

Chimie Inorganique (2)

III. les systèmes cristallins ioniques

III.1. Généralité

Définition : Un cristal ionique est un assemblage électriquement neutre d'ions positifs et d'ions négatifs.

- Les systèmes ioniques binaires seront décrits en considérant que les rayons d'anions (R) sont plus volumineux que les rayons de cations (r). Les anions constituent un réseau hôte et les cations s'insèrent dans les sites (Oh ou Td) du réseau hôte, selon un réseau (secondaire) en respectant des contraintes géométriques et éventuellement des contraintes électroniques.

- Dans une structure ionique, chaque ion s'entoure du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé où la coordinence est imposée par la géométrie des sites et le rapport $\frac{r}{R}$.

- Selon les sites occupés par les ions A dans le réseau formé par les ions B, on doit aboutir aux inégalités suivantes:

$$\begin{array}{ll} 1 > \frac{r}{R} \times \sqrt{3} - 1 = 0.732 & \text{sites cubique} \\ 0,414 = \sqrt{2} - 1 < \frac{r}{R} < \sqrt{3} - 1 & \text{sites Octaédrique} \\ 0,225 = (\sqrt{3} / \sqrt{2}) - 1 < \frac{r}{R} < \sqrt{2} - 1 & \text{sites Tétraédrique} \end{array}$$

- D'après les règles de l'IUPAC, on doit placer en queue de la formule du composé ionique le symbole de l'élément chimique (ou le groupement) le plus attracteur d'électron; en particulier l'anion. Exemple: CsCl, NaCl, H₂O ou OF₂...

- Les composés ioniques sont formés par des entités formellement chargées de formule statistique Aⁿ⁺_xB^{p-}_y; n et p sont des entiers tels que : x(+n) + y(-p) = 0.

- Les structures ioniques portent le nom générique, correspondant à celui du composé chimique ayant la structure typique. Exemple: structure CsCl, NaCl ou ZnS...

Nous allons nous intéresser à la description géométrique des systèmes ioniques les plus courants.

A) Composés de type AB

III.2. Structure de type CsCl

III.2.1. Description de la structure

Les ions chlorure forment un réseau cubique simple. Les ions Cs⁺ occupent les sites cubiques du sous réseau directeur CS.

Remarque : une autre description des systèmes ioniques est envisageable. Elle consiste à considérer que l'on dispose de deux réseaux d'ions imbriqués, l'un formé de cations et l'autre d'anions.

En effet, Les ions Cs^+ forment un réseau secondaire CS décalé par rapport au premier par une translation de vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$.
 Les sphères de Cl^- et Cs^+ sont tangentes le long de la diagonale du cube d'arrête a .
 Les coordonnées réduites sont : $\text{Cl}^- (0,0,0)$ et $\text{Cs}^+ (1/2, 1/2, 1/2)$.

III.2.2. Groupement formulaire CsCl par maille

Dans une maille CsCl, il ya : $8 \times 1/8 = 1\text{Cl}^-$ et $1 \times 1 = 1\text{Cs}^+$ soit 1 motif CsCl / maille.
 Il y a donc, un seul groupement formulaire CsCl par maille.

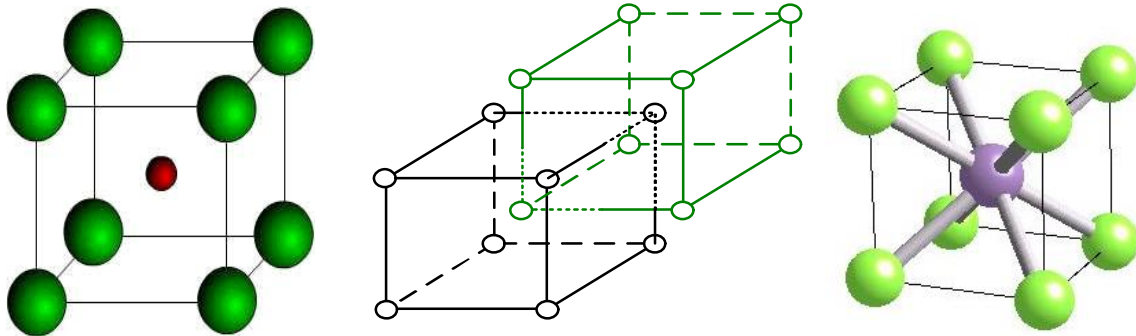


Fig.1. structure CsCl et la coordination des ions.

III.2.3. La coordination

La coordination d'un ion est le nombre de plus proches voisins de charge opposée .
 Un cation Cs^+ est entouré par 8 anions Cl^- et de même pour Cl^- est entouré par 8 cations Cs^+ . La coordination peut être notée comme suite: $\text{Cs}/\text{Cl} = \text{Cl}/\text{Cs} = [8]$, à la distance $a \sqrt{3} / 2$, la **coordination** est notée **[8]** ou **(8-8)**.

III.2.4. Conditions de stabilité de la structure

Le contact anion ó cation est suivant la grande diagonale du cube :

$$a\sqrt{3} = 2R + 2r ; \text{ les deux anions ne se touchent pas; } a \times 2\mathbf{R}$$

La condition de stabilité du système CsCl = Condition de cristallisation pour un site cubique
 soit $1 \quad \mathbf{r/R} \times \sqrt{2} - 1 = \mathbf{0.732}$;

Exp: $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$ et $r(\text{Cs}^+) = 169 \text{ pm}$;

$$\mathbf{1 \quad 0.934 = r/R \times 0.732}$$

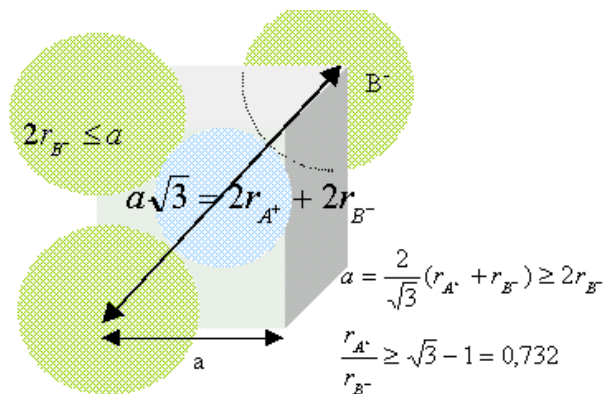


Fig.2. Condition de stabilité de la structure typique CsCl.

III.2.5. La compacité

La compacité (C) ou taux de remplissage (), c'est le rapport entre le volume de la maille occupé par le nombre de motifs et le volume de la maille.

$$C = \frac{n_{\text{gf}} V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{1 * \left[\frac{4}{3} \pi R^3 + \frac{4}{3} \pi r^3 \right]}{\left[\frac{2}{\sqrt{3}} (R + r) \right]^3}$$

Cas de CsCl : $R = 181 \text{ pm}$ $r = 169 \text{ pm}$ \rightarrow $C = 0,68$

Très peu de composés ioniques cristallisent dans cette structure. exp : CsBr, CsI, TlCl, TlBr...
Aucun oxyde ne présente cette structure.

