

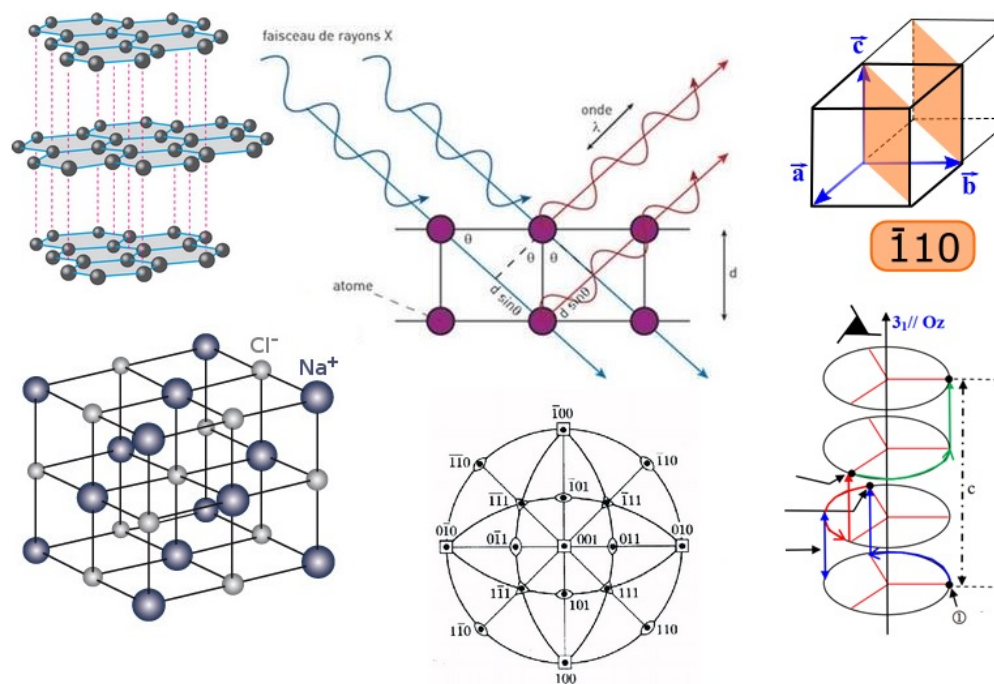


Université Mohamed Premier
Faculté Pluridisciplinaire Nador
Département de Chimie



الكلية متعددة التخصصات النواكور
ⵜⴰⵎⴻⵔⴰⵏ ⵜⴰⵎⴻⵔⴰⵏ ⵜⴰⵎⴻⵔⴰⵏ
Faculté Pluridisciplinaire de Nador

COURS DE CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE ET CRISTALLOCHIMIE I



FILIERES SMP-SMC

SEMESTRE 4

Année universitaire : 2020-2021

Réalisé Par :

Pr. Mohamed ABOU-SALAMA

Volume horaire

| Composants de module | Volume horaire | | |
|------------------------------|----------------|----|----|
| | Cours | TD | TP |
| Cristallographie géométrique | 9 | 9 | 2 |
| Cristallochimie | 9 | 9 | 4 |
| VH global du module | 18 | 18 | 6 |
| Volume horaire total | 42 | | |

OBJECTIFS DU COURS

Objectif général

- Comprendre la relation entre la composition et la structure des matériaux cristallins dans la perspective de faire la corrélation aux propriétés physiques.

Objectifs spécifiques

- Différencier les solides cristallins et les solides amorphes
- Décrire un cristal comme un assemblage de mailles parallélépipédiques
- Déterminer le motif, la coordinence, la compacité pour une structure donnée
- Calculer la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure donnée
- Relier le rayon (métallique, ionique ou covalent) aux paramètres de la maille
- Situer les sites octaédriques et tétraédriques d'une structure donnée

PREREQUIS

- Evolution des propriétés des éléments chimiques dans le tableau périodique
- Architecture des molécules
- Les différents types de liaisons (métallique, ionique, covalente, ...)
- Notions de bases relatives à la géométrie dans l'espace.

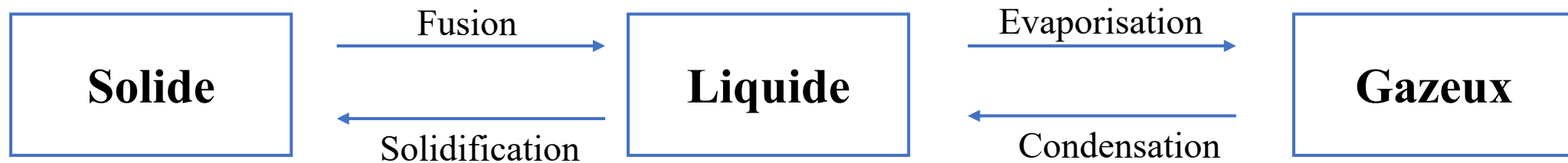
Partie I : Cristallographie Géométrique

I. Les états physiques de la matière

La **matière** peut exister en général sous trois états différents : **l'état solide**, **l'état liquide** et **l'état gazeux**. La forme sous laquelle se trouve la matière est déterminé par les interactions entre les particules constitutives : **atomes**, **molécules** ou **ions**.

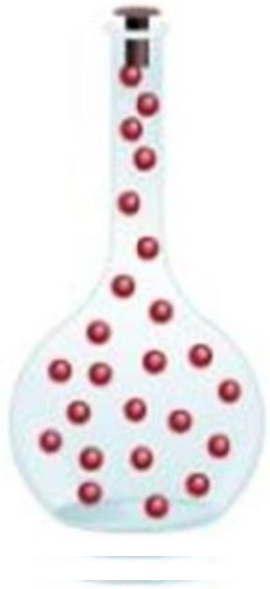
L'exemple le plus familier dans ce sens est celui de la vapeur d'eau, de l'eau et de la glace qui représente trois états physiques d'un matériau constitué de la même molécule **H₂O**.

Les liquides et **les gaz** sont des fluides, déformables sous l'action de forces très faibles, par contre **les solides** ont une forme propre et leur déformation exige des forces importantes.



Les trois états physiques se singularisent par leurs caractéristiques. Le tableau regroupe ces différentes caractéristiques

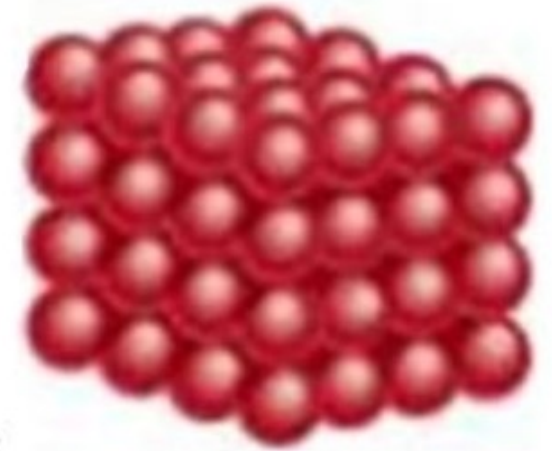
| | Gaz | Liquide | Solide |
|----------|-----------|-----------|---------|
| Forme | Indéfinie | Indéfinie | Définie |
| Volume | Indéfinie | Définie | Définie |
| Liaisons | Faibles | Moyennes | Fortes |



L'état gazeux : les particules sont éloignées les unes des autres et sont animées d'une vitesse élevée



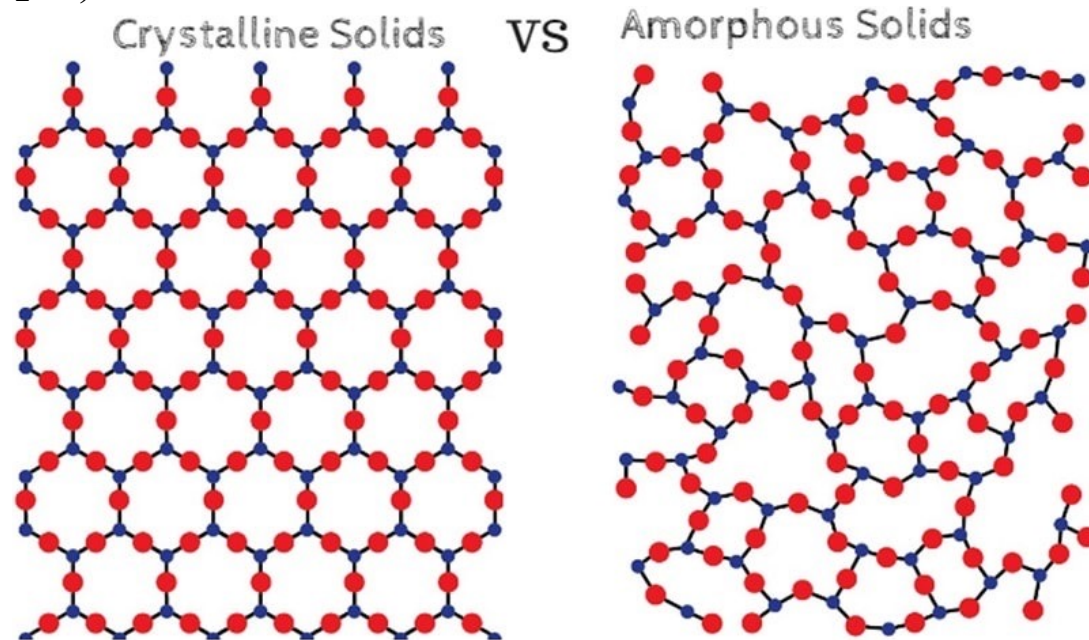
L'état liquide : les particules sont proches les unes des autres et faiblement liées. Elles sont mobiles



L'état solide : les particules sont fortement liées et maintenues fixes. Ils vibrent sans s'écarter trop de leur place

Selon l'arrangement des atomes dans le solide on peut distinguer deux classes : **les solides cristallins** et **les solides amorphes**.

- **Les solides amorphes** caractérisé par une structure **désordonnée** ; les espèces constitutives sont réparties de façon **désordonné** ; les propriétés physiques et chimiques sont identiques dans toutes les directions de l'espace (**isotropie**) ; les verres et les matières plastiques en sont des exemples courants.
- **Les solides cristallins** caractérisé par une structure ordonnée ; les espèces constitutives (atomes, molécules ou ions) sont réparties de façon symétriques et **très ordonnée** ; les propriétés physiques et chimiques varient d'une direction à l'autre (on parle **d'anisotropie**) ; on trouve par exemple des cristaux métalliques (Na, Fe, Cu...), des cristaux ioniques (CsCl, NaCl, CaF₂...)



II. Classification des solides cristallins

Les solides cristallins sont formés par l'empilement ordonné dans les trois dimensions de l'espace. Leur classification en catégorie dépend de la nature des liaisons qui assurent la cohésion de l'édifice. On distingue 4 modèles :

- **Les cristaux métalliques** : les entités sont des atomes métalliques et la liaison est dite liaison métallique, Elle se traduit par un assemblage des ions positives baignant dans un nuage d'électrons, Exemple Na(s), Fe(s).
- **Les cristaux ioniques** : les entités sont des ions et la liaison est dite liaison ionique. Elle s'explique par un transfert d'électron de l'atome le moins électronégatif (ion positif) sur l'atome le plus électronégatif (ion négatif) dont les interactions de l'ordre électrostatique maintiennent la stabilité du cristal, Exemple NaCl(s), CaF₂(s).
- **Les cristaux covalents** : les entités sont des atomes non métalliques et la liaison est de nature covalente. Elle correspond à un partage symétrique d'électron entre atomes d'électronégativités semblables et non ionisés. Autrement dit, les atomes constituant ces solides sont liés entre eux par la mise en commun de paire d'électron , Exemple diamant et graphite.
- **Les cristaux moléculaires** : les entités sont des molécules interagissent entre elles et la cohésion est assuré par des liaisons de type Vander Waals ou liaisons hydrogène, Exemple I₂(s) et H₂O(s).

III. Notion Préliminaire de la cristallographie géométrique

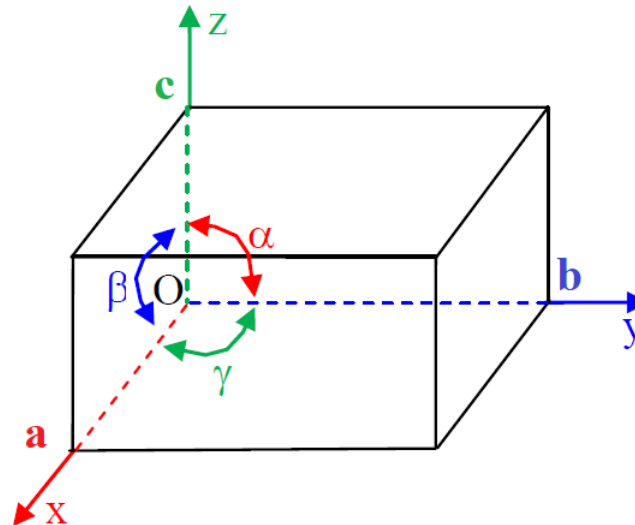
La cristallographie géométrique repose sur un certain nombre de notions. Ces notions sont celles du **cristal**, de **la maille**, du **réseau ponctuel**, des **rangées réticulaires**, des **familles de plans réticulaires**, des **systèmes cristallins**, des **réseaux de bravais**, du **réseau réciproque**, de **la symétrie** et de **la diffraction des rayons X par les solides cristallisés**.

III.1. Le cristal

Un cristal est un solide dont les constituants de base (atomes, ions ou molécules) sont assemblés de manière périodique et régulière suivant les 3 directions d'un réseau tridimensionnel.

III.2. La maille

Une maille (voir figure ci-dessous) est l'unité de base à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal (le cristal est obtenu par juxtaposition périodique et régulière des mailles qui le composent). L'étude d'un cristal se limitera donc à l'étude de l'une de ses mailles.



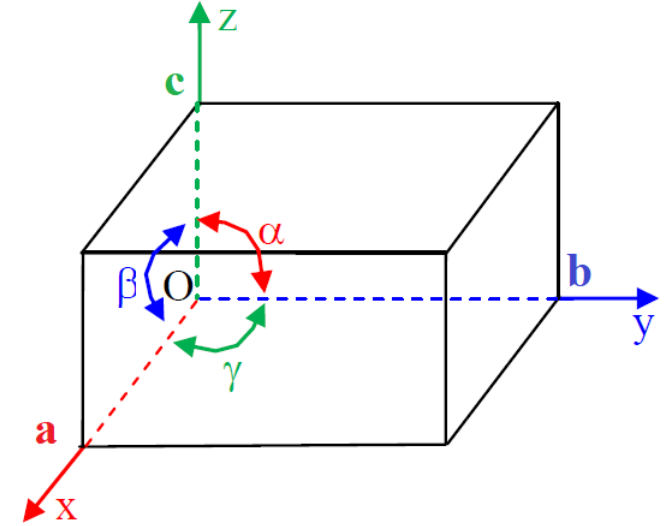
De façon générale, la maille est un parallélépipède dont la description nécessite la connaissance de six paramètres géométriques :

- Trois paramètres linéaires ; c-à-d trois distances a , b et c , telles que :

a , b et c

- Trois paramètres angulaires ; c-à-d trois angles α , β et γ , tels que :

$$\alpha = (\vec{b}, \vec{c}), \beta = (\vec{c}, \vec{a}) \text{ et } \gamma = (\vec{a}, \vec{b})$$

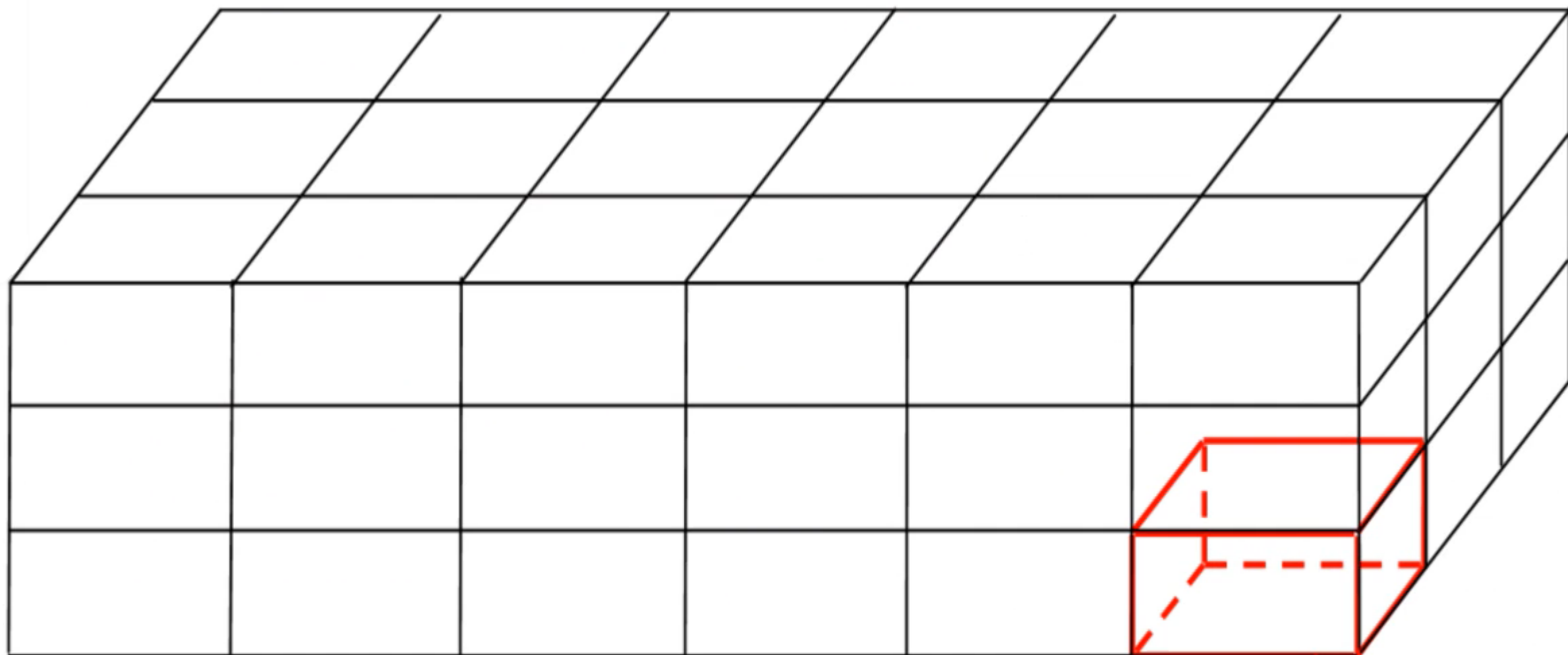


Toute maille du cristal, s'obtient en faisant subir à la maille origine la translation suivante :

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

\vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs de base de la maille origine.

u , v et w sont des nombres entiers relatifs ($\in \mathbb{Z}$).



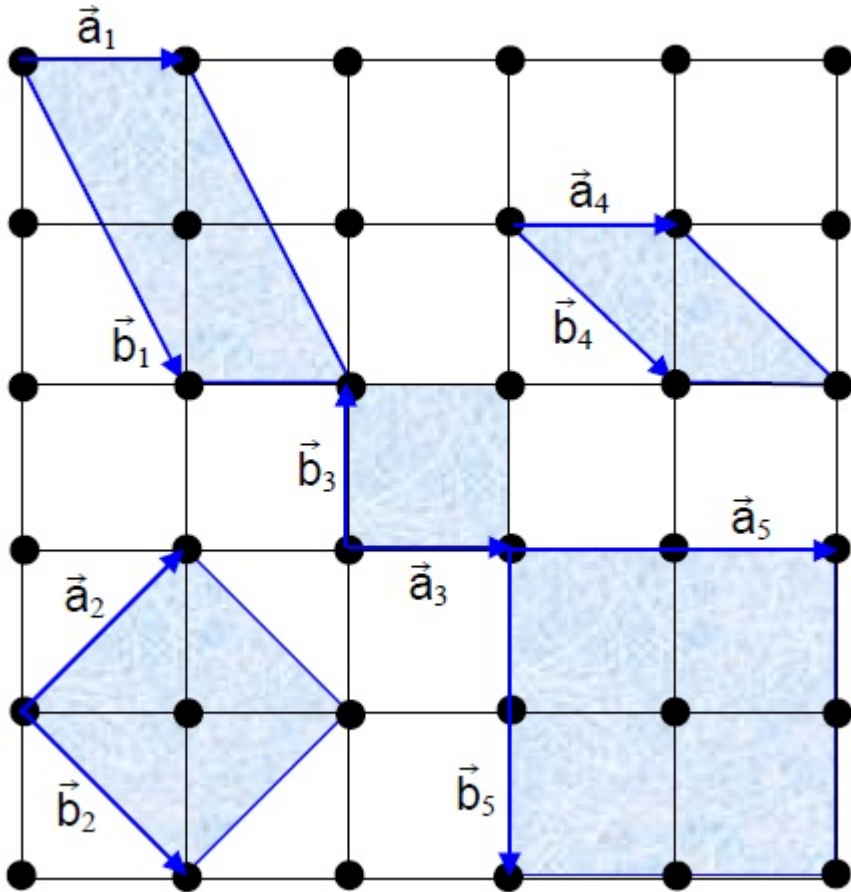
Cristal \equiv boîte de sucre en morceaux

morceau de sucre \equiv maille

Multiplicité de maille

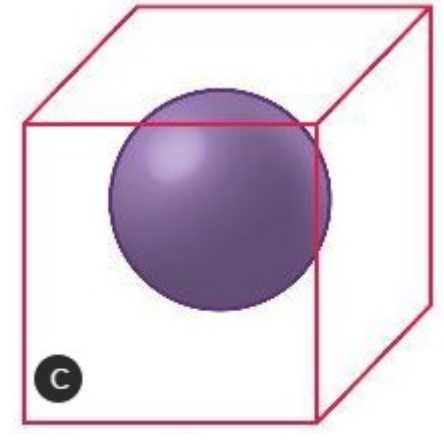
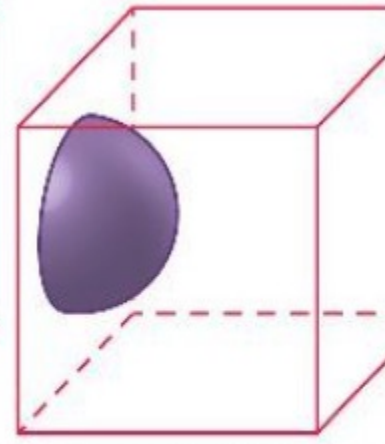
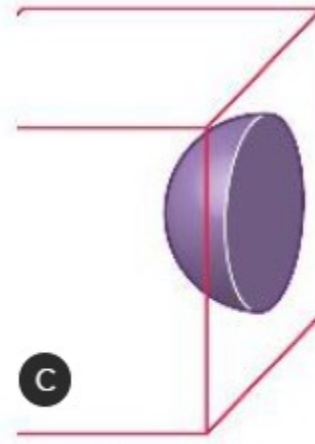
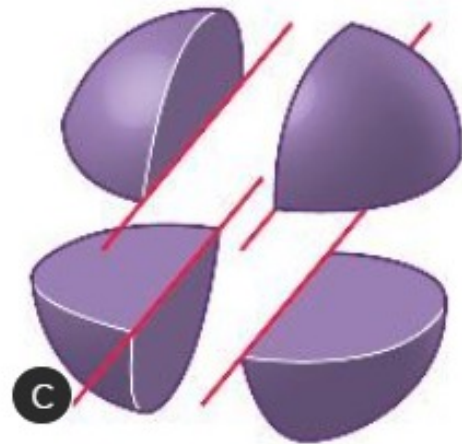
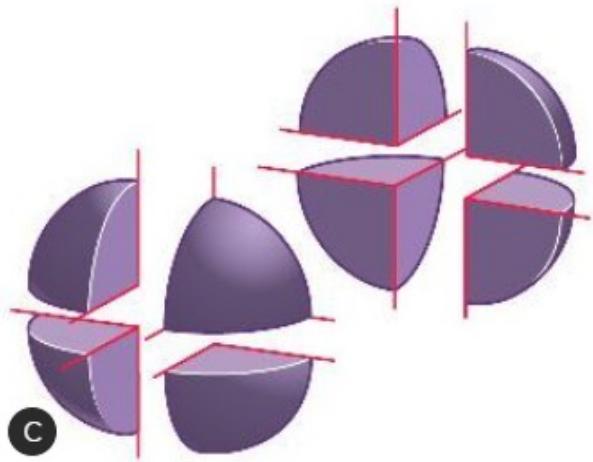
On distingue deux types de maille élémentaires:

- Maille simple (primitive) : si elle ne contient qu'un seul nœud; elle a une multiplicité égale à 1.
- Maille multiple : si elle contient plusieurs nœuds (2,3,4.....); elle a donc une multiplicité supérieure à 1 (2,3,4.....)



- Les mailles de paramètres (\vec{a}_1 , \vec{b}_1) et (\vec{a}_2 , \vec{b}_2) sont d'ordre 2 (puisque'elles contiennent deux nœuds chacune : $1 \times 1 + 4 \times 1/4$).
- Les mailles de paramètres (\vec{a}_3 , \vec{b}_3) et (\vec{a}_4 , \vec{b}_4) sont simples (puisque'elles contiennent un seul nœud chacune : $4 \times 1/4$).
- La maille de paramètres (\vec{a}_5 , \vec{b}_5) est d'ordre 4 (puisque'elle contient quatre nœuds : $1 \times 1 + 4 \times 1/4 + 4 \times 1/2$).

Lors du calcul du nombre de nœuds appartenant à une maille, les sommets des mailles parallélépipédiques comptent chacun pour $1/8$, les nœuds occupant les milieux d'arêtes comptent chacun pour $1/4$ et les nœuds occupant les centres de faces comptent chacun pour $1/2$.

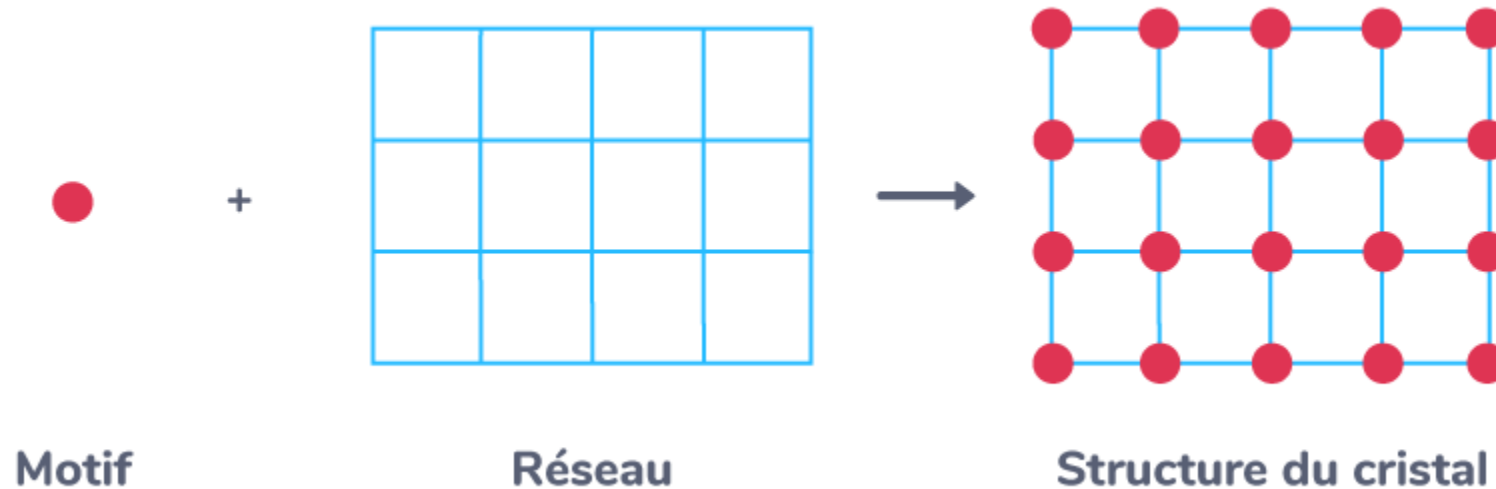


III.3. Le motif

Le **motif** cristallin est l'ensemble des entités contenues dans la **maille**. Les entités peuvent être des atomes, des ions ou des molécules. L'ensemble régulier de **motifs** est appelé **réseau cristallin**.

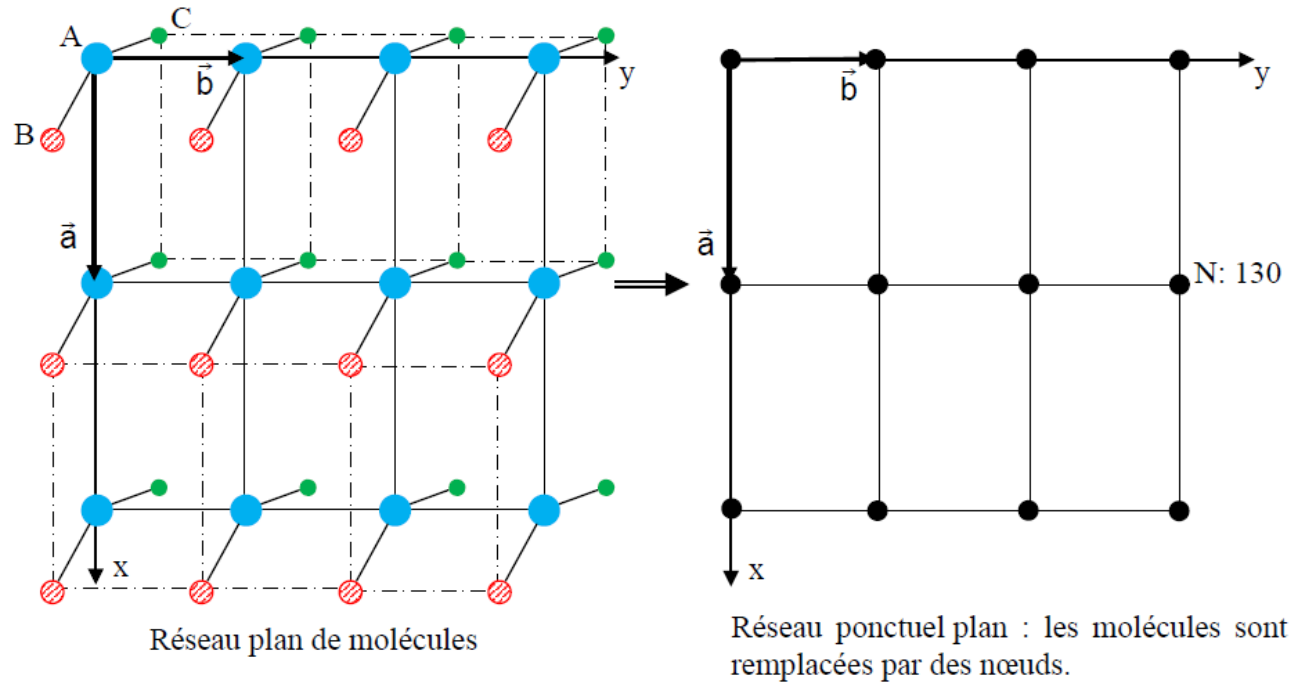
Remarque :

La **structure cristalline** correspond au **réseau cristallin** + **motif**.



III.4. Les nœuds-le réseau ponctuel

Pour une meilleure description du **réseau cristallin**, il est plus commode de remplacer les entités (**motifs**) constituant la **maille** générant de **réseau** par des points qu'on appelle des **nœuds**. L'arrangement tridimensionnel triplement périodique des **nœuds** d'un cristal s'appelle **réseau ponctuel**.



Les différents nœuds du réseau ponctuel se déduisent du nœud origine par des translations de type :

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (1)$$

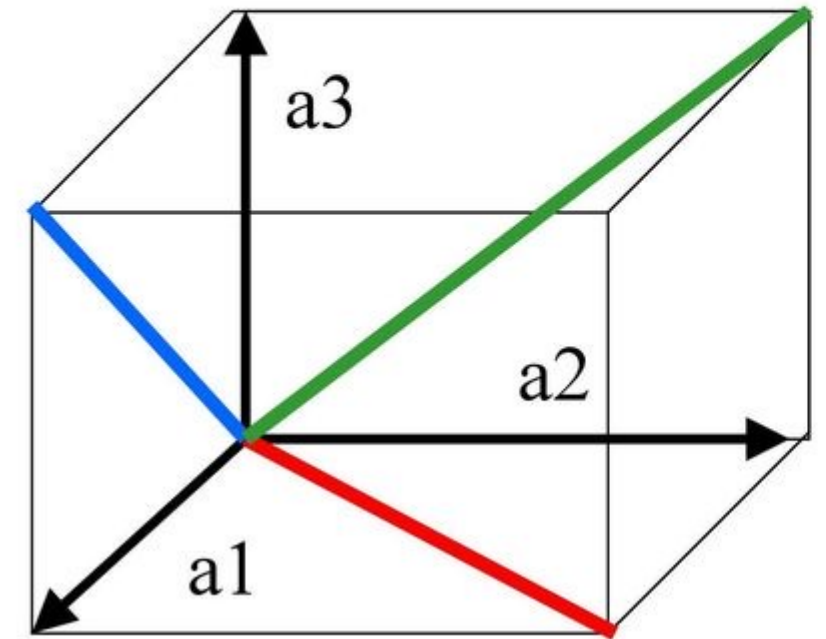
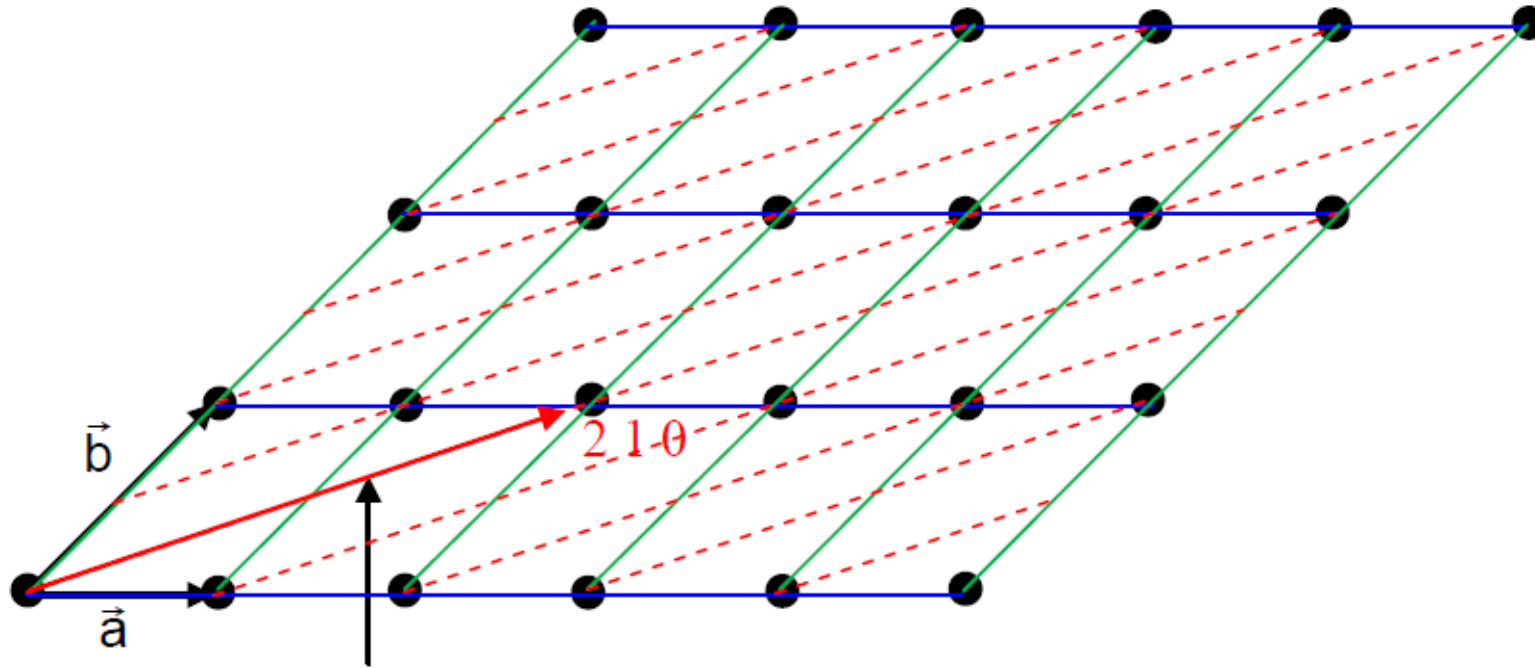
\vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs de base de la maille origine.

u , v et w sont des nombres entiers relatifs ($\in \mathbb{Z}$).

