

Chapitre. I :

Notions élémentaires en cristallographie

I. Généralités sur l'état solide

La matière peut exister sous trois états : L'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. On appelle solide tout système qui conserve une forme propre. On distingue les solides cristallins constitués d'une répétition quasi-parfaite de l'arrangement des atomes dans les 3 directions de l'espace et les solides amorphes correspondant à un état liquide figé et pour lesquels l'ordre à longue distance n'existe pas.

La cristallographie est l'étude des solides cristallins ou « cristaux ». On se limite aux solides cristallins dont l'organisation sera supposée parfaitement régulière c'est à dire sans aucun défaut : le cristal parfait (un cristal réel présente en effet de nombreux défauts).

II. Classification des solides cristallins

La classification des solides cristallins repose sur la nature des liaisons qui assurent la cohésion de l'assemblage d'atomes, de groupes d'atomes ou d'ions. On distingue alors quatre grandes familles de cristaux :

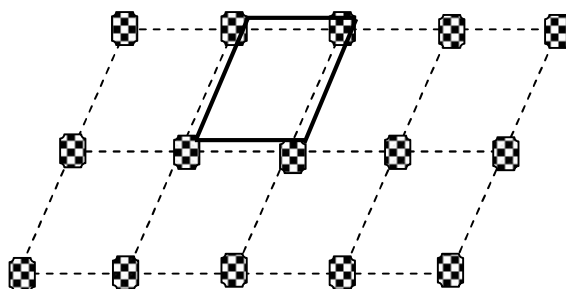
- Les cristaux métalliques sont formés d'atomes métalliques et la liaison est de type métallique. Exemples : cuivre, sodium, or etc.
- Les cristaux ioniques sont formés d'ions. À l'état solide, ces composés s'avèrent de très mauvais conducteurs de l'électricité alors qu'ils constituent de bons conducteurs en solution. Exemples : NaCl, CsCl, CuO etc.
- Les cristaux covalents où les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Ce sont des cristaux extrêmement durs et solides. Exemples : carbone diamant, silicium, germanium etc.
- Les cristaux moléculaires sont des corps simples ou composés où les molécules sont associées par des liaisons de Van der Waals. La cohésion de ce type de cristaux est faible. Exemples : sucre, diiode, glace d'eau, cristaux organiques etc.

II. Notions de base en cristallographie

La description d'une structure cristalline nécessite la connaissance de certaines notions cristallographiques telles que la masse volumique, la compacité, les coordonnées réduites ou les indices de coordination.

II.1. Motif

C'est l'entité chimique la plus petite qui, par reproduction périodique, permet de retrouver le cristal tout entier. Un motif peut être un atome, un ensemble d'ions ou une molécule. Le motif correspond donc à la formule du composé.



II.2. Réseau

Un réseau périodique est constitué par un ensemble de motifs identiques disposés de façon périodique dans une direction (réseau monodimensionnel) un plan (réseau bidimensionnel) ou un espace (tridimensionnel).

Il est constitué par une infinité, triplement périodique, de points, appelés nœuds du réseau, se déduisant les uns des autres par des translations de vecteur : $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, avec u, v, w des entiers et $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ trois vecteurs non coplanaires.

II.3. Nœud

Position particulière à l'intérieur du réseau où se situe un motif.

II.4. Maille cristalline:

Le terme générique de maille désigne tous les parallélépipèdes permettant de paver tout l'espace et de construire par translation l'ensemble des nœuds du réseau. La maille est généralement un parallélépipède, définie par les trois longueurs a, b, c et par les trois angles α, β, γ . a, b et c constituent les paramètres de la maille.

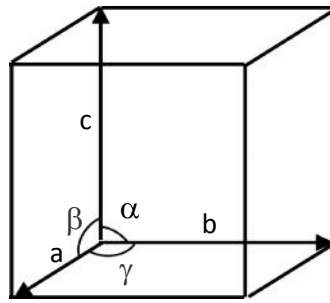


Schéma d'une maille cristalline

Une maille est dite simple si elle contient un seul nœud. Une maille est dite multiple si elle contient plusieurs nœuds. La plus petite maille cristalline permettant de décrire tout le cristal est appelée maille élémentaire.

II.5. Masse volumique

La masse volumique, notée ρ , est définie comme étant le rapport de la masse d'une maille divisé par le volume de la même maille. Elle est exprimée en g/cm³.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z \cdot M}{N \cdot V} \quad (\text{g/cm}^3)$$

M : masse de la maille

V : volume de la maille

Z : nombre de motif par maille

M : masse molaire du motif

N : nombre d'Avogadro.

II.6. Multiplicité

La multiplicité m, n ou z d'une maille cristalline représente le nombre de motifs (ou groupements formulaires) appartenant à cette maille.

II.7. Coordinence

On appelle coordinence d'un atome, le nombre de plus proches voisins d'un atome considéré.

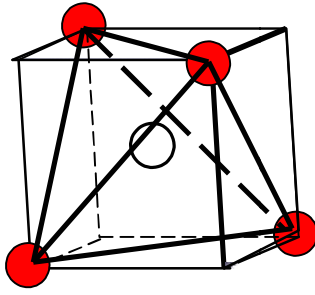
II.8. Compacité

On appelle compacité d'un empilement le pourcentage de l'espace réellement occupé. Elle est définie par le rapport du volume des sphères au volume de la maille qui les contient :

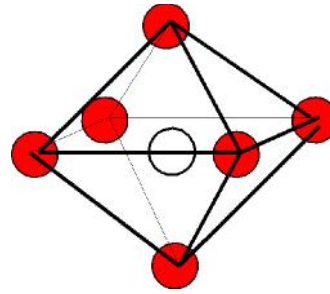
$$C = \frac{\sum_i Z_i V_i (\text{sphères})}{V(\text{maille})}$$

II.9. Sites interstitiels

Les sites interstitiels correspondent à des vides engendrés par un groupe d'atomes tangents entre eux. Les plus fréquents sont les sites tétraédriques délimités par 4 atomes et les sites octaédriques délimités par 6 atomes.



Site tétra [4]



Site octa [6]

Le site tétra peut accepter sans distorsion une boule de rayon r avec : $r \leq 0,225 R$

Le site octa peut recevoir sans distorsion une boule de rayon r avec : $r \leq 0,414 R$

II.10. Coordonnées réduites :

Soient a , b et c les vecteurs de base de la maille élémentaire décrivant un réseau cristallin. Soient (XYZ) les coordonnées géométriques des nœuds du réseau. Le réseau cristallin étant périodique dans les trois directions de référence, les positions de tous les atomes de la maille de coordonnées géométriques (XYZ) sont représentées par les coordonnées réduites $(x y z)$ tels que: $0 \leq x < 1$; $0 \leq y < 1$ et $0 \leq z < 1$.

Les positions correspondant à $x=1$; $y=1$ et/ou $z=1$ se déduisent des premières par les translations du réseau.

Exemple:

Atome	Coordonnées cartésiennes	Coordonnées réduites
1	(0,0,0)	(0,0,0)
2	(1,0,0)	"
3	(1,1,0)	"
4	(0,1,0)	"
5	(0,0,1)	"
6	(1,0,1)	"
7	(1,1,1)	"
8	(0,1,1)	"
9	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/2, 1/2, 1/2)
10	(1/2, 1/2, 0)	(1/2, 1/2, 0)
11	(1/2, 1/2, 1)	"

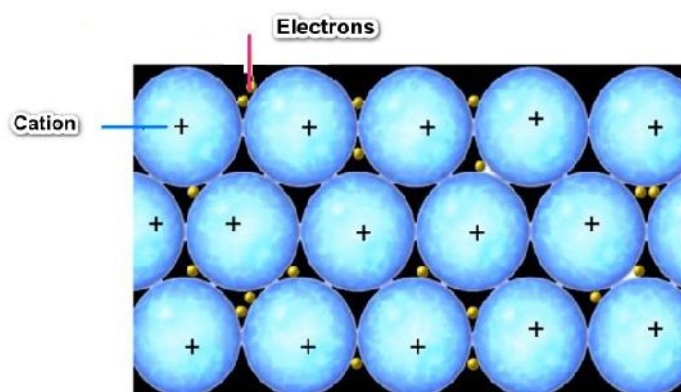
Chapitre. II :

Structures métalliques

I. LIAISON ET STRUCTURE METALLIQUE

Les métaux à l'état solide sont constitués de cristaux dans lesquels la cohésion est assurée par une liaison d'un type particulier appelée liaison métallique.

Le métal peut être considéré comme un réseau régulier d'ions positifs assimilés à des sphères tangentes, baignant dans le nuage de leurs électrons de valence. L'ensemble reste constamment neutre.



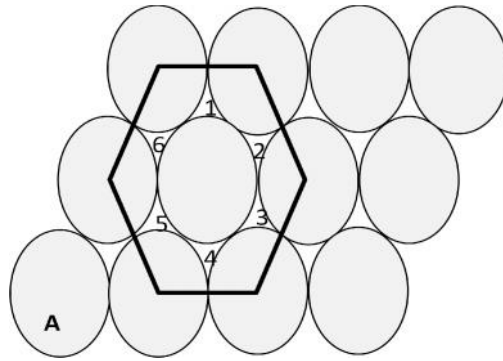
L'interprétation de la structure métallique se réduit à un problème géométrique d'assemblage de constituants métalliques. La plupart des métaux présentent une structure cristalline qui permet de les assimiler à un assemblage compact ou semi-compact de sphères identiques.

