

CHAPITRE 5 : CRISTALLOGRAPHIE

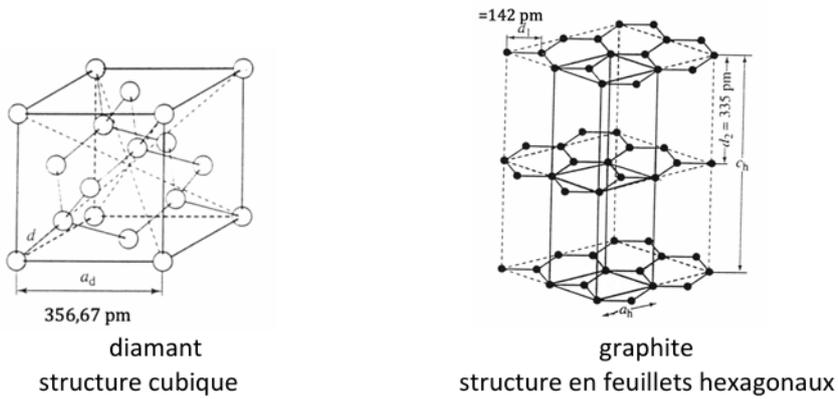
COURS

Ce chapitre est consacré à l'étude des corps à l'état solide, en particulier dans des états cristallisés.

On rappelle tout d'abord que l'état solide est un état de la matière possédant une forme propre (par opposition aux états fluides, liquide ou gazeux, qui n'ont pas de forme propre et épousent la forme du récipient qui les contient).

Il est important de savoir que la plupart des corps purs à l'état solide sont polymorphes, c'est-à-dire qu'ils existent selon différentes variétés allotropiques. Les variétés allotropiques sont des solides constitués de la même espèce chimique, mais qui ont des propriétés macroscopiques différentes, car leurs entités sont organisées différemment au niveau microscopique.

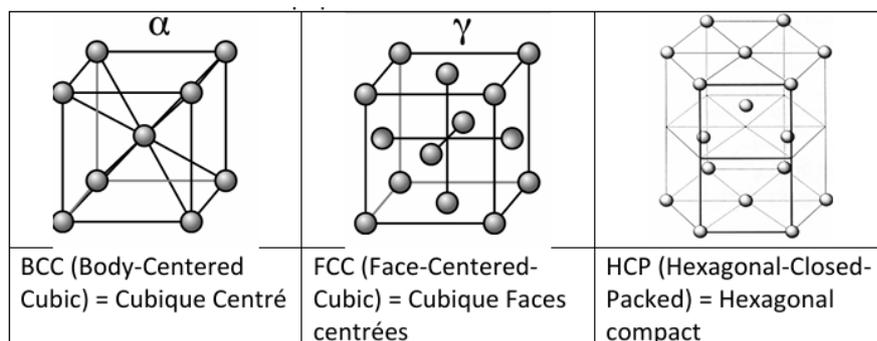
L'exemple le plus fréquemment cité est le carbone (corps simple, constitué uniquement d'atomes de carbone), dont il existe de nombreuses variétés allotropiques dont les plus connues sont le diamant et le graphite. L'arrangement des atomes est différent, comme on le voit sur les schémas ci-dessous :



Cette différence d'arrangement conduit à des corps aux propriétés extrêmement différentes : le diamant est dur, transparent, isolant électrique... le graphite est friable, opaque et noir, et bon conducteur électrique !

De la même manière, la glace d'eau peut exister sous de nombreuses variétés allotropiques : dans la glace qui se forme dans les congélateurs ... ou qui se trouve dans les glaciers, les molécules d'eau sont arrangées selon une structure hexagonale (voir bas du document 15) ; cette glace est caractérisée par une densité inférieure à 1 (les glaçons... et les icebergs flottent sur l'eau liquide !). En revanche, d'autres variétés allotropiques de glace se formant à plus haute pression sont cubiques et ont une densité supérieure à 1 !

Les métaux sont aussi très polymorphes. Voici trois variétés allotropiques connues du fer : Les métaux sont aussi très polymorphes. Voici trois variétés allotropiques connues du fer :



En observant les différentes variétés allotropiques que l'on peut rencontrer pour les différents corps purs, on constate qu'on peut les classer en deux catégories :

- **les solides amorphes**, ou les entités sont arrangés sans régularité spatiale ;
- **les solides cristallisés**, de loin les plus fréquents (qui correspondent à tous les exemples donnés précédemment), caractérisés par des entités qui s'arrangent sous forme de motifs qui se répètent indéfiniment de la même manière dans les différentes directions de l'espace.

## I – L'ÉTAT CRISTALLIN

### A – SOLIDES AMORPHES ET SOLIDES CRISTALLINS

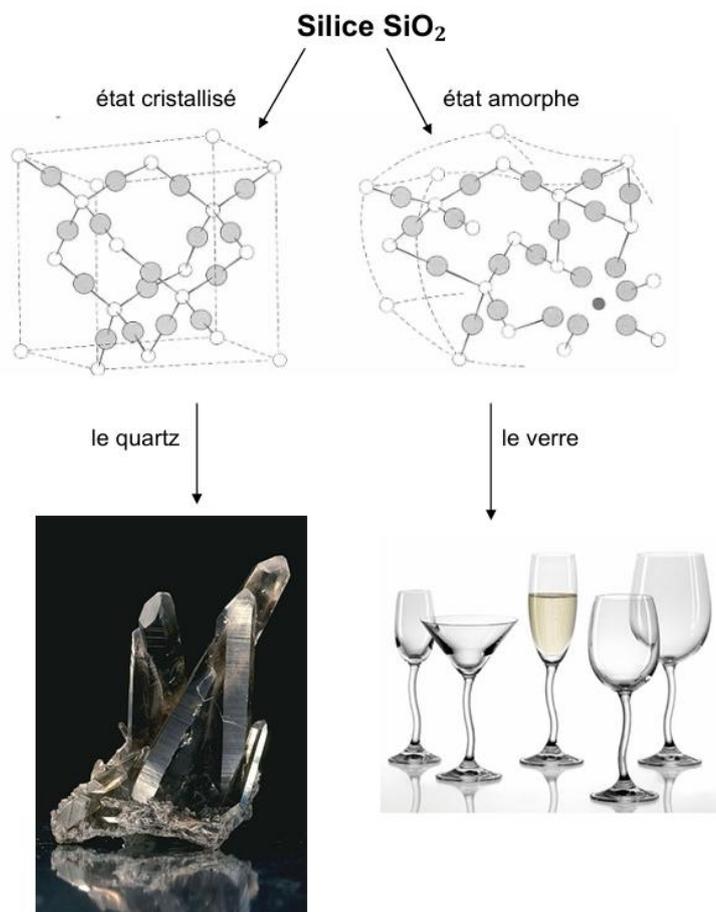
#### 1 – SOLIDES AMORPHES

Ce sont des solides qui **adoptent la forme qu'on leur donne**, peuvent être moulés, ne présentent pas une température de fusion nette mais une **transition vitreuse**.

Au niveau microscopique, **il n'y a pas d'arrangement régulier des atomes**. Ces solides ressemblent à des liquides « figés ». Ils sont d'ailleurs souvent obtenus par **refroidissement rapide** : le verrier fait fondre du sable (silice), puis la refroidit rapidement pour obtenir la vitrification.

