

Université A. ZABANA Relizane
Institut des Sciences et de Technologie
2^{ème} année L.M .D G.P.

Module: Chimie Minérale

Chapitre 1 : Cristallochimie (Résumé)

Notions de cristallochimie:

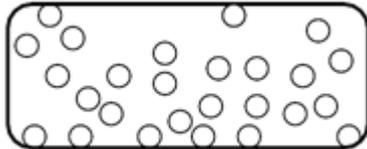
Etude géométrique des cristaux : description dans l'espace des éléments constituant le cristal.

Année 2020-2021

Rappels sur les Etats de la Matière :

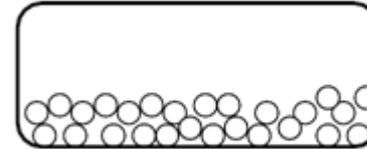
G A Z

- Désordonné / Particules Très éloignées**
- Très agitées / Libre / Peu d'interaction**



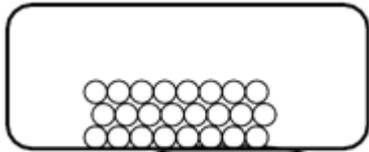
LIQUIDE

- Etat désordonné / Molécules proches**
- Peuvent bouger les une par rapport aux autres**



S O L I D E

- Etat ordonné / Molécules au contact**
- Forte interaction / Plus de mouvement**



Solide amorphe

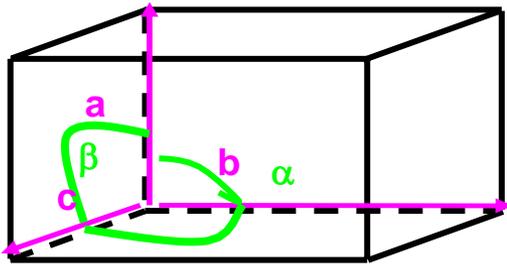
**Disposition des
particules désordonnées**

Solide cristallin

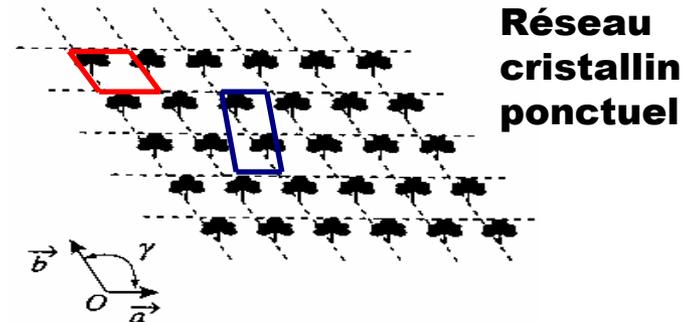
**Disposition régulière de matière,
parfaitement ordonnée, les
particules déterminant une
configuration géométrique
répétitive dans les trois
dimensions de l'espace.**

Description des Cristaux

- **Le cristal est le solide parfait ou les particules (atomes, molécules, ions) se rangent selon une disposition géométrique périodique en des points précis de l'espace.**
- **Structure cristalline c'est un ensemble de motifs identiques disposés de façon périodique selon des directions (monodimensionnel, bidimensionnel, tridimensionnel).**
- **Maille :Partie élémentaire du cristal, à partir de laquelle on peut reconstituer tout le cristal par des opérations de translations. Elle correspond à un parallélépipède défini par les paramètres a , b , c et les angles α , β et γ .**



Une maille



- **NŒUD c'est la position occupée par une particule dans le réseau cristallin (les points où sont logés les atomes, les ions ou les molécules).**

l'ensemble des nœuds forment le réseau cristallin (ponctuel).

