

CRISTALLOGRAPHIE : résumé de cours

1. Introduction

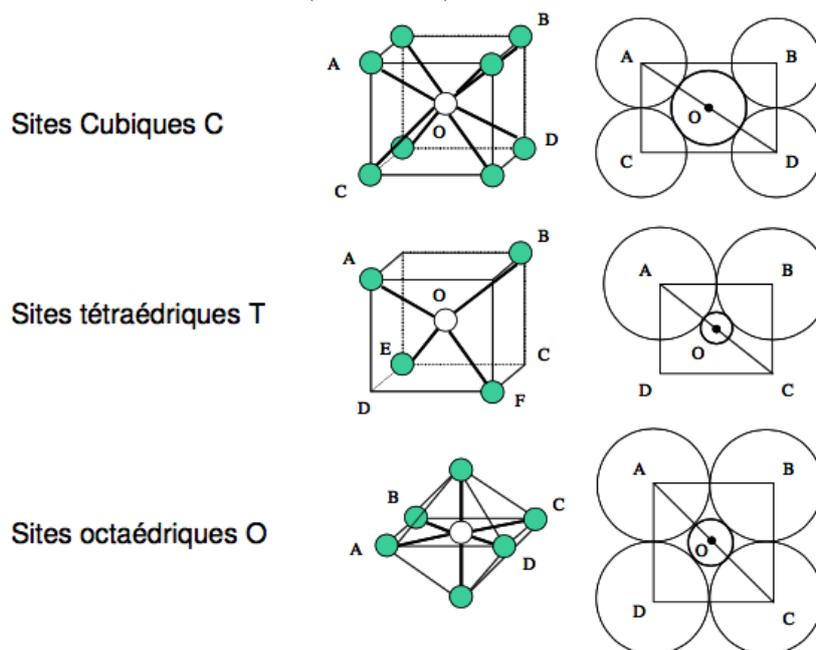
L'organisation de la matière sera considérée comme régulière, avec des structures périodiques permettant de décrire l'organisation géométrique des atomes, ions ou molécules constitutives de la matière dite "cristalline". On suppose que tout se ramène à un empilement de sphères dures selon des géométries à préciser. Mots importants : réseau, noeud, maille, motif, coordinence, compacité. (Remarque : un autre état solide, dit "amorphe", caractérise les cas non cristallins ou quasi-cristallins (verres, céramiques, ...))

2. Cristaux métalliques

2.1 règle générale

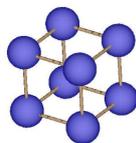
On doit préciser : la géométrie de l'empilement, la forme de la maille descriptive (et si c'est une maille élémentaire), le nombre d'atome de chaque type appartenant en propre à la maille choisie, les rayons des atomes en fonction des règles de tangence choisies, le volume occupé par les atomes par rapport au volume de la maille. Se greffe ensuite la possibilité de calculer les rayons de "lacunes" où l'on pourrait placer des "petites" sphères supplémentaires sans perturber la géométrie (le volume) de la maille (impuretés, alliages, ...).

INTRODUCTION AUX SITES ("LACUNES")

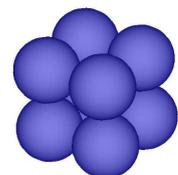


2.2 structure cubique simple CS

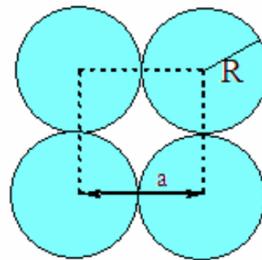
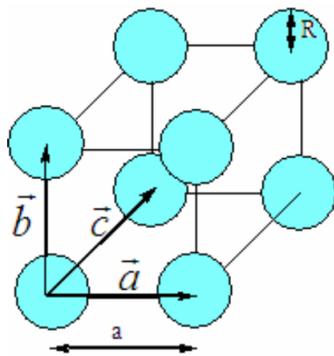
Il s'agit d'atomes de même type de rayon R placés au sommet d'une maille carrée de côté a . Le nombre total d'atome est $8 \times \frac{1}{8} = 1$.



taille non réelle des atomes



atomes jointifs



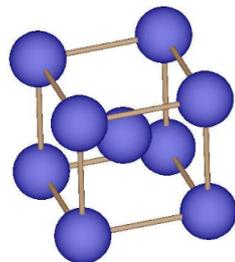
a : paramètre de la maille
 R : rayon atomique

Ligne de contact :

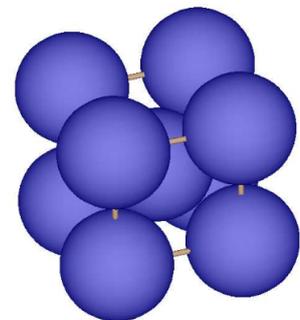
Les atomes sont tangents sur le côté du carré donc $a = 2R$. Le volume de la maille est $V_m = a^3$ et le volume occupé par l'atome équivalent est $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. La compacité est donc $C = \frac{4}{3}\pi \frac{1}{2^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0,52$.