Par convention, le nœud obtenu par la translation (1) sera noté $u \ v \ w$. Par exemple, le nœud N de la figure ci-dessus sera noté 1 3 0.

III.5. La rangée réticulaire

- Dans un réseau tridimensionnel, on appelle **rangée** $[uvw]$ toute **droite** qui passant par l'origine et le nœud de coordonnée (uvw) . Les indices u , v et w sont les coordonnées du nœud dans le repère. Elles sont des entiers et premiers entre eux.
- Pour chaque rangée $[uvw]$, il y a une infinité de droites parallèles et équidistantes à cette rangée : toutes ces droites appartiennent à la famille $[uvw]$.
- Le vecteur unitaire de la rangée réticulaire $[uvw]$ est : $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$



III.6. Le plan réticulaire

Les nœuds d'un réseau ponctuel peuvent être regroupés suivant des plans appelés plans réticulaires.

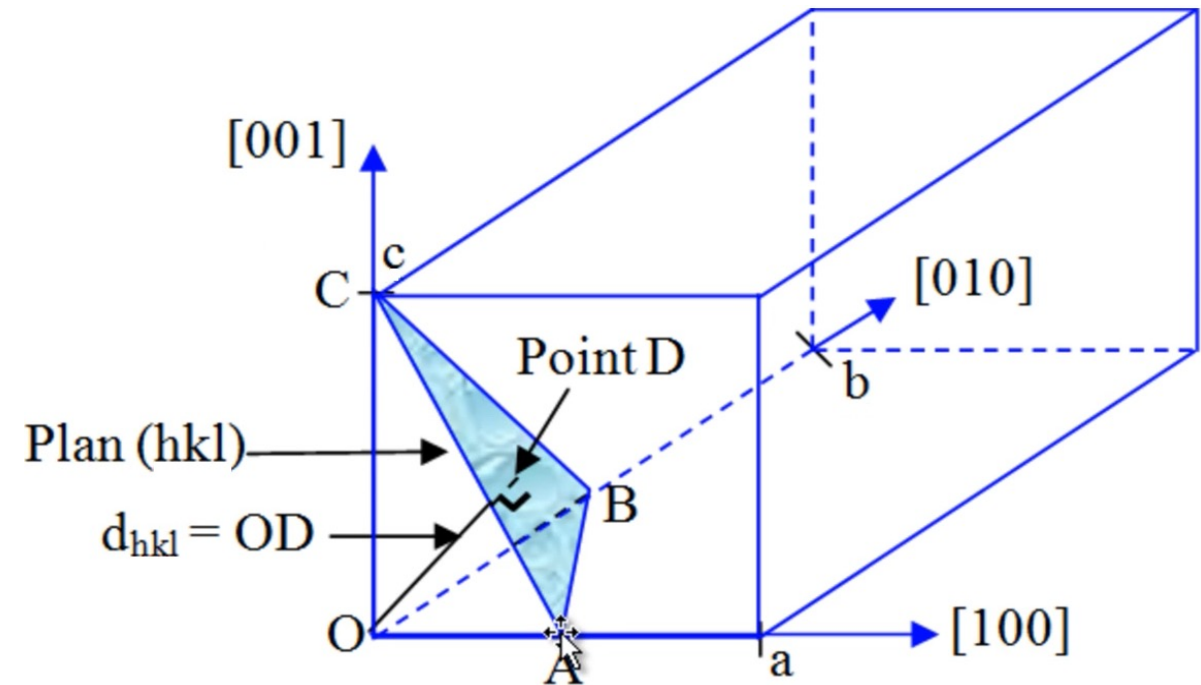
Une famille de plans réticulaires se note $(h \ k \ l)$ de telle sorte que le plan le plus proche de l'origine du réseau coupe les axes cristallographiques aux points A, B et C tels que :

$$OA = a/h, \quad OB = b/k \quad \text{et} \quad OC = c/l$$

a , b et c sont les paramètres de maille.

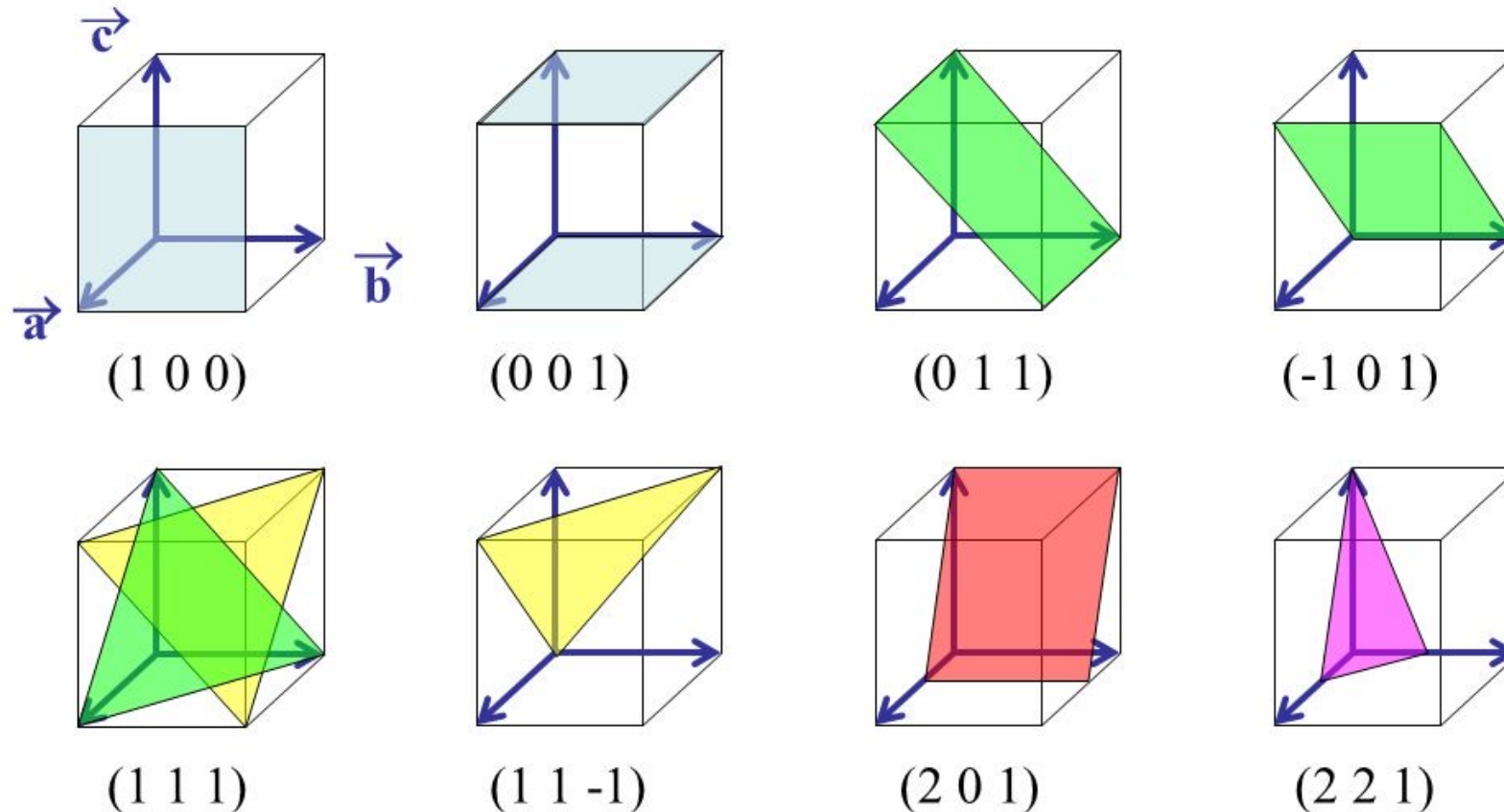
h , k et $l \in \mathbb{Z}$ et sont premiers entre eux. Ils sont appelés indices de Miller.

Les plans d'une même famille $(h \ k \ l)$ sont équidistants et leur équidistance est appelée distance inter-réticulaire et on la note d_{hkl} .



Remarque :

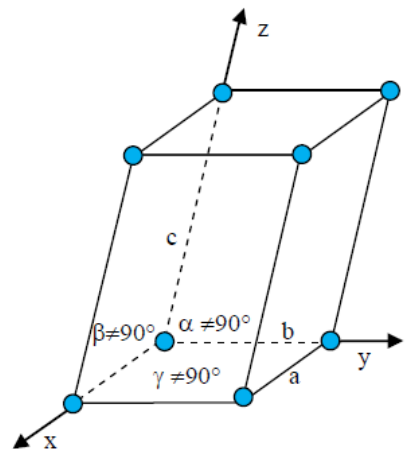
- Chaque famille réticulaire $(h\ k\ l)$ contient un plan qui passe par l'origine du réseau.
- Les familles réticulaires $(0\ k\ l)$, $(h\ 0\ l)$ et $(h\ k\ 0)$ sont respectivement parallèles aux axes Ox , Oy et Oz .
- Les familles réticulaires $(0\ 0\ l)$, $(h\ 0\ 0)$ et $(0\ k\ 0)$ sont respectivement parallèles aux plans (xOy) , (yOz) et (xOz) .
- Lorsque l'un des indices h , k et l est négatif, on convient de mettre le signe moins au-dessus de l'indice : ainsi on écrira par exemple $(1\bar{2}\bar{3})$ au lieu de $(1\ -2\ -3)$ et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ au lieu de $(-1\ -1\ -1)$.



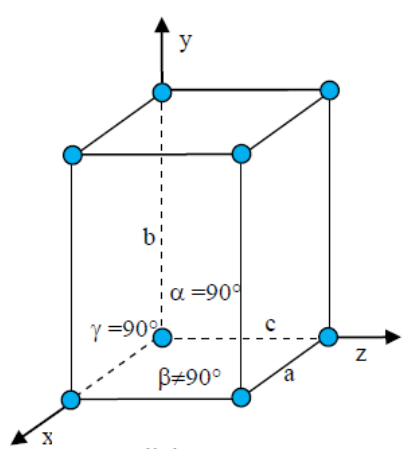
III.7. Réseaux de Bravais et systèmes cristallins

Soit un réseau ponctuel tridimensionnel généré par une maille de paramètres linéaires a , b et c et angulaires α , β et γ . A partir de considérations sur la symétrie, le cristallographe Bravais a pu distinguer 14 types de réseaux (portant son nom). La description de ces derniers, se fait à l'aide de sept systèmes d'axes caractérisés chacun par une maille spécifique. Les six paramètres a , b , c , α , β et γ caractérisant la maille d'un système donné diffèrent d'un système à un autre. Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais sont reportés sur le tableau suivant :

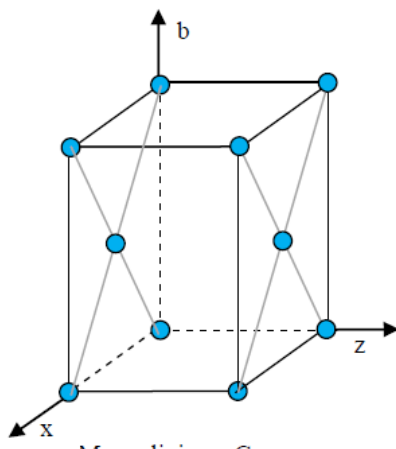
| Les 7 systèmes cristallins | Paramètres de maille | Les 14 réseaux de Bravais | Nombre de réseaux |
|-----------------------------|---|---------------------------|-------------------|
| Triclinique | a, b, c, α, β et γ quelconques | P | 1 |
| Monoclinique | a, b, c quelconques, α et $\gamma = 90^\circ$ et $\beta \neq 90^\circ$ | P, C | 2 |
| Hexagonal | $a = b, c$ quelconque $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ | P | 1 |
| Rhomboédrique (ou trigonal) | $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | P (noté R par convention) | 1 |
| Orthorhombique | a, b, c , quelconques $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | P, I, C (ou A ou B), F | 4 |
| Quadratique (ou tétragonal) | $a = b, c$ quelconque $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | P, I | 2 |
| Cubique | $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | P, I, F | 3 |



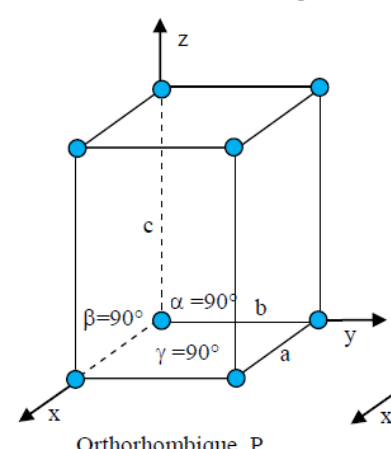
Triclinique P



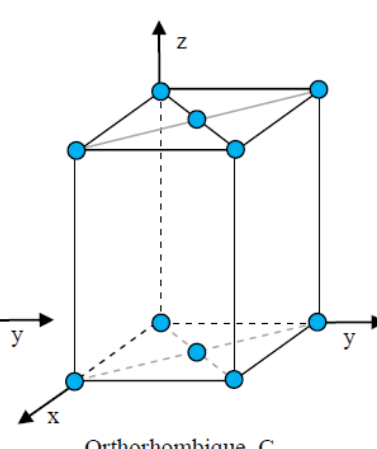
Monoclinique P



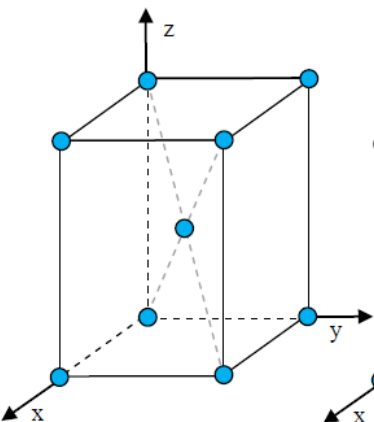
Monoclinique C



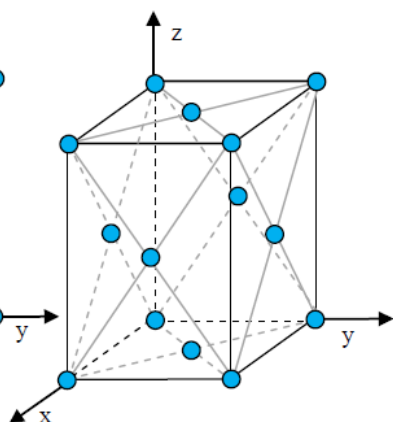
Orthorhombique P



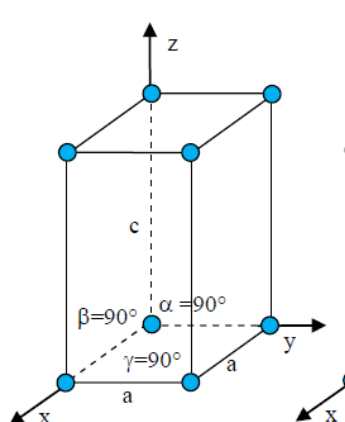
Orthorhombique C



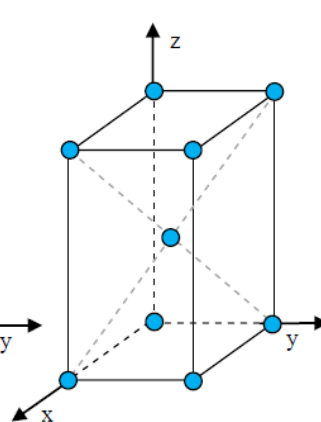
Orthorhombique I



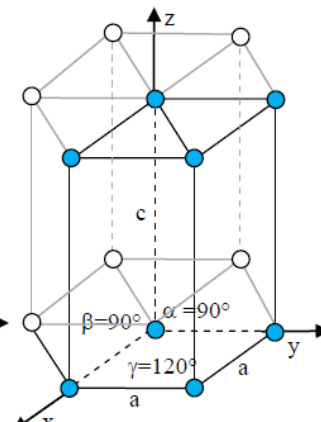
Orthorhombique F



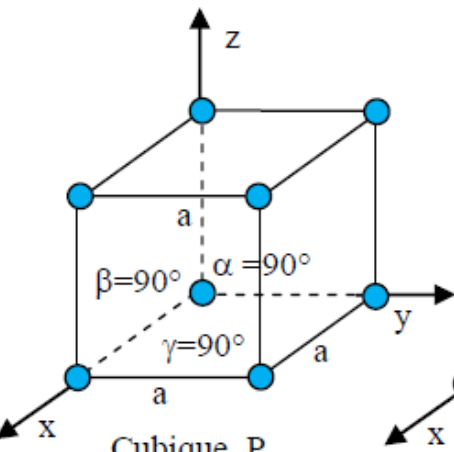
Quadratique P



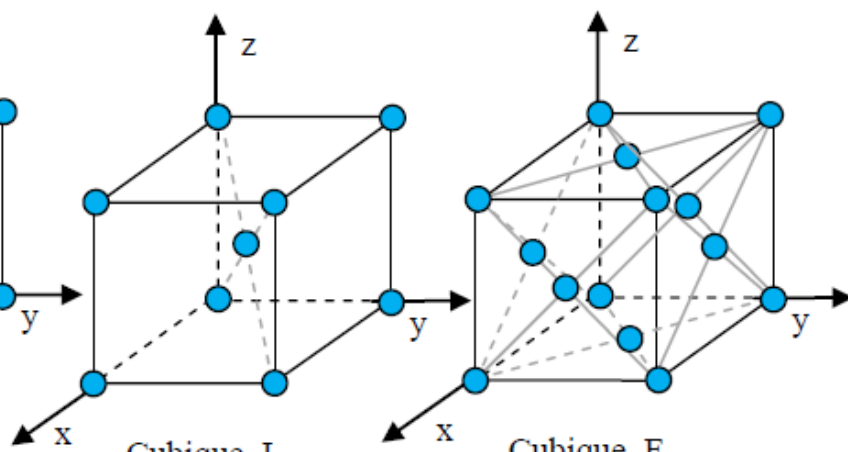
Quadratique I



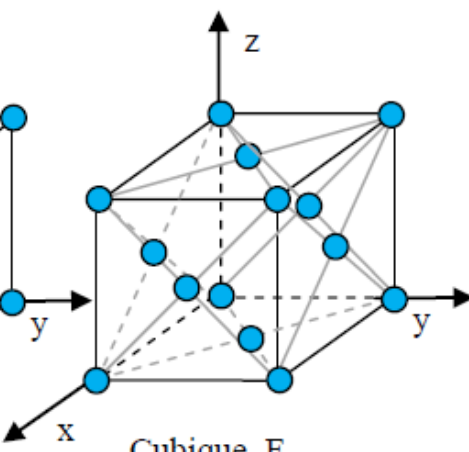
Hexagonal P



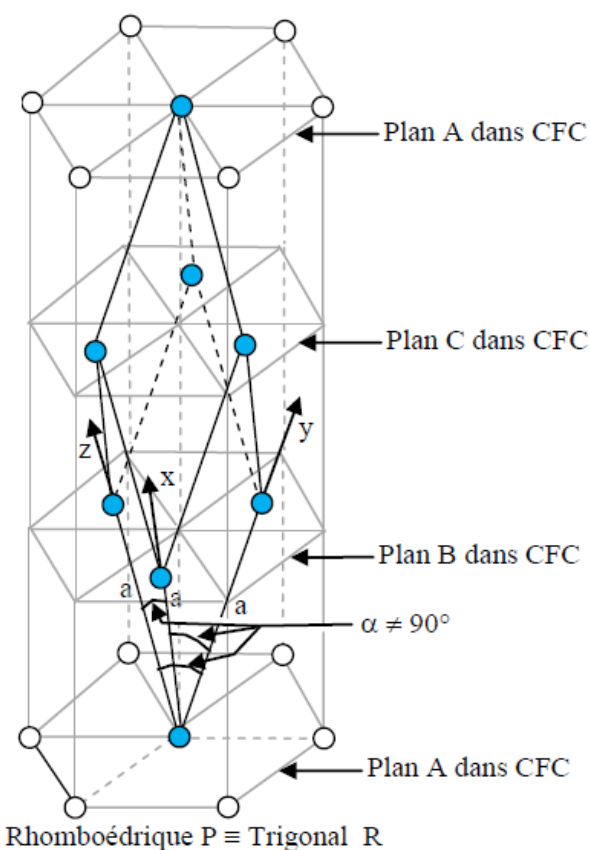
Cubique P



Cubique I



Cubique F



Rhomboédrique P \equiv Trigonal R

(voir empilement CFC suivant axe ternaire)

III.8. Réseaux réciproque

- Le réseau direct est l'espace réel dans lequel sont repérées les positions atomiques d'un cristal donné. Ce réseau est généré par la répétition périodiques et régulière d'une maille ayant pour vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .
- Le réseau réciproque est réseau purement mathématique servant à l'interprétation des données expérimentales de diffraction des rayons X par un cristal.
- Le réseau réciproque est généré par la répétition périodiques et régulière d'une maille, dite réciproque ayant pour vecteurs de base \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* .

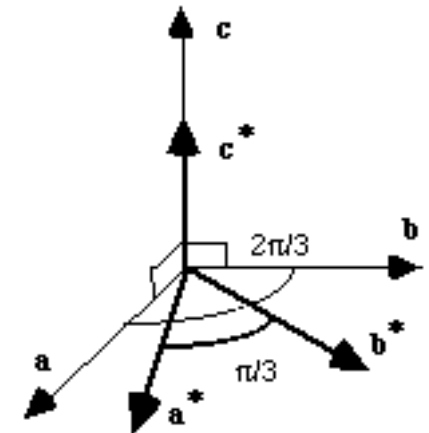
Le réseau réciproque est lié mathématiquement au réseau direct par les relations suivantes :

$(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ et $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ ont même origine

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1 \quad \vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0 \quad \vec{c} \cdot \vec{a}^* = 0$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0 \quad \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1 \quad \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0$$

$$\vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0 \quad \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0 \quad \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$$



Les équations ci-dessus traduisent le fait que :

- $\vec{a}^* \perp \text{plan}(\vec{b}, \vec{c})$ et comme le produit scalaire $\vec{a} \times \vec{a}^*$ est positif, alors \vec{a} et \vec{a}^* sont situés du même côté par rapport au plan (\vec{b}, \vec{c}) .
- $\vec{b}^* \perp \text{plan}(\vec{a}, \vec{c})$ et comme le produit scalaire $\vec{b} \times \vec{b}^*$ est positif, alors \vec{b} et \vec{b}^* sont situés du même côté par rapport au plan (\vec{a}, \vec{c}) .
- $\vec{c}^* \perp \text{plan}(\vec{a}, \vec{b})$ et comme le produit scalaire $\vec{c} \times \vec{c}^*$ est positif, alors \vec{c} et \vec{c}^* sont situés du même côté par rapport au plan (\vec{a}, \vec{b}) .

Inversement :

- $\vec{a} \perp \text{plan}(\vec{b}^*, \vec{c}^*)$, $\vec{b} \perp \text{plan}(\vec{a}^*, \vec{c}^*)$ et $\vec{c} \perp \text{plan}(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$.

Le réseau réciproque est généré par la maille de paramètres \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* , α^* , β^* et γ^*

Avec $\alpha^* = \text{angle}(\vec{b}^*, \vec{c}^*)$, $\beta^* = \text{angle}(\vec{a}^*, \vec{c}^*)$ et $\gamma^* = \text{angle}(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$

D'un autre côté :

$$\alpha + \alpha^* = \beta + \beta^* = \gamma + \gamma^* = \pi$$

L'étude des conditions géométriques de diffraction des RX par un cristal montre qu'à chaque famille de plans (hkl) correspond une rangée réticulaire réciproque notée [hkl]*. Cette dernière est normale à la famille de plans (hkl) et permet d'expliquer la diffraction des RX par la famille (hkl) :

$$[\mathbf{hkl}]^* \perp (\mathbf{hkl})$$

Le paramètre (ou période) de la rangée [hkl]* ayant pour module :

$$\vec{\mathbf{n}}_{\mathbf{hkl}}^* = \left| \mathbf{h}\vec{\mathbf{a}}^* + \mathbf{k}\vec{\mathbf{b}}^* + \mathbf{l}\vec{\mathbf{c}}^* \right|$$

(n_{hkl}^* étant le vecteur unitaire de la rangée réticulaire [hkl]*) qui correspond à l'inverse de la distance inter-réticulaire de la famille (hkl) càd que :

$$\mathbf{d}_{\mathbf{hkl}} = 1/|\vec{\mathbf{n}}_{\mathbf{hkl}}^*|$$

Détermination de l’expression de la distance interarticulaire d_{hkl}

Le calcul que la distance inter-réticulaire d_{hkl} est liée aux indices h, k, l et aux paramètres de la maille par la relation :

Soit :
$$d_{hkl} = [h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk a^* b^* \cos \gamma^* + 2hl a^* c^* \cos \beta^* + 2kl b^* c^* \cos \alpha^*]^{-1/2}$$

$$d_{hkl} = [(h^2 / (a^2 \cos^2(\vec{a}, \vec{a}^*))) + (k^2 / (b^2 \cos^2(\vec{b}, \vec{b}^*))) + (l^2 / (c^2 \cos^2(\vec{c}, \vec{c}^*))) - (2hk \cos \gamma / ((ab \cos(\vec{a}, \vec{a}^*) \cos(\vec{b}, \vec{b}^*))) - (2hl \cos \beta / ((ac \cos(\vec{a}, \vec{a}^*) \cos(\vec{c}, \vec{c}^*))) - (2kl \cos \alpha / ((bc \cos(\vec{b}, \vec{b}^*) \cos(\vec{c}, \vec{c}^*)))))]^{-1/2}$$

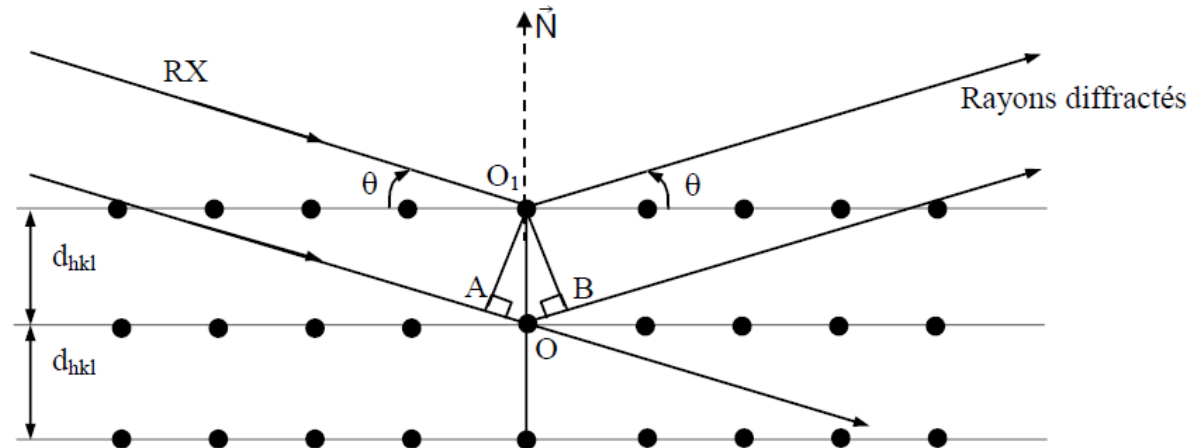
| Système cristallin | Relation entre d et les indices Miller |
|--------------------|--|
| Cubique | $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ |
| Tétragonale | $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ |
| Orthorhombique | $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$ |
| Hexagonal | $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$ |
| Monoclinique | $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$ |
| Rhomboédrique | $\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$ |

III.9. Introduction à la diffraction des rayons X- Loi de Bragg

Le cristallographe Bragg a démontré qu'on peut considérer la diffraction des rayons X par les particules placées aux nœuds d'un réseau cristallin comme une "réflexion" par les divers plans réticulaires de ce réseau. Ce concept a permis à Bragg de déterminer la loi permettant le calcul de la distance inter-réticulaire d_{hkl} d'une famille de plans réticulaires (h k l). Cette loi porte le nom de "loi de Bragg".

III.9.a. Détermination de l'expression de la loi Bragg :

Considérons une famille de plans réticulaires (h k l) de distance inter-réticulaire d_{hkl} sur laquelle tombe un faisceau monochromatique parallèle de R.X de longueur d'onde λ (cette dernière est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques), sous une incidence θ_{hkl} (figure suivante) :



La différence de marche entre les ondes diffractées par deux plans successifs est :

$$\delta = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} (= AO + OB = 2OO' \sin \theta_{hkl})$$

Pour que les ondes diffractées par deux plans consécutifs (et par conséquent, par tous les plans réticulaires de la famille (h k l)) soient en phase, il faut que la différence de marche soit un multiple de la longueur d'onde λ , soit :

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda$$

Cette relation est appelée loi de Bragg. n est l'ordre de la diffraction. $n \in \mathbb{N}^*$.

III.10. Symétrie d'orientation et de position

D'une façon générale, on dit qu'une figure F possède de la symétrie s'il existe une ou plusieurs opérations (de symétrie) qui, appliquées aux éléments de la figure, la transforment en une figure F' indiscernable de F . Les opérations traduisant les opérations de symétrie sont appelées éléments de symétrie.

Dans les cristaux, il y a deux types d'élément de symétrie :

- Les éléments de symétrie d'orientation :

Les éléments de symétrie d'orientation concernent les figures finies telle que la maille (ou le polyèdre qui constitue le cristal). Ces éléments transforment sans déformation la maille en une maille identique. Comme la maille est une figure finie (il en est de même pour le polyèdre qui constitue un cristal) le nombre d'élément de symétrie qu'elle contient est par conséquent un nombre fini.

- Les éléments de symétrie de position :

Les éléments de symétrie de position concernent les figures infinies comme la structure microscopique d'un cristal. Cette dernière est alors décrite par des opérations de symétrie dont les éléments sont en nombre infini (contrairement aux éléments de symétrie décrivant la maille, qui sont en nombre fini).

III.10.a. Symétrie des figures finies (ou Symétrie d'orientation)

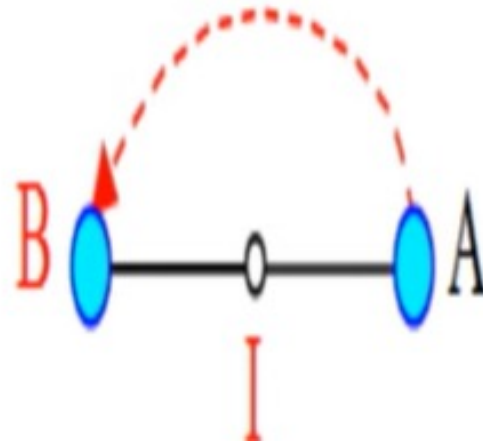
Les opérations de symétrie d'une figure finie (la maille par exemple) sont des opérations qui laissent invariant cette figure. Les points, droites et plans restant immobiles dans ces opérations sont les éléments (ou opérateurs) de symétrie. Les différents éléments de symétrie d'une figure finie se coupent en un seul point : ainsi ces éléments de symétrie constituent ce qu'on appelle un **groupe ponctuel de symétrie** (on dit couramment « **groupe ponctuel** »).

Les éléments de symétrie d'une figure finie (Symétrie d'orientation) restent immobiles lors de l'opération de Symétrie d'orientation. Ces éléments sont au nombre de cinq :

- Le centre de symétrie (ou d'inversion)
- Le plan de symétrie (ou miroir)
- Les axes de rotation d'ordre n (appelés aussi axes directs ou axes propres)
- Les axes de rotation-inversion d'ordre n (appelés aussi axes indirects ou axes impropres)
- Les axes de rotation-réflexion d'ordre n .

III.10.a.1. Centre de symétrie (ou d'inversion)

Une figure (maille par exemple) possède la symétrie d'inversion par rapport à un point I, si tout point A (atome ou ion dans le cas d'une maille) admet comme image un point B de telle sorte que le point I se trouve au milieu du segment AB.

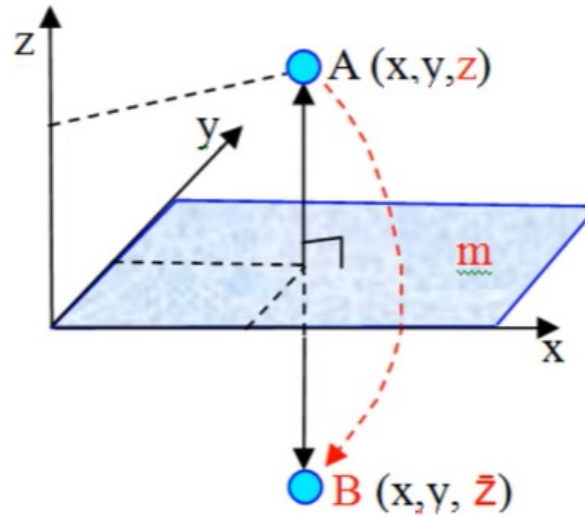


Remarque :

- Si A et B sont des atomes, ils sont alors de même nature.
- Si par exemple le centre d'inversion est l'origine d'un repère (Oxyz), tout point de coordonnées (x,y,z) aura comme image le point de coordonnées $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$. La figure est dite alors « centrosymétrique ».
- Symbole du centre de symétrie : c (ou $\bar{1}$)
- Représentation graphique du centre de symétrie : \circ

III.10.a.2. Le plan de symétrie (ou miroir)

Une figure (maille par exemple) possède un plan de symétrie ou miroir, si tout point A (atome ou ion dans le cas d'une maille) situé d'un côté du miroir admet comme image un point B situé de l'autre côté du miroir et à la même distance du miroir que le point A de telle sorte que le segment AB soit perpendiculaire au miroir.



Remarque :

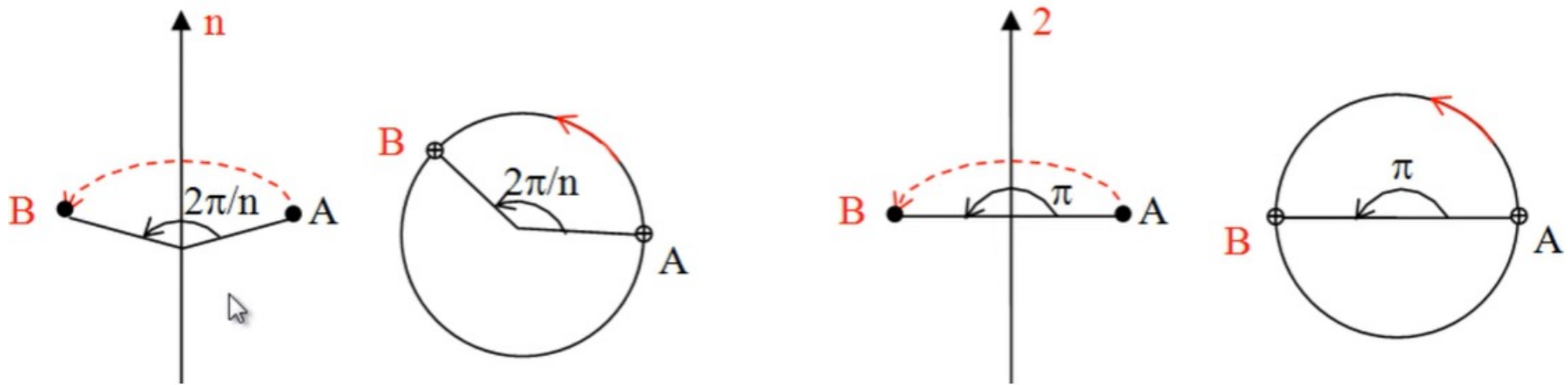
- Si par exemple le plan de symétrie est le plan (xOy) d'un repère orthonormé (Oxyz), tout point de coordonnées (x, y, z) aura comme image le point de coordonnées (x, y, \bar{z}) .
- Symbole du plan de symétrie : m
- Représentation graphique du plan de symétrie :
 - pour m perpendiculaire au plan du dessin.
 - └ pour m dans le plan du dessin.

III.10.a.3. Axe de rotation d'ordre n (Axes propres ou directs)

Un axe de rotation d'ordre n fait coïncider le cristal avec lui-même après une rotation, dans le sens trigonométrique, d'angle $2\pi/n$, n est un nombre entier positif.

