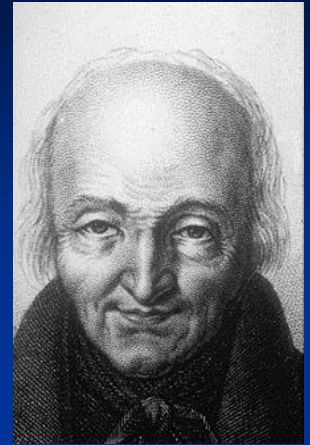


Cristallographie

Présentation générale



Historique



■ René Just Haüy

- Minéralogiste français 1743 – 1822
- Prêtre, botaniste, professeur (détermine le kg avec Lavoisier en 1793)
- Calcite → la forme des cristaux (niveau **macroscopique**) résulte de l'arrangement régulier de leurs constituants (niveau **microscopique**)

■ Jean-Baptiste Louis Romé de l'Isle

- Chimiste et minéralogiste français 1736 – 1790
- Classement des cristaux
- Description quantitative : angles entre les faces
- Loi de constance des angles dièdres



Certains cristaux présentent des clivages parfaits dans des directions rigoureusement définies. Lors d'un clivage la *position* de la face change mais pas son *orientation*.

Les cristaux de quartz se présentent sous la forme d'un prisme droit de section hexagonale fermé par des pyramides. La *figure 1.1* représente les sections droites du prisme de deux cristaux de quartz et les normales aux faces du prisme.

Pour *tous* les échantillons de quartz étudiés on trouve que l'angle dièdre entre deux faces successives est *toujours* rigoureusement égal à 120° .

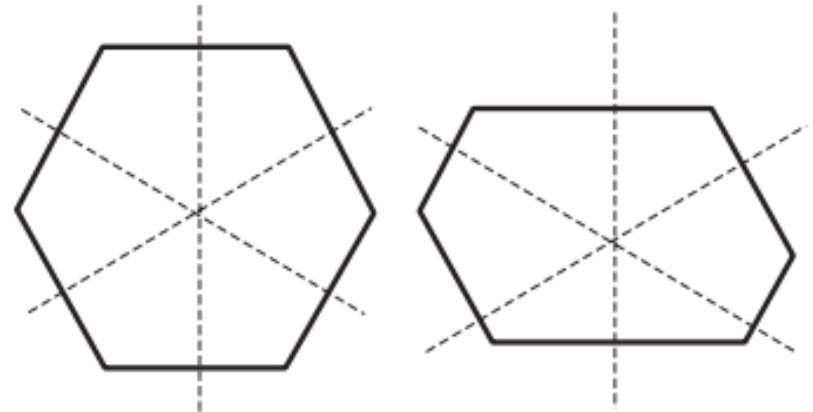


Figure 1.1

Loi de constance des angles dièdres

Rappel : les 3 états de la matière

■ Etat gazeux

- Désordonné
- Interactions faibles entre molécules (liaisons de VdW)
- Grandes distances intermoléculaires ou interatomiques
- Agitation moléculaire : énergie cinétique élevée
- Modèle du gaz parfait : interactions nulles

■ Etat liquide

- Interactions faibles, mais + fortes que pour les gaz (lson H et VdW)
- Distance entre particules moins grandes, agitation + faible
- Absence d'ordre, pas d'unité de structure

■ Etat solide

- Forces d'interactions importantes : lson H et VdW mais aussi liaison covalente, ionique ou métallique
- Distances entre particules faibles et relativement stables
- Etat le plus ordonné

■ On distingue :

■ L'état cristallisé

- Le plus ordonné, **modèle du solide parfait**, périodicité 3D
- Entropie nulle à 0 K
- Passage solide – liquide : fusion franche

