LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

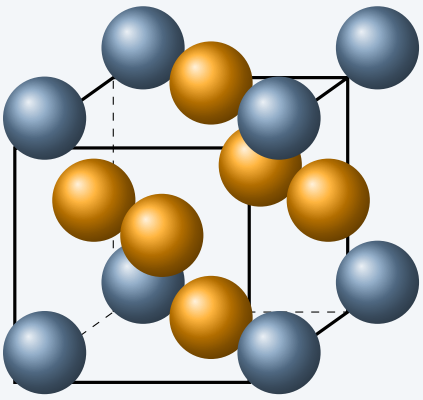
FICHE RÉSUMÉ

CR1

CRISTALLOGRAPHIE

Modèle du cristal parfait

Réseau, motif, maille — Population, coordinence, compacité, masse volumique — Diffraction X — Empilements compacts CFC et HC — Structure CC — Sites interstitiels, alliages



CFC
$N = 4$
$C = 74\,\%$

« *Le plus beau sentiment du monde, c'est le sens du mystère.*

— Albert Einstein, *Comment je vois le monde* (1934)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Mailles cristallines »

CR1 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Le **cristal parfait** est un modèle : un **réseau** tripériodique de nœuds auquel on associe un **motif** ; on l'étudie sur une **maille**, en modélisant les entités par des **sphères dures** tangentes selon une direction de contact. Quatre grandeurs le caractérisent : population, coordinence, compacité, masse volumique. Les métaux adoptent surtout les empilements compacts cfc et hc (compacité $0{,}74$, coordinence 12) ou la structure cc, dont les **sites interstitiels** octaédriques et tétraédriques accueillent les atomes des alliages d'insertion.

I L'état cristallin

Définition — Solides cristallins, amorphes, allotropie R

- **Solide cristallin** : arrangement **ordonné et périodique** à grande distance (métaux, sel, quartz, glace) ; fusion à température fixe. **Solide amorphe** (verre) : ordre à courte distance seulement, ramollissement progressif. **Semi-cristallin** : domaines cristallins dans une matrice amorphe (polymères). Refroidissement lent $\Rightarrow$ cristal ; trempe $\Rightarrow$ amorphe.
- **Variétés allotropiques** : structures cristallines différentes d'un même corps pur, stables dans des domaines (T, P) différents. Ex. : carbone diamant/graphite ; fer α (cc, $T < 910\,^\circ\mathrm{C}$), fer γ (cfc, $910\,^\circ\mathrm{C}$ à $1400\,^\circ\mathrm{C}$), fer δ (cc).

Cristal	Entités et interactions	Cohésion ($\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$)	Propriétés
Métallique	cations dans un « gaz » d'électrons délocalisés	100 – 800	conducteurs, malléables, ductiles, éclat
Ionique	cations et anions, interaction coulombienne	600 – 4000	durs, cassants, isolants solides, T_{fus} élevées
Covalent	atomes, liaisons covalentes dirigées	300 – 700	très durs, T_{fus} très élevées, isolants (sauf graphite)
Moléculaire	molécules, Van der Waals et/ou liaisons H	5 – 50	mous, T_{fus} basses, volatils, isolants

II Description du cristal parfait

Définition — Réseau, nœud, motif, maille R

- **Réseau** : ensemble des **nœuds**, déduits les uns des autres par les translations $\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ $(u, v, w \in \mathbb{Z})$.
- **Motif** : entité (atome, ion, molécule, groupe d'atomes) associée à chaque nœud.

$$\text{cristal} = \text{réseau} + \text{motif}$$

- **Maille** : parallélépipède construit sur $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ dont la répétition par translation engendre tout le cristal ; maille élémentaire (la plus simple) ou conventionnelle (cubique). Systèmes au programme :

cs, cc, cfc, hc (les réseaux de Bravais sont hors programme).

- **Sphères dures** : entités indéformables de rayon R, tangentes selon une direction de **contact**. Rayons métallique, covalent, ionique, de Van der Waals selon la liaison.

