

CHAPITRE III : LES STRUCTURES METALLIQUES

INTRODUCTION

La grande majorité des métaux, auxquels appartiennent les éléments des colonnes 1, 2 du bloc **d** cristallisent suivant un nombre limité de structures simples. Ces structures peuvent être rationalisées dans un modèle où les atomes constitutants sont assimilés à des sphères rigides « empilées » dans l'espace.

Une meilleure interprétation des propriétés physique, d'un matériau donné, nécessite la connaissance de sa structure.

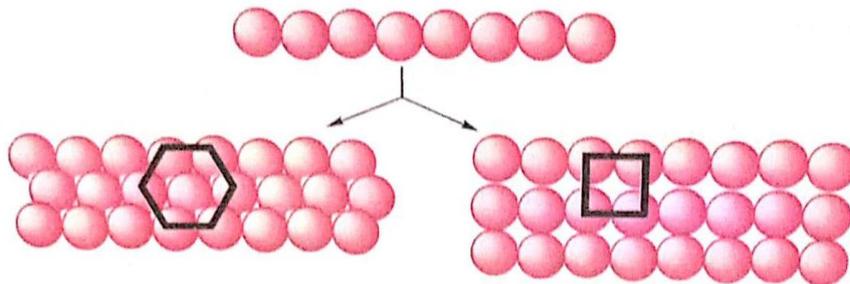
III.1 EMPILEMENT DANS LE RESEAU CRISTALLIN

III.1.1 Empilement compact

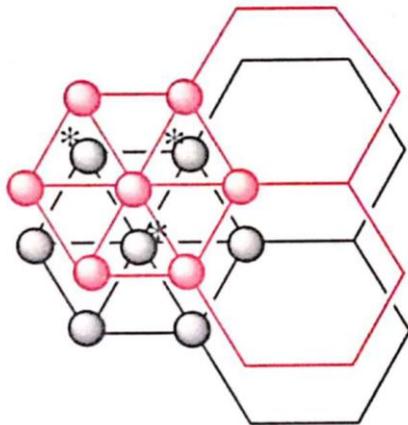
Cherchons à empiler des sphères jointives, en laissant le minimum d'espace entre elles. On construit un réseau par couches planes successives.

On distingue deux grands types de couches planes :

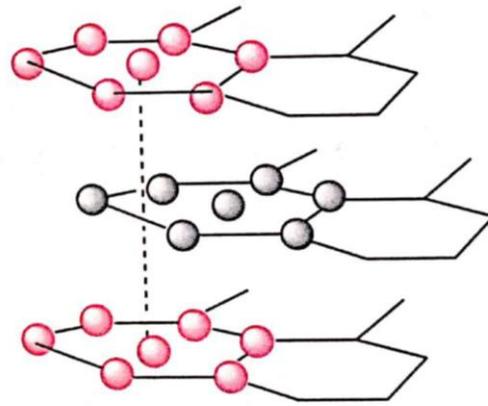
- A une première ligne de sphères jointives, il est possible d'en ajouter d'autres de deux façons (figure ci-dessous). La plus compacte consiste à placer les lignes successives dans les intervalles libres de la précédente (motif hexagonal).
- La deuxième façon consiste à répéter le même motif sans le décaler (carré).



Les remplissages de l'espace les plus compacts sont décrits dans la figure ci-dessous.

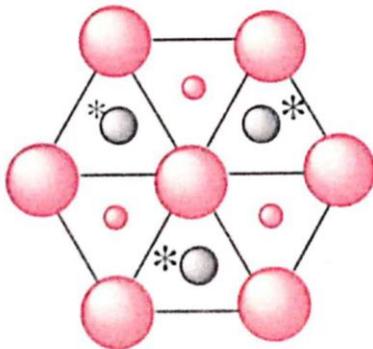


Deuxième couche dans les creux de la première

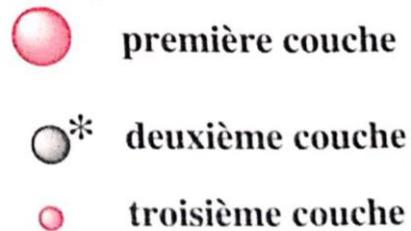


Troisième couche comme la première

Hexagonal compact



Troisième couche dans les creux de la deuxième



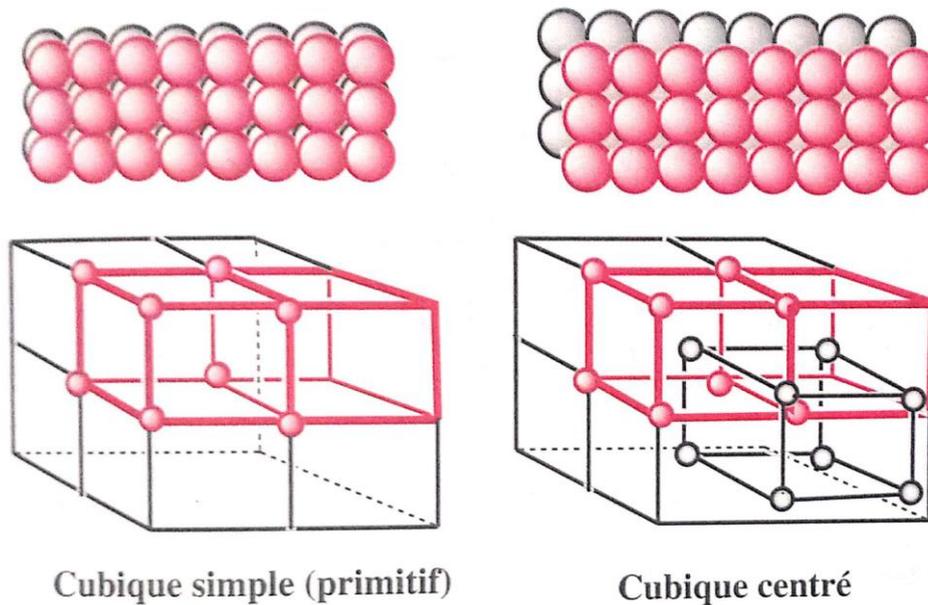
Cubique à faces centrées

A la première couche, A, on superpose une deuxième dans les intervalles libres, B. En répétant le motif ABABAB, etc..., on obtient le réseau hexagonal compact. Si à l'ensemble AB, on superpose une couche C dans les intervalles de B, on obtient le motif ABCABC, etc..., qui définit le réseau cubique à face centrées.

III.1.2 Empilement non compact

Partant de la première couche (motif carré), il existe deux possibilités pour superposer une deuxième couche :

- Soit on construit le système cubique primitif (simple), du type AAAA ;
- Soit on place les couches successives dans les intervalles de la précédente (type ABAB), conduisant au système cubique centré.



III.2 LES CRISTAUX METALLIQUES

III.2.1 Structure cubique simple

Dans la structure cubique simple, le paramètre a s'exprime par $a=2R$ (Fig. III-5) dans cette structure, chaque atome est situé aux sommets de la maille et ainsi la coordinence est de 6 proches voisins.

