

Module C234

Chimie minérale I

BCG/S3

Pr. Abdelkrim BATAN & Pr. M'barek AZDOUZ

A.U. 2022/2023

INTRODUCTION

Toute matière est un ensemble de particule : atome, ion ou molécule, elle se rencontre dans la nature essentiellement sous trois formes ou états physiques :

- Etat gazeux
- Etat liquide
- Etat solide

La distinction entre les états physiques de la matière repose sur le bilan énergétique entre :

- ☞ **L'énergie de cohésion** (ou *forces de cohésion*) qui tend à rapprocher les particules formant la matière, pour la création (ou l'établissement) d'un ordre et,
- ☞ **L'énergie thermique** (ou *forces d'agitation thermique*), qui tend à séparer les particules formant la matière. Ceci entraîne un désordre.

L'état gazeux : les particules formant la matière à l'état gazeux sont désordonnées du fait que l'énergie thermique (agitation thermique) est plus élevée que l'énergie de cohésion : l'état gazeux a une forme et un volume variable ;

L'état liquide : cet état est intermédiaire entre les états gazeux et solide et est caractérisé par un ordre à courte distance. La matière à l'état liquide est caractérisée par une forme variable et un volume défini.

L'état solide : lorsque l'énergie thermique (agitation thermique) est faible par rapport à l'énergie de cohésion, les mouvements des particules formant la matière deviennent difficiles (absence de liberté de mouvements entre les atomes, les molécules ou les ions qui forment la matière solide), ils ont tendance à s'organiser suivant une configuration ordonnée. La matière se trouve donc à l'état solide.

Les solides ont une forme propre et un volume propre. Ils ont une faible dilatation thermique mais une très faible compressibilité. Il existe deux familles ou formes de solides, elles présentent un ordre mais :

- S'il ne présente pas d'ordre à longue distance, le solide est dit amorphe. C'est le cas des verres.
- S'il présente un ordre à longue distance : le solide est ordonné et périodique dans les 3 directions de l'espace, il forme alors un cristal ou un solide cristallisé.

Les solides cristallins

Sont caractérisés par leur ordre et leur périodicité dans les trois directions de l'espace. Ils se présentent sous des formes géométriques bien définies (cubes, hexagones, rhomboèdres...).

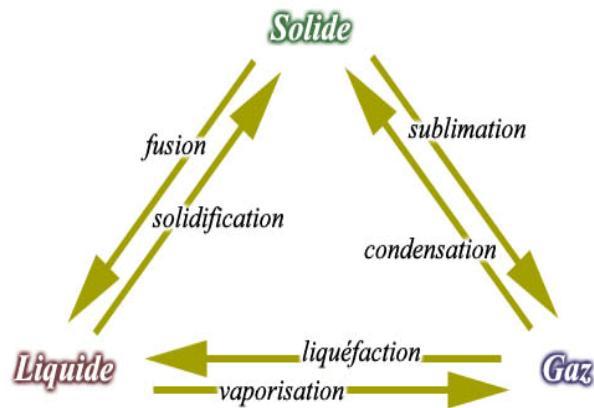
C'est cet arrangement régulier des atomes à grande distance qui distingue essentiellement les solides cristallins des solides amorphes.

Remarque :

Beaucoup de matières (ou substances) peuvent exister dans les trois états physiques. Citons, à titre d'exemple, l'eau que nous connaissons à l'état solide (glace), à l'état liquide, et à

l'état gazeux (vapeur d'eau). Une substance sera dans une phase donnée en fonction de la température et de la pression du milieu.

La matière peut subir un changement d'état (de phase), pour passer d'un état physique à un autre, selon les transformations physiques énumérées sur le schéma suivant :



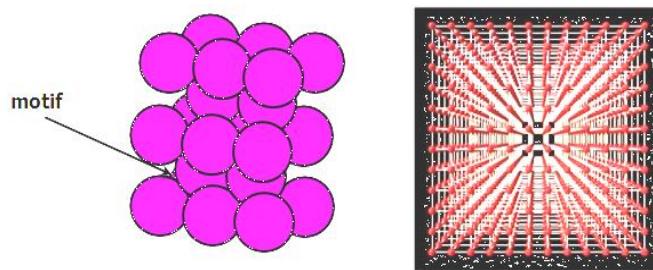
La science qui se consacre à l'étude des solides cristallisés à l'échelle atomique est la cristallographie. La cristallographie est en rapport avec des disciplines aussi diverses que la physique, la chimie, la biophysique, la biologie, la médecine, les sciences des matériaux, la métallurgie ainsi que les sciences de la terre.

CHAPITRE I

NOTIONS GENERALES DE CRISTALLOGRAPHIE

I-1-Définitions

Un cristal idéal (ou parfait) est un arrangement (ou empilement) infini, régulier et périodique de motifs (atome ou groupements d'atomes, un ion, ou bien une molécule) identiques dans les trois directions de l'espace.



I-1-a-Infini : la distance entre deux atomes voisins d'un cristal est de quelques angströms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), donc dans un cristal de 1 micron cube, il y a de l'ordre de 10^{12} atomes, soit 10 000 milliards.

I-1-b-Régulier : les atomes sont empilés de manière ordonnée, selon un schéma répétitif ou "réseau".

I-1-c-Périodicité : L'empilement de motifs (atomes, ions, molécules) de façon régulière dans les trois directions de l'espace forme des structures périodiques.

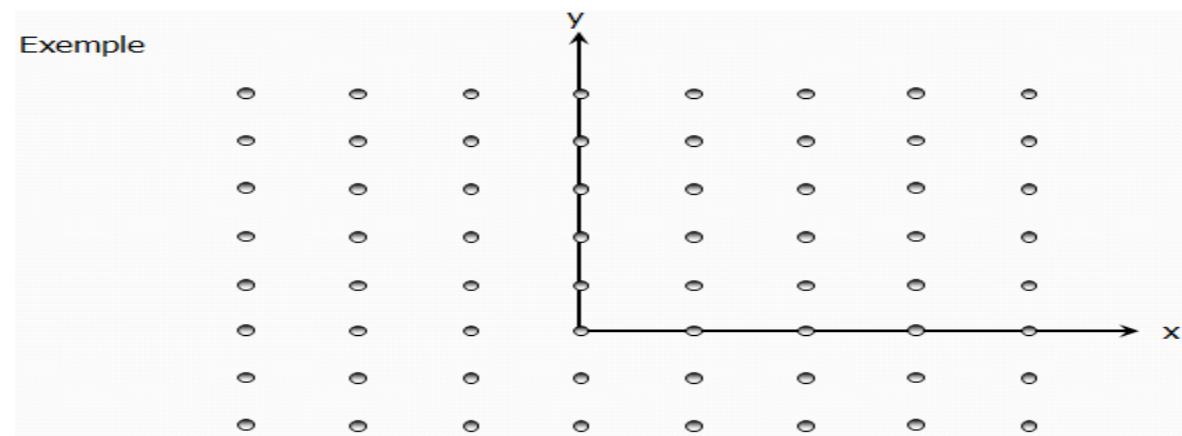
La question qui se pose : comment étudier ce cristal formé par une infinité d'atomes répartis dans les trois directions de l'espace ?

I-2-Nœud :

Un nœud est un point de l'espace qui définit la position de chaque particule dans un cristal.

I-3-Réseau : un ensemble de points, ou "nœuds", répartis périodiquement dans l'espace par translation de trois vecteurs a , b et c (Ces 3 vecteurs sont non coplanaires et déterminent les directions et les distances entre les nœuds du réseau) :

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



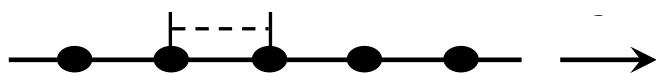
- ☞ Chaque nœud du réseau possède le même environnement,
- ☞ Les nœuds se déduisent les uns des autres par des translations de vecteur.

Il y a donc une périodicité spatiale

Pour illustrer la périodicité spatiale, nous avons choisi des exemples de réseau monodimensionnel (ou monopériodique), bidimensionnel (ou bi périodique) et tridimensionnel (ou tripériodique).

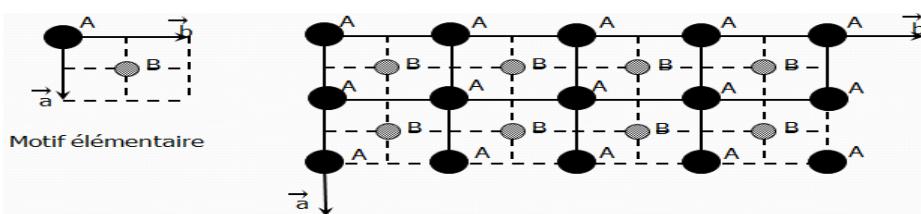
I-3-a- Réseau monodimensionnel

Un réseau monodimensionnel ne contient des nœuds ou des motifs que dans une seule direction de l'espace.



I-3-b- Réseau bidimensionnel

Soit deux atomes A et B se trouvant à deux nœuds différents d'un réseau bidimensionnel. La périodicité de ce réseau bidimensionnelle peut être représentée par :

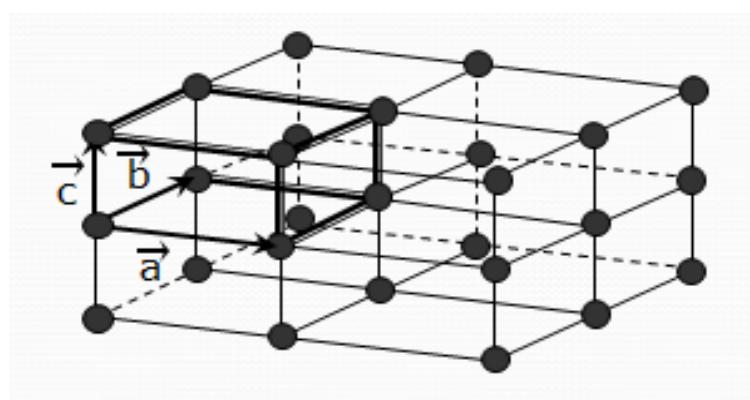


I-3-c- Réseau tridimensionnel

Un réseau tridimensionnel est défini par un espace à trois dimensions déterminées par trois vecteurs a , b et c portés respectivement par les axes ox , oy et oz , faisant entre eux les angles $\alpha(b, c)$, $\beta(c, a)$ et $\gamma(a, b)$.

Exemple :

Les motifs, dans cet exemple, sont des atomes et sont représentés par des sphères. Les nœuds se déduisent les uns des autres par des translations T .



I-4- Motif

C'est la plus petite entité (atomes, molécules) discernable qui se répète périodiquement dans un cristal de telle manière que si on lui applique le vecteur translation $\vec{T} = m \vec{a} + n \vec{b} + p \vec{c}$, il permet de reconstituer l'ensemble de la structure cristalline.

Exemple : un atome de cuivre dans un barreau de ce métal.

Le motif (ou l'élément de base) est attaché à chaque noeud du réseau, et permet d'engendrer tout le réseau par translation des trois vecteurs a , b et c .

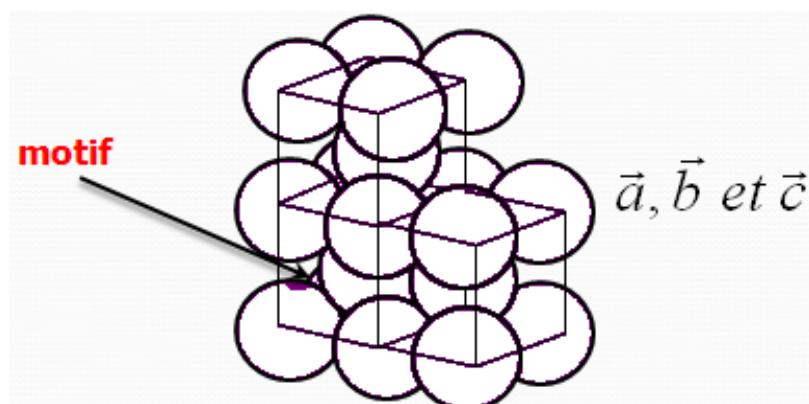
Nous pouvons donc retenir que :

- ☞ Un cristal ou une structure cristalline est l'association d'un réseau et d'un motif,
- ☞ Un réseau est une organisation spatiale et périodique de points, appelés noeuds.

Revenons à l'exemple du cristal :

- ☞ Le cristal peut être considéré comme la juxtaposition d'une infinité de parallélépipèdes construits sur les 3 vecteurs.
- ☞ Ces parallélépipèdes sont appelés chacun Maille.

I-5- Maille cristalline



Une maille cristalline est un parallélépipède permettant de construire le cristal par translation ; elle est construite sur les vecteurs a , b et c ; elle est définie par la longueur de ses trois arêtes a , b et c , exprimées en angströms (\AA), (a , b et c étant les modules des vecteurs élémentaires respectivement) ;

Les grandeurs a , b , c , α , β et γ , sont les six paramètres définissant une maille.

II- Systèmes cristallins et réseau de Bravais

Il existe différentes possibilités pour choisir les paramètres a , b et c et les angles α , β et γ . Ces possibilités génèrent sept systèmes cristallins dont les caractéristiques sont rassemblées sur le tableau ci-dessous.

II-1- Modes de réseaux

II-1- a- Maille primitive ou mode simple

La maille élémentaire est dite maille unitaire, si elle ne comporte qu'un seul motif. Le mode de réseau correspondant, représenté par le symbole P, est alors un mode simple (ou mode primitif).

Système	Angles	Longueurs
Triclinique	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$
Monoclinique	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$
Orthorhombique	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Quadratique (Tétragonal)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$
Cubique	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$
Rhomboédrique (Trigonal)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ et $< 120^\circ$	$a = b = c$
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$

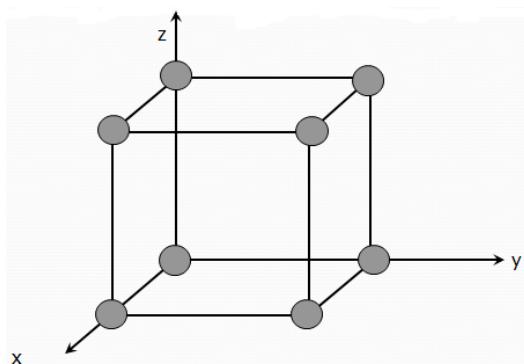


Figure : Maille primitive

II- 1-b- Le mode centré

Il représenté par le symbole **I**, constitue un mode dans lequel un motif identique à celui placé à l'origine occupe le centre de la maille élémentaire.

II- 1-c- Le mode base centrée

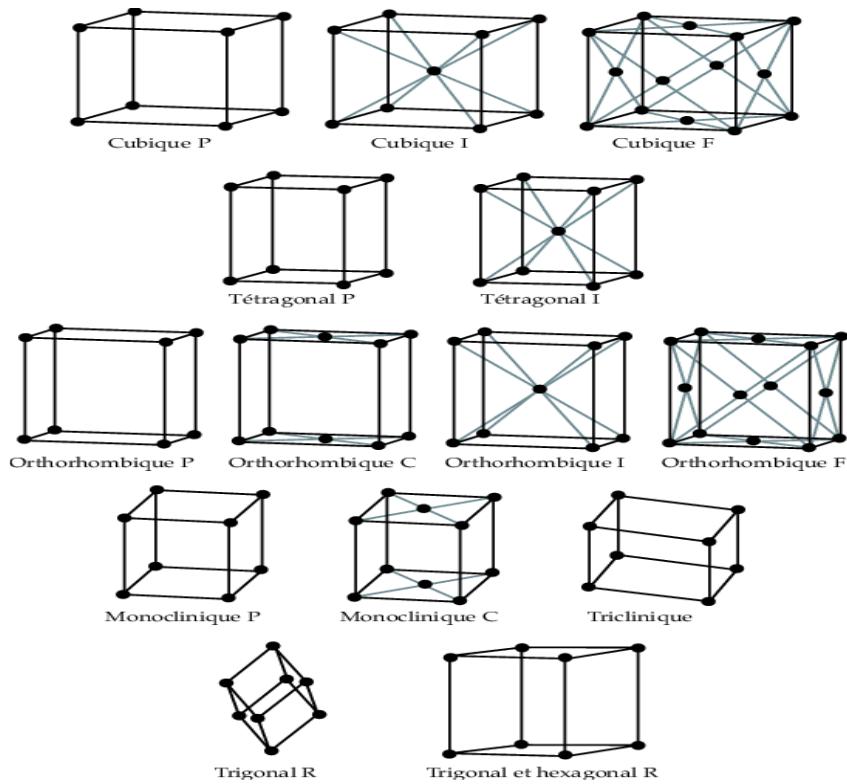
Constitué d'un mode dans lequel un motif identique à celui placé à l'origine, occupe le centre d'une face. Il est noté **A**, **B** ou **C** suivant que la face centrée est yoz , xoz ou xoy .

II- 1-d- Le mode faces centrées

Il est représenté par le symbole **F**, constitue un mode dans lequel un motif, identique à celui placé à l'origine, occupe le centre de toutes les faces.

II-2- Réseaux de Bravais

Bravais a montré que la combinaison convenable des modes de réseau avec les sept systèmes cristallins mène à 14 réseaux qui portent le nom de réseaux de Bravais, représentés sur cette figure.



II-3- Direction ou rangée cristallographique

Une direction ou rangée cristallographique est une droite passant par des nœuds du réseau. Elle est définie par son vecteur de base ou vecteur directeur V (u, v, w) et elle est notée $[u \ v \ w]$.

Le vecteur V (u, v, w) a comme origine celle du réseau et comme extrémité le nœud de coordonnée (u, v, w).

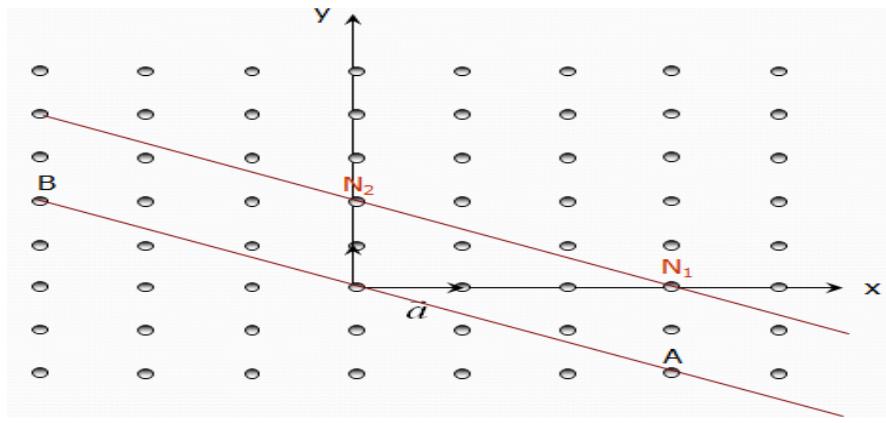
Exemple :

Considérons un réseau bidimensionnel dans lequel on définit un repère orthogonal (xoy) dont les vecteurs de base sont T . Tracer la rangée qui passe par $N_1(3, 0)$ et $N_2(0, 2)$ et déterminer les indices $[u \ v]$ de cette rangée ?

La rangée est désignée par le nœud dont les coordonnées sont des entiers premiers entre eux. Ils peuvent être positifs, négatifs ou nuls. On parle aussi de direction cristallographique pour désigner les indices $[u \ v \ w]$.

Il y a une infinité de droite parallèle à (N_1, N_2) . Pour déterminer les indices de la rangée on considère la droite parallèle à (N_1, N_2) qui doit passer par l'origine. Cette droite rencontre les premiers nœuds du réseau en $A(3, -2)$ et $B(-3, 2)$. Cette famille de rangée est $[3 \bar{2}]$ ou $[\bar{3} 2]$. Le vecteur de base de la rangée est :

$$\vec{OA} = 3\vec{a} - 2\vec{b}$$



II-4- Plans Réticulaires

Un ensemble de nœuds peuvent être répartis dans un même plan. Ce plan est alors appelé plan réticulaire et est noté plan ($h k l$) ; avec h , k et l sont les indices de Miller (h , k et l sont des entiers). Ce plan coupe respectivement les axes ox , oy et oz en :

$$x = a/h, y = b/k \text{ et } z = c/l ;$$

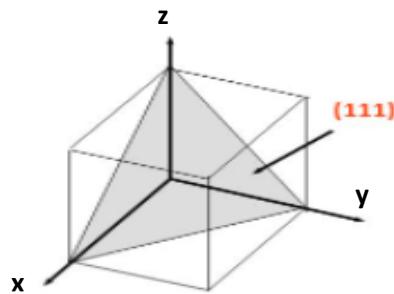
a , b , c étant les normes des trois vecteurs définissant la maille.

Trois nœuds non colinéaires définissent un plan. Par suite de la périodicité du réseau, ces nœuds se répètent régulièrement, par translation, donnant naissance à une famille de plans réticulaires.

Cette famille de plans réticulaires est désignée par les indices de Miller : h , k et l .

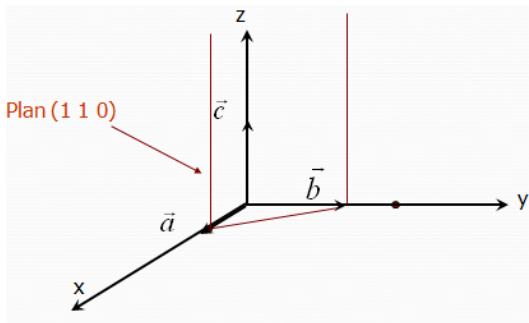
Exemple :

Pour décrire un réseau tridimensionnel, il suffit de considérer un 3^{ème} axe oz de vecteur de base c non coplanaire aux 2 autres. Représenter, à titre d'exemple, les plans réticulaires (1 1 1) et (1 1 0).



Plan (1 1 1) coupe :

- ☞ l'axe ox en $a/1$
- ☞ l'axe oy en $b/1$
- ☞ et l'axe oz en $c/1$



Plan (1 1 0) coupe :

- ☞ l'axe ox en $a/1$
- ☞ l'axe oy en $b/1$
- ☞ et ne coupe jamais l'axe oz car $c/0$ est infini.

CHAPITRE II

CRISTAUX METALLIQUES

La classification des solides cristallisés est basée sur la nature des interactions d'origine électrostatique entre les atomes et entre cortèges électroniques qui assurent les liaisons. On peut distinguer autant de catégories de solides que de type de liaisons possibles :

- Liaison métallique \Leftrightarrow solides métalliques
- Liaison ionique \Leftrightarrow solides ioniques
- Liaison covalente \Leftrightarrow solides covalents
- Liaison moléculaire \Leftrightarrow solides moléculaires

II-1- Qu'est-ce qu'un métal ?

