



# Chapitre 5 : Systèmes cristallins

## I Vocabulaire de la cristallographie

### A) Solide cristallin

**Solide** Les constituants élémentaires (abréviation CE) gardent une position fixe les uns par rapport aux autres.

**État solide cristallin** optimisation des interactions entre les constituants élémentaires ; on a un arrangement régulier et périodique.

**État solide amorphe** pas de régularité (exemple : le verre).

On classe les cristaux selon la nature des interactions entre les constituants élémentaires :

- Cristaux métalliques.
- Cristaux ioniques.
- Cristaux covalents.
- Cristaux moléculaires.

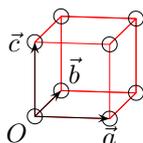
### B) Définition

**Réseau** Ensemble des points correspondant aux centres des constituants élémentaires de l'édifice cristallin.

**Maille (motif)** Figure géométrique ou triplet  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ , jeu de translation qui permet de retrouver l'ensemble du réseau à partir d'un nombre limité de constituants élémentaires (= motif)

**Exemple (Réseau cubique simple) :**

$$\vec{a} = a\vec{i} \qquad \vec{b} = a\vec{j} \qquad \vec{c} = a\vec{k} \qquad (5.1)$$



$(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  dessine un cube de côté  $a$ . C'est la maille du réseau.

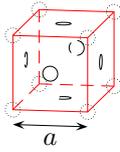
Les constituants élémentaires sont situés aux points  $M$  tels que :

$$\vec{OM} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}, \text{ où } m, n, p \in \mathbb{Z}$$

Le réseau est l'ensemble de ces points  $M$ .

On a un atome sur chaque sommet ; motif =  $(0, 0, 0)$

**Exemple (Réseau cubique faces centrées) :**



Maille cubique de côté  $a$ , les constituants élémentaires sont sur les huit sommets et au centre de chacune des six faces.

Motif : 1 sommet  $(0, 0, 0)$ , 3 centres des faces  $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0), (0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}), (\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2})$ .

**Nombre d'atomes qui appartiennent en propre à la maille** C'est le nombre d'atomes du motif.

Si un constituant élémentaire appartient à  $N$  mailles, il ne compte que pour  $\frac{1}{N}$  dans le calcul de  $N_{\text{propre}}$ .

**Exemple :**

- réseau cubique simple : 8 sommets  $\times \frac{1}{8} = 1$  (chaque sommet appartient à 8 mailles).
- réseau cubique faces centrées : 8 sommets  $\times \frac{1}{8} + 6$  centres  $\times \frac{1}{2} = 4$

**Coordinance** Nombre de plus proches voisins d'un constituant élémentaire donné.

**Exemple :**

- Réseau cubique simple, coordinnence = 6 pour tous les constituants élémentaires.
- Réseau cubique faces centrées : coordinnence = 12 (pour tous aussi)

**Compacité** On assimile les constituants élémentaires à des sphères de rayon  $R$  :

$$\chi = \frac{\text{Volume occupé par les consituants élémentaires}}{\text{Volume du réseau}} = \frac{N_{\text{propre}} \frac{4}{3}\pi \times R^3}{\text{Volume de la maille}} \quad (5.2)$$

**Masse volumique**  $\rho = \frac{N_{\text{propre}} m_{\text{CE}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{N_{\text{propre}} M_{\text{CE}}}{N_a V_{\text{maille}}}$

## II Empilement compact de sphères en contact

### A) Le tétraèdre de base

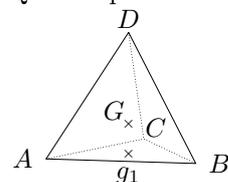
Les constituants élémentaires sont assimilés à des sphères de rayon  $r$ .

Disposition selon une rangée, puis en plans (dits réticulaires) :



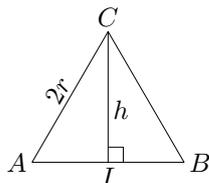
Une sphère du plan  $B$  peut être soit à la verticale de  $g_1$ , soit à la verticale de  $g_2$  (mais pas aux deux en même temps)

Quatre sphères en contact (3 du plan  $A$ , une du plan  $B$ ) forment un tétraèdre régulier.



$A, B, C, D$  sont les centres des sphères ;  $AB = 2r$  : côté du tétraèdre.