III.2.6. La masse volumique

$$\rho = Z \times M_{\text{motif}} / N_A \times V_{\text{maille}} \quad \text{avec } M_{\text{motif}} (AB) = M_{A^+} + M_{B^-}.$$

III.3. Structure de type NaCl

III.3.1. Description de la structure

Les ions Cl^- occupent les nœuds et les centres des faces d'un système cubique faces centrées et les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques du système CFC formé par les ions Cl^- , au centre du cube et milieu des arêtes.

Les ions Na^+ forment un réseau secondaire décalé par rapport au premier par la translation de vecteur $(1/2, 0, 0)$.

Les sphères de Cl^- et Na^+ sont tangentes le long de la diagonale d'une face du cube d'arête a. Les coordonnées réduites sont : $\text{Cl}^- (0,0,0)$ et $\text{Cs}^+ (1/2, 0, 0)$.

- Coordonnées des ions : $\text{Cl}^-: (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; 1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2)$.

$\text{Na}^+ : (1/2, 0, 0) ; (0, 1/2, 0) ; (0, 0, 1/2) ; (1/2, 1/2, 1/2)$

III.3.2. Nombre de motifs par maille

$\text{Cl}^- : 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ Cl}^-$ et $\text{Na}^+ : 12 \times 1/4 + 1 \times 1 = 4 \text{ Na}^+$ soit 4 motifs NaCl / maille

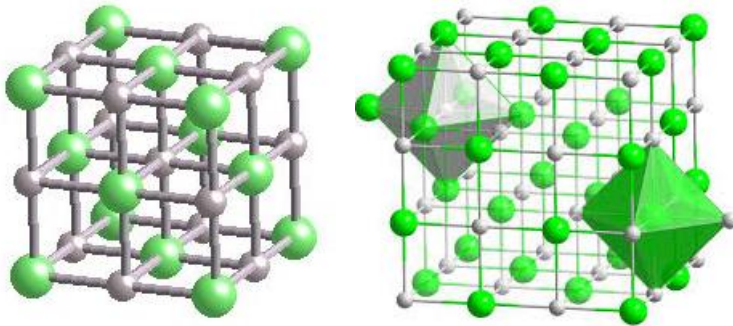


Fig.3. structure NaCl et coordinence des ions.

III.3.3. Coordinence

Chaque ion Na^+ est entouré par **6** Cl^- à $a/2$ et chaque ion Cl^- est entouré par **6** Na^+ à $a/2$.
Donc NaCl possède une coordinence [6] (**666** octaédrique).

III.3.4. Condition géométrique de stabilité de la structure NaCl

Le plan de densité maximale correspond au plan d'une face (110), Le contact anionique limite peut avoir lieu selon la diagonale d'une face du cube : $4R \leq a\sqrt{2}$. Le contact mixte peut avoir lieu selon l'arête du cube : $2(R + r) = a$. On obtient : $r/R \leq 0,414$.

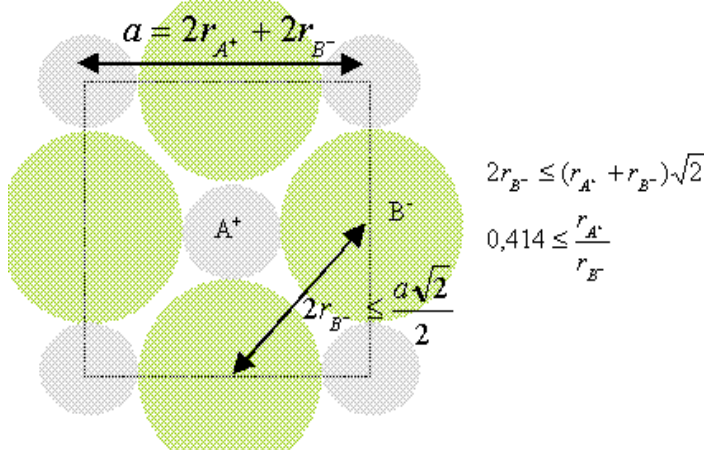


Fig.4. Condition de stabilité de la structure typique NaCl.

La borne supérieure étant celle de la structure CsCl (8-8) de valeur 0,732, on déduit que pour une coordinence (6-6) le rapport des rayons appartient à l'intervalle : $0,414 \leq r/R \leq 0,732$.

- Exemples de structures de type NaCl :

Composé	LiF	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KCl
r/R	0,44	0,70	0,52	0,49	0,44	0,73

III.3.5. La compacité

La compacité se calcule ainsi:

$$C = \frac{n_{\text{gf}} V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 * \left[\frac{4}{3} \pi R^3 + \frac{4}{3} \pi r^3 \right]}{\left[2 (R + r) \right]^3}$$

Cas de NaCl: R= 181pm r= 97pm C=0,665

III.4. Structure de type ZnS

Le sulfure de zinc cristallise sous deux variétés allotropiques : la blende et la würtzite.

III.4.1. Sulfure de Zinc ZnS (blende)

III.4.1.1. Description de la structure

Les ions S^{2-} forment un réseau CFC dont la moitié des 8 sites tétraédriques sont occupés par les ions Zn^{2+} de façon alternée. Les ions Zn^{2+} forment ainsi un réseau secondaire CFC décalé d'un quart de diagonale du cube par rapport au premier cube d'anions.

Les sphères de S^{2-} et Zn^{2+} sont tangentes le long de la diagonale du cube d'arrête a.

Les coordonnées réduites sont : S^{2-} (0,0,0) et Zn^{2+} (3/4, 1/4,1/4).

- Coordonnées des ions S^{2-} : (0,0,0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)

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

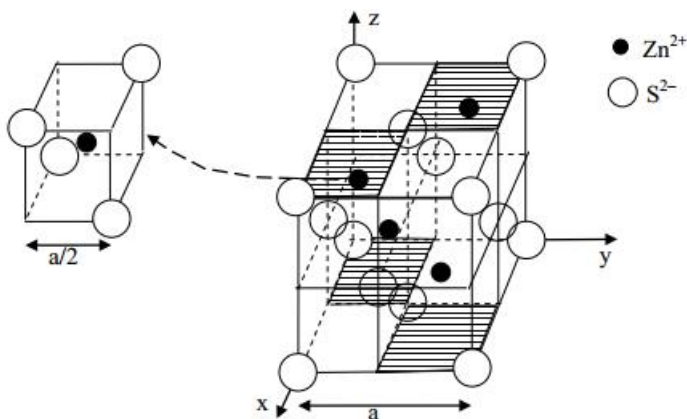


Fig.5. Occupation par alternance des petits cube de la structure ZnS blende par Zn^{2+} .

III.4.1.2. Nombre de motifs par maille

S^{2-} : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 S^{2-}$ et Zn^{2+} : $4 \times 1 = 4 Zn^{2+}$ soit 4 motifs ZnS / maille

III.4.1.3. La Coordinence

Chaque ion Zn^{2+} est entouré par 4 S^{2-} à $a\sqrt{3} / 4$ et chaque ion S^{2-} est entouré par 4 Zn^{2+} à $a\sqrt{3} / 4$. En conclusion: ZnS (blende) possède une coordinence [4] (464 tétraédrique).

