

T.D. Cristallographie géométrique

Exercice 1:

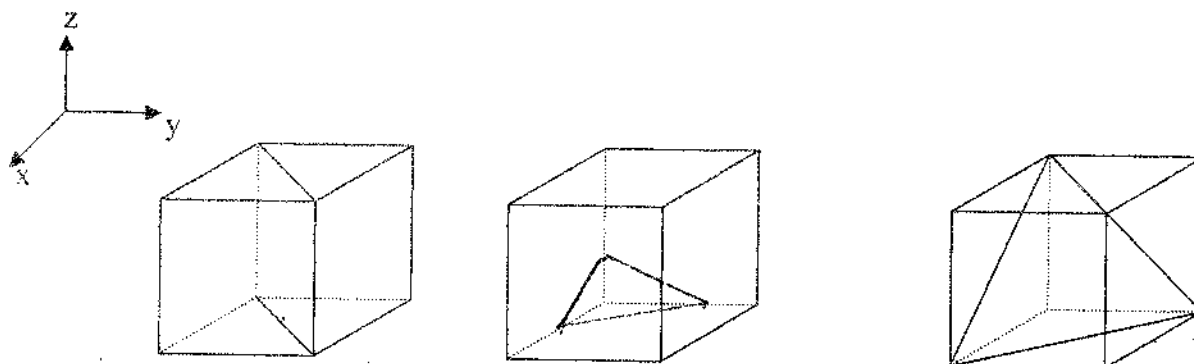
Soit le repère cristallographique orthogonal $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

1°) Représenter :

- Les directions des rangées : $[100]$, $[120]$ et $[123]$.
- Les plans d'indices (hkl) suivants : (100) , (120) et (111) .

2°) A quelle famille de plans appartiennent les plans qui coupent les axes : $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$; $\vec{a}/3, \vec{b}/2, \vec{c}/4$; $3\vec{a}, -\vec{b}/2, \vec{c}/2$; $\vec{a}, \vec{b}, \infty\vec{c}$

3°) Quels sont les indices de Miller (hkl) des trois familles de plans réticulaires représentées sur le schéma suivant :



4°) Calculer l'angle des rangées $[111]$ et $[100]$ d'un réseau cubique de paramètre a .

Exercice 2 :

Expliquer pourquoi le mode de réseau de Bravais C n'existe pas dans un système cristallin quadratique.

Exercice 3 :

- Montrer qu'un axe $\bar{2}$ est équivalent à un plan miroir.
- Montrer qu'un axe $\bar{6}$ est équivalent à un axe 3 perpendiculaire à un miroir.

Exercice 4 :

Donner la projection stéréographique des groupes ponctuels de symétrie suivants :

- $3m, 4mm, 2/m,$
- $32, 422, 222.$
- Que peut-on conclure ?



Exercice 5 :

1- Donner en schématisant les positions équivalentes à (x, y, z) dans les cas suivants :

- a- Un axe 2 situé sur $\frac{1}{4} 0 z$,
- b- Un axe 2₁ situé sur $\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}$,
- c- Un axe 2₁ situé sur $\frac{1}{4} y 0$,
- d- Un centre d'inversion situé en $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$,
- e- Un axe 4₁ situé sur $0 0 z$,
- f- Un axe 2₂ situé sur $0 0 z$.



2- Même question dans les cas suivants :

- a- Un plan miroir m situé en $x y 0$,
- b- Un plan miroir m situé en $x \frac{1}{4} z$,
- c- Un plan de glissement a situé en $x y \frac{1}{4}$,
- d- Un plan de glissement oblique n situé en $\frac{1}{4} y, z$.

Exercice 6 :

Etablir dans chacun des cas suivants, le mode du réseau et le groupe spatial engendrés par les positions générales suivantes :

- a- $(x, y, z) ; (x, \bar{y}, z)$, $\longrightarrow P$
- b- $(x, y, z) ; (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) ; (\bar{x}, \bar{y}, z) ; (x, \bar{y}, \bar{z})$, $\longrightarrow P$
- c- $(x, y, z) ; (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z)$, $\longrightarrow P$
- d- $(x, y, z) ; (x, \bar{y}, \bar{z}) ; (\bar{x}, \bar{y}, z) ; (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$,
- e- $(x, y, z) ; (x, \bar{y}, \bar{z}) ; (\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} + z) ; (\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z)$,
- f- $(x, y, z) ; (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) ; (\bar{x}, \bar{y}, z) ; (x, \bar{y}, z) ; (\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} + z) ; (\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z) ; (\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z) ; (\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z)$,
- g- $(x, y, z) ; (\bar{y}, x, \bar{z}) ; (\bar{x}, \bar{y}, z) ; (y, \bar{x}, \bar{z}) ; (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z) ; (\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z) ; (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z) ; (\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z)$.

Exercice 7 :

Soit le groupe d'espace $Pnma$.

- 1- Donner la signification de ce symbole.
- 2- Donner son groupe ponctuel de symétrie et sa projection stéréographique.
- 3- Schématiser ce groupe d'espace dans le plan xOy en prenant l'origine au point d'intersection des trois plans de symétrie. En déduire les coordonnées des positions générales, conclure.
- 4- Déterminer les coordonnées des positions générales en positionnant l'origine sur un centre de symétrie.
- 5- Quelles sont les positions particulières ?
- 6- Est-ce que la classe cristalline relative au groupe d'espace $Pnma$ est holoèdre ?

TD . CRISTALLOCHIMIE
SMC₄ SMP₄



A - STRUCTURES CUBIQUES :

1- On donne les paramètres cristallins des mailles cubiques des deux variétés allotropiques du fer.

$$a_{\alpha} = 2.86 \text{ \AA} \text{ pour le fer } \alpha \text{ (système C.C)}$$

$$a_{\gamma} = 3.56 \text{ \AA} \text{ pour le fer } \gamma \text{ (système C.F.C)}$$

- Calculer le rayon atomique du fer pour chacune des deux variétés.
- Calculer la densité du fer pour chacune des deux structures. ($M_{\text{Fe}} = 55.8 \text{ g/mol}$).
- Calculer la compacité et la coordinence de chaque structure.
- Préciser la forme et le nombre de sites interstitiels pour les deux structures cubiques

B- STRUCTURES HEXAGONALES :

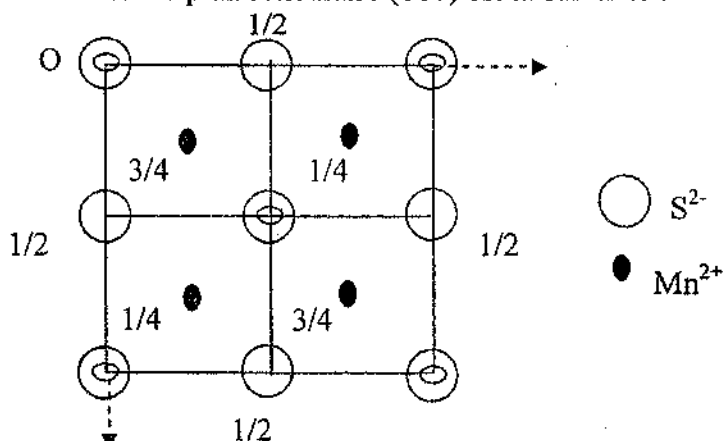
Le magnésium cristallise dans une structure hexagonale compacte qu'on admettra idéale.

- Dessiner la maille en perspective et sur le plan (xoy) (on se limitera au 1/3 de la maille).
- Montrer que le paramètre c de la maille est lié au paramètre a par la relation $c = \sqrt{8/3}a$.
- Déterminer la compacité et la coordinence du magnésium dans cette structure.
- La densité du magnésium par rapport à l'eau est $d = 1,74$. Calculer le rayon métallique du magnésium ($M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g/mol}$).

C - STRUCTURES IONIQUES :

EXERCICE1 (Structure type ZnS Blende)

L'analyse chimique de la roche « Albandite » montre qu'elle est constituée des ions Mn^{2+} et S^{2-} . La diffraction des rayons X montre que l'Albandite cristallise dans un système cubique de paramètre $a = 5.60 \text{ \AA}$ et de masse volumique $\rho = 3.29 \text{ (g/cm}^3\text{)}$. La projection de la maille élémentaire de sa structure sur le plan réticulaire (010) est la suivante :



- 1) a) Quelles sont les coordonnées réduites (x, y, z) de chaque ion ?

- b) Effectuer la translation appropriée pour passer de la projection ci-dessus à la projection (xoz) d'origine Mn^{2+} ; donner alors la coordinence de S^{2-} .
- c) Quel est le nombre de motifs par maille ? Déduire la formule brute de l'Albandite (Justifier).
- d) Calculer la distance Mn – S.
- 2) a) Quel est l'empilement formé par Mn^{2+} et par S^{2-} en donnant le mode du système cristallin (Expliquer).
- b) Donner la compacité de cette structure en fonction du $R = \frac{r_{Mn^{2+}}}{r_{S^{2-}}}$ et le domaine de variation de R
- M (Mn) = 54.94 (g/mol) et M (S) = 32.06 (g/mol).

EXERCICE 2 (Structure type Antifluorine)

Le tellure de potassium K_2Te cristallise dans le type de structure antifluorine : les ions tellure occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et les ions potassium, les sites tétraédriques. L'arête de la maille vaut 8.17 Å.

- 1) a. Donner la liste des positions atomiques.
- b. Indiquer le nombre de motifs.
- c. Quelle est la coordinance ?
- 2) a. Calculer la densité de ce cristal.
- b. Retrouver la relation entre le paramètre de maille et les rayons ioniques de K^+ et Te^{2-} et comparer la valeur numérique à celle donnée.

Données : $M_K = 39.1$ g ; $M_{Te} = 127.6$ g ; $N = 6.022 \cdot 10^{23}$; $r_{K^+} = 1.33$ Å, $r_{Te^{2-}} = 2.21$ Å



EXERCICE 3 (Structure type NiAs)

Le sélénure de fer cristallise dans le même type de structure que NiAs. La maille élémentaire est hexagonale de paramètres : $a = 3.64$ Å et $c = 5.96$ Å.

- 1) a. Donner les coordonnées réduites de chaque ion
- b. Etablir la projection de la pseudo-maille dans le plan (001).
- 2) Indiquer le motif et la coordinance de chaque type d'ion.
- 3) Vérifier que le sélénure de fer cristallise dans une structure hexagonale compacte idéale

EXERCICE 4 (Structure type ZnS wurtzite)

Dans l'oxyde de béryllium BeO , les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact. Les cations Be^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques du réseau anionique.

- 1) Représenter la maille élémentaire (on se limitera au 1/3 de la maille hexagonale).
- 2) Calculer les paramètres de la maille sachant que les rayons des ions O^{2-} et Be^{2+} sont respectivement 1,40 Å et 0,27 Å.
- 3) Donner la projection de la maille perpendiculairement à la direction $[001]$

Série 1

Exercice 1

Rappel :

Si on compare l'ordre des atomes dans 3 états de la matière :

• $T \uparrow, P = \text{cte}$
les atomes agités
gaz réels



• $T \downarrow, P = \text{cte}$
les atomes sont (-)
agités et on peut avoir
des liaisons entre
les atomes



• $P \downarrow, P = \text{cte}$
les atomes s'ordonnent
et forment plus de
liaisons

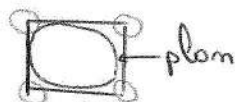


le vide

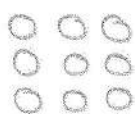


• Formation d'un
empilement compact
chaque atome entoure
de 6 atomes

• Un empilement semi compact



• Un empilement non compact



Aucune Tangence entre les
atomes

RQ : les atomes
cessent de vibrations
ou bien de s'agiter

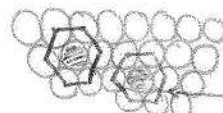
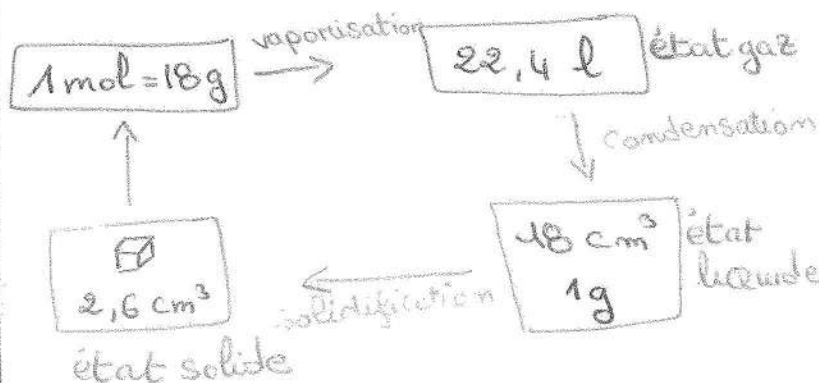
à 0°K (-273°C)

- L'état gazeux est le
moins ordonné, l'état liquide
peut être ordonné, l'état solide est le
plus ordonné.

- s'il y'a un ordre étendu sur tout
le solide \rightarrow Solide cristallisé.

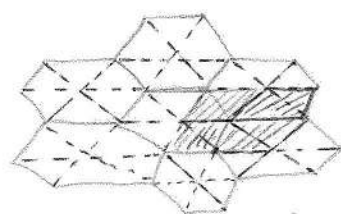
Exemple

H_2O $1 \text{ mol} = 18 \text{ g}$



Maille élémentaire

⊕ L'unité la plus élémentaire qui se
répète dans les 3 dimensions de l'espace

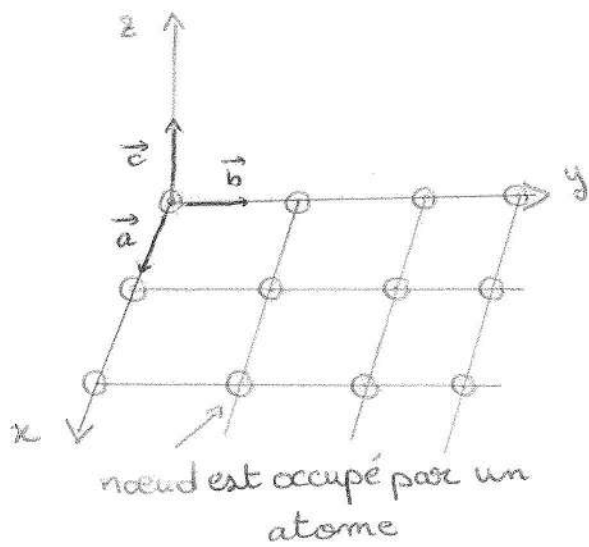


La maille est caractéristique par 6
paramètres

$$\begin{cases} a, b, c \\ \alpha, \beta, \gamma \end{cases}$$

les formes que peut prendre une
maille sont du nombre de 7
système cristallin

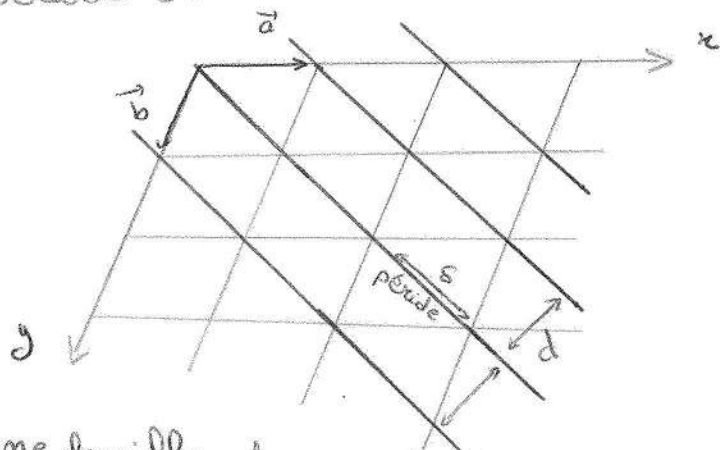
Conclusion :



- Un nœud est point géométrique qui peut être occupé par un atome ou non.
- Une rangée réticulaire : direction Cristallographie - droite cristallographique - Succession de nœuds alignés et équidistifs.



la distance entre deux nœuds est la période S .



