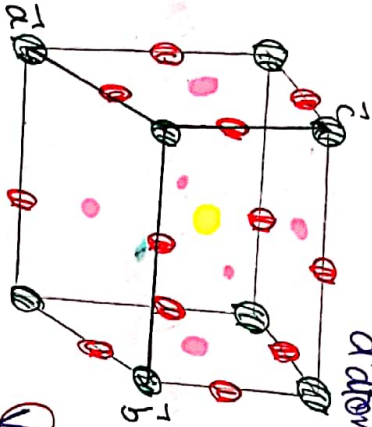


Cristallographie

Les Solides

Amorphes : arrangement non régulier
Cristallins : arrangement régulier

d'atome, de molécule ou ion



$$\alpha = (b, c)$$

$$\beta = (c, a)$$

$$\gamma = (a, b)$$

$$V = (\alpha \wedge \beta) \cdot \vec{c}$$

Multiplicité = appartenance = nb d'atomes par maille
= Nb de groupement formulaire par maille $Z=19$

Sommet $Z = \frac{1}{8}$ face $Z = \frac{1}{2}$
arête $Z = \frac{1}{4}$ intérieur $Z = 1$

Maille Cubique:

$$a = b = c$$

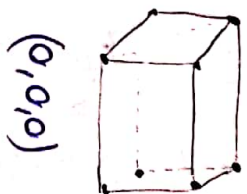
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$\Rightarrow$ 3 modes de réseaux:

P: primitif

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

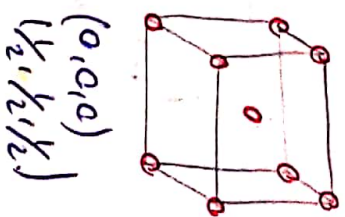
$\Rightarrow$ Seule Coordonnées réduites



F: a, b, c

I: Cubique Centré

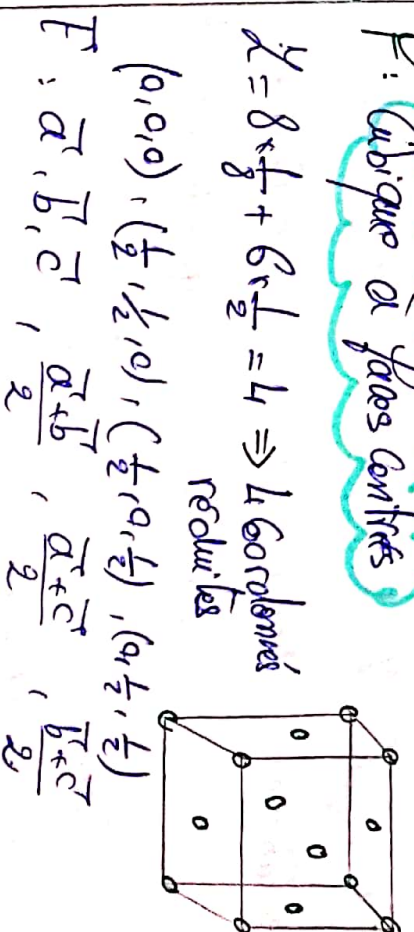
$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \Rightarrow 2 \text{ coordonnées réduites}$$



F: $a, b, c, \frac{1}{2}(a+b+c)$

F: Cubique à faces centrées

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \Rightarrow 4 \text{ coordonnées réduites}$$



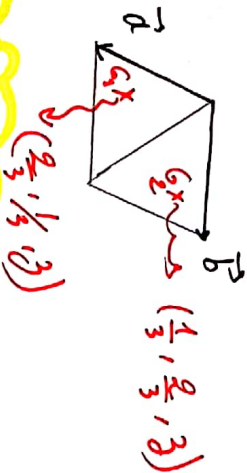
Maille hexagonale:

$$V_H = a^2 \sin 120$$

$$\begin{cases} a=b \neq c \\ \alpha=\beta=90 \\ \gamma=120 \end{cases}$$

$\Rightarrow$ maille primitive

Rq G_H est engendré de 2 centres G_1 et G_2



Rangee Cristalline:

