

Chapitre I

L'ETAT SOLIDE CRISTALLIN

La matière peut exister sous trois états : L'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. La forme sous la quelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions).

Les liquides et les gaz sont des fluides, déformables sous l'action de forces très faibles, ils prennent la forme du récipient qui les contient.

Les solides ont une forme propre, leur déformation exige des forces importantes. Les solides peuvent exister sous deux états différents :

- l'état désordonné caractérisé par une structure non ordonnée c'est le cas des systèmes amorphes, par exemple les verres.
- l'état ordonné caractérisé par une structure ordonnée correspond aux solides cristallins.

Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules. Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle la maille. La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif.

I-1-Classification des solides cristallins

Il existe deux types de solides cristallisés: les cristaux moléculaires et les cristaux macromoléculaires

Les cristaux moléculaires sont formés par des empilements réguliers de molécules; c'est le cas par exemple du diode I_2 , du dioxyde de carbone CO_2 , de l'eau H_2O

Dans les cristaux macromoléculaires, la notion de molécule en tant qu'entité chimique indépendante est remplacée par le cristal qui constitue ainsi une molécule.

On classe parmi les cristaux macromoléculaires:

- les cristaux métalliques (Na, Fe, Cu ...).
- les cristaux ioniques (NaCl, CsCl, CaF_2 ...).
- les cristaux covalents (carbone à l'état graphite et diamant, Si, Ge ...).

I-2-Propriétés physiques

Les propriétés physiques sont différentes suivant la nature des cristaux.

a- Température de fusion

Les cristaux moléculaires ont des températures de fusion basses, en général inférieures à $0^\circ C$. Les cristaux métalliques présentent une gamme assez étendue de températures de fusion. Par contre les cristaux ioniques et les cristaux covalents ont des températures de fusion très élevées.

Tableau I-1-Températures de fusion de quelques solides cristallins (en °C)

| Solides moléculaires | | Solides métalliques | | Solides ioniques | | Solides covalents | |
|----------------------|--------|---------------------|-------|-------------------|------|---------------------------|--------------------|
| He | -272.2 | Na | 97.8 | NaCl | 801 | C (diamant) | < 3550 |
| Cl ₂ | -101 | Zn | 419.6 | CaO | 2580 | C (graphite) | 3670 (sublimation) |
| CO ₂ | -56.6 | Cu | 1083 | CuCl ₂ | 620 | Si | 1410 |
| H ₂ O | 0 | Fe | 1535 | ZnS | 1020 | SiO ₂ (quartz) | 1610 |

b- conductibilité électrique

Les cristaux métalliques sont de bons conducteurs de l'électricité.

Les cristaux ioniques et moléculaires sont des isolants, bien que à l'état fondu les composés ioniques sont des conducteurs.

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

c- Propriétés optiques

Les métaux ont un pouvoir réflecteur élevé. Les autres composés sont, en général, transparents.

I-3- Nature des cristaux et classification périodique

Parmi les non-métaux C, Si, Ge, P, As, Sb, Se, Te conduisent à des cristaux covalents. Les autres corps simples (H₂, dihalogènes, gaz rares...) cristallisent sous forme de cristaux moléculaires.

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

Tableau I-2- Type des cristaux des non métaux

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

m: cristaux moléculaires
M: cristaux macromoléculaires

Tableau I-3- Types cristallins de quelques composés

| | | | | |
|----------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| NaCl ionique | AlCl ₃ (M) | SiCl ₄ (m) | CCl ₄ (m) | |
| H ₂ O (m) | Li ₂ O ionique | CO ₂ (m) | SO ₂ (m) | SiO ₂ (M) |

Pr. N. EL JOUHARI

UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE
Filière SMC3, MODULE: CHIMIE MINERALE I, ELEMENT: Cristallographie I.