Une famille de rangées est une ensemble de rangées // et équidistant, chaque famille de rangées est désignée par les indices u, v, w

(Notés entre crochet et sans ,) $[u, v, w]$

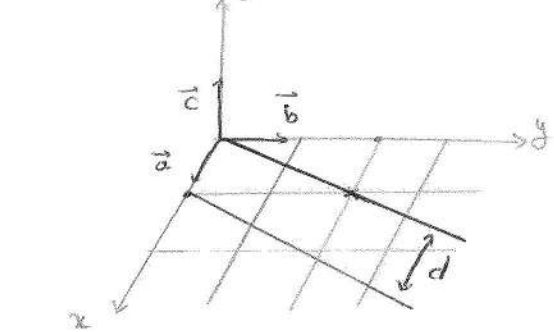
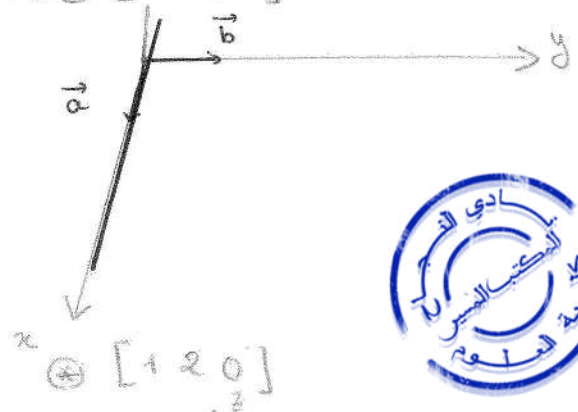
* u, v, w sont les coordonnées du 1er nœud après l'origine donc on doit chercher les indices sur la rangée par l'origine.

* \forall la famille de rangées, il y a nécessairement une rangée qui passe par l'origine.

Exercice 1

①

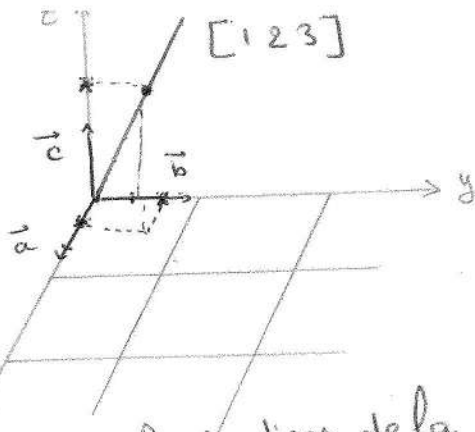
a) $\oplus [1 0 0]$



$\oplus [1 2 3]$

Si un rangée passe par un nœud de Coordonnées (u, v, w) il passe nécessairement par le nœud de Coordonnées (nu, nv, nw)

- $[1 2 3]$ passe par le nœud $(1, 2, 3)$, passe par le nœud $\frac{1}{3}(1, 2, 3) = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 1)$



- Trouver les indices de la rangée qui passe par les nœuds $(1, 2, 0)$ et $(1, 3, 1) \rightarrow$ adjacent \rightarrow On fait la translation à l'origine

$$(1, 2, 0) \xrightarrow{T(-1, -2, 0)} (0, 0, 0)$$

$$(1, 3, 1) \xrightarrow{T(-1, -2, 0)} (0, 1, 1)$$

c'est la famille $[0 \ 1 \ 1]$

autrement:

$$(1, 3, 1) \xrightarrow{T(-1, 3, -1)} (0, 0, 0)$$

$$(1, 2, 0) \xrightarrow{T(-1, 3, -1)} (0, -1, -1)$$

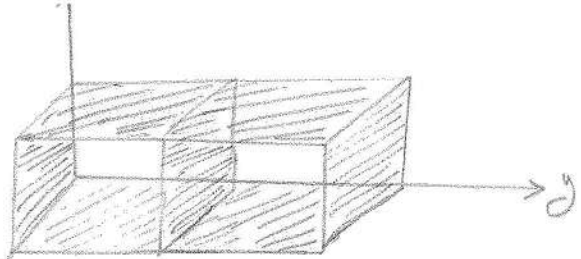
c'est la famille $[0 \ \bar{1} \ \bar{1}]$

• $[0 \ 1 \ 1]$ et $[0 \ \bar{1} \ \bar{1}]$ désignent la même famille

• $[u \ v \ w]$ et $[u \ \bar{v} \ \bar{w}]$ désignent la même famille

\Rightarrow Un plan réticulaire est définie par 3 nœuds non alignés.

\Rightarrow dans un réseau on a une infinité de possibilité de ranger des plans dans des familles.

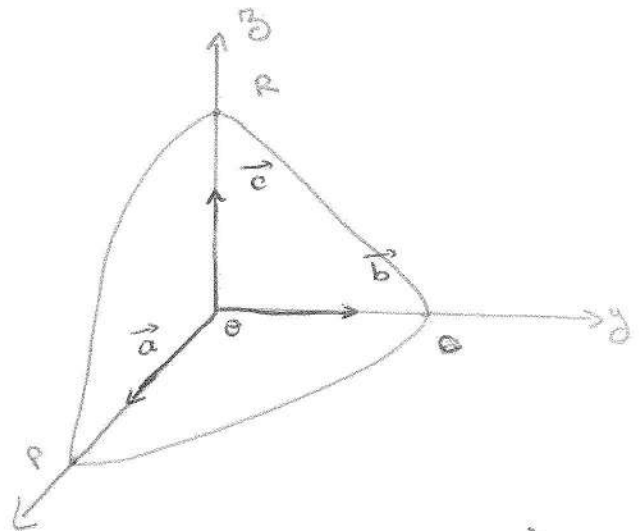


- Une famille de plans $(h \ k \ l)$
 - Une famille $(h' \ k' \ l')$
 - distance entre les plans \propto d'axe

$$h = \frac{1}{|\vec{OP}|}$$

$$k = \frac{1}{|\vec{OR}|}$$

$$l = \frac{1}{|\vec{OO}|}$$



\Rightarrow L'indice de miller sont les inverses des longueurs découpées (intersections) sur les axes ox, oy, oz par le premier plan qui ne contient pas l'origine

N.B: - pour indexer une famille de rangées on prend la rangée qui passe par l'origine

- pour indexer une famille de plans on prend 1^{er} plan qui ne contient pas l'origine.

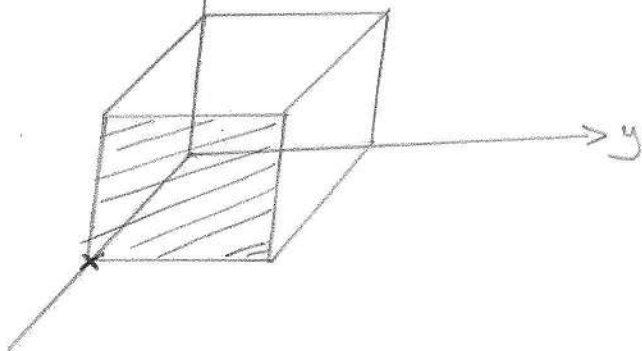
b) $\odot (100)$

\odot le plan $(1,0,0)$ coupe l'axe :

• ox en $\frac{\vec{a}}{h} = \frac{\vec{a}}{1} = \vec{a}$

• oy en $\frac{\vec{b}}{k} = \frac{\vec{b}}{0} = \infty$ le plan $\parallel \vec{a}$ oy

• oz en $\frac{\vec{c}}{l} = \frac{\vec{c}}{0} = \infty$ le plan $\parallel \vec{a}$ oz



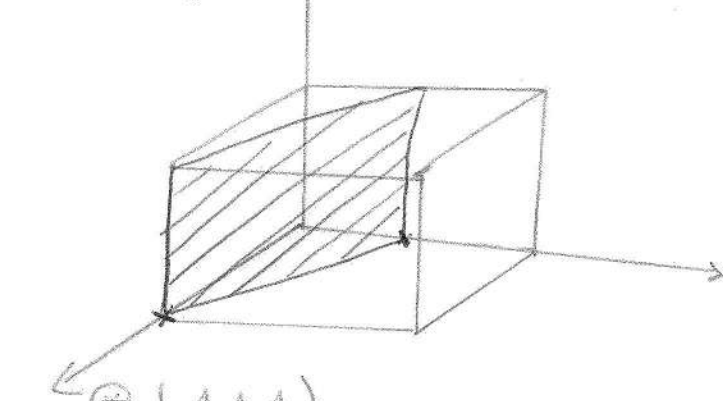
$\odot (120)$

$\odot (120)$ coupe l'axe

• ox en $\frac{\vec{a}}{1} = \vec{a}$

• oy en $\frac{\vec{b}}{2}$

• oz en $\frac{\vec{c}}{0} = \infty$



$\odot (111)$

le plan coupe l'axe :

ox en $\frac{\vec{a}}{1} = \vec{a}$

oy en $\frac{\vec{b}}{1} = \vec{b}$

oz en $\frac{\vec{c}}{1} = \vec{c}$

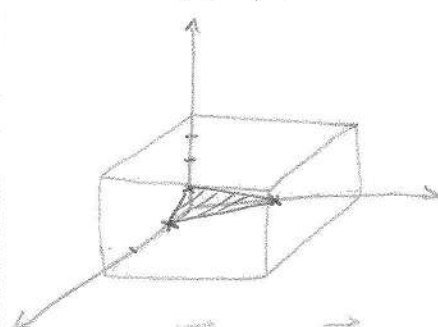


$\odot \odot \odot \vec{a}/3, \vec{b}/2, \vec{c}/4$

le plan coupe ox en $\frac{\vec{a}}{3} = \frac{\vec{a}}{h}$
 $h = 3$

le plan coupe oy en $\frac{\vec{b}}{2} = \frac{\vec{b}}{k}$
 $k = 2$

le plan coupe oz en $\frac{\vec{c}}{4} = \frac{\vec{c}}{l}$
 $l = 4$



$\odot \odot \odot 3\vec{a}, -\vec{b}/2, \vec{c}/2$

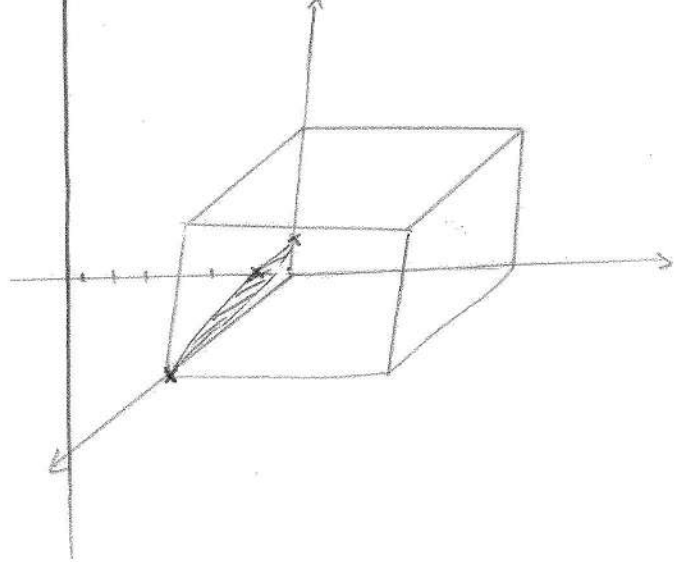
le plan coupe :

• ox en $3\vec{a} = \frac{\vec{a}}{h} \rightarrow h = 1/3$

• oy en $-\vec{b}/2 = \frac{\vec{b}}{k} \rightarrow k = -2$

• oz en $\vec{c}/2 = \frac{\vec{c}}{l} \rightarrow l = 2$

$(\frac{1}{3}, -2, 2) \times 3 \rightarrow (1 \bar{6} 6)$



⊗ a, b, c

• ox en $\vec{a} = \frac{\vec{a}}{h} \rightarrow h=1$

• oy en $\vec{b} = \frac{\vec{b}}{k} \rightarrow k=1$

• oz en $\vec{c} = \frac{\vec{c}}{l} \rightarrow l=0$

③

⊗ le plan contient l'origine, il faut faire une translation.

le nouveau plan coupe :

• ox en $\frac{\vec{a}}{h} = \frac{\vec{a}}{1} \rightarrow h=1$

• oy en $\frac{\vec{b}}{k} = 1\vec{b} \rightarrow k=1$

• oz en $\frac{\vec{c}}{l} = \infty \rightarrow l=0$

⊗ le plan coupe l'axe :

• ox en $\frac{\vec{a}}{h} = 1 \rightarrow h=1$

• oy en $\frac{\vec{b}}{k} = 1 \rightarrow k=1$

• oz en $\frac{\vec{c}}{l} = 1 \rightarrow l=1$

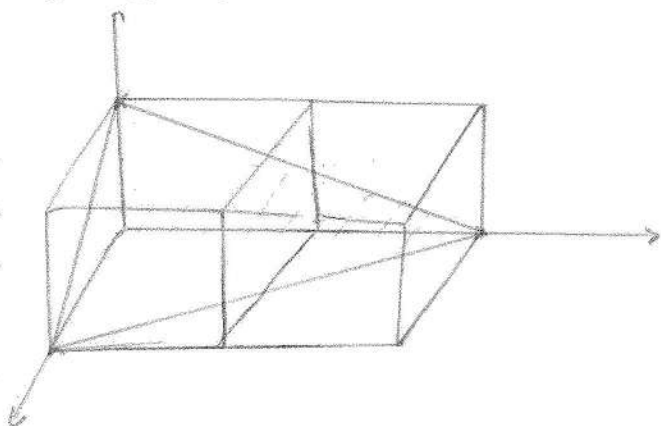
⊗ le plan coupe l'axe :

• ox en $\frac{\vec{a}}{h} = \frac{\vec{a}}{2} \rightarrow h=2$

• oy en $2\frac{\vec{b}}{3} = \frac{\vec{b}}{k} \rightarrow k=3/2$

• oz en $\frac{\vec{c}}{l} = \frac{\vec{c}}{4} \rightarrow l=4$

$(2, \frac{3}{2}, 4) \times 2 \rightarrow (4, 3, 8)$

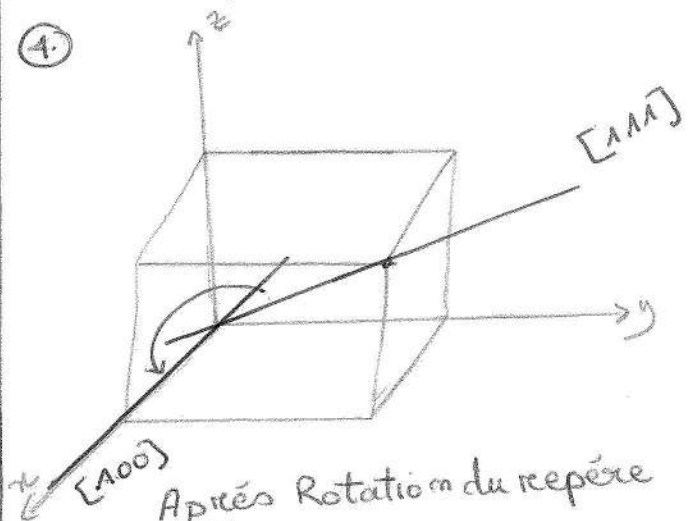


⊗ 1er repère : $(1, \frac{1}{2}, 1)$

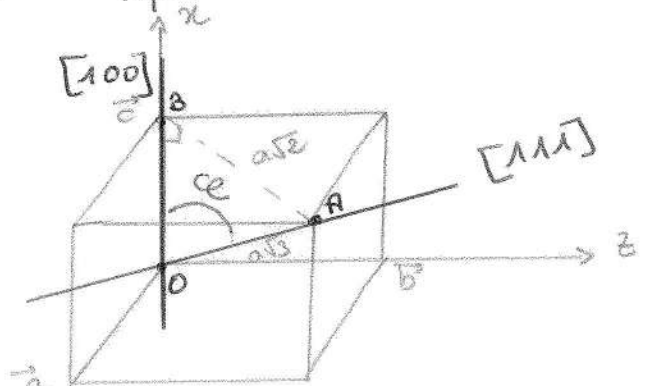
⊗ 2ème repère : $(2, 1, 2)$

⇒ Changement de repère.