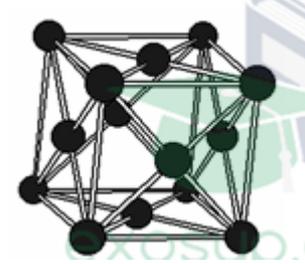
- **Une maille est dite simple si elle contient des nœuds qu'aux sommets, elle est dite multiple si elle contient en plus des sommets sur sa surface et son volume.**
- **Motif c'est l'entité chimique de base constituant le cristal qui occupe le nœud du réseau cristallin (= atome / ion / molécule / ...).**

• Population ou multiplicité : Nombre de nœuds appartenant à la maille (noté N)

Multiplicité : □ Nombre de sphères appartenant à la maille élémentaire (Certaines sont partagées)

Maille élémentaire : Cubique Faces Centrées
(En vue éclatée)

14 sphères apparaissent Ce n'est pas la multiplicité



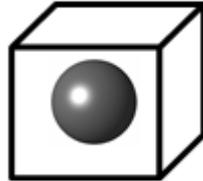
Mais la majorité des sphères sont partagées entre plusieurs mailles :

□ Il ne faut en compter qu'une partie

4 Cas Possibles :

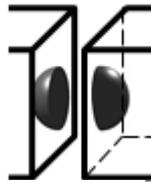
Au Centre

=> Compte pour 1



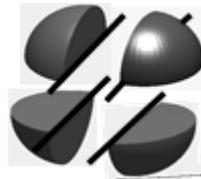
Sur les Faces

=> Compte pour 1/2



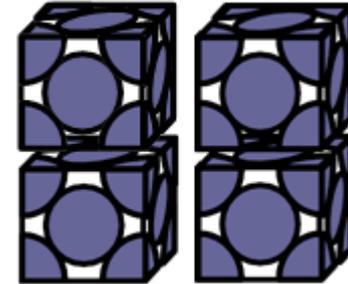
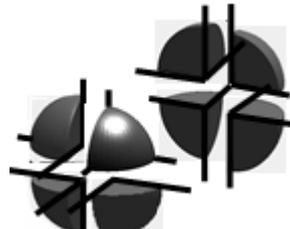
Sur les Arêtes

=> Compte pour 1/4



Sur les sommets

=> Compte pour 1/8



- **COORDINENCE:** C'est le nombre d'atomes (ou ions de signe opposé), les plus proche voisins de l'atome (ou ions) centrale.
- **Compacité :** Rapport du volume réellement occupé par les sphères sur le volume total de la maille $C = \frac{V_{occu\acute{p}\acute{e}\text{ par les sph\`eres}}}{V_{total\text{ de la maille}}}$
- **Masse Volumique :** Rapport masse d'une maille / volume
- **Allotropie:** Un solide cristallin peut \^etre sous une, deux ou plusieurs formes cristallines sous l'effet de certaines conditions (P, T) ex: Fe(Fe_{α} (CC) T= 910°C; Fe_{γ} (CFC) T= 1390°C); C (graphite, diamant...)
- on distingue 4 types de solides :
 1. **Les solides cristallins m\^etalliques :** Empilement d'atome (sph\^eres)
 - Motif = Atome m\^etallique, Liaison m\^etallique Ex : Na, Fe (Pas de liaison directe, seulement une mise en commun des e-).
 2. **Les solides cristallins ioniques:** Empilement d'ions (charges + et -)
 - Motif : Les ions, Attraction charges Ex : NaCl, ZnS, CaF₂
 3. **Les solides cristallins covalents:** Empilement d'atome (sph\^eres)
 - Motif = Atome, □ Liaison de covalence Ex : C, Si, Exemple : Diamant.
 4. **Les solides cristallins mol\^eculaires:** Empilement de mol\^ecules
 - Motif : la mol\^ecule, Interaction \^electrique Ex : I₂, H₂O, ...

Solide le plus dur : DIAMANT (Carbone t\^etra\^edrique)

DIFFICULTE A BRISER LE CRISTAL

T° de fusion (C)=3675°C (solide covalent) (ZnS)=1830°C(solide ionique)
 (Fe)=1540°C (solide m\^etallique) (H₂O)=0°C(solide mol\^eculaire)

A. LES CRISTAUX METALLIQUES

Réseau cubique centré Réseau
cubique faces centrées Réseau
hexagonal compact

1 - Structure cubique centrée

Descriptif:

1 atome à chaque sommet :
+ 1 atome au centre du cube
8 x (1/8)
+ 1
= 2 atomes / maille

Paramètre de la maille

a: arête du cube

Relation entre a et R

$$4R = a\sqrt{3}$$

Coordinance :

