



# Cristallographie

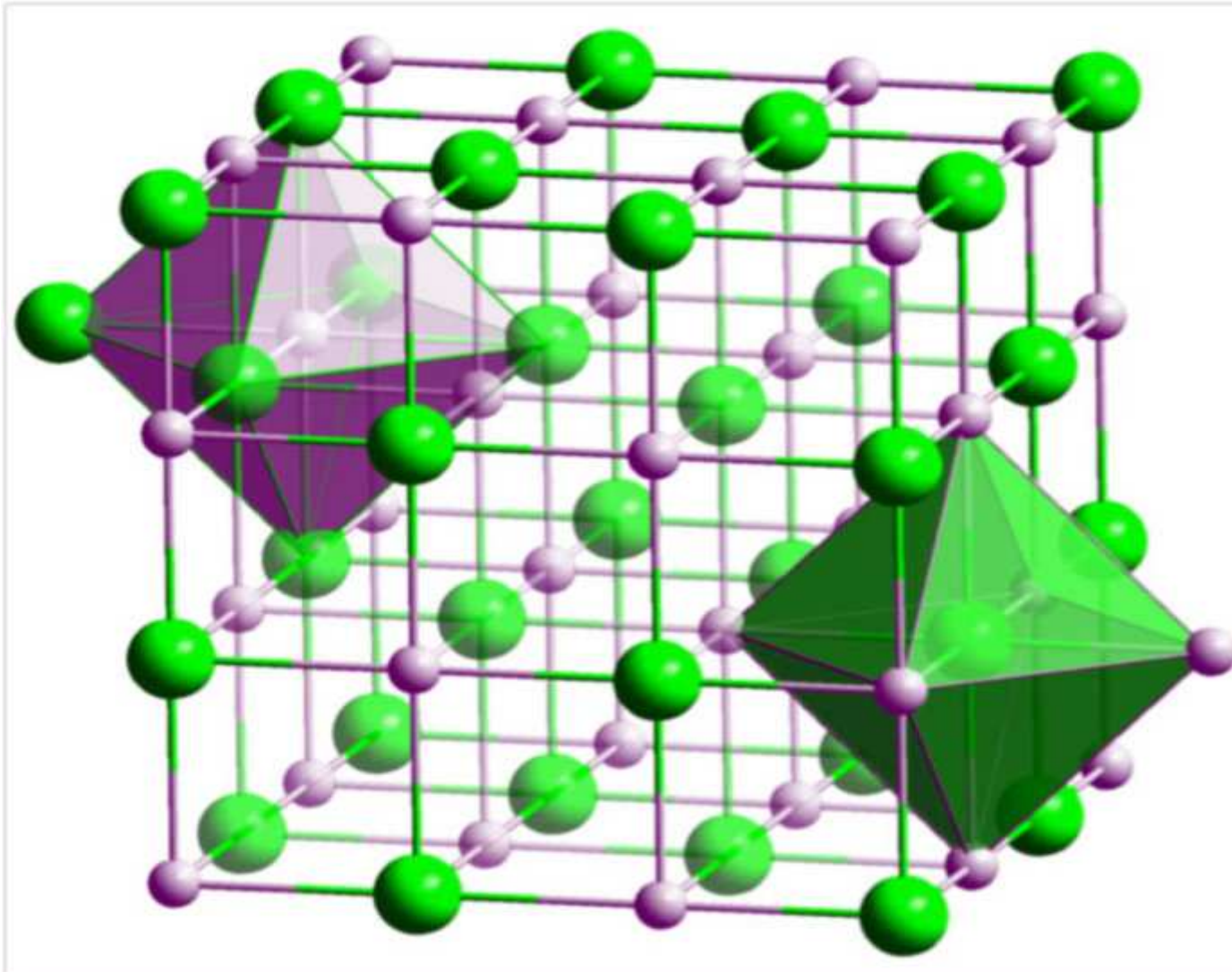


S4 /2016-2017

A. LAMHAMDI

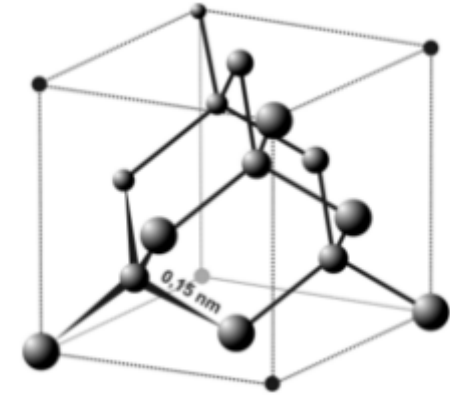
**Définition:**

La **crystallographie** est la science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique. Les propriétés physico-chimiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière





# Plan



## Introduction:

### **1) Réseaux cristallins :**

- Notions de mailles
- Rangées, plans, Indices de Miller
- Réseaux de Bravais

### **2) Caractéristiques des Structures cristallins**

- Empilements
- Empilements compacts (cubique faces centrées, hexagonal compact)
- Empilements semi-compacts (cubique simple, Cubique centré)
- Caractéristiques cristallographique : coordonnées réduites, coordinence, compacité, masse volumique

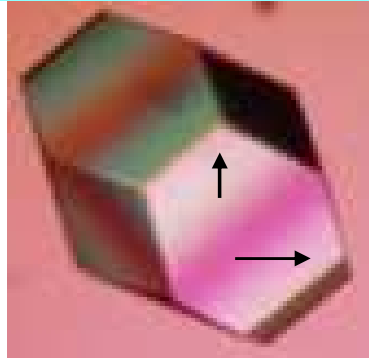
### **3) Etude de quelques réseaux cristallins :**

- Sites interstitielles (Sites tétraédriques, Sites octaédriques)
- Structures ioniques de type MX (CsCl, NaCl,..)
- Structures de type MX<sub>2</sub> : fluorine CaF<sub>2</sub> et anti-fluorine, rutile TiO<sub>2</sub>....

## Introduction

La première loi quantitative de la cristallographie(1772) :loi de la constante des angles

« **Quelque soit l'aspect extérieur et la dimension des cristaux d'une même espèce cristalline, les angles que font entre elles les faces correspondantes sont égaux** »



Jean-Baptiste Romé de l'Isle

La seconde loi (loi des indices rationnels) a été énoncée en 1774 par René-Just Haüy. Il avait remarqué que lorsqu'il clivait(en fractions) des cristaux de calcite( $\text{CaCO}_3$ ) il obtenait des morceaux dont la forme était rigoureusement semblable à celle du cristal initial.

Il a alors introduit la notion de « **molécules intégrantes** » : **maille élémentaire**

En 1849 Auguste Bravais énonce le postulat qui constitue la base de la cristallographie :

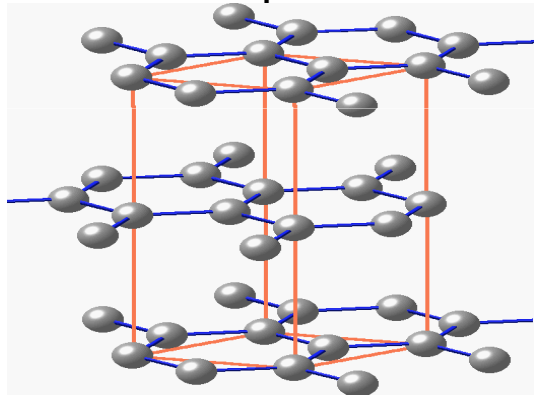
« Etant donné un point P, quelconque dans un cristal, il existe dans le milieu une infinité discrète, illimitée dans les trois directions de l'espace de points, autour desquels l'arrangement de la matière est la même qu'autour du point P » réseau tridimensionnel

Auguste Bravais

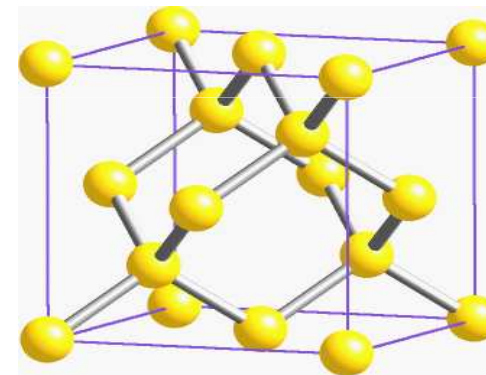
En 1966 L'apparition du microscope électronique à transmission(MET) à permis de voir réellement les réseaux cristallins



Graphite



Diamant



Ces deux cristaux ne se rassemble pas , mais ils sont en fait étroitement liés, car ils sont tous composés de pur **carbone**, c'est la structure des atomes et la nature des liens chimiques qui donne au diamant sa brillance ,sa dureté et sa capacité de diffuser la lumière.

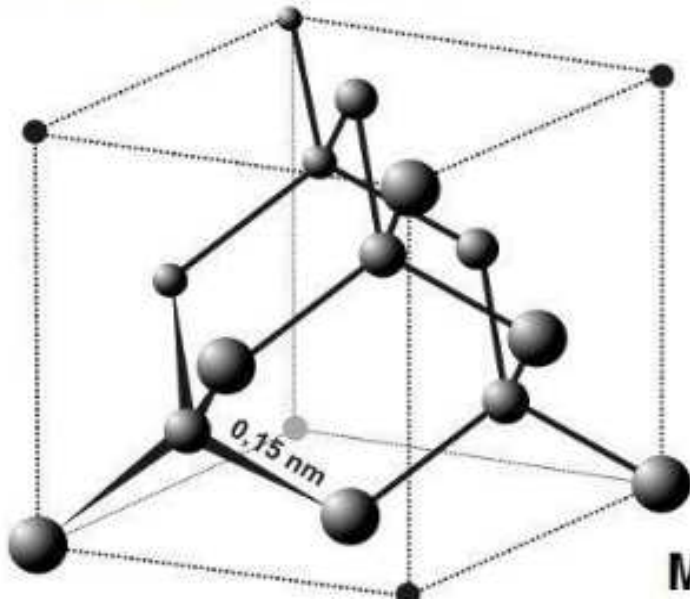
**Les propriétés physico-chimiques des cristaux sont liées à l'arrangement des atomes dans l'espace. D'où la nécessité d'étudier la cristallographie**



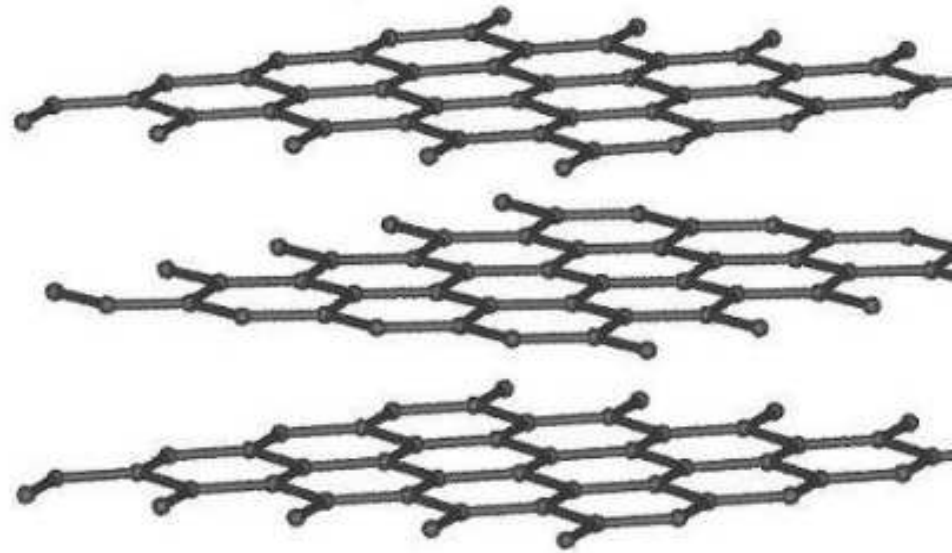
الماس



الفلز



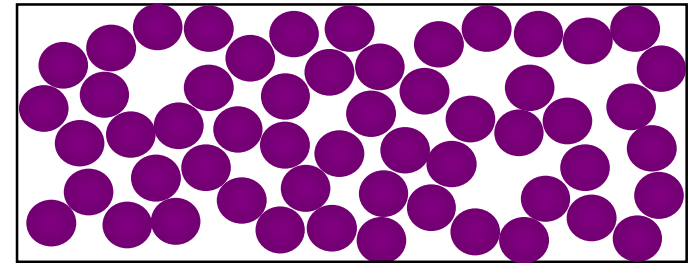
M.H



## Solide : Ensemble d'atomes : ordre et désordre

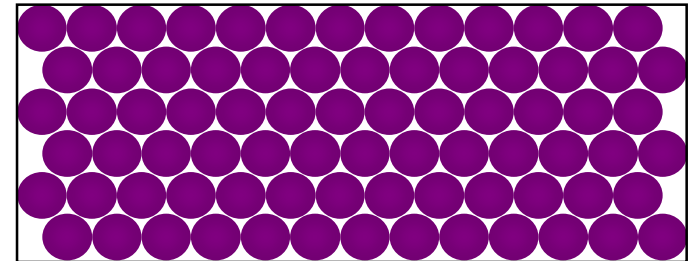
\* *En désordre : solides amorphes*

- plastiques
- verres



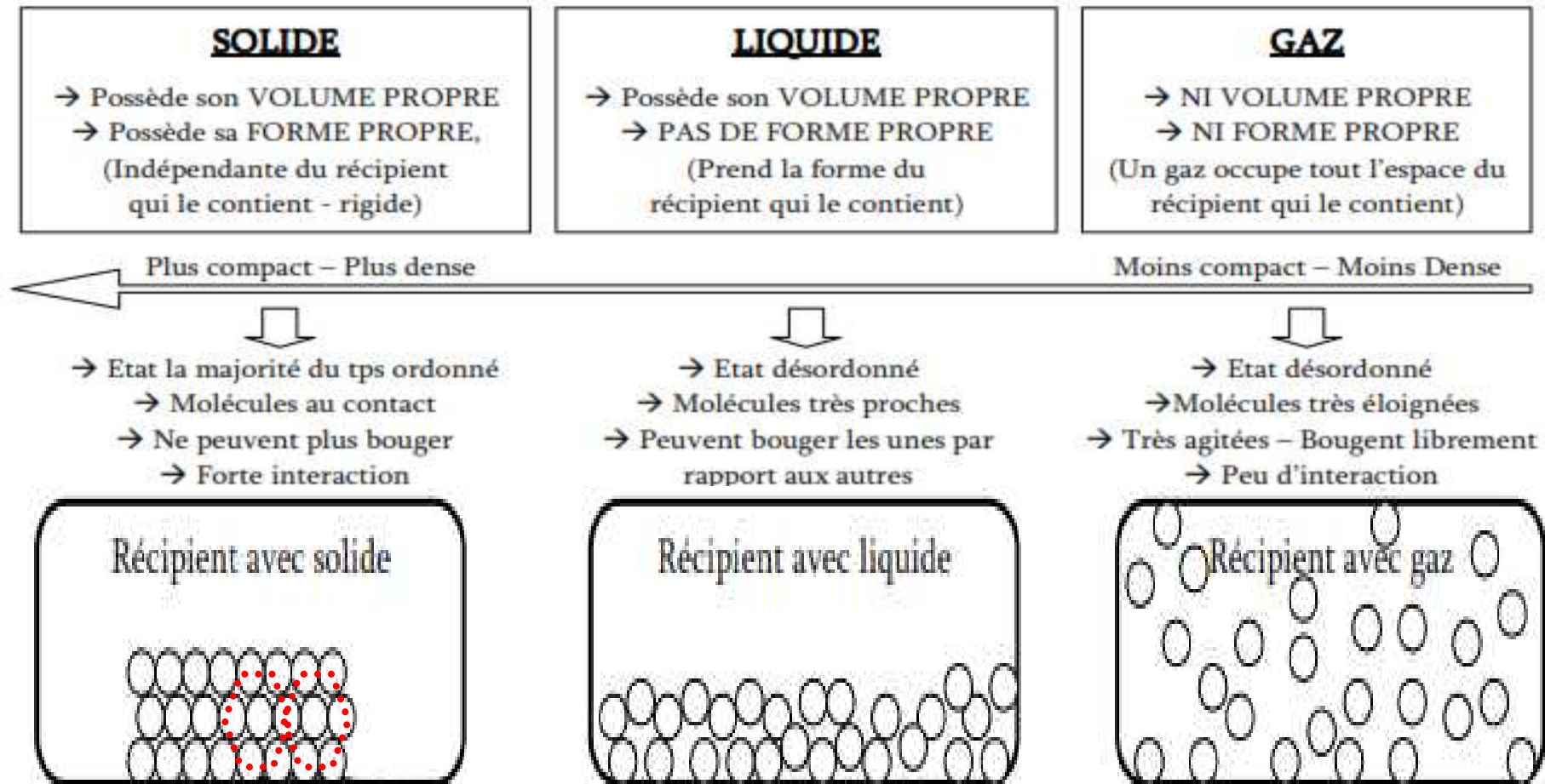
\* *En ordre : solides cristallins*

- métaux
- céramiques



Un cristal idéal est formé par la répétition périodique et infinie dans l'espace, d'éléments identiques.

# Etats physique de la matière

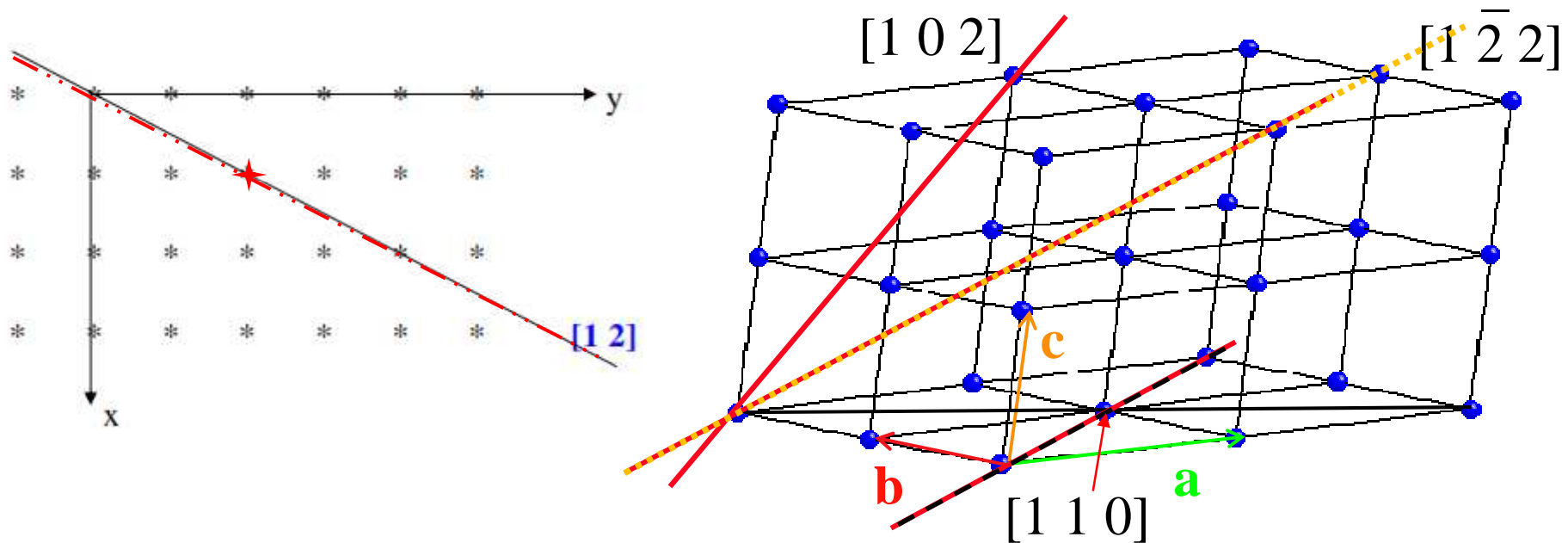


sous  $P = 1\text{bar}$ , l'eau pure est à l'état **solide** si  $T < 0^\circ\text{C}$ ,  
**liquide** si  $0^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$  et **gazeuse** si  $T > 100^\circ\text{C}$ .