Au niveau macroscopique, toutes les directions de l'espace d'un solide amorphe sont équivalentes : les propriétés sont isotropes.

Exemples : le verre, le basalte, de nombreuses matières plastiques...



#### 2 – SOLIDES CRISTALLISÉS

A l'inverse, les cristaux ont une **forme caractéristique** (polyèdres réguliers) et une **température de fusion précise**.

Au niveau microscopique, les atomes sont arrangés avec une périodicité dans les trois directions de l'espace. **L'état cristallin résulte d'un empilement régulier parfaitement ordonné d'entités, grâce à un refroidissement lent.**

Au niveau macroscopique, ils sont **anisotropes** : certaines propriétés physiques (résistance mécanique, conductivité électrique...) peuvent dépendre des directions de l'espace. Manifestations visibles : les facettes du diamant, la géométrie des cristaux de neige, la conductivité anisotrope du graphite...

Exemples : très nombreux ! Cristal de sel de table, métaux, diamant, graphite...

Ce chapitre « cristallographie » va s'intéresser principalement aux solides cristallins. Mais de tels solides « parfaitement cristallins » existent-ils réellement ?

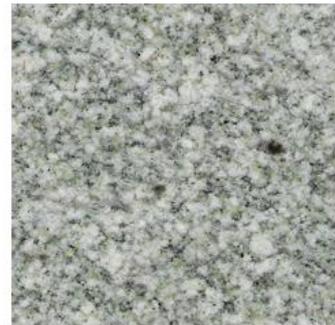
### 3 – SOLIDES SEMI-CRISTALLINS

Les solides précédents sont des cas limites.

Il existe beaucoup de solides qui possèdent des zones amorphes et des zones cristallines. On les appelle « semi-cristallins » et on les caractérise par leur **taux de cristallinité** (masse totale des zones cristallines rapportée à la masse totale).

Exemples :

- Visible à l'œil nu : les roches magmatiques plutoniques, c'est-à-dire qui se sont formées par refroidissement lent du magma en profondeur, comme le granite. On y distingue des zones cristallines à facettes brillantes dans une matrice amorphe.



Granite, roche magmatique plutonique, semi-cristalline

- Visible au microscope : les vitrocéramiques

l'actualité chimique - décembre 2014 - n° 391

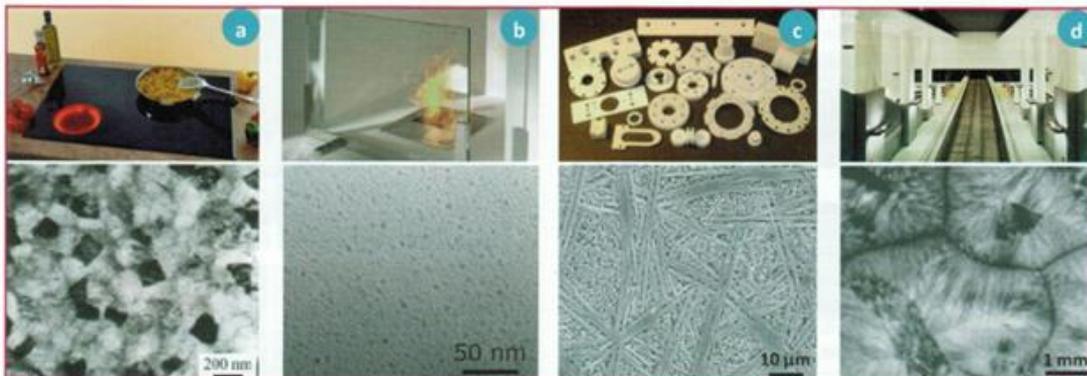
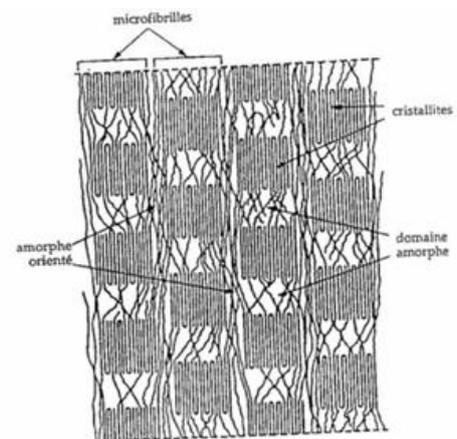


Figure 1 - Vitrocéramiques commerciales avec leurs microstructures spécifiques associées. (a) Plaques de cuisson : une forte cristallisation de spodumène-β permet un coefficient de dilatation thermique global nul. (b) Vitre pare-feu dont la transparence est assurée par la taille nanométrique des cristaux de quartz-β. (c) Vitrocéramiques usinables Macor® montrant un fort enchevêtrement des cristaux de mica permettant de limiter la propagation des fissures lors de l'usinage. (d) Vitrocéramique pour matériaux de construction Neopariès® dont la cristallisation surfacique de wollastonite obtenue à partir de frites de verre induit un aspect marbré.  
Figures reproduites avec autorisation : (a) et (d) de [4], © 2012, John Wiley and Sons ; (b) de Bhattacharyya S. et al., *Cryst. Growth Des.*, 2010, 10, p. 379, © 2010, American Chemical Society ; (c) de Lee W.E. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, 90, p. 727, © 2007, John Wiley and Sons.

- Non-visible au microscope : les polymères comme le PET (polyéthylène téréphtalate), constituant les bouteilles plastiques. Le PET a une température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure à la température ambiante. D'où la souplesse des bouteilles plastiques, mais également leur rigidité due aux zones cristallines.



Fibre de PET (polyéthylène téréphtalate)

Remarque : dans la suite du cours, on ne s'intéressera qu'aux solides 100% cristallins (ou aux zones cristallines des solides semi-cristallins).

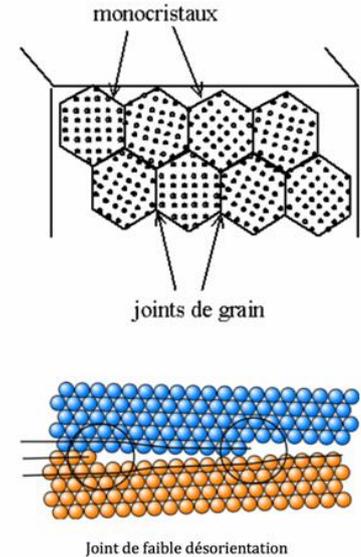
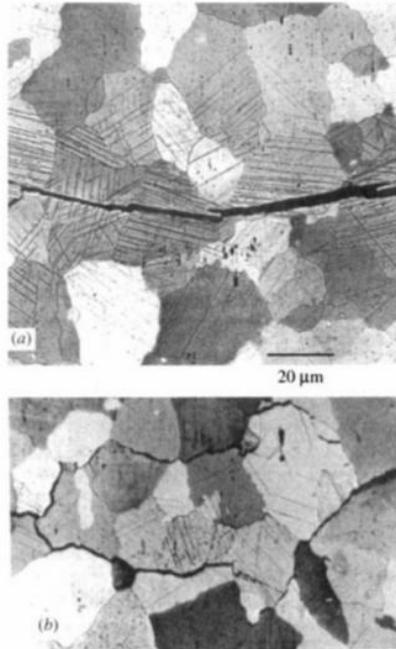
## 4 – SOLIDES POLYCRISTALLINS

De nombreux solides 100% cristallins sont en réalité constitués d'un assemblage de grains, décelables au microscope ou parfois à l'œil nu. On parle alors de **polycristaux**. La frontière est un **joint de grains**.