④



Après Rotation du repère



- le grand diagonale $OA = a\sqrt{3}$

- le diagonale d'une face $AB = a\sqrt{2}$

$$\cos \varphi = \frac{OB}{OA} = \frac{a}{a\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{3}$$

$$\sin \varphi = \frac{AB}{OA} = \frac{a\sqrt{2}}{a\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$\varphi = 54,7362^\circ$$



Autrement

le produit scalaire $\vec{v}_{[111]} \cdot \vec{v}_{[100]}$

$$\varphi = (\vec{v}_{[111]}, \vec{v}_{[100]})$$

$$\vec{V}_{[111]} = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$$

$$\vec{V}_{[100]} = \vec{a}$$

$$\vec{V}_{[111]} \cdot \vec{V}_{[100]} = |\vec{V}_{[111]}| \cdot |\vec{V}_{[100]}| \cos \varphi$$

$$|\vec{a}| \cdot |\vec{a}| = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \cdot \sqrt{a^2} \cos \varphi$$

$$= \sqrt{3a^2} \sqrt{a^2} \cos \varphi$$

$$\cos \varphi \times \sqrt{3} a^2 = a^2$$

$$\Rightarrow \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{3}$$

③

$$\textcircled{2} \Rightarrow ox = \frac{1}{h} = 1 \Rightarrow h = 1$$

$$oy = \frac{1}{k} = 1 \Rightarrow k = 1$$

$$oz = \frac{1}{l} = 1 \Rightarrow l = 1$$

$$\text{plan } (1, 1, 1)$$

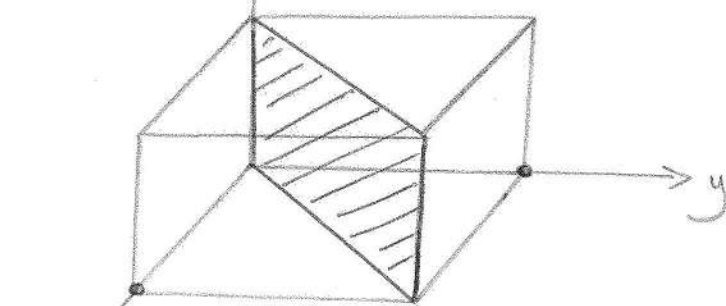
$$\textcircled{3} \Rightarrow ox = \frac{1}{h} = \frac{1}{2} \Rightarrow h = 2$$

$$oy = \frac{1}{k} = \frac{2}{3} \Rightarrow k = 3/2$$

$$oz = \frac{1}{l} = \frac{1}{3} \Rightarrow l = 3$$

$$\text{plan } (2, 3/2, 3) \Rightarrow (4, 3, 6)$$

④ \Rightarrow



• première origine
• deuxième origine

• coupe oz en $a \rightarrow -\vec{a} = 0$

• coupe \vec{oz} en -1

• coupe \vec{oy} en $1 \Rightarrow \text{plan } (1, 1, 0)$

changement d'origine

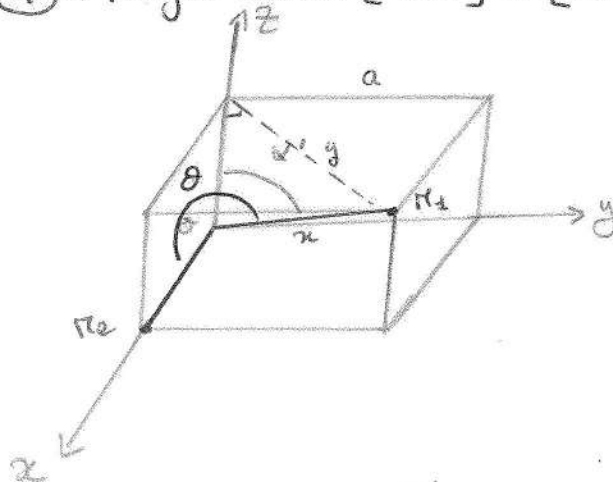
• coupe ox en 1

• coupe oy en -1

• coupe oz en 0

$\Rightarrow \text{plan } (1, \bar{1}, 0)$

④ - Angle entre $[111]$ et $[100]$



$$[111] \Rightarrow \vec{OP_1} \text{ tq } P_1 \left| \begin{matrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{matrix} \right|$$

$$[100] \Rightarrow \vec{OP_2} \text{ tq } P_2 \left| \begin{matrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{matrix} \right|$$

$$x^2 = y^2 + a^2$$

$$x^2 = 2a^2 + a^2 = 3a^2$$

$$x = a\sqrt{3}$$

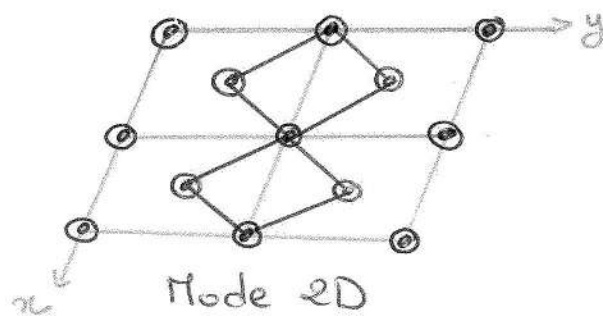
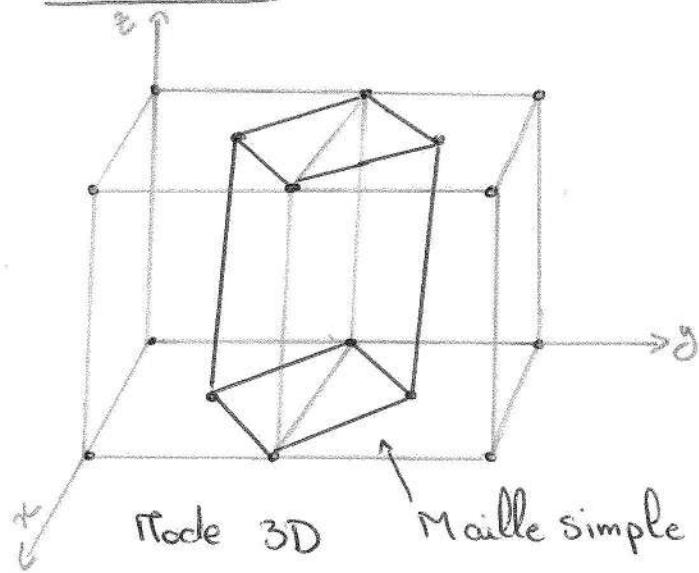
$$\cos \alpha' = \frac{a}{a\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{3}$$

$$\alpha' =$$

$$\theta = \alpha' + \frac{\pi}{2}$$



Exercice 2

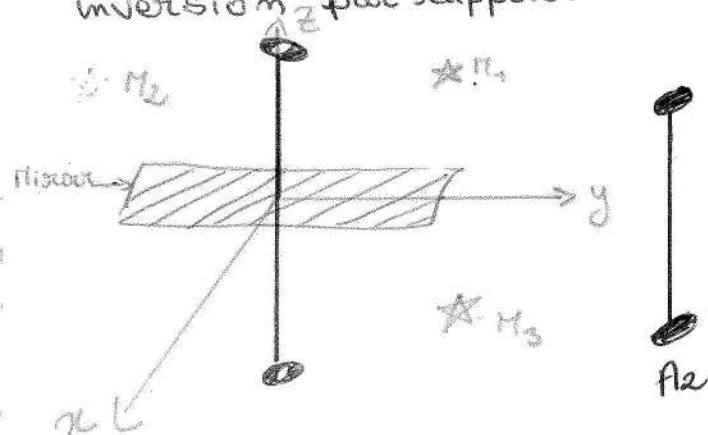


Mode C n'existe pas dans système quadratique : Car il ya une maille plus petit celle existe le système correspondance.

Exercice 3

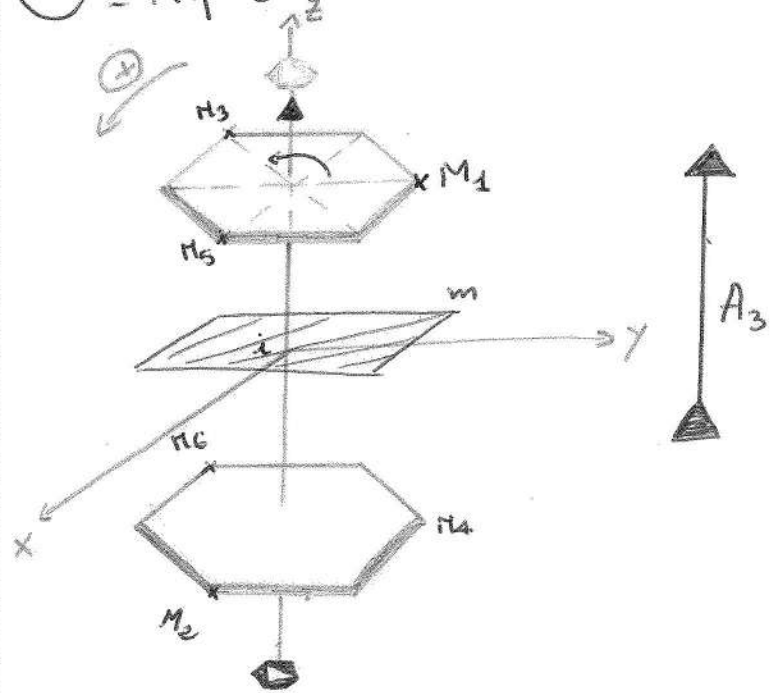
④ $\Pi_4 : \bar{2} \equiv m$

$\bar{2}$: Rotation de π ($\frac{2\pi}{2}$) suivant d'une inversion m_z par rapport à O .



$$\begin{aligned} \Pi_1 &\xrightarrow{e} \Pi_2 & \Pi_1 &\xrightarrow{m} \Pi_3 \\ \Pi_1 &\xrightarrow{\bar{2}} \Pi_3 & m &\equiv 3 \\ \Pi_2 &\xrightarrow{i} \Pi_3 \end{aligned}$$

② $\Pi_4 : \bar{6}_z \equiv 3 \perp m$



$$\Pi_1 \rightarrow \Pi_3 : \frac{2\pi}{3}$$

$$\Pi_1 \Pi_3 \Pi_5 \xrightarrow{\bar{6}} \Pi_2 \Pi_4 \Pi_6$$

$$\Pi_1 \Pi_3 \Pi_5 \xrightarrow{m} \Pi_2 \Pi_4 \Pi_6$$

$$\Pi_1 \xrightarrow{3} \Pi_3 \xrightarrow{3} \Pi_5$$

$$\Rightarrow \bar{6} \equiv 3 \perp m$$

Exercice 1

④ - angle $[100]$ et $[111]$

$$\cos \theta = \frac{a}{a\sqrt{3}} \Rightarrow \theta$$

$$\vec{A} \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \quad \vec{B} \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix}$$

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = |\vec{A}| |\vec{B}| \cos(\vec{A}, \vec{B})$$

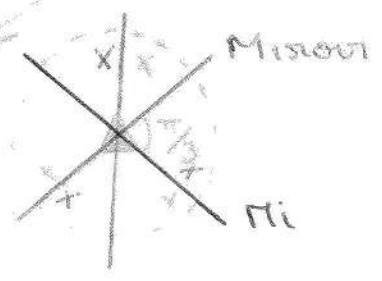


Exercice 4

3m : rhomboédrique
 4mm : quadratique
 2/m : monoclinique

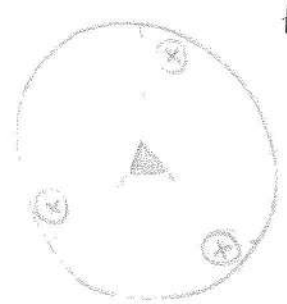
- 9 □ □ : Orthorombique
- 3 □ □ : rhomboédrique
- 3 □ : cubique
- 6 □ □ Hexagone
- 4 □ □ quadratique

3m



Quand a axe d'ordre 3, on a 3 miroir contenant le plan.
 - Quand on a axe d'ordre n ; on a n miroir contenant le plan

3/m

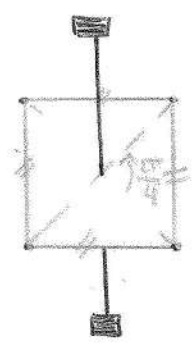
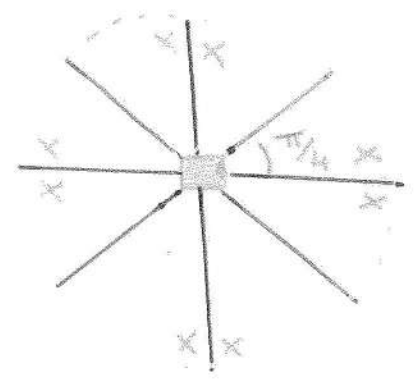


$A_3 \perp m$

4mm

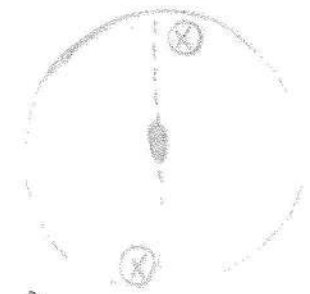


Group



$A_4 2m 2m'$
 422

2/m



$A_2 \perp \text{plan}$

$A_2 \parallel \vec{Oz}$

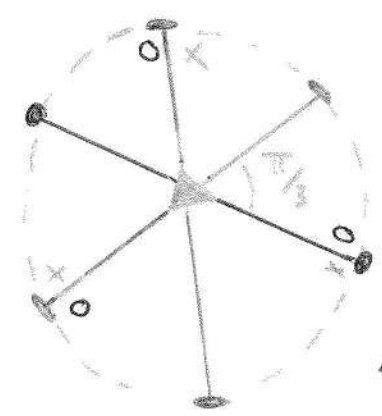


$m(xoy)$
 (110)