■ Etat amorphe

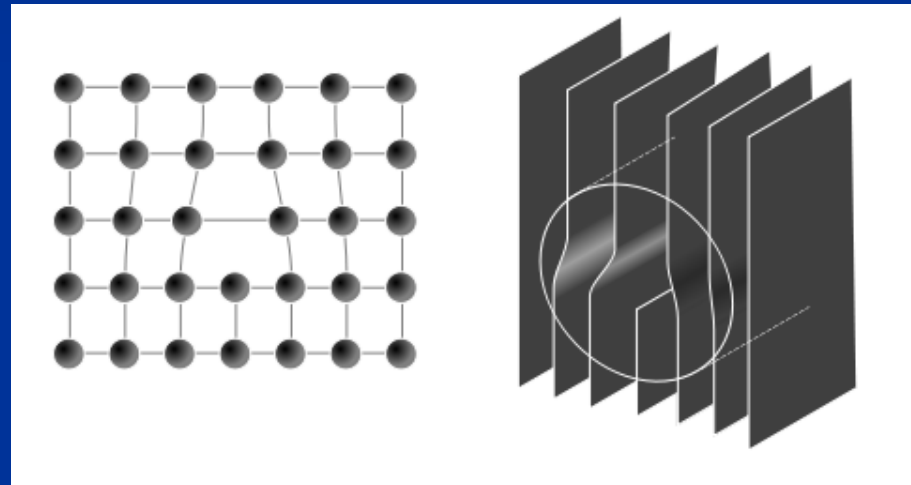
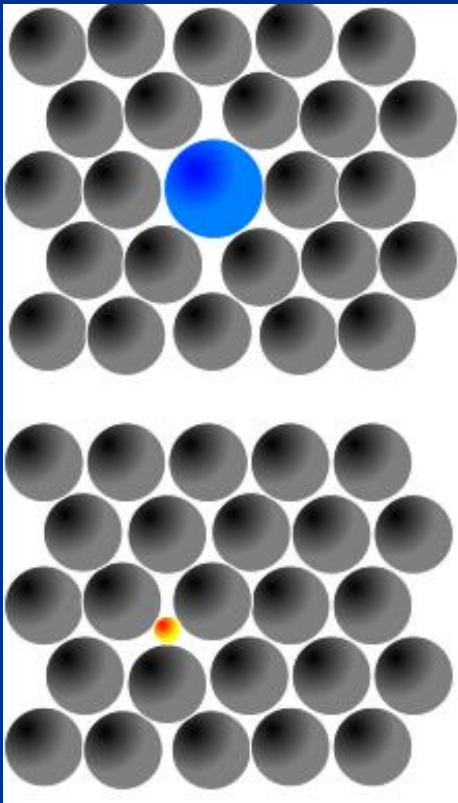
- Structure non organisée, macroscopiquement : pulvérulent

■ Etat vitreux

- Ordonné à faible échelle, métastable, rigide
- Mais fusion non franche

■ Remarques :

- Les cristaux sont étudiés avec le modèle des sphères rigides (impénétrables)
- Les cristaux réels peuvent présenter des défauts de structure :



■ Importance de ces défauts :

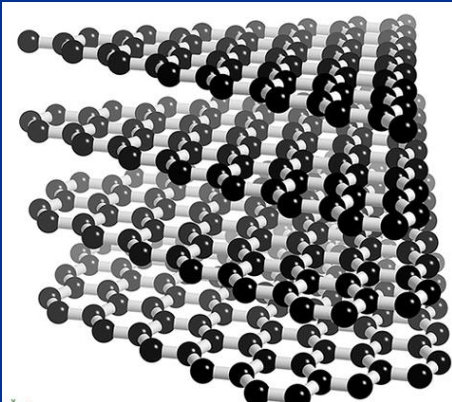
- Conductivité électrique (défaut électronique)
- Diffusion dans un solide (défauts ponctuels)
- Propriétés mécaniques (défauts linéaires)
- Couleur (impuretés)

Propriétés macroscopiques

- Solides naturels en formes de polyèdres (1 μm à plusieurs mètres)



