



UNIVERSITE ABDELMALEK ESSADI
Ecole Nationale des Sciences Appliquées
Al Hoceima



Cristallochimie

Semestre 4

Année universitaire : 2020-2021

Prof. LAMHAMDI Abdellatif

Sommaire

Introduction	3
Etats physique de la matière :	4
I- Réseaux cristallins :	4
I.1. Réseau :	4
I.2. Rangée :	5
I.3. Notion de maille :	5
II. Caractéristiques des Structures cristallins	6
II.1. Multiplicité de la maille :	6
II.2. Compacité :	7
II.3. Coordonnées réduites :	8
II.4. La Masse volumique « ρ » et la densité « d » d'un solide.....	8
III. Plans réticulaires et indices de Miller :	9
IV. structures métalliques.....	10
IV.1. Systèmes cristallins :	10
IV.2. Réseaux de Bravais :	11
V. Structures ioniques	12
V.1. Sites cristallographiques.....	12
V.2. Etude de quelques réseaux cristallins :	13
a) cubique à faces centrées :	13
b) cubique centré :	13
c) Réseau hexagonal :	14
VI. Exemple de structures ioniques :	14
VI.1. Structure ZnS blend :	14
VI.2. Structure ZnS wurtzite :	15
VI.3. Structure de type NiAs :	15
VI.4. Structure de type Fluorine CaF_2	16
VI.5. Structure de type Rutile TiO_2	17
VII. Liaisons chimiques dans les cristaux (cohésion)	Erreur ! Signet non défini.
1) Liaison ionique :	Erreur ! Signet non défini.
2) Liaison covalente :	Erreur ! Signet non défini.
3) Liaison Van der Waals(VdW)	Erreur ! Signet non défini.
Liaison métallique :	Erreur ! Signet non défini.
VII.4 Cristaux métalliques	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion :	17
Références :	18

Introduction

(Evolution de la connaissance du milieu cristallin) :

La cristallographie est une science interdisciplinaire ou elle est appliquée dans la physique, la chimie, la biologie et la minéralogie, elle utilise la diffraction des rayons X, ou la diffraction des neutrons pour la caractérisation des cristaux.

La première loi quantitative de la cristallographie (loi de la constante des angles) est formalisée en 1772 par Jean-Baptiste Romé de l'Isle :

« 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 »

En 1774 l'abbé Rènè-Just Hauy a énoncé la seconde loi de cristallographie (loi des indices rationnels) qui porte sur la notion de **maille élémentaire**. Il avait remarqué que lors du clivage (fracture) des cristaux de calcite (CaCO_3 : rhomboédrique), il obtenait des morceaux dont la forme était rigoureusement semblable à celle du cristal initial, et que les cristaux étaient constitués de parallélépipèdes identique nommé « molécules intégrante ».

En 1849 Auguste Bravais a énoncé 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 »**. Ce postulat a expliqué la notion de réseau tridimensionnel cristallin et toutes les propriétés de symétrie qui en découlent. Il montra que l'on peut décrire tous les cristaux à partir de 14 types de mailles cristallines élémentaires séparés en 7 groupes appelés **systèmes cristallins**.

La disposition périodique et ordonnée des atomes à l'intérieur d'un cristal constitue la **structure cristalline**. Chaque structure a une formule chimique définie qui montre que les différents atomes sont collés ensemble pour former un arrangement tridimensionnel.

A la suite des travaux de Bravais, Schönflies et Fedorov ont complété le postulat de Bravais et ont résolu le problème de symétrie, en particulier le classement des groupes d'espace.

En 1966 L'apparition du microscope électronique à transmission (MET) a permis de voir réellement les réseaux cristallins. Parmi les propriétés des cristaux est la symétrie de ces faces, les éléments de symétrie sont : l'axe de symétrie, le plan de symétrie et le centre de symétrie. Les cristaux sont classés dans l'un des sept systèmes cristallins. Qui sont composés eux même de 32 classes.

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

On distingue deux types de solides : amorphes (verres, plastiques) ou les atomes ne constituent pas un assemblage périodique, et les solides cristallins ou on assiste à un assemblage régulier à l'échelle atomique avec des formes bien définies (cubes, hexagones...).

Les tentatives d'analyse de la structure amorphe à la diffraction des RX se sont avérées rapidement inutile, puisque les atomes ne constituent pas d'arrangement périodique.

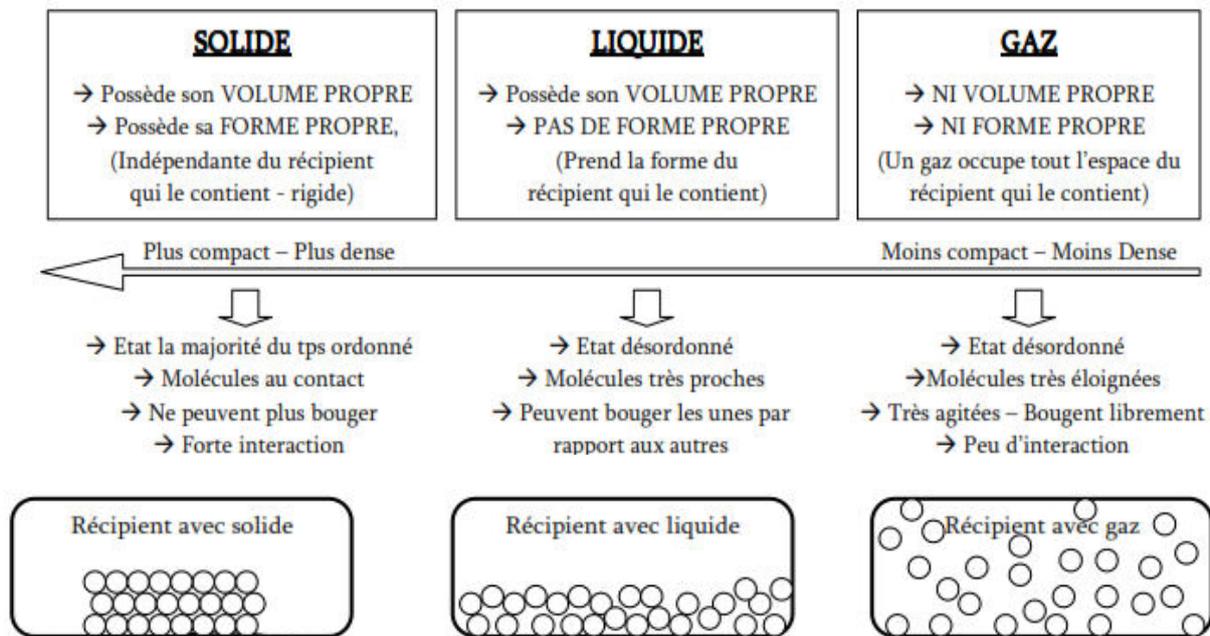
Aussi pour ce qui nous concerne nous nous limiterons à l'étude au solide cristallin.

