



# Les solides cristallins

## **I – Structure des solides cristallins parfaits**

*Groupelement formulaire*

*Maille élémentaire*

*Décompte des groupements formulaires*

## **II – Différents types d'arrangements cristallins**

*Systèmes cristallins*

*Réseaux de Bravais*

## **III – Empilements compacts**

*Notion de compacité*

*Empilements compacts et non compacts*

## **IV – Cristaux constitués d'atomes différents**

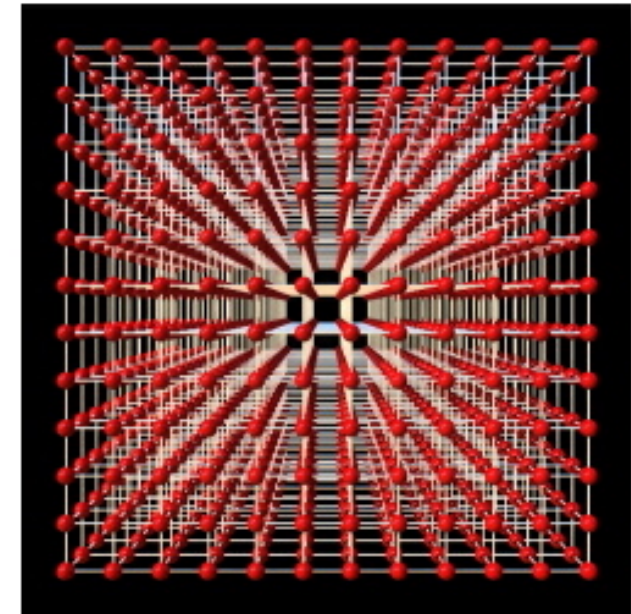
*Sites interstitiels*

*Exemples : fluorine, antifluorine, NaCl, CsCl*

# Structure des solides cristallins parfaits

## Groupement formulaire

- ✓ Un cristal résulte de la répétition ordonnée d'un constituant élémentaire appelé **groupement formulaire** (GF).
- ✓ Un GF peut être **un atome, un ion atomique ou une molécule**.
- ✓ La position du motif dans le réseau périodique est appelée **nœud du réseau**.



# Structure des solides cristallins parfaits

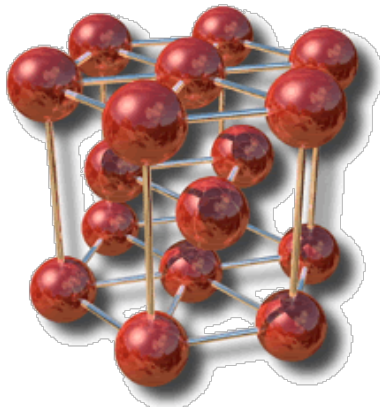
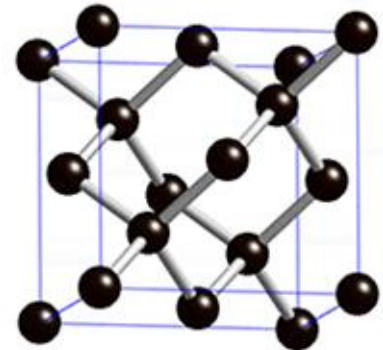
## Cristaux monoatomiques

### Le diamant

Cristal monoatomique de carbone

**GF = 1 atome C**

Tous les atomes sont liés de façon covalente  
(cristal covalent) → très grande dureté