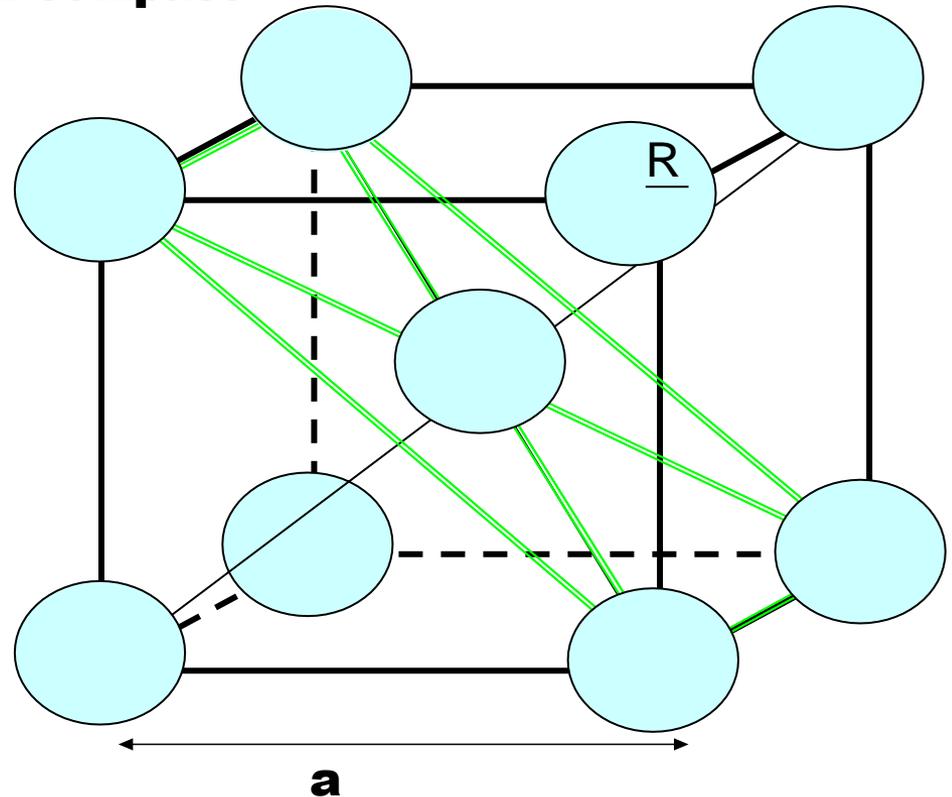
Nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné

8 atomes

Compacité :

Volume occupé par tous les atomes Volume de la maille

C = 0,68 = 68%
soit 32 % de vide



$$C = \frac{N \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{2 \frac{4}{3}\pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3}$$

Masse volumique :

$$\rho = \frac{N' M}{N_a' a^3}$$

2 - Structure cubique faces centrées

Descriptif:

1 atome à chaque sommet :

8x1/8

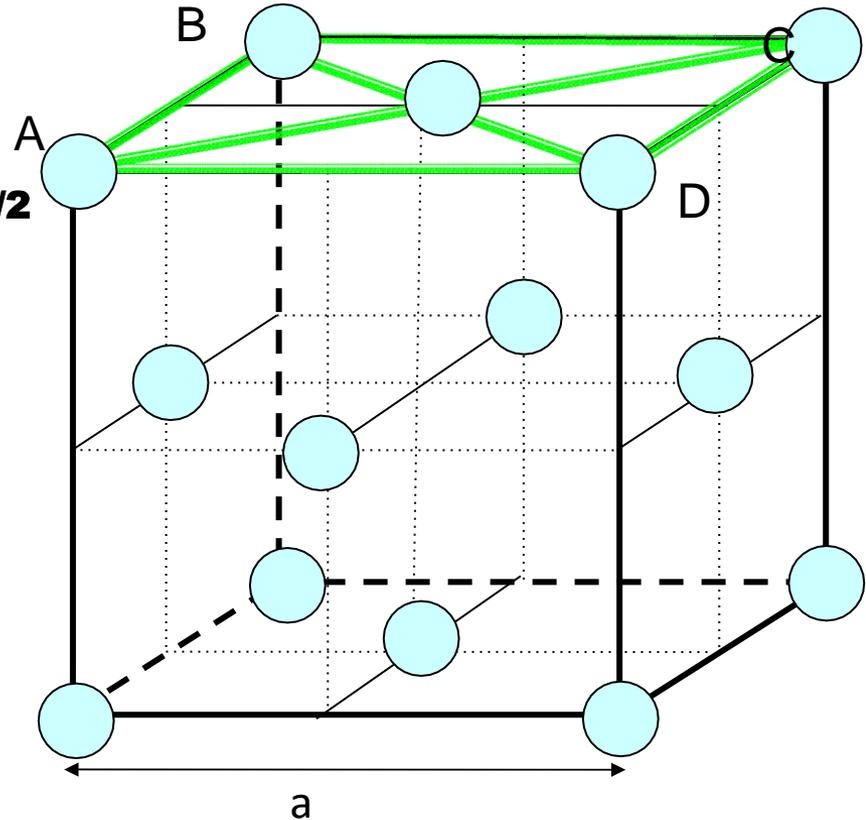
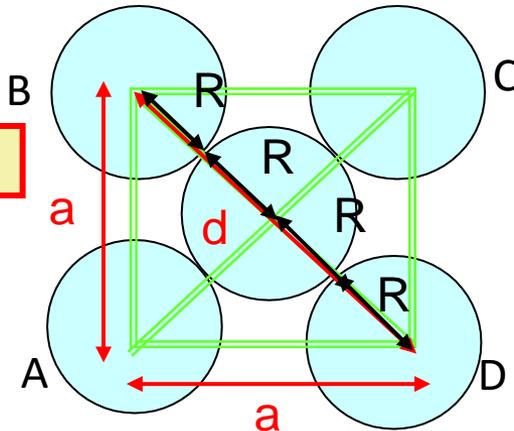
1 atome au centre de chaque face 6 x 1/2