I-4- Notions de cristallographie

Un solide cristallin est constitué par un grand nombre de particules (ions, atomes, molécules) situés en des points précis de l'espace.

a- Définitions

* Le réseau cristallin

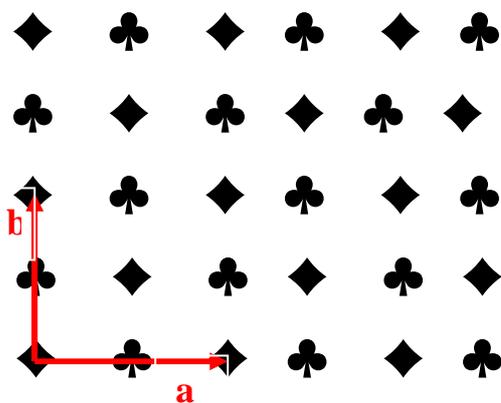
Un réseau périodique est constitué par un ensemble de motifs identiques disposés de façon périodique dans une direction (réseau monodimensionnel) un plan (réseau bidimensionnel) ou un espace (tridimensionnel).

Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans trois directions de l'espace.

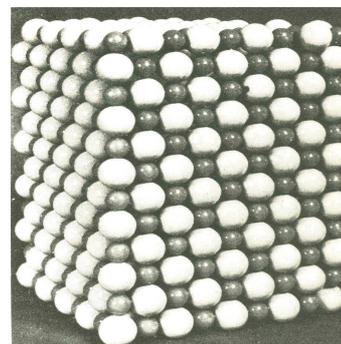
Exemples de réseaux



Réseau monodimensionnel



Réseau bidimensionnel



Réseau tridimensionnel
cristal de NaCl

* Les nœuds d'un réseau

Les points du réseau où se trouvent les particules sont appelés nœuds du réseau. Ils se déduisent les uns des autres par une translation de vecteur: $u a + v b + w c$, avec u, v, w des entiers et a, b, c , des vecteurs non coplanaires choisis de façon à avoir le plus petit module.

* La maille cristalline

On appelle maille la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble.

La maille est généralement un parallélépipède, définie par les trois longueurs a , b , c et par les trois angles α , β , γ . a , b et c constituent les paramètres de la maille.

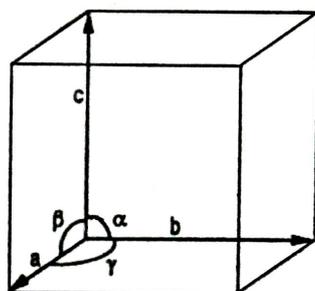


Figure I-1 : Schéma d'une maille cristalline

Une maille est dite simple si elle contient un seul nœud.

Une maille est dite multiple si elle contient plusieurs nœuds.

La plus petite maille cristalline permettant de décrire tout le cristal est appelée maille élémentaire.

* Le motif ou groupement formulaire

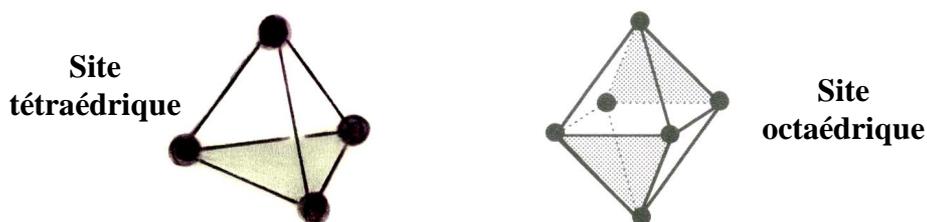
Le motif est l'entité chimique de base constituant le cristal: c'est l'atome, la molécule ou les groupements ioniques occupant les nœuds du réseau cristallin.

* La coordinence

La coordinence ou nombre de coordination d'une particule donnée représente le nombre de particules les plus proches environnant cette particule.

* Les sites cristallographiques

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



* La multiplicité

La multiplicité m , n ou z d'une maille cristalline représente le nombre de motifs (ou groupements formulaires) appartenant à cette maille.

* La compacité

La compacité représente le rapport du volume occupé par les n particules appartenant à la maille au volume total de la maille. Si on assimile les particules à des sphères de même rayon r la compacité C peut être calculée par la relation:

$$C = \frac{z \cdot 4/3 \pi r^3}{V_{\text{maille}}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{maille}} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$$

On utilise aussi le taux de compacité défini par: $\tau = 100C$

* La Masse volumique ρ et la densité d d'un solide

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

Si on se réfère à une maille: $\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$

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

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

z = nombre de motifs par maille

M_{motif} = masse molaire du motif

N = 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: ρ (en g/cm^3) = d (sans unités)

La densité d est une donnée important dans l'étude des structures cristallines. d est calculée à partir des résultats de l'analyse par diffraction RX. d peut également être mesurée expérimentalement. La comparaison des 2 valeurs permet de confirmer la structure obtenue.

