

THEME 3 : LA CRISTALLOGRAPHIE

Chapitre 1: Introduction et notions de base

I/ Généralités

1/ Les états physiques de la matière

Plutôt que de parler d'état solide, liquide ou gazeux, il est plus pertinent de distinguer entre état **ordonné** et état **désordonné**.

L'état **désordonné** correspond à une distribution au hasard des atomes ou molécules qui constituent la matière. C'est le cas de tous les gaz, de la majorité des liquides et de certains solides dits **amorphes** comme le verre. L'état **ordonné** correspond à un assemblage régulier des atomes sur une large échelle microscopique (10nm et plus). C'est le cas des **cristaux** ou solides **cristallins**.

2/ Classification des cristaux

Le classement est fait généralement selon la nature de la **liaison chimique** qui assure la cohésion du cristal :

- **Liaisons fortes :**
 1. Les cristaux métalliques : des atomes métalliques (Fe(s) par exemple) liés par des liaisons **métalliques**.
 2. Les cristaux covalents : des atomes non métalliques (C par exemple) liés par des liaisons **covalentes**.
 3. Les cristaux ioniques : des ions (FeCl₃(s) par exemple) liés par des liaisons **ioniques**.
- **Liaisons faibles :**
 4. Les cristaux moléculaires : des molécules liées par des forces de **Van de waals** (entre deux molécules de I₂(s) par exemple) ou des liaisons **hydrogène** (entre deux molécules de H₂O(s) par exemple).

II/ Base de la cristallographie

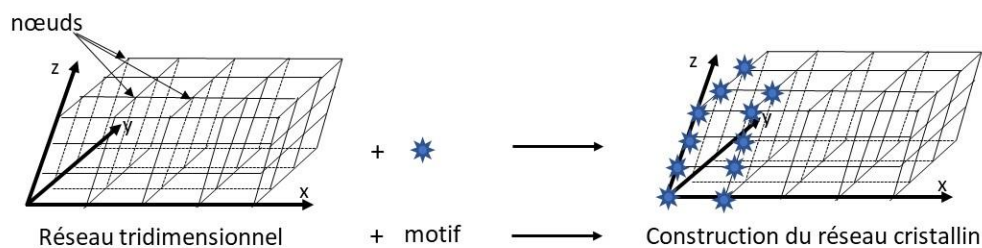
1/ Le motif et la structure cristalline

Le motif est la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation.

Pour le cristal sodium, le motif est l'**atome sodium**.

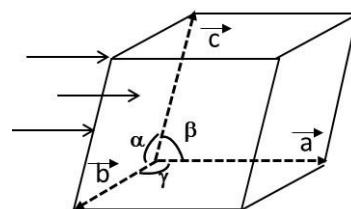
Pour le cristal chlorure de sodium, le motif (groupement formulaire) correspond à l'**ion sodium** et l'**ion chlorure**.

Ces motifs élémentaires sont répartis dans l'espace qui est représenté par un réseau tridimensionnel.



Une maille **cristalline** est la plus petite unité tridimensionnelle qui se répète périodiquement. C'est donc un parallélépipède défini par trois vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ qui forment entre eux des angles $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{a}, \vec{c})$ et $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$.