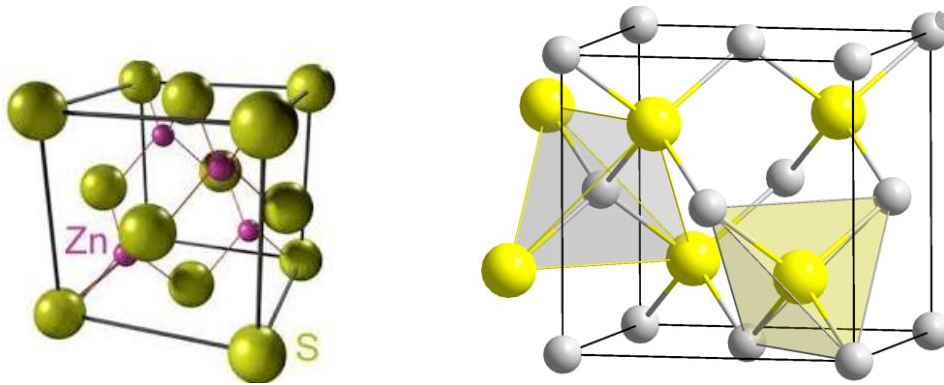


Fig.6. Structure ZnS blende et coordinence des ions.

III.4.1.4. Condition géométrique de stabilité de la structure ZnS (blende)

Le contact anionique limite peut avoir lieu selon la diagonale d'une face du cube :
 $4R \leq a\sqrt{2}$.

Le contact mixte est selon la diagonale du cube:

$$(R + r) = a\sqrt{3} / 4$$

. On obtient : $r / R \times (\sqrt{3} / \sqrt{2}) - 1 = 0,225$.

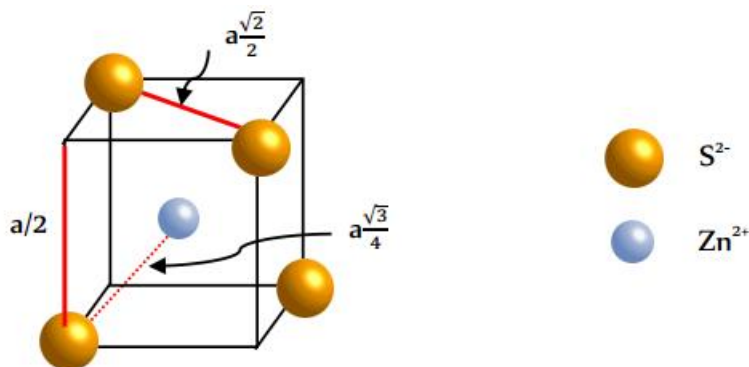


Fig.7. Condition de stabilité de la structure typique ZnS (blende).

La borne supérieure étant celle de la structure NaCl (6-6) de valeur 0,414, on déduit que pour une coordinence (4-4) le rapport des rayons appartient à l'intervalle :

$$0,225 \leq r / R \leq 0,414$$

- Exemples de structures de type ZnS (blende) :

Sulfures	Tellures	Sélénures	Hydrures	oxydes	Chlorures	Bromures
BeS	BeTe	BeSe	TiH	ZnO	CuCl	CuBr
MnS	ZnTe	MnSe	ZrH			
ZnS	CdTe	ZnSe				
CdS	HgTe	HgSe				
HgS						

III.4.1.5. La compacité

La compacité se calcule ainsi:

$$C = \frac{n_{\text{ef}} V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 * \left[\frac{4}{3} \pi R^3 + \frac{4}{3} \pi r^3 \right]}{\left[4 \frac{\sqrt{3}}{3} (R+r) \right]^3}$$

Cas de ZnS blende : $R = 184 \text{ pm}$ $r = 74 \text{ pm}$ $C = 0,524$

III.4.2. Sulfure de Zinc ZnS (würtzite)

C'est la variété HC de ZnS haute température.

III.4.2.1. Description de la structure

Les ions S^{2-} forment un réseau hexagonal compact (HC) où les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques. Cette structure peut être décrite par deux réseaux d'ions imbriqués, décalé selon le vecteur de translation $(0, 0, 3/8)$ ou $(0, 0, 5/8)$.

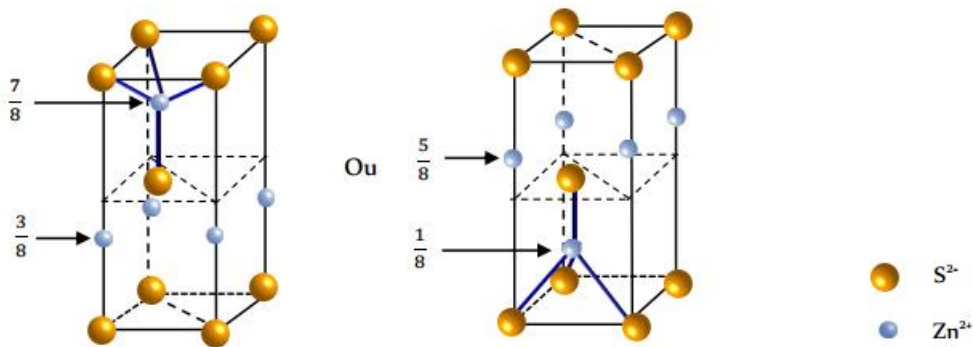


Fig.8. Structure wurtzite et coordinence des ions.

Coordonnées des ions : $S^{2-} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2)$
 $Zn^{2+} : (2/3, 1/3, 1/8) ; (0, 0, 5/8)$

III.4.2.2. Nombre de motifs par maille

$S^{2-} : 4 \times 1/6$ (sommet à 120°) + $4 \times 1/12$ (sommet à 60°) + $1 \times 1 = 2 S^{2-}$ et
 $Zn^{2+} : 2 \times 1/3$ (arête à 120°) + $2 \times 1/6$ (arête à 60°) + $1 \times 1 = 2 Zn^{2+}$
 soit **2 motifs ZnS / maille**

III.4.2.3. La coordinence

Chaque ion Zn^{2+} est entouré par 4 S^{2-} à $\frac{\sqrt{2}}{2} c$ et chaque ion S^{2-} est entouré par 4 Zn^{2+} à $\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{c}{2}$
 En conclusion: ZnS (würtzite) a une coordinence [4] (464 tétraédrique).

III.4.2.4. Condition géométrique de stabilité de la structure ZnS (blende)

Le contact anionique limite peut avoir lieu selon le côté de l'hexagone :

$$2R \leq a \quad (1)$$

Le contact mixte :

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

$$\text{On a pour une structure HC : } \frac{r}{R} = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{a}{2R} = 1,632 \quad (3)$$

$$\text{En combinant (1), (2), et (3) on obtient : } (R + r) \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times 2R$$

$$\text{. D'où : } r/R \times \frac{\sqrt{2}}{2} - 1 = 0,225 .$$

On déduit que pour une coordinence (4-4) le rapport des rayons appartient à l'intervalle :

$$0,225 \leq r/R \leq 0,414.$$

- Exemples de structures de type ZnS (Wurtzite) :

ZnO, BeO, MnS, AgI, AlN, SiC, NH₄F

III.4.2.5. La compacité

La compacité se calcule ainsi:

$$C = \frac{n_{\text{at}} V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 * \left[\frac{4}{3} \pi R^3 + \frac{4}{3} \pi r^3 \right]}{\left[4 \frac{\sqrt{3}}{3} (R + r) \right]^3}$$

III.4.3. Structure de type NiAs

La différence d'électronégativité entre les deux éléments Ni et As est faible ($\chi = 0.2$), la liaison Ni-As est quasiment covalente.