* L'allotropie

Un corps cristallin peut se présenter sous une, deux ou plusieurs formes correspondant à des arrangements différents des atomes molécules ou ions dans la maille. Ces différentes formes cristallines sont dites variétés allotropiques. C'est le cas par exemple pour le diamant et le graphite qui sont deux formes ou variétés allotropiques du carbone. Le phénomène d'allotropie correspond à un changement de structure cristalline sous l'effet de la température.

* Les systèmes cristallins

La description d'un cristal se fait en utilisant un système de trois axes de coordonnées caractérisé par les longueurs a, b, c des vecteurs directeurs des axes et par les angles α, β, γ que font ces axes entre eux. Ces axes décrivent les arêtes de la maille. L'origine des axes est prise sur un nœud du réseau.

Selon la symétrie de la maille cristalline Il existe sept systèmes cristallins de base définis par:

Tableau IV- Les 7 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 | $a\neq b\neq c$ | $\alpha=\gamma=90^\circ \beta\neq 90^\circ$ |
| Triclinique | $a\neq b\neq c$ | $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$ |
| Hexagonal | $a=b\neq c$ | $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ |
| Rhomboédrique | $a=b=c$ | $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$ |

Plusieurs types de mailles élémentaires peuvent correspondre à un même système cristallin. Le système cubique par exemple, donne naissance à trois réseaux: cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées.

Selon le mode de réseau, les 7 systèmes cristallins précédents donnent naissance à 14 réseaux de Bravais.