Grandeurs caractéristiques d'une structure R

- **Population** Z : nombre de motifs appartenant en propre à la maille ; une entité partagée entre p mailles compte pour $1/p$: sommet $\frac{1}{8}$, arête $\frac{1}{4}$, face $\frac{1}{2}$, intérieur 1.
- **Coordinence** $[n]$: nombre de plus proches voisins d'une entité.

$$C = \frac{\sum_i Z_i \frac{4}{3}\pi R_i^3}{V_{\text{maille}}} < 1 \qquad \rho = \frac{\sum_i Z_i M_i}{N_A V_{\text{maille}}} \qquad (V_{\text{maille}} = a^3 \text{ si cubique})$$

Unités SI : a en m, M en $\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$, ρ en $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.

Diffraction des rayons X : loi de Bragg R

Pour des rayons X de longueur d'onde $\lambda \sim 0{,}1\,\mathrm{nm}$ (comparable aux distances interatomiques), des plans réticulaires équidistants de d diffractent dans les directions telles que

$$2d\sin\theta = p\,\lambda \qquad p \in \mathbb{N}^*$$

(θ : angle entre le faisceau et les plans). Les angles donnent le paramètre de maille, les intensités la position des atomes.

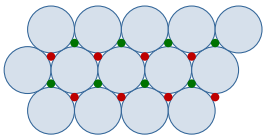
III Structures métalliques

Empilements compacts R

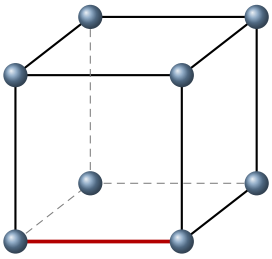
Plan compact A : chaque sphère touche 6 voisines. Le plan suivant occupe la moitié des creux (B). Le troisième plan se place :

- au-dessus de A : séquence **ABAB...** : **hexagonal compact** (hc) ;
- au-dessus des creux C : séquence **ABCABC...** : **cubique à faces centrées** (cfc), plans compacts $\perp$ à une grande diagonale.

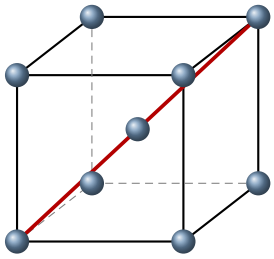
Dans les deux cas : coordinence [12] (6 + 3 + 3) et compacité maximale $C = \dfrac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0{,}74$.



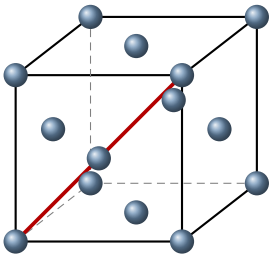
plan A ; creux • B et • C



cubique simple (cs)
$Z = 1$, $a = 2R$, [6]



cubique centré (cc)
$Z = 2$, $a\sqrt{3} = 4R$, [8]



cubique faces centrées (cfc)
$Z = 4$, $a\sqrt{2} = 4R$, [12]

Maille cfc (exigible) R D

Atomes aux 8 sommets et aux 6 centres des faces : $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$; contact sur la **diagonale d'une face** :

$$a\sqrt{2} = 4R \qquad C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0{,}74 \qquad [12]$$

Ex. : Cu ($a = 361{,}5\,\text{pm}$) : $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 128\,\text{pm}$, $\rho = \frac{4M}{N_A a^3} = 8{,}93 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (exp. 8,96). Métaux cfc : Cu, Ag, Au, Al, Ni, Pb, Pt, Fe γ.