- Existence d'une anisotropie des propriétés pour certains cristaux

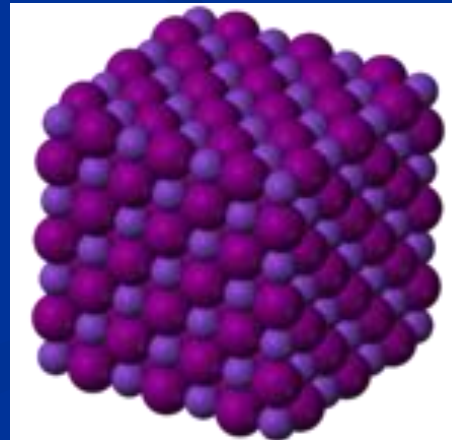
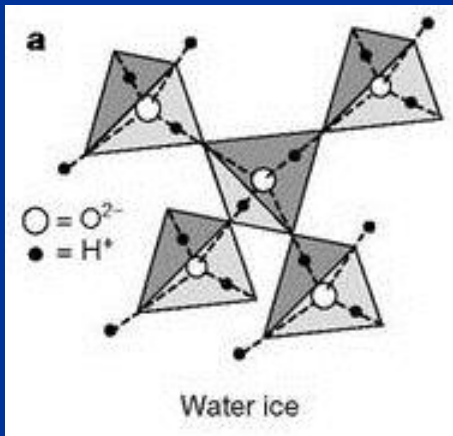


- C graphite : plans de clivages préférentiels
- Conduction de l'électricité anisotrope (selon plans)

Description des cristaux

Quelques définitions

- Cristal : arrangement régulier d'entité, inutile de le décrire en intégralité
 - On choisit un élément représentatif, petit
 - En le répétant à l'infini, on retrouve le cristal
- Motif : plus petite entité qui, répétée périodiquement, permet de construire le cristal
 - Atome : C graphite ou diamant, Pt...
 - Molécule : eau (glace), diiode
 - Ions : NaCl, FeO