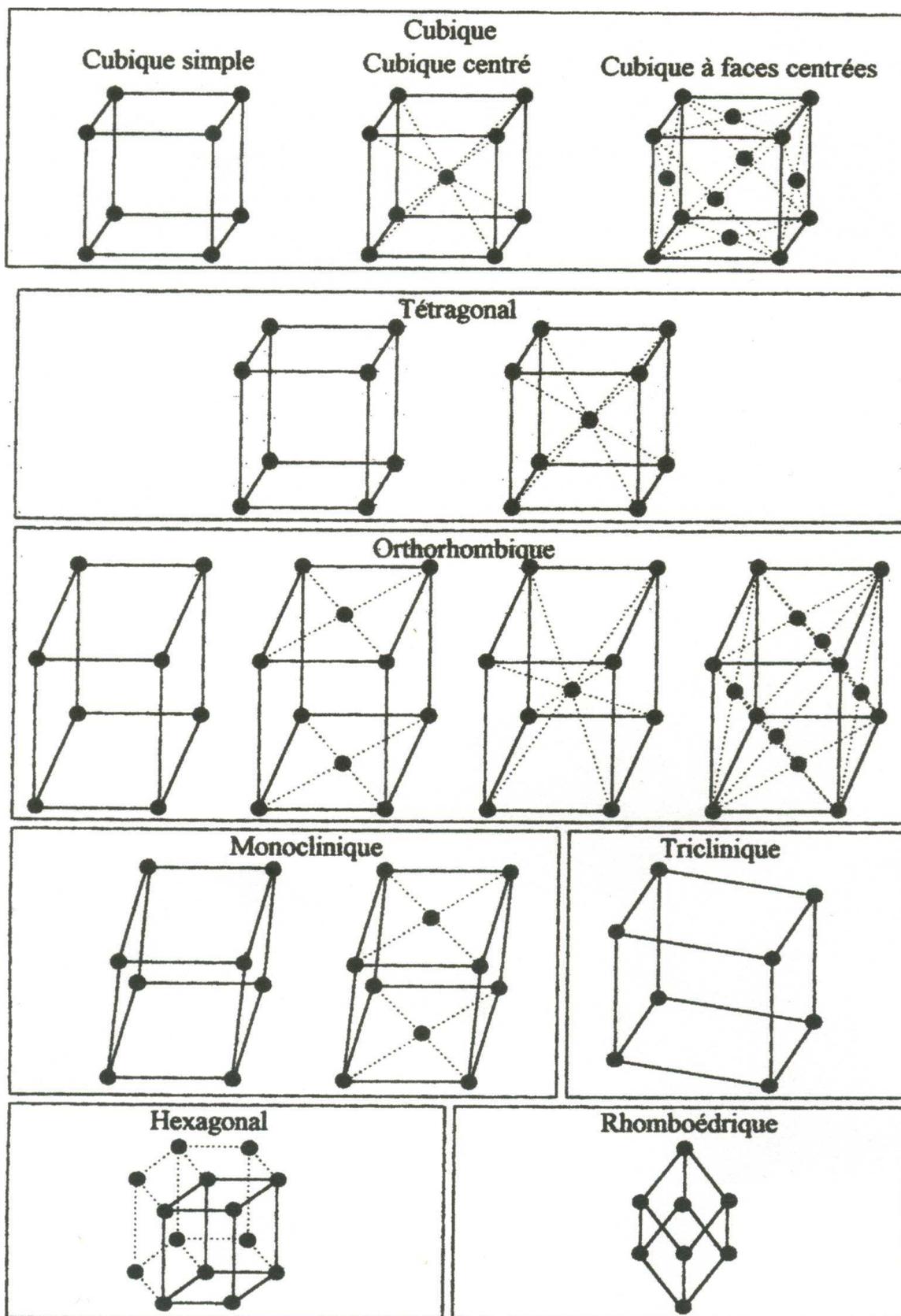


Figure I-2 : Les 14 réseaux de Bravais

* Les coordonnées réduites

Soient a , b et c les vecteurs de base de la maille élémentaire décrivant un réseau cristallin.

Soient (XYZ) les coordonnées géométriques des nœuds du réseau.

Le réseau cristallin étant périodique dans les trois directions de référence, les positions de tous les atomes de la maille de coordonnées géométriques (XYZ) sont représentées par les coordonnées réduites $(x\ y\ z)$ tels que: $0 \leq x < 1$; $0 \leq y < 1$ et $0 \leq z < 1$.

Les positions correspondant à $x=1$; $y=1$ et/ou $z=1$ se déduisent des premières par les translations du réseau.

Exemple: cas d'une maille simple

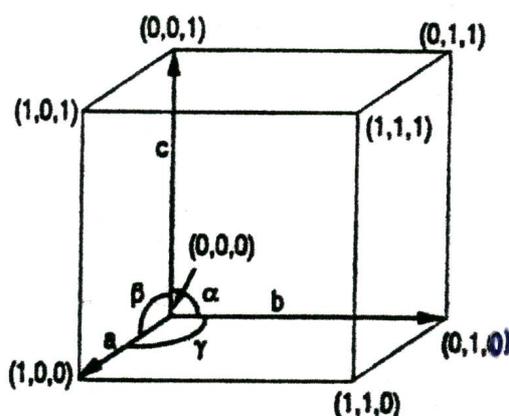


Figure I-3: Nœuds équivalents d'une maille simple

Les coordonnées géométriques des atomes occupant les 8 sommets d'une maille simple sont: $(X\ Y\ Z) = (000)\ (100)\ (010)\ (001)\ (110)\ (101)\ (011)\ (111)$

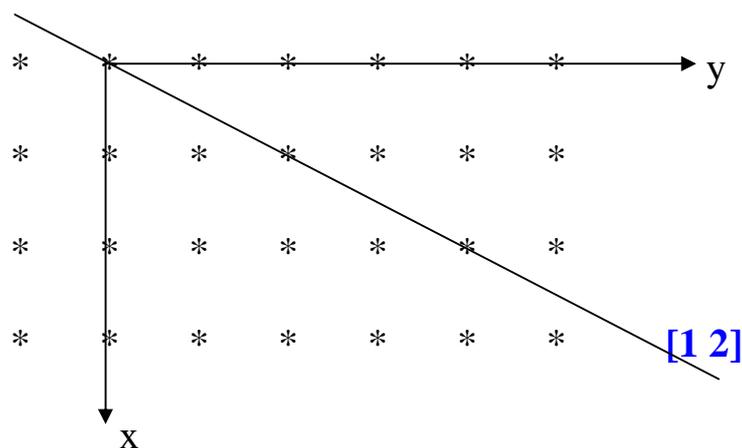
Les 8 sommets sont équivalents car ils se déduisent les uns des autres par des translations de a selon x , b selon y et/ou c selon z : les positions correspondantes sont représentées par les coordonnées (000) du nœud origine des axes de référence.