$$[u \ v \ w]$$

$U, V, W \in \mathbb{Z}$ de passe par 0 et $H(U, V, W)$

$\rightarrow$ Cubique: $\|OA\| = a\sqrt{2}$: diagonale d'une face

$\|OA\| = \sqrt{3} \ a$: grande diagonale

Rq $\rightarrow$ Si on trouve $U, V, W \notin \mathbb{Z}$

$\Rightarrow$ on multiplie pour avoir des entiers

$\rightarrow$ Si on sort de la maille $\Rightarrow$ changement d'origine

(2)

Plan réticulaire

$$(h \ k \ l) \in \mathbb{Z}$$

$$\begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{a}{h} & \frac{b}{k} & \frac{c}{l} \end{pmatrix} \times n$$

Rq Si un plan $\parallel \vec{a}$

$$\Rightarrow (0 \ k \ l)$$

$$d_{hkl}$$

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

masse volumique

$$\rho = \frac{Z \times M}{V_{\text{maille}} \times N_A}$$

$$\rho = \frac{M}{V_m}$$

$$Z = ? \Rightarrow \rho = ?$$

$$\begin{matrix} \text{Si } Z=1 & \xrightarrow{\text{maille}} & P \\ \text{Si } Z=2 & \xrightarrow{\text{maille}} & I \\ \text{Si } Z=4 & \xrightarrow{\text{maille}} & F \end{matrix}$$

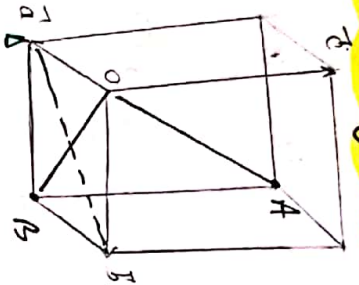
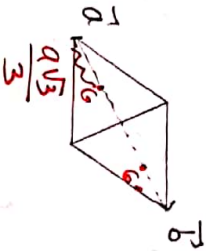
longée Cristalline : ds un système hexagonal

$$OA = \sqrt{a^2 + c^2}$$

$$OB = \|a\|$$

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

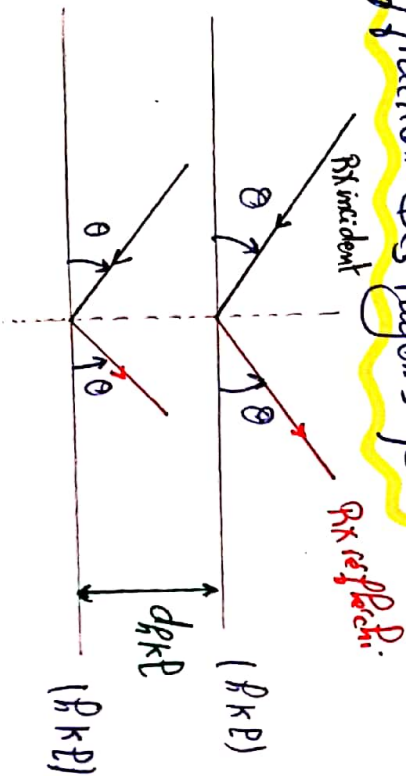
Distance plus courte entre
un ven d'axe de cube
 $= \frac{a\sqrt{2}}{2}$



Distance la plus courte entre
centre de face de cube
 $= \frac{a\sqrt{2}}{2}$

Diffraction Des rayons X

$\Rightarrow$ mesure de a



Relation de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (n=1)$$

Hayes. 74
Hayes. 74

Rg On met poudre (MnF) sur une plaque de verre
ou plastique car c'est un composé amorphe cad
ne diffracte pas les rayons X

Pour un système cubique

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Rg (hkl) dit réflexion au pic ou raie!!
et $h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{2a \sin \theta}{\lambda}\right)^2$ entier