Un axe de rotation d'ordre n se note n (dans la notation d'Hermann-Mauguin) ou C_n (dans la notation de Schönflies), n représente l'ordre de l'axe de rotation, c'est-à-dire le nombre de fois où la rotation doit être appliquée pour retrouver la situation d'origine (position initiale).

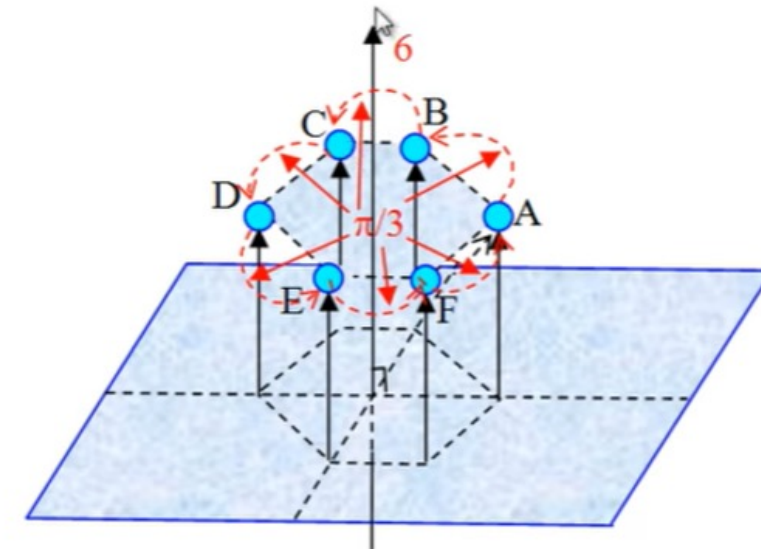
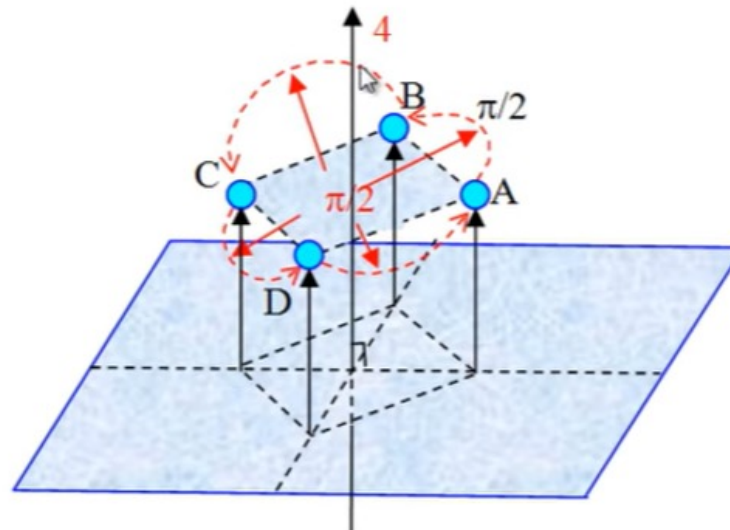
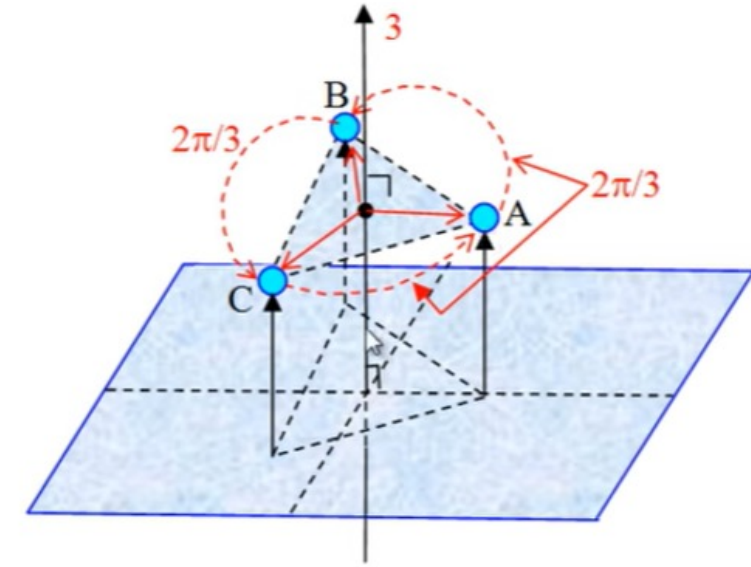
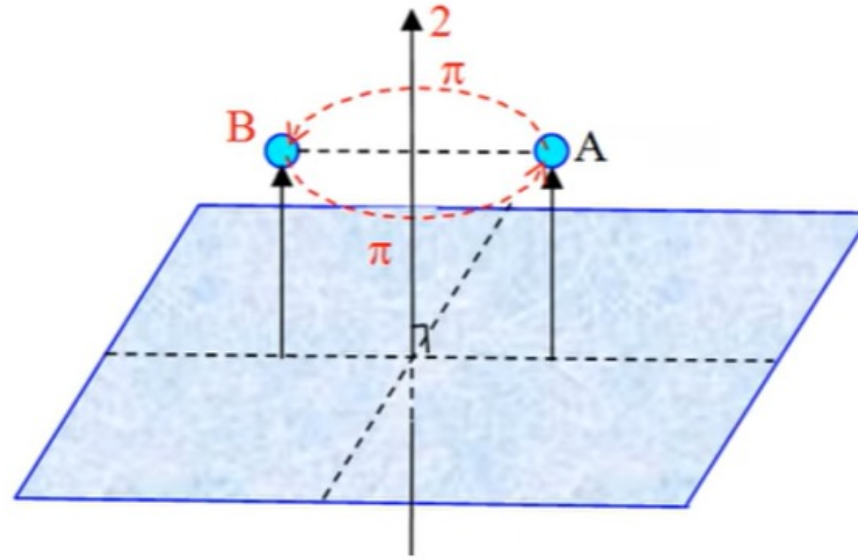
La figure suivante schématise l'opération de rotation autour d'un axe de rotation d'ordre n dans l'espace et en projection cotée (+ signifie au-dessus du plan de projection et - signifie au-dessous du plan de projection) :








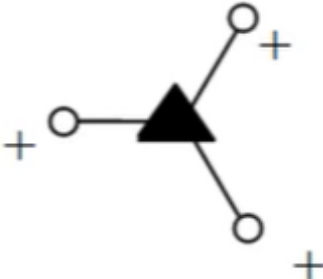
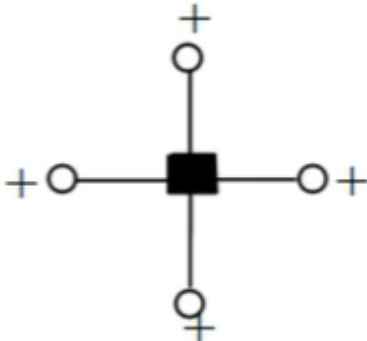
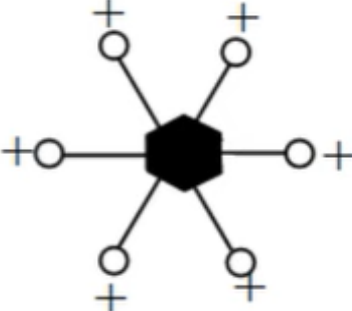
Si par exemple l'axe 2 est l'axe Oz d'un repère orthonormé (Oxyz), tout point de coordonnées (x,y,z) aura comme image le point de coordonnées (\bar{x}, \bar{y}, z)

Seuls les axes de rotation n d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6 sont compatibles avec la périodicité du réseau cristallin.

- L'axe 1 est appelé l'axe identité.
- L'axe 2 est appelé l'axe binaire.
- L'axe 3 est appelé l'axe ternaire.
- L'axe 4 est appelé l'axe quaternaire.
- L'axe 6 est appelé l'axe sénaire.



Symboles graphiques et positions équivalentes générées par les axes n :

| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 |
|------------------------|-------|--|---|---|---|
| Symbole | aucun |  |  |  |  |
| Positions équivalentes | |  |  |  |  |

Les symboles ci-dessus correspondent à des axes n perpendiculaires au plan de la figure. Des fois, l'axe 2 peut être dans le plan de figure, dans ce cas il est représenté par une flèche indiquant sa position et sa direction (\rightarrow ou \downarrow).

Remarque :

L'application d'un axe de symétrie d'ordre n à une position atomique située en dehors de l'axe conduit à n positions autour de l'axe. A titre d'exemple, les coordonnées de ces positions sont reportées sur le tableau suivant dans le cas où l'axe d'ordre n est l'axe Oz.

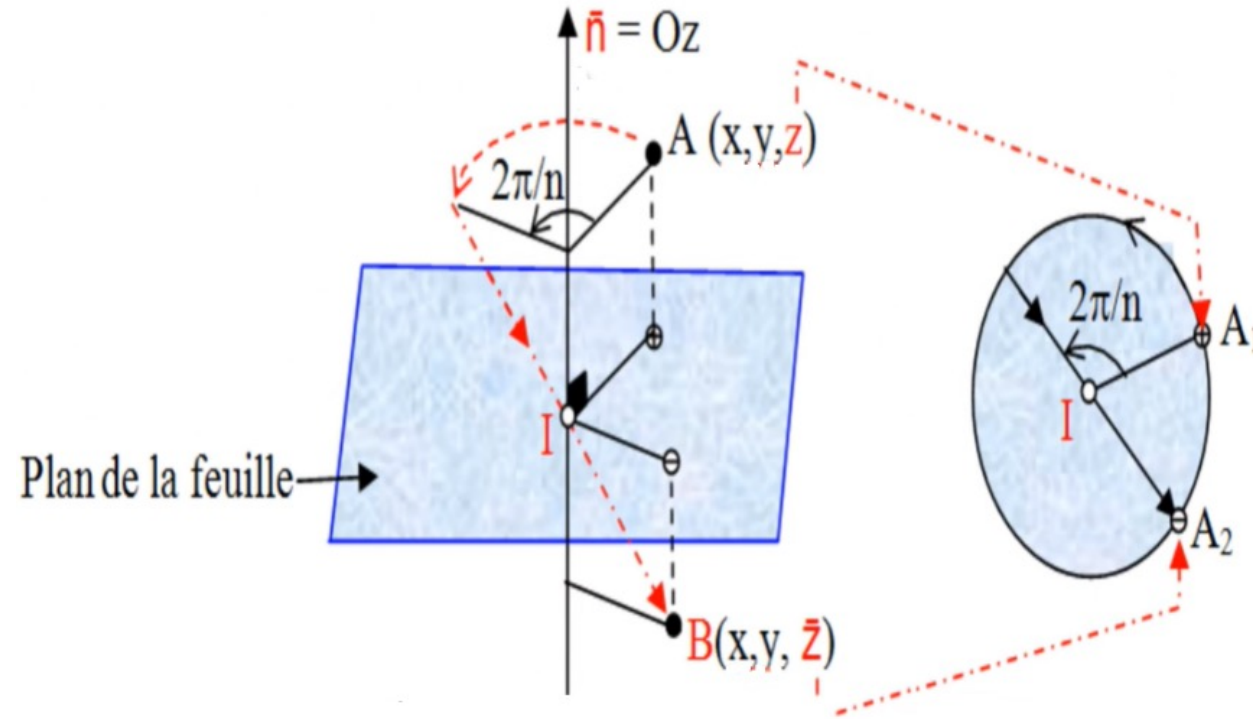
Comme le montre le tableau ci-dessus, un axe d'ordre $2n$ est au même temps un axe d'ordre n et un axe d'ordre 6 est au même temps un axe d'ordre 2.

| n | Positions générées par l'axe $n = \text{Oz}$ | | | | | |
|---|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------|
| 2 | (x, y, z) | (\bar{x}, \bar{y}, z) | | | | |
| 3 | (x, y, z) | $(\bar{y}, x - y, z)$ | $(y - x, \bar{x}, z)$ | | | |
| 4 | (x, y, z) | (\bar{y}, x, z) | (\bar{x}, \bar{y}, z) | (y, \bar{x}, z) | | |
| 6 | (x, y, z) | $(x - y, x, z)$ | $(\bar{y}, x - y, z)$ | (\bar{x}, \bar{y}, z) | $(y - x, \bar{x}, z)$ | $(y, y - x, z)$ |

III.10.a.4. Axe de rotation-inversion (Axes impropres)

Un axe de rotation-inversion (dite aussi roto-inversion ou inversion rotatoire) fait coïncider le cristal avec lui-même après une rotation d'angle $2\pi/n$ autour de l'axe, dans le sens trigonométrique, suivie d'une symétrie (ou inversion) par rapport à un point situé sur cet axe (point I sur la figure ci-dessous).

Un axe de rotation-inversion se note \bar{n} où n est l'ordre de la rotation.



Comme pour les axes directs, seuls les axes de rotation inverses \bar{n} d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6 sont compatibles avec la périodicité du réseau cristallin.

| \bar{n} | $\bar{1}$ | $\bar{2}$ | $\bar{3}$ | $\bar{4}$ | $\bar{6}$ |
|------------------------|--|--|--|---|---|
| Symbole | ○ | ⦿ ou m | ⬤ | ◈ | ⬤ |
| Positions équivalentes | | | | | |
| Opération équivalente | $\bar{1}$ équivaut à un centre d'inversion I | $\bar{2}$ équivaut à un miroir \perp à l'axe 2 | $\bar{3}$ équivaut à un axe 3 confondu avec lui et un centre d'inversion I | $\bar{4}$ entraîne l'existence d'un axe 2 confondu avec lui | $\bar{6}$ équivaut à un axe 3 confondu avec lui et un miroir \perp $\bar{6} = 3/m$ |

Les symboles ci-dessus correspondent à des axes \bar{n} perpendiculaires au plan de la figure de projection (plan de la feuille).

$\bar{1}$ est l'inversion pure.

$\bar{2}$ correspond à une rotation de π suivie d'une inversion, ce qui est équivalent à une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe de la rotation. Cette opération est plus fréquemment indiquée comme m : réflexion par rapport à un miroir.

L'écriture $3/m (\equiv \bar{6})$ signifie : axe 3 perpendiculaire à un miroir m . De façon générale, un axe n perpendiculaire à un miroir se note n/m .

Remarque

- L'application d'un axe de symétrie inverse d'ordre pair ($n = 2, 4$ et 6) à une position atomique située en dehors de l'axe conduit comme dans le cas des axes directs à n positions autour de l'axe.
- Cependant les axes 1 et 3 génèrent respectivement 2 et 6 positions autour de l'axe. A titre d'exemple, les coordonnées de ces positions sont reportées sur le tableau suivant dans le cas où l'axe inverse d'ordre n est l'axe Oz et le centre d'inversion situé à l'origine de la maille $(0,0,0)$.

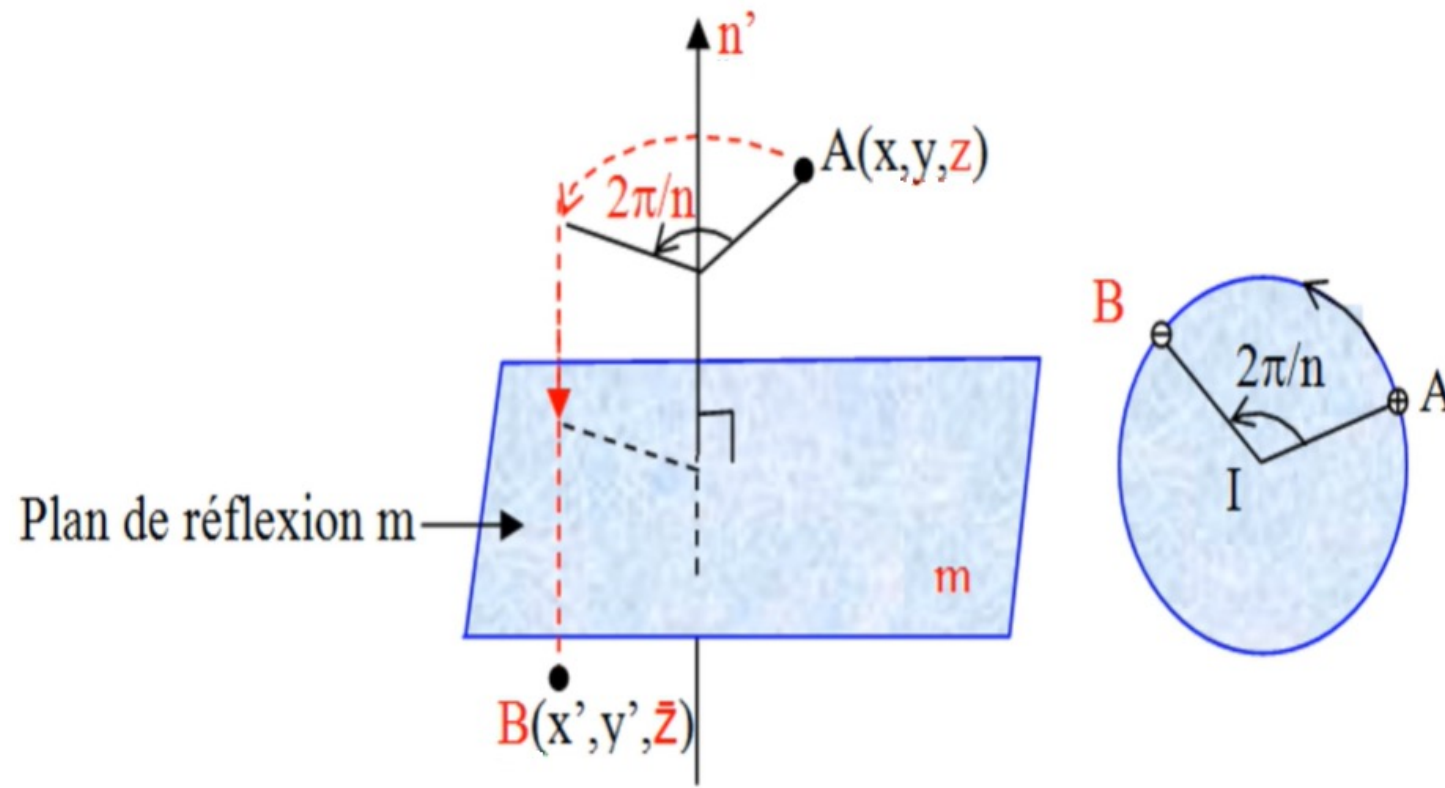
| n | Positions générées par l'axe $\bar{n} = \text{Oz}$ et centre d'inversion situé sur (0,0,0) | | | | | |
|-----------|--|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| $\bar{1}$ | (x, y, z) | $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ | | | | |
| $\bar{2}$ | (x, y, z) | (x, y, \bar{z}) | | | | |
| $\bar{3}$ | (x, y, z) | $(y, y - x, \bar{z})$ | $(y - x, \bar{x}, z)$ | $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ | $(\bar{y}, x - y, z)$ | $(x - y, x, \bar{z})$ |
| $\bar{4}$ | (x, y, z) | (y, \bar{x}, \bar{z}) | (\bar{x}, \bar{y}, z) | (\bar{y}, x, \bar{z}) | | |
| $\bar{6}$ | (x, y, z) | $(y - x, \bar{x}, \bar{z})$ | $(\bar{y}, x - y, z)$ | (x, y, \bar{z}) | $(y - x, \bar{x}, z)$ | $(\bar{y}, x - y, \bar{z})$ |

- Les axes d'inversion d'ordre 6 et 2 sont identiques respectivement aux axes de de rotation directs 3 et 1 perpendiculaire à un miroir, càd que : $\bar{6} \equiv 3/m$ et $\bar{2} \equiv 1/m (= m)$.
- Un axe d'inversion d'ordre impair $(2p+1)$ est identique à l'axe de rotation direct d'ordre $(2p+1)$ associé à un centre d'inversion, càd que $\bar{1} \equiv 1 + \bar{1}$ et $\bar{3} = 3 + \bar{1}$.

III.10.a.5. Axes de rotation-réflexion (ou axe de roto-réflexion ou réflexion rotatoire)

Un axe de rotation-réflexion (dite aussi roto-réflexion ou réflexion rotatoire) fait coïncider le cristal avec lui-même après une rotation d'angle $2\pi/n$ autour de l'axe n , suivie d'une symétrie (ou réflexion) par rapport à un plan perpendiculaire à cet axe.

Un axe de rotation-réflexion se note n' où n est l'ordre de la rotation.



III.10.a.6. Les différents groupes ponctuels et leurs présentations

L'ensemble des opérateurs de symétrie qui caractérisent un système cristallin constitue le groupe ponctuel (ou classe de symétrie) de ce système. Pour chaque système cristallin, seules les combinaisons d'éléments de symétrie compatibles avec les propriétés de ce système sont retenues.

Les différentes associations possibles entre les opérateurs de symétrie ponctuelle, conduisent à l'établissement de 32 groupes ponctuels de symétrie répartis comme suit :

- 5 groupes cycliques n : 1, 2, 3, 4 et 6
- 5 groupes cycliques \bar{n} : $\bar{1}$, $\bar{2}$ ($\equiv m$), $\bar{3}$, $\bar{4}$, et $\bar{6}$
- 6 groupes ne combinant que les axes directs : 222, 32(2), 422, 622, 233, 432
- 16 groupes combinant axes propres, axes impropres et miroirs : 2/m, 4/m, 6/m, 2mm, 3mm, 4mm, 6mm, $\bar{3}2m$, $\bar{4}2m$, $\bar{6}2m$, $\bar{4}3m$, mmm, 4/mmm, 6/mmm, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$.

| Tableau résumé des 32 groupes ponctuels | | |
|---|---|-------------------|
| Systèmes | Groupes ponctuels | Nombre de groupes |
| Triclinique | $1, \bar{1}$ | 2 |
| Monoclinique | $2, \bar{2}$ (ou m), $2/m$ | 3 |
| Orthorhombique | $222, mm2, mmm$ | 3 |
| Trigonal | $3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$ | 5 |
| Quadratique (tétragonal) | $4, \bar{4}, 422, 4/m, 4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$ | 7 |
| Hexagonal | $6, \bar{6}, 622, 6/m, 6mm, \bar{6}2m, 6/mmm$ | 7 |
| Cubique | $23, 432, \bar{4}3m, m\bar{3}, m\bar{3}m$ | 5 |
| | Total | 32 |

Les **symboles d'Hermann-Mauguin** sont des symboles orientés : l'orientation de chaque élément de symétrie peut se lire à partir du symbole, en sachant que dans chaque système cristallin les directions de symétrie sont données dans un ordre conventionnel. L'orientation des éléments de symétrie suivant les directions principales des systèmes cristallins est indiquée dans le tableau suivant :

| Position dans le symbole du groupe | 1 ^{ère} position | 2 ^{ème} position | 3 ^{ème} position |
|---------------------------------------|--|--|--|
| Triclinique | Toute direction dans le cristal | | |
| Monoclinique | 2 ou $\bar{2}$ suivant $[010]$ | | |
| Orthorhombique | 2 ou $\bar{2}$ suivant $[100]$ | 2 ou $\bar{2}$ suivant $[010]$ | 2 ou $\bar{2}$ suivant $[001]$ |
| Trigonal | 3 ou $\bar{3}$ suivant $[001]$ si hexagonal ou suivant $[111]$ si rhomboédrique | 2 suivant $[100]$ et $[010]$ si hexagonal ou suivant $[110]$ si rhomboédrique | |
| Quadratique (tétragonal) | 4 ou $\bar{4}$ suivant $[001]$ | 2 suivant $[100]$ et $[010]$ | 2 suivant $[110]$ ou $[1\bar{1}0]$ |
| Hexagonal | 6 ou $\bar{6}$ suivant $[001]$ | 2 suivant $[100]$, $[010]$ et $[110]$ | 2 suivant $[210]$, $[120]$ et $[1\bar{1}0]$ |
| Cubique | 4 ou $\bar{4}$ ou 2 ou $\bar{2}$ suivant $[100]$, $[010]$ et $[001]$ | 3 ou $\bar{3}$ suivant $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$ et $[\bar{1}\bar{1}1]$ | 2 suivant $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[101]$, $[10\bar{1}]$, $[011]$ et $[01\bar{1}]$ |

- Pour le système trigonal, deux mailles sont possibles : rhomboédrique ou hexagonale. L'axe 3 est soit l'axe c de la maille hexagonale soit la diagonale principale du rhomboèdre.
- Dans les symboles d'Hermann-Mauguin, lorsqu'on écrit un axe de symétrie suivant une direction donnée, l'axe est alors parallèle à cette direction.
- Dans les symboles d'Hermann-Mauguin, lorsqu'on écrit un plan de symétrie suivant une direction donnée, le plan est alors perpendiculaire à cette direction.

III.10.a.6.b. Classification des groupes ponctuels de symétrie

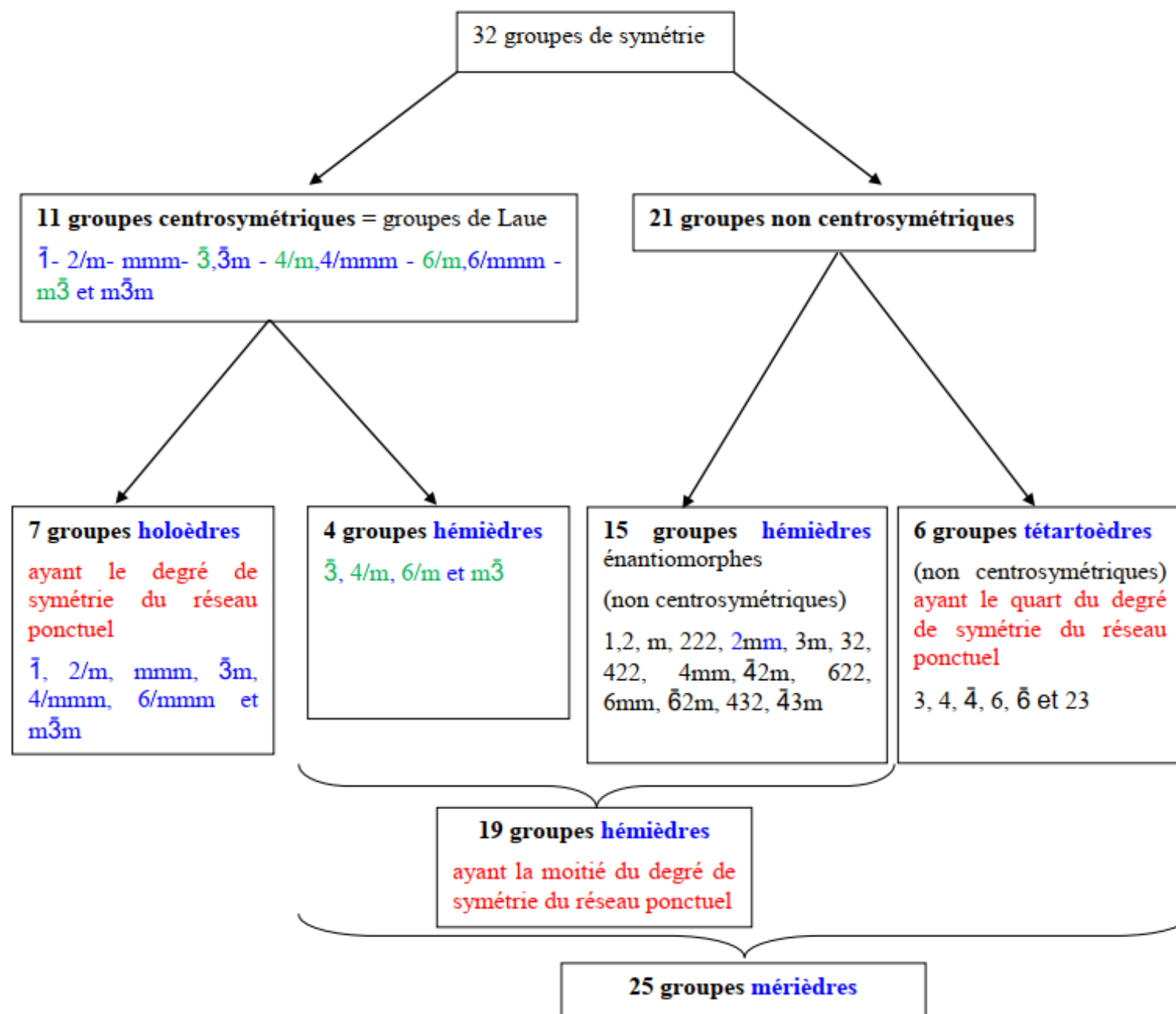
11 des 32 groupes ponctuels sont centro-symétriques (possèdent un centre de symétrie) : on les appelle **groupes de Laue** ($\bar{1}$, $2/m$, mmm , $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $4/m$, $4/mmm$, $6/m$, $6/mmm$, $m\bar{3}$ et $m\bar{3}m$). Parmi les 11 groupes de Laue, 7 groupes ($\bar{1}$, $2/m$, mmm , $\bar{3}m$, $4/mmm$, $6/mmm$ et $m\bar{3}m$) ont la symétrie du réseau ponctuel càd qu'ils ont un degré de symétrie maximum (ils génèrent le nombre maximal de positions équivalentes à la position générale) : on dit qu'ils sont **holoèdres** (les 7 systèmes cristallins correspondent aux 7 groupes holoèdres).

Les 4 autres groupes de Laue font partis des groupes dits **hémièdres** : ils possèdent la moitié du degré de symétrie du réseau ponctuel.

Les 25 groupes **non holoèdres** (dont 4 sont centrosymétriques (font donc partie des groupes de Laue) : $\bar{3}$, $4/m$, $6/m$ et $m\bar{3}$) ont une symétrie inférieure à celle du réseau : on dit qu'ils sont **mérièdres**. Ces groupes peuvent être scindés en 2 types de groupes :

- Les **groupes hémièdres** : ils sont au nombre de 19 et se particularisent par le fait qu'ils possèdent la moitié du degré de symétrie du réseau ponctuel. Parmi ces groupes on rencontre :
 - ✓ 4 groupes **hémièdres** centrosymétriques : ce sont des groupes hémièdres faisant partie des groupes de Laue. ($\bar{3}$, $4/m$, $6/m$ et $m\bar{3}$).
 - ✓ 15 groupes **hémièdres** énantiomorphes : ce sont des groupes hémièdres non centrosymétriques (1, 2, m, 222, 2mm, 3m, 32, 422, 4mm, $\bar{4}2m$, 622, 6mm, $\bar{6}2m$, 432 et $\bar{4}3m$).
- Les **groupes tétartoèdres** : ils sont au nombre de 6 et se particularisent par le fait qu'ils possèdent le quart du degré de symétrie du réseau ponctuel (3 , 4 , $\bar{4}$, 6 , $\bar{6}$ et 23).

Le schéma suivant montre la classification des 32 groupes de symétrie



Le tableau suivant montre le nombre de positions équivalentes (ou multiplicité) à la position générale (P.G) dans les différents groupes ponctuels :

| Nombre de positions équivalentes dans les différents groupes ponctuels | | | | | | | |
|--|---------------------|----------------------------------|---|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Système | 7 groupes holoèdres | Nb de positions \equiv à (xyz) | 25 groupes hélièdres | 19 groupes hélièdres | Nb de positions \equiv à (xyz) | 6 groupes téartoèdres | Nb de positions \equiv à (xyz) |
| Triclinique | $\bar{1}$ | 2 | 1 | 1 | 1 | | |
| Monoclinique | 2/m | 4 | 2, m | 2, m | 2 | | |
| Orthorhombique | mmm | 8 | 222, mm2 | 222, mm2 | 4 | | |
| Trigonal | $\bar{3}m$ | 12 | 3, $\bar{3}$, 3m, 32 | $\bar{3}$, 3m, 32 | 6 | 3 | 3 |
| Quadratique (tétragonal) | 4/mmm | 16 | 4, $\bar{4}$, 422, 4/m, 4mm, $\bar{4}2m$ | 422, 4/m, 4mm, $\bar{4}2m$ | 8 | 4, $\bar{4}$ | 4 |
| Hexagonal | 6/mmm | 24 | 6, $\bar{6}$, 622, 6/m, 6mm, $\bar{6}2m$ | 622, 6/m, 6mm, $\bar{6}2m$ | 12 | 6, $\bar{6}$ | 6 |
| Cubique | $m\bar{3}m$ | 48 | 23, 432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$ | 432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$ | 24 | 23 | 12 |

Exemples montrant les positions équivalentes dans des groupes holoèdres et hélièdres d'un même système cristallin :

- Groupe monoclinique holoèdre **2/m** :

Les positions équivalentes du groupe monoclinique holoèdre **2/m** sont au nombre de 4 (on parle de position générale de multiplicité 4 et sont :

$$(x,y,z), (\bar{x},y,\bar{z}), (x, \bar{y}, z), (\bar{x}, \bar{y},\bar{z})$$

NB : L'axe 2 est orienté suivant la direction [010]

- Groupe monoclinique hélièdre **m** :

Les positions équivalentes du groupe monoclinique hélièdre **m** sont au nombre de 2 (on parle de position générale de multiplicité 2) et sont :

$$(x,y,z), (x,\bar{y}, z)$$

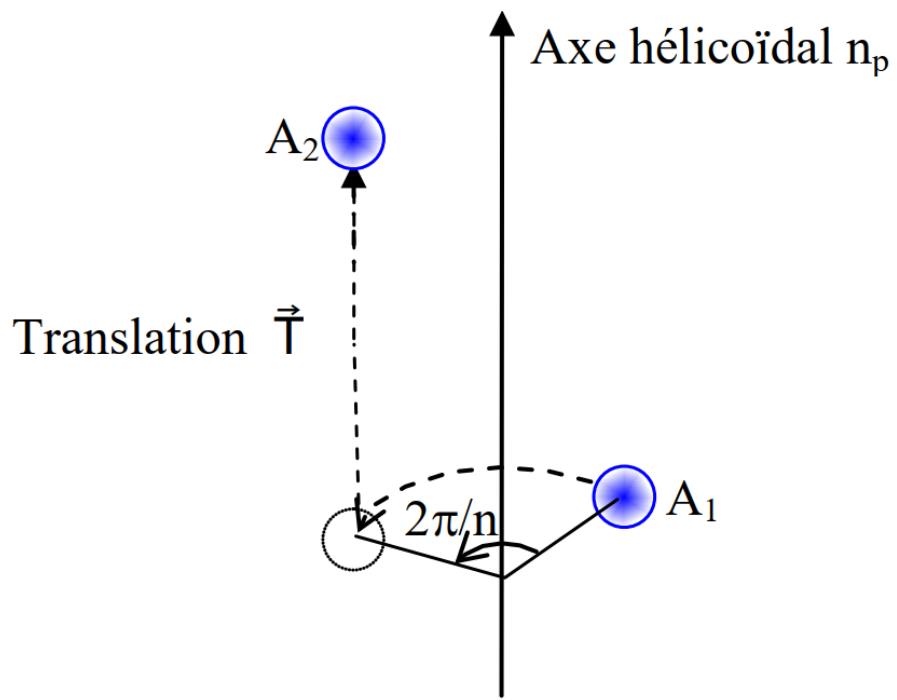
III.10.b. Symétrie des figures infinies (ou Symétrie de position)

Les groupes ponctuels décrivent la symétrie macroscopique du cristal (ou de la maille). Pour décrire la symétrie microscopique du cristal, on a besoin de définir des opérations de symétries supplémentaires. La périodicité infinie du réseau cristallin implique la présence de translations, qui sont absentes des figures finies. Ces translations sont à l'origine de l'existence de nouveaux éléments de symétrie à l'échelle atomique, qui étaient absents dans les polyèdres (ou dans les mailles) : il s'agit des **plans de glissement** et des **axes hélicoïdaux**.

III.10.b.1. Les axes hélicoïdaux

Un axe hélicoïdal combine deux opérations de symétrie : une rotation autour d'un axe direct n + une translation T parallèlement à cet axe. Un tel axe est noté n_p avec p/n = coefficient de translation de telle sorte que $T = p/n \times$ paramètre de l'axe,

Avec p est un entier qui peut prendre $n-1$ valeurs entre 1 et $n-1$ ($1 \leq p \leq n-1$).



Il y a en tout 11 axes hélicoïdaux. Ces axes (de formule générale n_1 à n_{n-1}) sont :






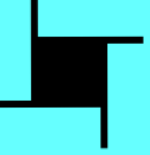





- 2_1 ,
- $3_1, 3_2$
- $4_1, 4_2, 4_3$,
- $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$.