Maille hc R D

Contact dans le plan de base : $a = 2R$. Un atome du plan B et trois atomes du plan A forment un tétraèdre régulier d'arête a et de hauteur $\frac{c}{2} = a\sqrt{\frac{2}{3}}$:

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1{,}633 \qquad C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0{,}74 \qquad [12]$$

Prisme hexagonal : $Z = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$, $V = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2 c = 3\sqrt{2}\,a^3$; maille élémentaire (losange de 120°, $\frac{1}{3}$ du prisme) : $Z = 2$, $V = |\vec{c}\cdot(\vec{a}\wedge\vec{b})| = \sqrt{2}\,a^3$. Métaux hc : Mg ($c/a = 1{,}62$), Zn (1,86), Ti, Co.

★ À retenir

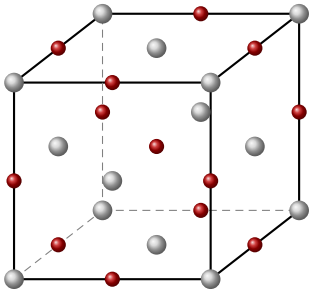
Structure	Z	Contact	Coord.	V_{maille}	Compacité	Exemples
cs	1	arête : $a = 2R$	6	a^3	$\frac{\pi}{6} \approx 0{,}52$	Po α
cc	2	grande diagonale : $a\sqrt{3} = 4R$	8	a^3	$\frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0{,}68$	Fe α, Na, K, W
cfc	4	diagonale de face : $a\sqrt{2} = 4R$	12	a^3	$\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0{,}74$	Cu, Al, Ag, Fe γ
hc	6 (prisme)	$a = 2R$, $c = 1{,}633\,a$	12	$3\sqrt{2}\,a^3$	$\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0{,}74$	Mg, Zn, Ti, Co

En cc, 6 seconds voisins à la distance $a = 1{,}15 \times 2R$, très proches des 8 premiers.

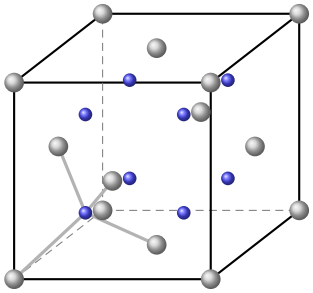
IV Sites interstitiels et alliages

Définition — Sites interstitiels, habitabilité R

Espaces vides entre les sphères : site **octaédrique** (O, centre d'un octaèdre de 6 atomes), **tétraédrique** (T, centre d'un tétraèdre de 4 atomes), **cubique** (centre d'un cube de 8 atomes, structure cs). L'**habitabilité** d'un site est le rayon maximal r d'une sphère qu'on peut y insérer **sans déformer** la structure (sphère tangente aux atomes voisins, eux-mêmes restant tangents). Coordinence d'un site : 6 (O), 4 (T), 8 (cubique).



sites O (rouges) : centre + 12 milieux d'arêtes
$1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ par maille



sites T (bleus) : centres des 8 cubes
d'arête $a/2$: 8 par maille

Habitabilité des sites R D

- cfc, site O (contact sur l'arête : $2R + 2r_O = a = 2\sqrt{2}R$) ; site T (contact sur la diagonale d'un petit cube : $R + r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \sqrt{\frac{3}{2}}R$) :

$$r_O = (\sqrt{2} - 1)R \approx 0{,}414\,R \qquad r_T = \left(\sqrt{\tfrac{3}{2}} - 1\right) R \approx 0{,}225\,R$$

- Site cubique de la structure cs (contact sur la grande diagonale : $R + r = \frac{a\sqrt{3}}{2} = \sqrt{3}R$) : $r_{\text{cub}} = (\sqrt{3} - 1)R \approx 0{,}732\,R$.
- cfc : 4 sites O et 8 sites T par maille (autant de sites O, deux fois plus de sites T que d'atomes). hc (prisme, $Z = 6$) : 6 sites O et 12 sites T ($12 = 2 + 6 + 12 \times \frac{1}{3}$), mêmes habitabilités : dans tout empilement compact, autant de sites O et deux fois plus de sites T que d'atomes.
- cc : sites O et T **déformés**, plus petits : $r_O = \frac{a}{2} - R \approx 0{,}155\,R$, $r_T = \frac{\sqrt{5}}{4}a - R \approx 0{,}291\,R$.