III.4.3.1. Description de la structure

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. Une translation de vecteur $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4})$ conduit à la représentation de la maille HC origine sur Ni.

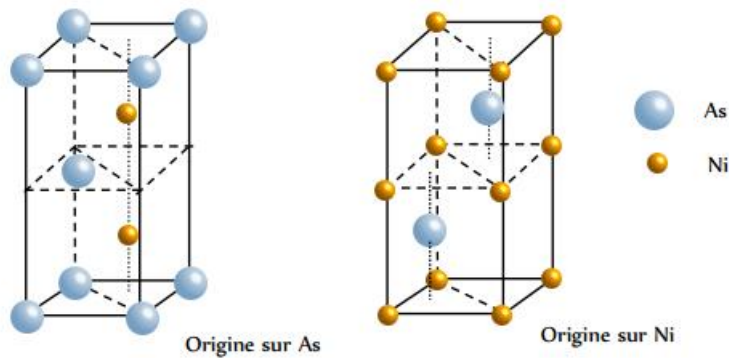


Fig.9. Structure NiAs et coordination des ions.

Coordonnées réduites

Origine sur **As**: (0, 0, 0) (2/3, 1/3, 1/2) **Ni**: (1/3, 2/3, 1/4) (1/3, 2/3, 3/4)

Origine **As**: (2/3, 1/3, 1/4) (1/3, 2/3, 3/4) **Ni**: (0, 0, 1/2) (0, 0, 0)

III.4.3.2. Nombre de motifs par maille

As : $4 \times 1/6$ (sommet à 120°) + $4 \times 1/12$ (sommet à 60°) + $1 \times 1 = 2$ As et

Ni : $2 \times 1 = 2$ Ni

soit **2 motifs NiAs / maille**

III.4.3.3. La coordination

Chaque atome de nickel est entouré de six atomes As formant les sommets d'un octaèdre. Chaque atome d'arsenic est entouré de six atomes Ni formant les sommets d'un prisme à base triangulaire. La coordination est donc 6-6.

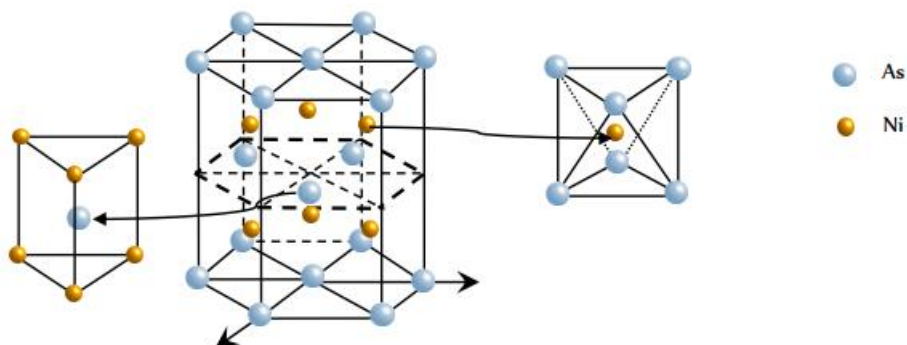


Fig.10. Structure NiAs et coordination de Ni et As.

Exemples de composés de structure type NiAs: les composés MX avec M = métal de transition, et X = sulfures, sélénures, tellures, arsénures et antimoniures.

B) Composés de type AB₂

III.5. Structure type fluorine CaF₂ et anti fluorine

III.5.1. Description de la structure

Les ions Ca^{2+} forment un réseau CFC dans lequel les ions F^- occupent tous les sites tétraédriques.

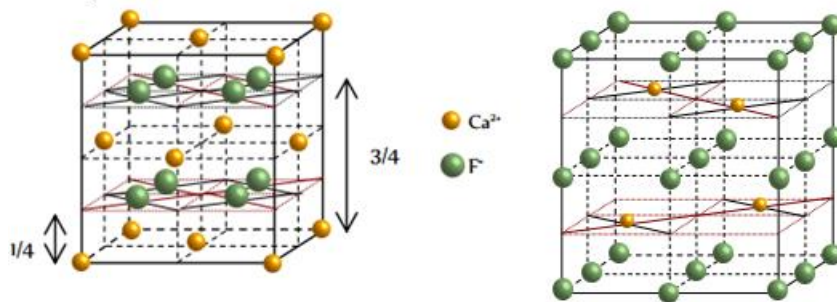


Fig.11. Structure CaF_2 et avec origine sur Ca^{2+} et F^- .

Coordonnées des ions : Ca^{2+} : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$
 F^- : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$;
 $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$

III.5.2. Nombre de motifs par maille

Ca^{2+} : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ Ca}^{2+}$ et F^- : $8 \times 1 = 8 \text{ F}^-$;
 Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires CaF_2 par maille.

III.5.3. La coordinence

chaque ion Ca^{2+} est entouré par **8** F^- à $a\sqrt{3} / 4$; Chaque ion F^- est entouré par **4** Ca^{2+} à $a\sqrt{3} / 4$

Donc une coordinence **8 ó 4**.

III.5.4. Condition géométrique de stabilité de la structure CaF_2

Le contact anionique limite peut avoir lieu selon la diagonale d'une face du cube :

$$2R \leq a/2 \quad (1)$$

Le contact mixte est selon la diagonale du cube:

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

On obtien : $1 - r/R \times \sqrt{2} - 1 = 0.732$.

- Exemples de structures de type **CaF_2** : UO_2 , BaCl_2 , HgF_2 , PbO_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , SrCl_2 , SnF_2 , PbF_2 , CeO_2 ...

III.6. Structure type anti fluorine

Il existe une structure antifluorine qui correspond à des solides de type M_2X : elle dérive de la structure fluorine par permutation des positions des anions et des cations. C'est le cas des oxydes, des sulfures, sélénures, tellures de lithium, sodium, potassium ainsi que Cu_2S , Cu_2Se

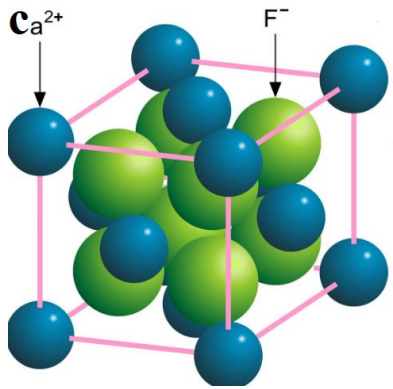


Fig.12. Structure anti fluorine F_2Ca .

Remarque:

Pour les composés de type AB_2 , il n'existe pas de règles analogues à celles des composés AB qui permettent de trouver le type structural de l'espèce chimique en fonction du rapport des rayons ioniques. Cependant, Il est possible de dégager l'orientation générale de cristallogenèse des composés AB_2 :

- un rapport $r/R \times 0,732$ favorise le type structural fluorine avec un nombre de coordination cationique 8.
- Lorsque $0,414 \leq r/R \leq 0,732$, C'est le type structural rutile (TiO_2) qui prédomine dont le nombre cationique est 6.
- Si $r/R \leq 0,414$, le type silice (SiO_2) de coordination cationique 4 est le plus probable.