2. 3 structure cubique centrée CC

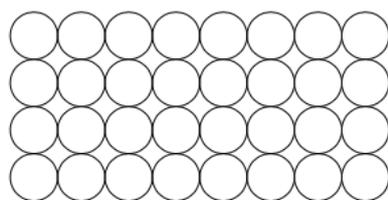
Il s'agit d'atomes de même type de rayon R placés au sommet d'une maille carrée de côté a et en ajoutant un atome au centre de la maille. Le nombre total d'atome est $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$.



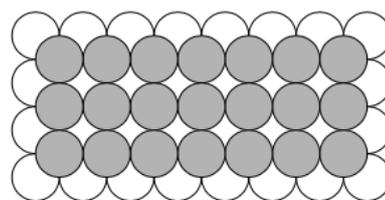
taille non réelle des atomes



atomes jointifs



○ A

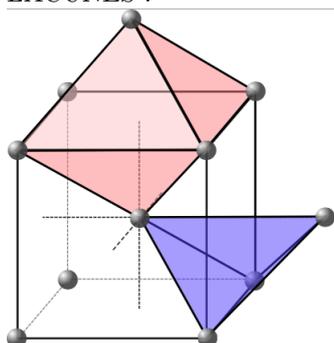


○ A

● B

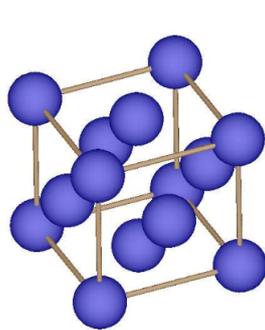
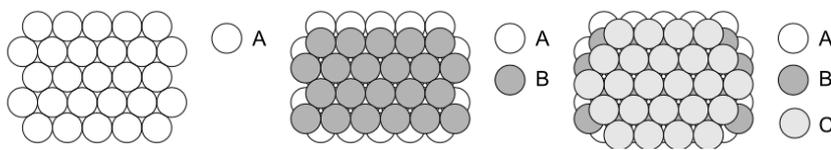
Les atomes sont tangents suivant la diagonale principale du cube donc $a\sqrt{3} = 4R$. Le volume de la maille est $V_m = a^3$ et le volume occupé par les atomes est $V = 2 \times \frac{4}{3}\pi R^3$. La compacité est donc $C = \frac{\pi}{8}\sqrt{3} \approx 0,68$.

LACUNES :

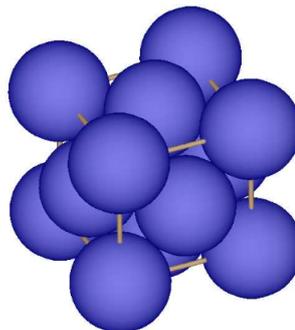


2. 4 structure **cubique face centrée CFC**

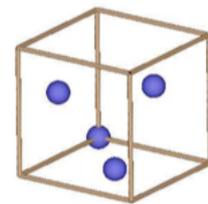
Il s'agit d'atomes de même type de rayon R placés au sommet d'une maille carrée de côté a et en ajoutant un atome au centre de chaque face de la maille. Le nombre total d'atomes est $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$.



taille non réelle des atomes



atomes jointifs



maille élémentaire

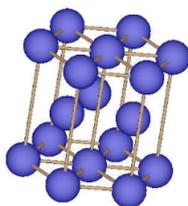
Les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face du cube donc $a\sqrt{2} = 4R$. Le volume de la maille est $V_m = a^3$ et le volume occupé par les atomes est $V = 4 \times \frac{4}{3}\pi R^3$. La compacité est donc $C = \frac{\pi}{6}\sqrt{2} \approx 0,74$.

