
Etat cristallin

Table des matières

1	Bases de la cristallographie	2
1.1	Définitions	2
1.2	Caractéristiques des réseaux cristallins	3
1.2.1	Multiplicité d'une maille	3
1.2.2	Compacité C (densité de remplissage)	4
1.2.3	Masse volumique du cristal	4
2	Etude de certains réseaux cristallins	5
2.1	Structure cubique centrée (c.c)	5
2.1.1	Relation entre a et R	5
2.1.2	Indice de coordination (coordinance)	6
2.1.3	Compacité C	6
2.2	Structure cubique à faces centrées (cfc)	6
2.2.1	Description de la maille	6
2.2.2	Relation entre a et R	7
2.2.3	Coordinance	7
2.2.4	Compacité	7
2.3	Structure hexagonale compact (hc)	7
2.3.1	Description de la maille	7
2.3.2	Relation entre a et c	8
2.3.3	Coordinance	9
2.3.4	Compacité	9
3	Sites octaédriques et tétraédriques	9
3.1	Solutions solides d'insertion ou de substitution	9
3.2	Sites octaédriques	9
3.3	Sites tétraédriques	10
4	Cristaux ioniques	11
4.1	Structure de chlorure de cesium $CsCl$ type (8,8)	12
4.2	Structure de chlorure de sodium $NaCl$ type (6,6)	13
4.3	Structure de la blende ZnS , type (4,4)	14
4.4	Structure de fluorure de calcium, type (8,4)	15

On distingue entre trois états physiques de la matière :

- ▶ **Etat gazeux** : état le plus désordonnée, les particules sont réparties de manière au hasard
- ▶ **Etat liquide** : état moins désordonné que l'état gazeux, les molécules sont en contact de manière irrégulière
- ▶ **Etat solide** : état compact et le plus ordonné, les molécules sont réparties de manière régulière, elles sont en contact et rangées selon une périodicité tridimensionnelle. On distingue entre :
 - **Solides cristallins** : ils correspondent à un assemblage régulier sur une large domaine à l'échelle microscopique ($10nm$). Ils se caractérisent par une température de fusion nette.
 - **Solides amorphes ou vitreux** : le meilleur exemple est le verre. Désormais il n'y a pas d'ordre mais une distribution au hasard, on parle parfois de l'état liquide figé.

1 Bases de la cristallographie

1.1 Définitions

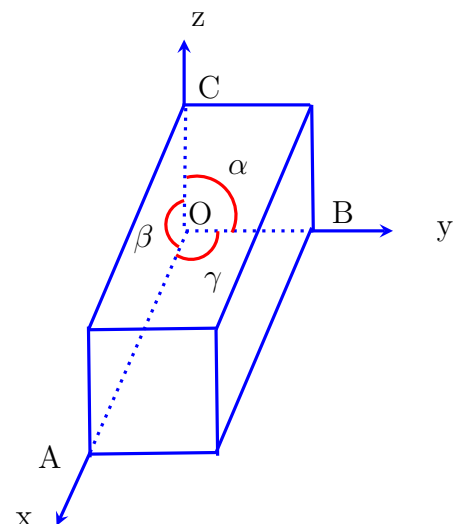
• **Cristallographie** : C'est une branche de la chimie qui permet de décrire la disposition dans l'espace des éléments (atomes, ions...) constituant un cristal.

• **Motif** : c'est la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation : $Cu, Fe, NH_4^+, SO_4^{2-}$.

• **Maille** : c'est l'unité de base à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal en faisant subir à celle-ci différentes translations suivant les directions des trois axes cristallins (Ox, Oy, Oz).

Pour décrire cette maille il faut 6 paramètres

- $a = OA; b = OB; c = OC$
- α, β, γ



- Le volume de la maille

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$$

Pour simplifier la description de la maille cristalline, on remplace les entités chimiques par des points appelés **noeuds**.

- **Réseau** : C'est l'arrangement tridimensionnel des noeuds.

Structure cristalline = réseau + motif

1.2 Caractéristiques des réseaux cristallins

1.2.1 Multiplicité d'une maille

- un motif appartenant à n mailles simultanément se compte en $\frac{1}{n}$ dans la maille

• **Définition** : la multiplicité d'une maille représente le nombre de motif qui contient cette maille.