Exemples : les métaux, le graphite...

Morceau d'acier vu au microscope :

Certaines propriétés des solides dépendent beaucoup des joints de grains. Par exemple, sur la photo (b), on voit que la rupture du matériau s'est faite par dislocation des grains. Les joints de grains sont donc des zones de fragilité. Les fissurations au niveau des joints de grains peuvent également provoquer les infiltrations d'eau... et jouer un rôle important dans le développement de la corrosion.



Remarque : Dans la suite de ce cours, on ne s'intéressera qu'aux **monocristaux**. C'est à-dire aux cristaux qui seraient constitués d'un grain unique.

## B – LE MODELE DU CRISTAL PARFAIT

On va se limiter à **quelques propriétés** intimement liées à l'état cristallin lui-même, et **aux forces** qui unissent les entités dans les cristaux. Nous allons utiliser le modèle de référence pour décrire l'état cristallin : le modèle du cristal parfait.

**DEFINITION** : Un cristal parfait est un modèle de monocristal, supposé de **dimensions infinies** et qui **serait exempt de tout défaut**.

Conséquences :

- **De dimension infinie** : on ne s'intéresse pas à la surface extérieure du matériau, et donc à aucun problème de « joint de grains ».
- **Exempt de tout défaut** : répartition parfaitement régulière et ininterrompue de la matière. A noter que certains défauts sont très importants pour interpréter certaines propriétés physiques des matériaux, comme la conductivité ou la couleur des pierres précieuses.

Remarque : Evidemment, il s'agit d'un modèle ; de tels cristaux sans défaut n'existent pas. Mais ce modèle est pratique et correct loin des bords et des défauts.

# C – DEFINITIONS FONDAMENTALES DE LA CRISTALLOGRAPHIE

## 1 – MOTIF

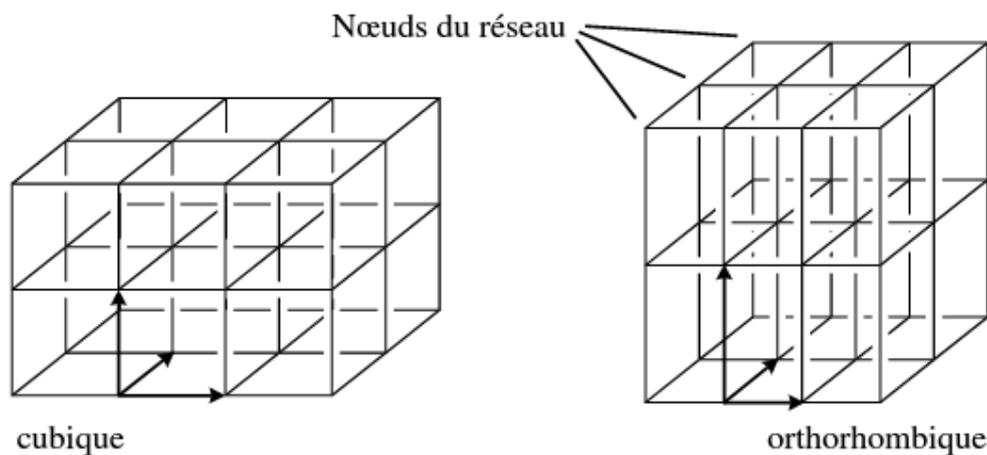
DEFINITION : Un motif est **une unité structurale** qui se répète périodiquement par translation dans le cristal dans les trois directions de l'espace. Il s'agit d'un ou plusieurs atomes, ions, molécules.

## 2 – RESEAU, NŒUDS

Le réseau est un ensemble infini triplement périodique de points (appelés nœuds), c'est une entité géométrique. Ces nœuds se déduisent les uns des autres par des opérations de translation, combinaisons linéaires de trois vecteurs ( a , b et c ) non coplanaires et non colinéaires :

$$\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

dans lesquelles les nombres u , v et w sont des entiers positifs ou négatifs.

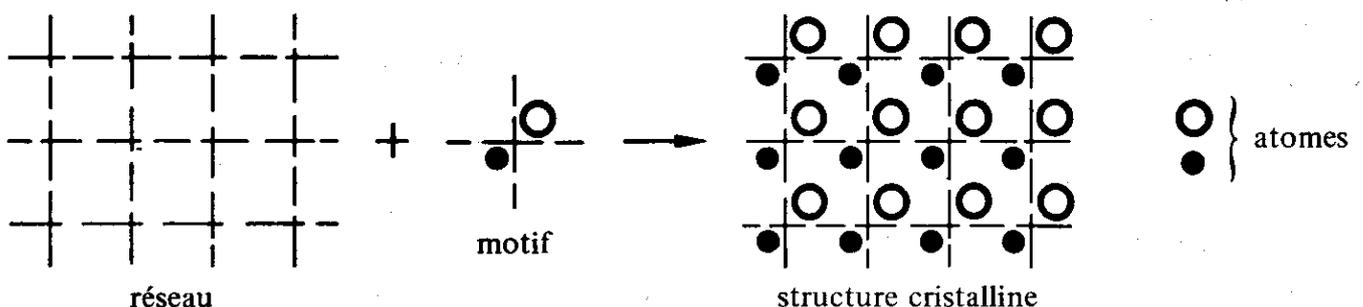


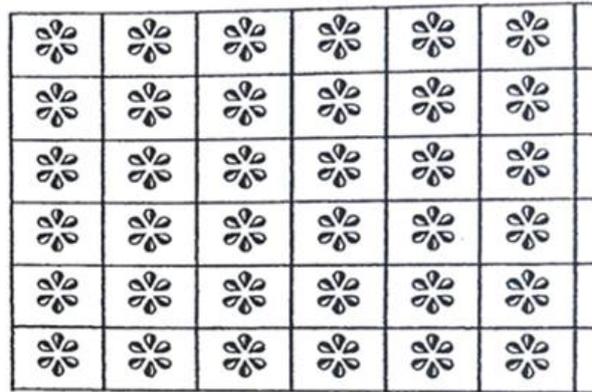
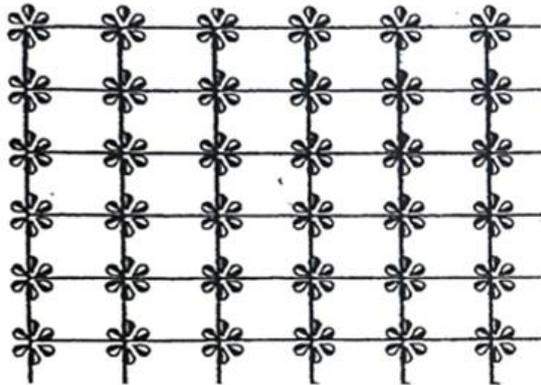
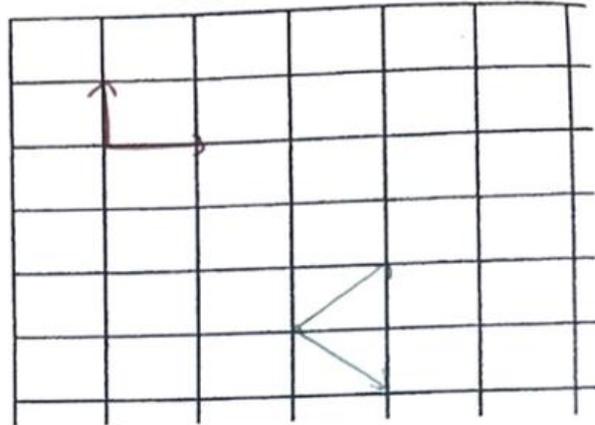
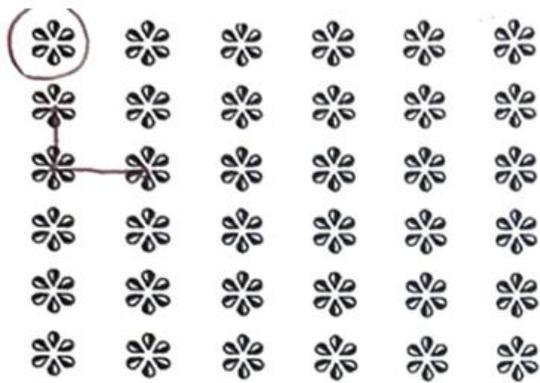
Un réseau cubique est obtenu lorsque les vecteurs de base sont orthogonaux entre eux et de mêmes longueurs ; un réseau orthorhombique, lorsque les vecteurs de base sont orthogonaux mais de longueurs différentes (cf ci-dessus).

