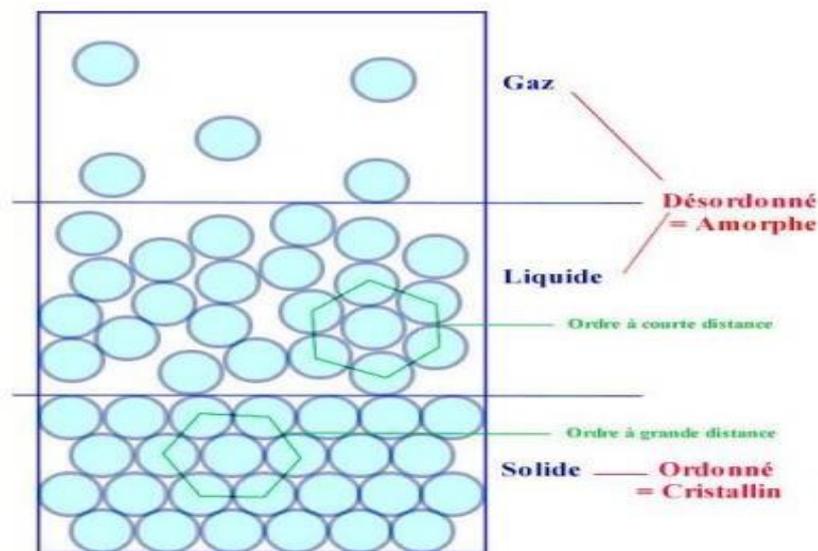


## Chapitre 1 : Introduction à la cristallographie

### Structure des matériaux solides

#### 1) Introduction :

La matière, telle qu'elle se présente le plus couramment à nous, existe sous trois formes essentielles : les états solide, liquide et gazeux.



À l'état gazeux, la matière ne possède pas de forme propre et occupe la totalité du volume disponible.

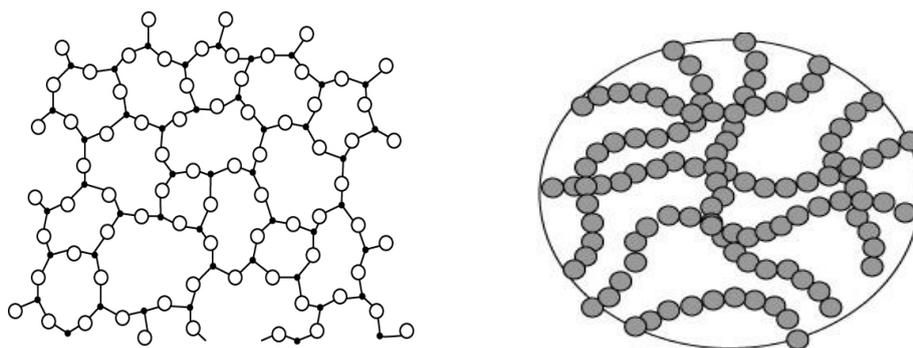
À l'état liquide, la matière n'occupe pas tout le volume disponible et ne possède pas de forme propre.

À l'état solide, la matière possède une forme propre. Au sein de l'état solide, deux groupes peuvent être distingués : les solides amorphes et les solides cristallisés.

#### 2) Solide amorphe, solide cristallin :

Au sein de l'état solide, deux groupes peuvent être distingués :

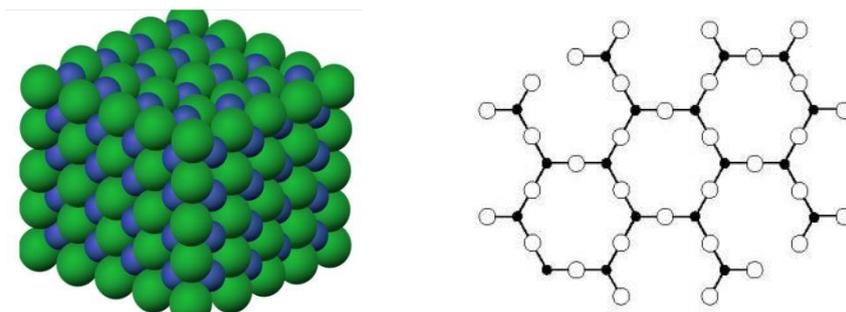
2.1) Les solides amorphes : peuvent prendre une forme quelconque (le verre, matière plastique...) La structure des matériaux amorphes, généralement à base d'oxyde de silicium, présente un **désordre** : les atomes n'ont aucune organisation à l'état microscopique. Les solides amorphes manquent d'arrangement ordonné à longue distance.



**Figure 1** : structure d'un solide amorphe

2.2) Les solides cristallins : se présentent sous la forme d'une structure polyédrique, forme géométrique limitée par des surfaces planes.

Les solides cristallins ou les cristaux ont des structures ordonnées et une symétrie. Les atomes, molécules ou ions dans les cristaux disposés de manière particulière; donc, ordre à long terme. Dans ce type de solides, il existe un motif régulier et répété; par conséquent, nous pouvons identifier une unité récurrente.



**Figure 2** : structure d'un solide cristallin

### 3) Classification des solides cristallins :

Il existe deux types de solides cristallisés: les cristaux moléculaires et les cristaux macromoléculaires

Les cristaux moléculaires sont formés par des empilements réguliers de molécules; c'est le cas par exemple du diode  $I_2$ , du dioxyde de carbone  $CO_2$ , de l'eau  $H_2O$ .....

Dans les cristaux macromoléculaires, la notion de molécule en tant qu'entité chimique indépendante est remplacée par le cristal qui constitue ainsi une molécule. On classe parmi les cristaux macromoléculaires:

- les cristaux métalliques (Na, Fe, Cu ...).
- les cristaux ioniques (NaCl, CsCl,  $CaF_2$  ...).
- les cristaux covalents (carbone à l'état graphite et diamant, Si, Ge ...).

Les matériaux cristallins peuvent exister sous deux formes : **le monocrystal** et **le polycrystal**.

## Cours de Chimie Inorganique

Une pièce monocristalline (ce qui est très rare) est constituée d'un seul cristal, alors qu'un polycristal est constitué de nombreux cristaux (que l'on appelle des grains) liés les uns aux autres. La taille des grains est très variable (de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de microns, voire millimètres). A l'intérieur d'un grain d'un polycristal ou dans un monocristal, les atomes sont régulièrement et périodiquement empilés dans l'espace.

### Cristallographie géométrique

La cristallographie décrit l'architecture des cristaux, c'est-à-dire la répartition des atomes dans l'espace et les lois géométriques qui en fixent la position. Les solides cristallins sont donc caractérisés par un ensemble d'atomes arrangés périodiquement suivant les trois directions de l'espace dans un ordre strict qui définit la structure cristalline.

Deux concepts fondamentaux sont à la base de la description de la structure cristalline : le réseau et le motif

**Réseaux cristallins** : Un monocristal géométriquement parfait est un ensemble d'ions régulièrement répartis dans l'espace. Pour décrire cet arrangement, on définit un réseau cristallin par un ensemble de nœuds obtenus à partir d'une maille élémentaire qui fixe la périodicité tridimensionnelle de répétition d'un motif élémentaire.

*Le réseau* est un ensemble *infini* triplement périodique de *points* (appelés nœuds), c'est une entité géométrique. Ces nœuds se déduisent les uns des autres par des opérations de translation, combinaisons linéaires de trois vecteurs ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ ) non coplanaires et non colinéaires :

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

u, v et w : des entiers

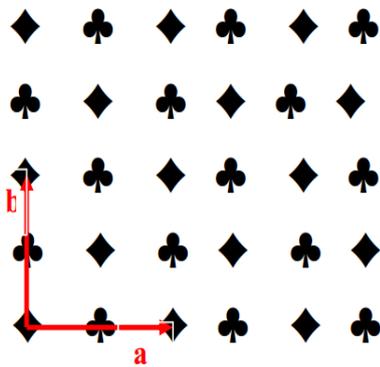
Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans trois directions de l'espace

### Exemples de réseaux

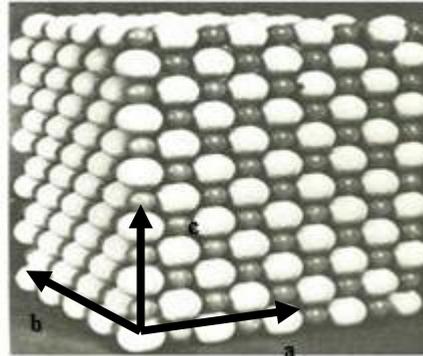
#### *Réseau monodimensionnel*



*Réseau bidimensionnel*



*Réseau tridimensionnel*



**Les nœuds d'un réseau**

Les points du réseau où se trouvent les particules sont appelés nœuds du réseau.