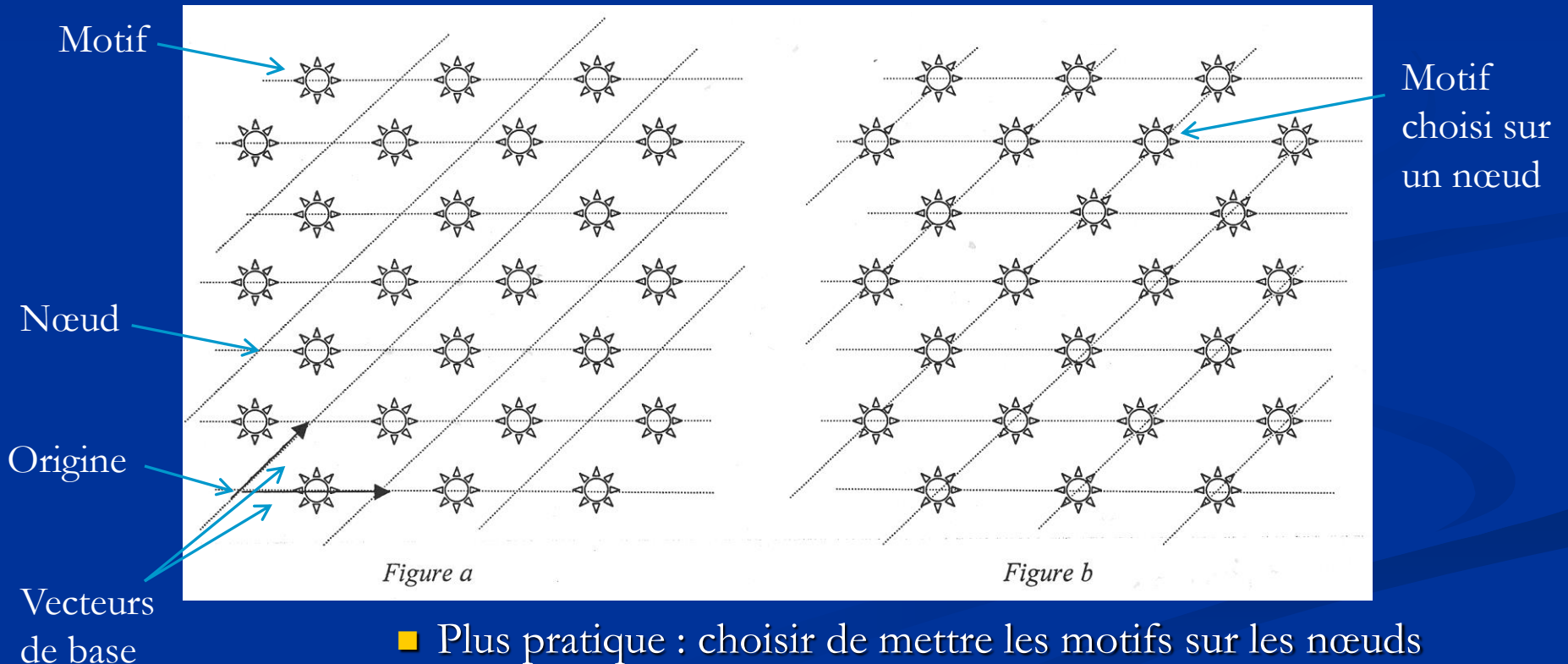


KCl

■ En deux dimensions :

■ Description géométrique de l'arrangement

- Origine (arbitraire)
- Nœuds (translation de l'origine), notion géométrique
- Réseau : ensemble des nœuds



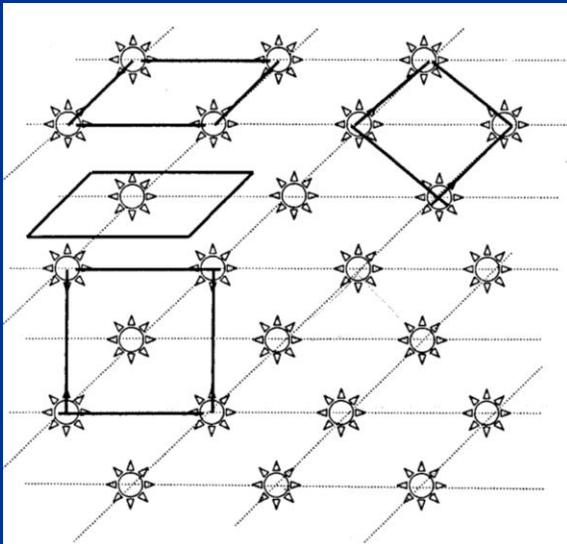
- Plus pratique : choisir de mettre les motifs sur les nœuds

■ Maille (en 2D) : parallélogramme

- Unité de structure du réseau
- Définie par deux longueurs et un angle (en 2D)
- La juxtaposition constitue le réseau

■ Maille élémentaire

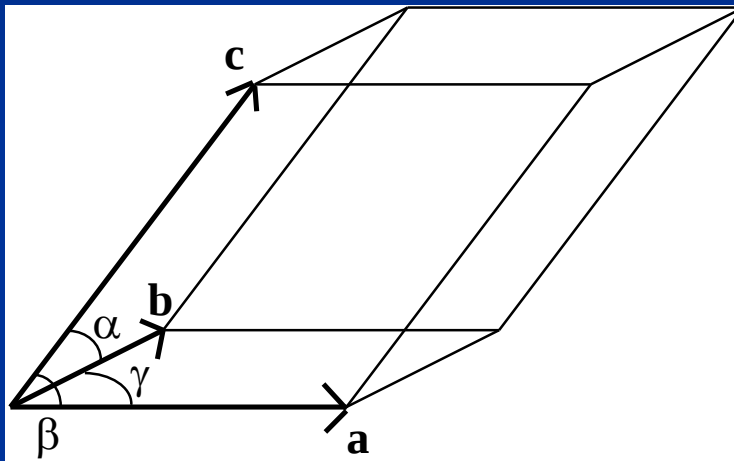
- Plus petite maille permettant de décrire le cristal
- Ne contient qu'un nœud