# Rangée

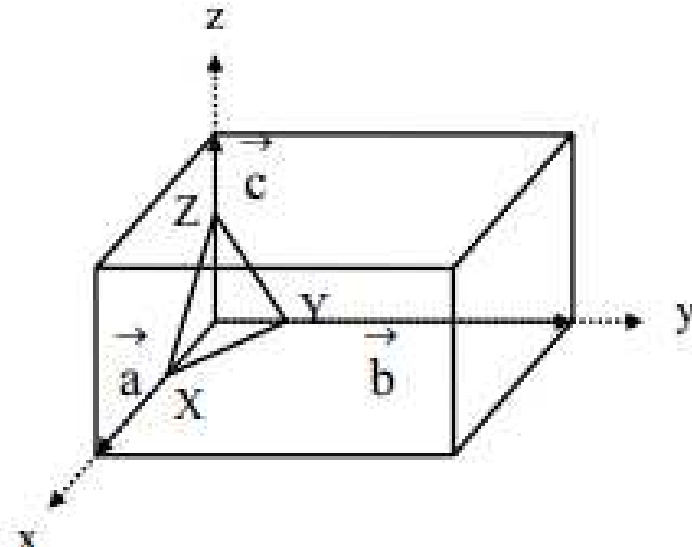
Par définition une rangée  $[u \ v \ w]$  est une droite qui passe par l'origine et le point de coordonnées  $u \ v \ w$ .



Toute droite passant par deux nœuds est une rangée, elle contient une infinité de nœuds.  
Tous les nœuds peuvent être pris comme origine

# I. Plans réticulaires et indices de Miller :

- Tout plan passant par trois nœuds du réseau constitue un plan réticulaire
- une famille de plans réticulaires est définie par 3 entiers (**h k l**) appelés **indices de Miller**.
- Les indices de Miller (**h k l**) sont tels que le plan correspondant coupe les arêtes: a en a/h, b en b/k et c en c/l.
- Pour représenter un plan nous avons besoin de 3 points: Le plan réticulaire (1 3 2) coupe: l'axe ox en a/1, l'axe oy en b/3, l'axe oz en c/2.

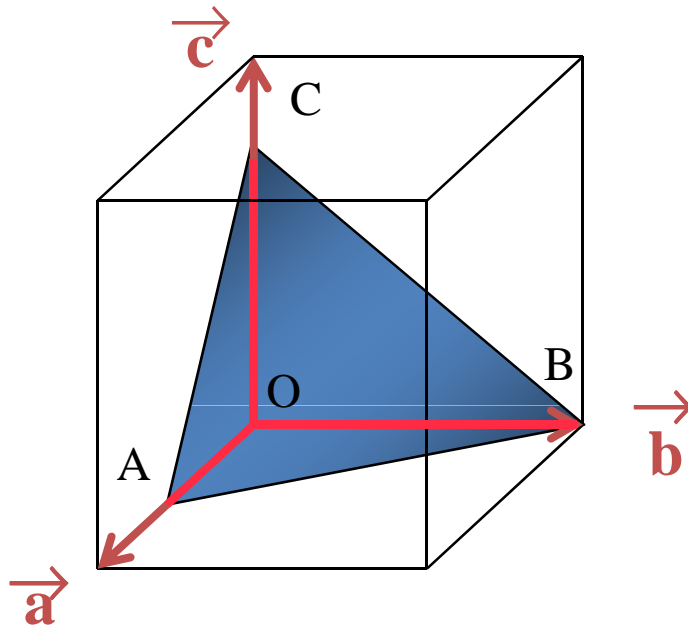


Distance interréticulaire

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

Cas des cubiques, a = paramètre de maille

# Exemple



$$\mathbf{OA} = 1/2 \mathbf{a}$$

$$\mathbf{OB} = 1 \mathbf{b}$$

$$\mathbf{OC} = 3/4 \mathbf{c}$$

$$\begin{aligned} h &\propto 2 \\ \Rightarrow k &\propto 1 \\ l &\propto 4/3 \end{aligned}$$

Il faut  $h$ ,  $k$  et  $l$  soit entiers :

$$\Rightarrow (h \ k \ l) = (6 \ 3 \ 4)$$

# I.1 Equation d'un plan réticulaire

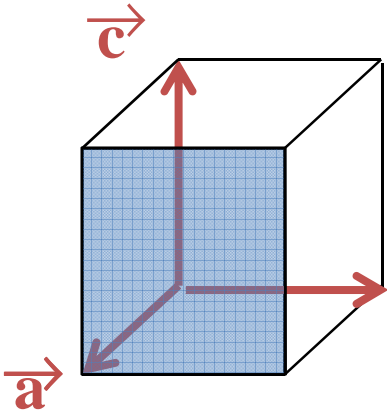
- Un plan réticulaire passe par 3 nœuds, son équation est de la forme:

$$h.x + k.y + l.z = 0$$

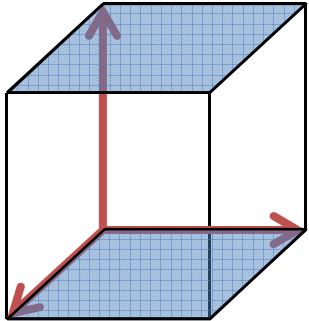
- Un nœud de coordonnées  $(p,q,r)$  appartient à ce plan: si

$$h.p + k.q + l.r = 0$$

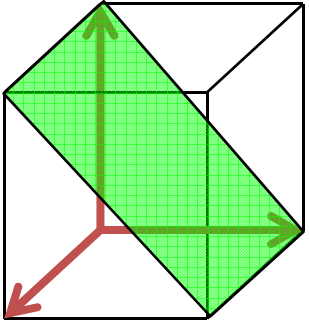
# I.2 Examples



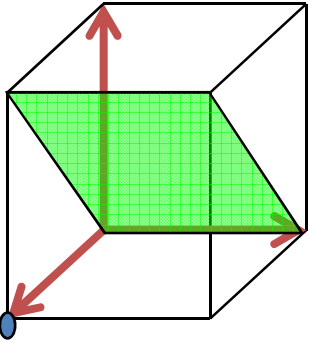
(1 0 0)



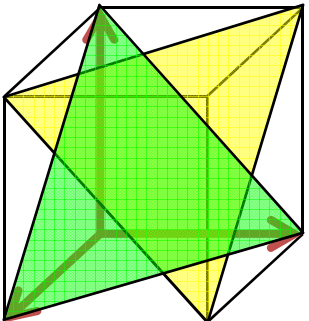
(0 0 1)



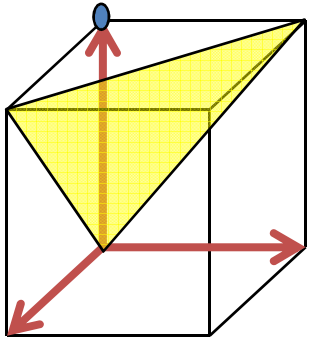
(0 1 1)



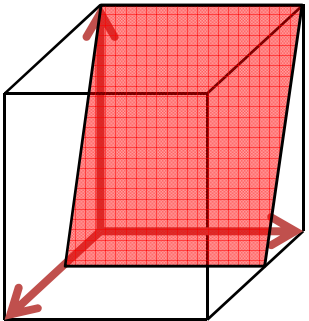
(-1 0 1)



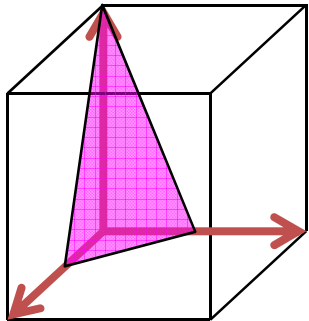
(1 1 1)



(1 1 -1)



(2 0 1)



(2 2 1)

## II. Réseau cristallin

Le réseau est l'assemblage de parallélépipèdes identiques construits sur les vecteurs :  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  mettant des faces en commun, ils sont appelés mailles.

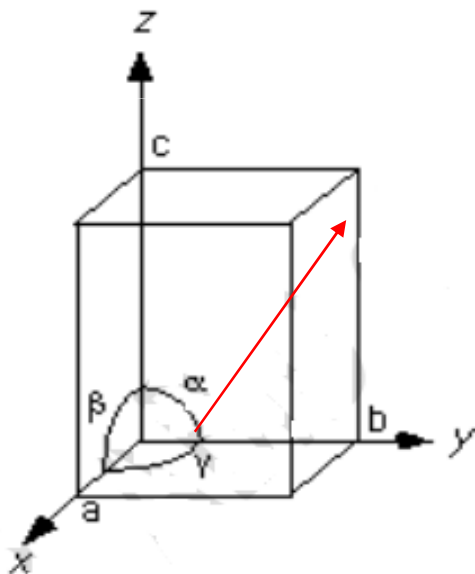
Les grandeurs  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont les 6 paramètres définissant une maille.

$$\vec{N} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}, \text{ avec } u, v \text{ et } w \in \mathbb{Z}$$

$$\text{Et les angles : } (\vec{b}, \vec{c}) = \alpha \quad ; \quad (\vec{c}, \vec{a}) = \beta \quad ; \quad (\vec{a}, \vec{b}) = \gamma$$

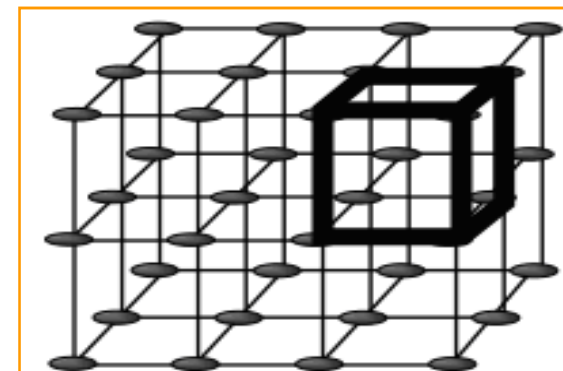
L'élément de base dont la répétition suivant le réseau engendre le cristal est appelé: maille élémentaire.

Les points sont appelés nœuds du réseau.



Les différentes possibilités pour ces six paramètres

Systèmes cristallins

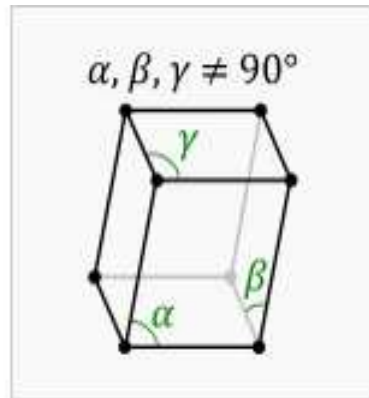


## Systèmes cristallins(7) :Formes de maille élémentaire spécifique

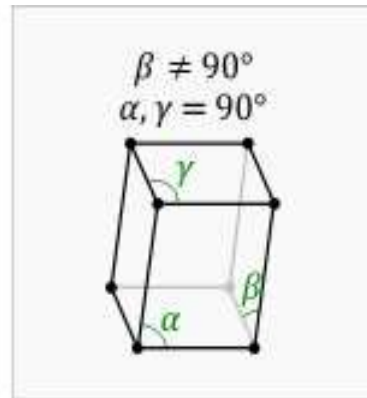
Paramètres		Polyèdre	Système cristallin
$a \neq b \neq c$	$\alpha, \beta$ et $\gamma$ quelconques	Parallélépipède quelconque	Triclinique
$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\pi/2$ $\gamma$ quelconque	Prisme droit à base parallélogramme	Monoclinique
$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	Parallélépipède rectangle	Orthorhombique
$a = b = c$	$\alpha=\beta=\gamma$ quelconques	Rhomboèdre	Rhomboédrique
$a = b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	Prisme droit à base carrée	Quadratique(tétraгонаle)
$a = b \neq c$	$\alpha=\beta=\pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$	Prisme droit à base losange à $2\pi/3$	Hexagonal
$a = b = c$	$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	Cube	<b>Cubique</b>

**Réseaux tridimensionnel** cristallin(propriétés de symétrie: par une opération de symétrie on laisse invariant le réseau, transformation du réseau en lui même

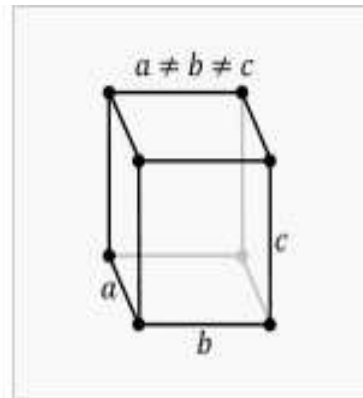
## II.1 Systèmes cristallins



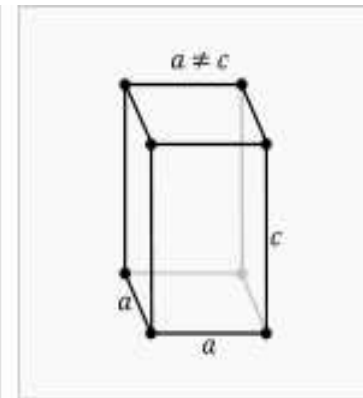
Triclinique



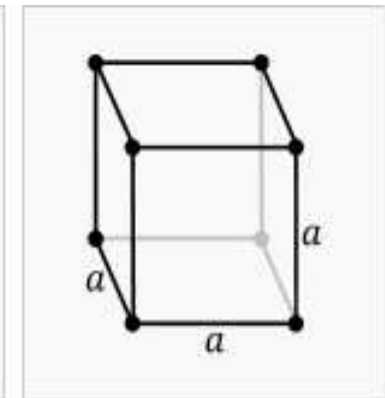
Monoclinique



Orthorhombique



Tétragonal



Cubique

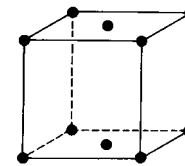
Système réticulaire	Maille	Paramètres de maille
Rhomboédrique	<p><math>\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ</math></p>	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	<p><math>hR</math></p>	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ Maille triple
		$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



# *Modes de réseau : P, I, F, C*

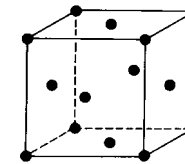
Primitive : Mode P

*7 systèmes cristallins*

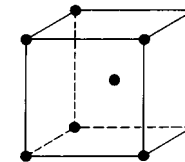


centre des bases (mode C)

+



centre des faces (mode F)

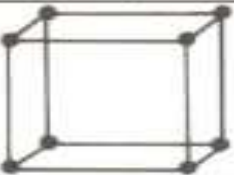
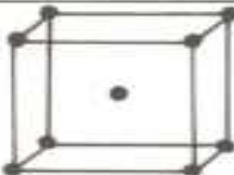
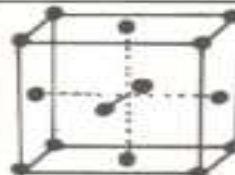
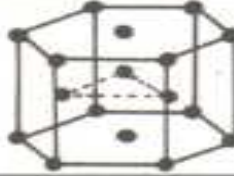

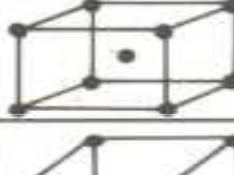
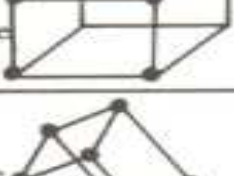
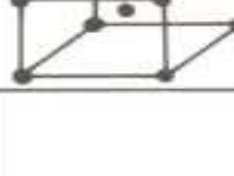
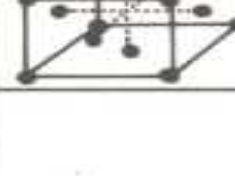
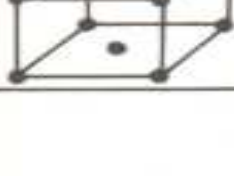


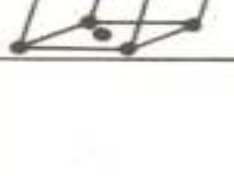



centre de la maille (mode I)



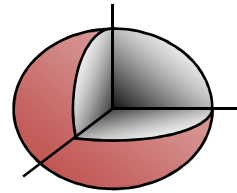
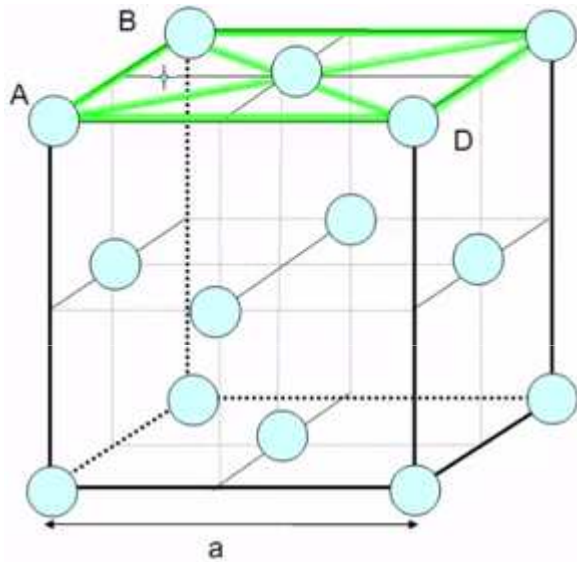
*14 réseaux de Bravais*

## II.2 Réseau de bravais(14)

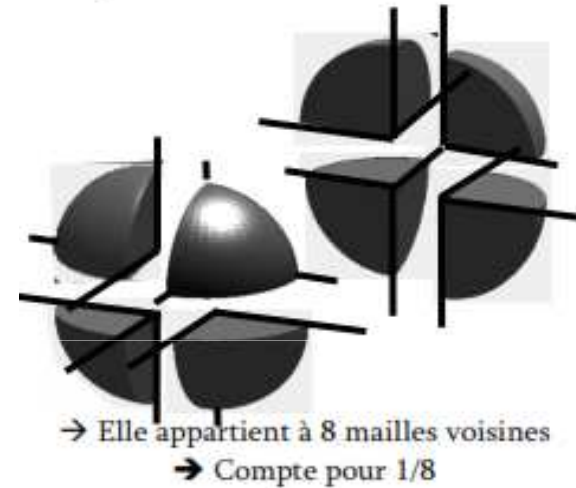
	simple	centré	faces centrées	bases centrées
Cubique				
Hexagonal*				
Quadratique				
Orthorhombique				
Rhomboédrique				
Triclinique				
Monoclinique				

# III. Structures métalliques: caractéristiques

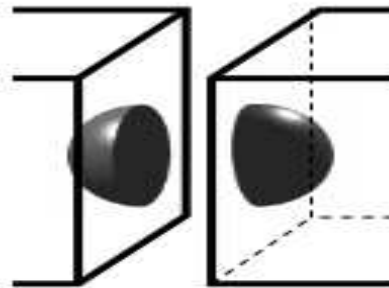
**II.1 Multiplicité de la maille (Z):** combien de sphères dans chaque maille élémentaire  
Empilement CFC:  **cubique face centré**