= 4 atomes / maille

Paramètre de la maille

a: arête du cube

Relation entre a et R



Coordinance :

Nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné

12 atomes

Compacité :

C = Volume occupé par tous les atomes / Volume de la maille

C = 0,74 = 74%

soit **26 % de vide**

On dit que le système est **COMPACT**

Masse volumique :

$$\rho = \frac{N' M}{N_a' a^3}$$

$$C = \frac{N \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4 \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3}$$

3 - Structure hexagonale compacte

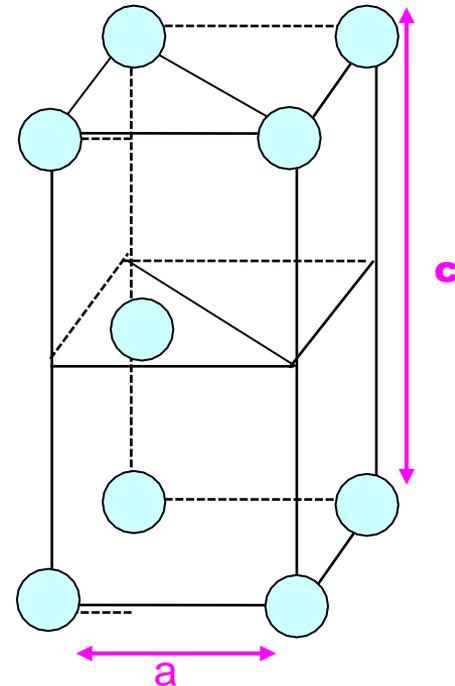
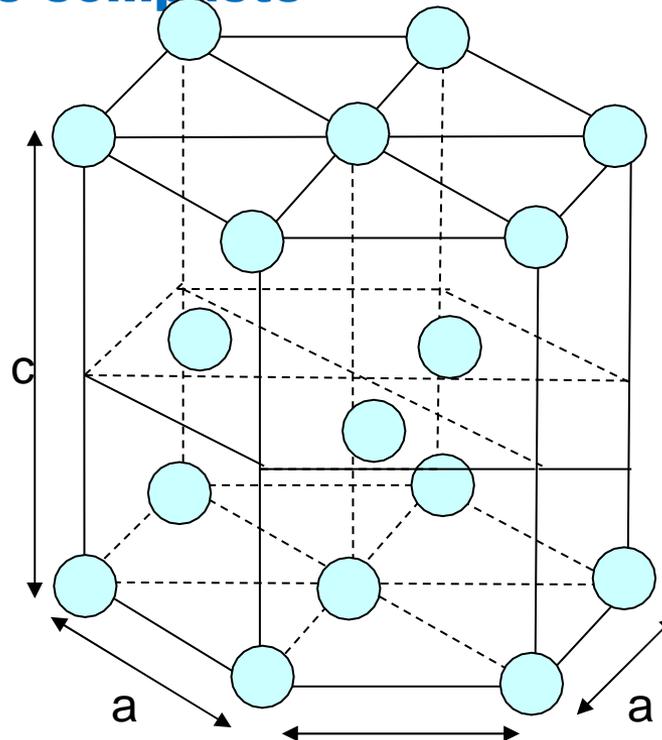
Paramètres de la maille

a: arêtes des bases hexagonales

c: Hauteur du prisme

Coordinance :