Il en résulte trois structures principales:

- Cubique à Faces Centrées (assemblage compact) C.F.C
- Hexagonale compact (assemblage compact) : H.C
- Cubique Centrée (assemblage semi-compact) C.C

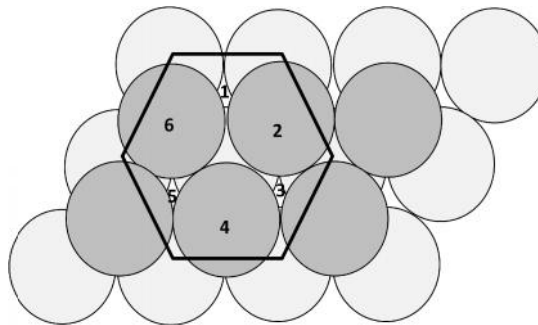
II. EMPILEMENT COMPACT DES SPHERES

Dans un premier temps, nous assimilerons les atomes à des sphères rigides de rayon identique R , et nous étudierons les différents arrangements de ces sphères conduisant à un volume minimal. Réalisons une première couche d'atomes ou de sphères aussi compacte que possible



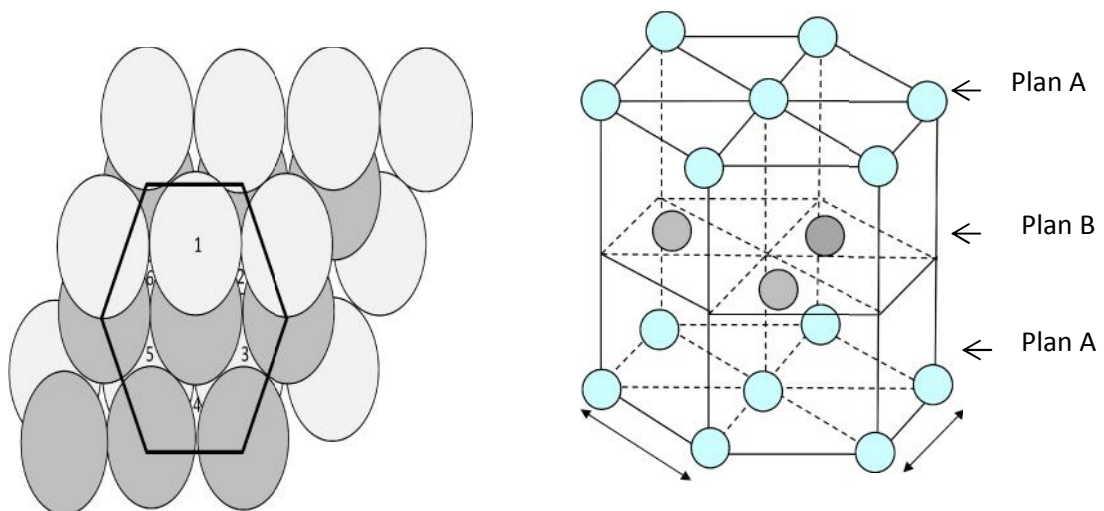
On trouve qu'une sphère est entourée au maximum de six autres dont les centres forment un hexagone régulier. Les sphères laissent entre elles des vides situés au centre des triangles et numérotés de 1 à 6.

L'empilement d'une deuxième couche B peut se faire en plaçant les sphères du plan B dans les vides laissés par A, seules la moitié de ces derniers peuvent être servies par les sphères du plan B. soit les positions 1, 3, 5 ou 2, 4, 6.

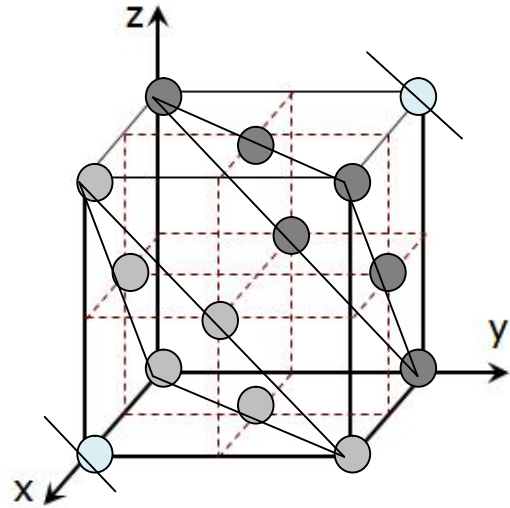
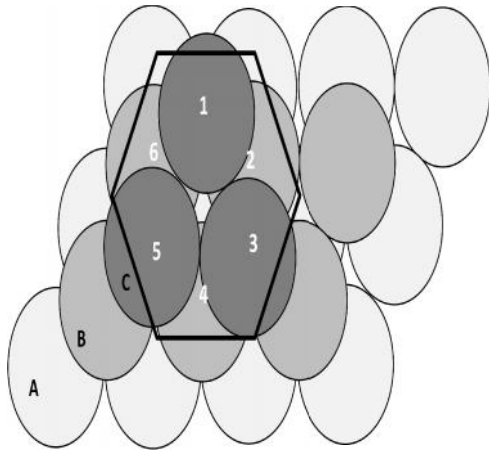


L'empilement d'une troisième couche notée C peut se faire de deux manières différentes :

- Les sphères des couches C et A se situent sur la même verticale. On parle alors d'empilement ABAB qui définit la structure hexagonale compacte



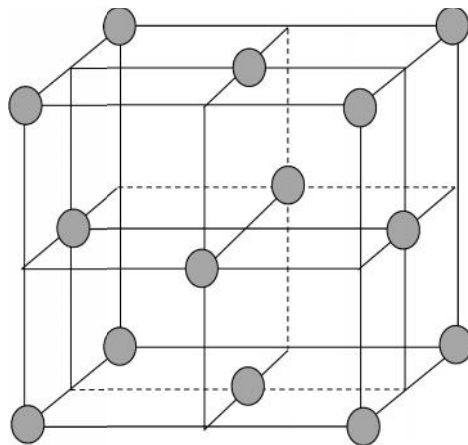
- Les sphères de la couche C se trouvent à la verticale des creux de la couche A non occupés par les sphères B. Ainsi obtient-on l'empilement ABCABC qui correspond à la structure cubique à faces centrées



III. STRUCTURE CUBIQUES A FACES CENTREES.

III.1. Maille

Cette structure est schématisée ci-dessous :



Dans l'empilement cubique faces centrées les sphères se situent aux sommets d'un cube au centre de chaque face de ce même cube.

III.2. Nombre de motifs par maille

Dans le cas du CFC, un atome au sommet est commun à 8 mailles, alors que celui qui est au centre d'une face est commun à 2 mailles. Le nombre de motifs par maille est donc :

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

III.3. Coordonnées réduites :

Les coordonnées géométriques (XYZ) correspondant à ces positions sont:

$$- (0,0,0) ; (1,0,0) ; (0,1,0) ; (0,0,1) ; (1,1,0) ; (1,0,1) ; (0,1,1); (1,1,1)$$

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

Les sommets et les centres de deux faces parallèles du cube étant équivalents par les translations périodiques du réseau, leurs positions sont identifiées par les seules coordonnées réduites: $(0,0,0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

III.4. Coordinence

On peut vérifier que chaque atome est entouré par 12 proches voisins. La coordinence est donc égale à 12. Cette coordinence est la plus élevée possible pour des sphères de même rayon, elle est caractéristique des empilements compacts.

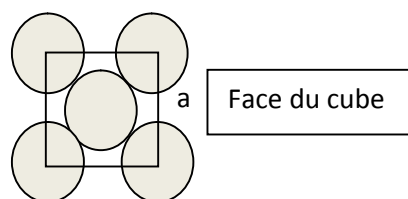
III.5. Condition de tangence

La tangence des atomes est selon la diagonale d'une face, soit $4r = a\sqrt{2}$

III.6. Compacité :

La compacité de la maille est donnée par la relation

$$C = \frac{4 \cdot (\frac{4}{3} f r^3)}{a^3}$$



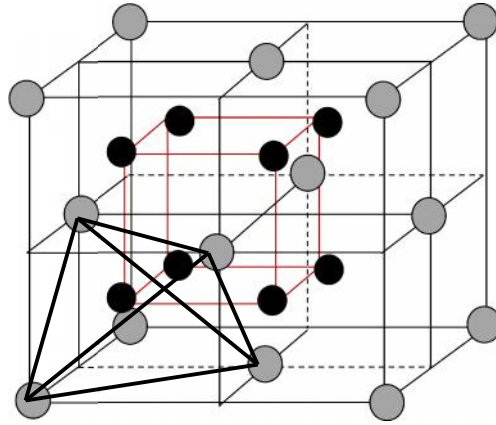
Selon la diagonale d'une face $4r = a\sqrt{2}$

$$\text{Finalement } C = \frac{4 \cdot (\frac{4}{3} f r^3)}{a^3} = \frac{f}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

III.7. Les sites interstitiels

Dans une structure CFC, on peut distinguer 2 types de sites : les sites tétraédriques [4] et les sites octaédriques [6].

Dénombrement des sites tétraédriques: pour mettre en évidence les sites tétra, il suffit de diviser la maille en 8 petits cubes d'arête $a/2$ qui contiennent chacun un site. Il y a 8 sites tétraédriques par maille CFC.

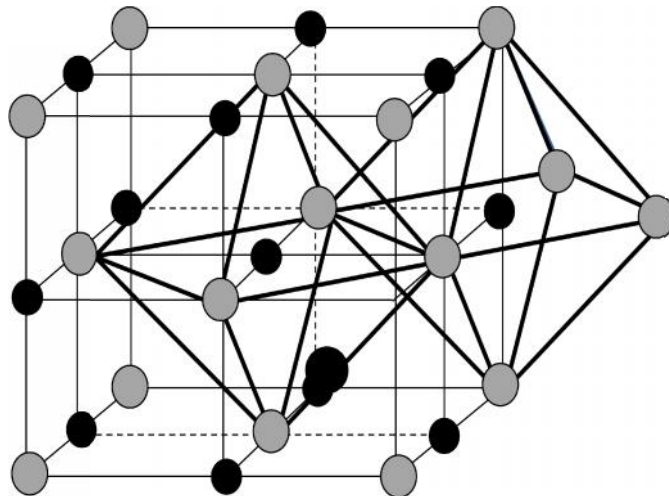


Coordonnées réduites des sites [4]: $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$

Dénombrement des sites octaédriques : plusieurs types possibles

1 Site [6] créé par les 8 atomes centrés. Ce site appartient entièrement à la maille car il est situé en son centre.

12 Sites [6] aux milieux des arêtes. Ces sites comptent pour 1/4 car ils appartiennent à 4 mailles. Ils sont situés aux milieux des arêtes. Il y a 12 arêtes dans un cube donc il y a $12 \times 1/4 = 3$ sites de ce type.

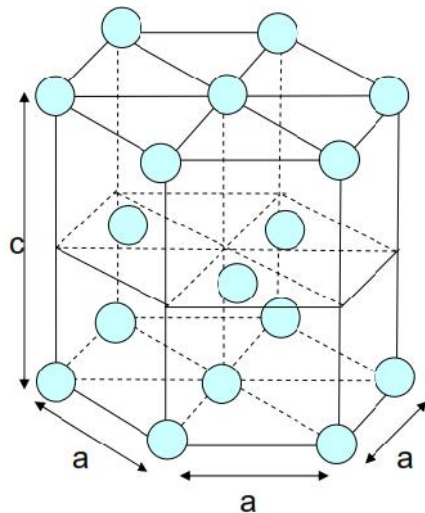


Coordonnées réduites des sites [6]: $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$; $(0, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 1/2)$

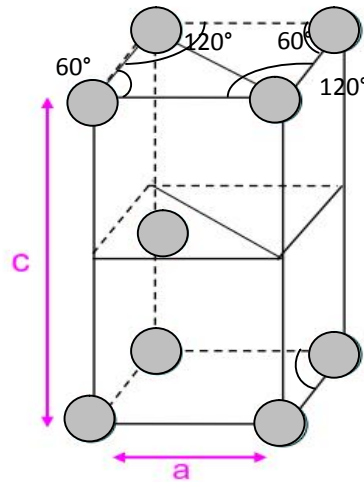
IV- STRUCTURE HEXAGONALE COMPACTE:

IV.1. Maille

Elle correspond à l'empilement ABAB ... La structure HC est habituellement représentée soit par une maille hexagonale contenant 6 motifs par maille soit par le 1/3 de cette maille (pseudo-maille).