$\rightarrow$ Pour réseau P: tous les plans diffractent
 $\rightarrow$ Pour réseau I: les plans qui diffractent sont

$$h+k+l = \text{pair}$$

$\rightarrow$ Pour réseau F: les plans qui diffractent
ont h, k, l tous pairs ou h, k, l tous impairs

Rg Indexer un plan cad déterminer h, k, l
il faut calculer $h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{2a \sin \theta}{\lambda}\right)^2$ puis trouver le plan

Pg angle (R_x incident - R_x reflect) = 2 θ

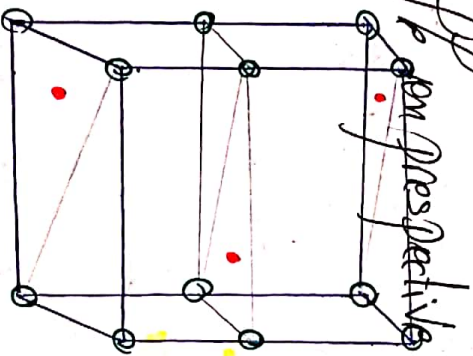
Si λ varie $\Rightarrow \theta$ varie mais d_{hkl} ne change pas

Application:

le carbone cristallise dans le système hexagonal

$C(0,0,0)$ $(0,0,\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})$ $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},0)$

1) la maille en perspective

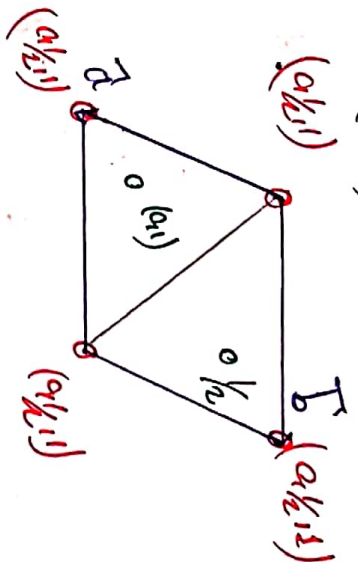


$N = ?$

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

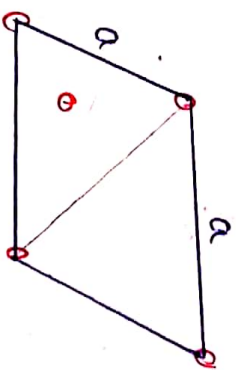
$$N = 4$$

Projection de (a,b)



○ Carbone
○ Carbone

Trace sur (a,b)

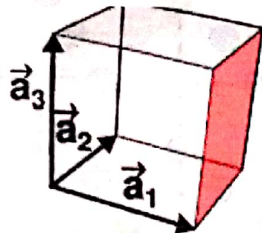


○ Carbone

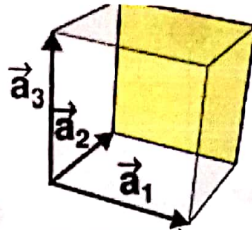
(4)

Exercice N°1

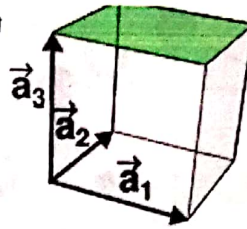
Déterminer les indices de Miller des plans suivants ;



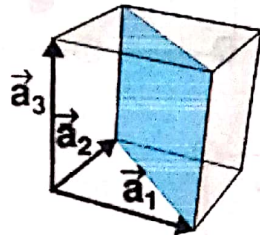
(100)



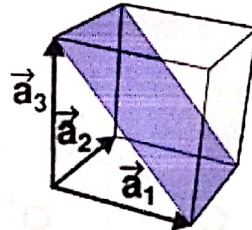
(010)



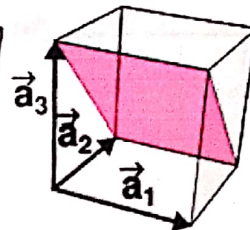
(001)