$A_2 \cap m = i$

Centrosymétrique

32

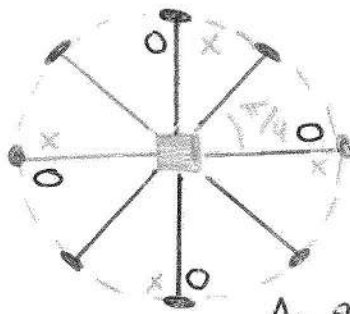


$A_3 \parallel \vec{Oz}$
 $A_2 \parallel Oz$
 ou
 $A_2 \parallel Oy$

$A_3 \perp A_2$

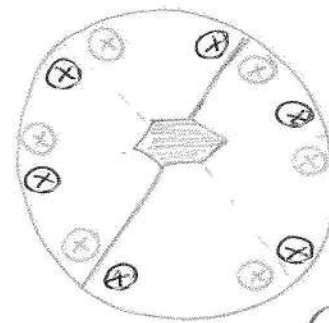


422



$A_4 \parallel \vec{OZ}$
 $A_4 \perp A_2$
 $A_2 \in \text{plan } (xoy)$

$A_4 \ 2A_2 \ 2A_2'$
 422

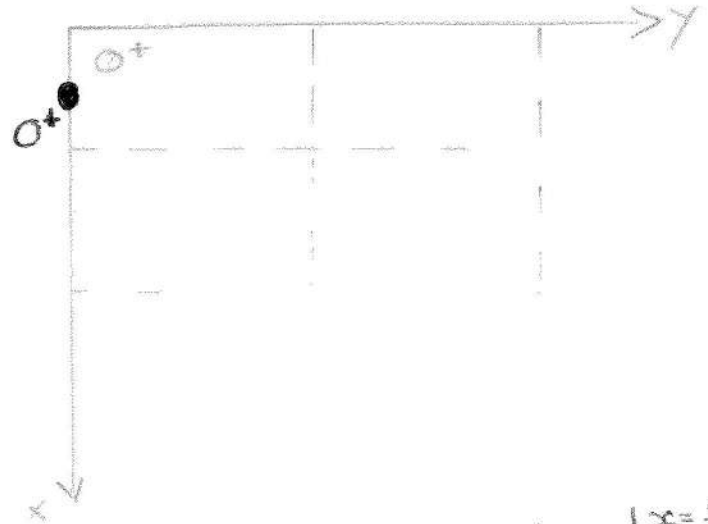


6/mmm

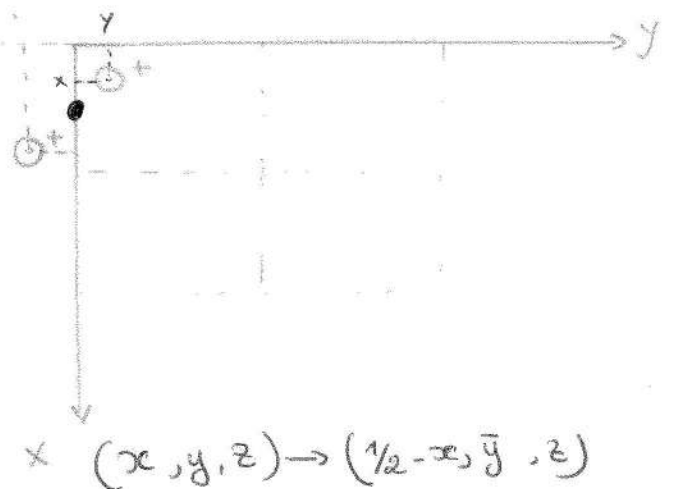
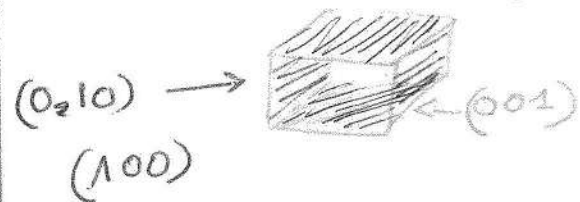
①

$(m, \hat{m}') = \frac{\pi}{6}$

2 - Un axe 2 situé $\frac{1}{4}$ OZ :

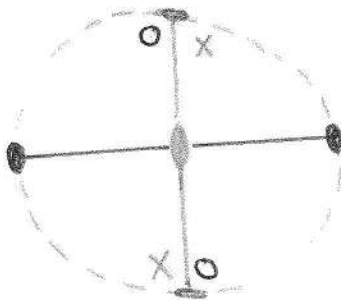


$A_2 \parallel \vec{OZ}$ situé en $\begin{cases} x = \frac{1}{4} \\ y = c \end{cases}$
 $O^+ \begin{vmatrix} +x \\ +y \\ +z \end{vmatrix} \Rightarrow A_2 \perp (xoy) \text{ ou } (001)$



$(x, y, z) \rightarrow (\frac{1}{2} - x, \bar{y}, z)$

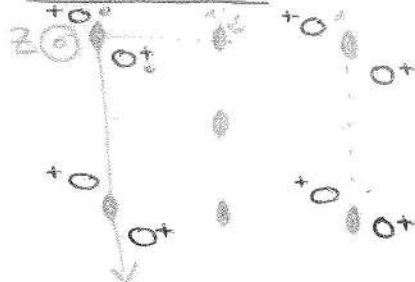
222



$A_2 \parallel \vec{OZ}$

$A_2 A_2' A_2''$

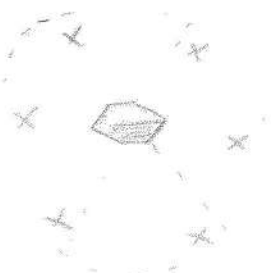
Indications

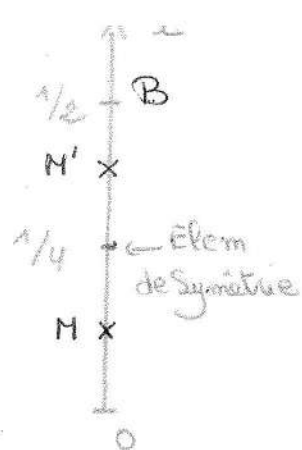


$O^+ \begin{vmatrix} +x \\ +y \\ +z \end{vmatrix}$ $O^+ \begin{vmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z \end{vmatrix}$

Exercice 5

6





$$OM \parallel \frac{z}{2}$$

$$\begin{aligned}\vec{OM}' &= \vec{OB} + \vec{BM}' \\ &= \frac{1}{2} - \vec{OM} \\ &= \frac{1}{2} - z.\end{aligned}$$

b - Un axe L_1 situé sur $\frac{1}{4} OZ$

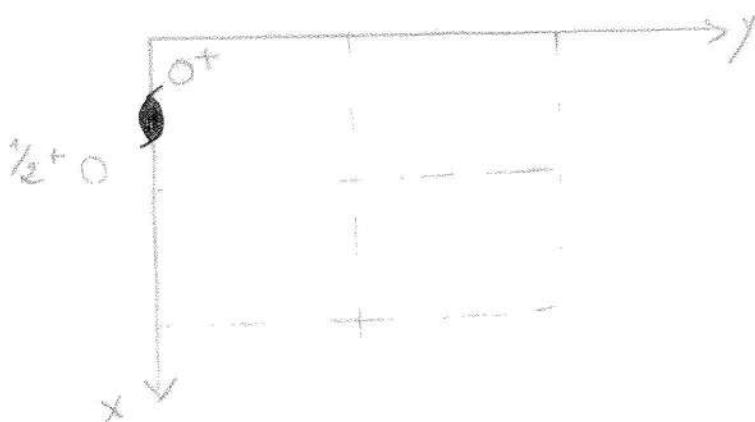
$L_1 \parallel OZ$ situé en $\frac{1}{4} O$

$L_1 \perp (xoy)$ ou (001)

L_1 : Rotation de $\frac{2\pi}{2} = \pi$ autour

de $A_2 \parallel OZ$, suivant d'une

Translation de $\vec{T} = \frac{\vec{c}}{2}$



$$(x, y, z) \rightarrow (\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z)$$

c - Un axe L_1 situé sur $\frac{1}{4} y O$

RQ

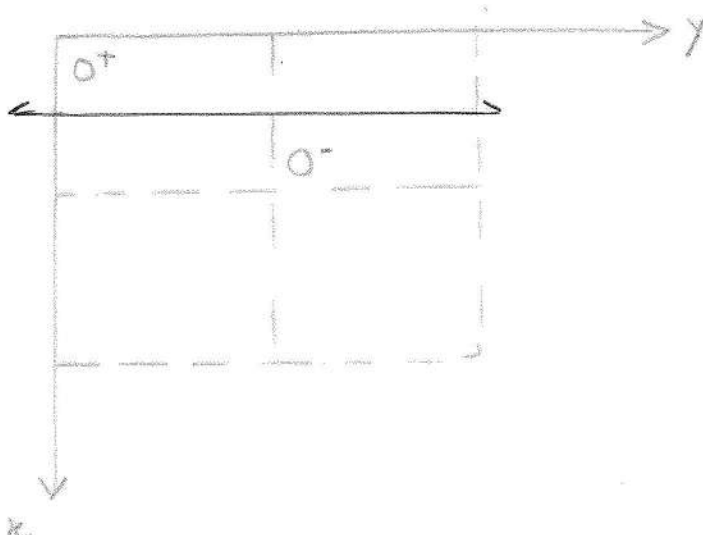
$L_1 \parallel OZ$:

$L_1 \parallel OX$:

$L_1 \parallel OY$:

$A_2 \parallel OZ$:

$L_1 \parallel OY$ situé en $\begin{cases} x = \frac{1}{4} \\ z = 0 \end{cases}$

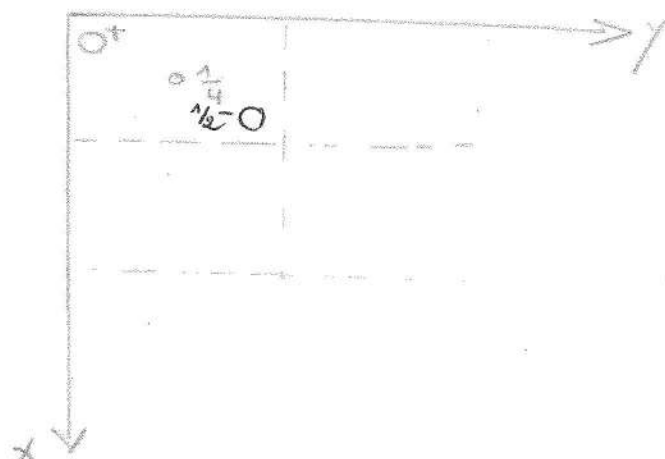


$$(x, y, z) \rightarrow (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z})$$

d - Un Centre d'inversion situé

en $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

$$i \text{ en } \begin{cases} x = \frac{1}{4} \\ y = \frac{1}{4} \\ z = \frac{1}{4} \end{cases} \quad i : 0$$



$$(x, y, z) \xrightarrow{i} (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z)$$



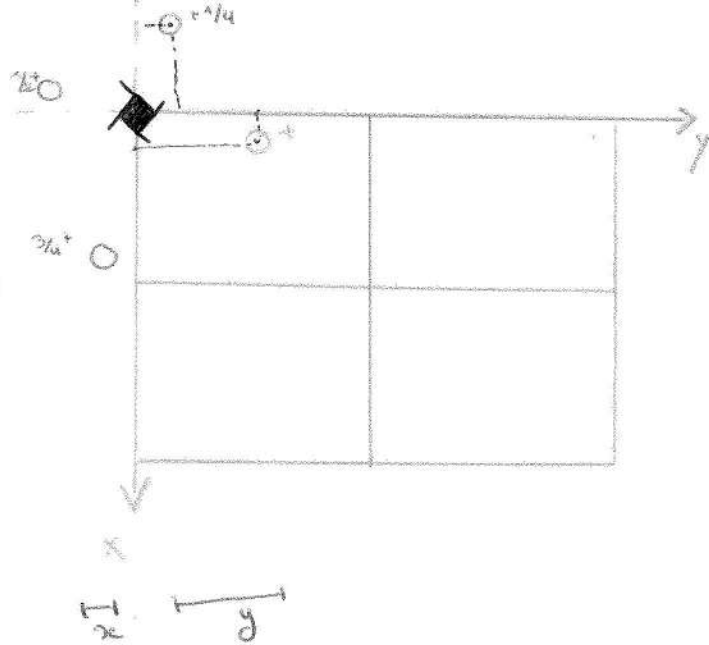
c) - L_1 situé sur OOz :

$L_1 \parallel \vec{Oz}$ en $(0,0)$

• rotation de $\frac{2\pi}{4}$ autour de \vec{Oz}

• Translation

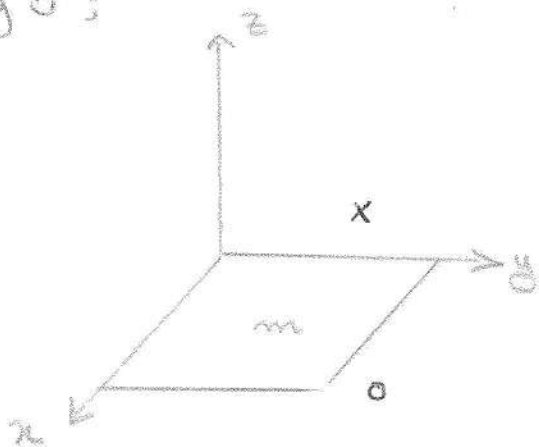
$$\vec{t} = \frac{1}{4} \vec{e}$$



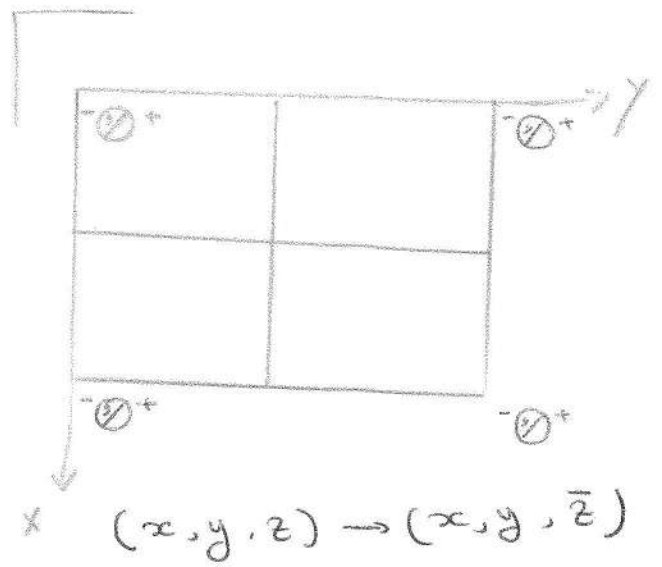
$$(x, y, z) \rightarrow (\bar{y}, x, \frac{1}{4} + z) \rightarrow (\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z) \rightarrow (y, \bar{x}, \frac{3}{4} + z)$$