**Sphère sur une coin de la maille**



**Sphère sur une face de la maille**



→ Elle appartient à 2 mailles voisines  
→ Compte pour 1/2

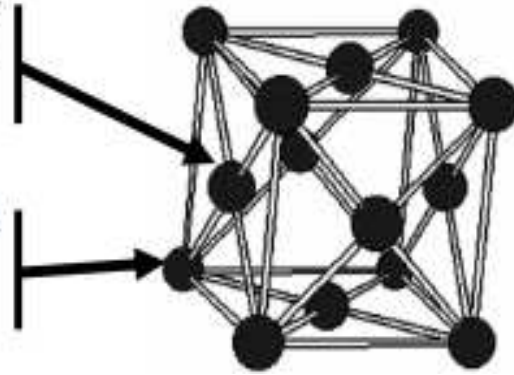
1 atome à chaque sommet :  $8 \times 1/8$

1 atome au centre de chaque face  $6 \times 1/2$

**Multiplicité = 4**

Chaque sphère sur une face compte pour 1/2  
 $\rightarrow 6 \times \frac{1}{2} = 3$

Chaque sphère en coin compte pour 1/8  
 $\rightarrow 8 \times \frac{1}{8} = 1$

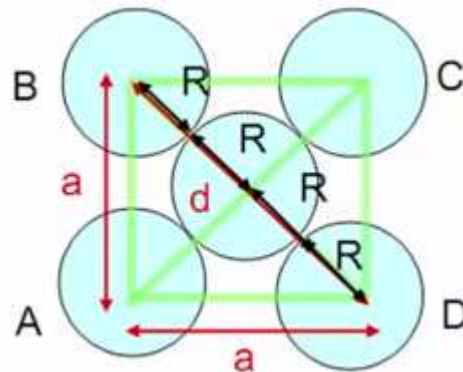


Multiplicité totale du CFC :

$$N_{CFC} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

4 atomes / maille

**Relation entre (a) et (R) : (CFC)**

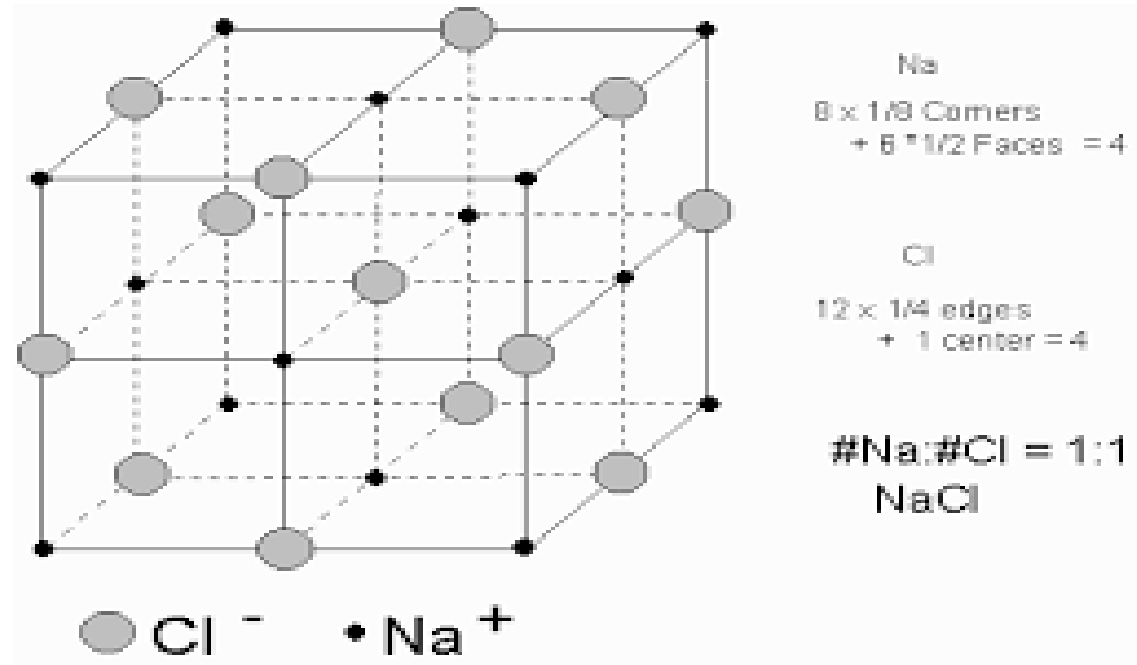
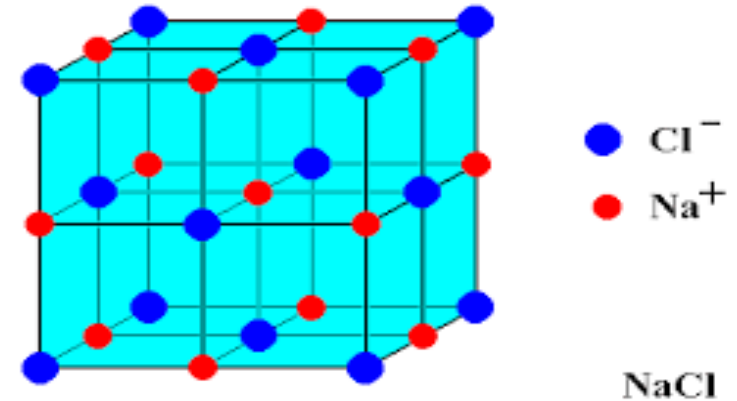
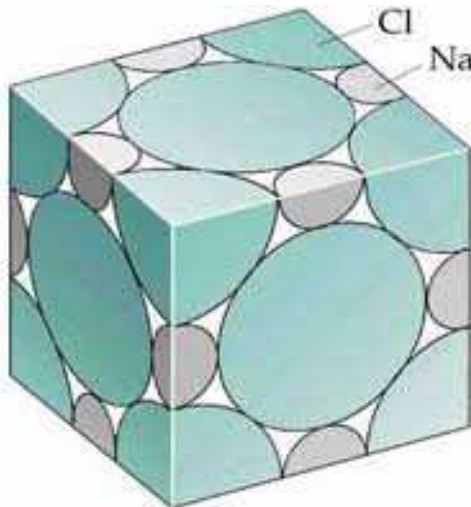


Dans le plan de compacité, sur la petite diagonale, on a :

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

## Exemple : multiplicité NaCl

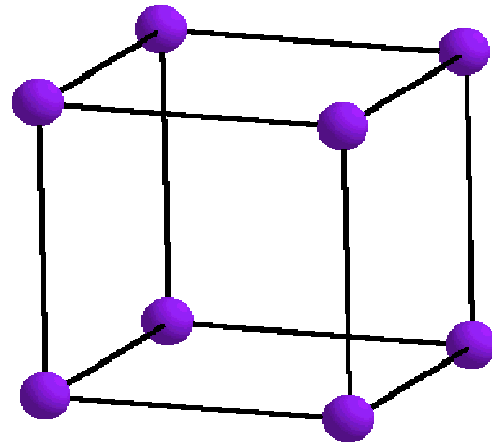
Les cations  $\text{Na}^+$  occupent tous les sites interstitiels octaédriques du réseau CFC formé par les anions  $\text{Cl}^-$ .



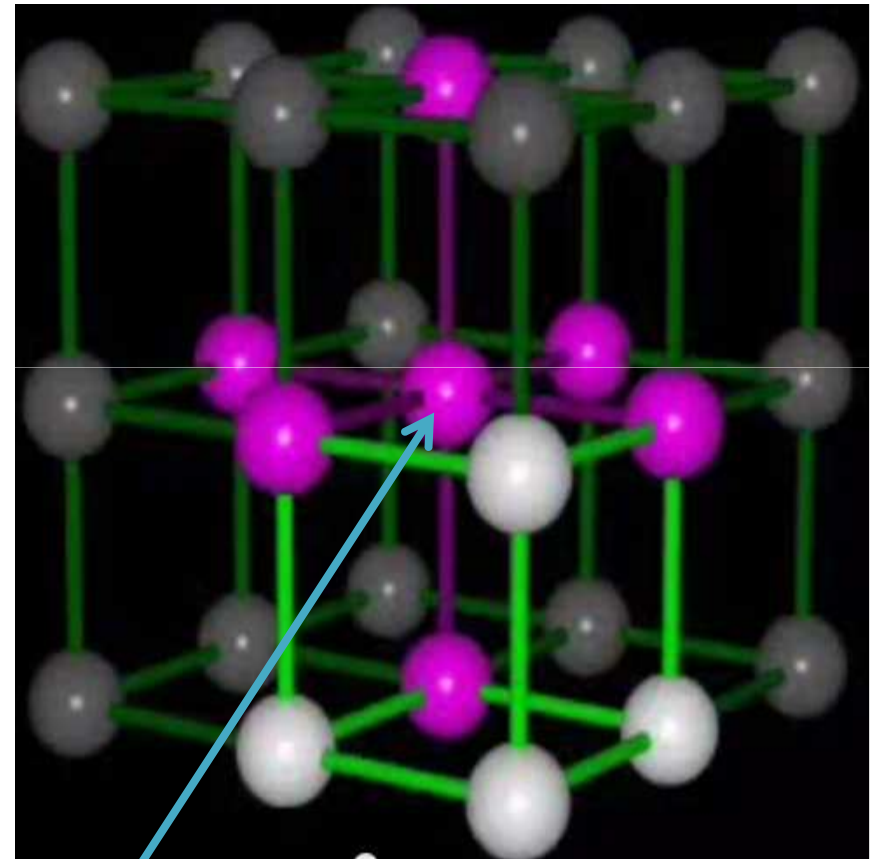
On dénombre 4 groupements NaCl par maille: ( $Z=4$ )

**III.1 Coordinance:** nombre de plus proche voisin dans une structure

**Cubique simple: C.S**



Chaque atome de la maille possède 6 atomes voisins, donc le C.S à une coordinence 6



## III.2 Compacité:

**Compacité :**

$$C = \frac{V_{\text{occupé par les sphères}}}{V_{\text{total de la maille}}}$$

(sans unité, en général en %)

compacité de la structure  **cubique simple**  :

Volume occupé par les sphères =  $N * \frac{4}{3}\pi R^3$ , avec N : nombre de motif par maille

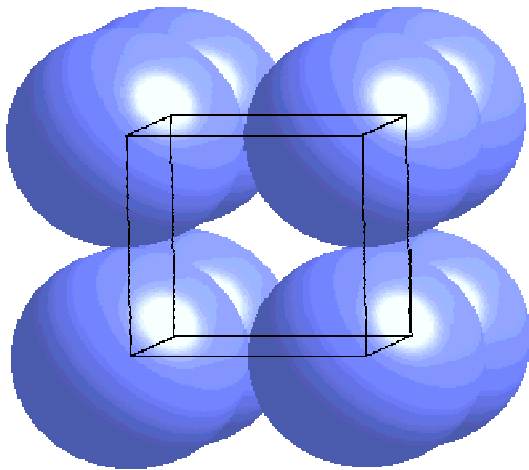
Volume de la maille =  $a^3 = (2R)^3$

$$C = \frac{V_{\text{occupé par les sphères}}}{V_{\text{total de la maille}}} = \frac{N \times \frac{4}{3} \pi R^3}{(2R)^3} = \frac{\pi}{6} = 52\%$$

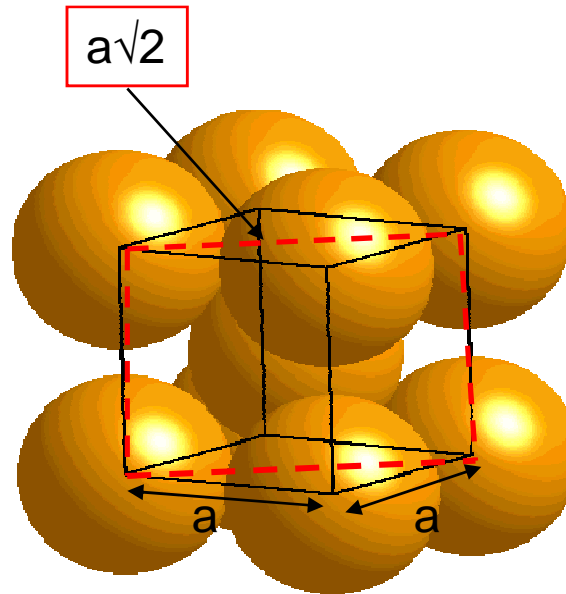
# COMPACITE

- Compacité :

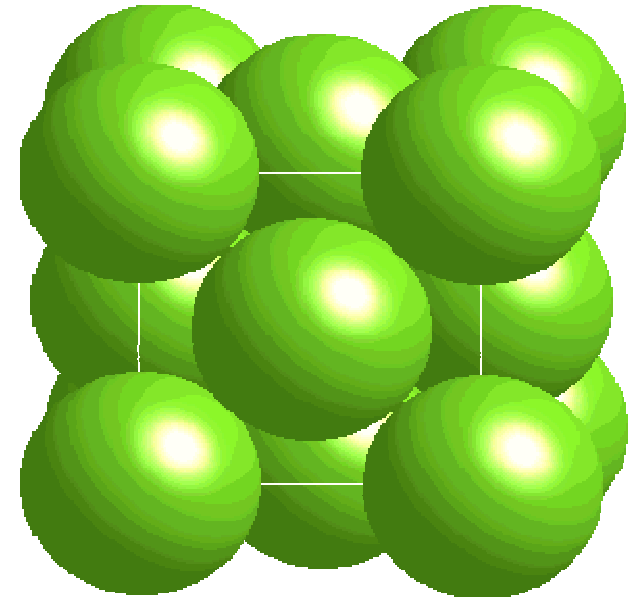
$$\frac{\text{Volume occupé par les atomes}}{\text{Volume de la maille}}$$



Cubique P :CS  
52 %



Cubique I :CC  
68 %



Cubique F :CFC  
74 %



### III.3 La Masse volumique « $\rho$ » et la densité « $d$ » d'un solide

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

masse de la maille =  $z$  x masse du motif =  $z$  x Masse molaire du motif /  $N$

$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N v_{\text{maille}}}$$

Avec :

$Z$  = nombre de motifs par maille

$M$  motif = masse molaire du motif

$N$  = nombre d'Avogadro

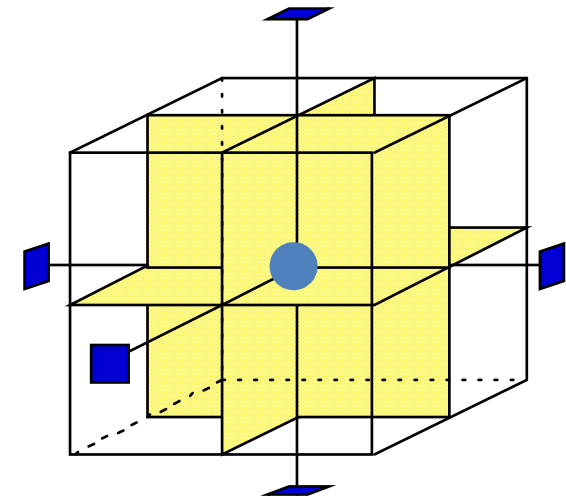
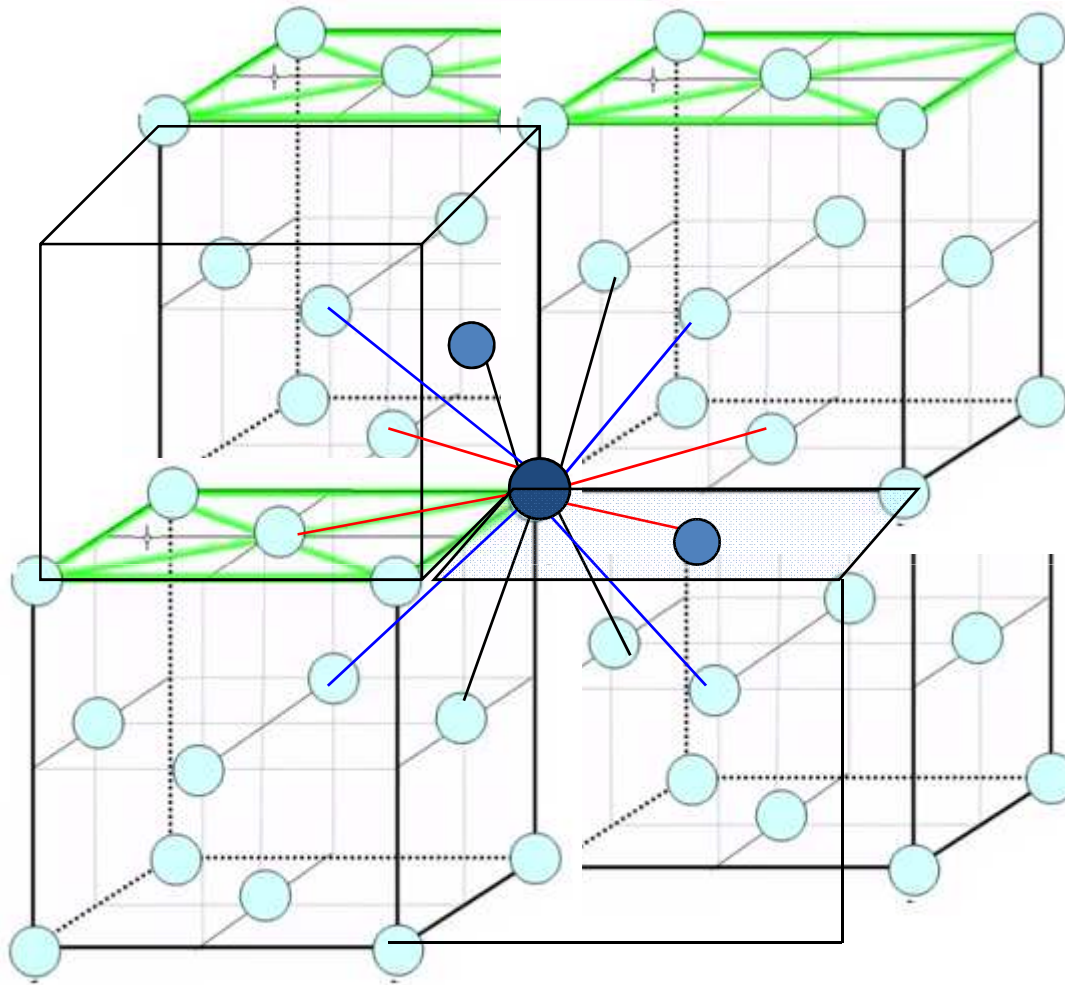
$V_{\text{maille}}$  = volume de la maille

$$d = \frac{\text{masse d'un certain volume du solide (sans unités)}}{\text{masse du même volume d'eau}}$$

Pour les solides :

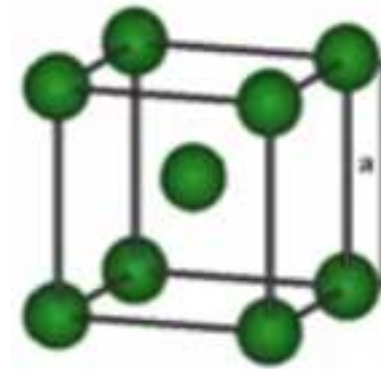
$$\rho \text{ (en g/cm}^3\text{)} = d \text{ (sans unités)}$$

## Exemple de coordinence: CFC



**Coordinence 12 dans un CFC**

**Exercice 3 TD:** Etude de la maille cubique centré :CC



1- Calculer la multiplicité

La **multiplicité** ou nombre de motifs est  $m = 8 \times 1/8 + 1 = 2$   
2 motifs (ou atomes) par maille

2- Coordinance :

**Coordinance** : dans cette structure, chaque atome, possède 8 proches voisins. Les atomes du cubique centré ont donc une coordinance de 8.

3- Donner la relation entre le rayon  $r$  et paramètre de maille  $a$

**Condition de tangence et paramètre de maille** : le plus proche contact s'effectue le long de la diagonale principale du cube, le paramètre  $a$  s'exprime par  $4r = a\sqrt{3}$  où  $r$  est le rayon atomique de l'atome.