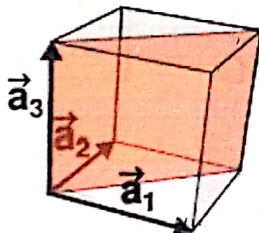
110



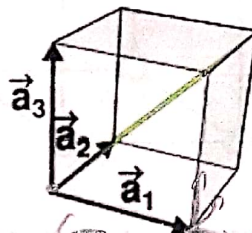
101



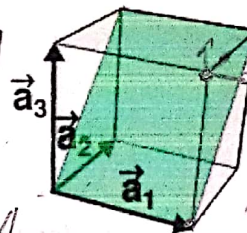
011



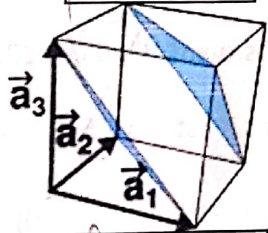
$(1\bar{1}0)$



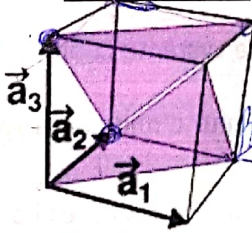
$(1\bar{1}1)$



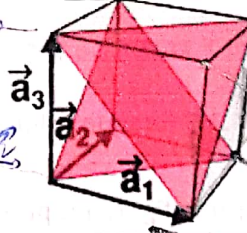
(011)



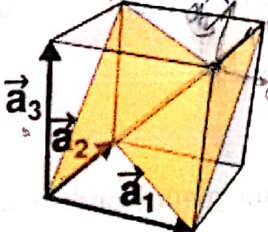
(111)



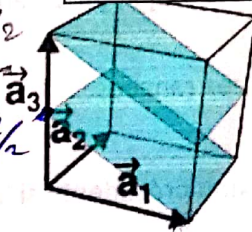
$(1\bar{1}\bar{1})$



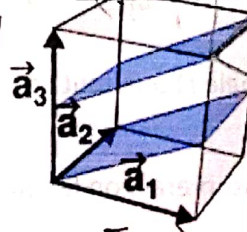
(111)



$(11\bar{1})$



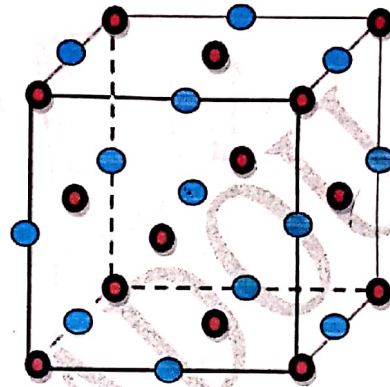
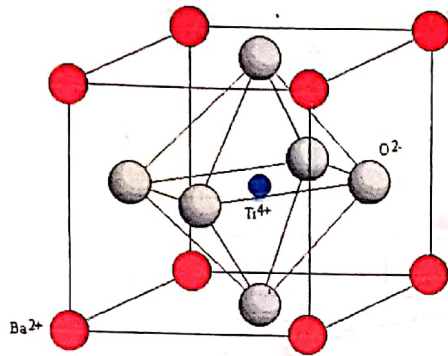
$10\bar{2}$



(102)

Exercice N°2

- 1) Décrire la structure de chaque composé.
- 2) Déterminer la formule chimique ainsi que le nombre de groupement formulaire $n_{gr}(Z)$ des composés suivants.

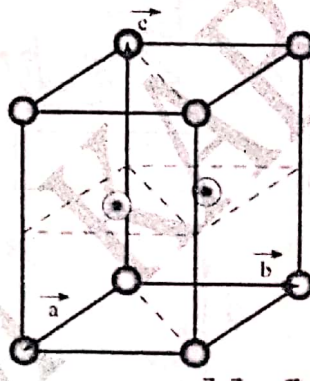


● A

● B

$$N_C(A)/B = 6$$

$$N_C(B)/A = 6$$



légende	
○	La
●	Cu

- 3) Déterminer les coordonnées réduites des atomes.