Dans les collections de minéraux on trouve de belles pièces avec des formes bien définies (prismes de quartz (SiO_2), cubes de pyrite (FeS_2), rhomboèdres de calcite (CaCO_3)), ces formes macroscopiques traduisent le fait que les atomes sont arrangés à l'échelle microscopique.

Presque tous les corps chimiques s'organisent sous la forme de cristaux lorsqu'ils sont à l'état solide (forme rigide, organisée, et très compacte)

Etats physique de la matière :

Un corps pur peut se trouver sous 3 états :



Tous les éléments peuvent se trouver dans les 3 états, selon les conditions extérieures (pression, température).

Par exemple, 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 $T > 100^\circ\text{C}$.

I- Réseaux cristallins :

Le solide cristallin est caractérisé par sa périodicité

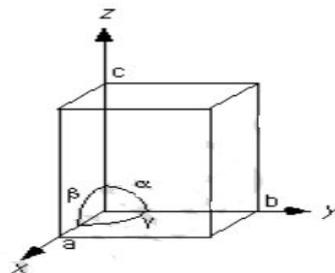
I.1. Réseau :

c'est l'ensemble des points (ou nœuds) de même nature chimique, la distance séparant 2 nœuds est appelé paramètre(ou pas) du réseau.

Le réseau est défini par des translations représenté par des vecteurs :

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

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



L'origine choisie est arbitraire, tous les nœuds du réseau peuvent être pris comme origine.

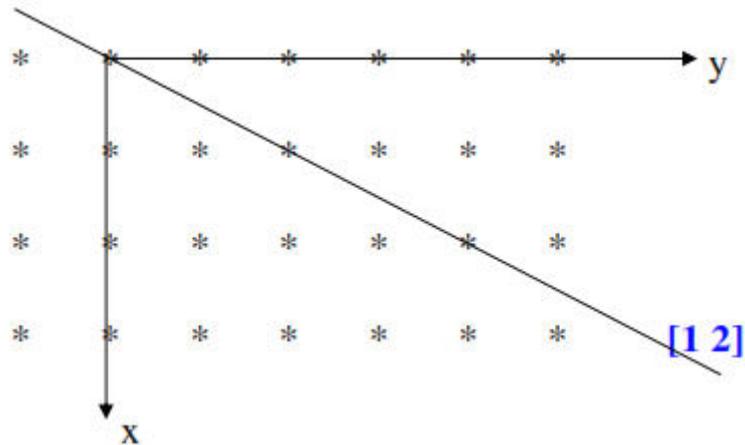
I.2. Rangée :

Toute droite passant par 2 **nœuds** définira une rangée.

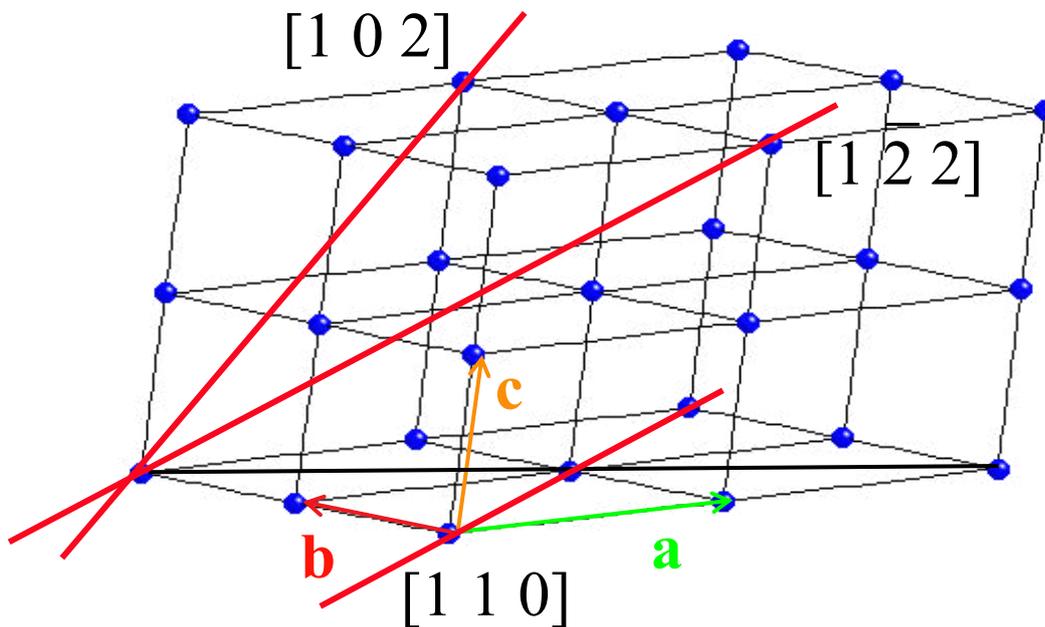
Tout plan passant par 3 nœuds non colinéaires définira un **plan réticulaire**.