4- Calculer la compacité et donner la relation de la masse volumique:

Calcul de la **compacité** :  $C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 0.68$

$$\rho = \frac{m_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 \cdot M}{N_A \cdot a^3}$$

# TD 1

## Exercice 4:

Le rayon atomique du sodium étant

$r=0.19$  nm, calculer la densité de sodium métallique pour une structure cubique centré ( $M(\text{Na})=23$  g/mol)

0.89

## Exercice 5:

Calculer le paramètre  $a$  de la maille cubique face centré du cuivre (CFC) dont la densité vaut  $d=8.96$ , en déduire le rayon atomique du cuivre ( $M(\text{Cu})=63.5$  g/mol)

0.36 nm

## (contrôle)

0.127 nm

L'oxyde de titane possède plusieurs variétés allotropiques, la variété rutile est la plus rencontrée, les ions titane (Ti) forme un quadratique centré ( $a = b \neq c$  et  $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$ )

et les oxygènes formes un octaèdre régulier autour de chaque ion titane (Ti).

Calculer le rapport des paramètres ( $c/a$ ) dans la structure rutile :  $\text{TiO}_2$

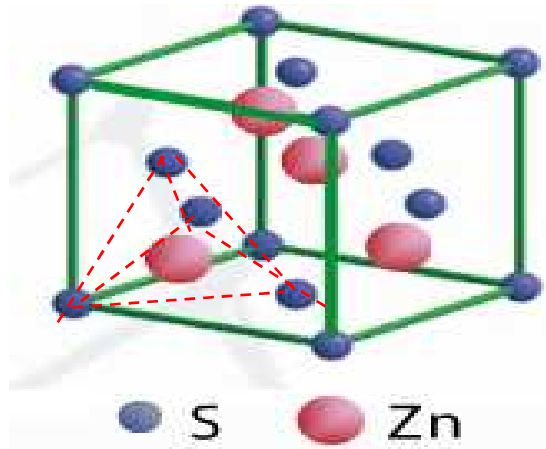
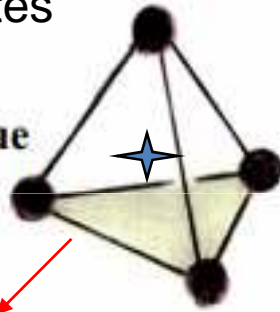
0.58

### III.4 Sites interstitiels:

Les sites cristallographiques correspondent à des vides interstitiels entre les atomes. Les plus fréquents sont les sites tétraédriques[4] délimités par 4 atomes et les sites octaédriques[6] délimités par 6 atomes.

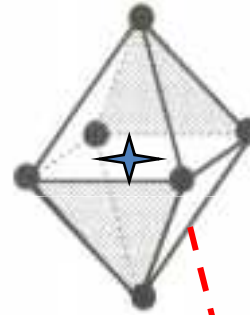
Espace engendré par 4 sphères cotangentes

Site tétraédrique

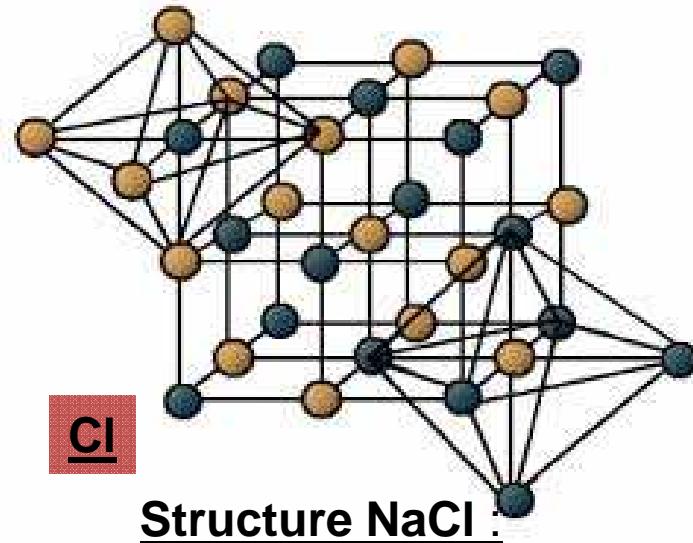


Espace ou creux engendré par 6 sphères cotangentes

Site octaédrique



Na



# Exercice 6:

Réponse : G est le centre de gravité du triangle équilatérale ABC

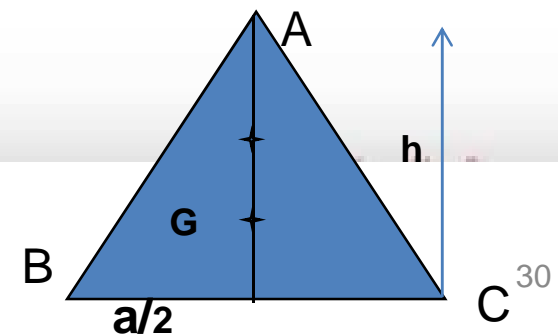
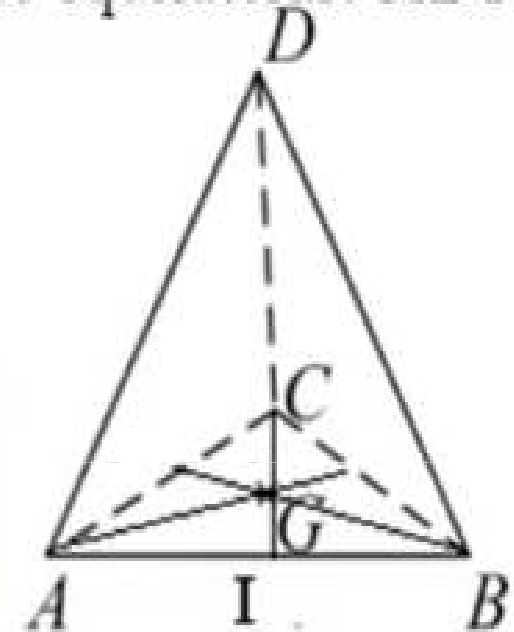
$$AD = a = 2r, \quad DG = \frac{c}{2} \quad \text{et} \quad GA = \frac{2}{3}h$$

$$\text{avec } h = \frac{a\sqrt{3}}{2} \text{ donc } GA = \frac{a\sqrt{3}}{3}$$

$$\text{Avec } DG^2 + GA^2 = DA^2 \text{ donc } \left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2 = a^2$$

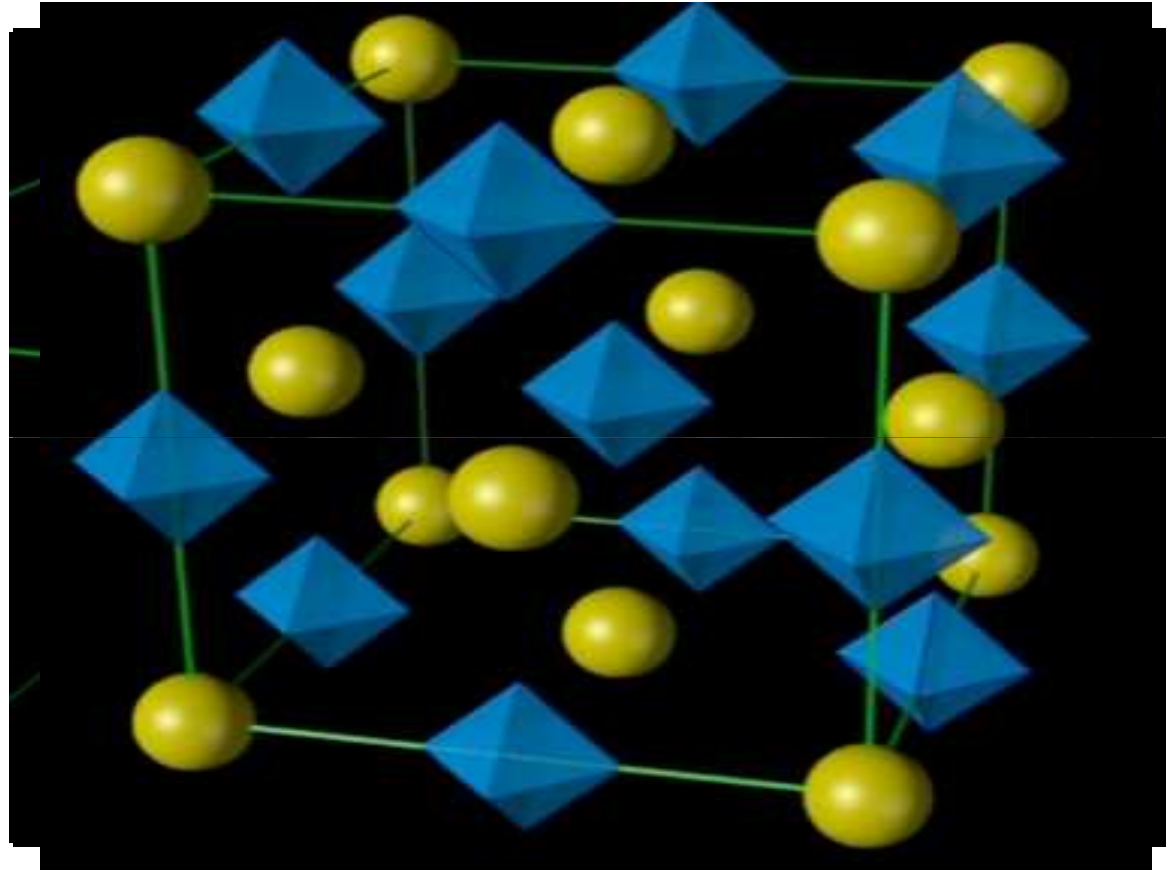
$$\text{Soit } \left(\frac{c}{2}\right)^2 = a^2 \left(1 - \left(\frac{1}{3}\right)\right) = \frac{2}{3}a^2 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{c}{a}\right)^2 = \frac{8}{3}$$

$$\text{et } \left(\frac{c}{a}\right) = \sqrt{\frac{8}{3}}$$

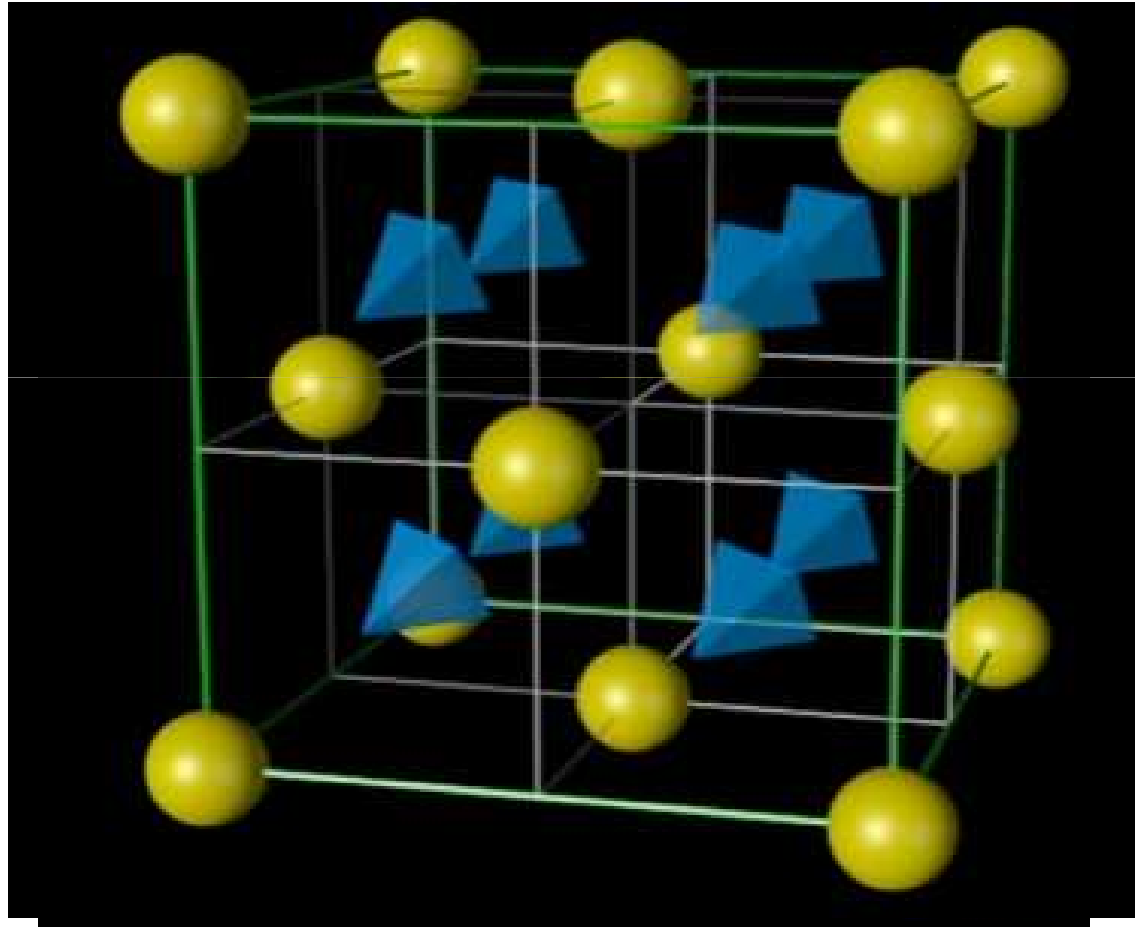


Centre de gravité du triangle équilatéral est situé  
Au 2/3 de l'une de ces deux médianes. h est la médiane

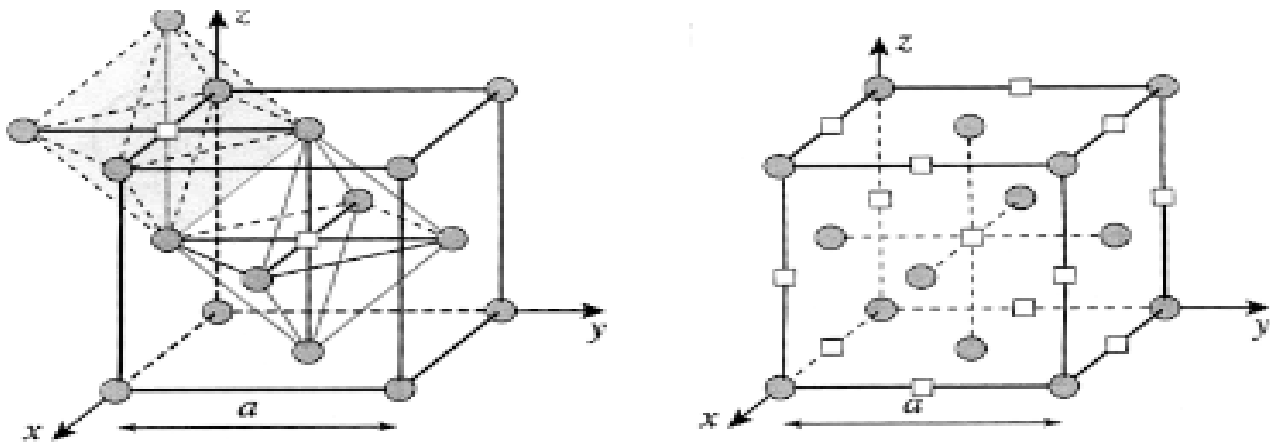
# Sites octaédrique



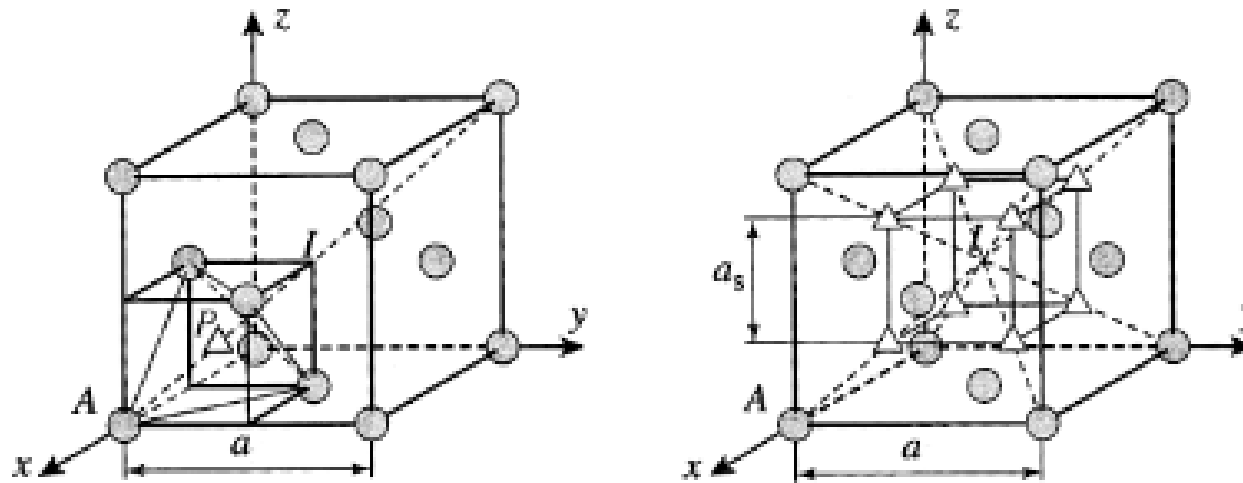
# Sites tétraédrique







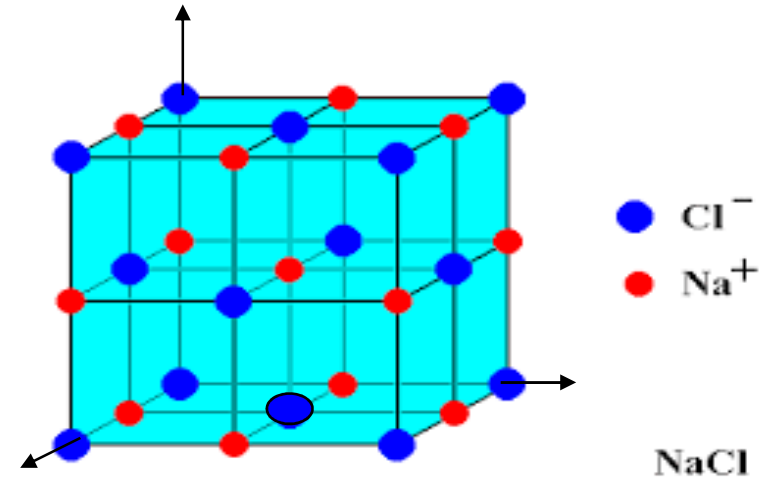
*Localisation des sites octaédriques O (□) dans une maille cfc :*



*Localisation des sites tétraédriques T (Δ) dans une maille cfc :*

## III.5 Coordonnées réduites

Relatif à une seule maille



### NaCl :

Les ions  $\text{Cl}^-$  :  $(0,0,0)$  ;  $(1/2,1/2,0)$  ;  $(1/2,0,1/2)$  ;  $(0,1/2,1/2)$

Les ions  $\text{Na}^+$  :  $(1/2,0,0)$  ;  $(0,1/2,0)$  ;  $(0,0,1/2)$  ;  $(1/2,1/2,1/2)$

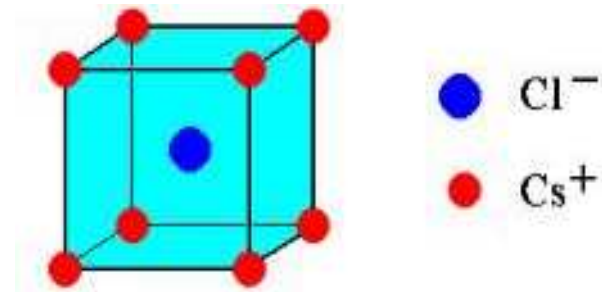
### CsCl :