### Cristal de Magnésium

**GF = 1 atome de Mg**

Pas de liaison chimique entre les atomes de Mg  
Comportement métallique

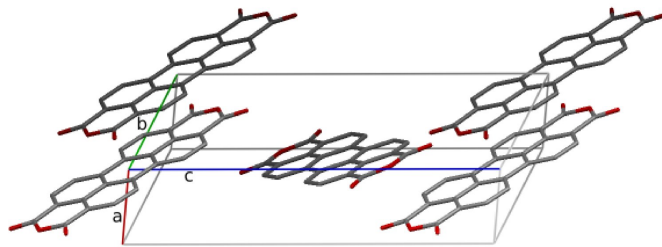
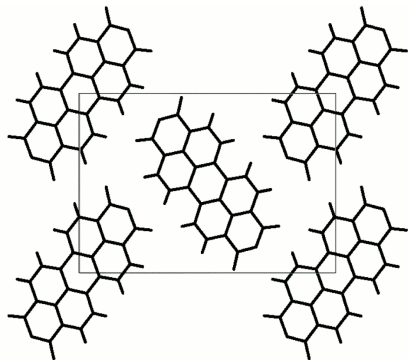
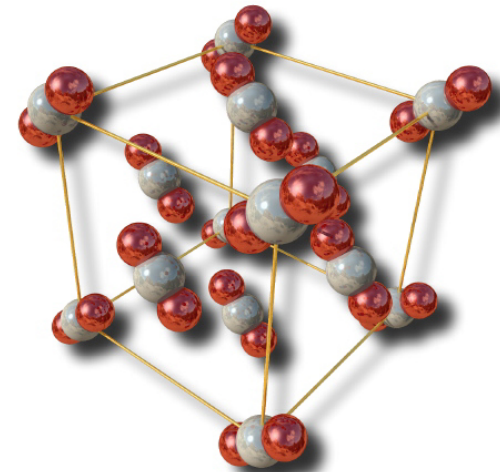
# Structure des solides cristallins parfaits

## Cristaux moléculaires

### Le cristal de $\text{CO}_2$

**GF = 1 molécule de  $\text{CO}_2$**

Les molécules de  $\text{CO}_2$  se positionnent au sommets de la maille et au centre des faces. La cohésion du cristal est assurée par des forces intermoléculaires faibles.



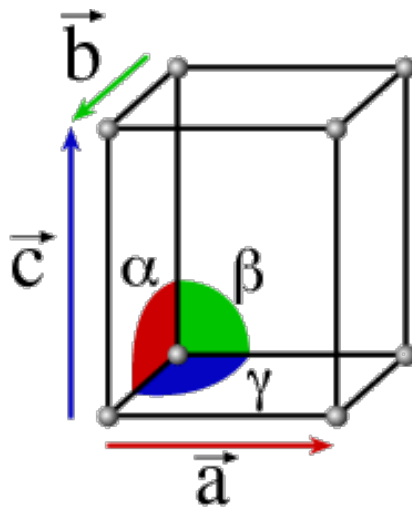
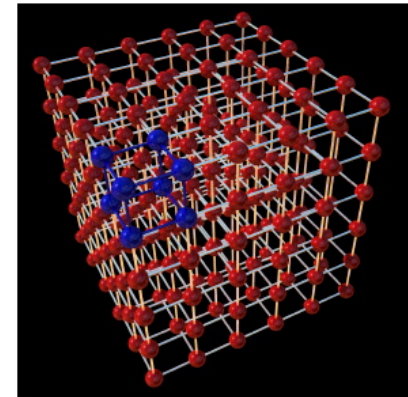
**Cristaux organiques  
(ex. Cristal de PTCDA)  
GF = 1 molécule PTCDA**

# Structure des solides cristallins parfaits

## Maille élémentaire

La maille élémentaire est **la plus petite unité qui se répète dans les trois directions de l'espace.**

*Exemple : maille élémentaire d'un réseau cubique. Chaque sommet de maille constitue un noeud du réseau cristallin.*



La maille élémentaire est définie par trois vecteurs élémentaires  $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$  et  $\underline{c}$  et 3 angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$

$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ est l'angle entre } \underline{b} \text{ et } \underline{c} \\ \beta \text{ est l'angle entre } \underline{a} \text{ et } \underline{c} \\ \gamma \text{ est l'angle entre } \underline{a} \text{ et } \underline{b} \end{array} \right.$

$\underline{a}$ ,  $\underline{b}$  et  $\underline{c}$  et  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  sont les paramètres de maille

# Structure des solides cristallins parfaits

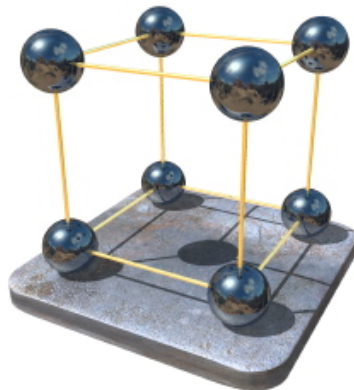
## Mailles élémentaires simples et multiples

Une **maille simple** contient un seul groupement formulaire.

