



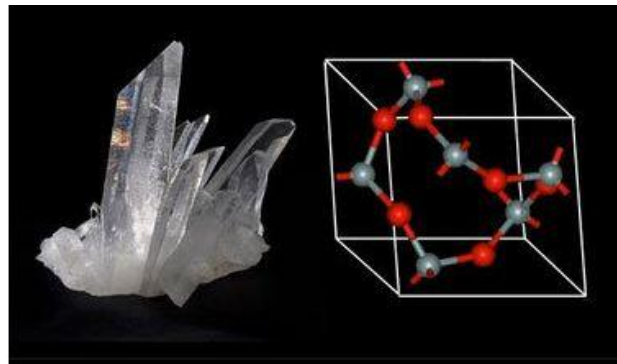
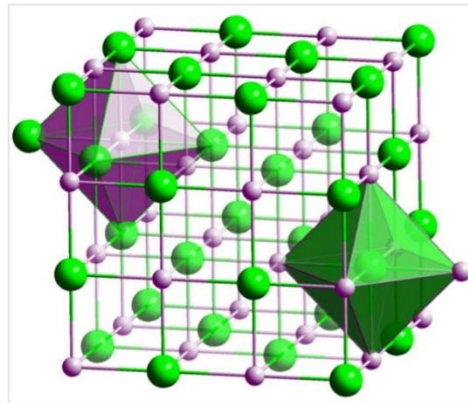
2^{ème} année Chimie Fondamentale

FILIERE : Chimie

Module M223 :

Chimie inorganique

Dr. Fatima ALLOUCHE



Année universitaire 2019-2020

UEM22 / M223**Chimie Inorganique**

(1h30' Cours+1h30' TD (et/ou) TP/semaine) ;

45h00/Semestre

Contenu de la matière :**Chapitre 1 : Introduction à la cristallographie**

Notion de maille. Réseaux cristallins Multiplicité d'une maille. Rangées. Plans réticulaires. Les sept systèmes cristallins. Les quatorze réseaux de Bravais. La symétrie dans les cristaux. Réseaux réciproques des réseaux non primitifs.

Chapitre 2 : Les structures métalliques

Notion de maille. Disposition carrée : Structure semi compacte cubique centrée CC. Disposition triangulaire : Symétrie hexagonale compacte HC, Symétrie cubique à faces centrées CFC. Sites interstitiels : dans le CC, dans le HC, dans le CFC.

Chapitre 3 : Structures ioniques

Structures du type AB : CsCl, NaCl, ZnS blende, ZnS wurtzite. Structure du type AB₂: Fluorine CaF₂, Rutile TiO₂

Chapitre 4 : Structures covalentes

Structure du diamant, Structure du graphite

Chapitre 5 : Structures moléculaires

Structure de la glace

Préface

La chimie de l'état solide a éprouvé quelques difficultés à être admise dans le sein de la grande famille de la chimie. Du point de vue fondamental, les spécialistes des molécules et des solutions ont eu du mal à reconnaître le caractère chimique d'une discipline très étroitement liée à la physique du solide et à la cristallographie. Aujourd'hui personne ne songerait à contester la place de la chimie du solide dans l'ensemble des disciplines chimiques. Par suite de ses liens avec la physique, la chimie du solide a apporté à toute la chimie de nouveaux modes de pensée et de nouvelles techniques et de nouveaux besoins. Les matériaux découverts et étudiés et développés industriellement ont permis un essor important à cette discipline chimique. On parle aujourd'hui de science des matériaux pour caractériser l'étude des matériaux présentant des applications industrielles. Grâce à leurs contacts permanents avec les spécialistes des disciplines voisines les chimistes de l'état solide ont réalisé de tels progrès qu'il est aujourd'hui difficile de préciser les limites du domaine de la chimie du solide.

Les cristallographes ont, avant d'autres, vécu dans cette atmosphère pluridisciplinaire, minéralogistes tout autant que chimistes et physiciens, les voici maintenant partenaires des biologistes. En s'adonnant par goût et nécessité à la gymnastique de la pluridisciplinarité, ils sont devenus champions dans le sport du jeu d'échelles, du macroscopique au microscopique. C'est grâce à Moritz Anton Capeller que le terme «cristallographie» est apparu dans le vocabulaire scientifique en 1723.

Ce polycopié représente un support pédagogique des notions fondamentales de la cristallographie et de la chimie inorganique. Il est destiné aux étudiants des deuxièmes années de la faculté des sciences et technologie, département des sciences de la matière (SM) pour la filière de la Chimie. Il est conforme au programme du nouveau canevas entré en vigueur depuis 2018-2019.

Il comprend cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à des généralités et des notions de base (comme la notion de la maille, les indices de Miller, les systèmes cristallins, les réseaux de Bravais, etc) ainsi la définition du réseau réciproque, notion indispensable pour l'étude du phénomène de la diffraction des rayons-X par les cristaux. Dans ce même chapitre, nous avons donné l'essentielle des équations qui expriment les relations entre les paramètres du réseau direct et ceux du réseau réciproque. Ainsi quelques

conceptions ont été évoqué sur la notion de la symétrie Dans le quel, les différentes opérations de symétrie ont été décrites et des notions sur les 32 groupes ponctuels. Toutes Ces notions sont indispensables et nécessaires, de notre point de vue, pour entamer bien l'étude de la cristallographie.

Le deuxième chapitre décrit de façon, simple, claire et facile les structures métalliques.

On a expliqué la description de l'empilement des atomes par différent type de dispositions : Carrée pour construire les types de maille (cubique simple CS, cubique centrée CC) et disposition triangulaire pour construire la maille Hexagonale compacte HC et cubique à faces centrées CFC. La dernière partie du chapitre a été réservé à la définition des sites interstitiels : dans le CC, dans le HC, dans le CFC.

Dans le troisième chapitre nous avons décrit les structures ioniques et leurs types d'empilements. En 1^{er} lieu les Structures du type AB : CsCl, NaCl, ZnS blende. Par la suite les structure du type AB₂:Fluorine CaF₂, Rutile TiO₂. Nous avons essayé de donner les règles d'élaboration et la description de chaque structure.

Dans le cinquième chapitre et le sixième chapitre nous terminons par la présentation des différents types des structures covalentes : la structure diamant et graphite ainsi les structure moléculaire on a prêt le structure de la glace comme exemple, ces structures ont été décrit de façon claire et simple.

Chaque chapitre a été consolidé par une série d'exercices pour approfondir la compréhension et tester le degré de maîtrise de chaque notion présentée auparavant. En fin, nous souhaitons que cet ouvrage soit utile et servira de bonne référence, à toute personne, intéressée par l'étude de la cristallographie.

Ce polycopié n'est qu'un complément de cours. Il ne pourra, en aucune façon, dispenser l'étudiant de sa présence en cours.

Chargé du module :
Dr. ALLOUCHE Fatima

Table des matières

Historique	7
------------------	---

Chapitre I : Introduction à la cristallographie

Introduction	12
I. Notion de cristallographie.	13
I.3. C'est quoi un cristal ?	23
I.4. Maille élémentaire ou maille cristalline	24
I.5. Les sept Systèmes cristallins :	31
I.6. Les quatorze réseaux de Bravais	32
I.7. Réseau direct (réel) et réseau réciproque	34

Chapitre II : La symétrie dans les cristaux

Cristallographie géométrique

I. Introduction :	38
II. Symétries d'orientation :	38
II-1. Opérations de symétrie d'orientation :	39
II-2- Les éléments de symétrie d'orientation :	39
a- Présentation des systèmes cristallins	43
II-3. Groupe ponctuel	44
II-4. Projection stéréographique des points équivalents	46
III. Groupes ponctuels à trois dimensions (32 classes cristallines) :	51
III-1- Représentation et répartition des 32 classes cristallines :	51
III.2. Classes de laue	53
III.3. Les types de classe de symétrie :	54
III.4. Filiations entre classes	56

Chapitre III : Les structures Métalliques

I. L'état solide cristallin.....	58
II. Classification des solides cristallins.....	59
III. Notions cristallographique :.....	59
IV - Cristaux métalliques.....	61
IV.1. Disposition carrée :.....	62
A. Le réseau pseudo-compact cubique centré cc.....	63
IV.2. Disposition triangulaire : Structure compacte.....	65
B. Le réseau compacte HC et CFC.....	65

Chapitre IV : Les Structures ioniques

I. Introduction.....	72
II. Règles d'élaboration.....	72
III. Cristal de type chlorure de césium CsCl.....	73
IV. Cristal de type chlorure de sodium NaCl.....	74
V. Cristal de type sulfure de zinc ZnS aussi appelé blende.....	76

Chapitre V : Structures « Cristaux » covalents

I. Introduction :.....	78
II. Structure du diamant.....	78
III. Structure de graphite.....	80

Chapitre VI : Structures moléculaires

I. Introduction.....	82
II. La glace.....	82

Historique

La cristallographie est la science des cristaux. Elle concerne la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux. Le mot « cristal » d'origine grecque (*krustallas*) signifie « solidifié par le froid ». Les grecs pensaient que le cristal de roche, le quartz, provenait de la transformation par le froid de la glace.

À l'origine, la cristallographie, était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie. Ultérieurement, on a constaté que l'état cristallin n'était pas le fait des seuls minéraux et que c'était un état de la matière très courant. Aussi, vers le milieu du e siècle, la cristallographie est devenue une science à part entière.

Depuis très longtemps on pense que l'aspect extérieur des cristaux est lié à un ordonnancement interne régulier de la matière. Les premières indications sur cet ordre interne, se trouvent dans les travaux de Johannes Kepler (1619), de Robert Hooke (1665) puis de Christian Huyghens (1690). À partir d'une étude sur la biréfringence de la calcite, ce dernier a suggéré que ces propriétés optiques pourraient s'expliquer par des règles d'arrangement interne au sein du cristal.

Les cristaux, ont depuis longtemps intrigué les esprits curieux. La légende veut que les polyèdres réguliers (les solides platoniciens) aient été imaginés grâce aux cristaux trouvés dans les mines de Laurion situées à proximité d'Athènes. L'origine des formes cristallines est un sujet d'interrogations qui se développe depuis le XVI^e siècle. La théorie d'Aristote avait légué l'idée que la matière inerte ne pouvait pas avoir de formes propres. Seules des causes extérieures pouvaient lui en donner. Le mathématicien et philosophe, Cardan (1501-1576) introduit des forces de compression, le minéralogiste Boèce de Boodt (1550-1632), des processus de division et les alchimistes un principe salin (ou salsifis). Plus tard, Buffon (1707-1788) introduit la présence de molécules organiques qui organiseraient des surfaces lisses ou courbes. Dans son livre sur les cristaux de neige (1611), l'astronome Kepler (1571-1630) reprend l'idée ancienne de Pythagore comme quoi les formes géométriques, limitées par des droites et des plans, peuvent être représentées par l'empilement de petits cailloux.

Actuellement, la théorie de Kepler postule que les empilements les plus denses de sphères sont cubiques à faces centrées ou hexagonaux compacts.

Durant le XVIII^e siècle, cet attrait pour les cristaux conduit à la naissance de la cristallographie par les savants français Romé de L'Isle (1736-1790) et René Just Haüy (1743-1822). Le premier a montré que les angles entre les faces des cristaux ne doivent rien au hasard et sont, pour une espèce donnée, constants : c'est la loi de constance des angles. Le second a établi un modèle dans lequel les cristaux apparaissent comme la conséquence d'un arrangement interne, d'une structure constituée de l'empilement de petits Polyèdres, tous égaux, ne laissant pas de vides entre eux.

Le XX^{ième} siècle peut être qualifié de révolutionnaire dans tous les secteurs de la recherche et de la connaissance. L'une des caractéristiques de cette révolution est qu'il est devenu difficile, voire incongru, de dessiner une carte sectorielle de la science faisant apparaître des frontières. Les cristallographes ont, avant d'autres, vécu dans cette atmosphère pluridisciplinaire, minéralogistes tout autant que chimistes et physiciens, les voici maintenant partenaires des biologistes. En s'adonnant par goût et nécessité à la gymnastique de la pluridisciplinarité, ils sont devenus champions dans le sport du jeu d'échelles, du macroscopique au microscopique.

Max Von Laue à Berlin et la famille Bragg en Angleterre sont des figures de proue pour les cristallographes. La diffraction des rayons X par les cristaux est le triomphe de l'exploration de l'ordre dans la matière. A la triple périodicité du milieu cristallin correspond la nature discrète, en faisceaux de directions bien déterminées et des figures de diffraction.

Dès leur découverte en 1895, les scientifiques et la société ont identifié l'importance exceptionnelle des rayons X (Figure 1), commençant par attribuer le tout premier prix Nobel de physique en 1901 à Röntgen pour "*les services extraordinaires de ces rayonnements qui portent son nom.*" Avant qu'on ait observé le rayonnement synchrotron presque un demi-siècle plus tard, l'utilisation scientifique des rayons X était bien établie.



Figure 1 : La première image de diffraction par les rayons X en 1895 par Röntgen.

L'historique ci-dessous retrace quelques découvertes ou inventions importantes qui ont marqué notre compréhension des structures.

- **1665** : **Kepler** et **Hooke** émettent l'hypothèse sur l'ordre régulier des éléments sphériques de la matière constituant le cristal.
- **1669** : Le danois **Sténon Nicolas** émet la première loi fondamentale de la cristallographie dite loi de la constance des angles.
- **1711 – 1765** : Le savant russe **Lomonossov** énonça la théorie corpusculaire de l'arrangement de la matière et donna une explication à la loi précédente.
- **1772** : **Jean-Baptiste Romé de l'Isle** énonce la loi de constance des angles grâce aux mesures réalisées avec **Arnoud Carangeot** : « L'angle entre deux faces d'un cristal de même nature reste invariable quel que soit le développement des faces ».
- **1781** : **René-Just Haüy** propose que la régularité des formes extérieures d'un cristal reflète exactement l'arrangement des éléments qui le constituent. Il est considéré comme le père de la Minéralogie et de la Cristallographie modernes.
- **1830** : **Hessel** formalisa les lois de symétrie et établit les **32** classes de symétrie. A cette même époque, **Miller** proposa l'indexation des plans réticulaires.
- **1849** : **Auguste Bravais** établit l'existence des **14** types de réseaux.
- **1867** : Naissance de la symétrie de position, d'axes hélicoïdaux et des plans de glissement par **Schönke**.
- **1879** : **Léonard Sohncke** identifie 66 groupes de symétrie et ouvre la voie à **Schoenflies** et **Fedorov**, qui trouvent les **230** groupes d'espace.
- **1890** : **Fedorov** et **Schönflies** proposèrent, séparément, les **230** groupes d'espace. A cette date tout était prêt pour utiliser les rayons X.
- **1895** : Découverte des rayons X par **Röntgen** à **Wurzburg** (Allemagne). Le « X » indique que la nature de ces rayons était inconnue (**le 1^{er} prix Nobel de physique en 1901 à Röntgen**).

- **1896** : Découverte de la radioactivité par **Becquerel**, en cherchant, après une suggestion d'**Henri Poincaré**, si certains sels d'uranium, qui étaient fluorescents, n'émettaient pas des rayons X.
- **1897** : Découverte de l'électron par **J. J. Thomson**. En trois ans, la physique classique était bouleversée.
- **1909** : **Barkla** et **Sadler** découvrent le rayonnement caractéristique des rayons X (**1917 prix Nobel à Barkla**).
- **1912** : Naissance de la cristallographie avec l'expérience de **Von Laue** qui démontra l'existence des réseaux cristallins et de leur symétrie, et par suite, confirma la nature électromagnétique des Rayons X (**Prix Nobel de physique en 1914**).
- **1913** : Naissance de la radiocristallographie suite à la découverte de la loi de Bragg (**Prix Nobel de physique en 1915**).
- **1915** : Méthode des poudres (**Scherrer**). Structure des métaux.
- **1918-1925** : Diffusion par des cristaux mixtes désordonnés : **Von Laue**.
- **1927** : Expérience de **Davisson** et **Germer** : diffraction des électrons. Preuve des ondes de matières. Début de la diffraction électronique.
- **1935** : Cristallisation du virus de la mosaïque du tabac par **Stanley** (**Nobel 1946**). C'est le premier pas vers la détermination des structures des macromolécules biologiques.
- **1938** : Diffusion aux petits angles (**Guinier**).
- **1945** : Diffusion des neutrons, construction du réacteur d'Oak Ridge.
- **1947** : Découverte du rayonnement synchrotron (**F. R. Elder**, **R. V. Langmuir** et **H. C. Pollock**) au centre de recherche de General Electric de Schenectady (New York). L'existence de ce type rayonnement avait été prévue en 1898 par **Alfred Liénard**.
- **1953** : Découverte de la structure de l'ADN par **Watson** et **Crick**.
- **1964** : **Dorothy Crowfoot Hodgkin** a reçu le prix Nobel pour la détermination par les techniques des rayons X de la structure d'importantes substances biologiques.
- **1970** : Premières utilisations du rayonnement synchrotron. (sources intenses de RX).
- **1982** : **Aaron Klug** (Royaume Uni) reçut le **prix Nobel de Chimie en 1982** pour son développement de la microscopie électronique cristallographique et ses découvertes sur la structure des complexes protéines-acides nucléiques biologiquement importants.
- **1985** : **Herbert A. Hauptman** et **Jerome Karle** Pour leurs travaux décisifs pour l'élaboration de méthodes directes permettant de déterminer la structure des cristaux.

- **1999** : **Ahmed H. Zewail** pour ses études des états de transition des réactions chimiques, en utilisant la spectroscopie de femtoseconde.
- **2003** : **Peter Agre** et **Roderick MacKinnon** pour la découverte des aquaporines dans les membranes cellulaires pour avoir été le premier à résoudre par diffraction des rayons X la structure de canaux ioniques (en particulier un canal potassium) dans les membranes cellulaires.

De **1953 jusqu'au 2013** des milliers de structures de composés-en chimie minérale, en chimie organique, en biologie, en industrie pharmaceutique,... ; ont été découvertes, et plus de vingt prix de Nobel ont été attribué à des chimistes, physiciens et biologistes pour leur travaux en cristallographie.

(Consulter : <http://www.iucr.org/people/nobel-prize>).

- **2014** : les nations unies ont décidé en assemblée générale, le 31 juillet 2012, de proclamer 2014 années Internationale de Cristallographie ! Avec « 31 prix Nobel décernés dans le domaine », c'est « l'instrument le plus puissant d'étude de la structure de la matière ». Actuellement cette discipline occupe une place importante dans différents domaines.

Chapitre I : Introduction à la cristallographie

Introduction

La cristallographie est la science des cristaux. Le mot cristal d'origine grecque (*krustallas*) signifie « solidifié par le froid ». Les grecs pensaient que le cristal de roche, le quartz, provenait de la transformation de la glace par le froid.

A l'origine, la cristallographie était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie. Par la suite on a constaté que l'état cristallin n'était pas réservé aux minéraux et que c'était un état de la matière très répandu.

La détermination de la structure des cristaux (*cristallographie*) se base sur la spectroscopie de diffraction des rayons X comme l'outil le plus utilisé actuellement.

Hypothèse réticulaire :

- ✓ Romé de Lisle (1783)
- ✓ *Loi de constance des angles*
- ✓ Haüy (1784)
- ✓ Bravais (1849)



HAÜY
(1743-1822)

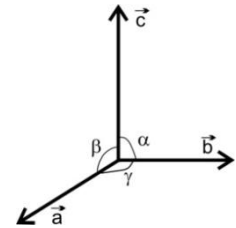
R. J. Haüy est le premier à décrire le cristal comme un assemblage périodique régulier dans l'espace de «molécules élémentaires» toutes identiques. Décrivant la nature des cristaux, il devenait aussi l'un des découvreurs de la nature moléculaire et atomique de la matière. La maille élémentaire d'Haüy est l'entité qu'on ne peut pas couper (atome) sans dénaturer une substance. A. Lacroix a dit à propos de R. J. Haüy "**Jamais Science n'a été autant l'œuvre d'un seul homme**".

I. Notion de cristallographie.

I.1. La périodicité cristalline.

I.1.1. Les définitions de base

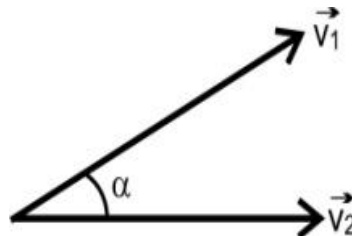
Le référentiel : le trièdre de référence (direct) et construit sur 3 vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ issus de l'origine O.



I.1.2. Les opérateurs vectoriels utilisés

□ Le **produit scalaire** : $S = \vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 = V_1 \cdot V_2 \cos(\angle(\vec{V}_1, \vec{V}_2))$

on remarque que le produit scalaire de 2 vecteurs orthogonaux est nul.

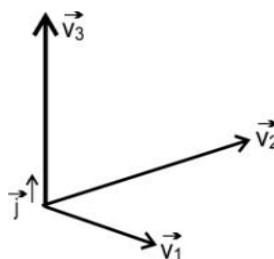


□ Le **produit vectoriel** : $\vec{V}_3 = \vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2 = V_1 \cdot V_2 \sin(\angle(\vec{V}_1, \vec{V}_2)) \cdot \vec{j}$

C'est **la surface**. On remarque que le produit vectoriel de 2 vecteurs parallèles est nul.

□ Le **produit mixte** : $P = \vec{V}_1 \cdot (\vec{V}_2 \wedge \vec{V}_3)$

Physiquement c'est **le volume**.



Le module d'un vecteur s'obtient à partir du produit scalaire du vecteur par lui-même

$$\|\vec{V}_1\| = (\vec{V}_1, \vec{V}_1)^{1/2}$$

I.2. Les éléments du réseau périodique.

C'est en 1849 qu'Auguste Bravais énonce le postulat qui constitue la base de la cristallographie : « Étant donné un point P quelconque dans un cristal, il existe dans le milieu, une infinité discrète de points dans les trois directions de l'espace de points, autour desquels l'arrangement de la matière est la même qu'autour du point P ». C'est de ce postulat que résulte la notion de réseau tridimensionnel cristallin et toutes les propriétés de symétrie qui en découlent. Nous pouvons associer un réseau que nous appellerons réseau direct (car se trouvant dans l'espace du cristal).