• **Définition** : Une maille est dite simple ou élémentaire s'elle ne contient qu'un seul motif

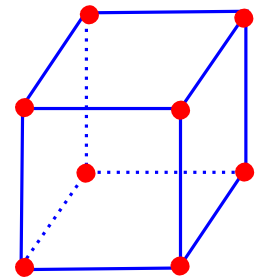
• Exemples

► Cubique simple (P)

les atomes occupent les sommets du cube

$$N = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \text{ motif/maille}$$

donc il s'agit d'une maille élémentaire

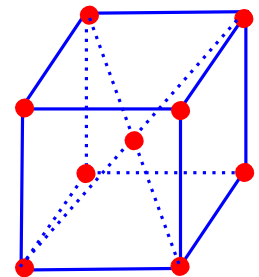


► Cubique centré (c.c)

les atomes occupent les sommets et le centre du cube

$$N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ motif/maille}$$

il s'agit d'une maille non élémentaire



• **Remarque** : il est impossible de décrire un réseau autre que cubique simple (P) par une maille élémentaire.

1.2.2 Compacité C (densité de remplissage)

• **Définition** : c'est un nombre sans dimension qui mesure le taux d'occupation de l'espace par les motifs, il est toujours compris entre 0 et 1 .

• Dans le modèle des sphères rigides, la compacité C est le rapport entre le volume occupé par les atomes (ou les ions) d'une maille et le volume de la maille.

$$C = \frac{V_{occ}}{V_{maille}}$$

- V_{occ} : volume occupé par les motifs

$$V_{occ} = N.v$$

avec N nombre de motif et v volume du motif

- V_{maille} : volume de la maille
- dans le cas où les noeuds sont occupés par des atomes (ions) assimilables à des sphères dures de rayon r :

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{maille}}$$

1.2.3 Masse volumique du cristal

la masse volumique ρ d'un cristal est défini par :

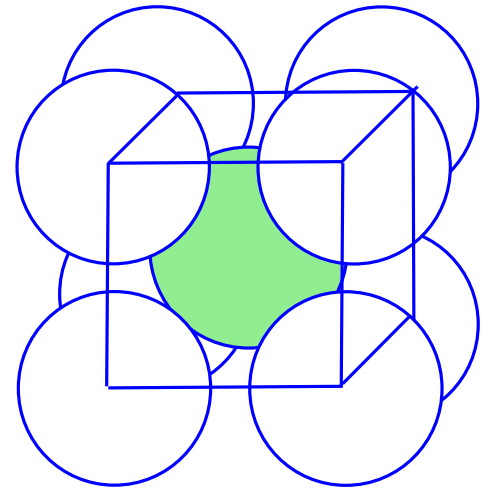
$$\rho = \left(\frac{m}{V} \right)_{maille} = \frac{N.M}{N_A V_{maille}}$$

- N : nombre de motif par maille
- N_A : Constante d'Avogadro
- m : masse du motif
- M : masse molaire du motif

2 Etude de certains réseaux cristallins

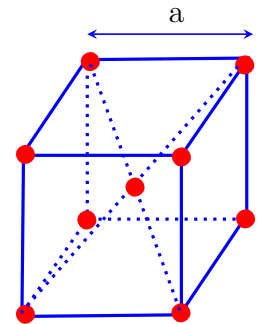
2.1 Structure cubique centrée (c.c)

- Il s'agit d'un arrangement de type $\{A, B\}$, les atomes sont en contact suivant la diagonale du cube, c'est un **empilement non compact**.
- les couches A et B sont constituées des mêmes éléments



● couche B
○ Couche A

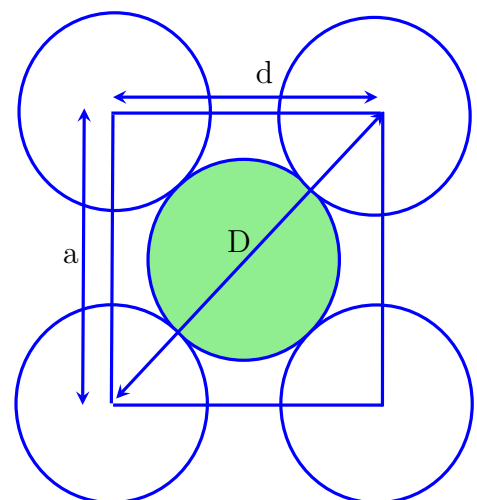
- a : arête du cube où paramètre de la maille
- chaque atome au sommet se compte en $\frac{1}{8}$
- un atome au centre se compte en 1
- $N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes/maille



