



Les solides cristallins

I – Structure des solides cristallins parfaits

Groupement 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

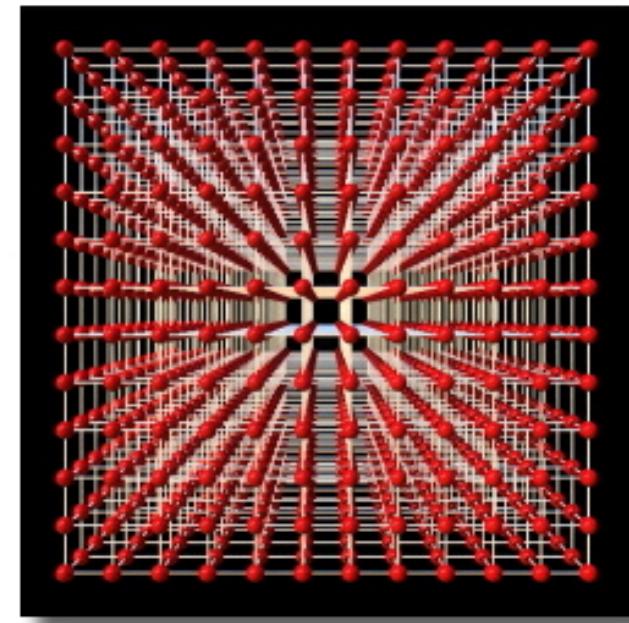
Sites interstitiels

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

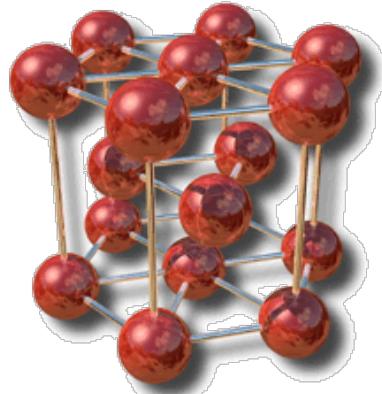
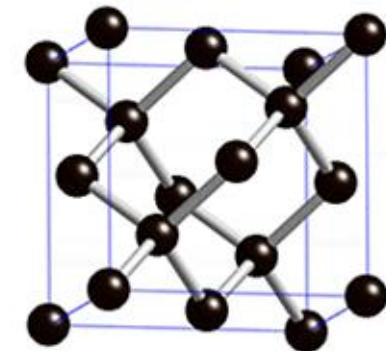
Cristaux monoatomiques

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

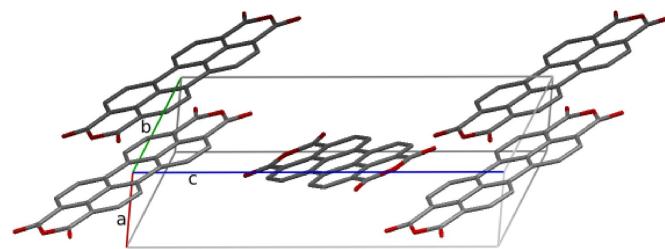
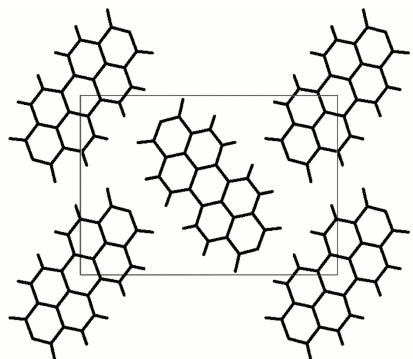
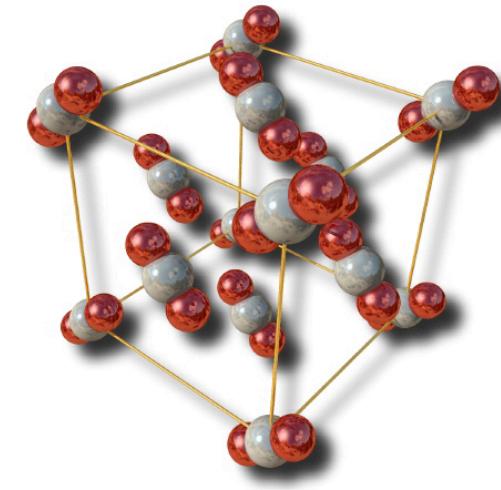
Structure des solides cristallins parfaits

Cristaux moléculaires

Le cristal de CO₂

GF = 1 molécule de CO₂

Les molécules de CO₂ se positionnent au sommets de la maille et au centre des faces. La cohésion du cristal est assurée par des forces intermoléculaires faibles.