I.2.1. Réseau périodiques directs

Un atome, un ion ou une molécule se reproduit indéfiniment et régulièrement dans le cristal. On les désigne par motif, l'ensemble régulier de ces motifs est appelé réseau cristallin.

Un réseau est soit uni, bi ou tridimensionnel.

- Un réseau **unidimensionnel** ou réseau **1** est l'ensemble de points de même nature et équidistants (Fig.2) ; ou un ensemble de translations représentées par le vecteur

$\vec{N}_{hkl} = u \times a$, u est un entier positif, négatif ou nul, le vecteur a est le vecteur unitaire ou la base du réseau.

($u \geq 0$, $u \leq 0$ ou $u = 0$). chaque point du réseau est appelé nœud.

La périodicité est à :

- ✓ 1 dimension (1D) si 1 vecteur \vec{a} suffit (Figure 2).

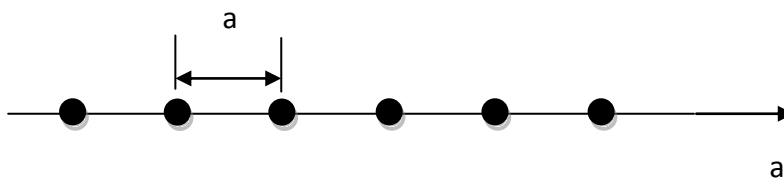


Figure 2 : Réseau unidimensionnel.

- Un réseau est **bidimensionnel** ou réseau 2 est défini par un ensemble de translations de vecteurs

$\vec{N}_{hkl} = u \times \vec{a} + v \times \vec{b}$, où u et v sont des entiers positifs, négatifs ou nuls, ($u \geq 0$, $u \leq 0$ ou $u=0$; $v \geq 0$, $v \leq 0$ ou $v=0$) ; ces vecteurs sont les nœuds. Les vecteurs \vec{a} , \vec{b} sont la base du réseau 2.

✓ 2 dimensions (2D) si 2 vecteurs \vec{a} , \vec{b} suffisent

2D : dans un espace à deux dimensions nous prenons une origine et deux vecteurs non colinéaires pour définir un repère. Les deux vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{b} sont caractérisés en particulier par leur longueur a et b et par l'angle γ entre leurs directions.

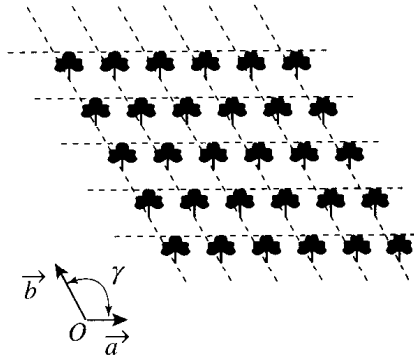
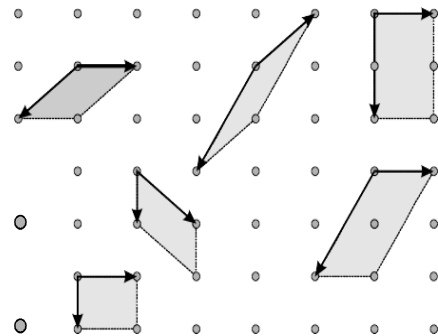


Figure 3: Réseau bidimensionnel.

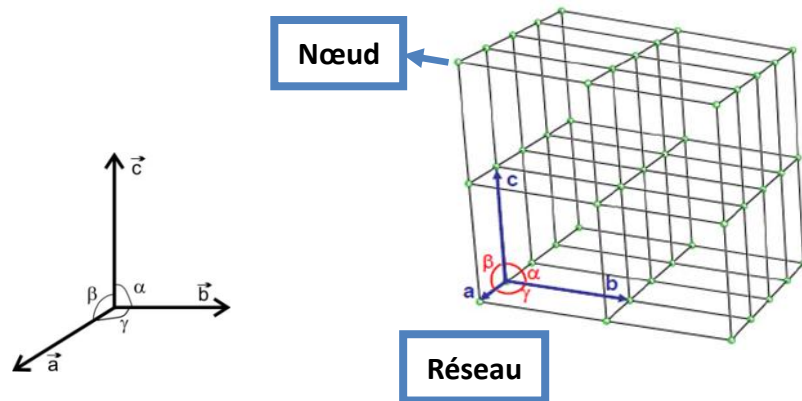
Quels sont les différentes possibilités pour ces trois paramètres a , b et γ ?

- $a \neq b$ γ quelconque \Rightarrow parallélogramme
- $a \neq b$ $\gamma = \pi/2$ \Rightarrow rectangle
- $a = b$ γ quelconque \Rightarrow losange
- $a = b$ $\gamma = 2\pi/3$ \Rightarrow losange à $2\pi/3$
- $a = b$ $\gamma = \pi/2$ \Rightarrow carré



➤ Un réseau est **tridimensionnel** par analogie avec les réseaux 1 et 2, sera défini par les translations des vecteurs $\vec{N}_{hkl} = u \times \vec{a} + v \times \vec{b} + w \times \vec{c}$

3 dimensions (3D) si 3 vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} sont nécessaires, pour représenter l'ensemble des nœuds à partir du nœud origine (Fig.4).



La répartition des 3 vecteurs de base en 3D Donne un réseau

Figure 4: Réseau tridimensionnel.

Définition du réseau cristallin d'un cristal

Le réseau cristallin d'un cristal est un être purement géométrique. Il est constitué de points de l'espace à trois dimensions, appelés nœuds du réseau, et obtenus à partir d'un nœud origine arbitraire en lui appliquant l'ensemble des translations \vec{T} caractéristiques du cristal. Les translations \vec{T} sont alors appelées translations de réseau.

Dans le réseau cristallin, un des nœuds est choisi arbitrairement comme origine et le repère a, b, c défini pour le cristal est conservé pour le réseau. Ainsi, chacun des nœuds du réseau est défini par chacune des translations de réseau $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} = \vec{T}_{uvw}$ avec u, v, w entiers relatifs quelconques qui sont les *coordonnées du nœud* dans le réseau.

1.2.2. Constituants du réseau

✚ Nœuds, motifs :

Un nœud est défini comme tous les points extrémités des vecteurs construits les bases du réseau, unidimensionnel, bidimensionnel et tridimensionnel ;

$$\vec{N}_{hkl} = u \times \vec{a}, \vec{N}_{hkl} = u \times \vec{a} + v \times \vec{b}, \vec{N}_{hkl} = u \times \vec{a} + v \times \vec{b} + w \times \vec{c}$$

✚ Motif atomique

C'est un ensemble d'atomes (identiques ou différents), avec leur position relative, qui doit être reporté en chaque nœud du réseau cristallin pour reconstituer exactement la totalité des atomes du cristal, sans vide ni recouvrement. Un **motif** est constitué par le plus petit schéma discernable dont la position se répète par une translation d'un multiple entier de chacun des vecteurs ou d'une combinaison linéaire des trois vecteurs. On le définit par la nature de chaque atome et les coordonnées de son emplacement ou **site** dans les vecteurs de base de la maille.

L'origine de la maille du réseau, arbitraire, est prise la plupart du temps en un site où se trouve un atome. Le choix du motif atomique est lié à la maille choisie pour décrire le réseau du cristal, mais il n'est pas unique. Dans certains cristaux simples comportant un seul type d'atomes, le motif peut être constitué d'un seul atome dans une maille élémentaire.

Les constituants du cristal : atome, ion, molécule sont appelées motifs.

Remarque

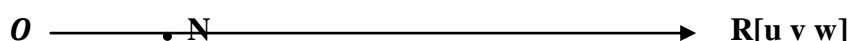
En chimie le motif est constitué d'un ensemble d'entités chimiques (atomes, ions ou molécules, un ensemble d'ions mono ou polyatomiques). Appelé aussi groupement formulaire qui représente aussi la formule statistique du cristal en question

I.2.3. Rangées cristallines

Toute droite passant par deux nœuds du réseau est appelée rangée cristalline (figure 2.1).

$$\overrightarrow{ON} = u \times \vec{a} + v \times \vec{b} + w \times \vec{c}$$

\overrightarrow{ON} est le vecteur directeur de la rangée, son module $\|\overrightarrow{ON}\|$ est égal au paramètre de la rangée, la rangée R sera notée [u v w].



Famille de rangées :

Le réseau étant *a priori* supposé infini, il y a une infinité de nœuds régulièrement espacés sur une même rangée. Tous les autres nœuds du réseau peuvent être décrits par **des rangées parallèles** à la première rangée considérée. Le faisceau de rangées ainsi considéré

est appelé *une famille de rangées cristallines*.

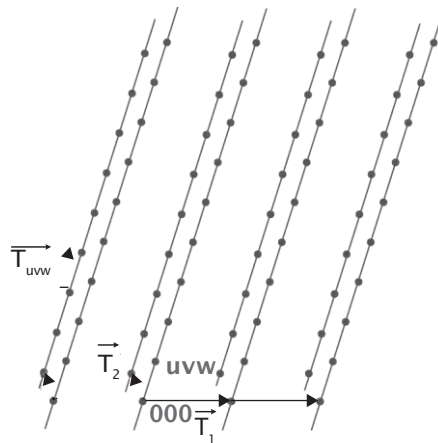


Figure 5: Famille de rangées $[uvw]$ d'un réseau cristallin.

- Une famille de rangées dans un réseau cristallin contient donc tous les nœuds du réseau.
- Il y a une infinité de manières de regrouper les nœuds en famille de rangées. Il y a donc une infinité de familles de rangées dans un réseau cristallin.

Quelques exemples simples de rangées cristallines sont représentés figure 6 : les rangées correspondant aux directions données par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , à savoir les rangées $[100]$, $[010]$ et $[001]$, ainsi que les rangées $[110]$ et $[111]$.

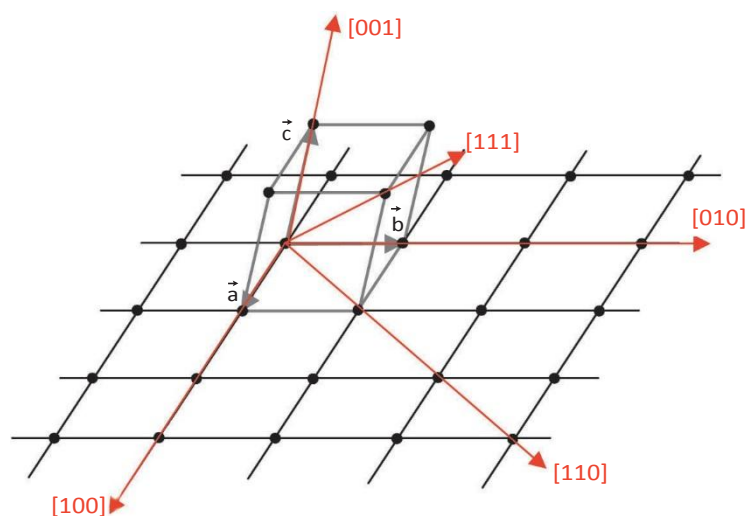


Figure 6: Exemples d'indices des principales familles de rangées.

Forme d'axes :

Forme d'axes c'est l'ensemble d'axe équivalents par symétrie.

Notation : $\langle u \ v \ w \rangle$ désigne les directions $[u \ v \ w]$

1.2.3.Plans cristallins (ou plansréticulaires)**Définition et propriétés**

Pour introduire cette importante notion de plans cristallins, il est nécessaire d'en donner une définition puis les principales propriétés.

Trois nœuds non situés sur une même rangée définissent un *plan cristallin* (ou *plan réticulaire*). Tous les autres nœuds du réseau peuvent être disposés dans des plans parallèles au précédent. En raison de la périodicité du réseau cristallin, dans une direction donnée, tous les plans parallèles sont équidistants. Cet ensemble de plans cristallins parallèles et équidistants est appelé *une famille de plans cristallins* (ou réticulaires).

- ✓ Un plan réticulaire contient une infinité de nœuds.
- ✓ La famille de plans réticulaires considérée contient tous les nœuds du réseau.
- ✓ Il y a une infinité de manières de regrouper les nœuds d'un réseau en familles de plans réticulaires.

1.2.3.1.Indices caractéristiques d'une famille de plans réticulaires**Notation : indices de Miller**

Une famille de plans réticulaires (parallèles et équidistants) découpe des segments égaux sur toute droite non parallèle aux plans de la famille. Dans les trois directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$, il y a un nœud à l'origine O et un nœud à chacune des extrémités des trois vecteurs a, b et c. Des plans de la famille considérée passent donc par O ou par les extrémités des vecteurs a, b et c. Toutefois (et en général) d'autres plans de la famille s'intercalent et découpent le vecteur a en h parties égales, le vecteur b en k parties égales et le vecteur c en l parties égales.

Le premier plan de la famille, à partir du plan passant par l'origine, passe par les points P, Q et R (Fig.7).

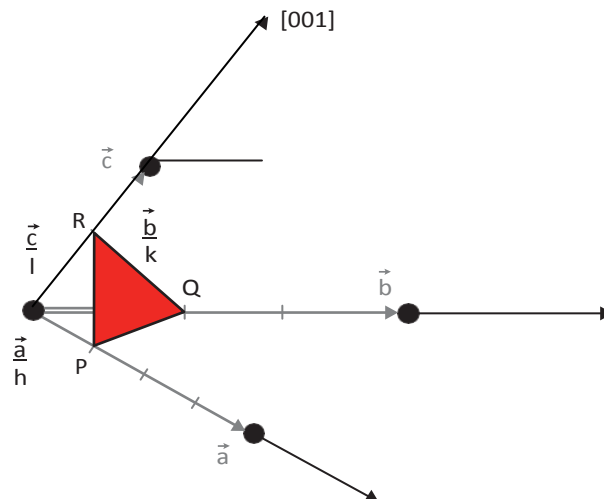


Figure 7: Définition des indices h , k et l de la famille de plans réticulaires (hkl) .

La face **PQR** découpe le repère en des longueurs proportionnels à a , b et c ; les coefficients de proportionnalité étant des entiers, on pose $\mathbf{h=1/p}$, $\mathbf{k=1/k}$, $\mathbf{l=1/r}$. par convention h,k,l sont des nombres entiers appelés indices de Miller.

$$\overrightarrow{OP} = \frac{\vec{a}}{h} \quad \overrightarrow{OQ} = \frac{\vec{b}}{k} \quad \overrightarrow{OR} = \frac{\vec{c}}{l}$$

Attention ! En général, P , Q et R ne sont pas des nœuds !

La face PQR sera notée (hkl) ,

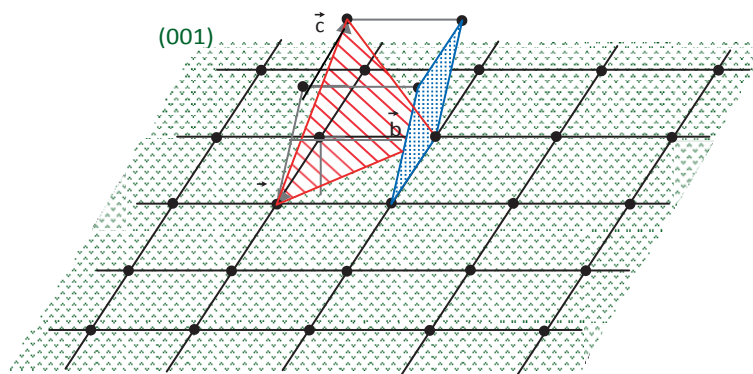


Figure 8: Exemples d'indices de Miller des principales familles de plans d'un réseau cristallin.

Quelques exemples simples de plans cristallins sont représentés figure 8 : les plans (001) , (010) et (111) . Dans ces deux derniers cas, c'est en fait l'intersection de ces plans avec une maille élémentaire qui est représentée.

Indexation des plans

Indices de Miller (h k l)

Inverses des intersections du plan avec les trois axes du cristal, en fonction des longueurs a, b et c.

- Détermination des indices :

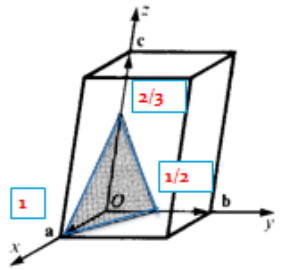


Figure 9: Exemple sur la détermination des indices.

1. Déterminer les points d'intersection (l'origine des 3 axes ne doit pas être dans le plan)
 $1, 1/2, 2/3$
2. Prendre les inverses : $1, 2/3, 3/2$
3. Réduire les 3 fractions au plus petit commun dénominateur : $2/2, 4/2, 3/2$
4. Prendre les numérateurs : 2, 4, 3 alors $(h k l) = (2 \ 4 \ 3)$

Forme de plan :

Forme de plans : sont des familles des plans équivalents. Elles sont reliées par des opérations de symétrie.

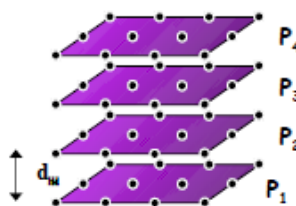


Figure 10: Famille de plans réticulaires.

Famille de plans réticulaires c'est un ensemble de plans P_i parallèles entre eux.

Remarque :

1. Les indices de faces ou de plans sont toujours mis entre parenthèses sans séparations
(h k l).

2. Un indice négatif par exemple (-h) est désigné par (\bar{h}).
3. Un plan parallèle à un axe le coupe à l'infini, son indice de Miller correspond à cet axe est $1/\infty = 0$
4. Distance entre des plans voisins de la même famille, c'est une grandeur constante, la distance interréticulaire sera notée par d_{hkl} .

Notation : {hkl} la famille des plans (100) sera notée {100} et désigne tous les plans (100), ($\bar{1}$ 00), (010), ($0\bar{1}$ 0), (001), ($00\bar{1}$).

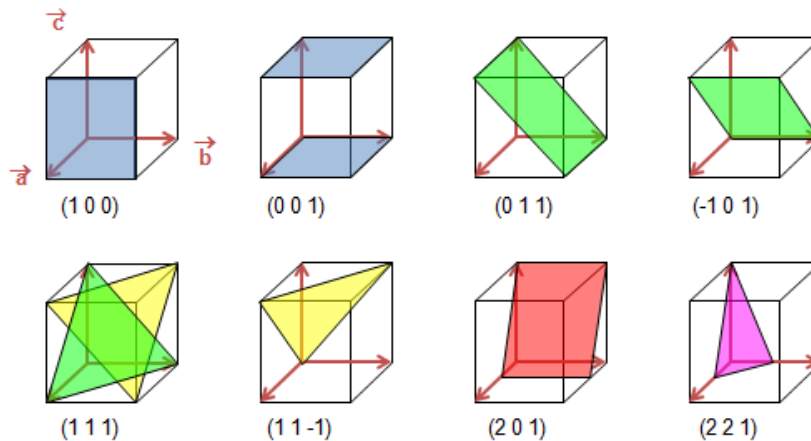


Figure 11: Exemples sur les plans en 3D.

1.2.3.2.Équation du plan :

Le plan d'une famille de plans réticulaire (hkl) le plus proche de l'origine a pour équation

$$h\frac{x}{a} + h\frac{y}{b} + h\frac{z}{c} = m$$

Cette équation doit être satisfaite pour tous les nœuds du plan soit pour des valeurs entières de x, y et z ce qui impose que (hx+ky+lz) soit égal à un entier **m** et ne peut donc pas être égal à 1/n

Dans le repère Ox, Oy, Oz, si $m = 0$ le plan passe par l'origine O l'équation sera alors :

$$h\frac{x}{a} + h\frac{y}{b} + h\frac{z}{c} = 0$$

Mais si $m = 1$ or -1 : 1^{er} plans // et les plus proches de l'origine, l'équation **du premier** plan de la famille (hkl) est donc : $h\frac{x}{a} + h\frac{y}{b} + h\frac{z}{c} = 1$.

Pour $m = n$, plan P_n coupe en na/h , nb/k , nc/l .

Si M est le point où ce plan coupe a et M' le point où un autre plan de cette famille coupe a on a la relation $OM' = m OM$ avec n entier positif, négatif ou nul selon la position de M'.

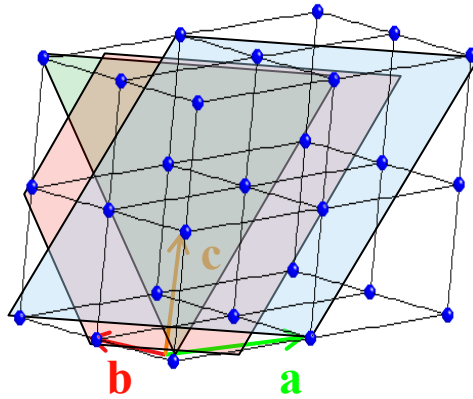


Figure 12: Une famille de plans.

I.3. C'est quoi un cristal ?

A l'échelle microscopique, **les cristaux** sont le résultat d'empilements de **motifs** (atomes, ions, molécules) de façon régulière dans les trois directions de l'espace (3D). Ils forment des structures périodiques. On a représenté ci-contre un fragment de réseau périodique cubique. Les motifs sont figurés par des sphères rouges. Les liens entre motifs ne préjugent pas de l'existence de liaisons chimiques entre les motifs

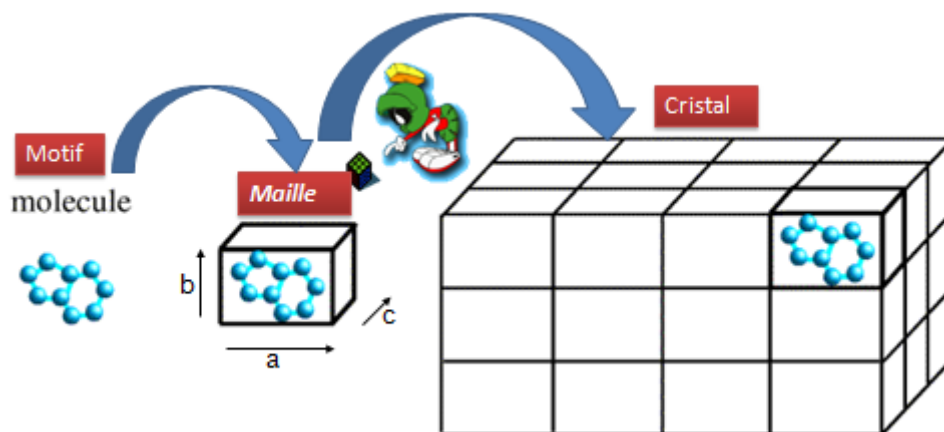


Figure 13: Structure Cristalline.