- 3 mailles élémentaires
- 1 maille multiple (ici : une maille double)
- Notion d'appartenance d'un nœud « en propre » à une maille : calculs en 2D
- Multiplicité d'une maille : nombre de nœuds dans cette maille

■ Passage en 3D

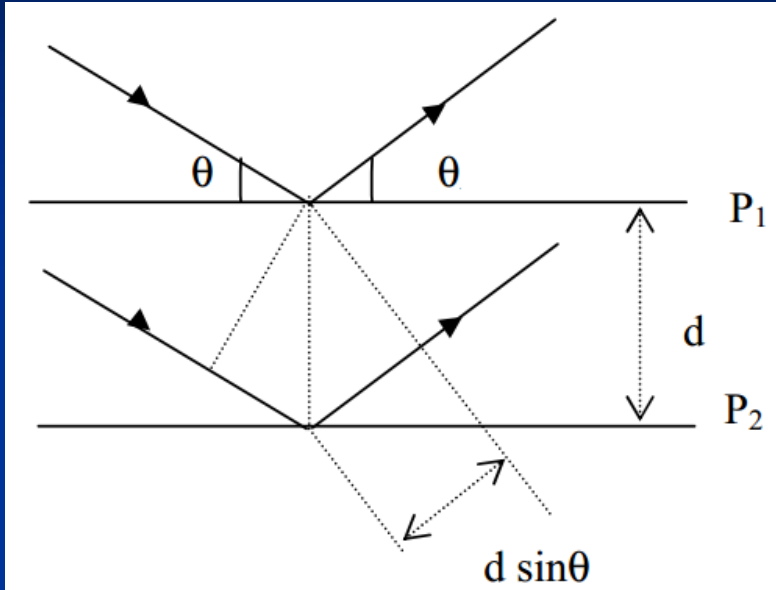
- Mêmes définitions pour origine, nœud, motif
- La maille devient un parallélépipède
- 6 paramètres géométriques nécessaires : 3 longueurs et 3 angles



- 3 longueurs : a , b et c
- 3 angles : α , β et γ

- Le motif se situe en général :
 - Aux sommets de la maille
 - Aux centres des faces
 - Aux milieux des arêtes
 - Au centre de la maille

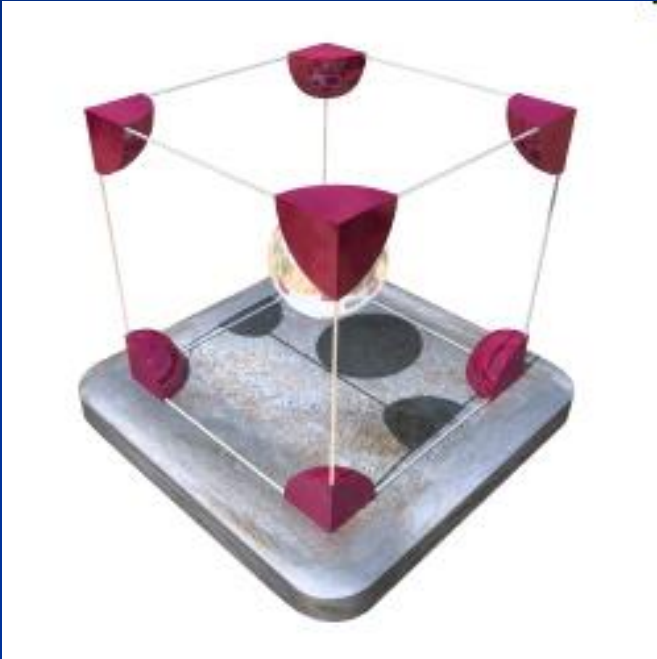
Diffraction de rayons X



- P_1 / P_2 : plans réticulaires
- Envoi de rayons X
 - Réflexion
 - Interférences
 - Max. d'intensité pour ondes en phases (2 plans différents)

