

Cours chimie du solide. Prépa agrég.

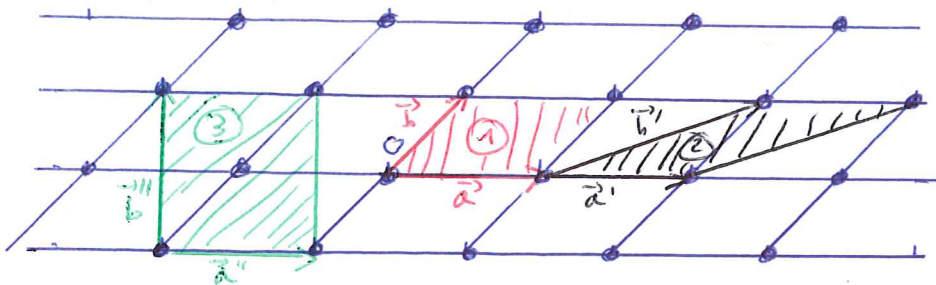
Partie I : Symétrie cristalline.

I. Vocabulaire de base.

rq : Faire une intro sur les systèmes périodiques :
→ tous les solides ne sont pas périodiques.
→ seuls les solides périodiques seront traités.

1. Réseau, nœuds, motif, structure.

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



- maille élémentaire : plus petits vecteurs construisant l'intégralité du réseau. Il peut y avoir plusieurs forme de maille élémentaire (ex (1) et (2)). Ne contient qu'un nœud de réseau.
- maille multiple : contient plusieurs nœuds. Parfois plus pratique (ex (3))
- l'origine du réseau n'a pas d'importance.

* motif : - réalité physique (atomes, molécules) qui est répétée par périodicité pour donner le cristal final.

* structure : association du motif et du réseau.

2. Système cristallin et réseau de Bravais.

* La rotation :

* Les opérations de symétrie caractérisant 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 de axe de rotations.

* Les autres opérations de symétrie possibles sont :

• les plans (mirrors) : m

• les centres d'inversion : i

• les rotations impropres : S_n .

⇒ 11 groupes avec éléments propres (= énantiomériques) *ne pas faire.*

$C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, D_2, D_3, D_4, D_6, T$ et O .

11 groupes avec l'inversion :

$C_i, C_{2h}, S_6, C_{4h}, T_d, O_h$.

10 ni centrosymétriques ni énantiomériques

$T_d, C_{6v}, D_{3h}, D_{2d}, C_{4v}, C_{3h}, C_{3v}, C_{2v}, S_4, C_s$.

⇒ 32 groupes.

Ces opérations de symétrie imposent des propriétés aux paramètres de maille : $\|\vec{a}\|$, $\|\vec{b}\|$, $\|\vec{c}\|$, $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{a}, \vec{c})$

$$\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$$

groupes	géométrie	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_3, 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}	$a = b = c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	trigonale
C_4, S_4, C_{4h}, C_{4v} D_4, D_{2d}, D_{4h}	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tétraédrique
$C_6, C_{3h}, C_{6h}, C_{6v}$ D_6, D_{3h}, D_{6h}	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	hexagonale
T, T_h, T_d O, O_h	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	cubique

□
sym du
réseau.

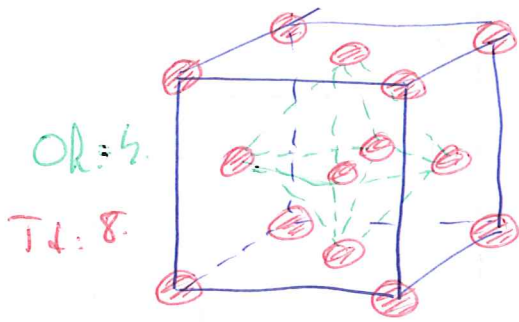
A partir de la Bravais à proposé une représentation des mailles de tel sorte que les axes cristallins correspondent à des opérations de symétrie.

→ Conséquence : certaines mailles sont multiples.