6 + 2 x 3 = 12



Nombre d'atomes par maille hexagonale: OU Nombre d'atomes par prisme droit à base losange:

**1 atome à chaque sommet :
1 atome au centre des 2 bases :
3 atomes à c/2 :**

**12x1/6
2 x 1/2
3 x 1= 6 atomes / maille**

1 atome à chaque sommet : 1 atome à c/2 :

**8x1/8
1
= 2 atomes / maille élémentaire**

Volume de la maille élémentaire

$$V = \sqrt{2} a^3$$

Relation entre a et c

$$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$$

soit

$$c = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$$

Compacité :

$$C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{\sqrt{2} a^3} = 0,74 = 74\%$$

B. LES CRISTAUX IONIQUES

1. Un cristal ionique est un assemblage électriquement neutre d'ions positifs (cations) et d'ions négatifs (anions).

Equation bilan : $aA^{n-} + bB^{m+} \longrightarrow A_aB_b$

Electroneutralité: $a.n = b.m$

Les anions forment un réseau, le sous-réseau anionique.

Les cations forment un réseau, le sous-réseau cationique : double réseau!

2. Modèle des sphères dures.

3. Chaque ion s'entoure du nombre maximal d'ions de signe opposé.

4. En général, le rayon anionique (r_-) > le rayon cationique (r_+)

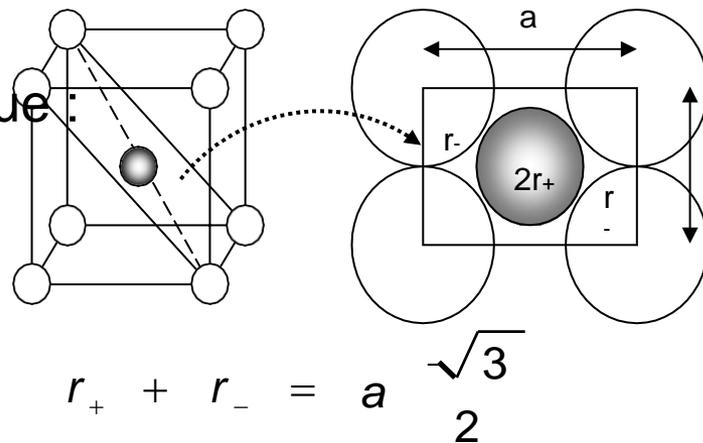
1. Structure du chlorure de césium, Cs^+Cl^- .

Il s'agit de 2 réseaux cubiques simples : le sous-réseau C.P. anionique, et le sous-réseau C.P. cationique.

L'indice de coordination pour chaque ion [8], qui correspond au contact mixte cation-anion.

$$1 > \frac{r_+}{r_-} \geq 0,732$$

Le sous-réseau anionique :



Compacité, $C = \frac{\frac{4}{3} \pi r_+^3 + \frac{4}{3} \pi r_-^3}{a^3}$

Ex. $CsCl$ où $\frac{r_+}{r_-} = 0,934$ $C = 0,68$

2. Structure du chlorure de sodium, Na⁺Cl⁻.

Il s'agit d'un sous-réseau anionique CF, et d'un autre cationique CF.