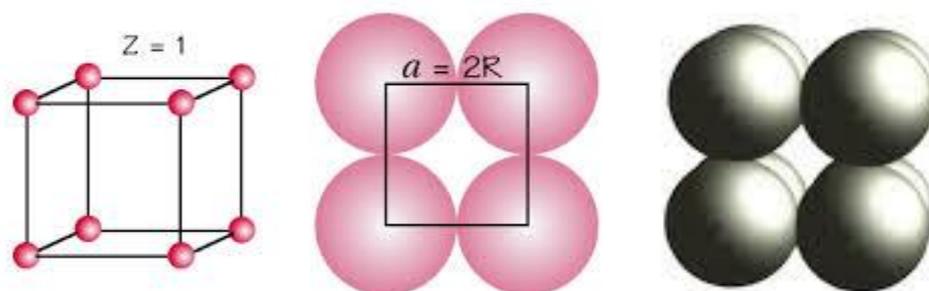


Figure III-1 : Maille cubique simple.

Le calcul de la multiplicité de maille cubique simple est déjà cité au deuxième chapitre, paragraphe II.1.2 concernant les réseaux cristallins.

*Compacité C :

La compacité de cette maille est déterminée par la relation suivante :

$$\text{Compacité} = \frac{V_p}{V_m}$$

D'où :

$$V_p : \text{est le volume de motif} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3$$

$$V_m : \text{volume de la maille} = a^3 \text{ avec } a=2R$$

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3} = \frac{1 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{(2R)^3} = \frac{\pi}{6} = 0.52.$$

C'est-à-dire une valeur de $C=0.52$ montrant que le degré de remplissage, des sphères dures au contact est de **52%**.

*La masse volumique :

La masse volumique est calculée par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot V_m}$$

III.2.2 Structure semi-compact cubique centrée (C.C)

Dans la structure C.F.C, les éléments chimiques ont tendance à occuper le maximum d'espace (maximum de compacité). D'autres structures ont tendances à occuper un espace inférieur, il s'agit notamment de la structure cubique centrée (C.C) dont l'empilement est dit non compact ou semi-compact.

Les sphères ne sont plus jointives dans une couche (Fig. III-2) mais elles sont plutôt tangentes d'un empilement à un autre. Cet empilement étant de type ABABAB... Les couches A et B sont constituées des mêmes éléments.

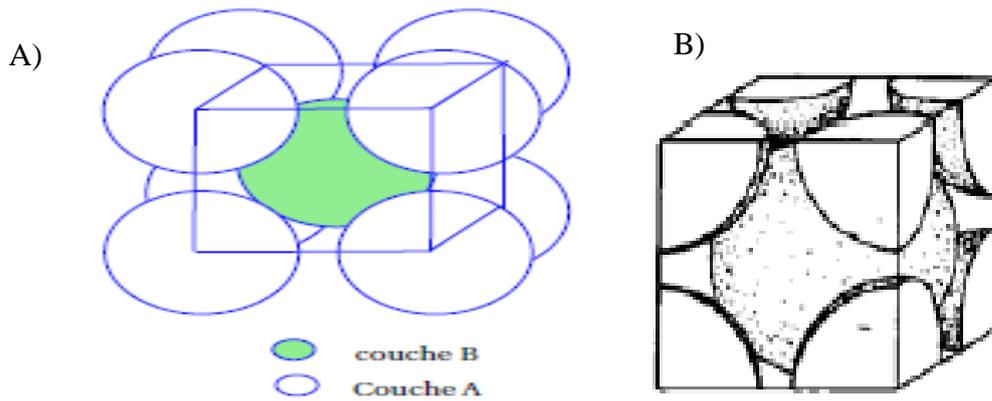


Figure III-2 : **A)** Maille cubique centrée, **B)** Illustration du nombre d'atomes appartenant à la maille de la structure (C.C).

Le calcul de la multiplicité de la maille cubique centrée est déjà vu dans le paragraphe II.1.2 du deuxième chapitre (réseaux cristallins).

***Compacité C :**

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

Avec :

$N=2$ motifs par maille.

a^3 : le volume de la maille

NB : Pour calculer la compacité il faut calculer le volume de la maille et pour calculer ce dernier il faut trouver la relation entre a : paramètre de la maille et r : rayon du motif.

***Relation entre a et R :**

Les atomes sont en contact suivant la diagonale.

- a : paramètre de la maille.

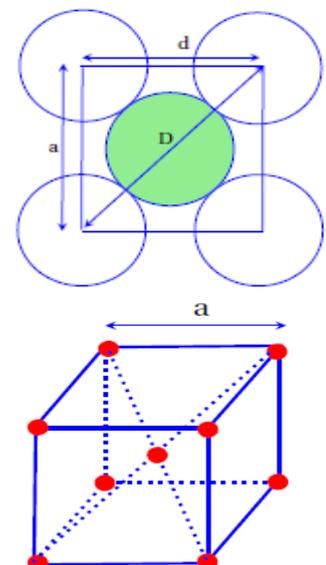
- R : rayon du motif.

-la diagonale de la face :

$$d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \text{ donc } d = a\sqrt{2}$$

-la diagonale du cube :

$$D^2 = a^2 + d^2 = 3a^2 \text{ donc } D = a\sqrt{3} \text{ avec } D = 4R$$



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

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3} = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{\left(\frac{a}{4}\sqrt{3}\right)^3}{a^3} = \frac{2}{16} \pi \sqrt{3} = 0.68$$

On peut dire : 68% du volume de la maille est remplie par les atomes.

***La masse volumique :**

$$\rho = \frac{2 \cdot M}{Na \cdot Vm}$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

Dans ce type de structure, l'atome situé au centre possède 8 proches voisins occupant les sommets, à une distance de $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, donc la coordination est 8.

III.2.3 Structure compact Cubique à Faces Centrées (C.F.C)

Il s'agit d'un arrangement de type ABC. C'est un empilement compact. Les atomes occupent les sommets du cube et les centres des faces. Les couches A, B et C sont constituées d'un même élément.

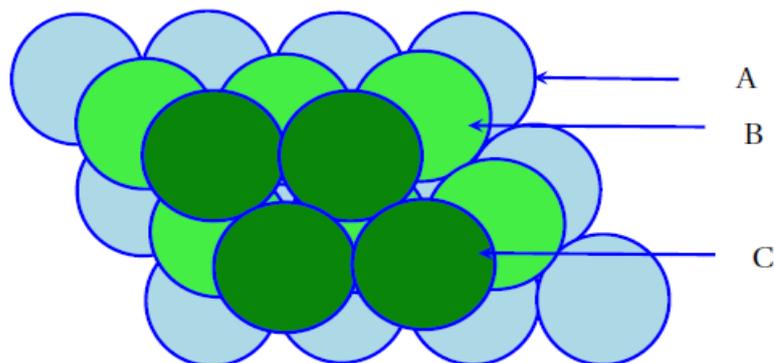


Figure III-3 : Type d'empilement structure C.F.C.