2.1.1 Relation entre a et R

- Les atomes sont en contact suivant la diagonale
- a : paramètre de la maille
- R : rayon du motif
- la diagonale du face :
 $d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$ donc $d = a\sqrt{2}$
- la diagonale du cube :
 $D^2 = a^2 + d^2 = 3a^2$ donc $D = a\sqrt{3}$
- $D = 4R$

$$R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$



2.1.2 Indice de coordination (coordinence)

• **Définition** : la coordinence d'un atome (ou d'un ion) au sein d'un réseau cristallin est le nombre de plus proches voisins que possède cet atome (ou cet ion).

- Chaque atome est entouré par 8 atomes à une distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, donc la coordinence est 8

2.1.3 Compacité C

- $C = \frac{V_{occ}}{V_{maille}}$
- $C = N \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$
- $N = 2$ atomes/maille
- $C = 2 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot \frac{\left(\frac{a}{4}\sqrt{3}\right)^3}{a^3} = \frac{2}{16}\pi\sqrt{3} = 0,68$

Pour la structure c.c : $C = 68\%$

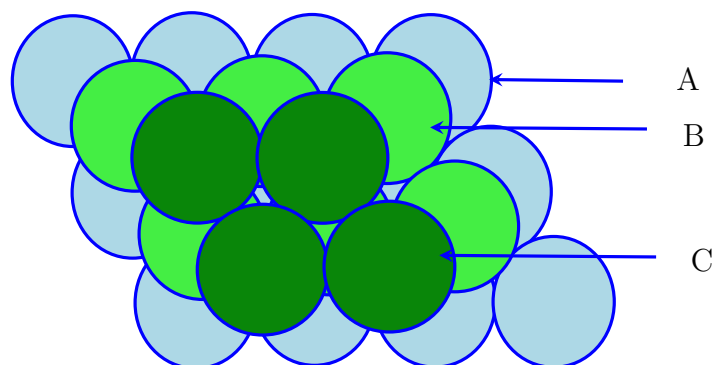
- **Autrement** : 68% du volume de la maille est remplie par les atomes.
- la masse volumique ρ du cristal est

$$\rho = \frac{2M}{N_A \cdot a^3}$$

2.2 Structure cubique à faces centrées (cfc)

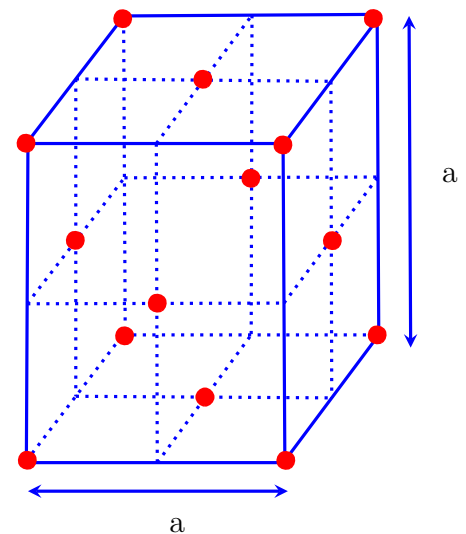
2.2.1 Description de la maille

Il s'agit d'un arrangement de type ABC. C'est un empilement compact. Les atomes occupent les sommets du cube et les centres des faces



la maille conventionnelle est représenté par :