$g_1$  : centre de gravité de  $(A, B, C)$ .  $G$  : centre de gravité de  $(A, B, C, D)$  (C'est aussi le barycentre de  $(g_1, 3), (D, 1)$ , donc  $3\overrightarrow{Gg_1} + \overrightarrow{GD} = \vec{0}$ , soit  $\overrightarrow{DG} = \frac{3}{4}\overrightarrow{Dg_1}$ )



$h$  : hauteur de  $(A, B, C)$ ;  $H = Dg_1$  : hauteur du tétraèdre.

On a :

$$h^2 + AI^2 = 4r^2 \iff h = \sqrt{4r^2 - r^2} = r\sqrt{3} \quad (5.3)$$

$g_1$  est le barycentre de  $(I, 2), (C, 1)$ . Donc  $Cg_1 = Ag_1 = Bg_1 = \frac{2}{3}h = \frac{2r}{\sqrt{3}}$

$Ag_1D$  est rectangle en  $g_1$ .

Donc  $Ag_1^2 + Dg_1^2 = AD^2$

Soit  $\left(\frac{2r}{\sqrt{3}}\right)^2 + H^2 = 4r^2$ , donc  $H = r\sqrt{4 - \frac{4}{3}} = 2r\sqrt{\frac{2}{3}}$

Ainsi,  $AG = BG = CG = DG = \frac{3}{4}H = r\sqrt{\frac{3}{2}} > r$  ( $= 1.225r$ )

On a donc la possibilité d'insérer une sphère en  $G$  de rayon  $\leq 0.225r$ . On appelle cet endroit un site tétraédrique.

## B) Empilement $AB - AB$ et $ABC - ABC$

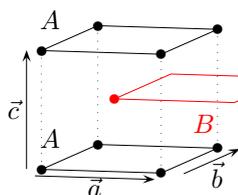
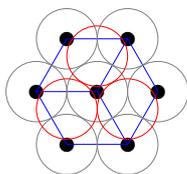
On a deux cas possibles :

Le plan  $C$  se superpose sur  $A$ ; on a un emplacement  $AB - AB$

Le plan  $C$  ne se superpose ni sur  $A$  ni sur  $B$ ; on a un emplacement  $ABC - ABC$ .

### 1) Réseau hexagonal complet

Maille prisme droit à base losangique



3 losanges forment un hexagone.

**Motif** deux constituants élémentaires : 1 dans  $A$ , 1 dans  $B$ .

**Volume**

$$\begin{aligned} \text{Volume} &= S_{\text{losange}} \times \text{hauteur du prisme} \\ &= h \times 2r \times 2H \\ &= r\sqrt{3} \times 2r \times 4r\sqrt{\frac{2}{3}} = r^3 8\sqrt{2} \end{aligned} \quad (5.4)$$

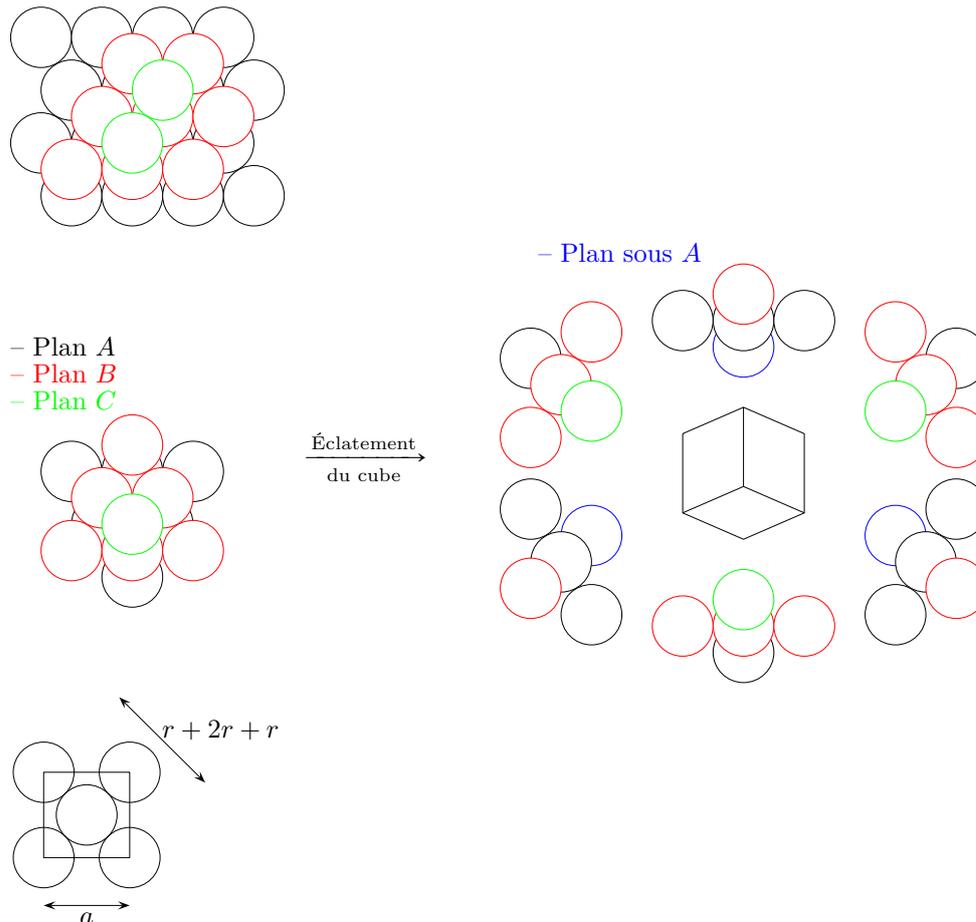
**Nombre d'atomes propre**  $N_{\text{propre}} = 4 \times \frac{1}{12} + 4 \times \frac{1}{6} + 1 \times 1 = 2$  (les points qui forment la plus petite diagonale sont sur 6 mailles, ceux qui forment la grande sur 12)