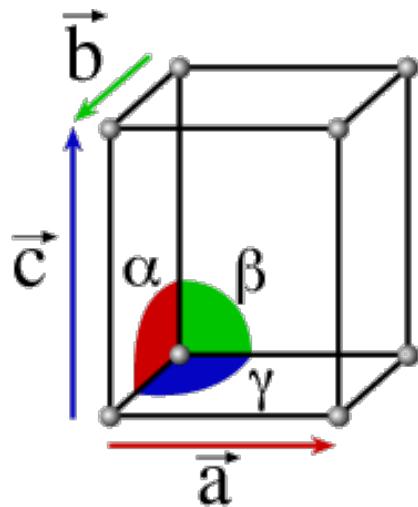
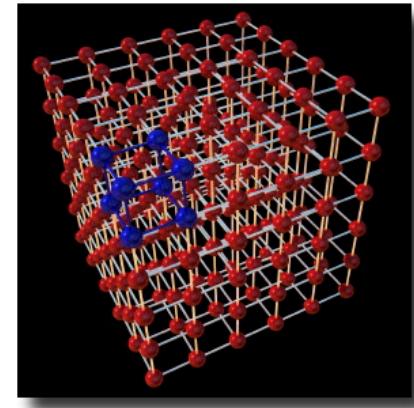
**Cristaux organiques
(ex. Cristal de PTCDA)**
GF = 1 molécule PTCDA

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 α , β et γ

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

\underline{a} , \underline{b} et \underline{c} et α , β , et γ sont les paramètres de maille

Structure des solides cristallins parfaits

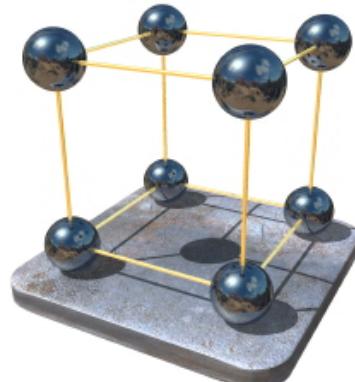
Mailles élémentaires simples et multiples

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

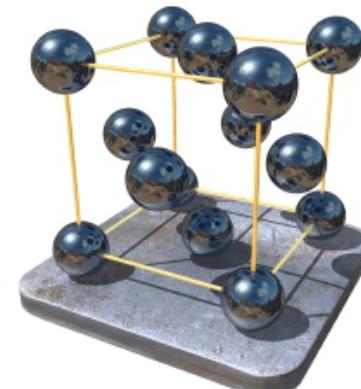
Une **maille multiple** contient plusieurs groupements.

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 ρ du cristal et de la masse molaire M du composé.

$$\text{Masse de la maille} = \rho V$$

$$\text{Masse d'un GF} = M/N_A$$

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

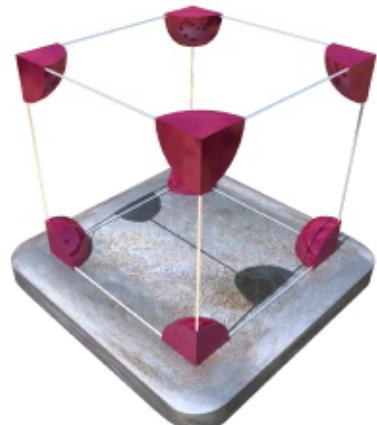
Structure des solides cristallins parfaits