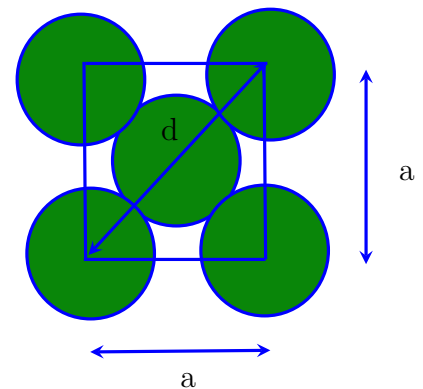
- un atome au sommet se compte en $\frac{1}{8}$
- un atome au centre de face se compte en $\frac{1}{2}$
- $N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ atomes/maille
donc il s'agit d'une maille multiple d'ordre 4



2.2.2 Relation entre a et R

- les atomes sont tangentes suivant la diagonale du face
- $d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$ et $d = 4R$

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$



2.2.3 Coordinence

Chaque atome est entouré par 12 atomes à une distance $d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ donc la coordinence est 12

2.2.4 Compacité

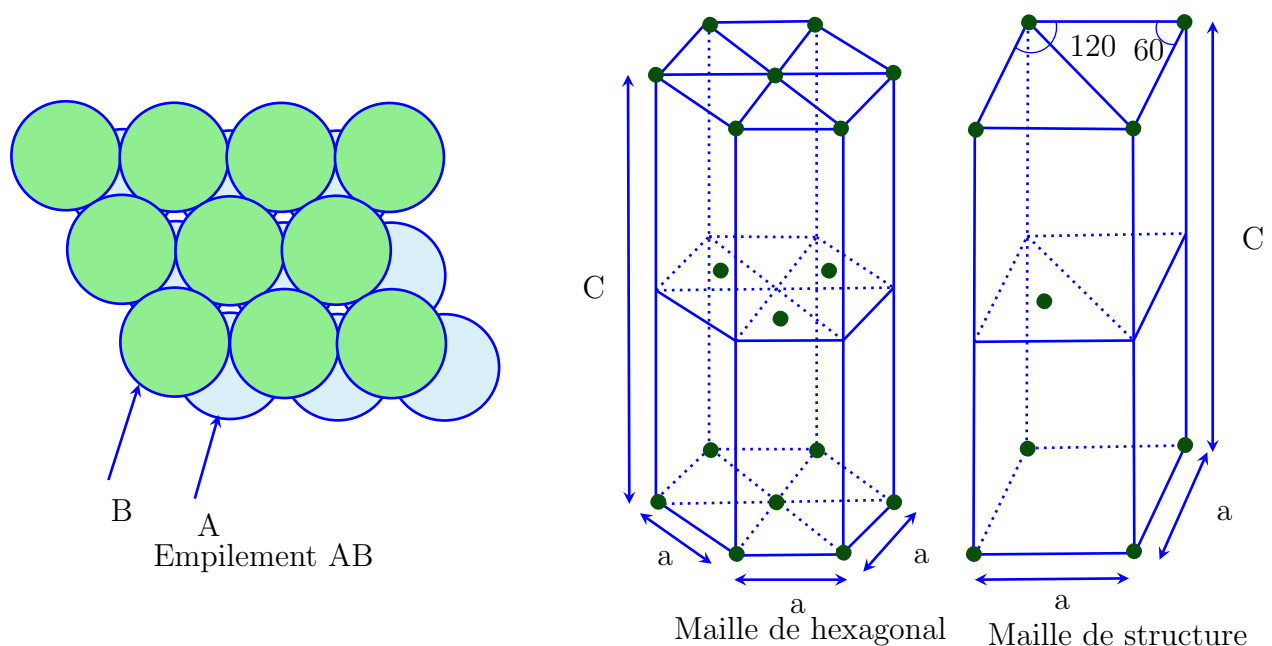
- $C = \frac{V_{occ}}{V_{maille}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3} = 0,74$
- Pour une structure cfc la compacité : $C = 74\%$
- la masse volumique

$$\rho = \frac{4M}{N_A \cdot a^3}$$

2.3 Structure hexagonale compact (hc)

2.3.1 Description de la maille

Il s'agit d'un arrangement de type $\{AB\}$, c'est un empilement compact

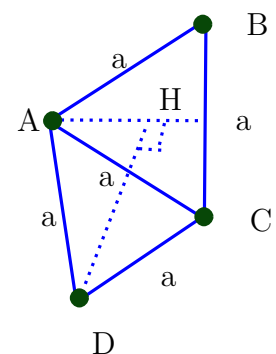


- nombre de motif/maille : $N = 8 \frac{1}{8} + 1.1 = 2$ atomes/maille

2.3.2 Relation entre a et c

- $a = 2R$
- ABC : triangle équilatéral : M : milieu de BC
- $AM^2 + MC^2 = AC^2 = a^2$ avec $MC = \frac{a}{2}$

$$AM^2 = \frac{3}{4}a^2$$



- $AH = \frac{2}{3}AM \Rightarrow AH^2 = \frac{4}{9} \cdot \frac{3}{4}a^2$ donc $AH^2 = \frac{a^2}{3}$