* Rangée

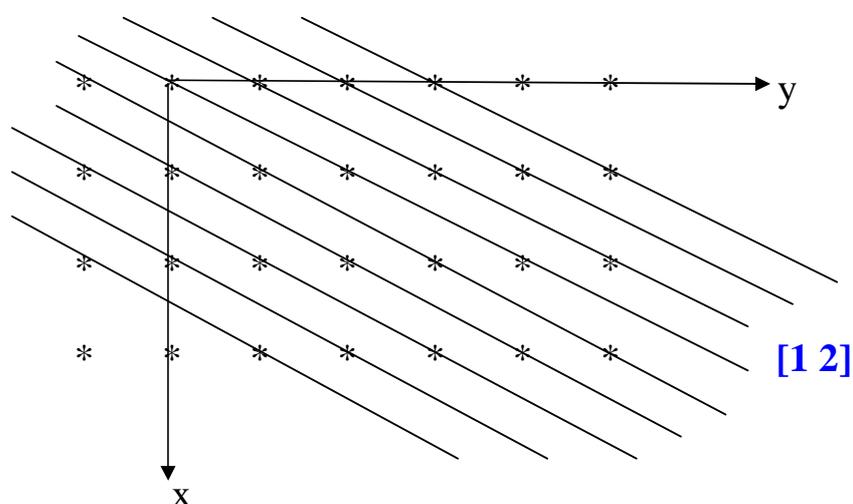
Dans un réseau bidimensionnel, une rangée $[u\ v]$ est une droite qui passe par l'origine et le nœud de coordonnées $(u\ v)$. Les indices u , v sont premiers entre eux.

Exemple:

La rangée $[1\ 2]$ est la droite qui passe par l'origine et le nœud $(1\ 2)$.



Par chaque nœud du réseau passe une droite parallèle à la rangée $[1\ 2]$.



L'ensemble de toutes ces droites parallèles et équidistantes constitue la famille de rangées $[1\ 2]$.

Le réseau peut donc être décomposé en un faisceau de rangées parallèles et régulièrement disposées.

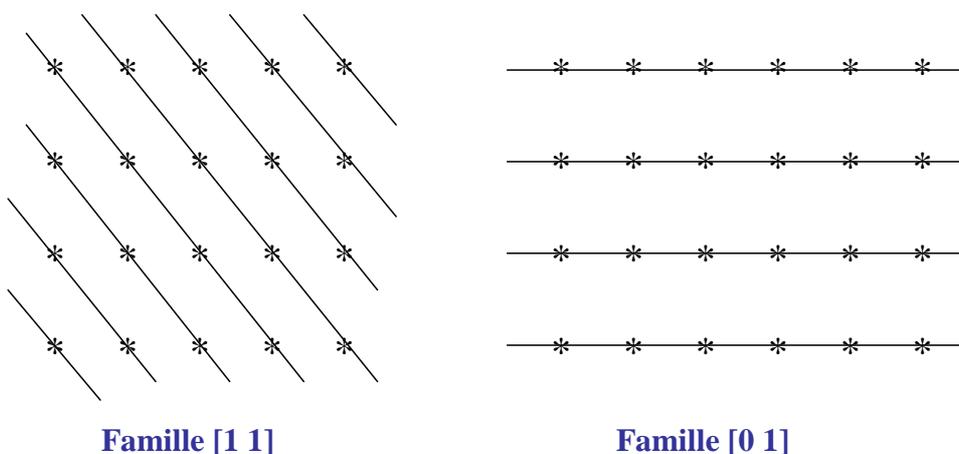


Figure I-4: Deux autres familles de rangées du même réseau

De la même façon, dans un réseau tridimensionnel, en particulier un réseau cristallin, on appelle rangée $[u\ v\ w]$ toute droite passant par l'origine et le nœud de coordonnées $(u\ v\ w)$. Les indices u, v, w sont premiers entre eux.

Par chaque nœud du réseau cristallin passe une droite parallèle à la rangée définie. Le réseau cristallin peut donc être décomposé en un faisceau de rangées parallèles et régulièrement disposées.

Il y a un très grand nombre de façons de regrouper les nœuds du réseau cristallin en rangées.