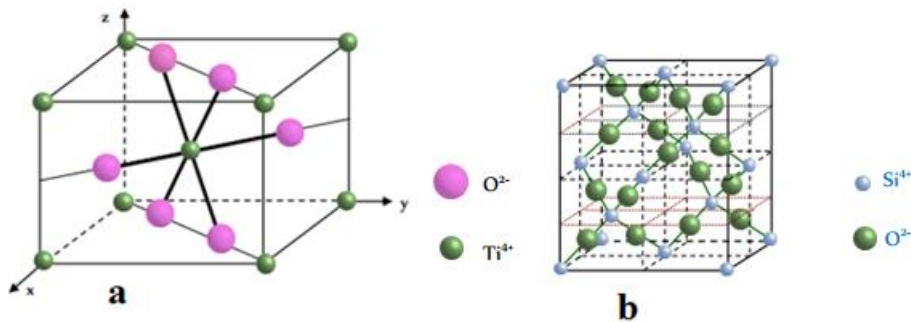


Fig.13. Structures rutile TiO_2 (a) et Silice SiO_2 (b).

Tableau 01. Recapitulation sur les structures ionique AB et AB_2 .

Formule	Coordinece Anion : Cation	$\frac{r}{R}$	Composé
AB	4 : 4	0,225	ZnS (Blende et Würtzite)
AB_2	4 : 2		SiO_2 (cristobalite)
AB	6 : 6	0,414	NaCl, NiAs
AB_2	6 : 3		TiO_2 (Rutile)
AB	8 : 8	0,732	CsCl
AB_2	8 : 4		CaF_2 (fluorine)
		1	

IV. Structure Covalente

Ce type de structure est caractérisé par de fortes liaisons (covalentes) liant les atomes, l'exemple type est le carbone diamant. Le diamant est une des formes allotropiques du carbone, thermodynamiquement instable, mais métastable pour des raisons cinétiques. Les transformations à l'état solide sont souvent très lentes, compte tenu de la très grande réorganisation structurale qu'elles impliquent.

IV.1. Structure carbone Diamant

Les atomes de carbone constituent une structure **c.f.c.** (sommets + centres des faces) et occupent également la moitié des sites tétraédriques (centres des petits cubes d'arête $a/2$). On peut considérer que la structure diamant résulte de l'empilement de deux systèmes CFC décalés d'un quart de grande diagonale.

Cette structure est identique à la structure ZnS blende, avec remplacement des ions Zn^{2+} et S^{2-} par des atomes de carbones.

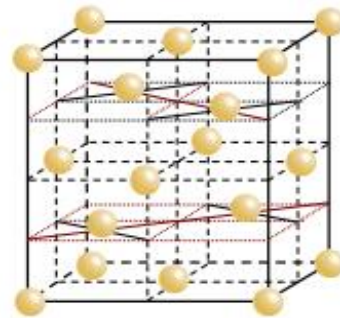
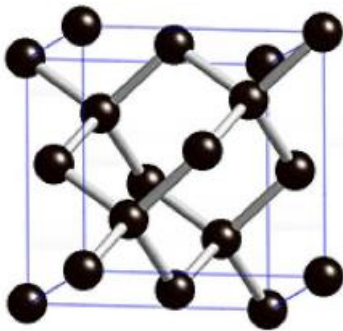


Fig.13. Structures du carbone Diamant.

Coordonnées des atomes: C : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$
 $(1/4, 1/4, 1/4)$, , $(3/4, 3/4, 1/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$.

IV.1.1. Nombre de motifs par maille

C : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 \times 1 = 8$ atomes C / maille

IV.1.2. La coordinence

chaque atome de carbone étant au centre d'un tétraèdre, il est entouré de 4 plus proches voisins. La coordinence vaut **4**.

IV.1.3. Condition géométrique de stabilité (relation entre r_c et l'arête a)

Le contact des atomes de carbone est selon la diagonale du petit cube d'arête $a/2$:

$$2r_c = a\sqrt{3} / 4 \text{ donc } a = 8 r_c / \sqrt{3}$$

IV.1.4. Compacité

$$V_{occupé} = 8 \times \frac{4}{3} \pi R_c^3 = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} a^3$$

$$C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{\frac{\pi\sqrt{3}}{16} a^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34$$

IV.1.5. Propriétés physiques

- Grande dureté (le diamant est le composé naturel le plus dur)
- Température de fusion très élevée (> 3550 °C) dues à la très forte cohésion du cristal (liaisons covalentes C-C particulièrement dures à casser).
- Cristal isolant (< 10⁶³ S.m⁻¹) car les électrons sont non délocalisés
- Transparence (pas d'absorption dans le visible par de transition électronique).

IV.2. Structure carbone graphite

Le graphite est une autre variété allotropique du carbone. On la trouve dans le charbon, les mines de crayon, í

VI.2.1. Description de la structure

La structure est un empilement de feuillets : **les plans graphitiques**.

Sur un feuillet, chaque atome de carbone est lié de façon covalente avec 3 autres carbones (géométrie plane trigonale, hybridation sp²) ce qui constitue une structure hexagonale régulière. Le carbone ayant 4 électrons de valence, chaque atome n'utilise que 3 électrons dans l'établissement de liaisons simples σ avec les autres atomes. Il lui reste 1 électron de valence qui est mis en jeu dans l'établissement de liaisons π délocalisées au sein d'un feuillet. Les feuillets s'assemblent parallèlement entre eux. Il ne s'établit pas de liaison covalente entre les feuillets.

Les plans graphitiques sont distants de d_{AB} = 335 ppm (distance bien plus grande que la longueur classique d'une liaison covalente). La cohésion entre plans graphitiques est assurée par des **liaisons de Van der Waals**.

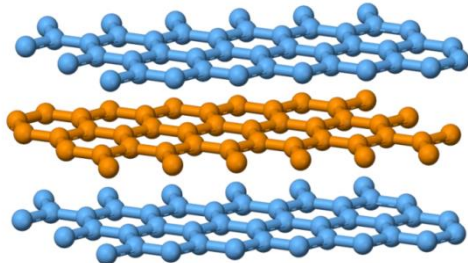


Fig.13. Structures du carbone graphite, empilement de feuillets (**plans graphitiques**)

Remarques :

La liaison C6C est une **liaison covalente** intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double du fait de la délocalisation électronique :

$d_{C6C} = 142 \text{ pm} \Rightarrow r_C = 71 \text{ pm}$
 angle de valence : $= 120^\circ$

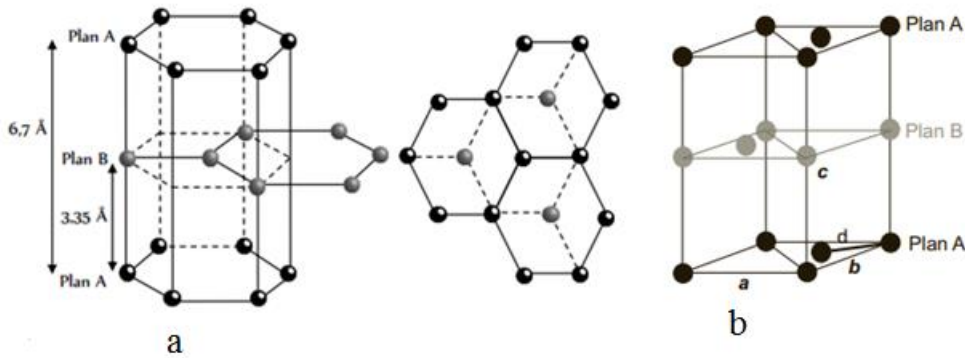


Fig.14. Structures du carbone graphite, maille triple (a) et élémentaire (b)