Motif	+	Réseau de nœuds	=	Structure Cristalline
--------------	---	------------------------	---	------------------------------

I.4. Maille élémentaire ou maille cristalline

Les **nœuds**, disposés de manière périodique dans les trois directions de l'espace peut être généré par répétition, un nombre entier de fois, de trois vecteurs de base qui définissent une maille (volume) élémentaire du réseau d'origine arbitraire. (Figure 14). Les nœuds s'ordonnent en rangées et en plans réticulaires.

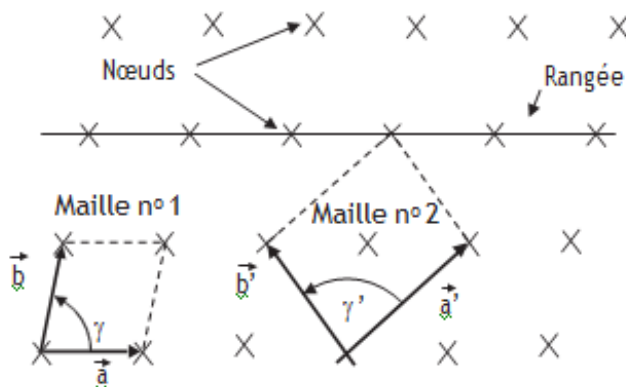


Figure 14: Schéma d'un réseau à deux dimensions.

La maille n° 1 est un exemple de maille élémentaire (un nœud par maille) ; la maille n° 2 est un exemple de maille multiple.

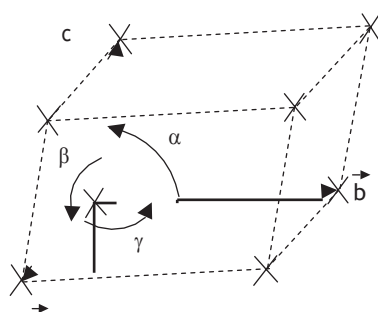


Figure 15: Schéma d'une maille cristalline.

Il est nécessaire, dans un premier temps, de définir les termes suivants :

I.4.1. Définitions Maille :

On appelle maille la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble. La maille est généralement un parallélépipède, polyèdre (parallélépipède) construit sur trois

translations de réseau T1, T2 et T3. Elle est définie par les trois longueurs a, b, c et par les trois angles α , β , γ . a, b et c constituent les paramètres de la maille.

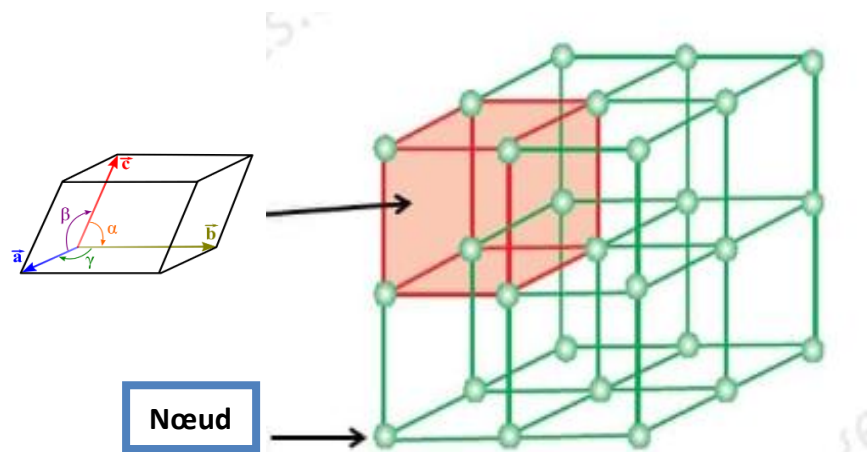


Figure 16: Maille cristalline dans un réseau.

Position des nœuds (Les coordonnées réduites)

Tous les motifs placés aux sommets de la maille élémentaire sont caractérisés par un ensemble de coordonnées entières ou nulles placées sous forme d'une matrice ligne.

Soient a, b et c les vecteurs de base de la maille élémentaire décrivant un réseau cristallin.

Soient (XYZ) les coordonnées géométriques des nœuds du réseau.

Le réseau cristallin étant périodique dans les trois directions de référence, les positions de tous les atomes de la maille de coordonnées géométriques (XYZ) sont représentées par les coordonnées réduites (x y z) tels que : $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$ et $0 \leq z \leq 1$

Les positions correspondant à $x=1$; $y=1$ et/ou $z=1$ se déduisent des premières par les translations du réseau.

Exemple : cas d'une maille simple

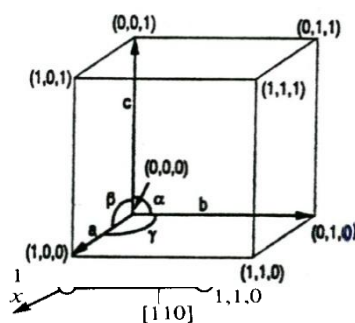


Figure 17: Nœuds équivalents d'une maille simple.

Les coordonnées géométriques des atomes occupant les 8 sommets d'une maille simple sont : $(X Y Z) = (000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111)$

Les 8 sommets sont équivalents car ils se déduisent les uns des autres par des translations de a selon x , b selon y et/ou c selon z : les positions correspondantes sont représentées par les coordonnées (000) du nœud origine des axes de référence.

Volume de la maille élémentaire construite sur a, b, c

$$v = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$$

Volume d'une maille quelconque

$$V = (\vec{T}_1, \vec{T}_2, \vec{T}_3)$$

$$V = \begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = m \cdot v$$

u_i, v_i, w_i étant des entiers, m est nécessairement un entier. *Le volume d'une maille quelconque est nécessairement un multiple entier du volume de la maille élémentaire.*

L'entier m est appelé *multiplicité* de la maille considérée ; il est également égal au nombre de nœuds appartenant en propre à la maille considérée.

Corollaire

Toutes les mailles élémentaires d'un réseau cristallin ont même volume égal à v et sont telles que $m=1$.

1.4.2. Les types de mailles

1.4.2.1. La multiplicité de la maille :

Le nombre de groupements formulaires (Motif ou nœud), est appelé **multiplicité de la maille**.

1.4.2.2. Mailles élémentaire :

Une maille élémentaire peut être simple. Une **maille simple** contient **un** groupement formulaire (Motif), la maille définie ne contient, en propre, qu'un seul nœud. Une telle maille n'a un nœud qu'en chacun de ses huit sommets. Chacun de ces huit nœuds appartient à chacune des huit mailles ayant ce nœud pour un de ses

sommets. Conventionnellement, le nœud est alors attribué pour $1/8$ à la maille considérée.

I.4.2.3. Mailles multiple :

Une *maille multiple* peut contenir plusieurs groupements alors une maille non primitive (maille multiple) a plus d'un nœud.

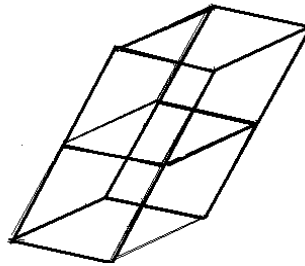


Figure 18: Une maille multiple.

I.4.2.4. Multiplicité d'une maille

a- Position des atomes dans la maille

On a quatre possibilités de position :

- 1- Sur les sommets,
- 2- Sur les arêtes.
- 3- Au centre de la maille
- 4- Sur les faces.

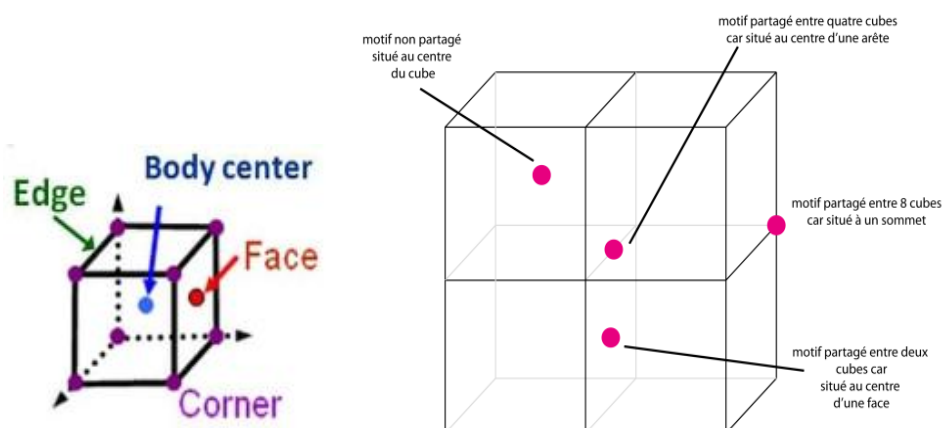
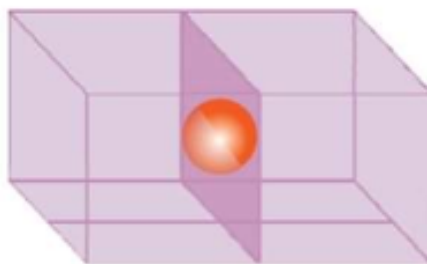


Figure 19: Position des atomes dans la maille.

L'atome sur la **face** est partagé par deux mailles, la contribution et compté par $\frac{1}{2}$.



L'atome sur la face : elle est partagée par deux mailles

L'atome sur le **sommet** est **partagé par huit mailles**, la contribution et compté par $\frac{1}{8}$

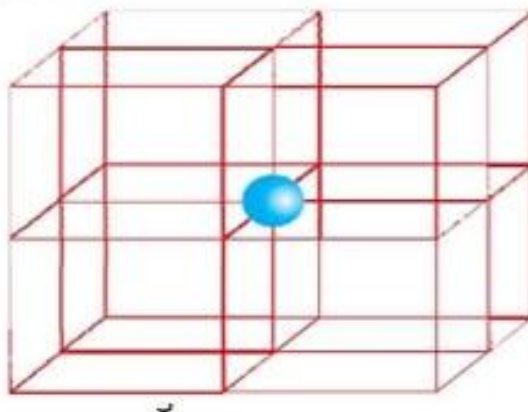


Figure 20: Atome sur le sommet.

b. Positon des atomes et leurs contributions dans la maille

Positon des atomes dans la maille	Nombre des mailles adjacentes partagées par les atomes	Fraction contenue dans la maille élémentaire
le centre	-	1
La face	2	$\frac{1}{2}$
Les sommets	8	$\frac{1}{8}$
Les arrête	4	$\frac{1}{4}$

1.4.2.5. Les types de mailles

Maille simple : (P)

Réseau primitif (P) : les atomes sont localisés au sommet de la maille. Maille cubique primitif = **8 atomes sur les sommets**

La contribution des atomes sur les sommets = **1/8 par sommet.**

Nbr d'atome par maille = multiplicité (Z ou m) = $8 \times 1/8 = 1$ atome

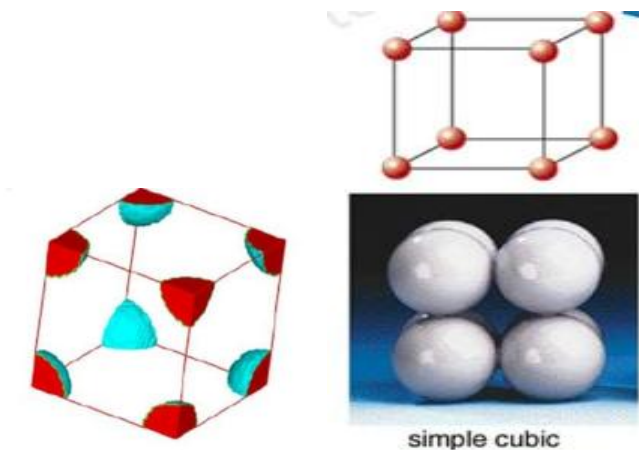


Figure 21: Maille simple (P).

Maille cubique centré : (I)

Réseau centré (I) : les atomes sont localisés au sommet de la maille + un atome au centre de la maille.

La contribution des atomes = **1/8 par sommet + 1 atome au centre**

Nbr d'atome par maille = multiplicité = $8 \times 1/8 + 1 = 2$ atome

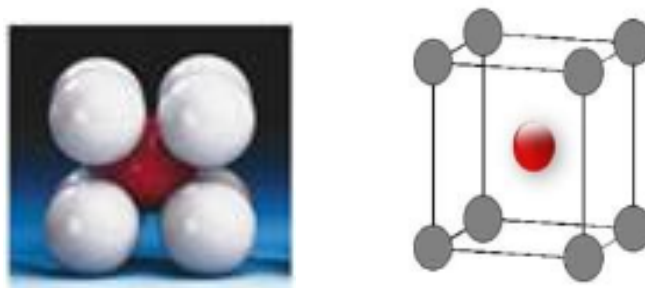


Figure 22: Maille cubique centré (I).

L'atome au centre : elle n'est pas partagée et n'appartient qu'à une seule maille

Maille cubique à faces centrées : (CFC)

Réseau F : les atomes sont localisés au sommet de la maille + des atomes sur les 6 faces de la maille.

La contribution des atomes = $1/8$ par sommet + $1/2$ des atomes sur les faces

Nbr d'atome par maille = multiplicité = $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ atome

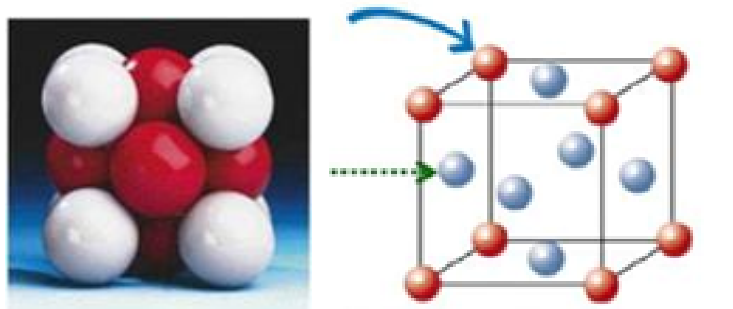


Figure 23: Maille cubique à faces centrées (CFC).

Maille cubique à face centrée : (A ou B ou C)

Réseau A : les atomes sont localisés au sommet de la maille + des atomes sur les faces A de la maille.

Réseau B : les atomes sont localisés au sommet de la maille + des atomes sur les faces B de la maille.

Réseau C : les atomes sont localisés au sommet de la maille + des atomes sur les faces C de la maille.

La contribution des atomes = $1/8$ par sommet + $1/2$ des atomes sur la face A ou B ou C

Nbr d'atome par maille = multiplicité = $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ atome

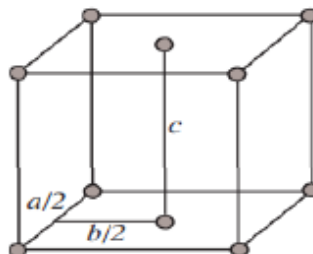
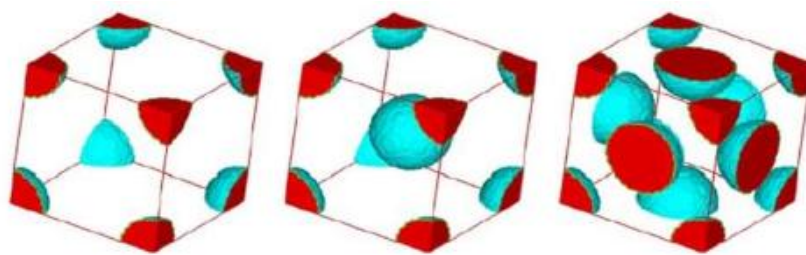


Figure 24: Exemple réseau C.

Nombre des atomes par maille –Récapitulatif :



Maille simple P

Maille centrée I

Maille C.F.C

Figure 25: Les types de Mailles.

Maille	Nbr des particules et leurs contributions			Multiplicité
	Sommet	Face	Centre	
Cubique simple	8 x 1/8	-	-	1
Cubique centrée	8 x 1/8	-	1	2
Cubique à faces centrées	8 x 1/8	6 x 1/2	0	4

I.5. Les sept Systèmes cristallins :

La description d'un cristal se fait en utilisant un système de trois axes de coordonnées caractérisé par les longueurs a , b , c des vecteurs directeurs des axes et par les angles α , β , γ que font ces axes entre eux. Ces axes décrivent les arêtes de la maille. L'origine des axes est prise sur un nœud du réseau.

Selon la symétrie de la maille cristalline Il existe sept systèmes cristallins de base définis par :

Tableau Les 7 systèmes cristallins

Paramètres		Polyèdre	Système cristallin
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$	Parallélépipède Quelconque	Triclinique
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = \pi/2$ $\beta \neq \pi/2$	Prisme droit à base parallélogramme	Monoclinique
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Parallélépipède rectangle	Orthorhombique
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	Rhomboèdre	Rhomboédrique
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Prisme droit à base carrée	Quadratique
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = 120^\circ$	Prisme droit à base losange à $2\pi/3$	Hexagonal
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$		Cubique

I.6. Les quatorze réseaux de Bravais

La combinaison des 7 systèmes cristallins précédents avec les différents types de réseaux (A, B, C, P, I, F, R) donnent naissance à 14 réseaux de Bravais avec les centrages possibles :

Système Bravais	type	symbole	Multiplicité de la maille
Cubique	Primitif	P	1
	Centré	I	2
	Faces centrées	F	4
Quadratique (Tétragonal)	Primitif	P	1
	Centré	I	2
Orthorhombique	Primitif	P	1
	Centré	I	2
	Faces centrées	F	4
	Base centrée	A, B or C	2
Hexagonal	Primitif	P	1
Monoclinique	Primitif	P	1
	Base centrée	B	2
Rhomboédrique	Primitif	R	1 (avec axes Rhomboédriques)
Triclinique	Primitif	P	1

Plusieurs types de mailles élémentaires peuvent correspondre à un même système cristallin. Le système cubique par exemple, donne naissance à trois réseaux : cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées.

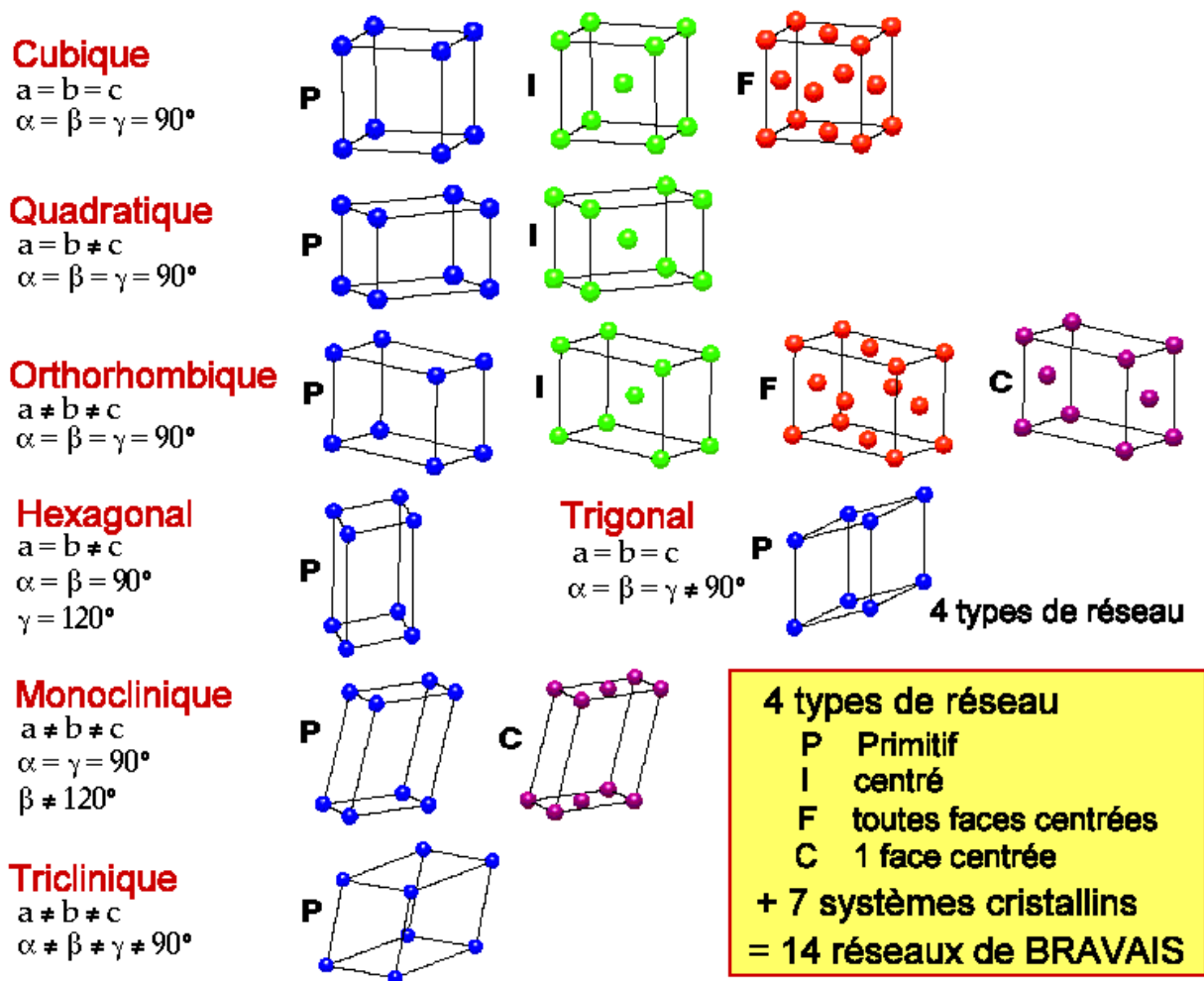


Figure 26: Les sept systèmes cristallins avec Les 14 réseaux de Bravais.