2. 5 structure **hexagonale compacte HC**

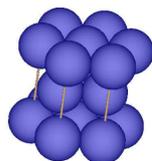
Il s'agit d'atomes de même type de rayon R placés au centre d'un hexagone de sphères formant une couche (1). Une couche (3) est située à la verticale de (1). On intercale entre (1) et (3) une couche (2) dont les sphères se placent dans les creux de la couche (1) : chaque sphère est ainsi tangente à 12 autres. La maille est donc un prisme droit à base hexagonale, avec trois atomes de la couche (2) à l'intérieur de cette maille. Le nombre total d'atomes dans la maille élémentaire est 2. Les atomes de centre de face de maille (couches (1) et (3)) sont tangents aux 6 autres de la même couche ainsi qu'aux trois de la couche (2). On note $2c$ la distance entre les plans (1) et (3) et $a = b$ les côtés du losange de la maille élémentaire. On a $c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}} \approx 1,63a$.

EXEMPLES : Be, Mg, Zn, Cd

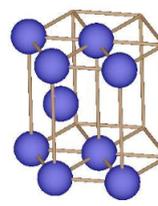
Le volume de la maille est $V_m = a\frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{a}{2} \times 2 \times 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$ et le volume occupé par les atomes est $V = 4 \times \frac{4}{3}\pi R^3$.



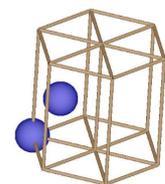
taille non réelle des atomes



atomes jointifs



maille élémentaire

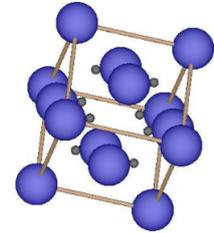
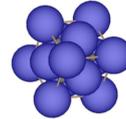
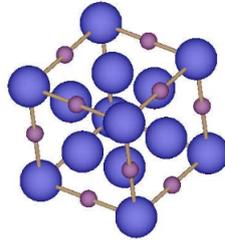
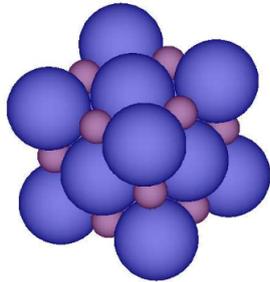


maille simple

La compacité est donc $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$. C'est la même compacité que le CFC.

3. Sites interstitiels de la structure CFC

Il s'agit des sites octaédriques (6 centres de faces ou figure décalée = polyèdre à 8 faces) et tétraédriques (1 sommet et trois centres de faces = polyèdre à 4 faces).

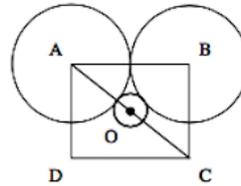
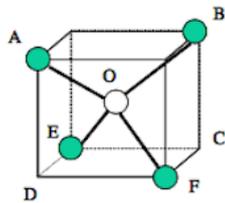


$1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ sites octaédriques CFC

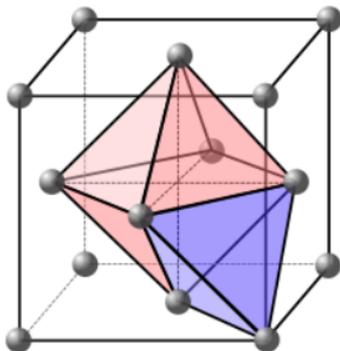
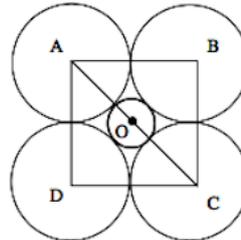
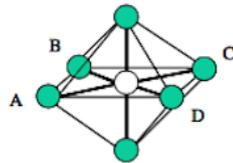
8 sites tétraédriques CFC

LACUNES :

