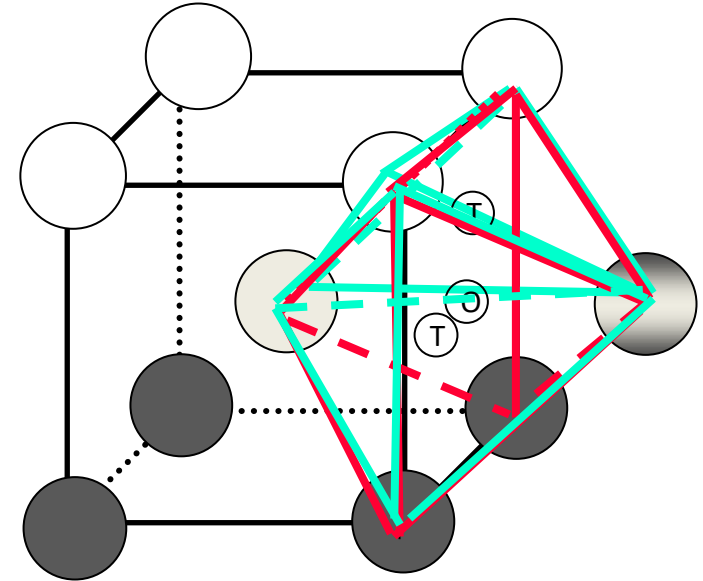
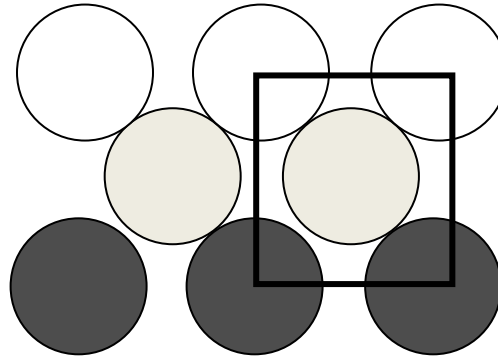
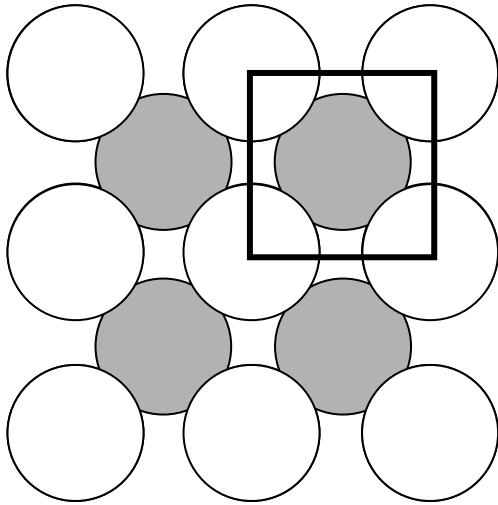
Cubique Faces Centrées (cfc)



Hexagonal Compact (hc)



B- Cubique centré (cc)



- Tangence :

.....

- $a \frac{\sqrt{3}}{2} = 2R$ ou $a\sqrt{3} = 4R$

⇒ On parle de réseau

PSEUDO-CONPACT

- population

- $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$

- Coordinnence =

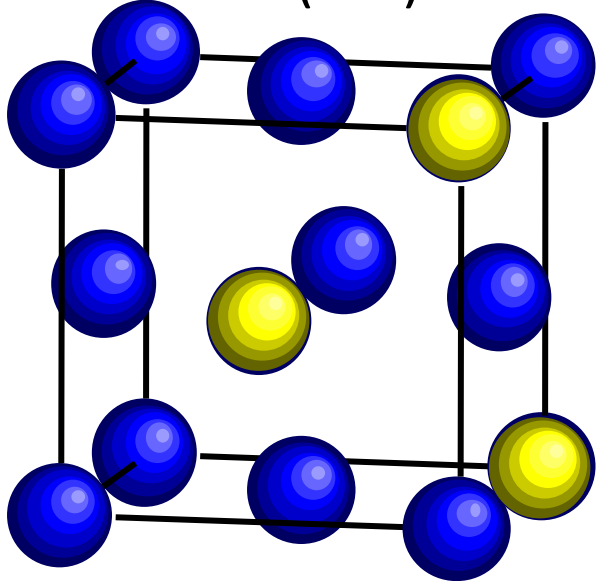
- Compacité =

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 0,68$$

C-ALLIAGES

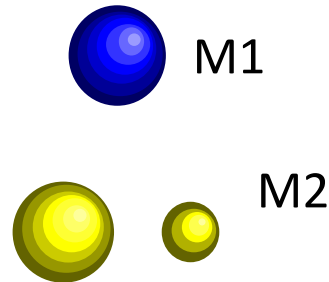
Alliage de substitution

solution solide de substitution (SSS)