Nous pouvons nous demander pourquoi ne pas définir toutes les mailles multiples possibles pour chaque système cristallin. Pour certains systèmes, ces mailles multiples ne possèdent pas toutes les symétries du réseau. Dans d'autres cas, la maille multiple n'apporte pas plus d'informations qu'une maille élémentaire ou de multiplicité plus faible. Par exemple, considérons un réseau quadratique. On voit que si on décrit le réseau par une maille quadratique à base carré centrée, il existe une maille quadratique simple construit sur la maille double qui permet de décrire le réseau. Si on choisit une maille quadratique à base rectangulaire centrée pour décrire ce même réseau, on voit que cette maille ne possède pas d'axe de rotation d'ordre 4 caractéristique du réseau quadratique. De même, une maille quadratique à faces centrées peut être décrite par une maille quadratique centrée deux fois plus petite. D'où, l'absence des réseaux de Bravais A, B C et F pour le système quadratique.

I.7. Réseau direct (réel) et réseau réciproque

En radiocristallographie, on fait appel à un autre réseau qu'on appelle « réseau réciproque ». Il s'agit d'un concept purement géométrique introduit par P.P. Ewald en 1921 qui n'a pas la signification physique du réseau structural (réseau direct) mais qui permet de considérer de façon plus pratique et plus simple les plans cristallins, leurs directions et les distance interréticulaire.

Le réseau réciproque permet cependant d'en simplifier certains calculs et surtout est très important pour la théorie de la diffraction des rayonnements par les structures périodiques.

I.7.1. Définition :

Ce réseau est situé dans un espace 3D dont les vecteurs de base \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* sont définis par rapport aux vecteurs de base \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} avec lesquels nous avons choisi de construire un réseau dans un espace que nous appellerons direct. Nous avons donc le réseau direct.

Direct	Réciproque	Compatibles avec :
\vec{a}	$\vec{a}^* = \vec{b} \times \vec{c} / v$	$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1$ $\vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0$
\vec{b}	$\vec{b}^* = \vec{c} \times \vec{a} / v$	$\vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1$ $\vec{b} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0$
\vec{c}	$\vec{c}^* = \vec{a} \times \vec{b} / v$	$\vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$ $\vec{c} \cdot \vec{a}^* = \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0$
$v = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$	$v^* = \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* \times \vec{c}^*$	

I.7.2. Relation entre le réseau direct et réciproque

Les deux origines O et O* de ces deux réseaux peuvent être confondus ou séparés, par contre leurs orientations sont liées par les relations de définition. En effet la définition de \mathbf{a}^* par exemple, lui impose d'être perpendiculaire à \mathbf{b} et \mathbf{c} .

\mathbf{a}^* doit être perpendiculaire à \mathbf{b} et \mathbf{c}

\mathbf{b}^* doit être perpendiculaire à \mathbf{a} et \mathbf{c}

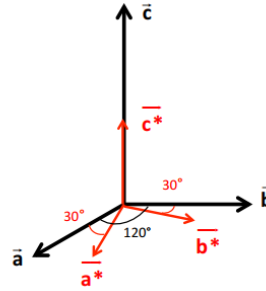
\mathbf{c}^* doit être perpendiculaire à \mathbf{a} et \mathbf{b}

Exemple : réseau réciproque du réseau hexagonal

$$a^* = 1/a \cos(30^\circ)$$

$$a^* = 1/a \cos(30^\circ)$$

$$c^* = 1/c$$

**1.7.3. Propriétés du réseau et réciproque**

Soit \mathbf{N}_{hkl}^* le vecteur du RR^* tel que $\mathbf{N}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$

Ce vecteur définit une rangée de la famille $[h,k,l]^*$ du RR^* . Les trois nombres entiers h, k , et l étant premiers entre eux le nœud du RR^* extrémité de \mathbf{N}_{hkl}^* est le premier nœud de la rangée à partir de l'origine.

$$\mathbf{AB} \cdot \mathbf{N}_{hkl}^* = (-\mathbf{a}/h + \mathbf{b}/k) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = -\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* + \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 0$$

$$\mathbf{AC} \cdot \mathbf{N}_{hkl}^* = (-\mathbf{a}/h + \mathbf{c}/l) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = -\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* + \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 0$$

Les deux vecteurs du plan (h,k,l) \mathbf{AB} et \mathbf{AC} sont donc perpendiculaires au vecteur \mathbf{N}_{hkl}^* du RR^* .

1.7.4. Représentation du réseau et réciproque

Le plan qui coupe les trois axes en A, B et C est l'un des plans de la famille de plans réticulaires (h,k,l) .

Ces plans sont parallèles et équidistants. Soit d_{hkl} la distance entre deux plans voisins de la famille. Cette distance est égale à la projection du vecteur \mathbf{OA} sur la normale aux plans \mathbf{N}_{hkl}^* .

$$d_{hkl} = \mathbf{OA} \cdot \mathbf{N}_{hkl}^* / N_{hkl}^*$$

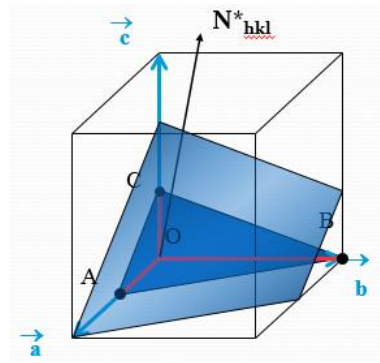


Figure 27: Plans réticulaires (h,k,l).

↳ A chaque famille de plans (h k l) dans RD correspond une rangée réticulaire [h k l]^{*} de même indice dans le RR.

↳ La rangée réciproque [h k l]^{*} est \perp famille de plans (h k l) du RD et le module $|r_{hkl}^*|$ est l'inverse de la distance interréticulaire d_{hkl} .

$$[h k l]^* \perp (h k l) \text{ and } |r_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$$

1.7.5. Distance inter-réticulaire

L'équidistance entre les plans d'une même famille (hkl) est caractéristique de cette famille dans un réseau donné. Cette équidistance est appelée *distance inter-réticulaire* et est désignée par d_{hkl} (prononcé « d de hkl »).

Soit une famille de plans réticulaires (h,k,l) à laquelle correspond le vecteur du RR*

$$\mathbf{N}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

La distance inter-réticulaire d_{hkl} est égale à l'inverse de la norme du vecteur \mathbf{N}_{hkl}^* :

$$1/d_{hkl} = (\mathbf{N}_{hkl}^* \cdot \mathbf{N}_{hkl}^*)^{1/2} = [(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)]^{1/2}$$

$$(1/d_{hkl})^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* + 2hl \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^* + 2kl \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^*$$

Sachant que:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{v} \cdot \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{v} = \frac{(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}) - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{c} \cdot \mathbf{c})}{v^2} = \frac{abc^2}{v^2} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^* = \frac{ab^2c}{v^2} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)$$

$$\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* = \frac{a^2bc}{v^2} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{v} \quad b^* = \frac{ac \sin \beta}{v} \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{v}$$

Remarque

\vec{d}_{hkl} , dans un réseau cristallin, est une fonction des indices h, k, l et des trois vecteurs de base a, b et c. Toute fois le calcul de l'expression de d (h, k, l, a, b, c) n'est pas effectué directement dans le réseau du cristal, les calculs étant en général trop lourds. Une méthode beaucoup plus élégante consiste à travailler dans le « réseau réciproque » du réseau du cristal se situant en quelque sorte dans son espace image. Ce type d'approche est en général traité dans un cours de diffraction des rayonnements par les cristaux.

En résumé, ce type de calcul effectué pour les 7 systèmes cristallins donne :

$$\text{Cubique : } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Orthorhombique : } d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

$$\text{Quadratique (tétragonal) : } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 (a/c)^2}} \quad \text{Hexagonal : } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 (a/c)^2}}$$

$$\text{Rhomboédrique (trigonal) : } d_{hkl} = \frac{a(1 + 2\cos^3 \alpha - 3\cos^2 \alpha)}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}}$$

$$\text{Monoclinique : } d_{hkl} = \frac{\sin \beta}{\sqrt{h^2/a^2 + l^2/c^2 + (k/b)^2 \sin^2 \beta - 2hl \cos(\beta/ac)}}$$

Triclinique : il n'y a pas de relation simplifiée, il faut partir de la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^* + 2hla^* c^* \cos \beta^*$$

Chapitre II : La symétrie dans les cristaux

Cristallographie géométrique.

I. Introduction :

Une symétrie est une propriété d'invariance d'un objet par une transformation de l'espace.

L'étude des symétries à l'échelle macroscopique permet de discuter les caractéristiques d'anisotropie des propriétés physiques dans un matériau. A l'échelle microscopique, l'identification des symétries simplifie la description structurale des assemblées d'atomes.

Dans ce chapitre, nous introduirons deux types de symétrie :

- Les symétries d'orientation, qui agissent sur des directions. Ce sont elles qui permettent, entre autres, de discuter la dépendance directionnelle des propriétés physiques.
- Les symétries de position, qui agissent sur des points. Celles-ci sont formées par la combinaison de symétries de translation et d'orientation, et doivent être introduites pour décrire les positions atomiques dans les cristaux périodiques.

Nous montrerons ensuite comment ces symétries peuvent conditionner l'apparition de phénomènes physiques, et comment celles-ci permettent de comprendre l'anisotropie des propriétés physiques.

II. Symétries d'orientation :

Définition – Opération de symétrie

Le postulat fondamental de la cristallographie géométrique est que le réseau cristallin reste invariant, (transformation du réseau en lui-même et sans déformations) lors de certains « déplacements » de l'espace. Ces déplacements sont appelées **opérations de recouvrement** ou **opérations de symétrie**. Les déplacements qui ramènent le réseau en coïncidence avec lui-même, si on se limite aux symétries d'orientation, comportent :

- les translations, – l'inversion,
- les rotations, – le produit des rotations par l'inversion.

Si l'on étudie également les opérations de symétrie de position, il faut ajouter :

- le produit des rotations par les translations.

A l'échelle macroscopique, le polyèdre que constitue le cristal parfait est une figure finie qui n'a qu'un nombre fini d'éléments de symétrie dits d'orientation.

Une figure F possède de la symétrie si il existe une opération (ou plusieurs) qui la transforme en une image F' indiscernable de F .

Une figure F possède de la symétrie si il existe une opération qui transforme un point P de F en un point P' équivalent c'est-à-dire indiscernable de P .

II-1. Opérations de symétrie d'orientation :

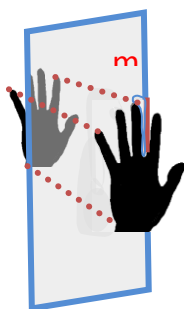
Les opérations de symétrie d'orientation sont des isométries (transformations de l'espace conservant les longueurs) laissant au moins un point invariant.

- Ces opérations excluent toute composante de translation, et conviennent à la description d'objets finis comme les molécules.
- En plaçant l'origine d'un vecteur sur un point invariant par symétrie d'orientation, on peut déterminer les vecteurs équivalents par symétrie, et ainsi étudier les directions équivalentes au sein d'un objet.

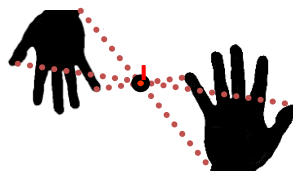
II-2- Les éléments de symétrie d'orientation :

Une opération de symétrie (OPSY) est le mouvement de déplacement d'une figure finie F qui la transforme en une figure F' indiscernable de F . F' peut être une figure équivalente ou une figure identique. Le nombre total de points équivalents détermine le degré de symétrie de la figure F .

Un élément de symétrie est un objet géométrique qui sert à définir l'opération de symétrie, c'est un point, un axe ou un plan (ou miroir).



Réflexion



Inversion

Figure 28: Exemples des éléments de symétrie.

Élément de symétrie ponctuelle et symboles :

Eléments de symétrie	Symbole	OPSY
Aucun élément particulier	1	Identité
Plan de symétrie ou miroir	m	Réflexion par rapport à un plan
Centre de symétrie (ou d'inversion)	$\bar{\mathbf{1}}$	Inversion par rapport à un point
Axe de rotation ou axe direct	n	Rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe
Axe d'inversion ou axe inverse	$\bar{\mathbf{n}}$	Rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe suivie d'une inversion par rapport à un centre situé sur l'axe.

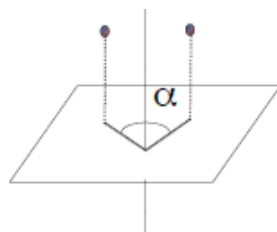
Les éléments de symétrie sont en général invariants lors des opérations de symétrie. L'ensemble des opérations de symétrie d'orientation d'une figure F constitue un groupe ponctuel au vrai sens mathématique du terme, tous les éléments de symétrie concourent en un même point : centre géométrique de la figure F, ce point est invariant par les OPSY du groupe. Ce point n'est pas forcément un centre de symétrie.

II-2.1. Les axes de rotation

Il existe 2 types d'axes de symétrie :

- ✓ les axes directs notés **n**,
- ✓ les axes d'inversion notés $\bar{\mathbf{n}}$,

Pour les axes directs n, l'opération de symétrie est une rotation de $\alpha = 2\pi/n$. n représente l'ordre de l'axe. n=nombre de positions équivalentes + 1(position identique).



Rotation d'angle α

Figure 29: Rotations autour d'un axe d'ordre n

Symbole et représentation graphique des axes directs \perp au plan de projection.

Terminologie	Symbole de l'axe	Rotation	Représentation graphique
	1	2π	
Axe binaire	2	$2\pi/2$	●
Axe ternaire	3	$2\pi/3$	▲
Axe quaternaire	4	$2\pi/4$	■
Axe quinaire	5	$2\pi/5$	◆
Axe sénaire	6	$2\pi/6$	●

Axe 2 dans le plan de la projection \longrightarrow

Remarque : les **quasi-cristaux**, découverts en 1984, peuvent posséder d'autres symétries, comme la rotation d'ordre 5

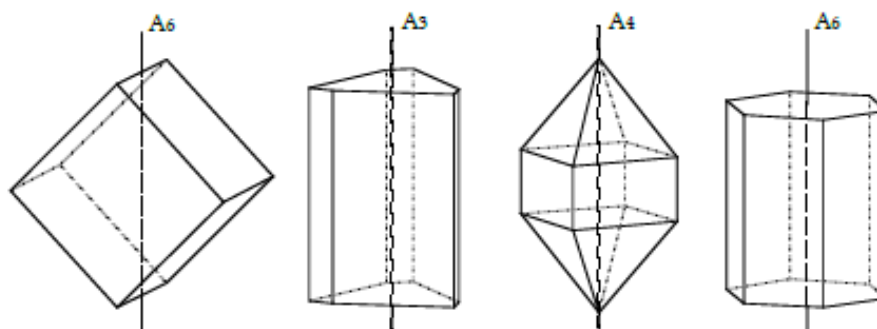
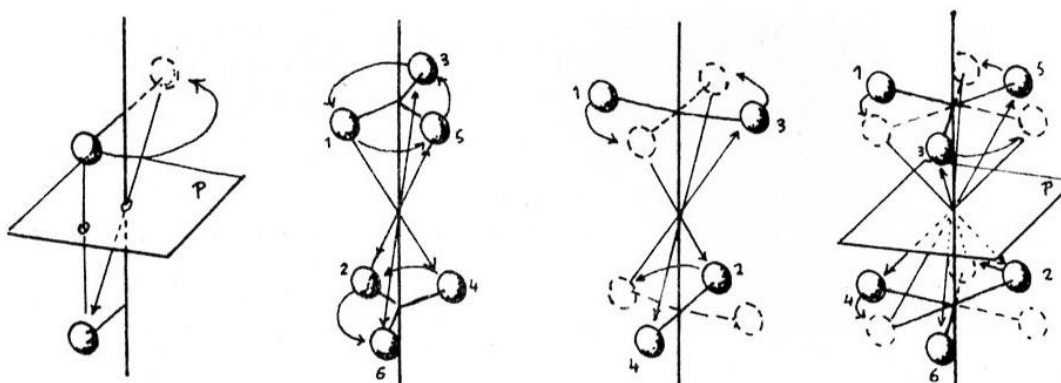


Figure 30: Axes de symétrie d'ordre 2, 3, 4 et 6. On voit que les axes peuvent passer par le milieu d'arêtes opposées, par le milieu de faces opposées ou par des sommets opposés.

Pour les axes d'inversion \bar{n} , l'opération de symétrie est une rotation de $2\pi/n$, suivie d'une inversion par rapport à un centre situé sur l'axe. L'existence d'un axe d'inversion n implique pas forcément l'existence d'un axe ordinaire n et d'un centre d'inversion.

On dit qu'un objet possède un axe d'inversion d'ordre n si tous ses points peuvent être répétés par une rotation de $360^\circ/n$ suivie d'une inversion par rapport à un point situé sur cet axe.



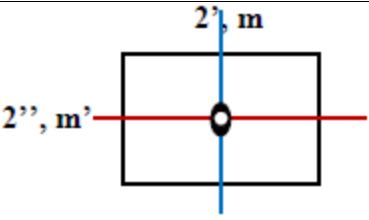
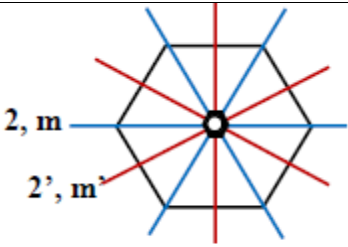
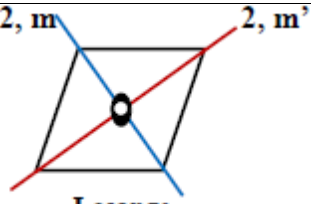

On remarque que l'axe inverse d'ordre 2 correspond à une réflexion sur un plan normal. De même, l'axe inverse d'ordre 6 correspond à un axe direct d'ordre 3 associé à un plan perpendiculaire.

Symbole et représentation graphique des axes inverses \perp au plan de projection

Terminologie	Symbole	Représentation graphique
Axe d'inversion d'ordre 1 = centre d'inversion	$\bar{1}$	○
Axe d'inversion d'ordre 2	$\bar{2}$	◐
Axe d'inversion d'ordre 3	$\bar{3}$	◓
Axe d'inversion d'ordre 4	$\bar{4}$	◑
Axe d'inversion d'ordre 5	$\bar{5}$	◕
Axe d'inversion d'ordre 6	$\bar{6}$	◔

Éléments de symétrie de quelques figures géométriques finies

Géométrie de la figure finie	Éléments de symétrie
<p>2, m 2', m' Carré</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 1 axe direct d'ordre 4 \perp plan du carré, - 4 axes directs d'ordre 2 \perp axe 4, - 4 plans de symétrie : 2 m et 2 m', - 1 centre d'inversion 1 au centre du carré. <p style="text-align: center;">A4 2A2 2A'2 2M 2M'</p>

 <p style="text-align: center;">Rectangle</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 1 axe direct d'ordre 2 \perp plan du rectangle - 2 axes directs 2' et 2'' dans le plan du rectangle - 2 miroirs m et m', - 1 centre d'inversion $\bar{1}$: centre du rectangle <p style="text-align: center;">A2 A'2 A''2 M M'</p>
 <p style="text-align: center;">Hexagone</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 1 axe direct d'ordre 6 \perp plan de l'hexagone, - 6 axes directs d'ordre 2 \perp axe 6, - 6 plans de symétrie : 3 m et 3 m', - 1 centre d'inversion $\bar{1}$ centre de l'hexagone <p style="text-align: center;">A6 3A2 3A'2 3M 3M'</p>
 <p style="text-align: center;">Losange</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 1 axe direct d'ordre 2 \perp plan du losange, - 2 axes directs d'ordre 2 : diagonales du losange, - 2 miroirs m et m' : plans diagonaux, - 1 centre d'inversion $\bar{1}$: centre du losange. <p style="text-align: center;">A2 M M'</p>
 <p style="text-align: center;">Parallélogramme quelconque</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 1 centre d'inversion $\bar{1}$: centre de la figure.

a- Présentation des systèmes cristallins

On distingue 7 systèmes cristallins :

Système	Longueurs des côtés	Angles	Eléments de symétrie*
Système cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	3A4 4A3 6A2 3M 6M' C
Système hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	A6 3A'2 3A''2 M 3M' 6M'' C
Système quadratique	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	A4 2A'2 2A''2 2M' 2M'' M C
Système rhomboédrique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	A3 3A'2 3M' C
Système orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	A2 A'2 A''2 M M' M'' C
Système monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$	A2 M C
Système triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	C

* gras : éléments de symétrie caractéristiques du système (holoédrie).

On va distinguer **trois groupes de systèmes** cristallins :

- le système cubique qui possède plus d'un élément d'ordre supérieur
- les systèmes hexagonal, rhomboédrique et quadratique, qui possèdent un seul élément d'ordre supérieur
- les systèmes orthorhombique, monoclinique et triclinique qui ne possèdent aucun élément d'ordre supérieur.

II-3. Groupe ponctuel

II-3-a. Définition et propriétés

Nous nous intéressons maintenant à l'ensemble $\{O_i\}$ des opérations de symétrie d'orientation s'appliquant à un objet. Cet ensemble possède les caractéristiques mathématiques d'un groupe :

- **Loi de composition interne** basée sur le produit des opérateurs de symétrie.
 - Si l'ensemble contient les éléments X et Y , alors il contient aussi le produit XY .

En effet, l'application de X superpose la figure sur elle-même et transforme le point M au point M' . L'application de Y superpose à nouveau la figure sur elle-même et transforme le

point M' au point M . Il doit donc exister une opération de symétrie XY superposant la figure sur elle-même et transformant le point M au point M' .

• **Associativité** : $(XY) Z = X (YZ)$

• L'ensemble contient un élément neutre : il s'agit de l'identité notée E , telle que

$$E.X = X = X.E.$$

Toute figure reste invariante par application de l'identité.

• Tout élément de l'ensemble X a son inverse X^{-1} tel que : $X.X^{-1} = E = X^{-1}.X$. Est aussi appelé élément symétrique de X .

En effet, si l'application de X superpose la figure à elle-même et transforme le point M au point M' , alors il doit exister une opération de symétrie X^{-1} superposant la figure à elle-même et transformant le point M' au point M .

L'ordre du groupe $\{O_i\}$ est égal au nombre de ses éléments. On appelle **position générale** les coordonnées d'un point M se situant en dehors de tout élément de symétrie. Lorsqu'on applique l'ensemble des opérations de symétrie du groupe au point M , on obtient n positions générales équivalentes où n est l'ordre du groupe.

