

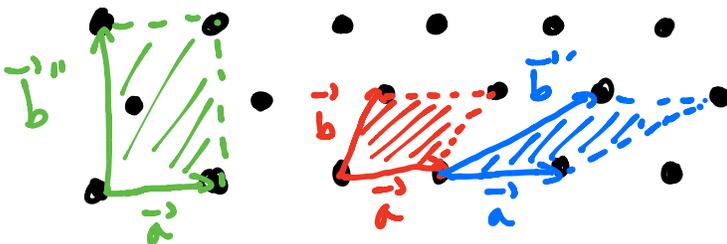
# Cours de chimie du solide

## Partie I : Symétrie cristalline

### I | Vocabulaire de base

#### 1. Réseau, mailles, motif, structure

- \* Réseau : Cristal = motif répété périodiquement.  
période = vecteurs de base ( $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  en 3D)  
réseau = l'ensemble des points tq:  
$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad (m, n, p) \in \mathbb{Z}^3$$
  
un de ces points s'appelle un motif.



- \* maille élémentaire : plus petits vecteurs construisant l'intégralité du réseau. Il peut y avoir plusieurs

- forme de maille élémentaire. Elles ne contiennent que 1 nœud du réseau.
- \* maille multiple : contient plusieurs nœuds.
  - \* l'origine du réseau n'a pas d'importance.
  - \* motif : réalité physique (atomes, molécules) qui est répétée périodiquement pour donner le cristal.
  - \* structure : association du motif et du réseau.

## 2. Système cristallin et réseau de Bravais.

Les opérations de symétrie caractérisent le cristal laisse la structure inchangée.

\* Dans le cas de la rotation, la périodicité impose que seul les axes 1, 2, 3, 4, 6 peuvent être des axes de rotations.

\* Les centres opérations de symétrie :

- les plans :  $m$
- les centres d'inversion :  $i$
- les rotations impropres :  $S_n$

⇒ 32 groupes possibles en périodique.

Ces opérations de symétrie imposent des propriétés sur les paramètres de maille :  $\|\vec{a}'\|, \|\vec{b}'\|, \|\vec{c}'\|$

$$\alpha = (\vec{b}', \vec{c}'), \quad \beta = (\vec{a}', \vec{c}'), \quad \gamma = (\vec{a}', \vec{b}')$$

groupes	paramètres de maille	nom.
$C_1, C_i$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	triclinique
$C_2, C_s, C_{2h}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	monoclinique
$C_{2v}, D_{2h}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	orthorhombique
$C_3, C_{3i}, D_3$ $C_{3v}, D_{3d}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	trigonale
$C_6, C_{3h}, C_{6h}$ $C_{6v}, D_{3h}, D_{6h}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	hexagonale

$C_4, S_4, C_{4h}$ $C_{4v}, D_4, D_{2d}$ $D_{4h}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	trigonale
$T, T_h, T_d$ $O, O_h$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cubique.

### Symétrie du réseau.

Après de lui Bravais a proposé une représentation des mailles de tel sorte que les axes cristallins correspondent à des opérations de symétrie.

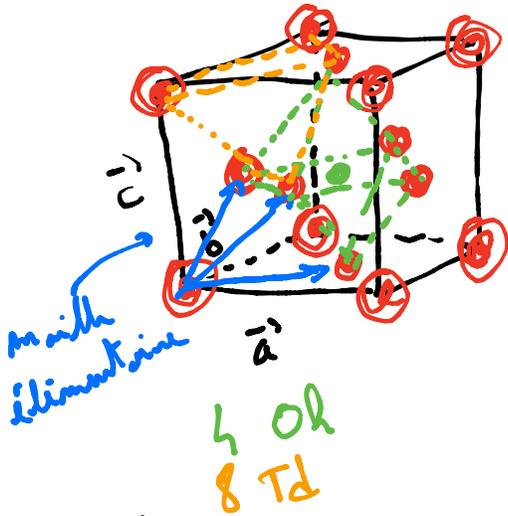
→ conséquence : certaines mailles et multiples.

→ P : maille élémentaire (primitive)

I, F, A, B, C : maille multiple.

### II \ Les structures de base.

1- Cubique face centrée : cfc (ex: Al, Cu, Ni, Pt...)



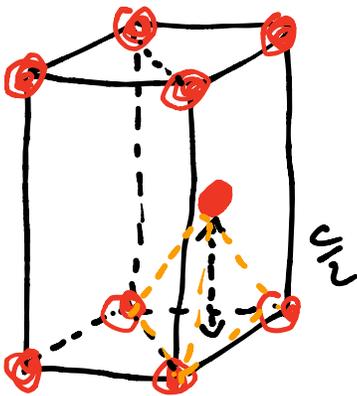
\* maille multiple

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

\* Compacité:  $\frac{V_{occu}}{V_{maille}} = \sigma$

$$\sigma = \pi \frac{\sqrt{2}}{6} \approx 73\%$$

2 - hexagone compacte: h.c (ex: Be, Mg, Ti...)