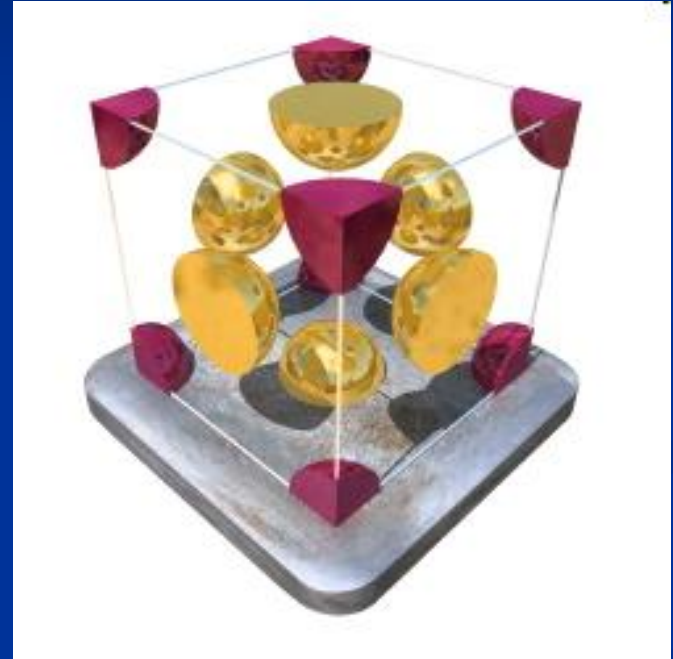
- Différence de marche : $\delta = 2d \cdot \sin \theta$
- Intensité max : $\delta = k\lambda$
- Relation de Bragg : $2d \cdot \sin \theta = k\lambda$

- Calculs du nombre de motifs par maille en 3D :
 - Multiplicité = nombre de nœuds par maille = nombre de motifs par maille (par abus de langage)