②

2. Un plan miroir m situé en xyO :



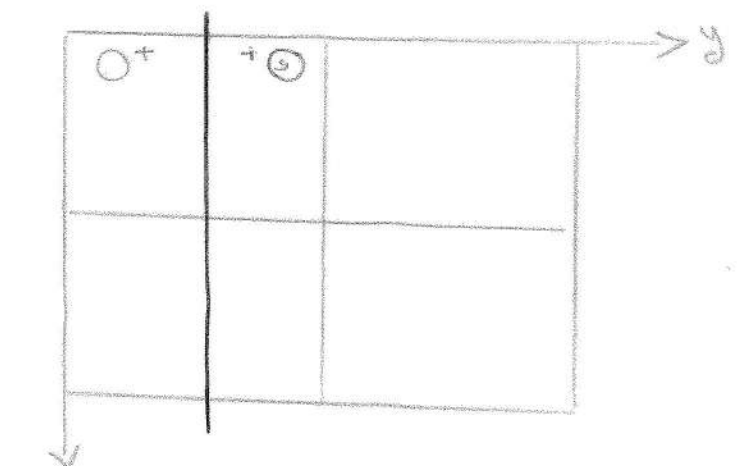
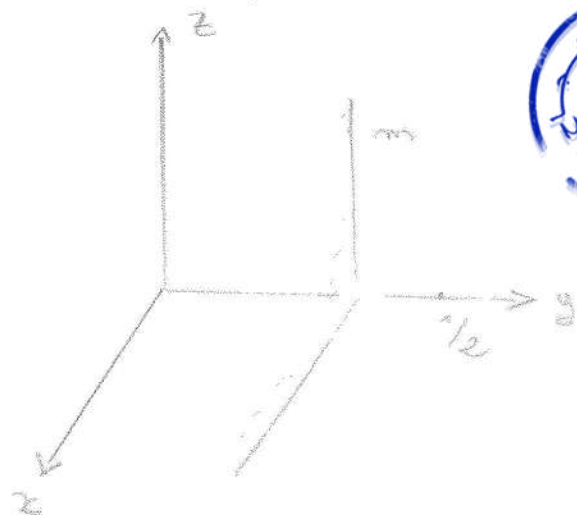
$$m \parallel (xoy) \perp \vec{Oz} \\ z=0$$



b/ miroir m situé en $x \frac{1}{4} z$:

$m \parallel xoz \perp \vec{Oy}$

situé à $y = \frac{1}{4}$



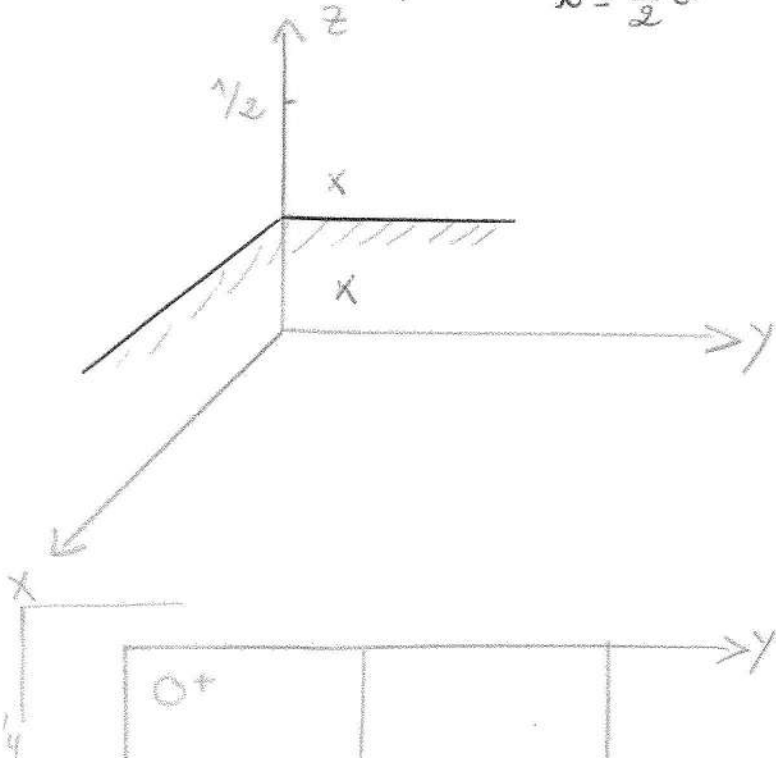
$$(x, y, z) \rightarrow (x, \frac{1}{2} - y, z)$$

RQ: l'image par miroir ②

c/ - Un plan de glissement a
situé en $x, y, \frac{1}{4}$

plan "ruot" // xoy $\perp oz$

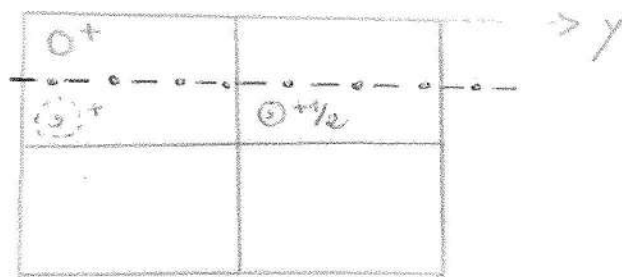
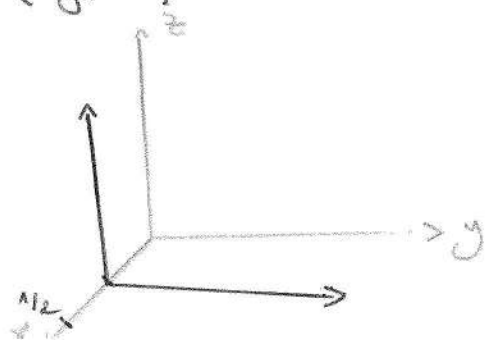
Situé en $z = \frac{1}{4}$ $\vec{t} = \frac{1}{2}\vec{a}$



$$(x, y, z) \rightarrow (\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z)$$

d/ - Un plan de glissement
oblique m situé en $\frac{1}{4} y, z$

RQ: oblique: glissement selon
deux axes, dans notre cas
selon (oy, oz)



parallèle à oy : -
parallèle à ox : .

$$\vec{t} = \frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{b}}{2}$$

$$\vec{t} = \frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{c}}{2}$$

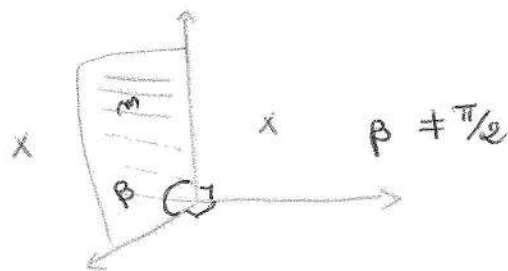
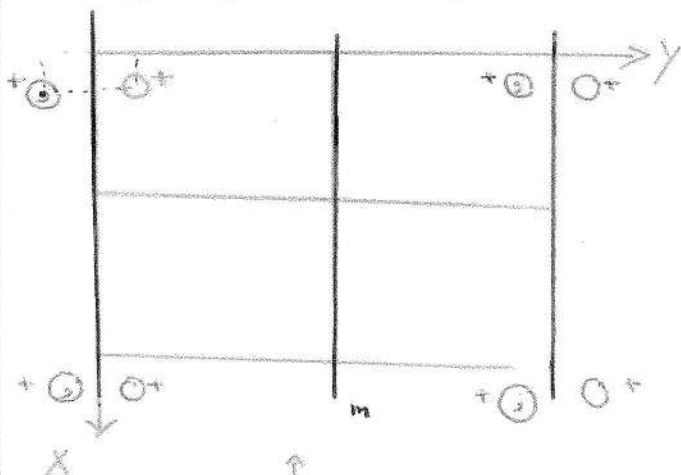
$$(x, y, z) \rightarrow (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z)$$



Exercice 6

GPS : On a m'a pas de translation

$$a/ - (x, y, z) (x, \bar{y}, z)$$

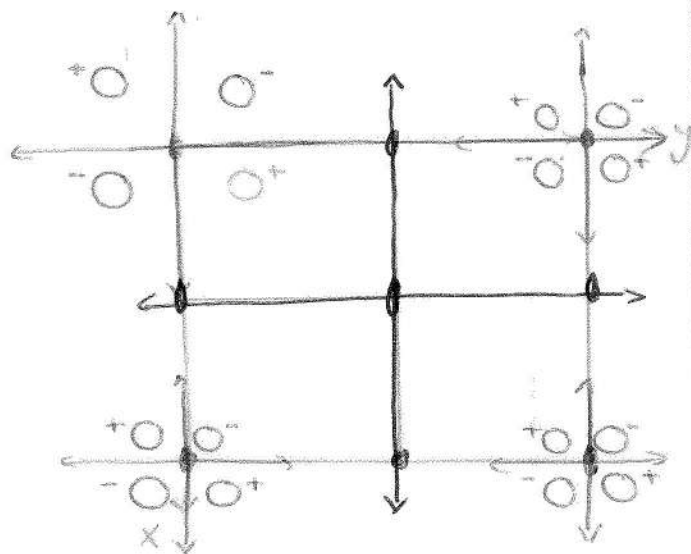


$$m \perp oy$$

System monoclinique

$$\odot GPS : m \quad \odot GS : P_m$$

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



Rotation de π + Translation

$\Rightarrow z_1 // ox$

monoclinique

GPS : 2

RQ
Si on a :

$(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z)$ on peut

Remplacer (x, y, z) par 0

et on obtient $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

\Rightarrow Node I

GS : P_{2_1}

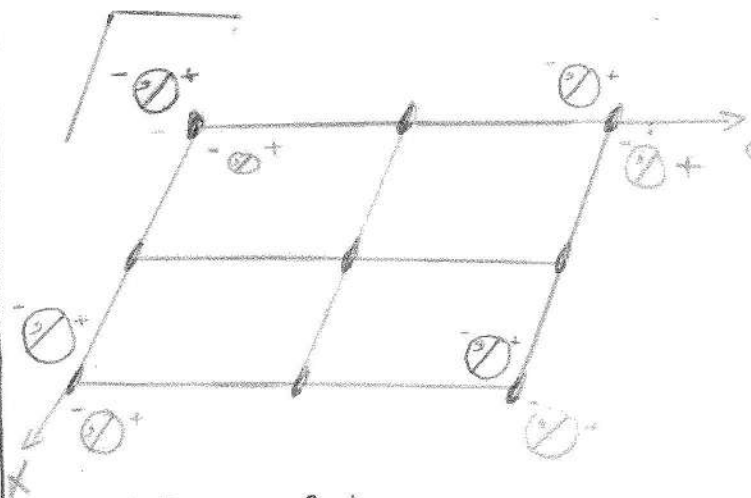
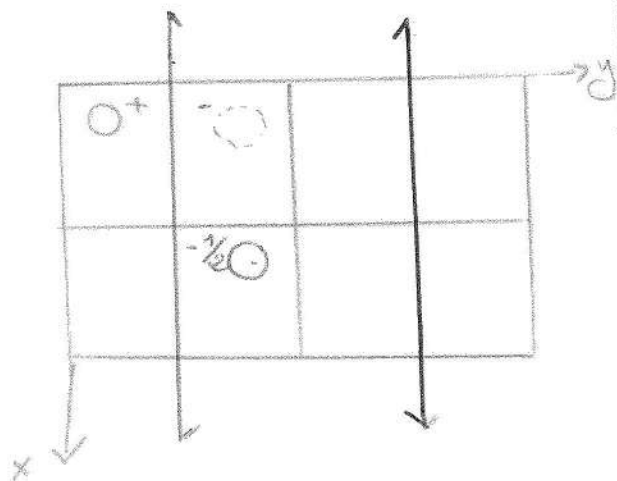
d. $(x, y, z) (x, y, \bar{z}) (\bar{x}, \bar{y}, z)$

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

GPS : 222

GS : P_{222}

c. $(x, y, z) (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z)$



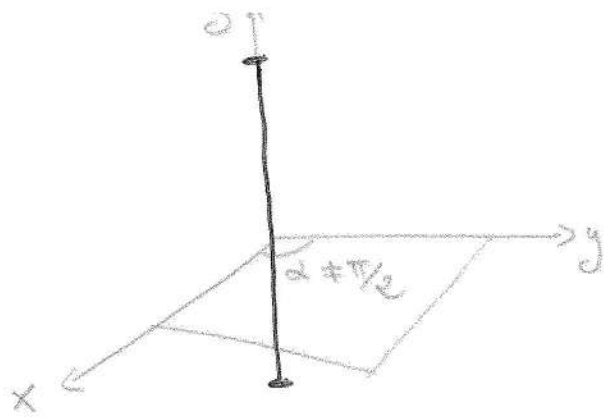
GPS : 2/m

Centrosymétrie

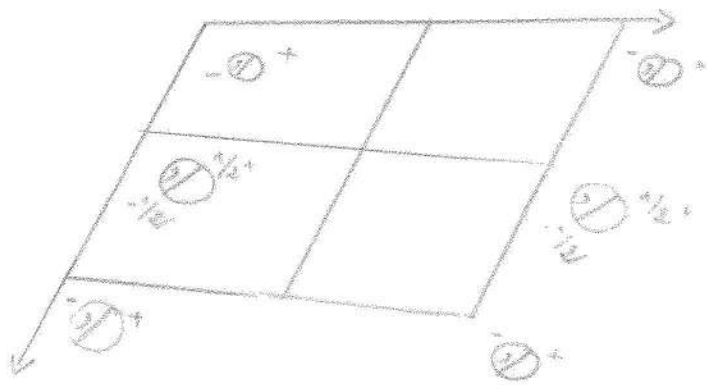
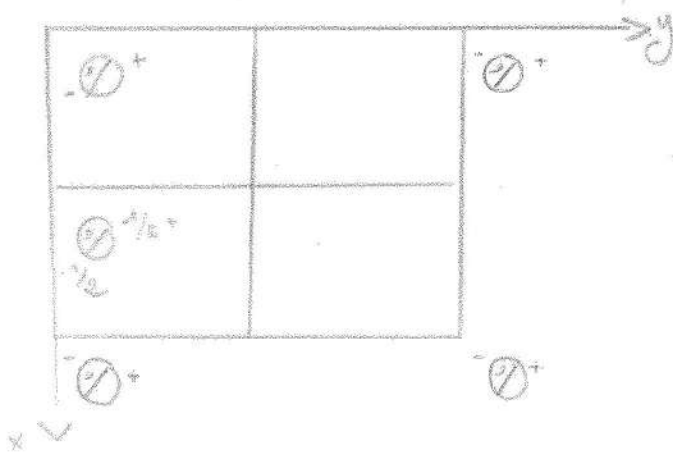
Node P

GS : $P_{2/m}$





e. $(x, y, z) (x, y, \bar{z}) (\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} + z)$
 $(\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z)$



GPS : m

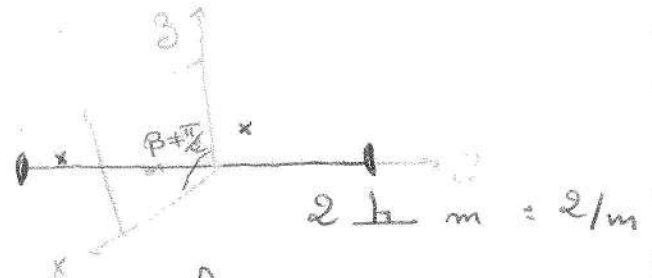
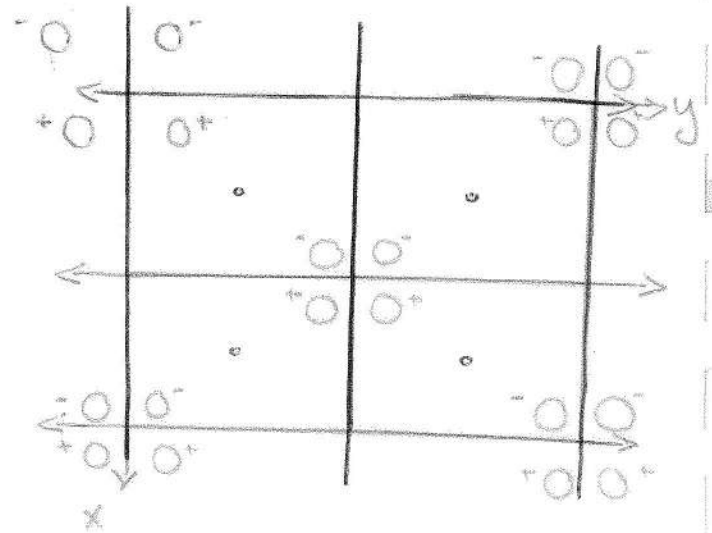
Node B. (non centrosymétrique)

$(\frac{1}{2}x, y, \frac{1}{2} + z)$

si on Remplace par 0, on obtient par $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

(\vec{a}, \vec{c}) Centre GS: Bm
 Monoclinique

$z = (x, y, z) (x, y, \bar{z}) (x, y, z)$
 $(\frac{1}{2} + x, y + \frac{1}{2}, z) (\frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \bar{z})$
 $(x, y, z) (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z})$
 $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z)$



Sys monoclinique.
 si on remplace 0 dans

$(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z)$ on obtient

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

\Rightarrow Node C.