***La multiplicité :**

Les atomes occupent les sommets et le centre du cube

-(1/8) à chaque sommet : $8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) = 1$

-un atome au centre de face se compte en $\frac{1}{2}$

$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) = 4 \text{ motifs/ma}$$

***Compacité C :**

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

***Relation entre a et R :**

-les atomes sont tangents suivant la diagonale de la face.

$$d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \text{ avec } d = 4r$$

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

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3} = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{\left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3} = 0.74$$

-Le taux de remplissage, des sphères dures au contact vaut 74%.

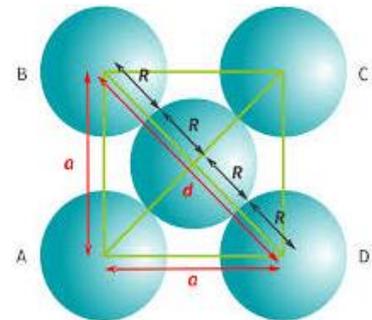
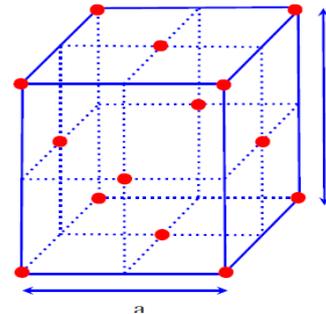
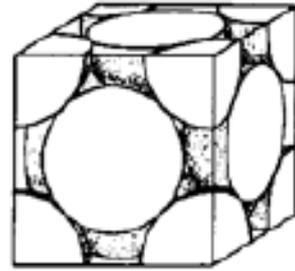
***La masse volumique :**

$$\rho = \frac{4 \cdot M}{Na \cdot V_m}$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

On peut remarquer que la coordination dans ce type de structure est de 12, c'est-à-dire qu'un

atome donné est entouré de 12 autres voisins à une distance de $\frac{a\sqrt{2}}{4}$.



III.2.4 Structure Hexagonale Compacte HC

Dans la structure hexagonale, les atomes ont tendance à occuper le maximum d'espace. En réalité il n'y a que deux assemblages compacts, un à symétrie cubique (C.F.C) et un autre à symétrie hexagonale (H.C).

Les structures d'un grand nombre d'éléments chimiques appartiennent soit à l'un, soit à l'autre de ces types de structures. Par exemple la structure compacte (H.C) est caractéristique des petits alcalino-terreux (Be, Mg) et de très nombreux métaux de transition (Sc, Ti, Co, Y, Zr, Ru, Cd, La, lanthanides).

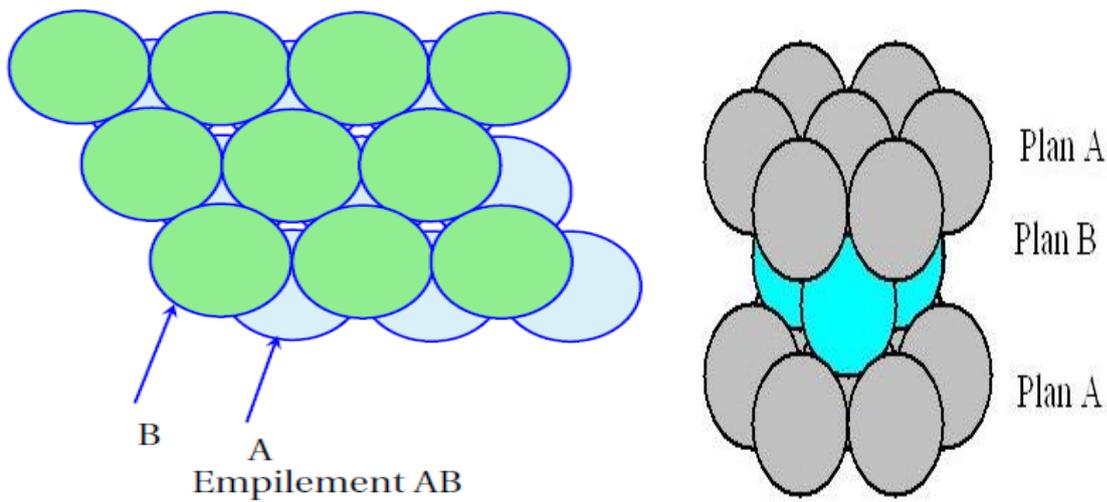


Figure III-4 : Types d'empilements de la structure H.C.

La figure III-5(A) représente la structure éclatée d'un empilement hexagonal compact ; on peut remarquer que les plans denses hexagonaux sont disposés de deux en deux suivant la verticale les uns des autres.

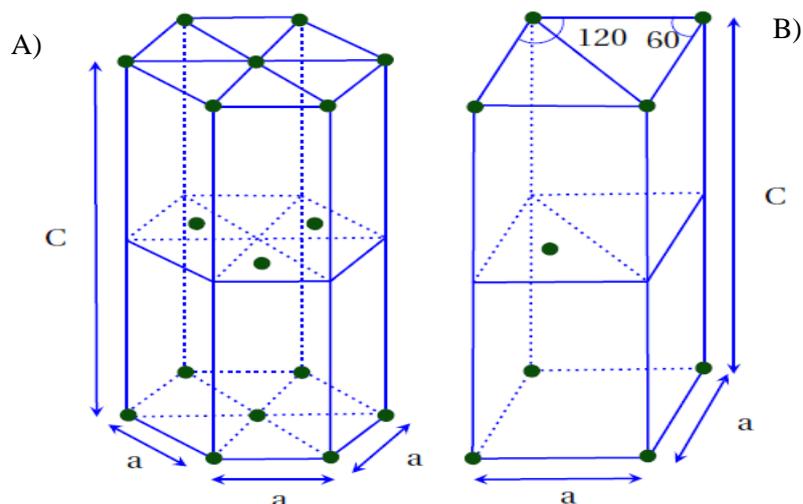


Figure III-5: Description de la maille, (A) : Prisme droit à base hexagonale, (B) : Prisme droit à base losange (1/3 de la maille)

- Dans le triangle **AHD** : $AD^2 = AH^2 + HD^2$ avec $HD = \frac{c}{2}$ donc $a^2 = \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}$

$$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}} a \text{ avec } a=2R \quad c = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$$

***Volume de la maille**

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} \quad \text{avec } a=b \text{ et } c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$\vec{a} \wedge \vec{b} = a^2 \sin \frac{\pi}{3} \quad \text{donc } V = a^2 \cdot c \cdot \sin \frac{\pi}{3} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot 2\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot a$$

$$V = 8\sqrt{2} \cdot R^3$$

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{8\sqrt{2} \cdot R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

-Pour une structure H.C : $C = 74\%$.

***La masse volumique :**

$$\rho = \frac{2 \cdot M}{Na \cdot Vm}$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

Dans le cas de la structure hexagonale compacte, la coordination est égale à 12. Ainsi un atome au centre d'un hexagone possède 12 atomes proches voisins.

III.3 LES SITES INTERSTITIELS

III.3.1 Les sites interstitiels dans la structure cubique centrée C.C

***Les sites octaédriques :**

La figure III-6 représente un site octaédrique.