**Coordinnence** =  $3 + 3 + 6 = 12$  (3 : ceux du plan  $B$  au dessus et en dessous ; 6 : les autres qui forment l'hexagone).

**Compacité**  $\chi = \frac{N_{\text{propre}} \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{r^3 \times 8\sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$

## 2) Réseau cubique faces centrées

L'empilement  $ABC - ABC$  donne un réseau cubique faces centrées



On a un contact suivant la petite diagonale du cube.

$a\sqrt{2} = r + 2r + r = 4r$ . Donc  $a = 2r\sqrt{2}$ .

**Motif** 4 atomes (comme pour le cube faces centrées)

**Coordinnence** = 12

**Volum**  $V_{\text{maille}} = a^3$

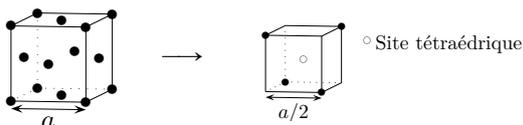
**Compacité**  $\chi = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{3 \times 8 \times 2\sqrt{2}} = \frac{16\pi}{3 \times 8 \times 2\sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$

## C) Sites tétraédriques et octaédriques dans le réseau cubique faces centrées

### 1) Sites tétraédriques

Chaque tétraèdre de base définit un site tétraédrique de dimension  $r_{\text{site T}} = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) r = 0.225r$

Les sites tétraédriques sont localisés au centre des huit cubes de côté  $a/2$  qui forment la maille :

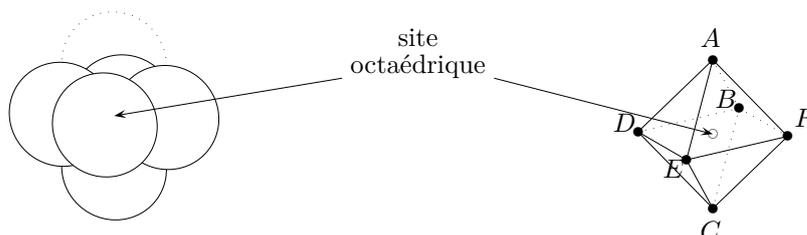


Ainsi, le réseau formé par les sites tétraédriques du réseau cubique faces centrées est un réseau cubique simple de côté  $a/2$ .

Nombre de sites tétraédriques appartenant en propre à une maille :

$$N = 8 = 2 \times (\text{taille du motif de la maille})$$

## 2) Sites octaédriques



Site octaédrique :

$$BE = 2r\sqrt{2} = r + 2r_{\text{site O}} + r \quad (5.5)$$

$$\text{Donc } r_{\text{site O}} = r(\sqrt{2} - 1) = 0.414r$$

Localisation : au centre du cube et sur les arêtes.

Nombre de sites octaédriques appartenant en propre à une maille :

$$1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 = 1 \times (\text{taille du motif de la maille})$$

Les sites octaédriques définissent un réseau cubique faces centrées translaté par rapport au premier.