* Plans réticulaires

Les nœuds d'un réseau peuvent être repartis sur des plans appelés plans réticulaires.

Par suite de la périodicité du réseau, il existe une infinité de plans identiques parallèles et équidistants. Ces plans constituent une famille de plans réticulaires.

Un plan réticulaire est désigné par les indices de Miller $(h\ k\ l)$. h, k et l sont des entiers positifs, négatifs ou nuls.

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 .

Le $n^{\text{ième}}$ plan de la famille de plans réticulaires $(h\ k\ l)$ coupe les axes ox, oy et oz dirigés par les vecteurs a, b et c respectivement comme suit: ox en na/h , oy en nb/k et oz en nc/l .

La distance qui sépare deux plans successifs d'une même famille de plans réticulaires $(h\ k\ l)$ est appelée distance interréticulaire et notée d_{hkl} .

Il y a un très grand nombre de façons de regrouper les nœuds du réseau cristallin en plans réticulaires.

Exemple

Représenter les trois premiers plans de la famille de plans réticulaires $(1\ 3\ 2)$ dans un réseau caractérisé par une maille élémentaire orthorombique ($a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Pour représenter un plan nous avons besoin de 3 points:

Le plan réticulaire $(1\ 3\ 2)$ d'ordre 1 coupe: l'axe ox en $a/1$, l'axe oy en $b/3$, l'axe oz en $c/2$.

Le plan réticulaire $(1\ 3\ 2)$ d'ordre 2 coupe: l'axe ox en $2a/1$, l'axe oy en $2b/3$ et l'axe oz en $2c/2$.

Le plan réticulaire $(1\ 3\ 2)$ d'ordre 3 coupe: l'axe ox en $3a/1$, l'axe oy en $3b/3$, l'axe oz en $3c/2$.

Ainsi:

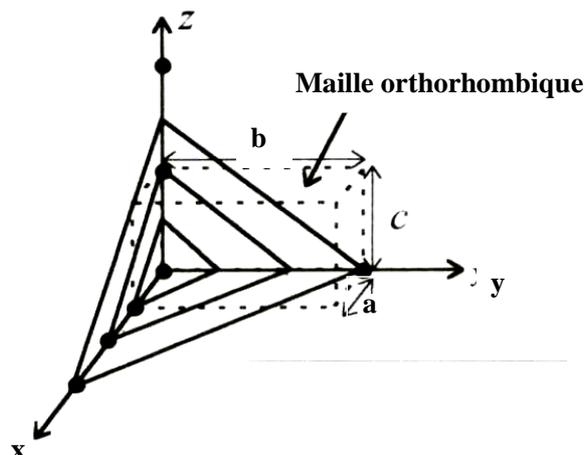
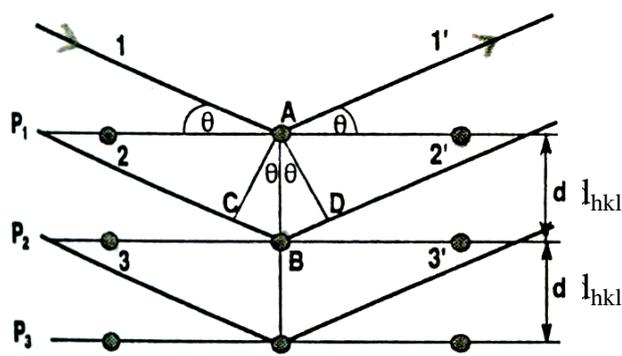


Figure I-5: Les trois premiers plans de la famille (1 3 2)

*Détermination des structures cristallines par diffraction RX

L'étude expérimentale de la structure des cristaux est basée sur la diffraction des rayons X par les particules du réseau cristallin. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique ($0.5\text{Å} \leq \lambda \leq 2.5\text{Å}$) est dirigé sur un cristal, on observe dans certaines directions un phénomène de diffraction.