Exercice N 3

Un élément E cristallise dans le système cubique. Les plans d'indices 222 donnent une réflexion pur un angle $\theta = 54.12^\circ$ lorsque la longueur d'onde des rayons X est $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

- 1) Représenter sur une figure les premiers plans après l'origine $(2\ 2\ 2)$ et $(1\ \bar{1}\ 0)$
- 2) a- Représenter les rangées d'indices $[1\ 1\ 0]$ et $[101]$ en schématisant une seule maille.
b- Calculer l'angle Ω que font ces deux rangées.
- 3) A quel angle observera-t-on la réflexion précédente si la longueur d'onde employée est $\lambda' = 0,7107 \text{ \AA}$
- 4) Déterminer le paramètre de la maille cubique de l'élément E.

5) Calculer les distances réticulaires d_{100} , d_{110} et d_{111} .

6) La masse volumique de E est égale à $16,6 \text{ g/cm}^3$ et sa masse molaire vaut $180,947 \text{ g/mol}$. Préciser le mode du réseau dans lequel cristallise E.

Exercice N 4

On étudie avec une anticathode en Fe_α ($\lambda_{\text{Fe}_\alpha} = 1,936 \text{ \AA}$) une poudre de cobalt. Le cobalt appartient au réseau cubique faces centrées, sa masse atomique est $58,94$; On observe des maxima de réflexion, sur les plans (220) pour une incidence de 50° . Quelle valeur de la densité du cobalt peut-on en déduire ?

Exercice N°5

Le tableau ci-dessous donne les angles de diffraction des rayons X ainsi que les indices de Miller des plans réfléchissants pour un halogénure d'ammonium NH_4X cristallisant dans le système cubique à faces centrées. La longueur d'onde employée est $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$.

$\theta(^{\circ})$	14,175	16,413	23,576	27,989
h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1
$\theta(^{\circ})$	29,326	34,435	38,047	39,221
h k l	2 2 2	4 0 0	?	?

1- Déterminer la valeur moyenne du paramètre a de la maille du composé NH_4X .

2- Trouver les indices de Miller des deux derniers plans.

Exercice N 6

Le platine est un catalyseur très efficace. Il cristallise dans le système cubique et sa masse molaire est $195,08 \text{ g}$. un diffractogramme est réalisé à la longueur d'onde de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Des pics de diffraction sont enregistrés aux angles indiqués dans le tableau ci-dessous est correspondent aux différents (h k l).

$2\theta(^{\circ})$	39,76	46,24	67,46	81,29
---------------------	-------	-------	-------	-------

1) Calculer les distances inter-réticulaires pour chaque raie.

2) Indexer les raies.

3) En déduire le paramètre de la maille.

4) Quelle est la densité du platine.

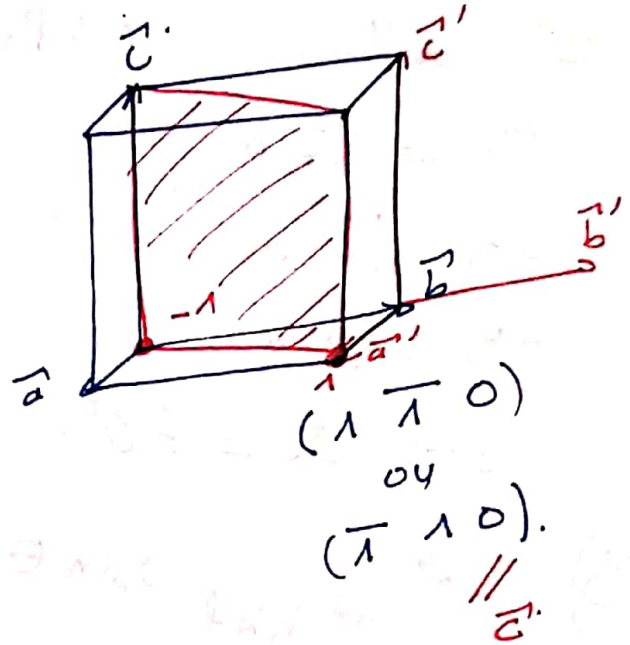
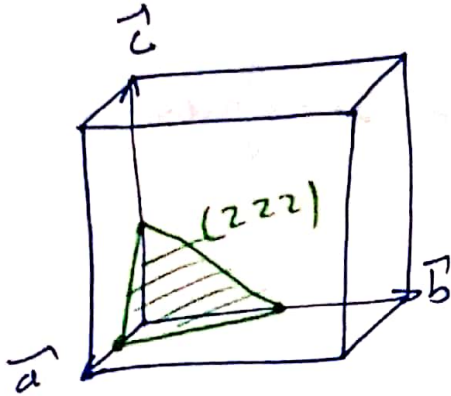
E*3