On peut montrer que les éléments de symétrie du groupe $\{O_i\}$ concourent en un point. Ce point, invariant par l'application de n'importe quelle opération de $\{O_i\}$, peut être vu comme l'origine d'une demi-droite, pour laquelle on recherche les orientations équivalentes via l'étude des symétries d'orientation. L'existence d'un point de concordance des éléments de

Symétrie d'orientation du groupe $\{O_i\}$ est à l'origine de l'appellation **groupe ponctuel** de symétrie.

Remarque : Le symbole du groupe ponctuel s'obtient en indiquant jusqu'à trois éléments de symétrie, classés par degré de symétrie décroissant. Si un axe n et un miroir m coexistent dans une même direction, on adopte la notation n/m .

II-4. Projection stéréographique des points équivalents

Il est souvent utile de représenter un élément de symétrie par l'ensemble des points équivalents à partir d'un premier point. En répétant l'opération de symétrie autant de fois qu'il est nécessaire pour n'obtenir plus aucun nouveau point.

La projection stéréographique donne une représentation d'un ensemble de points situés à la surface d'une sphère (pôles sphériques). C'est une représentation commode car elle est inscrite dans un plan.

Remarque : Les opérateurs de symétrie d'orientation ne modifient pas la coordonnée polaire r , il s'en suit que pour toute opsy les points équivalents se trouvent à la surface d'une sphère.

Principe de la projection stéréographique

Selon qu'ils sont dans l'hémisphère Nord ou Sud, les pôles sphériques de coordonnées \square, \square sont reliés par des droites au pôle sud ou nord. Les intersections des droites de liaisons avec le plan de l'équateur sont les pôles stéréographiques.

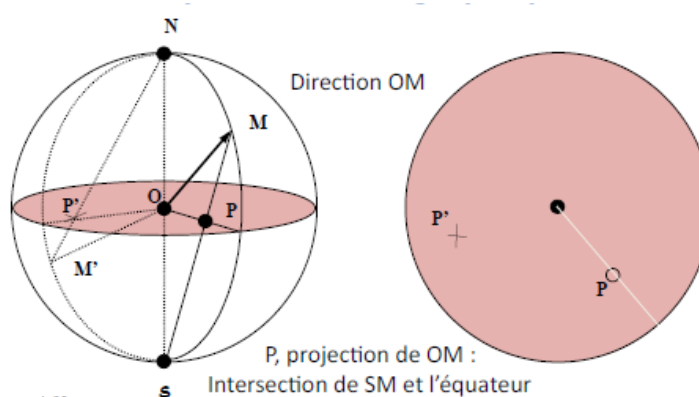
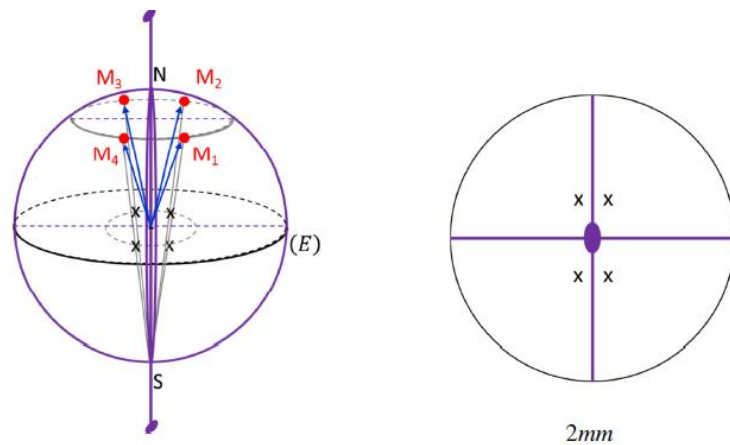


Figure 31: Schéma du principe de la projection stéréographique

Le point Q est le pôle stéréographique du pôle sphérique P. C'est l'intersection du segment PS avec le plan de l'équateur.

Dans le plan de projection, à l'intérieur du cercle de l'équateur : une croix (x) indique le pôle stéréographique d'un point situé dans l'hémisphère Nord et un rond (o) représente un point de l'hémisphère Sud.



(**Gauche**) Représentation des éléments de symétrie et des directions OMi équivalentes dans le groupe $2mm$. L'axe 2 correspond à la droite (SN). Les deux plans miroirs ne sont pas équivalents entre eux. Sur le dessin, ils se trouvent respectivement dans le plan de la page et perpendiculaire au plan de la page. (**Droite**) Projection stéréographique du groupe $2mm$ sur le plan équatorial perpendiculaire à (SN).

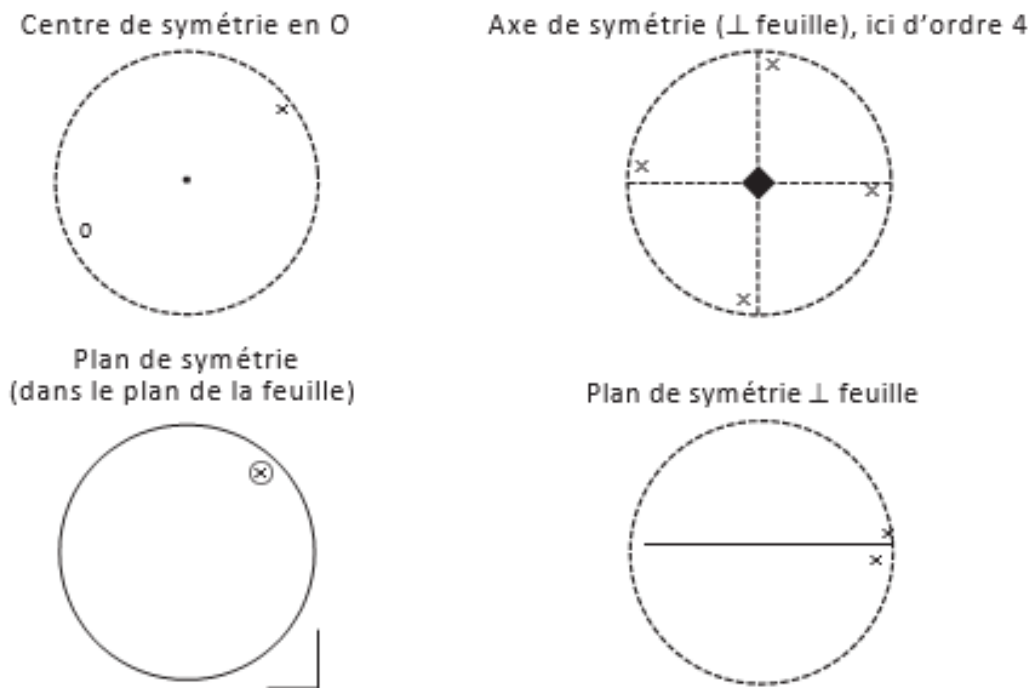
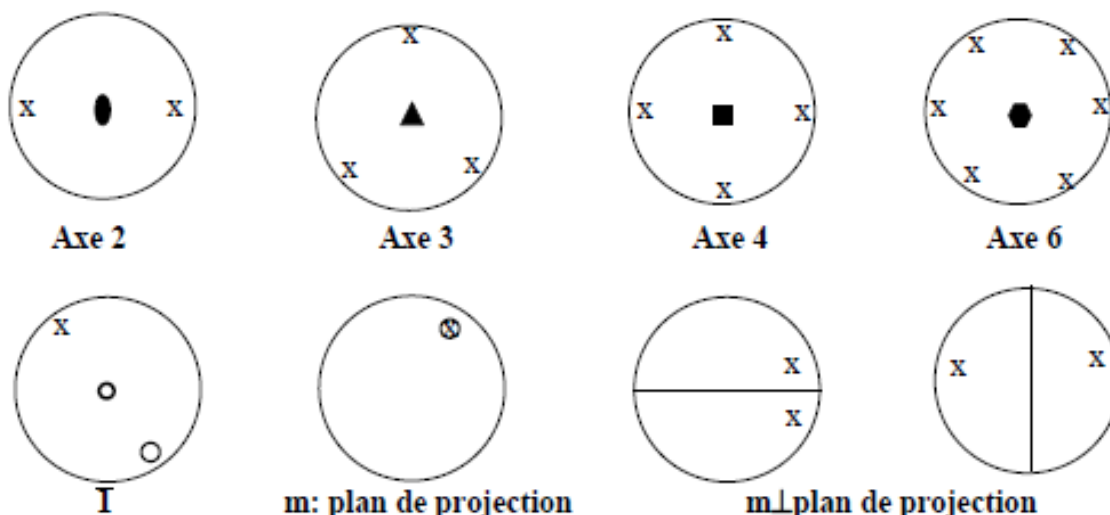


Figure 32: Quelques exemples de projections stéréographiques d'éléments de symétrie simples.

Exemples : projections stéréographiques des points équivalents dans quelques opérations de symétrie.

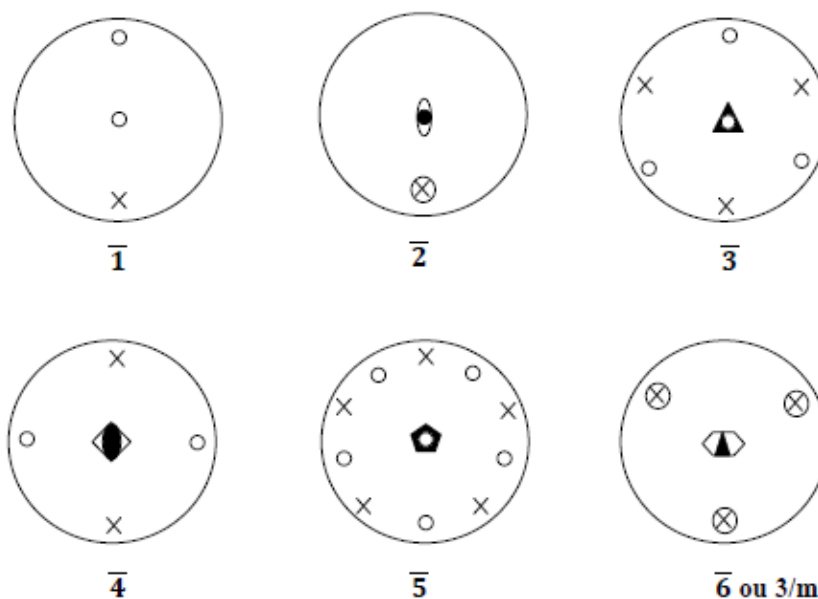


L'opération de symétrie d'orientation la plus simple est l'identité, qui transforme un point quelconque en lui-même. L'identité est la seule transformation qui puisse superposer un objet asymétrique sur lui-même. Les autres opérations de symétrie d'orientation sont les rotations, les réflexions, l'inversion et les roto-inversions (uniquement à 3D).

Un élément de symétrie est le support d'une opération de symétrie. Il est constitué de l'ensemble des points invariants par l'application de l'opération de symétrie. L'ordre ou degré de symétrie n de l'élément de symétrie correspond au nombre de points distincts obtenus par applications successives de l'opération de symétrie correspondante, en commençant par un point en dehors de l'élément de symétrie.

Axes de rotation directe : 1, 2, 3, 4, 6

Axes d'inversion :



On remarque dans le cas des axes d'inversion (rotation + inversion) que les points équivalents par symétrie sont partagés entre l'hémisphère nord (les croix) et l'hémisphère sud (les ronds).

Les classes cristallines : m , $1m$, $2mm$, $3m$, $4mm$, $5m$ et $6mm$.

m : plan de symétrie dans le plan (c'est-à-dire le plan de l'équateur, dans la sphère de projection stéréographique, est un miroir).

$1m$: un miroir perpendiculaire au plan du dessin

$2mm$: l'axe d'intersection de deux miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 2.

$3m$: l'axe d'intersection de trois miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 3.

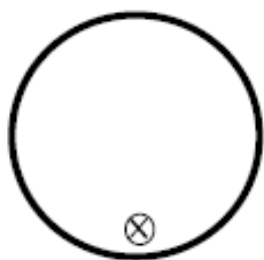
$4mm$: l'axe d'intersection de quatre miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 4.

$5m$: l'axe d'intersection de cinq miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 5.

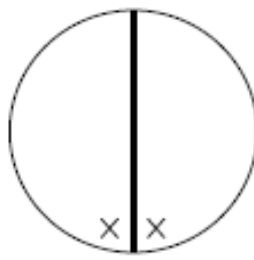
$6mm$: l'axe d'intersection de six miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 6.

Remarque :

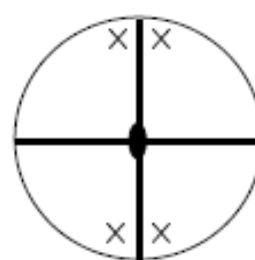
- Lorsque le nombre des miroirs est paire, on double le m dans le symbole de la classe cristalline comme : $2mm$, $4mm$ et $6mm$.
- Lorsque le nombre des miroirs est impaire, on ne double pas le m dans le symbole de la classe cristalline comme : $1m$, $3m$ et $5m$.



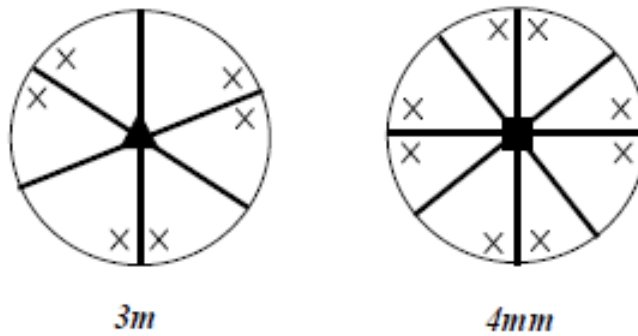
m



$1m$



$2mm$



Les classes cristallines : **222**, **32**, **422**, **52** et **622**.

2 : axe de rotation direct perpendiculaire au plan du dessin.

222 : deux axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan (un suivant ox et l'autre suivant oy) et leur intersection est un axe d'ordre 2 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant oz .

32 : trois axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan et un axe de rotation direct d'ordre 3 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant oz .

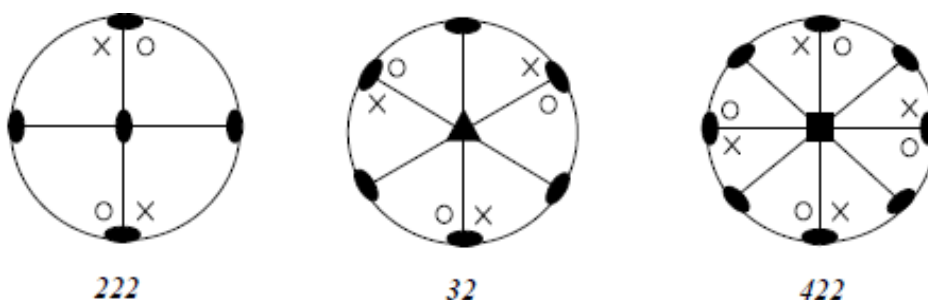
422 : quatre axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan et un axe de rotation direct d'ordre 4 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant oz .

52 : cinq axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan et un axe de rotation direct d'ordre 5 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant oz .

622 : six axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan et un axe de rotation direct d'ordre 6 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant oz .

Remarque :

- Lorsque le nombre des axes d'ordre 2 dans le plan est paire, on double le 2 dans le symbole de la classe cristalline comme : **222**, **422** et **622**.
- Lorsque le nombre des axes d'ordre 2 dans le plan est impaire, on ne double pas le 2 dans le symbole de la classe cristalline comme : **32** et **52**.



Dans ces dernières projections stéréographiques, à savoir, **222**, **32** et **422** les croix sont générées par l'axe de rotation perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant oz. Par contre les ronds sont générés par les axes de rotation d'ordre 2 situés dans le plan (oxy).

III. Groupes ponctuels à trois dimensions (32 classes cristallines) :

Lorsqu'une figure finie (la maille par exemple) possède plusieurs éléments de symétrie, ces éléments doivent se couper au moins en un point, d'où le nom de groupe ponctuel. Le symbole du groupe ponctuel s'écrit en désignant les éléments de symétrie qui le composent.

Il est commode de diviser les groupes ponctuels à trois dimensions en deux catégories :

- Celles des groupes n'ayant au plus qu'un seul axe d'ordre supérieur à 2 ;
- Celles des autres groupes qui ont plusieurs axes d'ordre supérieur à 2.

Le dénombrement des groupes ponctuels cristallographiques à trois dimensions est abouti à 32 groupes ponctuels (32 classes cristallines).

III-1- Représentation et répartition des 32 classes cristallines :

Les symboles utilisés pour la dénomination des classes cristallines sont les suivants :

1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, m , $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, $2/m$, $4/m$ et $6/m$.

Avant de donner la répartition des 32 classes cristallines sur les 7 systèmes cristallins, on doit avancer les deux remarques suivantes :

- La notation utilisée pour la représentation des classes cristallines dans le tableau s'appelle Notation International **Hermann- Maugin**.

Il faut citer la présence d'une autre notation appelée **Notation de Schönflies**.

Par exemple dans cette dernière les deux classes cristallines du système Triclinique sont représentées comme suit : **C1** et **Ci**.

- Les axes de symétrie sont orientés selon les directions des axes du système de coordonnées du système considéré. Pour les miroirs, c'est la direction de la normale au plan qu'est prise en compte. Dans les systèmes possédant un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, (axe principal) la direction de l'axe z est celle de l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé du groupe. Les classes du système trigonal font exception à cette règle.

Nous avons donc démontré l'existence de 32 groupes d'orientation respectant les conditions de périodicité du réseau cristallin (tableau 2). Ces groupes sont décrits à partir des bases tricliniques, monocliniques, orthorhombiques, quadratiques, hexagonales et cubiques, pouvant générer un réseau de translation à 3 dimensions : chacun des 6 réseaux générés par ses bases contient les éléments de symétrie du groupe le plus symétrique appelé holoédrie du système. Comme tout parallélépipède est centrosymétrique, donc les groupes de symétrie des réseaux doivent être centrosymétriques ; de plus, le réseau possède un axe d'ordre n , il possède nécessairement n miroirs concourants en n donc seuls les groupes : $1-, 2/m$, mmm , $4/m mm$, $3-m$, $6/m mm$ et $m\bar{3}m$ qui répondent à ces deux conditions sont les groupes holoèdres respectivement des systèmes :

- triclinique ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$),
- monoclinique ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \gamma \neq \pi/2$, β quelconque, $2 // [010]$),
- orthorhombique ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$),
- quadratique ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, $4 // [001]$),
- rhomboédrique ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$ quelconques, $3 // [111]$),
- hexagonal ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \pi/2$, $\gamma = 120^\circ$, $6 // [001]$),
- cubique ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, $3 // [111]$).

Tableau 2 : Notation Hermann Mauguin des 32 groupes ponctuels cristallographiques. Les groupes holoèdres sont soulignés et les groupes centrosymétriques sont en italique

Système cristallin	Classe	Réseau de Bravais
Triclinique	$\underline{1}$ $\bar{1}$	P
Monoclinique	2, m, $\underline{2/m}$	P ; C
Orthorhombique	222, 2mm, \underline{mmm}	P ; F ; I ; C
Quadratique	4, $\bar{4}$, $\underline{4/m}$, 4mm, 422 $\bar{4}2m$ $\underline{4/m mm}$	P ; I
Trigonal	3, $\bar{3}$, $\underline{3m}$, 32, $\underline{3m}$	R ; P
Hexagonal	6, $\bar{6}$, $\underline{6/m}$, 6mm, 622 $\bar{6}2m$ $\underline{6/m mm}$	P
Cubique	23, $\underline{m3}$, 432, $\bar{4}3m$ $\underline{m3m}$	P ; I ; F

III.2. CLASSES DE LAUE

La mise en évidence expérimentale de la présence ou de l'absence d'un centre de symétrie dans un cristal est souvent délicate. En particulier, les méthodes classiques de diffraction des rayons X utilisées en radiocristallographie introduisent de manière systématique un centre de symétrie dans la figure de diffraction, même si le cristal étudié est *non centro-symétrique* (loi de Friedel). On est donc amené à regrouper les classes de symétrie qui ne diffèrent que par *la présence ou par l'absence de l'inversion*. La classification obtenue selon ce critère constitue les **classes de Laue**. Les 32 groupes ponctuels se partagent entre ces 11 classes : $\underline{1}$, $\underline{2/m}$, \underline{mmm} , $\bar{3}$, $\bar{3m}$, $\underline{4/m}$, $\underline{4/m mm}$, $\underline{6/m}$, $\underline{6/m mm}$, $\underline{m3}$, $\underline{m3m}$.




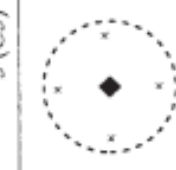
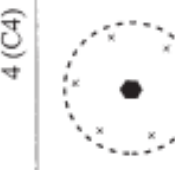



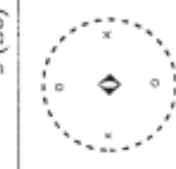
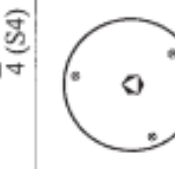


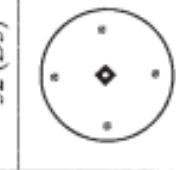
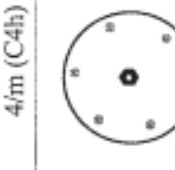


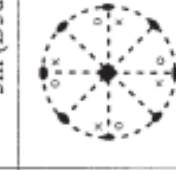
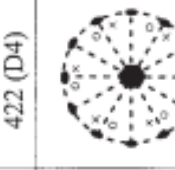


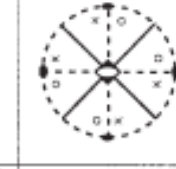
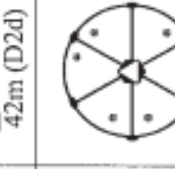
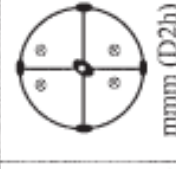
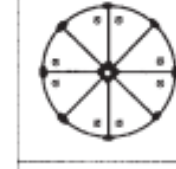

III.3. Les types de classe de symétrie :

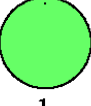




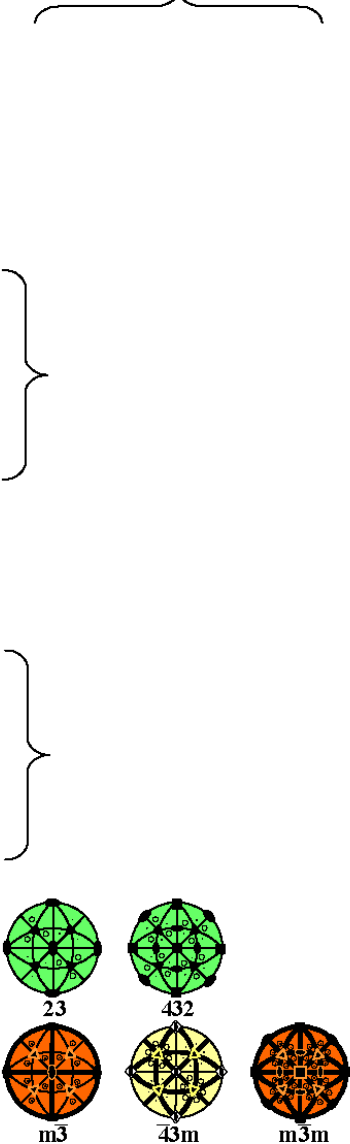




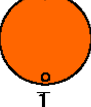
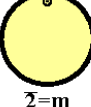
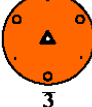
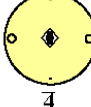





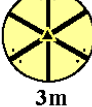













Une classe de symétrie est **holoèdre** si sa symétrie est compatible avec la symétrie des réseaux. C'est donc une classe Centro-symétrique. Il existe 11 classes Centro-symétriques. Ce sont les classes : 1, 2/m, mmm, 3, 3m, 4/m mm, 6/m, 6/m mm, m3, m3m.

