

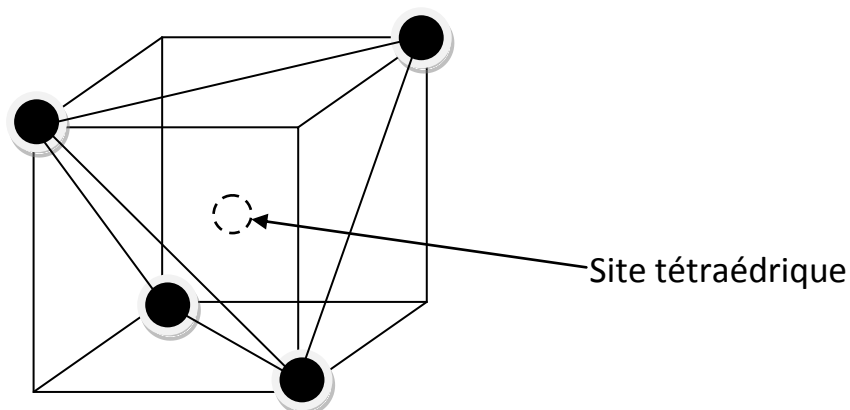
Pour la description d'une structure cristalline certaines notions cristallographiques sont indispensables telles que la nature des sites interstitiels, la compacité, la masse volumique, les coordonnées réduites des constituants du solide, les indices de coordinations etc.

### ***I- Sites interstitiels***

On appelle site interstitiel la cavité (le vide) engendré par un groupe d'atomes tangents entre eux. Trois types de sites réguliers sont couramment rencontrés pour les matériaux cristallins : le site tétraédrique, le site octaédrique et le site cubique.

#### ***I-1 Site tétraédrique***

Un site sera dit tétraédrique, noté [4] s'il est entouré de quatre atomes voisins formant un tétraèdre. Lorsque toutes les distances inter-atomiques sont égales, le site est régulier alors qu'il est irrégulier dans le cas inverse.

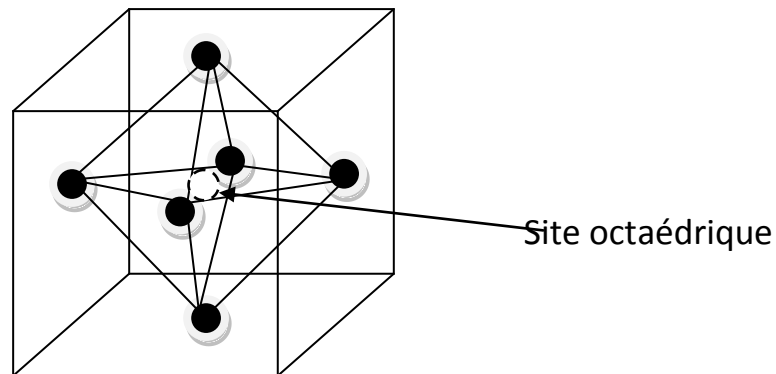


Pour avoir un tétraèdre régulier, il faut que le rapport entre le rayon de l'atome ( $r_i$ ) et celui des atomes formant le site R soit :

$$\frac{r_i}{R} \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225$$

***1-2 Site octaédrique***

Le site sera dit octaédrique, noté [6] s'il est délimité par un octaèdre formé par les six atomes voisins.

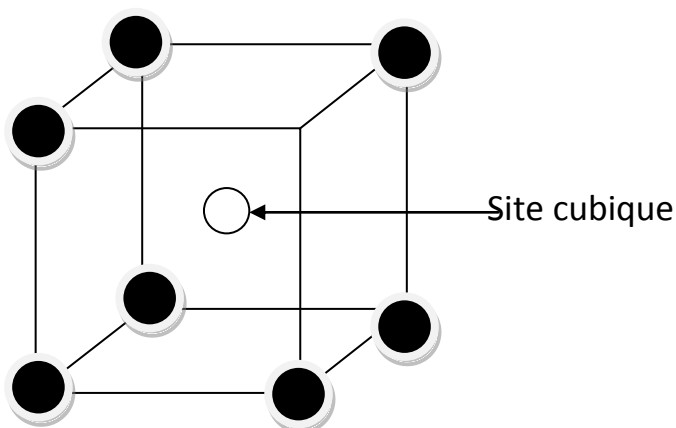


Pour avoir un octaèdre régulier, il faut que le rapport entre le rayon de l'atome interstitiel ( $r_i$ ) et celui des atomes formant le site soit:

$$\frac{r_i}{R} \leq \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

***1-3 site cubique***

Un site cubique est noté [8] Il s'agit du volume entouré de huit atomes voisins formant entre eux un cube simple.



Pour avoir un site non éclaté, il faut que le rapport entre le rayon de l'atome interstitiel ( $r_i$ ) est celui des atomes formant le site R soit :

$$\frac{r_i}{R} \leq \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

### **II – Indice de coordination (coordination)**

C'est le nombre de particules les plus proches voisins entourant l'atome (ou l'ion) considéré.

### **III- Compacité**

La compacité, appelée également taux (densité) de remplissage, noté  $\tau$  est définie comme étant le rapport du volume occupé réellement par les atomes d'une maille divisé par le volume de même maille et donnée par la relation :

$$\tau = \sum_i \frac{Z_i \cdot v_i}{V}$$

$Z_i$ : le nombre d'atome  $i$  par maille.

$v_i$ : volume de l'atome  $i$  supposé sphérique ( $\frac{4}{3}\pi r_i^3$ )  $r_i$  rayon de l'atome  $i$ .

$V$ : volume de la maille élémentaire.

### **IV- Masse volumique.**

La masse volumique, notée  $\rho$  est une propriété propre du solide. Elle est définie comme étant le rapport de la masse d'une maille divisé par le volume de la même maille. Elle est souvent exprimée en  $\text{g/cm}^3$ .

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z \cdot M}{N \cdot V}$$

$m$ : masse de la maille

$V$ : volume de la maille

$Z$ : nombre de motif/maille

$M$ : masse molaire du motif

$N$  : nombre d'Avogadro.

**Remarque**

On définit aussi la densité d'un solide, noté  $d$ , comme étant le rapport de la masse volumique du solide divisé par celle de l'eau considéré dans les conditions standards. C'est une constante sans unité.

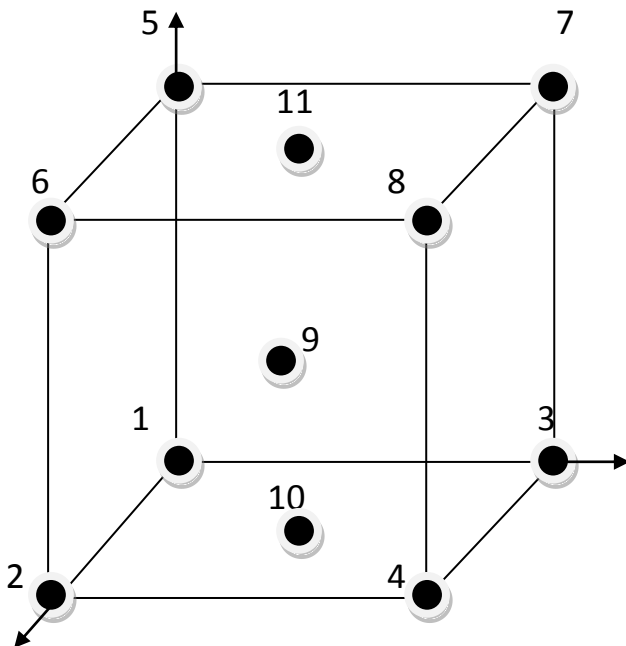
$$d = \rho_{\text{solide}} / \rho_{\text{eau}}$$

Dans les conditions standards  $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$  ce qui confond la densité du solide  $d$  à la masse volumique  $\rho$  exprimé en  $\text{g/cm}^3$ .

**V- Coordonnées réduites.**

Ce sont les coordonnées cartésiennes des atomes d'une maille en fonctions des paramètres de la maille.

Du fait que l'origine du réseau est arbitraire, une coordonnée de 1 est identique à 0.



<b>atome</b>	<b>Coordonnées cartésiennes</b>	<b>Coordonnées réduites</b>
1	(0,0,0)	(0,0,0)
2	(1,0,0)	(0,0,0)
3	(0,1,0)	(0,0,0)
4	(1,1,0)	(0,0,0)
5	(0,0,1)	(0,0,0)
6	(1,0,1)	(0,0,0)
7	(0,1,1)	(0,0,0)
8	(1,1,1)	(0,0,0)
9	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
10	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
11	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

## CHAPITRE II

## STRUCTURES METALLIQUES

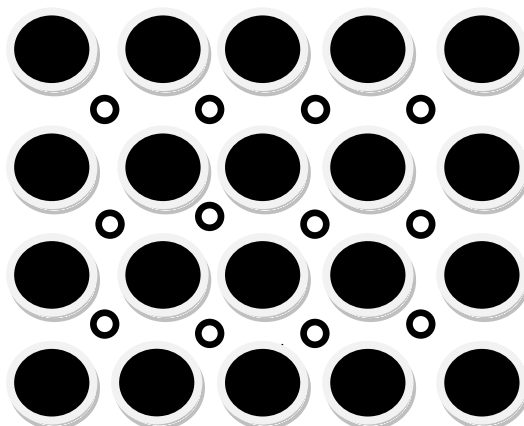
*I- Description géométrique*

Dans une première approche, l'interprétation de la structure métallique se réduit à un problème géométrique d'assemblage compact de constituants métalliques. Pour décrire les édifices métalliques, souvent des cristaux monoatomiques, on assimile les atomes à des sphères rigides de rayon  $R$ .

La nature des forces qui maintiennent unis les atomes dans un métal est particulière. Il s'agit de liaisons métalliques.

**Liaison métallique :** liaison entre atomes de faible électronégativité possédant peu d'électrons dans leur couche de valence. Elle a une force entre les liaisons faibles et fortes.

Un modèle très simple de la liaison métallique repose sur l'idée de la mise en commun de tous les électrons de valence entre tous les atomes de l'échantillon métallique. Par conséquent les métaux peuvent être considérés comme des empilements d'ions positifs qui baignent dans un nuage d'électrons.



Pour un métal pur, le nombre de façon d'empiler des atomes identiques de rayon  $R$  afin qu'ils occupent un volume minimum de l'espace est limité. IL s'agit d'empilements compacts. Deux façons uniquement sont possibles :

- l'empilement hexagonal compact (h.c).
- l'empilement cubique à faces centrées (c.f.c).

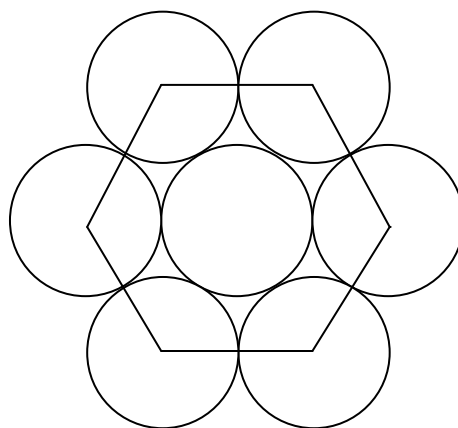
D'autres empilements moins compacts existent aussi pour décrire certains métaux tels que le cubique simple et le cubique centré appelés empilements non compacts.