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

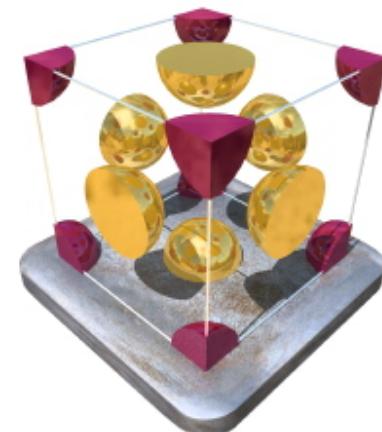
maille simple

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



maille multiple

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



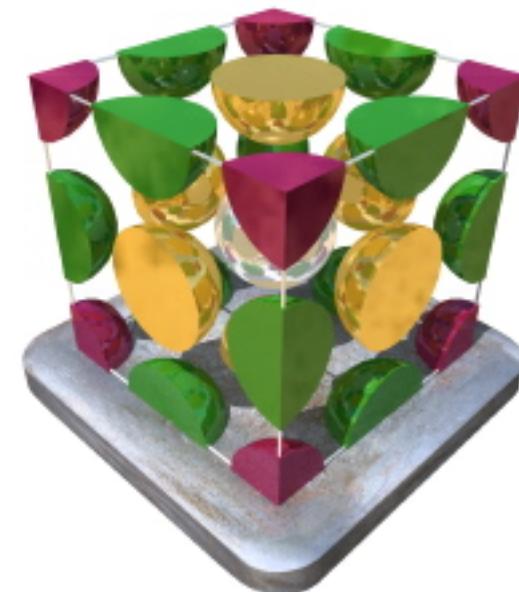
Structure des solides cristallins parfaits

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
AB₃CD₃.

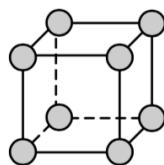


Arrangements cristallins

7 systèmes cristallins

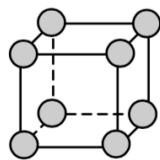
Cubique

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



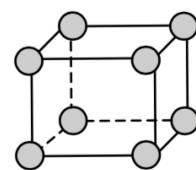
Quadratique

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



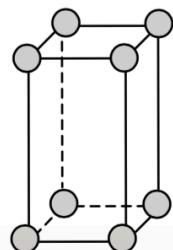
Orthorhombique

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



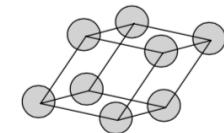
Hexagonal

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



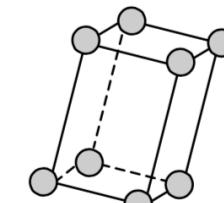
Trigonal

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



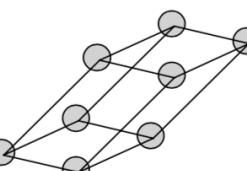
Monoclinique

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



Triclinique

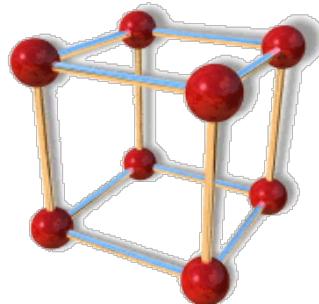
$a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



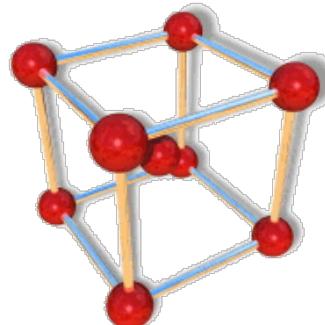
Arrangements cristallins

Les différentes mailles

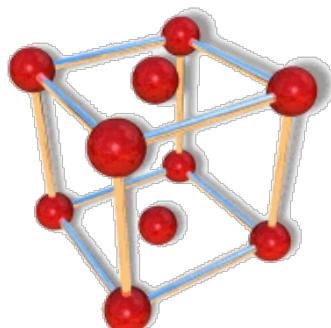
En fonction du nombre de groupements formulaires présents dans la maille, quatre types de mailles élémentaires peuvent exister



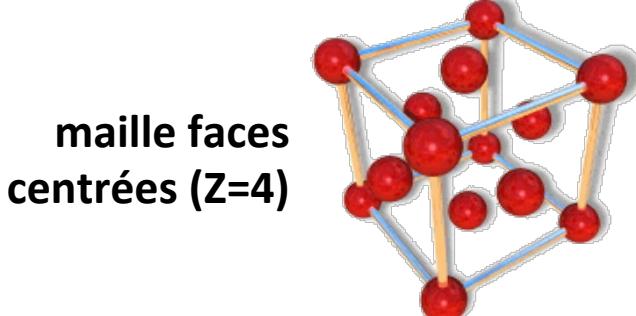
maille simple ($Z=1$)
les groupements sont aux sommets



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 appellés réseaux de Bravais.**

Système cristallin

Cubique
Quadratique
Orthorombique
Hexagonale
Rhomboédrique
Monoclinique
Tricinique