Dans ce type de maille on peut repérer six sites aux centres des faces comptant pour $\frac{1}{2}$ chacun et douze autres aux milieux des arêtes comptant chacun pour $\frac{1}{4}$.

Le nombre total de sites contenus dans la maille est égale à 6.

La dimension du site est donnée par la relation :

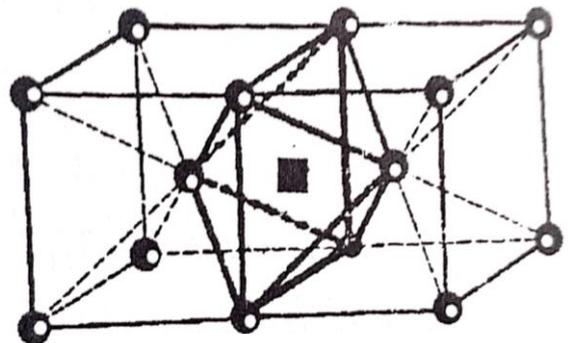


Figure III-6 : Site octaédrique.

$$r(O) = d - R(A) = \frac{a}{2} - \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{a}{4}(2 - \sqrt{3}) = 0.067a$$

Soit $r(O) = 0.067a$.

a étant le paramètre de maille et R(A) le rayon de l'atome.

***Les sites tétraédriques**

On dénombre quatre sites tétraédriques sur chaque face comptant chacun $\frac{1}{2}$; soit au total douze sites par maille. La dimension de ce site est donnée par le calcul suivant :

$$r(T) = d - R(A) = \frac{a\sqrt{5}}{4} - \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{a}{4}(\sqrt{5} - \sqrt{3}) = 0.127a$$

Soit : $r(T) = 0.127a$.

III.3.2 Les sites interstitiels dans la structure cubique à faces centrées C.F.C

***Les sites octaédriques :**

Le polyèdre de référence est l'octaèdre dont le centre correspond à celui du site octaédrique. Quatre sites octaédriques sont observés dans la maille dont un au centre de la maille et trois aux milieux des arêtes (Fig. III-7).

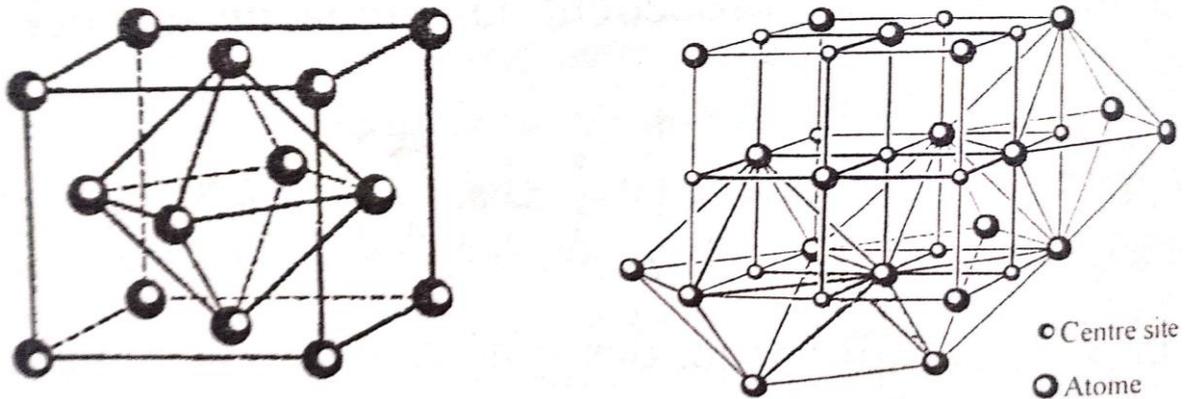


Figure III-7 : Sites octaédriques.

Du fait que l'on a quatre sites pour quatre atomes alors chaque site sera occupé par un atome.

La dimension r(O) de ces sites peut être calculée :

$$r(O) = d - R(A) = \frac{a}{2} - \frac{a\sqrt{2}}{4} = 0.146a$$

a étant le paramètre de maille et R (A) le rayon de l'atome.

***Les sites tétraédriques**

Le polyèdre de référence est un tétraèdre dont le centre constitue le site. Le nombre de sites tétraédriques s'élève à 8, situés sur les quatre diagonales (Fig. III-8). Ce type de site se situe au quart de la diagonale cube.

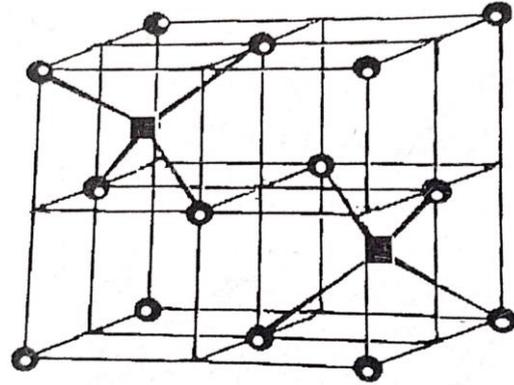


Figure III-8 : Sites tétraédriques.

On peut remarquer qu'il apparaît deux fois plus de sites tétraédriques que de motifs constituant la maille élémentaire.

L'expression du rayon du site tétraédrique est :

$$r(T) = d - R(A) = \frac{a\sqrt{3}}{4} - \frac{a\sqrt{2}}{4} = 0.08 a$$

III.3.3 Les sites interstitiels dans la structure hexagonale compacte (H.C)

***Les sites octaédriques :**

Le nombre de sites octaédriques dans une structure hexagonale compacte s'élève à 6 (maille triple). La figure III-9 représente le site dont la dimension peut être calculée.

Soient :

-r(O) : le rayon du site octaédrique.

- r(A) : le rayon de l'atome.

$$r(O) = d - r(A) = d - \frac{a}{2}$$

$$d^2 = (c/4)^2 + \left[\left(\frac{2}{3} \cdot a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \right]^2 = \frac{c^2}{16} + \frac{a^2}{3}$$

$$d = \left[\frac{c^2}{16} + \frac{a^2}{3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Comme : $\frac{c}{a} = \left(\frac{8}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$

alors : $r(O) = a \sqrt{2/2} - a/2$

d'où : $r(O) = 0.207a$

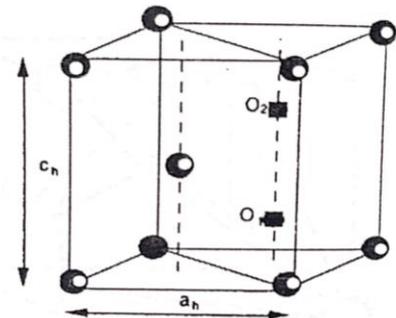


Figure III-9 : Sites octaédriques O₁ et O₂.

***Les sites tétraédriques :**

La figure III-10 représente les deux types de sites tétraédriques qu'on rencontre dans la structure hexagonale compacte. Le nombre de ces sites s'élève à 12 (en considérant une maille triple) et la dimension du site peut être calculée.