## ***II- Empilement compacts***

### ***1<sup>ère</sup> couche (planA)***

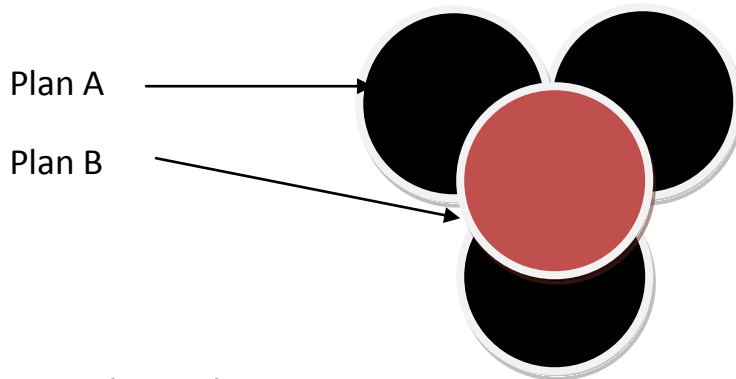
La constitution d'une première couche A, de sphères tangentes entre elle, permet d'avoir un plan compact où chaque sphère est entourée par six sphères identiques dont les centres se situent aux sommets d'un hexagone régulier.

Plan A



### ***2<sup>ème</sup> couche (planB)***

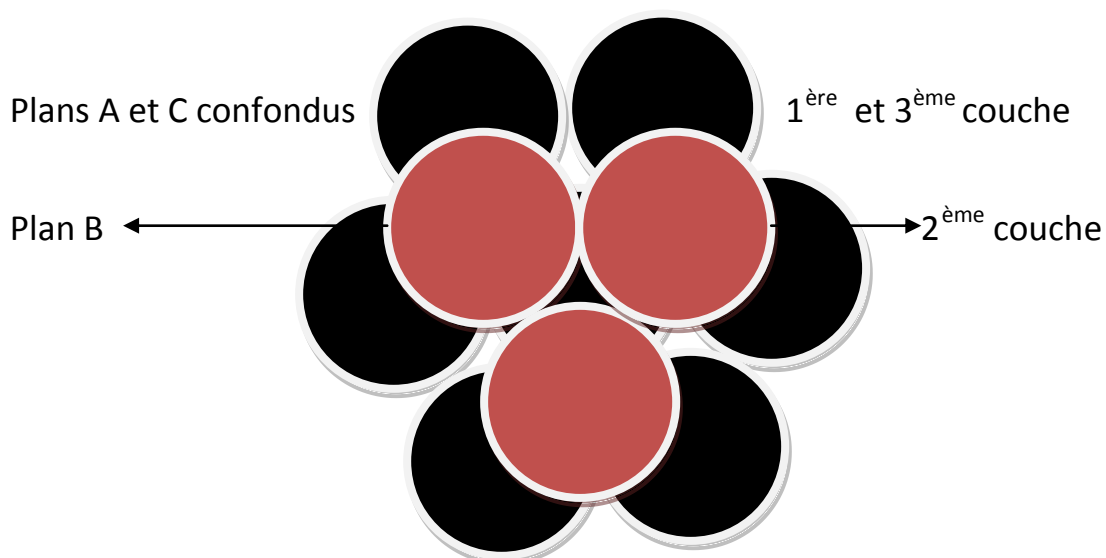
Les sphères vont se loger dans les creux du plan A. Ainsi chaque sphère du plan B repose sur trois sphères du plan A. Les sphères B n'occupent que la moitié des creux disponibles : soit 1,3,5 ou 2,4,6.



**3<sup>ème</sup> couche (plan C)**

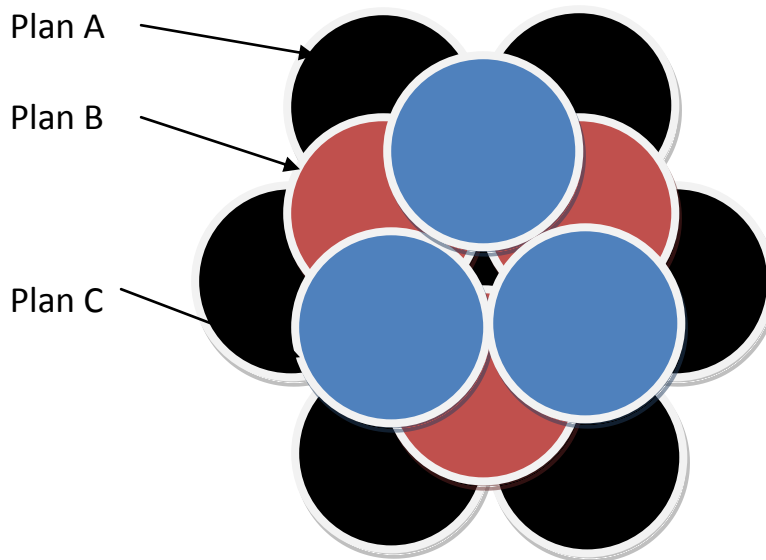
Les sphères de cette couche peuvent être disposées de deux manières différentes :

-soit à la verticale du plan A, ce qui conduit à reproduire le plan A de départ (A=C). On aura une succession AB-AB-AB.....ce qui correspond à la structure hexagonale compacte.



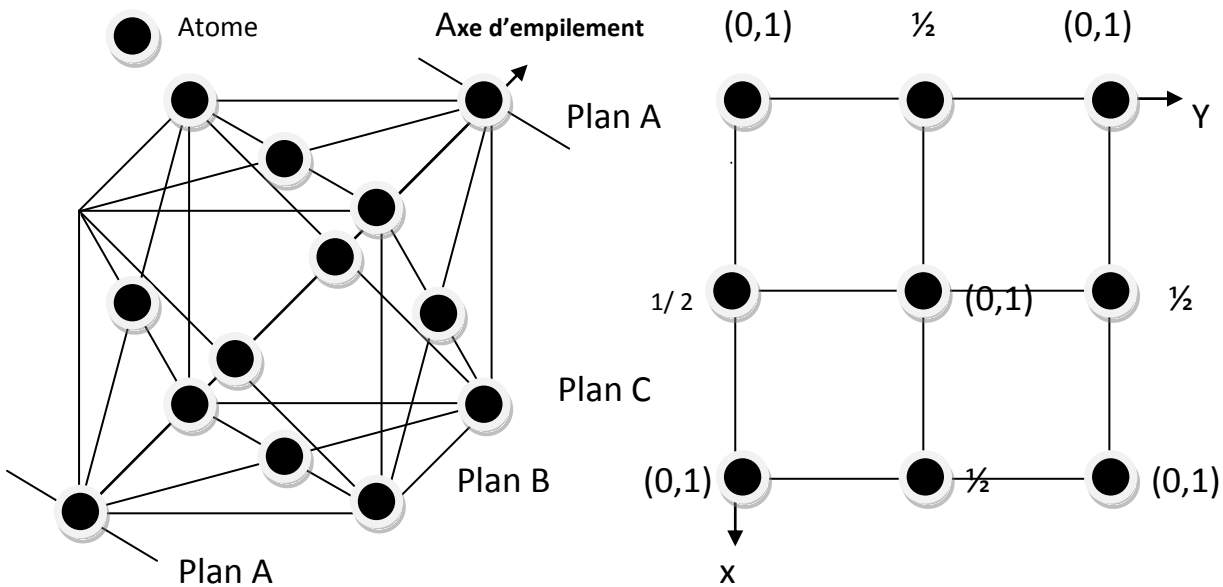


-Soit à la verticale des creux inoccupés du plan A, ce qui conduit à trois plans différents, on aura la succession ABC.ABC.ABC.....ce qui correspond à la structure cubique à faces centrées (c.f.c).



### ***II-1 Structure cubique à faces centrées.***

L'empilement de plans compacts ABC-ABC constitue un réseau cristallin dont la maille est cubique de mode F. Il s'agit d'une structure cubique à faces centrées dont les atomes occupent les huit sommets et les milieux des six faces. En cristallographie on adopte deux façons pour la représentation d'une maille élémentaire, soit en perspective dans un trièdre Oxyz, soit en projection dans un plan défini.



Représentation en perspective de la maille c.f.c    projection dans le plan (xOy) de la maille c.f.c

**A-Coordonnées réduites des atomes**

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

**B-Coordination**

Chaque atome est entouré par 12 proches voisins à la même distance

$d = a \frac{\sqrt{2}}{2}$  (a : le paramètre de la maille). La coordination est donc égale à 12.

**C- Nombre de motif par maille (Z)**

-Les atomes occupant les sommets sont comptés pour  $\frac{1}{8}$  et ceux des milieux des faces sont comptabilisés pour  $\frac{1}{2}$ . Le nombre de motifs par maille est

alors :  $Z = 8 \times (\frac{1}{8}) + 6 \times (\frac{1}{2}) = 4$

**D- Compacité**

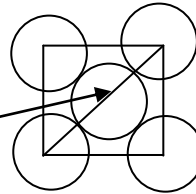
La compacité de la maille est donnée par la relation :  $\tau = Z \frac{v}{V}$  ; telque :

$v$  : étant le volume de la tome =  $\frac{4}{3} \pi r^3$  ;  $V$  étant le volume du cube =  $a^3$  ;  $Z=4$ .

Il s'agit d'un réseau compact, la tangence entre les atomes est suivant la diagonale d'une face donc :

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

$$a\sqrt{2}$$



La compacité est alors :  $\tau = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$

**E- Sites interstitiels.**

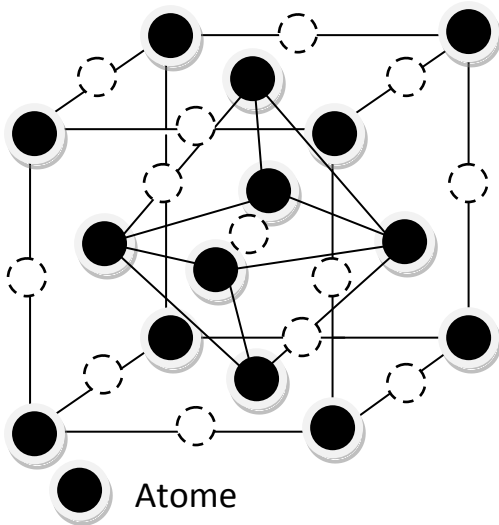
Pour l'empilement c.f.c on distingue deux types de sites : les sites tétraédriques [ 4] et les sites octaédriques [6].

\* **Sites [6]** : se situent aux milieux des arêtes et au centre de la maille.

Leur nombre est égal à 4 :  $(12 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1)$ .

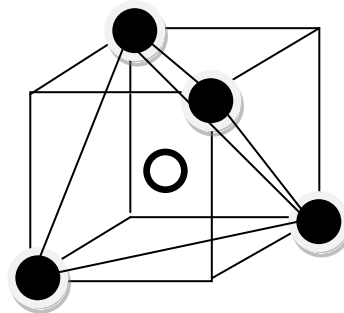
\* **Sites [ 4]** : se placent aux centres des huit cubes d'arête  $\frac{a}{2}$ . Leur

nombre est égal à 8 (sont tous à l'intérieur de la maille).