→ présentation des réseaux de Bravais : P, I, F, A, B, C.

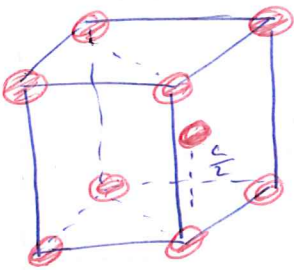
II Les structures de base.

A. Cubique face centrée (cfc). (ex: Al, Cu, Ni, Fe, Pt)

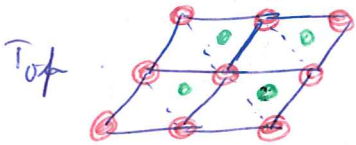


- maille multiple.
- Quelle est la maille élémentaire?
- nbre atomes / maille: 8.
- compacte: définition: $\sigma = 0,73 = \pi \frac{\sqrt{2}}{6}$.
- coordination: 12.

B. Hexagonale compacte: hc (ex: Be, Mg, Ti, Re, Ru).



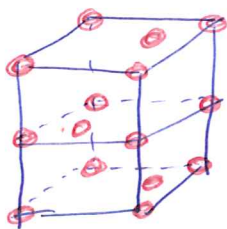
- simple ou multiple?
- 2 atomes / mailles.
- compacte
- $c = a \sqrt{\frac{8}{3}}$



- sites interstitiels: $\left. \begin{array}{l} 4 \text{ sites Td.} \\ 2 \text{ sites Oh.} \end{array} \right\} \text{ maille élémentaire}$
- $\left. \begin{array}{l} 12 \text{ sites Td.} \\ 6 \text{ sites Oh.} \end{array} \right\} \text{ maille hexagonale.}$

3. autres systèmes monodimensionnels:

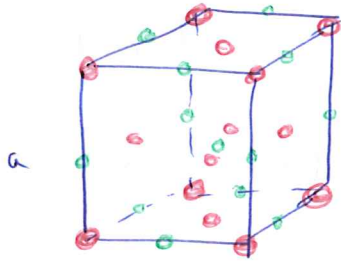
- CC, Cs.
- diam ant: CFC + $\frac{1}{2}$ site Td occupé, compacte?
- graphite hexagonale NON compacte:



$$\frac{c}{a} = 2,36 \quad (\text{vs } 1,63 \text{ pour hc}).$$

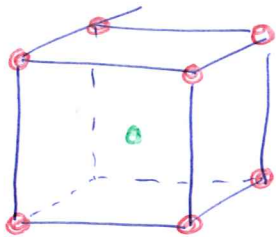
4- Structure NaCl.

→ Na et Cl forment chacun un sous-réseau cfc.



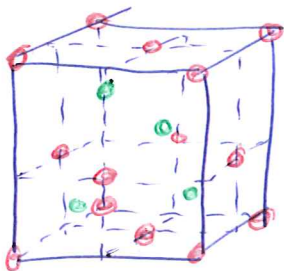
→ environnement Oh pour Na et Cl.

5- Structure CsCl.



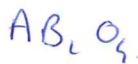
Cs et Cl forment chacun un sous-réseau cubique simple.

6- Structure blende : ZnS.



Zn et S forment chacun un sous-réseau cfc.

7- Perovskite, spinelle (en détail), CaF₂, wurtzite, TiO₂.

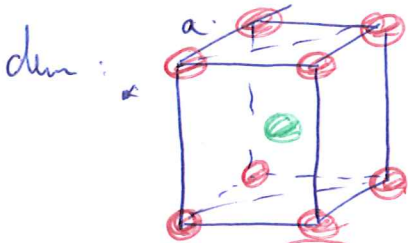


4. Sites interstitiels.

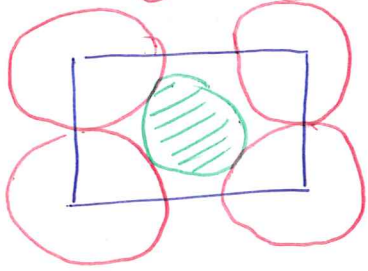
Conditions: cubique: $\frac{r}{R} < \sqrt{3} - 1 \approx 0,73$ (coord 8)