De plus pour être compatible avec la symétrie des réseaux, si ces classes possèdent un axe de rotation d'ordre supérieur à 2, elles doivent posséder également p axes binaires et p miroirs en faisceaux réguliers, de manière à vérifier la seconde propriété des réseaux. Parmi ces 11 classes, seules 3m, 4/m mm, 6/m mm et m3m possèdent cette propriété.

En conséquence, seules les 7 classes : 1, 2/m, mmm, 3m, 4/m mm, 6/m mm et m3m ont une symétrie compatible avec celle des réseaux. Les 25 classes restantes sont dites **mérièdres**.

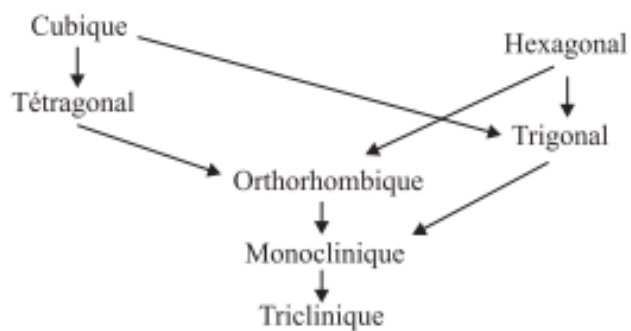
Groupes ponctuels non cubiques

	$1 (C_1)$		$2 (C_2)$		$3 (C_3)$		$4 (C_4)$		$6 (C_6)$
	$\bar{1} (C_i)$		$\bar{2} (C_s)$		$\bar{3} (S_6)$		$\bar{4} (S_4)$		$\bar{6} (C_{3h})$
	$2/m (C_{2h})$		$3 \bar{2} (D_3)$		$4/m (C_{4h})$		$6/m (C_{6h})$		
	$222 (D_2)$		$3m (C_{3v})$		$422 (D_4)$		$6mm (C_{6v})$		
	$mm2 (C_{2v})$		$\bar{3}m (D_{3d})$		$42m (D_{2d})$		$\bar{6}2m (D_{3h})$		
	$mmm (D_{2h})$				$4/m\bar{3}m (D_{4h})$		$6/m\bar{3}m (D_{6h})$		

	Triclinique	Monoclinique	Orthorhombique	Trigonal	Tétraгонаl	Hexagonal	Cubique
A_n	 1	 2		 3	 4	 6	
$A_n A_2$			 222	 32	 422	 622	
\bar{A}_n	 1	 2=m		 3	 4	 6=3/m	
A_n/M		 2/m			 4/m	 6/m	
$A_n M$			 2mm	 3m	 4mm	 6mm	
$\bar{A}_n M$				 $\bar{3}m$	 $\bar{4}2m$ (4m2)	 $\bar{6}2m$ (6m2)	
A_n/MM'			 mmm		 4/mmm	 6/mmm	
$A_n A_n$					 23	 432	
$\bar{A}_n A_n$					 m3	 43m	 m3m

III.4. FILIATIONS ENTRE CLASSES

Il est possible d'établir des filiations entre une classe et celles qui en dérivent par la perte d'un ou de plusieurs éléments de symétrie. Les classes dérivées sont des sous-groupes de la classe initiale. La filiation est évidente entre une classe holoédre et les classes méridres d'un système. Il est aussi possible que la disparition d'un élément de symétrie entraîne un changement de système du groupe résultant. La filiation des classes holoédres des différents systèmes est la suivante :



EXEMPLES DE FILIATIONS ENTRE GROUPES :

- $m\bar{3}m$ $\Rightarrow 3m$ ($4A_3 \rightarrow$ un seul A_3).
- $m\bar{3}m$ $\Rightarrow 4/m\bar{3}m$ (perte des ternaires)
- $4/m\bar{3}m$ $\Rightarrow m\bar{3}m$ ($A_4 \rightarrow A_2$)
- $m\bar{3}m$ $\Rightarrow m\bar{2}$ (perte du centre de symétrie)
- $m\bar{2}$ $\Rightarrow m$ (perte du binaire)
- $6/m\bar{3}m$ $\Rightarrow 6mm$ (perte du centre de symétrie)
- $6/m\bar{3}m$ $\Rightarrow m\bar{3}m$ ($A_6 \rightarrow A_2$)

Chapitre III : Les structures Métalliques

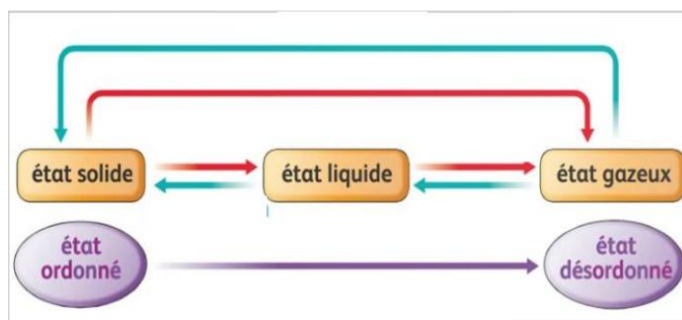
I. L'état solide cristallin

La matière peut exister sous trois états : L'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. La forme sous laquelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions).

Les liquides et les gaz sont des fluides, déformables sous l'action de forces très faibles, ils prennent la forme du récipient qui les contient.

Les solides ont une forme propre, leur déformation exige des forces importantes. Les solides peuvent exister sous deux états différents :

- ✓ L'état désordonné caractérisé par une structure non ordonnée c'est le cas des systèmes amorphes, par exemple les verres.
- ✓ L'état ordonné caractérisé par une structure ordonnée correspond aux solides cristallins.



Pour modéliser la formation d'un solide par refroidissement d'un liquide, on considère le cas d'un métal (une seule sorte d'atome) ; cet atome est assimilé à une sphère dure de rayon **R**. Le problème se ramène alors à examiner comment des sphères toutes identiques peuvent s'empiler (on considère que l'état solide est obtenu quand les sphères ont une position relative fixe, même si elles vibrent légèrement autour de leur position d'équilibre en raison de l'énergie d'origine thermique).

Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules. Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle la maille. La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif.

II. Classification des solides cristallins

Il existe deux types de solides cristallisés : les cristaux moléculaires et les cristaux macromoléculaires

Les cristaux moléculaires sont formés par des empilements réguliers de molécules ; c'est le cas par exemple du diode I_2 , du dioxyde de carbone CO_2 , de l'eau H_2O

Dans les cristaux macromoléculaires, la notion de molécule en tant qu'entité chimique indépendante est remplacée par le cristal qui constitue ainsi une molécule.

On classe parmi les cristaux macromoléculaires :

- ✓ les cristaux métalliques (Na, Fe, Cu ...).
- ✓ les cristaux ioniques (NaCl, CsCl, CaF_2 ...).
- ✓ les cristaux covalents (carbone à l'état graphite et diamant, Si, Ge ...).

III. Notions cristallographique :

a- Le motif ou groupement formulaire

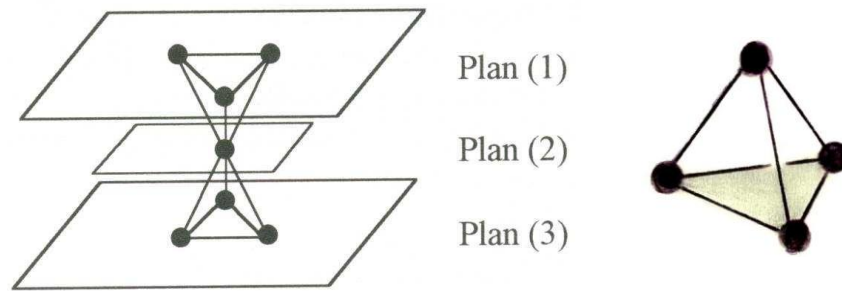
Le motif est l'entité chimique de base constituant le cristal : c'est l'atome, la molécule ou les groupements ioniques occupant les nœuds du réseau cristallin.

b- La coordinence

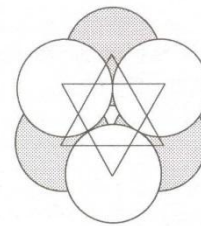
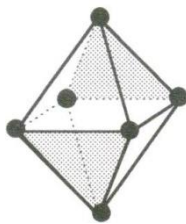
La coordinence ou nombre de coordination d'une particule donnée représente le nombre de particules les plus proches environnant cette particule.

c- Les sites cristallographiques

Les sites cristallographiques correspondent à des vides interstitiels entre les atomes. Les plus fréquents sont les sites tétraédriques délimités par 4 atomes et les sites octaédriques délimités par 6 atomes.



Site Tétraédrique



Site Octaédrique

d- La multiplicité

La multiplicité **m**, **n** ou **Z** d'une maille cristalline représente le nombre de motifs (ou groupements formulaires) appartenant à cette maille.

e- La compacité

La compacité représente le rapport du volume occupé par les **n** particules appartenant à la maille au volume total de la maille. Si on assimile les particules à des sphères de même rayon **r** la compacité **C** peut être calculée par la relation :

$$C = Z \frac{4}{3} \pi r^3 / V_{\text{maille}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{maille}} = \vec{a}(\vec{b} \wedge \vec{c})$$

On utilise aussi le taux de compacité défini par : $\tau = 100C$

f- La Masse volumique ρ et la densité **d** d'un solide

$$\rho = \frac{\text{masse du solide (en g/cm}^3\text{)}}{\text{Son volume}}$$

Si on se réfère à une maille : $\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$

Masse de la maille = $Z \times$ masse du motif = $Z \times$ Masse molaire du motif / N

$$\text{D'où } \rho = Z M_{\text{motif}} / N V_{\text{maille}}$$

Z = nombre de motifs par maille.

M_{motifs} = masse molaire du motif

N = nombre d'Avogadro

V_{maille} = volume de la maille

$$d = \frac{\text{masse d'un certain volume du solide (sans unités)}}{\text{masse du même volume d'eau}}$$

Pour les solides : ρ (en g/cm^3) = d (sans unités)

La densité d est une donnée important dans l'étude des structures cristallines. d est calculée à partir des résultats de l'analyse par diffraction RX. d peut également être mesurée expérimentalement. La comparaison des 2 valeurs permet de confirmer la structure obtenue.

IV - Cristaux métalliques

Un métal peut être décrit grossièrement comme des ions positifs immobiles au milieu d'électrons libres et mobiles. En assimilant ces ions positifs à des sphères dures identiques, on se retrouve dans les hypothèses du modèle décrit dans la partie précédente. Les cristaux métalliques favorisent alors si possible la formation d'empilements aussi compacts que possible.

La plupart des métaux présentent une structure cristalline qui permet de les assimiler à un assemblage compact ou semi-compact de sphères identiques. Il en résulte trois structures principales :

- ✓ Cubique à faces centrées (assemblage compact)
- ✓ Hexagonale compact (assemblage compact)
- ✓ Cubique centrée (assemblage semi-compact)

Toutefois, certains métaux cristallisent dans un nouveau type de réseau, le **réseau cubique centré**, qualité de pseudo-compact puisqu'il ne permet pas d'atteindre la compacité maximale.

Dans ce type de structure, les liaisons atomiques sont métalliques. On distingue suivant le mode d'empilement des atomes métalliques, qui seront considérés dans tous les cas comme des sphères tangentes, les empilements non compacts et les empilements compacts.

IV.1. Disposition carrée :

IV.1.1 Structure (empilements) non compacts : cubique Simple CS

Dans la structure cubique simple ou de mode P, l'empilement n'est pas compact. En effet si les sphères d'une même face sont jointives, elles ne disposent que de 4 voisins au lieu de 6 dans un empilement compact. Ces sphères sont tangentes d'une couche à l'autre avec une séquence d'empilement...AAAAA.

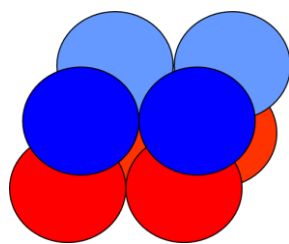


Figure 33: Assemblage non-compact

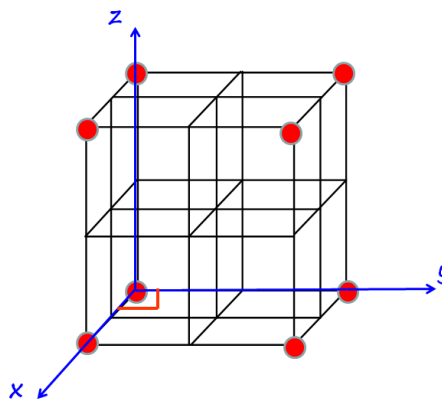


Figure 34: Maille CS

a- Coordinance

La représentation générale de cette structure apparaît sur la figure ci-contre. Les atomes étant tangents le long d'une arête, le paramètre a s'exprime par : $a = 2r$

où R est le rayon atomique du métal. Dans cette structure, chaque atome situé au sommet de la maille, possède 6 proches voisins. Les atomes du cristal ont donc une coordinence 6.

b- Multiplicité de la maille :

Il y a par conséquent 1 motif par maille et une coordinence de [6] pour un réseau cc.

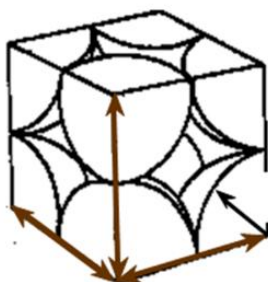
$$Z = 8 \times 1/8 = 1$$

c- Coordonnées réduites

Les coordonnées réduites (xyz) nécessaires à identifier l'ensemble des positions atomiques d'un réseau CC sont : (000).

d. Compacité :

La condition de tangence concerne les motifs le long de la diagonale du cube, de longueur a , ce qui induit la relation



$$C = \frac{1 \times 4/3 \pi r^3}{a^3} = 1 \cdot \frac{(4/3) \pi (a/2)^3}{a^3} = 0.51 \text{ (avec } a = 2r)$$

Car chaque atome au sommet de la maille entre dans la formation de 8 mailles au total. La compacité de cette maille se détermine de la manière suivante : $c = 0.51$.

IV.1.2 .Structure semi compacte cubique centrée CC.

A. Le réseau pseudo-compact cubique centré cc.

Dans ce nouveau réseau, les atomes s'organisent selon une grille carrée régulière pour une première couche notée A, et ceux d'une seconde couche notée B se placent dans les « trous » de quatre boules de la première couche. La troisième couche est identique à la première. On a donc une séquence binaire des plans, conformément au dessin ci-dessous. La maille élémentaire est alors constituée de quatre atomes des deux couches A ainsi que du motif de la couche B qui s'appuie sur les quatre boules des deux couches A.

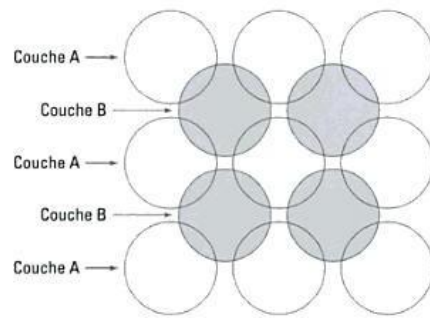


Figure 35: Assemblage semi-compact

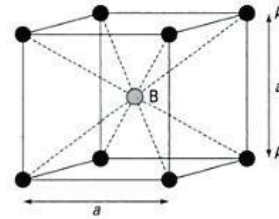


Figure 36: Maille CC

Le lien suivant est intéressant à visualiser si on a du mal à « voir » la structure :

http://subaru2.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/deug/CHIM103B/semi_compact.html

Le nom de **cubique centré** est alors assez évident à comprendre, puisque la maille est cubique de côté a et comprend huit motifs à chaque sommet, comptant donc chacun un huitième puisqu'appartenant à huit mailles, et un motif au centre du cube.

La maille représentant cette empilement est cubique centrée (figure II-11).

Les sphères sont tangentes le long d'une diagonale du cube.

a- Coordinance

Dans cet empilement chaque particule est en contact avec 8 autres voisines. La coordinance est donc égale à 8.

b- Multiplicité de la maille :

Il y a par conséquent 2 motifs par maille et une coordinance de [8] pour un réseau cc.

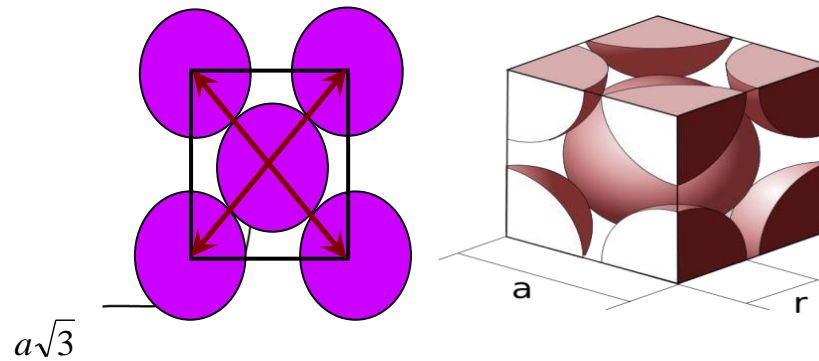
$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

c- Coordonnées réduites

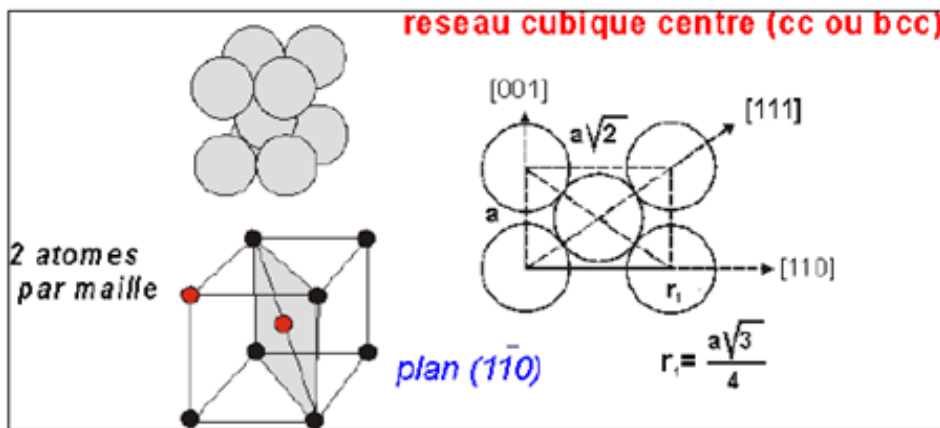
Les coordonnées réduites (xyz) nécessaires à identifier l'ensemble des positions atomiques d'un réseau CC sont : (000) (1/2 1/2 1/2)

d- Compacité :

La condition de tangence concerne les motifs le long de la diagonale du cube, de longueur $a\sqrt{3}$,



On trouve en effet deux demi-motifs aux sommets et le motif central le long de celle-ci, ce qui induit la relation



$$C = \frac{2 \times 4/3 \pi r^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68 \quad (\text{avec } a = 4r/\sqrt{3})$$

* La compacité de cette structure est inférieure à celle des systèmes précédents.

Exemples de métaux cristallisant dans ce type structural

Li, Na, Rb, Cs, Ba, Fe α , Mo, Zn, W...

IV.2. Disposition triangulaire : Structure compacte

B. Le réseau compacte HC et CFC.

Les deux structures : cubique à faces centrées CFC et hexagonale compacte HC correspondent à deux façons d'assembler dans l'espace des sphères de même rayon r de façon à occuper le minimum de place : le rapport du volume occupé par la matière au volume total ou compacité est alors maximal. On parle d'assemblages compacts.

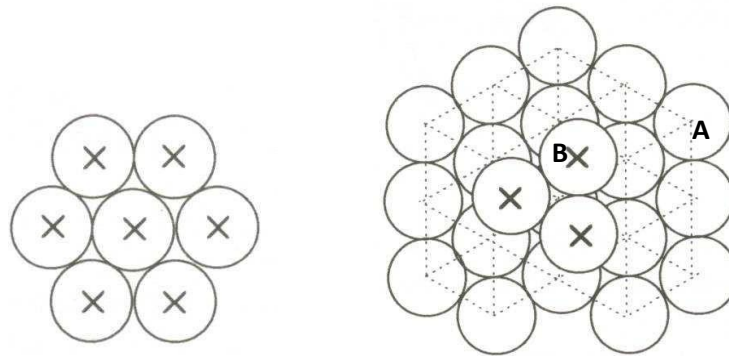


Figure 37: Assemblage compact de sphères identiques

Un ensemble compact de sphères de rayon r disposées dans un plan conduit à ce que chaque sphère est tangente à 6 sphères voisines (on a un plan compact). Entre 3 sphères tangentes se trouve formé un creux dans lequel une sphère pourrait venir se poser (remarquer que dans un plan, la moitié seulement des creux peuvent être occupés simultanément).