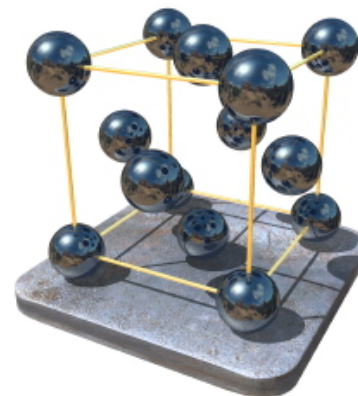
Une **maille multiple** contient plusieurs groupements.

Le nombre de groupements formulaires est appelé **multiplicité de la maille**.

maille  
simple



maille  
multiple



# Structure des solides cristallins parfaits

## Décompte des groupements formulaires

La **multiplicité** (ou nombre de groupements formulaires  $Z$ ) est défini comme le rapport de la masse de la maille sur la masse du groupement formulaire.

On peut obtenir la multiplicité d'une maille à partir de son volume  $V$ , du nombre d'Avogadro  $N_A$ , de la masse volumique  $\rho$  du cristal et de la masse molaire  $M$  du composé.

Masse de la maille =  $\rho V$

Masse d'un GF =  $M/N_A$

$$Z = \rho V N_A / M$$

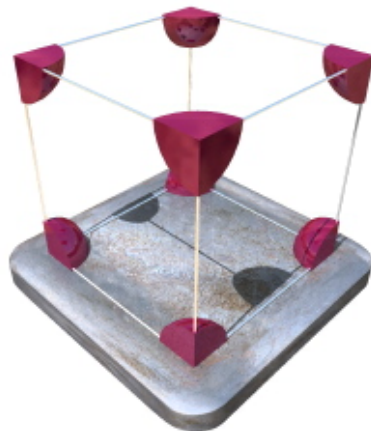
# Structure des solides cristallins parfaits

## Décompte des groupements formulaires

- Un GF à l'intérieur de la maille compte pour 1
- Un GF sur une face compte pour 1/2
- Un GF sur une arête compte pour 1/4
- Un GF sur un sommet compte pour 1/8

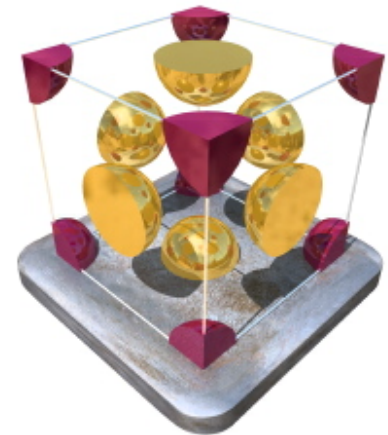
maille  
simple

$$Z = 8 \times 1/8 = 1$$



maille  
multiple

$$Z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$$



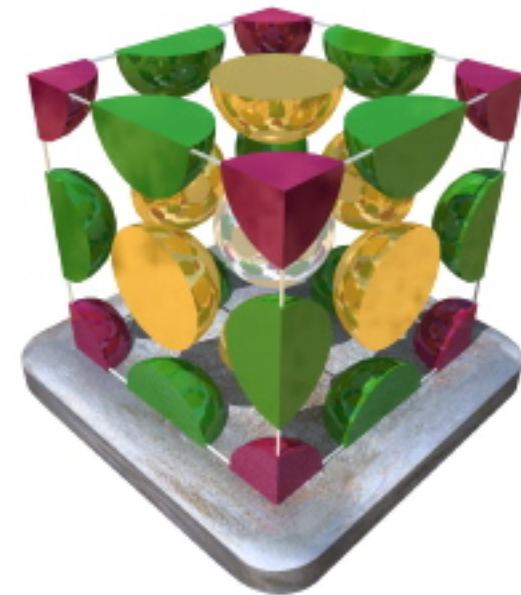
# Structure des solides cristallins parfaits