Représentation en perspective de la maille H.C



Pseudo-maille

IV.2. Nombre de motifs par maille.

- dans la maille : 12 (sommets) ; 2 (centres des base) et 3 (plan B)
- dans la pseudo-maille : il y'a 8 atomes aux sommets et un atome à l'intérieur.

$$Z (\text{maille}) = (12 \times 1/6) + (2 \times 1/2) + (3 \times 1) = 6$$

$$Z (\text{pseudo-maille}) = (1 \times 1) + (4 \times 1/12) + (4 \times 1/6) = 2$$

IV.3. Coordonnées réduites.

* positions atomiques : Soit une maille contient des atomes aux huit sommets et un atome à l'intérieur. Les coordonnées géométriques (XYZ) de ces atomes sont:

$$- (0,0,0) (1,0,0) (0,1,0) (0,0,1) (1,1,0) (1,0,1) (0,1,1) (1,1,1)$$

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

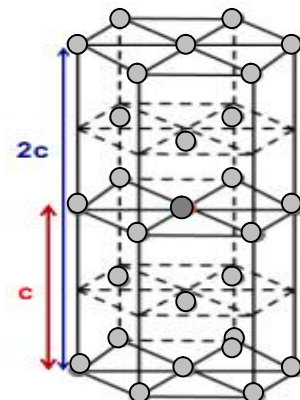
* coordonnées réduites : Les coordonnées réduites (xyz) des atomes dans une structure hexagonale compacte sont donc: (0,0,0) (2/3,1/3,1/2) ou (1/3,2/3,1/2)

IV.4. Coordinence

Si l'on considère 2 mailles triples adjacentes selon oz, on voit que l'atome situé au milieu de la base hexagonale est en contact avec 12 atomes voisins:

- 6 dans un même plan,
- 3 dans le plan supérieur,
- 3 dans le plan inférieur.

La coordinence ou indice de coordination est donc égale à 12



IV.5. Compacité

On raisonne par rapport à la pseudo-maille.

$$\dagger = \frac{Z \cdot V_{\text{sphère}}}{V_{\text{maille}}} \cdot 100$$

$$V_{\text{sphère}} = \frac{4}{3} \pi r^3, \quad a = 2r$$

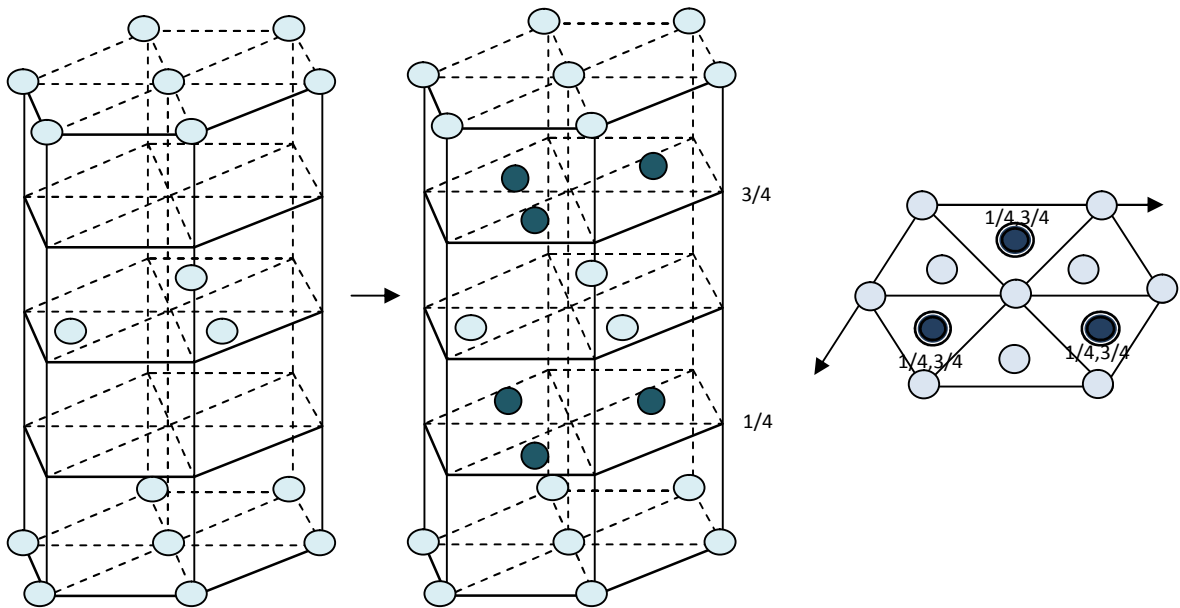
$$V_{\text{maille}} : \text{volume de la pseudo-maille} = a^2 \cdot c \cdot \sin(120^\circ)$$

$$Z=2 \text{ et } \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$$

La compacité vaut donc $C = 0.74$

IV.6. Les sites interstitiels.

Sites octaédriques [6] : Les sites [6] sont situés au centre d'un octaèdre formé par 2 bases triangulaires croisées, perpendiculaire à l'axe OZ et appartenant à 2 plans compacts consécutifs. Ils sont au nombre de 6 situés tous à l'intérieur de la maille aux côtes 1/4 et 3/4.



Sites [6] dans la structure H.C

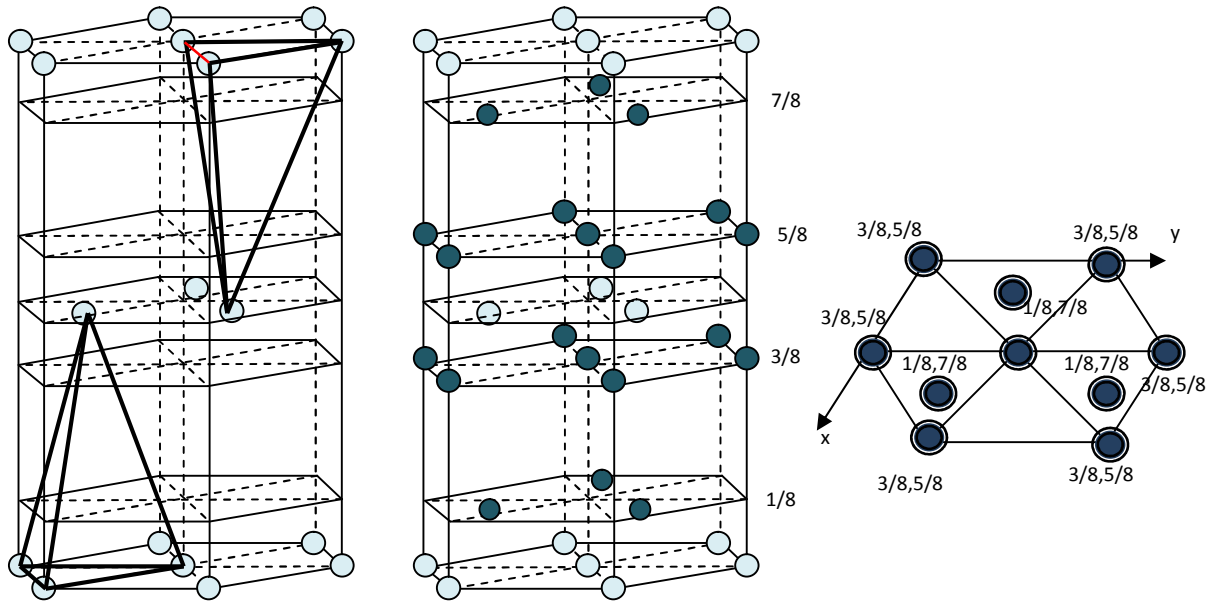
Projection des sites sur (xoy)

Coordonnées réduites : $(2/3, 1/3, 1/4)$; $(2/3, 1/3, 3/4)$

Sites tétraédriques [4] : Un site tétra et le centre de gravité d'un tétraèdre dont la base est constitué par trois sphères appartenant à un plan compact (A ou B) et dont le sommet est une sphère appartenant au plan compact suivant (B ou A).

Les sites tétra sont situés sur des plans perpendiculaires à l'axe c aux côtes 1/8, 3/8, 5/8, 7/8. Ils sont au nombre de 12 :

$12 \times 1/3$ (sur les arêtes verticales) + 8×1 (à l'intérieure de la maille).



Sites [4] dans la structure H.C

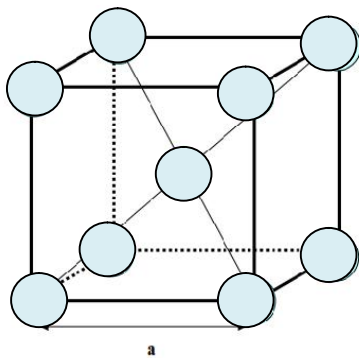
Projection des sites sur (xoy)

Coordonnées réduites : $(1/3, 2/3, 1/8)$; $(0, 0, 3/8)$; $(0, 0, 5/8)$; $(1/3, 2/3, 5/8)$

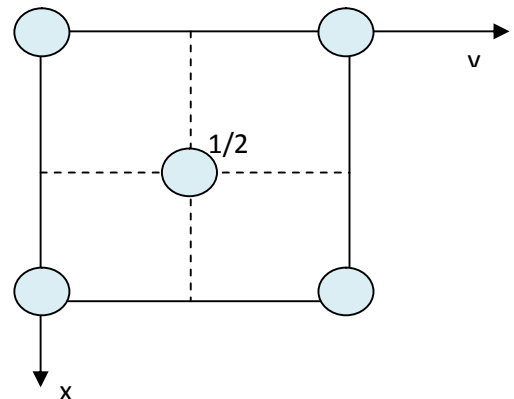
V- STRUCTURE CUBIQUE CENTREE:

V.1. Maille

Dans cette structure, l'empilement n'est pas compacte, seuls les sommets et le centre du cube sont occupés par les atomes.