Exemples :

$2_1//Oz \Rightarrow$ rotation de π autour de Oz + translation de $\vec{c}/2$

$3_2//Oz \Rightarrow$ rotation de $2\pi/3$ autour de Oz + translation de $2\vec{c}/3$

En général $n_p//Oz \Rightarrow$ rotation de $2\pi/n$ autour de Oz + translation de $(p/n)\vec{c}$

| Symboles et représentations graphiques des axes hélicoïdaux | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Axe | 2_1 | 3_1 | 3_2 | 4_1 | 4_2 | 4_3 | 6_1 | 6_2 | 6_3 | 6_4 | 6_5 |
| Symbole |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Les figures suivantes montrent l'emplacement des positions atomiques autour des axes hélicoïdaux orientés suivant l'axe Oz :

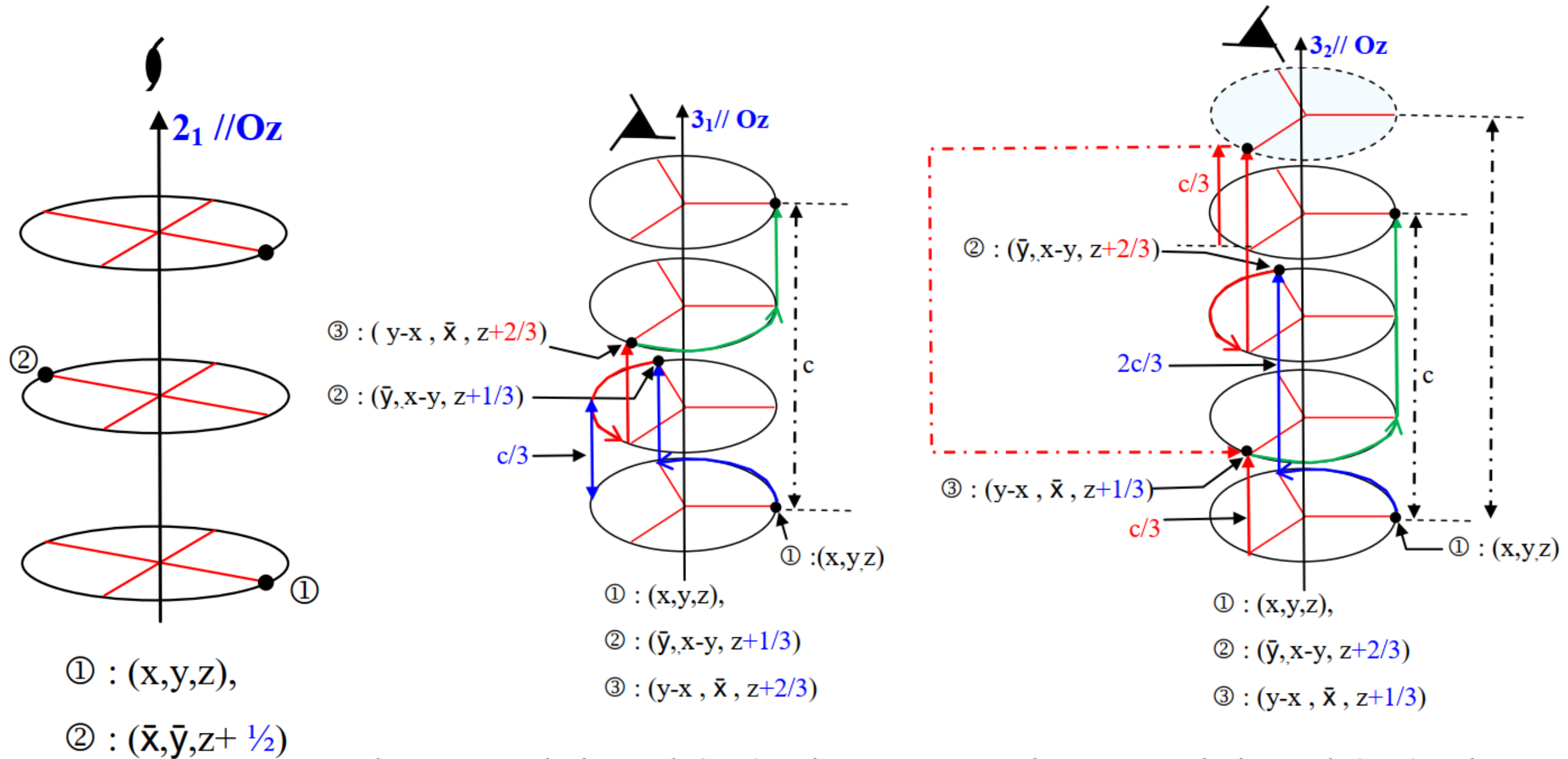
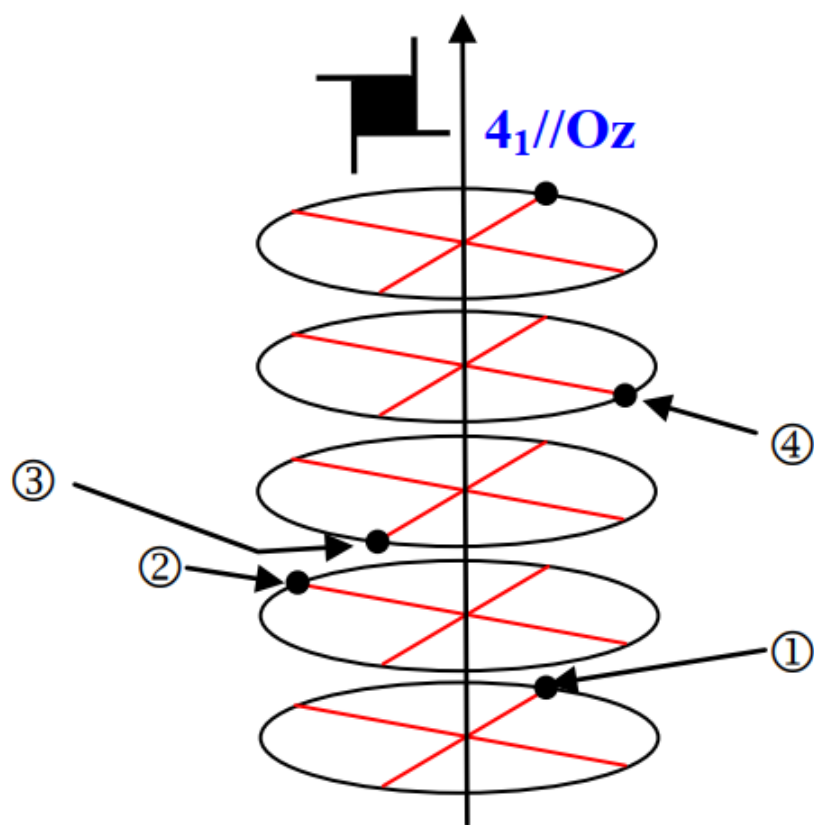
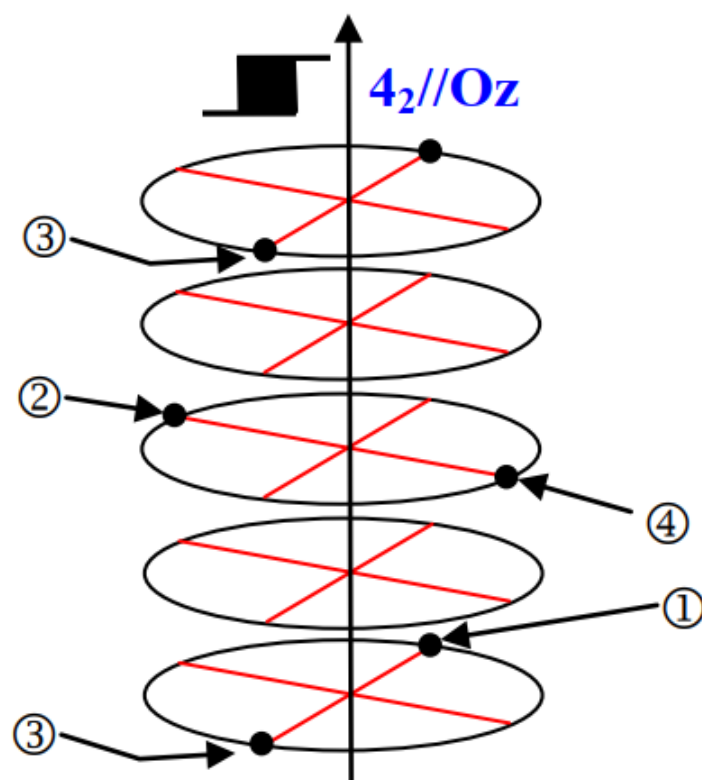


Schéma montrant les images de (x,y,z) par l'axe 3_1

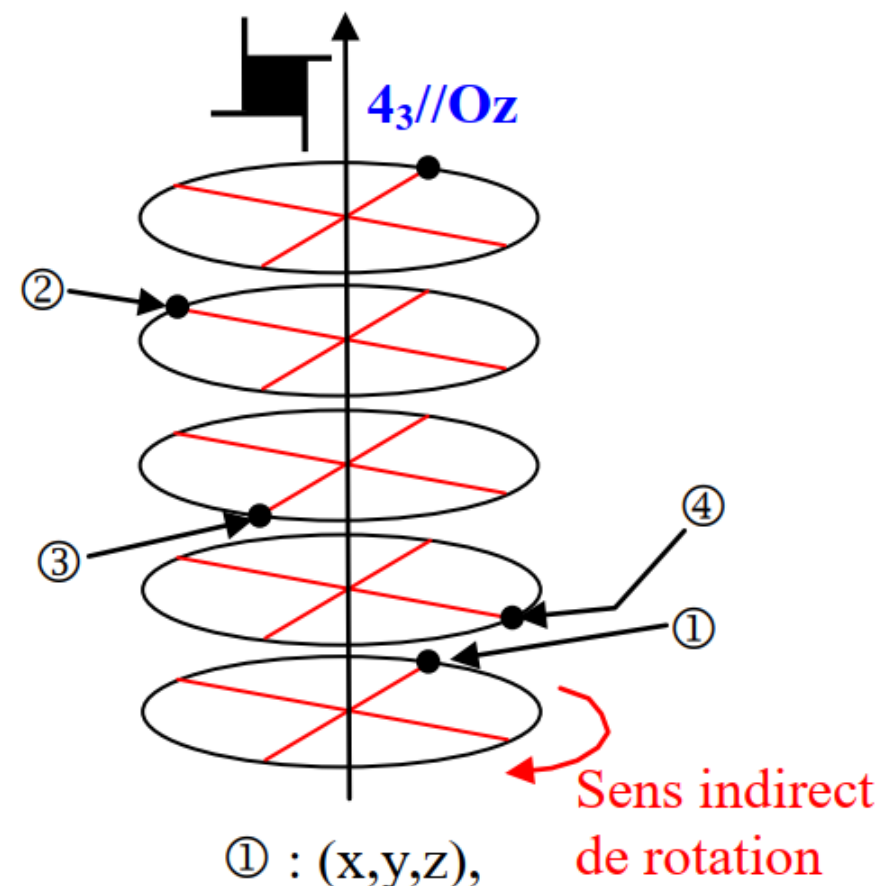
Schéma montrant les images de (x,y,z) par l'axe 3_2



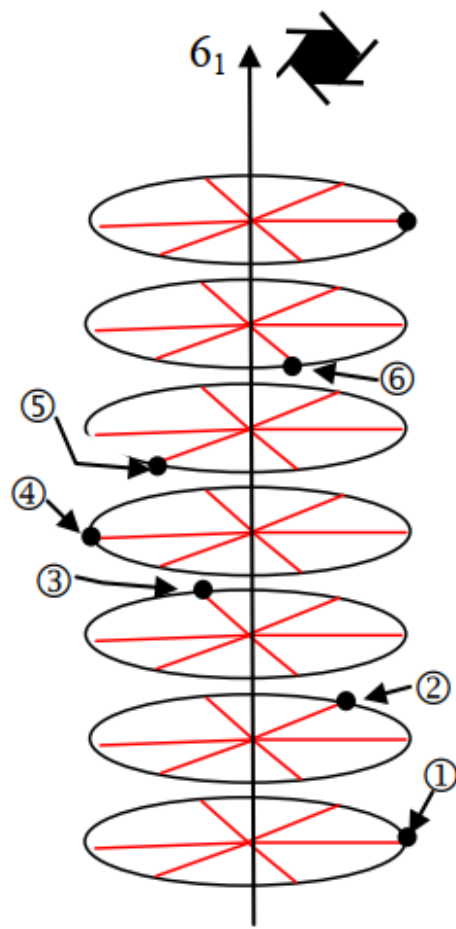
- ① : (x,y,z),
 ② : (\bar{y} ,x,z+ $\frac{1}{4}$),
 ③ : (\bar{x} , \bar{y} ,z+ $\frac{1}{2}$) et
 ④ : (y, \bar{x} ,z+ $\frac{3}{4}$)



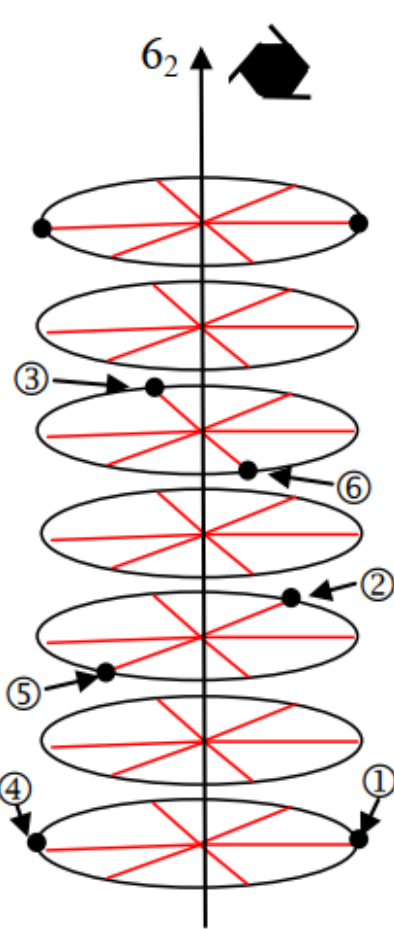
- ① : (x,y,z),
 ② : (\bar{y} ,x,z+ $\frac{1}{2}$),
 ③ : (\bar{x} , \bar{y} ,z) et
 ④ : (y, \bar{x} ,z+ $\frac{1}{2}$)



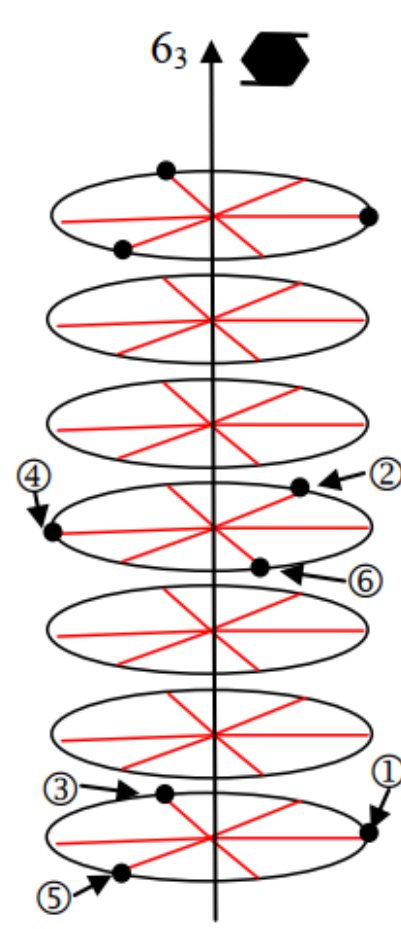
- ① : (x,y,z),
 ② : (\bar{y} ,x,z+ $\frac{3}{4}$),
 ③ : (\bar{x} , \bar{y} ,z+ $\frac{1}{2}$) et
 ④ : (y, \bar{x} ,z+ $\frac{1}{4}$)



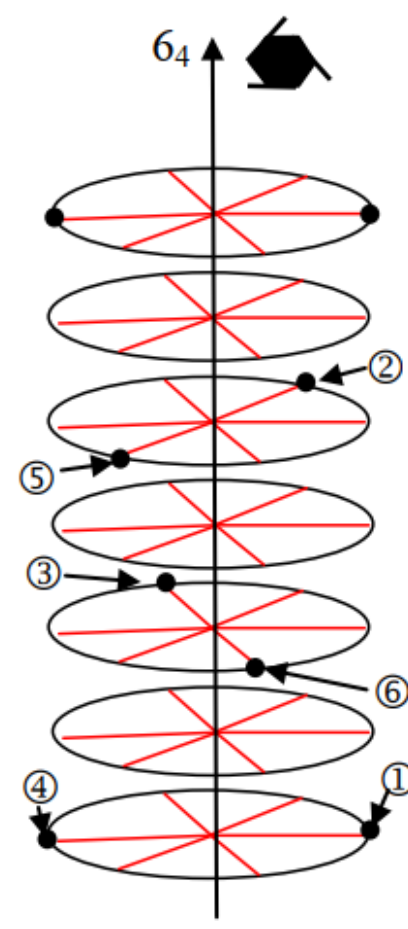
- ① : (x,y,z),
 ② : (x-y, x, z+ 1/6)
 ③ : (\bar{y} ,x-y,z+ 1/3)
 ④ : (\bar{x} , \bar{y} ,z+ 1/2)
 ⑤ : (y-x, \bar{x} ,z+ 2/3)
 ⑥ : (y,y-x, z+ 5/6)



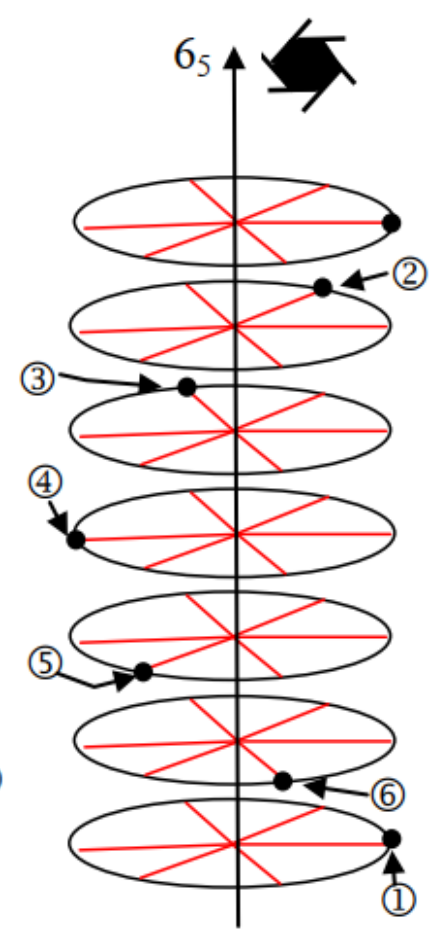
- ① : (x,y,z),
 ② : (x-y, x, z+ 1/3)
 ③ : (\bar{y} ,x-y,z+ 2/3)
 ④ : (\bar{x} , \bar{y} ,z)
 ⑤ : (y-x, \bar{x} ,z+ 1/3)
 ⑥ : (y,y-x, z+ 2/3)



- ① : (x,y,z),
 ② : (x-y, x, z+ 1/2)
 ③ : (\bar{y} ,x-y,z)
 ④ : (\bar{x} , \bar{y} ,z+ 1/2)
 ⑤ : (y-x, \bar{x} ,z)
 ⑥ : (y,y-x, z+ 1/2)



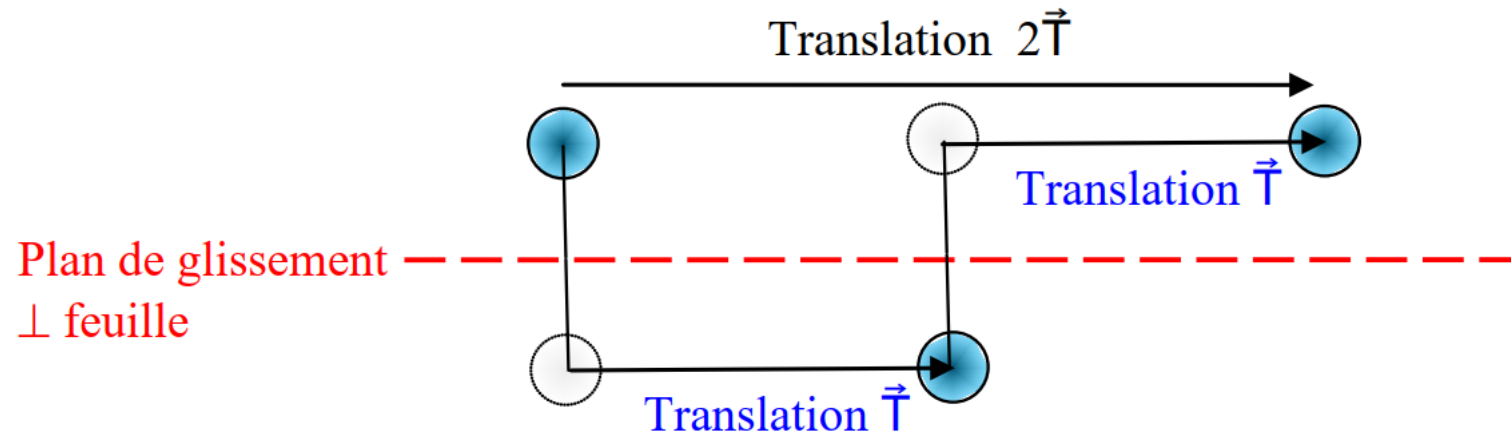
- ① : (x,y,z),
 ② : (x-y, x, z+ 2/3)
 ③ : (\bar{y} ,x-y,z+ 1/3)
 ④ : (\bar{x} , \bar{y} ,z)
 ⑤ : (y-x, \bar{x} ,z+ 2/3)
 ⑥ : (y,y-x, z+ 1/3)



- ① : (x,y,z),
 ② : (x-y, x, z+ 5/6)
 ③ : (\bar{y} ,x-y,z+ 2/3)
 ④ : (\bar{x} , \bar{y} ,z+ 1/2)
 ⑤ : (y-x, \bar{x} ,z+ 1/3)
 ⑥ : (y,y-x, z+ 1/6)

III.10.b.2. Les plans de glissement

Un plan de glissement combine deux opérations de symétrie : une réflexion par rapport à un miroir + une translation T parallèlement à ce miroir (illustration par le schéma ci-dessous) :







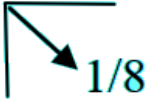





Les plans de glissement sont de trois types : axiaux, diagonaux ou de type diamant.

- **Plans de glissement axiaux** : Un plan de glissement axial est noté comme suit :
 - ✓ Le plan se note a si la translation T correspond à $\vec{a}/2$, dans ce cas $m = (xOy) \equiv (001)$ ou $(xOz) \equiv (010)$.
 - ✓ Le plan se note b si la translation T correspond à $\vec{b}/2$, dans ce cas $m = (xOy) \equiv (001)$ ou $(yOz) \equiv (100)$.
 - ✓ Le plan se note c si la translation T correspond à $\vec{c}/2$, dans ce cas $m = (yOz) \equiv (100)$ ou $(xOz) \equiv (010)$.

- **Plans de glissement diagonaux** : le plan se note n si la translation T correspond à :
 - ✓ $(\vec{a}+\vec{b})/2$ (translation de la demi-diagonale de la face (a, b)), dans ce cas $m = (xOy) \equiv (001)$.
 - ✓ $(\vec{a}+\vec{c})/2$ (translation de la demi-diagonale de la face (a, c)), dans ce cas $m = (xOz) \equiv (010)$.
 - ✓ $(\vec{b}+\vec{c})/2$ (translation de la demi-diagonale de la face (b, c)), dans ce cas $m = (yOz) \equiv (100)$.
 - ✓ $(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})/2$ (translation de la demi-diagonale principale de la maille), dans ce cas $m \equiv (1\bar{1}0)$.
- **Plans de glissement de type diamant** : le plan se note d si la translation T correspond à :
 - ✓ $(\vec{a} \pm \vec{b} \pm \vec{c})/4$ (translation d'un quart de la diagonale principale). Ce type de translation est rencontré dans le cas des mailles centrées. Dans ce cas $m \equiv (1\bar{1}0)$.
 - ✓ $(\vec{a} \pm \vec{b})/4$ (translation de 1/4 de la diagonale de la face (a, b)), dans ce cas $m = (xOy) \equiv (001)$.
 - ✓ $(\vec{a} \pm \vec{c})/4$ (translation de 1/4 de la diagonale de la face (a, c)), dans ce cas $m = (xOz) \equiv (010)$.
 - ✓ $(\vec{b} \pm \vec{c})/4$ (translation de 1/4 de la diagonale de la face (b, c)), dans ce cas $m = (yOz) \equiv (100)$.

Les trois derniers types de translation sont rencontrés dans le cas des mailles à faces centrées.

Les plans de glissement ont pour symboles des petites lettres alphabétiques et sont représentés graphiquement (sur la projection de la maille sur le plan xOy) par des traits continus ou discontinus comportant parfois des flèches, fixant ainsi le type de plan et sa disposition dans la maille (voir tableau suivant).

| Caractéristiques et représentation des plans de glissement (la flèche indique le sens de la translation) | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|--|---|---------|---------|-----------------|---|---------|---------|-----------------|
| Symbole | a | b | c | n | | | | d | | | |
| Plan de glissement | (010) ou (001) | (100) ou (001) | (100) ou (010) | (100) | (010) | (001) | (1 $\bar{1}$ 0) | (100) | (010) | (001) | (1 $\bar{1}$ 0) |
| Translation T | a/2 | b/2 | c/2 | (b+c)/2 | (a+c)/2 | (a+b)/2 | (a+b+c)/2 | (b±c)/4 | (a±c)/4 | (a±b)/4 | (a±b±c)/4 |
| Symbole si plan dans le plan de la feuille (plan de projection) |  |  | aucun |  | | | |   | | | |
| Symbole si plan ⊥ au plan de la feuille (plan de projection) |  |  |  |  | | | |  | | | |

III.11. Les groupes d'espace

III.11.a. Passage du groupe ponctuel au groupe d'espace

L'ensemble des opérations de symétrie qu'admet un cristal (ponctuelle + translation) forme son groupe d'espace (ou groupe spatial) de symétrie.

Il existe 230 manières de combiner axes de rotation, plans de réflexion et réseaux de Bravais. Ce sont les **230 groupes d'espace**, décrits dans le premier volume des Tables Internationales de Cristallographie.

Les groupes d'espace s'obtiennent à partir des groupes ponctuels. Pour passer d'un groupe ponctuel à un groupe d'espace, on procède comme suit :

1. On fait précéder le nom du groupe ponctuel d'une lettre majuscule qui indique le type de réseau de Bravais :

P, A, B, C, R, I, F

2. On remplace éventuellement dans le nom du groupe ponctuel les symboles 2, 3, 4, 6 et m par les symboles correspondants aux éléments de symétrie translatatoires existant dans le groupe d'espace considéré.

| Passage des éléments de symétries directs du groupe ponctuel aux éléments de symétrie correspondant dans le groupe d'espace | | | | | | | |
|--|---|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 2 | → | 2 | 2 ₁ | | | | |
| 3 | → | 3 | 3 ₁ | 3 ₂ | | | |
| 4 | → | 4 | 4 ₁ | 4 ₂ | 4 ₃ | | |
| 6 | → | 6 | 6 ₁ | 6 ₂ | 6 ₃ | 6 ₄ | 6 ₅ |
| m | → | m | a | b | c | n | d |

Groupes symmorphiques :

Les groupes d'espaces les plus simples sont ceux qu'on appelle les **groupes symmorphiques** : ils ne contiennent que les éléments de symétrie sans translations (éléments de symétrie d'orientation figurant dans les groupes ponctuels). Ces groupes sont au nombre de **73** et sont obtenus en faisant agir uniquement les translations liées aux modes de réseau de Bravais du système auquel appartient le groupe ponctuel sur chacun des 32 groupes ponctuels (voir tableau suivant).

| Systèmes | Réseau de Bravais | Groupes ponctuels | Groupes symmorphiques |
|--------------------------|------------------------|---|--|
| Triclinique | P | $1, \bar{1}$ | $P1, P\bar{1}$ |
| Monoclinique | P, C | $2, m, 2/m$ | $P2, Pm, P2/m$ $C2, Cm, C2/m$ |
| Orthorhombique | P, I, C (ou A ou B), F | $222, mm2, mmm$ | $P222, Pmm2, Pmmm$ $I222, Imm2, Immm$ $C222, Cmm2, Amm2^*, Cmmm$ $F222, Fmm2, Fmmm$ |
| Trigonal | R, P | $3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$ | $P3, P\bar{3}, P312, P321^*, P3m1, P31m^*, P\bar{3}1m, P\bar{3}m1^*$ $R3, R\bar{3}, R32, R3m, R\bar{3}m$ |
| Quadratique (tétragonal) | P, I | $4, \bar{4}, 422, 4/m, 4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$ | $P4, P\bar{4}, P422, P4/m, P4mm, P\bar{4}2m, P\bar{4}m2^*, P4/mmm$ $I4, I\bar{4}, I422, I4/m, I4mm, I\bar{4}2m, I\bar{4}m2^*, I4/mmm$ |
| Hexagonal | P | $6, \bar{6}, 622, 6/m, 6mm, \bar{6}2m, 6/mmm$ | $P6, P\bar{6}, P622, P6/m, P6mm, P\bar{6}2m, P\bar{6}m2^*, P6/mmm$ |
| Cubique | P, I, F | $23, 432, \bar{4}3m, m\bar{3}, m\bar{3}m$ | $P23, P432, P\bar{4}3m, Pm\bar{3}, Pm\bar{3}m$ $I23, I432, I\bar{4}3m, Im\bar{3}, Im\bar{3}m$ $F23, F432, F\bar{4}3m, Fm\bar{3}, Fm\bar{3}m$ |

III.11.b. Notion des groupes d'espace

Chaque groupe d'espace est désigné par une suite caractéristique d'opérations de symétrie : **le symbole d'Hermann-Mauguin**.

L'ordre des caractères est bien défini pour chaque système cristallin. Chaque groupe spatial est caractérisé par un mode de réseau, ainsi que par des éléments de symétrie « finis » (centre de symétrie, axes de symétrie, plans de symétrie, axes d'inversion) ou « infinis » (axes hélicoïdaux, plans de glissements).

La notation générale des groupes spatiaux est la suivante :

$$X \mathbf{a}_1/p_1 \mathbf{a}_2/p_2 \mathbf{a}_3/p_3$$

Avec :

- X = symbole du mode de réseau de Bravais
- \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 = axes directs, axes d'inversion ou axes hélicoïdaux parallèles aux axes cristallographiques a , b et c , respectivement (monoclinique, orthorhombique). Pour les systèmes cristallins comportant un seul axe multiple (rhomboédrique, tétragonal, hexagonal), cet axe est représenté en premier lieu dans la notation (\mathbf{a}_1) et est parallèle à l'axe cristallographique c , alors que les axes de symétrie \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 sont dans le plan perpendiculaire à l'axe d'ordre multiple. Pour le système cubique, les axes d'ordre 4 sont représentés en \mathbf{a}_1 , les axes d'ordre $\bar{3}$ (ou 3) en \mathbf{a}_2 , et les axes d'ordre 2 en \mathbf{a}_3 .
- p_1 , p_2 et p_3 = plans de symétrie (miroir) ou plans de glissement perpendiculaires aux axes de symétrie mentionnés ci-dessus.

Exemples :

P2₁/c :

Système monoclinique,

Réseau de Bravais : primitif,

Axe hélicoïdal 2_1 parallèle à b

Plan de glissement c perpendiculaire à b (le glissement s'effectue donc selon c et a une amplitude de $c/2$).

Pnma (notation développée ***P2₁/n 2₁/m 2₁/a***):

Système orthorhombique,

Réseau de Bravais : primitif

Plan de glissement n perpendiculaire à a (le glissement s'effectue selon $b/2 + c/2$),

Plan de réflexion m (miroir) perpendiculaire à b ,

Plan de glissement a perpendiculaire à c (le glissement s'effectue selon a et a une amplitude de $a/2$).

Le tableau suivant montre la répartition des 230 groupes d’espace sur les différents systèmes cristallins :

| Répartition de 230 groupes d’espace sur les 7 systèmes cristallins | | |
|--|---|--|
| Systèmes | Classe de symétrie ou (groupes ponctuels) | Nombre de groupes |
| Triclinique 2 groupes (1 à 2) | 1 | 1 |
| | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ |
| Monoclinique 13 groupes (3 à 15) | 2 (3 à 5) | P2, P2 ₁ , C2 |
| | $\bar{2}$ (6 à 9) | Pm, Pc, Cm et Cc |
| | 2/m (ou m) (10 à 15) | P2/m, P21/m, C2/m, P2/c, P21/c, C2/c |
| Orthorhombique 59 groupes (16 à 74) | 222 (16 à 24) | P222, P222 ₁ , P2 ₁ 2 ₁ 2, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , C222 ₁ , C222, F222, I222, I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| | mm2 (25 à 46) | Pmm2, Pmc2 ₁ , Pcc2, Pma2, Pca2 ₁ , Pnc2, Pmn2 ₁ , Pba2, Pna2 ₁ , Pnn2 Cmm2, Cmc2 ₁ , Ccc2 Amm2, Abm2, Ama2, Aba2 Fmm2, Fdd2 Imm2, Iba2, Ima2 |
| | mmm (47 à 74) | Pmmm, Pnnn, Pccm, Pban, Pmma, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pccn, Pbcm, Pnnm, Pmmn, Pbcn, Pbca, Pnma Cmcm, Cmca, Cmmm, Cccm, Cmma, Ccca Fmmm, Fddd Immm, Ibam, Ibac, Imma |
| Quadratique (tétragonal) 68 groupes (75 à 142) | 4 (75 à 80) | P4, P4 ₁ , P4 ₂ , P4 ₃ , I4, I4 ₁ |
| | $\bar{4}$ (81 et 82) | P $\bar{4}$, I $\bar{4}$ |
| | 4/m (83 à 88) | P4/m, P4 ₂ /m, P4/n, P4 ₂ /n, I4/m, I4 ₁ /a |
| | 422 (89 à 98) | P422, P42 ₁ 2, P4 ₁ 22, P4 ₁ 2 ₁ 2, P4 ₂ 22, P4 ₂ 2 ₁ 2, P4 ₃ 22, P4 ₃ 2 ₁ 2, I422, I4 ₁ 22 |
| | 4mm (99 à 110) | P4mm, P4bm, P4 ₂ cm, P4 ₂ nm, P4cc, P4nc, P4 ₂ mc, P4 ₂ bc, I4mm, I4cm, I4 ₁ md, I4 ₁ cd |
| | $\bar{4}2m$ (111 à 122) | P $\bar{4}2m$, P $\bar{4}2c$, P $\bar{4}2_1m$, P $\bar{4}2_1c$, P $\bar{4}m2$, P $\bar{4}c2$, P $\bar{4}b2$, P $\bar{4}n2$, I $\bar{4}m2$, I $\bar{4}2c$, I $\bar{4}2m$, I $\bar{4}2d$ |
| | 4/mmm (123 à 142) | P4/mmm, P4/mcc, P4/nbm, P4/nnc, P4/mbm, P4/mnc, P4/nmm, P4/ncc, P4 ₂ /mmc, P4 ₂ /mcm, P4 ₂ /nbc, P4 ₂ /nnm, P4 ₂ /mbc, P4 ₂ /mnm, P4 ₂ /nmc, P4 ₂ /mmc, I4/mmm, I4/mcm, I4 ₁ /amd, I4 ₁ /acd |

| | | |
|-------------------------------------|--------------------------|--|
| Trigonal 25 groupes (143 à 167) | 3 (143 à 146) | P3, P3 ₁ , P3 ₂ , R3 |
| | $\bar{3}$ (147 à 148) | P $\bar{3}$, R $\bar{3}$ |
| | 32 (149 à 155) | P312, P321, P3 ₁ 12, P3 ₁ 21, P3 ₂ 12, P3 ₂ 21, R32 |
| | 3m (156 à 161) | P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3c, R3m |
| | $\bar{3}m$ (156 à 161) | P $\bar{3}$ 1m, P $\bar{3}$ 1c, P $\bar{3}$ m1, P $\bar{3}$ c1, R $\bar{3}$ c, R $\bar{3}$ m |
| Hexagonal 27 groupes (168 à 194) | 6 (168 à 173) | P6, P6 ₁ , P6 ₂ , P6 ₃ , P6 ₄ , P6 ₅ |
| | $\bar{6}$ (174) | P $\bar{6}$ |
| | 6/m (175 et 176) | P6/m, P6 ₃ /m |
| | 622 (177 à 182) | P622, P6 ₁ 22, P6 ₂ 22, P6 ₃ 22, P6 ₄ 22, P6 ₅ 22 |
| | 6mm (183 à 186) | P6mm, P6cc, P6 ₃ cm, P6 ₃ mc |
| | $\bar{6}2m$ (187 à 190) | P $\bar{6}$ m2, P $\bar{6}$ c2, P $\bar{6}$ 2m, P $\bar{6}$ 2c |
| | 6/mmm (191 à 194) | P6/mmm, P6/mcc, P6 ₃ /mcm, P6 ₃ /mmc |
| Cubique 36 groupes (195 à 230) | 23 (195 à 199) | P23, F23, I23, P2 ₁ 3, I2 ₁ 3 |
| | m $\bar{3}$ (200 à 206) | Pm $\bar{3}$, Pn $\bar{3}$, Fm $\bar{3}$, Fd $\bar{3}$, Im $\bar{3}$, Pa $\bar{3}$, Ia $\bar{3}$, |
| | 432 (207 à 214) | P432, P4 ₂ 32, F432, F4 ₁ 32, I432, P4 ₃ 32, P4 ₁ 32, I4 ₁ 32, |
| | $\bar{4}3m$ (215 à 220) | P $\bar{4}$ 3m, F $\bar{4}$ 3m, I $\bar{4}$ 3m, P $\bar{4}$ 3n, F $\bar{4}$ 3c, I $\bar{4}$ 3d |
| | m $\bar{3}m$ (221 à 230) | Pm $\bar{3}$ m, Pn $\bar{3}$ n, Pm $\bar{3}$ n, Pn $\bar{3}$ m, Fm $\bar{3}$ m, Fd $\bar{3}$ m, Fd $\bar{3}$ c, Im $\bar{3}$ m, Ia $\bar{3}$ d |

Partie II : Cristallochimie

I. Structure des solides métalliques

Les atomes d'un solide métallique sont considérés comme des sphères rigides et non inter-pénétrables formant des empilements compacts ou semi-compacts. Ces empilements sont de trois types :

1- Empilement **hexagonal compact** H.C.