Série 8

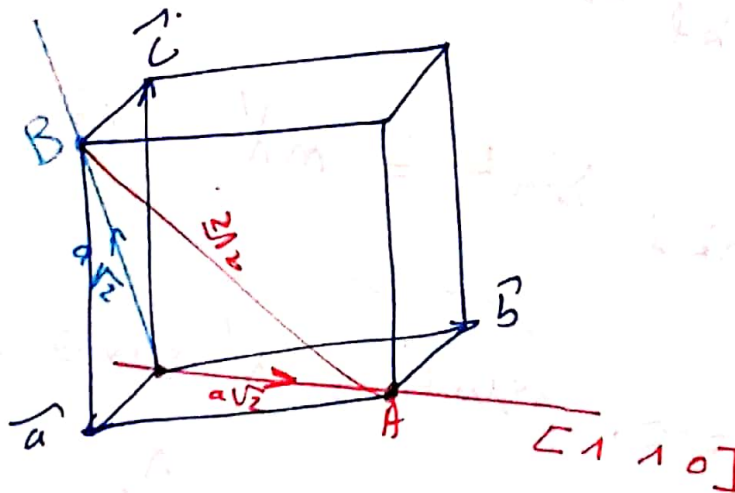
Cristallographie

Le plan (2 2 2) $\xrightarrow{\lambda = 1,5418 \text{ \AA}}$ $\theta = 54,12^\circ$

1)



2) a)



b) 1^{ère} méthode.
 $\vec{OA} = (\vec{a} + \vec{b})$

$\vec{OB} = \vec{a} + \vec{c}$

$\vec{OA} \cdot \vec{OB} = \|\vec{OA}\| \|\vec{OB}\| \cos \omega$

$$\cos \omega = \frac{(\vec{a} + \vec{b}) \cdot (\vec{a} + \vec{c})}{\sqrt{2} a \sqrt{2} a}$$

P-36

$$\cos \alpha = \frac{a^2}{2a^2} = \frac{1}{2} \Rightarrow \alpha = 60^\circ$$

2^{ème} méthode.

OAB est un triangle équilatéral

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

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

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

diagonales des faces

$$\Rightarrow \alpha = 60^\circ$$

$$3) \quad 2 \lambda_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

$$2 \lambda_{hkl} \sin \theta' = n\lambda' \quad (2)$$

$$\Rightarrow \frac{(2)}{(1)}$$

$$\sin \theta' = \frac{\lambda' \sin \theta}{\lambda}$$

A.N

$$\sin \theta' = \frac{0,7107 \sin 54,12}{1,5418}$$

$$\Rightarrow \theta' = 22^\circ$$

4)

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (n=1)$$

$$\Rightarrow a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$$

A.N

$$a = \frac{1,5418 \sqrt{2^2 + 2^2 + 2^2}}{2 \sin 54,12}$$

$$a = 3,295 \text{ \AA}$$

$$5) d_{100} = a = 3,295 \text{ \AA}$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}} = 2,33 \text{ \AA}$$

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{3,295}{\sqrt{3}} = 1,902 \text{ \AA}$$

$$6) \rho = \frac{Z \times M}{N a^3} \Rightarrow Z = \frac{\rho N a^3}{M}$$

cm

P-38

A.N
$$Z = \frac{16,6 \times 6,02 \times 10^{23} \times 3,29^3 (10^{-8})}{180,947}$$

$\approx 2 \Rightarrow$ mode de réseau :
Centre I

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ or $1 \text{ m} = 10^2 \text{ cm}$

$\Rightarrow 1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$!