On distingue 2 manières d'empiler verticalement les plans compacts, sachant qu'un plan compact se pose dans les creux formés par le plan compact précédent (un plan compact occupant la même position qu'un plan déjà présent reprendra le même nom)

L'assemblage compact donne deux types de structures : cubique à faces centrées ou hexagonale compacte. Ces deux empilements ne diffèrent que par le mode de superposition des plans successifs. Nous avons vu la superposition de deux plans successifs A et B. A ces deux plans on peut ajouter une troisième couche C de deux façons différentes :

IV.2. 1. Structure cubique à faces centrées (CFC)

La 3^{ème} couche C est telle que les sphères qui la constituent se placent dans les creux de la couche B et se projettent verticalement sur les creux de la couche A (figure II-7). Les couches se succèdent selon la séquence ABCABC...

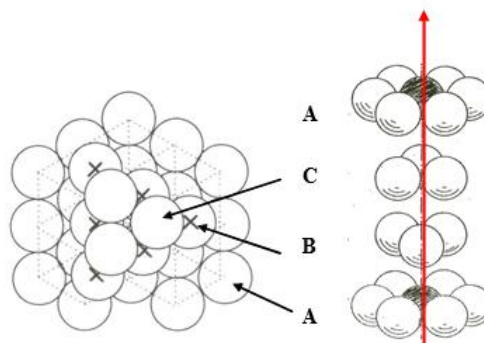


Figure 38: Empilement cubique à faces centrées

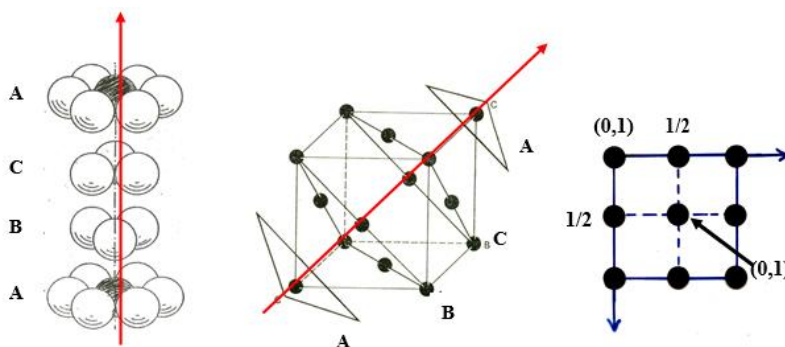
a- Coordinnence

Dans ce type d'empilement chaque sphère est en contact avec 12 sphères voisines, 6 dans le même plan, 3 dans le plan inférieur et 3 dans le plan supérieur. La coordinnence est donc égale à 12.

Cette coordinnence est la plus élevée possible pour des sphères de même rayon, elle est caractéristique des empilements compacts.

b- Maille cubique à faces centrées

La maille qui permet de décrire la structure résultant de ce type d'empilement est un cube à faces centrées défini par son arête a (figure II-8). Les couches A, B, C,... se succèdent perpendiculairement à la grande diagonale du cube, celle-ci représente la direction d'empilement.



Maille CFC en perspective

Projection sur le plan xoy

Figure 39: Succession des plans A B C dans la maille CFC et projection sur le plan xoy

c- Multiplicité de la maille :

$$m = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 1 + 3 = 4$$

d- Positions des atomes et coordonnées réduites

* positions des atomes

Soit une maille élémentaire décrivant le réseau cubique à faces centrées construite sur trois vecteurs de base a , b et c ($a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Cette maille contient des atomes aux huit sommets du cube et aux centres des six faces. Les coordonnées géométriques (XYZ)

correspondant à ces positions sont :

$$\begin{aligned} &(000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111) \\ &(1/2 \ 1/2 \ 0) (1/2 \ 0 \ 1/2) (0 \ 1/2 \ 1/2) \\ &(1/2 \ 1/2 \ 1) (1/2 \ 1 \ 1/2) (1 \ 1/2 \ 1/2) \end{aligned}$$

* coordonnées réduites (voir chapitre I)

Les huit sommets du cube étant équivalents par les translations périodiques du réseau leurs positions sont identifiées par les seules coordonnées réduites : (000).

Les centres de deux faces parallèles du cube sont également équivalents par les translations du réseau. Par conséquent les coordonnées qui permettent d'identifier leurs positions se réduisent à : (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2).

Les coordonnées réduites (xyz) nécessaires à identifier l'ensemble des positions des atomes d'un réseau CFC sont donc :

$$\begin{aligned} &(000) \\ &(1/2 \ 1/2 \ 0) (1/2 \ 0 \ 1/2) (0 \ 1/2 \ 1/2) \end{aligned}$$

e- Compacité

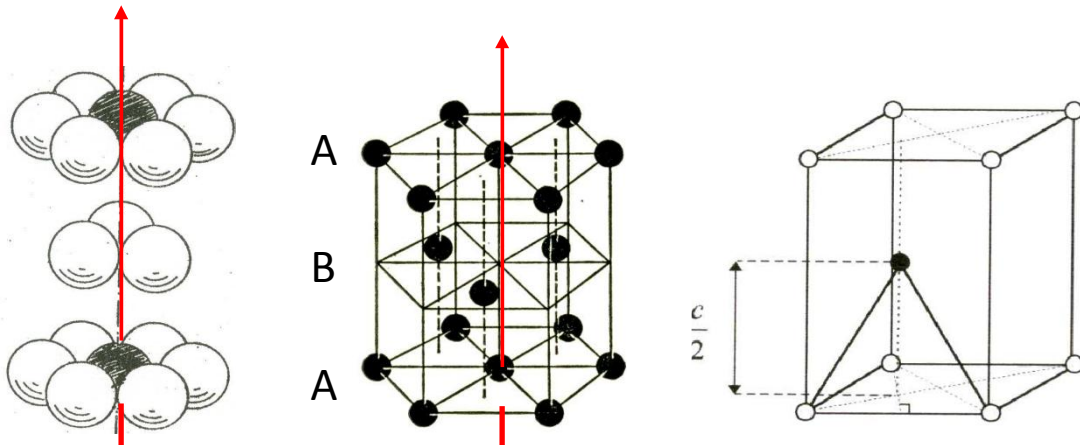
$$C = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

$$\text{avec } a = 2r\sqrt{2}$$

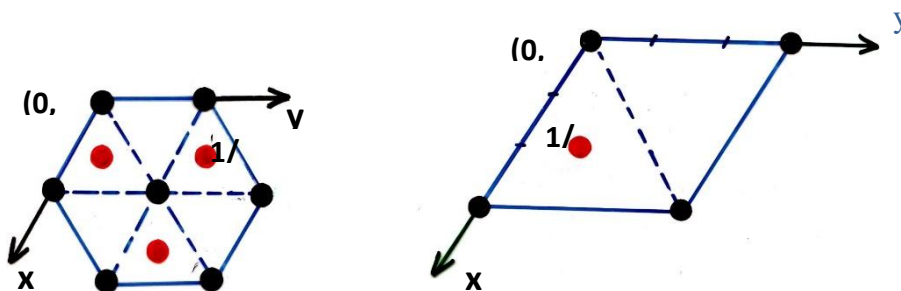
$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

IV.2. 2. Structure hexagonale compacte (HC)

Les sphères de la nouvelle couche C occupent des positions qui se projettent sur les sphères de la couche A. Le plan C a la même composition que le plan A ce qui correspond à l'alternance des plans AB, AB... (Figure II-9).



Empilement HC Maille triple en perspective Maille élémentaire en perspective



Projection de la maille triple Projection de la maille élémentaire

Figure 40: Empilement, mailles HC et projections sur le plan xoy

a- Coordinance

Chaque sphère est en contact avec 12 sphères voisines. La coordinaire est donc égale à 12.

b- Maille hexagonale

La maille utilisée pour décrire la structure hexagonale compacte peut être considérée soit comme un prisme droit à base hexagonale soit comme un prisme droit à base losange ($1/3$ du premier prisme) (figure II-9) définies par les paramètres a et c tels que $c/a = 1.633$.

c- Positions des atomes et coordonnées réduites

* positions atomiques

Soit une maille élémentaire décrivant le réseau hexagonal compact construite sur trois vecteurs de base a, b et c ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$). Cette maille contient des atomes aux huit sommets et un atome à l'intérieur. Les coordonnées géométriques (XYZ) de ces atomes sont :

$$(000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111) \\ (2/3 \ 1/3 \ 1/2) \text{ ou } (1/3 \ 2/3 \ 1/2)$$

* coordonnées réduites (voir chapitre I)

Les huit positions atomiques correspondant aux huit sommets de la maille élémentaire sont équivalentes par les translations périodiques du réseau. Seules les coordonnées du sommet pris comme origine : (000) sont utilisées pour représenter ces huit positions.

Les coordonnées réduites (xyz) des atomes dans une structure hexagonale compacte sont donc : (000) (2/3 1/3 1/2) [ou (1/3 2/3 1/2)]

d- Multiplicité des deux mailles

* Maille triple : $z = 2 \times 1/2 + 3 \times 1 + 12 \times 1/6 = 6$

* Maille élémentaire : $z = 4 \times 1/12 + 4 \times 1/6 + 1 = 2$

d- Compacité

$$C = \frac{n \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^2 c \sin 120^\circ}$$

$$\text{Avec } a = 2r \text{ et } \underline{c} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}}$$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

a- Exemples de métaux cristallisant dans les structures CFC et /ou HC

- Al, Cu, Ag, Au, Pb, Pt, Fe γ ... présentent une structure CFC.
- Be, Hg, Ca, Zn, Cd, La... cristallisent avec une structure HC.
- Co, Ni...présentent deux variétés allotropiques l'une hexagonal compact et l'autre

cubique à faces centres.

Les deux structures CFC et HC sont très proches. La différence des énergies correspondant à ces deux structures est très faible d'où parfois le phénomène d'allotropie. C'est la structure CFC qui correspond à l'énergie la plus grande.

Chapitre IV : Cristaux ioniques (ou cristaux liquides)

I. Introduction

L'idée de ces structures est liée à celle des sels : il existe des ions à l'état solide, par exemple des cristaux dont la cohésion est assurée par les interactions électrostatiques. **En général, les plus gros atomes sont les anions**, ils définissent un premier type de réseau dont les sites interstitiels sont occupés par les cations, plus petits. Le point de vue inverse peut bien sûr être adopté, c'est principalement parce que les cations sont souvent plus petits que l'on choisit le premier point de vue.

Il est impératif que la maille étudiée soit neutre !

Les halogénures alcalins comme (NaCl, LiF, NaI, KCl) et les oxydes (SrO, MgO, BaO, CaO.....) cristallisent dans le réseau cubique à faces centrées (cfc).

De césium puis de sodium NaCs et NaCl et le sulfure de zinc ZnS. Ces trois exemples sont à connaître et *a priori* exigibles. Donnons toutefois deux définitions évidentes : **la coordinence de l'anion par rapport au cation** est le nombre de plus proches voisins de type cation d'un anion donné, on définit de même **la coordinence du cation par rapport à l'anion**.

II. Règles d'élaboration

On peut C'est à peu près la seule règle spécifique à ce paragraphe et elle nécessite de faire un bilan de motifs par maille pour chaque anion et cation. Pour le reste, on va exploiter les résultats vus précédemment en les appliquant à trois cristaux exemples dont la structure dérive des systèmes cubiques : les chlorure grosso modo en donner quatre, dont deux déjà évoquées : **la neutralité du cristal** donc d'une maille et le fait que **les atomes les plus gros, en général les anions donc, occupent un réseau dont les sites interstitiels sont occupés par les atomes plus petits**. Ajoutons que les forces électrostatiques tendent à faire se repousser les atomes de même signes et à se rapprocher les atomes de signes opposés, il y

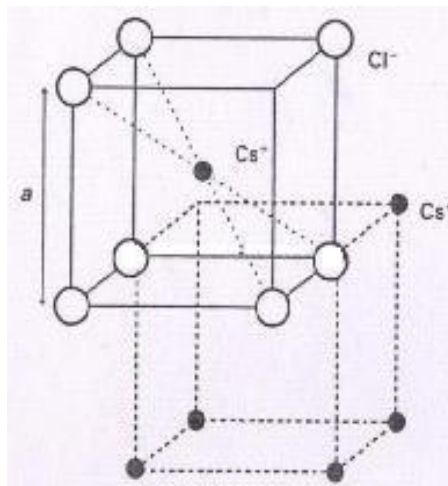
aura donc souvent **contact entre les ions de signes opposés** ⁹ d'une part et répulsion entre les atomes identiques d'autre part, ce qui implique que **le réseau hôte n'est pas compact**. On notera dans la suite :

R_c le rayon cationique et R_a le rayon anionique, avec donc en général $R_a > R_c$.

III. Cristal de type chlorure de césium CsCl

Les ions chlorure forment un réseau cubique simple : chaque ion est au sommet d'un cube, ce qui correspond donc à un motif chlorure par maille. On peut noter qu'alors le réseau n'est pas compact, puisque ce n'est ni un cfc ni un hc. Un ion césium occupe le centre du cube (on parle de site interstitiel cubique), ce qui correspond de façon évidente à un motif césium par maille. Celle-ci est donc bien neutre.

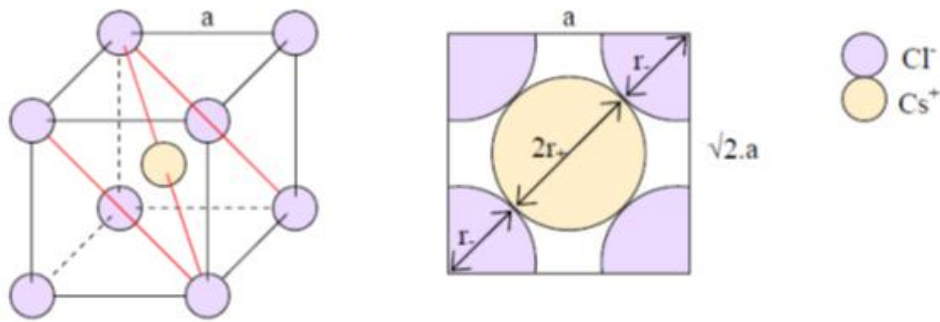
On a un motif CsCl par



Chaque atome de césium est en contact avec chaque atome de chlorure de la maille, et réciproquement.

Les coordinences anionique et cationique sont égales à [8].

On peut envisager assez facilement, en se représentant la reproduction des mailles à l'infini, que ce cristal peut indifféremment être vu comme une maille cubique occupée par des ions césium au sommet et un motif chlorure au centre. Toutefois, l'atome du site interstitiel serait alors plus gros, ce qui est un peu contradictoire avec les définitions que nous avons données plus haut, mais c'est un petit détail qui en pratique ne change rien à la compréhension ni aux résultats.



Le long d'une diagonale du cube de longueur $a\sqrt{3}$ et en supposant le contact entre les atomes dans le cas le plus compact, on retrouve deux fois le rayon anionique dû aux deux motifs aux sommets opposés et deux fois le rayon cationique dû au motif central. On a donc la relation

$$a\sqrt{3} = 2R_a + 2R_c$$

On a supposé également que $R_c/R_a < 1$ et de plus il n'y a pas contact entre les anions,

soit $2R_a < a$, ce qui conduit à

$$\sqrt{3} - 1 < \frac{R_c}{R_a} < 1 \quad \text{Soit} \quad \sqrt{3} - 1 < \frac{R_c}{R_a} < 1$$

Ceci constitue la relation nécessaire à la stabilité de la structure.

IV. Cristal de type chlorure de sodium NaCl

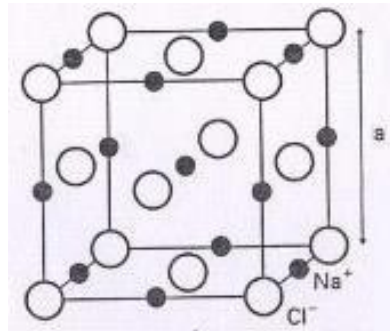
Les ions chlorure forment un réseau cubique cfc cette fois-ci : chaque ion est au sommet d'un cube ou au milieu d'une de ses faces, ce qui correspond donc à un motif chlorure par maille dû aux motifs aux sommets et trois autres motifs dus aux 6 motifs de chaque face comptant

On a quatre motifs NaCl par maille.

chacun un demi. Les ions Na^+ occupent alors tous les sites O, c'est-à-dire les milieux de chaque arête et le centre du cube, totalisant en tout 4 motifs.

Celle-ci est donc bien neutre. Si on prend l'exemple de l'ion central Na^+ , celui-ci possède pour plus proches voisins les chlorures situés au milieu de chaque face. Les coordinences anionique et cationique étant égales par neutralité,

Les coordinences anionique et cationique sont égales à [6].



On prend la structure de NaCl (Chlorure de Sodium) comme exemple de ces structures : cette structure appartient à la famille des cristaux ioniques (Na^+ , Cl^-) elle est observée quand $0.414 < (R^+/R^-) < 0.732$. Dans la structure de NaCl, les ions du Cl^- occupent les sommets du cube et les centres de ses faces, par contre les ions Na^+ se positionnent dans les milieux des arêtes et le centre du cube (Figure 19). On peut imaginer que la structure du NaCl est composée de deux sous-réseau de type (cfc) (réseau cfc Na^+ et réseau cfc Cl^-). Dans la structure de NaCl chaque ion Cl^- est entouré de 6 ions Na^+ , et inversement.

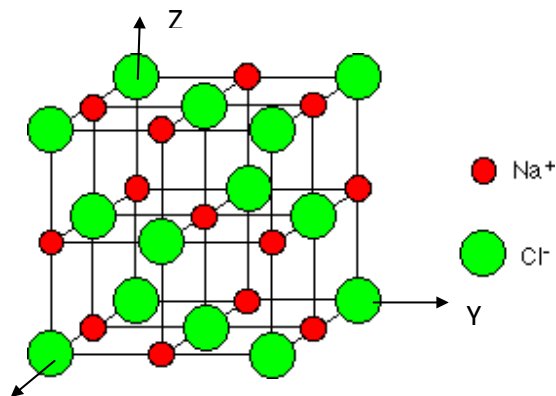


Figure 41: La structure NaCl.

Cette maille contient 8 atomes :

4 atomes Sodium de coordonnées :

L'atome au centre du cube : $(1/2, 1/2, 1/2, 1/2)$

L'atome le plus proche à l'origine suivant l'axe oX : $(1/2, 0, 0)$

L'atome le plus proche à l'origine suivant l'axe oY : $(0, 1/2, 0)$

L'atome le plus proche à l'origine suivant l'axe oZ : $(0, 0, 1/2)$

4 atomes de Chlore de coordonnées : L'atome de l'origine : $(0, 0, 0)$

L'atome le plus proche à l'origine dans le plan XoY : $(1/2, 1/2, 0)$ L'atome le plus proche à l'origine dans le plan XoZ : $(1/2, 0, 1/2)$ L'atome le plus proche à l'origine dans le plan YoZ : $(0, 1/2, 1/2)$

$$\frac{r_+}{r_-} \geq 0,414 > \text{structure NaCl}$$

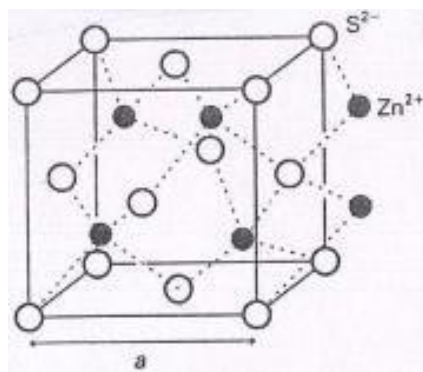


V. Cristal de type sulfure de zinc ZnS aussi appelé blende

Dans ce cristal, les anions S^{2-} occupent un réseau cfc, donc 4 motifs par maille, et les cations Zn^{2+} la moitié des sites tétraédriques, soit quatre puisqu'il y en a huit en tout par maille. Les sites occupés ne sont pas contigus afin d'assurer la régularité de la maille.

On a quatre motifs ZnS par maille.

Celle-ci est donc bien neutre. Si on prend l'exemple d'un cation quelconque, celui-ci étant au



Centre d'un site T, il touche quatre anions. Ainsi

Les coordinences anionique et cationique sont égales à [4].

Considérons un des sites tétraédriques en forme de cube de côté $a/2$ contenant un ion zinc, la condition de tangence implique alors, le long de la diagonale de ce petit cube de longueur $a/2 \times \sqrt{3}$

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2R_O + 2R_C$$

La condition de non tangence anionique impose en considérant les anions les plus proches, c'est-à-dire un anion du sommet et un du milieu d'une face, que $4R_a < a\sqrt{2}$, soit

$$\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 < \frac{R_c}{R_a}$$

Chapitre V : Structures « Cristaux » covalents

I. Introduction :

Il s'agit d'un cristal formé d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes. Deux exemples figurent au programme : le diamant et le graphite, tous les deux constitués exclusivement d'atomes de carbone. Il existe d'autres variétés allotropiques du carbone, comme les nanotubes ou les fullerènes. La différence entre les deux molécules étudiées ici tient précisément à la géométrie des atomes de carbone, selon la méthode VSEPR. Rappelons que le carbone est tétravalent, c'est-à-dire qu'il peut former quatre liaisons covalentes.

II. Structure du diamant

Dans le diamant, chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre formé par d'autres atomes de carbone.

Rappelons que dans ce cas, puisque tous les atomes sont identiques, l'angle interne est celui d'un tétraèdre et vaut donc $109,5^\circ$ pour des liaisons de longueur 144 pm. On a alors de façon évidente le fait que

Les atomes de carbone ont une coordinence de [4].

La structure du diamant est **un réseau cfc dont la moitié des sites T sont occupés par des atomes de carbone**. Par conséquent, on a 4 motifs dus au réseau hôte et 4 autres dus aux sites T.

Le diamant possède huit motifs par maille.

Il faut rapprocher cette structure de celle de la blende : c'est en effet la même, à ceci près que les atomes ne sont pas différents (et que ce ne sont pas des ions).