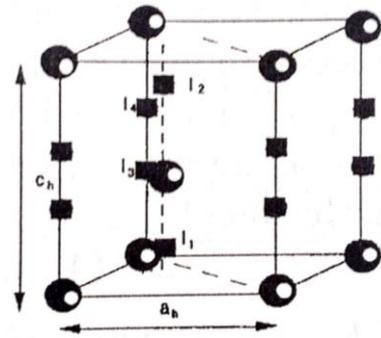


Figure III-10 : Sites tétraédrique.

Soient :

- r(T) : le rayon du site (T).
- d : la distance d'un sommet du tétraèdre au centre de celui-ci (Fig. III-11)
- Si h est la hauteur du tétraèdre, alors :

$$h = 2d_{111} = 2a \frac{\sqrt{3}}{3} \dots \dots (1)$$

$$d = a \frac{\sqrt{3}}{2} \dots \dots (2)$$

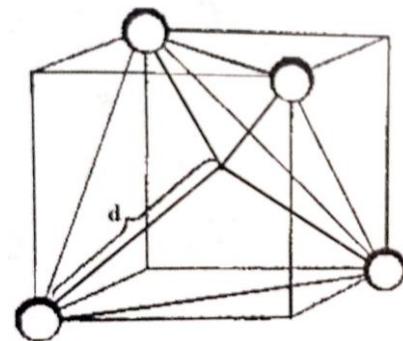


Figure III-11 : Dimension du site.

De (1) et (2) on tire :

$$\frac{d}{h} = \frac{3}{4}$$

C'est-à-dire :

$$d = \frac{3}{4} \cdot \frac{c}{2} = \frac{3 \cdot c}{8}$$

Le calcul de la dimension du site tétraédrique dans la structure hexagonale compacte serait :

$$r(T) = \frac{3 \cdot c}{8} - \frac{a}{2} = \frac{3}{8} \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} \cdot a - \frac{a}{2} = \frac{a}{2} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right] \text{ d'ou: } r(T) = 0.112a$$

CHAPITRE IV : LES STRUCTURES IONIQUES

INTRODUCTION

Les solides ioniques sont composés au minimum de deux éléments différents, l'un sous forme cationique et l'autre sous forme anionique. Dans les cas les plus simples, notamment pour beaucoup de solides binaires A_mB_x , le modèle des sphères dures reste un guide utile. Nous noterons dans la suite **A** l'élément présent sous forme cationique, et **B** l'élément présent sous forme anionique.

La lettre A évoque un métal. Lorsque les éléments métalliques se combinent avec d'autres, ils sont très souvent ionisés positivement (au moins partiellement, liaison iono-covalente polarisée) du fait de leur faible énergie d'ionisation.

Mais il faut maintenant considérer deux familles de sphères de tailles différentes. Les anions sont presque toujours plus gros que les cations. D'autre part, certains types de voisinage vont être préférés : énergétiquement, il est stabilisant qu'un cation soit entouré d'anion, et vice versa. Pour ces raisons, il est souvent pertinent de se représenter ces structures comme des empilements d'anions, dont les cations occupent les interstices. Suivant les cas, les cations se placeront dans des sites cubiques, octaédriques ou tétraédriques. L'occupation de ces différents sites sera conditionnée par le rapport du rayon des ions r_M/r_X .

VI.1 STRUCTURES DU TYPE AB

Ces structures concernent des sels dont l'anion et le cation ont des charges égales en valeurs absolues (par exemple +1 et -1), de telle sorte que la stœchiométrie AB correspond à l'électroneutralité.

IV.1.1 Structure du chlorure de Césium CsCl

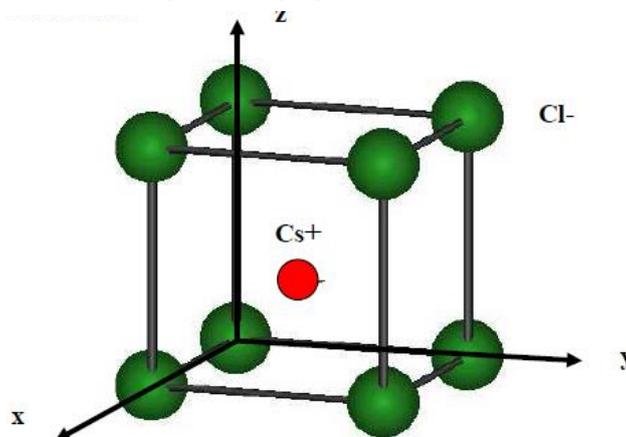


Figure IV-1 : Maille élémentaire de CsCl.

Dans cette structure (Figure IV-1), les anions Cl^- forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête a . Les cations Cs^+ occupent le centre du cube. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

***La multiplicité :**

-La maille élémentaire comporte 8 anions Cl^- comptant chacun pour $1/8$.

$$N_{\text{Cl}^-} = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \text{ ion /maille.}$$

$$N_{\text{Cs}^+} = 1 \cdot 1 = 1 \text{ ion/maille.}$$

-le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est donc: $N=1$.

-La maille est neutre électriquement.

***Condition d'existence de la structure type CsCl (Stabilité de la structure) :**

On suppose qu'un cristal ionique est stable si :

- Il y a contact (soit tangence) entre anions et cations plus proches voisins ;

- Il n'y a pas de contact anion-anion et cation-cation

-Soient r^+ et r^- les rayons de Cs^+ et Cl^-

-La condition de contact entre Cs^+ et Cl^- est

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

-On pose $x = \frac{r^+}{r^-}$ donc $x < 1$.

-le contact anionique suivant la diagonale :

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

D'où : $a = \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \dots\dots(1)$

-La plus courte distance a entre deux ions Cl^- doit donc être supérieure à $2r^-$ et dans le cas limite les anions sont tangents entre eux :

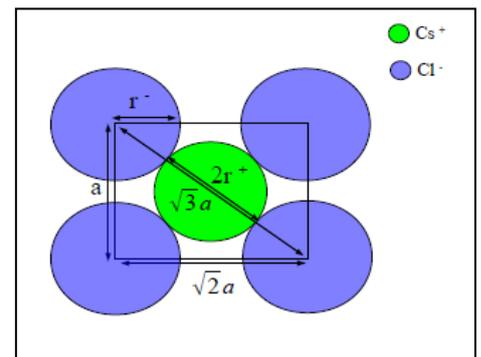
$$a \geq 2r^- \dots\dots(2)$$

$$(1) + (2) \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \geq 2r^- \dots\dots(3)$$

Donc $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1$ ou encore $\frac{r^+}{r^-} \geq 0.732 \dots\dots(4)$

Comme $r^+ < r^- : \frac{r^+}{r^-} < 1 \dots\dots (5)$

$$(4) + (5) \quad 0.732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1 \dots\dots(6)$$



Exemples: Ce type de structure existe pour CsCl, CsBr, CsI, TlCl...

***La compacité :**

$$C = \frac{Vp}{Vm} = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^+ + r^-)^3}{a^3} = \frac{4}{3} \pi \frac{(r^-)^3}{a^3} (1 + x^3)$$

-Pour CsCl: $r^+ = r_{Cs^+} = 169 \text{ pm}$; $r^- = r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}$ donc $x = 0,93$.