Ils se déduisent les uns des autres par une translation de vecteur:  $u a + v b + w c$ , avec  $u, v, w$  des entiers et  $a, b, c$ , des vecteurs non coplanaires choisis de façon à avoir le plus petit module.

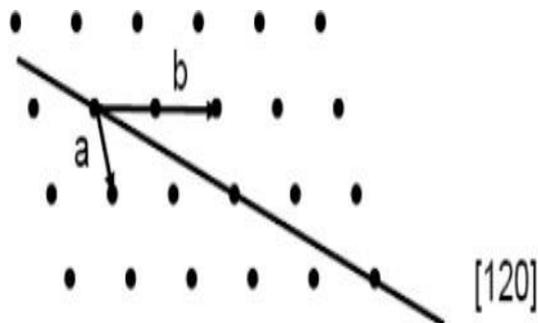
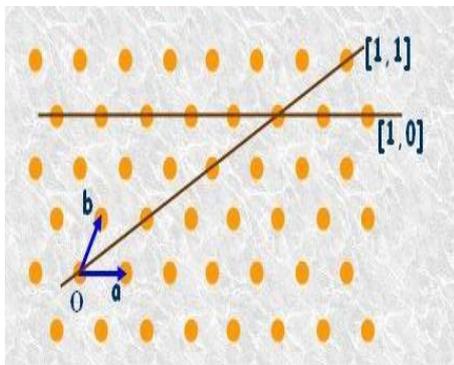
Rangée réticulaire

Une rangée réticulaire est toute droite passant par deux nœuds. Elle est portée par le vecteur :

$$\underline{\vec{R}_{uvw}} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Notée via 3 entiers entre crochets ([...]) sans virgule, la rangée réticulaire est notée  $[u v w]$

**Attention** : par convention  $u, v$  et  $w$  doivent être premiers entre eux



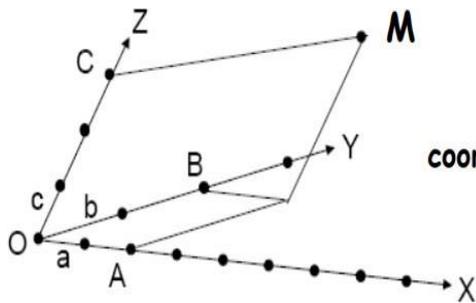
**Coordonnées réduites  $x, y, z$**

$OA = x, OB = y$  et  $OC = z$ : coordonnées correspondant respectivement aux axes  $X, Y$  et  $Z$

# Cours de Chimie Inorganique

$x'$ ,  $y'$  and  $z'$  : coordonnées réduites

$$x' = \frac{OA}{a} \quad y' = \frac{OB}{b} \quad z' = \frac{OC}{c}$$



coordonnées réduites M:

$$\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \begin{matrix} OA = 2a \\ OB = 2b \\ OC = 3c \end{matrix}$$

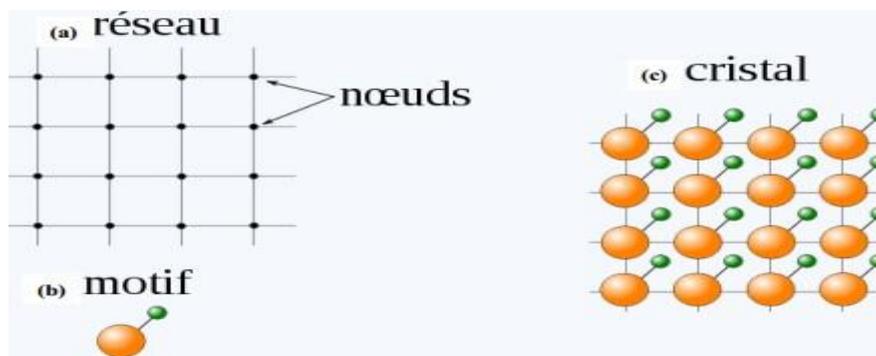
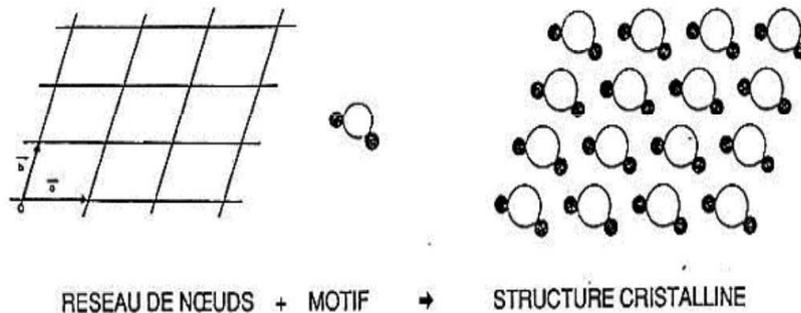
**Rangées // sont identiques et constituent familles de rangées**

## Le motif ou groupement formulaire

Le motif est l'entité chimique de base constituant le cristal: c'est l'atome, la molécule ou les groupements ioniques occupant les nœuds du réseau cristallin.

**Cristal = motif + réseau**

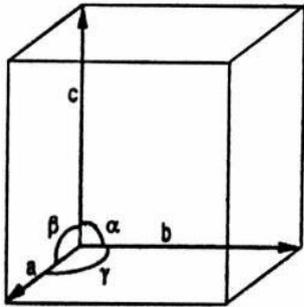
Le réseau cristallin est la répétition infinie et périodique de motifs par l'application d'un vecteur de translation au motif



## La maille cristalline

On appelle maille la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble.

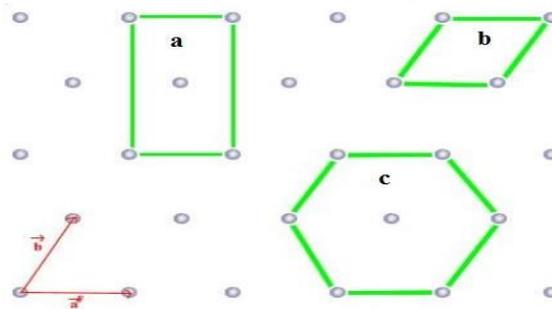
La maille est généralement un parallélépipède, définie par les trois longueurs ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) et par les trois angles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).



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.

## Schéma d'une maille cristalline

Une **maille élémentaire** = tout polyèdre ayant pour sommets des nœuds du réseau, et tel que l'empilement de polyèdres tous identiques au premier puisse remplir tout l'espace sans vide ni recouvrement de matière.



Exemple de mailles élémentaires (a : rectangle ; b : losange ; c : hexagone)

➤ Dans le cas d'un réseau bidimensionnel, la maille est représentée par un parallélogramme, la maille est définie par deux paramètres linéaires et un paramètre angulaire.

➤ Dans le cas d'un réseau tridimensionnel, la maille est un parallélépipède (polyèdre à six faces, dont les faces sont des parallélogrammes)

## Cours de Chimie Inorganique

Pour compter le nombre de nœuds « contenus » dans une maille élémentaire, il faut tenir compte de fait que les sommets du polyèdre appartiennent simultanément à un nombre  $p$  de mailles adjacentes, chacun d'eux comptera donc pour  $1/p$  nœuds. Une maille élémentaire contient toujours un nombre entier  $N$  de nœuds.

### La multiplicité :

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

$z=1$  : maille simple

$z > 1$  : maille multiple

- Maille simple ou primitive (P) :  $8 \times \frac{1}{8} = 1$  nœud/maille

- Maille centrée (I) :  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$  nœuds/maille

- Maille à faces centrées (F) :  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  nœuds/maille

- Maille à bases centrées (A ou B ou C) :  $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$  nœuds/maille

### La compacité :

La compacité représente le rapport du volume occupé par les  $z$  particules appartenant à la maille au volume total de la maille. Si on assimile les particules à des sphères de même rayon  $r$ , la compacité  $C$  peut être calculée par la relation:

$C = \text{volume occupé par les atomes} / \text{volume de la maille}$

$$C = \frac{z \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{maille}} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$$

### La Masse volumique $\rho$ et la densité $d$ d'un solide :

$$\rho = \frac{\text{masse du solide (en g/cm}^3\text{)}}{\text{Son volume}}$$

Si on se réfère à une maille:  $\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$

masse de la maille =  $z \times$  masse du motif =  $z \times$  Masse molaire du motif /  $N$

$$\text{D'où } \rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}}$$

$z$  = nombre de motifs par maille ;  $M_{\text{motif}}$  = masse molaire du motif ;

$N$  = nombre d'Avogadro ;  $V_{\text{maille}}$  = volume de la maille

$$d = \frac{\text{masse d'un certain volume du solide (sans unités)}}{\text{masse du même volume d'eau}}$$

## Cours de Chimie Inorganique

Pour les solides:  $\rho$  (en  $\text{g/cm}^3$ ) et  $d$  (sans unités)

La densité  $d$  est une donnée importante dans l'étude des structures cristallines.  $d$  est calculée à partir des résultats de l'analyse par diffraction RX.  $d$  peut également être mesurée expérimentalement. La comparaison des 2 valeurs permet de confirmer la structure obtenue.