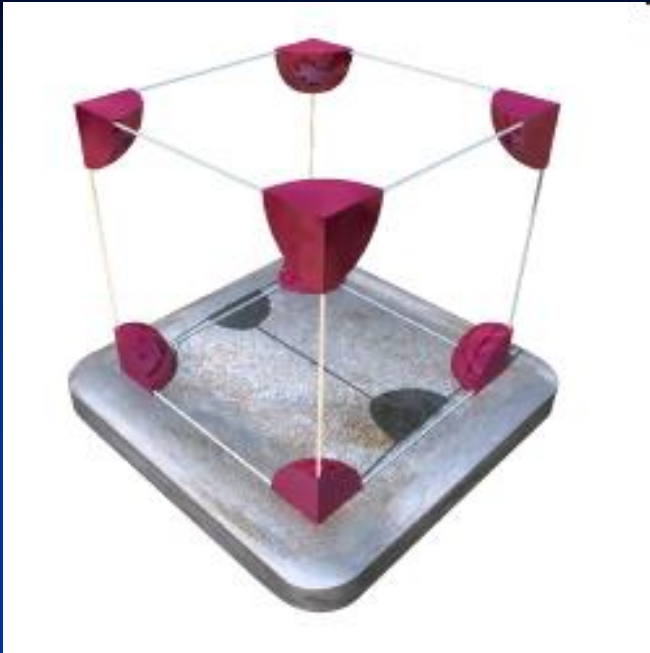
Motif situé au centre de la maille

1 motif par maille



Motifs situés au centre des faces

$6 \times \frac{1}{2} = 3$ motifs par maille



Motifs situés aux sommets de la maille

$$8 \times 1/8 = 1 \text{ motif par maille}$$

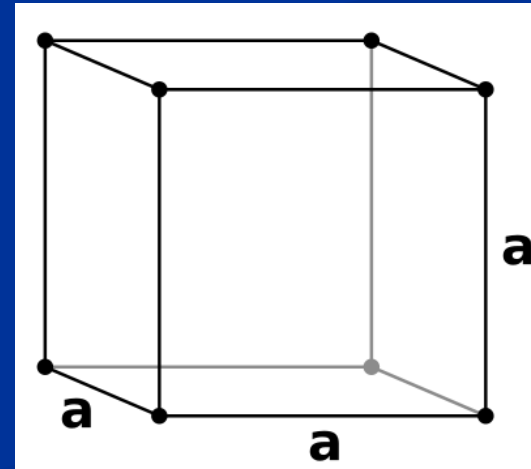
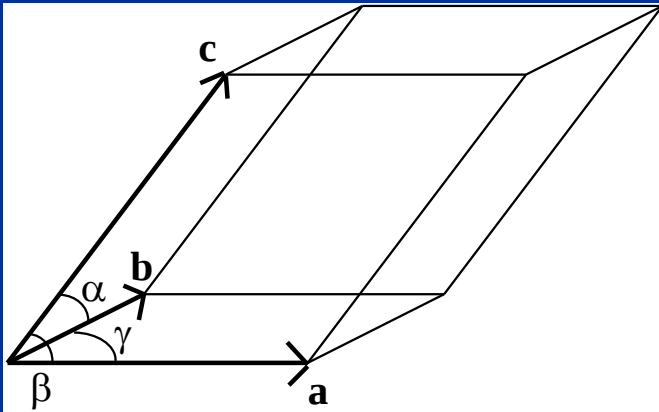


Motifs situés au centre des arêtes

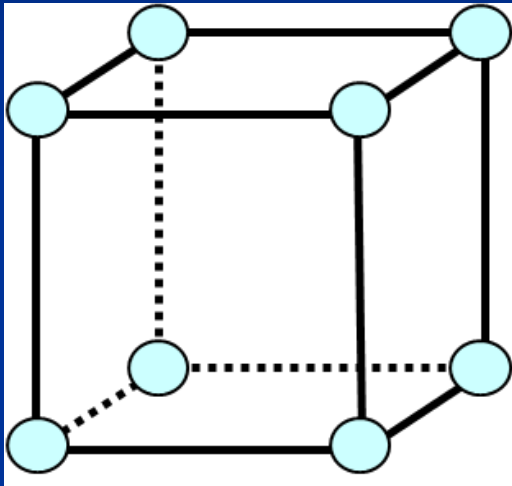
$$12 \times 1/4 = 3 \text{ motifs par maille}$$

Structures du système cubique

- $a = b = c$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- 3 réseaux principaux (à connaître)

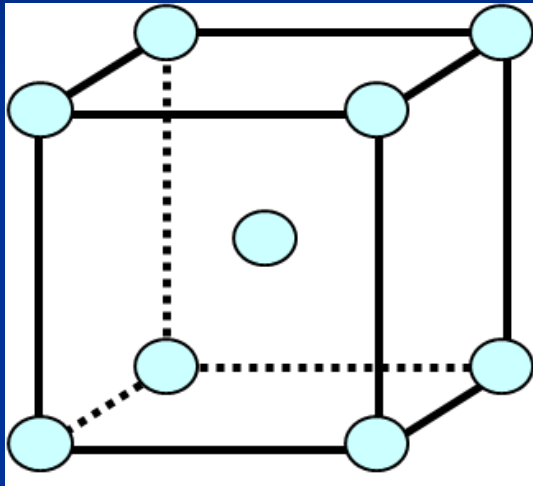


■ Réseau cubique simple :