Le chlorure de césium cristallise dans un réseau cubique centré,

Les coordonnées réduites sont :

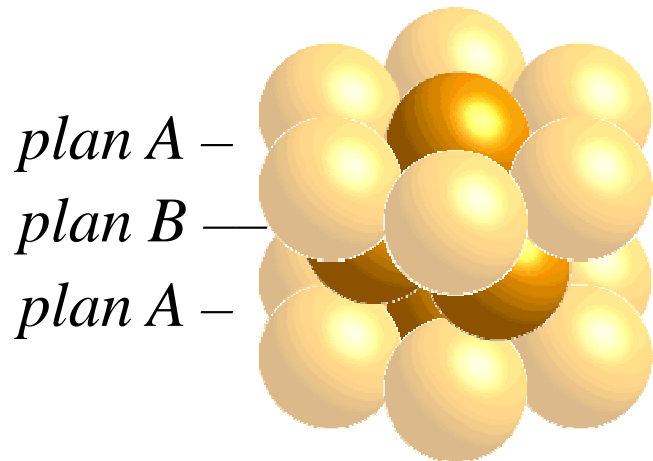
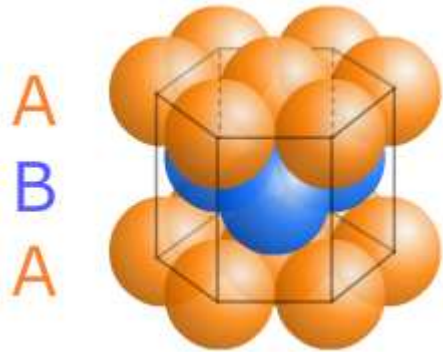
Les ions  $\text{Cs}^+$   $(0,0,0)$

Pour  $\text{Cl}^-$  :  $(1/2,1/2,1/2)$

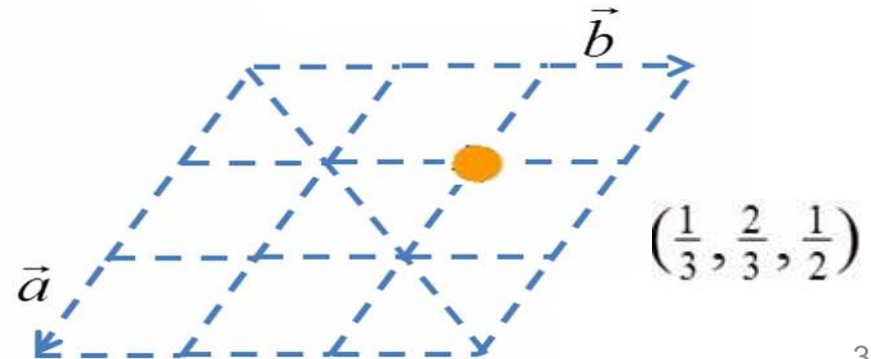
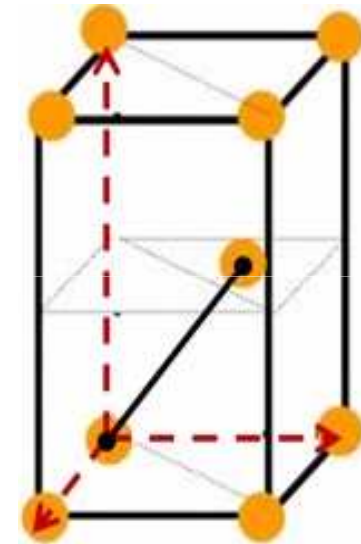
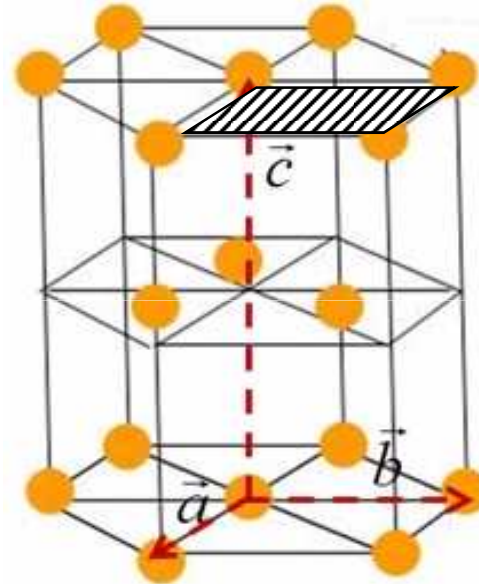


# Coordonnées réduites:

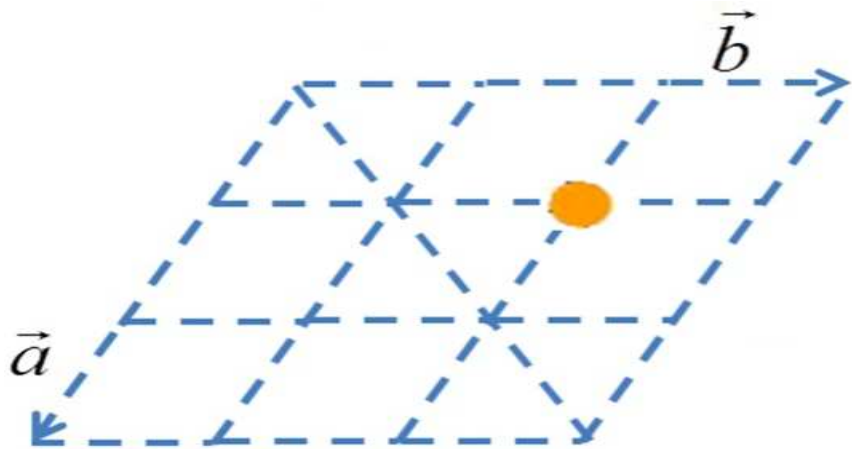
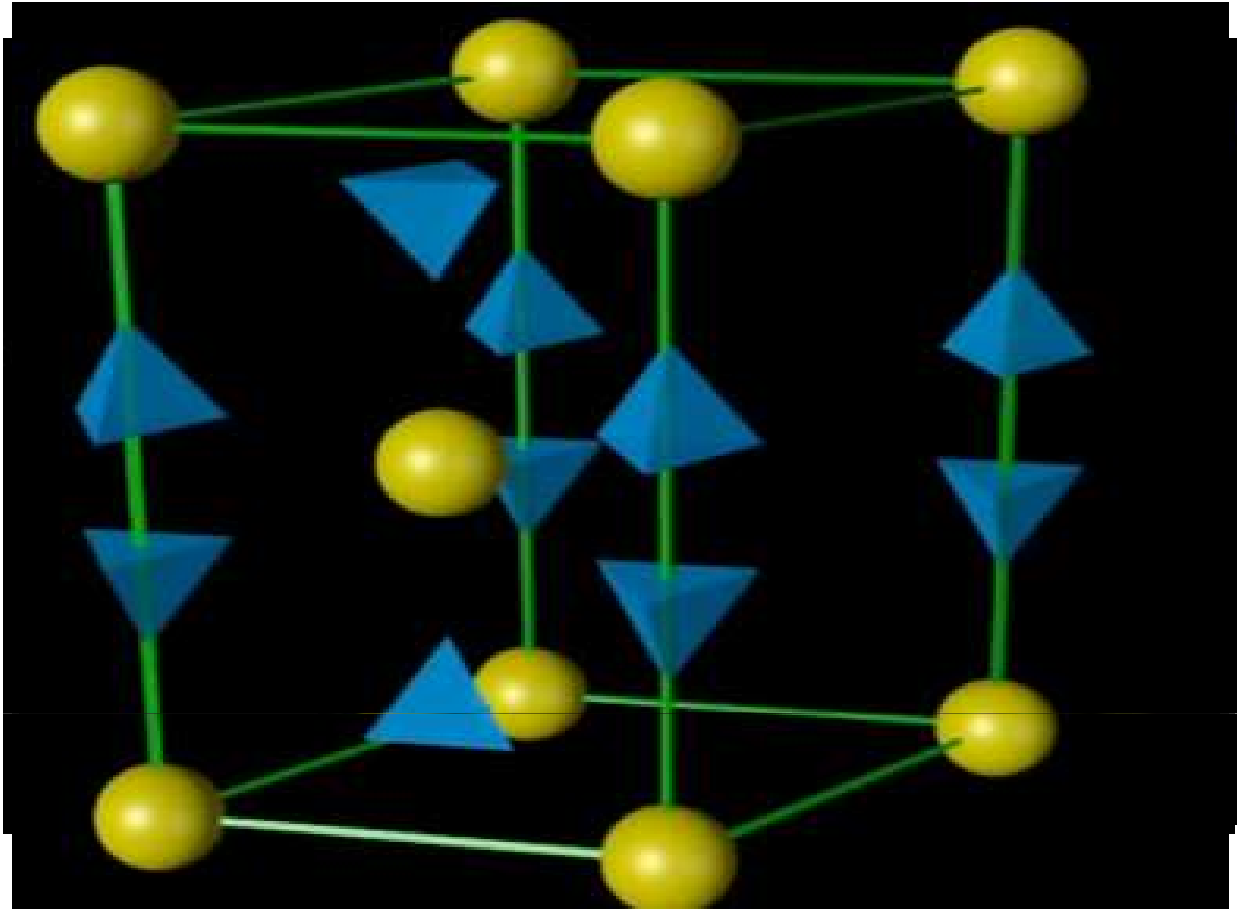
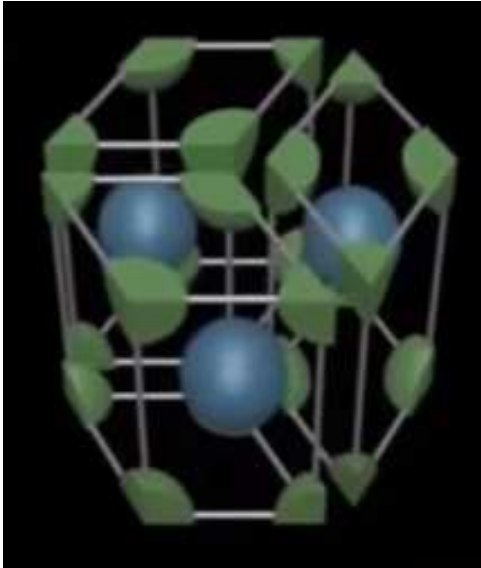
## Structure hexagonale compact



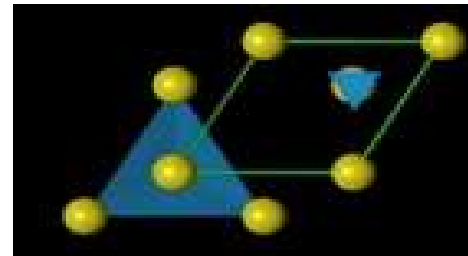
$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$
--------------	------------------------------------------------



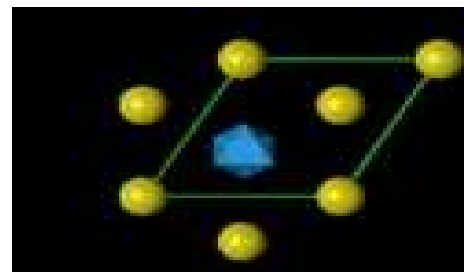
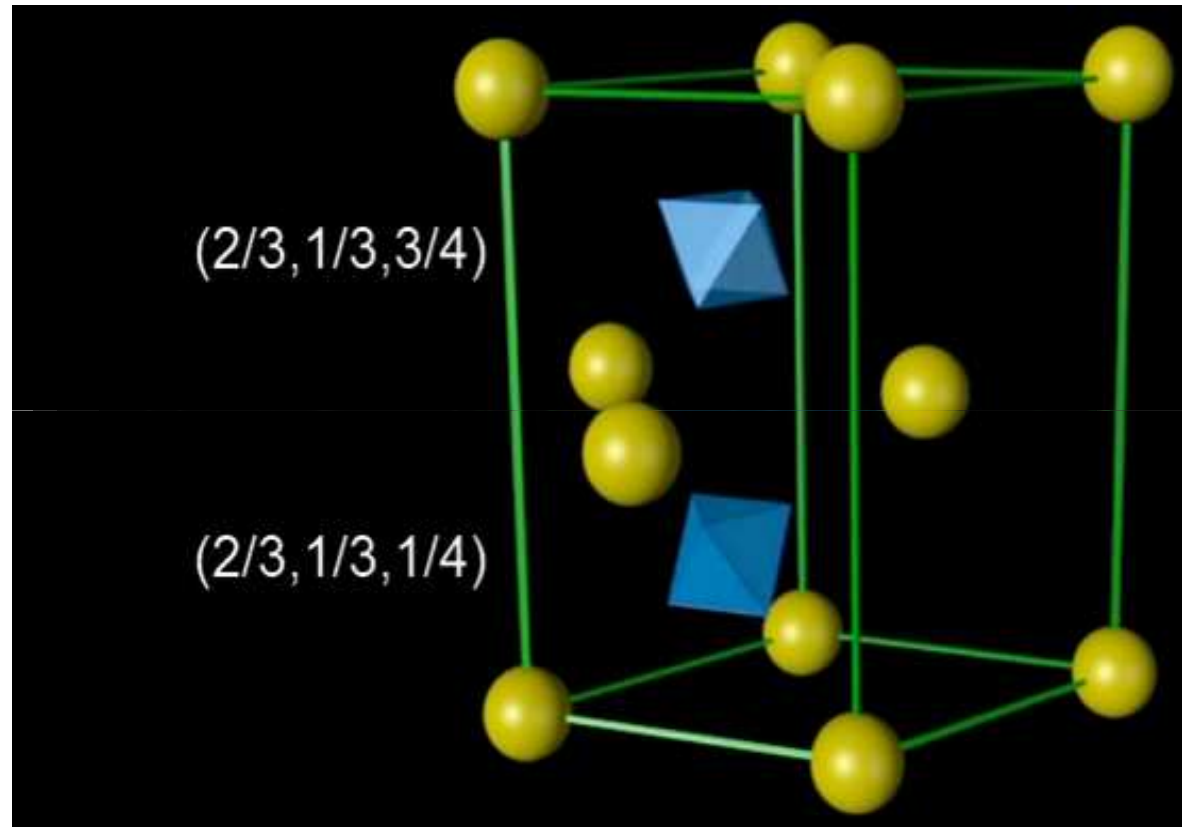
- Coordonnées réduites:
  - (0,0,0)
  - $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ .
- Coordinance : 12 (voir diapos suivant)
- Multiplicité: 2/pseudo maille
- **Compacité d'un hexagonal compact ?**



Sites tétraédrique H.C



# Sites octaédriques H.C

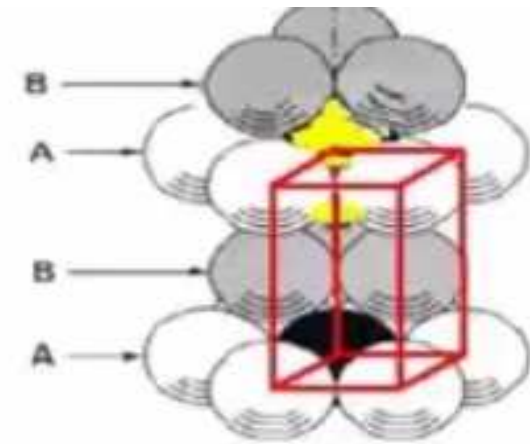


# Coordinnence : 12

La **coordinnence** des atomes

L'atome jaune est tangent à :

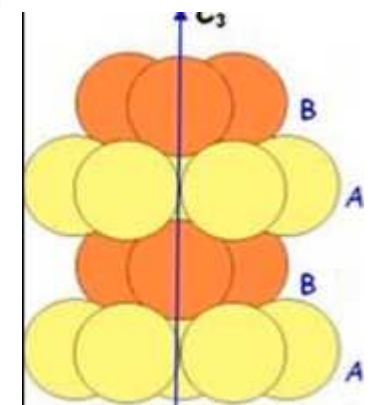
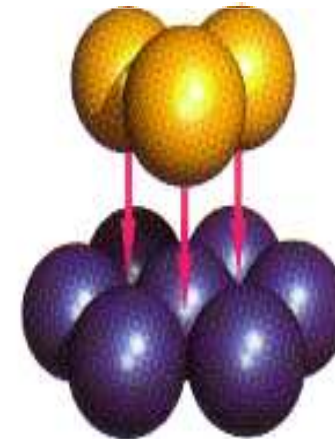
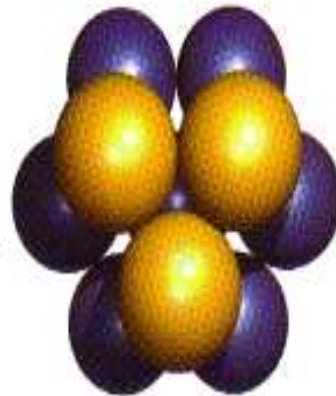
- 6 atomes blancs dans la même couche *A*
- 3 atomes gris sur la couche supérieure *B*
- 3 atomes gris sur la couche inférieure *B*



La **coordinnence** de chaque atome est donc égale à 12

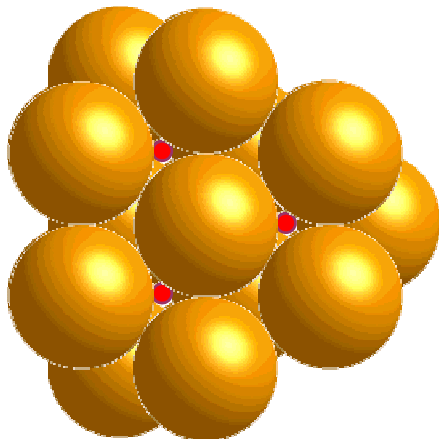
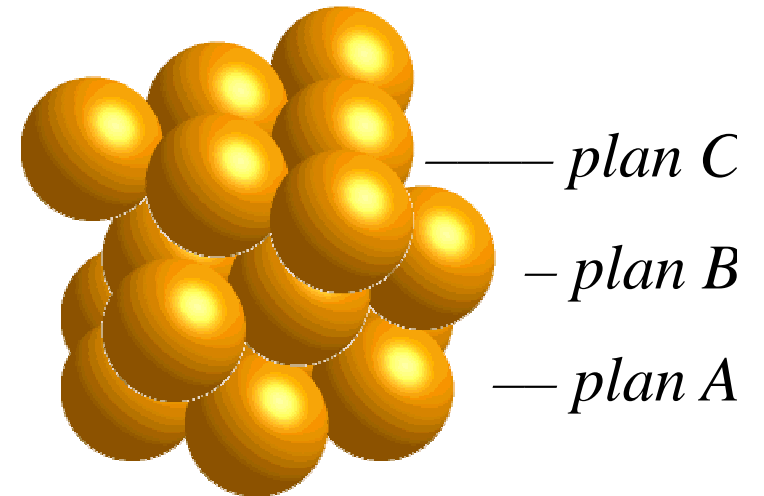
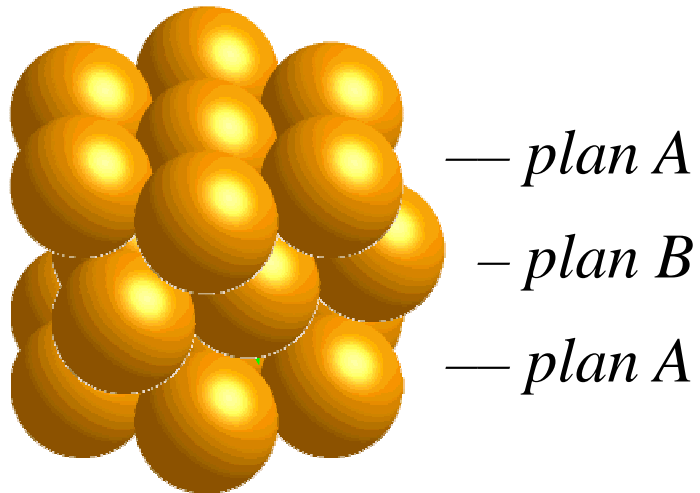


Positionnement des boules jaunes à la position marquée par : ●

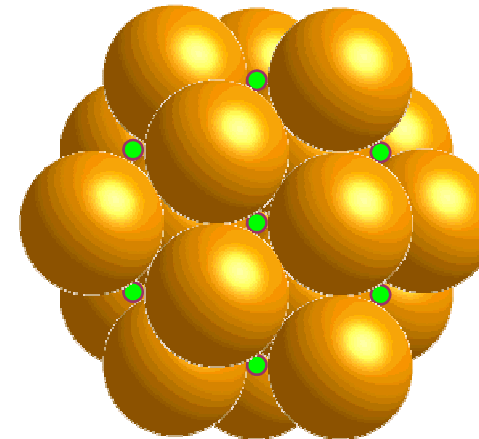


# EMPILEMENTS COMPACTS

▸ Comment empiler des sphères ?