Le réseau est défini à partir du point d'origine O, quelconque, par toutes les translations de vecteur t. **C'est un quadrillage de l'espace, indépendant du motif.**

Remarque : Il n'est pas forcé que le centre d'un motif coïncide avec un nœud du réseau mais c'est très courant.

Exemples :





### 3 – STRUCTURE CRISTALLINE

L'ensemble réseau + motif définit la structure cristalline.

DEFINITION : Une **structure cristalline** est la répétition périodique d'un motif par les translations du réseau.

### 4 – RANGEE ET PLAN RETICULAIRE

Une droite passant par deux nœuds en contient une infinité : c'est une **rangée réticulaire**.

Un plan passant par trois nœuds non colinéaires en contient une infinité : c'est un **plan réticulaire**.

### 5 – MAILLE

DEFINITION : Une **maille** est un parallélépipède construit sur des vecteurs du réseau linéairement indépendants à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal uniquement par des translations.

DEFINITION : Une maille est dite **simple ou élémentaire** si elle ne contient qu'un nœud donc un seul motif. Elle permet de décrire les propriétés de la structure cristalline à l'aide d'un **volume minimal**.

Une maille peut cependant être **multiple**.

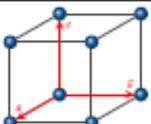
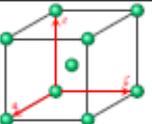
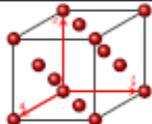
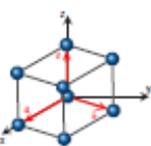
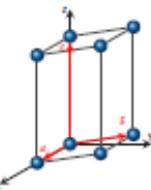
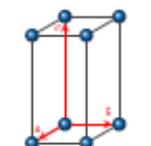
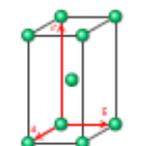
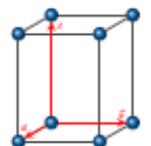
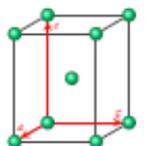
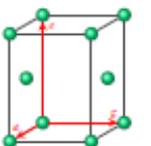
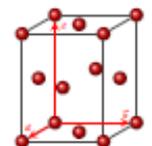
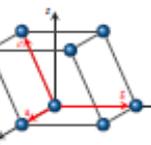
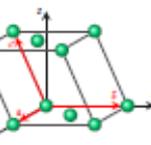
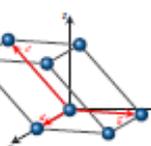
DEFINITION : On définit alors la **multiplicité de la maille ou sa population Z** comme le nombre de nœuds ou motifs par maille (ou atomes, molécules, ions).

DEFINITION : La maille primitive est la maille simple qui possède tous les éléments de symétrie du réseau. La **maille conventionnelle** est la maille multiple qui possède le plus d'éléments de symétrie du réseau.

Lorsqu'une maille primitive existe, elle est choisie pour construire le réseau ; ainsi **dans un réseau cubique, la maille primitive est un cube.**

## 6 – RESEAUX DE BRAVAIS

Pour information, on signale qu'en cristallographie, les réseaux sont classés en 7 systèmes cristallins, selon les propriétés de symétrie. Cette classification, qui n'est pas à connaître par cœur, est due à Auguste Bravais (1811-1863). On les appelle les « réseaux de Bravais » (document ci-dessous).

| Multiplicité   | m = 1   | m = 2   |   | m = 4  |
|--|---|---|---|--|
| Type de réseau   | Primitif (P)  | Centré (I)  | Bases centrées (C)  | Faces centrées (F)   |
| Cubique<br>$a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma$  |    |    |   |    |
| Rhomboédrique<br>$a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$                    |   |   |   |  |
| Hexagonal<br>$a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ$<br>$\gamma = 120^\circ$         |  |   |   |  |
| Quadratique<br>$a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                      |  |  |   |  |
| Orthorhombique<br>$a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                |  |  |  |  |
| Monoclinique<br>$a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \gamma = 90^\circ$<br>$\beta \neq 90^\circ$ |  |   |  |  |
| Triclinique<br>$a \neq b \neq c$<br>$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$          |  |   |   |  |

Il y a quatre type d'occupation des mailles :

- P (réseau primitif) :

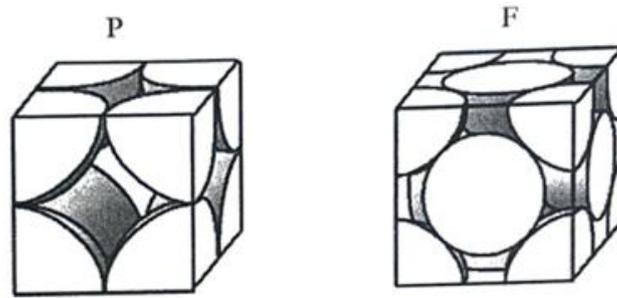
- I (innerzentriert ou centré) :

- C (deux faces centrées) :

- F (faces centrées) :

**CONCLUSION :** Un nœud à un sommet se partage 8 mailles, un nœud à une arête appartient à 4 mailles et un nœud sur une face appartient à 2 mailles.

De bas en haut dans ce tableau, on a de plus en plus d'éléments de symétrie. Dans la colonne de gauche, on a des mailles unitaires. Les modes « centré », « bases centrées » et « faces centrées » (trois autres colonnes) montrent des mailles possédant des nœuds à l'intérieur. Ce sont des mailles doubles (« centré » ou « bases centrées ») ou quadruples (« faces centrées »), ce qui signifie qu'on les a choisies pour leurs propriétés de symétrie, alors qu'on aurait pu choisir une maille plus petite.



---

## 7 – COMPACTE ET MASSE VOLUMIQUE

Elles se calculent grâce à la maille.