- $a\sqrt{3} = 2(r^+ + r^-) \rightarrow a = 404 \text{ pm}$.

La compacité $C_{CsCl} = 0.68$ ou 68% .

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot Vm} = \frac{M_{CsCl}}{Na \cdot a^3}$$

Les tables donnent :

-Masses molaires : $M_{Cs} = 132,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{Cl} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\rho_{CsCl} = 3.99 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

Un ion Cl^- possède huit ions Cs^+ plus proches voisins et réciproquement : donc $Cl^-/Cs^+ = 8$ et $Cs^+/Cl^- = 8$. On note la coordination (8, 8).

IV.1.2 Structure de chlorure de sodium NaCl

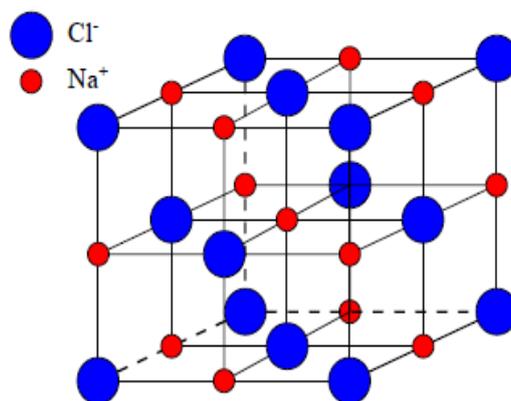


Figure IV-2:Maille élémentaire de NaCl.

Dans cette structure (figure IV-1), 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'est-à-dire le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

***La multiplicité :**

-La maille élémentaire comporte 8 anions Cl⁻ aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 Cl⁻ aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2,

$$N_{Cl^-} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ ions/maille.}$$

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

$$N_{Na^+} = 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ ions/maille.}$$

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

***Condition d'existence de la structure type NaCl (Stabilité de la structure) :**

-Contact mixte :

$$2(r^+ + r^-) = a \dots (1)$$

-Les anions ne peuvent être à la limite, que tangents le long de la diagonale du carré.

c.-à-d. :

$$2r^- \leq a \sqrt{2}/2 \dots (2)$$

$$(1)+(2) \quad 2r^- \leq 2(r^+ + r^-) \sqrt{2}/2 \dots (3)$$

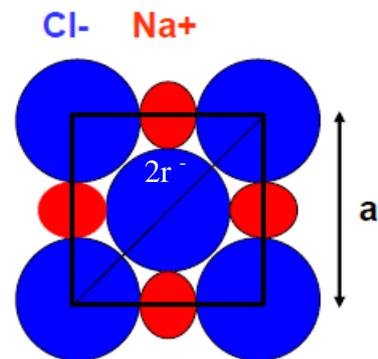
D'où :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1 \quad \text{ou encore} \quad \frac{r^+}{r^-} \geq 0.414 \dots (4)$$

Compte tenu de la relation (4) et de la condition d'existence de la structure CsCl

($0.732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1$). La condition d'existence de la structure type NaCl est :

$$0.414 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0.732$$



***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^+ + r^-)^3 \right]}{a^3} = \frac{4(4\pi r^+ r^-)^3 (1 + x^3)}{3a^3}$$

$r^+ = 97 \text{ pm}$, $r^- = 181 \text{ pm}$, $x = 0,52$

La compacité $C_{\text{NaCl}} = 0.68$ ou **68%**.

*Masse volumique :

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot V_m} = \frac{4M_{\text{NaCl}}}{Na \cdot a^3}$$

Les tables donnent :

-Masses molaires : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\rho_{\text{NaCl}} = 2.16 \text{ g/cm}^3$$

* Coordination ou Indice de coordination :

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^- : coordination 6-6.

IV.1.3 Structure de la blende ZnS

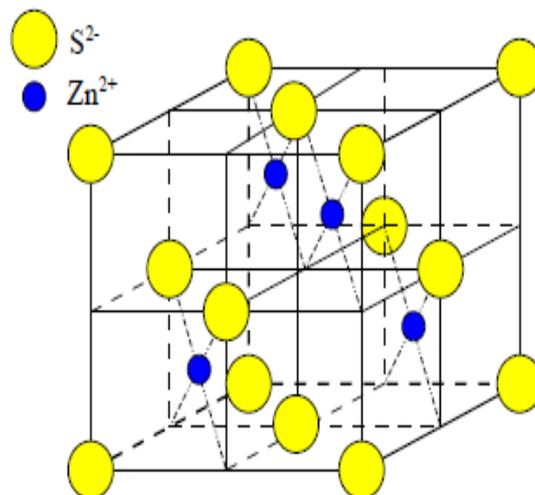


Figure IV-3 : Maille élémentaire de ZnS blende.

La blende est la variété cubique du sulfure de zinc ZnS. Dans cette structure (Figure IV-3) les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'arête a . Les ions Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur deux dans ce réseau c'est à dire les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête $a/2$ délimités par 4 anions S^{2-} les plus proches, en quinconce.

***La multiplicité :**

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

$$N_{S^{2-}} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ ions/maille.}$$

- 4 cations Zn^{2+} chacun comptant pour

$$N_{Zn^{2+}} = 4 \text{ ions/maille.}$$

-Le nombre de motifs ou groupements formulaires ZnS par maille est donc $N = 4$.

***Condition d'existence de la structure type ZnS (Stabilité de la structure) :**

Les ions Zn^{2+} et S^{2-} sont tangents selon la diagonale d'un petit cube d'arête $a/2$.

$$\text{Donc : } r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \dots\dots(1)$$

$$\text{D'où : } a = \frac{4(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \dots\dots(2)$$

D'autre part, pour que les anions n'empiètent pas les uns sur les autres sur la diagonale d'une face, il faut :

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

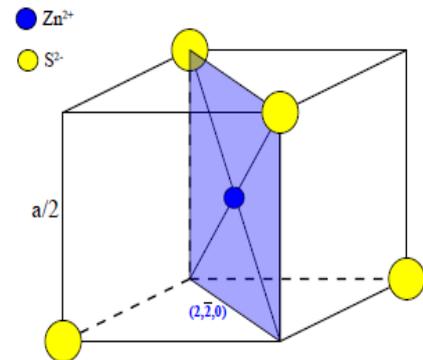
$$(2)+(3) \quad 4r^- \leq \frac{(r^+ + r^-)4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \dots\dots(4)$$

D'où :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{2}} \quad \text{ou encore} \quad \frac{r^+}{r^-} \geq 0.225 \dots\dots(5)$$

Compte tenu de la relation (5) et la condition d'existence de structure NaCl, la condition d'existence de la structure de type ZnS Blende est :

$$0.225 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0.414$$



***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^+ + r^-)^3 \right]}{a^3} = \frac{(16\pi r^-)^3}{3a^3} (1 + x^3)$$

$r^+ = 184\text{pm}$, $r^- = 60\text{pm}$, $x = 0,225$.

La compacité $C_{ZnS} = 0.75$ ou 75% .