Oh: $\frac{r}{R} < \sqrt{2} - 1 \approx 0,41$ (coord 6)

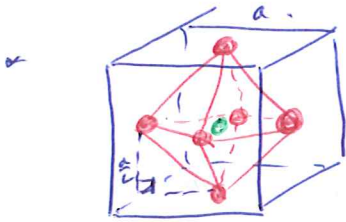
Td: $\frac{r}{R} < \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,35$ (coord 4)



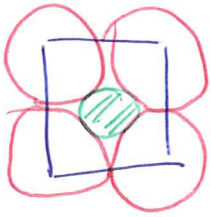
$$2R = a.$$



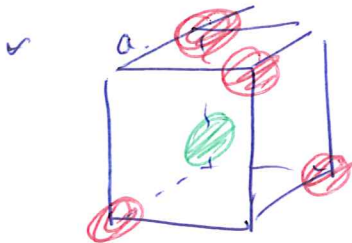
$$2R + 2r < a\sqrt{3} \Rightarrow \frac{r}{R} < \sqrt{3} - 1.$$



$$2R = \frac{a\sqrt{2}}{2} \rightarrow a = 2\sqrt{2}R.$$



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



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

$$R + r = a\frac{\sqrt{3}}{2} \rightarrow \frac{r}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1.$$

III. indices de Miller et distance interplanaire:

* Les nœuds du réseau peuvent être regroupés en plans // nommés plans réticulaires.

* Pour une famille de plans, l'équation de celui qui passe par l'origine est:

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

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

* La normale, \vec{N} , caractérisant une famille de plans

$$\text{est: } \vec{N}_{\text{Miller}} = h \frac{(\vec{b} \wedge \vec{c})}{V} + k \frac{(\vec{c} \wedge \vec{a})}{V} + l \frac{(\vec{a} \wedge \vec{b})}{V}$$

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

$$(pa, 0, 0) \rightarrow pah = m \rightarrow h = \frac{m}{p} \quad (\text{coord fractionnaire})$$