Les ions Chlorure Cl⁻ s'organisent en CFC (N₁ = 4)

Les ions Sodium Na⁺ occupent le milieu de chaque arête ainsi que le centre du cube (N₂ = 4)

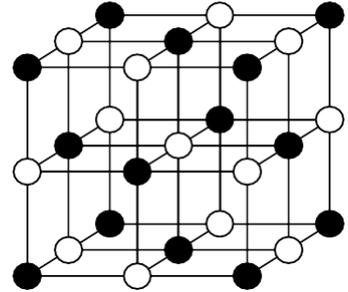
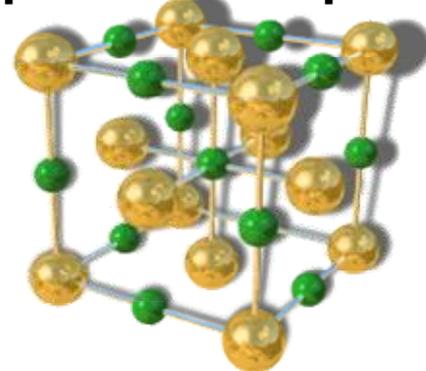
Indice de coordination pour chaque ion [6]

$$0,732 > \frac{r_+}{r_-} \geq 0,414$$

$$C = \frac{4 \frac{4}{3} \pi r_+^3 + 4 \frac{4}{3} \pi r_-^3}{a^3} \leq 0,79$$

Ex. NaCl où

$$\frac{r_+}{r_-} = 0,52 \quad C = 0,68$$



C. LES CRISTAUX COVALENTS.

- Les nœuds sont occupés par des atomes,
- ou par des groupements d'atomes, neutres.
- Modèle des sphères dures.

Les variétés allotropiques du carbone.

3. Le diamant.

Chaque atome de carbone est lié à ses 4 voisins les plus proches, et a donc une structure tétraédrique
□ Structure très robuste

2. Le graphite.

Indice de coordination [3]

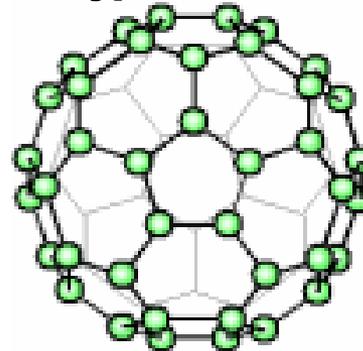
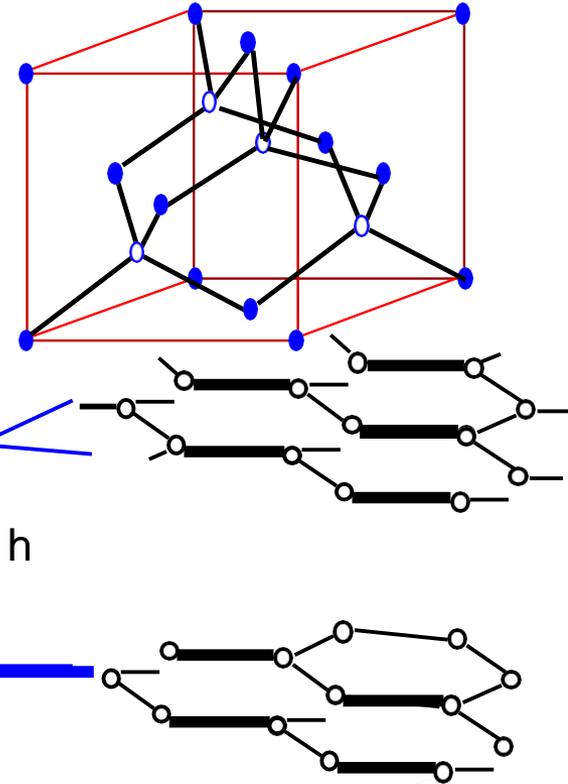
Matériau bidimensionnel, sa structure est en feuillets décalés faciles à exfolier.
Matériau mou (Mine de crayon / Lubrifiant / ...)

3. Le Fullerène C₆₀

Exemple de cristal moléculaire.

Maille C.F. (une molécule C₆₀ à chaque nœud)

Dans une molécule, les 60 atomes de carbone sont placés aux sommets des arêtes d'un polyèdre de type icosaèdre tronqué à 20 faces hexagonales et 12 faces pentagonales (chaque pentagone est entouré uniquement d'hexagone)



D. Exemple de Cristal Moléculaire :

Glace : Les molécules d'eau H_2O s'agglomèrent suivant plusieurs structures, il y a plus d'une dizaine de variétés allotropiques.

Un exemple est illustré ci-contre. Il ne faut pas oublier que l'on place une molécule H_2O à chaque nœud du réseau cristallin.