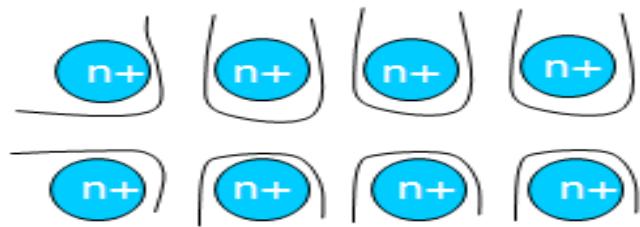
Les métaux occupent la grande partie de la classification périodique. Un métal ne possède qu'un petit nombre d'électrons de valence. Ces électrons de valence sont faiblement liés aux atomes du fait de la faible électronégativité des métaux. Les atomes métalliques atteignent la configuration de gaz noble en cédant ces électrons.

Li CFC HC CC	Be HC																		
Na CFC HC CC	Mg HC																		
K CFC	Ca HC CC	Sc CFC HC	Ti CFC HC	V CFC	Cr CFC	Mn CFC CC	Fe CFC HC CC	Co HC CC	Ni CC	Cu CC	Zn HC	Ga	Ge	As	Se	Br			
Rb CFC	Sr HC CC	Y CFC HC	Zr CFC HC	Nb CFC	Mo CFC	Tc HC	Ru HC	Rh CC	Pd CC	Ag CC	Cd HC	In	Sn	Sb	Te	I			
Cs CFC	Ba CFC	La CFC HC CC	Hf CFC HC	Ta CFC	W CFC	Re HC	Os HC	Ir CC	Pt CC	Au CC	Hg	Tl HC	Pb CC	Bi	Po	At			

Structure cristalline des métaux

II-2- Comment est obtenu un solide métallique ?

Les atomes du métal s'unissent entre eux en cédant leurs électrons de valence. Nous obtenons alors des atomes métalliques chargés positivement. Les électrons cédés forment une distribution électronique délocalisée (ces électrons n'appartiendront ni un atome ni un autre et se déplacent librement entre les atomes métalliques chargés positivement). Cette distribution électronique est appelée nuage d'électrons ou gaz d'électrons. Ce nuage d'électrons, de charge négative, assurent la cohésion entre les différents atomes du métal chargés positivement pour former un solide métallique. Ainsi un métal peut être considéré comme un réseau d'ions positifs immergé dans un nuage d'électrons presque libres.



II-3- Qu'est-ce qu'une liaison métallique ?

La liaison métallique résulte de l'interaction entre les ions positifs du métal et le nuage d'électrons. Cette liaison est non directionnelle. La liaison métallique est une liaison forte.

II-4- Modes d'empilements et structures cristallines des solides métalliques

Le caractère essentiel de la structure cristalline des métaux est le mode d'empilement des atomes qui offre une compacité optimale. Cette compacité s'exprime par le nombre d'atomes tangents à un atome donné. Il y a deux types d'empilement :

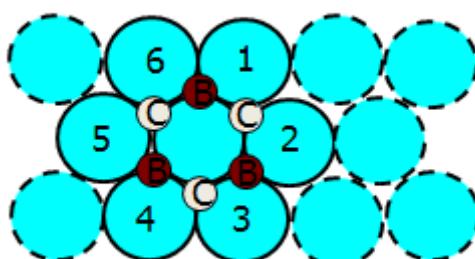
- 1- Empilement compact : réseau *cubique à faces centrées* (*C.F.C.*) et réseau *hexagonal compact* (*H.C.*).
- 2- Empilement semi-compact : réseau *cubique centré* (*C.C.*)

II-4-1- Empilement compact

Dans les cristaux monoatomiques de métaux, les atomes sont considérés comme des sphères rigides indéformables, de même rayon R, repérées par la position de leur centre. Ces sphères s'empilent de telle sorte que le volume occupé par la matière soit maximal (l'espace laissé libre par les sphères est minimal). Cette grande compacité permet de maximiser les forces de cohésion du cristal.

Dans un même plan compact (dense), on peut mettre au maximum 6 sphères en contact autour d'une sphère donnée.

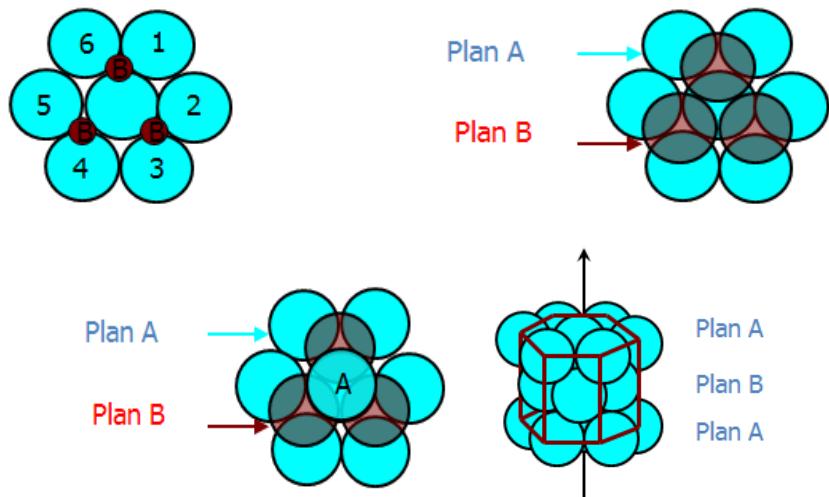
Plan A



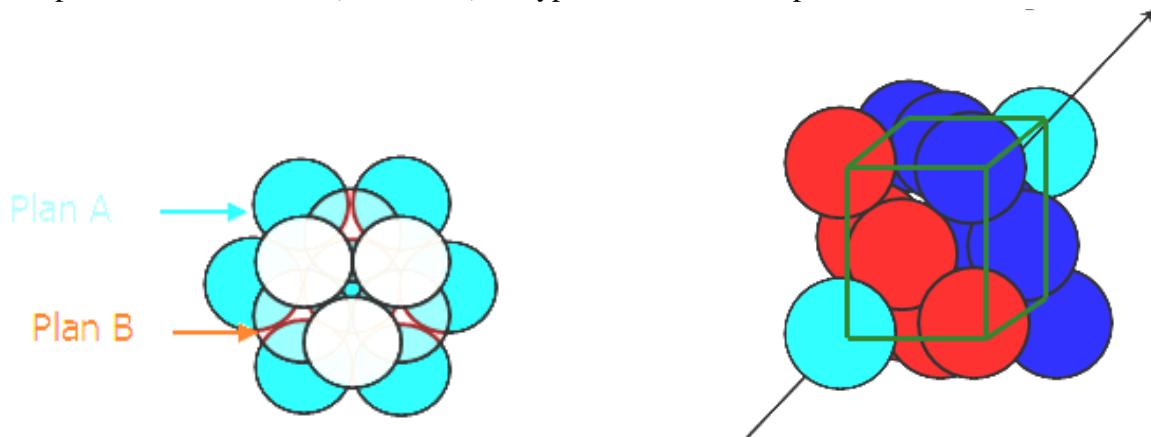
Occupation des interstices (ou cavités) de type B

Pour continuer l'empilement : deux possibilités

Première possibilité : Occupation des interstices (ou cavités) de type A



Empilement hexagonal compact : H.C. : Succession de plans compact ...AB-AB-...
 Occupation des interstices (ou cavités) de type C au-dessus du plan B



Empilement C.F.C. : Succession de plans compacts ABC-ABC
 Direction d'empilement : Diagonale du cube
 Nous allons nous intéresser aux empilements qui aboutissent à des mailles cubiques.
 Les paramètres de la maille cubique vérifient les conditions suivantes :

$$a = b = c$$

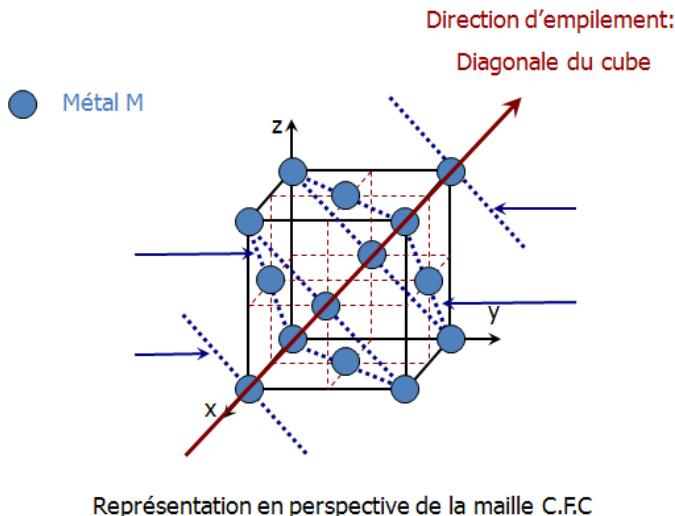
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

II-4-1-a- Structure cubique à faces centrées C.F.C

De nombreux métaux cristallisent dans cette structure C.F.C, parmi lesquels on peut citer : le cuivre, l'or, l'argent, l'aluminium, le fer(γ), etc...

II-4-1-a-1- Description de la maille C.F.C :

La maille est cubique d'arête a , les atomes du métal se trouvent à chaque sommet du cube et au milieu de chacune des six faces du cube.



II-4-1-a-2- Coordonnées réduites

Ce sont les nombres fractionnaires $(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c})$ qui représentent les coordonnées d'un atome au sein de la maille (a , b et c paramètres de la maille). (x , y , z) sont les coordonnées cartésiennes de l'atome considéré.

Les coordonnées réduites sont toujours supérieures ou égale à zéro et strictement inférieures à 1. Dans une maille cubique à faces centrées :

Les atomes aux sommets sont tous représentés par la même coordonnée réduite :

$$(0, 0, 0)$$

Les atomes occupant les centres des 6 faces de la maille sont représentés par 3 coordonnées réduites qui sont :

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

II-4-1-a-3- Multiplicité d'une maille

La multiplicité ou le nombre de motifs par maille (noté z ou n), est le nombre de groupement formulaire (atome, molécules) contenu dans une maille.

☞ Les mailles élémentaires étant empilées, un motif peut être partagé par plusieurs mailles. Pour déterminer le nombre d'atomes (n) réellement contenus dans une maille il faut compter le nombre de mailles auxquelles appartient chacun des atomes.

Dans la maille C.F.C, les atomes du métal se trouvent à chaque sommet du cube et au milieu de chacune des six faces du cube.

☞ Atomes aux sommets :

Chaque atome au sommet appartient à 8 mailles voisines. Pour une maille cubique, chaque atome au sommet appartient à 8 mailles voisines, il compte donc pour 1/8, on aura :

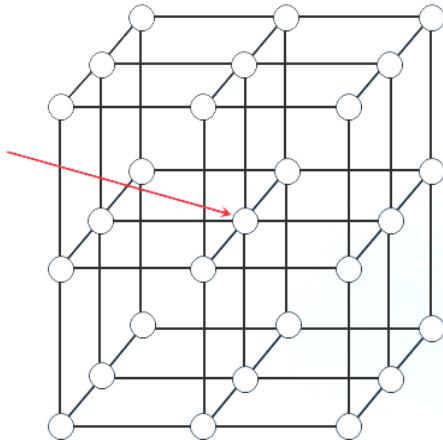
$$8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ atome par maille.}$$

☞ Atomes aux centres des faces :

Chaque atome au centre d'une face est commun à 2 mailles. Pour une maille, chaque atome au centre d'une face compte pour 1/2. Nous avons 6 atomes aux centres des faces :

$$6 \times 1/2 = 3 \text{ atomes par maille}$$

Pour une maille C.F.C., $z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 1 + 3 = 4$ motifs par maille



II-4-1-a-4- Calcul de la compacité pour une maille C.F.C

La compacité est le rapport entre le volume occupé par les **n** atomes de la maille et le volume de la maille considérée). La compacité est notée C.

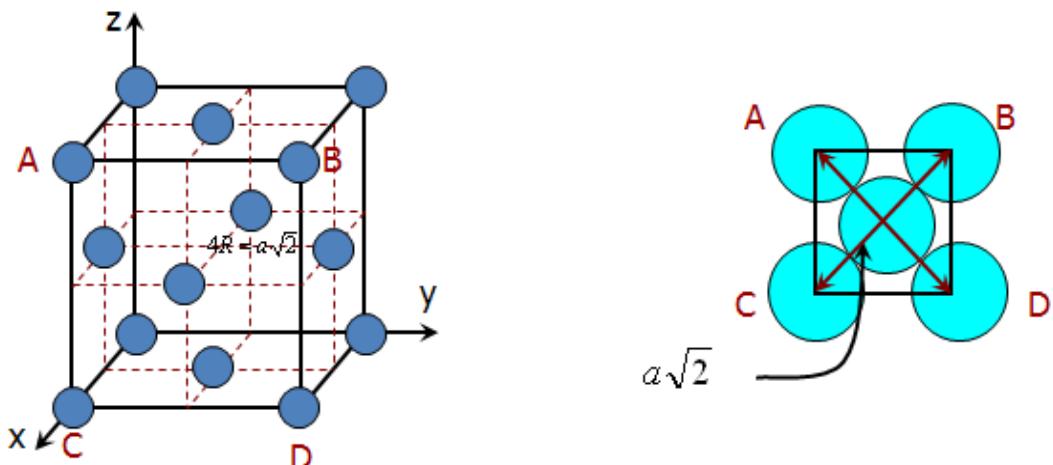
$$\begin{aligned} C &= \frac{\text{Volume occupé par les (n) atomes de la maille}}{\text{Volume de la maille}} \\ &= \frac{z \times V(\text{d'un atome})}{V(\text{maille})} \end{aligned}$$

La maille contient 4 atomes, considérés comme des sphères de rayon R qui occupent un volume : $V = 4 \pi R^3/3$ et le volume de la maille cubique est $V' = a^3$ et la compacité sera donc :

$$C = \frac{4 \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

II-4-1-a-5- Relation entre R et a dans le cas d'une maille C.F.C

Nous avons vu que les atomes sont tangents entre eux. Pour une maille C.F.C, cette tangence se fait suivant la diagonale d'une face.



Nous avons donc suivant la diagonale d'une face :

$$4R = a\sqrt{2} \quad \text{et} \quad C = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi (\frac{a\sqrt{2}}{4})^3}{a^3}$$

$$= \pi \frac{\sqrt{2}}{6}$$

$$C = 0,74$$

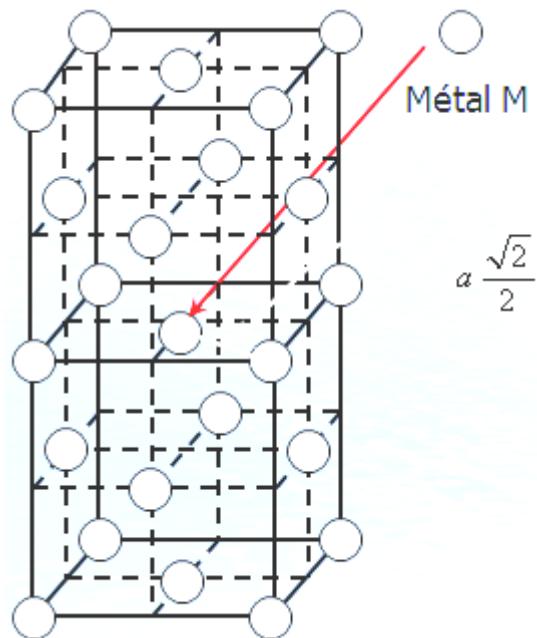
et le taux de compacité est : $\tau = 0,74 \times 100 (\%) = 74\%$

Conclusion :

Pour une structure C.F.C, la compacité est $C = 0,74$. La compacté d'une maille C.F.C est donc une constante, elle est indépendante du paramètre de la maille a et du rayon R du métal.

II-4-1-a-6- Coordinance

C'est le nombre d'atomes les plus proches voisins qui entourent un atome considéré. Dans le cas d'une maille C.F.C chaque atome M de la maille cubique à faces centrées est entouré par 12 atomes voisins à la distance $\frac{\sqrt{2}}{2}$, donc pour une maille C.F.C : la coordinence est égale à 12. Elle est notée $[M] = 12$.



Structure hexagonale compacte (H.C)

Cette structure est celle des petits alcalino-terreux (Be, Mg) et de très nombreux métaux de transition (Ti, Co, Y, Zr,...etc).

Les paramètres de la **maille hexagonale H.C** vérifient les conditions suivantes :

$$a = b \neq c \quad \text{et} \quad \alpha = \beta = 90^\circ ; \quad \gamma = 120^\circ$$

Description de la maille H.C

- ☞ La maille est hexagonale de paramètres **a** et **c**, où les atomes du métal se trouvent :
- aux sommets et aux centres de 2 faces hexagonales (Ces 2 faces hexagonales constituent les 2 bases de la maille H.C)
- et 3 autres atomes à l'intérieur de la maille

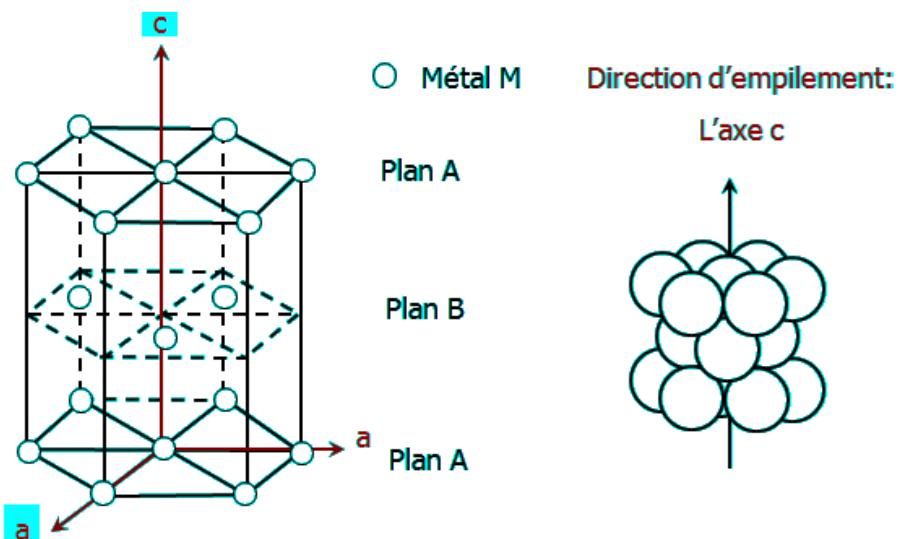


Figure : Représentation en perspective de la maille hexagonale

Description de la maille élémentaire HC (pseudo-maille H.C) :

- ☞ Un atome à chaque sommet de la maille
- ☞ Un atome au centre d'un triangle équilatéral (correspondant à la moitié du losange), situé dans le plan de côté $c/2$.

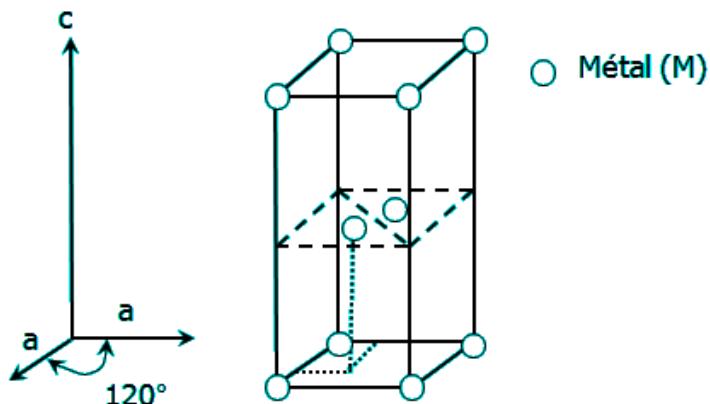


Figure : Représentation en perspective de la pseudo maille hexagonale

Coordonnées réduites

☞ Les atomes aux sommets de la maille élémentaire sont tous représentés par la même coordonnée réduite :

$$(0, 0, 0).$$

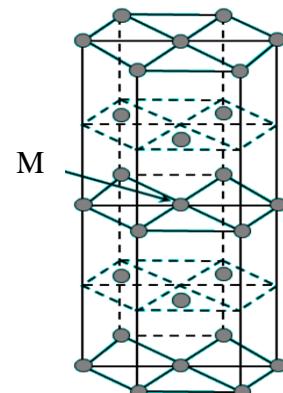
☞ L'atome à l'intérieur de la pseudo-maille, a pour coordonnée réduite :

$$(2/3, 1/3, 1/2) \text{ ou bien } (1/3, 2/3, 1/2)$$

Coordinence

Considérons l'atome M se trouvant au centre de la face hexagonale supérieure de la maille :

Cet atome est tangent à 6 atomes voisins appartenant au même plan. De part et d'autre de ce plan, le même atome est tangent à 3 atomes appartenant à un plan inférieur à celui auquel appartient l'atome considéré et 3 atomes appartenant à un plan supérieur auquel appartient l'atome considéré. D'où la coordinence $[M] = 12$.



Multiplicité de la maille triple H.C

Dans une maille hexagonale :

- Chacun des 12 atomes qui se trouvent aux sommets, est partagé par six autres mailles, donc chacun des 12 atomes aux sommets compte pour $1/6$.
- Chacun des deux atomes se trouvant au milieu des deux faces est commun à deux mailles, il compte chacun pour $1/2$.
- Chacun des 3 atomes situés à l'intérieur de la maille est compté pour 1.

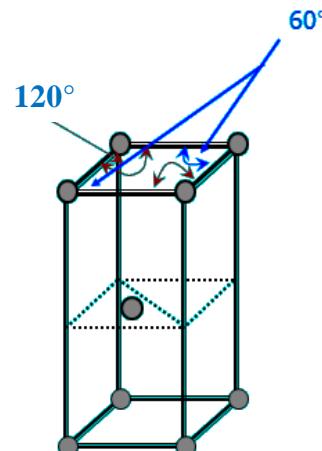
Le nombre de motifs par maille H.C est donc :

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

Multiplicité de la maille pseudo-maille H.C

Si on considère une maille élémentaire on a :

- 4 atomes se trouvant sur 4 sommets faisant un angle de 120° : sont communs à 6 mailles élémentaires, ils comptent pour $1/6$.
- 4 atomes se trouvant sur 4 sommets faisant un angle de 60° : sont communs à 12 mailles élémentaires, ils comptent pour $1/12$.
- Un atome à l'intérieur de la maille élémentaire comptant pour 1.



Il y a donc en tout :

$$z' = 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2 \text{ atomes/pseudo-maille}$$

Donc :

$$z = 3 z'$$

Remarque :

La maille hexagonale n'est compacte que si l'atome situé au centre de la maille est en contact avec les atomes des deux plans de côtés a et c . Il existe donc une relation entre a et c , hauteur du parallélépipède : C'est la condition de compacité d'une maille hexagonale.