2- Empilement **cubique à faces centrées** C.F.C.

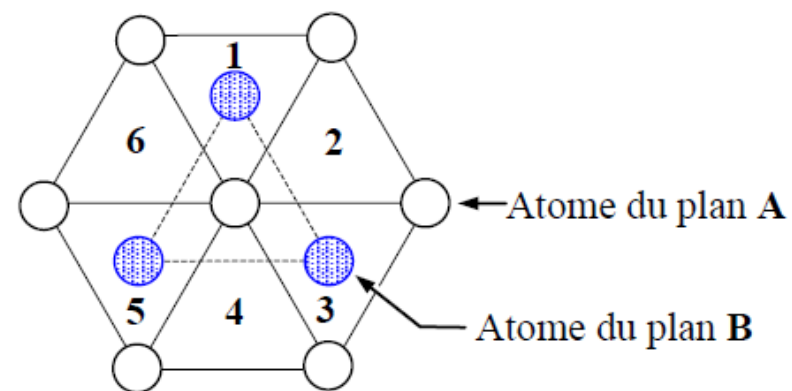
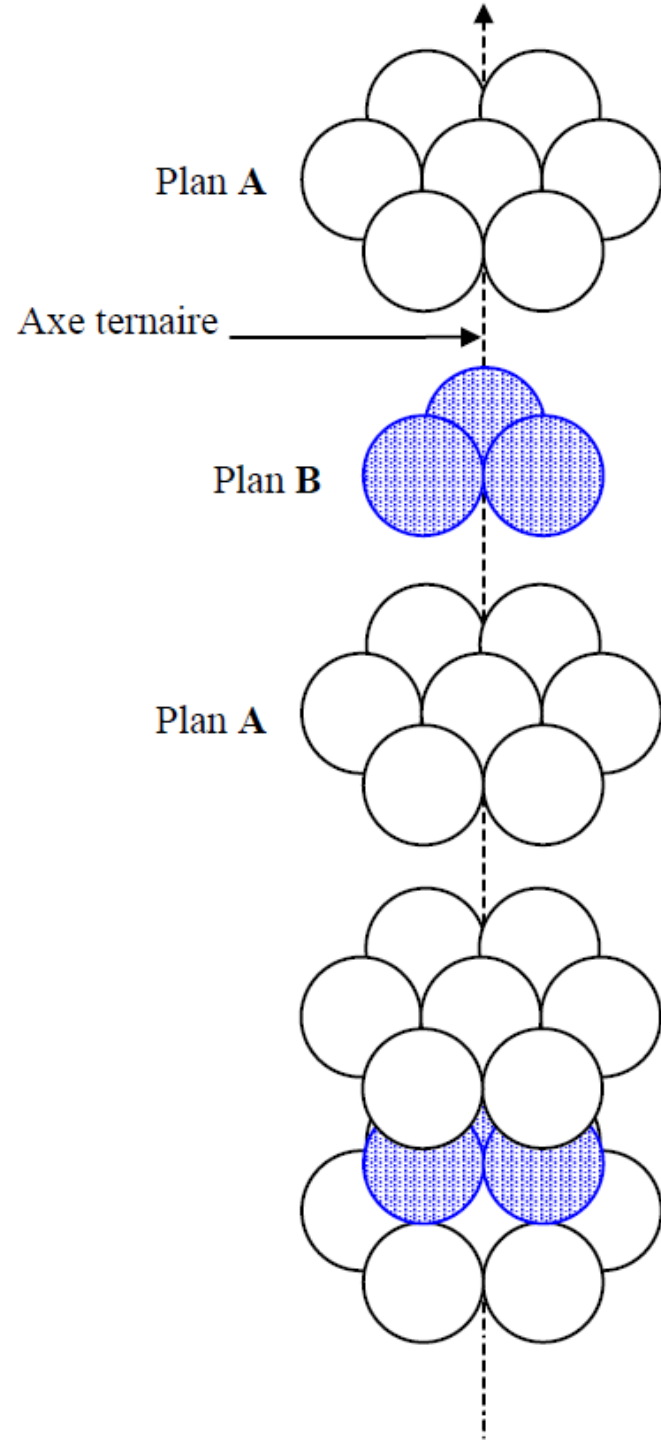
3- Empilement **cubique centré** (on dit aussi cubique corps centré) C.C.C.

I.1. Solides métalliques à empilement Hexagonal compact

I.1.a. Construction de l'empilement hexagonal compact

L'empilement hexagonal compact correspond à la séquence d'empilement AB/AB/AB/AB/... A et B sont des plans hexagonaux où chaque atome est tangent à six autres atomes voisins.

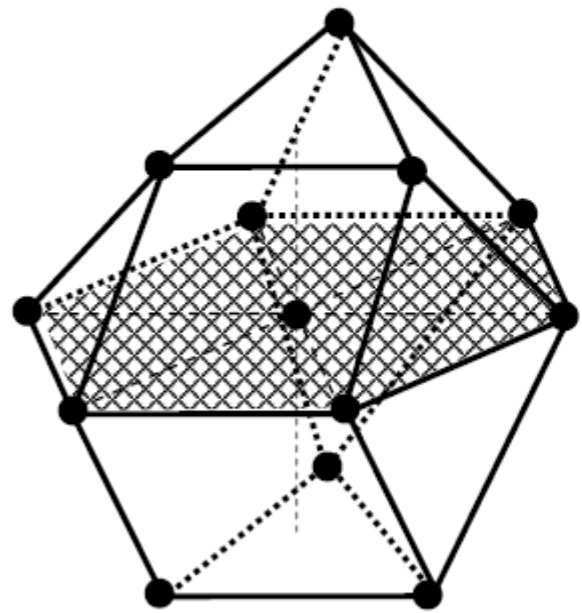
Au-dessus de la moitié des creux situés autour de chacun des atomes du plan A (positions 1, 3 ,5 ou 2 ,4 ,6) viennent se loger les atomes du plan B ; ce qui conduit à la formation de tétraèdres réguliers (de côté $2R$; R étant le rayon atomique).



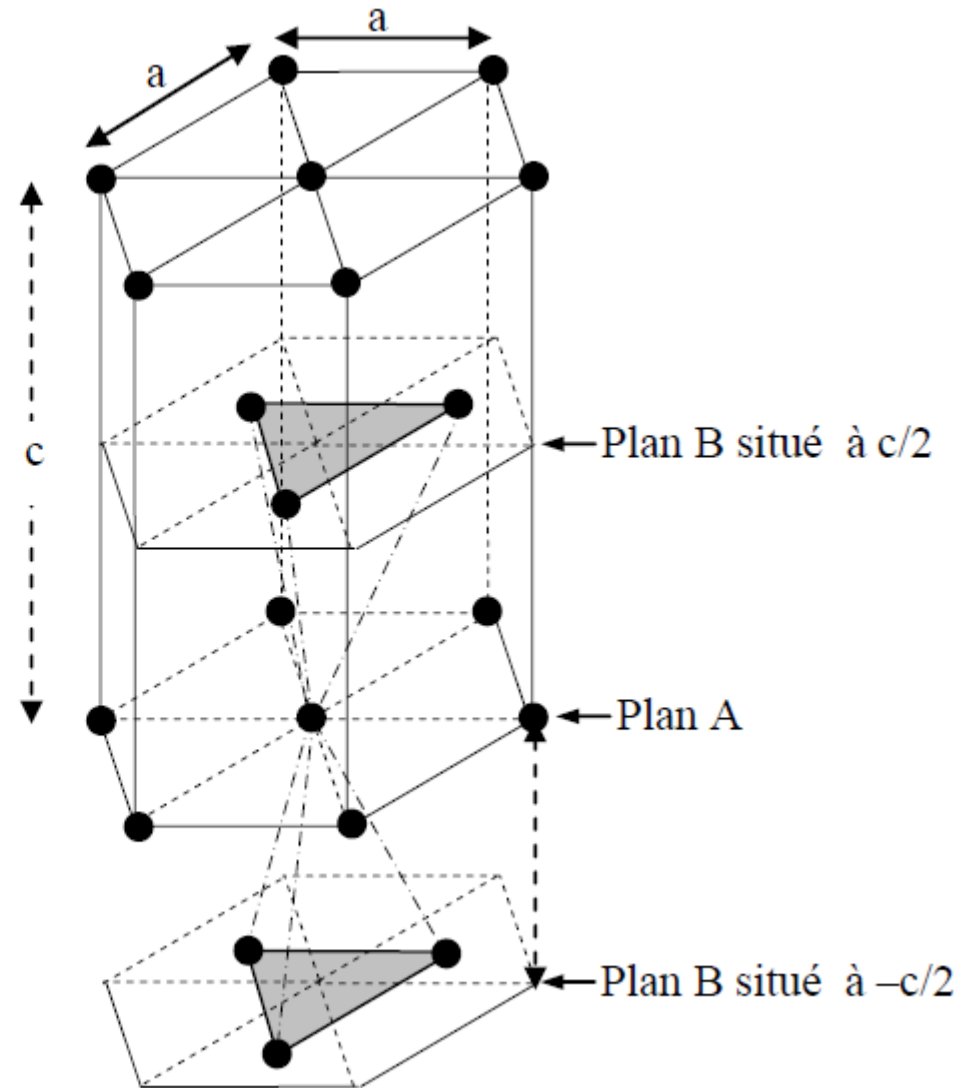
projection sur le plan A d'un empilement
hexagonal compact (modèle éclaté)

I.1.b. Caractéristiques d'une structure hexagonale compacte

I.1.b.1. Représentation de la maille usuelle



Coordinance 12



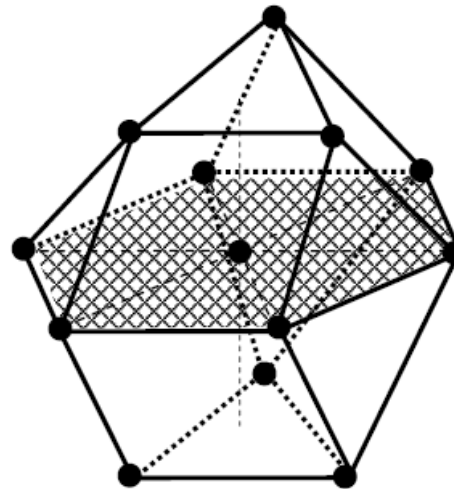
I.1.b.2. Nombre d'atomes par maille usuelle

Statistiquement, les 12 atomes des sommets comptent pour $1/6$, ceux des faces comptent pour $1/2$ et ceux à l'intérieur comptent pour 1 (ils appartiennent à 100 % à la maille). Le nombre d'atomes par maille est alors :

$$12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 \times 1 = 6 \text{ atomes par maille usuelle.}$$

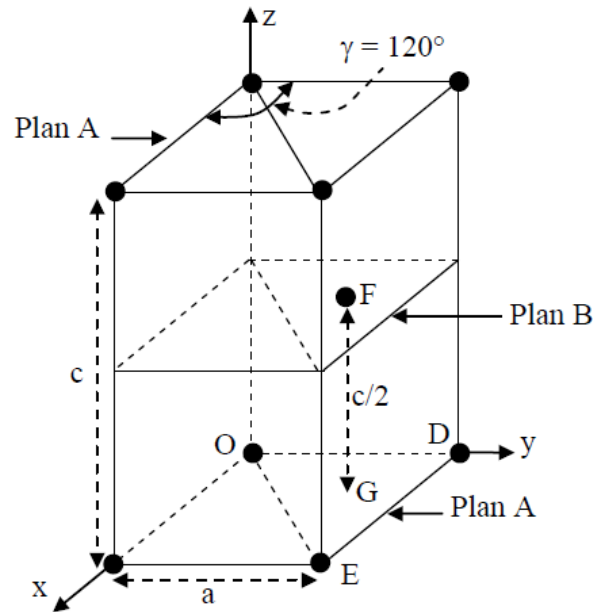
I.1.b.3. Coordinence atomique

Un atome donné du plan A est tangent à : 6 atomes dans le même plan, 3 atomes au-dessus (appartenant à un plan B) et 3 atomes au-dessous (appartenant à un autre plan B symétrique au premier par rapport à A) soit 12 atomes au total. Comme tous les atomes sont identiques, leur coordinence atomique est la même. Cette **coordinence est de 12**.



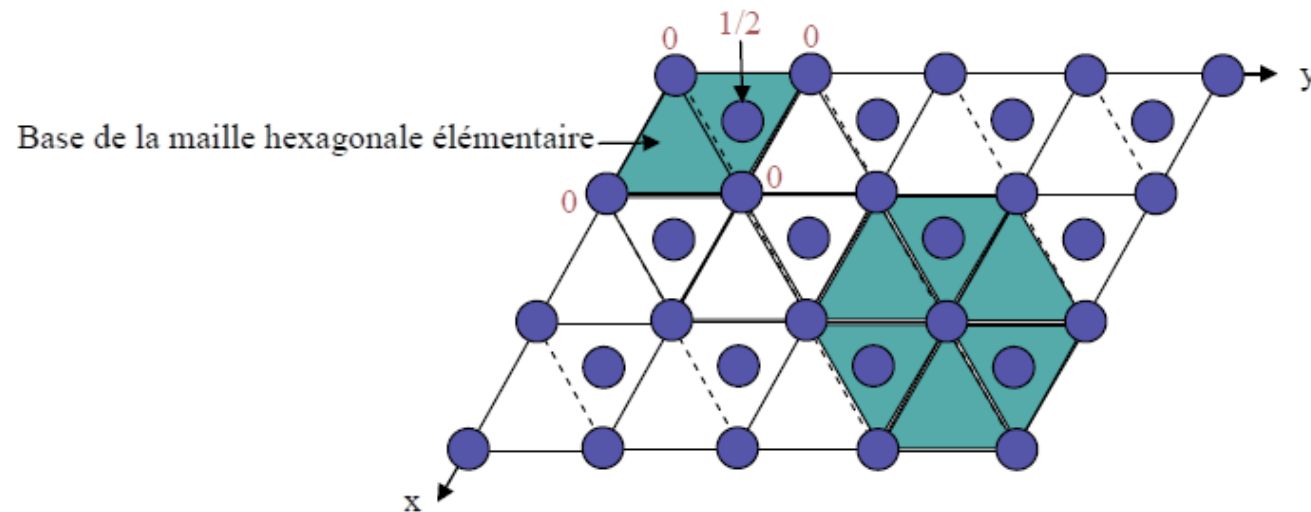
Coordinence 12

I.1.b.4. Représentation de la maille élémentaire



Dans la maille élémentaire, **4 atomes** parmi les 8 atomes des sommets **comptent pour 1/12** (il s'agit des atomes qui se trouvent à **60°**), les **4 autres atomes** des sommets **comptent pour 1/6** (il s'agit des atomes qui se trouvent à **120°**) comme on peut le comprendre par la figure suivante :

I.1.b.5. Nombre d'atomes par maille élémentaire



D'autre part, l'atome situé à l'intérieur de la maille compte pour 1 (appartient à 100 % à la maille). Le nombre d'atomes par maille élémentaire est alors :

$4 \times 1/12 + 4 \times 1/6 + 1 \times 1 = 2$ atomes par maille élémentaire (= nombre d'atomes par maille usuelle /3).

Les coordonnées des atomes sont : (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2)

I.1.b.6. Masse volumique d'un solide de structure de type H.C

La masse volumique ρ du solide a pour expression :

$$\rho = Z.M / N_a.V_m$$

M est la masse molaire (g/mol), V_m le volume de la maille, Z = nombre d'atomes par maille et N_a = nombre d'Avogadro.

I.1.b.7. Rapport c/a caractéristique de l'empilement H.C

Le calcul montre que (voir démonstration dans le cours) le rapport c/a a pour valeur :

$$c/a = 1,633$$

I.1.b.8. Compacité de l'empilement H.C

Le calcul montre que la compacité de l'empilement H.C a pour valeur :

$$\tau = 0,74$$

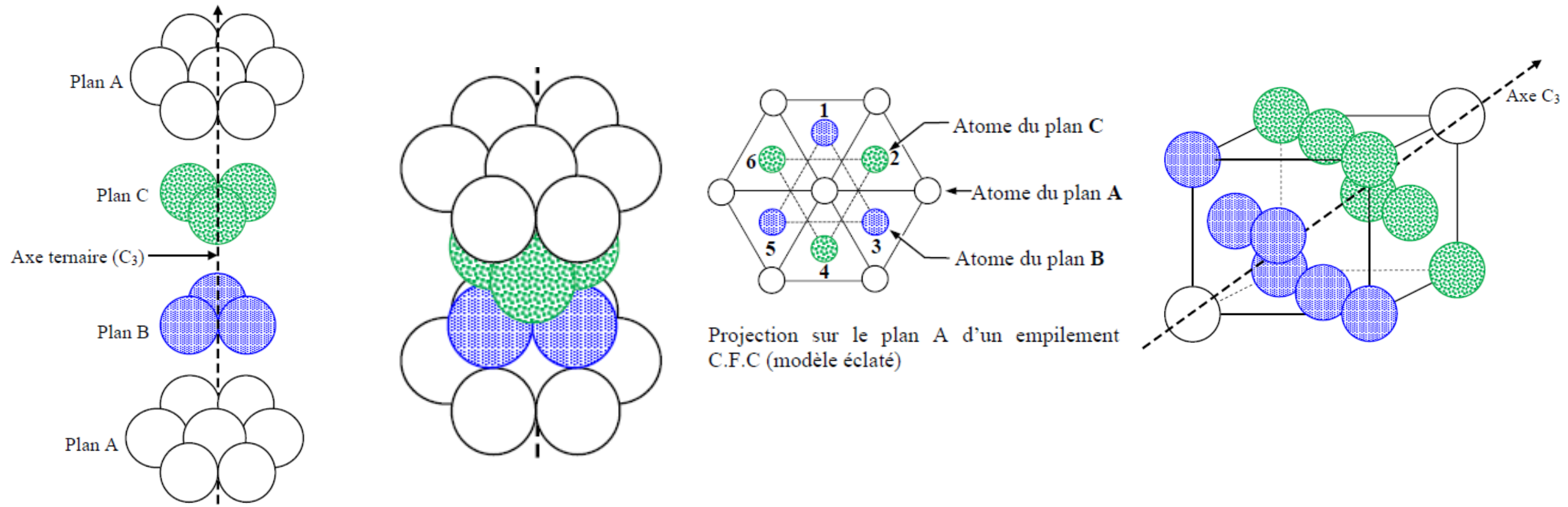
Les structures H.C, sont donc très compactes.

Exemples de cristaux ayant une structure métallique cristallisant en H.C : Zn, Cd...

I.2. Solides métalliques à empilement cubique à face centré

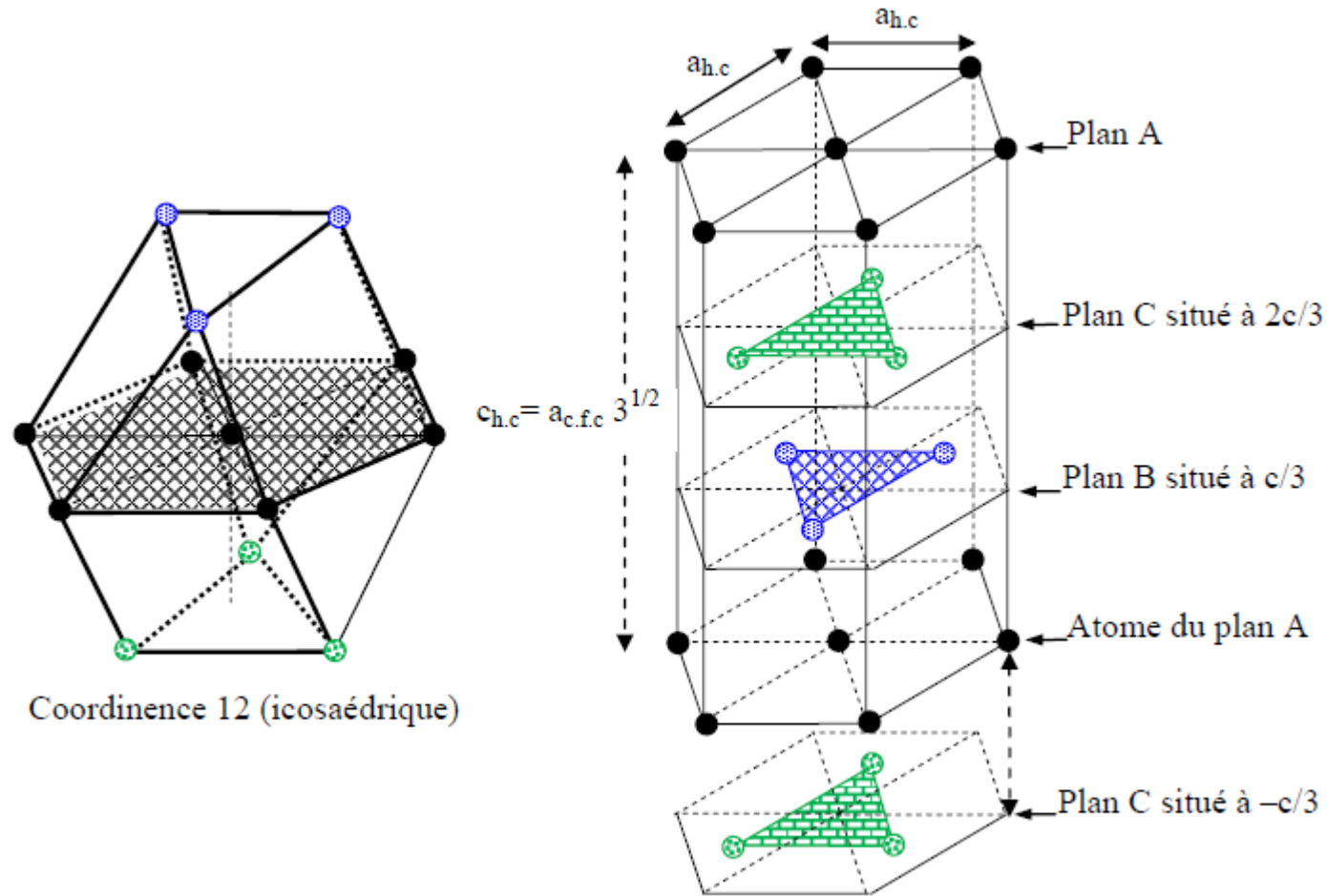
I.2.a. construction de l'empilement C.F.C

L'empilement des atomes est identique à celui de l'empilement hexagonal compact pour les deux plans A et B. Quant aux atomes du troisième plan (plan également hexagonal comme A et B), ils occupent les sites se trouvant à la verticale des positions 2, 4, 6 (les sites se trouvant au-dessus des positions 1, 3, 5 étaient occupés auparavant par les atomes du plan B). Dans ce cas le troisième plan sera noté C, puisqu'il n'est superposable ni avec A ni avec B. L'empilement résultant sera alors une succession de motifs ABC. La séquence d'empilement est alors : ABC/ABC/ABC/ABC/...



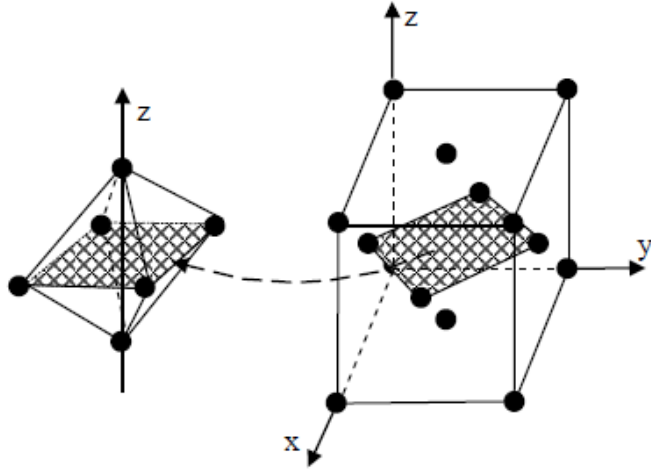
I.2.b. Caractéristiques d'une structure C.F.C

I.2.b.1. Maille hexagonale correspondant à l'empilement C.F.C



I.2.b.2. Représentation de la maille cubique usuelle de l'empilement C.F.C

La maille la plus simple pour décrire un empilement C.F.C est une maille cubique où les atomes occupent les sommets et les centres des faces



Les coordonnées des atomes sont : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$.

I.2.b.3. Nombre d'atomes Z par maille

Les atomes sont en CFC $\Rightarrow Z=4$ atomes par maille.

I.2.b.4. Masse volumique d'un solide de structure de type C.F.C

La masse volumique ρ du solide a pour expression :

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N_a \cdot V_m}$$

M est la masse molaire (g/mol), V_m le volume de la maille, Z = nombre d'atomes par maille et N_a = nombre d'Avogadro.

I.2.b.5. Coordinence atomique

Un atome donné est tangent à : 6 atomes dans le même plan A, 3 atomes au-dessus (appartenant au plan B) et 3 atomes au-dessous (appartenant au plan C) soit 12 atomes au total.

La coordinence atomique dans les structures métalliques C.F.C est alors de 12.

I.2.b.6. Compacité de l'empilement C.F.C

Le calcul montre que la compacité de l'empilement C.F.C a pour valeur :

$$\tau = 0,74$$

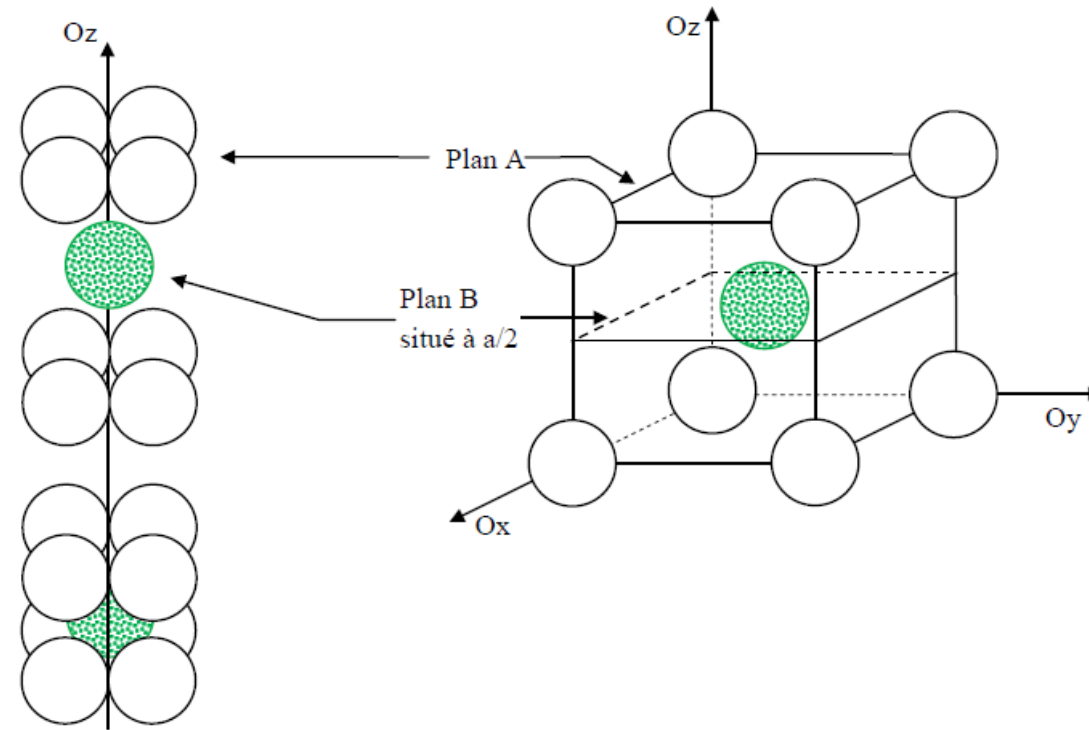
Les structures métalliques cristallisant en C.F.C sont donc très compactes et leur compacité est la même que celles des structures cristallisant en H.C.

Exemples de cristaux ayant une structure métallique cristallisant en C.F.C : Cu, Ag, Al...

I.3. Solides métalliques à empilement cubique centré

I.3.a. Construction de l'empilement C.C

Dans les structures métalliques à empilement C.C, il y a empilement de plans non compacts comme le montre la figure suivante :

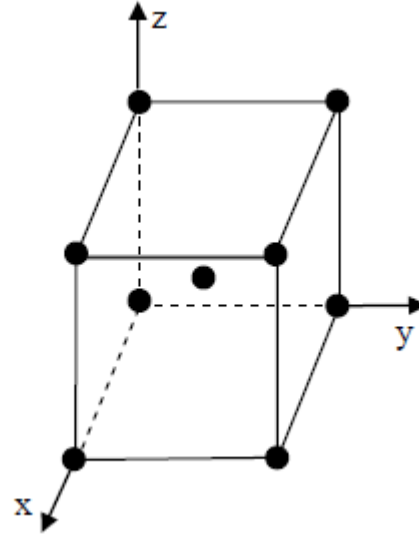


Les plans A et B ont la même structure (les atomes n'y sont pas tangents entre eux !). La disposition de l'un par rapport à l'autre se fait de telle sorte qu'un atome du plan B soit tangent à quatre atomes du plan A. La périodicité de l'empilement est ABABABA....

I.3.b. Caractéristiques d'une structure C.C

I.3.b.1. Représentation de la maille cubique usuelle de l'empilement C.C

La maille permettant de décrire un empilement C.C est une maille cubique où les atomes occupent les sommets et le centre du cube :



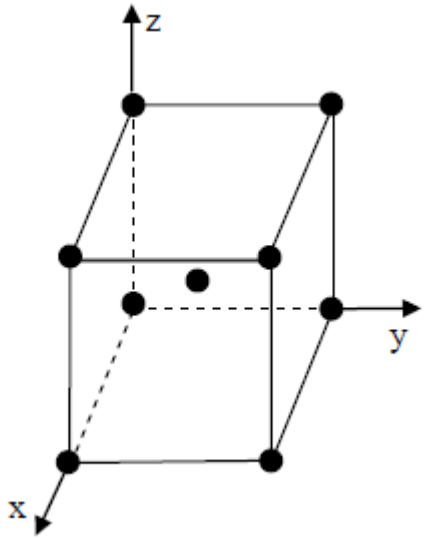
Les coordonnées des atomes sont : $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$.

I.3.b.2. Nombre d'atomes par maille

Les 8 atomes des sommets comptent pour $1/8$ et celui du centre compte pour 1 (il appartient à 100 % à la maille). Le nombre d'atomes par maille est alors :

$$8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2 \text{ atomes par maille.}$$

I.3.b.3. Coordinence atomique



Comme le montre la figure ci-dessus, un atome donné est tangent aux 8 atomes (celui du centre de la maille par exemple est tangent aux 8 sommets). La coordinence atomique dans les structures métalliques C.C n'est alors que de 8 (la coordinence est dite cubique).

I.3.b.4. Compacité de l'empilement C.C

Le calcul montre que la compacité de l'empilement C.C a pour valeur :

$$\tau = 0,68$$

II. Sites interstitiels tétraédriques et octaédriques

Bien que les structures métalliques de type H.C et CFC sont très compactes, il existe de l'espace (cavité) entre les atomes et que ceux-ci ne peuvent occuper du fait de leur symétrie sphérique. Dans l'espace vide existant entre les atomes, on peut délimiter des cavités sphériques entre atomes tangents directement. Ces cavités sphériques sont appelées sites interstitiels.

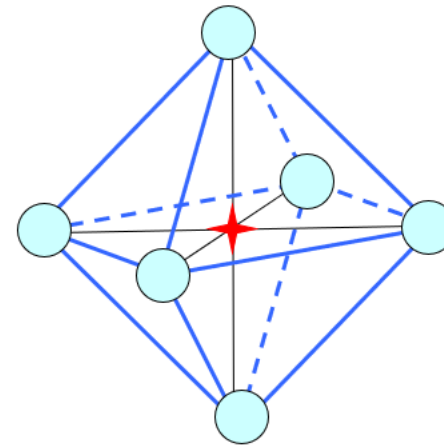
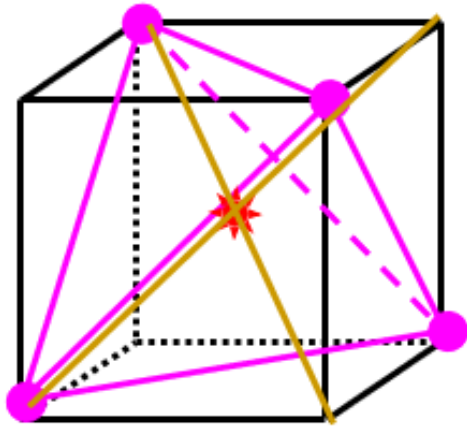
Il existe deux types de sites :

1- les sites octaédriques (qu'on note **O**)

2- les sites tétraédriques (qu'on note **T**).

Un site octaédrique est localisé entre six atomes disposés aux sommets d'un octaèdre.

Un site tétraédrique est localisé entre quatre atomes disposés aux sommets d'un tétraèdre.