Représentation en perspective de la maille C.C



Projection dans le plan (xoy)

V.2. Nombre de motifs par maille

$$Z = (8 \times 1/8) \text{ sommets} + (1 \times 1) \text{ centres} = 2$$

V.3. Coordonnées réduites

Coordonnées réduites : (000) $(1/2, 1/2, 1/2)$

V.4. Compacité

La compacité est donnée $C = \frac{2 \cdot \left(\frac{4}{3} f r^3\right)}{a^3} = \frac{f \sqrt{3}}{8} = 0.68$ avec $(4r = a\sqrt{3})$

V.5. Coordinence

Chaque atome se trouve dans un environnement cubique (distance = $a\sqrt{3}/2$). La coordinence est de 8.

V.5. Sites interstitiels

Sites octaédriques [6]

- Centre des faces : 6 faces conjointes à 2 mailles : $6 \times 1/2 = 3$ sites par maille.
- Milieu des arêtes : 12 arêtes conjointes à 4 mailles : $12 \times 1/4 = 3$ sites par maille.

Soit au total 6 sites octaédriques par maille, les deux types de sites ne peuvent pas être remplis simultanément.

Coordonnées réduites : $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$ ou $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$

Sites tétraédriques [4]

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

Soit au total 12 sites tétraédriques par maille

Coordonnées réduites : $(1/4, 1/2, 0)$; $(3/4, 1/2, 0)$; $(1/2, 1/4, 0)$; $(1/2, 3/4, 0)$
 $(0, 1/2, 1/4)$; $(0, 1/2, 3/4)$; $(0, 1/4, 1/2)$; $(0, 3/4, 1/2)$
 $(1/2, 0, 1/4)$; $(1/2, 0, 3/4)$; $(1/4, 0, 1/2)$; $(3/4, 0, 1/2)$

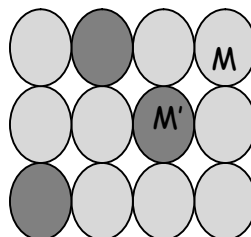
VI - LES ALLIAGES METALLIQUES

Un alliage métallique est un système solide formé par deux ou plusieurs métaux. On distingue deux types d'alliages :

V.1. Solution solide de substitution

Dans ce type d'alliage les atomes M du métal de départ sont remplacés (substitués) dans le réseau par les atomes M' d'un autre métal.

La formule s'écrit alors : $M_{1-x}M'_x$



C'est le cas de Cu et Ni qui forment une solution solide totale (les rayons métalliques sont voisins):

$$r_{Cu}=1.28\text{\AA} \quad r_{Ni}=1.25\text{\AA}$$

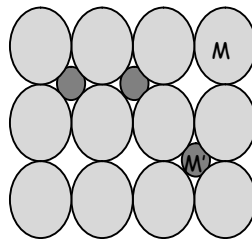
$$\text{Maille cubique I} \quad a=3.61\text{\AA} \quad a=3.52\text{\AA}$$

Chaque atome du réseau de cuivre peut-être substitué par un atome de nickel. La structure ne change pas. C'est aussi le cas de l'alliage Au-Cu (existence du composé ordonné Au₃Cu).

V.2. Solution solide d'insertion

Un élément M' de petite taille (H, C, B, O... $0,4\text{\AA} \leq r \leq 0,8\text{\AA}$) s'insère dans les cavités de l'empilement des sphères métalliques M.

La formule s'écrit dans ce cas MM'y



Par exemple, dans le réseau CFC du palladium ($r=1.25\text{\AA}$, $a=3.54\text{\AA}$), l'hydrogène ($r'=0.37\text{\AA}$) s'insère facilement dans les sites octaédriques formés par les atomes de Pd.

Dans un empilement compact de N sphères on trouve N sites [6] : la formule limite est donc PdH.

La limite d'insertion est généralement définie par le rapport r'/r . L'insertion s'arrête quand la perturbation locale apportée par l'atome inséré est trop importante.

V.2.a. Condition d'insertion dans un site [4]

Le tétraèdre régulier est formé par l'empilement d'une sphère sur un triangle de trois sphères tangentes entre-elles.

La plus grande sphère (de rayon r , de centre M) possible de s'insérer à l'intérieur du tétraèdre sera tangente à 2 sphères de rayon R.

Dans un tétraèdre régulier les hauteurs se coupent à 1/4 de la base.

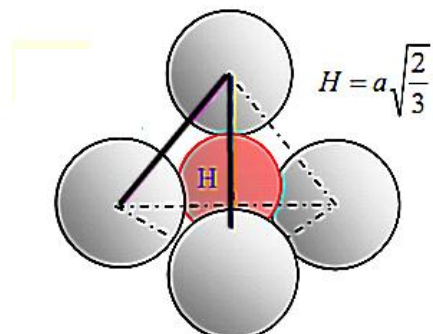
Relation entre r , R et a

$$r + R = \frac{3}{4}H = \frac{3}{4}a \sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \quad (1)$$

Relation de contact

$$a \geq 2R \quad (2)$$

$$\text{d'où } \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (r + R) \geq 2R$$



$$\frac{r}{R} \geq \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right) = 0.225$$

V.2.b. condition d'insertion dans un site [6]

L'octaèdre régulier est formé par l'empilement d'un triangle de trois sphères tangentes entre-elles sur un autre triangle identique mais tourné de 120°.

La plus grande sphère (de rayon r) possible à l'intérieur sera tangente à 2 sphères (de rayon R) de l'octaèdre situées aux extrémités d'une diagonale.

- Relation entre r et R

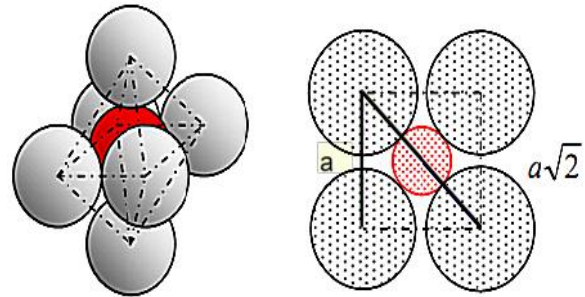
$$r + R = a \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (1)$$

- Relation de contact

$$a \geq 2R \quad (2)$$

d'où $\frac{2}{\sqrt{2}}(r + R) \geq 2R$

$$\frac{r}{R} \geq (\sqrt{2} - 1) = 0.414$$



Chapitre. III :

Structures ioniques

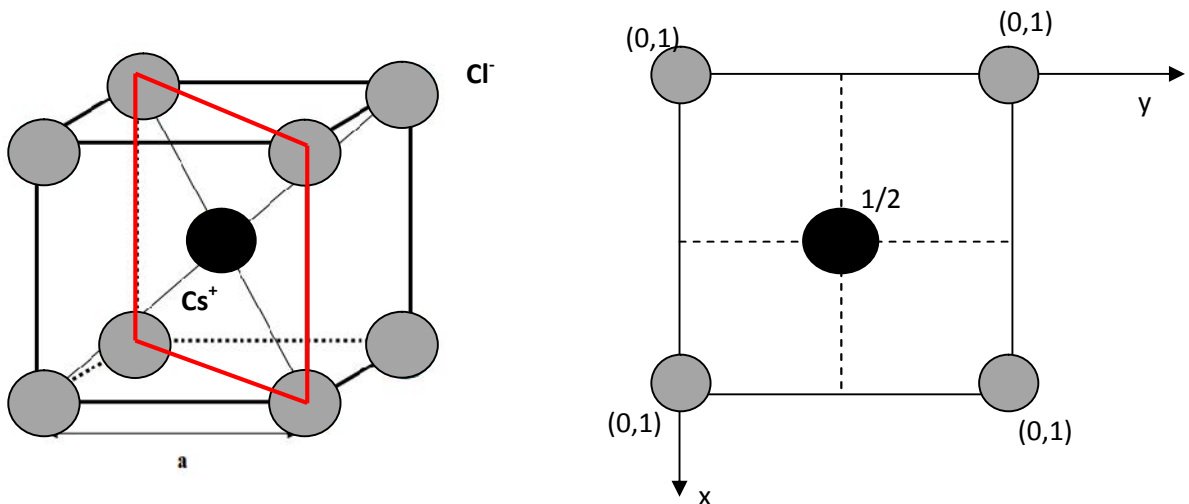
A- COMPOSES DE TYPE AB

Les anions étant plus volumineux que les cations, ce sont eux qui imposent le type d'empilement, les cations se logent dans les interstices du réseau anionique.

I- Structure type CsCl

I.1. Maille

La structure cristalline est formée de 2 réseaux cubiques simples d'ions Cs^+ et Cl^- décalés de $(1/2, 1/2, 1/2)$. Les anions Cl^- se placent donc aux sommets d'un cube d'arête a dont le centre est occupé par les cations Cs^+ .



Représentation en perspective de la maille de CsCl

Projection dans le plan (xoy) de CsCl

I.2. Nombre de motifs par maille.

Dans cette maille,

Nombre d'ions Cl^- : $Z_{\text{Cl}^-} = 8 \times 1/8$ (sommets) = 1 Cl^- /maille

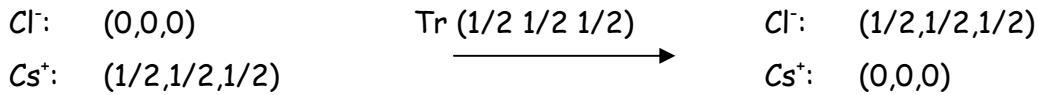
Nombre d'ions Cs^+ : $Z_{\text{Cs}^+} = 1 \times 1$ (centre) = 1 Cs^+ /maille

Le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est donc: $Z=1$.

I.3. Coordonnées réduites.

Origine sur l'anion Cl^- :

Origine sur le cation Cs^+ :



I.4. Coordinence

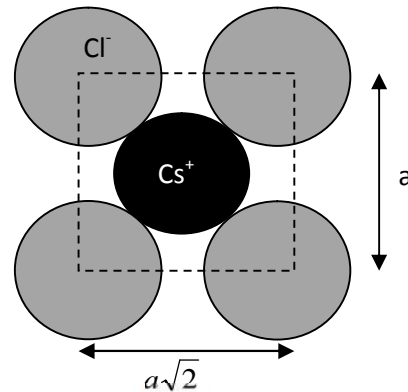
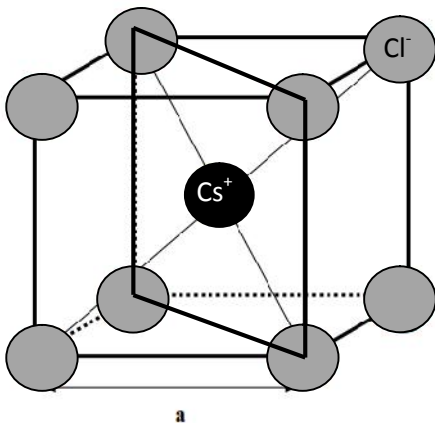
Chaque cation Cs^+ est entouré par 8 anions Cl^- situés à la même distance $a\sqrt{3}/2$. De même chaque anion Cl^- est entouré par 8 cations Cs^+ à la même distance $a\sqrt{3}/2$. L'indice de coordination est donc égal à 8 pour Cs^+ et 8 pour Cl^- . On dit aussi que c'est une coordination 8-8.