### L'allotropie

Un corps cristallin peut se présenter sous une, deux ou plusieurs formes correspondant à des arrangements différents des atomes molécules ou ions dans la maille. Ces différentes formes cristallines sont dites variétés allotropiques. C'est le cas par exemple pour le diamant et le graphite qui sont deux formes ou variétés allotropiques du carbone. Le phénomène d'allotropie correspond à un changement de structure cristalline sous l'effet de la température.

### Les systèmes cristallins

La description d'un cristal se fait en utilisant un système de trois axes de coordonnées caractérisées par les longueurs  $a, b, c$ , des vecteurs directeurs des axes et par les angles  $\alpha, \beta, \gamma$  que font ces axes entre eux. Ces axes décrivent les arêtes de la maille. L'origine des axes est prise sur un nœud du réseau. Selon la symétrie de la maille cristalline Il existe sept systèmes cristallins de base définis par:

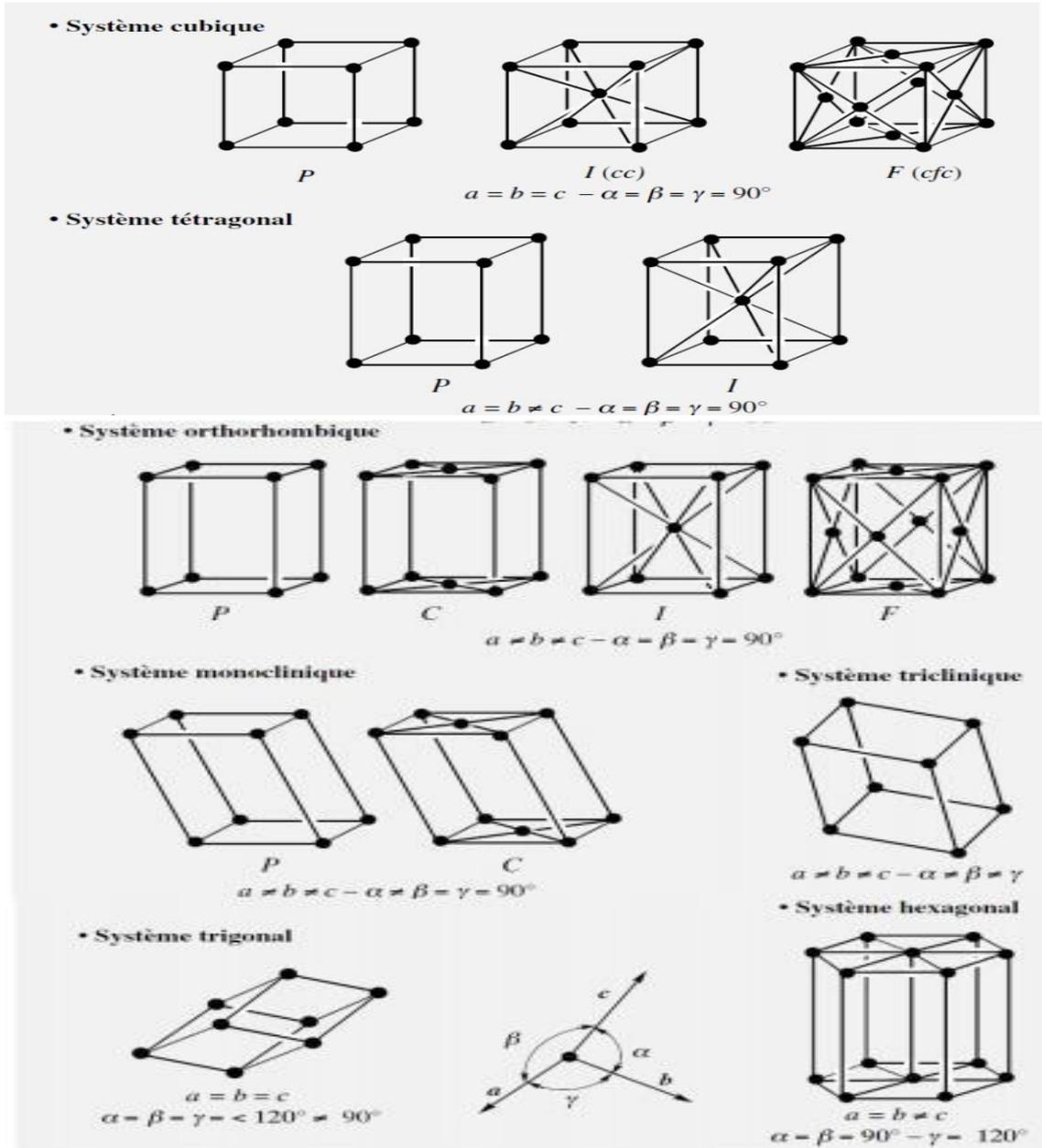
**Tableau 1 : Les 7 systèmes cristallins**

Système	Longueurs des vecteurs directeurs des axes	Angles entre les axes
Cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Quadratique ou tétragonal	$a = b \neq c$	$\alpha=\beta= \gamma=90^\circ$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta= \gamma=90^\circ$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha= \gamma=90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta= 90^\circ \quad \gamma=120^\circ$
Rhomboédrique	$a=b=c$	$\alpha=\beta= \gamma \neq 90^\circ$

# Cours de Chimie Inorganique

Plusieurs types de mailles élémentaires peuvent correspondre à un même système cristallin. Le système cubique par exemple, donne naissance à trois réseaux : cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées. Selon le mode de réseau, les 7 systèmes cristallins précédents donnent naissance à 14 réseaux de Bravais.

## Les 14 réseaux de Bravais



## Cours de Chimie Inorganique

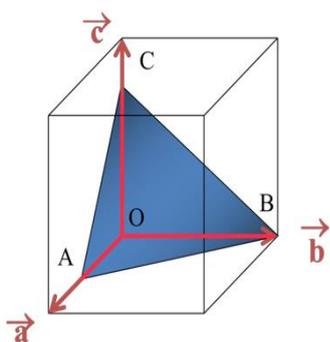
### Plans réticulaires (indices de Miller)

Suivant les conventions internationales, une direction-rangée- du réseau cristallin d'équation :  $\vec{R} = u.\vec{a} + v.\vec{b} + w.\vec{c}$ . Se note  $[uvw]$ . (Indices entre des crochets, sans virgules de séparation).

Dans le cas général, pour trouver rapidement les indices d'une famille de plans réticulaires à partir d'un plan il faut considérer :

- Qu'une famille de plans est définie par 3 entiers (h k l) appelés indices de Miller.
- Que ces indices h, k et l sont proportionnels aux inverses des longueurs interceptées sur chaque axe par ce plan.
- Prenons leurs inverses  $1/x$ ,  $1/y$ ,  $1/z$  et multiplions les par leur plus petit commun multiple. On obtient trois nombres premiers entre eux h, k et l qui sont les indices de Miller du plan considéré.

Les indices de Miller d'un plan sont notés entre des parenthèses : (hkl).