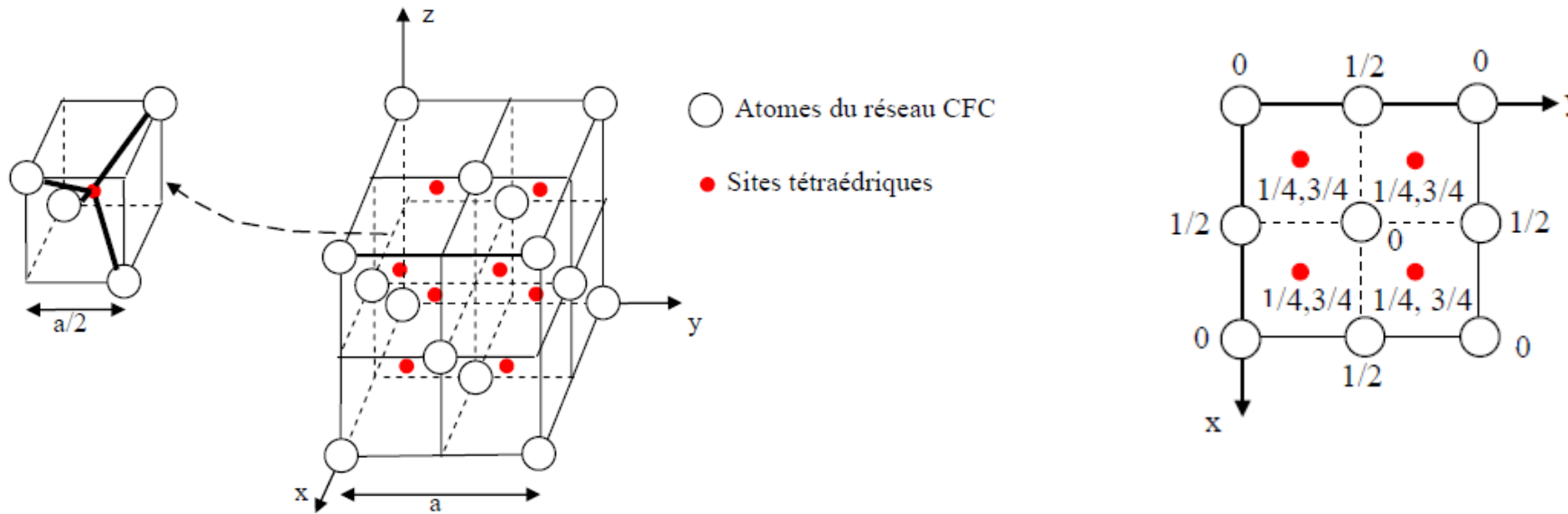
II.1. Sites interstitiels tétraédriques

II.1.a. Cas des structures cubiques à faces centrées

Les sites interstitiels tétraédriques d'un réseau CFC sont situés au centre de tous les petits cubes d'arêtes $a/2$. Ils sont au nombre de 8 par maille (puisque la maille de paramètre a contient 8 petits cubes d'arêtes $a/2$). Leurs coordonnées réduites sont les suivantes :

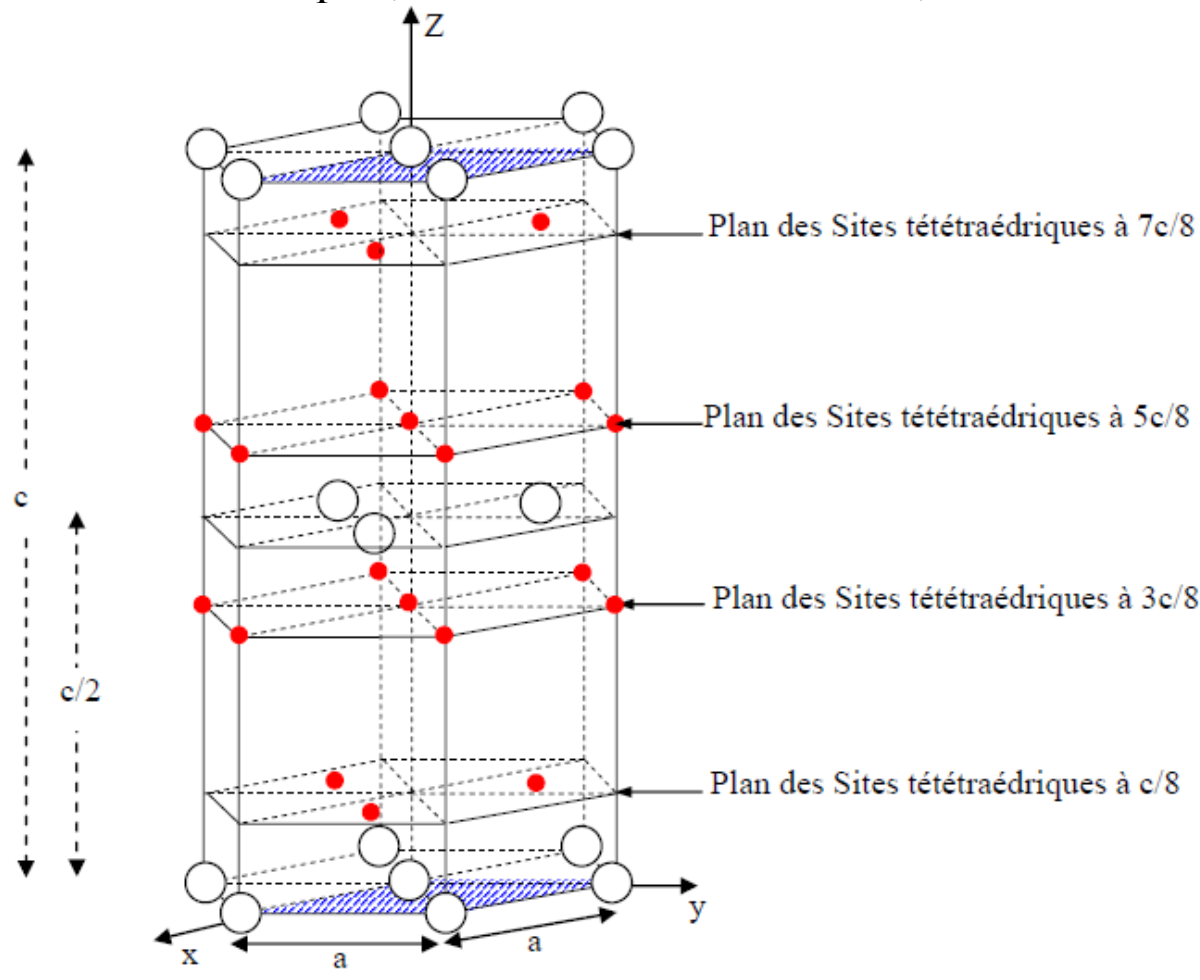
$$(1/4, 1/4, 1/4) ; (3/4, 3/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 1/4) ;$$

$$(1/4, 1/4, 3/4) ; (3/4, 3/4, 3/4) ; (1/4, 3/4, 3/4) \text{ et } (3/4, 1/4, 3/4).$$

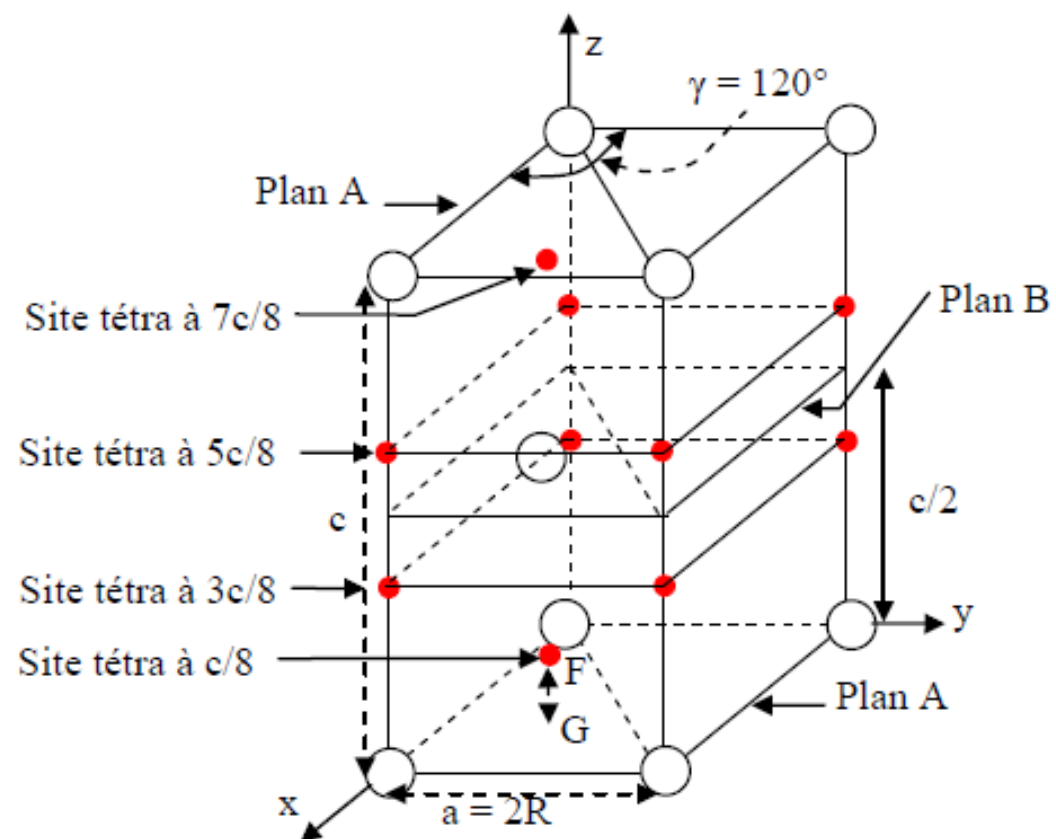


II.1.b. Cas des structures hexagonales

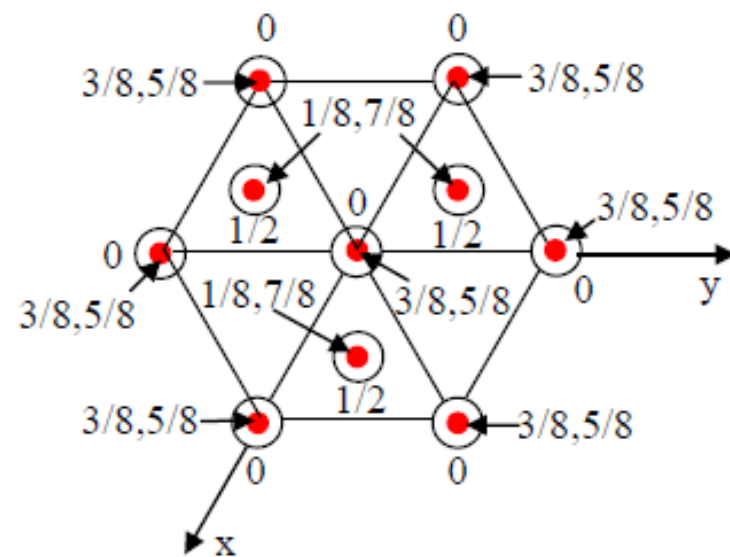
Les sites interstitiels tétraédriques d'un réseau HC sont situés sur les plans $z = 1/8, 3/8, 5/8$ et $7/8$. Ils sont au nombre de 12 par maille usuelle hexagonale ou 4 ($= 2 \times 1 + 4 \times 1/6 + 4 \times 1/3$) par maille élémentaire (maille élémentaire = $1/3$ maille hexagonale). Trois sites, les plus proches voisins, de chacun des plans forment un triangle équilatéral. Les coordonnées réduites des quatre sites interstitiels tétraédriques, dans la maille élémentaire, sont les suivantes :



$(2/3, 1/3, 1/8) ; (0, 0, 3/8) ; (0, 0, 5/8)$ et $(2/3, 1/3, 7/8)$
(Ou $(1/3, 2/3, 1/8) ; (0, 0, 3/8) ; (0, 0, 5/8)$ et $(1/3, 2/3, 7/8)$).



Le point F a pour coordonnées $(2/3, 1/3, 1/8)$



II.2. Sites interstitiels octaédriques

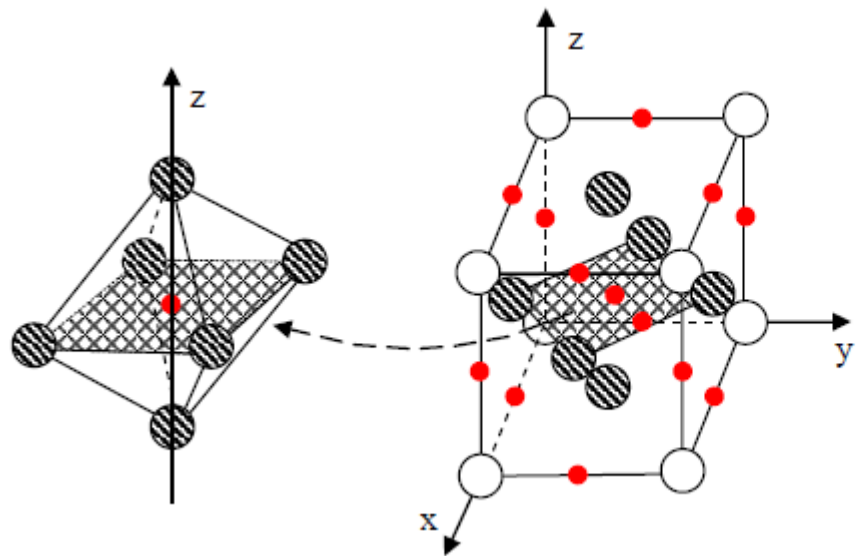
II.2.a. Cas des structures cubiques à faces centrées

Les sites interstitiels octaédriques d'un réseau CFC sont situés au centre de la maille et aux milieux de toutes les arêtes. Ils sont au nombre de 4 par maille ($1+(12 \times 1/4)$) et leurs coordonnées réduites sont les suivantes :

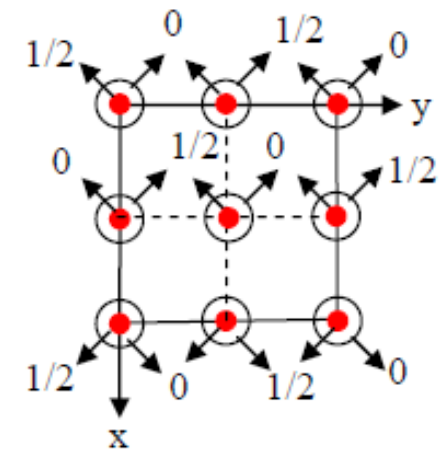
$$(1/2, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 0) ; (0, 1/2, 0) \text{ et } (0, 0, 1/2).$$

Les coordonnées réduites des atomes du réseau CFC sont respectivement :

$$(0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) \text{ et } (0, 1/2, 1/2).$$



- Sites octaédriques
- Atomes aux sommets du réseau CFC
- Atomes aux centres des faces du réseau CFC



II.2.b. Cas des structures hexagonales

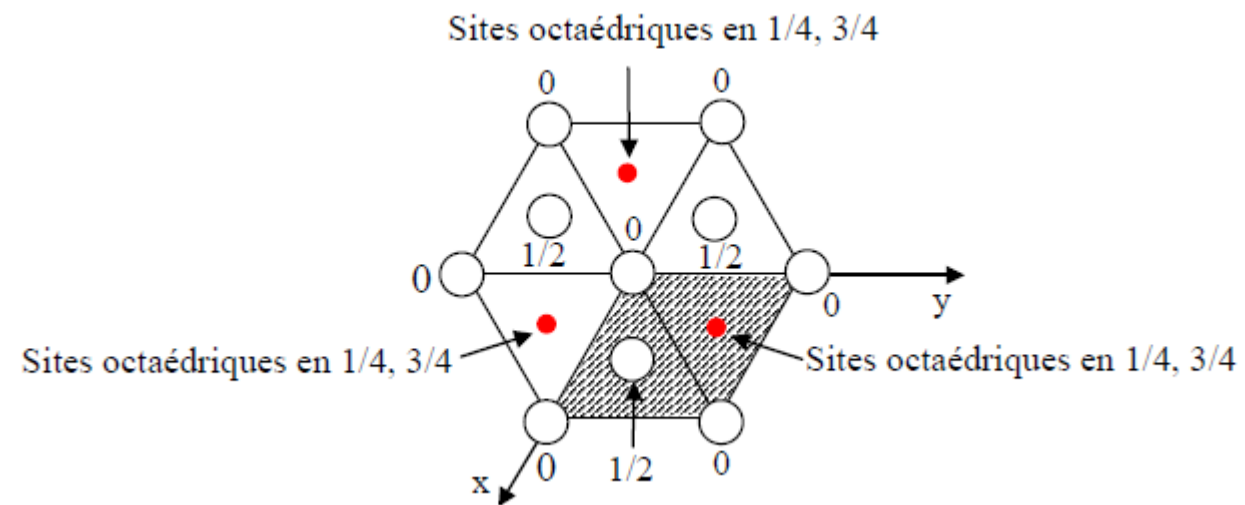
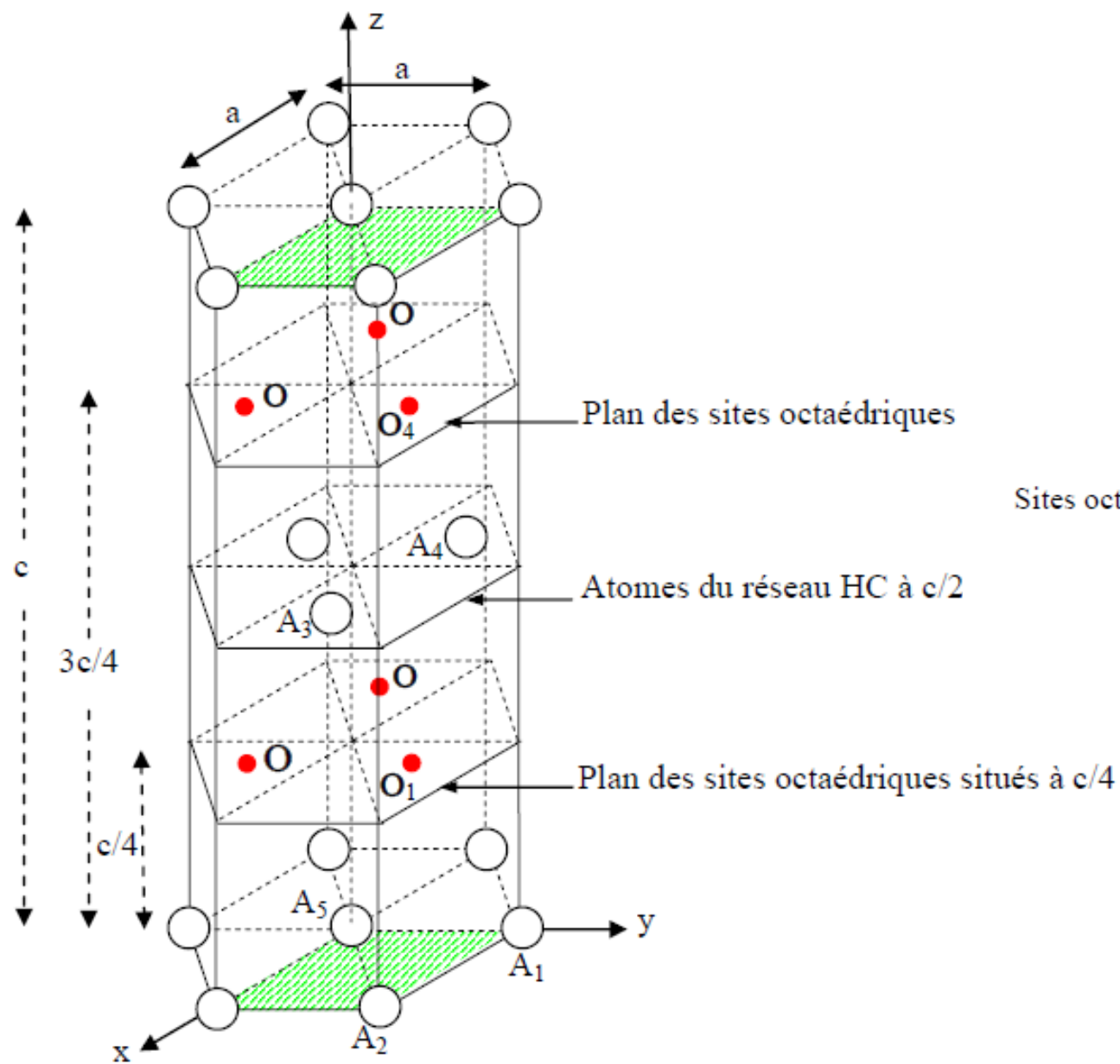
Les sites interstitiels octaédriques d'un réseau HC sont situés sur les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$. Ils sont au nombre de 6 par maille usuelle hexagonale ou 2 par maille élémentaire (maille élémentaire = $1/3$ maille hexagonale). Les trois sites de chacun des plans forment un triangle équilatéral. Les coordonnées réduites des sites interstitiels octaédriques, dans la maille élémentaire (parallélépipède dont la base est losange (hachurée)), sont les suivantes :

$$(1/3, 2/3, 1/4) \text{ et } (1/3, 2/3, 3/4) \text{ (ou } (2/3, 1/3, 1/4) \text{ et } (2/3, 1/3, 3/4)).$$

Les coordonnées réduites, dans la maille élémentaire, des atomes du réseau HC sont respectivement :

$$(0, 0, 0) \text{ et } (2/3, 1/3, 1/2) \text{ (ou } (0, 0, 0) \text{ et } (1/3, 2/3, 1/2)).$$

Le site O1, par exemple, est entouré octaédriquement par les six atomes A1, A2, A3, A4, A5 et A6 (ce dernier est situé à l'extérieur de la maille à $z = 1/2$; il forme avec les atomes A3 et A4 un triangle équilatéral). Le plan carré de l'octaèdre est formé par les atomes A1, A2, A3 et A4 ; quant aux atomes A5 et A6, ils se trouvent symétriquement de part et d'autre du plan carré.



III. Structures des solides ioniques

III.1. Introduction

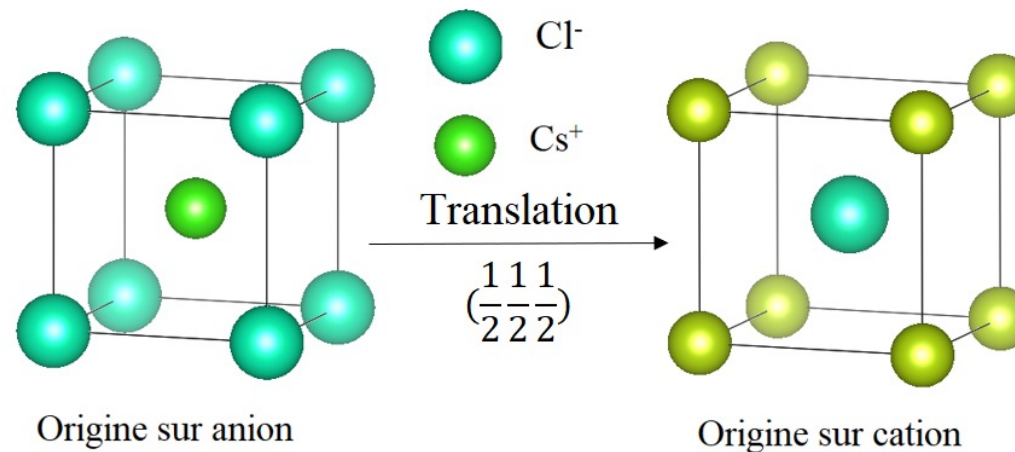
Dans un cristal ionique, on a un empilement régulier d'anions et de cations (supposés sphériques). Dans cet empilement, chaque cation a tendance à s'entourer du maximum possible d'anions (coordination maximale) et réciproquement ce qui assure au cristal la structure la plus stable. La disposition des ions les uns par rapport aux autres est caractéristique de la structure. Il existe plusieurs types de structures ioniques. Chaque type est caractérisé par la coordination des ions et par le rapport $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$. Dans le cadre de ce cours nous nous limiterons à l'étude de quelques cas simples de structures ioniques cubiques et hexagonales.

III.2. Exemples de structures ioniques cubiques

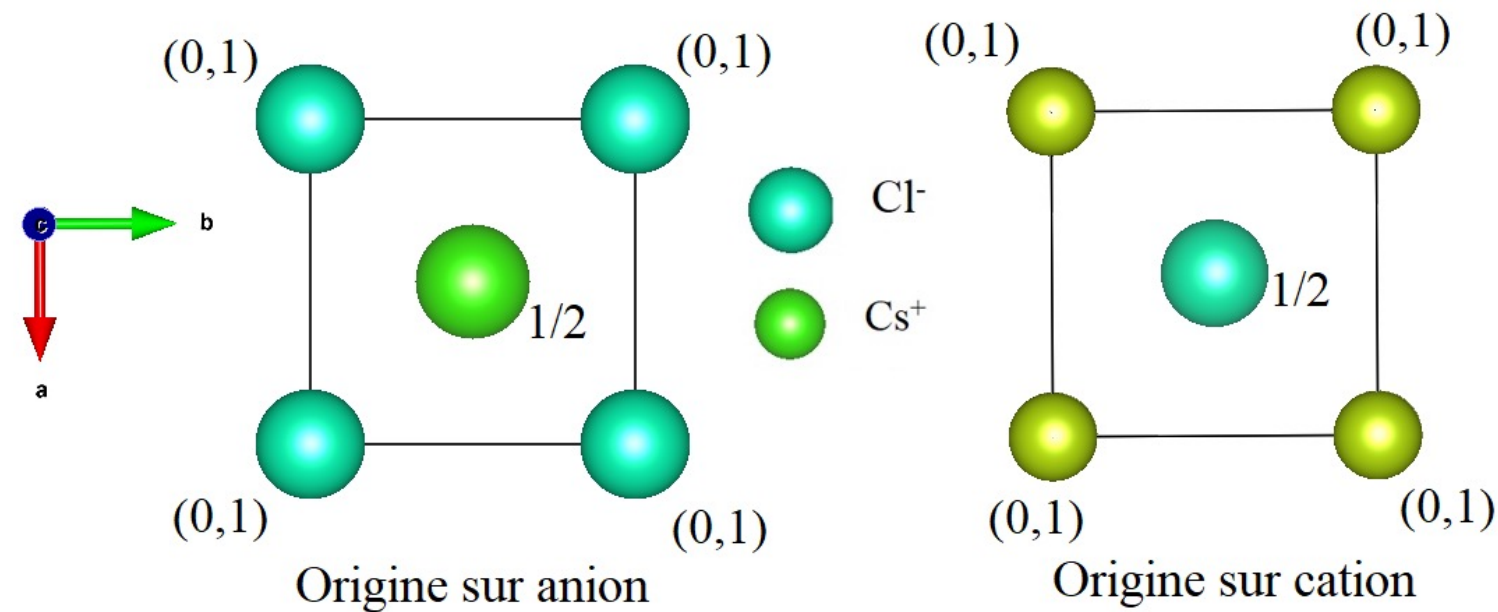
III.2.a. Structures de type "CsCl"

III.2.a.1. Description de la maille CsCl

La maille du chlorure de césium (dont la formule est de type CA : C \Rightarrow cation et A \Rightarrow anion) est cubique de paramètre a. Sa représentation en perspective est la suivante :



La projection de la structure CsCl sur le plan xOy est la suivante :



Remarque

- Les Cl^- sont en contact entre eux mais on représente l'ensemble des ions par un modèle éclaté pour question de clarté. Ceci sera le cas pour toutes les structures que nous allons traiter ultérieurement.
- On appelle représentation (ou projection) en perspective une représentation d'une figure tridimensionnelle (à trois dimensions) sur un plan à deux dimensions (celui de la feuille).

Dans la structure CsCl (anion à l'origine) :

- Les anions Cl^- occupent les sommets du cube. On dit que les anions constituent un réseau cubique simple.

Les coordonnées réduites des positions anioniques sont : (0, 0, 0).

- Le cation Cs^+ occupe le centre du cube.

Les coordonnées réduites du cation sont (1/2, 1/2, 1/2).

Remarque

En cristallographie, la coordonnée 0 est équivalente à 1 (Ainsi, en projection plane par exemple on peut mettre 1 à côté de 0).

III.2.a.2. Nombre de groupements formulaires CsCl par maille

Statistiquement, un sommet (dans un cube) est commun à 8 cubes (dans l'espace). Or sur chaque sommet il y a un Cl^- (\Rightarrow 8 Cl^- sur les sommets) et chaque Cl^- compte pour 1/8 (chaque Cl^- est commun à 8 mailles cubiques).

Donc dans une maille CsCl, il y a : $8 \times 1/8 = 1 \text{ Cl}^-$ et $1 \times 1 = 1 \text{ Cs}^+$.

Une maille contient donc 1 CsCl (\Rightarrow nombre de groupements formulaires CsCl par maille = 1). Par convention le nombre de groupements formulaires par maille est noté Z.

Relation entre la masse volumique du solide et Z :

La masse volumique ρ du solide a pour expression :

$$\rho = \mathbf{Z.M} / \mathbf{N_a.V_m}$$

M est la masse molaire (g/mol), V_m le volume de la maille, Z = nombre d'atomes par maille et N_a = nombre d'Avogadro.

Remarque

La formule ci-dessus sera valable pour toutes les structures qui seront étudiées ci-après.

III.2.a.3. Coordinence des ions

Coordinence de $\text{Cs}^+ = 8$ (voir projection en perspective de CsCl origine sur anion).

Coordinence de $\text{Cl}^- = 8$ (voir projection en perspective de CsCl origine sur cation).

La structure CsCl sera donc caractérisée par les indices de coordination 8-8. Il sera de même pour toutes structures de type CsCl.

III.2.a.4. Condition mathématique sur le rapport R^+/R^- caractérisant la structure "CsCl"

Soient $R^+ = r_{Cs^+}$ et $R^- = r_{Cl^-}$. En posant $\alpha = r^+ / R^-$, on montre que :

$$\sqrt{3} - 1 \leq \alpha \leq 1$$

$$0,732 \leq \alpha \leq 1$$

Pour CsCl, $\alpha = R^+ / R^- = 1,69 / 1,81 = 0,93$.

On montre que la valeur limite (critique) du rayon que peut avoir le cation est $(a/2) (\sqrt{3} - 1)$ et dans ce cas, le cation se trouve tangent aux huit anions qui l'entourent.

III.2.a.5. Compacité

La compacité ou taux de remplissage, qu'on note τ , est définie par le rapport entre le volume occupé par les atomes (ou les ions) de la maille et le volume de cette maille soit :

$$\tau = (\text{volume des atomes (ou ions) de la maille} / \text{volume de la maille})$$

Dans le cas de la structure CsCl, on montre que :

$$\tau = (\pi\sqrt{3}/2) [(1 + \alpha^3) / (1 + \alpha)^3]$$

L'intervalle de compacité des structures de type CsCl est donc :

$$0,68 \leq \tau \leq 0,729$$

Pour CsCl, $\alpha = R^+ / R^- = 1,69 / 1,81 = 0,93 \Rightarrow \tau = 0,68$

Exemples de cristaux ioniques ayant une structure de type "CsCl" : CsBr, CsI, TlCl, TlBr ...

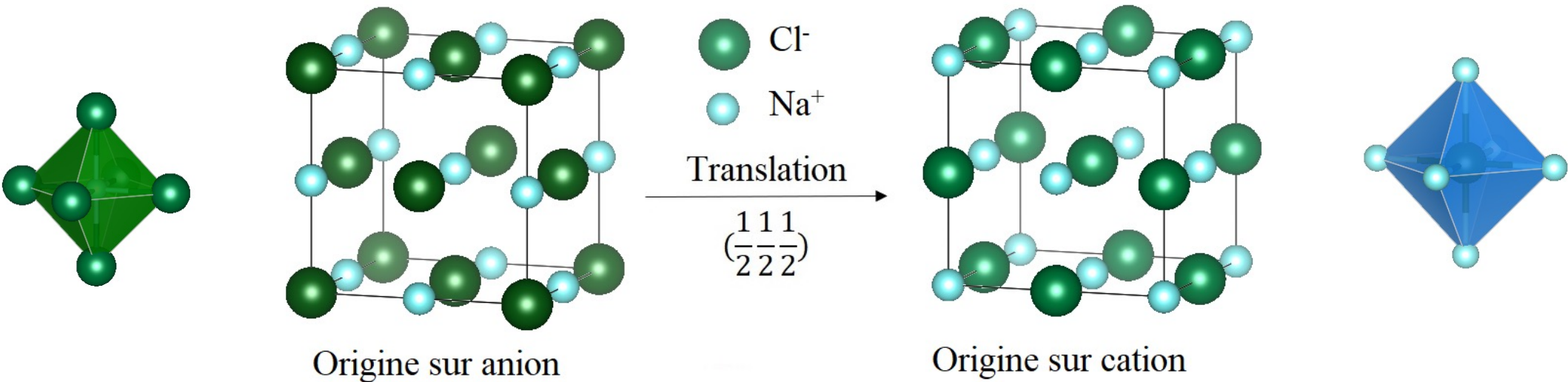
Rapport des rayons ioniques et compacité de quelques composés de structure de type CsCl.

| Cristal ionique | CsCl | CsBr | TlCl | CsI | TlBr |
|----------------------|------|------|------|------|------|
| R ⁺ (Å) | 1.69 | 1.69 | 1.50 | 1.69 | 1.50 |
| R ⁻ (Å) | 1.81 | 1.95 | 1.81 | 2.16 | 1.95 |
| $\alpha = R^+ / R^-$ | 0.93 | 0.87 | 0.83 | 0.78 | 0.77 |
| τ | 0.68 | 0.69 | 0.70 | 0.71 | 0.71 |

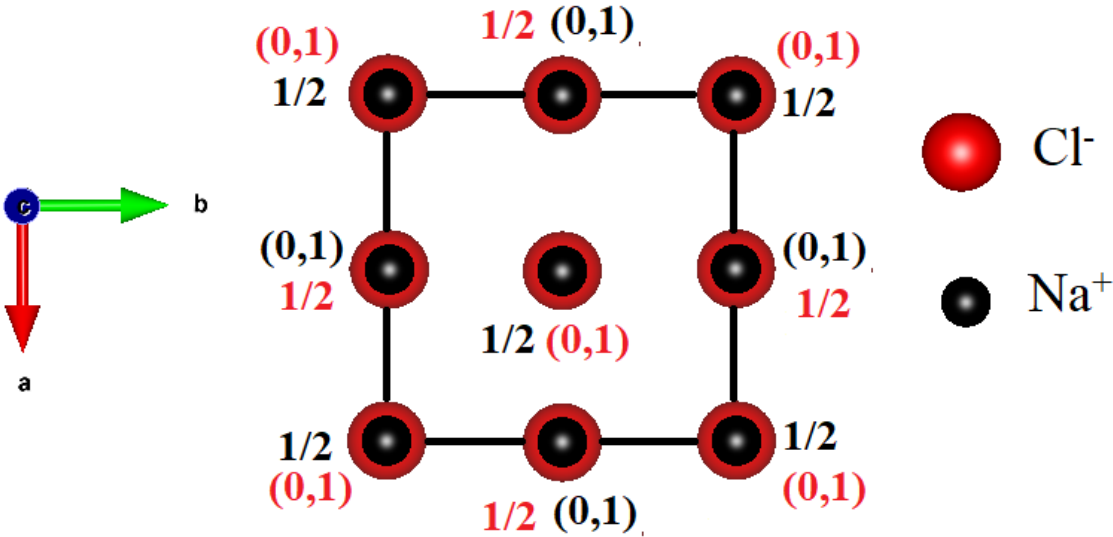
III.2.b. Structures de type "NaCl"

III.2.b.1. Description de la maille NaCl

La maille du chlorure de sodium (dont la formule est de type CA : C \Rightarrow cation et A \Rightarrow anion) est cubique de paramètre a. Sa représentation en perspective est la suivante :



La projection de la structure NaCl sur le plan xOy est la suivante :



Dans la structure NaCl (anion à l'origine) :

- Les anions Cl^- occupent les sommets du cube et les centres de ses faces. On dit que les anions constituent un réseau CFC (cubique à faces centrées).

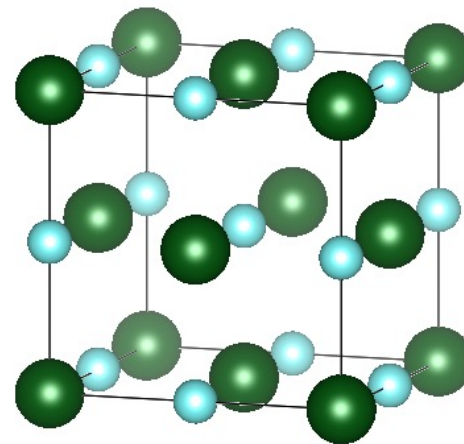
Les coordonnées réduites des positions anioniques sont les suivantes :

$$(0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) \text{ et } (0, 1/2, 1/2)$$

- Les cations Na^+ occupent le centre du cube et les milieux de ses arêtes.