○ Sites octaédriques

Petit cube  
d'arête  $\frac{a}{2}$



○ Site tétraédrique

**F- Coordonnées réduites des sites**

\*Sites [6] :  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$  ;  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  ;  $(0, 0, \frac{1}{2})$  ;  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

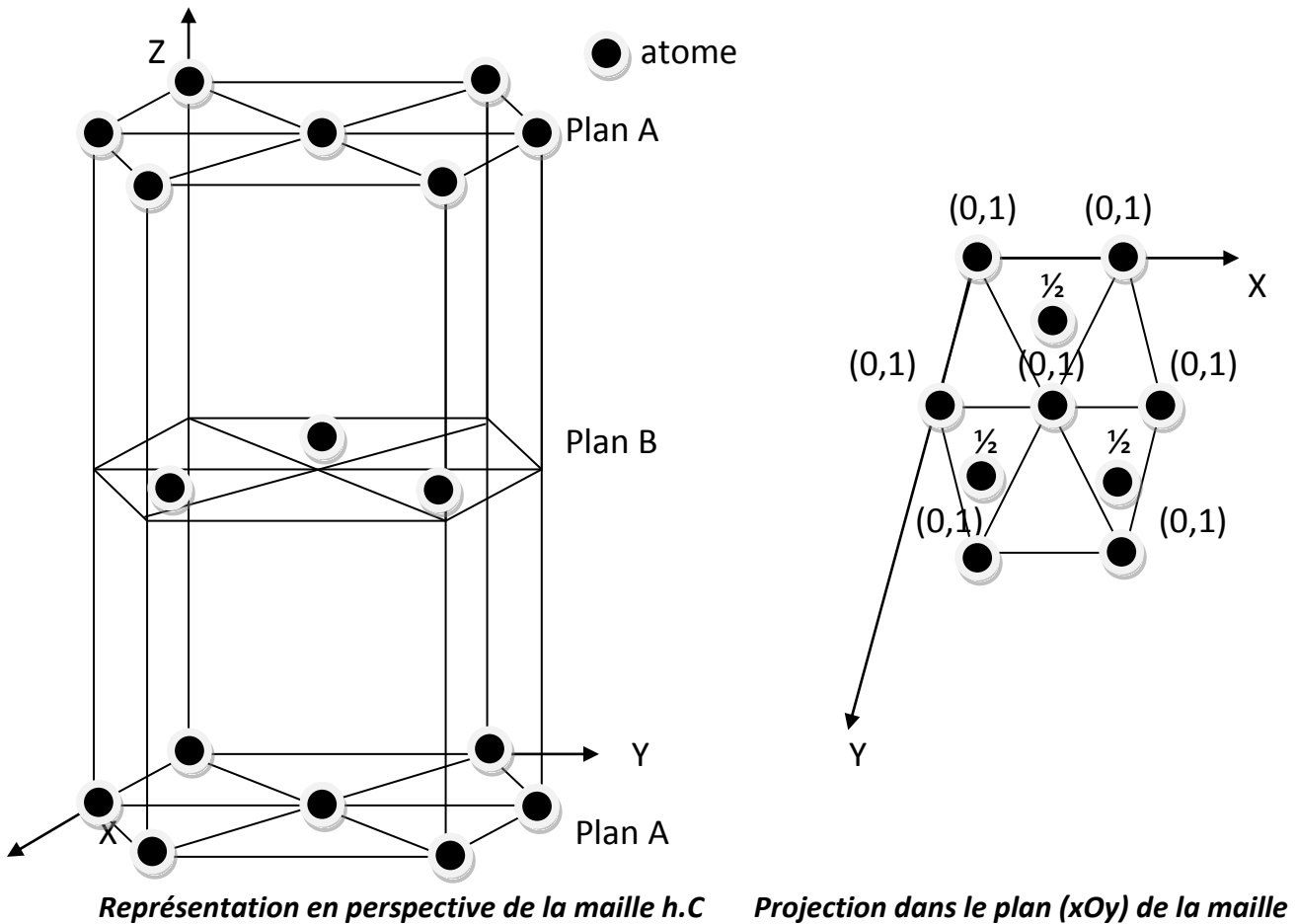
\*Sites [4] :  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  ;  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  ;  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$  ;  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$  .  
 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$  ;  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$  ;  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  ;  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

**G- Exemples de matériaux de structure c.f.c**

**Al, Ni, Cu, Ag, Au,...**

**II-2 Structure hexagonal compacte**

La succession des plans AB, dans la structure hexagonale compacte se fait suivant l'axe Oz de la maille élémentaire.



**A-Coordonnées réduites des atomes**

Pour la maille hexagonale compacte les coordonnées réduites sont données à partir de la pseudo-maille ( $\frac{1}{3}$  de la maille). Ces coordonnées réduites sont :  $(0,0,0)$  ;  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ .

**B- Coordination**

Chaque atome est entouré de 12 proches voisins. Soit l'atome situé au milieu de la base de l'hexagonale, il est entouré de 6 atomes du plan (xOy), 3 atomes du plan à  $z = \frac{c}{2}$  et 3 atomes à  $z = -\frac{c}{2}$ . La coordination est donc égale à 12.

**Nombre de motifs par maille(Z).**

$$Z = 12x\left(\frac{1}{6}\right) + 2x\left(\frac{1}{2}\right) + 3x(1) = 6$$

$\downarrow$                        $\downarrow$                        $\downarrow$   
 Sommets de l'hexagone    milieux des bases    l'intérieur de la maille.

**D- Compacité**

Le volume de la pseudo-maille est  $a^2 \cdot c \cdot \sin(120^\circ)$ . Le volume de la maille est 3 fois.

$$Z=6$$

Il y a tangence suivant l'arrête a donc  $a=2r$

L'atome est sphérique, son volume est  $\frac{4}{3}\pi r^3$

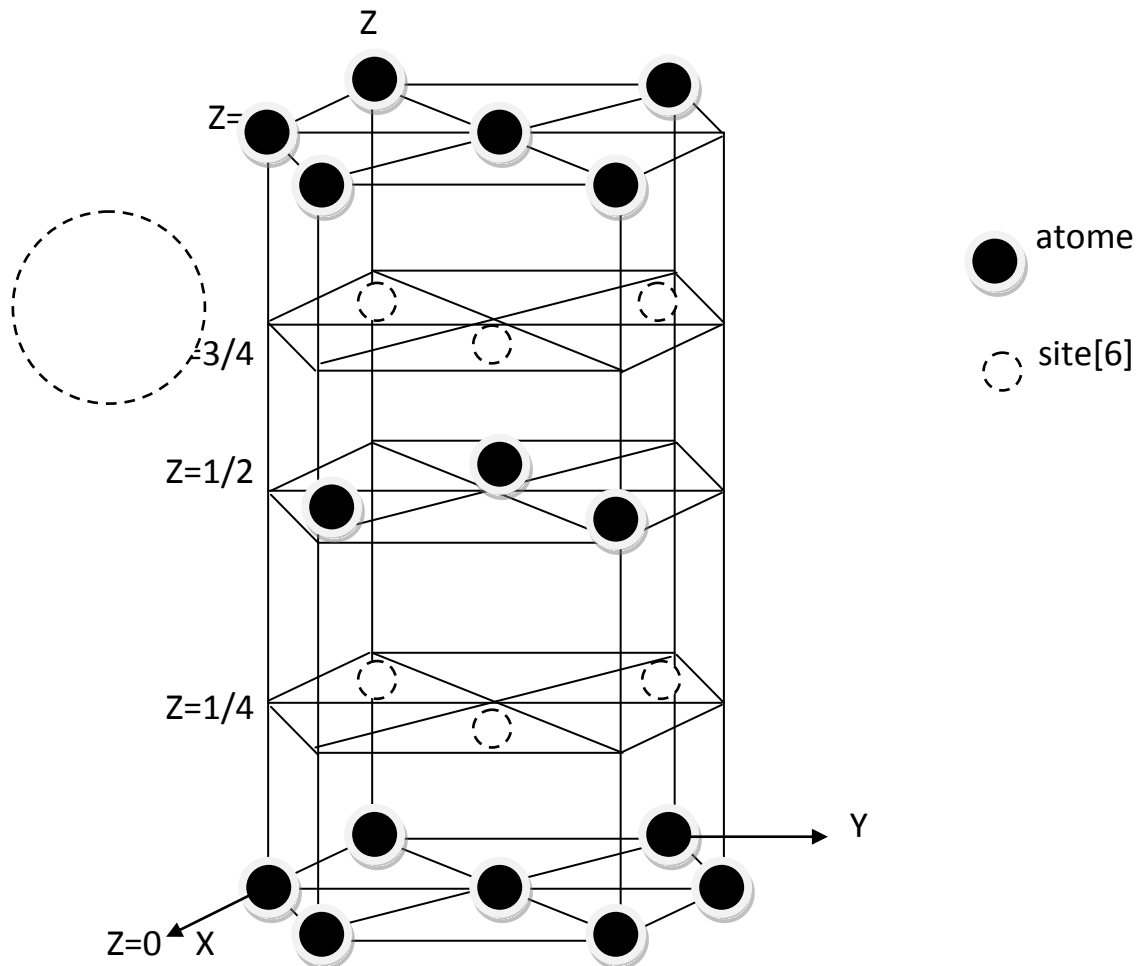
Pour un empilement hexagonal compact les paramètres a et c sont liés par la relation  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ . (voir TDouTP)

La compacité vaut donc  $\tau = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$ .

**E- Sites interstitiels**

Deux types de sites sont distingués pour l'empilement h.c: les sites tétraédriques [4] et les sites octaédriques [6].

\***Sites [6]**.se situent à l'intérieur de la maille aux plans  $z=\frac{1}{4}$  et  $z=\frac{3}{4}$ . Ils sont au nombre de 6.



**Les positions des sites [6] dans la maille h.c**

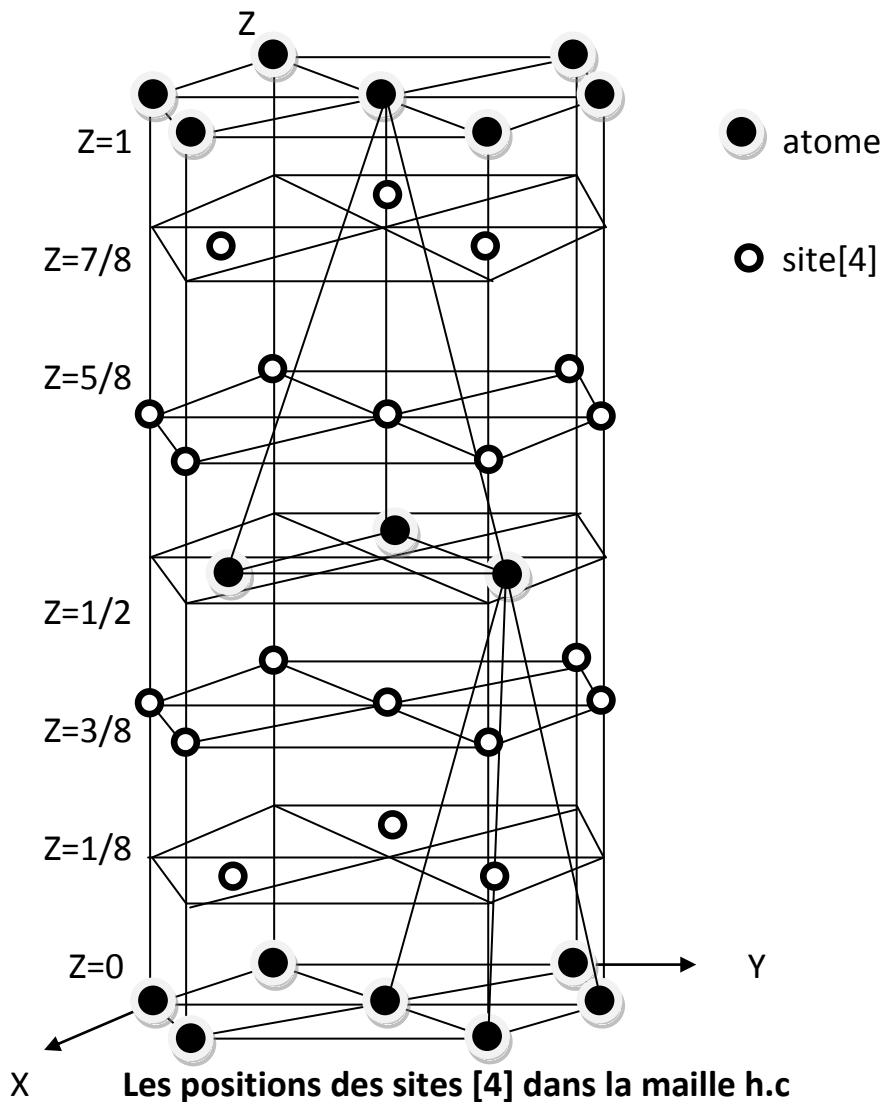
***Coordonnées réduites des sites [6]***