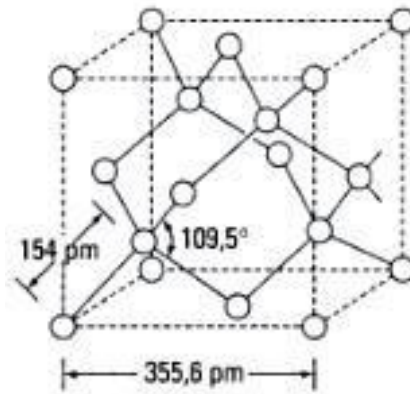


Figure 42: La maille du diamant

Puisque les atomes interstitiels sont de même taille que ceux du réseau hôte, le cristal n'est pas compact. On a dans le cas la plus compacte tangence le long de la diagonale du cube, sur laquelle on rencontre 8 fois le rayon (une fois avec chaque sommet et deux fois avec le motif central, et enfin 4 fois pour chacun des deux motifs des sites T).

Notant a le côté du cube du réseau hôte, on obtient

$$a\sqrt{3} = 8R$$

Ainsi, la mesure du paramètre de mailles par les méthodes exposées au début du chapitre permet d'accéder au rayon de la liaison carbone-carbone dite **liaison sigma**. Bragg père et fils ont ainsi obtenu cette distance en 1913 et également montré la tétravalence jusque-là supposée

$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16} = 0,34$$

de l'atome de carbone. Le dessin ci-dessous permet de vérifier cette relation de façon numérique. On peut calculer la compacité de la structure et vérifiée qu'elle est inférieure à 74%. On a vu que l'on avait huit atomes par maille. Grâce aux relations précédentes entre a et R , on conclut que

ce qui est inférieur de moitié environ à la compacité optimale. Par ailleurs, la formule établie en début de cours permet de calculer la masse volumique selon que l'on peut comparer à

$$\rho = \frac{NM}{N_A V} = \frac{8 \times 12,0 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (357 \cdot 10^{-12})^3} = 3,51 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

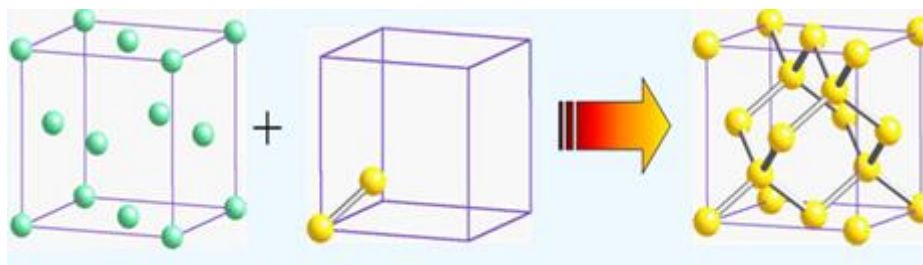


Figure 43: Structure du Diamant.

Celle de l'eau que l'on peut comparer à celle de l'eau de 1000 kilogrammes par mètre cube : l'ordre de grandeur est le même, le facteur est d'environ 3,5.

Le diamant est essentiellement connu pour son **éclat** - qui est la raison de son intérêt en joaillerie, en plus de sa rareté - et sa **dureté**, une des plus grandes connues et la plus grande pour un matériau naturel, ce qui lui permet de **raier** tous les matériaux. On peut toutefois le **tailler** selon certains angles, notamment ceux du tétraèdre. De par sa structure, il est **isotrope** et ses propriétés sont donc sensiblement les mêmes quelle que soit la direction d'observation. C'est également un composé de **température de fusion élevée** (environ 3500°C) due à de très grandes énergies de liaison. Ainsi, la lumière visible n'est pas assez énergétique pour exciter les électrons de la structure, par conséquent le diamant est extrêmement **transparent** à la lumière visible. Enfin, tous les électrons sont appariés et par conséquent sont très peu mobiles, ce qui confère au diamant un caractère isolant marqué, c'est d'ailleurs **un des meilleurs isolants connus**.

III. Structure de graphite

Il existe deux formes cristallographiques du graphite, seule figure au programme la structure hexagonale « empilée » sous forme {AB} ¹¹. Par opposition au diamant, le graphite est fortement anisotrope et les propriétés seront différentes selon la direction d'observation (perpendiculaire ou parallèle aux plans des feuillets que l'on va voir

apparaître plus loin). Désormais, les carbones ne sont plus au centre d'un tétraèdre, mais d'un triangle. Chaque couche se comporte comme un « feuillet » contenant tous les carbones, appelé parfois **plan graphitique** et pavé par des hexagones réguliers de côté 142 pm. Les carbones possèdent alors une géométrie trigonale plane et les angles entre les atomes de carbone est de 120° . L'arrangement s'effectue donc selon la structure hexagonale vue auparavant et avec des plans graphitiques éloignés de 335 pm.

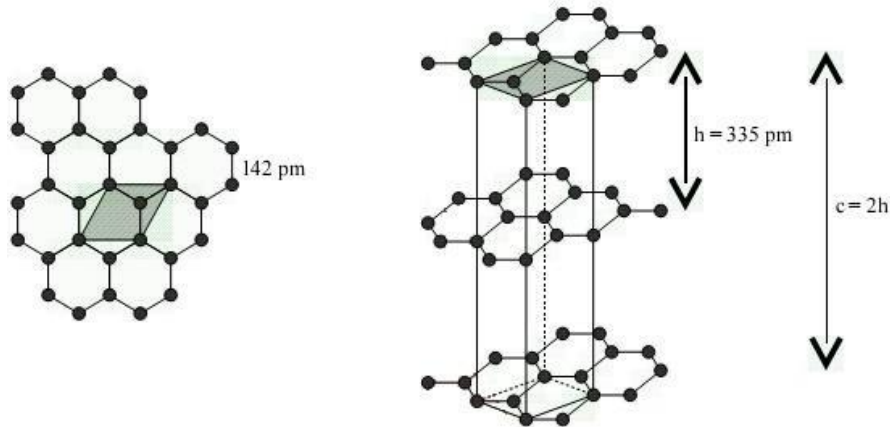


Figure 44: La structure du graphite

Comptons le nombre de motifs par maille. Sur le motif grisé situé sur les deux couches supérieure et inférieure, chaque atome aux sommets du losange compte dans huit mailles du plan (quatre mailles dans le même plan multipliées par deux pour compter « en haut et en bas »). Le motif intérieur appartient à deux mailles, ce qui fait en tout pour ces deux faces grisées deux motifs. On compte aussi un motif pour les atomes aux sommets sur la couche intermédiaire, mais un motif entier pour celui situé sur celle-ci à l'intérieur du losange.

On dénombre quatre motifs par maille hexagonale.

De plus, étant donné la valeur de h , les plus proches voisins d'un carbone fixé sont situés dans un même plan graphitique et aux extrémités du triangle associé.

La coordinnence d'un atome d'un cristal de graphite est de [3].

Chapitre VI : Structures moléculaires

I. Introduction

Les cristaux moléculaires sont des cristaux formés à partir de motifs qui sont des molécules. Ils sont rares dans l'état standard, à l'exception de l'exemple au programme, la glace. Mais presque tous les composés peuvent se transformer en de tels cristaux si on réduit suffisamment la température (les exemples les plus simples sont les gaz nobles, le dioxygène, dioxyde de carbone, diiode, etc.)

II. La glace

Dans le cas de la variété allotropique cristallographique de la glace dite « diamant », le motif est une molécule. La cohésion est assurée par des liaisons entre un oxygène et un hydrogène de type liaison hydrogène (entre deux molécules d'eau) et liaison de covalence (à l'intérieur d'une molécule). On parle de glace « diamant » car la structure est la même que celle du diamant dans laquelle les oxygènes auraient pris la place des carbones (dans le dessin ci-contre, les gros atomes sont les oxygènes et les petits les hydrogènes).

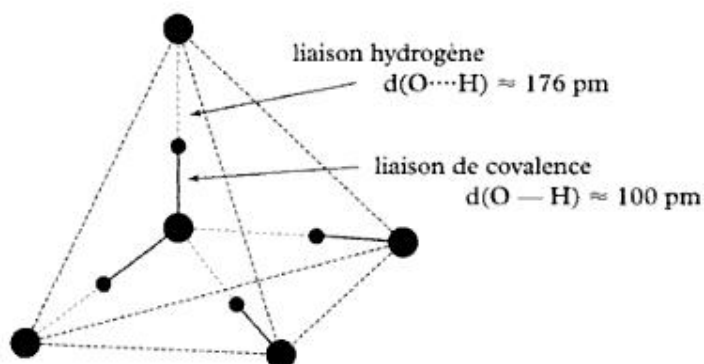


Figure 45: La structure de la glace

L'existence d'interactions intermoléculaires (ici la liaison hydrogène) justifie des énergies de rupture des cristaux plus élevées que celles que l'on aurait eues pour les seules liaisons covalentes. Par là-même, cela permet d'interpréter qualitativement de brusques

changements des grandeurs thermodynamiques associées aux changements de phase. Il est ainsi **plus difficile qu'attendu théoriquement de faire fondre ou bouillir de l'eau** puisqu'il y a plus de liaisons à rompre. Certaines études montrent ainsi que, sans la liaison hydrogène, l'eau devrait fondre vers 100°C et bouillir vers 80°C. Certains biochimistes pensent même que, sans la liaison hydrogène, la vie n'aurait pas pu apparaître ...

CONCLUSION

Les matériaux qui sont autour de nous comme les métaux, les semi-conducteurs ou les isolants possèdent une structure cristalline où les atomes occupent leur position d'équilibre et sont réparties dans l'espace d'une façon particulière (Szwacki Nevil G, Szwacka T. 2010 & 2016). La cristallographie concerne les lois gouvernant l'état cristallin des corps solides l'agencement des atomes dans les cristaux et leurs propriétés physiques et chimiques et leur synthèse et leur croissance. Tous les solides naturels, à savoir les minéraux, sont cristallins. Une roche est formée de cristaux de différents types. Presque tous les matériaux inorganiques et organiques solides, les métaux, céramiques sont cristallins (Borchardt-Ott W. 1993). L'homme a pu passer de l'inspiration d'un cristal à l'échelle macroscopique à la détermination de l'organisation et l'ordonnance des atomes à l'échelle microscopique.

La cristallographie est la science des cristaux, au sens large. Elle étudie : la formation, la croissance, la forme extérieure, la structure interne et les propriétés physicochimiques de la matière cristallisée. Après avoir fait partie de la minéralogie (qui est la description et l'étude des espèces constituant les roches naturelles), la cristallographie est devenue, depuis la fin du dix-neuvième siècle, une science indépendante. C'est maintenant une branche importante des sciences physico-chimiques, destinées à pouvoir mener l'étude de la structure des cristaux. La cristallographie est également l'étude des relations étroites qui relie les formes des cristaux et leurs propriétés physiques et la façon dont les atomes sont arrangés à l'échelle microscopique.

Pour entamer une étude sur les matériaux nous avons vue qu'il est important d'avoir un minimum de notion sur la cristallographie et les structure cristallins. Alors nous avons donné toutes les conceptions importantes dans cet ouvrage, qui est alors le fruit de l'expérience des années d'enseignement de la cristallographie .Il est destiné avant tout aux étudiants en science de la matière qui abordent l'étude de la cristallographie. Il s'adresse aussi aux étudiants des autres paliers l'enseignement supérieur qui voudraient élargir leurs connaissances en cristallographie. Le contenu de ce manuscrit résume tout ce qu'un étudiant devrait connaître sur la matière cristalline avant d'aborder l'étude des autres disciplines des sciences des matériaux (comme génie des matériaux la géologie, l'optique cristalline, la physique atomique, ...etc).

REFERENCES

- [1] M. Dupeux ; université Joseph Fourier de Grenoble , *Aide-Mémoire science des matériaux* ; 2005.
- [2] J-Jacques. Rousseau, A. Gibaud *Cristallographie géométrique et Radiocristallographie*. 3^{ème} édition. Sciences Sup, Dunod, 2007
- [3] S. BACH , F. BUET , G. VOLET ; CAPES, Des sciences physique Tome 2- *Chimie cours et Exercices* ; Editions-Belin ; 2004.
- [4] N. El jouhari ; Université Mohammed v– Agdal, faculté des sciences, département de chimie filière SMC3, Module : *chimie minérale élément : Cristallographie I* ; 2010.
- [5] A. Belfar ; Université d'Oran des Sciences et de la Technologie -Mohamed Boudiaf- Faculté de Physique, *Cours et Exercices de Cristallographie* ; 2014.
- [6] P. Caro, *Les rayons X et la structure de la matière*. La lettre n° 5/ automne. L'Académie des sciences Paris.2002.
- [7] Chapitre de Cristallographie - MPSI 1 Lycée Chaptal – 2012.
- [8] C. Lecomte , CRM² , Cours de Cristallographie « 1ère partie : *Calcul dans les Réseaux et Groupes Ponctuels* .
- [9] N. Millot ; J-Claude Nièpce ; *Cristallographie géométrique* ; Edition Lavoisier.
- [10] H. Benyacaichi ; *cristallographie géométrique II. Cristallographie II* ; Université ibn zohr ; Maroc.

Université ‘‘Abbes Laghrour’’, Khenchela, Algérie.

« Faculté des Sciences et Technologie »

Département des sciences de la matière

2^{eme} année SM Chimie Fondamentale

Module de Chimie Inorganique

Séries des TD

Enseignante: Dr ALLOUCHE FATIMA

2019/2020

Série de travaux dirigés N°: 01

Exercice 01 : Calculez l'angle entre les rangées [111] et [100] dans un système cubique.

Exercice 02: Calculez l'angle entre les rangées [111] et [100] dans un système quadratique /c = 3a

Exercice 03: Montrez que les rangées [101], [110],[211] appartiennent au même plan.

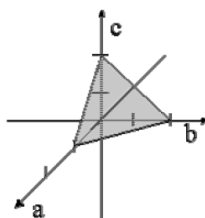
Exercice 04:

on a les points suivants : P(1,2,3) Q(2,-1,-1) R (-1,2,3)

1-calculer les vecteurs PQ et PR.

2-calculer le produit vectoriel entre ces deux vecteurs après calculer son module.

Exercice 05: Déterminer les indices de Miller de la face représentée sur la figure à droite :



Exercice 06 :

On a A (1/2,0,0) B (0,2/3,0) C (0,0,3/4)

-Donner le classement du plan (hkl) qui passe par ces nœuds.

Exercice 07: Calculez les volumes des mailles construites sur :

1°/ [100], [-110], [-101]

2°/ (\vec{a}) , $(\vec{a} + \vec{b})$, $(\vec{-a} + \vec{c})$

3°/ (\vec{a}) , (\vec{b}) , $(\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c})$

4°/ $(\vec{a} - \vec{b})$, \vec{a} , $(\vec{-a} + \vec{c})$

5°/ $(\vec{-a})$, $(\frac{1}{4}\vec{a} + \vec{b})$, $(\frac{1}{3}\vec{a} - \vec{c})$

Exercice 08: Donnez les indices de Miller des plans passant par :

1°/ $(1/2, 2/3, 1)$

2°/ $(\infty, 1, 2/3)$

3°/ $(2/3, 0, 1/6)$

4°/ $(1/2, 2/5, \infty)$

Exercice 09: Etant donné les paramètres suivants, trouver les indices de Miller correspondants :

a. 2a: b: 3c d. a: a: 3c b. a: infini b: infini c e. 4a: 3a: 9a c. 2a: b: 5c f. 3/2a: 4/5b: 6/11c

A.F

Série de travaux dirigés N°: 02

Exercice 01 :

Les rangées $[1\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$, $[2\ 1\ 1]$ sont situées dans même plan.

- Quel sont les indices du plan contenant ces rangées.

Exercice 02:

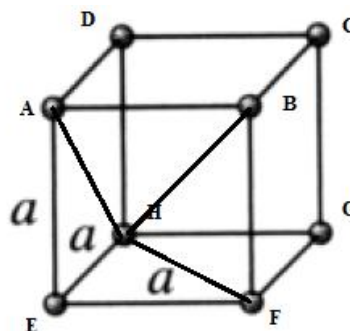
Dans le système cubique suivant:

a/ Indexer les 6 faces du cube.

b/ Indexer les faces : AEGC, EDG, AFGD.

c/ Identifier les faces : $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$, $(1\ 1\ 1)$.

d/ Indiquer les directions : $[1\ 1\ 0]$, $[1\ 1\ 1]$, $[0\ 1\ 0]$.



Exercice 03:

a/ Indexer les directions schématisées par des flèches.

b/ Indexer les plans : DCGH, ADHE.

Exercice 04:

Déterminer le nombre d'atomes par maille élémentaire des réseaux suivants:

a/ Cubique simple : C.S

b/ Cubique centré : C.C

c/ Cubique à faces centrées : C.F.C

Série de travaux dirigés N°: 03

Exercice 01 :

Exprimer $(a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*)$ de R.R* en fonction de $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ de R.D. dans les systèmes suivants:

- Système cubique.
- Système quadratique.
- Système orthorhombique.
- Système monoclinique.

Exercice 02:

Exprimer d_{hkl} en fonction de a et c dans un système Hexagonal?

- Système cubique
- Système quadratique.

Exercice 03:

Quel est le système engendré par ce type de réseau de cubique à deux faces centrées ?

Série de travaux dirigés N°: 04

Exercice 01 :

A/ En utilisant la projection stéréographique dénombrer tous les éléments d'un groupe contenant 2 axes binaires forment un angle $\pi/4$.

- 1- En déduire que la combinaison des A_2 est un A_4 .
- 2- En déduire que le groupe contient deux autres axes binaires que l'on localise aisément avec le A_4 .

B/ Examiner de la même façon les cas où les angles valent : $\pi/2, \pi/3, \pi/4$.

Exercice 02:

Groupes obtenus par : 2 miroirs formant un angle $\pi/4$.

Exercice 03:

Soient :

- 1/ Un axe A_p d'ordre pair
- 2/ Un plan de symétrie perpendiculaire à A_p
- 3/ Un centre d'inversion (**i**) à l'intersection de m et A_p

Montrer que si 2 éléments de symétrie le troisième existe nécessairement

Exercice 04:

Soient un ($A_2 // oz$) et ($A_2 // ox$) :

- 1/ Faire la projection stéréographique
- 2/ Donner tous les éléments de symétrie.
- 3/ Ecrire les coordonnées des positions équivalents.

Série de travaux dirigés N°: 05
Structures métalliques

Exercice 01 :

Le Polonium (A= 209) cristallise dans un système dont la maille est définie par :

$a = b = c = 3,34 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. tous les sommets de la maille sont occupés par des atomes de Po et le centre de la maille est vide.

- a- Quel est le système cristallin, quel est le mode de réseau et déduire le nombre d'atome de Po par maille.
- b- Donner les coordonnées des atomes puis évaluer la masse spécifique ρ et le rayon atomique et déduire la compacité.

Exercice 02:

Le lithium cristallise dans le système cubique.

- a- Indiquer le type de réseau P, I ou F ?
- b- Déterminer le paramètre de la maille.
- c- Quelle est la plus petite distance entre Li—Li.

$$\text{On donne : } \rho (\text{Li}) = 0.49 \text{ g/cm}^3 \\ r = 1.57 \text{ \AA}$$

Exercice 03:

Le fer cristallise dans les divers systèmes, à 910°C , la forme (α) CI, subit une transition en forme (γ) C.F.C, si on suppose que la distance entre un atome et son voisin immédiat est la même dans les deux formes à la température de transition, calculer le rapport des masses volumiques de Fe (γ) au Fe (α) à cette température.

Exercice 04:

Deux variétés allotropiques courantes du Fer sont le fer (α) (structure (CI) de paramètres de maille : $a = 2.68 \text{ \AA}$) et le fer(γ) (structure (CFC) de paramètres de maille : $a = 3.56\text{\AA}$)

- a- Dessiner leur structure
- b- Calculez le rayon atomique du fer et la densité pour chacune de ces structures, sachant que $M_{\text{Fe}} = 55.8 \text{ g/mol}$.

Série de travaux dirigés N°: 06
Structures ioniques (AB-AB₂)

Exercice 01 :

Le chlorure de Césium CsCl cristallise dans le système cubique avec un ion Cs⁺ à chaque sommet et un ion Cl⁻ au centre de la maille.

Sachant que le rayons ioniques $r(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}$ et $r(\text{Cs}^+) = 1,69 \text{ \AA}$.

- a- estimer la valeur du paramètre « a » du réseau.
- b- comparer la valeur trouvée « a » avec celle calculée à partir de la masse volumique de CsCl.
($\rho = 3,97 \text{ g/cm}^3$)

Exercice 02:

Quels sont les types structuraux possibles.

- a- Des iodures alcalins : LiCl, NaCl, NaBr, KCl, RbCl, CsBr, NaI, RbI.
- b- Des sels d'ammoniums : NH₄Cl, NH₄Br.

ions	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
r(A°)	1,81	1,96	2,19	0,68	0,98	1,47	1,33	1,48	1,69

Exercice 03:

Le rayon ionique de Na⁺ est 0,98 Å. Calculer celui de Cs⁺ sachant que la densité de NaCl et CsCl sont respectivement égales à 2,163 et 3,99, on admettra que le rayon ionique de Cl⁻ ne dépend pas de la structure dans laquelle il est engagé. $M_{\text{Na}} = 23$, $M_{\text{Cl}} = 35,5$, $M_{\text{Cs}} = 132,2$.

Exercice 04:

Les rayons ioniques du Fer et d'oxygène dans le monoxyde de Fer sont respectivement : 0,76 et 1,40 Å.

- Dans quel type de structure cristallise ce composé ?
- Calculer en fonction du paramètre a la distance entre les 2 ions.
- Calculer le facteur de compacité et la densité : ($M_{\text{Fe}} = 55,86$, $M_{\text{O}} = 16$) g/mol

Exercice 05:

Dans quel type de structure CaF₂ (fluorine) cristallisent : NiF₂, CdF₂, GeO₂, K₂S. calculer la densité et calculer l'arrête de la maille.

Ion	F ⁻	O ₂ ⁻	S ₂ ⁻	Cd ₂ ⁺	Ge ₂ ⁺	K ⁺	Ni ₂ ⁺
Rayon (A°)	1,33	1,40	1,84	0,95	0,53	1,38	0,69
M	19	16	32	112,4	72,60	39	58,70