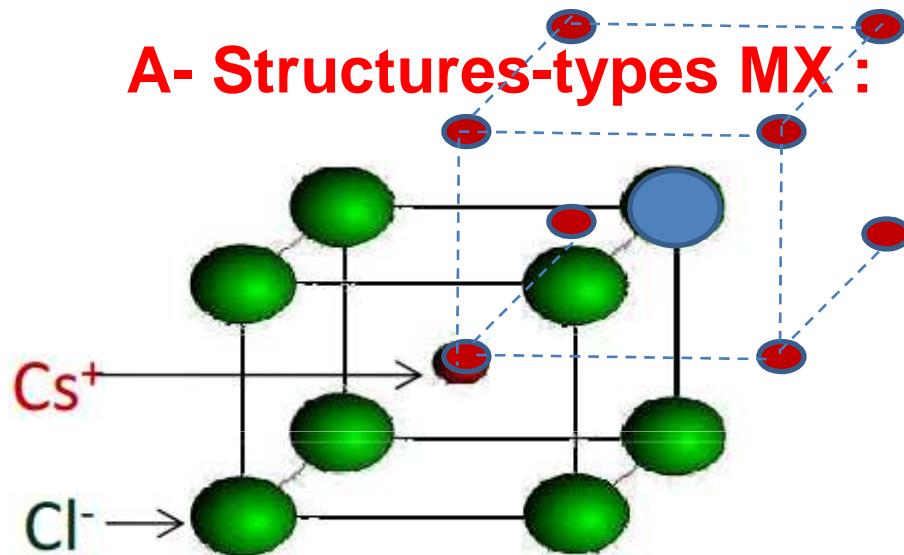


Vue  
de  
dessus



## IV. Exemples de structures ioniques types

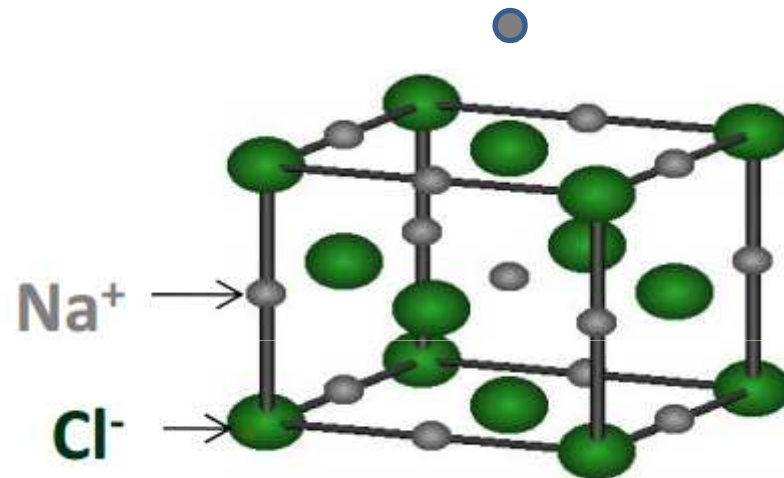
### A- Structures-types MX :



Chlorure de Césium CsCl

Le cation  $\text{Cs}^+$  occupe le site interstitiel cubique du réseau CS formé par les anions  $\text{Cl}^-$ .

- 1 CsCl par maille •
- coordinance : 8/8



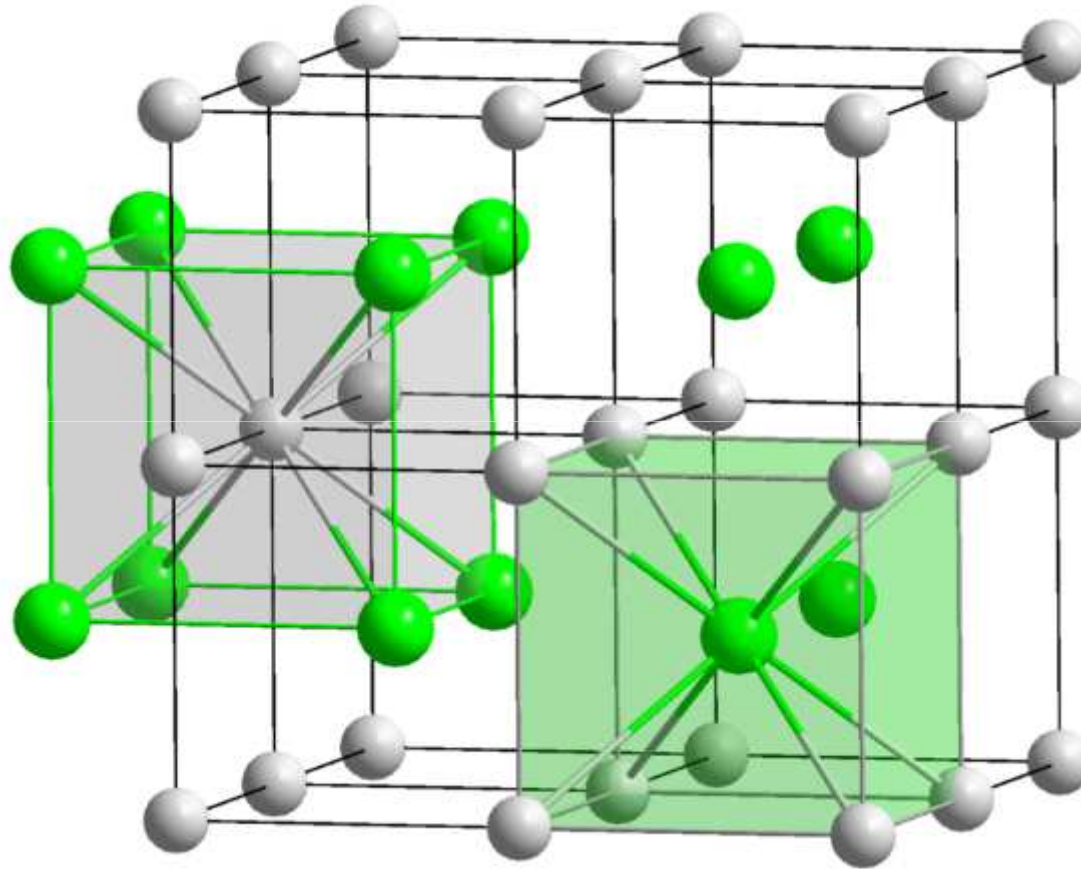
Chlorure de Sodium NaCl

Les cations  $\text{Na}^+$  occupent tous les sites interstitiels octaédriques du réseau CFC formé par les anions  $\text{Cl}^-$ .

- 4 NaCl par maille •
- coordinance : 6/6

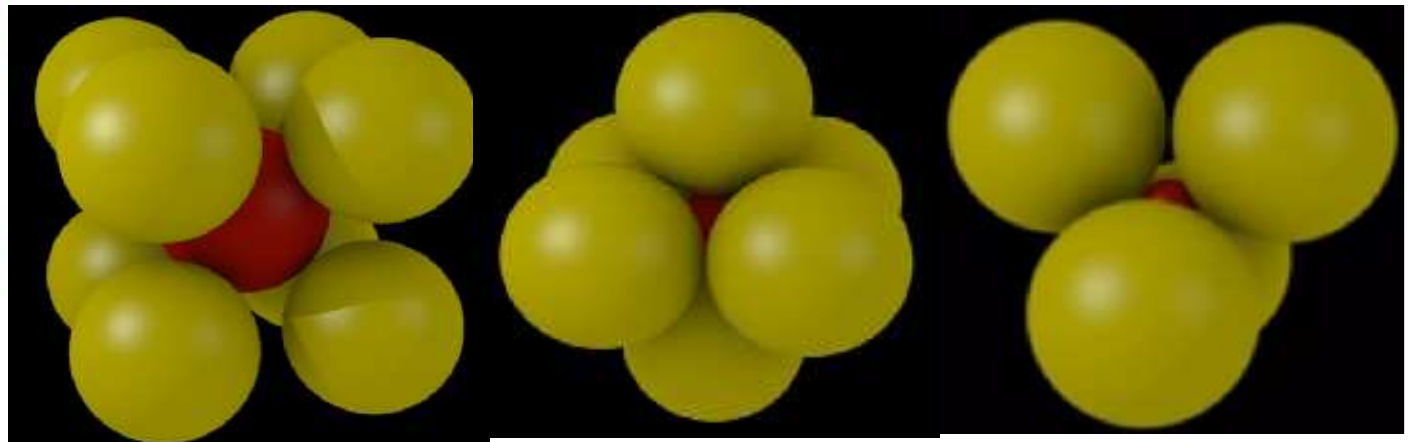
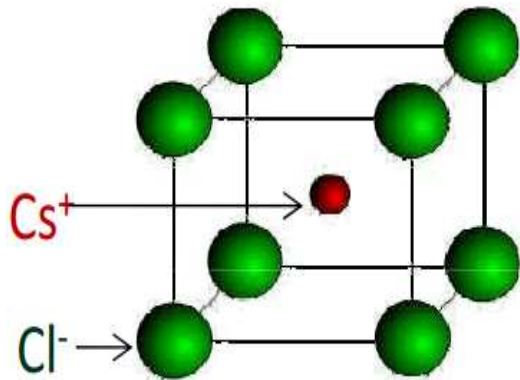


# Coordinance de CsCl



## V-1. Conditions d'occupation de Sites interstitiels

- Pour les structures ioniques:
- Soit  $r_a$  et  $r_c$  les rayons ioniques de l'anion et du cation respectivement:
  - Pour :  $0.225 < r_c/r_a \leq 0.414$ , le cation est un site tétraédrique
  - Si  $0.414 \leq r_c/r_a \leq 0.732$ , le cation est dans un site octaédrique
  - Si  $0.732 \leq r_c/r_a \leq 1$ , le cation se trouve dans un site cubique

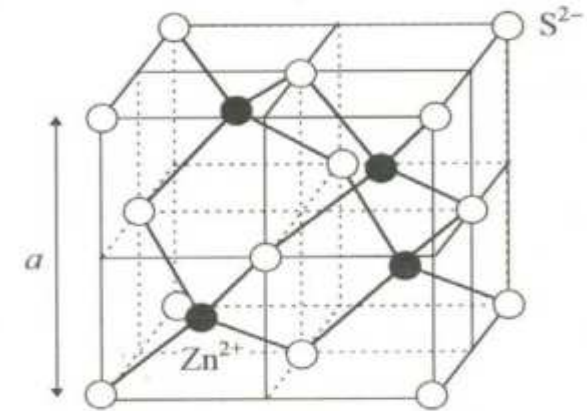


**Exemple:** Soit un composé ionique de système cubique, formé de cation et d'anions dont les rayons sont les suivants:

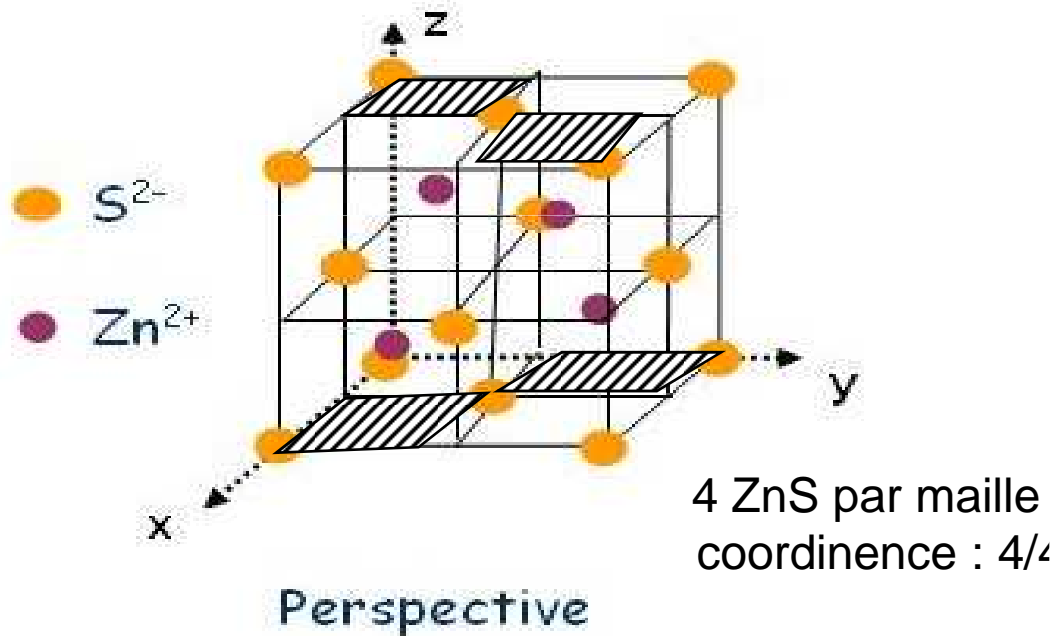
$R_c = 1.35 \text{ \AA}$ ,  $R_a = 1.81 \text{ \AA}$ ; le cation se trouve dans quel type de site.

## A.1 Sulfure de Zinc ZnS (blende)

Les cations  $\text{Zn}^{2+}$  occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques du réseau CFC, occupé par les anions.



Maille élémentaire de ZnS blende



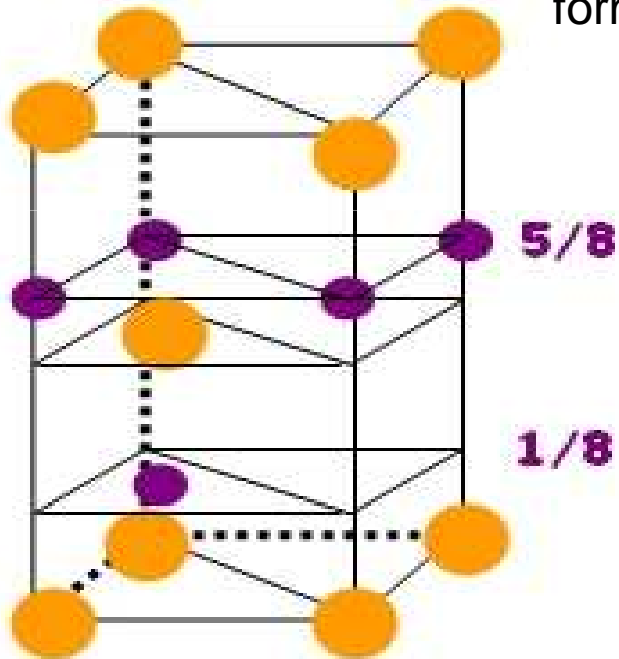
**Exemple:** Soit un composé ionique ( $\text{ZnO}$ ) de système cubique, formé de cation et d'anions dont les rayons sont les suivants:

$R_c = 0.74 \text{ \AA}$ ,  $R_a = 1.4 \text{ \AA}$ ; le cation se trouve dans quel type de site.

## A.2 Wurtzite

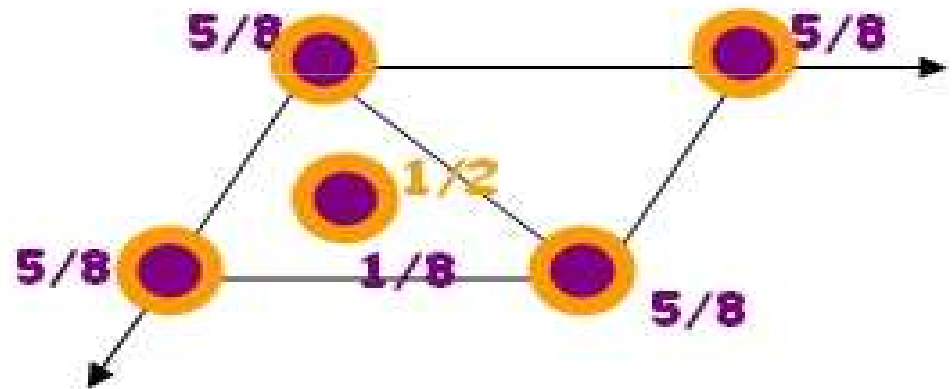
Le sulfure de Zinc existe encore sous la forme hexagonale.  
C'est la structure de type **wurtzite**

S<sup>2-</sup>



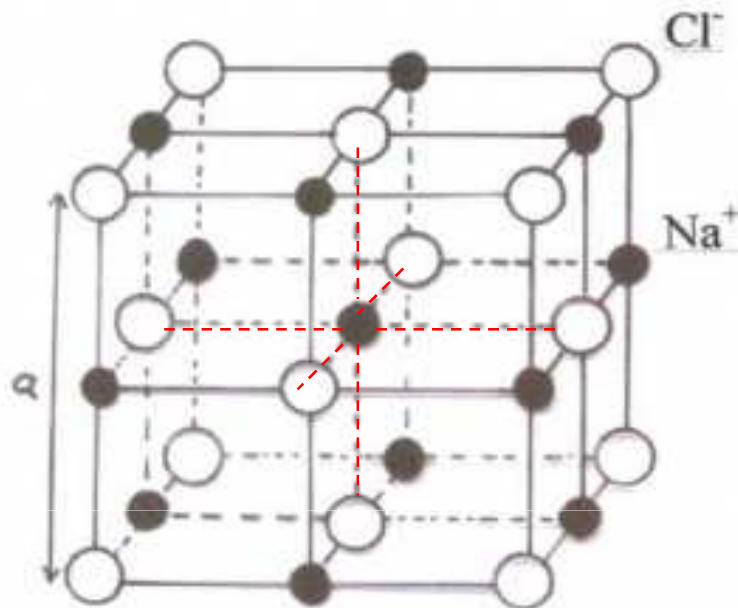
Perspective

Les cations Zn<sup>2+</sup> occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques du réseau HC formé par les anions S<sup>2-</sup>.

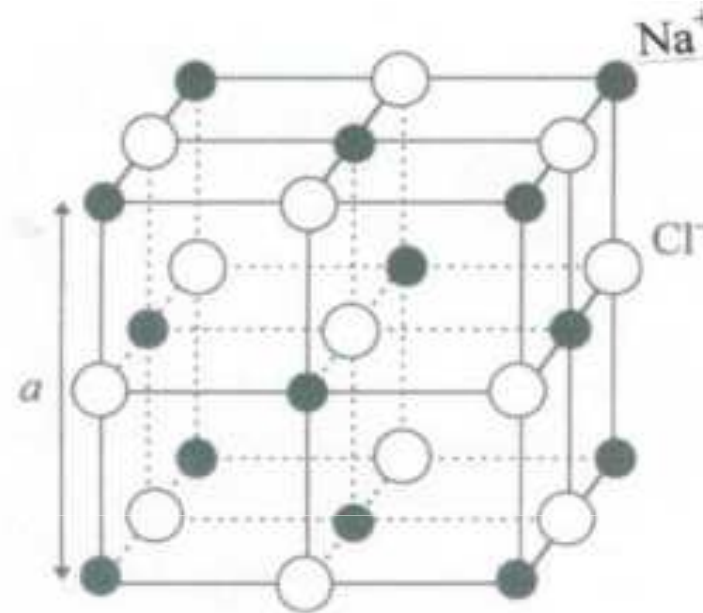


Projection sur xoy

## A.3 Structure type chlorure de sodium NaCl



**Origine sur l'anion**



**Origine sur le cation**

**La coordinence** : la coordinence d'un cation est le nombre d'anions premiers voisins et la coordinence d'un anion est le nombre de cations premiers voisins.