V.5. Compacité

La compacité se calcule de la même façon que pour les cristaux métalliques avec le volume du motif égal à la somme des volumes des ions Cs^+ et Cl^- qui le constituent.

$$C = \frac{Z \cdot V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{1 \cdot \frac{4}{3} \pi (r_+^3 + r_-^3)}{a^3}$$

I.6. Stabilité de la maille



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

- Les atomes se touchent selon la grande diagonale donc

$$2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3} \quad \frac{r^+}{r^-} = \frac{a\sqrt{3}}{2} - 1 \quad (2)$$

- Les atomes ne se touchent pas selon l'arête a d'où :

$$2r^- \leq a$$

$$(1) \quad 2r^- \sqrt{3} \leq a\sqrt{3} \quad r^+/r^- \geq 0,732$$

$$(2) \quad 2r^- \sqrt{3} \leq 2r^+ + 2r^-$$

En conclusion $0,732 \leq r^+/r^- < 1$

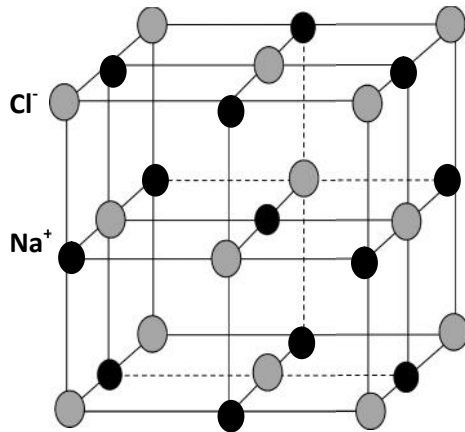
II.7. Exemples de structures de type CsCl :

CsBr, CsI, TlCl, TlBr

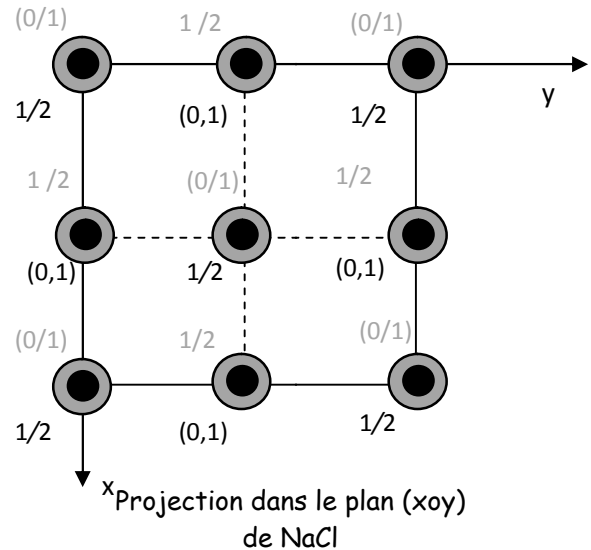
II- Structure type NaCl

II.1. Maille

Dans cette structure, les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau c.à.d. le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.



Représentation en perspective de la maille de NaCl



II.2. Nombre de motifs par maille.

La maille type NaCl comprend :

- 8 anions Cl^- aux sommets du cube, chacun comptant pour $1/8$ et 6 Cl^- aux centres des faces, chacun comptant pour $1/2$:

$$Z_{\text{Cl}^-} = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 \text{ Cl}^-/\text{maille}$$

- 12 cations Na^+ aux milieux des arêtes, chacun comptant pour $1/4$ et un ion Na^+ au centre du cube, soit 4 cations Na^+ :

$$Z_{\text{Na}^+} = \left(12 \times \frac{1}{4}\right) + (6 \times 1) = 4 \text{ Na}^+/\text{maille}$$

Dans cette maille il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires NaCl.

II.3. Coordonnées réduites.

Cl^- : $(0,0,0)$; $(1/2,1/2,0)$; $(1/2,0,1/2)$; $(0,1/2,1/2)$

Na^+ : $(1/2,1/2,1/2)$; $(1/2,0,0)$; $(0,1/2,0)$; $(0,0,1/2)$

II.4. Coordinence

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situés à la même distance $a/2$. De même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance $a/2$.

L'indice de coordination est donc 6 pour les cations Na^+ et 6 pour les anions Cl^- . La structure ionique type NaCl présente une coordination 6-6.

IV.5. Compacité

La compacité se calcule de la même façon que pour les cristaux métalliques avec le volume du motif égal à la somme des volumes des ions Na^+ et Cl^- qui le constituent.

$$C = \frac{Z \cdot V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi (r_+^3 + r_-^3)}{a^3}$$

II.6. Stabilité de la maille

- Tangence selon la diagonale de la face :

$$4r^- \leq a\sqrt{2} \quad (1)$$

- Les ions se touchent selon l'arête du cube d'où

$$2r^+ + 2r^- = a \quad (2)$$

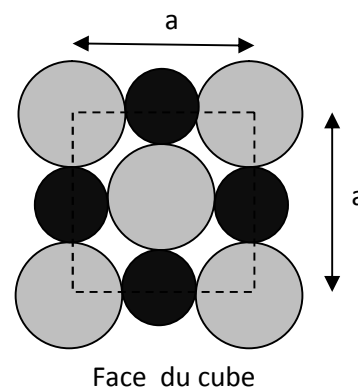
$$(2) \quad r^+ + r^- = a/2 \rightarrow r^+/r^- + 1 = a/2r^-$$

$$(1) \quad a/2r^- \geq 2/\sqrt{2}$$

$$\text{Donc } r^+/r^- + 1 \geq 2\sqrt{2} \rightarrow r^+/r^- \geq 0,414$$

Le rapport r^+/r^- doit être strictement inférieur à 0,732, si non le cristal adoptera une structure de type CsCl

En conclusion : $0,414 \leq r^+/r^- < 0,732$



II.7. Exemples de structures de type NaCl :

Cette structure se rencontre dans de nombreux composés:

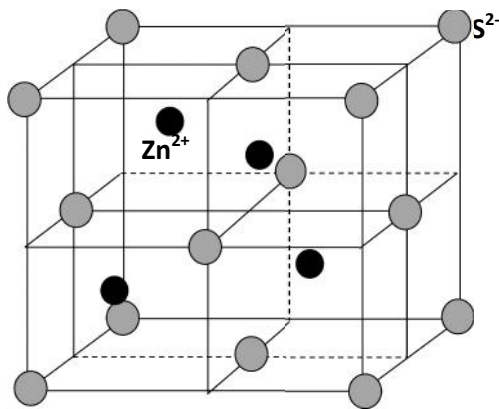
- tous les halogénures alcalins (sauf CsCl, CsBr, CsI) ;
- AgF, AgCl;
- les oxydes, sulfures, sélénures, tellures d'alcalino-terreux ;
- MnO, MnS, MnSe;
- FeO, CoO, NiO, CdO;
- PbS, SnS...

III- Structure type ZnS (Blende)

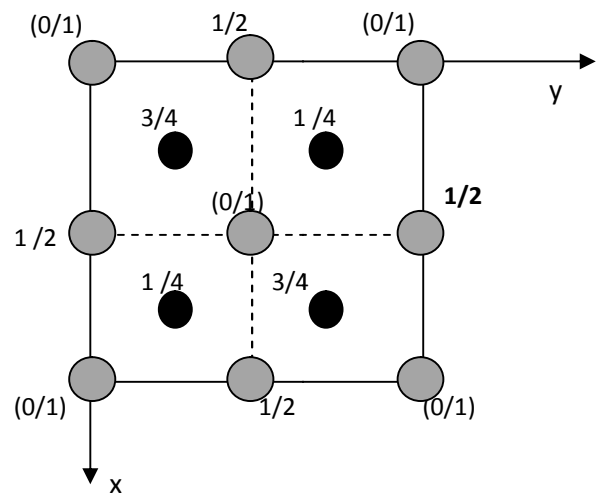
Ce composé cristallise dans deux structures différentes (2 variétés allotropiques). A basse température on a la variété cubique (Blende) et à haute température la variété hexagonale (Wurtzite). Dans les deux structures le cation occupe les sites tétraédriques.

III.1. Maille

Cette structure peut être décrite à l'aide d'un réseau CFC d'ions S^{2-} avec les ions Zn^{2+} dans un site tétraédrique sur deux. Ou encore, deux réseaux CFC décalés suivant la diagonale du cube de $a\sqrt{3}/4$.



Représentation en perspective de la maille de ZnS



Projection dans le plan (xoy) de ZnS

III.2. Nombre de motifs par maille.

La maille ZnS comprend :

- 8 anions S^{2-} aux sommets du cube, chacun comptant pour $1/8$ et 6 S^{2-} aux centres des faces, chacun comptant pour $1/2$:

$$Z_{S^{2-}} = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 S^{2-}/\text{maille}$$

- 4 cations Zn^{2+} aux milieux des 4 cubes d'arrêtes $a/2$, soit 4 cations Zn^{2+}

$$Z_{Zn^{2+}} = 4 \times 1 = 4 Zn^{2+}/\text{maille}$$

Dans cette maille il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires ZnS.

III.3. Coordonnées réduites.

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

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

III.4. coordinence

Chaque cation Zn^{2+} est entouré par 4 anions S^{2-} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. De même chaque anion S^{2-} est entouré par 4 cations Zn à la même distance $a\sqrt{3}/4$. L'indice de coordination est donc 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} .

La structure ionique type ZnS présente une coordination 4-4.

III.5. Stabilité de la maille

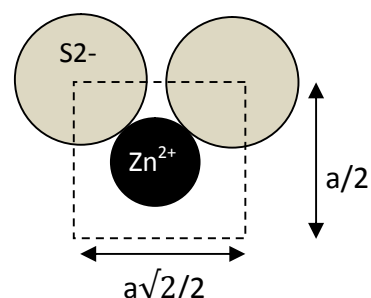
Dans le cube élémentaire on a : $a\sqrt{3}/4 = r^+ + r^-$

et selon la diagonale de la face de la maille on a :

$$2r^- \leq a\sqrt{2}/2 \quad r^- \sqrt{3} / \sqrt{2} \leq (a\sqrt{3})/4$$

$$r^+/r^- \geq (\sqrt{3} / \sqrt{2}) - 1 \quad r^+/r^- \geq 0,225$$

En conclusion : $0,225 \leq r^+/r^- < 0,414$



III.6. Exemples de structures de type ZnS (Blende)

Exemples des composés de structure de type ZnS blende :

Halogénures : CuCl, CuBr, CuI, AgI.