Les coordonnées réduites des positions cationiques sont les suivantes :

$$(1/2, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 0) ; (0, 1/2, 0) \text{ et } (0, 0, 1/2).$$



Origine sur anion

III.2.b.2. Nombre de groupements formulaires NaCl par maille

Statistiquement, dans une maille cubique, un sommet compte pour 1/8, une face compte pour 1/2, une arête compte pour 1/4 et l'intérieur compte pour 1. Dans ces conditions, la maille NaCl contient 4Cl⁻ et 4Na⁺ soit **4 NaCl** en tout. On dit que la maille contient 4 groupements formulaires NaCl (Z = 4).

III.2.b.3. Coordination des ions

Coordination de Na⁺ = 6 (voir projection en perspective de NaCl : anion à l'origine)

Coordination de Cl⁻ = 6 (voir projection en perspective de NaCl : cation à l'origine)

III.2.b.4. Condition mathématique sur le rapport R⁺/R⁻ caractérisant la structure "NaCl"

$$\sqrt{2}-1 \leq \alpha \leq \sqrt{3}-1$$

Ou encore :

$$0,414 \leq \alpha \leq 0,732$$

Pour NaCl, $\alpha = R^+ / R^- = 0,95 / 1,81 = 0,525$

III.2.b.5. Compacité

Dans le cas de la structure NaCl, on montre que :

$$\tau = (2\pi/3) [(1 + \alpha^3) / (1 + \alpha)^3]$$

L'intervalle de compacité des structures type NaCl est donc :

$$0,561 \leq \tau \leq 0,793$$

Pour NaCl, $\alpha = R^+ / R^- = 0,98 / 1,81 = 0,54 \Rightarrow \tau = 0,66$.

Exemples de cristaux ioniques ayant une structure de type "NaCl" :

- Halogénures alcalins : LiF, NaX (X = F, Cl, Br, I), KX (X = Cl, Br, I).
- Oxydes alcalino-terreux (CaO, BaO, MgO...)

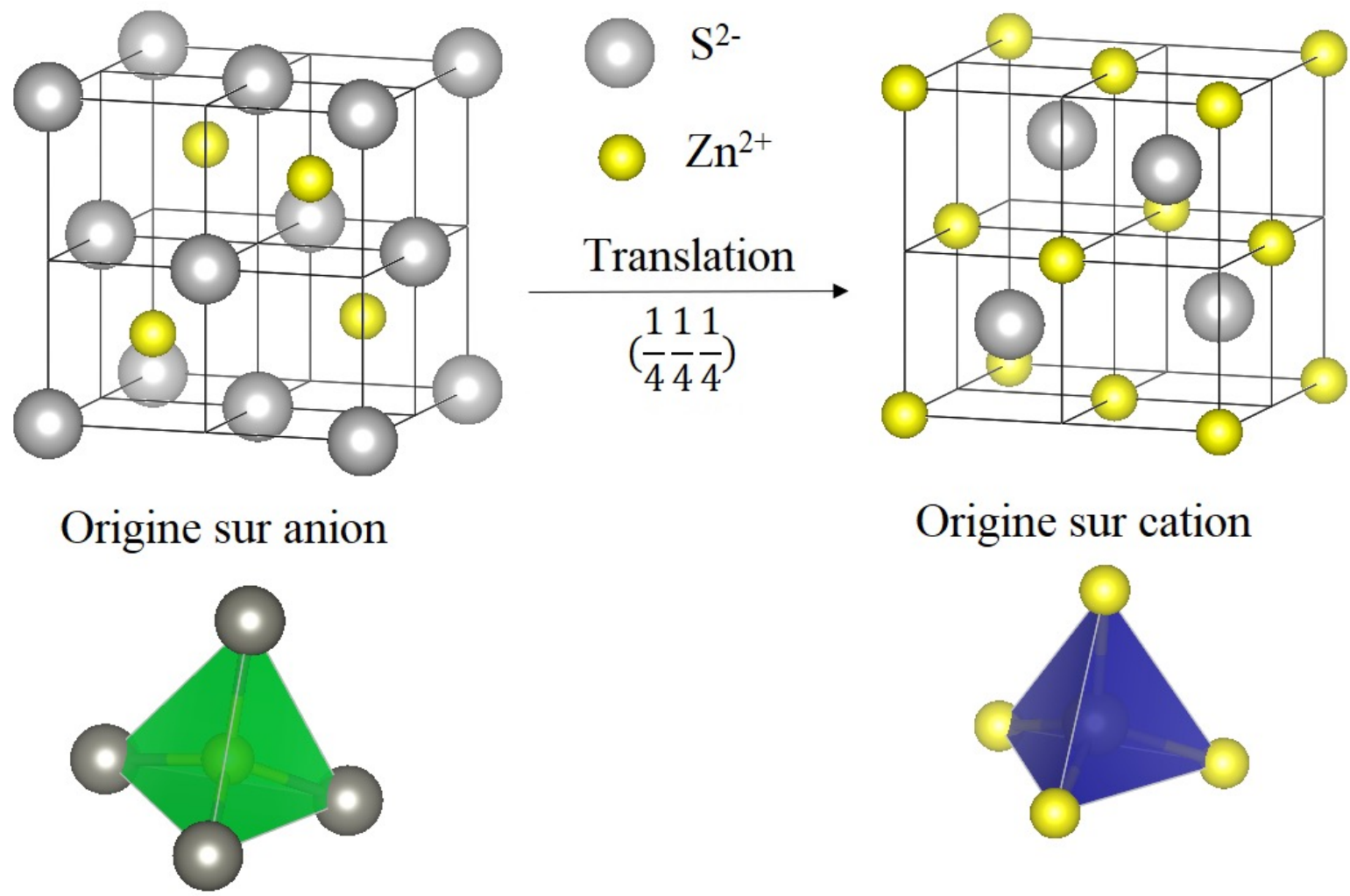
Rapport des rayons ioniques et compacité de quelques composés de structure de type NaCl.

| Cristal ionique | LiF | NaF | NaCl | KCl | NaBr | KBr | KI |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $R^+(\text{\AA})$ | 0.60 | 0.98 | 0.98 | 1.33 | 0.98 | 1.33 | 1.33 |
| $R^-(\text{\AA})$ | 1.33 | 1.33 | 1.81 | 1.81 | 1.95 | 2.16 | 2.16 |
| $\alpha = R^+ / R^-$ | 0.45 | 0.73 | 0.54 | 0.73 | 0.68 | 0.62 | 0.62 |
| τ | 0.76 | 0.56 | 0.66 | 0.56 | 0.58 | 0.61 | 0.61 |

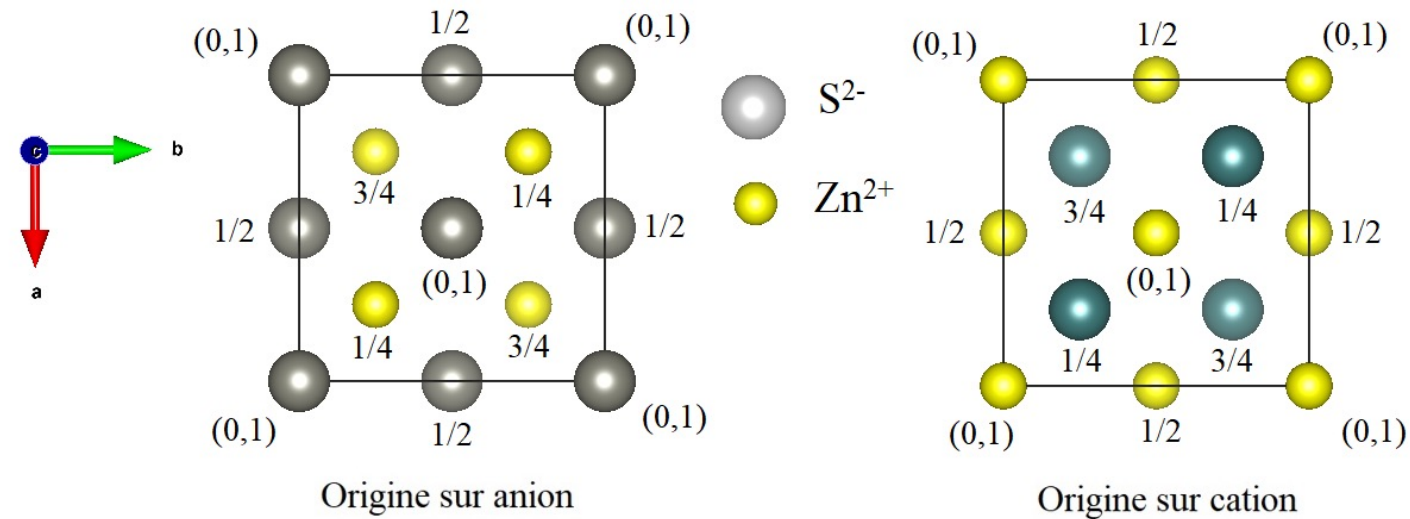
III.2.c. Structures de type "ZnS" blende

III.2.c.1. Description de la maille ZnS blende

La maille du sulfure de zinc (dont la formule est de type CA : C \Rightarrow cation et A \Rightarrow anion) est cubique de paramètre a. Sa représentation en perspective est la suivante :



La projection de la structure ZnS sur le plan xOy est la suivante :



Dans la structure ZnS (anion à l'origine) :

- Les anions S^{2-} occupent les sommets du cube et les centres de ses faces. On dit que les anions S^{2-} constituent un réseau CFC (cubique à faces centrées).

Les coordonnées réduites des positions anioniques sont les suivantes :

$(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$.

- Les cations Zn^{2+} occupent les centres de la moitié des cubes de paramètre $a/2$. Ces derniers sont occupés de façon alternée.

Les coordonnées réduites des quatre cations sont les suivantes :

$(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$ $(3/4, 1/4, 3/4)$ ou $(3/4, 3/4, 3/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$ et $(1/4, 3/4, 1/4)$

III.2.c.2. Nombre de groupements formulaires ZnS blende par maille

Statistiquement, dans une maille cubique, un sommet compte pour 1/8, une face compte pour 1/2 et l'intérieur compte pour 1 (il appartient à 100 % à la maille). Dans ces conditions, on démontre que la maille ZnS contient 4 S²⁻ et 4 Zn²⁺ soit 4 ZnS en tout.

On dit que la maille contient 4 groupements formulaires ZnS ($Z = 4$).

III.2.c.3. Coordination des ions

Coordination de Zn²⁺ = 4.

Coordination de S²⁻ = 4.

La structure ZnS sera donc caractérisée par les indices de **coordination 4-4**.

III.2.c.4. Condition mathématique sur le rapport R⁺/R⁻ caractérisant la structure "ZnSI" blende

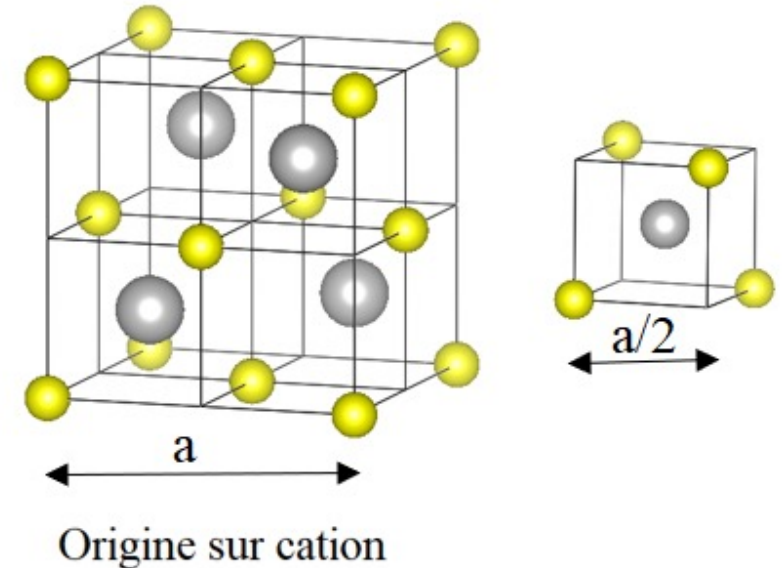
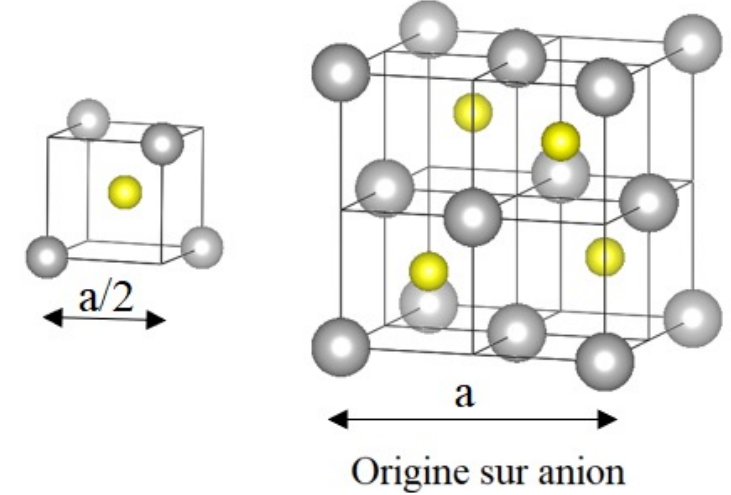
Soient $R^+ = r_{\text{Zn}^{2+}}$ et $R^- = r_{\text{S}^{2-}}$.

En posant $\alpha = R^+ / R^-$, on montre que (voir démonstration dans la séance de cours) :

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \alpha \leq \sqrt{2} - 1$$

Ou encore :

$$0,225 \leq \alpha \leq 0,414$$



III.2.c.5. Compacité

Dans le cas de la structure ZnS, on montre que :

$$\tau = (\pi\sqrt{3}/4) [(1 + \alpha^3) / (1 + \alpha)^3]$$

L'intervalle de compacité des structures de type ZnS est donc :

$$0,515 \leq \tau \leq 0,748$$

Pour ZnS, $\alpha = R^+ / R^- = 0,67 / 1,75 = 0,383 \Rightarrow \tau = 0,54$.

Exemples de cristaux ioniques ayant une structure de type "ZnS" blende : ZnO, ZnSe, ZnTe,

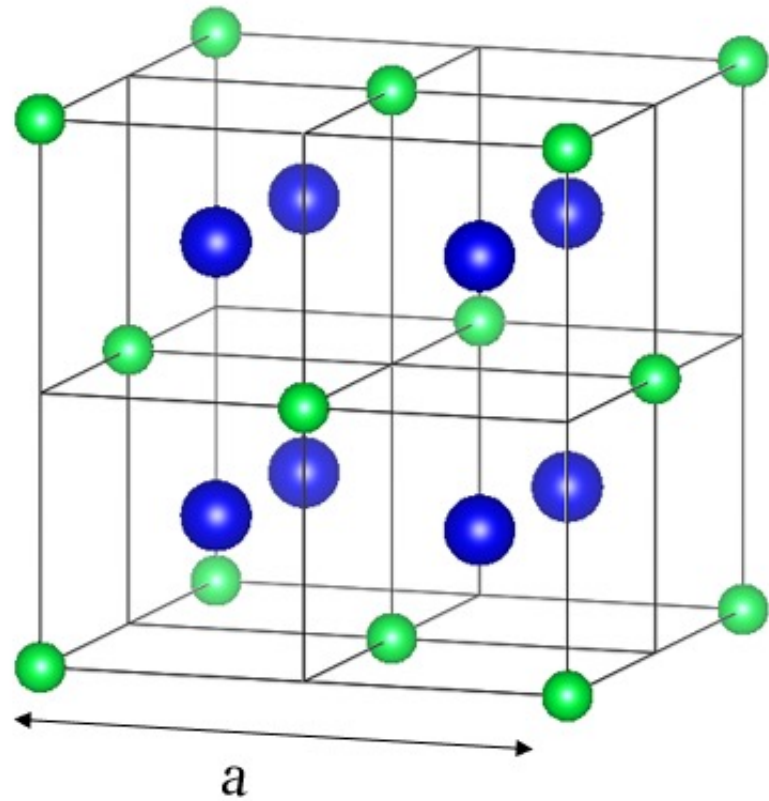
Rapport des rayons ioniques et compacité de quelques composés de structure de type ZnS (blende).

| Cristal ionique | BeS | BeSe | BeTe | MnSe | ZnSe | CdTe |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| R ⁺ (Å) | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 1.80 | 0.70 | 1.92 |
| R ⁻ (Å) | 1.84 | 1.98 | 2.22 | 1.98 | 1.98 | 2.22 |
| $\alpha = R^+ / R^-$ | 0.17 | 0.16 | 0.14 | 0.40 | 0.35 | 0.41 |
| τ | 0.86 | 0.88 | 0.92 | 0.52 | 0.57 | 0.52 |

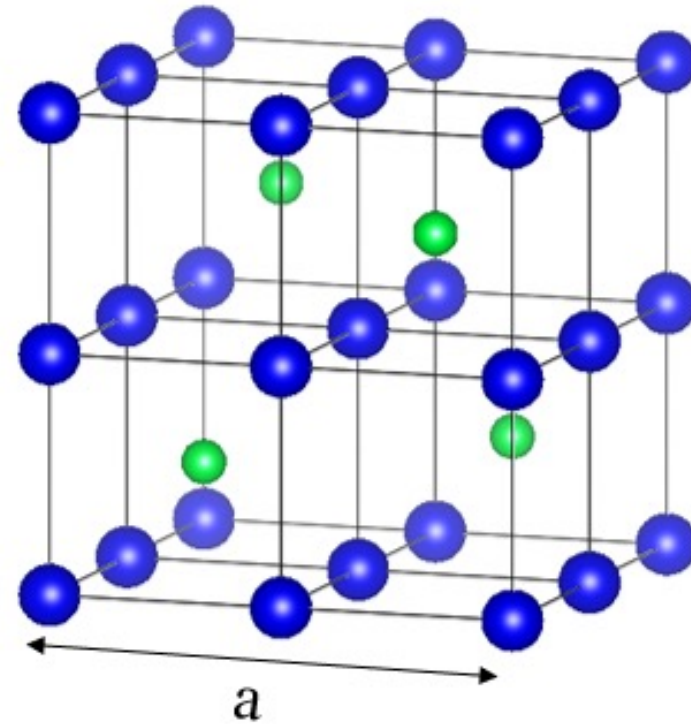
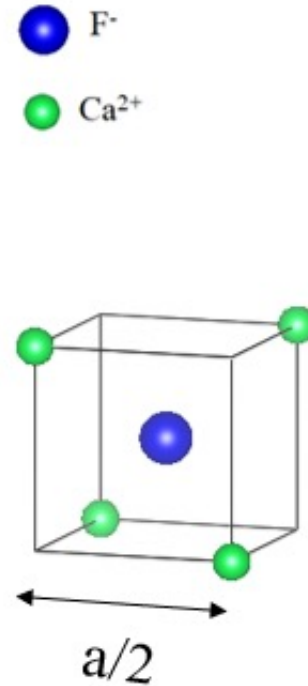
III.2.d. Structures de type "CaF₂" fluorine

III.2.d.1. Description de la maille "CaF₂" fluorine

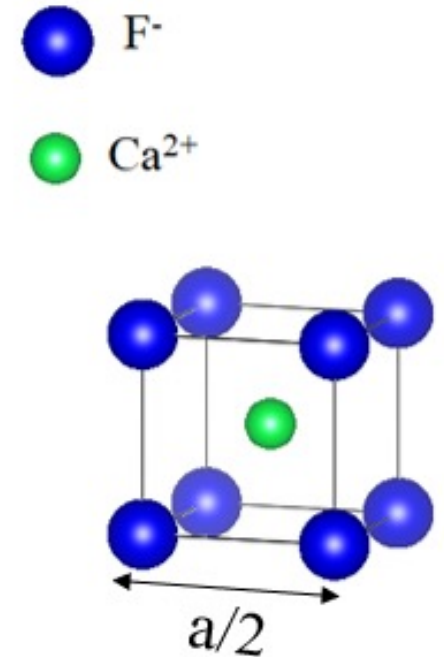
La maille fluorine CaF₂ (dont la formule est de type CA₂ : C \Rightarrow cation et A \Rightarrow anion) est cubique de paramètre a. Sa représentation en perspective est la suivante :



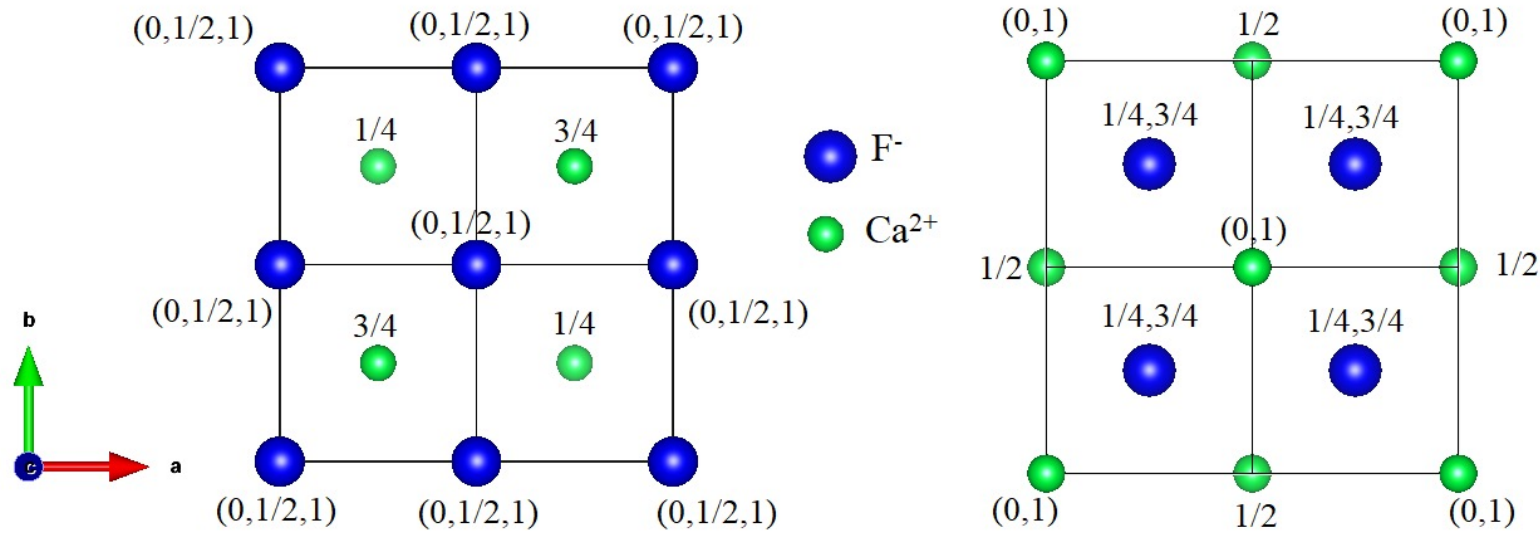
Origine sur cation



origine sur anion



La projection de la structure CaF_2 sur le plan xOy est la suivante :



Dans la structure CaF_2 (anion à l'origine) :

- Les anions F^- occupent les sommets du cube, les centres de ses faces, les milieux de ses arêtes et son centre.

Les coordonnées réduites des positions anioniques sont les suivantes :

$(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$; $(0, 0, 1/2)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$.

- Les cations Ca^{2+} occupent les centres de quatre petits cubes de paramètre $a/2$.

Les coordonnées réduites des quatre cations sont les suivantes :

$(3/4, 3/4, 3/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$ et $(1/4, 3/4, 1/4)$

III.2.d.2. Nombre de groupements formulaires "CaF₂" fluorine par maille

Sachant que dans une maille cubique, un sommet compte pour 1/8, une face compte pour 1/2 et l'intérieur compte pour 1 (il appartient à 100 % à la maille), on démontre que la maille CaF₂ contient 8F⁻ et 4Ca²⁺ soit **4 CaF₂** en tout. On dit que la maille contient 4 groupements formulaires CaF₂ (Z = 4).

III.2.d.3. Coordinence des ions

Coordinence de Ca²⁺ = 8.

Coordinence de F⁻ = 4.

La structure CaF₂ sera donc caractérisée par les indices de coordination **8-4**.

III.2.d.4. Condition mathématique sur le rapport R⁺/R⁻ caractérisant la structure "CaF₂" fluorine

En posant R⁺ = r_{Ca²⁺} et R⁻ = r_{F⁻} et $\alpha = R^+ / R^-$, on montre que :

$$\sqrt{3}-1 \leq \alpha \leq 1$$

Ou encore :

$$0,732 \leq \alpha \leq 1$$

Remarque

Si on a alors un composé ionique dont le rapport α est compris entre 0,732 et 1 ; alors il serait de type CsCl si sa formule est de type CA ou de type fluorine CaF_2 si sa formule est de type CA_2 .

III.2.d.5. Compacité

Dans le cas de la structure CaF_2 , on montre que :

$$\tau = (\pi\sqrt{3}/4) [(2 + \alpha^3) / (1+ \alpha)^3]$$

L'intervalle de compacité des structures de type CaF_2 est donc :

$$0,510 \leq \tau \leq 0,626$$

Pour CaF_2 , $\alpha = R^+ / R^- = 0,99 / 1,33 = 0,744 \Rightarrow \tau = 0,618$.

Exemples de cristaux ioniques ayant une structure de type " CaF_2 " : BaF_2 , BaCl_2

Rapport des rayons ioniques et compacité de quelques composés de structure de type CaF_2 .

| Cristal ionique | CaF_2 | CdF_2 | HgF_2 | SrCl_2 | UO_2 |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|---------------|
| $R^+(\text{\AA})$ | 0.99 | 0.92 | 1.05 | 1.13 | 0.97 |
| $R^-(\text{\AA})$ | 1.33 | 1.33 | 1.33 | 1.81 | 1.40 |
| $\alpha = R^+ / R^-$ | 0.74 | 0.69 | 0.79 | 0.85 | 0.69 |
| τ | 0.62 | 0.66 | 0.59 | 0.56 | 0.66 |

III.2.e. Structures de type antifuorine " K_2O "

Il existe un autre type de structure appelé "antifuorine" (dont la formule est de type C_2A : $C \Rightarrow$ cation et $A \Rightarrow$ anion) adopté par de nombreux oxydes alcalins. Dans ce type de structure dérivant de la fluorine, les cations M^+ et les anions O^{2-} prennent respectivement les places des F^- et des Ca^{2+} dans CaF_2 . Ainsi, les anions décrivent un réseau cubique à faces centrées dont tous les sites tétraédriques sont occupés par les cations. Dans l'antifuorine, on a également 4 groupements M_2O par maille (coordination des anions = 8 et coordination des cations = 4)

III.2.e.1. Description de la maille antifuorine " K_2O "

Dans la structure K_2O (anion à l'origine) :

- Les anions O^{2-} constituent un réseau CFC.

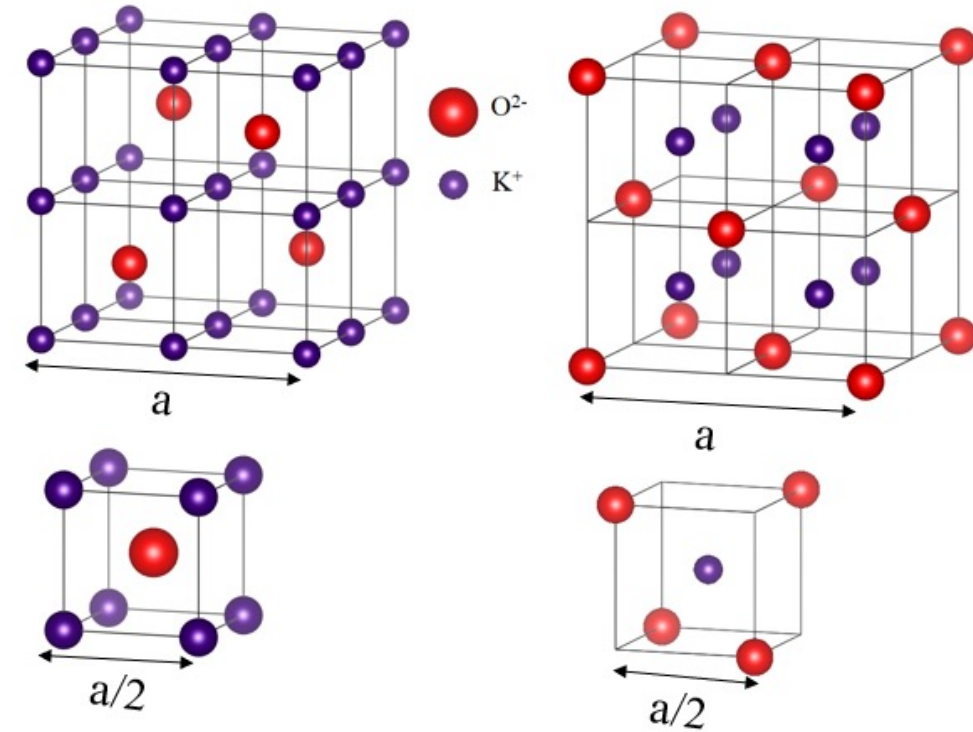
Les coordonnées réduites des huit anions sont respectivement :

$$(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2).$$

- Les cations K^+ occupent tous les centres des cubes de paramètre $a/2$.

Les coordonnées réduites des positions cationiques sont respectivement :

$$(1/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 1/4) ; (3/4, 3/4, 1/4) ; (1/4, 1/4, 3/4) ; (1/4, 3/4, 3/4) ; (3/4, 1/4, 3/4) ; (3/4, 3/4, 3/4).$$



III.2.e.2. Nombre de groupements formulaires antifuorine " K_2O " par maille

- Nombre d'anions O^{2-} dans une maille :

Comme les anions forment un C.FC, leur nombre dans la maille est égale à 4 (voir détail du calcul pour Cl^- dans NaCl).

- Nombre de cations K^+ dans une maille :

Les cations occupent les centres de tous les cubes de paramètre $a/2$. Le nombre de cation est alors : $8 \times 1 = 8 \text{ K}^+$.

Conclusion

Dans une maille, il y a 8K^+ et 4O^{2-} soit $4 \text{K}_2\text{O}$ en tout (\Rightarrow nombre de groupements formulaires K_2O par maille = 4).

III.2.e.3. Coordination des ions

Coordination de $\text{O}^{2-} = 8$.

Coordination de $\text{K}^+ = 4$.

La structure K_2O sera donc caractérisée par les indices de coordination 4-8.

Remarque

La somme des coordinences des cations est égale à la somme des coordinences des anions. Dans le cas de K_2O , on vérifie que :

$2 \times \text{coordination de } \text{K}^+ = \text{coordination de } \text{O}^{2-}$ càd que $2 \times 4 = 8$.

III.2.e.4. Condition mathématique sur le rapport R^+/R^- caractérisant la structure antifluorine " K_2O "

En posant $R^+ = r_{K^+}$ et $R^- = r_{O^{2-}}$ et $\alpha = R^+/R^-$, on montre que (voir démonstration dans la séance de cours) :

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \alpha \leq \sqrt{2} - 1$$

Ou encore :

$$0,225 \leq \alpha \leq 0,414$$

Remarque

Si on a alors un composé ionique dont le rapport α est compris entre 0,225 et 0,414 ; alors il serait de type ZnS si sa formule est de type CA ou de type antifluorine si sa formule est de type C_2A .

III.2.e.5. Compacité

Dans le cas de la structure K_2O , on montre que :

$$\tau = (\pi\sqrt{3}/4) [(1 + 2\alpha^3) / (1 + \alpha)^3]$$

Exemples de structures de type antifluorine :

Composés ioniques : Rb_2O et chalcogénures (oxydes, sulfures, sélénures et tellures) de lithium, sodium et potassium (Li_2X , Na_2X , K_2X avec $X = O, S, Se$ et Te). Composés intermétalliques : Mg_2X (avec $X = Si, Ge, Sn$ et Pb) et Be_2X (avec $X = B$ et C).

On peut résumer en un tableau les limites géométriques de stabilité de l'ensemble des structures décrites jusqu'à présent :

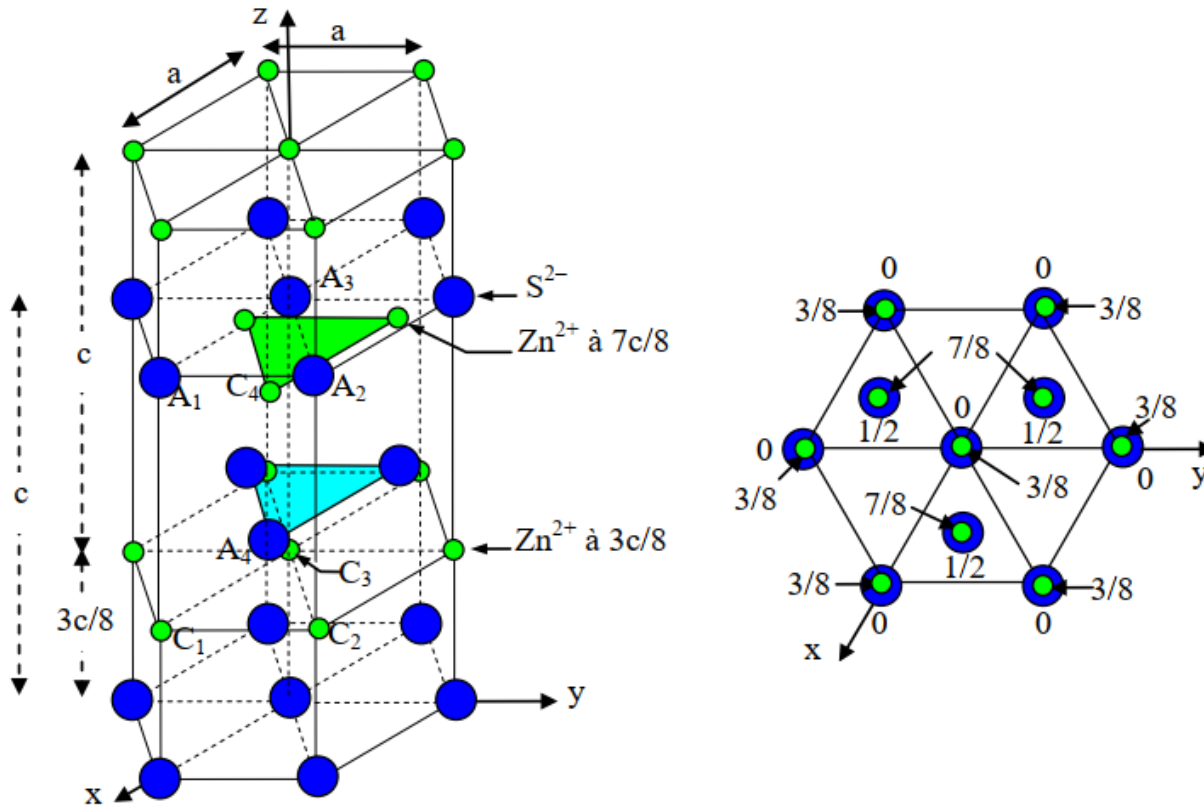
| Type de structure | Rapport des rayons $\alpha = R^+ / R^-$ | Coordinance | Groupepment formulaire | Compacité théorique |
|---------------------------------|--|-------------|---------------------------|--|
| CsCl | $\sqrt{3} - 1 \leq \alpha \leq 1$ | 8-8 | 1 | $\tau = (\pi\sqrt{3}/ 2) [(1 + \alpha^3) / (1+ \alpha)^3]$ |
| NaCl | $\sqrt{2} - 1 \leq \alpha \leq \sqrt{3}-1$ | 6-6 | 4 | $\tau = (2\pi/3) [(1 + \alpha^3) / (1+ \alpha)^3]$ |
| ZnS (blende) | $\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \alpha \leq \sqrt{2} - 1$ | 4-4 | 4 | $\tau = (\pi\sqrt{3}/4) [(1 + \alpha^3) / (1+ \alpha)^3]$ |
| CaF ₂ (Fluorine) | $\sqrt{3} - 1 \leq \alpha \leq 1$ | 8-4 | 4 | $\tau = (\pi\sqrt{3}/4) [(2 + \alpha^3) / (1+ \alpha)^3]$ |
| K ₂ O (antifluorine) | $\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \alpha \leq \sqrt{2} - 1$ | 4-8 | 4 | $\tau = (\pi\sqrt{3}/4) [(1 + 2\alpha^3) / (1+ \alpha)^3]$ |

III.3. Exemples de structures ioniques hexagonales

III.3.a. structures de type "ZnS " würtzite

III.3.a.1. Description de la maille usuelle de "ZnS " würtzite

Le sulfure de zinc ZnS type würtzite (dont la formule est de type CA : C \Rightarrow cation et A \Rightarrow anion) cristallise dans le système hexagonal. La représentation en perspective de la maille du sulfure de zinc est la suivante :



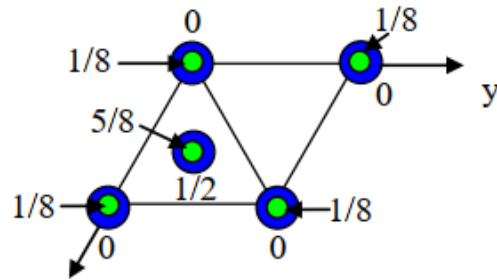
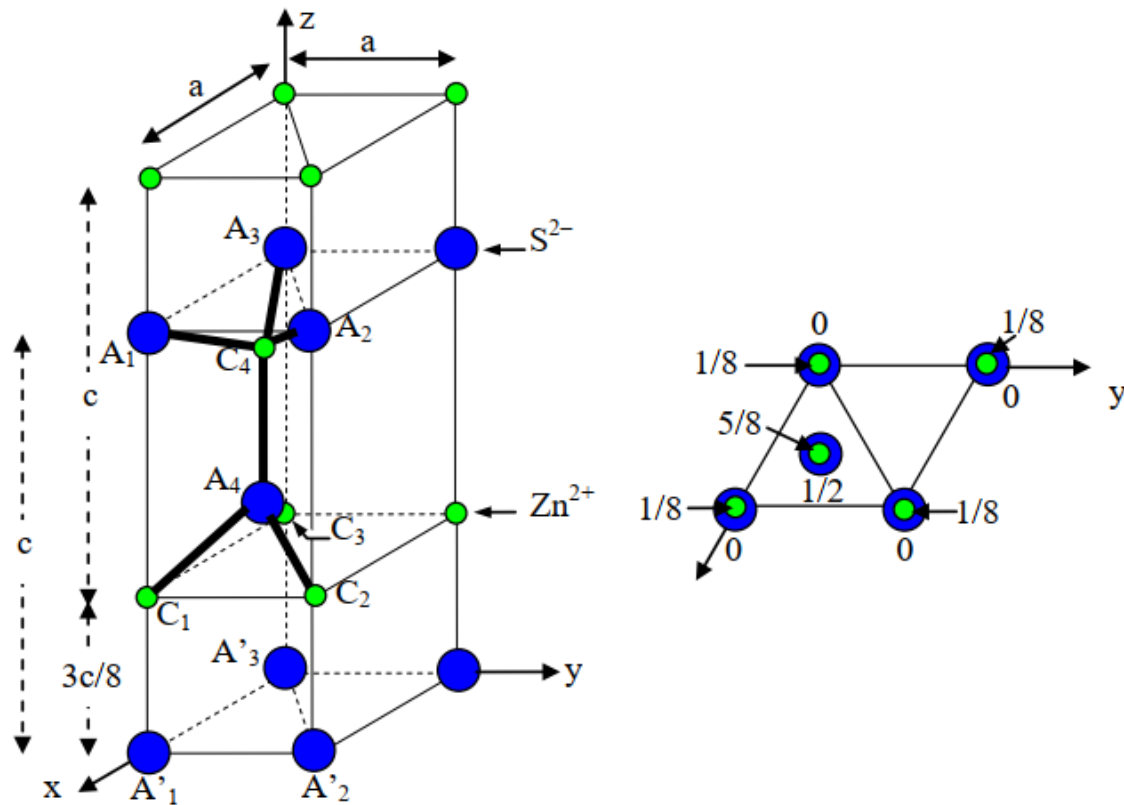
La structure ZnS würtzite peut être considérée :

- Soit comme l'association de deux réseaux : celui des anions (réseau hexagonal compact HC) et celui des cations (également réseau hexagonal compact HC) décalés l'un par rapport à l'autre de la distance $(3c/8)$ parallèlement à l'axe Oz.
- Soit comme dérivant du réseau des anions (les plus gros) dont la moitié des interstices tétraédriques sont occupés par les cations (les plus petits).