## III Cristaux métalliques

### A) La liaison métallique

Chaque atome cède un ou plusieurs électrons, qui forment alors une « liaison géante », la liaison métallique. Les électrons sont délocalisés sur tout le métal. Ils sont situés dans une zone appelée bande de conduction, et peuvent se déplacer, sous l'effet d'un champ électrique. Le cristal métallique est ainsi conducteur. Les ions fixes de ce cristal forment la structure cristalline.

### B) Réseau cristallin de l'état métallique

Les ions du réseau sont assimilés à des sphères de rayon  $r_M$ , rayon métallique, disposées selon un assemblage compact.

#### 1) Système cubique faces centrées

Exemples : Al, Fe $_{\alpha}$ , Au, Cu

Pour Cu :  $r_M = 0.128$  nm

$a$  : côté du cube,  $a = 2r_M\sqrt{2}$

Masse volumique :  $\rho = \frac{N_{\text{propre}} M_{\text{Cu}}}{N_a \times V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times 63.5}{N_a (2r_M\sqrt{2})^3} = 8890 \text{ kg m}^{-3}$

## 2) Mode hexagonal compact

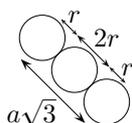
**Exemple** Mg,  $r_M = 0.16$  nm

$$\rho = \frac{2 \times M_{\text{Cu}}}{N_a \times V_{\text{maille}}} = 1742 \text{ kg m}^{-3} \quad (5.6)$$

$$\left( V_{\text{maille}} = S_{\text{losange}} \times 2H = 2r \times r\sqrt{3} \times 2 \left( 2\sqrt{\frac{2}{3}}r \right) = 8\sqrt{2}r_M^3 \right) \quad (5.7)$$

## 3) Réseau cubique centré (non compact)

Contact entre les sphères le long de la grande diagonale du cube :



$$a = \frac{4r_M}{\sqrt{3}} \quad (5.8)$$

**Compacité**  $\chi = \frac{N_{\text{propre}} \frac{4}{3}\pi \times r_M^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi \times r_M^3}{64 \times r_M^3 \times \frac{1}{3\sqrt{3}}} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$

**Taille du motif** 2

**Coordinance** 8

**Exemples** Ce, Sr, Fe $_{\alpha}$

$$\text{Fe}_{\alpha} : r_M = 0.126 \text{ nm} \quad (5.9)$$

$$\rho = \frac{2 \times M_{\text{Fe}}}{N_a \times V_{\text{maille}}} = 7.52 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \quad (\rho = 7.63 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \text{ pour le Fe}_{\beta}) \quad (5.10)$$

Ce sont les conditions de pression et de température qui déterminent le mode de cristallisation du fer (on trouvera plus Fe $_{\beta}$  quand la pression augmente).

## IV Cristaux ioniques

### A) La liaison ionique

Anions A $^{-n}$  en interaction électrostatique avec les cations C $^{+p}$ .

Formule brute : A $_x$ C $_y$ .

$x \times (-n) + y \times (+p) = 0$  : neutralité électrique.

La liaison est très forte :  $T_{\text{fusion}} \approx 3000$  K.

## B) Réseaux cristallins

On assimile les anions à des sphères de rayon  $r_-$ , et les cations à des sphères de rayon  $r_+$ .

Les électrons en trop dans l'anion ont tendance à s'écartier du noyau, d'où l'augmentation du rayon, et, en général, on a alors  $r_- > r_+$ .

Les anions, plus volumineux, occupent un réseau dit sous réseau directeur.

Les cations occupent les sites d'insertion (octaédriques, tétraédriques ou cubiques) et forment un réseau secondaire.

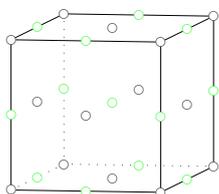
### Conditions de cristallisation

- Avoir un contact anions – cations entre plus proches voisins
- Ne pas avoir de contacts entre anions plus proches voisins (idem pour cations)

C'est-à-dire qu'on doit avoir  $r_{\text{cation}} > r_{\text{site d'insertion}}$ .

### 1) Le chlorure de sodium

$$r_{\text{Cl}^-} = 0.181 \text{ nm} \qquad r_{\text{Na}^+} = 0.097 \text{ nm} \qquad (5.11)$$



Les ions chlorure forment un sous réseau directeur cubique faces centrées non compact, et les ions sodium occupent les sites octaédriques de ce sous réseau.

Tous les sites octaédriques sont occupés, puisque le nombre de sites octaédriques propres à une maille est le même que  $N_{\text{propre}}$ , et le cristal doit être globalement neutre.