Pour qu'une structure soit hexagonale compacte idéale et ayant une coordinence de 12, les paramètres a et c de la maille doivent remplir la condition suivante :

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

Compacité de la maille H.C

En considérant une pseudo-maille, le volume occupé par les atomes est :

$$V = n \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \text{Avec } n=2 \text{ (pseudo-maille H.C)}$$

Le volume de la pseudo maille hexagonale est donné par :

$$\begin{aligned} V' &= (\vec{a} \wedge \vec{b}) \bullet \vec{c} \\ V' &= a \times b \times c \times \sin(\gamma) \quad \text{avec } \gamma = 120^\circ \\ V' &= a^2 c \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \end{aligned}$$

L'empilement hexagonal étant compact, on a alors : $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$

La compacité est donnée par :

$$C = \frac{V}{V'} = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{a^3 \sqrt{2}}$$

qui est après simplification :

$$C = \pi \frac{\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

et le taux de compacité est :

$$\tau = 74\%$$

II-5- Sites d'insertion dans les structures

Nous avons vu que le cristal métallique contient toujours une certaine proportion d'espace vide.

Pour les structures métalliques dérivant d'un empilement compact :

Réseau C.F.C : $\tau = 74\% (C = 0,74)$ \implies il reste donc 26% d'espace vide ;

Réseau H.C : $\tau = 74\% (C = 0,74)$ \implies il reste donc 26% d'espace vide.

Pour les structures métalliques dérivant d'un empilement semi-compact :

Réseau C.C : $\tau = 68\% (C = 0,68)$ \implies il reste donc 32% d'espace vide.

Cet espace vide dans les structures métalliques s'appelle : site d'insertion.

On peut envisager de loger des atomes plus petits dans ces sites vides pour former des composés d'insertion. Ces composés sont appelés des alliages métalliques.

Exemple :

Les plus importants des alliages sont :

- ✓ Fer-Carbone (fontes et aciers)
- ✓ Or-Cuivre, ... etc.

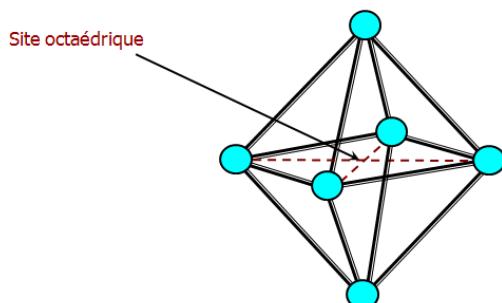
II-5-a- Types de sites

Il existe dans ces deux empilements des espaces vides entre les sphères (atomes), appelés sites. Ces sites peuvent accueillir d'autres atomes. Ces sites sont de deux types :

II-5-a-1- Site octaédrique et site tétraédrique.

Un site octaédrique est l'espace vide délimité par l'arrangement de six atomes équidistants dont les noyaux forment un octaèdre.

Un octaèdre est un polyèdre à 8 faces et 6 sommets. Les 8 faces sont des triangles équilatéraux. Le centre de cet octaèdre correspond au centre du site octaédrique.



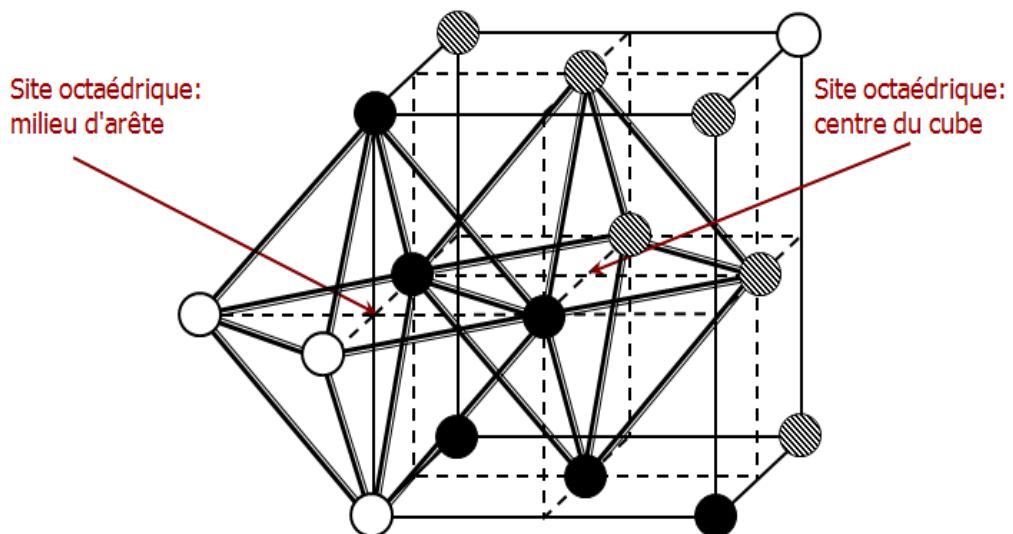
Tout atome placé en site octaédrique a **une coordinence [6]**

II-5-b- Identification des sites dans la structure C.F.C

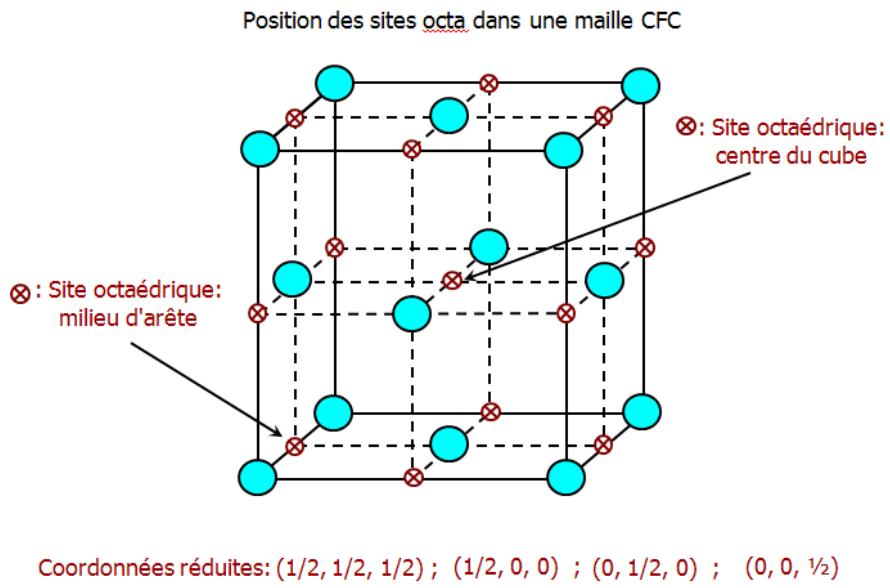
II-5- b-α- Les sites octaédriques :

Les sites octaédriques dans une maille C.F.C se situent :

- au centre du cube ;
- au milieu de chaque arête.



II-5- b- α -1- Position des sites octaédriques dans une maille CFC



En plus du centre du cube, il existe 12 arêtes dans une maille cubique, et chaque arête étant commune à 4 mailles, le nombre de sites octaédriques dans une maille C.F.C est 4 (égale au nombre d'atomes dans la maille) :

$$\text{Centre du Cube : } 1 \times 1 = 1$$

+

$$\text{Milieu d'arête : } 12 \times 1/4 = 3$$

Conclusion :

Un ensemble de n atomes (sphères) génère n sites octaédriques ;

Nombre de sites octaédriques = nombre de motifs par maille.

II-6- Structures non compactes

II-6-1- Structure cubique centrée

Dans cette structure qui dérive d'un assemblage non compact, les atomes occupent les sommets et le centre de la maille.

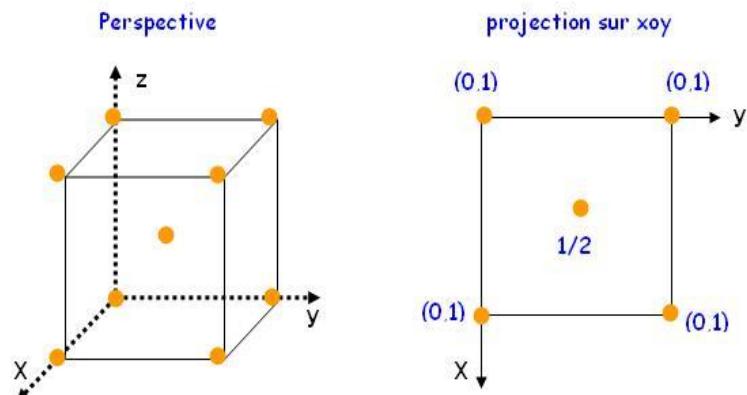


Figure : Représentation en perspective (a) et en projection sur le plan xoy (b) de la maille d'une structure CC.

Nombre de motifs par maille :

$$n = 2 : 8 \times (1/8) \text{ (sommets)} + 1 \times 1 \text{ (centre).}$$

Compacité :

Pour déterminer la valeur de $C = z.v/V$ il faut connaître la relation reliant a et r . Les atomes sont tangents selon la diagonale principale du cube :

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

C'est-à-dire :

$$\begin{aligned} C &= nv/V = (2.4/3 \cdot \pi r^3)/a^3 = (8/3 \cdot \pi r^3)/(4r/\sqrt{3})^3 \\ &= 24\sqrt{3} \cdot \pi r^3 / 192 \cdot r^3 \end{aligned}$$

donc :

$$C = \sqrt{3} \cdot \pi / 8 = 0,68$$

Il ressort que 68% du volume global de la maille sont occupés par des atomes et les 32% sont vides. Donc, l'empilement cubique centré est moins compact que celui de CFC et de HC.

Coordinence :

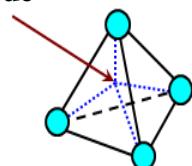
Considérant par exemple l'atome situé au centre de la maille CC, Cet atome est entouré de 8 atomes (environnement cubique), et puisque toutes les positions atomiques sont équivalentes, la coordinence est donc égale à 8.

II-5- b-β- Site tétraédrique

Un site tétraédrique est l'espace vide délimité par l'arrangement de 4 atomes disposés aux sommets d'un tétraèdre.

Le tétraèdre est un polyèdre à 4 sommets dont les 4 faces sont des triangles équilatéraux. Le centre de ce tétraèdre constitue le centre du site tétraédrique.

Site tétraédrique



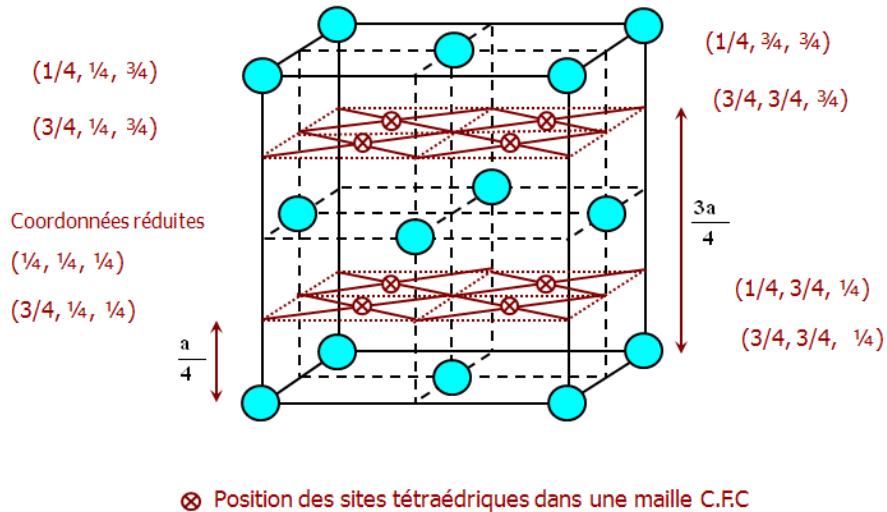
Tout atome placé en site tétraédrique a une coordinence [4]. Dans une maille C.F.C, les sites tétraédriques sont situés aux centres des 8 cubes d'arête $a/2$. Il y en a donc 8 au total, soit deux fois le nombre d'atomes de la maille.

Conclusion :

Un ensemble de **n** atomes (sphères) génère **2n** sites tétra ;

Nombre de sites Tétra = 2 x nombre de motifs par maille.

II-5- b- β -1- Position des sites tétraédriques dans une maille CFC



II-5- b- β -2- Position des sites tétra et octaédriques dans une maille H.C.

Il y a autant de sites que de positions :

Sites [4] : 4 sites par pseudo-maille ce qui correspond à 4 positions :

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

Sites [6] : 2 sites par pseudo-maille, donc 2 positions :

$$(1/3, 2/3, 1/4); (1/3, 2/3, 3/4).$$

Ces positions permettent de décrire la maille hexagonale.

Le bilan des sites [4] est donc :

$$1/8 : (3 \times 1) = 3$$

$$3/8 : (1 + 6 \times 1/3) = 3$$

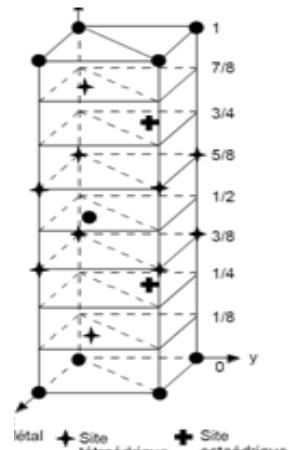
$$5/8 : (1 + 6 \times 1/3) = 3$$

$$7/8 : (3 \times 1) = 3$$

Soit un total de $3 + 3 + 3 + 3 = 12$ sites [4]/maille.

Les sites [6] se trouvent sur les plans $1/4$ et $3/4$ de la maille hexagonale compacte et sont au nombre de 6.

Dans ce cas aussi, le nombre de sites tétraédriques est double de celui du motif et celui des sites octaédriques est égale au nombre de motif par maille.



II-5- b- β -3- Position des sites tétra et octaédriques dans une maille C.C.

Sites tétraédriques

Situés aux $1/4$ et $3/4$ des médiatrices des arêtes, 4 sites par face conjointe à 2 mailles : $6 \times 4/2 = 12$ sites par maille.

Soit au total 12 sites tétraédriques par maille.

Sites octaédriques

Centre des faces : 6 faces conjointes à 2 mailles : $6/2 = 3$ sites par maille et,

Milieu des arêtes : 12 arêtes conjointes à 4 mailles : $12/4 = 3$ sites par maille.

Soit au total 6 sites octaédriques par maille.

Remarque :

La maille cubique simple présente aussi des sites vacants, on parle dans ce cas du site cubique lorsqu'il s'agit du centre du cube.

II-7- Les alliages

Alliage, produit métallique obtenu par incorporation d'un ou plusieurs éléments à un métal. Les alliages à deux composants sont dits binaires, ceux qui contiennent trois composants sont appelés alliages ternaires. Comme les métaux purs, les alliages ont un éclat métallique et sont des conducteurs de chaleur et d'électricité. Des composés qui contiennent un métal et des produits non métalliques, comme par exemple le carbone, sont également appelés alliages. Le plus important de ceux-ci est l'acier. Les aciers simples à base de carbone contiennent environ 0,5% de manganèse et jusqu'à 0,8% de carbone, le reste étant constitué de fer.

II-7-1- Préparation des alliages

On peut préparer les alliages par fusion. Lors de la fabrication de l'acier, on effectue une trempe de l'acier (refroidissement rapide) dans un domaine précis de température, suivi d'un réchauffement. Cela permet de stabiliser la structure de l'alliage et de réguler sa dureté. La métallurgie des poudres permet de préparer des alliages aux propriétés spécifiques. Dans le frittage, les alliages sont préparés par mélange des poudres sèches des matériaux, comprimés sous haute pression et chauffés jusqu'à des températures supérieures à leurs points de fusion. On obtient un alliage solide et homogène.

II-7-2- Propriétés des alliages

En général, les propriétés des alliages sont très différentes de celles de leurs éléments constitutifs. Par exemple, la résistance mécanique et la résistance à la corrosion d'un alliage peuvent être considérablement supérieures à celles de ses constituants pris séparément. C'est pourquoi on utilise plus fréquemment les métaux alliés que les métaux purs. Cependant, les propriétés d'un alliage n'évoluent pas de façon linéaire avec celles des constituants qui le composent. Il est donc difficile de prévoir les caractéristiques d'un alliage à partir des propriétés de ses composants. Ainsi, on détermine expérimentalement les propriétés d'un alliage donné. En général, les alliages ont une température de fusion inférieure à celle de leurs constituants.

II-7-3-Types d'alliages

Il y a deux types d'alliages qui proviennent :

Solution solide de **substitution**, dans ce cas, les deux métaux cristallisent dans le même système et s'ils ont des rayons atomiques voisins, le réseau conserve la même structure ; mais il comporte des atomes de l'un et de l'autre métal, répartis au hasard.

Solution solide d'**insertion**, des atomes étrangers dont le rayon est plus faible que celui des sites vides créés par les atomes constituant le réseau initial, peuvent venir occuper les sites vides dans le réseau.

Il existe deux types d'insertion possibles, l'insertion en site tétraédrique où l'atome inséré occupe le centre d'un tétraèdre dont les sommets sont formés par des atomes du solvant

métallique, et l'insertion en site octaédrique où les atomes insérés occupent le centre d'un octaèdre.

Seuls 4 éléments ont des rayons atomiques inférieurs à celui des atomes métalliques et sont donc susceptibles de s'insérer dans ces sites. Ce sont respectivement l'hydrogène, l'oxygène, le carbone et l'azote. Ces quatre éléments jouent en particulier un rôle prépondérant, même à des teneurs très faibles, dans les aciers inoxydables comme dans les aciers ordinaires.

II-8- Diffraction des rayons X

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocrystaux).

II-8-a- Principe de la méthode

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tripériodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires d'indice de Miller ($h k l$). Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0,15 Å à 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction des rayons X.

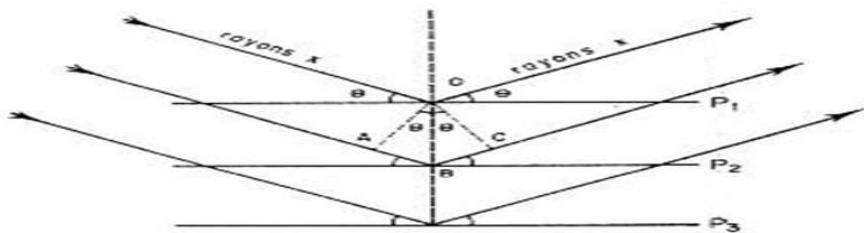


Figure : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires. P₁, P₂, P₃, sont les plans réticulaires.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier : $\delta = AB + BC = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$.

Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence θ_{hkl} et est caractéristique de la distance interréticulaire d_{hkl} . Si l'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle θ_{hkl} l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée : $2d \sin\theta = n\lambda$

n : ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d : distance de deux plans réticulaires,

θ_{hkl} : angle d'incidence des rayons X.

II-8-b- Diagrammes de poudres de Debye-Scherrer :

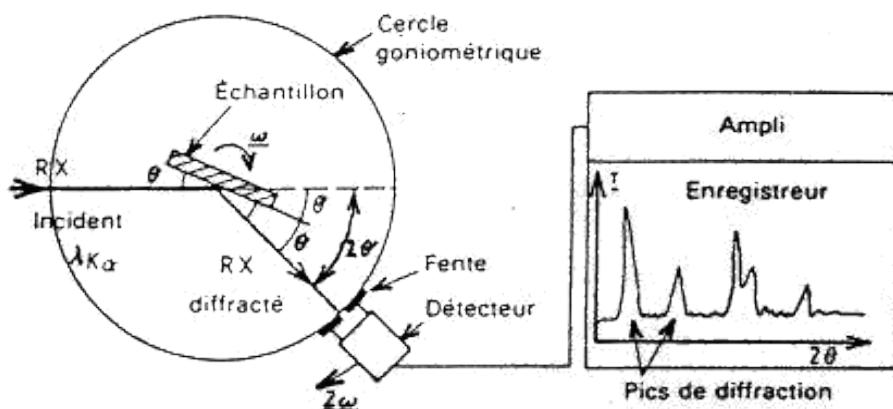


Figure : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

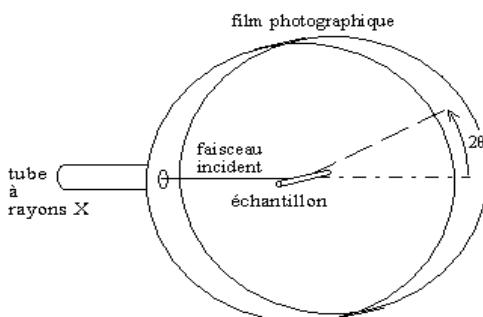


Figure : Chambre de Debye-Scherrer

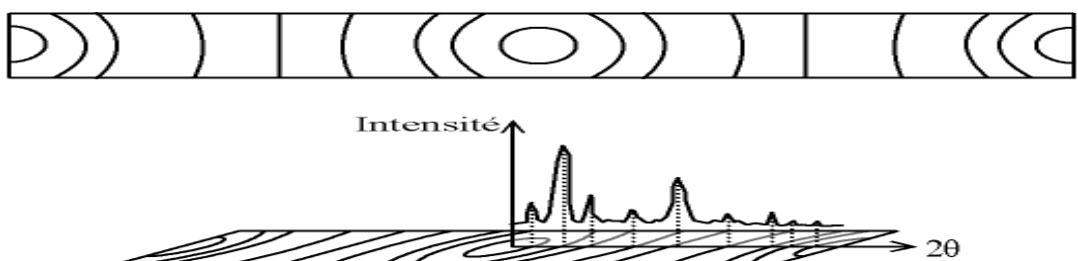


Figure : Cliché de Debye-Scherrer - rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre (Energie du rayonnement : 8047 eV ; Longueur d'onde ($K\alpha 1$) : 1.5405 Å). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (**fentes Soller**) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre (15 mg) sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans, donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on

obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ .

II-8-c- Exemple de diffractogramme de rayons X sur poudre de KNiF₃ :

Ci-dessous le diffractogramme obtenu pour le composé KNiF₃, les raies verticales représentent les raies de diffraction. A chacune de ces raies correspond un triplet d'indices de Miller (h k l).