Exemple :

La rangée [1,2] est la droite qui passe par l'origine et le nœud (1,2) dans réseaux bidimensionnel



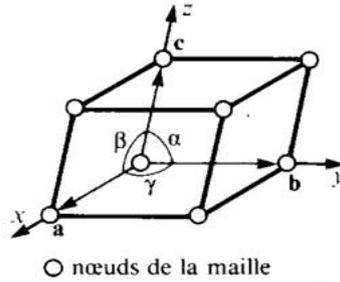
Dans un réseau à trois dimensions :



I.3. Notion de maille :

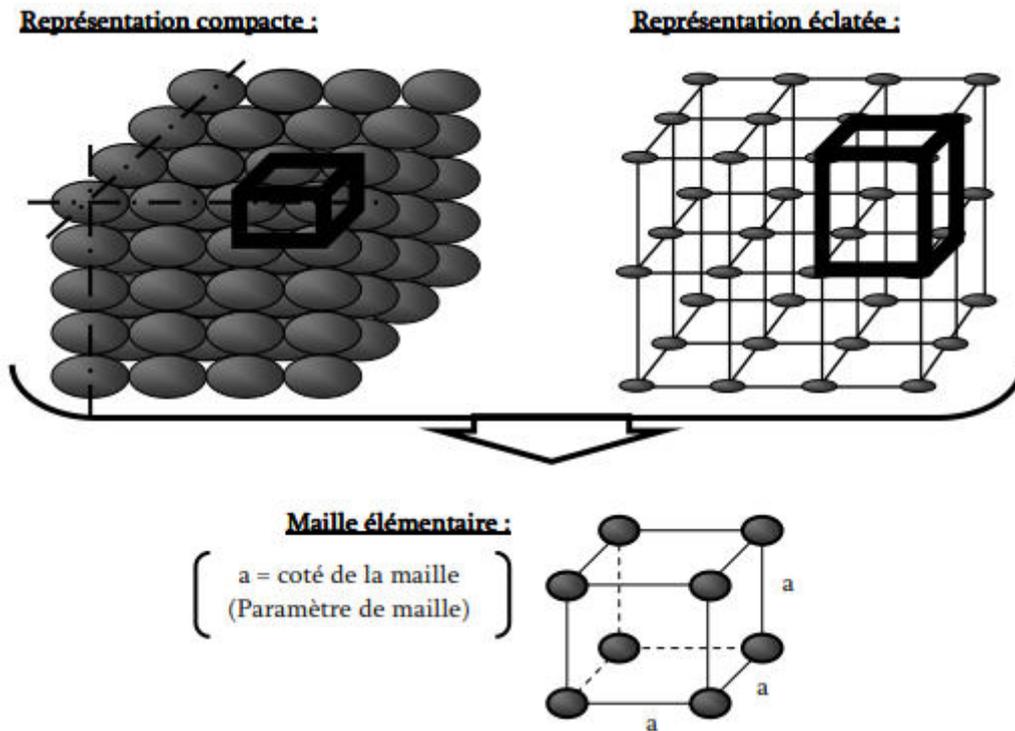
Une maille primitive ou maille simple est le motif géométrique le plus simple qui, en se répétant indéfiniment constitue un réseau cristallin.

Une maille est construite sur les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , qui par définition sont porté respectivement par les axes Ox, Oy et Oz faisant entre eux les angles α , β et γ .



Les grandeurs a, b, c, α, β et γ sont les six paramètres définissant une maille. Elle est dite simple lorsqu'elle ne possède des nœuds qu'aux sommets, dans le cas contraire la maille est multiple. La maille est le plus petit parallélépipède de matière cristallisée conservant toutes les propriétés géométriques, physique et chimiques du cristal et contenant suffisamment d'atomes pour respecter sa composition chimique. La répétition de maille s'appelle le réseau cristallin.

Exemple :



II. Caractéristiques des Structures cristallins

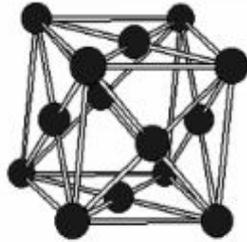
II.1. Multiplicité de la maille :

Combien de sphères dans chaque maille élémentaire.

On ne doit pas compter directement les sphères représentées sur la maille élémentaire, car certaines sont partagées entre plusieurs mailles.

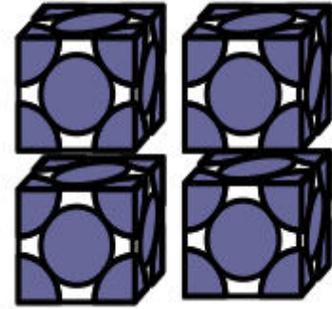
**Maille élémentaire :
Cubique Faces Centrées**

(En vue éclatée)
14 sphères apparaissent
Ce n'est pas la multiplicité

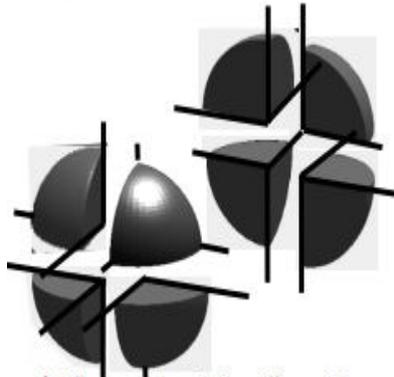


**Mais la majorité des
sphères sont partagées
entre plusieurs mailles :**

→ Il ne faut en compter
qu'une partie

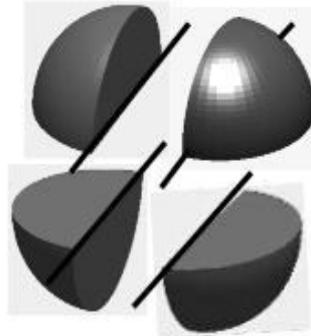


Sphère sur une coin de la maille



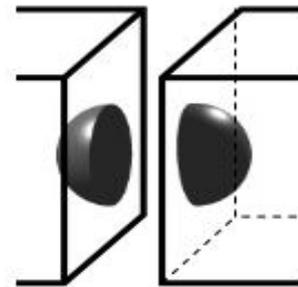
→ Elle appartient à 8 mailles voisines
→ Compte pour 1/8

Sphère sur une arête de la maille



→ Elle appartient à 4 mailles voisines
→ Compte pour 1/4

**Sphère sur une face
de la maille**

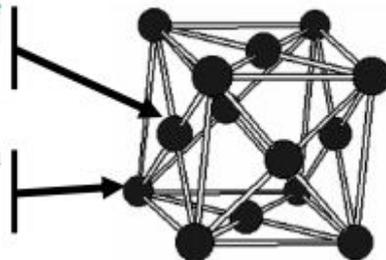


→ Elle appartient à
2 mailles voisines
→ Compte pour 1/2

Application à la structure cubique face centré :

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

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



Multiplicité totale du CFC :

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

II.2. Compacité :

Elle caractérise la densité de la structure cristallographique

Compacité :

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

(sans unité, en général en %)

Exemple : compacité de la structure cubique simple :

Volume occupé par les sphères = $N \cdot \frac{4}{3} \pi R^3$

Volume de la maille = $a^3 = (2R)^3$ (les sphères sont tangentes)

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

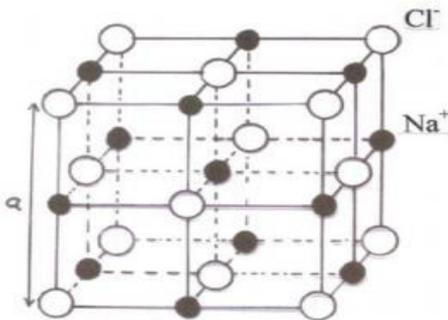
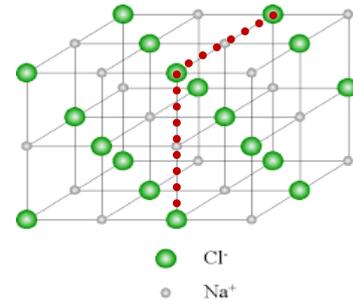
II.3. Coordonnées réduites :

Ils sont relatifs à une seule maille de telle façon de ne pas faire intervenir les vecteurs de bases.