## Décompte des groupements formulaires

Cette maille contient 8 atomes **A** aux sommets, 6 atomes **B** sur les faces, un atome **C** au centre et 12 atomes **D** sur les arêtes qui comptent chacun pour 1/4.

- A :  $8 \times 1/8 = 1$
- B :  $6 \times 1/2 = 3$
- C : 1
- D :  $12 \times 1/4 = 3$

La maille contient donc un groupement formulaire **AB<sub>3</sub>CD<sub>3</sub>**.

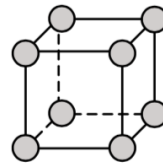


# Arrangements cristallins

## 7 systèmes cristallins

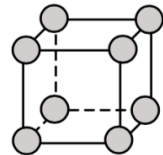
### Cubique

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



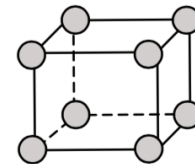
### Quadratique

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



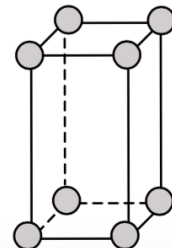
### Orthorhombique

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



### Hexagonal

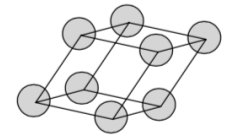
$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$
$$\gamma = 120^\circ$$



### Trigonal

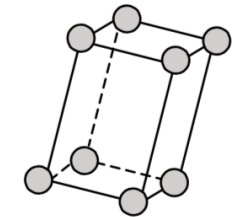
$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

*ou rhomboédrique*



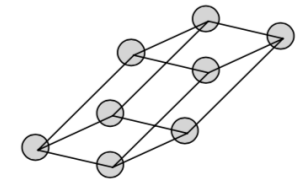
### Monoclinique

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



### Triclinique

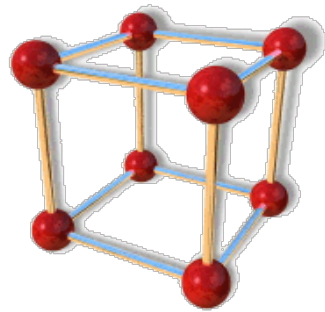
$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



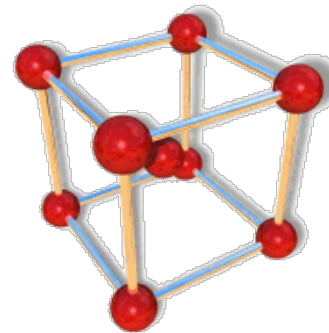
# Arrangements cristallins

## Les différentes mailles

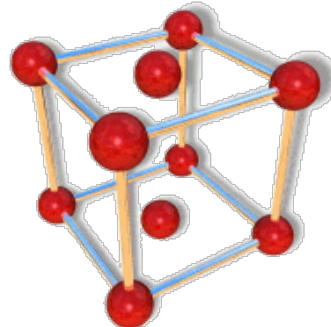
En fonction du nombre de groupements formulaires présents dans la maille, quatre types de mailles élémentaires peuvent exister



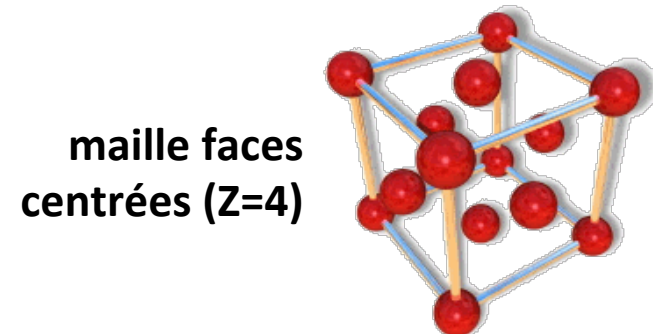
**maille simple ( $Z=1$ )**  
les groupements sont  
aux sommets