Les positions des sites [6] sont données à partir de la pseudo-maille

$$\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}\right).$$

\***Sites [4]** : se situent à l'intérieure de la maille et sur les axes Oz. Ils sont au

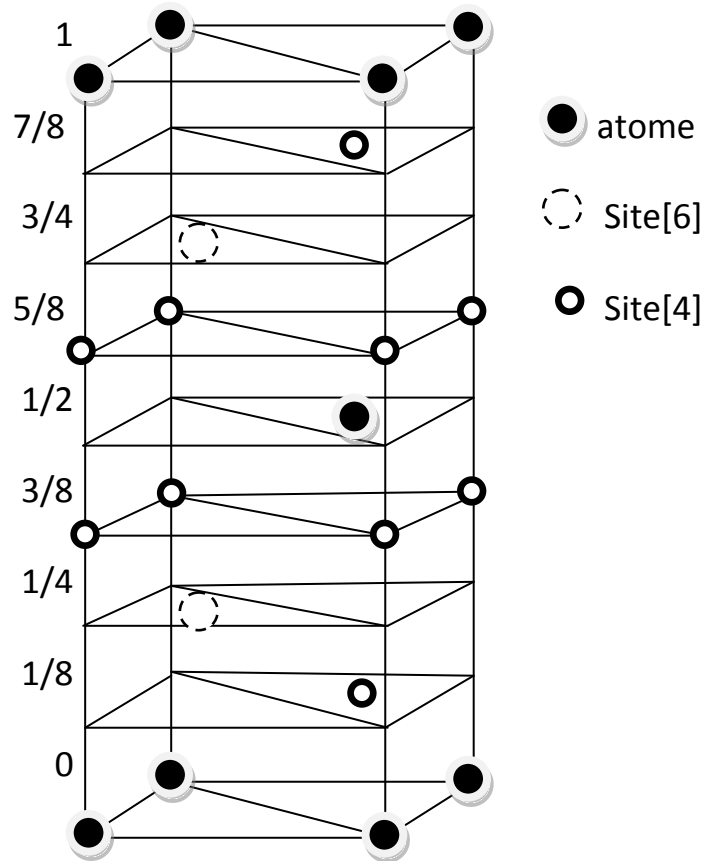
nombre de 12: (  $12 \times \frac{1}{3}$  (situés sur les axes Oz) +  $8 \times 1$  (à l'intérieure de la maille)).



### Coordonnées réduites des sites[4]

Les positions des sites [4] sont données pour la pseudo-maille.  
 $(0, 0, \frac{3}{8}) ; (0, 0, \frac{5}{8}) ; (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{8}) ; (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8})$ .



**Représentation de la pseudo-maille avec les sites [6] et [4]****F- Exemple de matériaux de structure h.c**

**S, Ti, Co, Zn, Cd, La...**

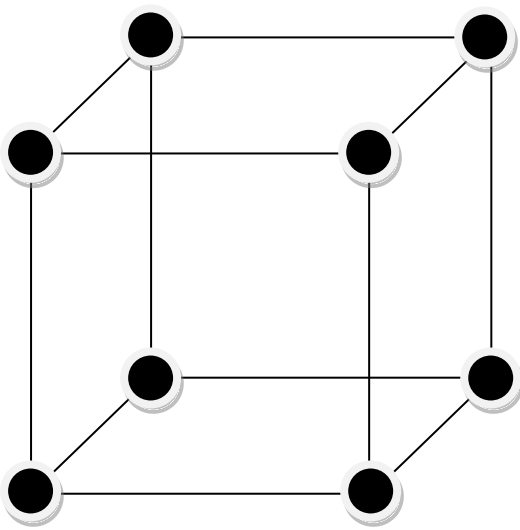
**III- Empilements non compacts**

On distingue deux types d'empilements cubiques non compacts:

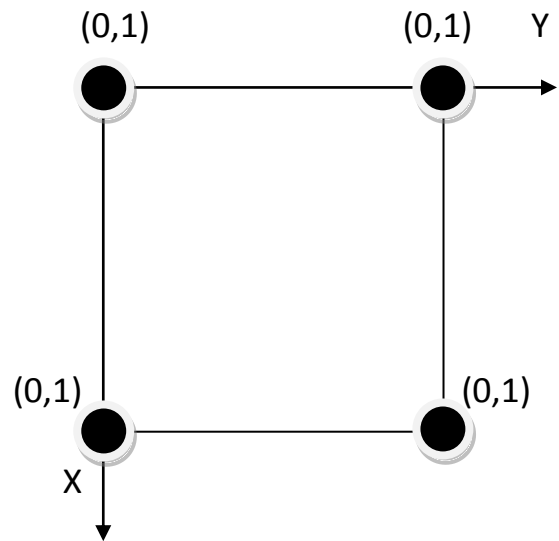
le cubique simple et le cubique centré.

**III-1 Structure cubique simple (c.s)**

Dans cette structure, l'empilement n'est pas compact car les atomes ne disposent que de quatre voisins dans le même plan. Les atomes occupent les sommets d'une maille cubique.



*Représentation en perspective de la maille (c.s)*



*Projection de la maille dans le plan (xOy)*

**A- Coordonnées réduites des atomes**

**(0,0,0).**

**B- Coordinence**

A la distance  $a$  chaque atome est entouré par 6 atomes. La coordinence est 6.

**C- Nombre de motif par maille(Z)**

Chaque atome des 8 sommets appartient à 8 mailles élémentaires donc :

$$Z = 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) = 1$$

**D- Compacité**

Le volume de la maille  $V = a^3$

Le volume de l'atome  $v = \left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3$

La tangence suivant l'arrête du cube  $2r = a$  ;  $Z = 1$

$$\tau = \frac{Z \cdot v}{V} \times 100 = 52,4\%$$

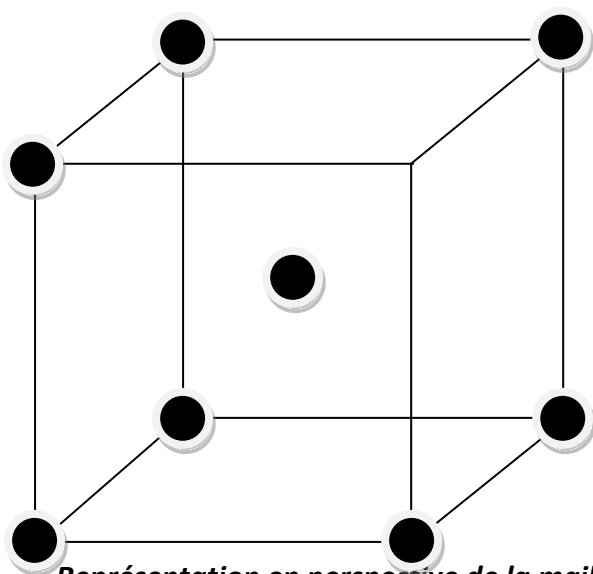
**E- Sites du cube simple.**

La maille cubique simple ne présente qu'un seul type de site qui se situe au centre de la maille dont les coordonnées réduites sont :  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

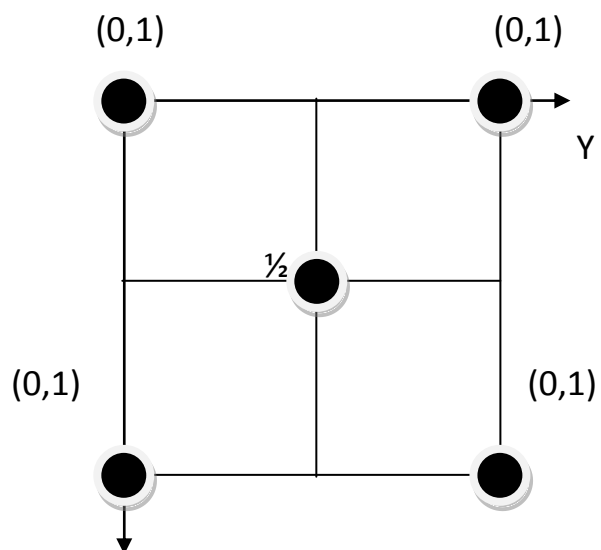
**F- Exemple de matériaux de structure (c.s) : U, Ga...**

**III-2 Structure cubique centré (c.c)**

Les atomes occupent les sommets et le centre de la maille.



Représentation en perspective de la maille (c.c)



Projection de la maille dans le plan (xOy)

**A- Coordonnées réduites des atomes**

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

**B- Coordinence**

L'atome situé au centre est entouré de 8 atomes à la même distance

$\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}\right)$ . La coordinence des atomes est donc égale à 8.

**C- Nombre de motif par maille**

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

$\downarrow$                        $\downarrow$   
 Sommets              centre

**D- Compacité**

Le volume de la maille  $V = a^3$

Le volume de l'atome  $v = \left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3$

La tangence est suivant la diagonale principale du cube :  $4r = a\sqrt{3}$

$$\tau = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \cdot 100 = 68\%$$

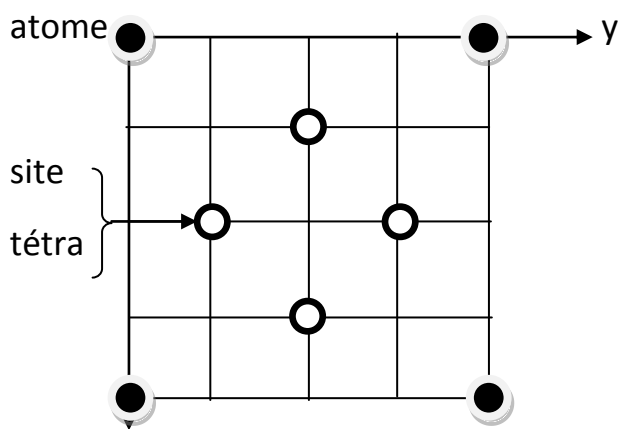
**E- Sites interstitiels**

\*Sites octaédriques déformés  $[6]_d$  :  $6 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) + 12 \cdot \left(\frac{1}{4}\right) = 6$

$\downarrow$                        $\downarrow$   
 Centres des faces      milieux des arêtes

**Remarque** : Les sites octaédriques sont au nombre de 6, trois sites se situent au centres des six faces, les trois autres se situent aux milieux des arêtes. Les deux types de sites ne peuvent pas être remplis tous à la fois.

\* Sites tétraédriques  $[4]_d$  :  $4 \times 6 \left(\frac{1}{2}\right) = 12$ . Se placent tous dans les faces du cube.



x Positions des sites tétra. Sur une face.