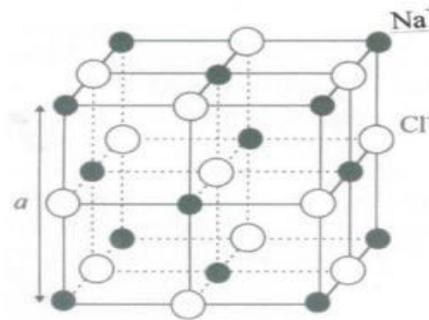
Exemples :

NaCl :

Les ions Cl^- : (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (1/2,0,1/2) ; (0,1/2,1/2)
 Les ions Na^+ : (1/2,0,0) ; (0,1/2,0) ; (0,0,1/2) ; (1/2,1/2,1/2) ;
 les anions occupent un CFC et les cations occupent les centres des arêtes et le milieu du cube



Origine sur l'anion



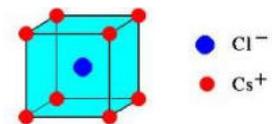
Origine sur le cation

CsCl :

Le chlorure de césium cristallise dans un réseau cubique centré, les coordonnées réduites sont :

Les ions Cl^- : (0,0,0)

Pour Cs^+ : (1/2,1/2,1/2)



II.4. La Masse volumique « ρ » et la densité « d » d'un solide

La densité d est une donnée très importante dans l'étude des structures cristallines.

$$\rho = \frac{\text{masse du solide (en g/cm}^3\text{)}}{\text{Son volume}}$$

Si on se réfère à une maille:

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

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

D'où :

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

Avec :

z = nombre de motifs par maille

M_{motif} = masse molaire du motif

N_a = nombre d'Avogadro

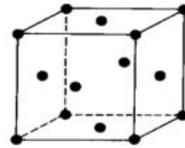
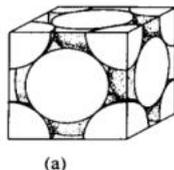
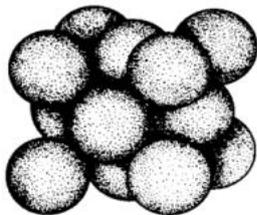
v_{maille} = volume de la maille

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

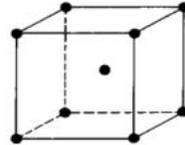
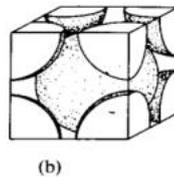
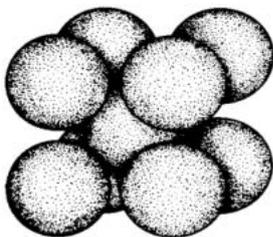
Pour les solides :

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

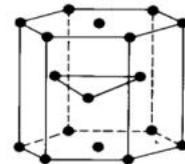
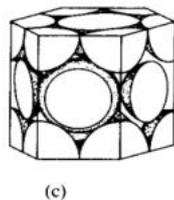
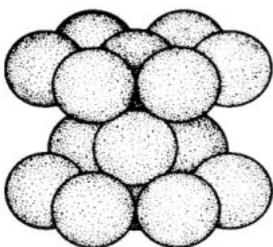
Modèle compact et modèle éclaté de quelques réseaux cristallins



cubique à faces centrées (c.f.c.)



cubique centré (c.c.)



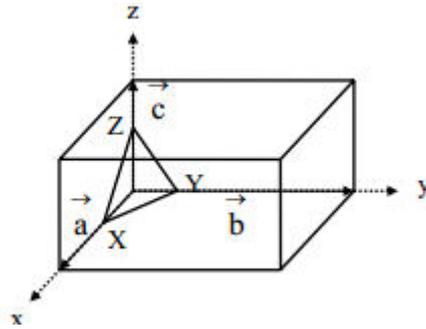
hexagonal compact (h.c.)

III. Plans réticulaires et indices de Miller :

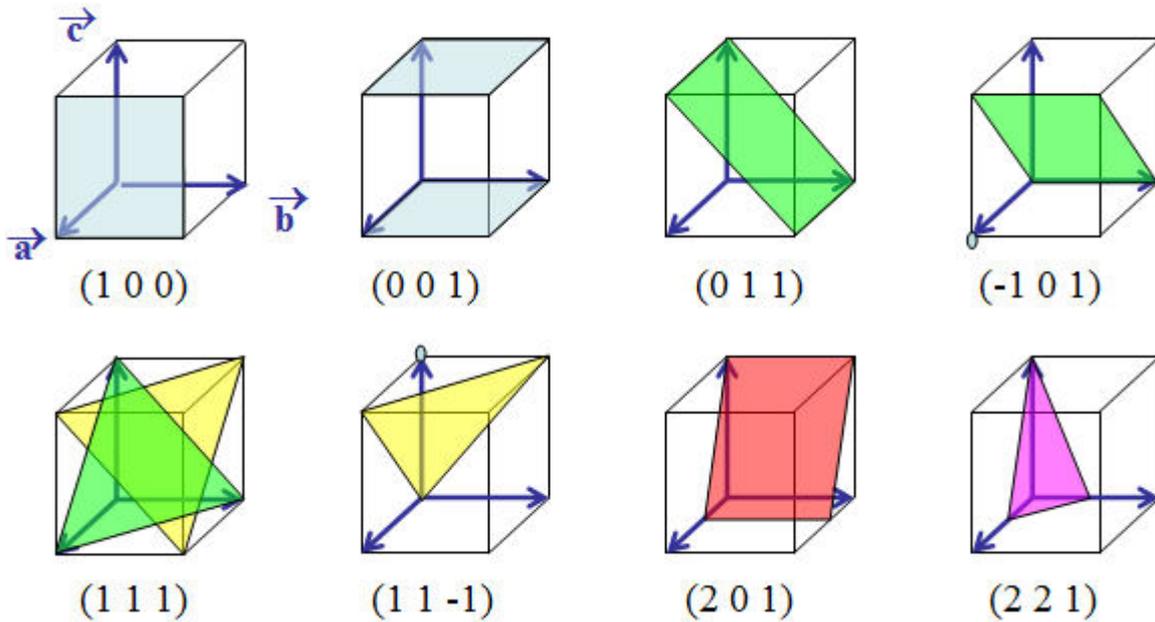
Toute droite passant par deux nœuds constitue une rangée réticulaire. Tout plan passant par trois nœuds du réseau constitue un plan réticulaire. Pour indexer les plans du cristal, on utilise généralement les indices de Miller.