- dans le triangle AHD : $AD^2 = AH^2 + HD^2$ avec $HD = \frac{c}{2}$ donc $a^2 = \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}$

$$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$$

avec $a = 2R$

$$c = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$$

- volume de la maille

► $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$ avec $a = b$ et $c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$

► $\vec{a} \wedge \vec{b} = a^2 \sin \frac{\pi}{3} \frac{\vec{c}}{c}$ donc $V = a^2 \cdot c \cdot \sin \frac{\pi}{3} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot 2\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot a$

$$V = 8\sqrt{2} \cdot R^3$$

2.3.3 Coordinence

Chaque atome est entouré par 12 atomes donc il s'agit de la coordinence 12 (propriété d'une structure compact)

2.3.4 Compacité

$$C = \frac{V_{occ}}{V_{maille}} = \frac{2\frac{4}{3}\pi R^3}{8\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

pour une structure hc : $C = 74\%$

la masse volumique

$$\rho = \frac{2M}{\mathcal{N}_A \cdot a^3 \sqrt{2}}$$

3 Sites octaédriques et tétraédriques

3.1 Solutions solides d'insertion ou de substitution

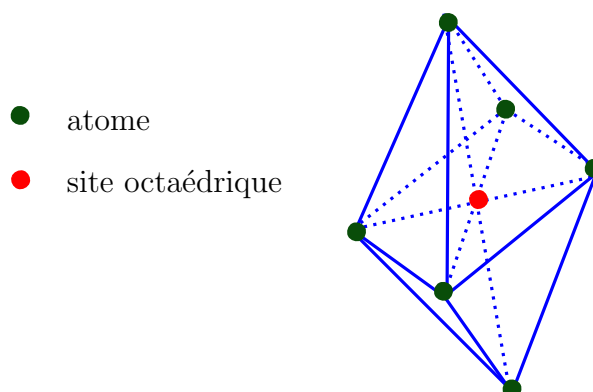
Dans les structures métalliques compactes la compacité est 74%, il reste 26% de l'espace inoccupé entre les atomes métalliques au contact.

- **Alliages d'insertion** : Ce sont des cavités (sites) entre les atomes, lieux où l'on pourra éventuellement placer d'autres atomes.
- **Alliages de substitution** : l'atome étranger vient remplacer l'atome hôte en l'un de ses noeuds

Dans les alliages d'insertion, on distingue entre deux types de sites : sites tétraédriques, et sites octaédriques

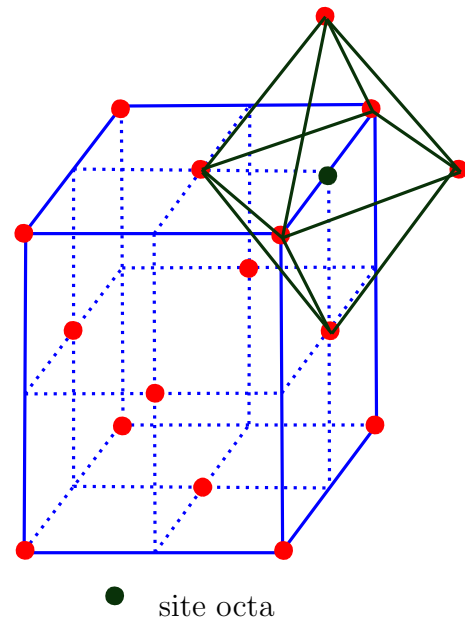
3.2 Sites octaédriques

- **Définition** : les sites octaédriques sont des cavités situées au centre d'un octaèdre régulier défini par 6 atomes au contact.