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot V_m} = \frac{4M_{ZnS}}{Na \cdot a^3}$$

Les tables donnent :

-Masses molaires : $M_{Zn} = 65,40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_S = 32,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\rho_{ZnS} = 4,10 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

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^{2+} à la même distance $a\sqrt{3}/4$. L'indice de coordination est donc 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} : coordination 4-4.

IV.1.4 Structure de ZnS wurtzite

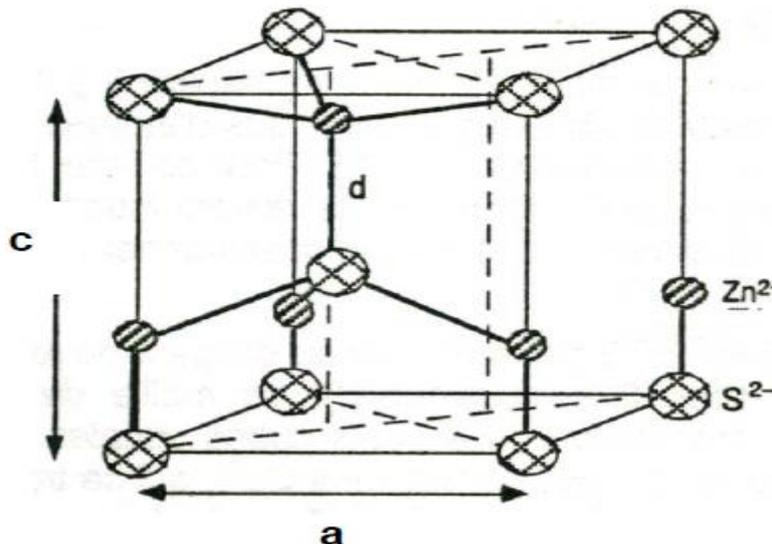


Figure IV-4: Maille élémentaire de ZnS wurtzite.

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

*La multiplicité :

La maille élémentaire de ZnS wurtzite comprend 2 cations Zn^{2+} et 2 anions S^{2-} , le nombre de groupements formulaires ZnS par maille est donc: $N=2$.

* Coordination ou Indice de coordination :

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

VI.2 STRUCTURES DU TYPE AB_2

Il existe bien sûr un grand nombre de composés ioniques où cations et anions ne portent pas le même nombre de charges. Appelons $+z_A$ la charge de cation, $-z_B$ la charge de l'anion. L'électroneutralité du sel formé doit toujours être assurée, de telle sorte qu'une condition nécessaire relie les coefficients stœchiométriques dans la formule du sel, A_mB_x : $m.z_A = x.z_B$. Pour la stœchiométrie AB_2 , on doit donc avoir $z_A = 2z_B$.

IV.2.1 Structure type fluorine CaF_2

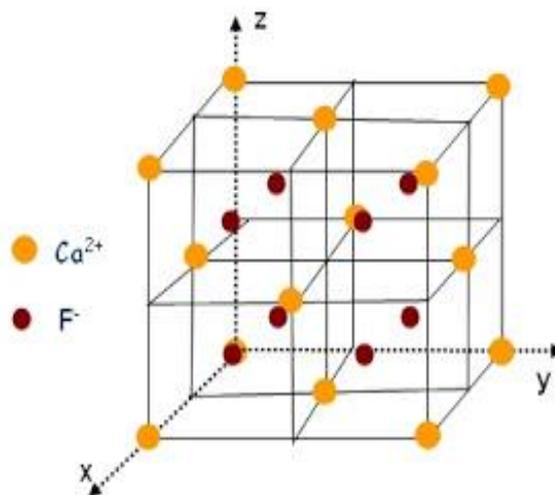


Figure IV-5 : Maille élémentaire de CaF_2 .

Cette structure appartient au réseau cubique à face centrée de cations Ca^{2+} . Les ions fluorures occupent l'ensemble des sites tétraédriques. Cependant cette description pose quelques problèmes puisque les ions calcium sont plutôt petits que les ions fluorures et donc physiquement les ions fluorures ne peuvent prétendre s'insérer dans les sites tétraédriques du réseau.

***La multiplicité :**

-La maille comprend 4 cations Ca^{2+} et 8 anions F^- .

$$N_{\text{Ca}^{2+}} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ ions/maille.}$$

$$N_{\text{F}^-} = 8 \text{ ions/maille.}$$

-Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires CaF_2 par maille.

***Condition d'existence de la structure type NaCl (Stabilité de la structure) :**

$$\text{-Contact mixte : } 2(r^+ + r^-) = a\sqrt{3}/2$$

$$\text{-Contact anionique : } 2r^- \leq a/2 \text{ donc } 1 + x \geq \sqrt{3}$$

$$x \geq 0.732$$

-Pour la coordinence (8,4), la condition de stabilité : $0,732 \leq x \leq 1$

***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^+)^3 \right] + 8 \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^-)^3 \right]}{a^3}$$

$$r^+ = 0.112 \text{ nm}, r^- = 0.131 \text{ nm.}$$

La compacité $C_{\text{CaF}_2} = 0.62$ ou 62%.

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot V_m} = \frac{4M_{\text{CaF}_2}}{Na \cdot a^3}$$

-Masses molaires : $M_{\text{Ca}} = 40.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{F}} = 18.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\rho_{\text{CaF}_2} = 3.18 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordinence ou Indice de coordination :**

Chaque cation Ca^{2+} est entouré de 8 anions F^- situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. Chaque anion F^- est entouré de 4 cations Ca^{2+} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. Les indices de coordination sont donc 8 pour les cations Ca^{2+} et 4 pour les anions F^- : coordination 8-4.

IV.2.2 Structure type rutile TiO₂

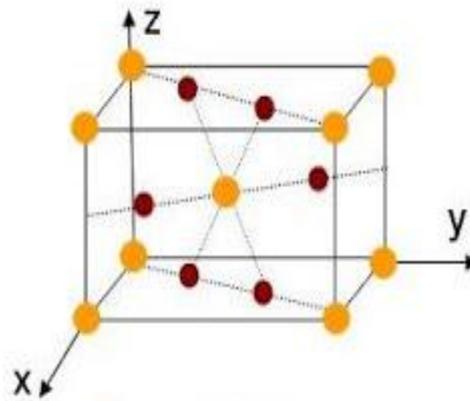


Figure IV-6 : Maille élémentaire de TiO₂.

Une des trois variétés du dioxyde de titane TiO₂ s'appelle « rutile ». On peut distinguer la variété de l'oxyde de titane appelée « anatase » et la « brookite ». La variété rutile est celle qui est stable dans les conditions de référence. La structure est de type ionique (ionocité avoisinant les 59% pour une différence d'électronégativité de 1.90).

La structure de la rutile cristallise dans une maille quadratique centrée avec les paramètres : $a=4.7 \text{ \AA}$ et $c=3.2 \text{ \AA}$

La stœchiométrie du composé oblige les ions Ti⁴⁺ occupent 50% des sites octaédriques d'un réseau hexagonal compact formé par les ions oxygène.