Coordonnées des atomes: C : $(0, 0, 0)$; $(0, 0, 1/2)$; $(1/3, 2/3, 1/2)$; $(2/3, 1/3, 0)$

La distance d entre deux feuillets vaut la moitié de la hauteur de la maille c

IV.2.2. Nombre de motifs par maille

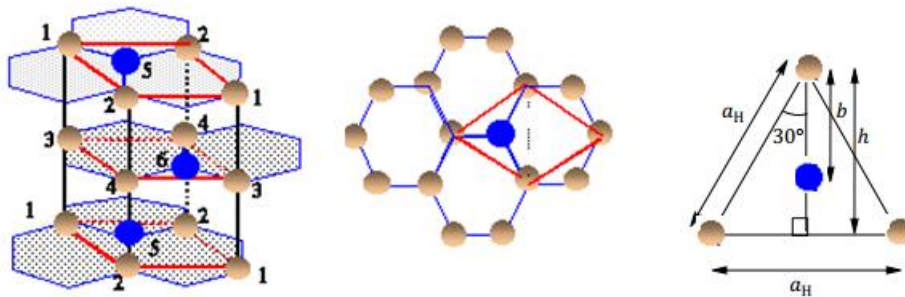


Fig.15. Structures du carbone graphite et caractéristiques des feuillets.

l'atome noté "6" appartient en propre à la maille.

les deux atomes notés "3" appartiennent chacun à 6 mailles et contribuent à $1/6 \times 2 = 1/3$

les deux atomes notés "4" appartiennent chacun à 3 mailles et contribuent à $1/3 \times 2 = 2/3$

les deux atomes notés "5" appartiennent chacun à 2 mailles et contribuent à $1/2 \times 2 = 1$

les quatre atomes notés "1" appartiennent chacun à 12 mailles et contribuent à $1/12 \times 4 = 1/3$

les quatre atomes notés "2" appartiennent chacun à 6 mailles et contribuent à $1/6 \times 4 = 2/3$

total : **4 atomes par maille.**

IV.2.3. La coordinence du carbone

Les plus proches voisins de chaque carbone appartiennent au même feuillet. Ils sont au nombre de **3** (hybridation sp^2 , angle entre 2 liaisons = 120°).

IV.2.4. La masse volumique (ρ)

masse de ces 4 atomes : $4 \times M_{\text{carbone}} / N_A = 4 \times 12 \cdot 10^{-3} / 6,023 \cdot 10^{23} = 7,97 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$.

volume de la maille : surface de base / hauteur = $a^2 \sin 60^\circ \cdot 2d$

$$(246 \cdot 10^{-12})^2 \times 0,866 \times 2 \times 335 \cdot 10^{-12} = 3,51 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3.$$

$$\rho = 7,97 \cdot 10^{-26} / 3,51 \cdot 10^{-29} = 2,27 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

IV.2.5. Compacité C (τ)

volumes des 4 atomes = $4 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = 16/3 \times 3,14 \times (71 \cdot 10^{-12})^3 = 6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$.

$$\tau = 6 \cdot 10^{-30} / 3,51 \cdot 10^{-29} = 0,17.$$

IV.2.6. Propriétés physiques

- une forte cohésion au niveau de chaque feuillet mais une cohésion faible entre feuillets : on dit qu'il est **friable**.
- Température de fusion très élevée ($> 3700 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Le graphite est conducteur (délocalisation des électrons sur un feuillet) :
 $\sigma_{//} = 106 \text{ S.m}^{-1}$; $\sigma_{\perp} = 103 \text{ S.m}^{-1}$, cette propriété se manifeste presque exclusivement selon les directions parallèles aux plans horizontaux.
- Le graphite est noir (absorption dans le visible par transitions électroniques *)

V. Les cristaux moléculaires

V.1. Propriétés

Dans ces cristaux, les nœuds sont occupés par des molécules (CO_2 , I_2 ou H_2O ...) ou par des atomes dans le cas particulier des gaz rares. La cohésion du solide est due à des interactions de Van der Waals entre ces molécules, interactions de faible énergie, qui s'exercent à de courtes distances.

Ceci justifie les températures de fusion, ou de sublimation, faibles que l'on observe pour ces cristaux moléculaires. Signalons qu'une interaction, de type électrostatique également, permet de rendre compte de la température de fusion et d'ébullition de l'eau anormalement élevée : c'est la liaison hydrogène. Un exemple de cristal moléculaire : le diiode.

La cohésion du cristal est faible : le diiode se sublime facilement à température ambiante.

V.2. le diiode I_2

La maille est orthorhombique et les paramètres valent : $a = 977 \text{ pm}$ $b = 725 \text{ pm}$ $c = 478 \text{ pm}$.

L'orientation des molécules de diiode apparaît bien dans la maille représentée ci dessous :

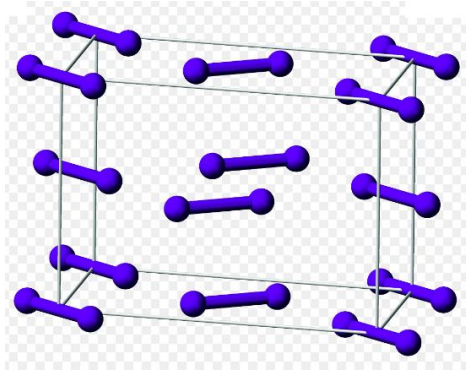


Fig.16. Structures cristalline de I_2 .

Une vue de dessus permet de mieux remarquer la position et l'orientation des molécules de diiode

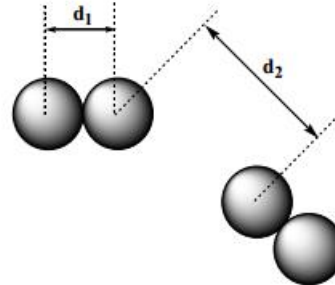
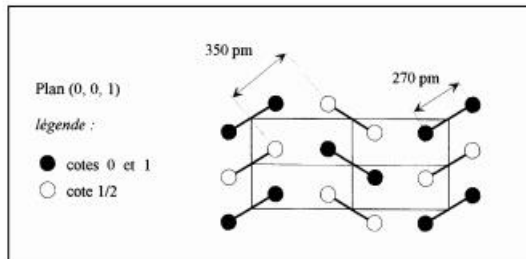


Fig.17. Orientation des molécule I_2 , distance entre deux atomes I_2 (d_1) et distance entre 2 atomes diiode de deux molécules différentes (d_2).

on attribue la valeur $353/2 = 176,5$ pm au rayon de Van der Waals de l'iode. Ce rayon traduit la non pénétrabilité des nuages électroniques des atomes.

On constate aussi que la distance intramolécule est la même qu'en phase gazeuse : la molécule de diiode garde son identité de la phase gazeuse.

La masse molaire de I est : 107 g.mol^{-1} . On peut calculer la masse molaire du cristal :

V.2.1. La coordinence

Indice de coordination = La coordinence est $I_2 / I_2 = [12]$ (cfc).