Ex 4

$\lambda = 1,936 \text{ \AA}$ C.F.C.

$M = 58,94 \text{ g/mol}$

$(2 \ 2 \ 0) \longrightarrow \theta = 50^\circ$

densité = $\frac{f_{co}}{f_{eau}}$ /

P-39

$$\rho_{Co} = \frac{Z \times M_{Co}}{N V_{maille}}$$

$$V_{maille} = a^3$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$$

A.N

$$a = \frac{1,936 \times \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}}{2 \sin 50}$$

$$a = 3,574 \text{ \AA}$$

$$\Rightarrow \rho_{Co} = \frac{4 \times 58,94}{6,02 \times 10^{23} \times \underbrace{3,574^3}_{0,1} (10^{-8})^3}$$

$$\rho_{Co} = 8,578 \text{ g/cm}^3$$

$$\Rightarrow \text{densité } \rho_{Co} = 8,578 \rightarrow \text{sans unite.}$$

P-40

Ex 5

	θ_1	θ_2					θ_2		
$\theta(^{\circ})$	14,17	-	-	-	-	-	-	38,047	39,221
(hkl)	(111)	-	-	-	-	-	-	??	??

$$h^2 + k^2 + l^2 = ??$$

$$1) \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (n=1)$$

$$\Rightarrow a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$$

$$(111) \rightarrow a_1 = \frac{1,79 \sqrt{3}}{2 \sin 14,175} =$$

$$(200) \rightarrow a_2 = \frac{1,79 \sqrt{2^2}}{2 \sin 16,413} =$$

$$(220) \rightarrow a_3 = \frac{1,79 \sqrt{2^2 + 2^2}}{2 \sin 23,576} =$$

$$(311) \rightarrow a_4 = \frac{1,79 \sqrt{3^2 + 1^2 + 1^2}}{2 \sin 39,221} =$$

P-41-2

$$(2 \ 2 \ 2) \rightarrow a_5 = \frac{1,79 \sqrt{2^2 + 2^2 + 2^2}}{2 \sin 29,326} =$$

$$(4 \ 0 \ 0) \rightarrow a_6 = \frac{1,79 \sqrt{4^2 + 0^2 + 0^2}}{2 \sin 34,435} =$$

$$\Rightarrow a_{\text{moy}} = 6,32 \text{ \AA}$$

2) Trouver les indices h, k et l
 c. a d ~~est~~ calculer $h^2 + k^2 + l^2 = ?$

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{2a \sin \theta}{\lambda} \right)^2$$

Pour $\theta = 38,047^\circ$ $h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{2 \times 6,32 \sin 38,047}{1,79} \right)^2$

$$h^2 + k^2 + l^2 \approx 19 \rightarrow (3 \ 3 \ 1)$$

Pour $\theta = 39,221^\circ$ $h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{2 \times 6,32 \sin 39,221}{1,79} \right)^2$

$$h^2 + k^2 + l^2 \approx 20 \rightarrow (4 \ 2 \ 0)$$

{ P-42 }

Ex 6P

200°				
$d_{hkl} = \frac{a}{2 \sin \theta}$	2,26 d_1	1,96 d_2	1,38 d_3	1,18 d_4
$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{a}{d_i}\right)^2$ P	$\left(\frac{a}{d_1}\right)^2 = 1$	$\left(\frac{a}{d_2}\right)^2 = 1,33$	n'est pas entier $\Rightarrow$ Le réseau n'est pas P.	
$h^2 + k^2 + l^2 = 2 \times \left(\frac{a}{d_i}\right)^2$ I	2	2,66	n'est pas entier $\Rightarrow$ Le réseau n'est pas I	
$h^2 + k^2 + l^2 = 3 \times \left(\frac{a}{d_i}\right)^2$ F	3	4	8	11 $\rightarrow$ F
$(h \ k \ l)$	(1 1 1)	(2 0 0)	(2 0 0)	(3 1 1)

Indexation : c'.a.d déterminer les indices de Miller (h, k et l).

si le réseau est P:

La 1^{ère} raie qui diffracte est (1 0 0):

$$(1 \ 0 \ 0) \rightarrow d_{100} = d_1 = \dots$$

$$(h \ k \ l) \rightarrow d_{hkl} = d_i = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\Rightarrow h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{a}{d_i}\right)^2$$

qui doit être entier si le réseau est P.