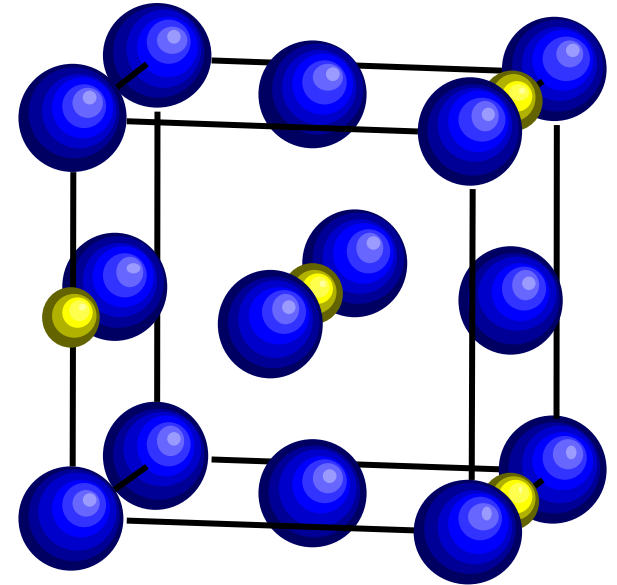
• Si $R(M1) \approx R(M2)$

• Et si les modes de cristallisation de M1 et M2 sont identiques



Alliage d'insertion

solution solide s'insertion (SSI)



Si $R(M1) \gg R(M2)$

Ou/et si les modes de cristallisation sont différents

Exemples :

- Alliage Fe-C (acier).
- Alliages Pd-H (stockage d'H)⁹

Exemples :

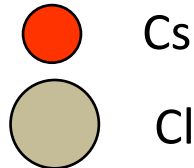
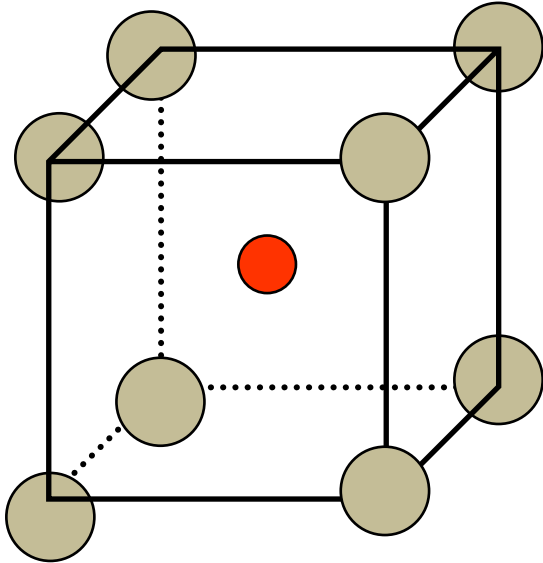
- Alliage Au-Cu , Au-Ag...(bijoux).
- Alliages Cu-Zn (laitons) et Cu-Sn (bronzes).
- Alliages d'aluminium légers : Cu-Al, Ni-Al...