Volume de la maille : $V = a \times b \times c$

Nombre de motifs par maille : $Z = 8 \cdot \quad + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$

Dans une maille, il y a 4 motifs, c'est à dire 4 molécules de diiode/maille

V.2.2. Masse volumique (ρ)

$$\rho = 4 M(I_2) / N_A V = 4,95 \cdot 10^3 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

VI. Les Alliages

Alliages : systèmes formés par deux ou plusieurs métaux ou d'un métal et d'un non métal, il est obtenu soit par **fusion et cristallisation**, soit par **frittage** de poudres métalliques, contenant deux ou plusieurs éléments, à fortes pressions. On peut également les obtenir par méthodes physique exemple jet moléculaire (CVD...) ou par **dépôt électrolytique** simultané de deux métaux et plus.

Remarque :

Alliage \tilde{N} mélange (ex. mélange de deux poudres d'or et de cuivre on a toujours du cuivre et de l'or).

De point de vue cristallographique, on peut classer les alliages en deux types.

- Les alliages de substitution et Les alliages d'insertion

VI.I. Les alliages de substitution

Soit des atomes d'un métal B remplacent des atomes d'un métal A dans le réseau cristallin de A, sans modifier la structure cristalline de base. Il se forme une solution solide de substitution A-B. Le solide résultant c'est un **alliage de substitution**. On dit que les atomes de B se substituent à celle de A. Cette substitution est directement liée à la solubilité (miscibilité) de B dans A.

Les alliages sont des mélanges binaires, ternaires, voire quaternaires, dont l'un des éléments est un métal . pour les obtenir, il faut passer par les solutions solides.

les alliages binaire: $A_{1-x} B_x$ où x est le taux de substitution:

- soit x compris entre 0 et 1, il y a une miscibilité totale entre A et B
- soit x est compris entre 0 et C_B , il y a alors une miscibilité partielle entre A et B

Dans les solutions solides, la structure de l'un des constituants est conservée, avec quelques modifications. Les "phases intermédiaires" sont de véritables composés chimiques.

La cristallogenèse des alliages relève de la métallurgie, dans cette partie du cours, on se limite à donner quelques notions essentielles relatives à la préparation de ses alliages.

IL ya 4 conditions de base pour obtenir un alliage homogène à partir d'une solution solide de substitution.

VI.1.1. Condition géométrique (Tailles des atomes)

C'est le paramètre le plus important pour la miscibilité, HUME-ROTHERY le résume dans le rapport des rayons atomiques . Les **atomes** doivent avoir une taille voisine : leurs rayons ne doivent pas différer de plus de 15 %. Dans le cas contraire, la solubilité sera très limitée.

$\Delta r / r_{(soluté)} \leq 0.1514$. Si le rapport est de:

É0-6-7% solution solide totale (miscibilité totale)

É7-14% solution solide totale (miscibilité partielle) + possibilité de transition ordre - désordre (sur-structure)

É14-31% solution solide limitée, intermétalliques

É> 30 solution solide très faible.

VI.1.2. Condition structurale

Les éléments constituant l'alliage doivent avoir la même structure cristallographique (par exemple, élément cubique avec un autre élément cubique).

La solubilité de B dans A sera limitée si A et B sont de types structuraux différents.

VI.1.3. Condition d'électronégativité

La solubilité de B dans A sera également limitée si les deux éléments présentent des électronégativités différentes (éloignées). Si la différence est trop élevée, les constituants vont tendre à former un composé défini plutôt qu'une solution solide.

VI.1.4. Condition électrique de valence

La valence des deux éléments doit être identique (exemple : bismuth et antimoine).

Une fois les 4 conditions vérifiées et après solidification, on obtient un solide polycristallin composé d'atomes des deux constituants (exp : AuCu).

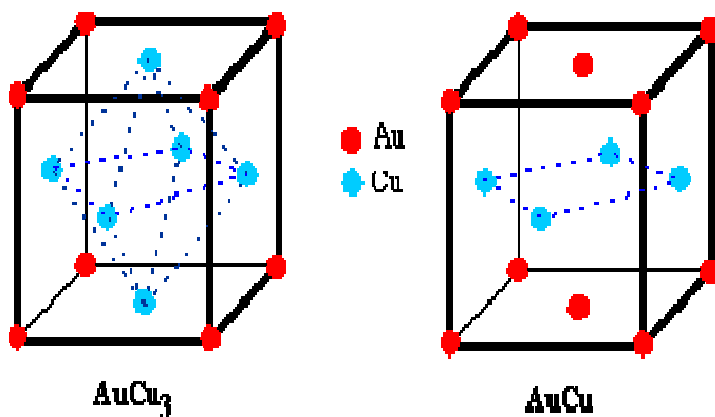


Fig.17. structures des alliages Au - Cu.

a) Alliage AuCu. (12 carats)

Dans l'état désordonné, la structure est cubique avec $a = 3,873 \text{ \AA}$. Le groupe est $Fm\bar{3}m$ (cubique compact). Après un recuit de longue durée (au minimum 400 h), on obtient une phase ordonnée tétragonale (groupe $P4 / mmm$) de paramètres $a = 3,97 \text{ \AA}$ et $c = 3,712 \text{ \AA}$. Dans la direction de l'axe tétragonal on observe une succession de plans d'or et de cuivre.

Positions des atomes : Au $0, 0, 0$ et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; Cu $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; et $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
 Nombre de motifs par maille : Cu : $4 \times 1 = 4\text{Cu}$
 Au : $8 \times \frac{1}{2} + 6 \times \frac{1}{2} = 4\text{ Au}$ donc : 4 AuCu / maille

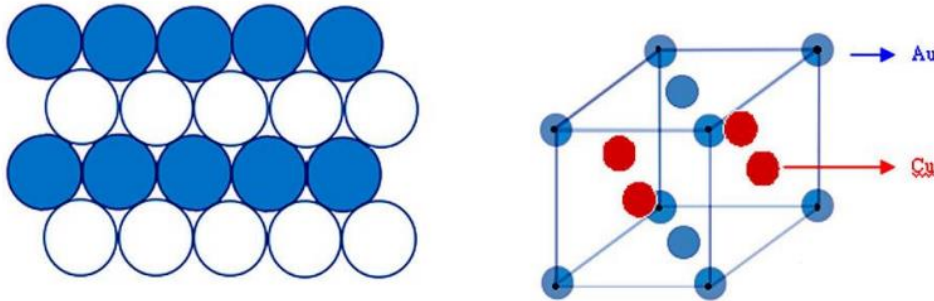


Fig.18. structure et empiement de l'alliage AuCu.

b) Alliage AuCu₃ (8 carats)

Dans l'état désordonné, la structure est cubique avec $a = 3,756 \text{ \AA}$. Le groupe est Fm3m (cubique compact).

L'état ordonné est obtenu par un recuit de 500 h à 225 °C.

Le groupe est Pm3m avec un paramètre de maille $a = 3,751 \text{ \AA}$.

Dans l'état ordonné les coordonnées réduites des atomes sont :

Au $0, 0, 0$; Cu $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Au dessus de 390 °C, l'état ordonné disparaît.