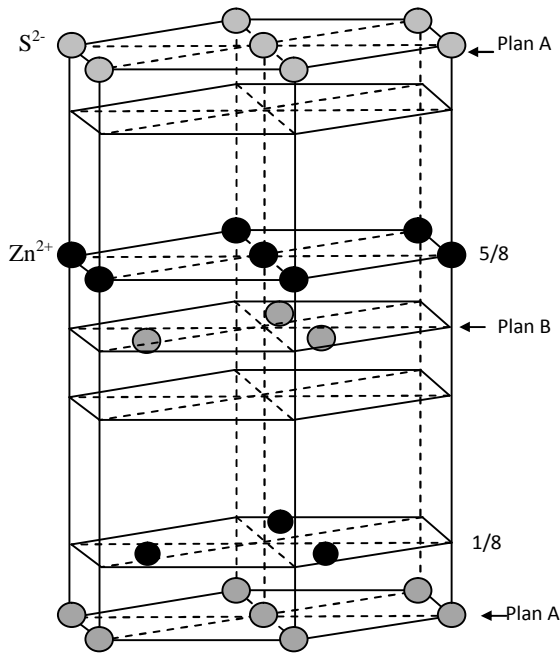
Oxyde : ZnO variété haute température.

Sulfures (MS), séléniures (MSe) et tellurures (MTe), avec M = Be, Zn, Cd,

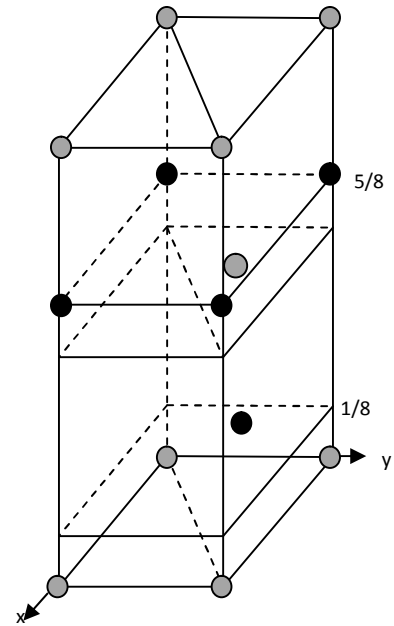
IV- Structure de type Wurtzite

IV.1. Maille

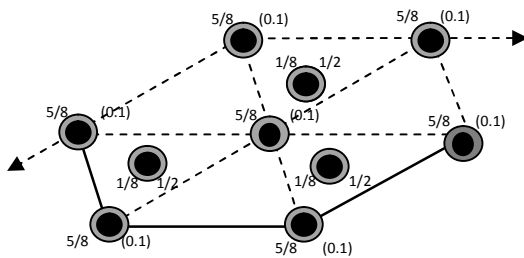
Dans cette structure, les ions S^{2-} forment un réseau HC et les ions Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur deux. Cette structure peut être également décrite par deux réseaux HC décalés de $3c/8$.



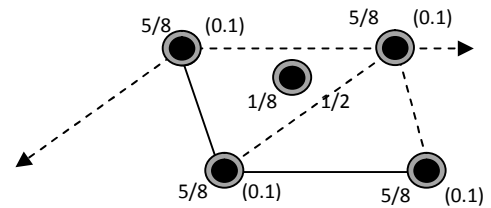
Maille hexagonale ZnS : wurtzite



Pseudo-maille



Projection dans le plan (xoy)



Projection dans le plan (xoy)

IV.2. Nombre de motifs par maille.

$$Z_{S^{2-}} : 12 \times 1/6 \text{ (sommets)} + 2 \times 1/2 \text{ (centres des bases)} + 3 \times 1 \text{ (intérieur)} = 6 S^{2-}/\text{maille}$$

$$Z_{Zn^{2+}} : 4 \times 1 \text{ (intérieur)} + 6 \times 1/3 \text{ (arrêtes)} = 6 Zn^{2+}/\text{maille}$$

Dans cette maille il y a donc 6 motifs ou groupements formulaires ZnS.

IV.3. Coordonnées réduites :

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

$$Zn^{2+} : (0,0,1/8) ; (1/3, 2/3, 5/8)$$

IV.4. coordinence

La coordinence des deux ions est la même. L'indice de coordinence est 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} : coordinence 4-4.

IV.5. Stabilité de la maille

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS. Le rapport r^+/r^- est identique à celui de la blende

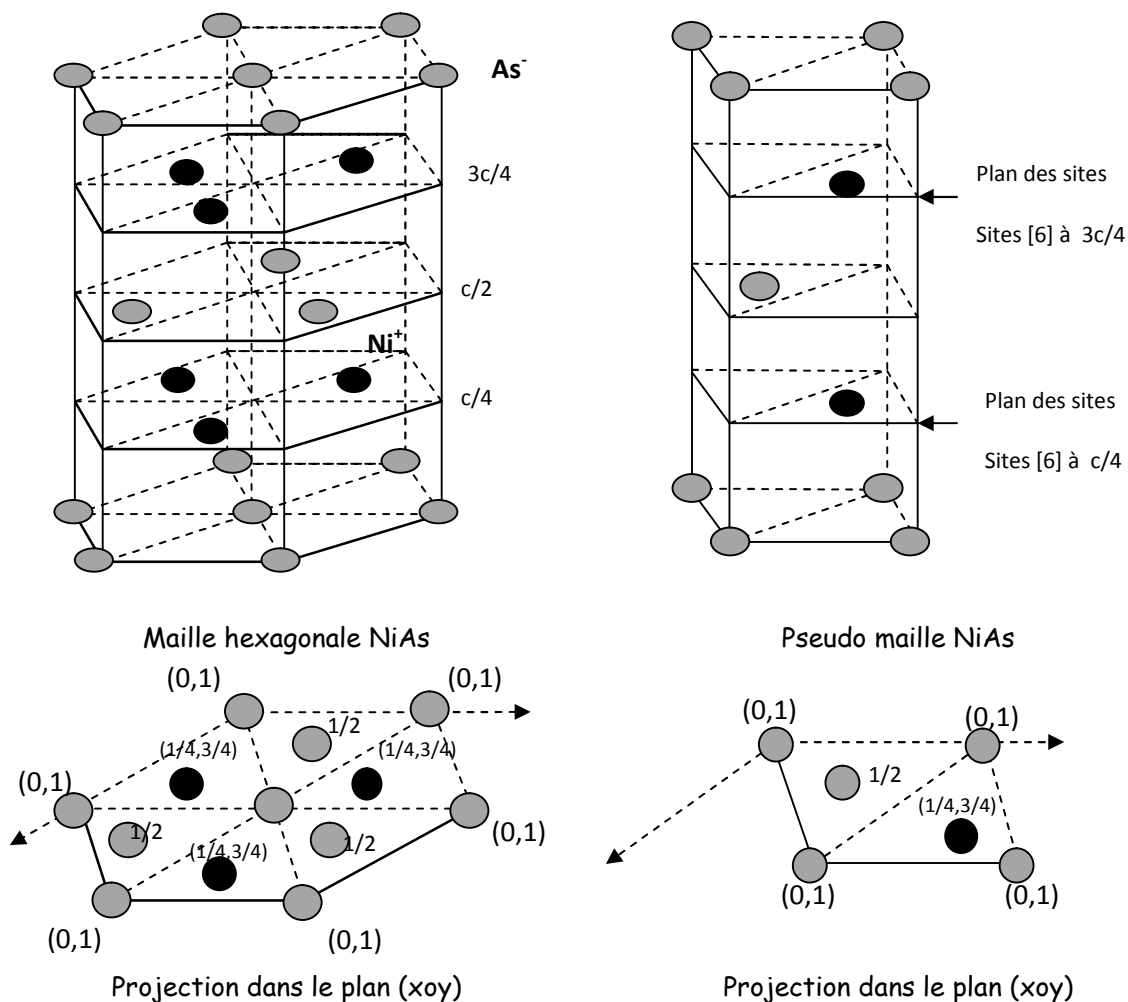
IV.6. Exemples de structures de type ZnS (Wurtzite)

La structure wurtzite est fortement covalente et caractérise de nombreux composés comme BeO, ZnO, ZnS, ZnTe, CdS, CdTe, GaP, InSb, AlN, GaN, InN.

V- STRUCTURE TYPE NiAs

V.1. Maille

NiAs cristallise avec une maille hexagonale. Les atomes d'arsenic forment un réseau HC dont tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes de nickel.



V.2. Nombre de motifs par maille.

$$Z_{As^{2-}} : 12 \times 1/6 \text{ (sommets)} + 2 \times 1/2 \text{ (centres des bases)} + 3 \times 1 \text{ (intérieur)} = 6$$

$$Z_{Ni^{2+}} : 6 \times 1 \text{ (intérieur)} = 6$$

Dans cette maille il y a donc 6 motifs ou groupements formulaires ZnS.

V.3. Coordonnées réduites :

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

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

V.4. Coordination

Chaque atome de nickel est entouré de 6 atomes As formant les sommets d'un octaèdre. Chaque atome d'arsenic est entouré de 6 atomes Ni formant les sommets d'un prisme à base triangulaire. L'indice de coordination est donc 6 pour les deux atomes Ni et As.

IV.5. Stabilité de la maille

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS. Le rapport r^+/r^- est identique à celui de la blende

IV.6. Exemples de structures de type NiAs

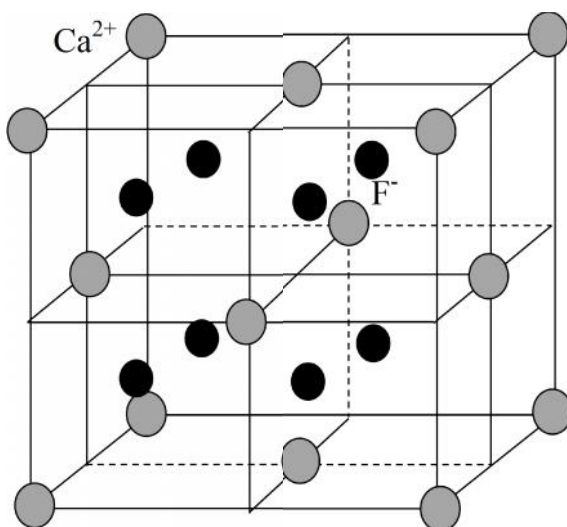
Les composés MX où M est un métal de transition et X un élément à caractère non métallique tels que : S, Se, Te, Sn, Sb, As et Bi.