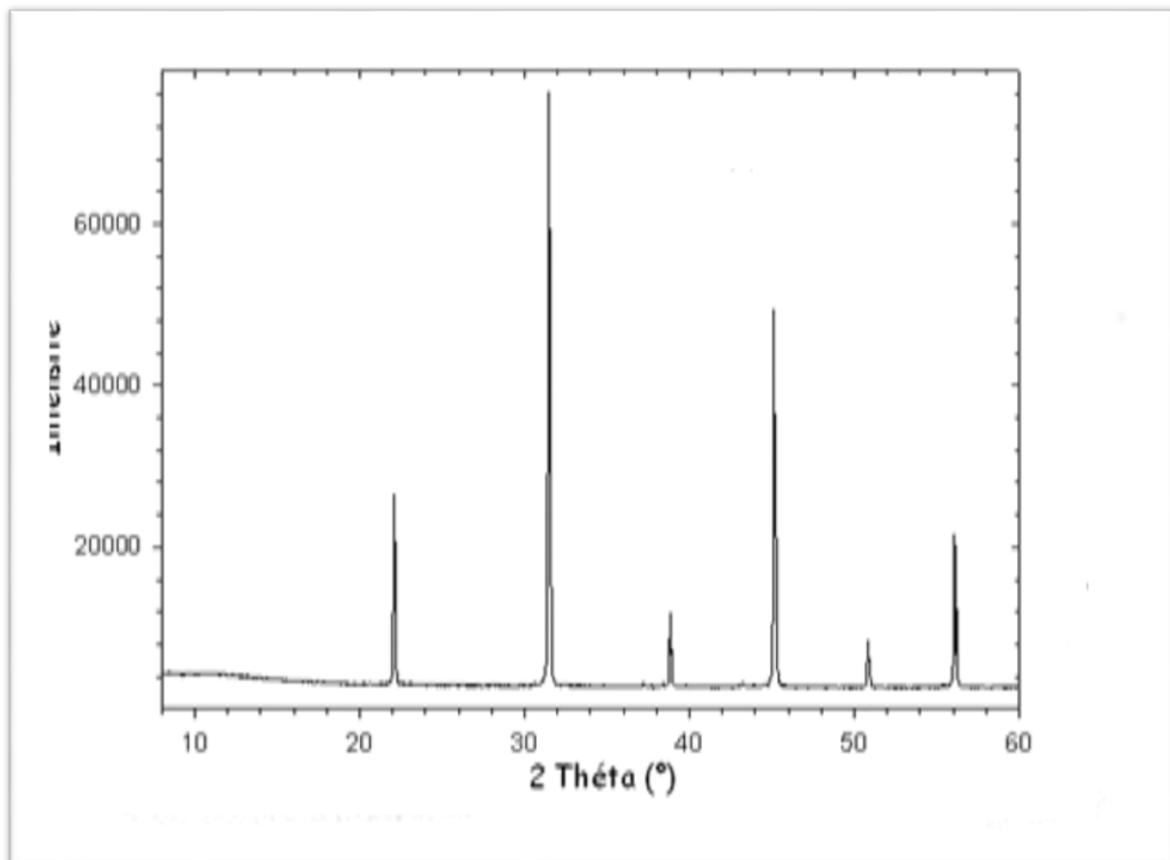


Figure : Diffractogramme de rayons X du composé KNiF₃.
Le traitement de ce diffractogramme (dépouillement et interprétation) conduit à l'attribution du système cristallin qui correspond au composé, de son mode de réseau...

CHAPITRE III

CRISTAUX IONIQUES

III-1- La liaison ionique

On appelle liaison ionique le lien créé par le transfert d'un ou de plusieurs électrons de valence (de la couche électronique externe) entre un atome (donneur) et un autre atome (receveur).

Cette liaison se formera entre un élément très électropositif et un élément très électronégatif.

Il existe des composés ioniques de type AB, AB₂, AB₃ ... (avec Aⁿ⁺ et B^{m-} sont respectivement cation et anion), en plus de ceux qui renferment plusieurs cations différents.

III-2- Solides ioniques de type AB cristallisant dans le système cubique

Dans ces structures la maille élémentaire doit contenir autant d'atomes A que d'atomes B. Cette condition implique que, dans le cas d'une liaison ionique, les charges des deux espèces sont égales en valeur absolue.

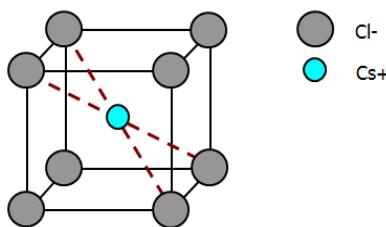
III-2-a- Chlorure de césum CsCl :

III-2- a-1- Description de la maille :

Le chlorure de césum CsCl est un composé ionique cristallisant dans une maille cubique de paramètre a, où :

- ☞ Les anions Cl⁻ forment un réseau cubique simple (C.S) : les Cl⁻ occupent les sommets du cube.
- ☞ Les cations Cs⁺ occupent le centre du cube.

Remarque : Le centre de la maille C.S est appelé site cubique



Représentation en perspective de la maille de CsCl

III-2- a-2- Coordonnées réduites :

Les anions Cl⁻ occupant les sommets du cube sont représentés par la coordonnée réduite :

$$(0, 0, 0)$$

Le cation Cs⁺ occupant le centre du cube est représenté par la coordonnée réduite :

$$(1/2, 1/2, 1/2)$$

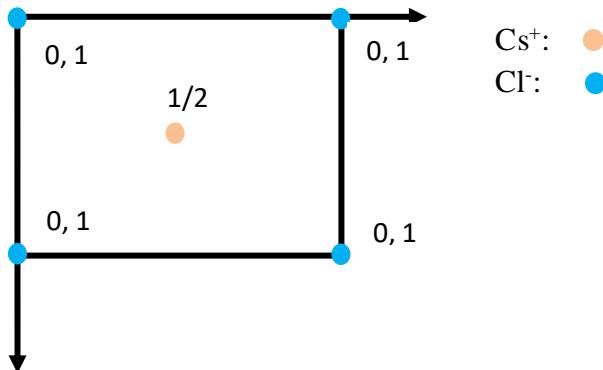
Remarque :

- ☞ On peut avoir une maille CsCl ayant une origine sur les cations Cs⁺ :

Les cations Cs^+ forment un réseau C.S et les anions Cl^- occupent le site cubique de la maille C.S.

☞ On peut donner une projection de la maille suivant un plan (xoy), (yoz) ou (zoy) :

Exemple : La projection de la maille de CsCl sur le plan (xoy) :



III-2- a-3- Coordinence :

Les ions Cl^- et Cs^+ occupent chacun un site cubique, la coordinence est de huit pour chaque ion : $[\text{Cl}^-] = [\text{Cs}^+] = 8$.

L'indice de coordination pour CsCl est : [8,8].

III-2- a-4-Groupement formulaire ou le nombre de motifs par maille z :

Pour les anions Cl^- : puisqu'ils occupent les sommets : $8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ Cl}^-$ par maille

Pour les cations Cs^+ : Cs^+ occupe le centre du cube, on a donc : 1 Cs^+ par maille donc : $z = 1$ (CsCl) par maille.

III-2- a-5- Condition géométrique de stabilité d'une structure de type CsCl

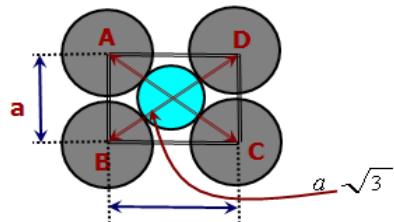
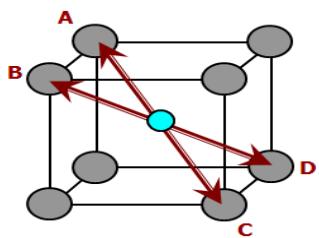
Pour qu'un cation (A^{n+}) de rayon R^+ et un anion (B^{n-}) de rayon R^- forme une structure cubique AB de type CsCl , il existe une condition basée sur des considérations géométriques et qui est traduite par le rapport $R+/R-$:

Les Cl^- et les Cs^+ sont tangents suivant la diagonale principale du cube :

$$2R^+ + 2R^- = a\sqrt{3} \quad \text{Relation 1}$$

Il existe une répulsion entre les anions Cl^- formant le réseau C.S (charges de même nature), cette répulsion s'exprime par :

$$a \geq 2R^- \quad \text{Relation 2}$$



La relation 2 implique :

$$\begin{aligned}
 & (2R^+ + 2R^-) \times \frac{1}{2R^-} \geq \frac{1}{a} \quad \times \quad (2R^+ + 2R^-) \\
 & (2R^+ + 2R^-) \times \frac{1}{2R^-} \geq \frac{1}{a} \quad \times \quad a\sqrt{3} \\
 & \frac{2R^+}{2R^-} + \frac{2R^-}{2R^-} \geq \sqrt{3} \\
 & \frac{R^+}{R^-} + 1 \geq \sqrt{3} \\
 & \frac{R^+}{R^-} \geq \sqrt{3} - 1 = 0,732
 \end{aligned}$$

De même, le rayon de l'anion est toujours supérieur à celui du cation, on a donc : $R^+/R^- < 1$

Conclusion :

Pour qu'une structure cubique AB de type CsCl, soit stable il faut que les rayons R^+ et R^- répondent à la condition :

$$0,732 \leq \frac{R^+}{R^-} < 1$$

Exemples de composés de type CsCl

Composé	CsCl	CsBr	CsI	TlCl	TlBr
a(Å)	6,17	6,44	6,84	5,75	5,96
R^+/R^-	0,93	0,87	0,78	0,83	0,77

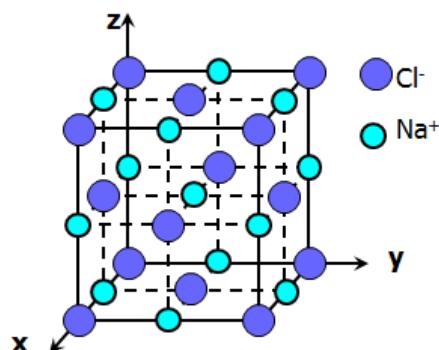
III-2-b- Structure du chlorure de sodium NaCl

Le chlorure de sodium **NaCl** est un composé ionique cristallisant dans une maille cubique de paramètre $a = 5,64\text{\AA}$.

III-2-b- 1- Description de la maille :

Les anions Cl^- forment un réseau C.F.C : Les Cl^- occupent les sommets du cube et le centre des faces.

Les cations Na^+ occupent les sites octaédriques d'un réseau C.F.C : ils se trouvent donc au milieu des arêtes et au centre du cube.



Représentation en perspective de la maille de NaCl

Remarque :

On peut avoir une maille NaCl ayant une origine sur les cations Na^+ , dans ce cas, les cations Na^+ forment un réseau C.F.C et les anions Cl^- occupent les sites octaédriques.

III-2-b- 2- Coordonnées réduites :

des anions Cl^- :

- Les Cl^- aux sommets :

$$(0, 0, 0)$$

- Les Cl^- aux centres des faces :

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

des cations Na^+ :

- Les Na^+ aux milieux des arêtes :

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

- Le Na^+ au centre du cube :

$$(1/2, 1/2, 1/2)$$

III-2-b- 3- Projection de la maille de NaCl sur le plan (xoy)

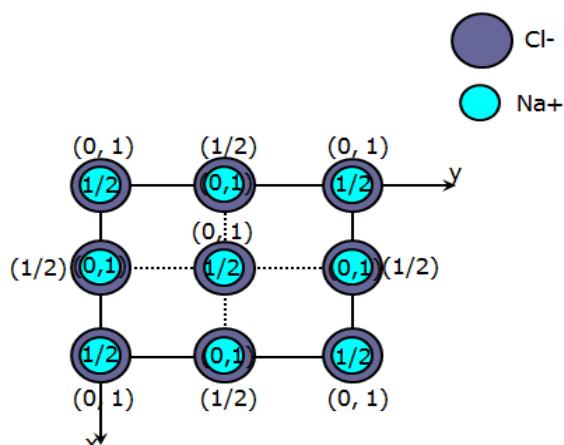


Figure : Projection de la maille de NaCl sur le plan (0 0 1)

III-2-b- 4- Coordinence :

Les cations Na^+ sont entourés de 6 anions Cl^- car ils occupent des sites octaédriques. Donc la coordinence est de 6 pour chaque cation : $[\text{Na}^+] = 6$.

Les anions Cl^- sont entourés de 6 cations Na^+ donc la coordinence est de 6 pour chaque anion : $[\text{Cl}^-] = 6$.

Les ions Na^+ et Cl^- occupent les sites octaédriques. Donc l'indice de coordination de NaCl est : [6, 6]

III-2-b- 5- Nombre de motifs par maille z ou Groupement formulaire

Pour les anions Cl^- :

- Les Cl^- forment un réseau C.F.C :

$$z(\text{Cl}^-) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 1 + 3 = 4 \text{ (Cl}^-)/\text{maille}$$

- Pour les cations Na⁺ :

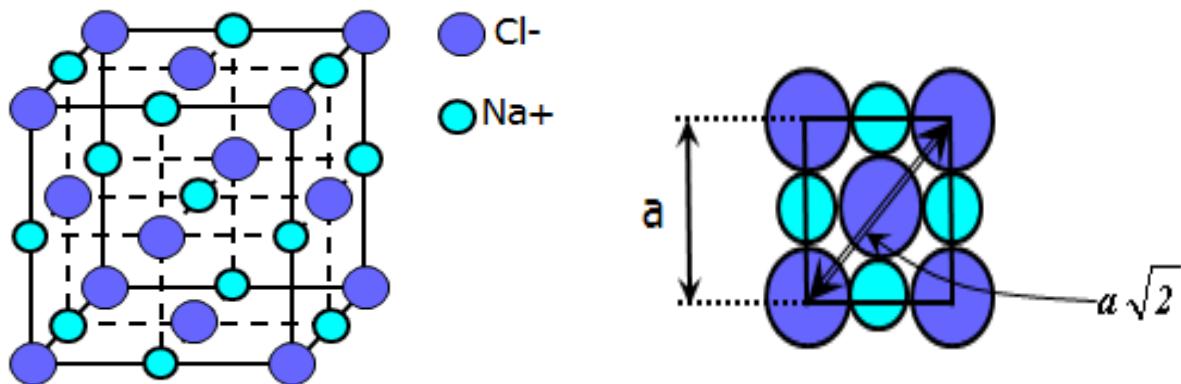
- un Na⁺ occupant le centre du cube est compté pour 1 par maille ;
- les Na⁺ occupant le milieu des 12 arêtes sont comptés chacun pour 1/4 car chaque arête est partagée entre 4 mailles: 12 x (1/4) = 3 ;

$$z(\text{Na}^+) = 1 \times 1 + 12 \times (1/4) = 4(\text{Na}^+)/\text{maille}$$

$$z = 4(\text{Cl}^-) + 4(\text{Na}^+) = 4(\text{NaCl}) \text{ par maille.}$$

Cela veut dire que le groupement formulaire NaCl par maille z est égal à 4 : z = 4

III-2-b-6- Condition géométrique de stabilité d'une structure de type NaCl



Considérons une face de la maille de NaCl, les Cl⁻ et les Na⁺ sont tangents suivant une arête du cube :

$$2R^+ + 2R^- = a \quad (1)$$

Il existe une répulsion entre les anions Cl⁻ formant le réseau C.F.C (charges de même nature), cette répulsion s'exprime par :

$$4R^- \leq a\sqrt{2}$$

Cela signifie que :

$$\frac{1}{R^-} \geq \frac{4}{a\sqrt{2}} \quad (2)$$

$$\textcolor{red}{2R^+ + 2R^- = a} \quad (1)$$

$$\textcolor{red}{(2R^+ + 2R^-) \times \frac{1}{R^-}} \geq \frac{4}{a\sqrt{2}} \quad \textcolor{blue}{\times (2R^+ + 2R^-)}$$

$$\textcolor{red}{(2R^+ + 2R^-) \times \frac{1}{R^-}} \geq \frac{4}{a\sqrt{2}} \quad \textcolor{blue}{\times (a)}$$

$$\frac{R^+}{R^-} + \frac{R^-}{R^-} \geq \frac{2}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}$$

$$\frac{R^+}{R^-} + 1 \geq \sqrt{2}$$

$$\frac{R^+}{R^-} \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Conclusion : Pour qu'une structure cubique AB de type NaCl, soit stable il faut que les rayons R^+ et R^- répondent à la condition :

$$0,414 \leq \frac{R^+}{R^-} < 0,732$$

III-2-b-7- Exemples de composés de type NaCl

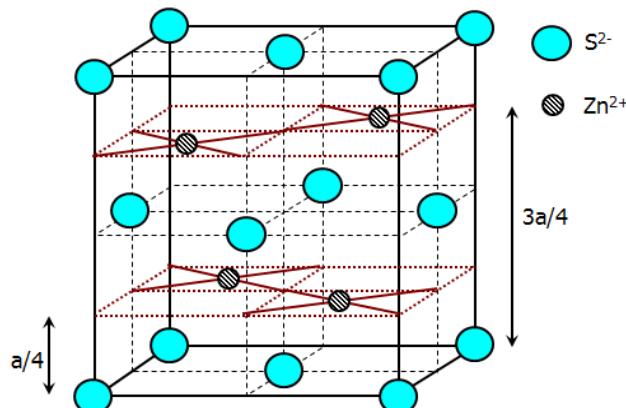
Solide	LiF	NaF	NaBr	NaI	KCl
a(Å)	4,02	4,64	5,98	6,47	6,29
R^+/R^-	0,44	0,70	0,49	0,44	0,73

III-2-c- Structure du sulfure de zinc : ZnS Blende

III-2-c-1- Description de la maille

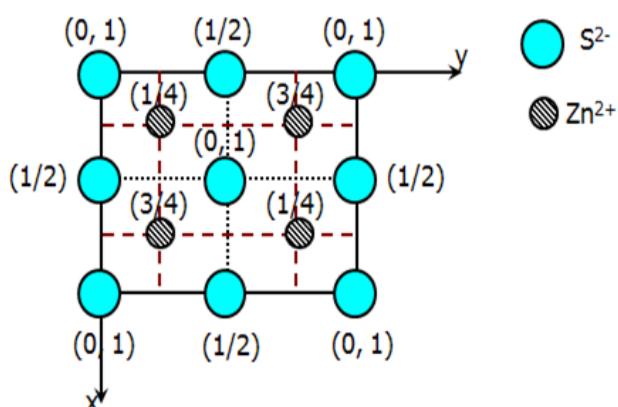
La structure cubique de ZnS est appelée Structure Blende, C'est un composé ionique cristallisant dans une maille cubique de paramètre a , où :

- Les anions S^{2-} forment un réseau C.F.C :
- Les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques d'un réseau C.F.C en quinconce : ils se trouvent donc au centre d'un petit cube d'arête $a/2$.



Représentation en perspective de la maille de ZnS Blende

III-2-c-2- Projection de la maille de ZnS blende sur le plan (xoy)



III-2-c-3- Coordonnées réduites :

Pour les anions S²⁻ :

- Les S²⁻ aux les sommets du cube :

$$(0, 0, 0)$$

- Les S²⁻ aux centres des faces :

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

Pour les cations Zn²⁺ :

Les cations Zn²⁺ occupant la moitié des sites tétraédriques en quinconce (le centre du petit cube d'arête a/2 dans un réseau C.F.C.) sont représentés par les coordonnées réduites :

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

III-2-c-4- Coordinence :

- Les cations Zn²⁺ sont entourés de 4 anions S²⁻ car ils occupent des sites tétraédriques. Donc la coordinence est de 4 pour chaque cation : [Zn²⁺] = 4.
- Les anions S²⁻ sont entourés de 4 cations Zn²⁺ donc la coordinence est de 4 pour chaque anion : [S²⁻] = 4.
- L'indice de coordination de ZnS est = 4-4 ; Les ions Zn²⁺ et S²⁻ occupent les sites tétraédriques.

III-2-c-5- Groupement formulaire ou Multiplicité de la maille z

Pour les anions S²⁻ : les anions S²⁻ forment un C.F.C :

$$z(S^{2-}) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 1 + 3 = 4 (S^{2-})/\text{maille}$$

Pour les cations Zn²⁺ :

Les quatre cations Zn²⁺ occupant les sites tétraédriques se trouvent à l'intérieur de la maille :

$$z(Zn^{2+}) = 4 \times 1 = 4 Zn^{2+} \text{ par maille}$$

On a donc :

$$z = (4 Zn^{2+} + 4 S^{2-}) \text{ par maille}$$

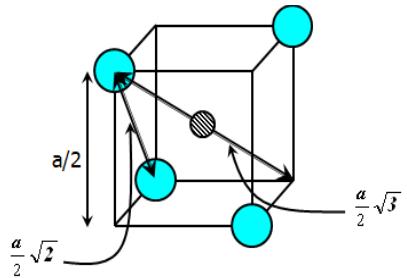
$$z = 4 (ZnS) \text{ par maille}$$

III-2-c-6- Condition géométrique de stabilité de la structure de ZnS blende

Pour déterminer la condition géométrique de stabilité d'une structure cubique AB de type ZnS blende, on peut considérer un site tétraédrique inscrit dans un petit cube d'arête a/2 :

1- Les anions S²⁻ et les cations Zn²⁺ sont tangents suivant la grande diagonale du cube d'arête a/2 :

$$\begin{aligned} \mathbf{R}^+ + \mathbf{R}^- &= \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{a}}{2} \sqrt{3} \right) \\ \mathbf{R}^+ + \mathbf{R}^- &= \frac{\mathbf{a}}{4} \sqrt{3} \quad (1) \end{aligned}$$



2- La répulsion entre les anions S^{2-} formant le réseau cubique à faces centrées (charges de même nature), est exprimée par :

$$4R^- \leq a \sqrt{2} \quad (2)$$

$$\frac{1}{R^-} \geq \frac{4}{a \sqrt{2}} \quad (2)$$

En résumé :

$$R^+ + R^- = \frac{a}{4} \sqrt{3} \quad (1)$$

$$\frac{1}{R^-} \geq \frac{4}{a \sqrt{2}} \quad (2)$$

$$(R^+ + R^-) \quad \times \quad \frac{1}{R^-} \geq \frac{4}{a \sqrt{2}} \quad \times \quad (R^+ + R^-)$$

$$(R^+ + R^-) \quad \times \quad \frac{1}{R^-} \geq \frac{4}{a \sqrt{2}} \quad \times \quad \frac{a \sqrt{3}}{4}$$

$$\frac{R^+}{R^-} + \frac{R^-}{R^-} \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{R^+}{R^-} + 1 \geq \sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$\frac{R^+}{R^-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225$$

Conclusion : Pour qu'une structure cubique AB de type ZnS blende soit stable il faut que les rayons R^+ et R^- répondent à la condition :

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

III-3- Récapitulatif des conditions de stabilité des structures ioniques de type AB

Structure	Coordinence	Limites de stabilité R^+/R^-
CsCl	8-8	$0,732 \leq R^+/R^- < 1$
NaCl	6-6	$0,414 \leq R^+/R^- < 0,732$
ZnS	4-4	$0,225 \leq R^+/R^- < 0,414$

III-4- Relation entre d(cation-anion) et le paramètre a pour les composés ioniques cubiques de type AB

III-4-a- Structure de type CsCl :

Cations et anions sont tangents suivant la diagonale principale du cube :

$$2R^+ + 2R^- = a\sqrt{3}$$

Donc :

$$d(\text{cation}-\text{anion}) = R^+ + R^- = \frac{a}{2}\sqrt{3}$$

III-4-b-Structure de type NaCl

Cations et anions sont tangents suivant une arête :

$$2R^+ + 2R^- = a$$

donc :

$$d(\text{cation}-\text{anion}) = R^+ + R^- = a/2$$

III-4-c-Structure de type ZnS blende

Cations et anions sont tangents suivant la diagonale principale du petit cube d'arête $a/2$:

$$d(\text{cation}-\text{anion}) = R^+ + R^- = \frac{a}{4}\sqrt{3}$$

III-5- Rayons ioniques et structures

Les rayons ioniques de tous les éléments du tableau périodique déterminés par différentes méthodes et pour diverses coordinences ont été classés par Shannon et Prewitt.

La méthode la plus précise pour déterminer les rayons des ions est celle basée sur la mesure, par diffraction des rayons X, des densités électroniques autour des noyaux des atomes liés : les rayons des ions se mesurent alors par la distance des noyaux au minimum de densité électronique.