GPS : 2/m

GSS : $C_{2/m}$

o: Centre d'inversion



$$g = (x, y, z)(y, x, z)(x, y, z)$$

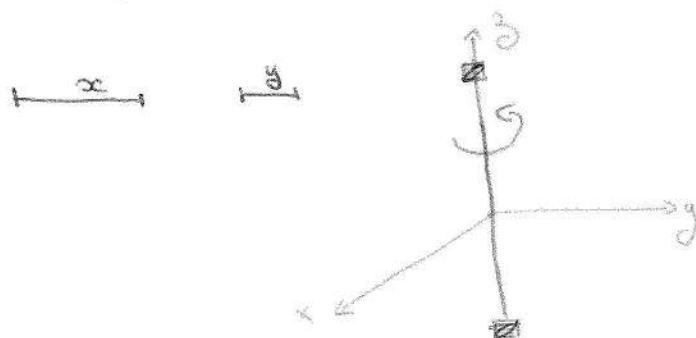
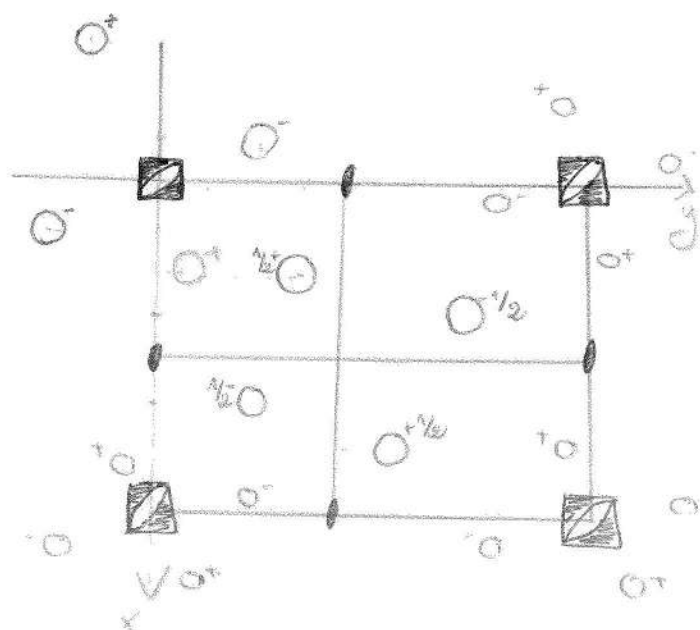
$$(y, \bar{x}, \bar{z}) \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z \right)$$

$$(\frac{1}{2}y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} \cdot 3)$$

$$(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$$

$$\left(\frac{1}{2} + 2i, \frac{1}{2} - i, \frac{1}{2} - 3i\right)$$

l'axe fait Transformer
x en y



Axe 4 avec Inversion

A₄// O₃

Sys Quadratique.

GPS: \bar{L}_1

GSS : $I_{\bar{L}}$

Si on remplace \odot dans

$(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z)$ on obtient

$$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \Rightarrow \text{Centre}$$

Exercice 7

1/- C'est la notation selon Herman - Rauguin.

* P. mode simple ou primitive.

π : plan de glissement oblique
à ox .

l'opération de symétrie est :
réflexion π/p (xy) suivit de
Translation

$$\vec{t} = \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}$$

on : plan miroir. \vec{hoy} :

reflexion n/p (xoz)

- α : plan de glissement axial

Le \vec{O}_3 : Reflexion r/p(xoy)
soit de $\vec{E} = \frac{1}{2} \vec{a}$.

orthonombique

 P_{123}

④ Simplon : $1 - h(0, x)$

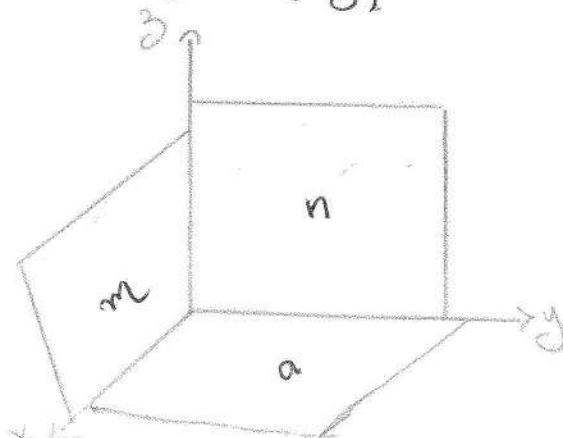
2 h (og)

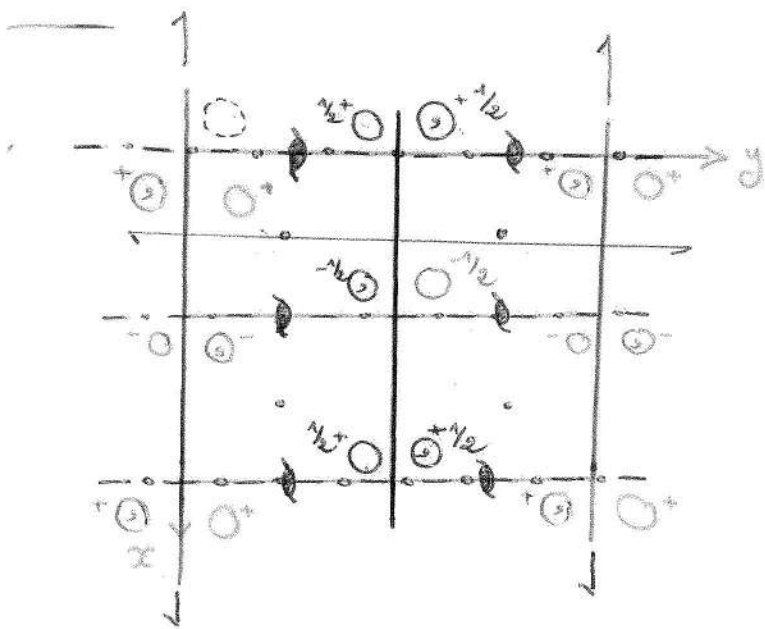
3 1 (03)

④ Si axe : 1 ~~4~~ 11(0 x)

2 // (oy)

3 // (03)





- : n.
- : a
- : m
- : miroir caché

* axe $z_1 \parallel oz$

* axe $z_1 \parallel ox$

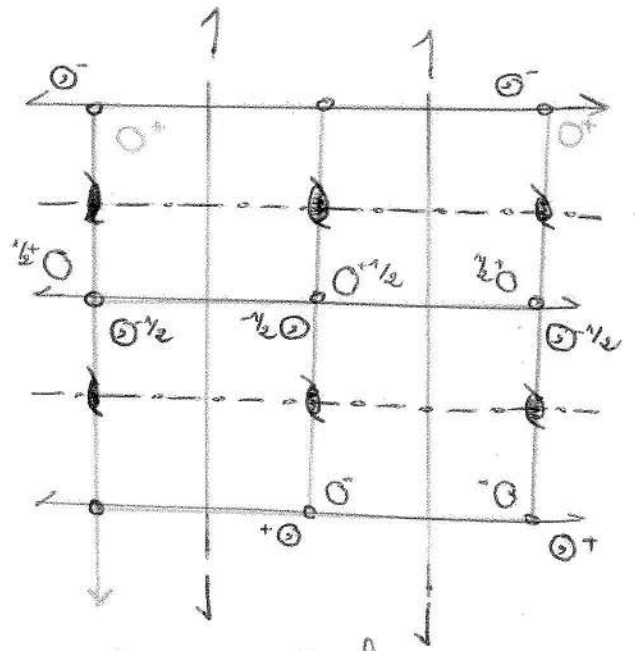
* axe $z_1 \parallel oy$

si il y a Translation $(-\frac{1}{2})$
on pense à z_1 .

GPS : $P_{2/a} z_1/n z_1/m$

4/-

Translation d'origine
en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$



les positions générales

$$(x y z) (\bar{x} \bar{y} \bar{z}) (\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z})$$

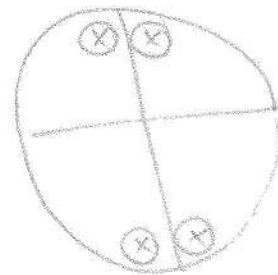
$$(x, \frac{1}{2} - y, z) (\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z)$$

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

$$(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z)$$

$$(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z)$$

projection



5/- les positions qui ont
sur les éléments de symétrie
sans glissement
⇒ positions particulières.

⇒ Centre Inversion +
miroir ($y = 1/4$)

6/
il est holédrie

$$mmm = 222 + i$$

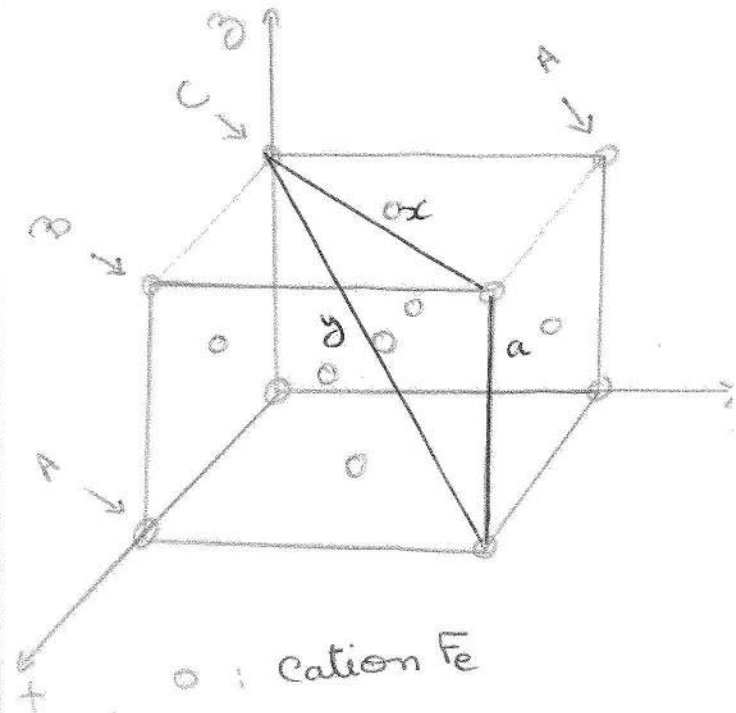
$$S = 1 + 3 = 4$$

$$S' = 2S = 8$$

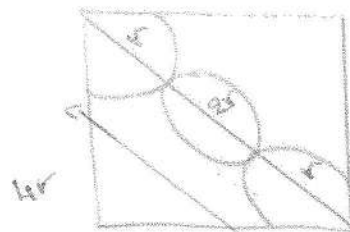


Cristallographie

* Structures cubiques



a)
c.c. structure relachée e-à d
non compact



pour c.c :
diagonale

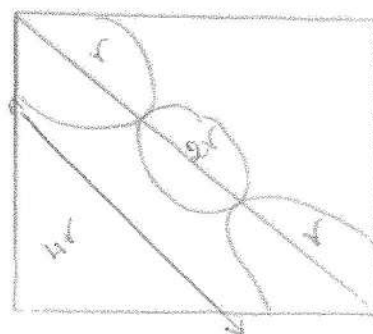
$$x^2 = y^2 + a^2$$

$$x^2 = 2a^2 + a^2 = 3a^2$$

$$x = a\sqrt{3}$$

$$4r = a\sqrt{3}$$

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

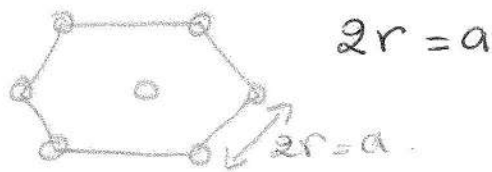


pour C.F.C :
sur la face

$$4r_a = a\sqrt{2}$$

$$r_a = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

RQ : hexagonale



$$b) d = \frac{\rho(\text{Fe}) (\text{g/cm}^3)}{\rho(\text{eau}) (\text{g/cm}^3)}$$

sans unité

$$d = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V \cdot a^3}$$

$$1 \text{ mol} \longrightarrow N_A$$

$$m \longrightarrow Z$$

$$n = \frac{Z}{N_A}$$

$$\text{d'où : } d = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot a^3}$$

pour C.C :

$$Z = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + 1 = 2 \text{ atom / Maille}$$

pour CFC :

$$Z = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 4 \text{ atom / Maille}$$

c) - la compacité :

$$C = \frac{\text{Volume occupé par les atomes}}{\text{Volume de la maille}} \cdot 100$$

$$C = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \cdot 100$$

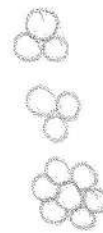
pour C.C : 60 %

pour CFC : 74 %

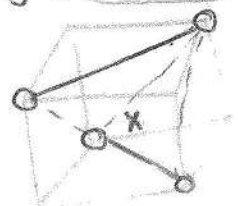
- la coordination :

• C.C : chaque atome est entouré par 8 atomes : [8]

• CFC : [12]



d) - les sites [4] : CFC



X : site [4]

⇒ l'intersection du segment — et —

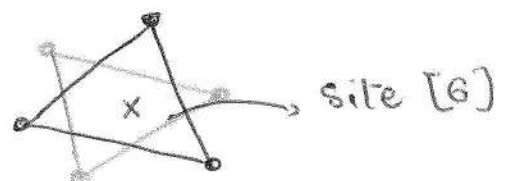
8 sites [4]

$$\left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right) \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}\right)$$

$$\left(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}\right) \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}\right) \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}\right)$$

$$\left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right) \left(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right)$$

- les sites [6] :



avec rotation on obtient un octaèdre.