**maille centrée ( $Z=2$ )**  
un GF supplémentaire est  
situé au centre de la maille



**maille base  
centrée ( $Z=2$ )**



**maille faces  
centrées ( $Z=4$ )**

# Arrangements cristallins

## Atomium de Bruxelles



Représente la maille du cristal de Fer (**phase cubique centrée**)  
agrandie 165 milliards de fois

# Arrangements cristallins

## Réseaux de Bravais

La combinaison des 7 systèmes cristallins et des 4 types de maille élémentaire conduit à **14 types de structure cristalline appelés réseaux de Bravais**.

### Système cristallin

Cubique  
Quadratique  
Orthorombique  
Hexagonale  
Rhomboédrique  
Monoclinique  
Triclinique

**Total**

### Maille élémentaire possible

simple, centrée, faces centrées  
simple, centrée  
simple, centrée, base centrée, faces centrées  
simple  
simple  
simple, base centrée  
simple

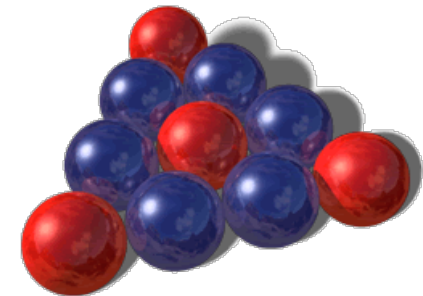
**14 réseaux de Bravais**

# Empilements compacts

## Notion de compacité

Dans les cristaux monoatomiques de métaux ou de gaz rare, les atomes sont considérés comme des **sphères rigides** qui s'empilent de façon à occuper le moins de place possible.

Une grande compacité permet de maximiser les forces de cohésion du cristal.



### Deux types d'empilements :

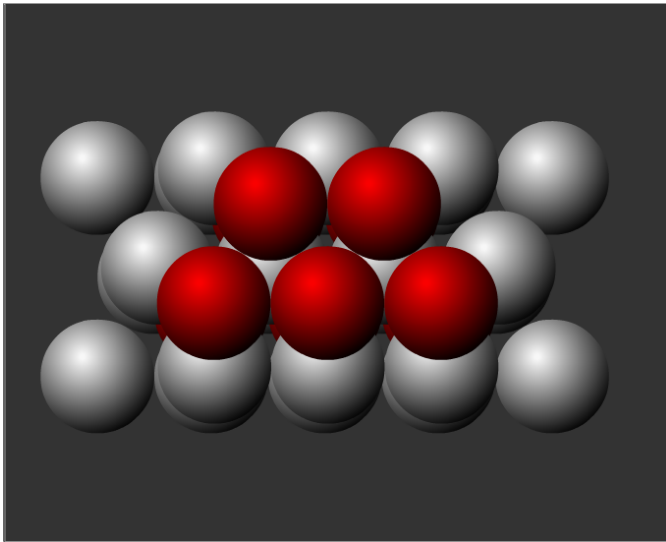
- **empilements compacts** (une sphère est tangeante avec toutes ses voisines).
- **empilements non compacts** (les sphères sont tangeantes dans certaines directions uniquement)

$$\text{Compacité} = \frac{\text{Volume des sphères}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{4/3 \pi R^3 \times Z}{V}$$

# Empilements compacts

## 2 types d'empilements compacts

Empilement de type **hexagonal compact**



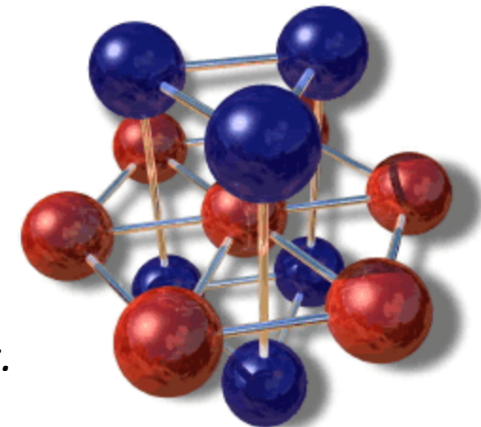
Chaque atome du plan **B** étant situé au creux formé par trois atomes du plan **A**.

