

Cours de chimie inorganique

Rédigé conformément au programme officiel –Août 2016

Regroupé et présenté par:
Ridha Ben Ismail



Ce polycopié de cours annule et remplace les versions précédentes.

A.U. 2021- 2022

1^{ère} partie: Cristallographie

Chapitre 1: Introduction et notions de base de la cristallographie

Chapitre 2: Cristaux métalliques

Chapitre 3: Cristaux ioniques

Chapitre 4: Cristaux covalents

Chapitre 1

Introduction et notions de base de la cristallographie

(4,5 H de cours + 1,5 H de TD)



Ce polycopié de cours annule et remplace les versions précédentes.

A.U. 2021- 2022

Qu'est-ce que la cristallographie?

La cristallographie est la science la plus puissante pour étudier la structure de la matière cristalline à l'échelle atomique. Elle s'appuie sur le phénomène physique de diffraction des ondes électromagnétiques (rayons X), des neutrons ou des électrons. Grâce aux informations qu'elle apporte, la cristallographie est indispensable à de nombreuses disciplines, de la physique à la chimie, en passant par la biologie et la géologie, et permet la conception de matériaux aux propriétés maîtrisées.

11/09/2021

4

Programme officiel...

Chapitre 1 : Introduction et notions de base de la cristallographie		
Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. États solide de la matière - Etat solide cristallin - Etat solide amorphe - Comparaison de quelques propriétés macroscopiques de matériaux cristallisés et amorphes.	- Relier des propriétés physiques à la structure microscopique (Notions d'isotropie et anisotropie). - Allure de la courbe d'analyse thermique d'un solide cristallin (Palier isotherme T de fusion) et celle d'un solide amorphe (point vitreux / T de vitrification).	
2. Classification des solides cristallisés : (Cohésion cristalline et propriétés) 2.1. Solide cristallisé métallique 2.2. Solide cristallisé ionique 2.3. Solide cristallisé covalent 2.4. Solide cristallisé moléculaire	- Corréler la nature des interactions, qui assurent la cohésion des édifices à leurs positions dans le tableau périodique. - Relier les caractéristiques de la liaison aux propriétés macroscopiques des matériaux telles que les conductions thermique et électrique, la dissolution, dureté, etc.	En ce qui concerne la cohésion cristalline, on se limite à une description succincte de la nature de la liaison (la théorie des bandes d'énergie n'est pas exigée).
3. Notions élémentaires de la cristallographie Cristal et cristallographie, structure, symétrie cristalline, motifs, nœuds, réseau, maille, systèmes cristallins, modes de réseaux cristallins et réseaux de Bravais. Nombre de groupements formulaireux par maille (Z), multiplicité, Coordination, Compacité, masse volumique. Rangee réticulaire [u v w], plan réticulaire (h k l), indices de Miller.	- Exprimer la valeur de la masse volumique d'un solide cristallin, à partir des données structurales. - Identifier un plan et une rangee réticulaire et les représenter.	- Cristal parfait : Arrangement régulier et périodique d'atomes, de molécules ou d'ions. - On présentera les principales opérations de symétrie (translation, inversion, axe direct et miroir). La notion de symétrie cristalline ne fera pas l'objet d'applications. - La connaissance des 14 réseaux de Bravais n'est pas exigible. Seule la connaissance des caractéristiques géométriques des réseaux cubiques et hexagonale est exigible. - La connaissance des vecteurs de translation permise et les coordonnées réduites¹ (x,y,z) des quatre modes de réseaux est exigible (F, I, P et à faces opposées centrées).

¹ Les coordonnées réduites sont définies par : $x = X/a$; $y = Y/b$; $z = Z/c$
Programme de chimie PC2-MP2-T2, Août 2016

11/09/2021

5

Programme officiel...

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
Expression de la distance interréticulaire d_{hkl} , dans le cas d'une maille cubique en fonction de h, k et l .		L'établissement de l'expression de d_{hkl} n'est pas exigible.
4. Rayons X et phénomène de diffraction - Loi de Bragg - Règles d'extinction selon le mode de réseau	Déterminer le mode de réseau d'un système cubique moyennant les règles d'extinction et identifier un solide cristallin par DRX (TP).	- Les rayons X et le phénomène de diffraction doivent être présentés très brièvement. - Établir la loi de Bragg. - La démonstration des règles d'extinction, qui se rapportent au mode de réseau, n'est pas exigible. - Signaler que la caractérisation d'un cristal se fait à partir d'un diffractogramme.

Approche Doc. 1 : Corréler des propriétés des matériaux à la nature de la cohésion cristalline.

Approche Doc. 2 : Corréler des propriétés des matériaux à la structure cristalline.

Approche Doc. 3 : Histoire de la cristallographie.

TP 1 : Assemblage compacts et identification d'un solide cristallin par DRX.

Réf : E.R. Cohen, T. Criss, J.G. Fraay, B. Holmstrom, K. Kochum, R. Marguerth, I. Mills, F. Pavesio, M. Quirk, J. Selmser, H.L. Strauss, M. Takami and A.J. Thon, "Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry", International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Green Book, troisième édition, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge (2008) page 36
Programme de chimie PC2-MP2-T2, Août 2016

11/09/2021

6

Plan du chapitre 1

I. Etat solide de la matière

- Etat solide vitreux (ou amorphe)
- Etat solide cristallin
- Comparaison de quelques propriétés macroscopiques de matériaux cristallisés et amorphes
- Model du cristal parfait

II. Classification des solides cristallisés (cohésion cristalline et propriétés)

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

III. Quelques notions de cristallographie

- Notion de symétrie ponctuelle
 - Formes et symétrie des cristaux
 - Opérations de symétrie dans la nature
 - Symétrie ponctuelle et spatiale dans la nature
 - Symétrie cristalline: opérations et éléments de symétries

11/09/2021

7

Plan du chapitre 1

2. Motif
3. Réseau - Nœud
4. Rangée
5. Maille
6. Les sept systèmes cristallins
7. Nombre de motif par maille
8. Les différents types de réseaux
9. Les quatorze réseaux de Bravais
10. Coordonnées réduites
11. Coordination
12. Masse volumique
13. Compacité
14. Indexation des plans et des rangées réticulaires
15. Distances interréticulaires: cas du système cubique

IV. Rayons X et phénomène de diffraction

1. Nature des rayons X
2. Phénomène de diffraction – Relation de Bragg
3. Les règles d'extinction : Cas du système cubique
4. Méthode de DRX sur poudre cristalline (voir TP)

V. Détermination du mode de réseau: cas du système cubique (voir TP)

8

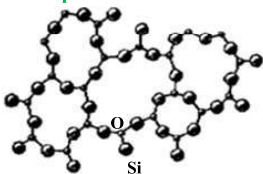
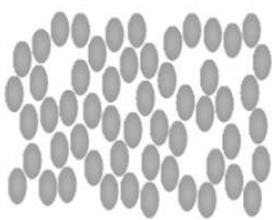
I. Etat solide de la matière

Un matériau à l'état solide peut se présenter sous deux formes, l'une cristalline et l'autre amorphe.

1. Etat solide vitreux (ou amorphe)

Arrangement irrégulier des entités dans un solide amorphe

Exemple:



Modèle d'une silice " SiO_2 " amorphe en 2D



Verre de silice

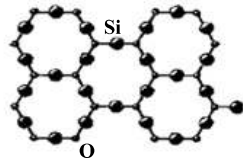
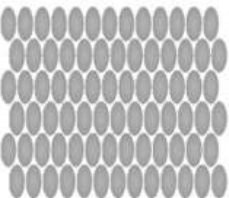


Cristaux de Quartz

2. Etat solide cristallin

Arrangement ordonné des entités dans un solide cristallin

Exemple:



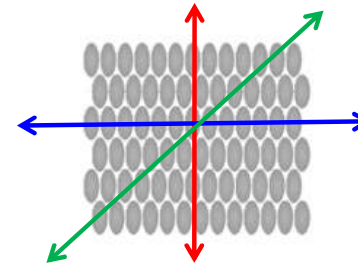
Modèle d'une silice " SiO_2 " cristallisée en 2D

9

I. Etat solide de la matière

3. Comparaison de quelques propriétés macroscopiques de matériaux cristallisés et amorphes

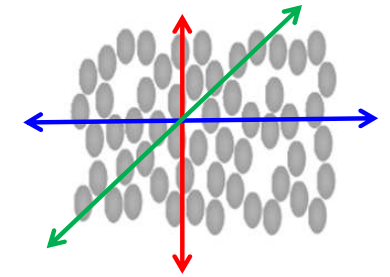
a. Relation entre les propriétés physiques et la structure microscopique des matériaux cristallisés et amorphes: Notions d'isotropie et d'anisotropie:



Matériau cristallisé

Les propriétés physiques des cristaux (morphologie, clivage, dureté, conductivités thermique et électrique, dilatation thermique, déformation élastique, etc.) dépendent de la direction dans laquelle elles sont mesurées. Pour cette raison, les cristaux **sont anisotropes**

11/09/2021



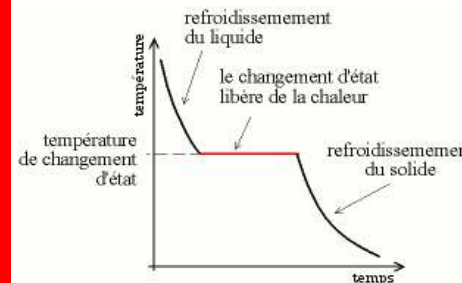
Matériau amorphe

Les matériaux amorphes **présentent des propriétés isotropes** (identiques quelle que soit la direction d'observation).

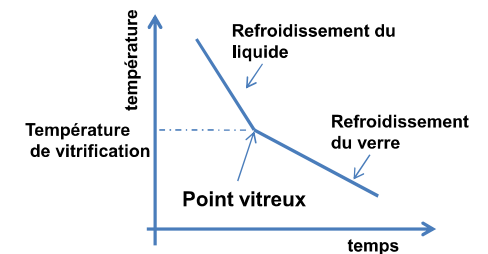
10

I. Etat solide de la matière

b. Allure de la courbe d'analyse thermique d'un solide cristallin et celle d'un solide amorphe:



Cristallisation d'un solide cristallin



vitrification d'un solide amorphe

La cinétique à la solidification joue un rôle important dans la formation du solide :

- refroidissement lent → cristal
- refroidissement rapide → solide amorphe

11/09/2021

11

I. Etat solide de la matière

Quelques propriétés macroscopiques de matériaux cristallisés et amorphes :

Solides	Amorphes	Cristallisés
Exemples	Verres, polymères...	Diamant, Quartz...
Ordre à longue distance	non	oui
Morphologie	Quelconque	Facès planes, arêtes, angles bien définis
Type de transition à la fusion	Continue "pateuse"	Franche (T_{fusion} unique)
Propriétés physiques	Isotrope (identiques quelle que soit la direction d'observation).	Anisotrope

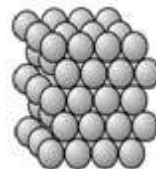
11/09/2021

12

I. Etat solide de la matière

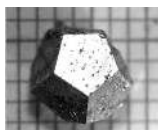
4. Modèle du cristal parfait

Définition: Un cristal parfait (ou monocristal) est un solide engendré par la répartition régulière infinie et périodique dans les trois directions de l'espace d'atomes, d'ions ou de molécules



NB: le cristal parfait n'existe pas. c'est un modèle des solide réels tout comme le gaz parfait est un modèle des gaz réels

Dans toute cette leçon, nous n'étudierons que les solides cristallins considérées comme parfaits.



Monocristal de AlPdRe



Cristaux NaCl



Monocristal de protéine

11/09/2021

13

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

La détermination:

des grandeurs expérimentales macroscopiques telles que:

- la température de fusion,
- la conductivité électrique,
- la conductivité thermique
- la nature des forces de cohésion
- ...

⇒ permet de classer les matériaux cristallisés en quatre familles:

- * Cristaux covalents
- * Cristaux métalliques
- * Cristaux ioniques
- * Cristaux moléculaires

11/09/2021

14

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

Nature des cristaux et classification périodique

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen (1.008, 1.009)	2 He helium 4.0026	3 Li lithium (6.941, 6.957)	4 Be beryllium 9.0122	5 B boron (10.81, 10.83)	6 C carbon (12.011, 12.012)	7 N nitrogen (14.007, 14.009)	8 O oxygen (15.999, 16.000)	9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180	11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium (24.305, 24.307)	13 Al aluminum 26.982	14 Si silicon (28.086, 28.087)	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur (32.06, 32.07)	17 Cl chlorine (35.45, 35.46)	18 Ar argon (39.948, 39.963)	19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.88	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546	30 Zn zinc 65.38	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.971	35 Br bromine (79.904, 79.907)	36 Kr krypton 83.798	37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.94	43 Tc technetium 98.906	44 Ru ruthenium 101.07	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.60	53 I iodine 126.905	54 Xe xenon 131.29	55 Cs cesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium (204.38, 204.39)	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon	87-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganeson
--------------------------------------	-----------------------------	--------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	--	--------------------------------------	------------------------------	----------------------------	------------------------------	---	--------------------------------	---	---------------------------------	-------------------------------------	--	---------------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	----------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	-------------------------------	---------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	---	-------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	------------------------------	---------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	------------------------------	-------------------------------	------------------------------	---------------------------	--------------------------------	---------------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------	----------------------	-------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	----------------------------	-------------------------------	--	---------------------------	-------------------------------	----------------------	----------------------	-------------------	---------------------	----------------------------	----------------------	-------------------------	----------------------	----------------------	-------------------------	---------------------------	--------------------------	--------------------------	-----------------------	------------------------	------------------------	--------------------------	-------------------------	-----------------------



57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium 144.91	62 Sm samarium 150.36	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.967	89 Ac actinium 227.03	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium 237.05	94 Pu plutonium 244.06	95 Am americium 243.06	96 Cm curium 247.07	97 Bk berkelium 247.07	98 Cf californium 251.08	99 Es einsteinium 252.08	100 Fm fermium 257.10	101 Md mendelevium 258.10	102 Lv livermorium 260.10	103 Lr lawrencium 260.10
---------------------------------	------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	------------------------------------	------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 1 December 2018. Copyright © 2018 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.