# Structure type CsCl coordination 8-8

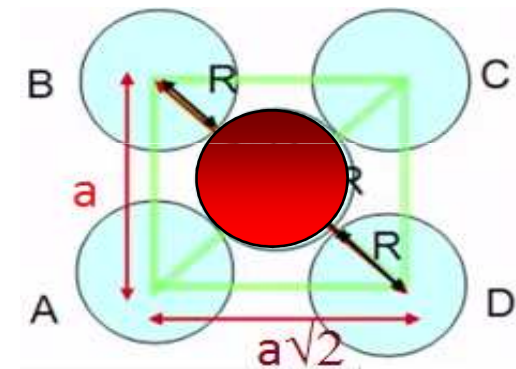
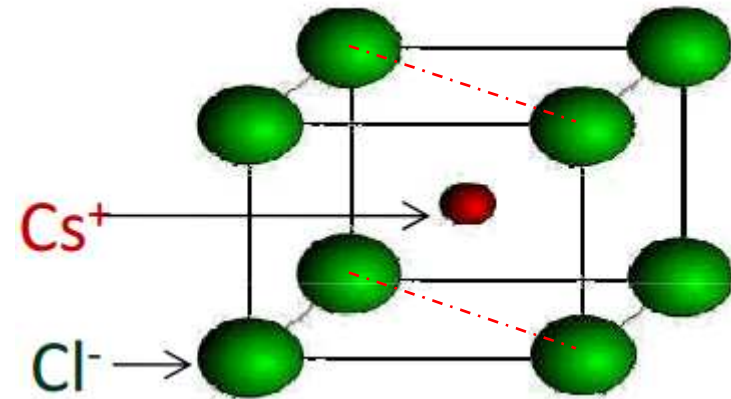
- Considérons le plan diagonal:  
 $a\sqrt{3} = 2(R_c + R_a)$

Compacité :  $\frac{4/3 \pi (R_a^3 + R_c^3)}{a^3}$

- Masse volumique :  $\rho = \frac{Z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}}$

Avec  $M = M(\text{CsCl})$

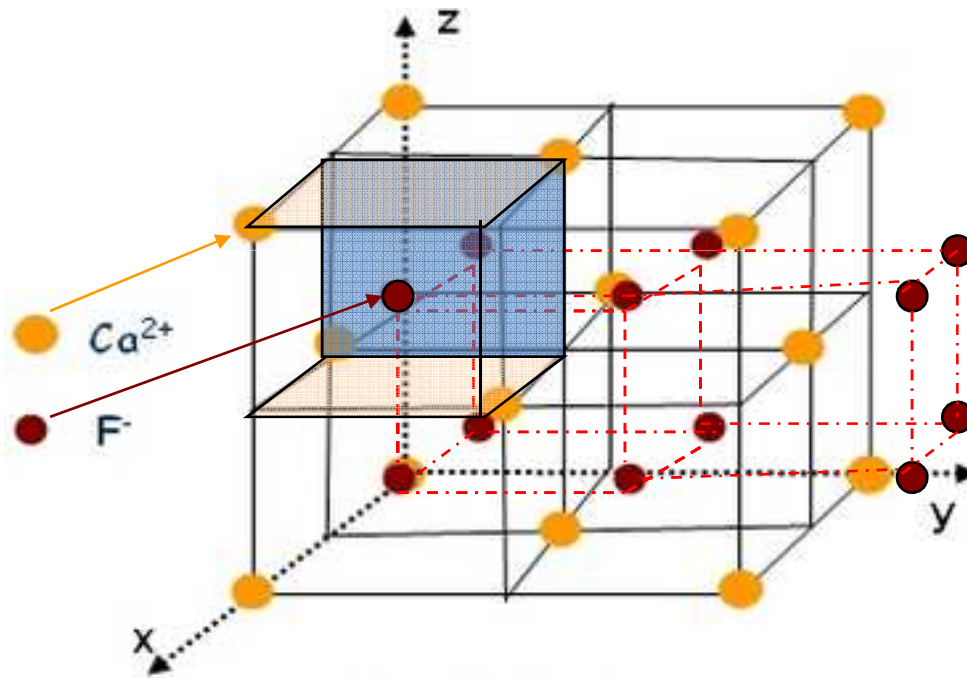
Et  $Z$  : nombre de groupement formulaire , pour CsCl = 1 /maille



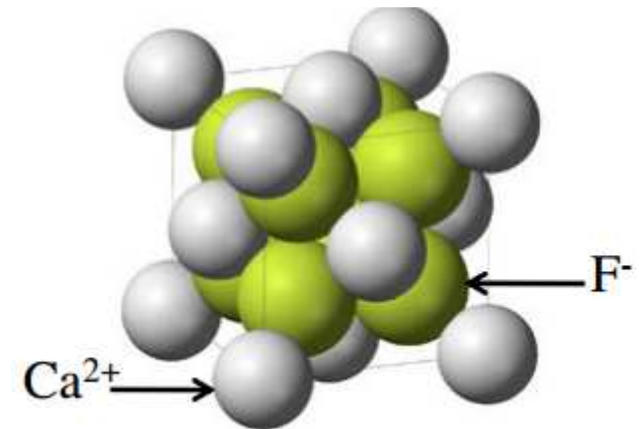
## B- Structures-types MX 2 :

### B.1 Fluorine CaF<sub>2</sub>

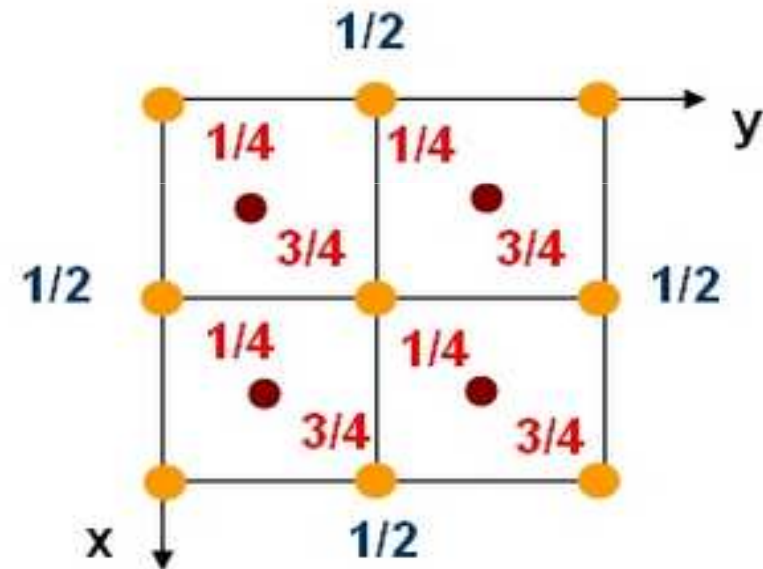
4 CaF<sub>2</sub> par maille  
coordinnence : 8/4



Perspective



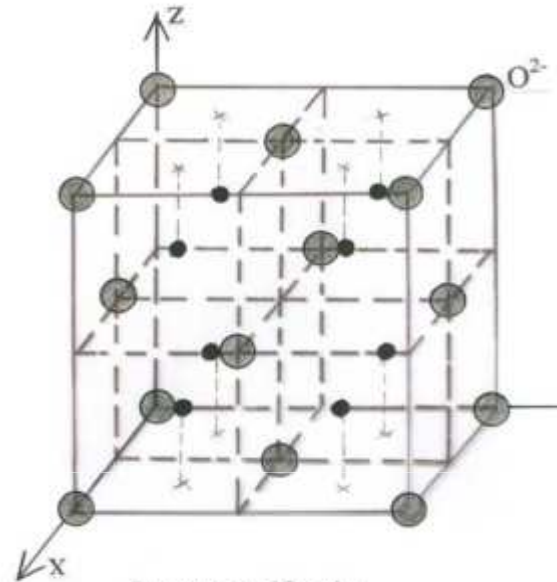
Modèle compact



Projection sur xoy

Les anions F<sup>-</sup> occupent tous les sites interstitiels tétraédriques du réseau CFC formé par les cations Ca<sup>2+</sup> .

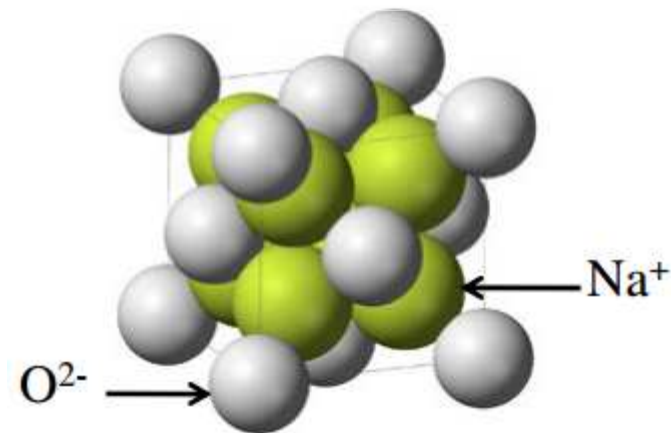
Dans certains composés de formule  $MX_2$ , le réseau CFC est formé par les anions, et les cations occupent les sites [4], on parle de structure **antifluorine** ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ).



Structure antifluorine  
Origine prise sur l'anion

4  $Na_2O$  par maille  
coordination : 4/8

## B.2 Antifluorine $Na_2O$



Les cations  $Na^+$  occupent tous les sites interstitiels tétraédriques du réseau CFC formé par les anions  $O^{2-}$ .



H																	He
Li	Be	Cubique centré										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		Rn
Fr	Ra	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm								

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po			Rn
Fr	Ra	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm									

Cubique à faces centrées

Structure diamant

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		Rn
Fr	Ra	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm								

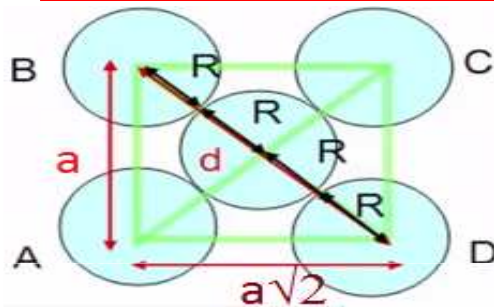
Hexagonal

## Exercice 2 TD:

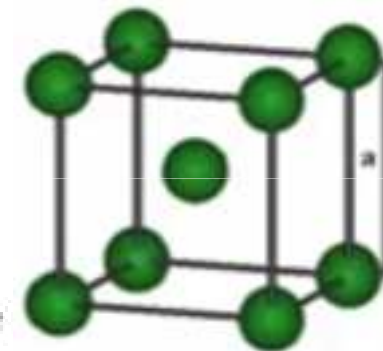
Le fer( $\alpha$ ) cristallise dans le système cubique centrée(CC); déterminer le rayon métallique du fer, sachant que sa densité est  $d=7.86$

Données:  $M(\text{Fe}) = 55.8 \text{ g/mol}$  ;  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

On introduit un deuxième élément dans les sites interstitiels octaédriques pour améliorer les propriétés mécanique du solide ; quel devrait être le rayon de l'atome  $R_i$  pour qu'il puisse y loger ?



$$d = \frac{\rho(\text{Fe}_\alpha)}{\rho_{\text{eau}}} \Rightarrow \rho(\text{Fe}_\alpha) = d \cdot \rho_{\text{eau}} = 7860 \text{ kg.m}^{-3}$$



En notant  $Z$  le nombre d'atomes par maille cubique centrée, de paramètre de

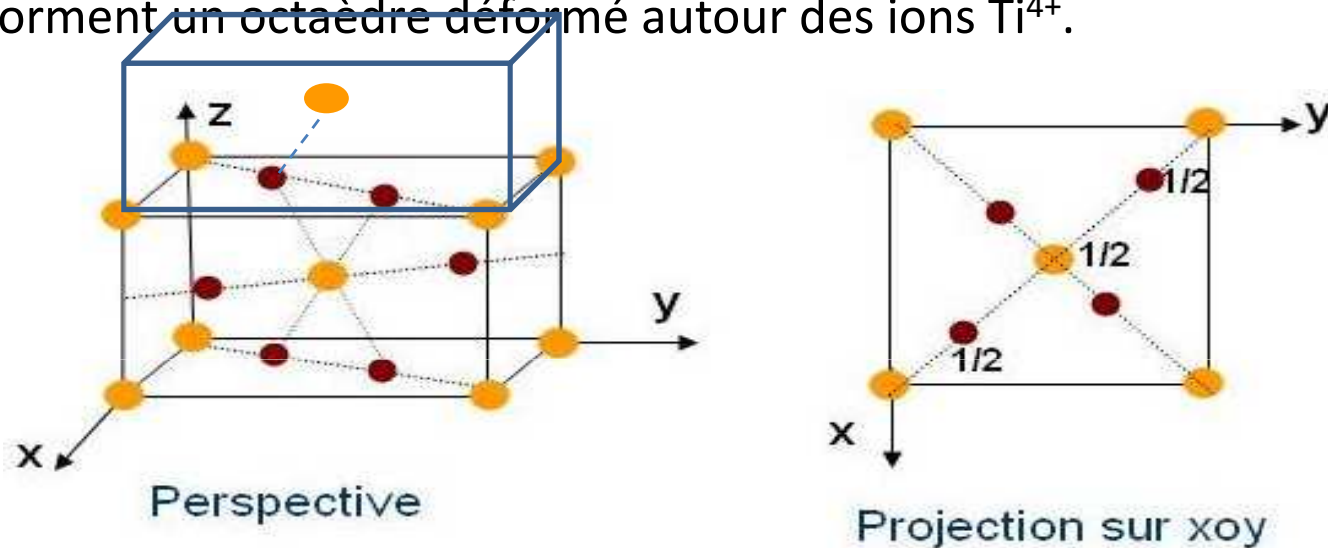
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\text{masse d'une maille c.c.}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \cdot \text{masse d'un atome de Fe}}{a^3} = \frac{Z \cdot \frac{M}{N_A}}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}} \cdot R\right)^3}$$

Soit :

$$R = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \left( \frac{Z \cdot M(\text{Fe})}{N_A \cdot \rho(\text{Fe})} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \left( \frac{2 \times 55,8 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 7860} \right)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow R = 1,24 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,124 \text{ nm}$$

# Structure de type Rutile TiO<sub>2</sub>

- Les ions Ti<sup>4+</sup> forment un réseau quadratique centré (avec  $c < a$ ) et les ions O<sup>2-</sup> forment un octaèdre déformé autour des ions Ti<sup>4+</sup>.



Nombre de motif par maille :

$$\text{Ti}^{4+} : 8 \times 1/8 + 1 = 2 \quad \text{et} \quad \text{O}^{2-} : 4 \times 1/2 + 2 = 4$$

2 motifs TiO<sub>2</sub>/maille

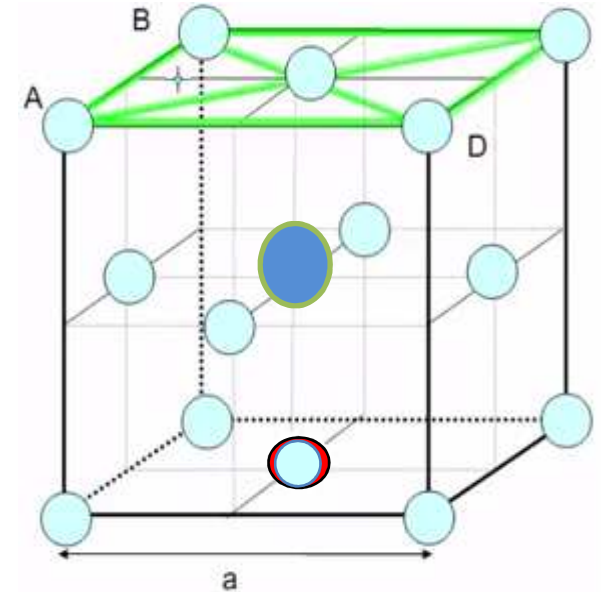
Coordinance :

Ti<sup>4+</sup> : 6, octaèdre déformé et

O<sup>2-</sup> : 3, triangle presque équilatéral. Coordinance 6 : 3

## V. Alliages(TD)

- Ce sont des systèmes formés de mélanges de métaux.
- Deux types d'alliages:
  - 1) **Par substitution**: remplacement des atomes, lorsque les 2 métaux cristallisent dans le même système et ayant des rayons d'atomes voisins.
  - 2) **Par insertion**: dans le cas où il y a des sites interstitiels vides



### **Exercice 8:**

1) L'argent pur cristallise dans un réseau compact cubique faces centrées (C.F.C).

Quelle est sa coordinence?

- Dessiner la maille élémentaire.
- Dessiner le plan réticulaire mettant en évidence les atomes tangents; déduire la longueur de l'arête  $a$  de la maille, en fonction de  $R$  (rayon de l'atome = 0.144 nm),
- Quelle est la masse volumique de l'argent solide?

2) Le cuivre et l'argent donnent à l'état solide des **alliages de substitution**.

Déterminer la taille des sites tétraédriques et octaédriques du réseau de l'argent.

Montrer que les alliages Cu-Ag ne peuvent pas être des **alliages d'insertion**

**Sachant que  $R_{Cu} = 0.128$  nm.**

Pour une composition particulière que l'on déterminera,

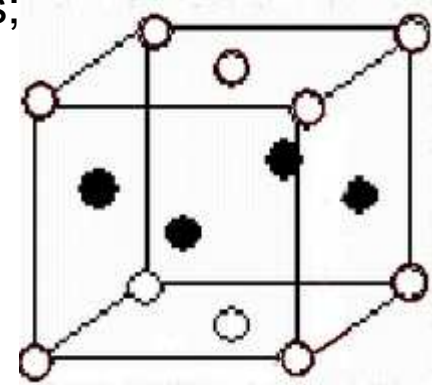
- Le solide peut présenter la structure ordonnée suivante:

Les atomes d'argent occupent les sommets et le centre des bases;

les atomes de cuivre occupent le centre des faces latérales

du **parallélépipède** à base carrée.

- Déterminer les paramètres de la maille de l'alliage, sachant que les atomes sont tangents suivant les faces.
- Quelle est la masse volumique de cet alliage ?



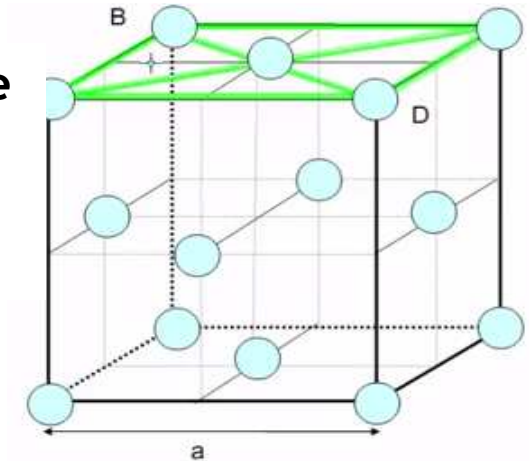
1) Les atomes sont tangents le long de la diagonale d'une face

donc  $(4r_{\text{Ag}})^2 = a^2 + a^2$  soit

. Numériquement, on obtient  
 $a = 0.4073 \text{ nm} = 407.3 \text{ pm}$ .