Les atomes de la troisième couche **C** occupent les creux de **B** et **se superposent aux atomes de A**.

Séquence **AB AB AB ...**

**Compacité = 74%**

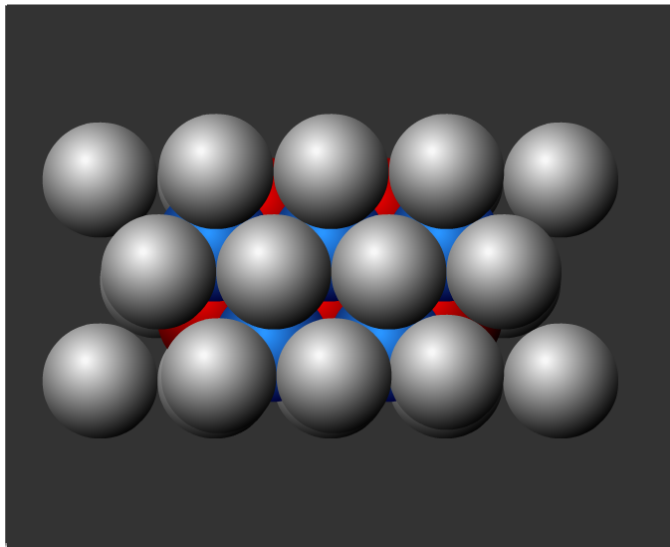
*Les éléments Be, Mg, Ti, Co et Zn cristallisent dans le système hc.*



# Empilements compacts

## 2 types d'empilements compacts

Empilement de type **cubique faces centrées**

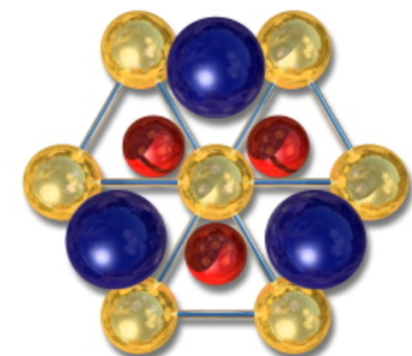


Chaque atome du plan **B** étant situé au creux formé par trois atomes du plan **A**.

Les atomes de la troisième couche **C** occupent les creux de **B** et **se ne superposent pas aux atomes de A**.