11/09/2021

15

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

➤ Parmi les non-métaux C, Si, Ge, P, As, Sb, Se, Te conduisent à des cristaux covalents. Les autres corps simples (H_2 , dihalogènes, gaz rares....) cristallisent sous forme de cristaux moléculaires.

Tableau: Type des cristaux des non métaux

H						He
	B	C	N	O	F	Ne
	M	M	m	m	m	m
		Si	P	S	Cl	A
		M	m, M	m, M	m	m
		Ge	As	Se	Br	Kr
		M	m, M	m, M	m	m
			Sb	Te	I	Xe
			m, M	M	m	m

m : cristaux moléculaires

M : cristaux macromoléculaires (ou covalents)

➤ Pour les corps composés, si la différence d'électronégativité entre les éléments est importante, il y aura formation de cristaux ioniques. Par contre si la différence d'électronégativité est faible, les cristaux seront covalents ou moléculaires.

➤ Les métaux constituent la famille des cristaux métalliques

11/09/2021

16

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

① Cristaux covalents

➤ Les atomes sont unis par des liaisons covalentes (faibles différences d'électronégativité). En général, les cristaux covalents sont constitués par des atomes de même type.

➤ La liaison covalente implique l'existence d'un doublet électronique commun constitué par le recouvrement de deux orbitales atomiques contenant chacune un électron (une probabilité notable de la présence simultanée des 2 électrons se trouve définie dans cet espace commun). La liaison est de forte énergie

Propriétés:

➤ Les cristaux covalents peuvent être des isolants (diamant), des semi-conducteurs (Si, Ge) ou des conducteurs unidirectionnels (graphite)

➤ Matériaux durs

➤ Températures de fusion très élevées

Températures de fusion de quelques solides covalents (en °C) :

C (Diamant)	Si	SiO ₂ (Quartz)
<3350	1410	1610



Diamant :



Graphite :

11/09/2021

17

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

② Cristaux métalliques

Un cristal métallique est un empilement compact d'ions fixes immergés dans un « gaz » d'électrons. La liaison métallique est moins rigide que la liaison covalente. L'énergie de liaison est de l'ordre de 1000 kJ mol⁻¹

Propriétés:

➤ Matériaux durs

ductiles # Qui peut être allongé étendu, étiré sans se rompre #

malléables # Qui a la propriété de s'aplatir et de s'étendre en lames, en feuilles #

➤ La délocalisation des électrons justifie les propriétés de conduction électrique et thermique élevées des métaux.

➤ densité élevée

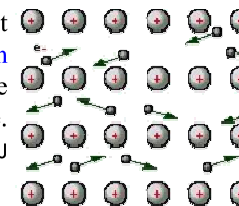
➤ compacité élevée

➤ Les métaux sont de bons réflecteurs de la lumière

➤ Ils présentent une gamme assez étendue de températures de fusion.

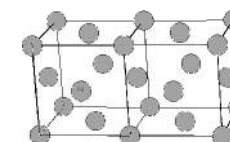
Températures de fusion de quelques métaux (en °C) :

Na	Zn	Cu	Fe
97.8	419.6	1083	1535



ion positif (atome)
électron libre ou semi-libre

Liaison métallique :
tous les atomes abandonnent
leurs électrons périphériques
qui forment un nuage (ou gaz)
d'électrons



Modèle éclaté de la structure de l'argent

11/09/2021

18

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

③ Cristaux ioniques

La liaison ionique résulte d'interactions électrostatiques entre ions de charges opposées. La formation d'un édifice ionique cristallin stable implique l'équilibre entre les forces électrostatiques attractives et répulsives

Propriétés:

➤ Isolants modérés (car les ions sont fixés dans le cristal et tous les électrons sont localisés)

➤ Matériaux fragiles

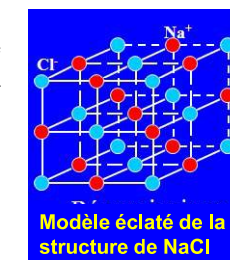
➤ Températures de fusion élevées

Températures de fusion de quelques solides ioniques (en °C) :

NaCl	CaO	CuCl ₂	ZnS
800	2580	620	1020

L'interaction électrostatique obéit à la loi de Coulomb en $1/r^2$, elle augmente avec la valeur de la charge électrique et diminue avec la taille des ions, qui conditionne la distance entre eux

Ion	Na ⁺	Cl ⁻	O ²⁻	Mg ²⁺
Rayon (pm)	97	181	140	66
Énergie (kJ mol ⁻¹)	NaCl		MgO	
	~786		~3850	
θ _{fusion} (°C)	800		2800	



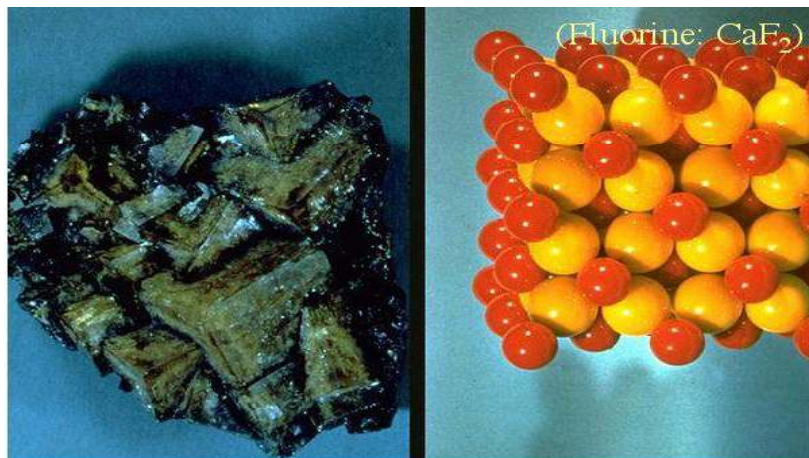
Modèle éclaté de la structure de NaCl

11/09/2021

19

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

Quelques minéraux ioniques cristallisés



Cristaux de fluorine CaF_2

modèle de la structure cubique par diffraction des rayons X

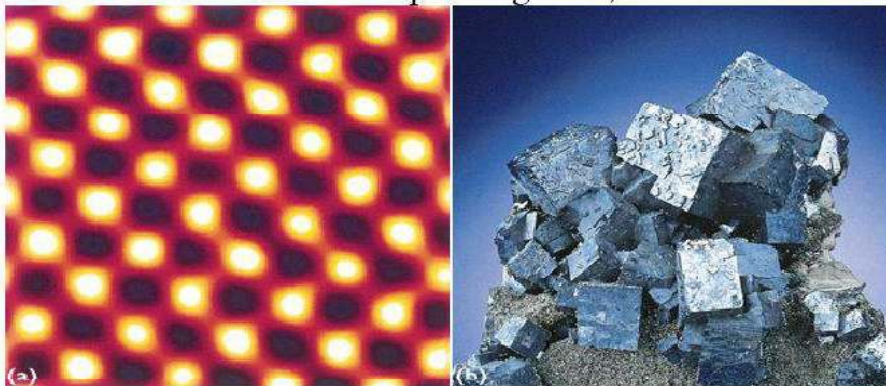
NB: Remarquer la correspondance macroscopique-microscopique

11/09/2021

20

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

Un autre minéral simple: la galène, PbS



Visualisation directe de la structure cubique par microscopie électronique

Cristaux de galène PbS
Remarquer la correspondance microscopique-macroscopique

11/09/2021

21

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

④ Cristaux moléculaires

La cohésion de l'édifice est due à **des forces intermoléculaires**. Ces forces sont dues à **des faibles liaisons** qui s'exercent entre atomes distants d'environ $3\text{\AA}$. Leurs énergies sont de l'ordre de 5 kcal mol^{-1} . Elles sont de deux types :

► **liaison de van der Waals**

Force de	Origine de la force	Expression de l'énergie
Keesom (ou force d'orientation)	Interaction entre molécules polaires. Exemple: H_2O , NH_3 k_B : constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	$E_K = -\frac{2\mu_1\mu_2}{3k_B T} \frac{1}{r^6}$ T: Température thermodynamique r: distance interdipolaire (de l'ordre de $0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$)
Debye (ou force d'induction)	Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (interaction entre une molécule polaire et une molécule apolaire)	$E_D = -2\alpha\mu^2 \frac{1}{r^6}$ α : polarisabilité de la molécule, traduit la déformabilité du nuage électronique.
London (ou force de dispersion)	Interactions entre deux espèces apolaires(entre des moments dipolaires mutuellement induits).	$E_L = \frac{-3\alpha^2 h\nu}{4} \frac{1}{r^6}$ h: constante de Planck ν : fréquence d'oscillation (de l'ordre de 2 kJ mol^{-1})

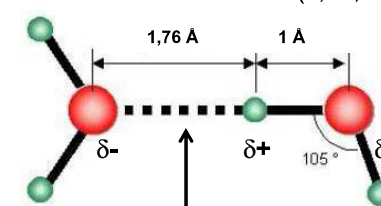
Chapitre 1: Introduction et notions de base de la cristallographie

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

► **liaison hydrogène**

Un cas particulier d'interaction dipôle-dipôle, est celui de la « liaison hydrogène ». C'est **la plus forte des liaisons intermoléculaires** (~ 20 à 40 kJ mol^{-1}).

Elle se manifeste uniquement entre une molécule qui comporte un atome d'hydrogène lié à un atome X très électronégatif (N, O, F...) et un autre atome, Y, possédant un doublet libre (F, O, N...):



Liaison H

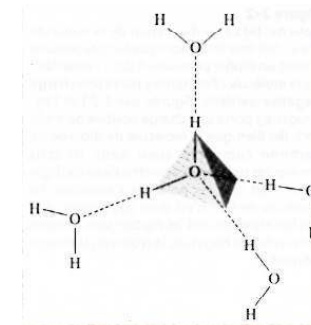
Propriétés des solides moléculaires:

► Températures de fusion basses

Températures de fusion de quelques solides moléculaires (en $^{\circ}\text{C}$) :

He	Cl_2	CO_2	H_2O
-272,1	-101	-56,6	0

► Isolants



Structure de la glace

Chapitre 1: Introduction et notions de base de la cristallographie

11/09/2021

23

Résumé:

Cristaux	Unité structurale	Liaisons chimiques	Propriétés caractéristiques	Exemples
Covalents	Atomes	Principalement covalentes (liaisons de forte énergies)	Dureté; point de fusion très élevé; isolants (diamant); semi-conducteurs (Si, Ge); conducteurs unidirectionnels (graphite)	Diamant; graphite; Si; Ge; Sn
Métalliques	Atomes	Electrostatiques (coulombiennes) entre le gaz d'électrons (formé par les électrons libres) et les cations métalliques fixes	Malléabilité; point de fusion assez variable, bon conducteurs électriques et thermiques	Alcalins, alcalino-terreux; métaux de transitions
Ioniques	Cations et anions	Electrostatiques ; non localisées	Fragilité; point de fusion élevé; isolants modérés	Halogénures d'alcalins (NaCl, CsCl...)
Moléculaires	Molécules	Principalement covalentes à l'intérieur de la molécule; van der Waals et/ou hydrogène entre les molécules	Point de fusion faible; isolants; solubilité dans de nombreux solvants	Glace (H ₂ O); carboglace(CO ₂); naphthalène(C ₁₀ H ₈); aspirine (C ₉ H ₈ O ₄); les gaz rares; les dihalogènes

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

Application 1 : (Concours T, 2017)

1. Les points de fusion des trois cristaux de dibrome Br₂, du rubidium Rb et du bromure de rubidium RbBr sont rassemblés dans le tableau ci-après

a. Indiquer pour chacun des ces trois cristaux la nature des forces dominantes qui assurent la cohésion du cristal et préciser le type de chacun de ces cristaux.

Cristal	Br ₂	Rb	RbBr
θ _{fus} (°C)	-7,20	39,30	694,00

b. Comment justifier la grande différence des valeurs de points de fusion entre Br₂ et RbBr ?

Solution :

Cristal	Br ₂	Rb	RbBr
La cohésion du cristal est assurée par			
Le cristal est du type			

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

2. Les éléments de la colonne 18 sont des gaz inertes monoatomiques à température ambiante, d'où le nom de « gaz nobles » donné aux éléments de cette famille. Il faut les porter à des températures très basses (voir tableau) pour obtenir des cristaux.

a. Pourquoi classe-t-on ces cristaux parmi les cristaux « moléculaires » ? Quel type de force unit les atomes ?

b. Justifier l'évolution des températures de fusion quand on passe du néon au xénon.