$$(0, qb, 0) \rightarrow qbk = m \rightarrow k = \frac{m}{q}$$

$$(0, 0, rc) \rightarrow rcl = m \rightarrow l = \frac{m}{r}$$

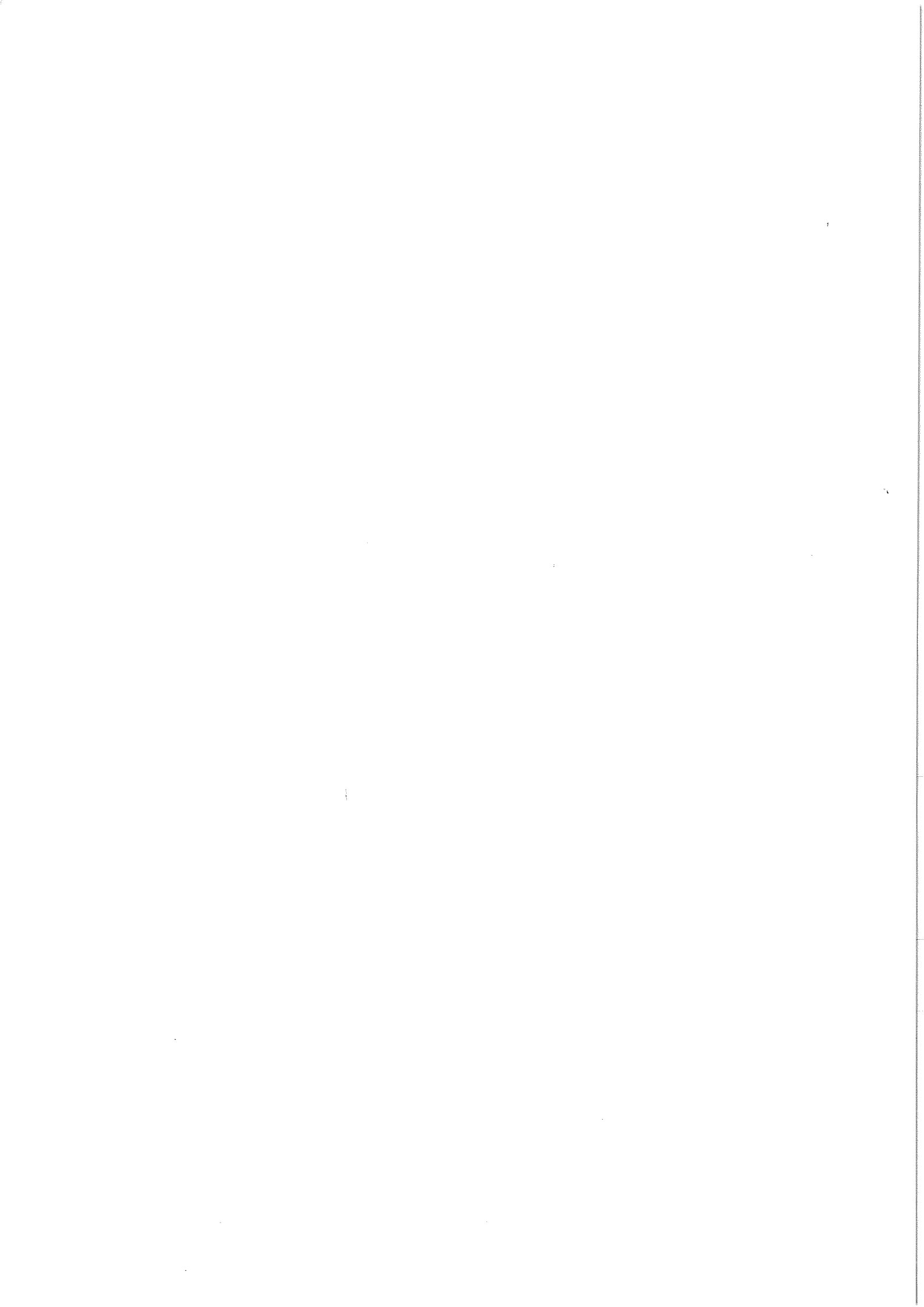
* donner exemple.

* La distance entre 2 plans (h, k, l) est:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{N}_{hkl}\|} = \frac{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma - \frac{2kl}{bc} (\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma)}}$$

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

$$\text{tétraédral: } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{4}{3} l^2}}$$



Partie II. Diffraction des RX.

I. Espace réciproque:

On peut définir une maille imaginaire, caractérisée par les vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* tq :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}$$

ils sont homogènes à l'inverse d'une longueur et donnent naissance à l'espace réciproque.

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{a} \cdot \vec{c}^* = \vec{b} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = \vec{c} \cdot \vec{a}^* = \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0$$