Il se trouve sur les arêtes et le centre

RR :

dans Empilement compact
CFC, HC.

$$\text{nbr } [4] = 2Z$$

$$\text{nbr } [6] = Z$$

$$\text{nbr } [6] = \left(\frac{1}{4} \times 12 + 1\right) = 4$$

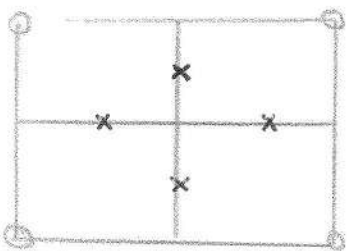
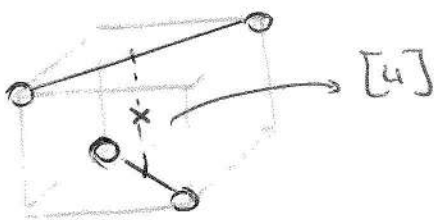
C.C

les sites [6]

- au centre des faces
- au milieu des arêtes

$$\begin{aligned} \text{nbr } [6] &= \left(6 \times \frac{1}{2}\right) + \left(12 \times \frac{1}{4}\right) \\ &= 6 \text{ sites } [6] / \text{Maille C.C.} \end{aligned}$$

les sites [4]



← face
x : site [4]

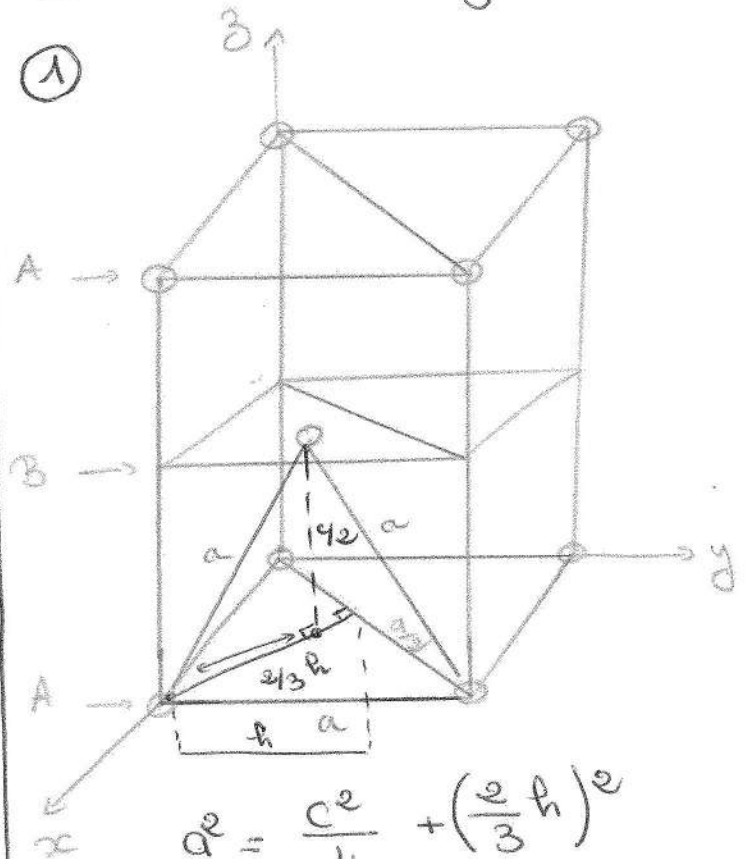
chaque faces contient

4 sites [4].

⇒ 12 sites [4] / Maille C.C.

* Structure Hexagonale

①



$$a^2 = \frac{c^2}{4} + \left(\frac{2}{3}h\right)^2$$

$$\textcircled{2} \quad a^2 = \frac{c^2}{4} + \frac{4}{9}h^2 \quad *$$

$$\text{or } a^2 = h^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2$$

$$h^2 = a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2$$

On remplace dans *

$$a^2 = \frac{c^2}{4} + \frac{4}{9} \cdot 3 \frac{a^2}{4}$$

$$a^2 = \frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}$$

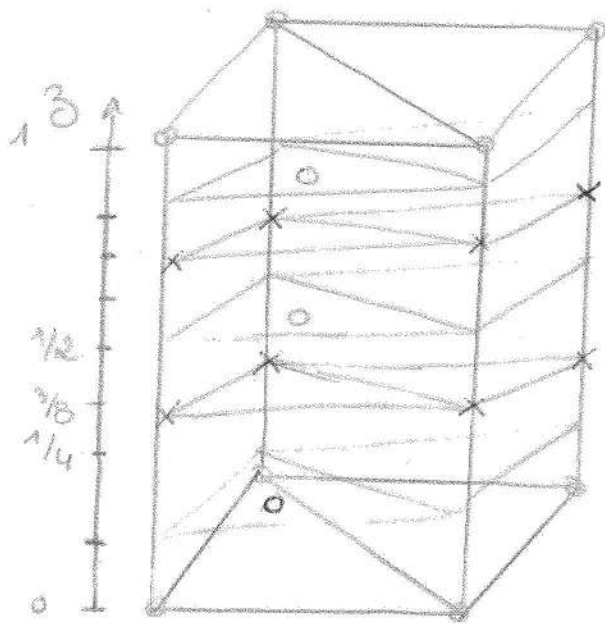
$$\frac{c^2}{4} = \frac{2}{3}a^2$$

$$c^2 = \frac{8}{3}a^2$$

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}}a$$



$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.63 \Rightarrow \text{HC idéal}$$



○ Fe × site [4]

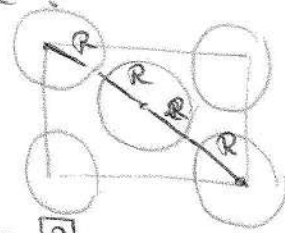
Il faut respecter $\alpha = 120^\circ$
dans la projection

1P	2P
X	*



Revision

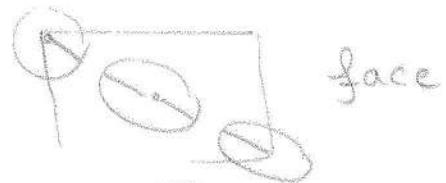
⊗ C.C :



$$4R = a\sqrt{3}$$

Coordination : [8]

⊗ C.F.C



$$4R = a\sqrt{2}$$

Coordination [12]

⊗ H.C :

- Maille Hexagonale

• 1 atome à chaque sommet :

$$12 \times \frac{1}{6}$$

• 1 atome à chaque centre des bases :

$$2 \times \frac{1}{2}$$

• 3 atome à C/2 : 3×1

= 6 atomes / Maille

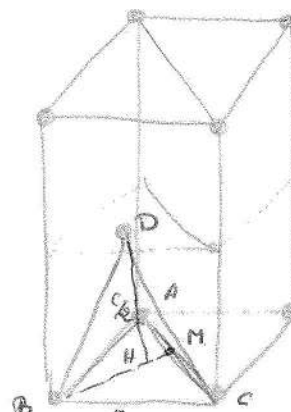
- Pseudo Maille

• 1 atome à chaque sommet :

$$8 \times \frac{1}{8}$$

• 1 atome à C/e : 1

= 2 atomes / Pseudo

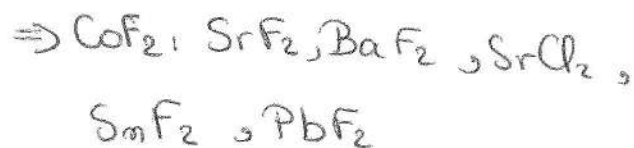
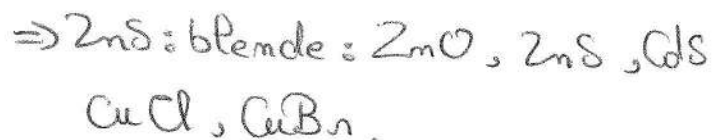
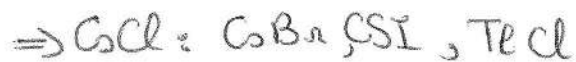


Volume :

$$V = a \times BM \times C$$

$$= a \times a\sqrt{\frac{3}{2}} \times 2\sqrt{\frac{2}{3}} a$$

$$= \sqrt{2} a^3$$



⊗ Motif par pseudo-maille HC.

- angle 120° partagé par 6 atome

- angle 60° partagé par 12 atome

$$Z = 4 \times \left(\frac{1}{6}\right) + 4 \times \left(\frac{1}{12}\right) + 1 = 2 \text{ motif}$$

$$\text{site}[4] = 4 \times \left(\frac{1}{3}\right) + 4 \times \left(\frac{1}{6}\right) + 2 = 4$$

$$\text{site}[6] = 2 \text{ (intérieur)}$$



Corrigé TD cristallographie

A- STRUCTURES CUBIQUES

$$a=b=c$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

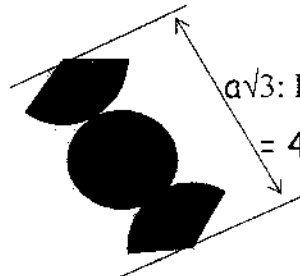
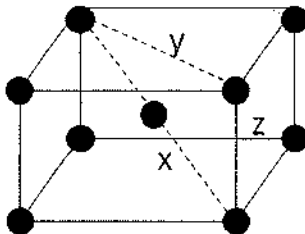
$Fe\alpha$: cubique centré (C.C) $a\alpha = 2.86 \text{ \AA}$

I- Fe cristallise sous 2 variétés :

$Fe\gamma$: cubique à faces centrée (C.F.C.) $a\gamma = 3.56 \text{ \AA}$

a) Calcul du rayon atomique:

$r(Fe\alpha)$



$a\sqrt{3}$: la grande diagonale de la maille

$$= 4 r(Fe\alpha)$$

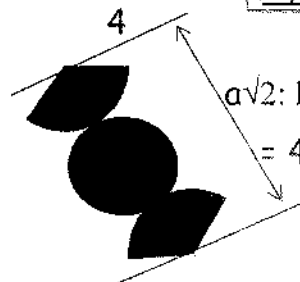
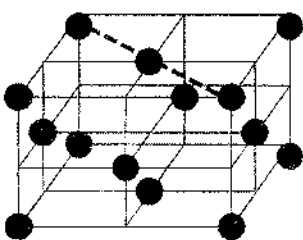
Pour le C.C. les atomes sont tangents (se touchent) selon la grande diagonale de la maille

$$x^2 = y^2 + z^2 = 2a^2 + a^2 = 3a^2 \Rightarrow x = a\sqrt{3}: \text{la grande diagonale de la maille}$$

$$\text{d'où } r(Fe\alpha) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{2,86\sqrt{3}}{4} = \boxed{1,24 \text{ \AA}}$$

$r(Fe\gamma)$

Pour le C.F.C. les atomes sont tangents selon la diagonale des faces de la maille



$a\sqrt{2}$: la diagonale d'une face de la maille

$$= 4 r(Fe\gamma)$$

$$\text{d'où } r(Fe\gamma) = \frac{3,56\sqrt{2}}{4} = \boxed{1,26 \text{ \AA}}$$

b) Calcul de la densité du fer:

$$d(Fe) = \frac{\rho(Fe)}{\rho(eau)} \quad \rho(eau) = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$= \frac{\text{masse du fer}}{\text{le volume qu'elle occupe}}$$

$d(Fe)$ est donc sans unité et on doit convertir \AA en cm

$$= \frac{m}{v} = \frac{nM(Fe)}{a^3} = \frac{ZM(Fe)}{N a^3}$$

$$\Rightarrow d(Fe\alpha) = \frac{Z(\alpha) M(Fe\alpha)}{N (a(\alpha))^3} = 7,92 \quad \text{Avec } Z(\alpha) = 8(1/8) + 1 = 2 \text{ atomes } Fe\alpha/\text{maille}$$

$$d(Fe\gamma) = \frac{Z(\gamma) M(Fe\gamma)}{N (a(\gamma))^3} = 8,21 \quad \text{Avec } Z(\gamma) = 8(1/8) + 6(1/2) = 4 \text{ atomes } Fe\gamma/\text{maille}$$

b) * Calcul de la compacité :

$$\text{La compacité } \mathcal{C} = \frac{\text{Volume occupé par les atomes de fer}}{\text{Le volume de la maille}} \times 100$$

$$= \frac{Z (4/3 \pi R^3)}{V} \times 100 = \frac{Z \times 4 \pi R^3}{3 a^3} \times 100$$

$$\Rightarrow \mathcal{C}(Fe\alpha) = 68 \%$$

$$\mathcal{C}(Fe\gamma) = 74 \%$$



* Calcul de la coordinnence : $\left\{ \begin{array}{l} \text{La coordinnence d'un atome dans une structure m\u00e9tallique;} \\ \text{c'est le nombre d'atomes les plus proches voisins} \end{array} \right.$

→ Pour le Fe α qui cristallise dans le C.C. (empilement non compact) le fer se trouve au centre du cube donc entour\u00e9 par 8 atomes de fer (4 atomes en bas et 4 atomes en haut) donc :

$$\text{la coordinnence (Fe}\alpha\text{/Fe}\alpha\text{)} = 8$$

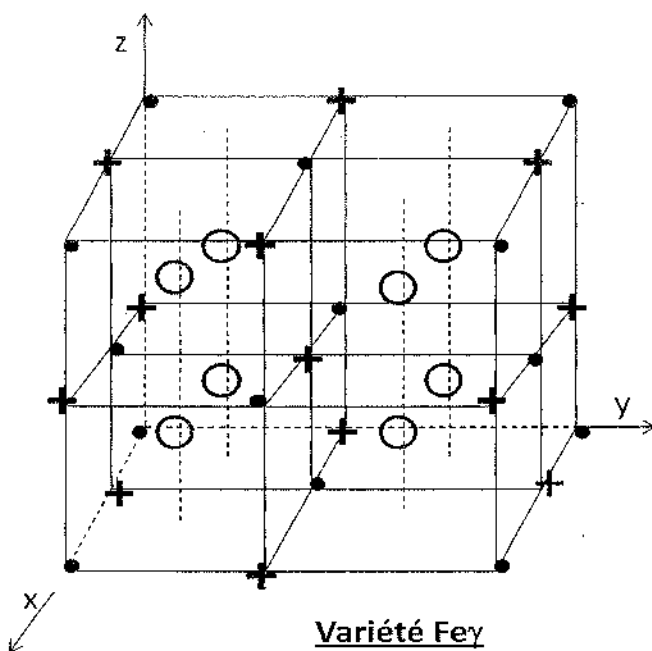
→ Pour le Fe γ qui cristallise dans le C.F.C. (empilement compact) le fer est entour\u00e9 par 12 atomes du m\u00eame plan d'empilement et 3 atomes du plan d'empilement suivant et 3 atomes du plan d'empilement pr\u00e9c\u00e9dant, donc le fer est entour\u00e9 par 12 atomes de fer (6 atomes tangents \u00e0 cot\u00e9 3 atomes en bas et 3 atomes en haut) donc :

$$\text{la coordinnence (Fe } \gamma \text{/Fe } \gamma \text{)} = 12$$

C) Sites interstitiels :

ils existent deux sortes de sites : sites octa\u00e9driques [6] et sites t\u00e9tra\u00e9driques [4].un site [6] est le centre d'un octa\u00e9dre form\u00e9 par 3 atomes d'un plan d'empilement et 3 atomes du plan suivant ou pr\u00e9c\u00e9dant et un site [4] est le centre d'un t\u00e9tra\u00e9dre form\u00e9 par 3 atomes d'un plan et un atome du plan suivant ou pr\u00e9c\u00e9dant

Dans les empilements compacts (H.C. et C.F.C.) les sites [6] sont au nombre de (Z) et les sites [4] sont au nombre de 2(Z).



● : l'atome Fe γ

○ : site [4]

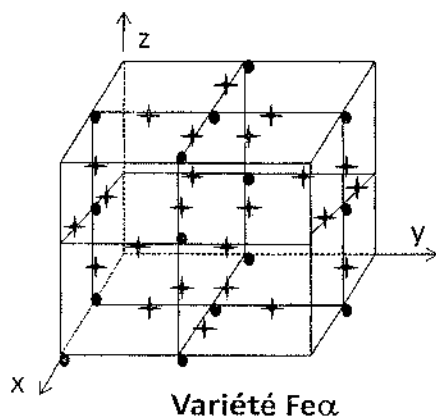
⊕ : site [6]

Coordonn\u00e9es des sites [4]

$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
 4 \u00e0 la cote $z = \frac{1}{4}$ et 4 \u00e0 la cote $z = \frac{3}{4}$

Coordonn\u00e9es des sites [6]

$(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

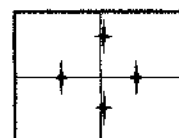


● : site [6] ⊕ : site [4]

Les sites [6] se trouvent au milieu des ar\u00eat\u00e9s et aux centres des faces : $12 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 6$ sites [6] / maille C.C.