Données:

Gaz noble	néon	argon	krypton	xénon
Numéro atomique	10	18	36	54
Temperature de fusion (K)	24,5	83,9	116	161

Solution :

a. Les gaz nobles, appartenant à la colonne 18 du tableau périodique, ont la configuration électronique ns^2np^6 : ils ne donnent pas lieu à des liaisons de covalence. Les forces d'interaction entre les atomes sont donc uniquement des forces de van der Waals, de type dipôle induit– dipôlesinduits c'est à dire des forces de London.

II. Classification des solides cristallisés(cohésion cristalline et propriétés)

Si on admet qu'un atome à couche de valence complète est une « molécule monoatomique » alors le cristal peut être considéré comme un empilement de molécules individualisées, comme le diiode, la carboglace ... liées par des forces de van der Waals. C'est pourquoi ces cristaux sont classés dans les cristaux moléculaires. Ils en partagent d'ailleurs les propriétés macroscopiques : températures de fusion très basse, solubilité dans de nombreux solvants, propriétés mécaniques très médiocres...

b. Les forces de London sont d'autant plus intenses que les atomes sont polarisables.

Quand on passe du néon au xénon, on descend dans la colonne 18 : les atomes deviennent de plus en plus gros, les électrons externes sont de moins en moins fortement liés au noyau, le nuage électronique est de plus en plus déformable : la polarisabilité augmente. Donc les forces de London sont de plus en plus intenses, d'où l'augmentation de la température de fusion observée.

NB: La température de fusion est la grandeur physique qui nous donne une mesure indicative de la cohésion dans un cristal

III. Notions élémentaires de la cristallographie

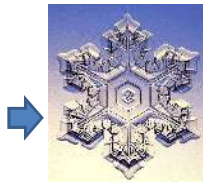
1. Notion de symétrie ponctuelle

a. Formes et symétrie des cristaux

L'empilement **ordonné triplement périodique** et **infini** d'atomes (molécules ou ions) dans un cristal explique pourquoi les cristaux ont souvent des formes géométriques bien déterminées :

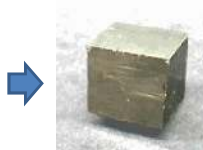
- les cristaux de neige ont des branches régulières

Cristal de neige photographié au moyen d'un appareil photomicroscopie à très haute résolution



- certains cristaux naturels ont des formes géométriques

Symétries extérieures de cristaux de pyrite (FeS_2) naturels, reflétant l'organisation interne de la matière.



28

III. Notions élémentaires de la cristallographie

b. Opérations de symétrie dans la nature

- ♦ **Réflexion** par plan miroir



Les deux ailes du papillon sont symétriques par réflexion : l'une est comme l'image dans un miroir de l'autre.

- ♦ **Rotation** autour d'un axe de symétrie



Cette fleur est symétrique par rotation : si on la tourne d'un cinquième de tour, on retrouve la forme initiale.

On peut définir la symétrie comme étant une transformation (Réflexion, rotation, inversion) d'un point ou d'un ensemble de points qui génère une figure superposable à la figure initiale.

c. Symétrie ponctuelle et spatiale dans la nature

Symétrie ponctuelle (objet fini)



Symétrie spatiale (objet périodique)



29

III. Notions élémentaires de la cristallographie

d. Symétrie cristalline: opérations et éléments de symétries

Dans un cristal, la symétrie se manifeste par la possibilité d'obtenir, après le jeu d'une opération géométrique, une configuration du cristal identique à celle de départ. La symétrie est d'autant plus élevée que ces possibilités sont nombreuses. Ces opérations géométriques, ou opérations de symétrie, sont au nombre de quatre :

L'identité : elle consiste à ne rien faire au cristal. L'élément de symétrie associé est l'ensemble du système (le cristal lui-même)

L'inversion : il s'agit d'une symétrie par rapport à un point particulier: le **centre de symétrie** du système. Une face située à une distance d de ce point aura pour homologue par cette opération, une face parallèle mais inversée, située à une distance d derrière ce point.

La réflexion : son élément de symétrie est nommé **miroir** ou encore **plan de symétrie**. Un point à une distance d d'un tel plan possèdera un symétrique à une distance d derrière ce plan, la droite reliant les deux points étant perpendiculaire à la surface du plan.

La rotation : elle consiste à faire tourner le cristal autour d'un axe (**axe direct de symétrie**) afin d'amener en coïncidence au moins une fois deux faces. Ces axes de symétries entraînent pour des cristaux naturels, des rotations d'angle élémentaire de 180 degrés (**axe binaire** A_2), de 120 degrés (**axe ternaire** A_3), de 90 degrés (**axe quaternaire** A_4) et enfin de 60 degrés (**axe sénaire** A_6)

11/09/2021

30

III. Notions élémentaires de la cristallographie

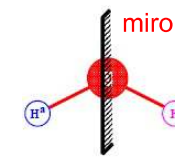
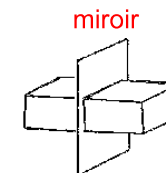
Notations des éléments de symétrie

Notations : pour des raisons historiques, la notation de Schönflies est utilisée pour décrire la symétrie moléculaire. Pour des raisons pratiques, c'est la notation de Hermann-Mauguin (H-M) qui est utilisée pour décrire la symétrie cristalline.

Opération	Elément	Notation Schönflies	Notation H-M
Identité	Ensemble du système	E (ou I ou C_1)	I
Rotation	Axe	C_n ($n \in \mathbb{N}$)	n ($n \in \mathbb{N}$)
Inversion	Point (centre de symétrie)	i (S_2 , C_i)	I
Réflexion	Plan (miroir)	$\sigma_{v,h}$ ou d (S_1 , C_s)	m

$n=2, 3, 4$ ou 6

Le Cristal de quartz présente un **axe 6**



Molécule H_2O

11/09/2021

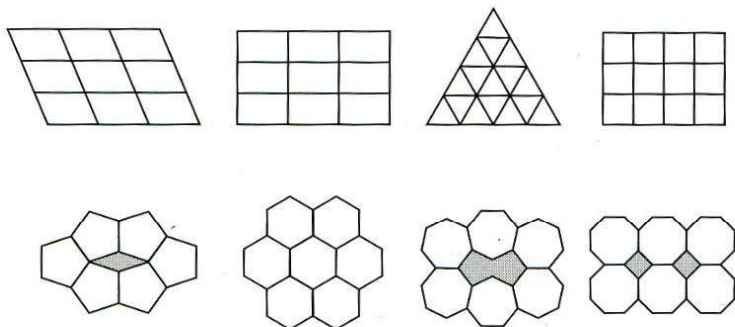
31

III. Notions élémentaires de la cristallographie

Remarque:

Il n'existe pas d'axes d'ordre 5, 7, 8 ou plus; car ils sont non compatibles avec la notion de translation du réseau (pavage de l'espace sans vide impossible).

Pavage d'une surface par différents polygones



Pentagones et heptagones ne permettent pas un pavage périodique, alors les octogones font apparaître des « vides ».

11/09/2021

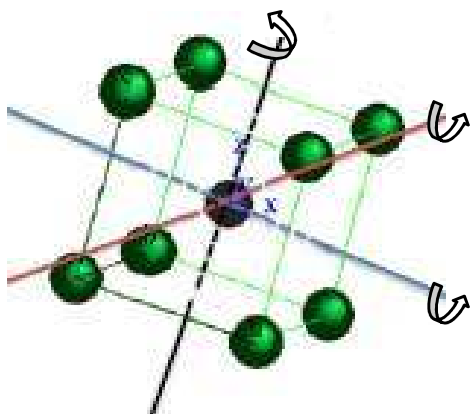
32

III. Notions élémentaires de la cristallographie

Application :

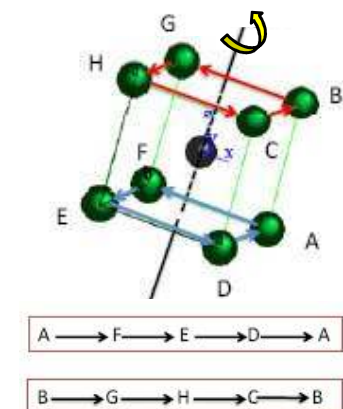
Dénombrer les éléments de symétrie dans un cube?

3 axes d'ordre 4 passant par les centres de deux faces parallèlement opposées



www.ipeis.rnu.tn

11/09/2021



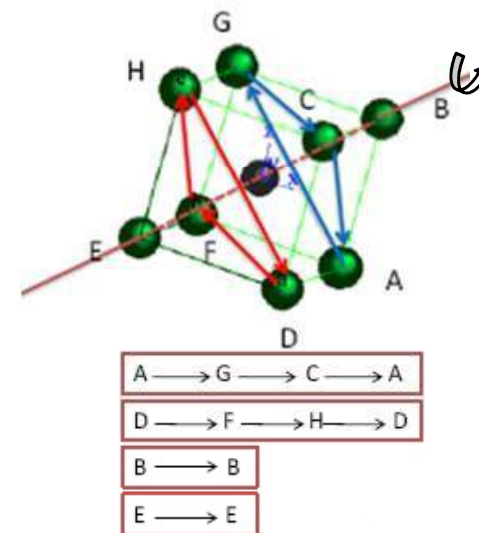
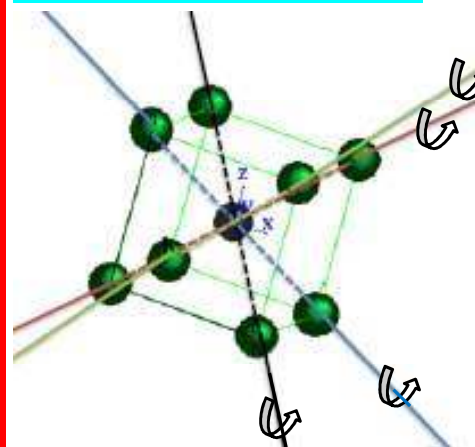
Opérations de symétrie d'axe d'ordre 4 dans un cube

33

III. Notions élémentaires de la cristallographie

4 Axes d'ordre 3

les diagonales du cube



Opérations de symétrie d'axe d'ordre 3 dans un cube

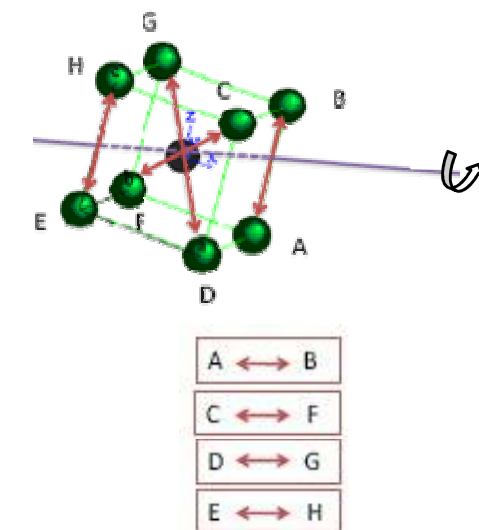
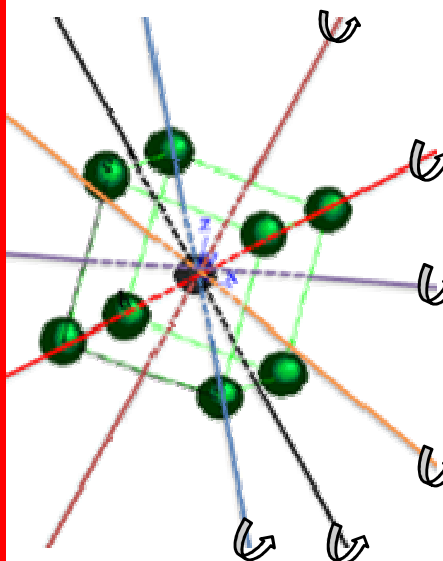
11/09/2021

34

III. Notions élémentaires de la cristallographie

6 axes d'ordre 2

passant par les milieux de deux arêtes parallèles et diagonalement opposées

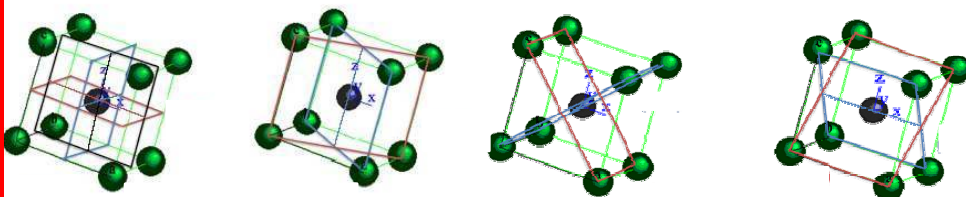


Opérations de symétrie d'axe d'ordre 2 dans un cube

11/09/2021

35

9 miroirs

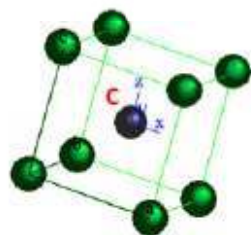


Trois miroirs
parallèles aux faces

six miroirs diagonaux

Centre de symétrie (centre d'inversion)

Le centre du cube est un centre de symétrie



36

III. Notions élémentaires de la cristallographie

Résumé: Les éléments de symétrie d'un cube :

Le cube possède:

- deux « familles » de miroirs qui passent par le centre de la maille:
- 3 miroirs M sont parallèles aux faces et donc perpendiculaires aux axes A_4 (figure a);
- 6 miroirs M' passent par des arêtes opposées et sont perpendiculaires aux axes A_2 (figure b).
- trois types d'axes de rotation passant également par le centre de la maille:
- les axes quaternaires A_4 qui passent par les milieux de faces opposées ; 6 faces génèrent donc 3 axes A_4 (figure c);
- les axes ternaires A_3 qui passent par des sommets opposés ; 8 sommets génèrent donc 4 axes A_3 (figure d);
- les axes binaires A_2 qui passent par les milieux d'arêtes opposées ; 12 arêtes génèrent donc 6 axes A_2 (figure e).
- une inversion autour du centre C de la maille.