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.



Les familles de plans réticulaires sont dénotées par les indices de Miller (hkl)



IV. structures métalliques

IV.1. Systèmes cristallins :

Les systèmes cristallins possibles sont en nombre de 7 et qui représente les types de maille élémentaires possible (tableau):

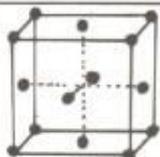
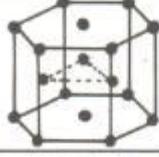
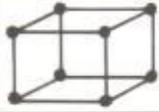
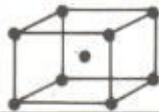
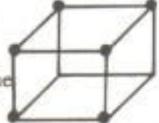
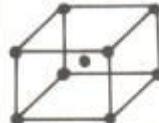
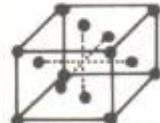
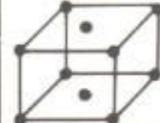
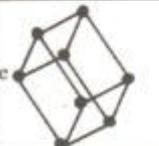
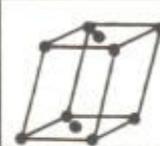
Tableau: systèmes cristallins

Système	Longueurs des vecteurs directeurs des axes	Angles entre les axes
Cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Quadratique ou tétragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Orthorhombique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \quad \beta\neq 90^\circ$
Triclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$
Rhomboédrique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$

IV.2. Réseaux de Bravais :

Dans la nature on dénombre 14 réseaux, qui porte le nom de réseau de Bravais

- le réseau est simple lorsque les atomes ne se trouvent qu'aux sommets de la maille
- le réseau est centré lorsqu'un atome supplémentaire se trouve au centre de la maille.
- le réseau est à bases centré lorsqu'en plus des sommets de la maille les centres de deux faces ou bases parallèles sont occupés.
- le réseau est à faces centrés lorsque, en plus des sommets de la maille, les centres de toutes les faces sont occupés.

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

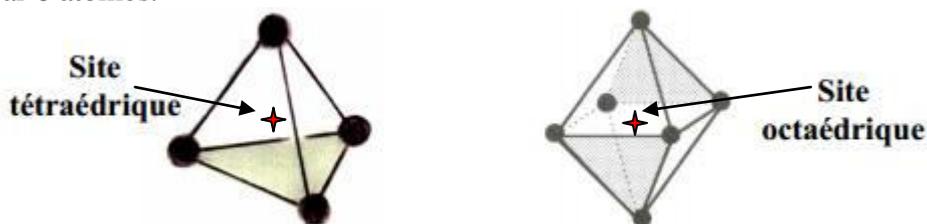
V. Structures ioniques

Les solides ioniques sont formés de l'association de deux ou plusieurs ions de charges opposées. La cohésion de leurs structures est alors assurée par des forces de nature électrostatique : Forces attractives et répulsives.

De ce fait, l'édifice ionique est le résultat d'un compromis entre ces forces et l'équilibre aura lieu pour une distance inter ionique d_0 et une énergie appelée énergie réticulaire.

V.1. Sites cristallographiques

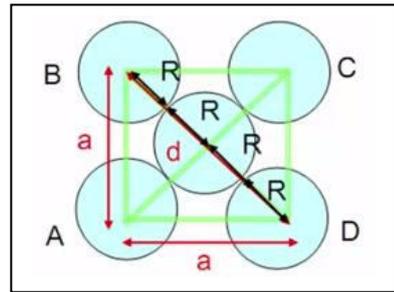
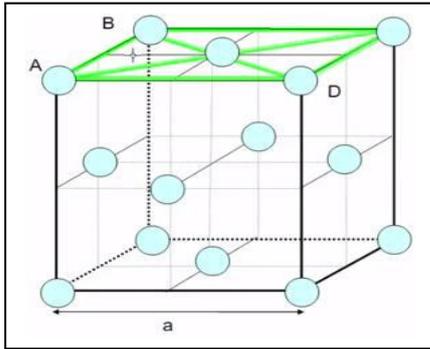
Les sites cristallographiques correspondent à des vides interstitiels entre les atomes. Les plus fréquents sont les sites tétraédriques [4] délimités par 4 atomes et les sites octaédriques [6] délimités par 6 atomes.



V.2. Etude de quelques réseaux cristallins :

a) cubique à faces centrées :

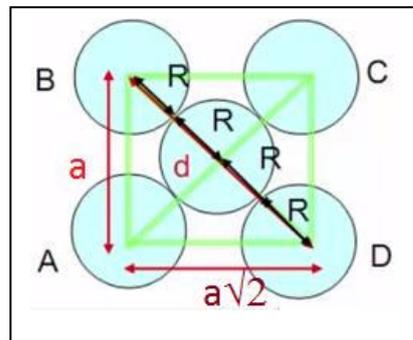
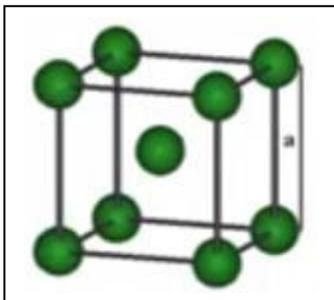
La maille cubique d'arête (a) comprend 4 nœuds, le sommet et les centres de chaque face du cube : $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$. Elle est constituée de 4 atomes par maille, six sur les faces des cubes appartenant chacun à deux mailles et huit aux sommets du cube appartenant à huit mailles chacun, Le nombre de coordination est de 12. La compacité est de 0.74.