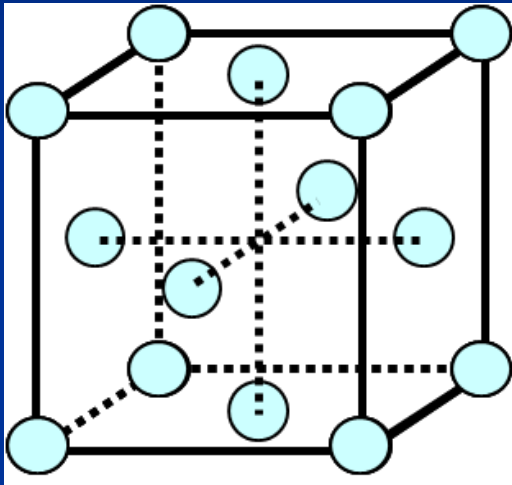
- Particules situées aux sommets du cube
- Nombre de particules par maille élémentaire :
 $8 \times 1/8 = 1$ par maille
- Aucun corps simple n'a cette structure
- Cristal ionique : CsCl

■ Réseau cubique centré (cc) :



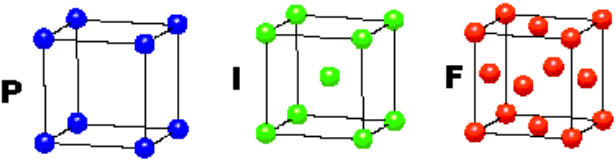
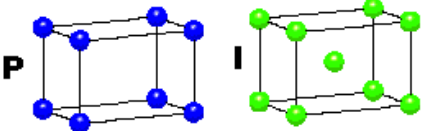
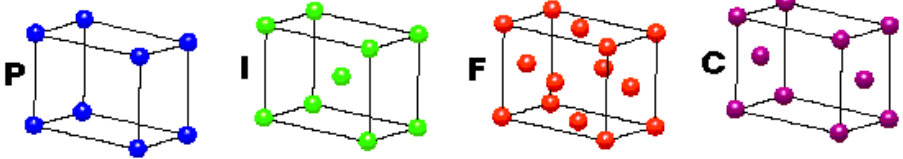
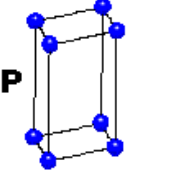
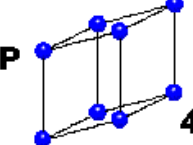
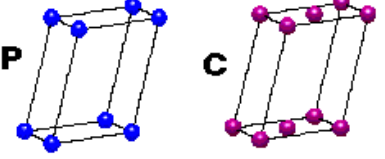
- Particules situées aux sommets du cube + une au centre du cube
- Nombre de particules par maille élémentaire :
 $8 \times 1/8 + 1 = 2$ par maille
- Corps simple ayant cette structure :
 - Métaux alcalins
 - Fe, Cr, W...

■ Réseau cubique à faces centrées (cfc) :



- Particules situées aux sommets du cube + au centre de chaque face
- ATTENTION : rien au centre
- Nombre de particules par maille élémentaire :
 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ par maille
- Corps simple ayant cette structure :
 - Ni, Al, Cu
- Composés ioniques : halogénures alcalins
 - MgO, NiO

- Rmq : classification des cristaux est limitée en 14 réseau de Bravais (Auguste Bravais, 1811-1863)

Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
Trigonal $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 4 types de réseau
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 120^\circ$	
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

4 types de réseau

P Primitif
I centré
F toutes faces centrées
C 1 face centrée

+ 7 systèmes cristallins
= 14 réseaux de BRAVAIS

Les différents types de cristaux

- Selon les types de liaisons mises en jeu, les cristaux formés ont des propriétés différentes
 - Liaisons interatomiques (fortes)
 - Covalentes
 - Métalliques
 - Ioniques
 - Liaisons intermoléculaires (faibles)
 - Liaison de Van der Waals
 - Liaison hydrogène

■ On peut alors distinguer :

■ Les cristaux métalliques

- Liaison métallique
- Ex. : métaux purs, alliages

■ Les cristaux ioniques

- Liaison ionique
- Ex. : NaCl, FeO, MgCl₂

■ Les cristaux covalents et moléculaires

■ Cristaux covalents (Diamant, graphite...)

■ Cristaux moléculaires

- Liaison covalente et VdW : I₂, CO₂...
- Liaison covalente, VdW et liaison hydrogène : glace