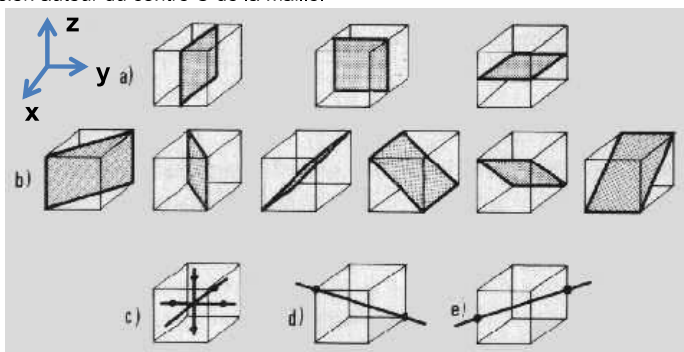
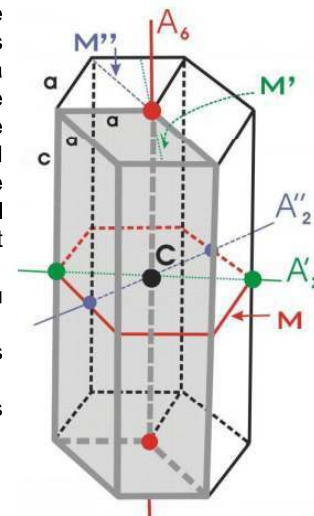


Figure: Éléments de symétrie d'un cube.

Les éléments de symétrie dans une maille hexagonale:

La maille du système hexagonal est un prisme droit à base losange, défini par deux paramètres égaux $a = b$, mais différents du troisième égal à c . Deux des angles sont égaux à $\pi/2$ (90°), tandis que le troisième prend la valeur particulière de $2\pi/3$ (120°). Il s'ensuit la présence d'un axe de symétrie d'ordre 6 (« sinaire » : rotation de $2\pi/6 = 60^\circ$) et d'un miroir M perpendiculaire à celui-ci. Cependant, la symétrie de ce système doit être étudiée en considérant le prisme hexagonal qui contient trois fois la maille ci-contre. Ainsi apparaissent plus clairement les éléments de symétrie :

- *un axe sinaire A_6 perpendiculaire aux deux faces (a, b) du prisme hexagonal,
- *trois axes binaires A'_2 passant par les milieux des arêtes verticales,
- *trois axes binaires A''_2 passant par les milieux des faces opposées,
- * un miroir M perpendiculaire à l'axe principal A_6 ,
- *trois miroirs M' perpendiculaires aux axes A'_2 ,
- *trois miroirs M'' perpendiculaires aux axes A''_2 ,
- *un centre de symétrie C

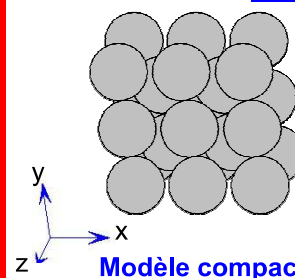


38

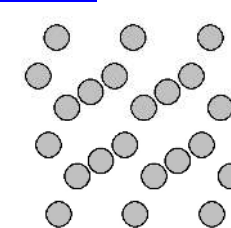
III. Notions élémentaires de la cristallographie

2-4. Motif, réseau- nœud, rangée

Structure cristalline du tungstène W



Modèle compact



Modèle écarté

Motif: un atome de tungstène

Le **motif** est la plus petite entité discernable (qui peut être discerné, perçu, senti), dans un cristal, qui se répète périodiquement par translation dans les trois directions de l'espace.

Le **motif** peut être un **atome**, un ensemble d'**atomes de même nature ou de nature différentes**, une ou plusieurs **molécule** ou un **groupement d'ions**.

Le **réseau** cristallin caractérise la façon dont s'agencent les motifs dans l'espace pour définir le cristal.

11/09/2021

39

III. Notions élémentaires de la cristallographie

La position (ou le lieu) de chaque motif est un nœud.

Contrairement au motif, le nœud n'a pas de réalité physique.

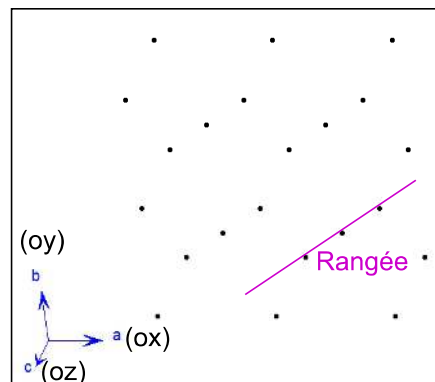
On appelle **rangée réticulaire** (ou direction cristallographique) toute droite passant par deux nœuds du réseau

La distance entre deux nœuds successifs est appelée **période** ou **paramètre de la rangée**.

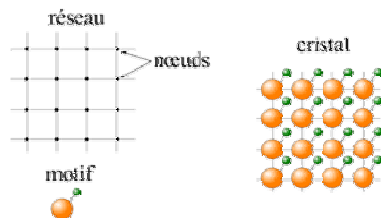
Remarque:

La position du nœud par rapport au motif peut être choisie arbitrairement. Par exemple pour un motif diatomique, au lieu d'être placé approximativement au milieu des 2 atomes le nœud pourrait par exemple se trouver sur l'un ou l'autre des atomes.

Réseau 3D de nœuds

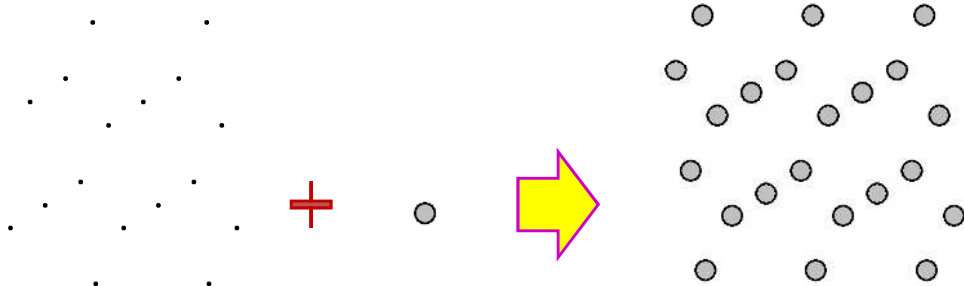


Axes cristallographiques



40

III. Notions élémentaires de la cristallographie

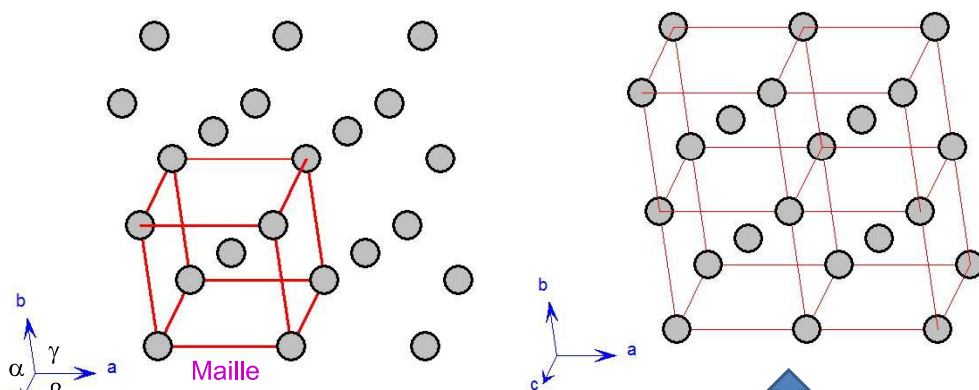


Réseau de nœuds + motif = structure cristalline (cristal)

41

III. Notions élémentaires de la cristallographie

5. Maille



Une **maille** du réseau est un parallélépipède bâti sur trois vecteurs du réseau non coplanaires. La maille bâtie sur les trois vecteurs de base **a**, **b** et **c** du réseau, s'appelle **maille élémentaire**

Paramètres de la maille élémentaire:
a, b, c, α , β et γ

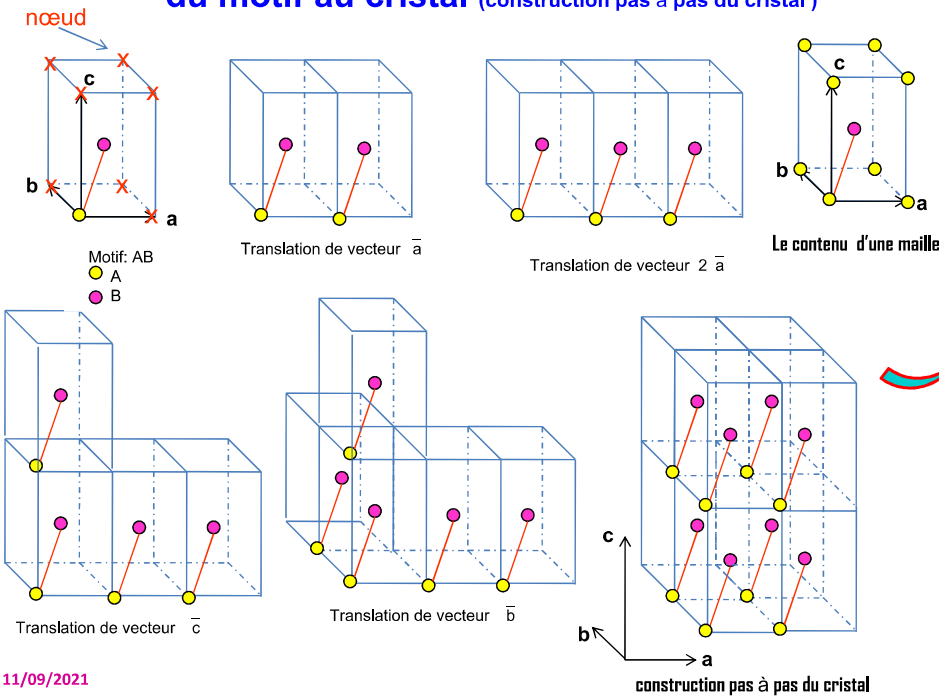
Le réseau cristallin peut être vu comme des mailles élémentaires qui se juxtaposent.

11/09/2021

42

III. Notions élémentaires de la cristallographie

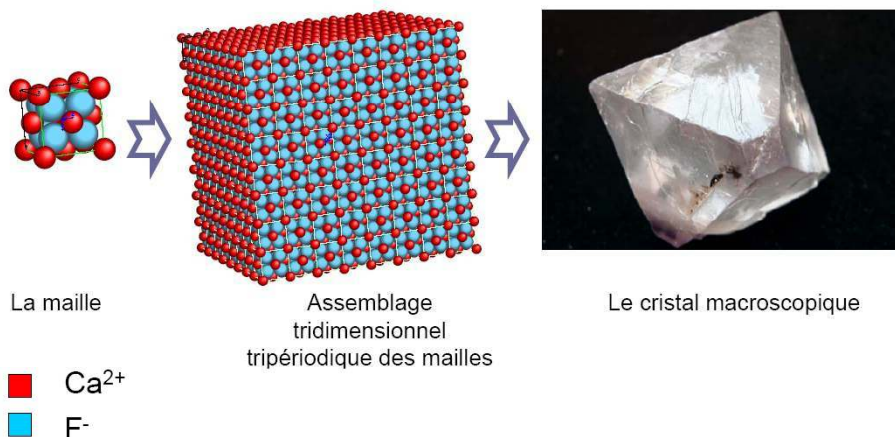
^ du motif au cristal (construction pas à pas du cristal) ^



11/09/2021

43

^ du maille au cristal ^



➤ **Le volume d'une maille élémentaire** est le produit mixte : $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$ avec : $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ vecteurs de base du réseau.

11/09/2021

44

III. Notions élémentaires de la cristallographie

6. Les sept systèmes cristallins :

Quels sont les différentes possibilités pour les six paramètres: a, b, c, α, β et γ dans les structures tri périodiques?

Paramètres		Forme du Parallélépipède	Système cristallin
$a \neq b \neq c$	α, β et γ quelconques	Parallélépipède quelconque	Triclinique
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Ou bien $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$	Prisme droit à base parallélogramme	Monoclinique
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Prisme droit à base rectangle	Orthorhombique
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$ Quelconques	Rhomboèdre (polyèdre à faces losanges)	Rhomboédrique
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Prisme droit à base carrée	Quadratique (Tétragonal)
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Prisme droit à base losange à 120°	Hexagonal
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cube	Cubique

11/09/2021

45

7. Nombre de nœuds (ou de motifs) par maille : multiplicité d'une maille

La multiplicité m d'une maille correspond au nombre de nœuds du réseau appartenant en propre à la maille*.