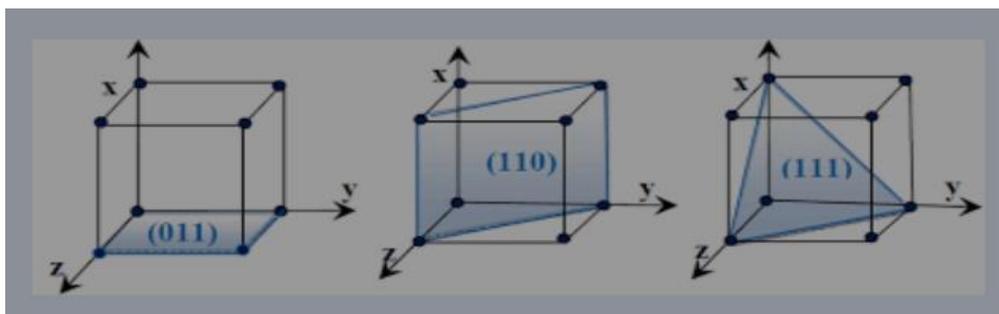
$$\left. \begin{array}{l} OA = 1/2 a \\ OB = 1 b \\ OC = 3/4 c \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} h \propto 2 \\ k \propto 1 \\ l \propto 4/3 \end{array}$$

Il faut h, k et l entiers :  
multiplier par 3

$$\Rightarrow (h k l) = (6 3 4)$$

**Remarque :** Indices de Miller-Bravais : Les trois indices de Miller (hkl) sont utilisés pour tous les systèmes cristallins (6 systèmes) sauf le système hexagonal on utilise quatre (4) indices (hkk' l) (et non plus trois), et ce pour une raison de symétrie hexagonal du réseau, qui n'apparait pas avec la maille simple à base losange. Tel que :  $k' = -(h+k)$

**Exemples :**

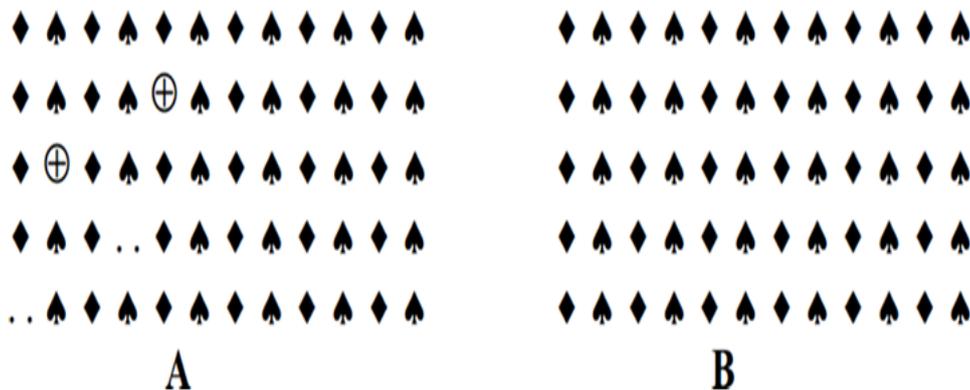


**Série N°1**  
**Chimie inorganique**

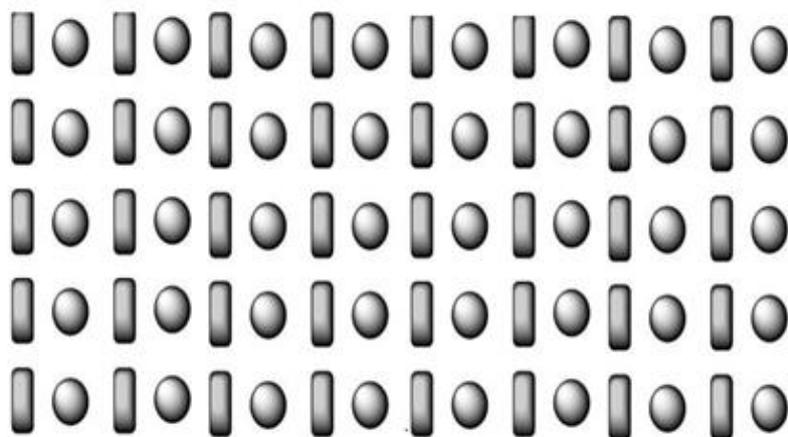
**Ex01 :**

1. Qu'est-ce qu'un état cristallin ? Un état amorphe ?
2. Comment décrire un cristal parfait en termes de réseau, motif et maille ?
3. Citer les différents types de cristaux (selon la nature de leurs liaisons).
4. Qu'est-ce que la multiplicité (la population) d'une maille ?
5. Qu'est-ce que la coordinence d'une entité dans une maille ?
6. Comment est définie la compacité ?

**Ex02 : I)** Les deux réseaux (2D) A et B sont-ils périodiques ? - Si oui indiquer le motif et une maille.

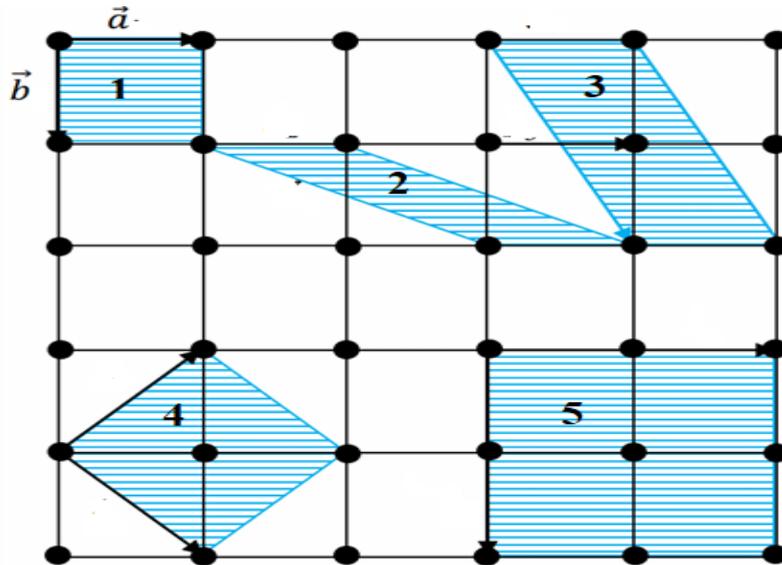


**II)** Soit le réseau bidimensionnel suivant :



- Encadrer le motif
- Dessiner une maille simple et une maille multiple (d'ordre 2)

**Ex03 :** On considère le réseau bidimensionnel suivant :

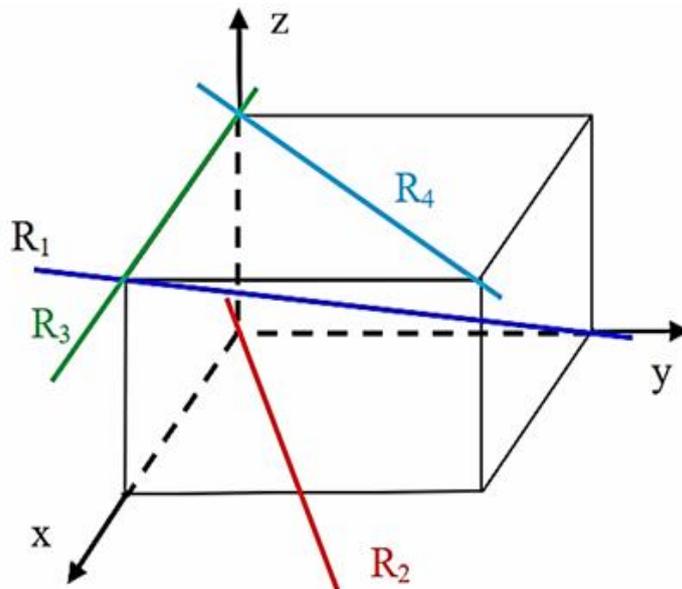


- Combien de nœuds contiennent les mailles représentées ?
- Comparer la surface de ces chacune des mailles à celle de la maille élémentaire.

**Ex04 :** Dans une maille cubique

Trouver les indices des rangées  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$

Représenter les directions des rangées suivantes :  $[001]$ ,  $[111]$ ,  $[101]$  et  $[100]$



## Corrigé de la série N°1

### Ex01 :

1) **Etat cristallin** : état le plus ordonné de la matière :

- Les atomes, molécules ou ions occupent une place bien déterminée,
- Le cristal présente une périodicité spatiale
- Température de fusion nette.

**État amorphe** : c'est un état désordonné de la matière condensée

- Dans cet état, les atomes, molécules ou ions ont des positions spatiales non périodiques
- La température de fusion n'est pas bien définie (la fusion s'opère sur une plage parfois large de température)
- L'état solide peut être atteint par refroidissement d'un corps liquide.

2) **Maille** : plus petite forme tridimensionnelle pouvant engendrer par périodicité tout le cristal.

**Le motif** est un atome (ou un groupe d'atomes, un ion ou des ions) qui permet de retrouver le cristal par pavage régulier dans l'espace.

**Cristal parfait = réseau de nœuds + motif**

3) les cristaux métalliques (Na, Fe, Cu.....) ;

Les cristaux ioniques (NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub> .....) ;

Les cristaux covalents (le carbone à l'état graphite et diamant....).