Séquence **ABC ABC ABC ...**

**Compacité = 74%**

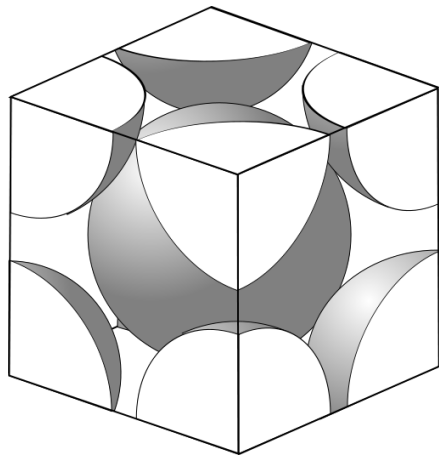


*Les éléments Al, Ca, Ni et Cu cristallisent dans le système cfc.*

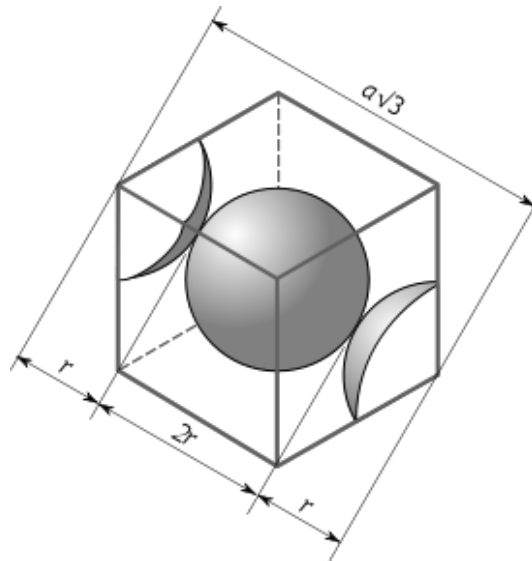
# Empilements compacts

## Autres types d'empilement du réseau cubique

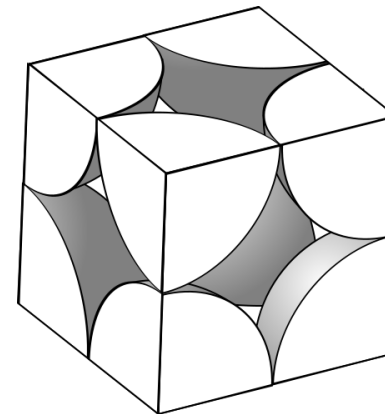
**Cubique centré**



Les sphères sont tangentes le long de la grande diagonale du cube  
**Compacité = 68 %**



**Cubique simple**



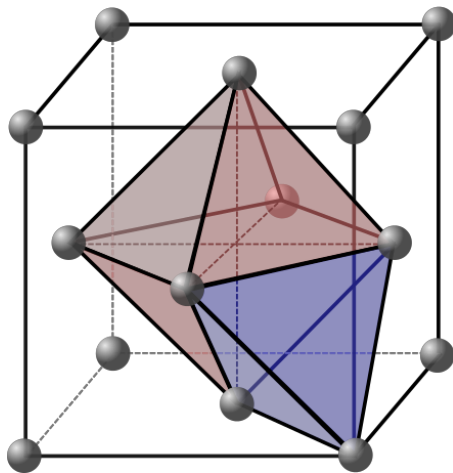
Les sphères sont tangentes le long des arêtes du cube  
**Compacité = 52 %**

# Cristaux constitués d'atomes différents

## Sites interstitiels

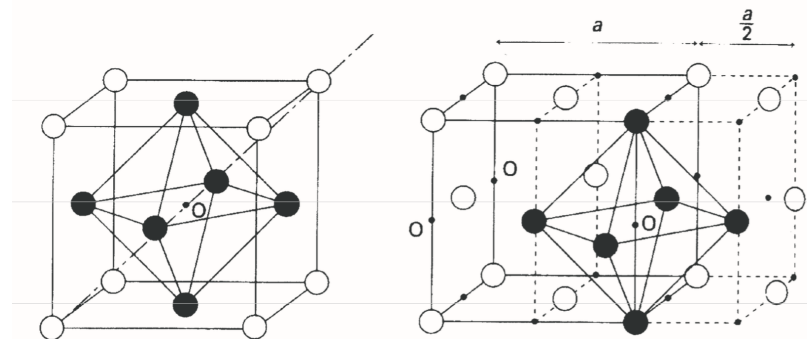
Même dans les empilements compacts, il existe des espaces vides entre les sphères. On peut y placer des atomes (ions, molécules...) plus petits.

### Cubique faces centrées



### 4 sites octaédriques

1 au centre de la maille + 12 au milieu des arêtes



### 8 sites tétraédriques

les sites tétraédriques sont dans la maille.