D- défauts : limites du cristal parfait

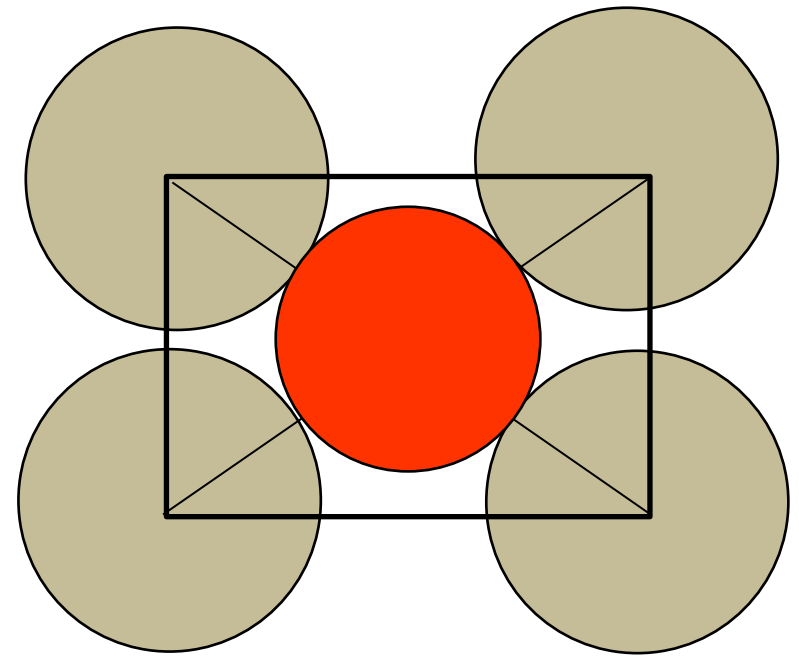
- Défauts ponctuels :
 - Lacunes : 1 entité absente $\Rightarrow \rho \searrow$
 - 1 entité supplémentaire présente dans 1 site interstitiel $\Rightarrow$ déformation locale du réseau et $\rho \nearrow$
 - déplacement d'une entité vers un site interstitiel $\Rightarrow$ déformation locale du réseau et $\rho \approx$
- Défauts linéaires
 - dislocations
- Défauts bidimensionnels
 - au niveau des joints de grain (frontière entre 2 monocristaux)
 - ...
- ...

V- Cristaux ioniques

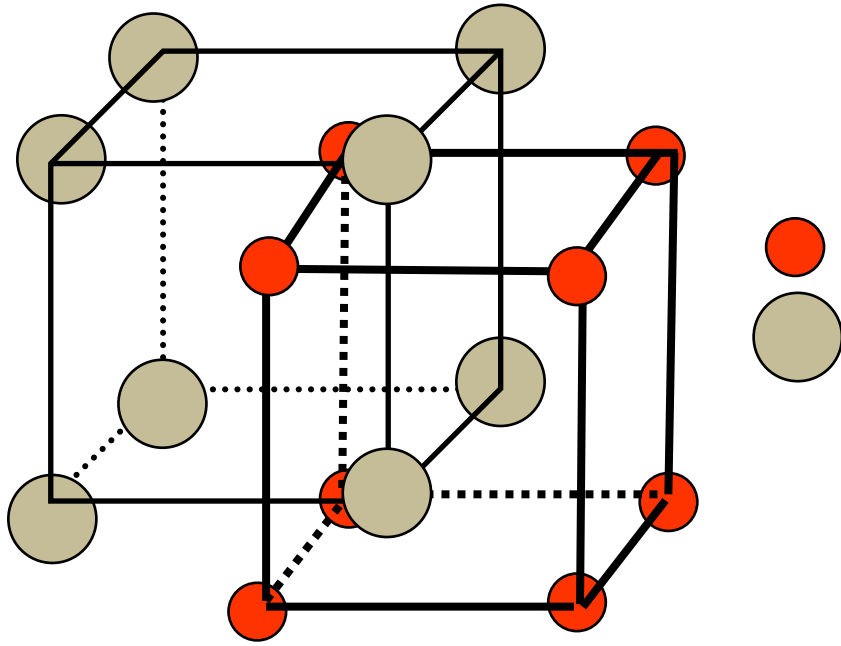
A- CsCl



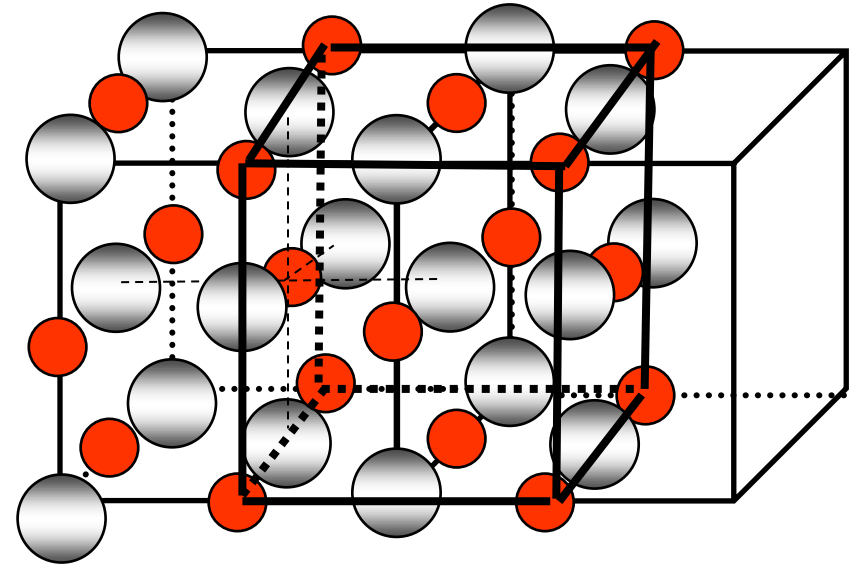
- Position :
 - Anions au sommet du cube
 - Cation au centre du cube
- Tangence Anion/cation
 - $\frac{1}{2}$ grande diagonale
 - $a \frac{\sqrt{3}}{2} = r_+ + r_-$