B- COMPOSES DE TYPE AB₂

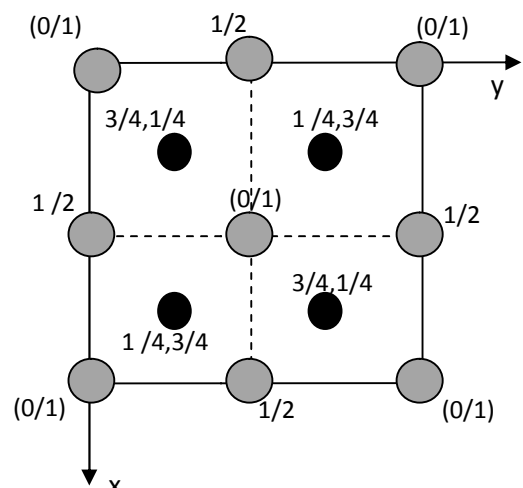
I- Structure type CaF₂

I.1. Maille

La façon la plus simple pour décrire cette structure est de considérer un réseau CFC d'ions Ca^{2+} dans lequel les ions F^- occupent tous les sites tétraédriques



Représentation en perspective de la maille CaF₂



Projection dans le plan (xoy)

I.2. Nombre de motifs par maille.

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

$Z_{F^-} = (8 \times 1) = 8 \text{ F}^-/\text{maille}$

Dans cette maille il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires CaF_2 .

I.3. Coordonnées réduites :

Ca^{2+} : $(0,0,0)$; $(1/2,1/2,0)$; $(1/2,0,1/2)$; $(0,1/2,1/2)$

F^- : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$;

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

I.4. Coordinence

Ca^{2+} : environnement cubique

F^- : environnement tétraédrique

La structure fluorine est de coordinence 8-4.

I.5. Stabilité de la maille

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS . Le rapport r^+/r^- est identique à celui de la blende

III.6. Exemples de structures de type ZnS (Wurtzite)

Exemples de composés de structure de type CaF_2 : CdF_2 , HgF_2 , SnF_2 , SrCl_2 , ThO_2 , UO_2 , ...

II- Structure Antifluorine

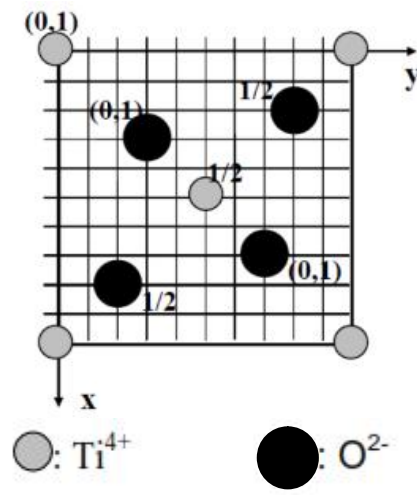
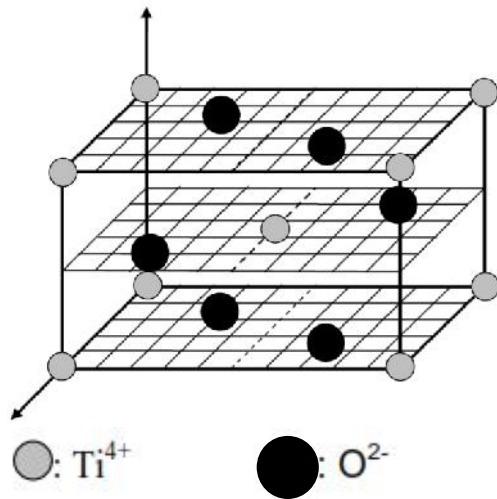
La structure antifluorine qui correspond aux solides de type M_2X , dérive de la structure fluorine par permutation des positions des anions et des cations. Le réseau CFC est formé par les anions, les cations occupent les sites tétraédriques. C'est le cas du composé K_2O .

Exemple : Oxydes, sulfures, sélénures et tellures de Li et Na.

III- Structure type TiO_2 (Rutile)

I.1. Maille

Dans cette structure, les ions Ti^{4+} forment un réseau quadratique centré, avec le paramètre c inférieur à a , et les ions O^{2-} forment un assemblage octaédrique déformé autour de chaque ion Ti^{4+} .



II.1. Coordonnées réduits

Ti^{4+} : $(0,0,0)$; $(1/2,1/2,1/2)$

O^{2-} : $(u,u,0)$; $(-u,-u,0)$; $(1/2+u,1/2-u,1/2)$; $(1/2-u,1/2+u,1/2)$ avec $u=0,29$

II.2. Coordination: 6-3

Ti^{4+} : environnement octaédrique déformé

O^{2-} : environnement triangulaire.

Coordination: 6-3

II.3. Nombre de motifs par maille :

Ti^{4+} : $(8 \times 1/8) + (1 \times 1) = 2$

O^{2-} : $(4 \times 1/2) + (2 \times 1) = 4$

} 2 motifs TiO_2

II.4. Exemple de composés de structure de type TiO_2 :

Oxydes MO_2 : $M = Cr, Mn, Ru, Os, Ir$

Fluorures MF_2 $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$

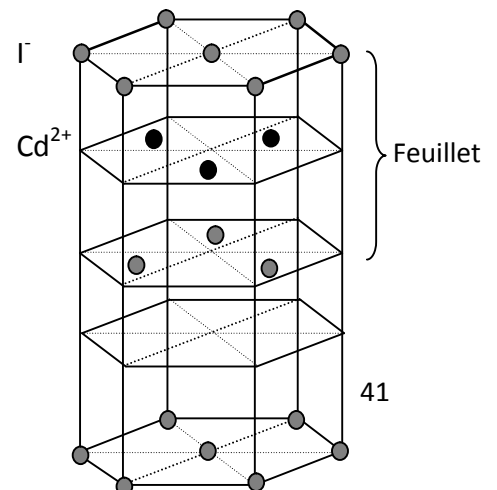
C- LES STRUCTURE LAMELLAIRES

I- Structure type CdI_2

Dans la structure de CdI_2 , les ions I^- forment un empilement hexagonal compact et les ions Cd^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques (un plan sur deux).

Chaque ion I^- est entouré par 3 ions Cd^{2+} , la pseud-maille hexagonale contient un seul motif CdI_2 .

Parmi les composés qui cristallisent dans cette



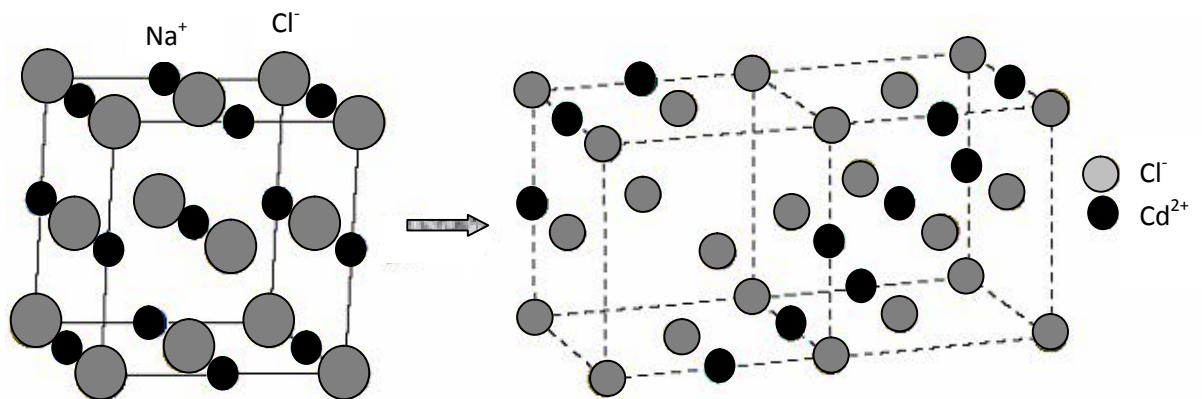
structure, on peut citer :

MI_2 , MBr_2 et $M(OH)_2$ avec $M = Cd, Ca, Fe, Co$.

II- Structure $CdCl_2$

Dans le chlorure de cadmium, les ions Cl^- forment un empilement CFC et les ions Cd^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques (un plan sur deux perpendiculairement à l'axe C_3).

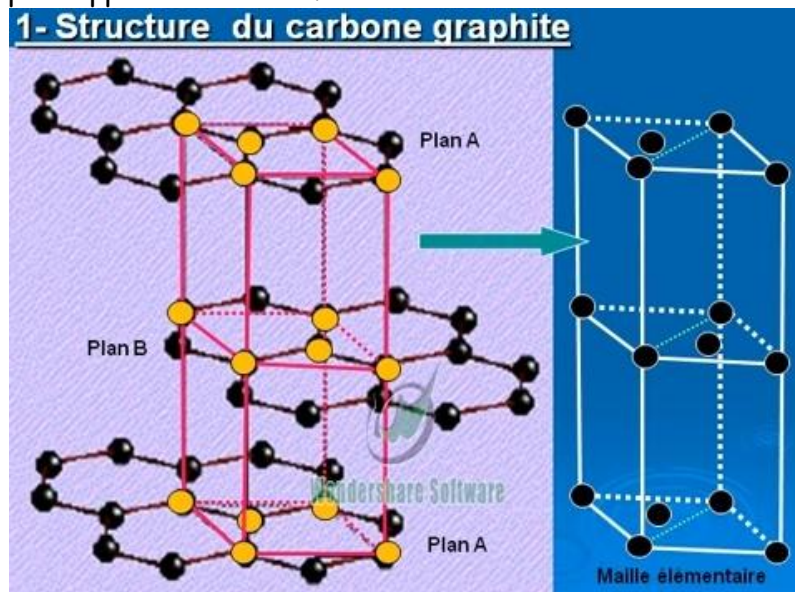
La répulsion entre les plans de chlores non séparés par les plans de cadmium engendre une déformation rhomboédrique.



Les chlorures de Fe, Co, Mn, Ni et Mg cristallisent dans la structure de type $CdCl_2$.

III- Structure du graphite

Le cristal est constitué par un empilement de plans (feuillets) de structure hexagonale, décalés les uns par rapport aux autres.



Dans un plan, chaque atome de carbone donne 3 liaisons σ ($1,415\text{\AA}$) avec les voisins

(hybridation sp^2), ce qui laisse un électron π par atome de carbone délocalisé sur tout le plan. La présence de ces électrons π délocalisés confère au graphite des propriétés de conduction. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de type van der Waals, ce qui est à l'origine du clivage facile du graphite.

- Carbone hybridé sp^2
- structure bidimensionnelle
- Utilisé comme lubrifiant
- Conducteur électrique

Le nitrure de bore (BN) cristallise dans la même structure.