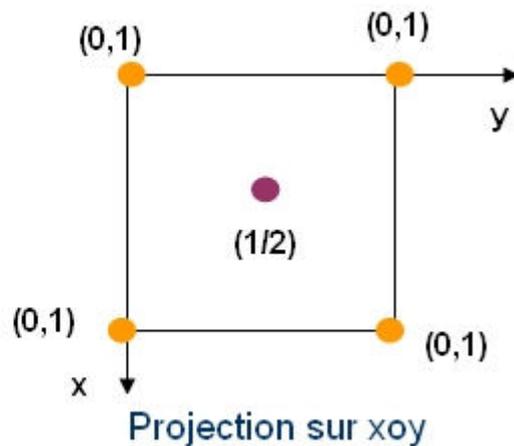
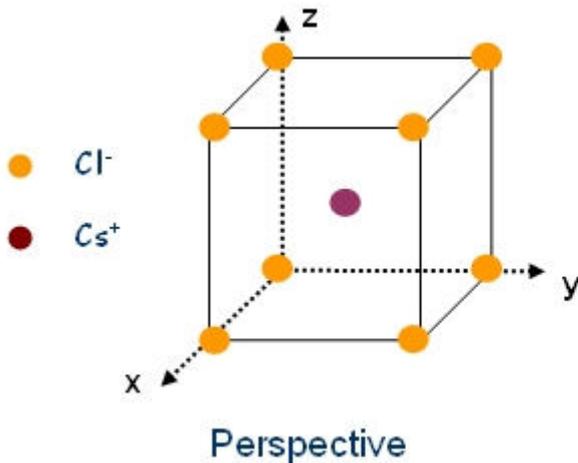
Exemple : Les éléments cristallisant dans le CFC sont : cuivre, argent, plomb, aluminium

b) cubique centré :

la maille cubique centré comprend 2 nœuds, le sommet $(0,0,0)$ et le centre du cube $(1/2,1/2,1/2)$



Exemple : chlorure de césium



Coordonnées réduites : $\text{Cl}^-(0,0,0)$ et $\text{Cs}^+(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Nombre de motif par maille : $\text{Cl}^- : 8 * \frac{1}{8} = 1$; et $\text{Cs}^+ : 1 * 1 = 1$, donc un motif CsCl par maille.

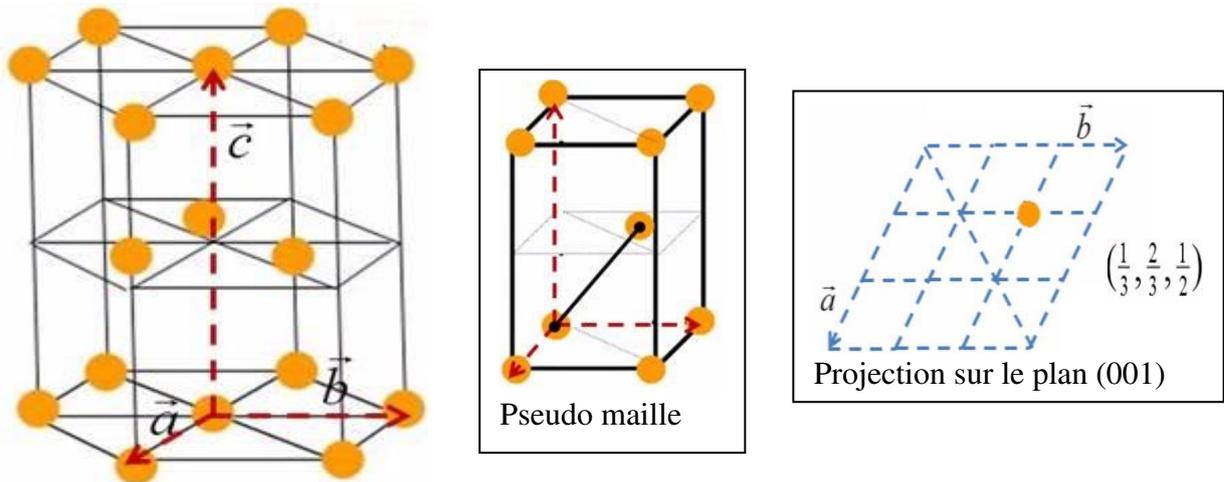
Autres exemples : cette structure est fréquente chez les métaux alcalins : lithium, sodium, potassium, rubidium.

c) Réseau hexagonal :

Le réseau hexagonal a un axe de symétrie sénaire, la maille est construite sur 2 axes égaux \vec{a} et \vec{b} faisant un angle 120° et un axe (\vec{c}) normal au plan des deux premiers. Le réseau est défini par deux paramètres a et c .

La structure est constituée de six atomes/maille : trois à l'intérieur de l'hexagone, deux sur les bases communs chacun à deux mailles et douze sur les sommets communs chacun à six mailles.

La structure HC est définie par un motif élémentaire (pseudo maille) de deux atomes, l'un à l'origine et l'autre en $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$.



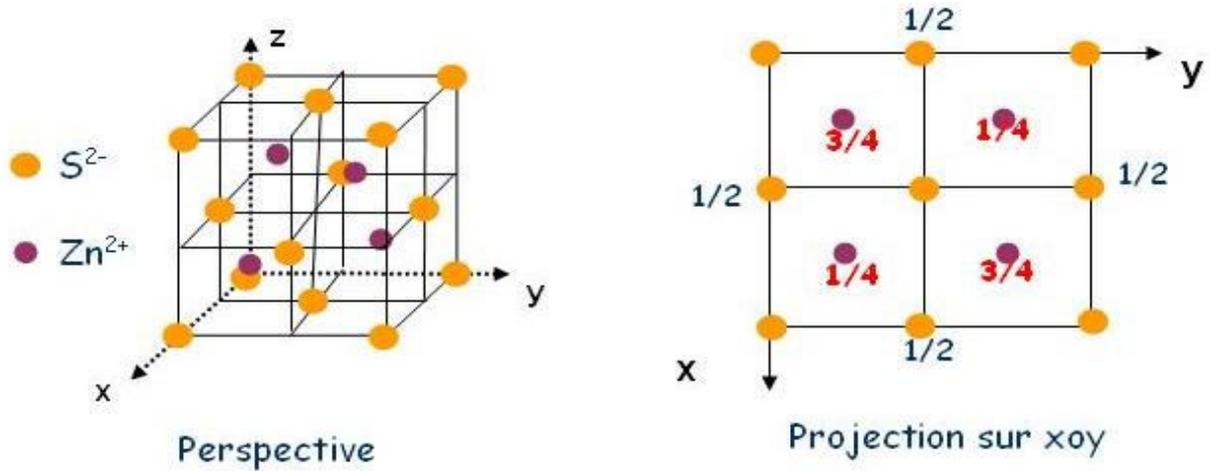
Exemple : éléments cristallisant dans le système hexagonal compact : béryllium, Magnésium, titane, Zirconium, zinc, cadmium