Maille élémentaire possible

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

Total

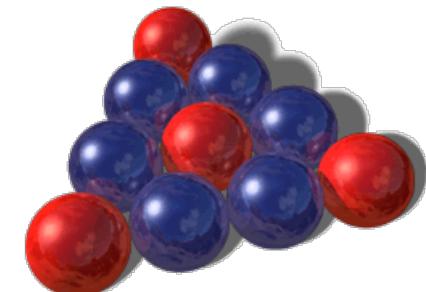
14 réseaux de Bravais

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 :

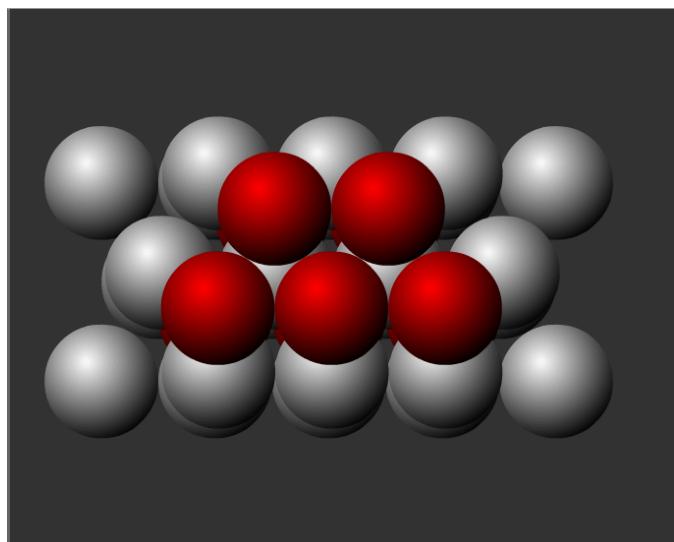
- **empilements compacts** (une sphère est tangeante avec toutes ses voisines).
- **empilements non compacts** (les sphères sont tangeantes dans certaines directions uniquement)

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

Empilements compacts

2 types d'empilements compacts

Empilement de type **hexagonal compact**



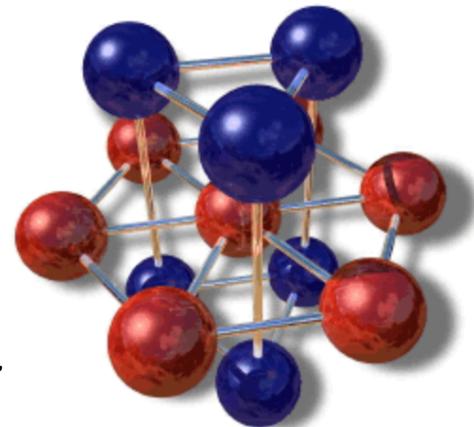
Chaque atome du plan **B** étant situé au creux formé par trois atomes du plan **A**.

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%

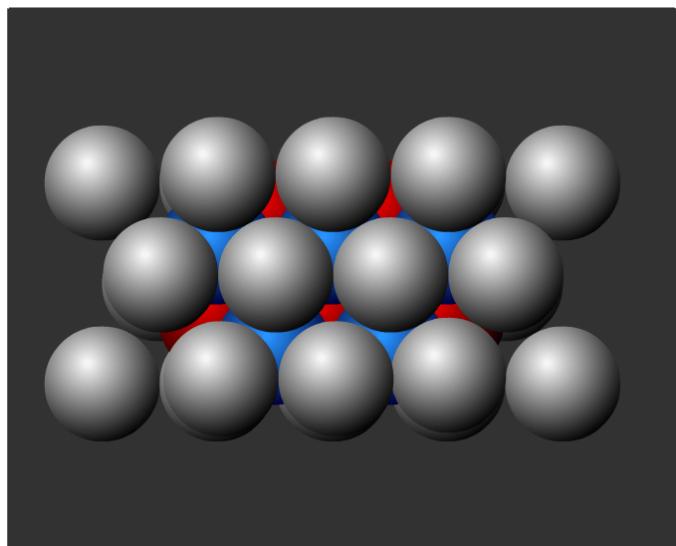
Les éléments *Be, Mg, Ti, Co et Zn* cristallisent dans le système hc.