- population
 - $Z_- = 8 \times \frac{1}{8} = 1$
 - $Z_+ = 1 \times 1 = 1$
- Coordination : (8/8)
 - 8 pour le cation
 - 8 pour l'anion
- Stabilité de la structure : PAS de CONTACT entre ANIONS
 - $2 r_- < a$
 - $\sqrt{3} - 1 < \frac{r_+}{r_-} < 1$

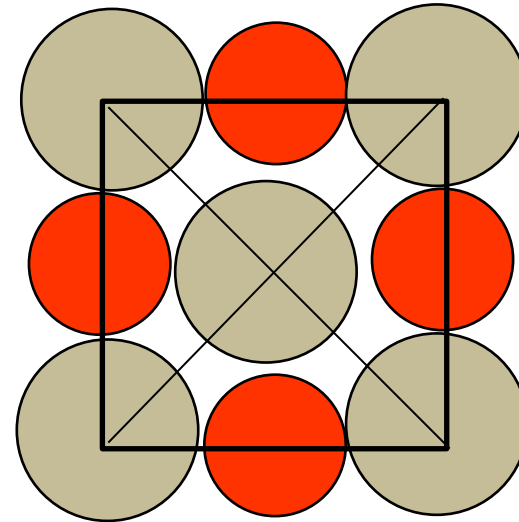
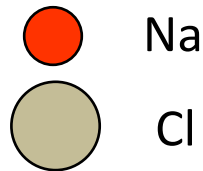
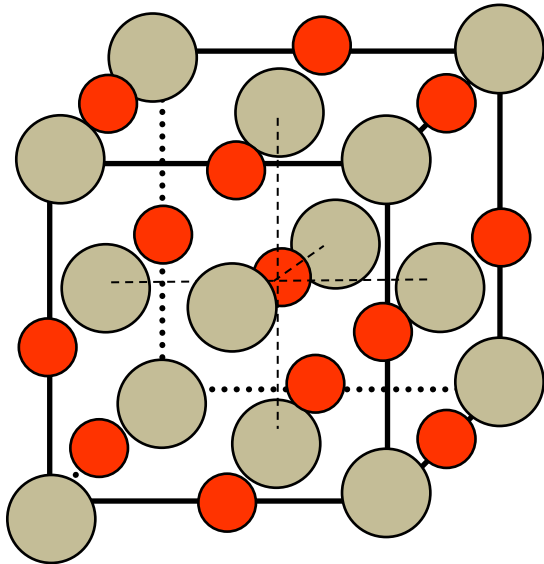


CsCl



NaCl

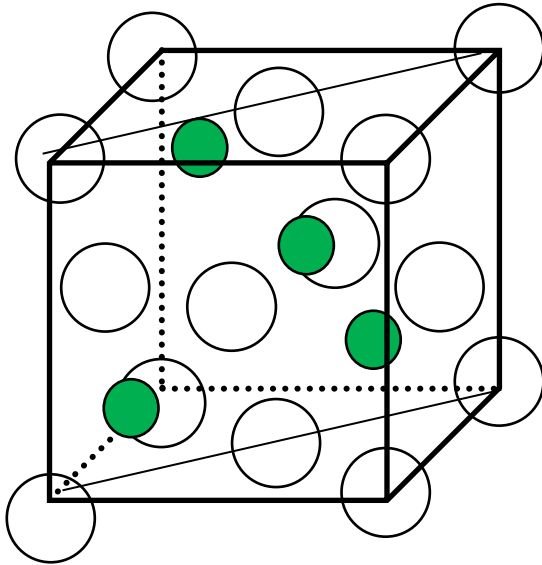
B- NaCl



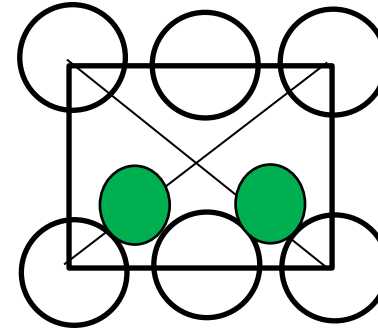
- Position :
 - Anions en CFC
 - Cation au centre des sites octaédriques
- Tangence Anion/cation
 -
 -