### Les coordonnées réduites des sites

\* Sites  $[6]_d$  :  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$  ;  $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$  ;  $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$  ; ou  $\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$  ;  $\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$  ;  $\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$

\* Sites  $[4]_d$  :  $\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0\right) ; \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, 0\right) ; \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0\right) ; \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 0\right) \\ \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\right) ; \left(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right) ; \left(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right) ; \left(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}\right) \\ \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}\right) ; \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}\right) ; \left(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}\right) ; \left(\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{2}\right) \end{array} \right.$

### F- Exemple de matériaux de structure (c.c)

Na, K, Cr, Fe, Mo, W...

**CHAPITRE III****STRUCTURES IONIQUES*****I- Introduction***

Dans les composés ioniques, on est confronté à un type de liaison dit ionique. Cette liaison combine des atomes ayant des électronégativités très différentes. Elle résulte de l'association d'éléments très électronégatifs (les halogènes ou les chalcogènes) avec d'autres très électropositifs (les alcalins ou les alcalino-terreux). Les édifices cristallins résultant sont basés sur un transfert de charge entre ces éléments conduisant à la formation d'ions ayant des couches de valence pratiquement saturées.

***II- Stéréochimie des cristaux ioniques.***

Pratiquement, les structures cristallines ioniques peuvent être décrites de deux façons :

\* l'interpénétration de deux sous-réseaux, celui formé par les anions et celui des cations.

\* un réseau ionique dont la totalité ou une partie des sites est occupée par les cations.

Les cristaux ioniques peuvent être classés sur la base de la stéréochimie : CA, CA<sub>2</sub>, CA<sub>3</sub>... Cependant, il existe des composés ioniques plus complexes qui renferment plusieurs cations, voir plusieurs anions, de natures différentes.

Les cristaux ioniques sont essentiellement répertoriés suivant deux structures :

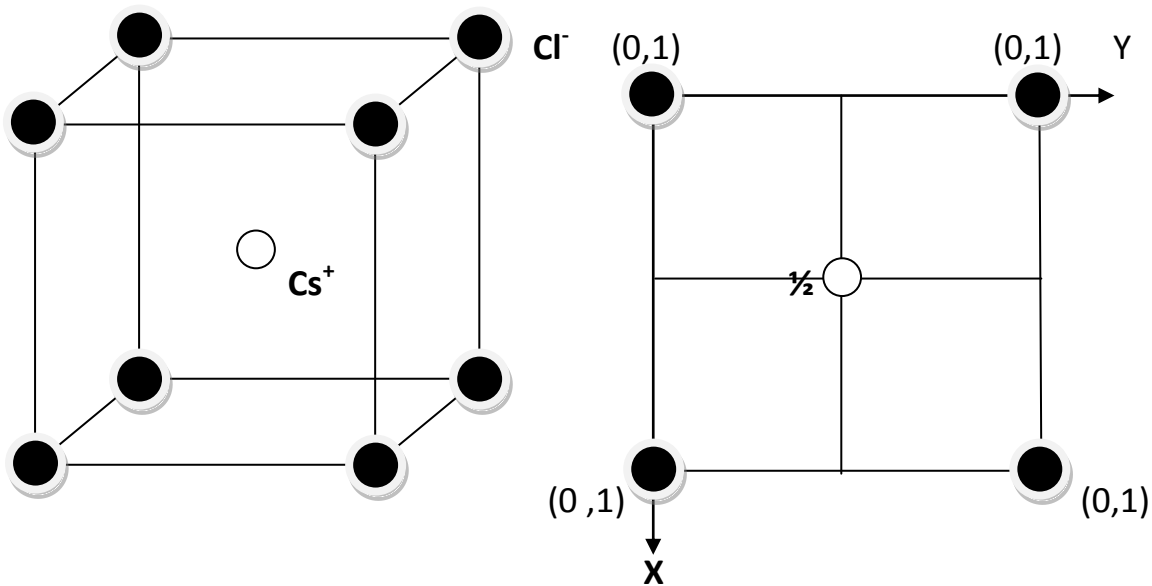
- \* les structures de symétrie cubique.
- \* les structures de symétrie hexagonale.

Dans ce cours nous nous limiterons à la description de la structure des composés ioniques de type :

- \* CA de symétrie cubique : CsCl, NaCl, ZnS blende
- \* CA de symétrie hexagonale : ZnS wertzite et NiAs
- \* CA<sub>2</sub> de symétrie cubique : CaF<sub>2</sub> .

### ***III-1 Structure de chlorure de césium CsCl***

Dans le cristal ionique de formule CsCl, l'ion Cl<sup>-</sup> occupe les sommets de la maille cubique. Il forme donc un réseau cubique simple. Le cation Cs<sup>+</sup> se place au centre du cube.

*Représentation en perspective**Projection dans le plan (xOy)***A- Coordonnées réduites des ions**

Les anions  $\text{Cl}^-$  occupent les sommets :  $(0,0,0)$ .

Le cation  $\text{Cs}^+$  occupe le centre de la maille :  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

**B- Coordinence**

Le cation au centre est entouré par 8 anions à la même distance  $d$

( $d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ ). De même pour l'anion (il suffit de changer l'origine). Donc pour la

structure CsCl la coordinence : **8-8**.

**C- Nombre de motifs par maille (Z)**

$$\left. \begin{array}{l} \text{Cl}^- : 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) = 1 \text{Cl}^- / \text{maille} \\ \text{Cs}^+ : 1 \times 1 = 1 \text{Cs}^+ / \text{maille} \end{array} \right\} \text{Donc : } 1(\text{Cs}^+, \text{Cl}^-) = 1 \text{CsCl} / \text{maille} \Rightarrow \mathbf{Z=1}$$



***D- Conditions géométriques de stabilité de la structure CsCl***

En générale pour déterminer les conditions géométriques limites d'un type structural, il faut tenir compte des considérations suivantes :

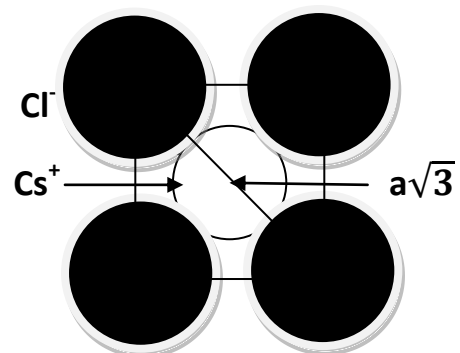
\*les ions de charges opposées sont supposés comme tangents entre eux.

\*les anions peuvent être, à la limite, considérés tangents entre eux

a) Les anions sont généralement plus gros que les cations :  $\frac{r^+}{r^-} < 1$ .(1)

b) Dans la maille, il y a tangence anion-cation suivant la grande diagonale du cube :  $2 r^+ + 2r^- = a\sqrt{3}$  (2).

c)- Suivant l' arête ( a) on a :  $a \geq 2r^-$  (3).



Des relations (1), (2) et(3) on tire :  $0,732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1$

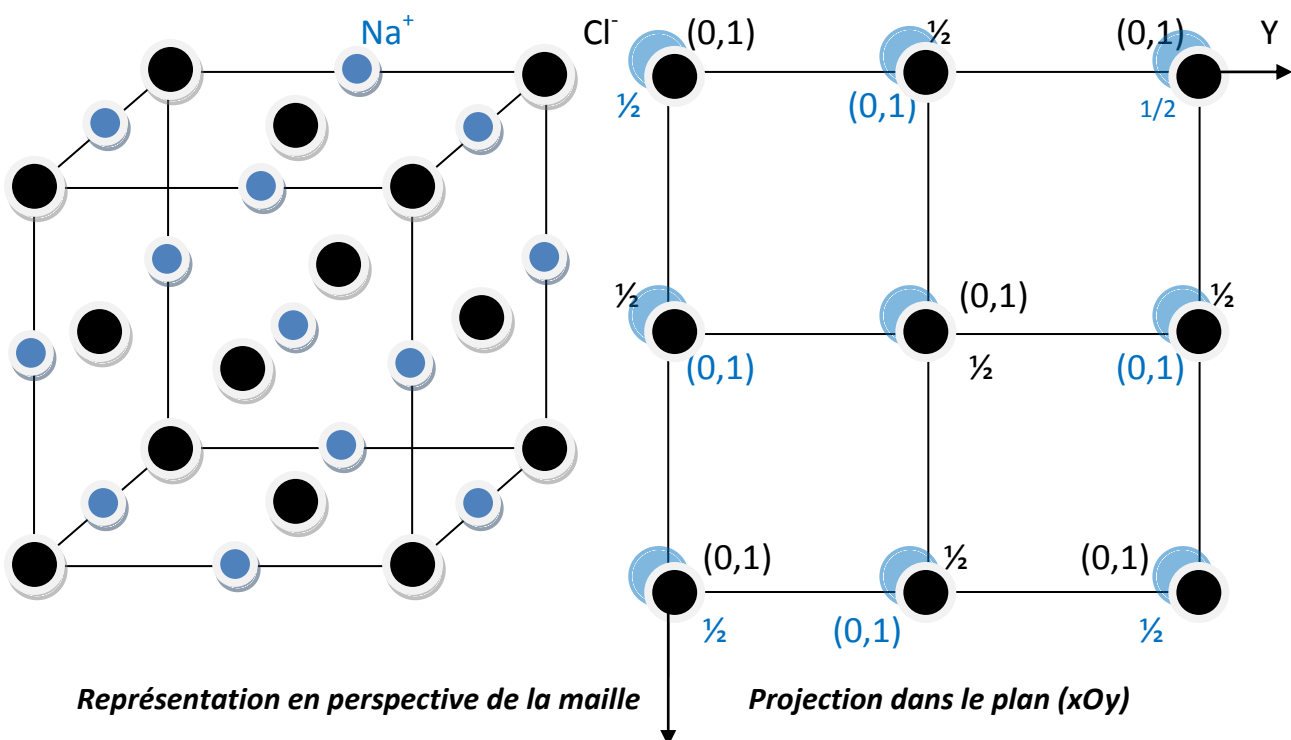
***E- Exemples de composés de structure type CsCl***

Tous les solides ioniques dont les rayons vérifient les conditions Géométriques limites de la structure CsCl devaient, en principe, cristalliser dans ce type structural tel que :

CsBr, CsI, TlCl, TlBr...

***III-2 Structure du chlorure de sodium NaCl***

La maille est cubique : les ions  $\text{Cl}^-$  occupent les sommets du cube et les centres des faces (c.f.c). Les cations  $\text{Na}^+$  occupent les milieux des arêtes et le centre du cube ( la totalité des sites octaédriques).



**A- Coordonnées réduites**

\*Les anions  $\text{Cl}^-$  :  $(0,0,0)$  ;  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$  ;  $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$  ;  $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ .

\* Les cations  $\text{Na}^+$  :  $(\frac{1}{2},0,0)$  ;  $(0,\frac{1}{2},0)$  ;  $(0,0,\frac{1}{2})$  ;  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ .

**B- Coordinences**

Le cation  $\text{Na}^+$  placé au centre de la maille est entouré de 6 anions  $\text{Cl}^-$  à la même distance  $\frac{a}{2}$ . La coordinence de  $\text{Na}^+$  est donc 6. Le composé NaCl est de type CA, la coordinence du cation est la même que celle de l'anion, alors la coordinence de  $\text{Cl}^-$  est 6. La structure ionique type NaCl présente une coordinence **6-6**.