Exemple : NaCl

Pour NaCl (figure) les rayons ioniques déterminés sur les cartes de la distribution électronique $\rho(e^-/\text{\AA}^3)$ dans le plan de base de NaCl d'après des études aux rayons X pour les ions Na^+ et Cl^- à partir des courbes de densités électroniques $\rho(\text{Na}^+)$ et $\rho(\text{Cl}^-)$ sont ainsi :

$$r(\text{Na}^+) = 1.12 \text{ \AA} \text{ et } r(\text{Cl}^-) = 1.69 \text{ \AA}$$

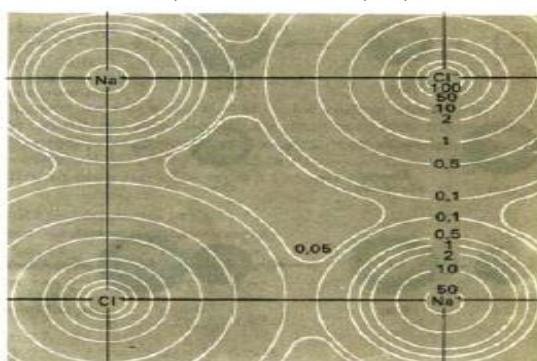


Figure III-5-1 : Densité de la distribution électronique $\rho(e^-/\text{\AA}^3)$ dans le plan de base de NaCl d'après des études aux rayons X

Tableau III-5-1 : Valeurs de r+/r- pour les halogénures alcalins

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	0.44	0.70	0.98	0.92	0.80
Cl	0.33	0.52	0.73	0.82	0.93
Br	0.31	0.49	0.68	0.76	0.87
I	0.28	0.44	0.62	0.69	0.78

Pour les solides ioniques MX, les limites entre lesquels doit se trouver le rapport r+/r- pour obtenir une des trois structures étudiées ne sont pas toujours respectées, les valeurs expérimentales montrent des anomalies en particulier pour la structure blende.

Exemple : LiI (r+/r- = 0.28)

D'après les limites de stabilité, LiI devrait cristalliser dans la structure ZnS blende or sa structure est de type NaCl. Ces anomalies peuvent s'expliquer par la variation du rayon ionique suivant l'indice de coordination : le rayon ionique augmente avec la coordinence de l'ion. Par exemple pour l'ion Na⁺, on trouve les valeurs suivantes des rayons cristallins (meilleure approche que le rayon ionique) :

Coordinence	4	6	8
rNa ⁺ (A°)	1.13	1.16	1.32

D'autre part, les cristaux ont été supposés purement ioniques ce qui est loin d'être le cas pour certains cristaux au caractère covalent très marqué. C'est le cas en particulier pour ZnS où la liaison ne comporte qu'un faible caractère ionique (21%) pour une différence d'électronégativité ($\Delta\chi = 0.93$).

Tableau III-5-2 : Différence d'électronégativité $\Delta\chi$ et caractère ionique de la liaison M-X dans les cristaux MX_n étudiées.

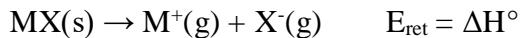
MX _n	$\Delta\chi = \chi_X - \chi_M$	I _{MX} en (%)
CsCl	2.37	75
NaCl	2.23	71
ZnS blende	0.93	21
CaF₂	2.98	89

Le pourcentage ionique IMX de la liaison M-X est calculé par la relation de Pauling :

$$I_{MX} = 100 [1 - \exp[-(\chi_M - \chi_X)^2 / 4]]$$

III-6- Energie réticulaire d'un solide ionique

Définition : L'énergie réticulaire E_{ret} d'un solide ionique est l'enthalpie molaire standard ΔH° de la réaction de dissociation du solide en ions gazeux :



Les réactions de dissociation étant endothermiques, E_{ret} est positif ($E_{ret} > 0$), cette énergie réticulaire peut être déterminée par diverses méthodes en particulier :

- La méthode de l'énergie potentielle électrostatique.
- La méthode du cycle de Born-Haber.

III-6-1- Détermination par la méthode de l'énergie potentielle électrostatique

Un cristal ionique est formé d'anions et de cations, chaque ion est donc soumis à un champ électrostatique créé par tous les autres ions du réseau. Il possède donc une énergie potentielle d'origine électrostatique.

La formation d'un édifice ionique stable implique un équilibre entre les forces attractives et les forces répulsives. L'énergie de cohésion doit donc tenir compte des deux termes :

- i) un terme coulombien (E_p), résultant des interactions entre charges électriques supposées ponctuelles.
- ii) un terme électronique (E_{rep}) dû à la répulsion des nuages électroniques des ions.

i) Calcul de E_p

Soient deux charges ponctuelles q_1 et q_2 distantes de r . La force d'interaction électrostatique est :

$$F = q_1 q_2 / 4\pi\epsilon_0 r$$

L'énergie potentielle d'interaction (E_p) entre les deux charges, correspond au travail nécessaire pour amener les deux charges de l'infini à leur distance d'équilibre d dans le cristal :

$$E_p = - \int F dr = q_1 q_2 / 4\pi\epsilon_0 r = q_1 \cdot V_2$$

$V_2 = q_2 / 4\pi\epsilon_0 d$ étant le potentiel électrostatique créé sur q_1 par la charge q_2 placé à la distance d .

Lorsque q_1 et q_2 sont de signes opposés, la force coulombienne F est une force attractive, l'énergie potentielle E_p est négative : le système est stabilisé car son énergie diminue.

Un cristal étant constitué d'une infinité d'ions, l'énergie potentielle due à l'interaction entre un ion A de charge q_1 et tous les autres ions de charge q_i situées à la distance d_i de A est E_p :

$$E_p = q_1 \sum_{i=2}^{\infty} V_i$$

$$E_p = q_1 (V_2 + V_3 + \dots + V_i + \dots + V_n)$$

Avec :

$$V_i = q_i / 4\pi\epsilon_0 d_i$$

et finalement :

$$E_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 \left[\frac{q_2}{d_2} + \frac{q_3}{d_3} + \dots + \frac{q_i}{d_i} + \dots + \frac{q_n}{d_n} \right]$$

Application :

Soit un composé AB de structure type NaCl. Les ions présents étant A^{z+} et B^{z-} . Les charges nettes des ions sont donc : $+ze$ pour les cations et $-ze$ pour les anions.

Considérons le cation A^{z+} placé au centre du réseau décrit par une maille cubique d'arête a, il est entouré de :

- 6 anions B^{z-} à la distance $d = a/2$;
 - 12 cations A^{z+} à la distance $d\sqrt{2}$;
 - 8 anions B^{z-} à la distance $d\sqrt{3}$;
 - 6 cations A^{z+} à la distance $2d$
-

$$Ep(A) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} ze \left[-\frac{6ze}{d} + \frac{12ze}{d\sqrt{2}} - \frac{8ze}{d\sqrt{3}} + \frac{6ze}{2d} - \dots \right]$$

$$Ep(A) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2 e^2}{d} \left[\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right]$$

Le terme $(6/\sqrt{1} - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3} - 6/\sqrt{4} + \dots)$ constitue une série convergente. On l'appelle constante de Madelung (M). Elle dépend uniquement de la géométrie du cristal. Sa valeur est la même pour tous les cristaux de même type :

Type de réseau	CsCl	NaCl	ZnS	CaF ₂
M	1.7627	1.7476	1.6381	5.039

de ce fait, l'énergie potentielle relative à A est donnée par l'équation ci-dessous :

$$Ep(A) = -z^2 e^2 M / 4\pi\epsilon_0 d$$

De la même façon on peut calculer Ep(B). Comme pour les cristaux type NaCl les cations A^{z+} et les anions B^{z-} possèdent exactement le même environnement :

$$Ep(B) = Ep(A) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2 e^2}{d} M$$

Comme l'interaction entre deux ions figure à la fois dans Ep(A) et dans Ep(B), l'énergie potentielle coulombienne pour le cristal AB est donc :

$$Ep(AB) = \frac{1}{2} [Ep(A) + Ep(B)]$$

$$Ep(AB) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2 e^2}{d} M$$

D'une façon générale, dans un cristal de formule AxBy, les charges sont différentes : $+ze$ pour le cation et $-ze$ pour l'anion, l'énergie potentielle coulombienne s'écrit alors :

$$Ep(AxBy) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zz' e^2}{d} M$$

ii) Calcul de E_{rep}

Il existe plusieurs modèles pour déterminer l'énergie de répulsion, en particulier :

- le modèle de Born-Landé : $E_{\text{rep}} = Bd^{-n}$
- le modèle de Born-Mayer : $E_{\text{rep}} = Be^{-d/\rho}$

n : constante ; B : constante d'intégration

ρ : s'exprime en fonction du coefficient de compressibilité de la structure.

Soit E_{tot} l'énergie potentielle totale : $E_{\text{tot}} = E_p + E_{\text{rep}}$.

*Avec le modèle de Born-Landé, l'énergie potentielle totale de NaCl s'écrit :

$$E_{\text{tot}} = -e^2 M / 4\pi\epsilon_0 d + B/d^n$$

B peut être éliminé si l'on remarque qu'à l'équilibre cette énergie passe par un minimum quand d tend vers d_i (d_i : distance internucléaire d'équilibre). On démontre que B n'est autre que :

$$B = \frac{e^2 M d_i^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$$

En remplaçant B dans l'expression de E_{tot} de NaCl :

$$E_{\text{tot}} = -\frac{e^2 M}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Dans les conditions standard de références ($P^\circ = 1\text{ bar}$, $T = 298.15\text{ K}$) la valeur de E_{tot} calculée pour une mole, correspond à l'enthalpie de cristallisation ($\Delta H^\circ_{\text{cris}}$) du cristal.

$$\Delta H^\circ_{\text{cris}} = -\frac{e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

n est le facteur de Born-Landé. Sa valeur dépend de la configuration des gaz rares adoptée par les ions de la structure :

Configuration de l'ion	He	Ne	Ar	Kr	Xe
n	5	7	9	10	12

L'expression de l'enthalpie de cristallisation peut être généralisée pour un cristal formé par des cations A^{z+} et des anions $B^{z'-}$:

$$\Delta H^\circ_{\text{cris}} = -\frac{z z' e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

* Avec le modèle de Born-Mayer un calcul analogue donne :

$$\Delta H^\circ_{\text{cris}} = -\frac{z z' e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{\rho}{d_i}\right)$$

D'où l'énergie réticulaire :

$$E_{\text{ret}} = -\Delta H^\circ_{\text{cris}}$$

* Relation de Born-Landé :

$$E_{\text{ret}} = \frac{z z' e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

* Relation de Born-Mayer :

$$E_{\text{ret}} = \frac{z z' e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d_i} \frac{(1 - \rho)}{d_i}$$

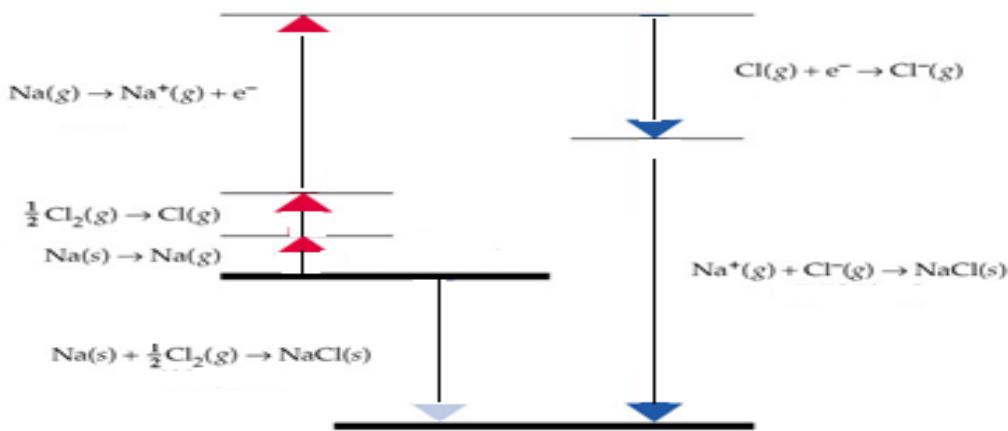
Exemple : NaCl, $z = z' = 1$, $M = 1.75$, $a = 5.638 \text{ \AA}$, $d_i = a/2$, $e = 1.610^{-19} \text{ C}$, Na^+ a la configuration de Ne et Cl^- celle de Ar : $n = (7 + 9)/2 = 8$

$$E_{\text{ret}} = 860 (1 - 1/8) = 753 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

III-6-2- Détermination par la méthode de Born-Haber

L'énergie réticulaire E_{ret} peut être déterminée en utilisant un cycle thermodynamique, le cycle de Born-Haber.

Exemple : Soit le cycle thermodynamique de la formation de $\text{NaCl}(s)$ à partir de $\text{Na}^+(g)$ et de $\text{Cl}^-(g)$:



Loi de Hess :

$$\Delta H_{\text{ret}} = -\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) + \Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{Na}) + 1/2 E_{\text{Cl-Cl}} + E_{\text{ion}}(\text{Na}) - A_{\text{Cl}}$$

$\Delta H_f^\circ(\text{NaCl})$: enthalpie standard de formation de $\text{NaCl} = -411 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{Na})$: enthalpie standard de sublimation de $\text{Na} = 109 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$E_{\text{Cl-Cl}}$: énergie de liaison $\text{Cl-Cl} = 240 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$E_{\text{ion}}(\text{Na})$: énergie d'ionisation de $\text{Na} = 496 \text{ kJ.mol}^{-1}$

A_{Cl} : affinité électronique de $\text{Cl} = 348 \text{ kJ.mol}^{-1}$

D'où :

$$\Delta H_{\text{ret}} = 788 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

III-7- Solides ioniques de type AB cristallisant dans le système hexagonal

Dans ces composés il y a autant de cations que d'anions. Ils sont de même valence et de même coordinence.

III-7-1- Structure de type ZnS Wurtzite

III-7-1- a- Description

Les ions S^{2-} forment un réseau hexagonal compact (H.C.) dont la moitié des sites [4] est occupée par les ions Zn^{2+} , la distance Zn-Zn étant maximale. Autrement dit, deux sous-réseaux H.C de S^{2-} et Zn^{2+} décalés de $3c/8$. Comme dans le cas de la structure blende, les cations Zn^{2+} occupent 10 à moitié des sites tétraédriques, seul le système cristallin a changé.

III-7-1-b- Représentation :

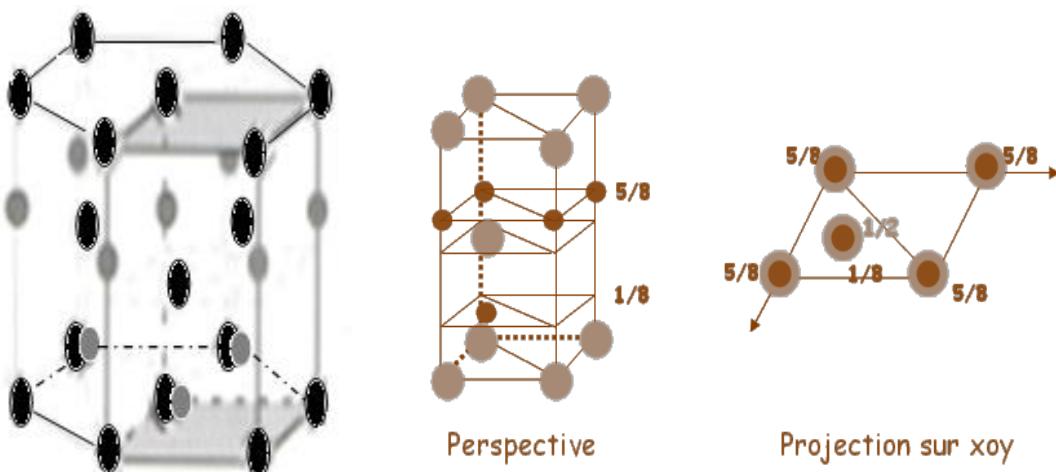


Figure : ZnS wurtzite et sa pseudo-maille en perspective et en projection sur xoy.

III-7-1- c- Coordonnées réduites :

$$S^{2-} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2) \text{ et,}$$

$$Zn^{2+} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8)$$

III-7-1- d- Nombre de motifs par maille :

$$S^{2-} : 12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6 \quad \text{et} \quad Zn^{2+} : 3 \times 1 + 6 \times 1/3 + 1 = 6$$

6 motifs ZnS/maille

donc :

2 motifs ZnS/pseudo-maille.

III-7-1- e- Conditions géométriques de la structure Wurtzite :

Son domaine de stabilité est le même que dans le cas de la structure blende. Dans cette seconde forme de ZnS, les anions S^{2-} définissent une structure hexagonale comparable à celle d'un empilement hexagonal compact, et les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques. La wurtzite appartient donc au réseau hexagonal simple (P).

III-7-1- f- Le nombre de motif par maille

Le motif est constitué de deux S^{2-} en $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ et, deux Zn^{2+} en $(0, 0, 3/8)$ et $(2/3, 1/3, 7/8)$.

III-7-1- g- Coordinence

Comme dans la structure précédente, la coordinence des S^{2-} , et celle des Zn^{2+} , est de 4 : coordinence 4 – 4.

Dans la structure cristallographique de la Wùrtzite : les atomes A et B sont disposés sur deux sous-réseaux hexagonaux décalés de $3/8$ de la hauteur c de la maille. À l'instar de la structure Blende ZnS, les atomes d'un élément sont au centre d'un tétraèdre formé par 4 atomes de l'autre élément.

La wùrtzite est la variété hexagonale de ZnS. Le rapport $r+/r-$ est identique à celui de la blende donc en accord avec la coordinence 4-4. Les ions S^{2-} forment un réseau H.C et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

Les cations Zn^{2+} forment un réseau H.C analogue à celui des anions S^{2-} mais décalé par une translation de type $(0, 0, 5/8)$.

III-7-2- Structure de type NiAs

III-7-2- a- Description :

Les atomes d'Arsenic (As) forment un H.C dans lequel les atomes de nickel (Ni) occupent tous les sites [6]. Les atomes sont cette fois-ci liés entre eux par des liaisons métalliques (et non ioniques comme précédemment). Cette structure est tout de même importante car on la retrouve dans de nombreux composés.

La différence d'électronégativité entre les deux éléments étant $\Delta\chi = 0.2$, le degré d'ionicité de la liaison Ni-As est inférieur à 2% : la liaison est quasiment covalente pure. la structure NiAs est une structure à trois dimensions en accord avec ses propriétés métalliques. En effet, les atomes du nickel sont séparés de $c/2 = 250$ pm, c'est pratiquement la valeur correspondant à la distance Ni-Ni (=249,2 pm) entre deux atomes Ni dans le métal. Les interactions entre atomes de nickel provoquent la contraction suivant la direction oz entraînant une conductivité électrique monodimensionnelle suivant cette même direction oz : la structure est alors dite ionométallocovalemente.

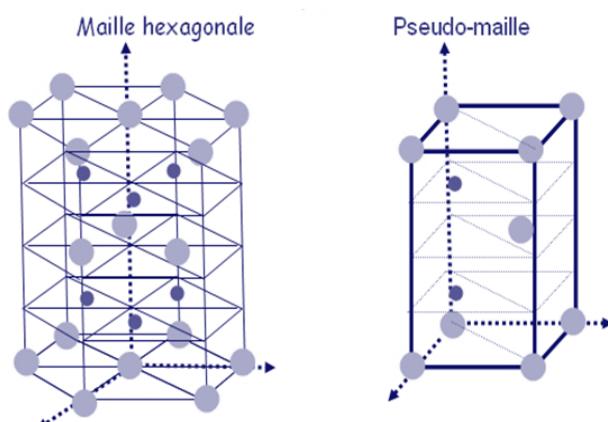


Figure : Maille hexagonale NiAs et sa Pseudo-maille

III-7-2-b- Coordonnées réduites :

As : $(0, 0, 0)$; $(1/3, 2/3, 1/2)$

Ni : $(2/3, 1/3, 1/4)$; $(2/3, 1/3, 3/4)$

III-7-2-c- Coordinence : 6 - 6

Les polyèdres de coordination ne sont pas les mêmes. C'est un octaèdre pour Ni et un prisme à bases triangulaires pour As.

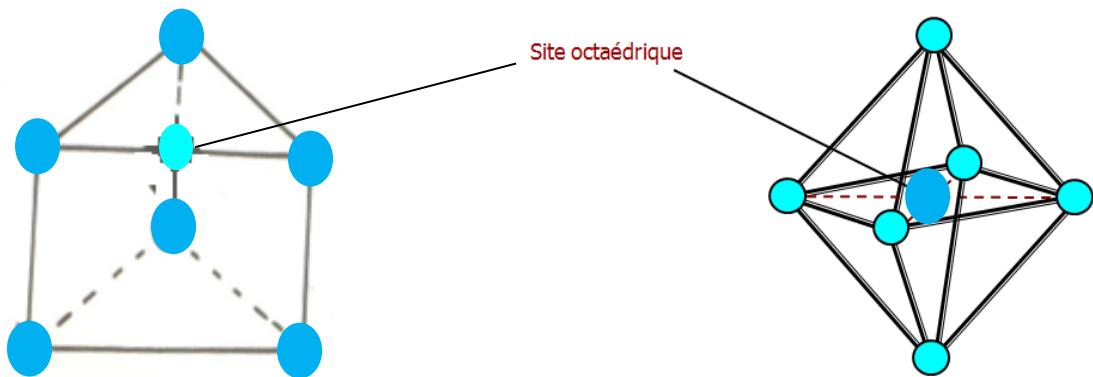


Figure : polyèdres a- NiAs₆ et b-AsNi₆ de la structure NiAs

III-7-2-d- Nombre de motifs par maille :

$$\text{As} : 12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6 \quad \text{et} \quad \text{Ni} : 6 \times 1 = 6$$

donc : 6 motifs NiAs/maille

C'est-à-dire : 2 motifs NiAs/pseudo-maille.

NiAs cristallise avec une maille hexagonale. Les atomes d'arsenic forment un réseau H.C dont tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes de nickel. Une translation de type $(2/3, 1/3, 1/4)$ conduit à la représentation de la maille origine sur Ni.