Nombre de motifs par maille : $4 \times 1 = 4$

Au : $8 \times \frac{1}{2} = 4\text{ Au}$

Cu : $6 \times \frac{1}{2} = 3\text{ Cu}$ donc : AuCu_3 / maille

VI.2. Les alliages d'insertion

VI.2.1. Solution Solide d'insertion

Dans le cas des solutions solides d'insertion il s'agit de placer des atomes étrangers dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques) de la structure hôte. Dans le cas des structures compactes ces atomes sont très petit (H, B, C, N, et O).

dans une solution solide d'insertion une seule condition est à satisfaire: $r_{\text{ins}} < r_{\text{hot}}$.

r_{ins} : rayon de l'atome à inséré ; r_{hot} : rayon du site interstitiel.

VI.2.2. Conditions d'insertion

Structure cfc avec $4r = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ $r_i^{(\text{octa})} > r_i^{(\text{tétra})}$ $\Rightarrow r_i = 0,414r_h$

Structure cc avec $4r = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ $r_i^{(\text{octa})} > r_i^{(\text{tétra})}$ $\Rightarrow r_i = 0,63r_h$ (Selon r_h)

cas des métaux:

H, O, C, N et B forment des solutions d'insertion avec les métaux

	H	O	N	C	B
r (nm)	0,030	0,066	0,071	0,077	0,087

La solubilité de ces éléments est plus faible dans les structures CC

exemple:

Le palladium (Pd) est de structure cubique à faces centrées (CFC).

Formation d'Hydrures de Pd :

$r_{\text{ha}}(\text{octa}) > r_{\text{H}} > r_{\text{ha}}(\text{tétra})$ l'hydrogène s'insère facilement dans le site octaédrique

l'hydrogène de rayon très petit peu occupé les sites Oh et les sites Td

4 Pd/maille + 4 H sites octaédriques/maille) = stoechiométrie PdH

4 Pd/maille + 4 H dans les sites octaédriques + 8 H sites tétraédriques PdH₃

VI.2.3. Propriétés des alliages

En générale, un alliage possède une température de fusion plus basse que celle du métal pur. Mais sa dureté et sa solidité sont supérieures, en revanche, la ductilité et la malléabilité sont souvent moins bonnes dans les alliages.

V.3. Références bibliographiques

1- Emanuel Mooser, *Introduction à la physique des solides*, édition, Presses polytechniques et université romandes, Lausanne, 1993. (suisse)

2- Jean-Jaques rousseau , *Cristallographie géométrique et radiocristallographie* , eds: Masson, Paris, Université du Maine, 1995 (france).

3- Maurice van Meerssche, Janine Feneau-Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Université de Louvaineds. Peeters ,1984 (Belgique).

4- J. P, Mercie Gérald Zambelli, w. kurz. *Introduction à la science des matériaux* , ISBN 2-88074-402-4. Troisième éditions, 2002.

5- N. EL Jouhari, *L'état Solide Cristallin*. <http://www.fsr.ac.ma/cours/chimie/jouhari/>

6- F. Rouquérol, G. Chambaud, R. Lissillour. *Exercices Résolus de Chimie Physique*. 3^{ème} édition. ISBN 978-2-10-053953-6 Dunod, 2008 (france)..

7- A. Britel , *Cristallographie et Cristalochimie I - SMP-SMC- S4* ., 2019 (Maroc).

8- <http://jean-pierre.lauriat.pagesperso-orange.fr/Exercices01/index.htm>

9- Jean Dautet , Architecture de la matière condensée, Chimie PCSI , 2014 (france).

10- A. RASKIN, Rappels atomistiques, structure des métaux, des alliages et des céramiques.

Université Médicale Virtuelle Francophone, 2010(france).

11- BOUKOUSSA Bouhadjar, Structure des Matériaux solides, Centre Universitaire d'Ain-Temouchent, « C.U.A.T », 2014 (Algérie).

12- BELAHOUEL Mohamed, Cours et Exercices Corrigés, L3 ó LMD Métallurgie, U S T Oran, 2016 (Algérie).

13- A.EL Hadrami, polycopie-cristallochimie-I-S4-, Université Chouaib Doukkali, El Jadida 2019 (Maroc).

Table des Matières

Chimie inorganique (2)

III. les systèmes cristallins ioniques	1
III.1. Généralité.....	1
A) Composés de type AB	1
III.2. Structure de type CsCl	1
III.2.1. Description de la structure.....	1
III.2.2. Groupement formulaire CsCl par maille.....	2
III.2.3. La coordinence.....	2
III.2.4. Conditions de stabilité de la structure.....	2
III.2.5. La compacité	3
III.2.6. La masse volumique	3
III.3. Structure de type NaCl	3
III.3.1. Description de la structure.....	3
III.3.2. Nombre de motifs par maille	4
III.3.3. Coordinence	4
III.3.4. Condition géométrique de stabilité de la structure NaCl.....	4
III.3.5. La compacité	4
III.4. Structure de type ZnS	5
III.4.1. Sulfure de Zinc ZnS (blende)	5
III.4.1.1. Description de la structure	5
III.4.1.2. Nombre de motifs par maille	5
III.4.1.3. La coordinence	5
III.4.1.4. Condition géométrique de stabilité de la structure ZnS (blende).....	6
III.4.1.5. La compacité	7
III.4.2. Sulfure de Zinc ZnS (würtzite)	7
III.4.2.1. Description de la structure	7

III.4.2.2. Nombre de motifs par maille	7
III.4.2.3. La coordinence	7
III.4.2.4. Condition géométrique de stabilité de la structure ZnS (blende).....	8
III.4.2.5. La compacité	8
III.4.3. Structure de type NiAs	8
III.4.3.1. Description de la structure	8
III.4.3.2. Nombre de motifs par maille	9
III.4.3.3. La coordinence	9
B) Composés de type AB₂.....	9
III.5. Structure type fluorine CaF₂ et anti fluorine	9
III.5.1. Description de la structure	10
III.5.2. Nombre de motifs par maille	10
III.5.3. La coordinence	10
III.5.4. Condition géométrique de stabilité de la structure CaF ₂	10
III.6. Structure type anti fluorine	10
IV. Structure Covalente	11
IV.1. Structure carbone Diamant	12
IV.1.1. Nombre de motifs par maille	12
IV.1.2. La coordinence	12
IV.1.3. Condition géométrique de stabilité (relation entre r _c et l'arête a)	12
IV.1.4. Compacité	13
IV.1.5. Propriétés physiques	13
IV.2. Structure carbone graphite	13
IV.2.1. Description de la structure	13
IV.2.2. Nombre de motifs par maille	14
IV.2.3. La coordinence du carbone	14
IV.2.4. La masse volumique (ρ)	15
IV.2.5. Compacité C (τ)	15
IV.2.6. Propriétés physiques	15
V. Les cristaux moléculaires	15
V.1. Propriétés	15
V.2. le diiode I ₂	15
V.2.1. La coordinence	16
V.2.2. Masse volumique (ρ)	16
VI. Les Alliages	17
VI.1. Les alliages de substitution	17
VI.1.1. Condition géométrique (Tailles des atomes)	17
VI.1.2. Condition structurale	18
VI.1.3. Condition d'électronégativité	18
VI.1.4. Condition électrique de valence	18
VI.2. Les alliages d'insertion	19
VI.2.1. Solution Solide d'insertion	19
VI.2.2. Conditions d'insertion	20
VI.2.3. Propriétés des alliages	20
V.3. Références bibliographiques	20