► Sites octaédriques pour un cfc

- un site au centre du cube
- un site en milieu de chaque arête
- $N = 1 + 12 \frac{1}{4} = 4$ sites/maille



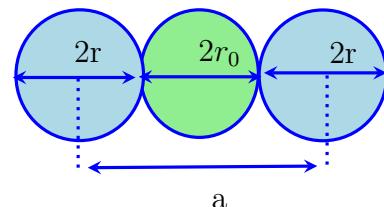
► taille du site octaédrique pour un cfc

- **habitabilité** : c'est la valeur maximale du rayon r_0 d'une sphère que l'on peut placer au centre de la cavité (octaédrique ou tétraédrique) sans déformer la structure.

Soit r_0 le rayon de la cavité sphérique défini par le site octaédrique et r le rayon de l'atome

- $a = 2r_0 + 2r \Rightarrow r_0 = \frac{a}{2} - r$
- $a\sqrt{2} = 4r$

$$r_0 = (\sqrt{2} - 1)r = 0,414r$$



l'habitabilité du site octaédrique est $r_0 = 0,414r$

► cas du structure hc

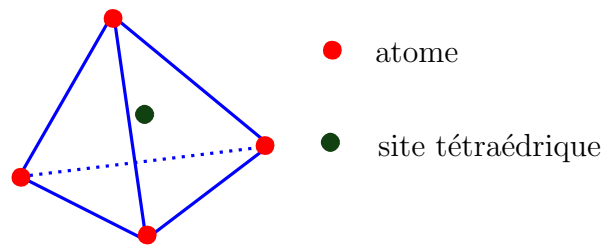
- trois sites octaédriques se trouvent dans le plan de côté $\frac{3c}{4}$ et trois se trouvent dans le plan $\frac{c}{4}$

$$N = 6 \text{ sites octa/maille}$$

- on montre aussi que la taille du site octaédrique $r = 0,414r$

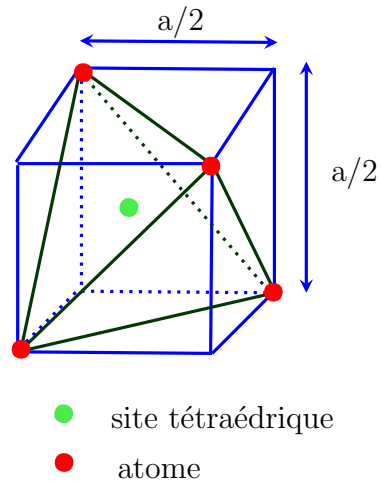
3.3 Sites tétraédriques

- **Définition** : les sites tétraédriques sont des cavités au centre d'un tétraèdre régulier défini par 4 atomes en contact (voir figure).



► cas d'une structure cfc

- les sites tétraédriques sont les centres des 8 cubes d'arête $\frac{a}{2}$
- $N = 8$ sites tétra/maille



$$N(\text{sites tétra}) = 2N(\text{sites octa})$$

► habitabilité du site tétraédrique

- la diagonale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$ est $d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$
 - soient r la rayon de l'atome et r_T la rayon du site tétraédrique
- $$d = 2r + 2r_T \Rightarrow r_T = \frac{a\sqrt{3}}{2} - r \text{ et } a\sqrt{2} = 4r$$

$$r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0,225r$$

► cas d'une structure hc

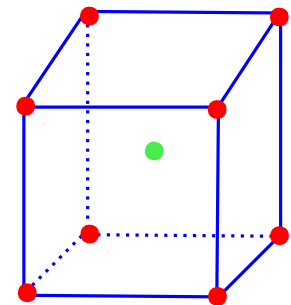
- 8 sites tétraédriques appartiennent en propre à la maille et 12 sites sont sur les arêtes de la maille donc partagés avec trois mailles voisines
- $N = 8 + 12 \cdot \frac{1}{3} = 12$ sites tétra/maille
- l'habitabilité de ces sites est $r_T = 0,225r$

4 Cristaux ioniques

- **Définition** : Un cristal ionique est un assemblage électriquement neutre d'ions positifs et d'ions négatifs.