DEFINITION : **La compacité** est la proportion de volume occupé par la matière dans le cristal. C'est le pourcentage d'espace occupé :

La masse volumique est la masse par unité de volume :

---

## 8 – COORDINENCE

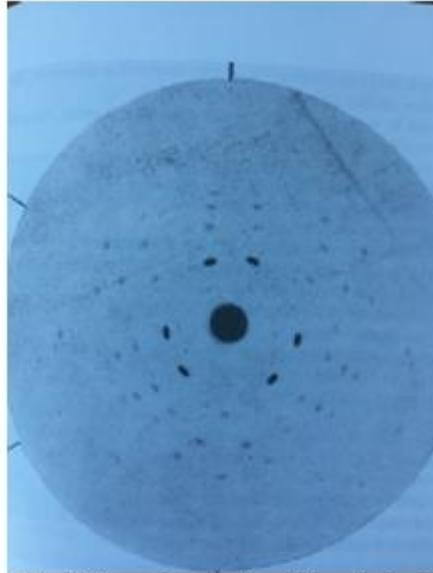
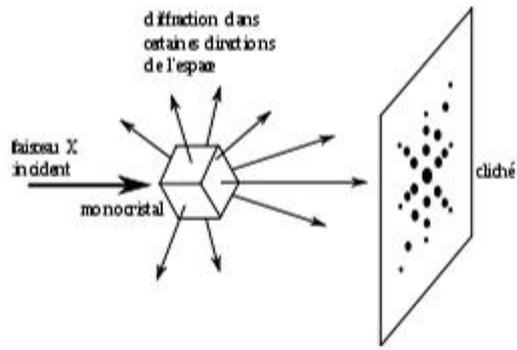
DEFINITION : **La coordinence** d'un atome central dans un cristal est le nombre d'atomes, molécules ou ions voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace et reliés à cet atome central. Elle s'appelle aussi le nombre de coordination ou l'indice de coordination.

Exemple :

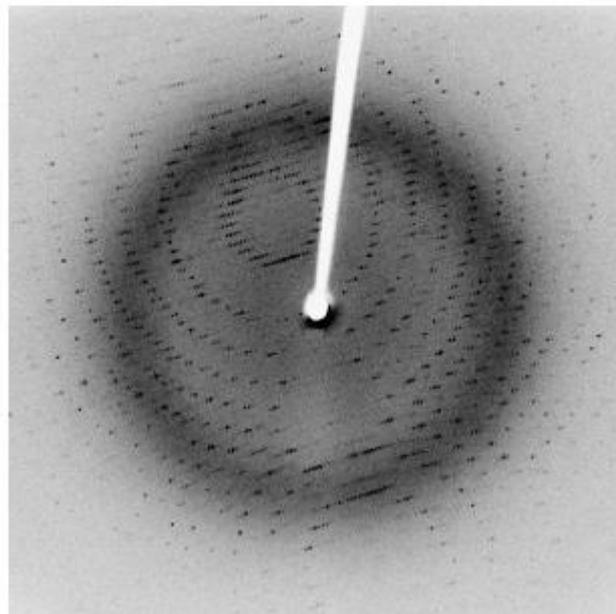
---

## 9 – ETUDE EXPERIMENTALE DES CRISTAUX

La cristallographie a réellement pris son essor à partir du développement de la méthode d'analyse par diffraction des rayons X, méthode imaginée par Max von Laue (Prix Nobel de physique 1914) et développée par William et Lawrence Bragg (Prix Nobel de Physique 1915). Cette méthode permet, par analyse de clichés de diffraction, de déterminer la structure atomique tridimensionnelle dans un cristal.



Cliché de diffraction de la « blende de Laue »



Cliché pour l'étude de la protéase virale 3CLpro cristallisée

La diffraction des rayons X donne accès expérimentalement aux directions d'alignement des atomes et aux distances qui les séparent. C'est la méthode utilisée depuis environ un siècle pour accéder avec une grande précision à la structure microscopique de la matière cristallisée.

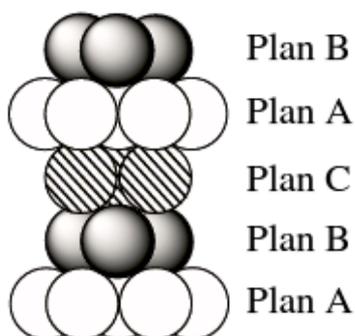
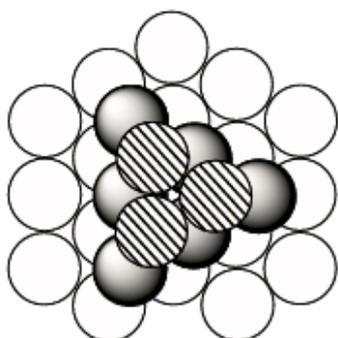
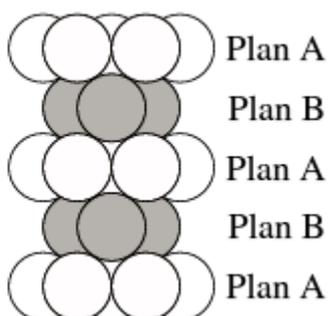
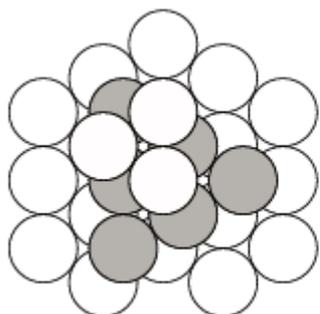
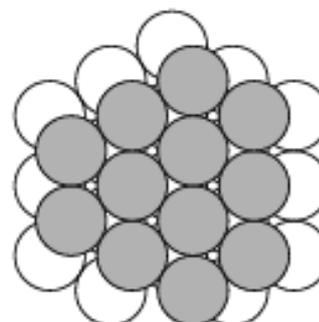
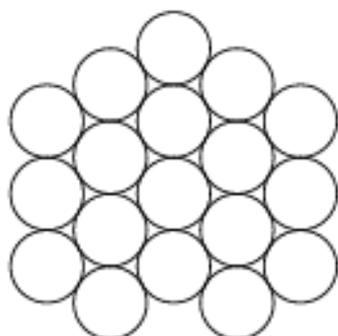
Les trois grands types de liaisons chimiques dites « fortes » qui assurent la cohésion de la matière :

Ces trois types de forces ayant des propriétés très différentes, elles donneront lieu à des types de cristaux différents par bien des aspects...