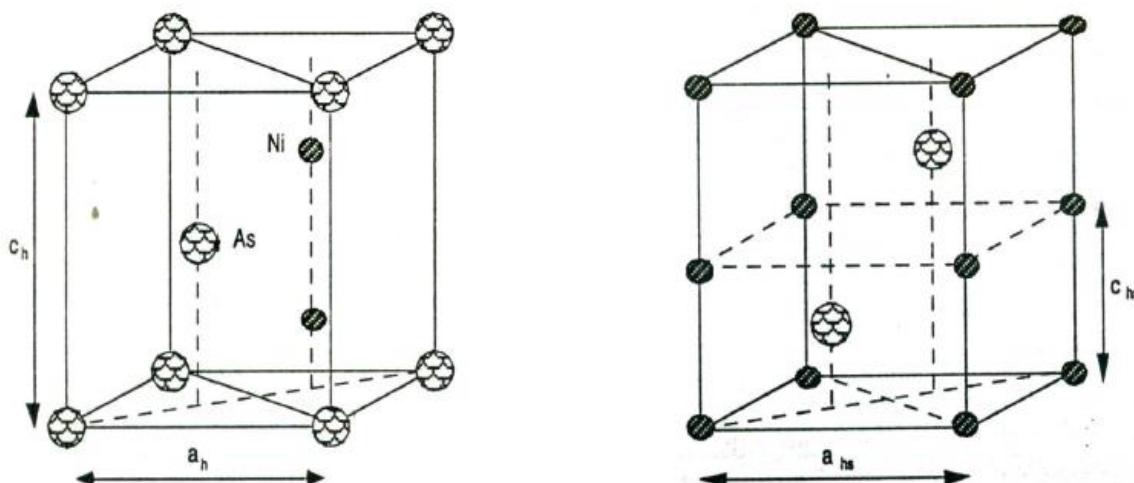


Figure : pseudo-maille de la structure NiAs origine sur As (à gauche) sur Ni (à droite).

III-8- Solides ioniques de type AB₂ (A₂B) cristallisant dans le système cubique

III-8-1- Structure de CaF₂ (ou structure Fluorine)

La fluorine ou fluorure de calcium naturelle CaF₂, est un composé ionique cristallisant dans une maille cubique de paramètre $a = 5,427 \text{ \AA}$, où :

- Les cations Ca²⁺ forment un réseau C.F.C
- Les anions F⁻ occupent tous les sites tétraédriques du réseau CFC, ils se trouvent donc au centre d'un petit cube d'arête $a/2$.

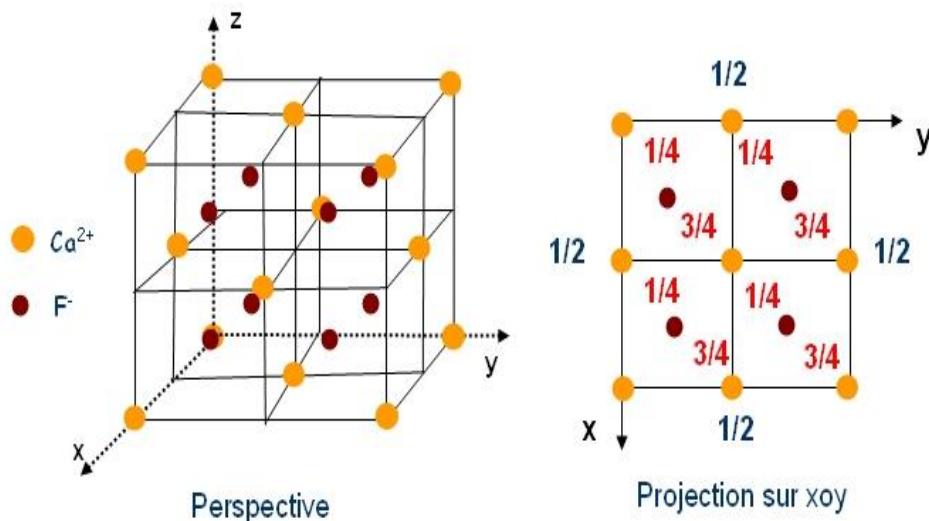


Figure : Représentation de la structure CaF₂ en perspective et en projection sur (0 0 1).

III-8-1-a- Coordonnées réduites

Les Ca²⁺ forment un C.F.C :

- Ca²⁺ aux sommets : (0, 0, 0)
- Ca²⁺ aux centres des 6 faces du cube : (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2).

Les anions F⁻ occupant tous les sites tétraédriques :

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

III-8-1-b- Coordinence

[F⁻] = 4 : les F⁻ les sites tétraédriques.

Les cations Ca²⁺ sont entourés de 8 anions F⁻, donc la coordinence est de 8 pour chaque cation : [Ca²⁺] = 8. Les cations Ca²⁺ occupent un site cubique.

L'indice de coordination est : 8 - 4

III-8-1-c- Nombre de motifs par maille ou multiplicité

Les 8 anions F⁻ occupant les sites tétraédriques se trouvent à l'intérieur de la maille :

$$n(F^-) = 8 \times 1 = 8 F^- \text{ par maille}$$

Les cations Ca²⁺ forment un réseau C.F.C :

$$n(\text{Ca}^{2+}) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$$

donc :

le nombre de motif CaF_2 par maille est 4 :

$$n(\text{Ca}^{2+}) + n(\text{F}^-) = 4 \text{ Ca}^{2+} + 8 \text{ F}^- = 4 \text{ CaF}_2$$

Remarque :

L'indice de coordination du cation est nécessairement double de celui de l'anion. les règles géométriques précédentes peuvent être étendues à la géométrie de remplissage des structures AB_2 que l'on peut classer de même suivant les indices de coordination anion-cation décroissants : CaF_2 de coordination 8-4, la structure rutile (TiO_2) de coordination 6-3 et la structure cristobalite ($\beta\text{-SiO}_2$) de coordination 4-2, ces deux dernières structures ne seront pas traitées dans ce cours.

La compacité fait intervenir les cations et les anions dans la stoechiométrie du groupement formulaire : C = Canionique + Ccationique.

III-8-2- Structure antifluorine

Il existe une structure antifluorine qui correspond à des solides de type A_2B : elle dérive de la structure fluorine par permutation des positions des anions et des cations. C'est le cas des oxydes, des sulfures, séléniums, tellurures de lithium, sodium, potassium ainsi que Cu_2S , Cu_2Se ...

Exemple : K_2O

- Les ions O^{2-} remplacent les ions Ca^{2+} constituant ainsi un réseau CFC.
- Les ions K^+ remplacent les ions F^- occupant tous les sites tétraédriques c'est à dire le centre de tous les petits cubes d'arête $a/2$: ils forment ainsi un réseau cubique simple de paramètre de maille $a/2$.

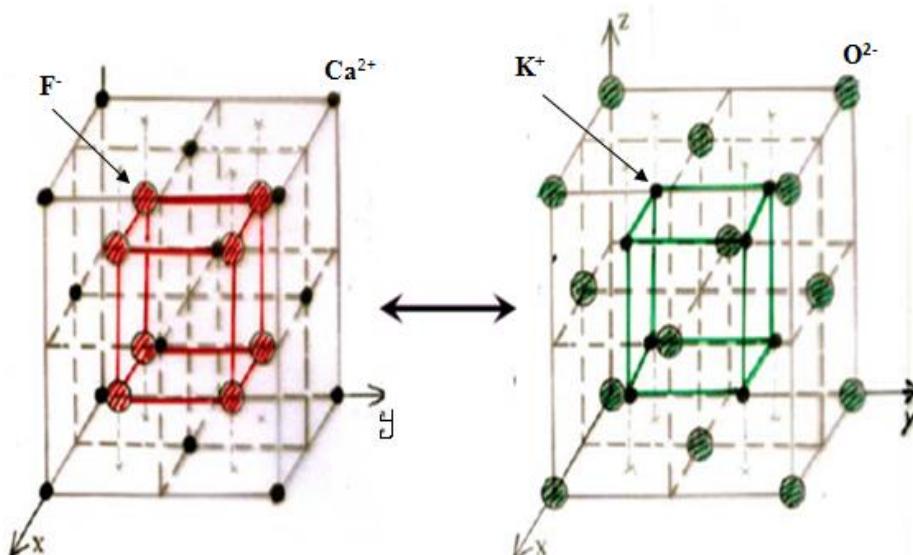


Figure :

a- Structure fluorine CaF_2
Origine sur le cation

b- Structure antifluorine K_2O
Origine sur l'anion

Coordinence : 4-8

Compacité :

$$C = \frac{4\pi}{3} \frac{r_-^3 + 2r_+^3}{a^3}$$

En plus, nous savons que :

$$a\sqrt{3}/4 = r_- + r_+$$

et la compacité devient par conséquent :

$$C = 4.4.\pi (r_-^3 + 2r_+^3) / 3.(4.3^{1/2}.(r_- + r_+))^3$$

Après simplification et en posant $r_+/r_- = R$:

$$C = \sqrt{3} \pi (1 + 2.R^3) / 4.(1 + R)^3$$

CHAPITRE IV :

CRISTAUX COVALENTS ET MOLECULAIRES

I- La liaison covalente

La liaison covalente est une liaison très forte et directionnelle. Si une espèce peut cristalliser de plusieurs manières (réseaux différents), chaque espèce est appelée variété allotropique.

Cette liaison covalente provient de la formation de la participation de chacun des deux atomes qui forment la liaison par son électron afin d'acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche. Ce doublet électronique est partagé équitablement entre les deux atomes.

Ces liaisons sont soit simples, double ou triple voire dative, la liaison dans laquelle le doublet électronique est fourni par l'atome donneur. Cette dernière liaison est schématisée par une flèche qui va du donneur vers l'accepteur.

II- Cristaux covalents

Dans ce type de cristaux les nœuds sont occupés par des atomes neutres (ou éventuellement des groupements d'atomes). Ces atomes forment des liaisons covalentes localisées entre eux. On obtient ainsi des macromolécules linéaires, bidimensionnelles et tridimensionnelles. Le carbone par exemple existe sous deux variétés allotropiques : le diamant qui est tridimensionnel et le graphite bidimensionnel

II-a- Carbone diamant

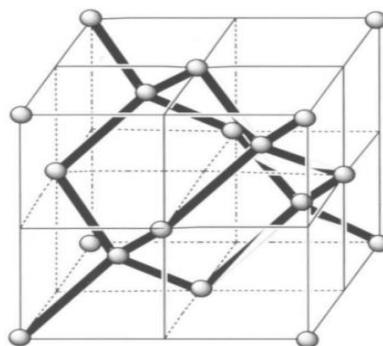


Figure : maille du carbone diamant

II-a- 1- Description :

Les atomes de carbone occupent un réseau C.F.C. et un site tétraédrique sur 2 ; cette coordinence du site correspond exactement à l'hybridation sp^3 du carbone.

On distingue deux types de sous réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale du cube.

II-a-2- Coordinence : 4

II-a-3- Compacité

$$\sqrt{3}\pi/16 = 0.34$$

II-a-4- Coordonnées réduites

Les atomes du carbone occupent les 8 sommets de la maille, les centres des faces et les centres de quatre des huit petits cubes d'arête $a/2$ internes à la maille selon un tétraèdre. Les

coordonnées sont : $(0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 3/4, 1/4), (3/4, 1/4, 3/4), (3/4, 3/4, 3/4)$,

II-a-5- Propriété du diamant

Cristal très rigide (ne casse pas, ne se déforme pas), Isolant.

II-b- Carbone graphite

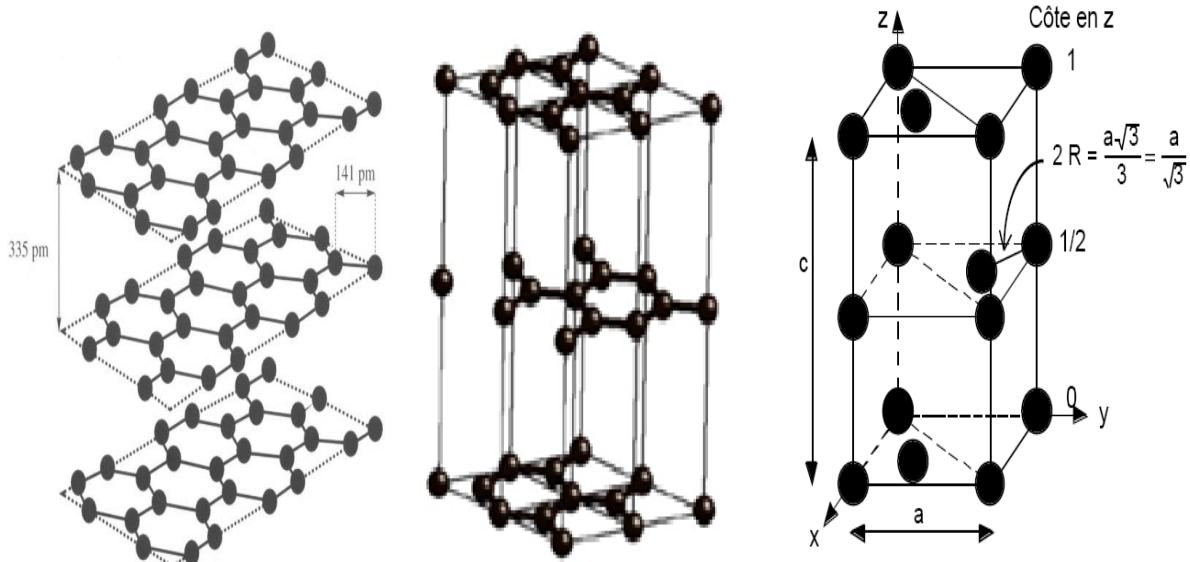


Figure : réseau du carbone graphite à gauche et une maille élémentaire à droite.

II-b-1- Description :

Les atomes de carbone occupent un réseau hexagonal, chaque carbone est en état d'hybridation sp^2 , il est donc lié à trois autres carbones par des liaisons σ . Il reste un électron dans l'orbitale p_z .

On obtient une structure en feuillets : empilement de plans où se développe une structure hexagonale régulière plan A ou plan B. La cohésion entre les feuillets est assurée par un nuage délocalisé d'électrons π . la comparaison des distances 141 et 335 pm montre respectivement une forte liaison et une autre de type Van der Waals. Les deux plans constitutants la structure graphite dérivent de l'empilement compact, tournés de 180° l'un par rapport à l'autre selon c et translaté de $c/2$.

II-b-2- Coordinence : 3

II-b-3- Coordonnées réduites : $(0, 0, 0), (0, 0, 1/2), (2/3, 1/3, 1/2), (1/3, 2/3, 0)$

II-b-4- Propriété du graphite

Mou, isolant ou conducteur selon la direction du cristal, il se fend facilement le long de ses feuillets (clivage).

Remarque :

La comparaison de la plus courte distance d_{C-C} dans les deux variétés du carbone, fait que celle dans le cas du carbone diamant est supérieure à celle du graphite, en accord avec le caractère partiel de la double liaison $C=C$ dans le graphite.

III- Cristaux moléculaire

III-1- Liaison moléculaire

Les molécules covalentes homo- et hétéronucléaires forment des cristaux et des macromolécules par suite de la liaison qui s'établit entre elles.

Ce type de liaison, d'origine électrostatique, est issu d'interaction entre :

- Molécules schématisées par des dipôles dont la nature de la liaison est étroitement liée au caractère ionique des molécules : liaison de Van Der Walls.
- Molécules contenant une liaison F-H, N-H ou O-H et des molécules covalentes hétéronucléaires dont l'atome électronégatif est porteur d'un doublet non liant : liaison hydrogène.

III-2- Structure de la glace III

III-2-1- Description

L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques, l'objet de cette partie est l'étude de la glace III, variété stable pour des pressions supérieures à 3.10^3 bars.

Les atomes d'oxygène forment une structure de type diamant. Les atomes d'hydrogène s'alignent entre les atomes d'oxygène les plus proches. La distance d_1 la plus courte entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène est 100 pm. On note d_2 la distance la plus longue.

Dans cette structure, les oxygènes forment un réseau C.F.C et occupent un site tétraédrique sur deux en alternance. Les hydrogènes pointent vers les oxygènes. Le cristal est dit "moléculaire" ; la cohésion de l'édifice est due aux liaisons hydrogène intermoléculaires. On reconnaît jusqu'à présent, douze variétés allotropiques pour la glace.

III-2-2- Représentation de la maille élémentaire

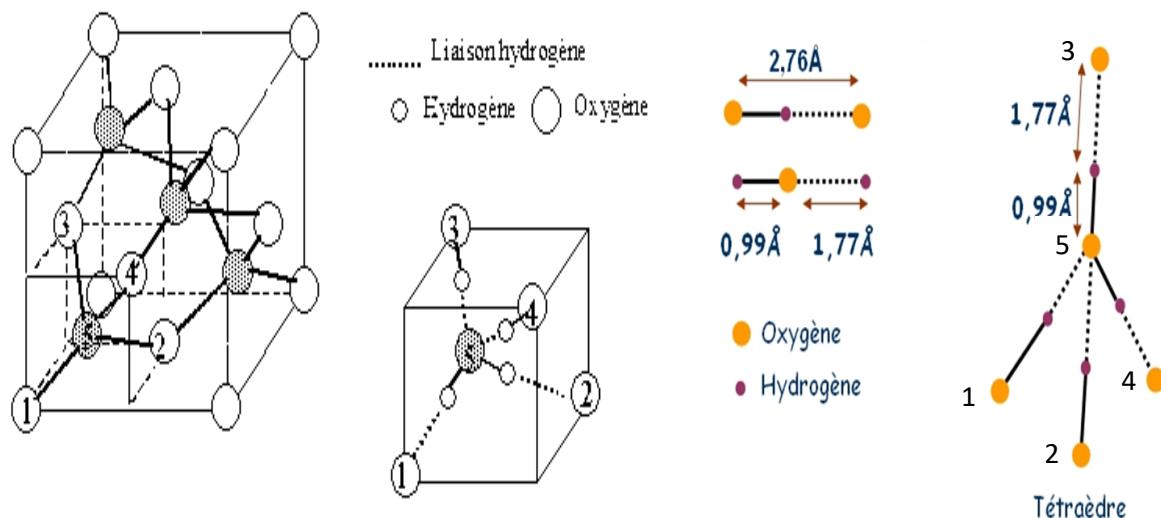


Figure : maille de la structure glace III.

III-2-3- Masse volumique de la glace III

Nombre de molécules d'eau par maille : chaque molécule située à un sommet compte pour 1/8 (8 sommets donc une molécule) ; chaque molécule située au centre d'une face compte

pour 1/2 (6 faces soit 3 molécules) ; chaque molécule située dans un site tétraédrique compte pour 1 (soit 4 molécules), un total de $z = 8$ molécules d'eau par maille.

- La maille est cubique, son volume $V = a^3 = (637 \cdot 10^{-12})^3 = 2,58 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$.
- Masse de 8 molécules d'eau : $zM/N = 8 \cdot 18 \cdot 10^{-3} / 6,02 \cdot 10^{23} = 2,39 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$
- Masse volumique : $\rho = zM/NV = 2,39 \cdot 10^{-25} / 2,58 \cdot 10^{-28} = 924 \text{ kg.m}^{-3}$.

CHAPITRE V :

Diagrammes de phases

Introduction :

Un diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système. Un diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres.

Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes :

- (1) la température qui joue un rôle particulièrement important dans les modifications des propriétés des matériaux, et
- (2) la pression qui est habituellement négligée car elle n'a d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés.

Dans ce cours, nous allons détailler les deux types de diagrammes de phases : unaire, binaire solide-liquide et liquide-gaz.

A- Diagrammes unaires

Si le système contient c constituants indépendants, la représentation nécessite $c + 1$ variables. L'étude du corps pur et de ses changements d'état permettent d'obtenir des diagrammes appelés diagrammes unaires.

Dans le cas des systèmes unaires, l'ensemble des équilibres du système se représente dans le plan en utilisant un repère orthonormé où l'axe des abscisses correspond à la température et celui des ordonnées à la pression, le graphe ainsi obtenu constitue le diagramme de CLAPEYRON.

$c = 1$, c'est le cas des corps purs qui peuvent exister sous trois formes : gaz (vapeur), liquide et solide.

Dans ce cas, la variance $v = c + 2 - \varphi$, avec : $c = 1$ (un seul constituant) et $v = 3 - \varphi$, 3 cas de figures sont possibles :

- $\varphi = 3$; gaz + liquide + solide ; $v = 0$, le système est dit invariant ; aucune variable ne peut être choisie ; c'est le point triple sur le diagramme $P = f(T)$. Ce domaine est représenté par un point.
- $\varphi = 2$; cas de deux phases en présence ; $v = 1$, le système est monovariant, dans ce cas, une seule variable, P ou T , suffit pour définir le système. Ce domaine sera une courbe.
- $\varphi = 1$; $v = 2$, le système est bivariant, il ne peut être défini que si les deux variables P et T sont fixées. Ce domaine est un élément de surface.

A-1- Etude des systèmes à deux phases.

Si les deux phases sont en présence, le système devient monovalent et une seule variable T ou P suffit pour le définir.

Soit une substance répartie entre deux phases α et β en équilibre à la température T . L'enthalpie libre molaire est une fonction de P et T , dont la variation est exprimée par la relation de Gibbs :

$$dG = VdP - SdT$$

Faisons varier la température de dT , et supposons l'équilibre réalisé à $T + dT$. Les variations d'enthalpie libre sont pour les deux phases et par mole :

$$dG_\alpha = V_\alpha dP - S_\alpha dT$$

V_α et V_β : volumes molaires

$$dG_\beta = V_\beta dP - S_\beta dT$$

S_α et S_β : entropies molaires

Puisqu'il y a équilibre, $G_\alpha = G_\beta$ (égalité des potentiels chimiques $\mu_\alpha = G_\alpha = G_\beta = \mu_\beta$), à la température $T + dT$, on a également :

$$G_\alpha + dG_\alpha = G_\beta + dG_\beta$$

Il en résulte que :

$$dG_\alpha = dG_\beta, \text{ c'est-à-dire : } V_\alpha dP - S_\alpha dT = V_\beta dP - S_\beta dT$$

soit :

$$\frac{dP}{dT} = (S_\alpha - S_\beta) / (V_\alpha - V_\beta) = \Delta S_{(\alpha\beta)} / \Delta V_{(\alpha\beta)}$$

Ou bien :

$$\frac{dP}{dT} = \Delta H_{(\alpha\beta)} / T \cdot \Delta V_{(\alpha\beta)}$$

$\Delta S_{(\alpha\beta)}$: variation d'entropie molaire au cours

du changement de phase $\alpha \rightarrow \beta$;

$\Delta H_{(\alpha\beta)}$: enthalpie molaire de changement d'état ;

$\Delta V_{(\alpha\beta)}$: variation de volume molaire.

C'est la relation de CLAPEYRON. Si l'une des phases en équilibre est gazeuse, $\Delta V_{(\alpha\beta)} = v_g$ et la relation précédente s'intègre en donnant (pour un gaz parfait) :

$$\log P/P_0 = (\Delta H_{(\alpha\beta)} / R) [1/T_0 - 1/T]$$

A-2- Equilibre à trois phases -Allure du diagramme de changement d'état

Si les trois phases, solide, liquide et gaz, sont en présence, la variance du système est nulle : $v = 1 + 2 - 3 = 0$, la température et la pression sont déterminées. Au point triple se rejoignent les trois courbes d'équilibre à deux phases.

A-2-a- Cas simple :

La figure ci-dessous représente le diagramme $P = f(T)$, il est constitué de 3 domaines séparés OA, OB et OC. Dans chaque domaine, il y a une seule phase (solide, liquide ou vapeur), et sur chaque courbe, il y a un équilibre entre les phases présentes dans les deux domaines adjacents.