Sites tétraédriques T



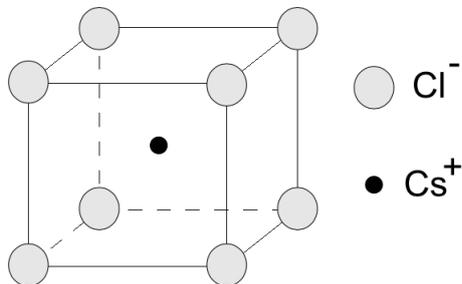
Sites octaédriques O



4. Cristaux ioniques

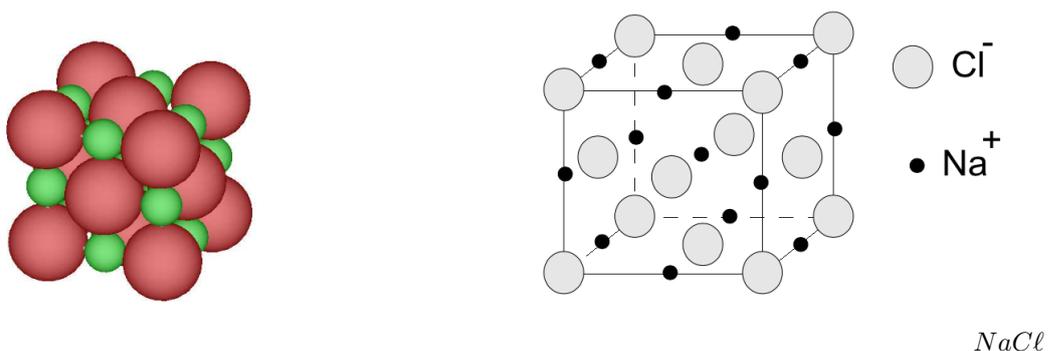
4.1 type $CsCl$

Les 8 ions Cl^- sont aux sommets du cube et le Cs^+ est au centre. Les coordinences sont 8 et 8. Les anions sont plus gros. Les anions et le cation sont tangents sur l'arête du cube donc $2r_+ + 2r_- = a\sqrt{3}$. La maille comporte un ion de chaque espèce.



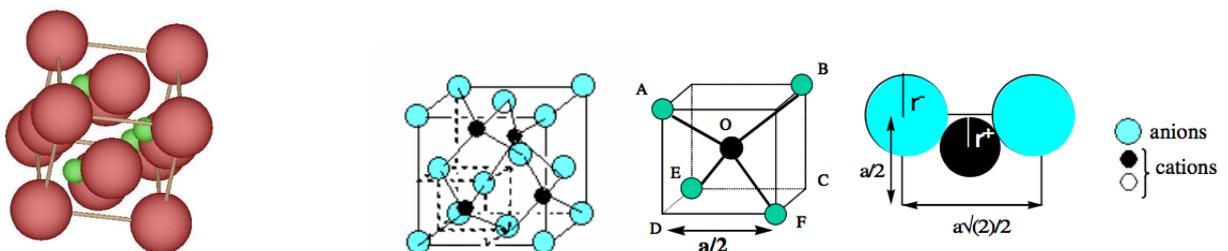
4.2 type $NaCl$

Les 8+6 ions Cl^- sont dans un réseau CFC et les Na^+ occupent les sites octaédriques. Les coordinences sont 6 et 6. La maille comporte 4 ions de chaque espèce. Les tangences sont données par le schéma ci-dessous (sur une face du cube)



4.3 type ZnS blende

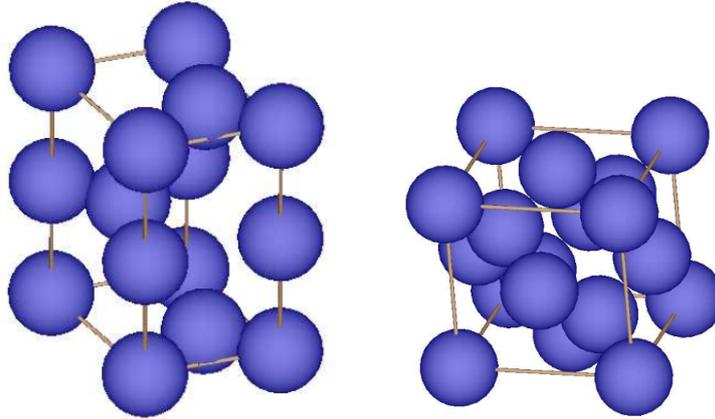
Les ions S^{2-} sont dans un réseau CFC et les Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques. Les coordinences sont 4 et 4. La maille comporte 4 ions de chaque espèce. Les tangences correspondent à un ion d'une sorte tangent à 4 ion de l'autre espèce (exemple : sur la direction de la diagonale principale du cube, deux cation et anion sont tangents)



ZnS blende

5. Cristaux covalents

Cas du diamant et du graphite. Les liaisons sont covalentes.



6. Cristaux moléculaires

Les liaisons sont de type Van der Waals. Les exemples sont ceux de H_2 , CO_2 , I_2 , ...

7. Cristaux réels (défauts)

Beaucoup de types de défauts : inclusions ponctuelles, lacunes ponctuelles, défaut de stoechiométrie (comme FeO qui correspond environ à $Fe_{0,95}O$ pour la wüstite)