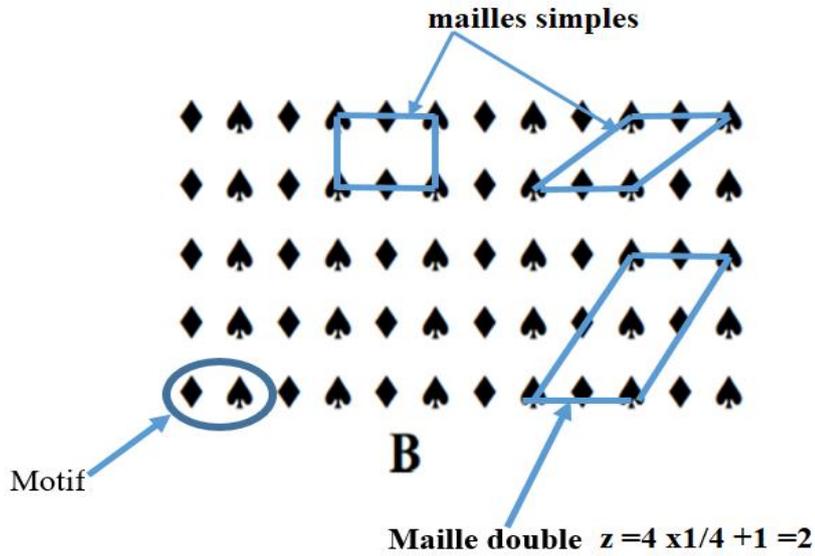
4) **La multiplicité** désigne le nombre d'entités appartenant en propre à une maille dans un cristal.

**La coordinence** d'un atome ou d'un ion au sein d'une maille correspond au nombre de plus proches voisins.

**La compacité C** d'une structure représente le rapport entre le volume occupé par les atomes ou les ions (considérés comme des sphères) et le volume de la maille.

**Ex02** : le réseau A n'est pas périodique (non périodique)

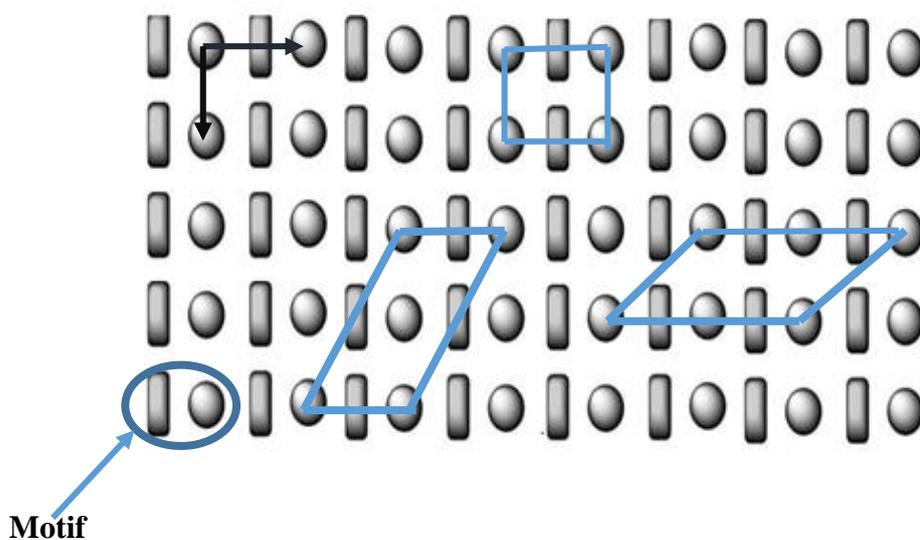
Le réseau B est périodique



**Maille simple (primitive)** : le motif occupe les sommets de la maille

**Maille double (d'ordre 2)** : le motif occupe les sommets et le centre de la maille ou le milieu des arêtes

II)



**ExO3 :** La maille **1** est la maille élémentaire (maille origine), sa surface  $S_e$

**La surface d'une maille multiple (d'ordre n) = l'ordre (n) x la surface de la maille origine**

**La maille 2 :** la multiplicité =  $4 \times 1/4 = 1$  ; est une maille simple donc  $S_2 = S_e$

**La mailles 3 :** est une maille d'ordre 2 ( $4 \times 1/2 + 1 = 2$ ) donc  $S_3 = 2 S_e$

**La maille 4 :**  $4 \times 1/4 + 1 = 2$ , donc  $S_4 = 2 S_e$

**La maille 5 :** est une maille d'ordre 4 ( $4 \times 1/4 + 4 \times 1/2 + 1 = 4$ ) donc  $S_5 = 4 S_e$

**ExO4 :** On appelle rangée réticulaire (ou direction cristallographique) toute droite passant par deux nœuds du réseau. Elle fait partie d'un ensemble de rangée parallèle, équidistantes qui passent par tous les nœuds du réseau.

A toute rangée correspond une rangée particulière qui passe par l'origine et par un nœud extrémité du vecteur  $OM = R = u a + v b + w c$  (**u, v et w premiers entre eux**) qui est l'un des deux premiers nœuds de la rangée de l'origine.

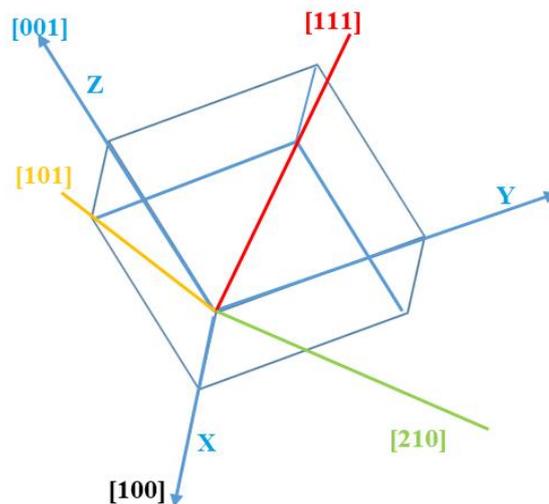
On notera la famille de rangée correspondante  $[u \ v \ w]$ .

**R<sub>1</sub>** passe par les deux nœuds (010) et (101) donc les indices  $[1 \ \bar{1} \ 1]$  ou  $[\bar{1} \ 1 \ \bar{1}]$

**R<sub>2</sub>**  $[2 \ 1 \ 0]$

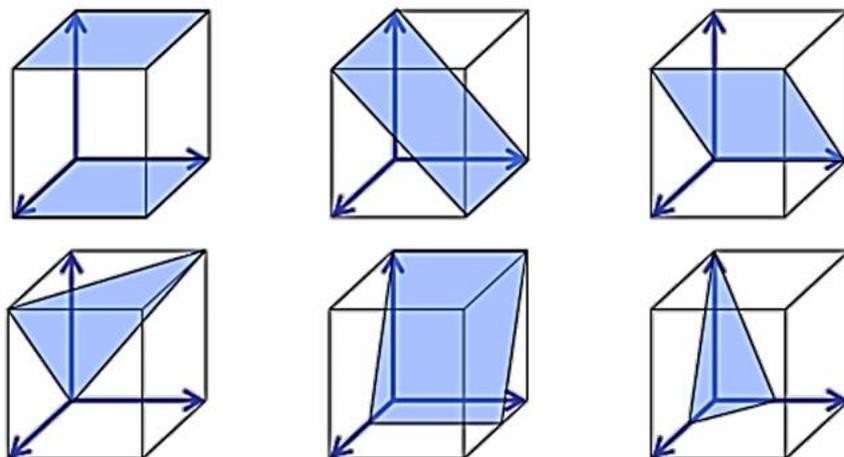
**R<sub>3</sub>**  $[1 \ 0 \ 0]$  ou  $[\bar{1} \ 0 \ 0]$

**R<sub>4</sub>**  $[1 \ 1 \ 0]$  ou  $[\bar{1} \ \bar{1} \ 0]$



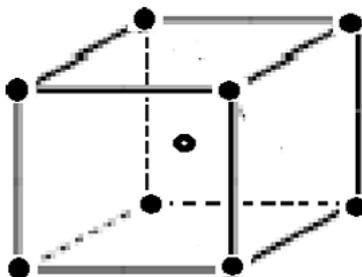
## Série N° 1 Bis

**Ex01 :** trouver les indices de Miller des plans suivants



- 1) Soit le repère cristallographique  $a^{\rightarrow}$ ,  $b^{\rightarrow}$  et  $c^{\rightarrow}$ . Représenter : les plans d'indices (hkl) suivants : (100) (110) et (111)
- 2) Indexer les plans réticulaires qui déterminent respectivement sur les axes ox, oy et oz les segments :
  - Plan 1 :  $a^{\rightarrow}$ ,  $\infty b^{\rightarrow}$  et  $c^{\rightarrow}$
  - Plan 2 :  $a^{\rightarrow}$ ,  $2b^{\rightarrow}$  et  $3c^{\rightarrow}$
  - Plan 3 :  $2a^{\rightarrow}$ ,  $3b/2$  et  $c^{\rightarrow}$
  - Plan 4 :  $a^{\rightarrow}$ ,  $b^{\rightarrow}$  et  $2c^{\rightarrow}$ .
- 3) Tracer ces plans
  2. Quels sont les indices de Miller du plan coupant les axes x, y, z respectivement en  $4\vec{a}$ ,  $-6\vec{b}$ ,  $2\vec{c}$  ?