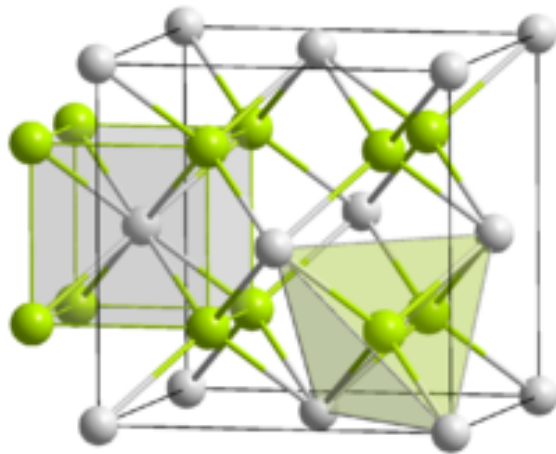
Ils ne sont pas partagés par les mailles voisines

# Cristaux constitués d'atomes différents

## Structures de type fluorine et antifuorine

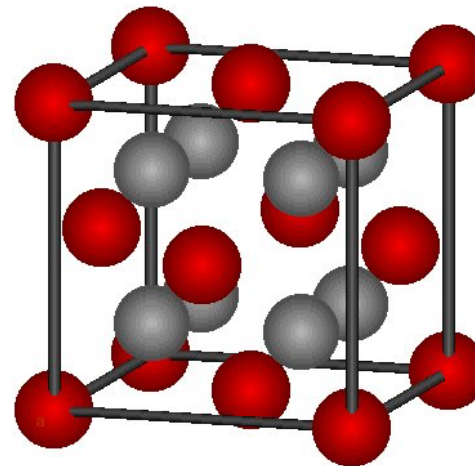
### Fluorine $\text{CaF}_2$

Les cations  $\text{Ca}^{2+}$  forment un réseau cubique à faces centrées. Le fluor occupe les sites tétraédriques.



### Antifuorine $\text{Na}_2\text{O}$

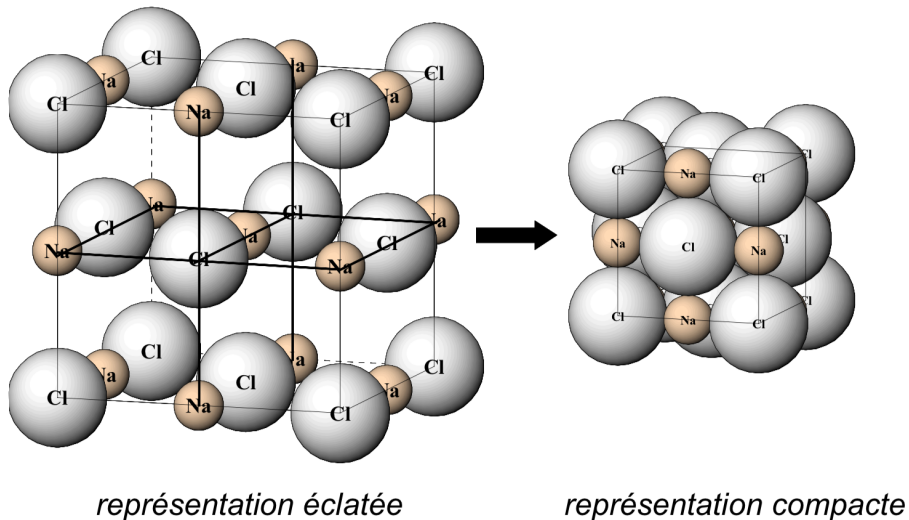
Les anions  $\text{O}^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées. Le sodium occupe les sites tétraédriques.



# Cristaux constitués d'atomes différents

## Le chlorure de sodium [NaCl]

NaCl cristallise dans le système **cubique à faces centrées**. Le chlore occupe les sommets et les centres des faces. Le **sodium occupe les sites octaédriques** au milieu des arêtes et au centre du cube. Il constitue un autre réseau cubique face centrée décalé de  $a/2$  par rapport à celui du chlore.



# Cristaux constitués d'atomes différents

## Le chlorure de césium [CsCl]

Le chlorure de césium CsCl cristallise dans le système cubique simple. Alternativement, on peut considérer que les anions  $\text{Cl}^-$  occupent les sommets des cubes et les cations  $\text{Cs}^+$  le centre de la maille, ou l'inverse.