Empilements compacts

2 types d'empilements compacts

Empilement de type **cubique faces centrées**



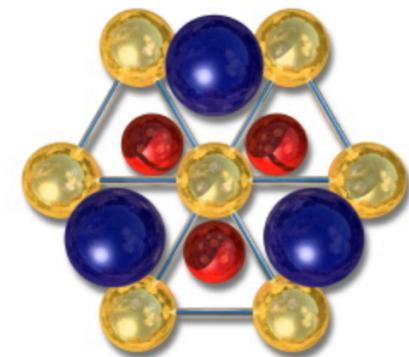
Chaque atome du plan **B** étant situé au creux formé par trois atomes du plan **A**.

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%

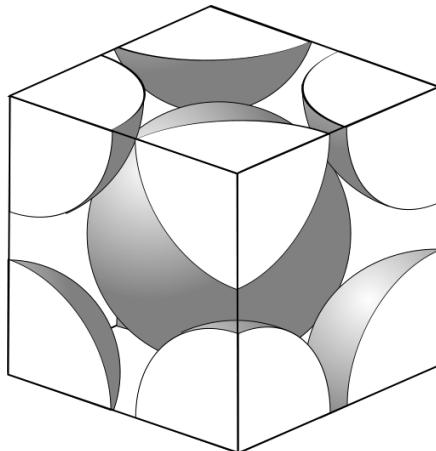
Les éléments Al, Ca, Ni et Cu cristallisent dans le système cfc.



Empilements compacts

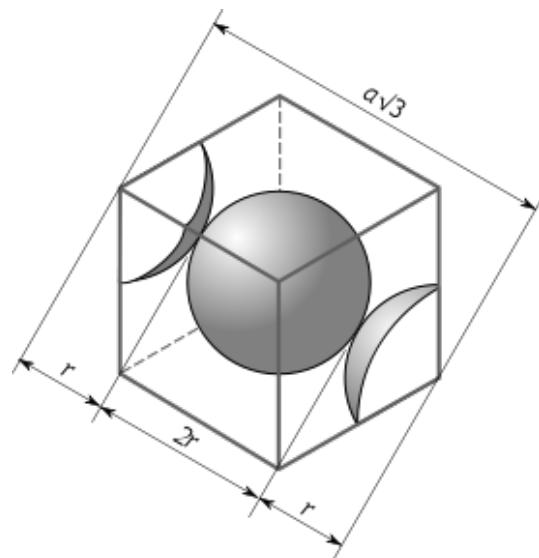
Autres types d'empilement du réseau cubique

Cubique centré

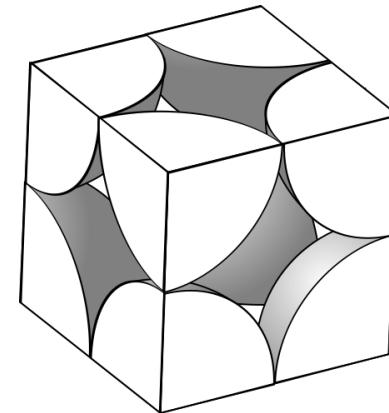


Les sphères sont tangeantes le long
de la grande diagonale du cube

Compacité = 68 %



Cubique simple



Les sphères sont tangeantes
le long des arêtes du cube

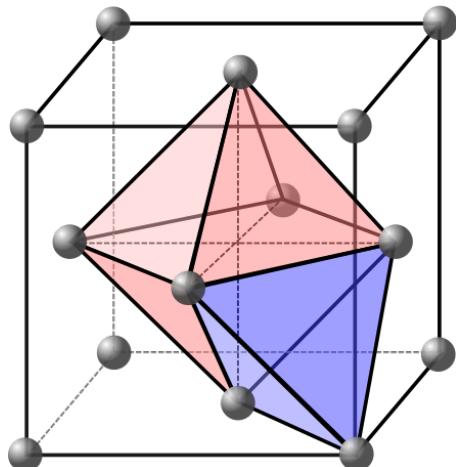
Compacité = 52 %

Cristaux constitués d'atomes différents

Sites interstitiels

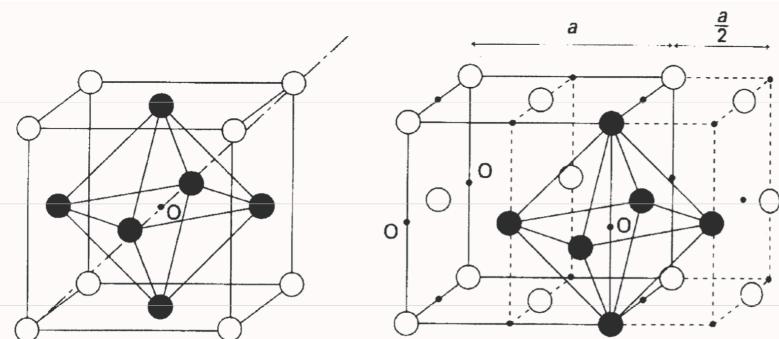
Même dans les empilements compacts, il existe des espaces vides entre les sphères. On peut y placer des atomes (ions, molécules...) plus petits.