Décompte de la multiplicité:

*Ref. http://reference.iucr.org/dictionary/Centred_Lattice

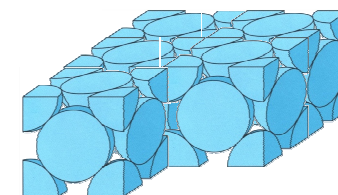
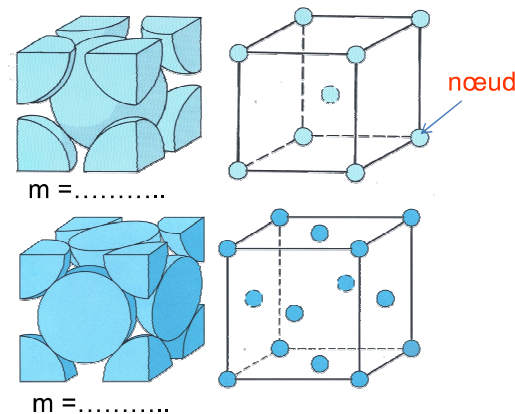
$$m = n_i + n_s/8 + n_a/4 + n_f/2$$

avec n_i : nombre de nœuds situés à l'intérieur de la maille.

n_s : nombre de nœuds situés aux sommets de la maille.

n_a : nombre de nœuds situés sur les arêtes de la maille.

n_f : nombre de nœuds situés aux centres des faces de la maille.

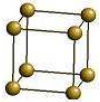
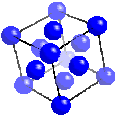
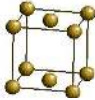


► Une maille est dite simple si elle ne contient qu'un seul nœud.

► Une maille est dite multiple si elle contient plusieurs nœuds.

46

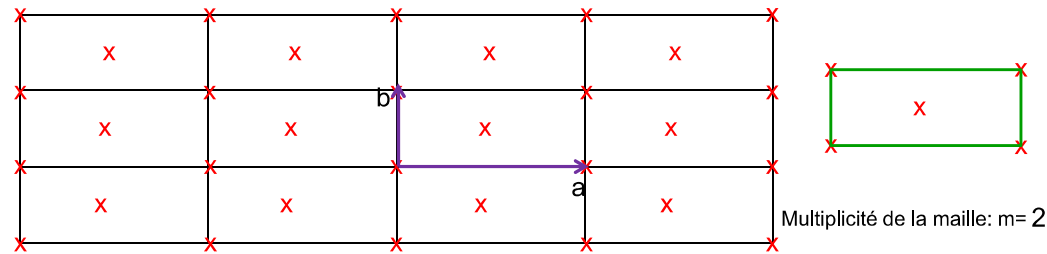
8. Les différents types de Réseaux

Type de réseau	m	Translations de réseau	Vue en perspective
P : primitif	1	$\vec{t} = m \vec{a} + n \vec{b} + p \vec{c}$ avec $(m, n, p) \in \mathbb{Z}^3$ NB: le choix de l'origine est arbitraire.	
I: centré	2	$\vec{t} = m \vec{a} + n \vec{b} + p \vec{c}$ + $\vec{t}' = \frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{b}}{2} + \frac{\vec{c}}{2}$ ou $0,0,0$ $1/2, 1/2, 1/2$	
F: toutes les faces centrées	4	$\vec{t} = m \vec{a} + n \vec{b} + p \vec{c}$ + $\vec{t}' = \frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{b}}{2}$ $\vec{t}'' = \frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{c}}{2}$ $\vec{t}''' = \frac{\vec{b}}{2} + \frac{\vec{c}}{2}$ ou $0,0,0$ $1/2, 1/2, 0$ $1/2, 0, 1/2$ $0, 1/2, 1/2$	
A- faces (bc) centrées	2	$\vec{t} = m \vec{a} + n \vec{b} + p \vec{c}$ $\vec{t}' = \frac{\vec{b}}{2} + \frac{\vec{c}}{2}$ ou $0,0,0$ $0, 1/2, 1/2$	 réseau C
B- faces (ac) centrées		$\vec{t} = m \vec{a} + n \vec{b} + p \vec{c}$ $\vec{t}' = \frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{c}}{2}$ ou $0,0,0$ $1/2, 0, 1/2$	
C- faces (ab) centrées		$\vec{t} = m \vec{a} + n \vec{b} + p \vec{c}$ $\vec{t}' = \frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{b}}{2}$ ou $0,0,0$ $1/2, 1/2, 0$	

11/09/2021

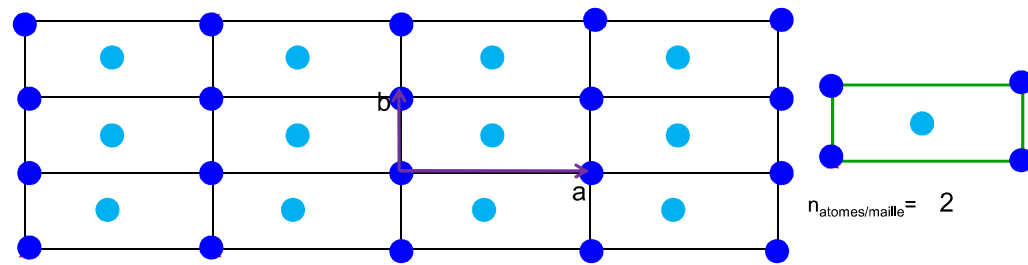
47

a/ Translations du réseau : $t = m a + n b$ (n, m) $\in \mathbb{Z}^2$ + $t' = a/2 + b/2$
Un nœud à chaque sommet et un nœud au centre de la maille



Motif: un atome à (0, 0)

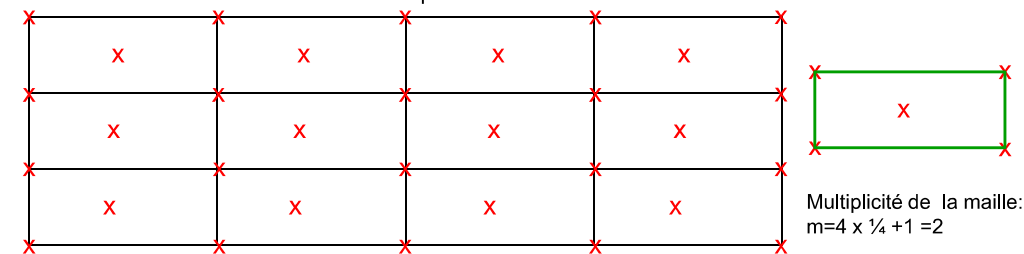
Réseau de nœuds + motif:



11/09/2021

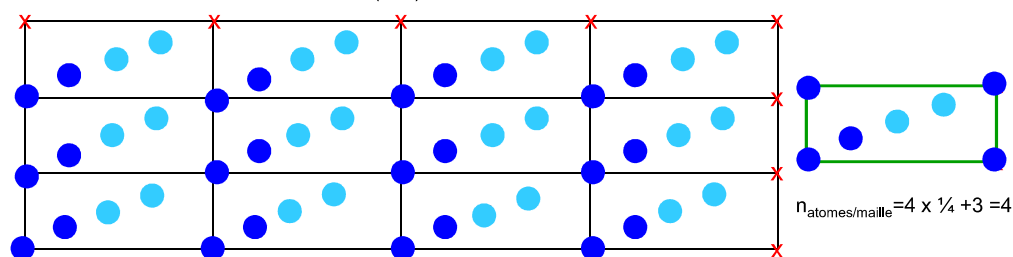
48

b/ Réseau 2D centré: Translations du réseau : $t = m a + n b$ (n, m) $\in \mathbb{Z}^2$ et $t' = a/2 + b/2$
Un nœud à chaque sommet et un nœud au centre de la maille



Motif: deux atomes identique situés respectivement à (0, 0) et (1/4, 1/4)

Translations du réseau: $t = m a + n b$ (n, m) $\in \mathbb{Z}^2$ et $t' = a/2 + b/2$



11/09/2021

49

9. Les 14 Réseaux de Bravais

Pour un système donné on peut avoir un ou plusieurs types de réseaux. Le cristallographe français Auguste Bravais (1848) a montré qu'il peut seulement exister 14 réseaux (tableau ci-après) : ce sont les 14 réseaux de Bravais.



Auguste Bravais:
1849

11/09/2021

50

	cubique	quadratique	orthorhombique	monoclinique	rhomboédrique	hexagonal	triclinique
systèmes cristallins	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ tétragonal	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta=90^\circ$ ou bien $a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ\neq\gamma=90^\circ$	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma<120^\circ,\neq90^\circ$	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$
Réseaux de Bravais	 primitif (P) centré (I) à faces centrées (F)	 primitif (P) centré (I)	 primitif (P) centré (I) à deux faces centrées à faces centrées (F)	 primitif (P) à deux faces centrées	 primitif (P)	 primitif (P) Remarque: Hexagonal P Hexagonal R 3 mailles hexagonale R	 primitif (P)

51

11/09/2021

51

La structure cristalline d'un cristal est entièrement décrite par:

- les paramètres de maille du cristal ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
- le type de réseau de Bravais
- et le **motif** décorant chaque nœud du réseau (nature des atomes, des ions ou de la (des) molécule(s))

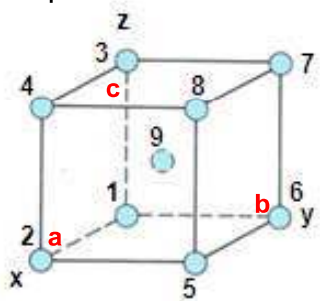
11/09/2021

52

III. Notions élémentaires de la cristallographie

10. Coordonnées réduites

Exemple 1:



Atome	Coordonnées cartésiennes: (x, y, z)	Coordonnées réduites : (x=X/a, y=Y/b, z=Z/c)
1	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)
2	(a, 0, 0)	(1, 0, 0)
3	(0, 0, c)	(0, 0, 1)
4	(a, 0, c)	(1, 0, 1)
5	(a, b, 0)	(1, 1, 0)
6	(0, b, 0)	(0, 1, 0)
7	(0, b, c)	(0, 1, 1)
8	(a, b, c)	(1, 1, 1)
9	(a/2, b/2, c/2)	(1/2, 1/2, 1/2)

la coordonnée réduite 1 est identique à 0 car le choix de l'origine est arbitraire $\Rightarrow$

donc pour décrire la maille ci-dessus, nous n'avons besoin que de deux coordonnées réduites :

Les atomes au sommets: (0,0,0)

L'atome au centre de la maille: (1/2, 1/2, 1/2)

11/09/2021

53

Exemple 2:

Les atomes au sommets: (0,0,0)

L'atome au centre de la maille: (1/2, 1/2, 1/2)

Les atomes au centres des faces:

(1/2, 1/2, 0)

(1/2, 0, 1/2)

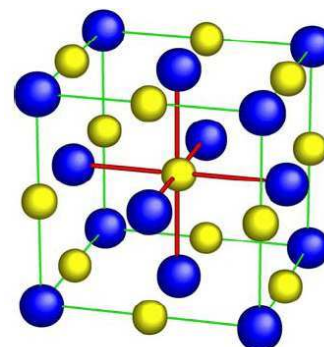
(0, 1/2, 1/2)

Les atomes au milieux des arêtes:

(1/2, 0, 0)

(0, 1/2, 0)

(0, 0, 1/2)



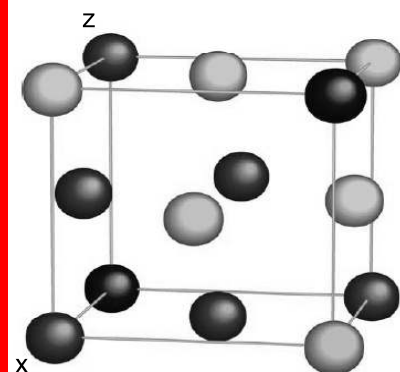
11/09/2021

54

III. Notions élémentaires de la cristallographie

Application 3:

Faire **une projection cotée de la maille cristalline et son contenu** sur le plan (xoy)



Vue en perspective d'une maille orthorhombique

Solution :

11/09/2021

55

III. Notions élémentaires de la cristallographie

11. Coordinence :

a/ Définition: La **coordinence** (ou **nombre de coordination** / ou **indice de coordination**) d'un **atome** (ou d'un ion) est le nombre d'atomes (ou ions de signes opposés) voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace.

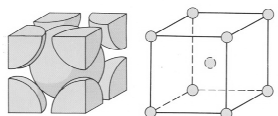
b/ Remarques:

► La coordinence maximale connue en état solide est 12. Cette valeur de 12 correspond au nombre maximum de sphères identiques qui peuvent toucher une sphère centrale du même rayon en trois dimensions (voir chapitre 2).

► Les structures **ioniques** simples (binaires) sont décrites par deux valeurs de la coordinence, une pour chaque type d'ion.

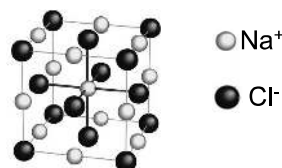
→ Au-delà des structures ioniques binaires, un ion peut être entouré de différents voisins. La coordinence est alors écrite comme la somme des coordinences partielles de l'ion pour chaque type de voisin.

c/ Exemples:



La coordinence de l'atome situé au centre de la maille est égale à 8

11/09/2021



Maille cubique de NaCl

La coordinence de Na⁺ est égale à 6
La coordinence de Cl⁻ est égale à 6

56

III. Notions élémentaires de la cristallographie

12. Unité (ou groupement) formulaire - Masse volumique

Le groupement formulaire est la plus petite entité caractéristique de la nature chimique du cristal. Ce groupement peut être un atome, une molécule, un ensemble d'ions mono ou polyatomiques.