## II – LES CRISTAUX METALLIQUES

### A – EMPILEMENT COMPACT DE SPHERES IDENTIQUES

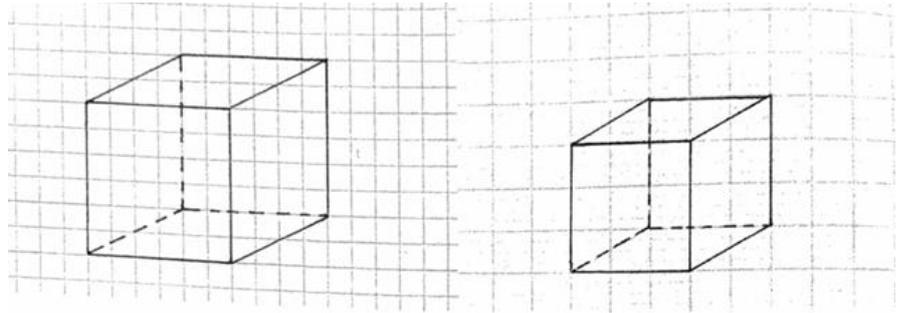
Pavage compact du premier plan puis des plans supérieurs :



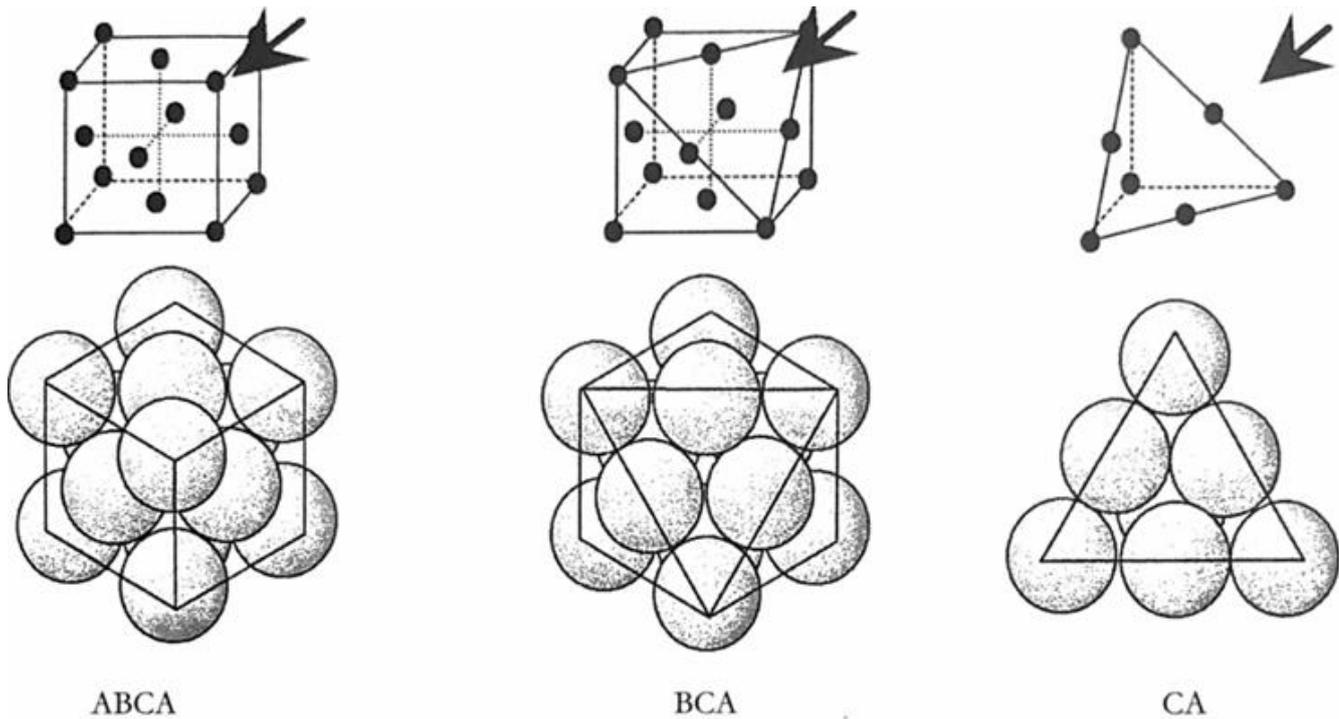
Ces principes de construction des assemblages compacts permettent de former deux structures : la structure cubique faces centrées (enchaînement ABCABC) et la structure hexagonale compacte (enchaînement ABAB).

## B – STRUCTURE CUBIQUE FACES CENTREES (CFC)

Conseil pour dessiner les cubes :

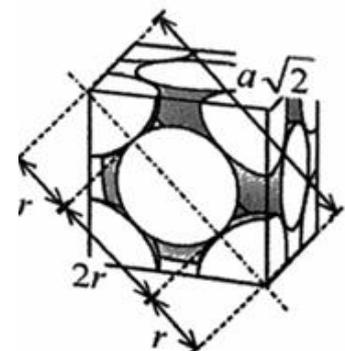


### 1 – MAILLE : EMPILEMENT ABC



Il est indispensable de bien percevoir que les plans A, B, C de l'empilement dans la structure CFC ne correspondent pas aux faces de la maille cubique, mais sont disposés selon les diagonales du cube.

### 2 – POPULATION, CONTACT ET COORDINENCE



---

### 3 – COMPACTE ET MASSE VOLUMIQUE

Cu :  $R = 127,6 \text{ pm}$      $M = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

---

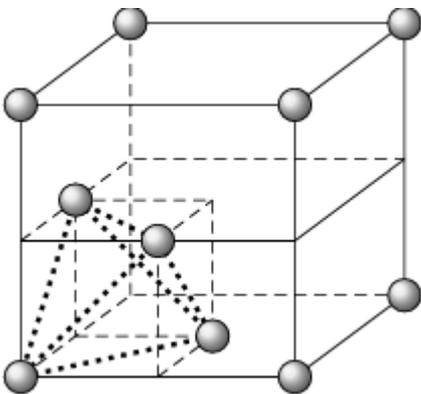
### 4 – SITES INTERSTITIELS

#### SITES TETRAEDRIQUES

---

Il y en a 8, autant que de sommets, ils sont au centres des tétraèdres formés par un sommet et les centres des trois faces adjacentes.

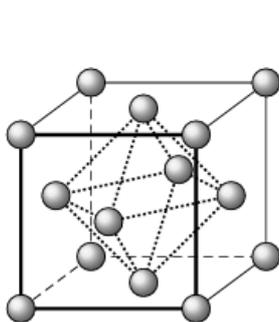
La taille du site  $R_T$  est le rayon de la plus grosse sphère que l'on peut y placer, soit la sphère qui sera tangente aux sphères des sommets du tétraèdre.



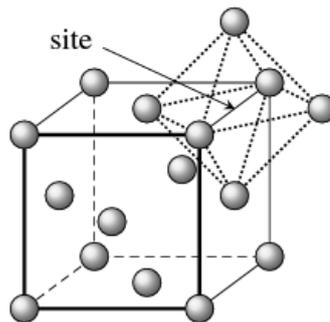
#### SITES OCTAEDRIQUES

---

Il y en a au centre de la maille + un sur chaque milieu d'arrête soit  $12/4 + 1 = 4$  par maille.