Ce sous-réseau est ainsi un réseau traduit par rapport au sous-réseau directeur.

Pour la coordinence, on note : Cations/Anions.

Dans ce cas, coordinence = 6/6.

Coefficient d'occupation  $\chi = \frac{4(\frac{4}{3}\pi \times r_-^3 + \frac{4}{3}\pi \times r_+^3)}{a^3}$ .

$$a = 2r_- + 2r_+ \qquad (5.12)$$

Donc  $\chi = 0.637$  (dans le cas général,  $\chi$  dépend de  $\frac{r_+}{r_-}$ )

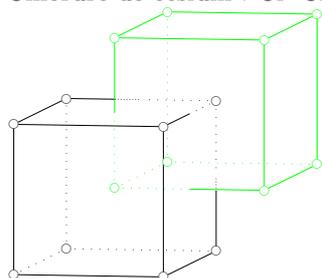
Condition de cristallisation :  $r_+ > r_{\text{site O}} = (\sqrt{2} - 1)r_-$

Soit  $\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{2} - 1$ .

$$\rho = \frac{4M_{\text{NaCl}}}{N_a a^3} = 2.17 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \qquad (5.13)$$

## 2) Chlorure de césium

Chlorure de césium :  $\text{Cl}^- \text{Cs}^+$



Les ions chlorure forment un réseau cubique simple.

Les ions  $\text{Cs}^+$  occupent les sites tétraédriques du sous réseau directeur et forment un réseau secondaire traduit par rapport au premier.

$$r_- = 0.181 \text{ nm} \qquad r_+ = 0.169 \text{ nm} \qquad (5.14)$$

contact anion – cation suivant la grande diagonale :

$$a\sqrt{3} = 2r_- + 2r_+ \qquad (5.15)$$

Coordinance 8/8

Coefficient d'occupation 0.644

Masse volumique  $3.99 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

Condition de cristallisation  $r_+ > r_{\text{site C}} = r_-(\sqrt{3} - 1)$

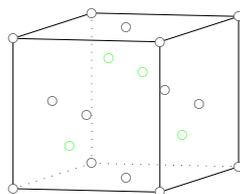
## 3) La Blende

$\text{Zn}^{2+} \text{S}^{2-}$

$$r_- = 0.074 \text{ nm} \qquad r_+ = 0.184 \text{ nm} \qquad (5.16)$$

Les ions  $\text{S}^{2-}$  forment un réseau cubique faces centrées (non compact)

Les ions  $\text{Zn}^{2+}$  occupent des sites tétraédriques du réseau (la moitié)



Les ions  $\text{Zn}^{2+}$  forment un sous réseau secondaire traduit par rapport au premier.

Coordinance 4/4

Condition de cristallisation

$$r_+ > r_{\text{site T}} = \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r_- \qquad (5.17)$$

# V Cristaux covalents

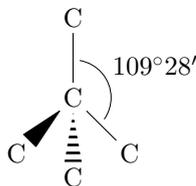
## A) La liaison dans le cristal covalent

Liaisons de covalence simple (localisée) entre deux atomes du cristal covalent.

Liaison forte et courte ( $T_{\text{fusion}}$  élevée)

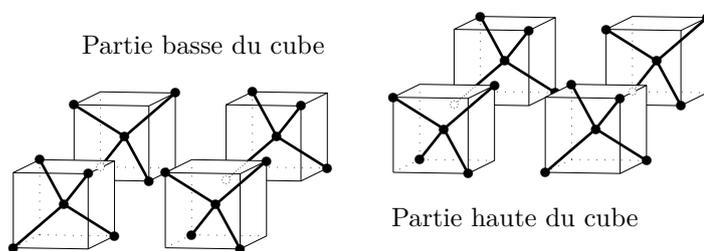
### B) Le carbone diamant

C  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Donc  $N_v = 4$



Tétraèdre régulier, modèle structural  $AX_4E_0$ .

$$d_{C-C} = 0.154 \text{ nm} \quad (5.18)$$



Ainsi, en retirant les atomes du milieu dans chaque petit cube, les huit cubes ensemble forment un réseau cubique face centrées.

Les carbones du milieu de chaque cube occupent un site tétraédrique sur 2.

Ainsi, le réseau est la réunion d'un réseau cubique faces centrées et d'un site tétraédrique sur 2.