sommet
face
arête



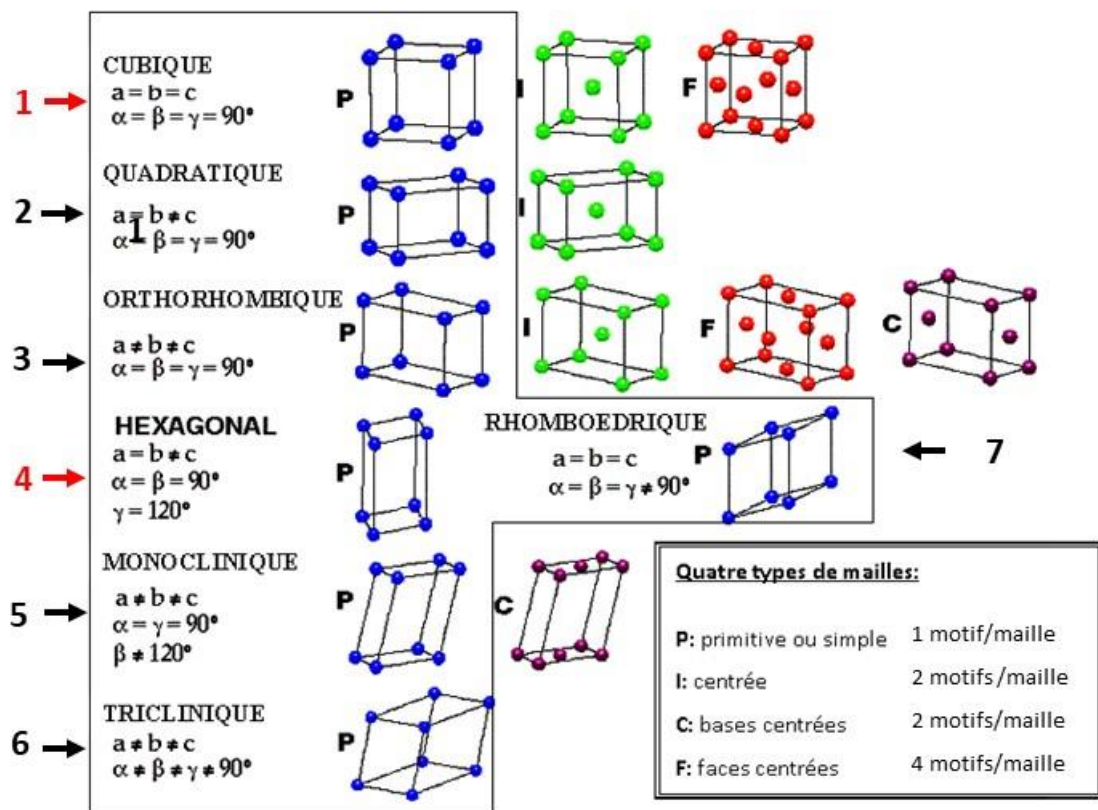
Une maille **cristalline**

2/ La maille et ses paramètres

- **Volume d'une maille** : $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b})$
- **Nombre de motifs par maille (Multiplicité)**: $Z = \sum_i \epsilon_i \times (\text{nombre de motifs de type } i \text{ sachant que :})$
 $\epsilon_i = 1$ si le motif est à l'intérieur de la maille $\epsilon_i = \frac{1}{2}$ si le motif est sur une face de la maille
 $\epsilon_i = \frac{1}{4}$ si le motif est sur une arête de la maille $\epsilon_i = \frac{1}{8}$ si le motif est un sommet de la maille
- **Masse volumique d'une maille** : $\rho = \frac{Z \cdot M}{N \cdot V}$ avec :
M: masse molaire du motif Z: nombre de motifs par maille
N: nombre d'Avogadro V: volume de la maille
- **Compacité** : c'est le volume occupé par les motifs (sphères) rapporté au volume total de la maille,
 $C = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{V}$ avec R, le rayon des sphères (motifs)
- **Coordinnence** : c'est le nombre des plus proches voisins d'un motif

3/ Systèmes cristallins et réseaux de Bravais

Il existe 7 systèmes cristallins correspondant à 7 polyèdres fondamentaux. Chaque système peut donner lieu à une ou plusieurs mailles centrées qui constituent les 14 réseaux de Bravais :



(N.B. : Seule la connaissance des caractéristiques géométriques des réseaux cubiques et hexagonal est à connaître)

Auto-évaluation

Application 1.1 : Généralités

Complétez par « Vrai » ou « Faux » :

Les solides représentent l'état ordonné de la matière.	Faux*
Un cristal est constitué de motifs (atomes, ions ou molécules) répartis dans l'espace de façon régulière.	Vrai
Le fer est un cristal dit métallique et l'oxyde de fer est un cristal dit ionique.	Vrai
Une maille cristalline cubique est un parallélépipède qui contient 8 motifs.	Faux**
Une maille cristalline est constituée de 8 sommets, de 6 faces et de 12 arêtes.	Vrai
La compacité d'une maille correspond à son taux de vide.	Faux***
Il n'y a que 7 différentes formes géométriques de mailles cristallines.	Vrai
Un système cristallin est la forme géométrique d'une maille.	Vrai
Le système hexagonal se décline en 3 réseaux de Bravais.	Faux****
Les 7 systèmes cristallins se déclinent en 14 réseaux de Bravais.	Vrai

*il existe des solides non ordonnés appelés solides amorphes

**les mailles cubiques centrées et à faces centrées en contiennent plus

***c'est le contraire : la compacité correspond au taux de plein (=1-taux de vide)

****il se décline en un seul réseau de Bravais (maille P). C'est le système cubique qui se décline en 3 réseaux (mailles P, I et F)

Application 1.2 : Volume d'une maille

a/ Exprimez le volume d'une maille cubique en fonction de son paramètre « a ».

$$V = a^3$$

b/ Exprimez le volume d'une maille hexagonale en fonction des paramètres « a » et « c ».

$$V = \vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) = c \cdot a \cdot b \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) = c \cdot a^2 \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right)$$

Application 1.3 : Masse volumique et compacité d'une maille

Le fer cristallise dans un réseau cubique centré. On supposera que les atomes de fer sont des sphères dures.

Le rayon de l'atome de fer vaut $R = 126 \text{ pm}$ et sa masse molaire vaut $M = 56 \text{ g.mol}^{-1}$.

Le paramètre de la maille est égal à $a = 289 \text{ pm}$.

a/ Rappelez la définition de la compacité, démontrez sa formule et calculez celle de la maille de fer.

La compacité est le taux de plein (d'occupation).

Pour une maille, c'est le rapport entre le volume des motifs et le volume total de la maille. La maille cubique centrée contient $Z = 2$ motifs : 8 motifs aux sommets comptés comme égal à 1 ($8 \times 1/8$) et 1 motif au centre. Donc :

$$C = \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi 126^3}{289^3} = 0,694 \Rightarrow 70\% \text{ de plein et } 30\% \text{ de vide}$$

b/ Donnez la définition générale d'une masse volumique, démontrez sa formule pour la maille de fer et calculez sa valeur en g.cm^{-3} .

La masse volume est le rapport entre la masse d'un objet et le volume de ce même objet. Dans notre cas, il s'agit du rapport entre la masse de la maille et son volume :

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{\text{nombre de motifs} \times \text{masse d'un motif}}{a^3} = \frac{Z \times \frac{\text{Masse molaire}}{\text{Nombre d'Avogadro}}}{a^3}$$

$$\rho = \frac{2 \times \frac{56}{6.023 \cdot 10^{23}}}{(289 \cdot 10^{-10})^3} = 7.707 \text{ g.cm}^{-3}$$

Données :

$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ (pm : picomètre)

$N = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ atomes.mol}^{-1}$ (N : nombre d'Avogadro)