- population
 - $Z_- = \dots\dots\dots$
 - $Z_+ = \dots\dots\dots$
- Coordinence : (6/6)
 - 6 pour le cation
 - 6 pour l'anion
- Stabilité de la structure : PAS de CONTACT entre ANIONS
 -
 - $\sqrt{2} - 1 < \frac{r_+}{r_-} < \sqrt{3} - 1$

C- ZnS



- Position :
 - Anions en CFC
 - Cation au centre de la moitié des sites tétraédriques
- Tangence Anion/cation
 - $\frac{1}{4}$ grande diagonale
 - $a \frac{\sqrt{3}}{4} = r_+ + r_-$



- population
 - $Z_- = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{4} = 4$
 - $Z_+ = 4 \times 1 = 4$
- Coordination : (4/4)
 - 4 pour le cation
 - 4 pour l'anion
- Stabilité de la structure : PAS de CONTACT entre ANIONS
 - $a \frac{\sqrt{2}}{2} > 2r_-$
 - $\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 < \frac{r_+}{r_-} < \sqrt{2} - 1$

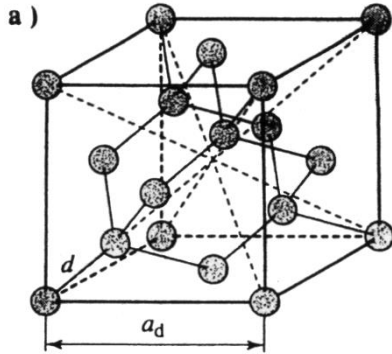
D- Relation r+/r- structure

- Contraintes : $\Rightarrow$ contact anions/cations $\Rightarrow$ Pas de contact entre anions (ou entre cations)
 $\Rightarrow$ coordinance la plus grande si possible

	CsCl	NaCl	ZnS
Positions des anions	Sommets d'un cube (cubique simple)	Nœuds d'un CFC	Nœuds d'un CFC
Positions des cations	Au centre de la maille	Au centre de tous les sites octaédriques	Au centre de la moitié des sites tétraédriques
Population (cations/anions)	(1/1)	(4/4)	(4/4)
Coordinance (cations/anions)	(8/8)	(6/6)	(4/4)
Tangence cation/anions	$\frac{1}{2}$ gde diagonale	$\frac{1}{2}$ arête	$\frac{1}{4}$ gde diagonale
$r_+ + r_-$	$a \frac{\sqrt{3}}{2} = r_+ + r_-$	$\frac{a}{2} = r_+ + r_-$	$a \frac{\sqrt{3}}{4} = r_+ + r_-$
Stabilité de la structure	$\sqrt{3} - 1 < \frac{r_+}{r_-} < 1$	$\sqrt{2} - 1 < \frac{r_+}{r_-} < \sqrt{3} - 1$	$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 < \frac{r_+}{r_-} < \sqrt{2} - 1$

VI- Cristaux covalents : $C_{\text{dia}}/C_{\text{gra}}$

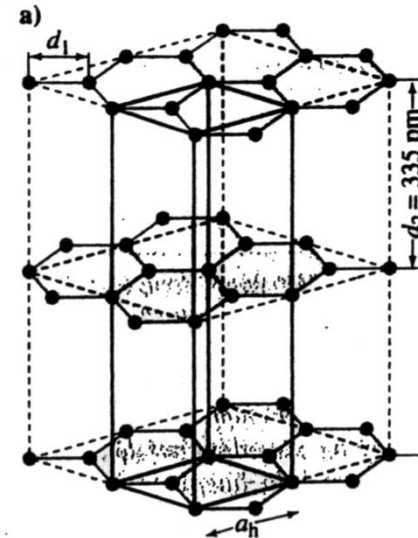
- Carbone diamant



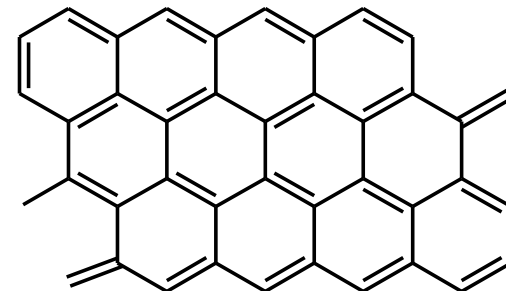
- Position des atomes :
 - nœuds d'un CFC
 -