4.1 Structure de chlorure de césium $CsCl$ type (8,8)

- Cl^- constitue un cubique simple
- Cs^+ occupe le centre du cube
- $N_{Cl^-} = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ ion/maille
- $N_{Cs^+} = 1 \cdot 1 = 1$ ion/maille
- la maille est neutre électriquement

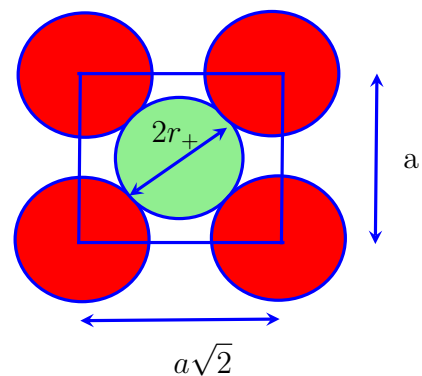


► coordinnence (8,8)

Cs^+ est entouré par 8 Cl^- et de même pour Cl^- est entouré par 8 Cs^+ , donc il s'agit de la coordinnence (8,8)

► Stabilité de la structure Soient r_+ et r_- les rayons de Cs^+ et Cl^-

- la conditin de contact entre Cs^+ et Cl^- est : $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$
- on pose $x = \frac{r_+}{r_-}$ donc $x < 1$
- le contact anionique suivant la diagonale : $a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-)$
- le contact anionique limite : $a \geq 2r_-$
- $\sqrt{3} \leq x + 1$ donc $x \geq \sqrt{3} - 1 = 0,732$



- **Conclusion** : Pour une coordinnence (8,8), la condition de stabilité est

$$0,732 \leq x < 1$$

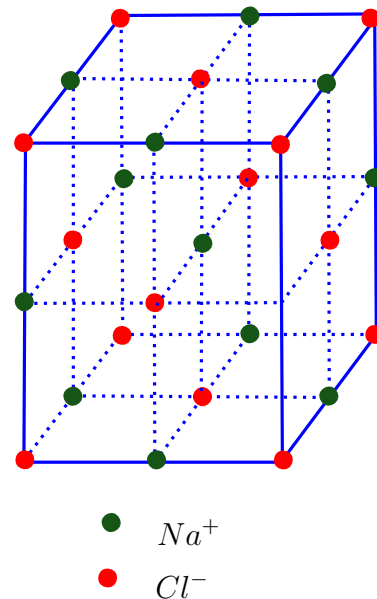
► Compacité

- $C = \frac{V_{occ}}{V_{maille}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_+^3 + r_-^3)}{a^3} = \frac{4}{3}\pi \frac{r_-^3}{a^3} (1 + x^3)$
- Pour $CsCl$: $r_+ = r_{Cs^+} = 169pm$; $r_- = r_{Cl^-} = 181pm$ donc $x = 0,93$
- $a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-) \Rightarrow a = 404pm$

la compacité $C = 0,68$

4.2 Structure de chlorure de sodium NaCl type (6,6)

- Cl^- présente une structure *cfc* et Na^+ occupe les sites octaédriques
- $N(Na^+) = N_+ = 1 + 12 \cdot \frac{1}{4}$
 $N_+ = 4Na^+/maille$
- $N_- = N(Cl^-) = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}$
 $N_- = 4Cl^-/maille$

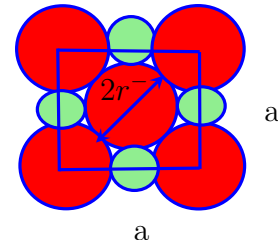


► Coordination (6,6)

Cl^- est entouré par 6 ions Na^+ et Na^+ est entouré par 6 ions Cl^- donc il s'agit d'une coordination (6,6)

► Stabilité de la structure

- $r^+ = r(Na^+)$ et $r^- = r(Cl^-)$
- contact anionique limite :
 $4r^- \leq a\sqrt{2}$
- contact mixte :
 $2(r^+ + r^-) = a$
donc $\frac{1}{2}(1+x) \geq \frac{1}{\sqrt{2}}$
 $x \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414$