Soit une famille de plans réticulaires (hkl):



Lorsqu'un faisceau de rayons X, tombe sur les deux plans parallèles d'atomes P_1 et P_2 , séparés par une distance d_{hkl} , la différence de marche δ entre les rayons diffusés par deux atomes successifs est:

$$\delta = CB + BD = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

* Condition de diffraction

Il se produit des interférences constructives (maximum d'intensité diffractée) lorsque les deux rayons sont en phase cad $\delta = n \lambda$. Ce qui conduit à la relation de Bragg: $2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$

θ est l'angle d'incidence et donc de diffraction.

n est un entier positif qui représente l'ordre de la diffraction. Dans la pratique les études de diffractions se limitent à l'ordre 1.

La mesure de l'intensité diffractée, en fonction de l'angle d'incidence θ apporte de précieux renseignements sur la structure cristalline de la matière. En effet le diagramme de diffraction RX présente un pic de diffraction chaque fois que la relation de Bragg est vérifiée. Ce qui permet de déterminer les distances d_{hkl} pour tous les plans réticulaires (hkl) du cristal

Les distances réticulaires et les intensités des raies de diffraction déduites du diagramme de diffraction RX permettent d'identifier et de localiser les atomes dans l'espace.

Pour la symétrie cubique le paramètre de la maille est calculé par la relation:

$$\frac{1}{(d_{hk})^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

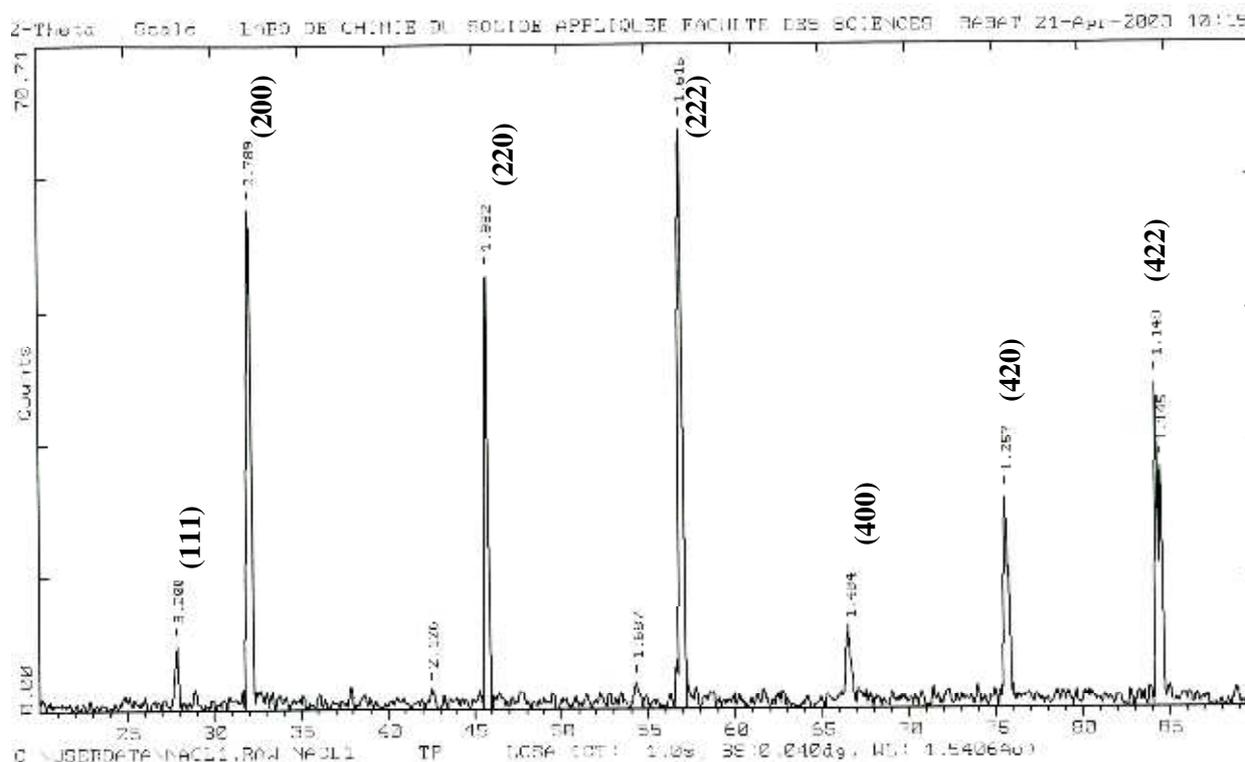


Figure I-6: Diagramme de diffraction RX de NaCl