**C- Nombre de motif par maille (Z)**

$$\text{Cl}^- : 8 \times \frac{1}{8} (\text{sommets}) + 6 \times \frac{1}{2} (\text{centre des faces}) = 4 \text{ Cl}^-/\text{maille}$$

$$\text{Na}^+ : 12 \times \frac{1}{4} (\text{milieu des arêtes}) + 1 \times 1 (\text{centre du cube}) = 4 \text{ Na}^+/\text{maille}$$

$$\text{Donc : } 4 \cdot (\text{Na}^+, \text{Cl}^-) = 4 \text{ NaCl}/\text{maille} ; \mathbf{Z=4}.$$

**D- Conditions géométrique de stabilité de la structure NaCl**

a) tangence cation-anion suivant l'arrête :  $a=2r^+ + 2r^-$  (1).

b) les anions sont, à la limite, tangents suivant la diagonale d'une face :

$$a\sqrt{2} \geq 4r^- \text{ (2) .}$$

Des relations (1) et (2) on déduit :  $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414$

c) le rapport  $\frac{r^+}{r^-}$  doit être strictement inférieur à 0,732, si non le cristal

adopte la structure CsCl .donc :  $0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0,732$

**E- Exemples de composés de structures NaCl**

\*les halogénures alcalins à l'exception de CsCl, CsI, et CsBr

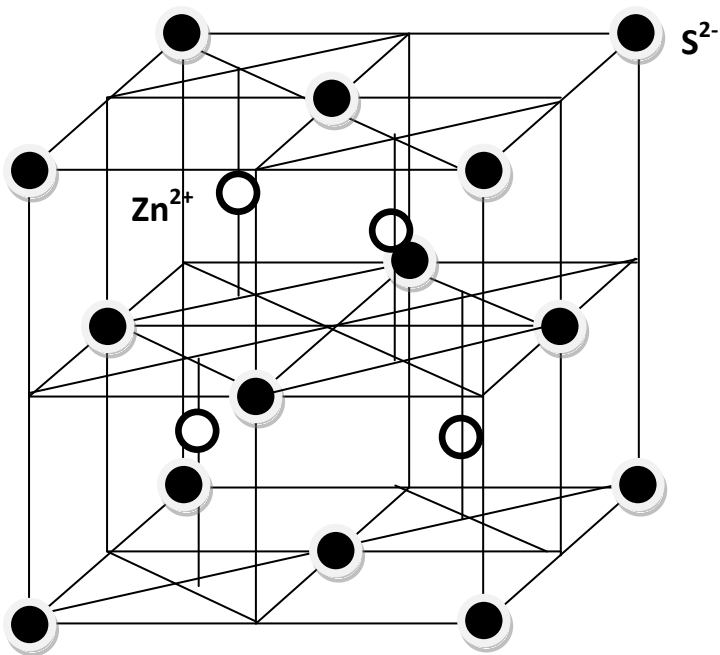
\*le fluorure, le chlorure, le bromure d'argent ( AgF, AgCl, AgBr)

\*les oxydes alcalino-terreux et des métaux de transitions ( MnO, FeO, CoO, NiO)

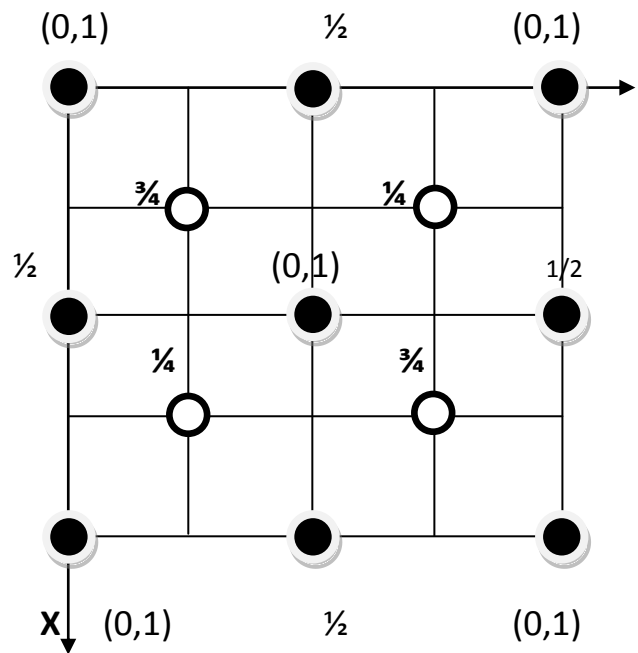
\*les sulfures, les séléniures et les tellures d'alcalino-terreux et des métaux de transitions : MnS, MnSe, MnTe, PbS, SnS etc.

**III-3 Structure du Sulfure de zinc ZnS (Blende)**

Les ions  $S^{2-}$  forment un réseau (c.f.c) et les cations  $Zn^{2+}$  occupent alternativement la moitié des sites tétraédriques (deux possibilités d'occupation pour les cations  $Zn^{2+}$ ).



Représentation en perspective de la maille



Projection dans le plan (xOy)

### A- Coordonnées réduites des ions

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

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

### B-Coordinance

Le cation  $Zn^{2+}$  occupe un site tétraédrique. Sa coordiance est donc égale à 4.

Le composé ZnS est de type CA (coordiance cation = coordiance anion).

Dans la structure ZnS blende, la coordiance est **4-4**.

**C- Nombre de motifs par maille**

$$*S^{2-} : 8 \times \frac{1}{8} (\text{sommets}) + 6 \times \frac{1}{2} (\text{centres des faces}) = 4 S^{2-} / \text{maille}$$

$$*Zn^{2+} : 4 \times 1 (\text{centre des cubes d'arrête } \frac{a}{2}) = 4 Zn^{2+} / \text{maille}$$

$$4(Zn^{2+}, S^{2-}) = 4ZnS / \text{maille}, \mathbf{Z=4}.$$

**D- Conditions géométriques**

a) La tangence anion-cation :  $2r^+ + 2r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$  (1)

b) Généralement, les anions ne sont pas tangents :  $a\sqrt{2} \geq 4r^-$  (2)

De (1) et (2) on tire :  $\frac{r^+}{r^-} \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = \mathbf{0,225}$

Gand  $\frac{r^+}{r^-} \geq 0,414$  on atteint la limite de la coordinence 6. D'où :

$$\boxed{0,225 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0,414}$$

**D- Exemples de composés de structure type ZnS blende**

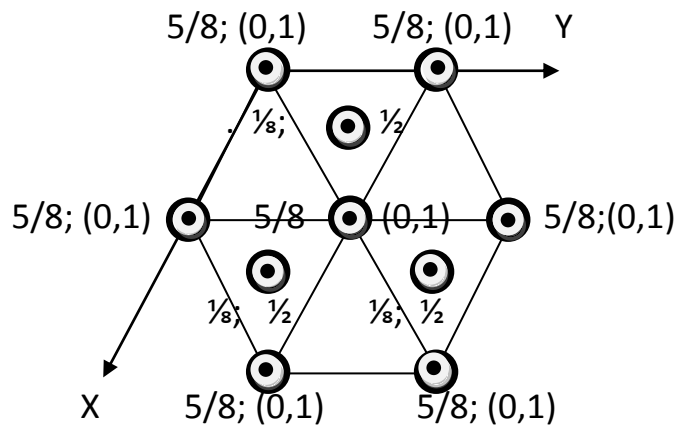
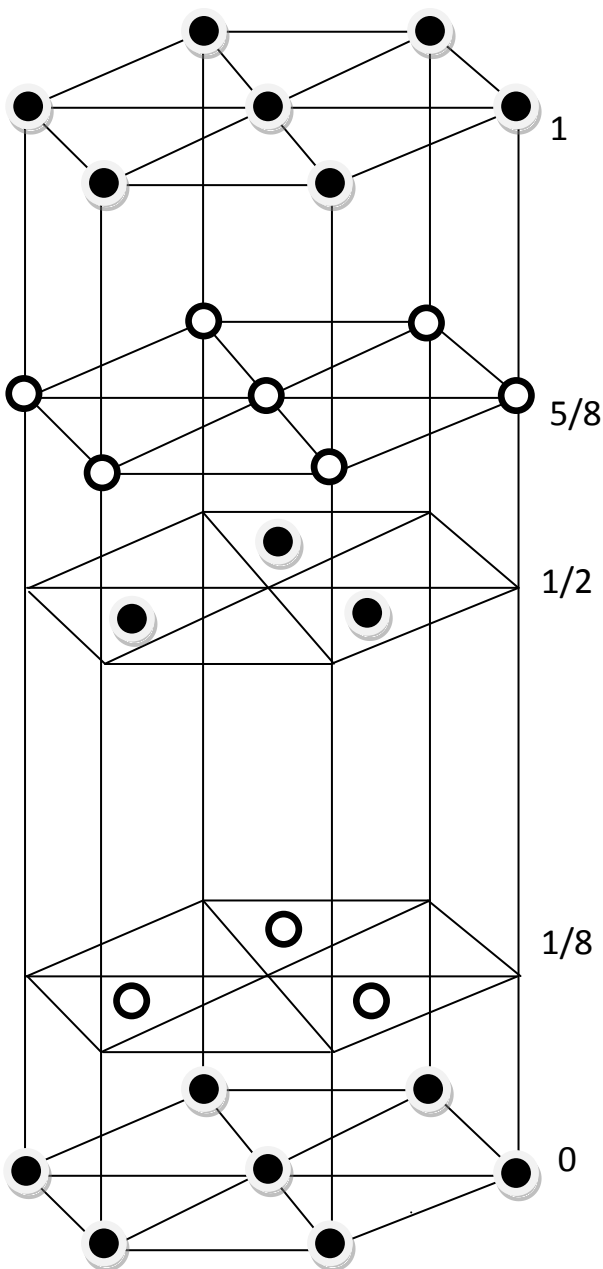
\*les halogénures : CuCl ; CuBr ; CuI ; AgI...

\*les oxydes : ZnO...

\*les sulfures : MS ; les sélénures : MSe ; et les tellures : MTI :  
M=Be,Zn,Cd,Hg ...

**III-4 Structure du Sulfure de Zinc ZnS wurtzite**

Les anions  $S^{2-}$  forment un réseau hexagonal compact et les cations  $Zn^{2+}$  occupent, dans un ordre bien défini, la moitié des sites tétraédriques.



**Projection dans le plan (xOy)**

**Représentation en perspective de la maille**

**A- Coordonnées réduites des ions**

En utilisant la pseudo-maille, les coordonnées réduites des ions sont :

$$*S^{2-} : (0,0,0) ; \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right).$$

$$*Zn^{2+} : \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{8}\right) ; \left(0,0, \frac{5}{8}\right).$$

**B- Coordinences des ions**

Les cations  $Zn^{2+}$  occupent des sites tétraédriques formés par les anions  $S^{2-}$ . De même pour les anions  $S^{2-}$ . Donc la structure ZnS wurtzite a une coordinence : **4-4**.