- tangence :
 - $\frac{1}{4}$ gde diagonale
 - $a\sqrt{3}/4 = 2R$

- Carbone graphite



- Structure d'un feuillet

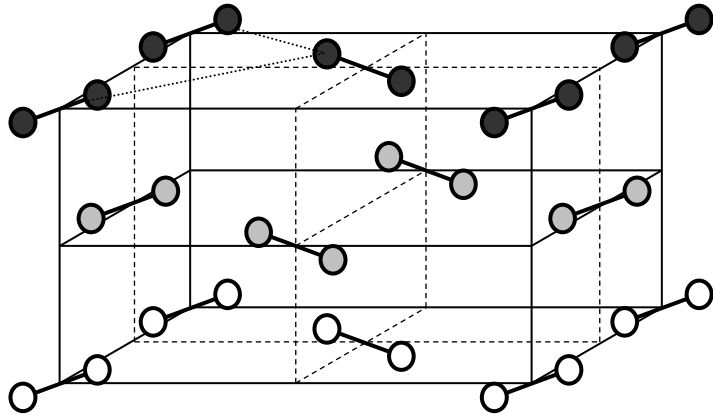


structure d'1 feuillet :
analogue au benzène

Relation structure / réactivité

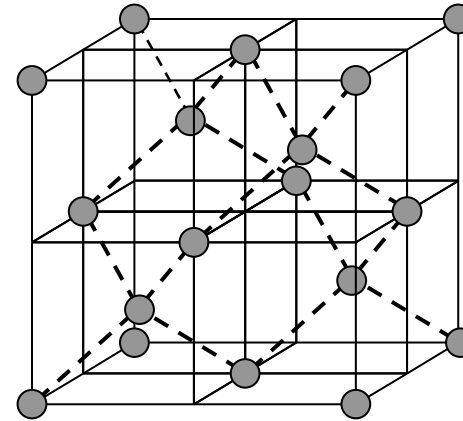
	Diamant	Graphite
Compacité	$\frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0.34$	$\frac{4 \times \pi}{2.72 \times 27} = 0.171$
Type de liaison	Covalente localisée	Intra feuillet : covalente localisée Inter feuillet : délocalisée faible
Propriétés électriques	Isolant	Conducteur // aux feuillets Isolant $\perp$ aux feuillets
Propriétés mécaniques	Dur, rigide $T_f > 3550^\circ\text{C}$	Mou et clivable le long des feuillets $\Rightarrow$ application : lubrifiant

VII- Cristaux moléculaires



Cristal de I₂

- Type orthorhombique à base centrée (2 types d'orientation des I₂)
- (orthorhombique face centrée en ne regardant que les barycentres des I₂)
- $a = 725 \text{ pm}$; $b = 977 \text{ pm}$; $c = 478 \text{ pm}$
- $d(\text{I-I}) = 270 \text{ pm}$ ou 353 pm ; $d(\text{I-I dans I}_{2(\text{gaz})}) = 268 \text{ pm}$



Cristal de la « glace diamant »

- Il existe au moins 13 variétés allotropiques de la glace : H₂O(s)
- Liaison covalente : 99 pm
- Liaison hydrogène : 177 pm
- Paramètre de maille $a = 635 \text{ pm}$

Ce que vous devez savoir et savoir faire

- Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.
- Pour une structure fournie, déterminer :
 - la population
 - la coordinence
 - compacité
 - la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé
- Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.
- Maille conventionnelle cubique à faces centrées (CFC) et ses sites interstitiels :
 - Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
- Alliages de substitution et d'insertion
 - Citer des exemples d'alliage et leur intérêt par rapport à des métaux purs.
 - Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution ou d'insertion selon les caractéristiques des atomes mis en jeu.

- Identifier les liaisons covalentes, les interactions de van der Waals, les liaisons hydrogène, les liaisons ioniques dans un cristal de structure donnée, les relier aux propriétés macroscopiques des solides correspondants (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction).
- Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies)
- Vérifier la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion dans une structure cubique de type AB fournie, à partir des valeurs du paramètre de maille et des rayons ioniques.