Le point triple divise chacune des courbes d'équilibre à deux phases en deux portions, l'une correspondant à des équilibres stables et l'autre à ceux métastables. Chaque branche d'équilibres métastables est comprise entre deux branches d'équilibres stables. Le point O est le point triple où coexistent les trois phases ($v=0$).

Quand la température augmente à partir du point triple, les propriétés physiques du liquide et du gaz en équilibre d'abord très différentes se rapprochent de plus en plus. Il existe

une température pour laquelle les deux phases s'identifient, c'est-à-dire que toutes les propriétés deviennent identiques (exemple : densité du liquide est égale à celle du gaz). Cette température est la température critique, le point correspondant est le point critique. Il n'y a plus de distinction entre les deux : on obtient une sorte de bouillie de gaz/liquide qui n'est ni l'un ni l'autre : on l'appelle **fluide supercritique**.

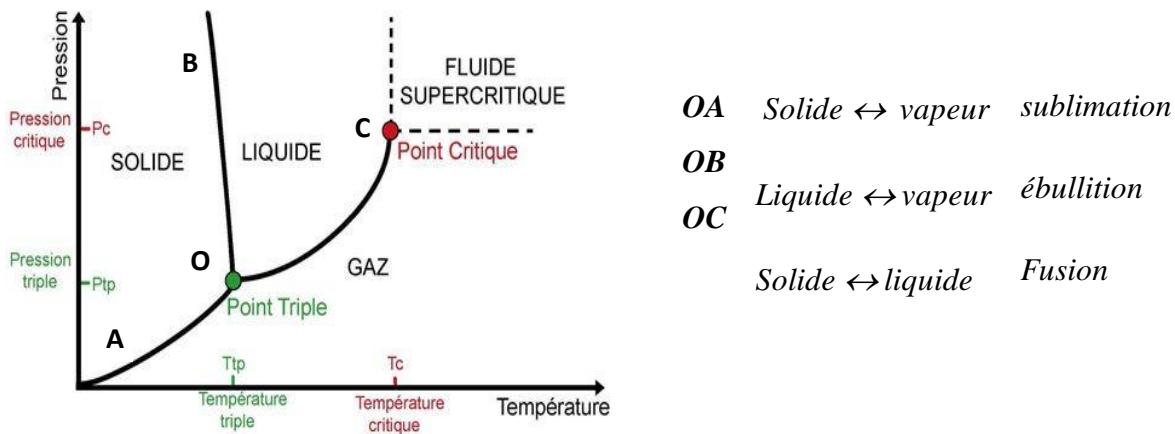


Figure 1 : diagramme $P = f(T)$ pour un corps pur sans allotropie

A-2-b- Cas où le solide possède des variétés allotropiques

Lorsqu'un corps pur peut présenter deux ou plusieurs formes solides, on dit qu'il y a allotropie.

Le diagramme $P = f(T)$ a une allure légèrement différente de celle du cas simple. Le domaine d'existence du solide se divise en deux parties où chacune correspondant à une seule variété allotropique S_α ou S_β . Ces deux parties sont séparées par une courbe OO' où il y a coexistence de deux phases S_α et S_β . O et O' sont également deux points triples, leur variance $v = 0$.

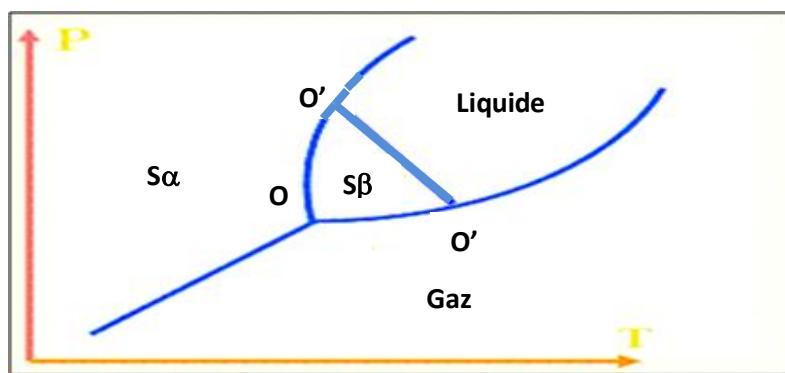
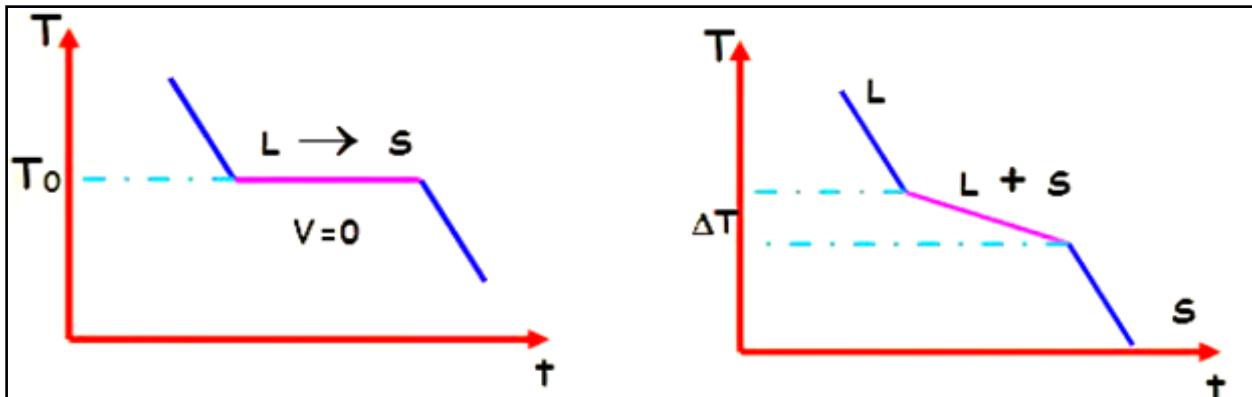


Figure 2 : Diagramme d'un corps pur présentant une allotropie

A-2-c- Allure des courbes d'analyse thermique

Pour tracer les diagrammes de changement d'état physique d'un mélange binaire, on utilise les courbes d'analyse thermiques simples $T = f(t)$. Ces courbes indiquent l'évolution de la température du système en fonction du temps, lors d'un refroidissement ou d'un chauffage.

D'une manière générale, les courbes d'analyse thermiques simples $T = f(t)$, présentent un palier de température pour tout point où la variance est nulle.



Cas du changement d'état d'un corps pur ou d'une transformation allotropique:
il s'effectue à température constante

Cas du changement d'état physique d'un mélange:
il s'effectue sur un intervalle de température T qui dépend de la composition du mélange.

Figure 3 : Courbes d'analyse thermique d'un corps pur présentant ou non une allotropie.

B - Equilibres binaires solide-liquide

B-1- Variance d'un système binaire

L'étude du corps pur a montré l'intérêt qu'il y a de caractériser l'état d'équilibre d'un système. Cet aspect prend une acuité particulière lors de l'étude des équilibres entre phases condensées qui requiert la connaissance du diagramme de phases du système.

Celui-ci doit préciser cette fois l'évolution d'un système thermodynamiquement stable, non seulement en fonction des paramètres chimiques (composition, activités) ou physiques (pression, température), mais parfois aussi de considérations structurales (existence ou non de variétés allotropiques d'un même composé à l'état solide).

Cette évolution sera encore fonction de la variance ν du système dans les conditions qui lui sont imposées.

Comme, en outre, les phases condensées restent le plus souvent peu sensibles à la pression p , les diagrammes d'équilibre seront étudiés de manière isobare (généralement, $p = p^\circ = 1$ bar) ; il en résulte que ν s'écrit : $\nu = 3 - \varphi$

La variance ν mesure le nombre de variables intensives, ne peut donc pas être négative, ce qui entraîne que : $\varphi \leq 3$.

Ce résultat important s'énonce ainsi : ***Il ne peut y avoir plus de trois phases en équilibre au sein d'un diagramme binaire isobare.***

B-2- Diagrammes de composition

Un diagramme de compositions a une figure géométrique telle que chacun de ses points soit caractéristique d'une composition définie. Dans un diagramme binaire, le diagramme de composition se traduit par un segment de droite MN (figure 3) dont les extrémités du segment

matérialisent les deux constituants A et B purs. En divisant le segment MN en 100 parties égales, tout point P, tel que $PM = y$ et $PN = x$, aura une composition de $x\%$ en A et B. Il caractérise ainsi une composition intermédiaire entre A et B, qui s'écrira par la suite A_mB_n .

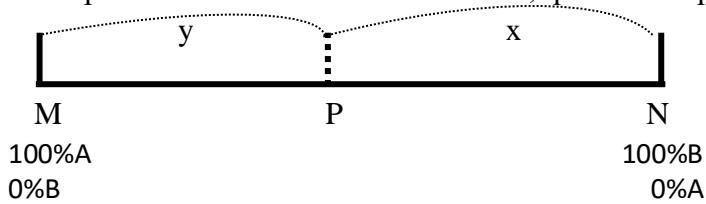


Figure 4 : Diagramme de composition.

Dans la pratique, il suffit, pour connaître la composition d'un composé, de préciser le pourcentage d'un des deux constituants ; il s'agit généralement de l'espèce placée à droite dans le diagramme de composition.

Les diagrammes de composition de solide-liquide se classent en deux catégories :

- ⊕ Dans un diagramme atomique, l'abscisse y s'exprime en fraction molaire x_B de B. pour la composition intermédiaire A_mB_n il vient :

$$x_B = \frac{\text{Quantité de B}}{\text{Quantité de (A+B)}} = \frac{n}{m+n} = \frac{y}{100}$$

- ⊕ Dans un diagramme pondéral, l'abscisse y s'exprime en fraction massique m_B de B. pour la composition intermédiaire A_mB_n il vient cette fois :

$$m_B = \frac{\text{Masse de B}}{\text{Masse de (A+B)}} = n \cdot M_B / (n \cdot M_B + m \cdot M_A) = y/100$$

Où : M_A et M_B sont les masses molaires de A et B.

Les deux diagrammes conduisent parfois à des représentations très différentes. C'est par exemple le cas pour le système mercure lithium, où les masses molaires sont respectivement de 200 g.mol^{-1} pour le mercure et de 7 g.mol^{-1} pour le lithium. Les pourcentages, atomiques et pondéraux, en lithium, correspondant aux sept phases connues dans ce système (Hg , Hg_3Li , Hg_2Li , HgLi , HgLi_2 , HgLi_3 , Li) sont rassemblés au tableau ci-dessous :

Composition	Li % atomique	Li % massique
Hg	0	0
Hg_3Li	25	1,15
Hg_2Li	33,3	1,72
HgLi	50,0	3,38
HgLi_2	66,7	6,55
HgLi_3	75,0	9,50
Li	100	100

Tableau 1 : Pourcentage massique et atomique en lithium dans les phases Hg_mLi_n .

La distinction des deux diagrammes est évidente : dans le diagramme pondéral, toutes les abscisses sont écrasées, de sorte que six des sept composés se situent sur moins de 10% de l'échelle, alors que leur répartition est parfaitement régulière sur le diagramme atomique.

Cette divergence est d'autant plus forte que les masses molaires de A et B diffèrent. Elle explique pourquoi il convient de toujours préciser la nature du diagramme de composition utilisé.

Les systèmes étant considérés isobares, ne seront donc examinés par la suite que des diagrammes composition-température.

B-3- Equilibres invariants

Lorsque dans un binaire A–B, trois phases F, G et H sont en équilibre, la variance est nulle. Le système est alors déterminé : la température T_{eq} de l'équilibre et les compositions f, g et h des trois phases (exprimées en fraction molaire de B) sont imposées. Dans le diagramme composition-température, cet équilibre est alors représenté par un segment horizontal.

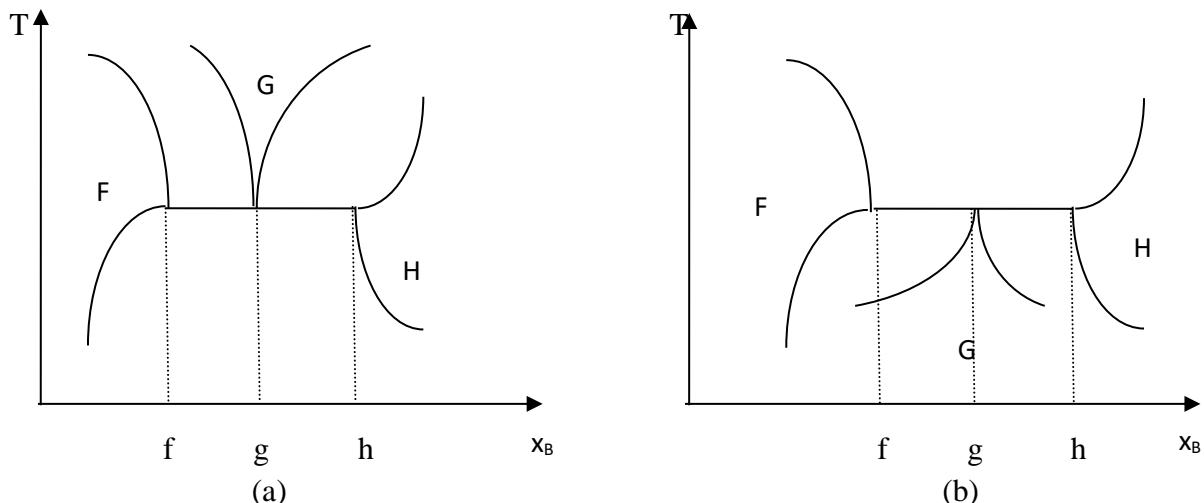


Figure 5 : Equilibres invariants ((a) classe I et (b) Classe II).

Toute tentative de refroidissement du système, à partir de T_{eq} laisse obligatoirement la température constante tant que trois phases subsistent. La conservation de l'énergie interne du système implique le déclenchement d'une réaction exothermique liant les phases en présence.

Il n'existe alors que deux possibilités d'évolution, schématisées à la figure ci-dessus, dans laquelle les zones représentant les domaines bivariants ($\varphi = 1$), sont séparés les uns des autres par des domaines biphasés ($v = 1$).

- La classe I, représentée à la figure 5-a, se caractérise, à la température T_{eq} , par la réaction exothermique :



- La classe II, schématisée à la figure 5-b, est l'objet, à la température T_{eq} , de la réaction exothermique :



Selon l'état de la matière de chacune des trois phases, la réaction exothermique porte un nom spécifique.

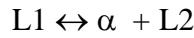
Classe	Dénomination	F	G	H
I	Eutexie	Solide	Liquide	Solide
	Métatexie	Solide	Solide	Liquide
	Monotexie	Liquide	Liquide	Solide
	Eutectoidie	solide	solide	solide
II	pérutexie	Solide	Solide	Liquide
	syntexie	Liquide	Solide	Liquide
	péritectoidie	solide	solide	solide

Tableau 2 : Nomenclature des équilibres binaires invariants

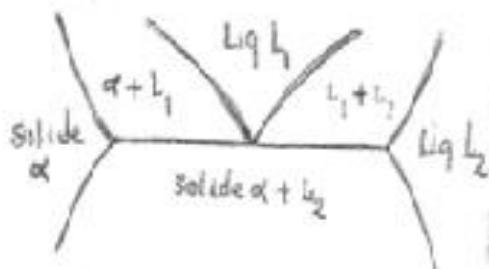
Ce tableau rassemblant la terminologie des équilibres binaires invariants à trois phases dont les noms particuliers donnés ci-dessus sont élucidés par les schémas et équilibres suivants :

B-3-a- Invariants relatifs de type eutectique

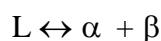
a) 2 liquides, 1 solide



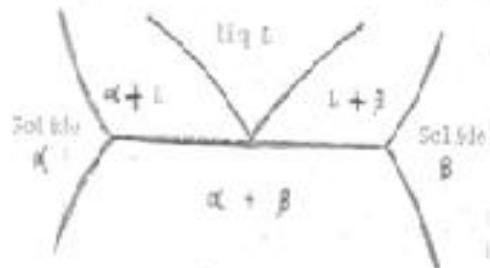
Monotectique



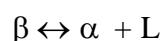
b) 1 liquide, 2 solides



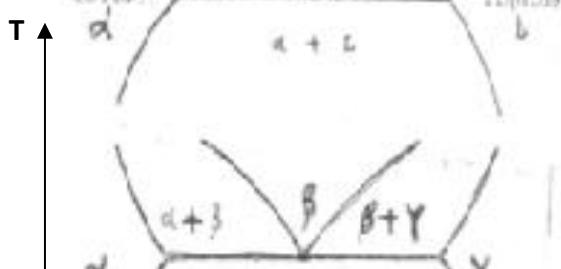
Eutectique



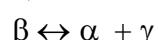
c) 1 liquide, 2 solides



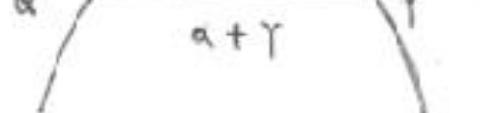
Métatectique



d) 3 solides



Eutectoïde



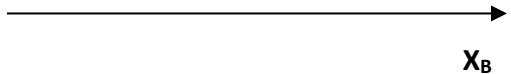


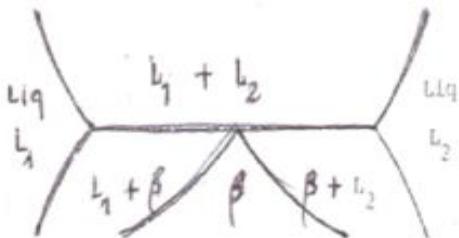
Figure 5 : différents invariants eutectiques (a, b, c, d).

B-3-b- Invariants relatifs de type péritectique

a) 2 liquides, 1 solide

$$\beta \leftrightarrow L_1 + L_2$$

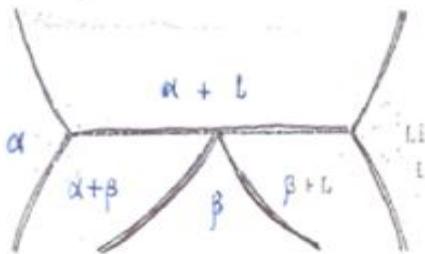
Syntectique



b) 1 liquide, 2 solides

$$\beta \leftrightarrow \alpha + L$$

Péritectique



c) 3 solides

$$\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma$$

Péritectoïde

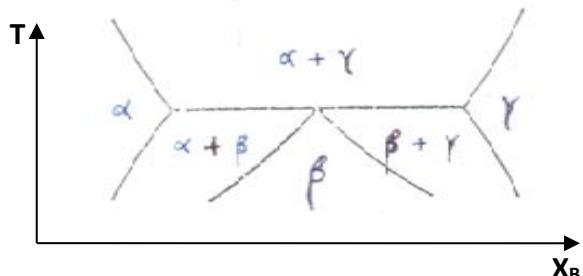


Figure 6 : Différents invariants de type péritectique (a, b, c)

B-4- Analyse thermique

La principale méthode expérimentale relative à la détermination, d'un point de vue thermodynamique, des diagrammes de phases, consiste en l'analyse thermique qui repose sur l'étude de la variation, au cours du temps t , de la température T d'un système en refroidissement, elle traduit la restitution partielle de l'énergie thermique qu'il avait emmagasinée. Des études structurales, basées sur la diffraction X, apportent également de bonnes indications.

La vitesse $v(t)$ de refroidissement d'un corps dépend pour l'essentiel de la différence ΔT entre sa température réelle T et la température de référence T° à laquelle il doit être ramené :

$$v(t) = -dT/dt = k \cdot \Delta T = k(T - T_0).$$

Ce qui est équivalent à :

$$d\log(T - T_0) = -k \cdot dt,$$

de sorte que la température décroît exponentiellement au cours du temps.

Le coefficient k fait intervenir les capacités calorifiques à pression C_P° des divers constituants du système. Or, celles-ci diffèrent selon les états de la matière en étant, à l'état liquide, très supérieures à celles des autres états. L'allure des courbes d'analyse thermique est donc susceptible de varier :

- Si toutes les phases du système sont dans un même état, k peut être considéré comme constant : la vitesse décroît alors au cours du temps par suite de la diminution de ΔT . la courbe $\text{Log}T = f(t)$ d'une solution S présente alors une concavité tournée vers la droite (figure 7-a).

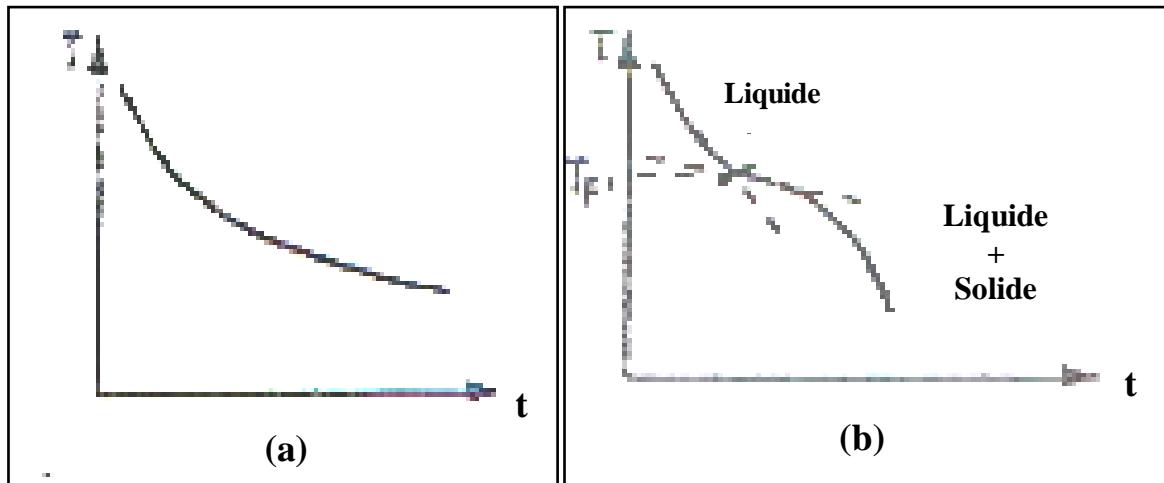


Figure 7 : Courbe d'analyse thermique d'une solution S :

(a) *sans changement d'état physique*
 (b) *avec changement d'état physique*

- Lorsque la solution S est en cours de cristallisation, un double phénomène antagoniste agit sur le système :

- Transformation liquide-solide toujours accompagnée de la libération de l'énergie de cristallisation $\Delta H^\circ < 0$, ce qui augmente la quantité de chaleur à extraire du système et s'oppose donc à son refroidissement ;
- Réduction de la capacité calorifique par remplacement progressif d'une certaine quantité de liquide par la même quantité de solide. Le système, avec $\Delta C_p^\circ < 0$, emmagasine de l'énergie lors d'un abaissement de la température.

La résultante des deux effets apparaît à la figure 7-b : la vitesse de refroidissement, d'abord ralenti en début de début de cristallisation vis-à-vis de l'état liquide, s'accélère ensuite dans la mesure où ΔT s'accentue. La concavité de la courbe $\text{Log}T = f(t)$ est alors tournée vers la gauche (figure 7-b).