VI. Exemple de structures ioniques :

A. composés de type AB

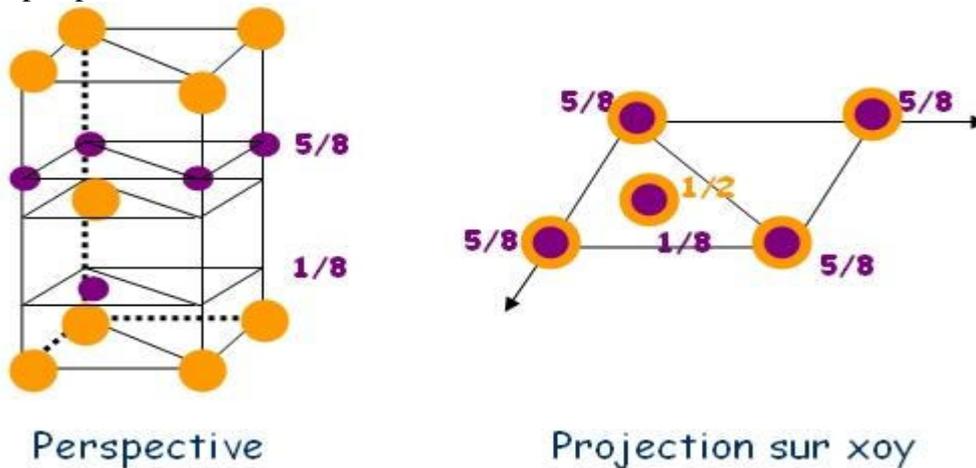
VI.1. Structure ZnS blend :

Les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) dont la moitié des sites [4] est occupée par les ions Zn^{2+} .



VI.2. Structure ZnS wurtzite :

Les ions S^{2-} forment un réseau hexagonal compact (HC) dont la moitié des sites [4] est occupée par les ions Zn^{2+}



Nombre de motif par maille :

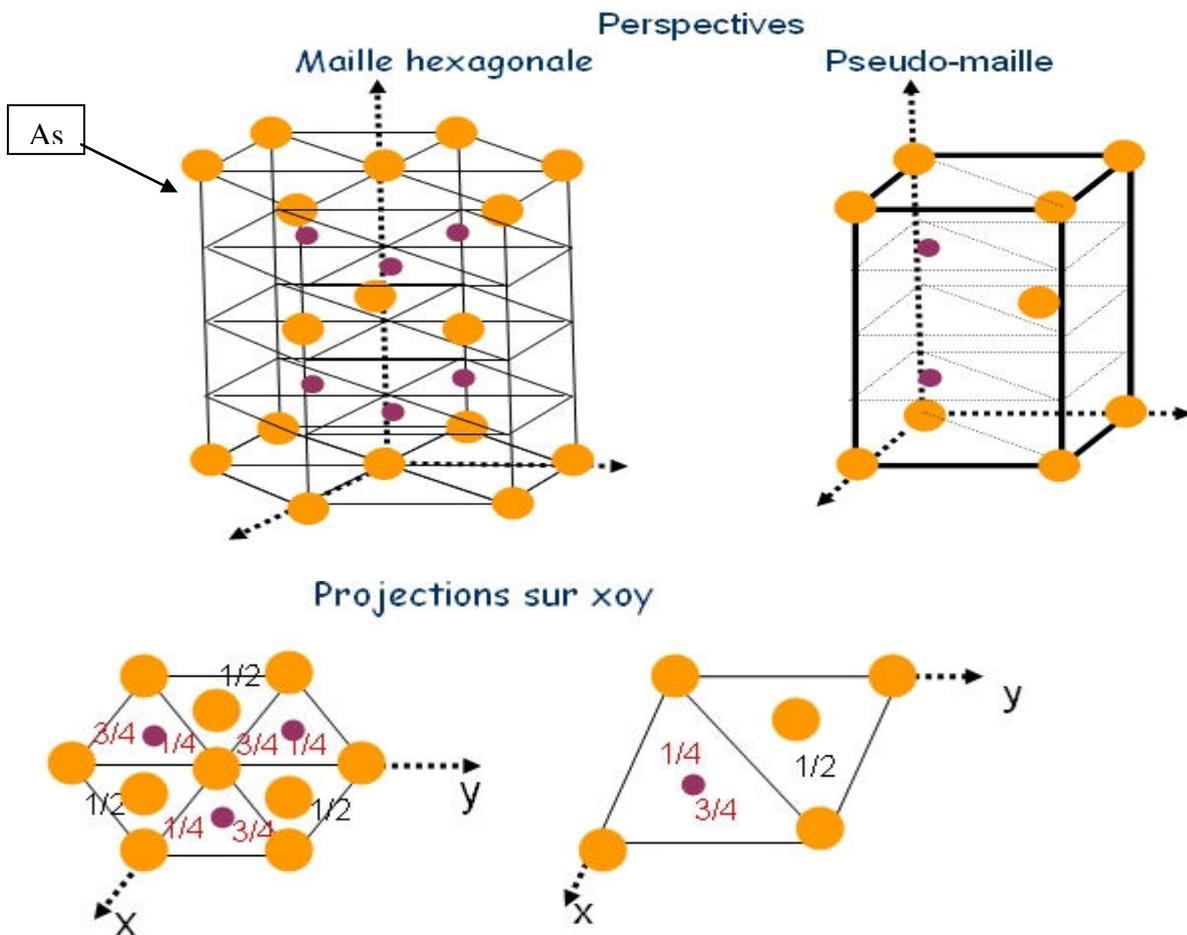
$$S^{2-} : 12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6 \text{ et } Zn^{2+} : 3 \times 1 + 6 \times 1/3 + 1 = 6$$

6 motifs ZnS/maille

Donc 2 motifs ZnS/pseudo-maille

VI.3. Structure de type NiAs :

Les atomes d'Arsenic (As) forment un HC dont lequel les atomes de nickel (Ni) occupent tous les sites [6] octaédriques.