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} r_{\text{Ag}}$$

(0 0 1)



$$\rho = \frac{4 \cdot M_{\text{Ag}}}{N \cdot a^3}$$

Il y a

- 8 atomes aux sommets du cube, qui comptent chacun pour 1/8 car ils appartiennent à 8 cubes différents;

- 6 atomes aux centres des faces, qui comptent chacun pour 1/2 car ils appartiennent à 2 cubes différents;

on a donc au total  $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$  atomes d'argent par maille.

Le volume du cube est  $a^3$  et la masse d'un cube est  $m = (4 \times M_{\text{Ag}})/N$ .

b) La masse volumique est  $\rho = m/a^3$ , on obtient donc

Numériquement, on obtient

$$\rho = \frac{4 \cdot 107,9 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \cdot (407,3 \times 10^{-12})^3}$$

$10.61 \text{ g/cm}^3 = 10\,610 \text{ kg.m}^{-3}$ .



2) Site octaédrique: il est centré au milieu du cube et aux milieux des arêtes du cubes.

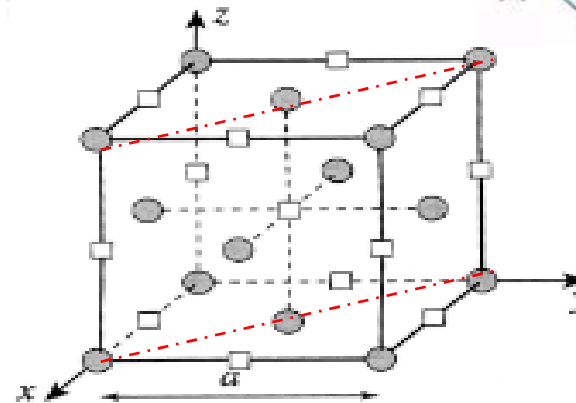
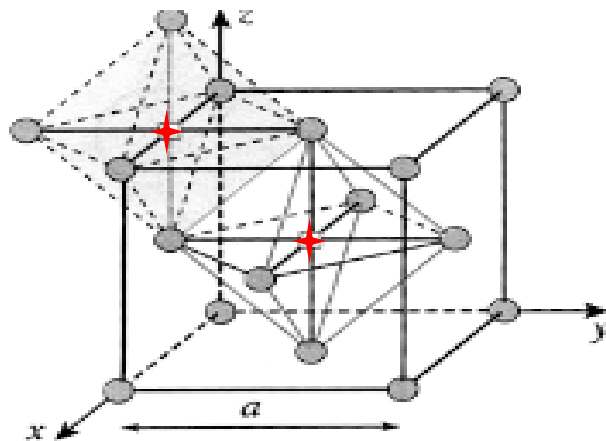
Le contact des atomes se fait le long de la hauteur du cube donc on a

$$a = 2(r_{Ag} + r_{MAX});$$

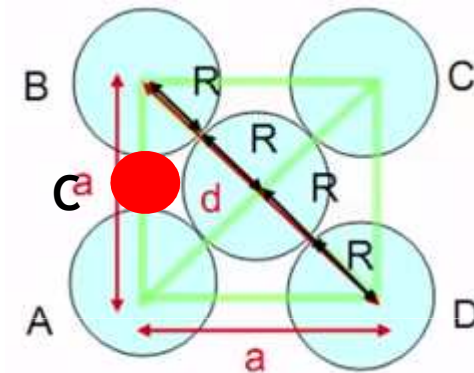
or

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} r_{Ag}$$

donc :  $r_{MAX} = 0.059 \text{ nm}$



Localisation des sites octaédriques O (□) dans une maille cfc :



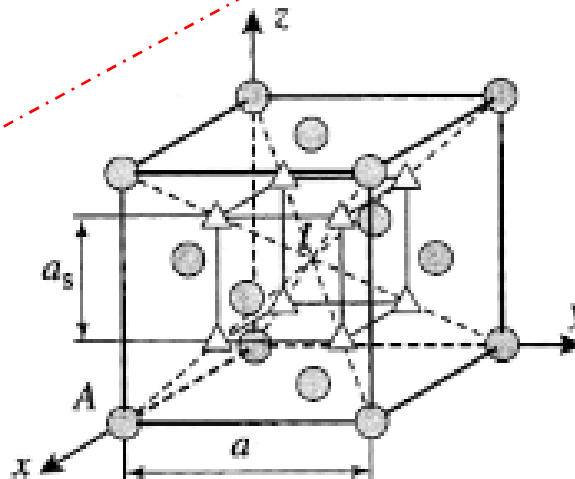
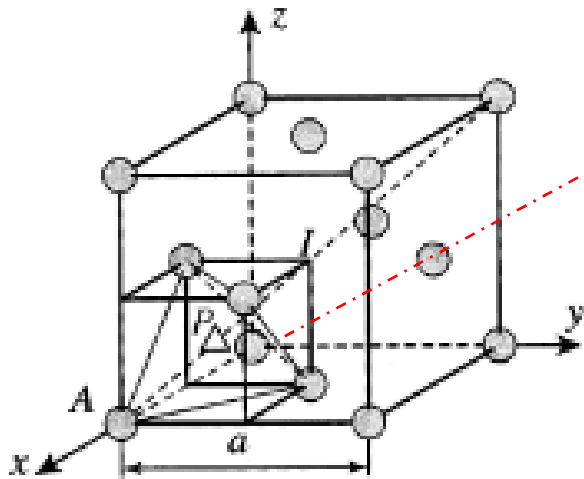
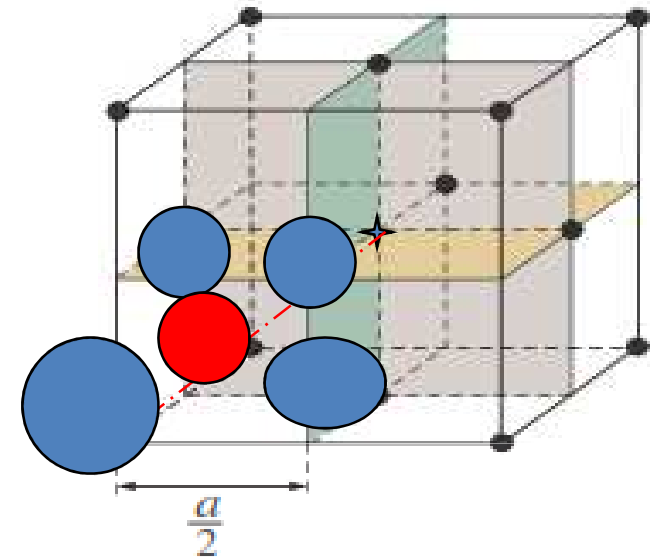
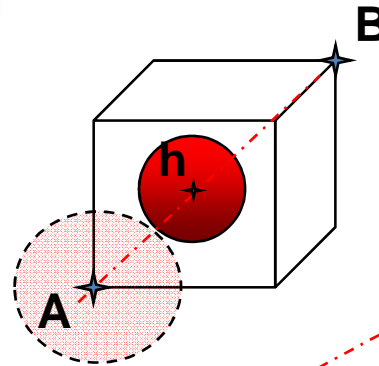
**Site tétraédrique:** ils sont centrés au milieu des cubes de côté  $a/2$   
 Le contact des atomes se fait le long de la diagonale du petit cube d'où

$$Ah \leq \frac{1}{2} AB$$

$$(r_{Ag} + r_{MAX}) = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

$$r_{MAX} = \left( \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) r_{Ag}$$

soit  $r_{MAX} = 0.0324 \text{ nm}$



Localisation des sites tétraédriques  $\Upsilon$  ( $\Delta$ ) dans une maille cfc :

Le rayon des atomes de cuivre (0.128 nm) est donc trop grand pour qu'un tel atome puisse se placer dans un site octaédrique ou un site tétraédrique. L'alliage n'est donc pas **un alliage d'insertion**.

3) Dans une maille, on a:  $8 \times \left(\frac{1}{8}\right) + 2 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 2$  atomes d'argent

$4 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 2$  atomes de cuivre

La composition stœchiométrique de l'alliage est donc AgCu.

Les atomes d'argent sont en contact le long d'une diagonale d'une base du cube donc  $4r_{\text{Ag}} = a \sqrt{2}$

Les atomes d'argent et de cuivre sont en contact le long d'une diagonale d'un côté vertical du cube donc  $(2r_{\text{Ag}} + 2r_{\text{Cu}})^2 = a^2 + c^2$  d'où

**C = 0.36 nm**  $c = \sqrt{4(144 + 128) - 407,3^2}$

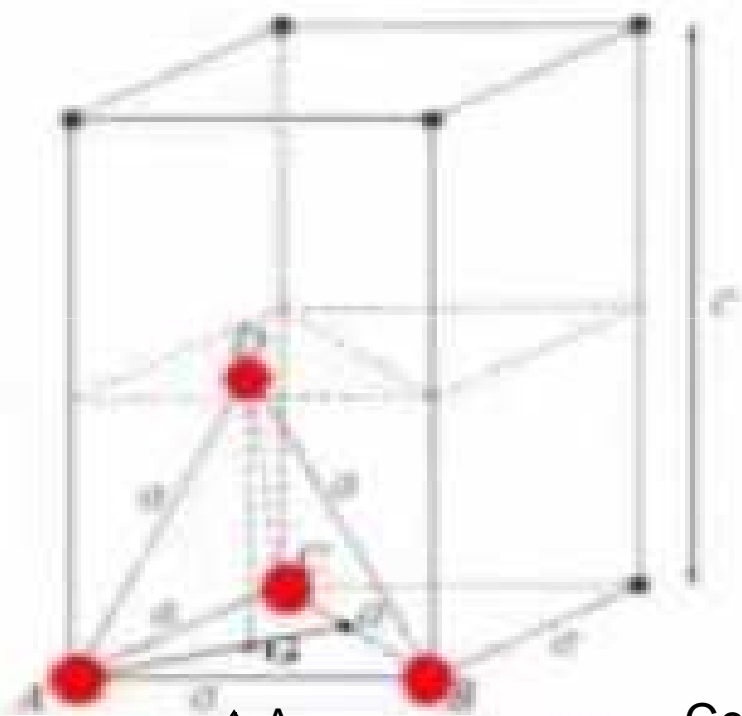
La masse de la maille est  $m = (2 M_{\text{Ag}} + 2 M_{\text{Cu}})/N$  et le volume  $V = a^2 \cdot c$  donc

$$\rho = \frac{2(M_{\text{Ag}} + M_{\text{Cu}})}{N \cdot (a)^2 \cdot c} \quad \rho = \frac{2(107,9 + 63,5)10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \cdot (407,3 \times 10^{-12})^2 \cdot 360,6 \times 10^{-12}}$$

**9522 kg.m<sup>-3</sup> . = 9.52 g/cm<sup>3</sup>**

## Relation entre a et c dans un hexagonal

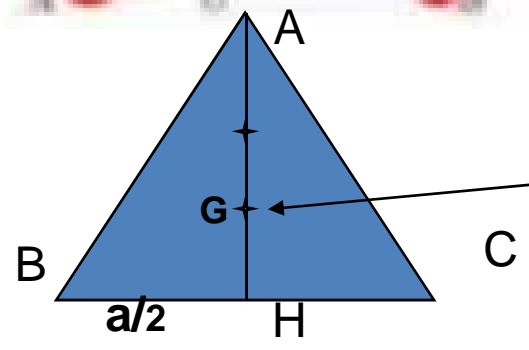
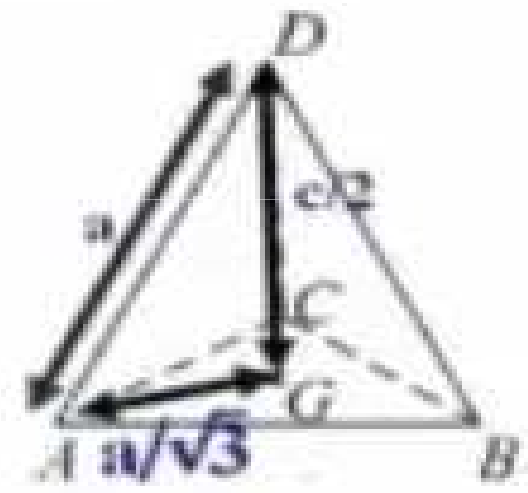
$$\text{Soit } \left(\frac{c}{2}\right)^2 = a^2 \left(1 - \left(\frac{1}{3}\right)^2\right) = \frac{2}{3}a^2 \text{ ou } \left(\frac{c}{a}\right)^2 = \frac{8}{3}$$



On a  $AD = a = 2r$ ,  $DC = \frac{c}{2}$  et  $GA = \frac{2}{3}h$

avec  $h = \frac{a\sqrt{3}}{2}$  donc  $GA = \frac{a\sqrt{3}}{3} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

Avec  $DC^2 + GA^2 = DA^2$  donc  $\left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 = a^2$



Centre de gravité du triangle équilatéral est situé  
Au 2/3 de l'une de ces deux médianes

## Calcul de la compacité

$$C = \frac{V_{\text{occ par atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{N \times \frac{4}{3} \pi \times r^3}{V_{\text{maille}}}$$

$$V_{\text{maille}} = \text{base} \times \text{hauteur} = S_{\text{losange}} \times c$$

$$S_{\text{losange}} = \overline{AB} \wedge \overline{AC} = a^2 \sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2$$

$$V_{\text{maille}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \times \sqrt{\frac{8}{3}} a = \sqrt{2} a^3 = 8\sqrt{2} r^3$$

### Exercice 6:

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées (c.f.c.).

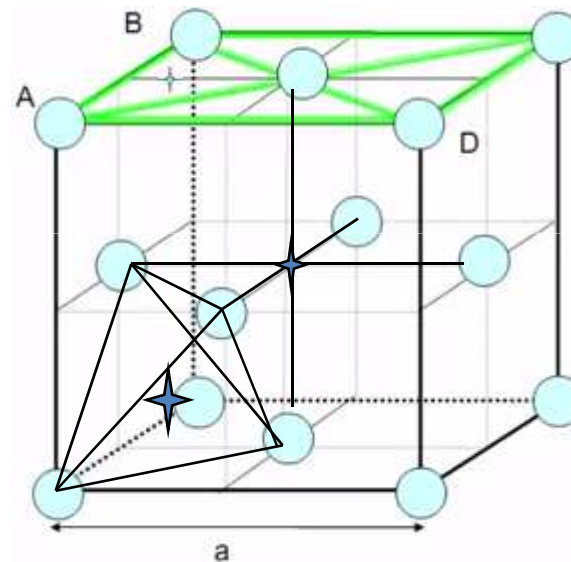
- 1) Dessiner la maille (forme éclatée).
- 2) Donner le nombre d'entités par maille (multiplicité).
- 3) Dessiner sur la maille un site octaédrique et un autre tétraédrique.
- 4) Quelle est la masse volumique du cuivre ? Quelle est la compacité du cristal ?  
(on supposera le contact entre entités de cuivre supposées sphériques).

Données:

$$M_{Cu} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}; r(Cu) = 0,128 \text{ nm}$$

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N v_{\text{maille}}}$$

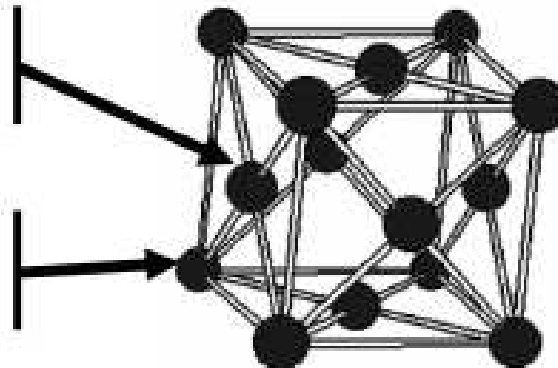


Chaque sphère sur une face compte pour 1/2

$$\rightarrow 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

Chaque sphère en coin compte pour 1/8

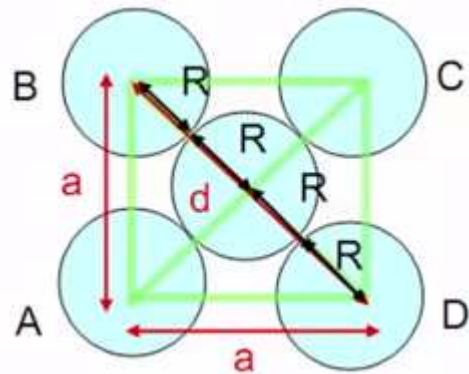
$$\rightarrow 8 \times \frac{1}{8} = 1$$



**Multiplicité totale du CFC :**

$$N_{CFC} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

**Relation entre (a) et (R) : (CFC)**



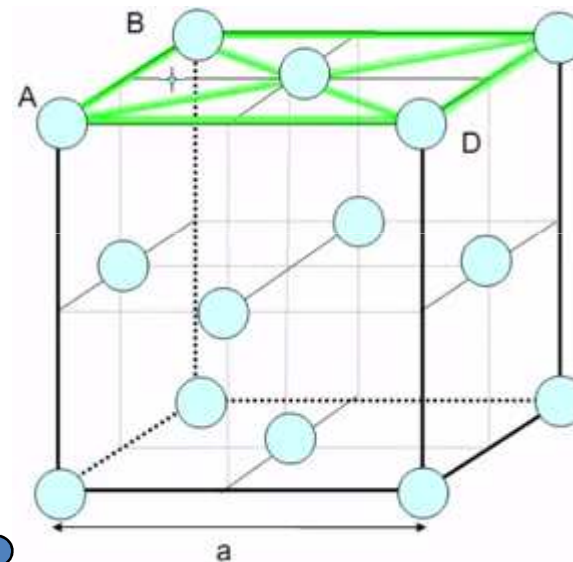
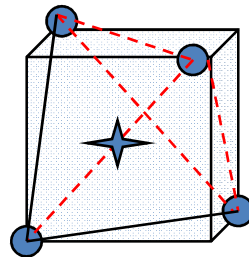
Dans le plan de compacité, sur la petite diagonale, on a :

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

$$C = \frac{V_{\text{occupé par les sphères}}}{V_{\text{total de la maille}}} = \frac{N \times \frac{4}{3} \pi R^3}{(a)^3} =$$

avec N : multiplicité:4

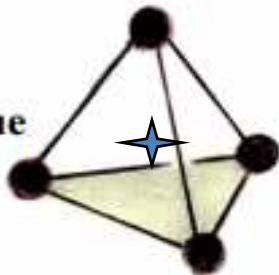
**0.74**



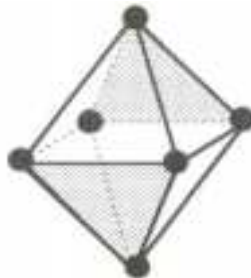
$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}}$$

Masse volumique = 8.9 g/cm<sup>3</sup>

Site tétraédrique



Site octaédrique



# Références

- Jean-Jacques Rousseau et Alain Gibaud . CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIE -Cours et exercices corrigés-. (Écoles d'ingénieurs) DUNOD

•D. BENJELLOUN PROGRAMME DE CHIMIE MINERALE GENERALE,  
Premier Cycle Universitaire - Classes Préparatoires.

Site internet:

[http://www.edu.upmc.fr/chimie/empilements\\_compacts/Chap-2\\_Sec-1.html](http://www.edu.upmc.fr/chimie/empilements_compacts/Chap-2_Sec-1.html)

<http://famillecoq.pagesperso-orange.fr/physique/tp/chimie/cristallo/cristallo05.htm>