**Ex03 :** Dans la maille présentée ci-dessous, les cercles indiquent les nœuds du réseau. Déterminer le nombre de nœuds par maille ainsi que la multiplicité de cette maille.



**Ex04 :** Le diiode  $I_2$  cristallise suivant un système orthorhombique à faces centrées. Les paramètres de maille sont  $a = 725$  pm,  $b = 977$  pm et  $c = 478$  pm.

- 1) Quelle est la population de la maille orthorhombique conventionnelle du diiode ?
- 2) Quelle est la densité du diiode solide ?

## Série N° 1 Bis

### **Réponse à la question 3 (Ex01) :**

a) On réduit la valeur des intersections à  $2\vec{a}$ ,  $-3\vec{b}$ ,  $1\vec{c}$  : qui sont les intersections d'un plan parallèle au plan donné, donc qui a les mêmes indices,

b) On cherche les inverses des valeurs des intersections :  $1/2$ ,  $-1/3$ ,  $1/1$ .

c) On réduit au plus petit commun dénominateur la valeur de ces inverses :  $3/6$ ,  $-2/6$ ,  $6/6$ .

d) Les indices de Miller du plan sont les numérateurs des fractions réduites soit :  $(\bar{3}\bar{2}6)$

## Chapitre 2 : Les structures métalliques

**Introduction :** L'un des modèles qui permettent de comprendre la liaison métallique est celui qui considère les métaux comme des ions positifs baignant dans un nuage électronique. Dans le but d'étudier les différents types d'empilements d'atomes métalliques, ces derniers sont assimilés à des sphères rigides. Ainsi, lorsqu'on juxtapose une série de sphères semblables pour en faire une couche uniforme, on peut partir sur deux bases :



L'une réalisant tout contact possible  
entre les sphères

Structure compacte :  
caractérisée par

- Un maximum d'espace occupé,
- Un minimum de vide.

La succession de plans compacts conduit à deux types de structures :  
CFC et HC.

**CFC : cubique à faces centrées**  
**HC : hexagonal compact**

L'autre plus lâche

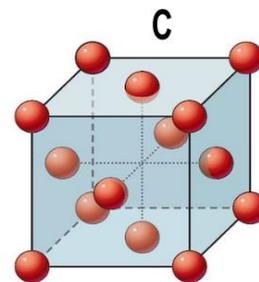
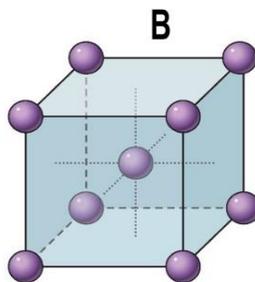
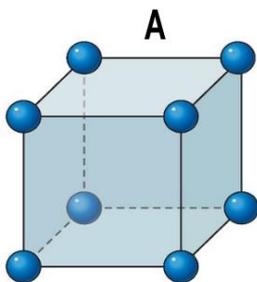
Structure non compacte :

La succession de plans non compacts conduit à  
deux types de structures :  
CS et CC.

**CS : cubique simple**  
**CC : cubique centré**

### Etude de système cubique :

En cristallographie, le système cubique est un système dont la maille conventionnelle a la forme d'un cube. Voici la description de trois réseaux cubiques :

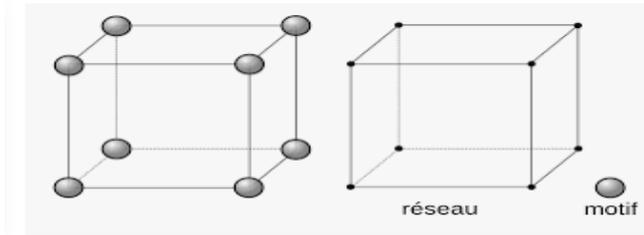


**A : cubique simple (CS)**

**B : cubique centré (CC)**

**C : cubique à faces centrées (CFC)**

1) **Système cubique simple (CS):** Il s'agit de la maille la plus simple où seuls les sommets sont occupés



Une entité (atome, ion, molécule) à sommet de cube → il ya 8 sommets donc :

Le nombre d'entité par maille, noté  $z$ , vaut :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \quad \text{1 entité par maille}$$

**La compacité C :**

$$C = \frac{\text{nombre d'entités par maille} \times \text{volume d'une sphère}}{\text{volume total de la maille}}$$

On assimile les entités à des sphères de volume :  $V_{\text{entité}} = \frac{4}{3}\pi R^3$

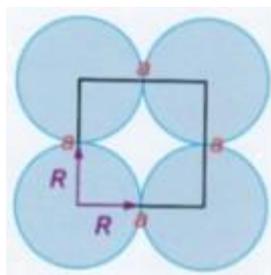
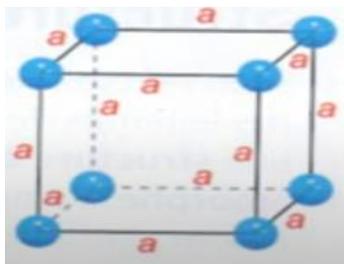
Le volume d'une maille d'arête  $a$  vaut :  $V_{\text{total}} = a^3$

Dans une maille cubique simple il ya une entité

$$C = \frac{1 \times \left(\frac{4}{3} \times \pi \times R^3\right)}{a^3}$$

**Trouvons une relation entre  $a$  et  $R$  pour pouvoir calculer la compacité**

Les sphères représentant les entités sont en contact le long des arêtes, donc Les atomes sont tangents le long des arêtes



$$a = 2 R$$

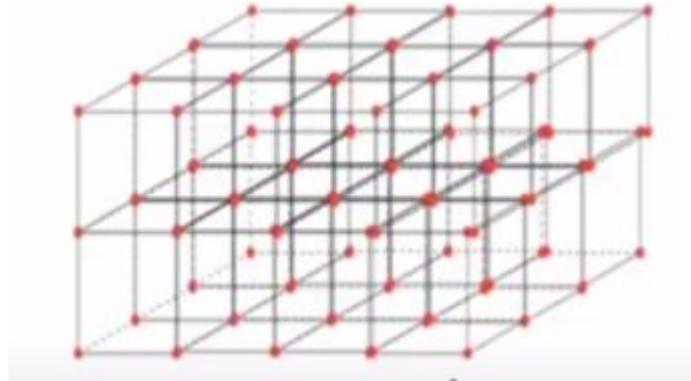
D'où :  $R = \frac{a}{2}$

$$C = \frac{1 \times \left(\frac{4}{3} \times \pi \times R^3\right)}{a^3} \quad \text{et} \quad R = \frac{a}{2} \quad \text{donc :}$$

**C = 0,52 ⇒ 52% du volume de cube est occupé par les entités**

La coordinnence c'est le nombre d'atomes voisins les plus proches.

Coordinnence = 6 (un atome au sommet est entouré par 6 atomes les plus proches voisins)



**La masse volumique :**

$$\rho = \frac{M}{V}$$

La masse d'une maille vaut :  $\mathbf{m} = \frac{z \cdot M}{N_A}$

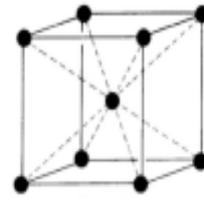
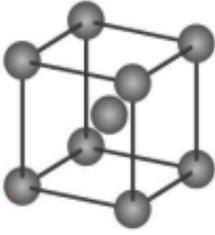
( $N_A$  : Nombre d'Avogadro =  $6,023 \cdot 10^{23}$ )

$$\rho = \frac{1 \cdot M}{N_A \cdot a^3} \quad \left(\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{cm}^3}\right)$$

Les coordonnées cartésiennes des atomes occupant les 8 sommets d'une maille simple sont: (X Y Z) = (000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111)  
Les 8 sommets sont équivalents car ils se déduisent les uns des autres par des translations de a selon x, b selon y et/ou c selon z: les positions correspondantes sont représentées par les coordonnées réduites (000) du nœud origine des axes de référence.

Nombre de coordonnées réduites est égale au nombre d'atomes par maille (multiplicité)

**2) Système cubique centré (CC) :** Dans cette structure qui dérive d'un assemblage non compact, les atomes occupent les sommets et le centre de la maille.



Nombre de motif appartenant en propre à la maille (multiplicité):

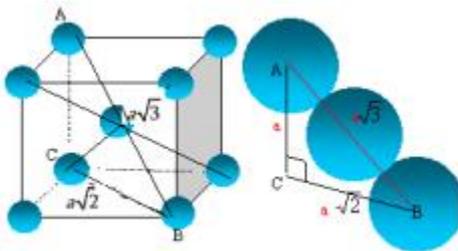
1 atome placé au sommet du cube est commun à 8 cubes, il compte donc pour 1/8 ème pour chaque cube or il y a 8 sommets dans un cube.