Exemple:

Cristal	Diamant	Chlorure de sodium	Cuivre	graphite	Fluorine
Groupe formulaire	C	NaCl	Cu	C	CaF ₂

Décompte des groupements formulaires:

Le nombre de groupements formulaires Z par maille est défini comme le rapport de la masse de la maille à celle du groupement formulaire.

$$Z = \frac{m_{\text{maille}}}{m_{\text{groupement formulaire}}}$$

On peut donc obtenir le nombre de groupements formulaires Z à partir du volume de la maille V_{maille} , du nombre d'Avogadro N_A , de la masse volumique ρ du cristal et de la masse molaire M_{gf} du groupement formulaire.

♦ **Attention !** les conventions scientifiques usuelles imposent de représenter par le même symbole Z , deux grandeurs bien distinctes : le numéro atomique d'un élément et le nombre de groupements formulaires par maille. Il faudra toujours donc s'interroger sur le sens à attribuer à ce symbole dans une phrase ou une expression littérale.

11/09/2021

57

III. Notions élémentaires de la cristallographie

$$Z = \frac{m_{\text{maille}}}{m_{\text{groupement formulaire}}} = \frac{\rho V_{\text{maille}}}{\left(\frac{M_{\text{gf}}}{N_A} \right)}$$

$$Z = \frac{\rho N_A V_{\text{maille}}}{M_{\text{gf}}}$$

avec: V_{maille} : volume de la maille
 Z : nombre de groupements formulaires par maille,
 N_A : nombre d'AVOGADRO $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 M_{gf} : masse molaire du groupement formulaire

Remarques:

♦ Dans le cas où le groupement formulaire est un atome (cas des structures métalliques et covalents):

$$Z = n = \frac{\rho N_A V_{\text{maille}}}{M}$$

avec: n : nombre d'atomes par maille
 M : masse molaire atomique

♦ La masse volumique peut être calculée de la manière suivante:

$$\rho = \frac{m M_{\text{motif}}}{N_A V_{\text{maille}}}$$

avec: m : multiplicité de la maille
 M_{motif} : masse molaire du motif

♦ Dans le cas où le motif est formé d'un seul groupement formulaire $Z = m$

11/09/2021

58

III. Notions élémentaires de la cristallographie

Application 4 :

En dessous de 910°C, le fer cristallise dans le réseau cubique centré (fer α); entre 910 et 1410°C, le fer, sous forme γ , cristallise dans le réseau cubique à faces centrées. Entre 1410 et 1538°C (fusion du fer), c'est la variété δ cubique centrée qui est stable. Le motif dans la structure du fer est constitué d'un seul atome de fer.

On donne $a_\alpha = 2,98 \text{ \AA}$; $a_\delta = 2,93 \text{ \AA}$; $a_\gamma = 3,43 \text{ \AA}$; $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g mol}^{-1}$ et $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Calculer les masses volumiques des variétés α et γ du fer.

Solution :

11/09/2021

59

III. Notions élémentaires de la cristallographie

13. Compacité

La **compacité** (ou taux de remplissage) d'un édifice cristallin est le rapport entre le volume total des atomes ou ions contenus dans une maille cristalline et le volume de cette maille. C'est le taux d'occupation réel de l'espace.

$$\zeta = \frac{\text{volume des } Z \text{ groupements formulaires d'une maille}}{\text{volume de cette maille}}$$

$$\zeta \in]0;1[$$

Si le groupement formulaire est un atome:

$$\zeta = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{4}{3} \frac{Z \pi R^3}{V_{\text{maille}}}$$

Z : nombre d'atomes par maille
R : rayon de l'atome

Si le groupement formulaire est un groupement d'ions:

Cas des structures **ioniques** simples (binaires)

$$\zeta = \frac{n_c \frac{4}{3} \pi R_c^3 + n_a \frac{4}{3} \pi R_a^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{4}{3} \frac{\pi}{V_{\text{maille}}} (n_c R_c^3 + n_a R_a^3)$$

n_c : nombre de cations par maille
 n_a : nombre d'anions par maille
 R_c : rayon du cation
 R_a : rayon d'anion

14. Indexation des plans et des rangées réticulaires

Méthode pour indexer un plan ou une série de plan réticulaire (hkl):

Il est possible de grouper les nœuds du réseau en **plans parallèles et équidistants**. Ces plans, appelés **plans réticulaires**, sont dénotés par les indices de MILLER (hkl). Pour déterminer les indices (hkl) d'une série de plan réticulaire on procède comme suit :

► déterminer les coordonnées des points d'intersection d'un plan quelconque de cette famille (un plan qui ne passe pas par l'origine) avec les trois axes cristallographiques $(\bar{a}, \bar{b} \text{ et } \bar{c})$, on obtient trois points:

- * $A_1 (p \times \bar{a}, 0, 0)$ l'intersection du plan avec l'axe des abscisses,
- * $A_2 (0, q \times \bar{b}, 0)$ l'intersection du plan avec l'axe des ordonnées,
- * $A_3 (0, 0, r \times \bar{c})$ l'intersection du plan avec l'axe des cotes.

► prendre l'inverse des trois nombres p, q et r ;

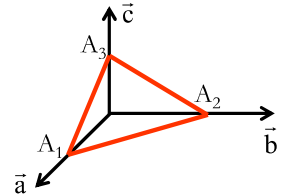
► ramener les valeurs des inverses à des entiers les plus petits possibles (on doit multiplier par un entier n le plus petit possible).

n représente le rang, après l'origine, du plan considéré dans sa famille

► noter la série de plan de la façon suivante (hkl) avec:

$$h = \frac{n}{p} \quad k = \frac{n}{q} \quad l = \frac{n}{r}$$

(Si un indice est négatif, le signe moins sera placé au dessus de l'indice.)



III. Notions élémentaires de la cristallographie

Le représentant d'une famille de plans réticulaires (hkl) (**le premier plan après l'origine**) passe par les points de coordonnées réduites $(1/h, 0, 0)$; $(0, 1/k, 0)$ et $(0, 0, 1/l)$

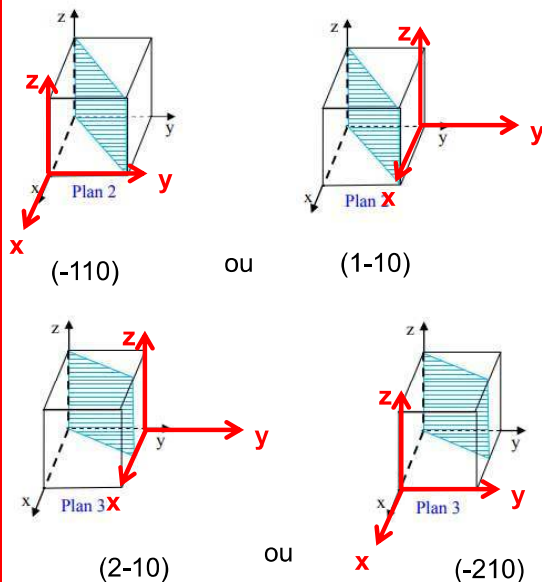
une famille de plans réticulaires (hkl) coupe l'arête a en h parties égales, l'arête b en k parties égales et l'arête c en l parties égales

Conséquences:

- Les indices de Miller d'une série de plan ne peuvent pas être tous nuls
- Plus les indices de Miller d'une série de plan sont élevés, plus les plans sont rapprochés
- Les plans $(h \ k \ l)$ et $(\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l})$ sont équivalents par centrosymétrie

Cas où le plan étudié passe par l'origine...:

1^{re} Méthode:



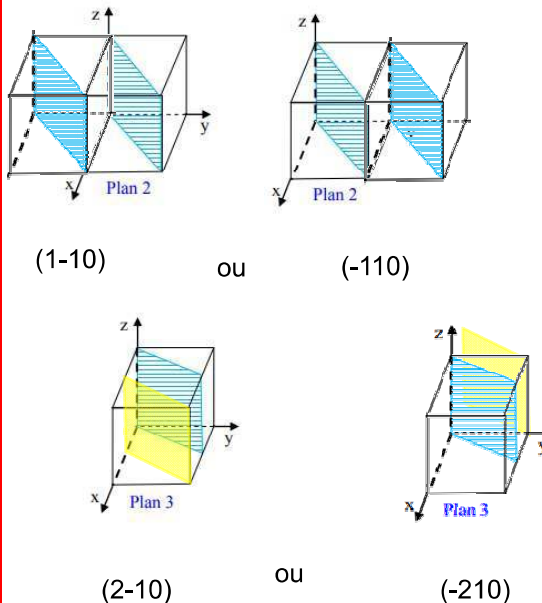
Si le plan étudié est le plan central d'une famille (hkl) donnée. Pour indexer cette famille, il faut repérer le plan 2 par rapport à une autre maille pour qu'il ne soit pas considéré comme plan central (c'est-à-dire on change l'origine du repère), puis on applique la procédure décrite précédemment.

11/09/2021

64

III. Notions élémentaires de la cristallographie

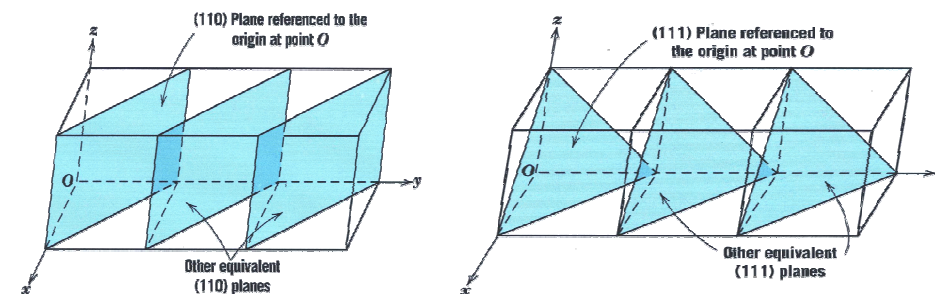
2^e Méthode:



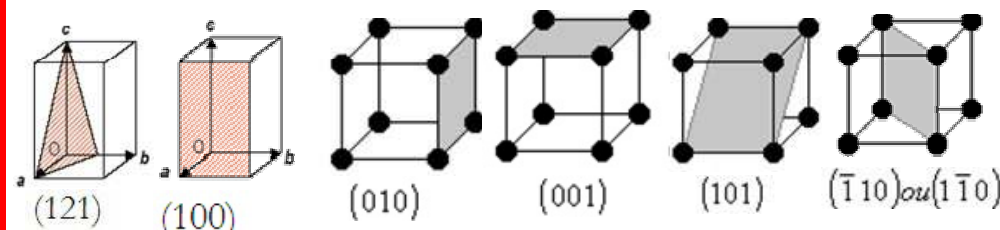
Si le plan étudié est le plan central d'une famille (hkl) donnée. Pour indexer cette famille, il faut prendre le premier plan après l'origine, puis on applique la procédure décrite précédemment.

11/09/2021

65



Exemple 2: Indice de Miller de quelques plans réticulaires



11/09/2021

66

III. Notions élémentaires de la cristallographie

Méthode pour indexer une rangée réticulaire ou une direction cristallographique:

Les indices d'une rangée sont aussi les indices d'une direction dans la maille puisque seule la direction, et non le sens, intervient dans la définition.

Pour déterminer les indices [uvw] d'une direction cristallographique on procède comme suit :

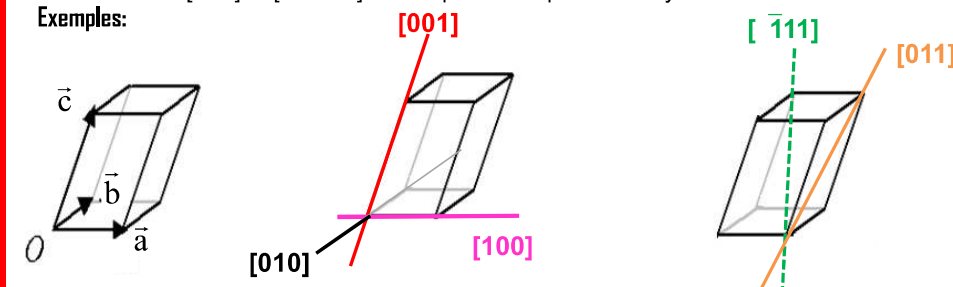
- ▶ Tracer dans la maille élémentaire un vecteur parallèle à la direction et passant par l'origine
- ▶ Projeter le vecteur sur les axes et exprimer ses composantes dans la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$;
- ▶ Ramener ces composantes à des valeurs entières, les plus petites possibles ;
- ▶ Noter la direction de la façon suivante : [uvw] (indices entre des crochets, sans virgules de séparation).