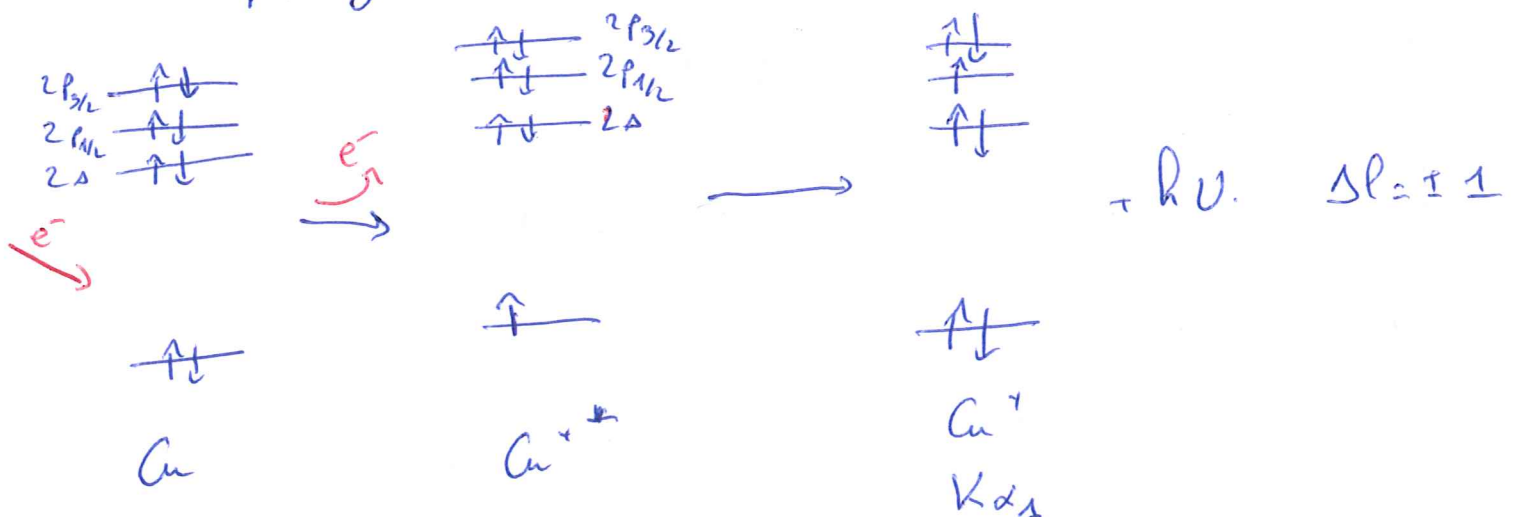
$$\vec{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

II. Diffraction.

* Rayons X. \rightarrow de 0,01 à 10 nm (0,1 à 100 Å).

- dans notre cas, seul les plans d'atomes vont diffracter \Rightarrow RX de l'ordre de la distance interatomique $\sim 1-2$ Å.

- Obtenue par fluorescence après ionisation :



$K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont très proches : $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$

- Il y'a aussi les synchrotrons.

* Diffusion par 1 e^- :

Théorie de Thomson : $I_{\text{diff}} = I_0 \left(\frac{r_e}{r}\right)^2 P(\theta)$.

$$r_e = \text{rayon classique de l}'e^- = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$$

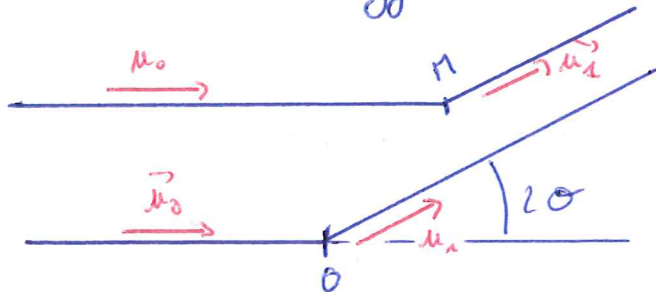
→ ce sont les e^- qui diffusent (et donc diffractent).

$$I_{\text{diff}} = |A_{\text{el}}|^2$$

* Diffusion d'un atome.

* chaque e^- diffracte.

* Si deux centres diffusants : O et M.



L'amplitude de sens reliée à la différence de phase entre les 2 rayons : $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{OM} \cdot (\vec{u}_1 - \vec{u}_0) = 2\pi \vec{OM} \cdot \vec{S}$

$$\text{avec } \vec{S} = \frac{\vec{u}_1 - \vec{u}_0}{\lambda} \quad \text{avec } |\vec{S}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

* Atome = densité électronique : $\rho(r)$ tq $\int_V \rho(r) dv = Z_{\text{at}}$

$$A_{\text{diff}}(\vec{S}) = A_{\text{el}} \int_V \rho(\vec{r}) e^{i2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} dv$$

$$= A_{\text{el}} \int_{r=0}^{+\infty} \rho(r) \frac{\sin\left(\frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}\right)}{\frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}} 4\pi r^2 dr = \dots \int \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$$

$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$: la ctm de forme atomique, transformée de Fourier de la densité électronique, tabulé.