P-43-

le réseau est I: La 1^{re} raie qui diffracte est

$$(1 \ 1 \ 0) \longrightarrow d_1 = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$d_i = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\Rightarrow h^2 + k^2 + l^2 = 2 \times \left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$$

si le réseau est F:

$$(1 \ 1 \ 1) \longrightarrow d_1 = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$d_i = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\Rightarrow h^2 + k^2 + l^2 = 3 \times \left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$$

$$3) \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \longrightarrow a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$a_1 = 2,26 \sqrt{3} = 3,92 \text{ \AA}$$

$$a_2 = 1,96 \sqrt{2} = 3,92 \text{ \AA}$$

$$a_3 = 1,38 \sqrt{8} = 3,924$$

$$a_4 = 1,18 \sqrt{11} = 3,928$$

$$\Rightarrow a_{\text{moy}} = 3,92 \text{ \AA}$$

$$4) \quad d = \frac{\rho_{\text{Pt}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$\rho_{\text{Pt}} = \frac{Z \times M_{\text{Pt}}}{N_A a^3}$$

$$\rho_{\text{Pt}} = \frac{4 \times 195}{6,02 \times 10^{23} \times 3,92^3 \times 10^{-24}} = 20,8 \text{ g/cm}^3$$

$$\Rightarrow \rho_{\text{Pt}} = 20,8$$

App Le carbure de silicium cristallise dans le système Hexagonal avec $a = 2,95 \text{ \AA}$ et $c = 4,26 \text{ \AA}$

C : $(0,0,0)$ $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$

Si $(0,0,\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$

- 1) Représenter une vue en perspective??
- 2) " la projection cotée de la maille
sur le plan $(0\ 0\ 1)$ passant par l'origine.
- 3) Calculer la masse Volumique de ce composé??
- 4) a) Représenter la rangée $[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$.
b) Calculer la distance inter-atomique sur cette rangée.

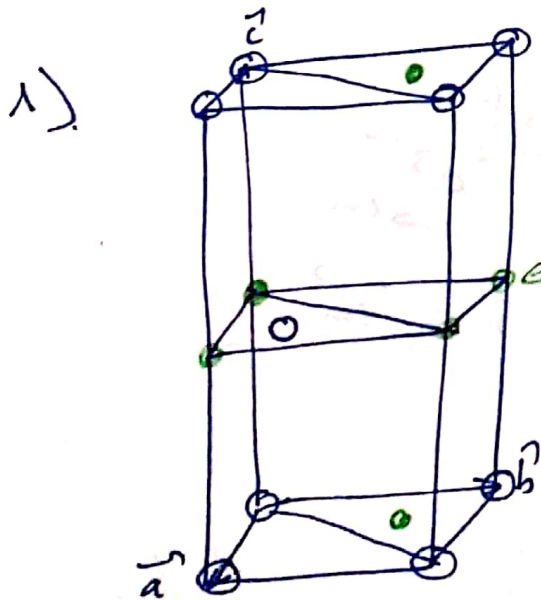
Donnée

$M_{Si} = 28 \text{ g/mol}$ $M_C = 12 \text{ g/mol}$
 $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

C $\begin{cases} (0,0,0) \\ 2^3 = 8 \text{ atomes.} \\ (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}) \end{cases}$ $\frac{8 \cdot 12}{2} = 48$

Si $(0,0,\frac{1}{2})$
 $2^2 = 4$

$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$
 $2^1 = 2$



P-45