Remarques:

Deux directions parallèles sont équivalentes et ont les mêmes indices

Les directions [uvw] et $[\bar{u} \bar{v} \bar{w}]$ sont équivalents par centrosymétrie

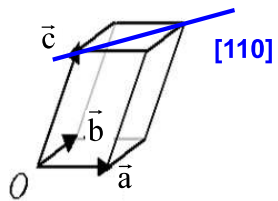
Exemples:



11/09/2021

67

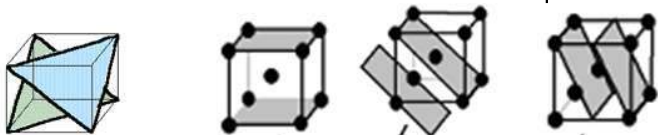
III. Notions élémentaires de la cristallographie



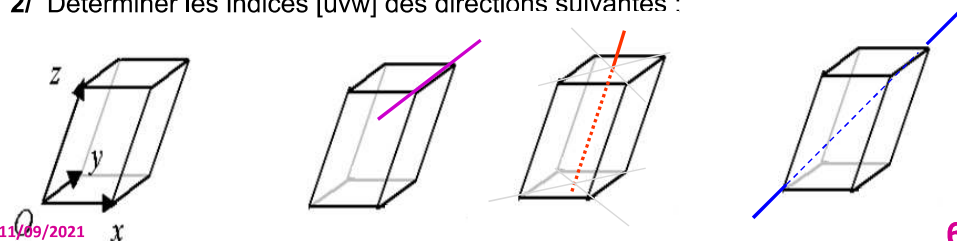
La rangée pourra s'appeler indifféremment **[110]** ou **$[\bar{1}\bar{1}0]$** puisque seule la direction, et non le sens, intervient dans la définition.

Application 5:

1/ Déterminer les indices de Miller des séries de plans réticulaires suivants :



2/ Déterminer les indices [uvw] des directions suivantes :



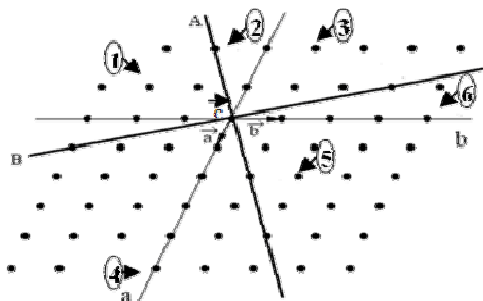
68

III. Notions élémentaires de la cristallographie

Application 6 :

On considère le plan $z = 0$ d'un réseau cristallin (figure ci-contre)
Déterminer :

- 1/ les coordonnées des nœuds indiqués par des flèches de la figure ci-contre
2/ les indices [uvw] des rangées a, b, A et B de la figure ci-contre



Solution :

1/

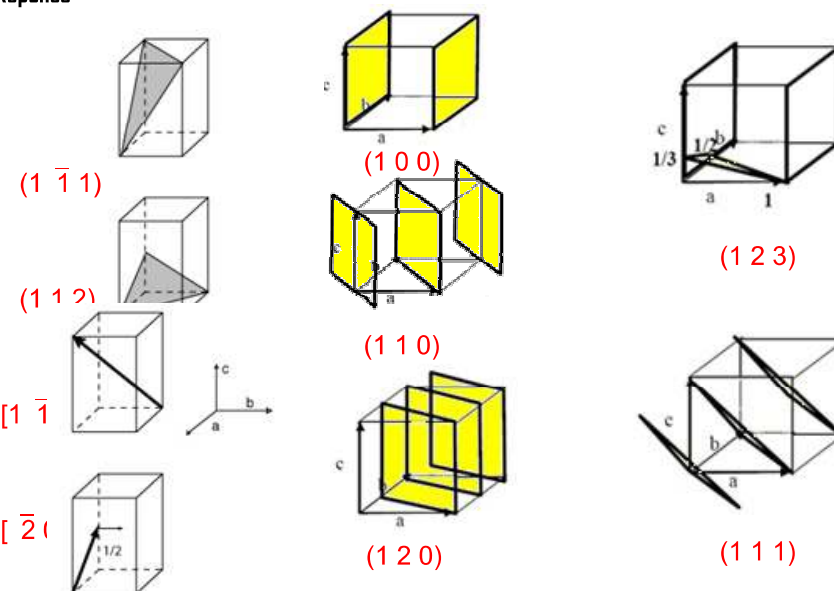
11/09/2021

69

III. Notions élémentaires de la cristallographie

3/ les indices de Miller des plans et des directions des figures ci-dessous

Réponse



11/09/2021

70

III. Notions élémentaires de la cristallographie

15. Distances interréticulaires: cas du système cubique

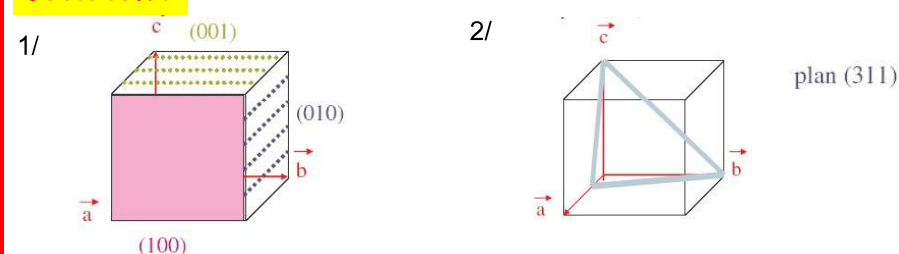
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

Application 7 :

On considère une maille cubique de paramètre de maille a .

- 1/ Préciser les indices de Miller des faces du cube
- 2/ Représenter le plan (311)
- 3/ Exprimer la distance entre 2 plans parallèles consécutifs de la famille de plan (311) en fonction du paramètre de la maille.

Solution :



- 3/ Pour le système cubique: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$ donc $d_{311} = \frac{a}{\sqrt{(3^2 + 1^2 + 1^2)}} = \frac{a}{\sqrt{11}}$

11/09/2021

71

III. Notions élémentaires de la cristallographie

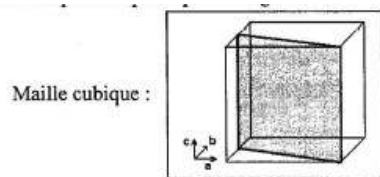
Application 8:

Sur la figure ci-après est représentée la projection cotée d'une maille cristalline et son contenu, parallèlement à son axe c.

- 1/ Quel(s) est (sont) le(s) système(s) cristallin(s) compatible(s) avec cette projection?
- 2/ Quel(s) est (sont) le(s) réseau(x) de Bravais compatible(s) avec cette projection?
- 3/ Représenter pour chaque cas la trace sur la maille du premier plan après l'origine appartenant à la famille (120).
- 4/ Etablir en fonction du paramètre « a » l'expression de la distance réticulaire d_{120} pour chaque cas.

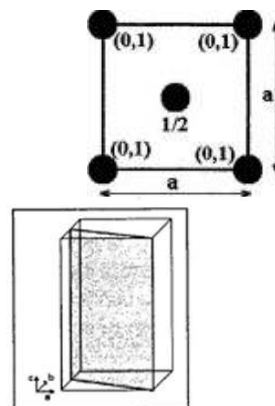
Solution :

- 1/ Cubique ou tétragonal car le paramètre « c » n'est pas visible
- 2/ Cubique centré ou tétragonal centré
- 3/ Trace du premier plan après l'origine de la famille (120)



Maille cubique :

Maille tétragonale :



11/09/2021

72

III. Notions élémentaires de la cristallographie

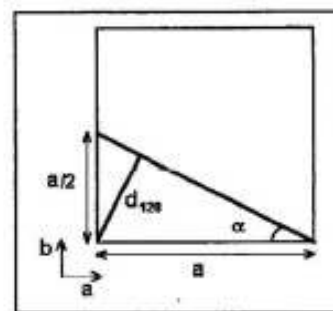
4/ Expression de d_{120} :

Cas de la maille cubique:

$$\operatorname{tg}(\alpha) = \frac{\frac{a}{2}}{a} = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \sin(\alpha) = \frac{d_{120}}{a}$$

$$\Rightarrow d_{120} = a \sin(\arctg(0,5))$$

Cas de la maille tétragonale: même calcul



11/09/2021

73

IV. Rayons X et phénomène de diffraction

1. Nature des rayons X

Les rayons X ont été découverts en 1895 par Röntgen à Würzburg en Allemagne

Les RX sont des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes voisines de 1Å



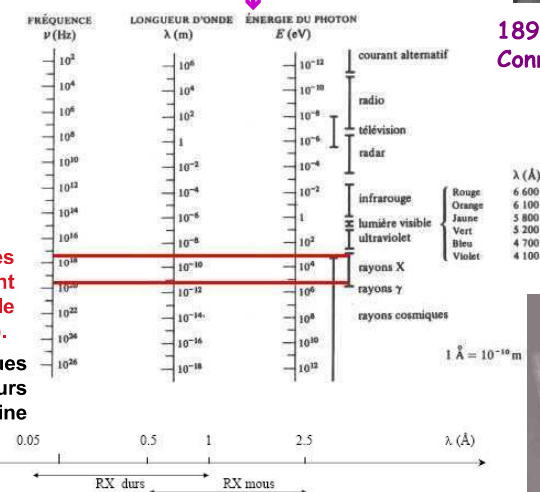
Main (baguée)
de Mme Röntgen

Les RX mous ne sont pas très énergétiques, ils trouvent leurs applications dans le domaine médical (radiologie).

Les RX durs sont énergétiques et pénétrants, ils trouvent leurs applications dans le domaine de cristallographie.

Les RX sont produits par des tubes à RX.

La figure ci-dessous situe les rayons X dans le spectre électromagnétique



1895 : Wilhelm
Conrad Röntgen



Chapitre 1:

Chapitre 1: Introduction et notions de base de la cristallographie

IV. Rayons X et phénomène de diffraction

2. Phénomène de diffraction des RX– Relation de Bragg

♦ La **diffraction** des **rayons X** est basée sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de **rayons X** avec les atomes d'un matériau solide cristallisé (dont l'organisation atomique présente un ordre à longue distance).

♦ La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...). Elle permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

11/09/2021

75

IV. Rayons X et phénomène de diffraction

3. Les règles d'extinction : Cas du système cubique

Les **conditions d'extinction** donnent l'ensemble des réflexions systématiquement absentes, c'est-à-dire d'intensité nulle, lors d'expériences de diffraction (de rayons X, de neutrons ou d'électrons) sur un cristal

- ▶ pour un réseau de mode P : pas d'extinction systématique
- ▶ pour un réseau de mode I : la **somme $h + k + l$ est impaire** ($h + k + l = 2n+1, n \in \mathbb{N}$)
- ▶ pour un réseau de mode F : **h, k et l de parités différentes**

Remarque:

Distances interréticulaires: cas du système cubique:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Mode	P	I	F
Famille de plan diffractant dans un réseau cubique simple correspondant à la distance interréticulaire la plus grande	{100}	{110}	{111}
$d_{\max}$	a	$a/\sqrt{2}$	$a/\sqrt{3}$

80

IV. Rayons X et phénomène de diffraction

4. Méthode de DRX sur poudre cristalline (voir TP)

Cette méthode consiste à soumettre le composé en poudre (les grains sont de l'ordre de $0,01 \text{ mm}$) à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction (Diffractogramme) qu'il émet.

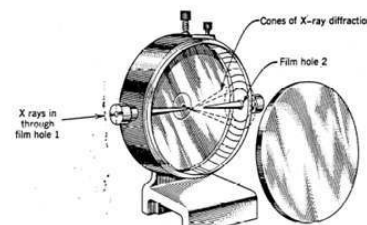
Le diffractogramme d'un composé cristallisé a les caractéristiques suivantes:

- * Les valeurs des d_{hkl} dépendent des paramètres de la maille et du mode de réseau.
- * Les intensités des raies dépendent de la nature et positions des atomes dans la maille .

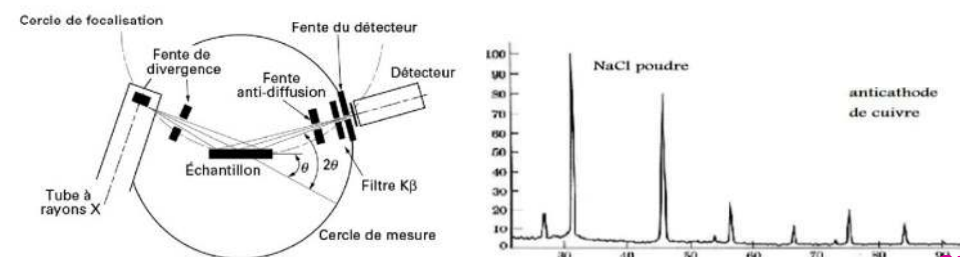
81

IV. Rayons X et phénomène de diffraction

Selon les appareils, on détectera les rayons diffractés et leurs différentes intensités
 * Avec une chambre de Debye-Scherrer, on obtient sur le film des anneaux concentriques dont chacun représente une distance réticulaire

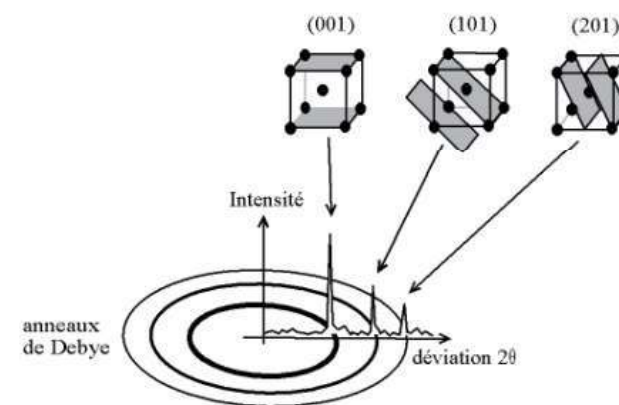


* Avec un diffractomètre à deux cercles, on obtient une succession de « pics » correspondant à des angles précis : chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire.