Cubique faces centrées



4 sites octaédriques

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



8 sites tétraédriques

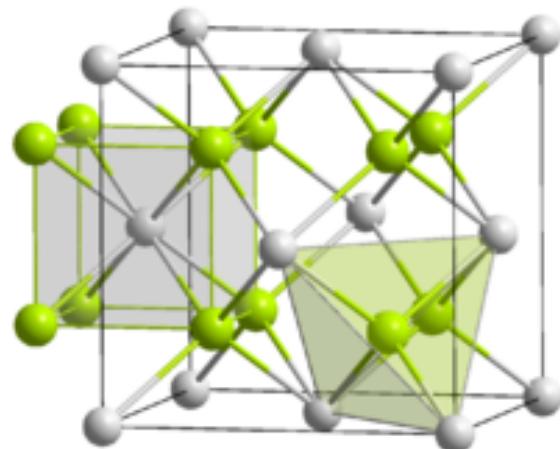
les sites tétraédriques sont dans la maille.
Ils ne sont pas partagés par les mailles voisines

Cristaux constitués d'atomes différents

Structures de type fluorine et antifluorine

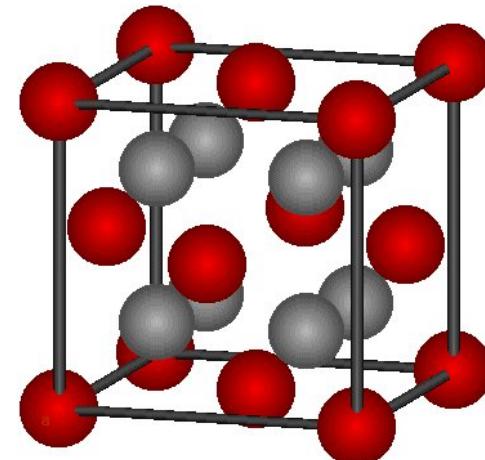
Fluorine CaF_2

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



Antifluorine Na_2O

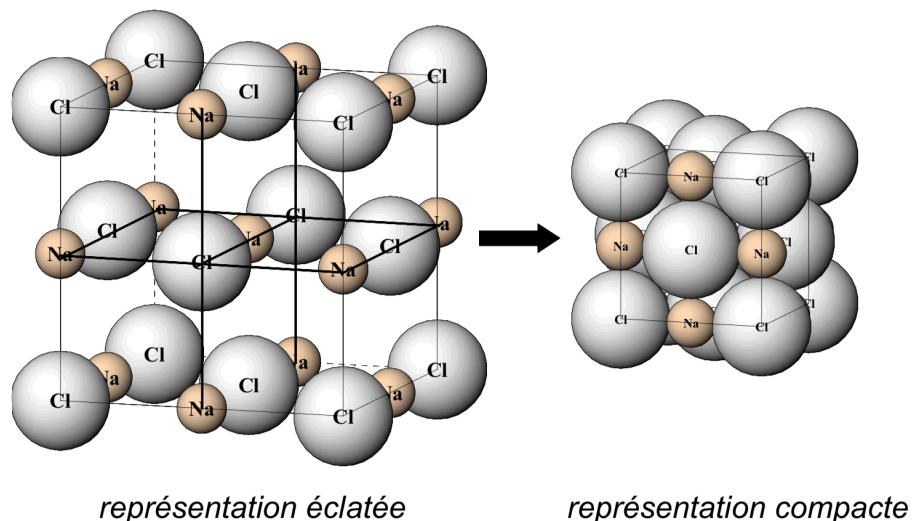
Les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées. Le sodium occupe les sites tétraédriques.



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 Cl⁻ occupent les sommets des cubes et les cations Cs⁺ le centre de la maille, ou l'inverse.