Définition — Alliages R

- **Substitution** : des atomes B remplacent des atomes A aux nœuds ; possible si rayons voisins (écart $\lesssim 15\,\%$), même structure, électronégativités proches : Cu–Ni (toutes proportions), Cu–Zn (laiton), Au–Ag.
- **Insertion** : de petits atomes (H, B, C, N) occupent des sites interstitiels ; condition de stabilité sans déformation : $r \leq r_{\text{site}}$ (une légère déformation est tolérée). Acier : C ($r = 77\,\text{pm}$) dans les sites O du fer γ ($R = 129\,\text{pm}$, $r_O = 53\,\text{pm}$) : solubilité $\approx 2\,\%$ en masse, bien plus faible dans le fer α cc (sites plus petits).

Remarque

Limites du modèle. Un cristal réel est fini et présente des défauts : lacunes, atomes interstitiels ou en substitution, dislocations (ductilité des métaux), joints de grains (polycristaux) ; les atomes vibrent (dilatation) ; ce ne sont pas des sphères dures (c/a des métaux hc $\neq 1{,}633$). Les masses volumiques calculées restent en général exactes à 1 % près.

Ordres de grandeur

- Paramètres de maille : quelques centaines de pm (Cu : $361\,\text{pm}$; Fe α : $287\,\text{pm}$) ; rayons métalliques : $120\,\text{pm}$ à $200\,\text{pm}$.
- Masses volumiques : $\rho(\text{Al}) = 2{,}7 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho(\text{Fe}) = 7{,}9 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho(\text{Cu}) = 8{,}96 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho(\text{Au}) = 19{,}3 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

- Compacités : cs $0{,}52$ < cc $0{,}68$ < cfc = hc $0{,}74$; diamant $0{,}34$.

V Méthodes et pièges

☞ Méthode — Étudier une structure cristalline M

1. Dessiner la maille et dénombrer les entités (population Z) avec les facteurs $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1.
2. Identifier la **direction de contact** et en déduire la relation entre a et R (arête, diagonale de face, grande diagonale).
3. Déterminer la coordinence, puis calculer compacité et masse volumique ($\rho = \frac{ZM}{N_A a^3}$ permet aussi de trouver a, Z ou N_A).
4. Pour un site : position, contact atome–site, habitabilité ; comparer au rayon de l'atome inséré.
5. Confronter à l'expérience et discuter les limites du modèle.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Ne pas confondre population Z (motifs par maille) et coordinence (plus proches voisins).
- Dans la cfc, les atomes des sommets ne se touchent pas le long de l'arête : le contact est sur la diagonale d'une face.
- Unités : a en m ($1\,\text{pm} = 10^{-12}\,\text{m}$), M en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$; a^3 en m^3.
- hc : préciser la maille utilisée ($Z = 6$ pour le prisme de volume $3\sqrt{2}\,a^3$, $Z = 2$ pour la maille élémentaire de volume $\sqrt{2}\,a^3$).
- Habitabilité : rayon *maximal* sans déformation ; un atome plus gros s'insère quand même en déformant le réseau.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais définir réseau, nœud, motif, maille et distinguer cristal, amorphe, allotropie.
- ☐ Je sais calculer population, coordinence, compacité, masse volumique d'une maille cubique.
- ☐ Je sais décrire les empilements ABAB et ABCABC et retrouver $C = 0{,}74$ et $c/a = 1{,}633$.
- ☐ Je connais les relations de contact cs, cc, cfc et en déduis R à partir de a.
- ☐ Je sais localiser, dénombrer les sites O et T de la cfc et calculer leur habitabilité.
- ☐ Je sais distinguer alliage de substitution et d'insertion et discuter la condition d'insertion.
- ☐ Je connais la loi de Bragg et les limites du modèle du cristal parfait.