1 atome placé au milieu du cube :

donc  $z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2 = 2 \text{ atomes/maille}$ .

**Coordinnence = 8:** (un atome au centre entouré de 8 atomes les plus proches voisins)

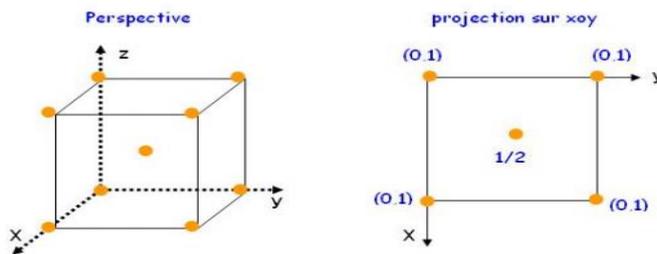
Les atomes sont tangents selon la grande diagonale du cube



$$C = \frac{V_{\text{occupé par les sphres}}}{V_{\text{totale de la maille}}} \rightarrow C = \frac{v_{\text{occupé}}}{v_{\text{maille}}} = \frac{2 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{(a)^3} = 0.68$$

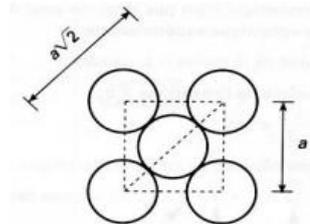
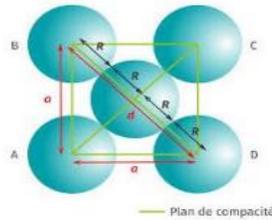
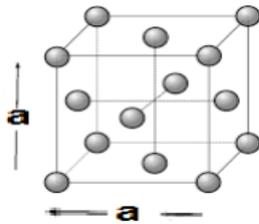
$$\rho = \left(\frac{m}{v}\right) = \frac{2 \cdot (m)_{\text{motif}}}{a^3}$$

• Représentations :



Les coordonnées réduites des atomes : (000) et (1/2 1/2 1/2)

### 3) Système cubique à faces centrées (CFC)



### Nombre d'atomes appartenant à la maille CFC (z)

Dans une structure cubique à faces centrées représentée ci-dessus, les atomes sont placés sur les sommets et au centre de chaque face (6 faces).

- 1 atome placé au sommet du cube et commun à 8 cubes, il compte donc pour 1/8 ème pour chaque cube or il y a 8 sommets dans un cube.
- 1 atome placé au milieu d'une face d'un cube est commun à 2 cubes, il compte donc pour 1/2 pour chaque cube or il y a 6 faces dans un cube.

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

La multiplicité  $z = 4$  atomes/maille

**La relation entre r et a :** les atomes sont tangents selon la diagonale de la face de cube

La diagonale de la face a comme longueur d, elle contient 4 rayons r :

$$4r = d = a\sqrt{2} \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

**La compacité C:**  $C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \Rightarrow C = \frac{1}{6} \pi \sqrt{2} = 0,74 \Rightarrow C = 74 \%$

74% de la maille est réellement occupé par les atomes, et les vides sont appelés les sites interstitiels.

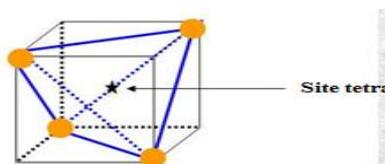
**La Coordinence = 12** (une sphère est tangente à 12 autres), nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné .12 atomes à  $d = a\sqrt{2} / 2$

Les coordonnées réduites :  $(0 \ 0 \ 0)$ ,  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ ,  $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ ,  $(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$

**Conclusion :** il y a autant de coordonnées réduites que de motifs par maille.

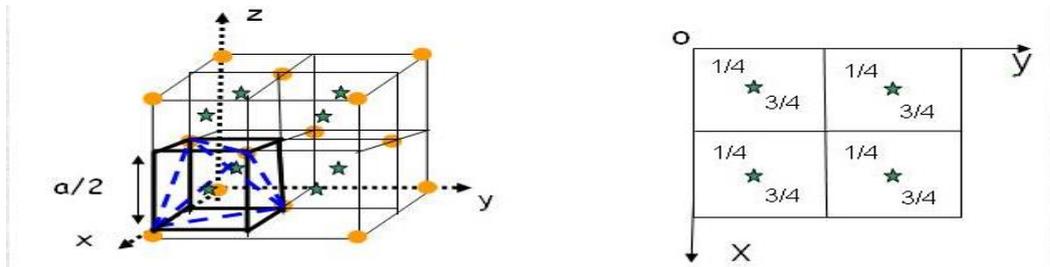
**Sites :** C'est la cavité délimitée par des particules sphériques voisines. On distingue deux types de sites :

### Sites tétraédriques (ST)



Un site est dit tétraédrique s'il est délimité par un tétraèdre formé par quatre atomes voisins.

La maille CFC peut être divisée en 8 petits cubes d'arête  $a/2$ . Le centre de chaque petit cube constitue un site tétraédrique, ce qui donne un total de 8 sites tétra/maille CFC.



**Remarques** :- les 8 sites tétra forment un cube simple d'arête  $a/2$ .

- le nombre de sites tétraédriques =  $8 = 2z$  (= nombre de sommets).

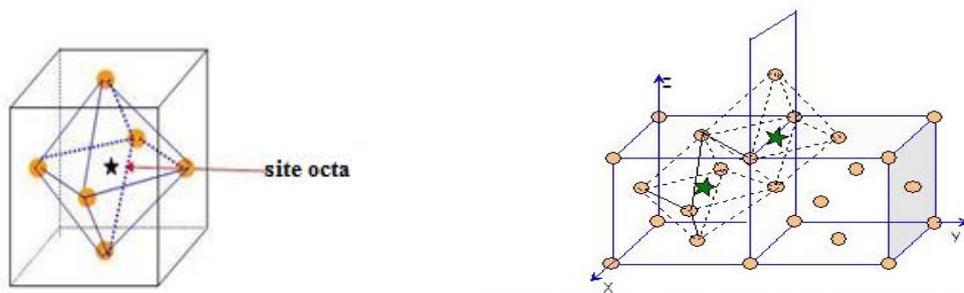
### Positions ou coordonnées réduites des sites

Il y a autant de positions que de sites : 8 dont 4 à  $z=1/4$  et 4 à  $z=3/4$ . Les coordonnées  $x$  et  $y$  sont déduites de la projection sur le plan  $xoy$  :

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

$$R_T = 0,225 R \Rightarrow \frac{R_T}{R} = 0,225$$

**Sites octaédriques** : Un site est dit octaédrique s'il est délimité par un octaèdre formé par six atomes voisins.



**Dans une maille CFC** : les sites octaédriques se trouvent au centre de la maille et aux milieux des arêtes :  $1 \times 1 + 12 \times 1/4 = 4$  sites octa /maille CFC.

**Remarque** : - le nombre de sites octa =  $4 = z$  (nombre de motifs).

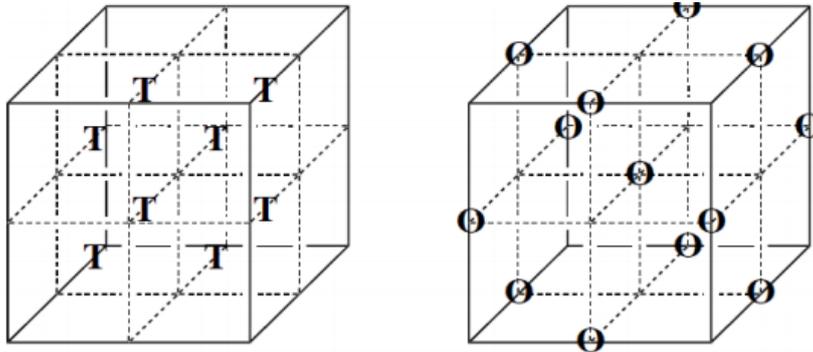
### • Positions ou coordonnées réduites des sites octa :

Il y a 4 coordonnées réduites : 1 (centre de la maille) et 3 (milieux arêtes de la maille).

Centre de la maille :  $(1/2, 1/2, 1/2)$

Milieux des arêtes de la maille :  $(1/2, 0, 0)$ ,  $(0, 1/2, 0)$  et  $(0, 0, 1/2)$ .

$$R_O = 0,414 R \Rightarrow \frac{R_O}{R} = 0,414$$



Positions des sites tétraédriques et octaédriques dans la structure c.f.c.