On a un contact entre deux atomes de carbone plus proches voisins :

$$\frac{a}{2}\sqrt{3} = 2d_{C-C} \quad (\frac{a}{2}\sqrt{3} : \text{grande diagonale du petit cube}). \text{ Ainsi, } a = \frac{4d_{C-C}}{\sqrt{3}}$$

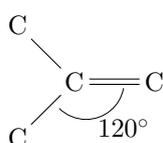
Coordinnence : 4

$$N_{\text{propre}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8 \quad (5.19)$$

$$\chi = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_{C-C}}{2}\right)^3}{\left(\frac{4d_{C-C}}{\sqrt{3}}\right)^3} = 0,34 \quad (5.20)$$

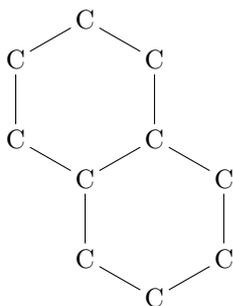
$$\rho = \frac{8M_C}{N_a a^3} = 3.54 \times 10^3 \text{ kg m}^3 \quad (5.21)$$

### C) Le carbone graphite



$AX_3E_0$  : trigonal.

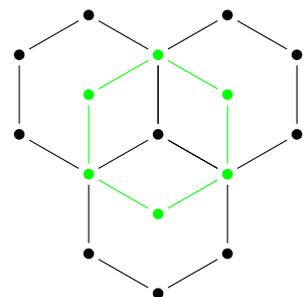
Forme :



On a ainsi une molécule covalente géante 2D, en maille hexagonale.

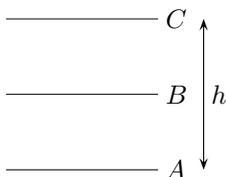
Pour la double liaison :

Les liaisons  $\pi$  sont délocalisées, et assurent la cohésion entre plans superposés.

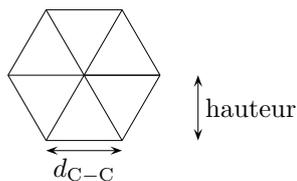


$$d_{C-C} = 0.141 \text{ nm} \quad (5.22)$$

$h = 0.67 \text{ nm}$  entre les plans  $A$  et  $C$  :



Surface d'un hexagone :



$$6 \times \left( \underbrace{\frac{1}{2} d_{C-C}}_{\text{base}} \times \underbrace{\frac{1}{2} d_{C-C} \sqrt{3}}_{\text{hauteur}} \right) = \frac{3\sqrt{3}}{2} d_{C-C}^2 \quad (5.23)$$

**Volume de la maille**  $= h \times \frac{3\sqrt{3}}{2} d_{C-C}^2$

**Coordinance** 3

**Compacité**  $\chi = \frac{N_{\text{propre}} \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{d_{C-C}}{2} \right)^3}{V_{\text{maille}}}$

**Nombre d'atomes propres**  $N_{\text{propre}} = 12 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{3} + 1 = 4$  (Donc  $\chi = 0.18$ )

**Masse volumique**  $\rho = 2.29 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

## VI Cristaux moléculaires

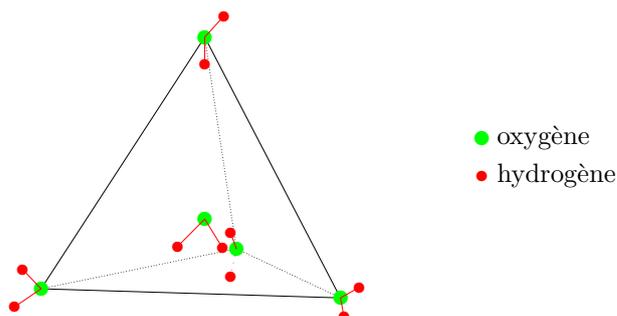
### A) Les liaisons dans les cristaux moléculaires

Les forces de Van der Waals et/ou les liaisons hydrogène permettent de fixer les molécules les unes par rapport aux autres si la température est assez basse.

Les liaisons formées sont assez faibles.

La glace cube ou « glace diamant » :

Pour  $T$  entre 148 K et 188 K, et une pression très basse :



On a seulement deux hydrogènes dirigés vers le centre : ceux des molécules vers lesquelles ne pointent pas les hydrogènes de la molécule centrale.

$$d_{O-O} = 0.275 \text{ nm} \quad (5.24)$$

Donc  $a = 0.635 \text{ nm}$

On obtient un réseau cubique faces centrées (non compact), avec occupation d'un site tétraédrique sur 2.