Nombre de motif par maille :

$$\text{As} : 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6 \text{ et Ni} : 6 \times 1 = 6$$

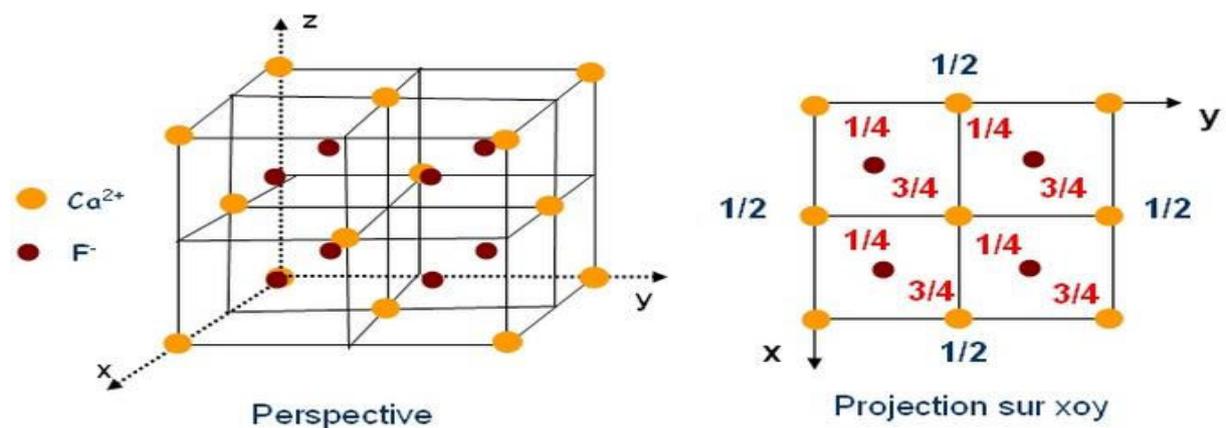
6 motifs NiAs /maille

Donc 2 motifs NiAs/pseudo-maille.

B. composés de type AB₂ :

VI.4. Structure de type Fluorine CaF₂

Les ions Ca²⁺ forment un réseau CFC dans lequel les ions F⁻ occupent tous les sites [4].



- Nombre de motif par maille :

$$\text{Ca}^{2+} : 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ et } \text{F}^- : 8 \times 1 = 8$$

$$4 \text{ motifs CaF}_2 / \text{maille}$$

- Coordinance :

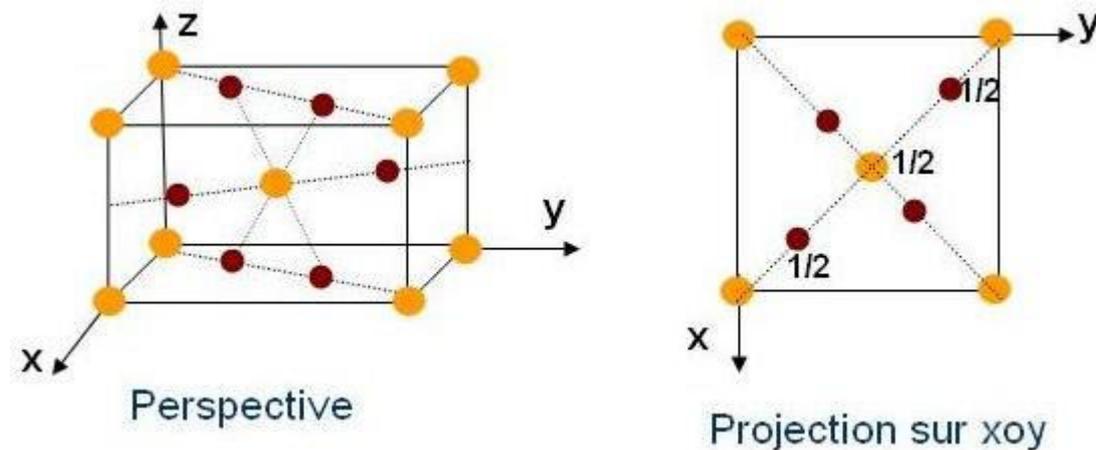
$\text{Ca}^{2+} : 8$, cubique et $\text{F}^- : 4$, tétraédrique. Donc : Coordinance : 8 : 4

Remarque :

Dans certains composés de formule AB_2 , le réseau CFC est formé par les anions, et les cations occupent les sites [4], on parle de structure antifluorine (Li_2O , K_2O).

VI.5. Structure de type Rutile TiO_2

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



Nombre de motif par maille :

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

$$2 \text{ motifs TiO}_2 / \text{maille}$$

Coordinance :

$\text{Ti}^{4+} : 6$, octaèdre déformé et $\text{O}^{2-} : 3$, triangle presque équilatéral. Coordinance 6 : 3

Cristobalite βSiO_2 :

La silice SiO_2 présente une variété allotropique stable à haute température, les cations Si^{4+} occupent les sommets et les centres d'un cube d'arête a , et aussi les centres de quatre petits cubes diagonaux et alternés d'arête $a/2$. Les anions O^{2-} sont situés dans ces derniers petits cubes à mi distance du centre et des sommets.

Conclusion :

La connaissance des structures est d'un intérêt primordial pour la compréhension raisonnée des propriétés physiques et chimiques des solides.

La notion de périodicité du milieu cristallin implique qu'à tout point M du milieu correspond un point N strictement équivalent et qui a les mêmes propriétés physicochimiques.

La cohésion au sein du cristal résulte des forces électrostatiques, en effet chaque ion (atome) est soumis au potentiel créé par d'autres atomes qui l'entourent ; l'arrangement des atomes se fait de telle sorte que l'énergie potentielle du cristal soit minimum.

Chaque cation a tendance de s'entourer de maximum d'anion et réciproquement, mais ce maximum se trouve limité par l'effet stérique et la nécessité de garder la neutralité électrique.

Références :

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

Exercices et problèmes corrigés de chimie minérale. Maurice Bernard

D. BENJELLOUN PROGRAMME DE CHIMIE MINÉRALE GÉNÉRALE, Premier Cycle Universitaire - Classes Préparatoires.