82

IV. Rayons X et phénomène de diffraction



L'exploitation du spectre de diffraction des **rayons X** consiste à relever directement les angles de Bragg (2θ en °) pour chaque raie, ensuite les convertir en distances réticulaires d_{hkl} (en Å). Connaissant le mode de réseau, déduit à partir de ces distances, on peut déterminer les plans (hkl) de chaque raie et ensuite le paramètre de la maille a (en Å).

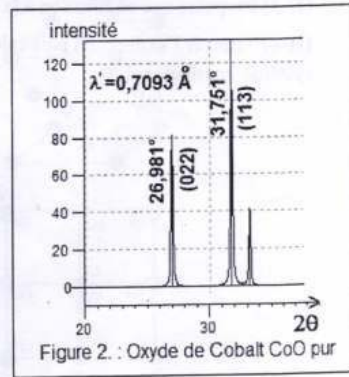
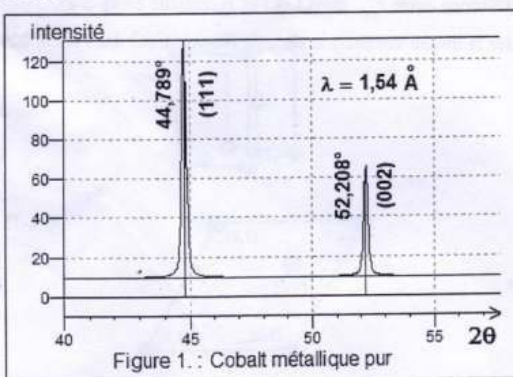
83

IV. Rayons X et phénomène de diffraction

Application 9 : (Extrait de l'examen n°2, IPEIN 2009/2010)

Les figures 1 et 2 représentent respectivement une partie des diffractogrammes X des échantillons purs de Cobalt (variété cubique) et de l'oxyde de cobalt CoO (cubique).

- 1/ Calculer le paramètre a_1 de la maille cubique du cobalt métallique pur
- 2/ Calculer le paramètre a_2 de la maille cubique de l'oxyde de cobalt pur
- 3/ Pour observer une distance réticulaire $d = 0,32 \text{ \AA}$, quelle(s) longueur(s) d'onde doit on utiliser parmi λ et λ'



11/09/2021

Solution :

I-2/ $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ (1)

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

$$(2) \Rightarrow a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$a = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$a = \frac{n \lambda}{2 \sin \left(\frac{2\theta_{hkl}}{2} \right)} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

(hkl)	$2\theta_{hkl} (^\circ)$	$a_1 (\text{\AA})$
(111)	44,789	
(002)	52,208	

$$\lambda = 1,54 \text{ \AA}$$

$$\langle a_1 \rangle = 3,5 \text{ \AA}$$

I-3/ $\lambda' = 0,7093 \text{ \AA}$

(hkl)	$2\theta_{hkl} (^\circ)$	$a_2 (\text{\AA})$
(022)	26,981	
(113)	31,751	

$$\langle a_2 \rangle = 4,3 \text{ \AA}$$

I-4/

Pour qu'une série de plan diffracte les rayons X il faut que d et λ vérifient la Relation de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

$$\sin \theta \leq 1$$

$$\text{donc: } d_{hkl} \geq \frac{\lambda}{2}$$

Aucune longueur d'onde ne peut "voir" $d = 0,32 \text{ \AA}$ car $d < \lambda/2$ et $d < \lambda'/2$

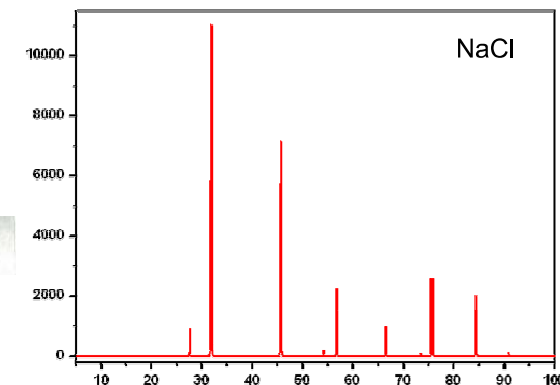
84

V. Détermination du mode de réseau : cas du système cubique (voir TP)

Méthode des rapports (tableau 1)

Une fois le diffractogramme obtenu on peut attribuer, à chaque raie, la distance réticulaire d_{hkl} qui lui correspond et qui sera déterminée par la formule de Bragg : $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$. Dans le cas d'un réseau cubique, cette distance réticulaire d_{hkl} est donnée par la relation :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



Les rapports des distances réticulaires $(\frac{d_1}{d_i})^2$, $2 \times (\frac{d_1}{d_i})^2$ et $3 \times (\frac{d_1}{d_i})^2$ sont respectivement

calculés pour le mode P, le mode I et le mode F (tableau 1). Ces valeurs sont celles de la somme $h^2 + k^2 + l^2$. Cette succession de rapports permet d'identifier le mode du réseau auquel la substance cristallisée.

86

Mode P, $d_1 = d_{\max} = a$

$$\left(\frac{d_1}{d_i} \right)^2 = \left(\frac{a}{\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}} \right)^2 = h^2 + k^2 + l^2$$

Condition de diffraction: h, k, l quelconques

Mode I, $d_1 = d_{\max} = \frac{a}{\sqrt{2}}$

$$2 \left(\frac{d_1}{d_i} \right)^2 = 2 \left(\frac{\frac{a}{\sqrt{2}}}{\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}} \right)^2 = h^2 + k^2 + l^2$$

Condition de diffraction: $h + k + l = 2n$

Mode F, $d_1 = d_{\max} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

$$3 \left(\frac{d_1}{d_i} \right)^2 = 3 \left(\frac{\frac{a}{\sqrt{3}}}{\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}} \right)^2 = h^2 + k^2 + l^2$$

Condition de diffraction: h, k et l de même parité

85

Tableau 1

Les indices (hkl) théoriques donnant des valeurs croissantes de $(h^2 + k^2 + l^2)$

h	k	l	$h^2 + k^2 + l^2$	d	Mode P	Mode I	Mode F
					$\left(\frac{d_1}{d_i} \right)^2$	$2 \left(\frac{d_1}{d_i} \right)^2$	$3 \left(\frac{d_1}{d_i} \right)^2$
1	0	0	1	a	1		
1	1	0	2	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	2	2	
1	1	1	3	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	3		3
2	0	0	4	$\frac{a}{\sqrt{4}}$	4	4	4
2	1	0	5	$\frac{a}{\sqrt{5}}$	5		
2	1	1	6	$\frac{a}{\sqrt{6}}$	6	6	
2	2	0	8	$\frac{a}{\sqrt{8}}$	8	8	8
2	2	1	9	$\frac{a}{\sqrt{9}}$	9		
3	0	0					
3	1	0	10	$\frac{a}{\sqrt{10}}$	10	10	

87

IV. Rayons X et phénomène de diffraction

NB: Les nombres 7, 15 et 23 sont toujours absents car ils ne correspondent à aucune somme de carrés d'entiers

h	k	l	$h^2+k^2+l^2$	d	Mode P $(\frac{d_1}{d_i})^2$	Mode I $2(\frac{d_1}{d_i})^2$	Mode F $3(\frac{d_1}{d_i})^2$
1	1	1	11	$\frac{a}{\sqrt{11}}$	11		11
2	2	2	12	$\frac{a}{\sqrt{12}}$	12	12	12
3	2	0	13	$\frac{a}{\sqrt{13}}$	13		
3	2	1	14	$\frac{a}{\sqrt{14}}$	14	14	
4	0	0	16	$\frac{a}{\sqrt{16}}$	16	16	16
3	2	2	17	$\frac{a}{\sqrt{17}}$	17		
4	1	0					
3	3	0	18	$\frac{a}{\sqrt{18}}$	18	18	
4	1	1					
3	3	1	19	$\frac{a}{\sqrt{19}}$	19		19
4	2	0	20	$\frac{a}{\sqrt{20}}$	20	20	20
4	2	1	21	$\frac{a}{\sqrt{21}}$	21		
3	3	2	22	$\frac{a}{\sqrt{22}}$	22	22	
4	2	2	24	$\frac{a}{\sqrt{24}}$	24	24	24

88

- 1/ Rappeler la loi de Bragg
- 2/ Rappeler les modes de réseau possibles pour la symétrie cubique
- 3/ Rappeler la formule donnant la distance inter-réticulaire d'une famille de plans réticulaires (hkl) en fonction des indices de Miller h, k et l.
- 4/ Identifier le type de réseau de ce composé
- 5/ Indexer les raies.
- 6/ Déterminer le paramètre a de la maille.

Solution : 1/

2/

3/

4/5/6/

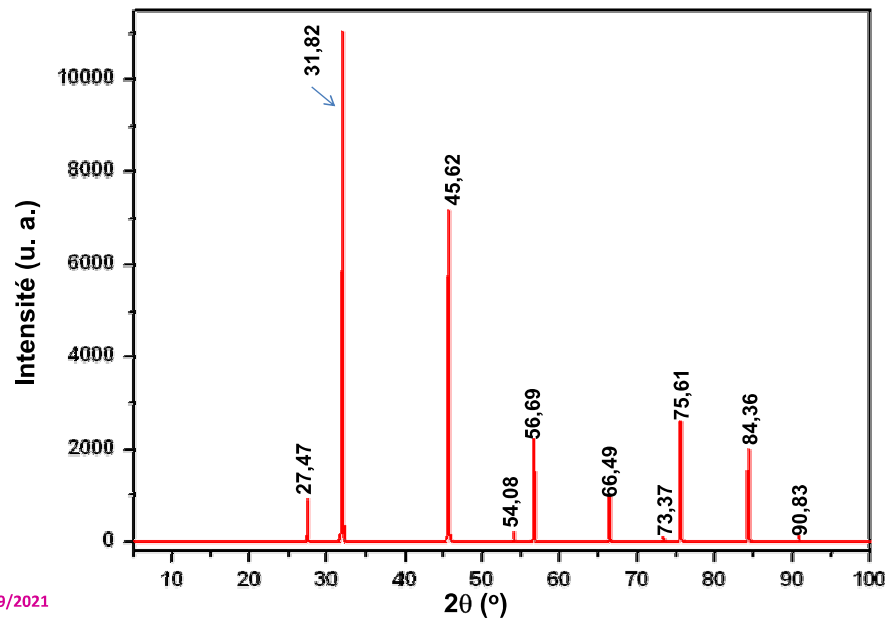
11/09/2021

90

IV. Rayons X et phénomène de diffraction

Application 10:

La figure ci-après représente le diffractogramme RX du chlorure de sodium (structure cubique). La longueur d'onde utilisée est $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$



89

IV. Rayons X et phénomène de diffraction

Application 11:

L'or cristallise dans une structure cubique de paramètre $a = 4,08 \text{ \AA}$; sa masse volumique est $\rho = 19,03 \text{ g cm}^{-3}$. Le motif périodique dans cette structure est formé d'un seul atome d'or de masse molaire 197 g mol^{-1} .

- 1/ A quelle famille de cristaux appartient l'or?
- 2/ Quelle est le groupement formulaire dans cette structure?
- 3/ a/ Déterminer la multiplicité de la maille
b/ En déduire le mode de réseau de l'or.
- 4/ Pour confirmer le mode de cristallisation de l'or, une étude de diffraction des RX de premier ordre sur poudre par la méthode de Debye-Scherrer a conduit aux résultats suivants :

raie n°	1	2	3	4
$\Theta (^{\circ})$	19,15	22,25	32,28	38,82
$\sin \Theta$	0,328	0,379	0,534	0,627

La longueur d'onde des RX utilisés est $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$
Vérifier si vous obtenez le même mode de réseau.

11/09/2021

91

IV. Rayons X et phénomène de diffraction

Solution :

11/09/2021

92

IV. Rayons X et phénomène de diffraction

11/09/2021

93

Application 12:

Une poudre microcristalline de potassium est caractérisée par la méthode de Debye - Scherrer en utilisant un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 2,285 \text{ \AA}$.

1/ Sachant que la structure de cet élément est cubique de paramètre de maille $a = 5,33 \text{ \AA}$, calculer en degrés les angles de diffraction (θ) relatifs aux raies de diffraction des familles des plans réticulaires (110), (200) et (211).

2/ Déterminer en mm les valeurs des distances L correspondantes sachant que la circonférence de la chambre de Debye-Scherrer est $C = 180 \text{ mm}$.

3/ En se basant sur les conditions de diffraction, montrer que le mode de réseau de K ne peut être que **centré**.

4/ Calculer le rayon de l'atome K sachant que dans cette structure, le contact inter-atomique est assuré le long des **diagonales** de la maille.

5/ Combien y a-t-il d'atomes K par maille ?

6/ Déterminer la masse volumique ρ de cet élément.

7/ Préciser le type de solide cristallin du potassium.

8/ Identifier et définir les liaisons à l'origine de la cohésion de ce solide.

Données : $M_K = 39,1 \text{ g mol}^{-1}$. $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

11/09/2021

94