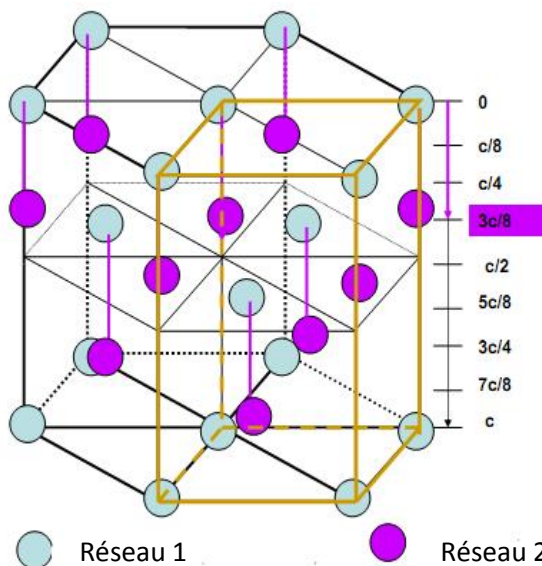
D- LES STRUCTURES MOLECULAIRES

Les cristaux moléculaires sont constitués par des atomes ou des molécules, qui gardent leur identité dans le cristal, reliés par des liaisons faibles (van der Waals, hydrogène, ...).

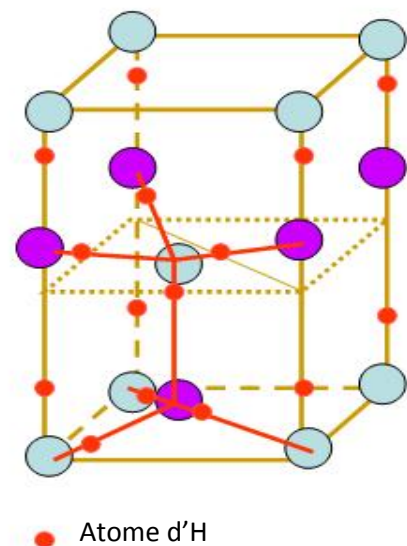
I. La glace

L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques. La cohésion des édifices est assurée par des liaisons hydrogène. Dans cette structure, les atomes d'oxygène forment un empilement HC et occupent la moitié des sites tétraédriques.

Chaque atome d'oxygène est entouré de 4 autres atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. La distance entre deux atomes proches voisins est de $2,76 \text{ \AA}$. Ils sont séparés par un atome d'hydrogène. De ce fait, chaque atome d'oxygène est entouré par 4 atomes d'hydrogène : 2 dans la molécule d'eau à $0,99 \text{ \AA}$ et 2 n'appartenant pas à la molécule à $1,77 \text{ \AA}$ (liaison hydrogène)



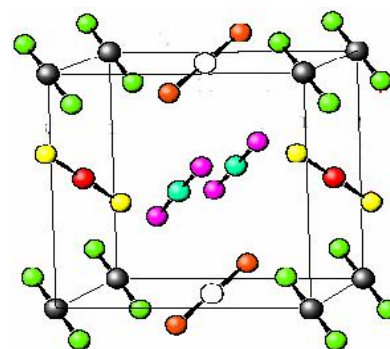
Double réseau hexagonal compact des atomes d'oxygène



Pseudo maille

II. Le dioxyde de carbone (carboglace)

Sous 1 atmosphère, le gaz carbonique se solidifie à -78°C . Il cristallise dans une structure CFC. Les centres de gravité des molécules linéaires de CO_2 occupent les sommets et les centres des faces de la maille. Les 8 molécules des sommets sont parallèles entre elles. Sur deux faces opposées, elles sont parallèles 2 à 2. La cohésion du cristal est due à des interactions de type van der Waals maille cubique.

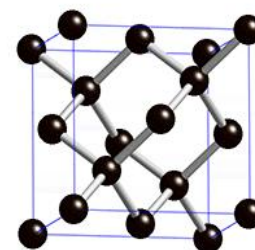


E. LES STRUCTURES COVALENTES

1- Structure du carbone diamant

Le réseau est un CFC d'atomes de carbone dans lequel la moitié des sites tétraédriques sont occupés (cf : ZnS blende en remplaçant Zn et S par C).

Dans cette structure, chaque atome de carbone est entouré tétraédriquement par 4 autres atomes distants de $1,54 \text{ \AA}$



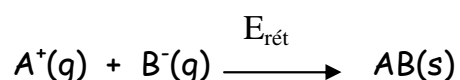
Contrairement au graphite, le diamant est un isolant (tous les électrons sont engagés dans des liaisons).

- Carbone hybridé sp^3
- Structure tridimensionnelle
- Dureté maximale
- Isolant électrique

Exemple de composés de structure carbone diamant : Si et Ge.

F. ENERGIE RETICULAIRE DES CRISTAUX IONIQUES

L'énergie réticulaire, notée $E_{\text{rét}}$, est l'énergie molaire standard de formation d'un solide à partir de ses ions gazeux :



$$E_{\text{rét}} = E_{\text{coul}} + E_{\text{rép}}$$

E_{coul} : énergie coulombienne due aux forces d'interaction entre les ions

$E_{\text{rép}}$: énergie de répulsion des nuages électroniques des ions

L'énergie réticulaire peut être déterminée par diverses méthodes en particulier:

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

I. Détermination par la méthode électrostatique

Energie coulombienne : E_{coul}

Soit un cation de charge $(+Z^+.e)$ à une distance r_i d'un anion de charge $(-Z^-.e)$ soumis au champ électrostatique créée par l'anion. Son énergie coulombienne est égale à :

$$E_{coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z^+ Z^- e^2}{r_i}$$

Chaque ion Na^+ est soumis aux interactions de tous les anions Cl^- et de tous les cations Na^+ du cristal : il est soumis donc aux interactions de :

- 6 Cl^- (centre des faces) à la distance $r_1 = a/2$
- 12 Na^+ (milieu des arêtes) à la distance $r_2 = a\sqrt{2}/2$
- 8 Cl^- (sommets des cubes) à la distance $r_3 = a\sqrt{3}/2$
- 6 Na^+ (centre des six cubes adjacents) à la distance $r_4 = a\sqrt{4}/2$
- 24 Cl^- (centre des faces des six cubes adjacents) à la distance $r_5 = a\sqrt{5}/2$
- 24 Na^+ (milieu des arêtes des six cubes adjacents) à la distance $r_6 = a\sqrt{6}/2$
- etc

Soit r_0 la plus courte distance séparant un anion et un cation : $r_0 = a/2$

On aura donc $r_1 = a/2$, $r_2 = r_0\sqrt{2}$, $r_3 = r_0\sqrt{3}$, $r_4 = r_0\sqrt{4}$, $r_5 = r_0\sqrt{5}$, $r_6 = r_0\sqrt{6}$

$$\begin{aligned} E_{coul}(Na^+) &= \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \cdot Z^+ Z^- e^2 \cdot \left(\frac{6}{r_0} - \frac{12}{r_0\sqrt{2}} + \frac{8}{r_0\sqrt{3}} - \frac{6}{r_0\sqrt{4}} - \frac{24}{r_0\sqrt{5}} - \frac{24}{r_0\sqrt{6}} + \dots \right) \\ &= \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \cdot Z^+ Z^- e^2 \frac{1}{r_0} \cdot \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{3}} - \frac{24}{\sqrt{3}} - \frac{24}{\sqrt{3}} + \dots \right) \\ &= \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z^+ Z^- e^2}{r_0} M \end{aligned}$$

$$M = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{3}} - \frac{24}{\sqrt{3}} - \frac{24}{\sqrt{3}} + \dots \right) = \text{Constante de Madelung}$$

Dans la structure NaCl, les anions Cl⁻ forment un CFC analogue à celui des cations Na⁺ :

$$E_{\text{coul}}(\text{Cl}^-) = \frac{-1}{4fV_o} \cdot \frac{Z^+ Z^- e^2}{r_o} M$$

$$\text{Finalement : } E_{\text{coul}}(\text{NaCl}) = 1/2[E_{\text{coul}}(\text{Na}^+) + E_{\text{coul}}(\text{Cl}^-)] = \frac{-1}{4fV_o} \cdot \frac{Z^+ Z^- e^2}{r_o} M$$

Energie de répulsion : E_{coul}

Cette énergie est déterminée de deux manières :

BORN-MAYER : $E_{\text{rép}} = B e^{-r/p}$ B et p sont des constantes

BORN-LANDE : $E_{\text{rép}} = B/r^n$ B et n sont des constantes

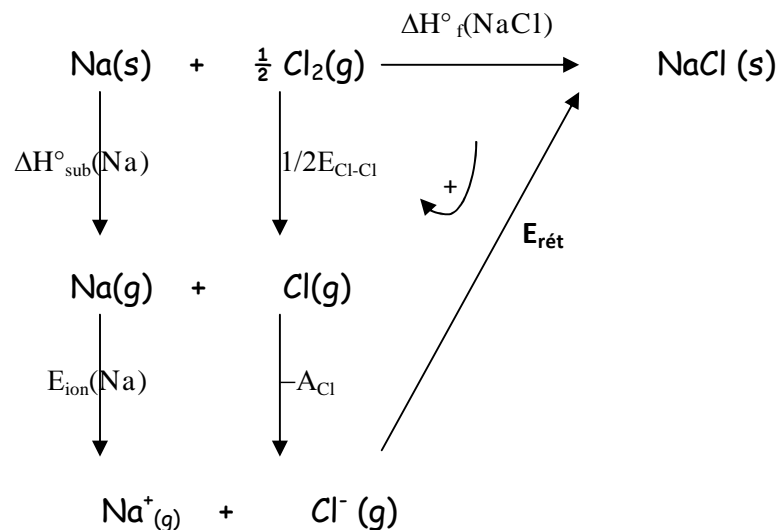
D'où l'expression $E_{\text{rét}}(\text{NaCl}) = E_{\text{coul}}(\text{NaCl}) + E_{\text{rép}} = B/r^n$

$$E_{\text{rét}} = \frac{-1}{4fV_o} \cdot \frac{Z^+ Z^- e^2}{r_o} M + B/r^n$$

II. Détermination par la méthode thermodynamique: cycle de Born-Haber

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

Loi de Hess



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

= 788 kJ.mol⁻¹

- ΔH°_f(NaCl) : enthalpie standard de formation de NaCl = -411 kJ.mol⁻¹
- ΔH°_{sub}(Na) : enthalpie standard de sublimation de Na = 109 kJ.mol⁻¹
- E_{Cl-Cl} : énergie de liaison Cl-Cl = 240 kJ.mol⁻¹
- E_{ion}(Na) : énergie d'ionisation de Na = 496 kJ.mol⁻¹
- A_{Cl} : affinité électronique de Cl = 348 kJ.mol⁻¹