2 Oh  
4 Td

\* maille simple.

\* 2 atomes / maille.

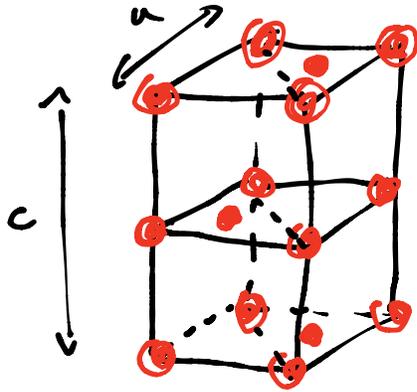
\* Compacité:  $\sigma = 73\%$

3 - autres systèmes monoatomiques:

→ c.c., c.s.

→ diamant: c.f.c.,  $\frac{1}{2}$  site Td occupé.

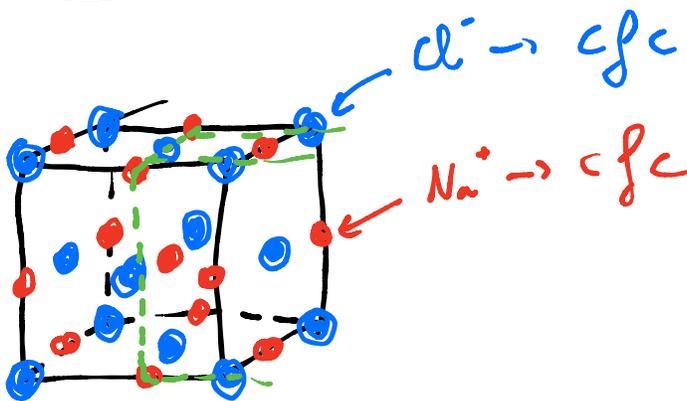
→ graphite: hexagonale NON compacte.



$$\frac{c}{a} = 2,36$$

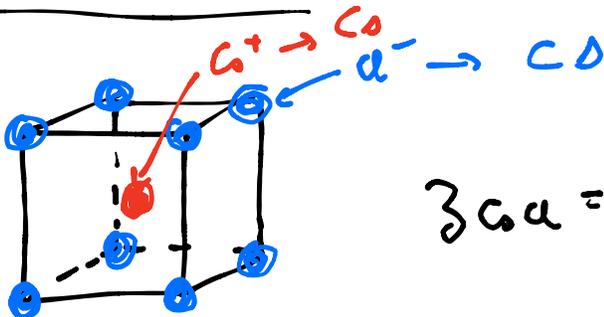
(vs  $\frac{c}{a} = 1,63$  pour h.c.)

4. Structure NaCl :



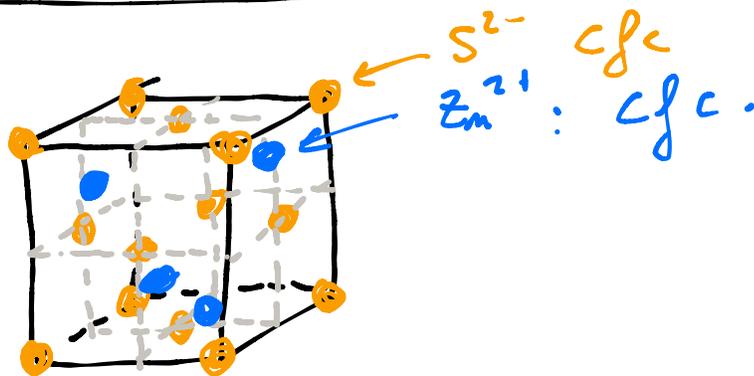
groupement formulaire :  $Z_{NaCl} = 4$

5. Structure CsCl



$$Z_{CsCl} = 1$$

6. Structure blende :  $ZnS$  :



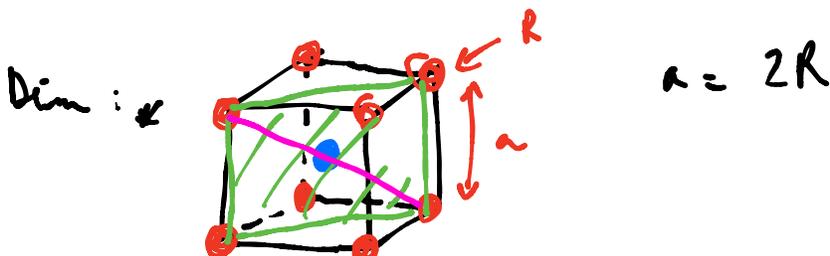
7 : Perovskite, spinelle,  $CaF_2$ , wurtzite,  $TiO_2$ , ...