*La multiplicité :

-La maille comprend 2 cations Ti⁴⁺ et 4 anions O²⁻.

2 Ti: 1 à l'origine (aux sommets) + 1 au centre de la maille.

$$N_{\text{Ti}^{4+}} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ ions/maille.}$$

4 O: 2 à l'intérieur de la maille + 2 sur les 2 bases.

$$N_{\text{O}^{2-}} = 4 \cdot \frac{1}{2} + 2 = 4 \text{ ions/maille.}$$

-Il y a donc 2 motifs ou groupements formulaires TiO₂ par maille.

* Coordination ou Indice de coordination :

La coordinance du titane vaut 6. Ce dernier est situé dans un octaèdre déformé avec les distances des liaisons Ti-O légèrement différentes : $d_1=1.94 \text{ \AA}$ et $d_2=1.98 \text{ \AA}$.

O²⁻ est entouré de 3 cations Ti⁴⁺ situés dans le plan (110) de la maille. D'où: $[\text{Ti}^{4+}]=4+2=6$ et $[\text{O}^{2-}]=3$.

CHAPITRE V : LES STRUCTURES COVALENTES

INTRODUCTION

Les structures covalentes sont des structures dans lesquelles les liaisons sont véritablement covalentes. En général, il s'agit de structures dont les atomes sont neutres et mettent en commun leur deux électrons pour former la liaison. Dans ce type de structure, la liaison est forte et dirigée puisque les angles entre ces liaisons sont connus. A titre d'exemple l'énergie de liaison dans la molécule d'hydrogène $E_1(\text{H}_2)=458 \text{ j.mol}$.

Le carbone existe sous plusieurs formes allotropiques dont deux, le diamant et le graphite ont déjà été abordés dans le premier chapitre (paragraphe I.5.4).

V.1 STRUCTURE DU DIAMANT

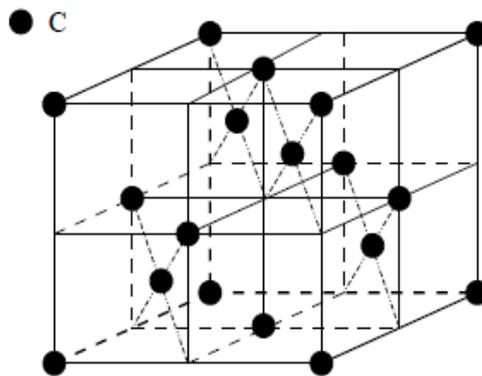


Figure V-1 : Structure du carbone diamant.

Le diamant est un matériau stable sous très hautes pressions (p supérieure à 10^4 bars à température ambiante). Il constitue la variété cubique du carbone. Sa structure est isotype de celle du germanium et du silicium.

***La multiplicité :**

$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) + 4 \cdot 1 = 8 \text{ atomes /maille}$$

-Il y a donc 8 atomes de carbones par maille.

-La distance entre deux atomes de carbone

$d_{c-c}=154\text{pm}$

-L'angle : $\hat{C}\hat{C}\hat{C}=109^\circ28'$

-Le rayon de carbone est :

$$r = \frac{d_{c-c}}{2} = \frac{154}{2} = 77 \text{ pm}$$

-Le paramètre de maille :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2d_{c-c} = 4r$$

$$a = \frac{8r}{\sqrt{3}} = 356 \text{ pm}$$

*La compacité :

$$C = \frac{Vp}{Vm} = \frac{8 \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3\right)}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16}$$

-La compacité C=0.34 ou 34%, le diamant est un matériau très peu dense.

*Masse volumique :

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot Vm} = \frac{8M}{Na \cdot a^3} = 3.55 \text{ g/cm}^3$$

* Coordination ou Indice de coordination :

La coordination C/C : 4. Chaque carbone forme des liaisons covalente avec ses 4 plus proches voisins (atomes formant le site tétraédrique dans lequel est inséré l'atome de carbone, cf. Fig. V-1). On dit que l'atome de carbone est tétravalent dans le diamant.

V.2 STRUCTURE DU GRAPHITE

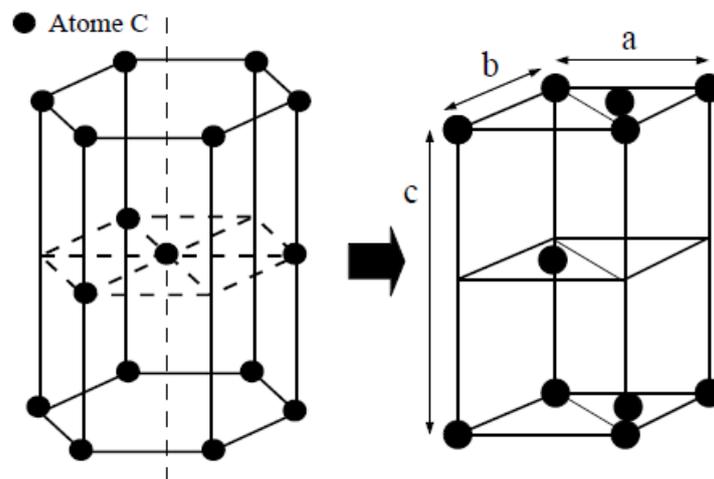


Figure V-2 : La maille élémentaire du graphite.

IL s'agit de la variété hexagonale du carbone (Fig. V-2). Son domaine de stabilité est particulièrement étendu puisque son diagramme présente un point triple [sol ↔ liq ↔ vap] aux environs de 3800 °C et 130 Kbar. Dans ce cas le carbone est formé de plans de feuillets hexagonaux et ces plans s'empilent les uns sur les autres, suivant l'axe Oz, pour former une symétrie hexagonale.

***La multiplicité :**

-12 atomes aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/6 ; 3 aux milieux des arêtes, chacun comptant pour 1/3 et 1 au centre.

$$N = 12 \cdot \frac{1}{6} + 3 \cdot \frac{1}{3} + 1 = 4 \text{ atomes/maille.}$$

-Dans cette maille il y a donc 4 atomes de carbone.

-La distance entre deux atomes de carbone

$$d_{c-c} = 142 \text{ pm}$$

-Le rayon de carbone est :

$$r = \frac{d_{c-c}}{2} = \frac{142}{2} = 71 \text{ pm}$$

- $d = \frac{2}{3}h$ avec h hauteur du triangle équilatéral correspondant à une demi-base.

$$-h = a \frac{\sqrt{3}}{2} \rightarrow d = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$a = \sqrt{3d} = 246 \text{ pm}$$

-La distance entre deux plans successifs est 335 pm

-Le volume de la maille

$$V = (a \wedge b) \cdot c = a^2 c \sin 60 = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3\right)}{v_m} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16}$$

-La compacité C=0.17 ou 17%, le graphite est très peu compact.

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{N_a \cdot V_m} = \frac{4M}{N_a \cdot a^3} = 2.28 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordinence ou Indice de coordination :**

La coordinence du carbone = 3: chaque atome de carbone est entouré par 3atomes situés dans un même plan (hybridation sp^2), l'angle entre deux liaisons C--C est de 120° .