- La cassure observée sur la courbe de la figure 7-b caractérise la température T de cristallisation commençante du système, fonction de la composition de S.

B-5- Influence de la température

- L'évolution de l'équilibre isobare entre une phase solide S et une phase liquide L est régie, puisque le système comporte deux constituants, par l'équation $v = 3 - \varphi$. La variance est $v = 1$, de sorte que, si la température T est fixée, toutes les variables du système sont déterminées, en particulier les compositions du solide et du liquide. La solubilité de S dans la phase L (solution saturée) est constante à la température T .

- Toute modification de la température engendre une modification de la composition de la solution saturée. Le lieu des points qui représentent la solubilité de la phase solide S dans la phase liquide L constitue la branche de solubilité. Elle est unique et se trace dans le diagramme composition température. Cette courbe présente un maximum de température pour le point de fusion du solide S pur, puis elle diminue avec un accroissement de la solubilité.

L'extension de la branche de solubilité à tout le diagramme constitue la **courbe du liquidus**. Lieu des points au-dessus duquel il n'y a plus que du liquide.

Il existe une courbe de fusion commençante, celle-ci porte le nom de **courbe du solidus** et constitue le lieu des points en dessous duquel tout le système est solide.

L'étude des diagrammes comportant une phase liquide homogène sur tout le domaine de composition se scinde en trois parties différentes suivantes :

- Extension de la lacune de miscibilité à l'état solide,
- Existence d'un changement allotropique pour un composé,
- Existence d'un composé intermédiaire entre A et B.

B-6- Influence de la miscibilité

B-6-a- Miscibilité totale

Le diagramme de phases isobare A-B se présente sous la forme d'un diagramme monofuseau (figure 8). Le fuseau s'allonge entre les points de fusion F_A de A et F_B de B. Les courbes du liquidus et du solidus découpent le diagramme en trois zones :

- Domaine I : solution liquide non saturée ($v = 2$),
- Domaine II : solution solide α + solution liquide saturée en α ($v = 1$),
- Domaine III : solution solide α ($v = 2$).

Le refroidissement d'un mélange liquide formé de A et B, représenté par le point M_0 atteint la courbe du liquidus en M_1 ; la température est alors T_1 ; les cristaux de la solution solide α qui précipitent sont représentés par le point M_{1s} de composition m_{1s} . La poursuite du refroidissement entraîne un appauvrissement simultané en B de la solution saturée (qui décrit la branche M_1M_3) et de la solution solide (qui décrit la branche $M_{1s}M_3$). Les dernières gouttes de liquide, à la température T_3 , ont ainsi la composition m_3 .

A une température T_2 ($T_3 < T_2 < T_1$), le point figuratif du système est en M_2 , celui de la solution saturée en M_{2L} et celui de la solution solide en M_{2S} .

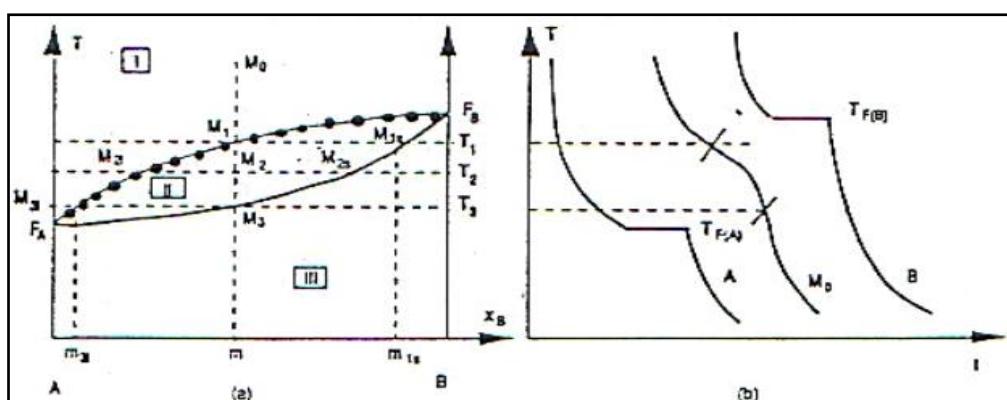


Figure 8 : diagramme de phase (a) et analyse thermique (b), d'un système idéal à l'état solide.

B-6-b- Règle des moments chimiques

Elle permet de calculer la quantité de chacune des phases existantes dans un domaine biphasé. Pour un point M₂ compris entre S et L, la quantité du liquide est liée à celle du solide par la première relation ci-dessous, si les compositions sont molaires ; ou par la deuxième relation si les compositions sont massiques.

- (1) $n_{2S} \cdot MS = n_{2L} \cdot ML$ composition x en %molaire
(2) $m_{2S} \cdot MS = m_{2L} \cdot ML$ composition t en % massique

Démonstration :

Si $n = n_S + n_L$, est le nombre total de moles au point M, la fraction molaire x_M de B est égale à :

$$x_M = n_B / (n_A + n_B) = n_B / (n_L + n_S) = (n_{B(S)} + n_{B(L)}) / n$$

Au point S, il n'y a que la phase liquide, on peut alors écrire :

$$x_S = n_{B(S)} / n_S$$

Où : $n_{B(S)}$ est le nombre de moles de B dans le solide. Au point L, on ne trouve que la phase liquide, on écrit alors :

$$x_L = n_{B(L)} / n_L$$

où $n_{B(L)}$ est le nombre de moles de B dans le liquide, d'où :

$$x_S \cdot n_S + x_L \cdot n_L = n_{B(S)} + n_{B(L)} = n \cdot x_M$$

donc :

$$x_S \cdot n_S + x_L \cdot n_L = n_L \cdot x_M + n_S \cdot x_M$$

ou :

$$(x_S - x_M) \cdot n_S = (x_M - x_L) \cdot n_L$$

or :

$$(x_S - x_M) = MS \text{ et } (x_M - x_L) = ML$$

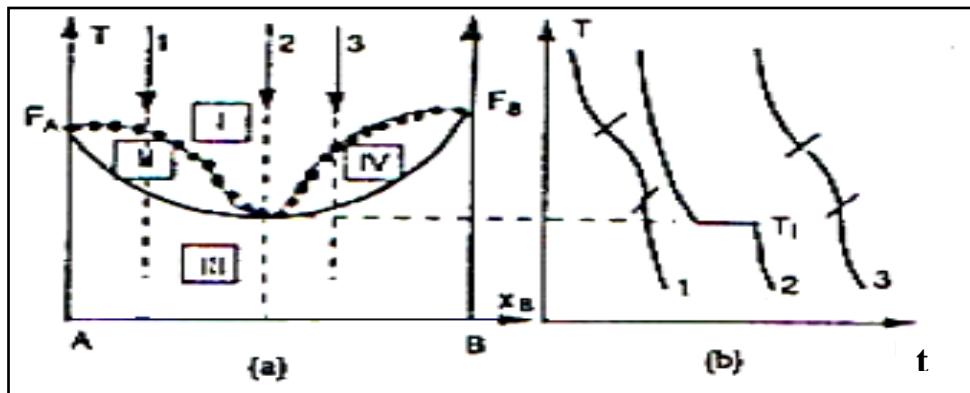
d'où :

$$(x_S - x_M) / (x_M - x_L) = n_L / n_S = MS / ML$$

Pour les températures $T < T_3$, le refroidissement est celui d'un solide de composition fixe m. la courbe d'analyse thermique correspondante est donnée à la figure (9). Elle présente deux points d'inflexion qui correspondent aux points du liquidus et du solidus de la composition considérée. Dans ce type de diagrammes, la courbe du solidus et du liquidus ne se rencontrent qu'en les points de fusion de A et de B.

B-6-c- Diagramme avec azéotrope

Les diagrammes binaires avec azéotrope à minimum sont plus rencontrés dans le cas des équilibres solide-liquide contrairement à ceux à azéotrope à maximum qui sont très rares. A ce minimum I, d'abscisse i, le liquidus et le solidus ont même composition, d'où l'existence d'une relation particulière ($q=1$). En conséquence, les courbes d'analyse thermique relatives à la composition i présente un palier à la température T_i , alors que celles des compositions voisines comportent deux points d'inflexion (figure 9).



**Figure 9 : Diagramme de phases (a) et analyse thermique (b)
d'un système idéal à caractère azéotropique.**

B-7- Miscibilité partielle

B-7-a- Description générale

Lorsque les deux constituants n'ont pas la même structure, il apparaît une lacune de miscibilité entre les deux solutions solides α dérivant de A et β dérivant de B, et ce, même si leurs rayons atomiques sont voisins. C'est le cas du système Etain-Plomb, éléments de rayons assez voisins ($R_{Sn} = 162pm$ et $R_{Pb} = 175pm$), de structure cubique, mais de type diamant pour le premier, à faces centrées pour le second.

Pour ce type de système, l'allure du diagramme de phases est celui de la figure (10). Au voisinage de A et B purs, il ressemble à celui des solutions idéales, de sorte qu'il y a une branche de solubilité pour A et une autre pour B. Le diagramme binaire comporte six domaines distincts :

Domaine I : solution non saturée ($v = 2$) ;

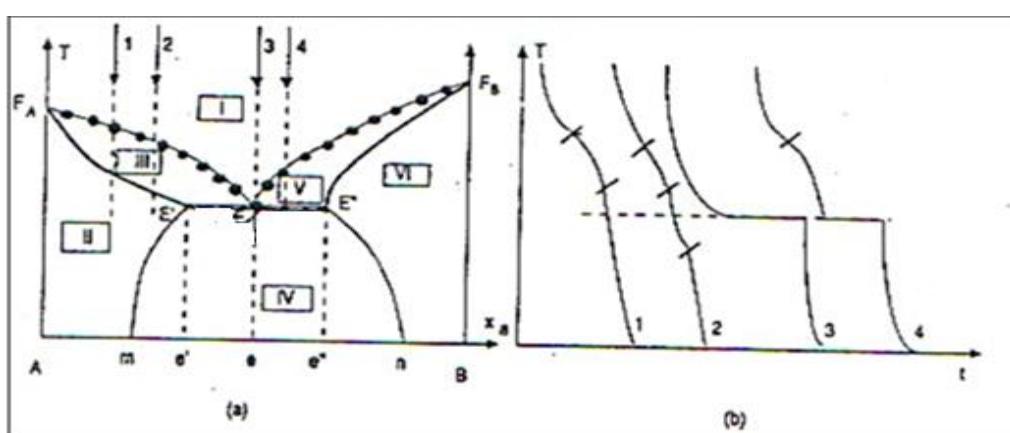
Domaine II : solution solide α ($v = 2$) ;

Domaine III : solution solide α + solution saturée en α ($v = 1$) ;

Domaine IV : solution solide α + solution solide β ($v = 1$) ;

Domaine V : solution solide β + solution saturée en β ($v = 1$) ;

Domaine VI : solution solide β ($v = 2$).



**Figure 10 : Diagramme de phases (a) et courbes d'analyse thermique (b)
d'un système non idéal.**

A la différence du diagramme de la figure (9), où la réunion des deux branches de solubilité conduit à un liquidus à tangente horizontale en I, leur association conduit à l'existence d'un point anguleux à leur interaction commune E. Comme à tout point d'une courbe du liquidus correspond un point de la courbe du solidus, le point E sera donc en équilibre avec deux solides. Le refroidissement se traduit donc par une réaction eutectique du type :



L'équilibre étant invariant, les compositions de E, E' et E'' sont imposées. E' et E'' constituent les limites d'extension en composition des solutions solides α et β .

Le liquidus constitue alors la courbe la plus élevée en température. Le solidus, au tracé toujours plus délicat, sert d'enveloppe inférieure aux domaines adjacents à la courbe du liquidus (Ici III et V). Cette double propriété est générale ; elle sera donc étendue à tous les diagrammes qui seront examinés par la suite.

B-8- Miscibilité nulle

Au fur et à mesure que s'accentue la perturbation entre A et B, le système s'éloigne de plus en plus de l'idéalité, de sorte que la lacune de miscibilité à l'état solide s'étend. Il en résulte que les domaines II de la solution solide a et VI de la solution solide b de la figure 10 vont se restreindre. La composition e'' de E'' augmente pour tendre vers 1. L'étape limite correspondant à la démixtion complète de la phase solide en A et B purs, parfois appelée diagramme binaire simple, est celle de la figure 11 ci-dessous :

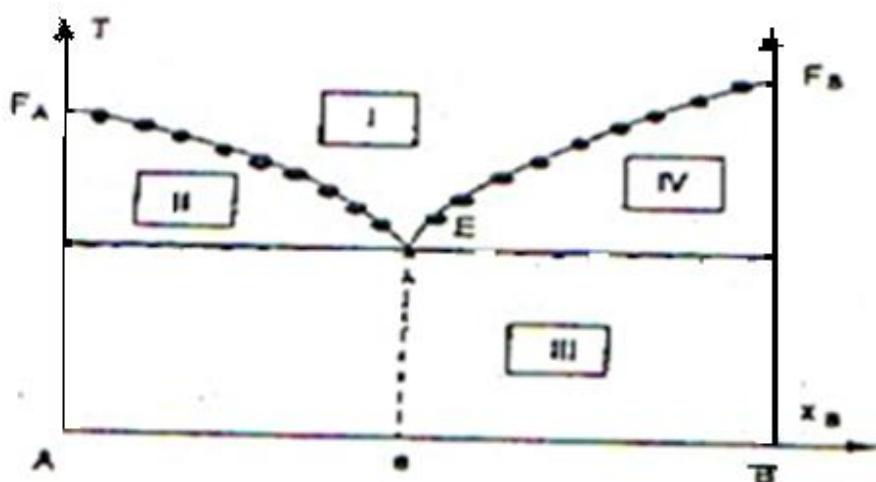


Figure 11 : Diagramme simple avec eutectique.

L'allure du diagramme de phases de ce type de diagrammes ne comporte comme seuls équilibres invariants que les fusions des corps purs A et B et la réaction eutectique à la température T_E (caractérisée par son palier de Tamman). Il comprend quatre domaines :

Domaine I : Solution non saturée ;

Domaine II : Solide A + Solution saturée en A ;

Domaine III : Solide A + solide B ;

Domaine IV : Solide B + Solution saturée en B ;

B-8-a- Présence de variétés allotropiques

Dans le cas où le composé solide présente des variétés allotropiques (cristallisation dans des systèmes cristallins différents), la transition d'une variété allotropique à une autre se manifeste sur le diagramme :

- Soit par une ligne horizontale, constituant la frontière entre les domaines des deux variétés allotropiques, lorsqu'il s'agit d'un corps pur ou d'un composé défini.
- Soit par une ligne quelconque, s'il s'agit d'une solution solide : puisque dans ce cas, la température de transition peut dépendre de la composition. A titre d'exemple le diagramme ci-dessous montrant une ligne horizontale séparant les deux domaines d'existence des deux variétés allotropiques B_α et B_β .

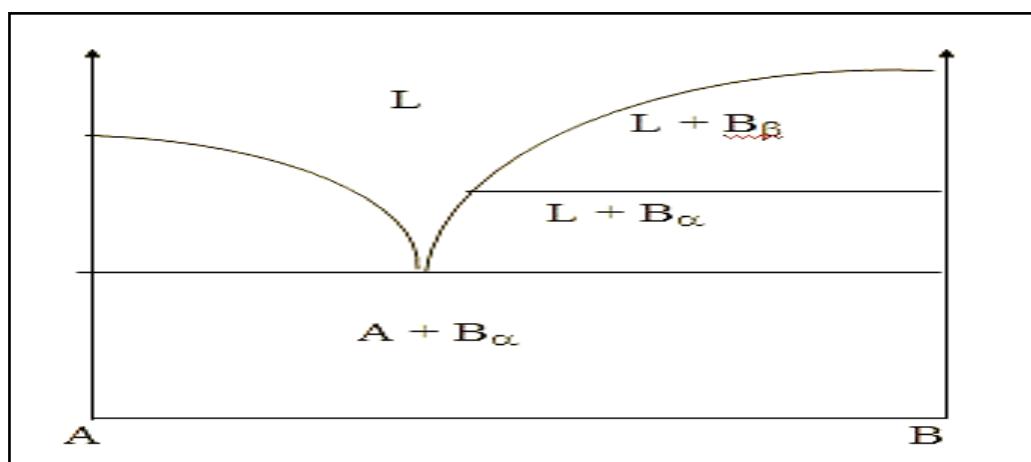


Figure 12 : Exemple de diagramme de phases avec une transition de phase $B_\alpha \leftrightarrow B_\beta$.

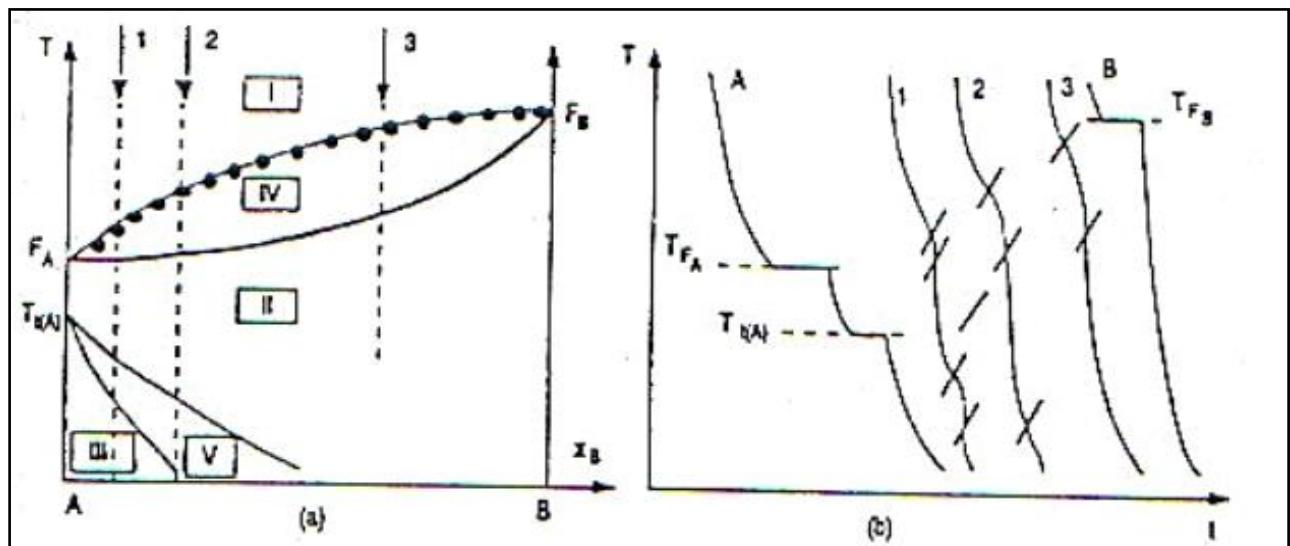
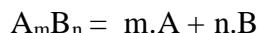


Figure 13 : diagramme de phases idéal avec changement allotropique (a) courbes d'analyse thermique (b).

Le diagramme se complique lorsque l'un des constituants, A par exemple, comporte, à une température T_t , un changement de structure, en passant d'une variété α de basse température à une autre variété β de haute température.

B-8-b- Formation d'un composé défini

L'existence d'un composé intermédiaire A_mB_n entre A et B augmente le nombre de constituants, mais engendre ainsi l'apparition d'une réaction entre eux :



d'où : $r = 1$, de sorte que la variance reste toujours décrite par la relation $v = 3 - \varphi$. La représentation schématique des diagrammes à composés définis diffère selon le comportement de celui-ci à la fusion. Afin de simplifier la compréhension du système, il sera admis la non-miscibilité de tous les constituants. On aura donc à faire à deux cas de diagrammes différents :

B-8-c- Fusion congruente

Une fusion congruente est la fusion d'une espèce qui fond normalement (comme un corps pur). Le diagramme de phases est constitué de deux sous diagramme où on a deux points eutectiques.

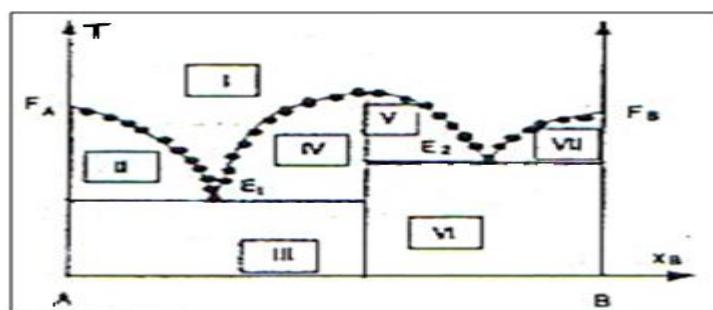


Figure 14 : Diagramme de phases avec formation d'un composé défini A_mB_n à fusion congruente.

B-8-d- Fusion non congruente

Avant de fondre, le composé défini A_mB_n se décompose en donnant le liquide et le solide B, on dit que le composé A_mB_n n'est pas stable jusqu'à sa température de fusion. Il s'agit d'une réaction péritectique donnant un liquide et un solide thermiquement plus stable. Outre les points de fusion des corps purs A et B, le système présente deux invariants siège de deux équilibres ternaires à T_E et à T_P . La figure ci-dessous illustre bien ce cas de fusion non congruente.

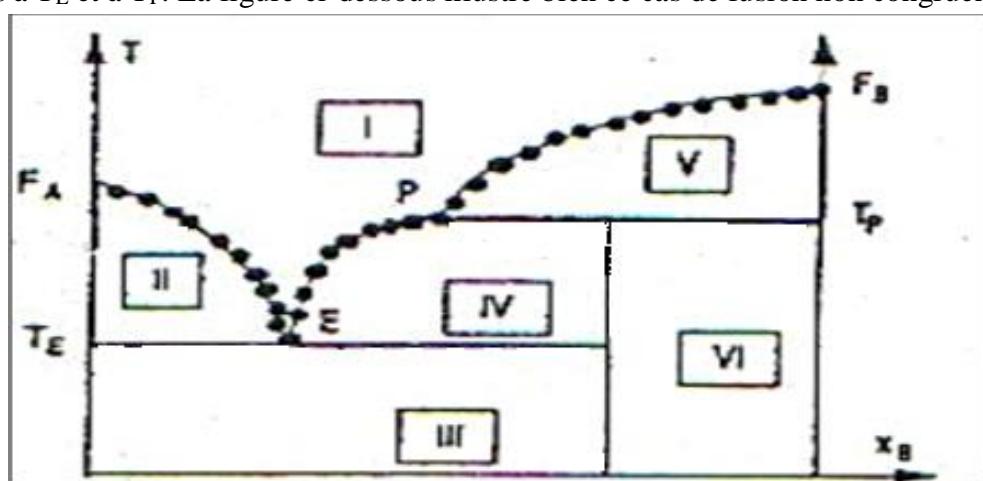


Figure 15 : Diagramme de phases avec formation d'un composé défini A_mB_n à fusion non congruente.