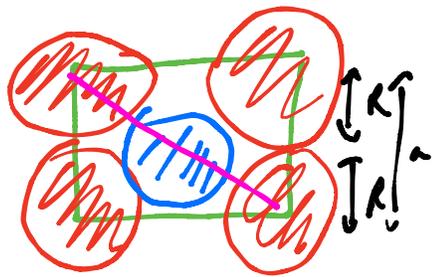
III) Sites interstitiels :

Conditions : cubique :  $\frac{r}{R} < \sqrt{3} - 1 = 0,73 \rightarrow$  Coord : 8  
 ↑  
 atome de base  
 ← impureté

Oh :  $\frac{r}{R} < \sqrt{2} - 1 = 0,41 \rightarrow$  coord : 6

Td :  $\frac{r}{R} < \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot 1 = 0,23 \rightarrow$  Coord : 4

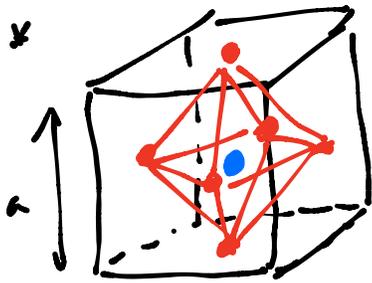




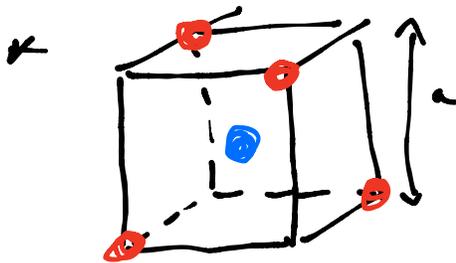
$$2R + 2r < a\sqrt{3} = 2R\sqrt{3}$$

$$2R + 2r < 2R\sqrt{3}$$

$$\boxed{\frac{r}{R} < \sqrt{3} - 1}$$



$$2R = \frac{a\sqrt{2}}{2} \rightarrow \frac{r}{R} < \sqrt{2} - 1$$



$$2R = a\sqrt{2}$$

$$\hookrightarrow \frac{r}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$$

#### IV) Indices de Miller et distance interréticulaire

- \* Les molécules du réseau peuvent être regroupées par plans //, nommés plans réticulaires.
- \* Pour une famille de plans, l'équation de celui qui passe par l'origine est:

$$hx + ky + lz = 0 \text{ avec } (h, k, l) \in \mathbb{Z}^3$$

$(h, k, l)$  sont appelées les indices de Miller de cette famille.

\* La normale,  $\vec{N}$ , caractérisent une famille de plan :

$$\vec{N}_{hkl} = h \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} + k \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} + l \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

$V$  : volume maille

\* Pour chercher  $(h, k, l)$ , il faut trouver les points.

$$(pa, 0, 0) \rightarrow pa \times h = n \quad h = \frac{n}{p} \text{ (coord fractionnaires)}$$

$$(0, qb, 0) \rightarrow qb \times k = n \rightarrow k = \frac{n}{q}$$

$$(0, 0, rc) \rightarrow rc \times l = n \quad l = \frac{n}{r}$$

exemple vert :

$$\left. \begin{array}{l} (1, 0, 0) \rightarrow h = \frac{n}{1} \\ (0, 0, 1) \rightarrow l = \frac{n}{1} \\ \text{ne s'arrête pas } \vec{b}, \text{ coupe en } +\infty \\ (0, +\infty, 0) \rightarrow k = \frac{n}{+\infty} \end{array} \right\} \begin{array}{l} n = 1 \\ h = 1 \\ k = 0 \\ l = 1 \end{array}$$

exemple rouge :

$$(1, 0, 0) \rightarrow h = \frac{n}{1} \quad \left. \right\} (111)$$

$$\left. \begin{array}{l} (0, 1, 0) \rightarrow h = \frac{a}{1} \\ (0, 0, 1) \rightarrow l = \frac{a}{1} \end{array} \right\}$$

exemple violet :

$$\left. \begin{array}{l} (1, 0, 0) \quad h = \frac{a}{1} \\ (0, \infty, 0) \quad h = \frac{a}{\infty} \\ (0, 0, 1) \quad l = \frac{a}{1} \end{array} \right\} \begin{array}{l} n=2 \\ (1 \ 0 \ 1) \end{array}$$

\* La distance interstratigraphique :  $d_{hkl}$ , la distance entre 2 plans d'une famille.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{N}_{hkl}\|}$$

cube :  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

trigonal :  $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{c^2}{a^2} l^2}}$