**C- Nombre de motif par maille (Z)**

$$*S^{2-} : 12 \times \left(\frac{1}{6}\right) (\text{sommets}) + 2 \times \left(\frac{1}{2}\right) (\text{centres des bases}) + 3 \times 1 (\text{l'intérieur}) = 6 S^{2-} / \text{maille}$$

$$*Zn^{2+} : 6 \times \frac{1}{3} (\text{axes Oz}) + 4 \times 1 (\text{à l'intérieur}) = 6 Zn^{2+} / \text{maille}$$

$$6(Zn^{2+}, S^{2-}) = 6ZnS / \text{maille}, \text{ donc } Z=6.$$

**D- Exemples de composés de structure type ZnS wurtzite**

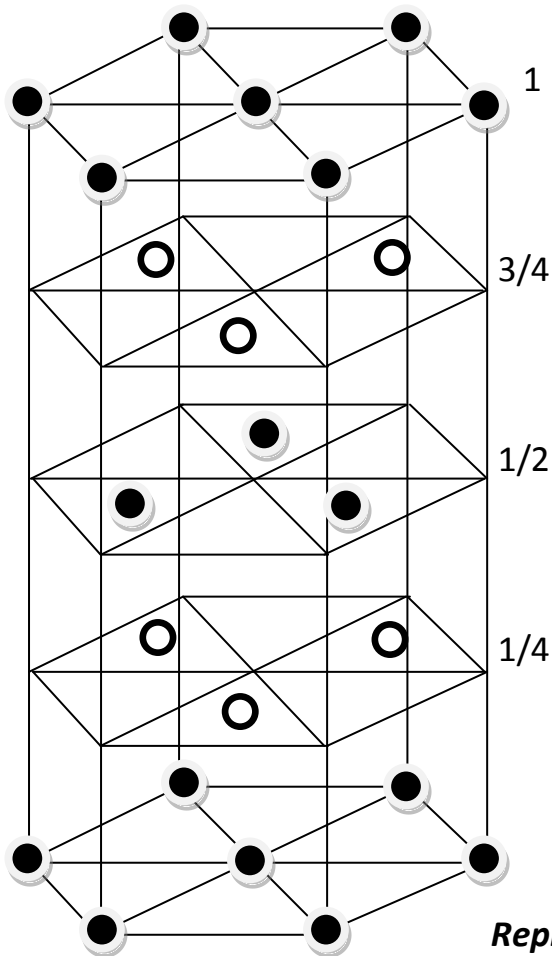
Les oxydes : BeO, ZnO...

Les sulfures MS, et les séléniures MSe : M=Mn, Cd....

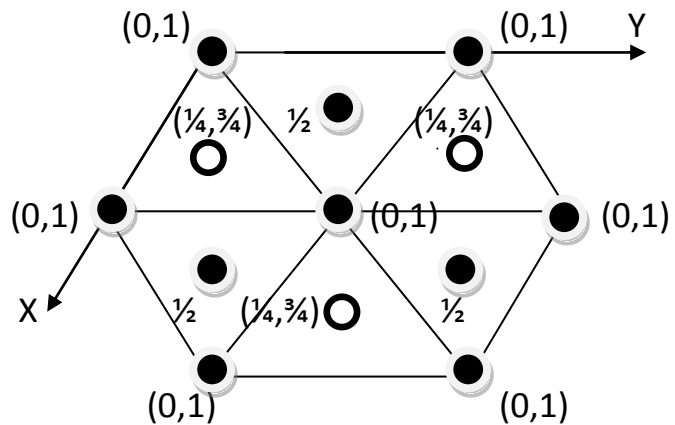


**III-5 Structure de NiAs**

Cette structure peut être décrite comme étant un empilement hexagonal compact d'atomes d'arsenic As dont les atomes de nickel Ni occupent la totalité des sites octaédriques. Le type de liaison que caractérise ce composé est partiellement ionique vue la proximité des électronégativités des deux atomes.



**Représentation en perspective de la maille**



**Projection dans le plan (xOy)**

**A- Coordonnées réduites des atomes**

Les atomes As :  $(0,0,0)$ ;  $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})$ .

Les atomes Ni :  $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4})$ ;  $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4})$ .

**B- Coordinences des atomes**

Les atomes Ni occupent les sites octaédriques formés par les atomes As. De même les atomes As occupent les sites octaédriques formés par les atomes Ni. Dans la structure type NiAs, la coordinence est : **6-6**.

**Nombre de motif par maille (Z)**

\*As:  $12 \times \frac{1}{6}$  (sommets) +  $2 \times \frac{1}{2}$  (centres des bases) +  $3 \times 1$  (à l'intérieur) =  
6As/maille.

\*Ni :  $3 \times 1$  (plan  $\frac{1}{4}$ ) +  $3 \times 1$  (plan  $\frac{3}{4}$ ) = 6Ni/maille

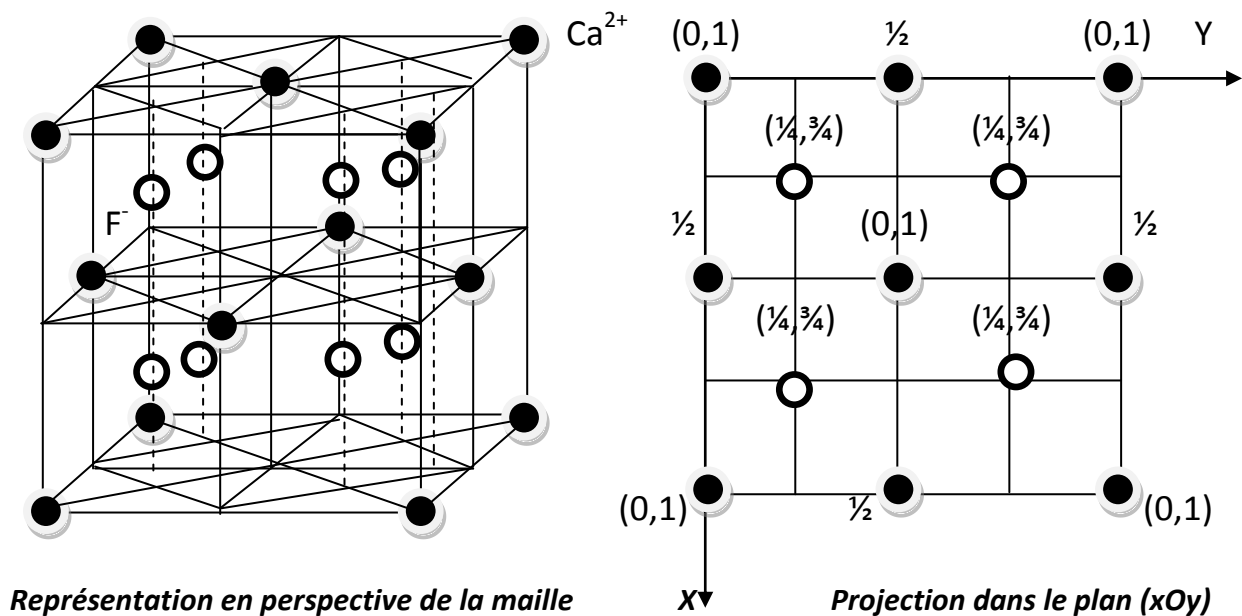
6 (Ni, As) = 6NiAs/maille, **Z=6**

**D- Exemples de composés de structure type NiAs**

Les composés MX avec M est un métal et X un non-métal tels que CuS, NiSe...

**III-6 Structure de la fluorine  $\text{CaF}_2$** 

La structure du composé  $\text{CaF}_2$  peut être décrite comme étant un empilement c.f.c des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et les anions  $\text{F}^-$  occupent la totalité des sites tétraédriques.

**A- Coordonnées réduites des ions**

\*  $\text{Ca}^{2+}$  :  $(0,0,0)$  ;  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$  ;  $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$  ;  $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ .

\*  $\text{F}^-$  :  $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$  ;  $(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$  ;  $(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$  ;  $(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$   
 $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$  ;  $(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$  ;  $(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$  ;  $(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$ .

**B- Coordinences des ions**

Les anions occupent des sites octaédriques formés par les cations, la coordination de  $F^-$  égale à 4. La coordination de  $Ca^{2+}$  égale à 8. La structure fluorine est de coordination **8-4**.

**C- Nombre de motifs par maille (Z)**

$$* Ca^{2+} : 8 \times \frac{1}{8} (\text{sommets}) + 6 \times \frac{1}{2} (\text{centre des faces}) = 4 Ca^{2+} / \text{maille}$$

$$* F^- : 8 \times 1 (\text{à l'intérieur de la maille}) = 8 F^- / \text{maille}$$

$$4(Ca^{2+}, 2F^-) = 4CaF_2 \text{ donc } \mathbf{Z=4}$$

**D- Conditions géométriques**

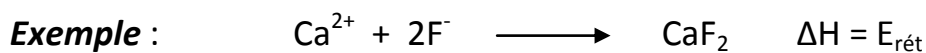
Chaque cation  $Ca^{2+}$  est placé à l'intérieur d'un cube formé par les anions  $F^-$ . Cette représentation est analogue à celle de la structure CsCl. Ceci traduit que les conditions géométriques de la fluorine sont identiques à celles de la structure type CsCl.

Parmi les composés ioniques qui cristallisent avec le type fluorine on peut citer : les fluorures  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$  ou les oxydes  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc

**Remarque :** dans certains composés le nombre de cations est deux fois le nombre des anions, les positions sont inversées des deux ions. Ces composés présentent une structure anti-fluorine tel que :  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ .

### ***VI- Energie de liaison d'un composé ionique***

Dans un édifice ionique cristallin, l'énergie de cohésion est définie comme étant l'énergie qui accompagne la formation du solide ionique à partir de ces ions à l'état gazeux. Elle est appelée énergie réticulaire ou énergie de réseau et elle est négative.



L'énergie réticulaire d'un solide ionique peut être calculée théoriquement comme elle peut être déterminée expérimentalement.

#### ***IV- Méthodes théoriques***

L'énergie réticulaire est le résultat des interactions électrostatiques entre l'ensemble des ions qui constituent le solide cristallin. Elle est essentiellement la somme de deux termes :  $E_{\text{rét}} = E_{\text{coul}} + E_{\text{rép}}$

\* $E_{\text{coul}}$  est l'énergie coulombienne due aux forces d'interaction qui s'exercent entre les ions assimilés à des charges ponctuelles.

\*  $E_{\text{rép}}$  est l'énergie de répulsion des nuages électroniques des ions lors de leur rapprochement.

#### ***A- Energie d'interaction $E_{\text{coul}}$***

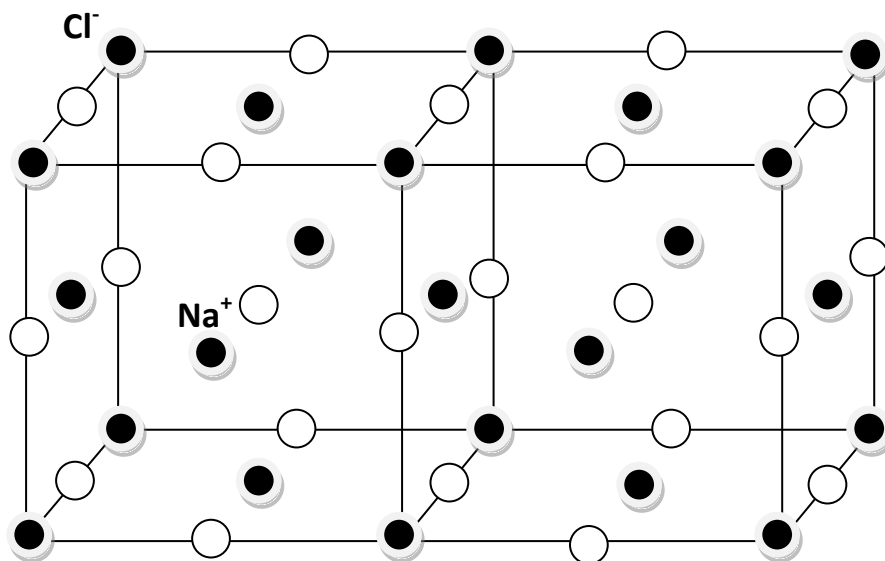
Pour calculer cette énergie, on considère un ion, Par exemple  $\text{Na}^+$  dans le composé  $\text{NaCl}$ , et on suppose que la formation du cristal est due au rapprochement de tous les autres ions de l'infini jusqu'à leur positions respectives autour de cette ion dans le cristal.