→ donner exemple et commenter.

a diffraction par un cristal.

→ chaque atome diffracte :

$$\vec{OH} = \vec{OO'} + \vec{O'H} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} + x_H\vec{a} + y_H\vec{b} + z_H\vec{c}$$

$$A_{diff}(\vec{S}) = \underbrace{\sum_{u=0}^{N_a-1} \sum_{v=0}^{N_b-1} \sum_{w=0}^{N_c-1}}_{\text{Somme sur toutes les mailles.}} \underbrace{\sum_{i=1}^m}_{\text{Somme sur tous les atomes d'une maille.}} e^{i2\pi \vec{S} \cdot \vec{OH}_i} f_i$$

$$= \underbrace{\sum_{u=0}^{N_a-1} e^{i2\pi \vec{S} \cdot \vec{a} u}}_A \underbrace{\sum_{v=0}^{N_b-1} e^{i2\pi \vec{S} \cdot \vec{b} v}}_B \underbrace{\sum_{w=0}^{N_c-1} e^{i2\pi \vec{S} \cdot \vec{c} w}}_C \underbrace{\sum_{i=1}^m f_i e^{i2\pi (\vec{S} \cdot \vec{a} u + \vec{S} \cdot \vec{b} v + \vec{S} \cdot \vec{c} w)}}_D$$

A, B, C $\neq 0$ uniquement si :
 $(N_a, N_b, N_c \rightarrow +\infty)$.

$$\begin{aligned} \vec{S} \cdot \vec{a} &= \text{entier} = h \\ \vec{S} \cdot \vec{b} &= k \\ \vec{S} \cdot \vec{c} &= l \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \vec{S} &= h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \\ \Rightarrow \vec{S} &= N\vec{hkl} \end{aligned}$$

$$|\vec{S}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = |N\vec{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

$\Rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ généralisation : $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$

Loi de Bragg.

$$D = \sum_{i=1}^m f_i e^{2i\pi (hx_i + ky_i + z_i l)} = \text{facteur de structure.}$$

h_x : + 1 atome à l'origine, 1 atome au centre
 $(0,0,0)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

$$A_{\text{diff}} = \int_A e^{2i\pi (0+0+0)} + \int_A e^{2i\pi (h/2 + k/2 + l/2)}$$

$$= \int_A (1 + e^{i\pi (h+k+l)})$$

si $h+k+l$ pair: $A_{\text{diff}} = 2 \int_A$

si $h+k+l$ impair: $A_{\text{diff}} = 0 \rightarrow$ extinction systématique.

* KCl: système NaCl.

Cl: $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

K: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ $(0, \frac{1}{2}, 0)$ $(0, 0, \frac{1}{2})$.

$$A_{\text{diff}} = \int_K (e^{2i\pi (h/2 + k/2 + l/2)} + e^{2i\pi (h/2)} + e^{2i\pi (k/2)} + e^{2i\pi (l/2)})$$

$$+ \int_{Cl} (e^0 + e^{2i\pi (h/2 + k/2)} + e^{2i\pi (h/2 + l/2)} + e^{2i\pi (k/2 + l/2)})$$

$$= \int_K (e^{i\pi (h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l})$$

$$+ \int_{Cl} (1 + e^{i\pi (h+k)} + e^{i\pi (h+l)} + e^{i\pi (k+l)})$$

si $h+k+l$ pair \rightarrow tous pairs: $A_{\text{diff}} = 4 \int_K + 4 \int_{Cl}$
 \rightarrow 2 impairs: $A_{\text{diff}} = 0$

si $h+k+l$ impair \rightarrow tous impairs: $A_{\text{diff}} = -4 \int_K + 4 \int_{Cl}$
 \rightarrow 2 pairs: $A_{\text{diff}} = 0$

\rightarrow explique le diffractogramme de KCl et KBr.