- **Conclusion** : Pour une coordination (6,6), la condition de stabilité est

$$0,414 \leq x < 0,732$$

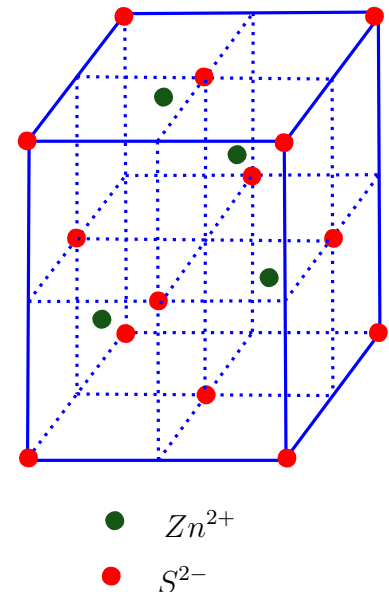
► Compacité

- $C = \frac{N \left(\frac{4}{3} \pi (r_+^3 + r_-^3) \right)}{a^3} = \frac{4(4\pi r_-^3)(1+x^3)}{3a^3}$
- $r_+ = 95pm; r_- = 181pm, x = 0,52$
- $a = 2(r_+ + r_-) = 552pm$

la compacité $C = 68\%$

4.3 Structure de la blende ZnS , type (4,4)

- S^{2-} constitue un réseau cfc dit hôte, les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques non adjacents
- $N_+ = 4Zn^{2+}/maille$
- $N_- = 4S^{2-}/maille$



► **Coordinance (4,4)**

S^{2-} est entouré par 4 Zn^{2+} , et Zn^{2+} est entouré par 4 S^{2-} , il s'agit d'une coordinnce (4,4)

► **Stabilité de la structure**

- $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$
- on montre facilement que $x \geq 0,225$

- **Conclusion** : pour la coordinnce (4,4) la condition de stabilité est

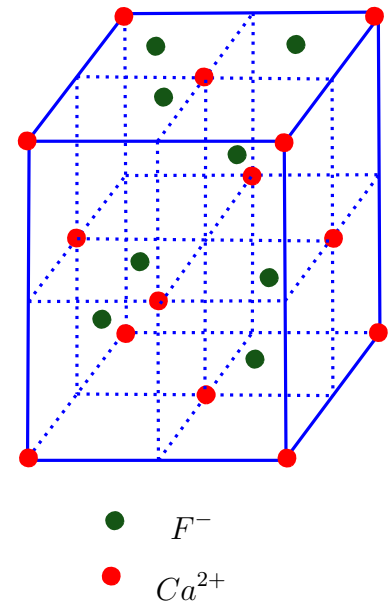
$$0,225 \leq x < 0,414$$

► **Compacité**

- $C = \frac{4 \left(\frac{4}{3} \pi (r_+^3 + r_-^3) \right)}{a^3} = \frac{16\pi r_-^3}{3a^3} (1 + x^3)$
- à la limite $r_- = \frac{a}{4} \sqrt{2}$; $x = 0,225$ donc $C = 75\%$

4.4 Structure de fluorure de calcium, type (8,4)

- les ions Ca^{2+} constituent un réseau cfc, les ions F^- occupant tous les sites tétraédriques
- $N_+ = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}$
 $N_+ = 4Ca^{2+}/maille$
- $N_- = 8F^-/maille$
- la stoechiométrie : $Ca^{2+}, 2F^-$



► Coordination (8,4)

- F^- est entouré par 4 ions de Ca^{2+} coordination 4
- Ca^{2+} est entouré par 8 ions de F^- coordination 8
- il s'agit de la coordination (8,4)

► Stabilité de la coordination (8,4)

- contact mixte : $2(r_+ + r_-) = \frac{a\sqrt{3}}{2}$
- contact anionique : $2r_- \leq \frac{a}{2}$ donc $1 + x \geq \sqrt{3}$

$$x \geq 0,732$$

- **Conclusion** : pour la coordination (8,4), la condition de stabilité

$$0,732 \leq x < 1$$

► Compacité

- $C = \frac{4 \left(\frac{4}{3} \pi r_+^3 \right) + 8 \left(\frac{4}{3} \pi r_-^3 \right)}{a^3}$
- $r_- = 133pm; r_+ = 99pm$
- $C = 62\%$