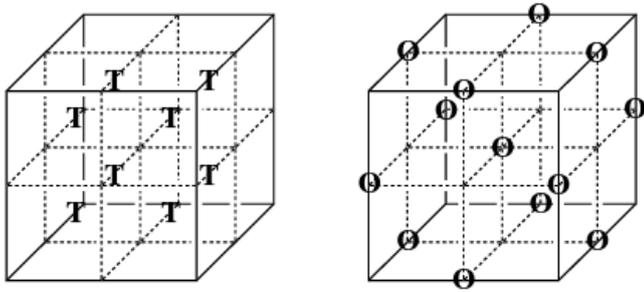


Site octaédrique central



Site octaédrique latéral

Pour résumer, place des sites interstitiels dans un CFC :



Positions des sites tétraédriques et octaédriques dans la structure *c.f.c.*

## C – STRUCTURE CRISTALLINE ADOPTEE SUIVANT L'ELEMENT METALLIQUE

| 1              | 2              |                |                |                |                |                |                 |                 |                |                |                | 13             | 14             | 15             | 16      |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| ■<br>Li<br>157 | ■<br>Be<br>112 |                |                |                |                |                |                 |                 |                |                |                | □<br>Al<br>143 |                |                |         |
| ■<br>Na<br>191 | ■<br>Mg<br>160 | 3              | 4              | 5              | 6              | 7              | 8               | 9               | 10             | 11             | 12             | ■<br>Ga<br>153 | ■<br>Ge<br>139 |                |         |
| ■<br>K<br>235  | □<br>Ca<br>197 | ■<br>Sc<br>164 | ■<br>Ti<br>147 | ■<br>V<br>135  | ■<br>Cr<br>129 | ■<br>Mn<br>137 | ■□<br>Fe<br>126 | □□<br>Co<br>125 | □<br>Ni<br>125 | □<br>Cu<br>128 | □<br>Zn<br>137 | ■<br>In<br>167 | ■<br>Sn<br>158 | ■<br>Sb<br>161 |         |
| ■<br>Rb<br>250 | □<br>Sr<br>215 | ■<br>Y<br>182  | ■<br>Zr<br>160 | ■<br>Nb<br>147 | ■<br>Mo<br>140 | □<br>Tc<br>135 | □<br>Ru<br>134  | □<br>Rh<br>134  | □<br>Pd<br>137 | □<br>Ag<br>144 | □<br>Cd<br>152 | ■<br>In<br>167 | □<br>Sn<br>158 | ■<br>Sb<br>161 |         |
| ■<br>Cs<br>272 | ■<br>Ba<br>224 | ■<br>La<br>188 | ■<br>Hf<br>159 | ■<br>Ta<br>147 | ■<br>W<br>141  | □<br>Re<br>137 | □<br>Os<br>135  | □<br>Ir<br>136  | □<br>Pt<br>139 | □<br>Au<br>144 | □<br>Hg<br>155 | ■<br>Tl<br>171 | □<br>Pb<br>175 | ■<br>Bi<br>182 | ■<br>Po |

Hexagonal compact (h. c.)       Cubique centré (c. c.)  
 Cubique à faces centrées (c. f. c.)       Autre

Classification structurale des métaux

## D – ALLIAGES

Un métal pur a de faibles propriétés mécaniques : on les améliore avec un alliage. Il existe deux types d'alliage simple :

- **Alliage de substitution** = mélange de deux métaux ayant la même structure cristalline à l'état pur. Leurs rayons atomiques doivent être proches : différence inférieure à 15% et leurs électronégativités voisines. L'ensemble peut être ordonné ou désordonné.

Exemple :

- **Alliage d'insertion** = lorsque l'un des atomes est nettement plus petit que l'autre, il se loge dans l'un des sites du réseau-hôte sans entraîner de déformation trop importante.

Exemple :

## E – LA LIAISON METALLIQUE

Les solides cristallins ont une cohésion importante qui assure leur stabilité et leur ordre.

La liaison métallique est en général assez faible (quelques dizaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre deux atomes), mais elle est considérée comme une liaison chimique forte en raison du grand nombre de voisins qu'a chaque atome.

|  | Al                                 | Si                                   | NaCl                             | I <sub>2</sub>                   |
|--|------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| T <sub>f</sub> (°C)  | 660                                | 1410                                 | 801                              | 113                              |
| T <sub>eb</sub> (°C)   | 2467                               | 2355                                 | 1465                             | 184                              |
| $\rho$ (Kg.M <sup>-3</sup> )                                 | 2,7.10 <sup>3</sup>                | 2,1.10 <sup>3</sup>                  | 2,17.10 <sup>3</sup>             | 4,5.10 <sup>3</sup>              |
| Conductivité électrique $\gamma$ (S.m <sup>-1</sup> ) à 25°C | 4.10 <sup>7</sup><br>conducteur    | 3.10 <sup>1</sup><br>semi-conducteur | 3.10 <sup>-8</sup><br>isolant    | 8.10 <sup>-18</sup><br>isolant   |
| Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | 237                                | 149                                  | 7                                | 0,5                              |
| Comportement Mécanique                                       | Malléable                          | Rigide                               | Fragile                          | Friable                          |
| Type de cristal  | <b>Métallique</b>                  | <b>Covalent</b>                      | <b>Ionique</b>                   | <b>Moléculaire</b>               |
| Liaison  | <b>Délocalisée<br/>Non dirigée</b> | <b>Localisée<br/>Dirigée</b>         | <b>Localisée<br/>Non dirigée</b> | <b>Localisée<br/>Non dirigée</b> |

Les cristaux métalliques peuvent être vus dans une approche très simpliste comme un réseau de cations métalliques baignant dans une mer d'électrons ; ils sont donc parfaitement conducteurs, contrairement aux autres cristaux.

### III – CRISTAUX IONIQUES

Pour décrire les structures des cristaux ioniques on peut décrire les structures de chaque ion et leurs positions relatives ou la structure d'un des ions et l'occupation des sites de cette structure par l'autre ion.

On indique la coordinence respective de chaque ion, c'est-à-dire le nombre d'ions de charges opposées plus proches voisins qui entourent chaque sphère.

Pour maximiser les interactions électrostatiques il y a contact anion-cation et non contact anion-anion.

---

#### A – LIAISON IONIQUE

Elle est de nature purement électrostatique : les ions de charges opposées s'attirent et de charges identiques se repoussent.

Elle est forte, les températures de changement d'état sont élevées.

Les cristaux sont plutôt fragiles à cause des répulsions entre ions de même charge.

Les ions sont fixes à l'état solide donc le cristal est isolant. On observe un caractère conducteur à l'état liquide car les ions sont porteurs de charge et deviennent mobiles.

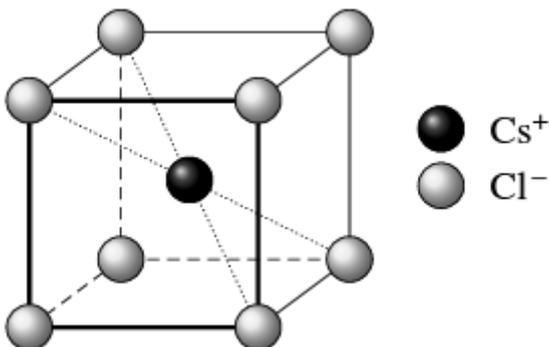
---

#### B – STRUCTURE DE TYPE AB

---

##### 1 – TYPE CsCl CHLORURE DE CESIUM

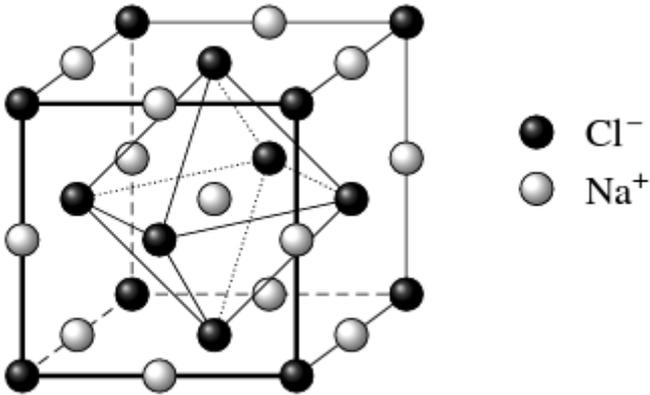
- Les ions  $\text{Cs}^+$  ont une structure cubique simple
- L'ion chlorure en occupe le centre (correspondant aussi à une structure cubique mais décalée d'une demi-grande diagonale).