Les sites [4] se trouvent sur les faces, on a 4 sites [4] / face :

De la mani\u00e8re suivante:



avec
⊕ : site [4]

$$(4 \times 6) \times \frac{1}{2} = 12 \text{ sites [4] / maille C.C.}$$

Si Mg cristallise dans une structure hexagonale compact idéale c'est que la condition suivante est vérifiée: $c/a = \sqrt{8/3} = 1,63$.

Diagram illustrating the geometry of a hexagonal unit cell. The cell is shown with axes a , b , and c . The height of the tetrahedron is labeled h . The distance from the base to the apex is labeled $c/2$. The diagram shows the relationship between the cell parameters and the tetrahedron's geometry.

Pour un H.C. idéal ce tétraèdre est régulier

$$(c/2)^2 + (2/3 h)^2 = a^2$$

$$\text{Or : } a^2 = h^2 + a^2/4 \Rightarrow h^2 = 3a^2/4$$

Donc: $c^2/a^2 = 8/3$

D'où: $c/a = \sqrt{8/3} = 1,63$


$$\text{La compacité } \mathcal{C} = \frac{\text{Volume occupé par les atomes de Mg}}{\text{Le volume de la pseudo- maille}} \times 100$$

Le volume de la pseudo-maille: $v = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = a b \sin(\vec{a}, \vec{b}) \cdot c = a^2 \sin(120^\circ) \cdot c = a^3 \sqrt{3}/2$

$$\mathcal{C} = \frac{Z(4/3) \Pi R^3}{\times 100} \quad Z = 4(1/6) + 4(1/12) + 1(1) = 2 \text{ atomes Mg/ pseudo-maille}$$

$$\mathcal{C} = \frac{2(4) \Pi R^3}{3 \sqrt{2} \cdot a^3} \times 100 = \frac{2(4) \Pi R^3}{3 \sqrt{2} \cdot (2R)^3} \times 100 = 74 \%$$

Mg est entouré de 12 atomes Mg voisins proches 6 du même plan 3 en dessus et 3 en dessous

La coordinnence de $(Mg/Mg) = 12$

4°) Calcul du rayon métallique de Mg :

$$d(Mg) = \frac{\rho(Mg) (g/cm^3)^3}{\rho(eau) (g/cm^3)} = \frac{Z \mathcal{M}(Mg)}{N \mathcal{V}} \text{ (sans unité)} \quad \rho(eau) = 1 (g/cm^3)$$

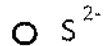
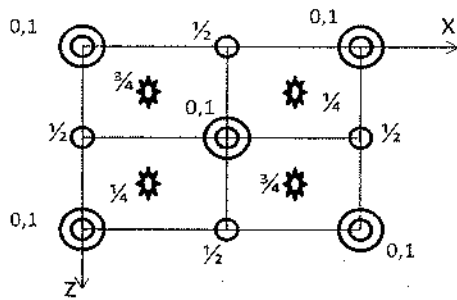
$$1,74 = \frac{2 \times 24,3}{6.022 \cdot 10^{23} \sqrt{2 \times a}} \Rightarrow a = 3,20 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad \text{or} \quad a = 2R(\text{Mg})$$

$$\Rightarrow R(\text{Mg}) = 1,6 \text{ \AA}$$

C- STRUCTURES IONIQUES

Exercice 1: Structure type ZnS blende

Structure MnS en projection sur (010) ou (xoz) (l'axe \vec{oy} est \perp au plan)



1) a) coordonnées réduites des ions:

$$S^{2-} : (0,0,0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$$

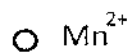
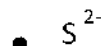
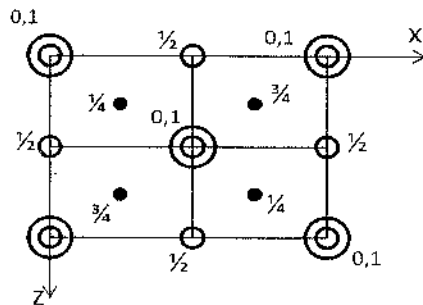
$$Mn^{2+} : (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}); (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}); (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}); (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$$

1) b) Translation pour que l'origine soit à Mn^{2+} :

Une translation $\vec{T} = \frac{1}{4}\vec{a} + \frac{1}{4}\vec{b} + \frac{1}{4}\vec{c}$ (On ajoute $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ à tous les coordonnées si dessus)

$$\Rightarrow S^{2-} : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}); (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}); (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}); (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$$

$$Mn^{2+} : (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0); (0, 0, 0)$$



On obtient un réseau cationique C.F.C. de Mn^{2+}
les anions occupent la moitié des sites
tétraédrique, entourés de 4 cations plus proches

Donc la coordinence de $S^{2-} / Mn^{2+} = 4$

b) Le nombre de groupement formulaires par maille et sa formule chimique :

D'après les coordonnées on a 4 S^{2-} / maille et 4 Mn^{2+} / maille

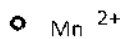
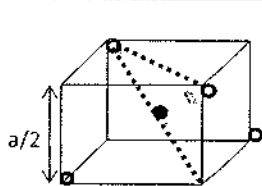
$$4 S^{2-} + 4 Mn^{2+} = 4 (S^{2-} + Mn^{2+}) = 4 MnS / \text{maille}$$

\Rightarrow formule brute : MnS $Z = 4 MnS / \text{maille}$

Justification:

$$\rho = \frac{Z \cdot M(MnS)}{N_A \cdot V} \Rightarrow Z = \frac{\rho \cdot N_A \cdot V}{M(MnS)} = \frac{3,29 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot (5,6 \cdot 10^{-8})^3}{(32,06 + 34,94)} = 3,999 \approx 4$$

d) distance anion-cation : On prend un petit cube d'arête $a/2$



$$d_{Mn^{2+}-S^{2-}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{5,60\sqrt{3}}{4} = 2,423 \text{ \AA}$$

2) a) avec l'origine en S : S forme un C.F.C. donc mode F
avec l'origine en Mn : S forme un C.F.C. donc mode F \Rightarrow Système cristallin mode F

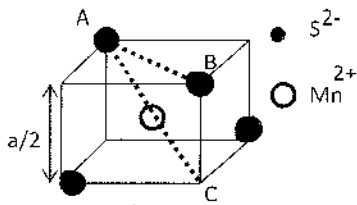
b) Compacité en fonction de R Avec $R = r_c / r_a$ (r_c : rayon cationique et r_a : rayon anionique)

$$C = \frac{\text{Volume occupé par les ions}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{4 \cdot (4/3) \cdot \pi (r_c^3 + r_a^3)}{a^3} \quad \text{Or } a = 4(r_c + r_a) / \sqrt{3}$$

$$C = \frac{\pi \sqrt{3} (1 + R)^3}{4 (1 + R)^3}$$



Domaine de variation de R: il s'agit de trouver la condition théorique que doivent satisfaire les rayons ioniques pour que le composé MnS cristallise dans une structure type ZNS Blende



Selon AB : $a\sqrt{2}/2 \geq 2r_a$ et selon AC: $a\sqrt{3}/4 = r_c + r_a$

D'où la relation: $r_c/r_a \geq \sqrt{3}/2 - 1$

On obtient le domaine de variation de R pour une éventuelle cristallisation dans la structure blende:

$$\sqrt{3}/2 - 1 \leq R \leq \sqrt{2} - 1 \text{ ou } 0,225 \leq R \leq 0,414$$

Exercice 2: Structure type Antifluorine

K_2Te est une structure antifluorine où Te occupe les nœuds d'un réseau C.F.C. et K^+ occupe tous les sites tétraédriques. Avec $a = 8,17 \text{ \AA}$

1) a) position atomiques ou coordonnées réduites de K^+ et de Te^{2-} :

K^+ : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

Te^{2-} : $(0,0,0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

b) nombre de motifs par maille :

K^+ : Les ions potassium occupent la totalité des sites [4] $\Rightarrow 8 K^+ / \text{maille}$

Te^{2-} : Les ions tellure forment un C.F.C. : $8(1/8) + 6(1/2) \Rightarrow 4 Te^{2-} / \text{maille}$

$$\text{on a donc } 4(2K^+ + 1Te^{2-}) \Rightarrow Z = 4 K_2Te / \text{maille}$$

c) coordinence :

Les ions potassium occupent des sites [4] donc la coordinence est 4, c'est une structure de forme A_2B , donc les ions tellure seront entourés de (2×4) donc de 8 ions potassium

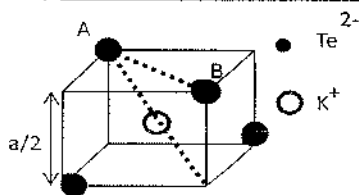
\Rightarrow la coordinence de K_2Te est [4,8]

2) a) Densité du cristal:

$$d(K_2Te) = \frac{\rho(K_2Te) (g/cm^3)}{\rho(eau) (g/cm^3)} = \frac{Z \cdot M(K_2Te)}{N_A \cdot V} \quad (\text{sans unité}) \quad \rho(eau) = 1 (g/cm^3)$$

$$= \frac{4 \times 205,8}{6,02 \cdot 10^{23} (8,17 \cdot 10^{-8})^3} = 2,51$$

b) parametre de la maille en fonction de r_a (r_a rayon anionique) et r_c (r_c rayon cationique) :



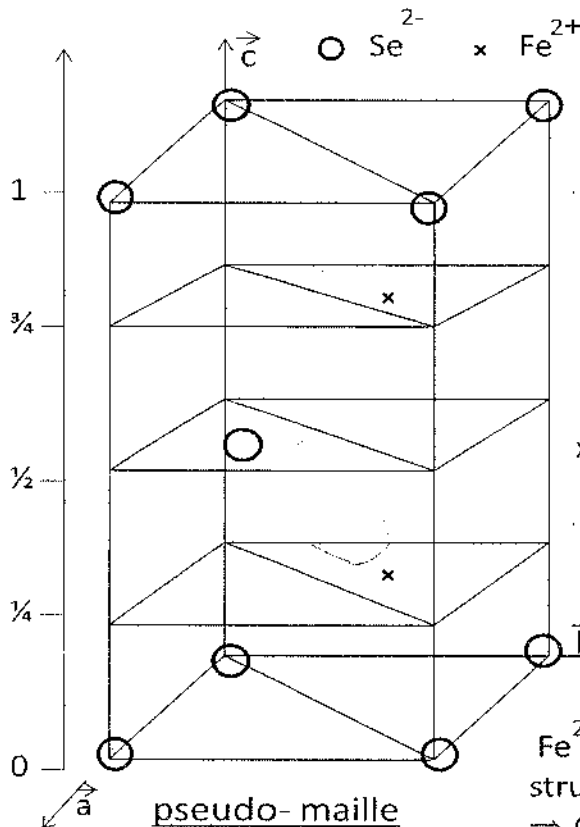
$$a\sqrt{3}/4 = r_a + r_c$$

$$\Rightarrow a = 4(r_a + r_c) / \sqrt{3} = 8,17 \text{ \AA}$$

$$\Rightarrow a (\text{calculé}) = a (\text{donné})$$



Exercice 3: Structure type NiAs (composé SeFe)



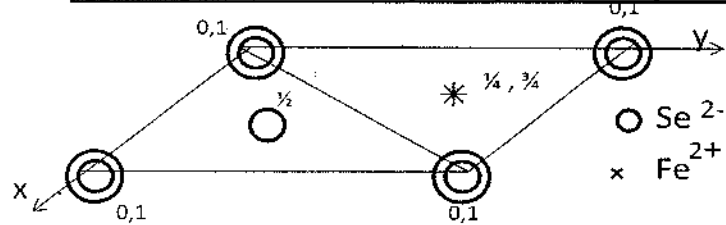
FeSe cristallise dans le système hexagonal type NiAs
 Se^{2-} forme H.C. , Fe^{2+} occupent tous les sites [6]

1) a) coordonnées réduites de chaque ion

Se^{2-} : $(0,0,0)$; $(2/3, 1/3, 1/2)$

Fe^{2+} : $(1/3, 2/3, 1/4)$; $(1/3, 2/3, 3/4)$

b) Projection sur le plan (001) ou (x o y):



2) motif et coordinnence de chaque ion

Motif: SeFe , Z?

Se^{2-} : $4(1/12) + 4(1/6) + 1 = 2 \text{ Se}^{2-}/\text{pseudo-maille}$

Fe^{2+} : $2 \times 1 = 2 \text{ Fe}^{2+}/\text{pseudo-maille}$

$\Rightarrow Z = 2$ ou $2 \text{ FeSe} / \text{pseudo-maille}$

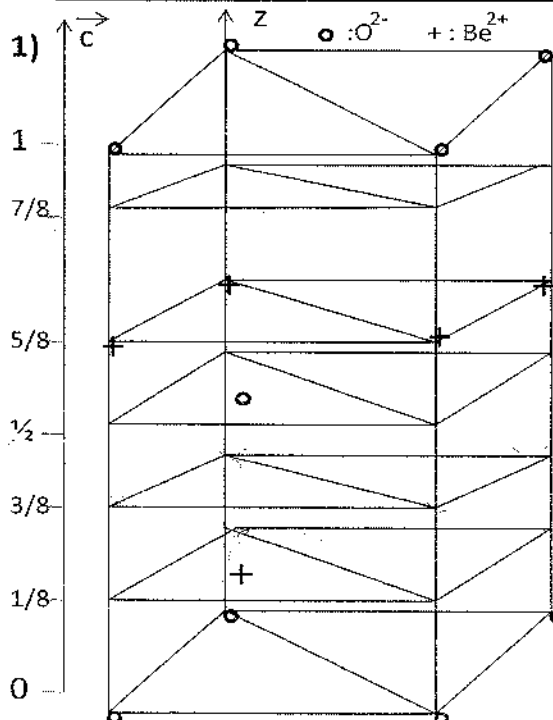
Fe^{2+} occupe le site [6] donc coordinnence de Fe est [6],
 structure de type AB donc coordinnence de A = coord. B
 \Rightarrow Coordinnence FeSe= [6,6]

3) vérifions si FeSe cristallise dans un H.C. compact idéal ou parfait

$$\left[\frac{c}{a} \right]_{\text{Théorique}} = \sqrt{8/3} = 1,633 \text{ pour une structure H.C. idéale}$$

$$\left[\frac{c}{a} \right]_{\text{expérimental}} = \frac{5,96}{3,64} = 1,637 \Rightarrow \text{FeSe cristallise dans une structure H.C. idéale}$$

Exercice 4: Structure type ZnS wurtzite (composé BeO)



BeO cristallise dans le système hexagonal compact
 type ZnS wurtzite ; O^{2-} forme H.C. , Be^{2+} occupent la
 moitié des sites [4]

$$2) \quad a = 2r(\text{O}^{2-}) = 2 \times 1,40 \Rightarrow \underline{a = 2,80 \text{ \AA}}$$

$$\text{Si } c/a = 1,633 \Rightarrow \underline{c = 4,57 \text{ \AA}}$$

3) Projection \perp [001] ou \perp OZ ou \parallel (XOY)