III.3.a.2. Description de la maille élémentaire de "ZnS " würtzite

La maille élémentaire (appelée aussi pseudo-maille dans certains ouvrages) de la würtzite correspond au tiers de la maille hexagonale usuelle.

La représentation en perspective de la maille élémentaire du sulfure de zinc de type würtzite est la suivante :



- Les anions S²⁻ occupent les sommets et le centre de la moitié de la maille élémentaire.

Les coordonnées réduites des positions anioniques de la maille élémentaire sont respectivement :

(0, 0, 0) et (2/3, 1/3, 1/2) ou (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2).

- Les cations Zn²⁺ occupent la moitié des sites tétraédriques du réseau hexagonal compact des anions.

Les coordonnées réduites des deux cations de la maille élémentaire sont respectivement :

(0, 0, 3/8) et (2/3, 1/3, 7/8) ou (0, 0, 3/8) et (1/3, 2/3, 7/8).

III.3.a.3. Nombre de groupement formulaire par maille élémentaire

Nombre d'anions S^{2-} dans une maille élémentaire :

Dans la maille élémentaire, les sommets comptent pour $1/8$. D'autre part l'atome à l'intérieur de la maille compte pour 1 (appartient à 100 % à la maille). Le nombre d'anions par maille élémentaire est alors :

$$8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2 \text{ anions par maille élémentaire } (= \text{ nombre d'anions par maille usuelle } /3).$$

Nombre de cations Zn^{2+} dans une maille élémentaire :

Les cations occupent les arêtes de la maille élémentaire à la côte $z = 3c/8$. Comme une arête est commune à huit mailles élémentaires, le nombre des cations des arêtes est alors : $4 \times 1/4 = 1 \text{ } Zn^{2+}$.

Un autre cation est situé dans la maille élémentaire à la côte $z = 7c/8$. Ce cation appartient à 100 % à la maille élémentaire. Le nombre de cations Zn^{2+} dans une maille élémentaire est alors : $1 \times 1 = 1 \text{ } Zn^{2+}$.

Conclusion

Dans une maille élémentaire, il y a 2 S^{2-} et 2 Zn^{2+} soit 2 ZnS en tout (\Rightarrow nombre de groupements formulaires ZnS par maille élémentaire $Z = 2$).

III.3.a.4. Coordinence des ions

La projection en perspective de la maille élémentaire montre que les coordinences cationiques et anioniques sont tétraédriques. La structure ZnS würtzite sera donc caractérisée par les indices de **coordination 4-4**.

III.3.a.5. Condition mathématique sur le rapport R^+/R^- caractérisant la structure "ZnS " würtzite

Soient $R^+ = r_{Zn^{2+}}$ et $R^- = r_{S^{2-}}$. En posant $\alpha = R^+/R^-$, on montre que :

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \alpha \leq \sqrt{2} - 1$$

Ou encore :

$$0,225 \leq \alpha \leq 0,414$$

Remarque

Si on a alors un composé ionique dont le rapport α est compris entre 0,225 et 0,414 ; alors il serait de type ZnS blende ou würtzite si sa formule est de type CA ou de type antifluorine si sa formule est de type C_2A .

Exemples de structures de type "ZnS" würtzite : ZnO, ZnS, MnS, MnSe, CdS, etc...

III.3.a.6. Compacité

Dans le cas de la structure ZnS würtzite, on montre que :

$$\tau = (\pi\sqrt{3}/4) [(1 + \alpha^3) / (1 + \alpha)^3]$$

Cette expression est la même que celle trouvée pour ZnS blende.

Compacité aux limites des structures type ZnS würtzite on a :

$\alpha = 0,225 \Rightarrow \tau = 0,748$ et $\alpha = 0,414 \Rightarrow \tau = 0,515$, l'intervalle de compacité des structures de type ZnS würtzite est donc :

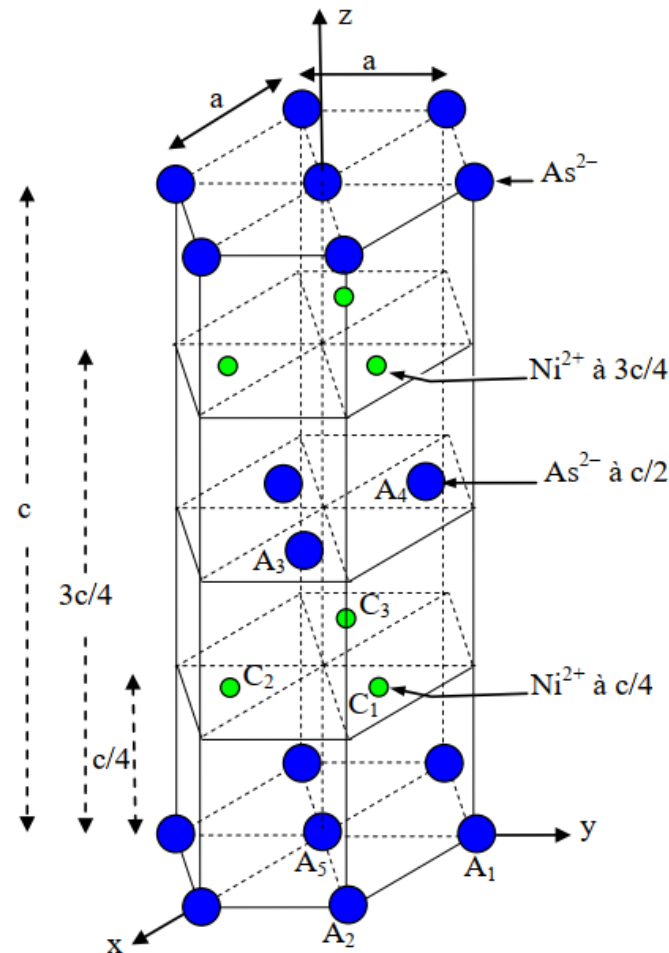
$$\mathbf{0,515 \leq \tau \leq 0,748}$$

Pour ZnS würtzite, $\alpha = R^+ / R^- = 0,74 / 1,84 = 0,402 \Rightarrow \tau = 0,525$

III.3.b. Structures de type NiAs

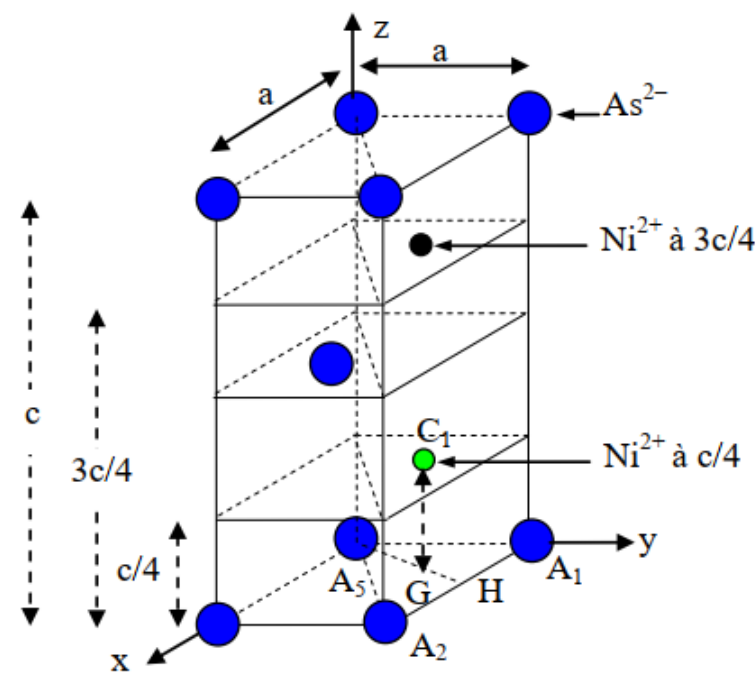
III.3.b.1. Description de la maille usuelle de NiAs

L'arséniure de nickel NiAs (dont la formule est de type CA : C \Rightarrow cation et A \Rightarrow anion) cristallise dans le système hexagonal. Les anions As^{2-} forment un réseau hexagonal compact (voir construction de l'empilement hexagonal compact dans les solides métalliques) dont tous les sites octaédriques sont occupés par les cations Ni^{2+} . La représentation en perspective de la maille de l'arséniure de nickel est la suivante :



III.3.b.2. Description de la maille élémentaire de NiAs

La maille élémentaire (appelée aussi pseudo-maille dans certains ouvrages) correspond au tiers de la maille hexagonale usuelle. La représentation en perspective de la maille élémentaire du l'arséniure de nickel est la suivante :



Dans la structure NiAs (anion à l'origine) :

- Les coordonnées réduites des positions anioniques de la maille élémentaire sont respectivement
(0, 0, 0) et (2/3, 1/3, 1/2) ou (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2)
- Les coordonnées réduites des deux cations de la maille élémentaire sont respectivement :
(1/3, 2/3, 1/4) et (1/3, 2/3, 3/4) ou (2/3, 1/3, 1/4) et (2/3, 1/3, 3/4)

III.3.b.3. Nombre de groupements formulaires NiAs par maille

- Nombre d'anions As^{2-} dans une maille élémentaire :

Dans la maille élémentaire, les sommets comptent pour $1/8$ et l'atome situé à l'intérieur de la maille compte pour 1 (appartient à 100 % à la maille).

Le nombre d'anions par maille élémentaire est alors : $8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2$ anions par maille élémentaire (= nombre d'anions par maille usuelle /3).

- Nombre de cations Ni^{2+} dans une maille élémentaire :

Les cations sont situés dans la maille élémentaire à la côte $z = 1/4$ et $3/4$. Ces cations appartiennent à 100 % à la maille élémentaire. Le nombre de cations Ni^{2+} dans une maille élémentaire est alors : $2 \times 1 = 2 \text{ Ni}^{2+}$.

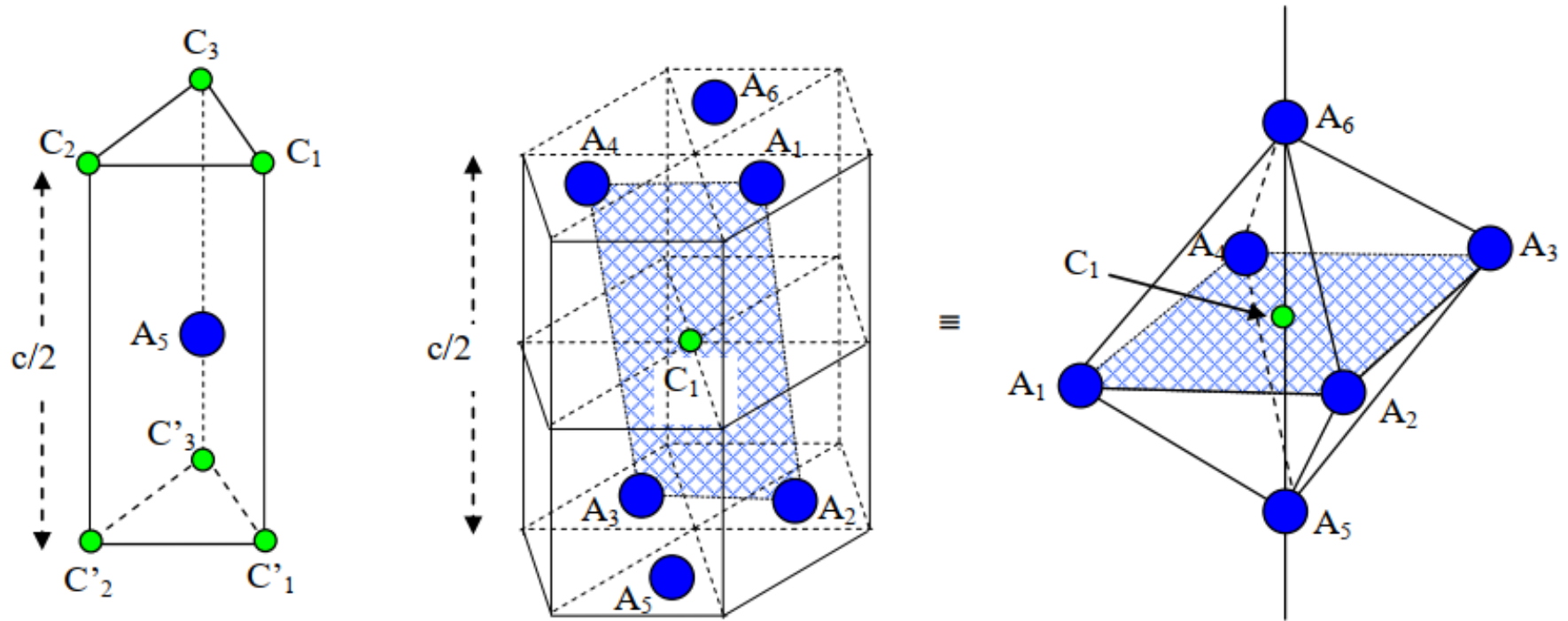
Conclusion

Dans une maille élémentaire, il y a 2 As^{2-} et 2 Ni^{2+} soit 2 NiAs en tout (\Rightarrow nombre de groupements formulaires NiAs par maille élémentaire : $Z = 2$).

III.3.b.4. Coordination des ions

La projection en perspective, anions à l'origine, montre que la coordination cationique est octaédrique. La coordination octaédrique des cations se voit mieux sur la projection en perspective avec cation à l'origine.

La projection en perspective, toujours anions à l'origine, montre que la coordination anionique est égale à 6 mais sa forme n'est pas octaédrique mais plutôt prismatique à base triangulaire.



La structure NiAs sera donc caractérisée par les **indices de coordination 6-6**.

III.3.b.5. Condition mathématique sur le rapport R^+/R^- caractérisant la structure NiAs

Soient $R^+ = r_{Ni^{2+}}$ et $R^- = r_{As^{2-}}$. En posant $\alpha = R^+/R^-$, on montre que (voir démonstration dans la séance de cours) :

$$\sqrt{2}-1 \leq \alpha \leq \sqrt{3}-1$$

Ou encore :

$$0,414 \leq \alpha \leq 0,732$$

Remarque

Une fois que la formule ci-dessus est vérifiée, alors le cation tend à s'entourer de 6 anions (environnement octaédrique) comme nous l'avons déjà vu dans le cas des structures de type NaCl.

Exemples de structures de type "NiAs" : CrS, CrSe, MnTe, MnAs, FeS, FeSe,

III.3.b.6. Compacité

Dans le cas de la structure NiAs, on montre que :

$$\tau = (\pi\sqrt{3}/4) [(1 + \alpha^3) / (1 + \alpha)^3]$$

Compacité aux limites des structures type NiAs on a :

$\alpha = 0,414 \Rightarrow \tau = 0,515$ et $\alpha = 0,732 \Rightarrow \tau = 0,364$, l'intervalle de compacité des structures de type NiAs est donc :

$$0,364 \leq \tau \leq 0,515$$

Pour NiAs, $\alpha = r_+/R_- = 0,72/1,71 = 0,421 \Rightarrow \tau = 0,509$.

IV. Structures des solides covalents

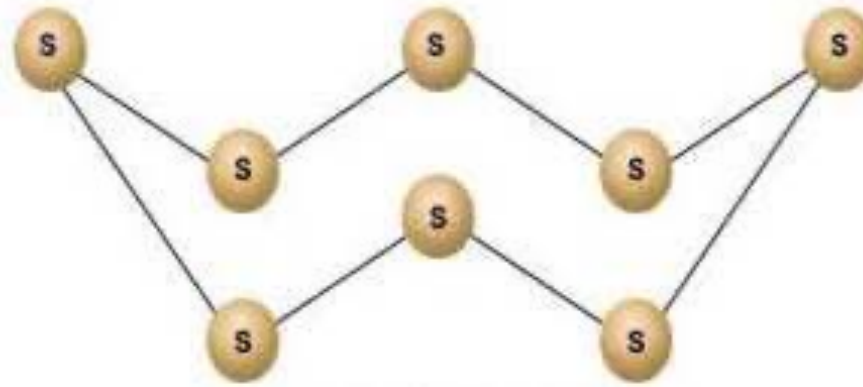
Les solides covalents sont des cristaux macromoléculaires des lesquels les nœuds de réseau sont occupés par des atomes ou groupements d'atome. Il n'y a plus ici de molécules définies.

Il existe trois types de cristaux macromoléculaires covalents :

- Les macromoléculaires linéaires ou unidimensionnelles comme par exemple : le soufre 'mou', PdCl_2 , CuCl_2 , CuBr_2 ,..... Les chaines sont reliées entre elles par des liaisons de Van der Waals ou par des liaison hydrogènes.
- Les macromoléculaires bidimensionnelles ou planes avec des structures en feuillets, par exemple le graphite.
- Les macromoléculaires tridimensionnelles, se développant dans les trois directions de l'espace comme par exemple : le diamant, le silicium, le germanium....

IV.1. Exemples de structures unidimensionnelles

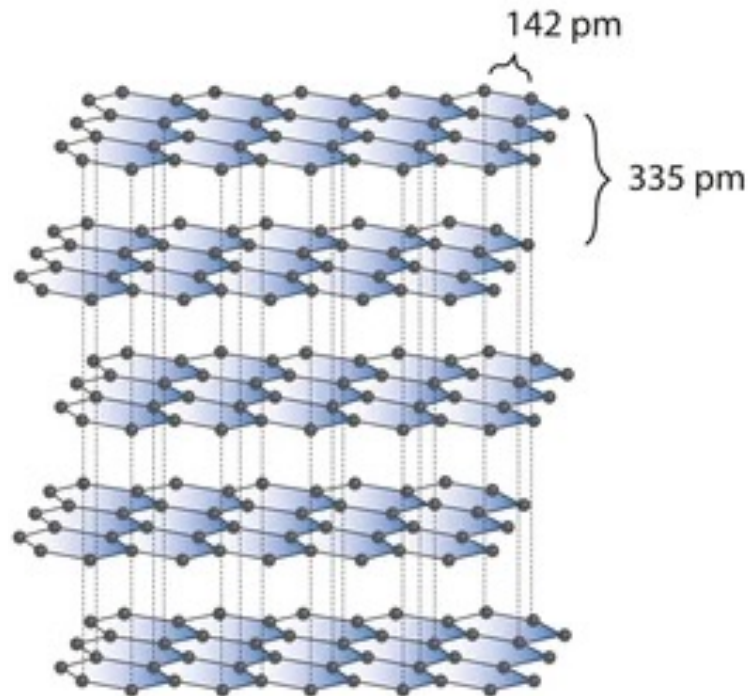
Le soufre ($Z=16$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) présente deux variétés allotropiques différentes : la variété α (orthorhombique) et la variété β (monoclinique). Dans les deux cas la molécule du soufre (S_8) est cyclique à 8 atomes, non plane avec des angles de liaison de 105° .



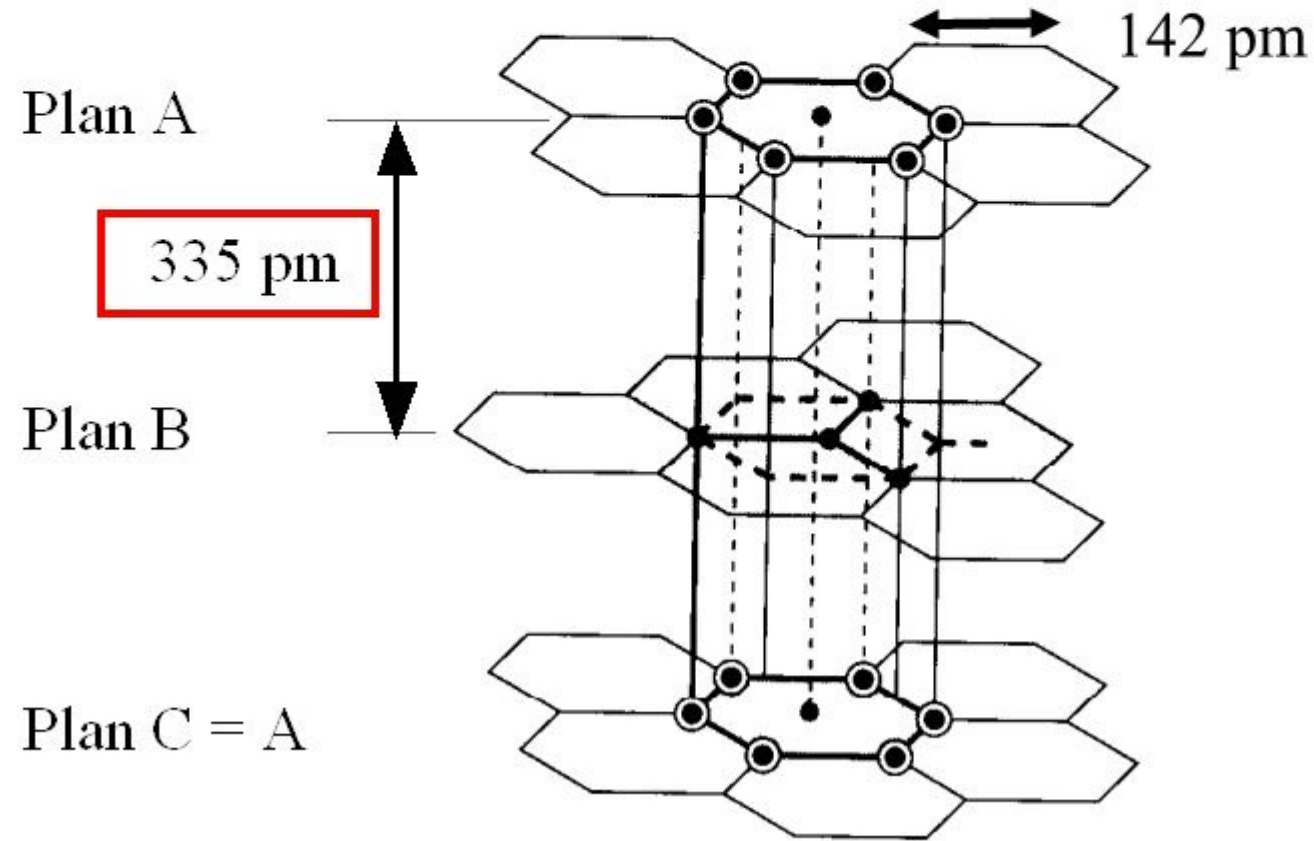
IV.2. Exemples de structures bidimensionnelles : Le graphite

IV.2.a. Description de la structure du carbone graphite

- Le carbone existe sous forme de plusieurs variétés allotropiques notamment le carbone graphite (de couleur noir) et le carbone diamant (incolore).
- La variété graphite se présente sous forme de feuillets (plans) parallèles et régulièrement espacés.
- Les atomes de carbone sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers de côté $a = 1,41 \text{ \AA}$.
- Dans cette variété il y a alternance de plans ABAB et Ils sont décalés les uns par rapport aux autres de la sorte qu'un sommet du plan B soit sur la verticale passant par le centre d'un hexagone du plan A.



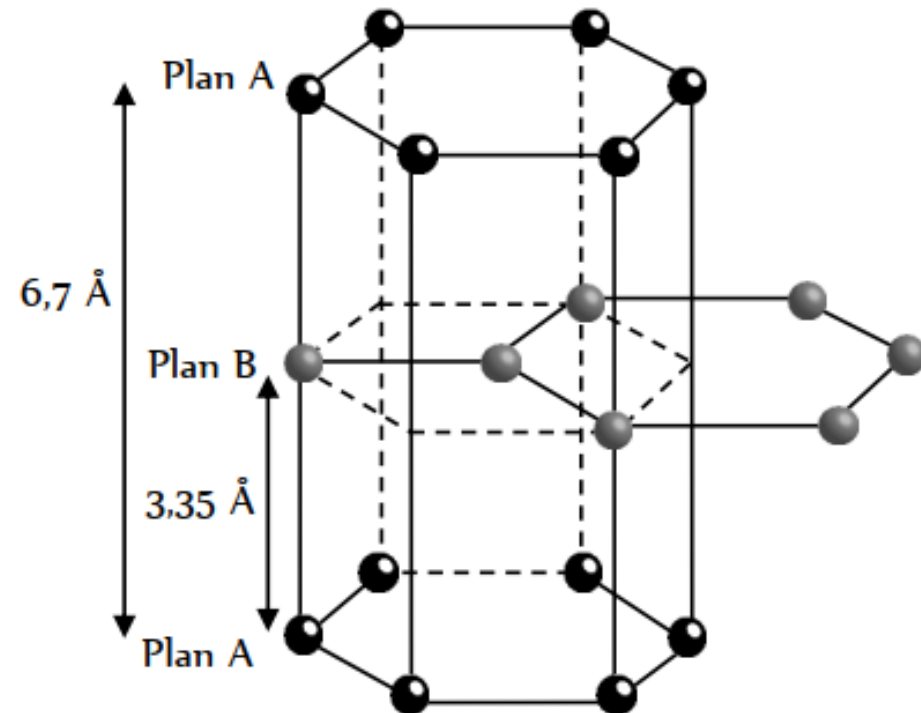
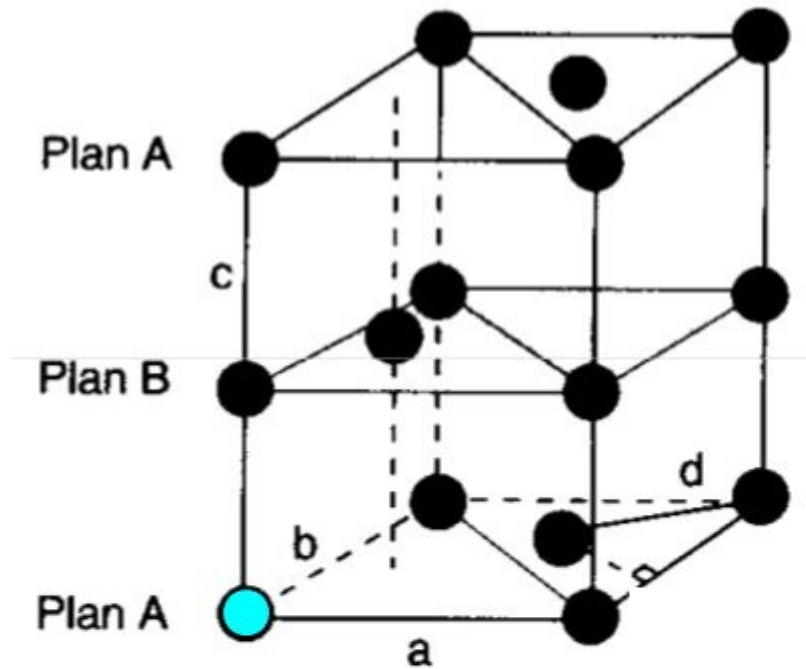
Dans chaque plan (feuillet) les atomes de carbone sont hybridés sp^2 , ce qui laisse un électron π par atome délocalisé sur tout le feuillet donnant au graphite des propriétés de conduction. La distance entre deux feuillets est égale à $3,35\text{\AA}$. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de Van der Waals, ce qui est à l'origine du clivage facile du graphite et sa faible dureté.



IV.2.b. Nombre de groupement formulaire par maille

La structure du carbone graphite peut-être décrite par une maille hexagonale avec les caractéristiques suivantes :

- Paramètres de la maille : $a = 1,41 \text{ \AA}$ et $c = 6,7 \text{ \AA}$
- Coordinence du carbone = 3 (hybridation sp^2 , angle entre deux liaisons = 120°)
- Multiplicité de la maille : $z = 12 \times 1/6 + 3 \times 1/3 + 1 = 4$



IV.2.c. Coordinence

Chaque atome de carbone dans la structure graphite est entouré par 3 atomes de carbones situés dans un même plane (hybridation sp^2), l'angle entre deux liaisons $C-C$ est de 120° .

IV.2.d. Compacité

La compacité dans le cas de carbone graphite égal $\tau = 0.17$

Les électrons non hybridés forment une orbitales moléculaire délocalisée sur l'ensemble du feuillet. Elle confère au graphite une conductivité électrique importante dans le plan du feuillet. La conduction dans une direction perpendiculaire aux feuillets est très faible.

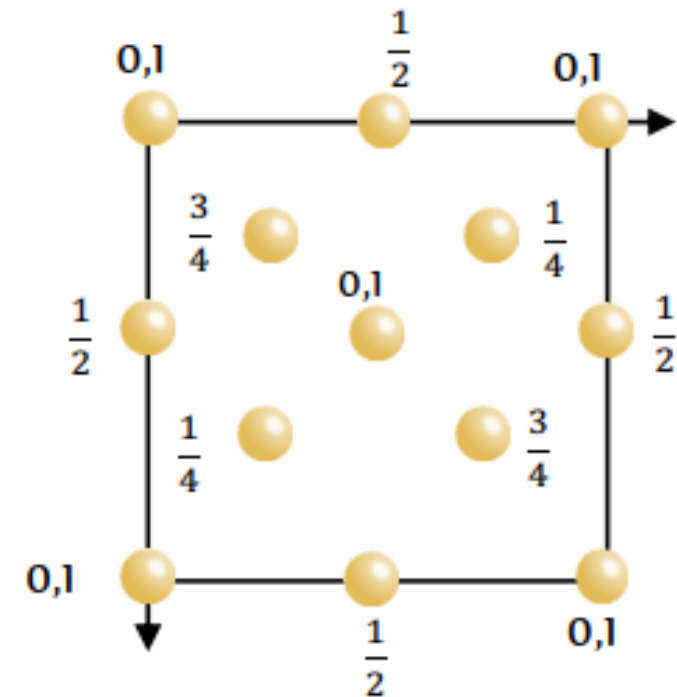
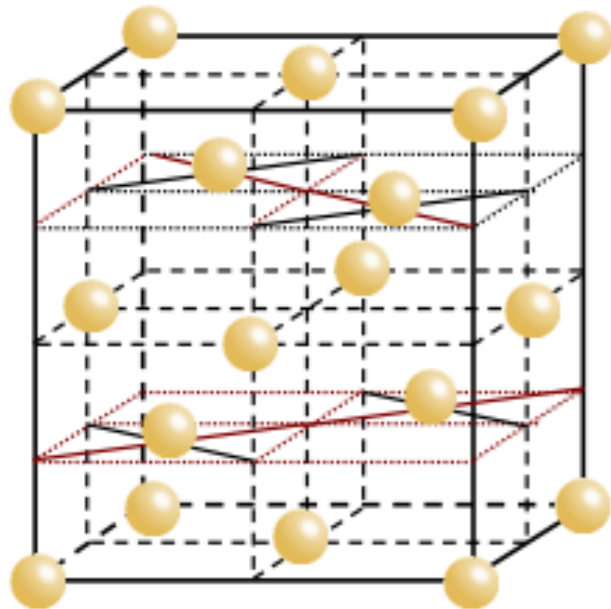
La structure lamellaire du graphite explique sa faible masse volumique (2.22 g/cm^3), sa faible dureté, et son clivage facile.

IV.3. Exemples de structures tridimensionnelles : Le diamant

Dans le diamant, tous les atomes de carbone sont hybridés sp^3 et forme quatre liaisons covalentes localisées. Il n'y a pas d'électrons libres : donc le diamant est un isolant.

IV.3.a. Description de la structure du carbone diamant

La structure du carbone diamant correspond à une occupation simultanée des atomes de carbone de toutes les positions d'un réseau CFC et de la moitié des sites tétraédriques de manière ordonnée. Elle est identique à la structure ZnS blende de façon que tous les ions Zn^{2+} et S^{2-} soient remplacés par le carbone.



IV.3.b. Nombre de groupement formulaire par maille

Multiplicité : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 = 8$ atomes de C/maille.

IV.3.c. Coordinence

Chaque atome de carbone est entouré par quatre atomes de carbones situés aux sommets d'un tétraèdre (hybridation sp^3).

L'angle entre deux liaisons C-C est égal à 109° .

IV.3.d. Compacité

La compacité dans le cas de carbone diamant égal $\tau = 0.34$

Remarque

Le graphite est la variété allotropique stable du carbone dans les conditions standard à 298 K. Par chauffage et sous forte pression, le graphite se transforme en diamant. La transformation se fait vers 2000 K, sous 1500 bars. Elle fournit les diamants industriels.

Le silicium, le germanium et l'étain gris ont la même structure que le carbone diamant.