---

## 2 – TYPE NaCl CHLORURE DE SODIUM

- Les ions  $\text{Na}^+$  ont une structure cubique face centrées
- Les ions  $\text{Cl}^-$  occupent les sites octaédriques (correspondant à une structure CFC décalée d'une demi-arête).

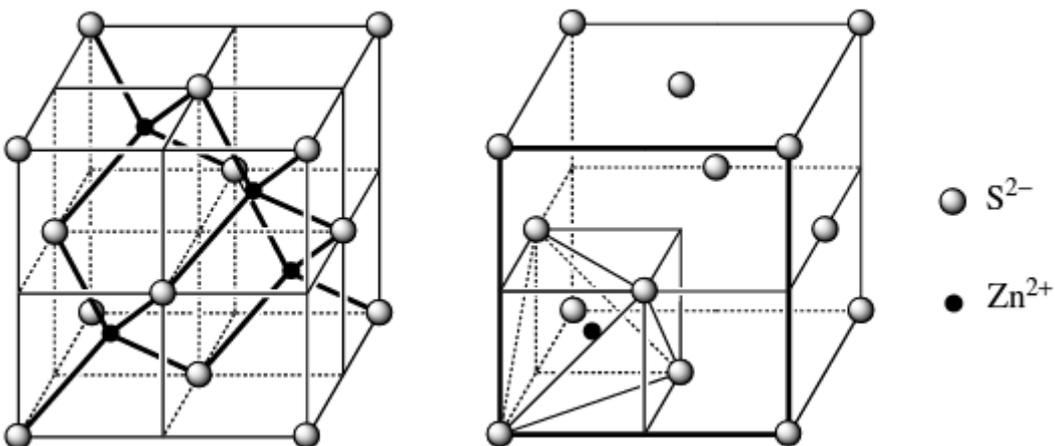


---

## 3 – TYPE ZnS BLENDE

La blende est une variété allotropique du sulfure de zinc, il en existe d'autre comme la wurtzite.

- Les ions  $\text{Zn}^{2+}$  ont une structure CFC
- Les ions  $\text{S}^{2-}$  occupent la moitié des sites tétraédriques en quinconce (CFC décalée d'un quart de grande diago).

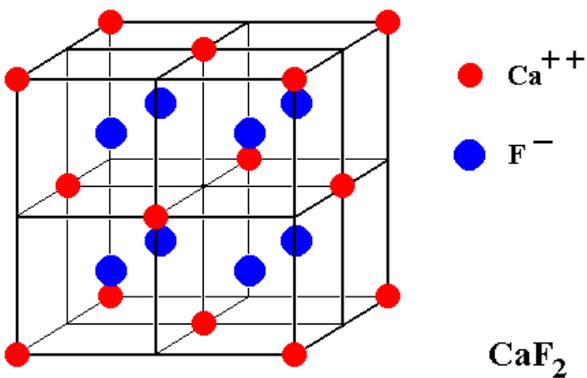


## 4 – RESUME

|  |   |   |   |   |
|--|---|---|---|---|
| $\frac{r_{\text{petit}}}{r_{\text{gros}}}$ | $\frac{\sqrt{3}}{2} - 1$<br>$\approx 0,225$                   | $\sqrt{2} - 1$<br>$\approx 0,414$                         | $\sqrt{3} - 1$<br>$\approx 0,732$                               | 1 |
| Exemple TYPE                               | ZnS<br>$\frac{r_{\text{Zn}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}} = 0,402$ | NaCl<br>$\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = 0,536$ | CsCl<br>$\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = 0,934$       |   |
| Description de la structure des anions     | CFC   | CFC   | Cubique simple  |   |
| Sites occupés par les cations              | la moitié des sites tétraédriques                             | tous les sites octaédriques                               | le site cubique   |   |
| Autre description possible                 | 2 CFC décalés d'une $\frac{1}{4}$ grande diagonale            | 2 CFC décalés d'une $\frac{1}{2}$ arête                   | 2 cubiques simples décalés d'une $\frac{1}{2}$ grande diagonale |   |

## C – STRUCTURE DE TYPE AB<sub>2</sub> : EXEMPLE CaF<sub>2</sub> FLUORINE

- Les ions Ca<sup>2+</sup> ont une structure CFC
- Les ions F<sup>-</sup> occupent toutes les sites tétraédriques

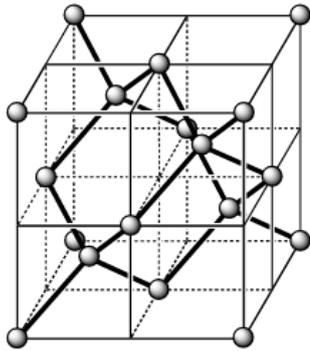


## IV – CRISTAUX COVALENTS

Utilisation du rayon covalent et non pas de l'approximation sphérique des atomes.

### 1 – TYPE DIAMANT

Il s'agit d'une structure CFC dont un site tétraédrique sur 2 est occupé en quinconce, comme la structure ZnS blende.

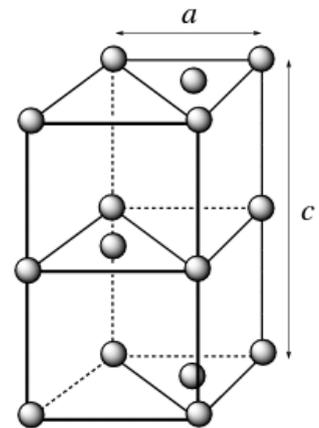


### 2 – LE GRAPHITE

Le cristal a une structure en feuillets.

La maille conventionnelle est prismatique à base losange.

Le graphite a une faible compacité et est conducteur par les électrons pi délocalisés dans les feuillets. Il est fragile car les feuillets sont faiblement liés.



## V – CRISTAUX MOLECULAIRES

Les cristaux moléculaires sont des assemblages de molécules qui conservent leur individualité au sein du cristal, à la différence des cristaux métalliques, ioniques et covalents. Presque toutes les molécules organiques cristallisées appartiennent à ce type. L'énergie de cohésion provient de liaisons de type Van der Waals et parfois de liaisons hydrogène. Les espèces simples, tels les gaz nobles, s'associent en assemblages compacts car elles possèdent la symétrie sphérique : le néon, l'argon, le krypton et le xénon cristallisent dans la structure CFC. Les molécules diatomiques telles que  $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$  s'associent dans des empilements hexagonal compact à des températures où ces molécules tournent sur elles-mêmes ; ce mouvement confère à la molécule une symétrie sphérique dynamique.

**Exemple de la glace :** cristal composé de molécules liées par des liaisons hydrogènes.

Elle compte plus de 15 variétés allotropiques. La plus courante est la glace hexagonal I, mais on rencontre aussi la glace cubique.

$a = 635 \text{ pm}$

Il y a deux distances O – H :