En générale un cation  $C^{q+}$ , à côté d'un anion  $A^{p-}$  à une distance  $d_i$ , est soumis au champ électrique créée par ce dernier dont l'énergie coulombienne est :

$$E_{\text{coul}} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{pqe^2}{d_i} (\epsilon_0 = 8,8410^{-12} \text{ S.I})$$

Dans le cas de l'ion  $\text{Na}^+$  (au centre de la maille), dans le composé  $\text{NaCl}$ , il est soumis aux interactions de tous les anions  $\text{Cl}^-$  ( $p=1$ ) et les cations  $\text{Na}^+$  ( $q=1$ ) que forme le cristal. Il est

Soumis aux interactions des :



Cet cation  $\text{Na}^+$  a comme voisin :

\*6 $\text{Cl}^-$  des centres des faces à la distance  $\frac{a}{2} = d_0$ .

\*12 $\text{Na}^+$  des milieux des arêtes à la distance  $d_0\sqrt{2}$ .

\*8 $\text{Cl}^-$  des sommets du cube à la distance  $d_0\sqrt{3}$ .

\*6 $\text{Na}^+$  des centres des cubes voisins à la distance  $2d_0$ .

\*24Cl<sup>-</sup> des centres des faces des 6 cubes voisins à la distance  $d_o\sqrt{5}$ .

\*24 Na<sup>+</sup> des milieux des arêtes des 6 cubes voisins à la distance  $d_o\sqrt{6}$ .

$$E_{\text{coul}}(\text{Na}^+) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \left( \frac{6e^2}{d_o} - \frac{12e^2}{d_o\sqrt{2}} + \frac{8e^2}{d_o\sqrt{3}} - \frac{6e^2}{d_o\sqrt{4}} + \frac{24e^2}{d_o\sqrt{5}} - \frac{24e^2}{d_o\sqrt{6}} \dots \right)$$

$$E_{\text{coul}}(\text{Na}^+) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_o} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - 3 + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \dots \right)$$

M: constante de modelung

Comme on peut choisir indifféremment un cation Na<sup>+</sup> ou un anion Cl<sup>-</sup> les deux ions occupent des positions équivalentes dans le solide NaCl. On aura :

$$E_{\text{coul}}(\text{Na}^+) = E_{\text{coul}}(\text{Cl}^-) = E_{\text{coul}}(\text{NaCl})$$

L'énergie coulombienne d'un cristal contenant une mole de NaCl est:

$$E_{\text{coul}}(\text{NaCl}) = -\frac{e^2 \cdot M \cdot N}{4\pi\epsilon_0 d_o}$$

De manière générale lorsque les charges des ions sont différentes de 1 (C<sup>q+</sup> et A<sup>p-</sup>) l'énergie coulombienne du cation C<sup>q+</sup> dans une structure quelconque est de

la forme :

$$E_{\text{coul}}(\text{CA}) = -\frac{p \cdot q e^2 \cdot M \cdot N}{4\pi\epsilon_0 d_o}$$



\* $d_0$  est la distance minimale entre un anion et un cation.

\* $N$  est le nombre d'Avogadro.

\* $M$  est la constante de Madelung. Elle vaut 1,74756 pour les composés de type NaCl ; 1,76267 pour ceux de type CsCl et 5,03878 pour ceux de type  $\text{CaF}_2$ .

### ***B- Energie de répulsion $E_{\text{rép}}$***

C'est l'énergie correspondant aux effets répulsifs des nuages électroniques des ions du solide. Généralement  $E_{\text{rép}}$  est faible devant l'énergie coulombienne et difficile à évaluer théoriquement. Plusieurs modèles sont proposés pour estimer les énergies de répulsion des solides ioniques citons les deux modèles, les plus courants, de Born-Landé et de Born-Mayer.

### ***Modèle de Born-Landé***

L'énergie de répulsion, pour une mole, est inversement proportionnelle à

$$d^n : E_{\text{rép}} = \frac{N \cdot B}{d^n}$$

- $B$  est la constante de Born-Landé qui dépend de la nature du composé

n, appelé exposant de répulsion, est déterminé expérimentalement à partir de la compressibilité du cristal. Suivant les espèces d'ions en présence, n varie de 9 à 12.

**\*Modèle de Born-Mayer**

Dans ce modèle l'énergie de répulsion, pour une mole, est donnée par :

$$E_{\text{rép}} = N.B.\exp\left(-\frac{d}{p}\right)$$

- B est la constante de Born-Mayer qui dépend de la nature du composé.
- P est une constante qui varie très peu d'un composé à l'autre et généralement prise égale à 0,345Å.

**C- Expression de l'énergie réticulaire  $E_{\text{rét}}$**

**\*Modèle de Born-Landé :**  $E_{\text{rét}} = E_{\text{coul}} + E_{\text{rép}} = -\frac{p.q.e^2.M.N}{4\pi\epsilon_0 d} + \frac{N.B}{d^n}$

La stabilité maximale du cristal est atteinte pour  $d=d_0$  telle que :

$$\left(\frac{\partial E_{\text{rét}}}{\partial d}\right)_{d=d_0} = 0 \implies \frac{p.q.e^2.M.N}{4\pi\epsilon_0 d_0^2} - \frac{n.N.B}{d_0^{n+1}} = 0$$

On déduit la constante  $B = \frac{p.q.e^2.M.d_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0.n}$

L'expression de l'énergie réticulaire s'écrit alors :

$$E_{\text{rét}} = -\frac{p.q.e^2.M.N}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

**\*Modèle de Born-Mayer :**

$$E_{rét} = E_{coul} + E_{rép} = \frac{p \cdot q \cdot e^2 \cdot M \cdot N}{4\pi\epsilon_0 d} + N \cdot B \cdot \exp\left(-\frac{d}{\rho}\right)$$

La stabilité maximale du cristal est atteinte pour  $d=d_0$  tel que :  $\left(\frac{\partial E_{rét}}{\partial d}\right)_{d=d_0} = 0$

$$\Rightarrow \frac{p \cdot q \cdot e^2 \cdot M \cdot N}{4\pi\epsilon_0 d_0^2} - \frac{N \cdot B}{\rho} \cdot \exp\left(-\frac{d}{\rho}\right) = 0$$

On déduit la constante  $B = \frac{p \cdot q \cdot e^2 \cdot M \cdot \rho}{4\pi\epsilon_0 d_0^2} \cdot \exp\left(\frac{d}{\rho}\right)$

On trouve l'expression de l'énergie dans le modèle de Born-Mayer

$$E_{rét} = -\frac{p \cdot q \cdot e^2 \cdot M \cdot N}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{\rho}{d_0}\right)$$

#### **IV- 2 Méthode expérimentale**

Expérimentalement, l'énergie réticulaire d'un solide ionique peut être déterminée à partir de certaines données thermodynamiques du solide et de ces constituants. La méthode consiste à établir un cycle thermodynamique connu sous le nom du cycle de Born-Haber.

**Exemple du cycle de Born-Haber de NaCl**

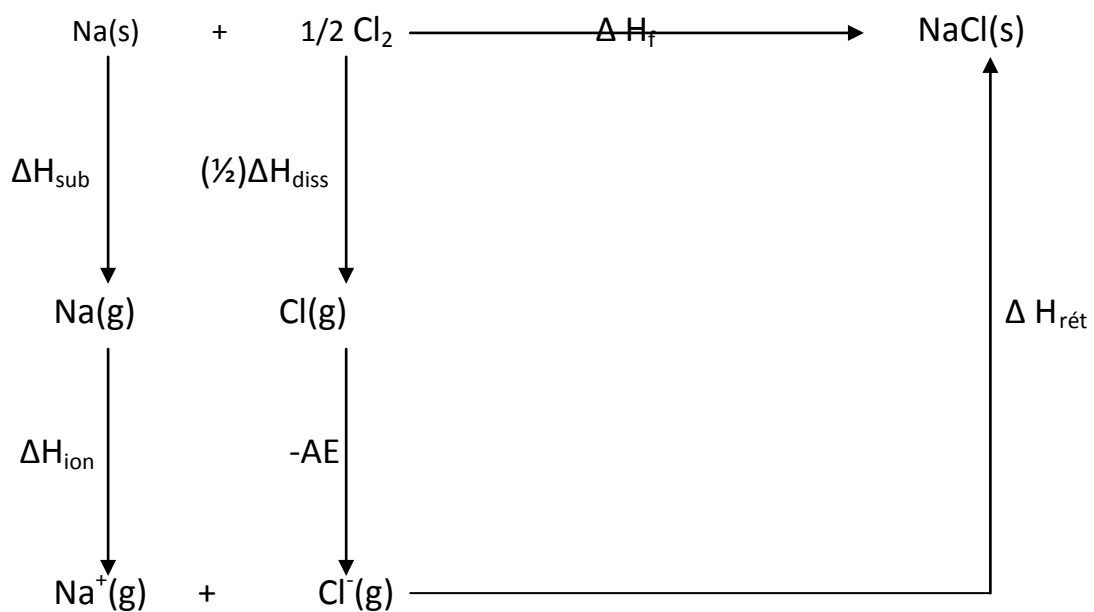
\* $\Delta H_f$ : enthalpie de formation du solide à partir de ces constituants à l'état solide

\* $\Delta H_{\text{sub}}$ : enthalpie de sublimation

\* $\Delta H_{\text{diss}}$ : enthalpie de dissociation

\* $\Delta H_{\text{ion}}$ : enthalpie d'ionisation

\* $AE$ : affinité électronique



$$\Delta H_f(\text{NaCl}) = \Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{diss}}(\text{Cl}_2) + \Delta H_{\text{ion}}(\text{Na}) - AE(\text{Cl}) + \Delta H_{\text{rét}}(\text{NaCl})$$

$$\text{D'où } \Delta H_{\text{rét}}(\text{NaCl}) = \Delta H_f(\text{NaCl}) - \Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) - \frac{1}{2}\Delta H_{\text{diss}}(\text{Cl}_2) - \Delta H_{\text{ion}}(\text{Na}) + AE(\text{Cl})$$

**Application numérique:**

Pour NaCl on a :  $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) = 26 \text{Kcal/mole}$  ;  $\Delta H_{\text{diss}}(\text{Cl}_2) = 58 \text{Kcal/mole}$  ;

$\Delta H_{\text{ion}}(\text{Na}) = 118,5 \text{Kcal/mole}$  ;  $\Delta H_f(\text{NaCl}) = -98,2 \text{kcal/mole}$ ;  $AE = 85,8 \text{Kcal/mole}$ .

$\Delta H_{\text{rét}}(\text{NaCl}) = -185,9 \text{Kcal/mole}$ .

Le tableau suivant donne la comparaison des énergies réticulaires calculées et expérimentales pour quelques composés ioniques d'halogénures alcalins.

Solide ionique	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KCl	RbCl
$E_{\text{rét}}$ calculée(Kcal/mole)	-213,8	-183,3	-170,5	-159,6	-163,2	-157,7
$E_{\text{rét}}$ expérimentale(Kal/mole)	-216,9	-185,9	-176,2	-164,4	-168,5	-162,7

Il montre que, pour les halogénures alcalins, il y a un bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux. Les mesures thermodynamiques confirment donc l'hypothèse d'une structure parfaitement ionique. Cependant, lorsque les valeurs obtenues à partir des deux méthodes sont très différentes, il faut supposer que les liaisons dans le cristal ont un caractère covalent très marqué.