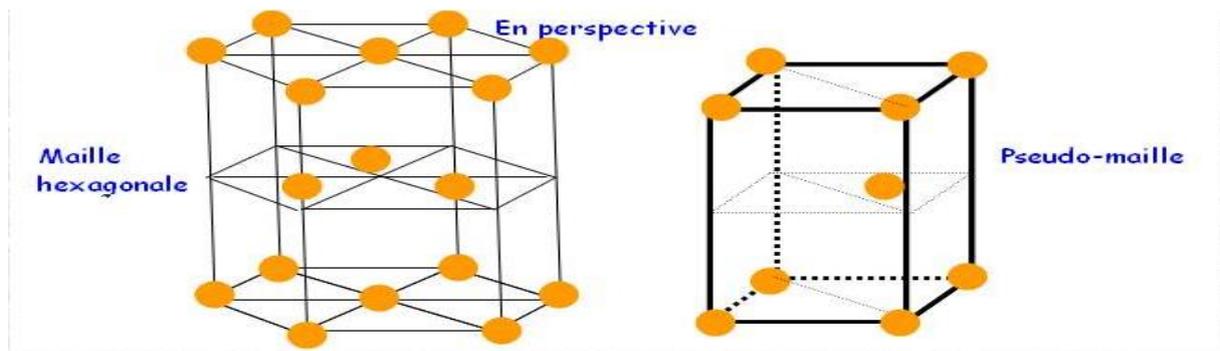
## Structure hexagonale compacte :

C'est une structure qui dérive de l'empilement compact ...ABABAB....

### • Représentation de la structure

Cette structure peut être représentée soit par une maille hexagonale (= maille triple), soit par une pseudo - maille (= 1/3 de la maille hexagonale).

Le réseau associé à cette structure est hexagonal et la maille élémentaire utilisée est le prisme droit à base losange. Le motif contenu dans cette maille est constitué de 2 atomes



La maille représentative contient 6 ions (3 à l'intérieur et 2 sur les bases, communs chacun à 2 mailles, et 12 sur les sommets, communs chacun à 6 mailles).

$$Z = 12 \times \frac{1}{6} + 3 + 2 \times \frac{1}{2} = 6$$

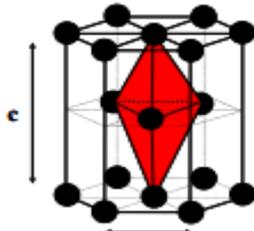
La compacité d'une structure h.c. est calculée à partir des paramètres de maille  $a$  (longueur de l'arête de la base hexagonale) et  $c$  (hauteur du prisme). Le volume occupé par les atomes est (avec  $r$  le rayon de l'atome) :

$$V_{\text{atomes}} = 6 \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

$$V_{\text{maille}} = c \left[ 6 \left( a^2 \frac{\sqrt{3}}{4} \right) \right] = \frac{3\sqrt{3}}{2} c a^2$$

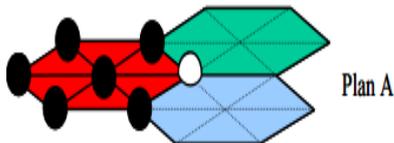
Relation entre le paramètre  $c$  et le paramètre  $a$ :  $c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}} = a \sqrt{\frac{8}{3}}$

Compacité :  $C = \frac{\text{Volume des atomes de la maille}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{6 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (Ra)^3}{3a \cdot \frac{a\sqrt{3}}{2} \cdot C} = 0.74$



La coordinnence =12

Volume de la maille hexagonale :



$$V_{\text{hc}} = c \times S_{\text{hexagone}} = c \times 2 \times S_{\text{losange}} = c \times 6 \times S_{\text{triangle équilatéral}}$$

$$V_{\text{hc}} = 6 c \left( \frac{1}{2} a h_{\text{tr}} \right) = 6 c \left( \frac{1}{2} a \cdot a \sqrt{3}/2 \right)$$

$$V = 3 a^2 c \sqrt{3}/2$$

$$\text{Or } c = a \sqrt{8/3} \text{ d'où } V_{\text{maille hc}} = 3 a^3 \sqrt{2}$$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li <i>cc</i>	Be <i>hc</i>											B
Na <i>cc</i>	Mg <i>hc</i>											Al <i>cfc</i>
K <i>cc</i>	Ca <i>cfc</i>	Sc <i>hc</i>	Ti <i>hc</i>	V <i>cc</i>	Cr <i>cc</i>	Mn –	Fe <i>cc</i>	Co <i>hc</i>	Ni <i>cfc</i>	Cu <i>cfc</i>	Zn <i>hc</i>	Ga –
Rb <i>cc</i>	Sr <i>cfc</i>	Y <i>hc</i>	Zr <i>hc</i>	Nb <i>cc</i>	Mo <i>cc</i>	Tc <i>hc</i>	Ru <i>hc</i>	Rh <i>cfc</i>	Pd <i>cfc</i>	Ag <i>cfc</i>	Cd <i>hc</i>	In –
Cs <i>cc</i>	Ba <i>cc</i>	La –	Hf <i>hc</i>	Ta <i>cc</i>	W <i>cc</i>	Re <i>hc</i>	Os <i>hc</i>	Ir <i>cfc</i>	Pt <i>cfc</i>	Au <i>cfc</i>	Hg –	Tl <i>hc</i>

**Exercice 1 :**

1- L'argent cristallise dans le système cubique. Sachant que la masse volumique de l'argent est de  $10,5 \text{ g.cm}^{-3}$ . Calculer pour chaque type de réseau de ce système la masse volumique théorique.

2- En déduire le mode de réseau de l'argent.

3- Donner les paramètres de la maille.

**Données:** Masse atomique (Ag) :  $107,87 \text{ g.mol}^{-1}$  ; Rayon (Ag) :  $1,44 \text{ \AA}$

Nombre d'Avogadro :  $6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**Exercice 2:** Calculer la masse volumique du titane sachant qu'il cristallise dans la structure hexagonal compact *h.c.* avec les paramètres de maille suivant  $a = 295,1 \text{ pm}$ ,  $c = 469,2 \text{ pm}$ .  
 $M(\text{Ti}) = 47,88 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $N_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

**Exercice 3 :** L'or (Au), de masse atomique égale à  $197 \text{ g.mol}^{-1}$ , se cristallise dans le système cubique. Le paramètre de la maille élémentaire « a » est égal à  $4,070 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) et la masse volumique est de  $\rho = 19,32 \text{ g.cm}^{-3}$ .

1. Déterminer le nombre d'atome par maille
2. Déduire le type du réseau cristallin de l'or
3. Faire une représentation en perspective de la maille élémentaire.
4. Exprimer en fonction de « a » puis calculer le rayon atomique « ra » de l'or,

**Exercice 4 :** Le cuivre (Cu) se cristallise dans le système cubique à face centrées et sa masse volumique a pour valeur  $8920 \text{ Kg/m}^3$

1. Représenter la maille représentative et indiquer les atomes tangents entre eux.
2. Calculer le rayon atomique du cuivre
3. On considère l'alliage cuivre-argent (Cu-Ag), dont la structure est également cubique à faces centrées, des atomes d'argent remplacent les atomes de cuivre aux huit sommets dans le motif final.
  - Calculer la nouvelle valeur « a' » de l'arrête de la maille, sachant que le rayon atomique de l'atome de l'argent est de  $0,144 \text{ nm}$ .
  - Déterminer la masse atomique de cet alliage

On vous donne les masses molaires des deux atomes : Cu :  $63,5 \text{ g.mol}^{-1}$  et Ag :  $108 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**Exercice 5:** Le sodium (Na) cristallise dans la structure cubique centré.

1- Dessiner la maille en précisant son contenu et la coordinence.

2- Calculer la compacité.

3- La masse volumique du sodium est de  $0,97 \text{ g.cm}^{-3}$ . Déterminer le paramètre de maille et le rayon métallique.

Masse molaire : (Na) =  $23 \text{ g.mol}^{-1}$

**Exercice 6:** Le nickel est décrit par un réseau compact cubique à faces centrées et son paramètre de maille a vaut  $352,4 \text{ pm}$ . Masse molaire atomique :  $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$

1- Faire une représentation en perspective de la maille élémentaire.

2- Calculer le rayon métallique du nickel.

3- En déduire la compacité du nickel et sa masse volumique.

4- Le réseau cubique à faces centrées présente des sites octaédriques. Préciser la position respective de ces sites. Calculer la valeur maximale du rayon d'une sphère placée au centre d'un site octaédrique.

## Chapitre 3 : Structures ioniques

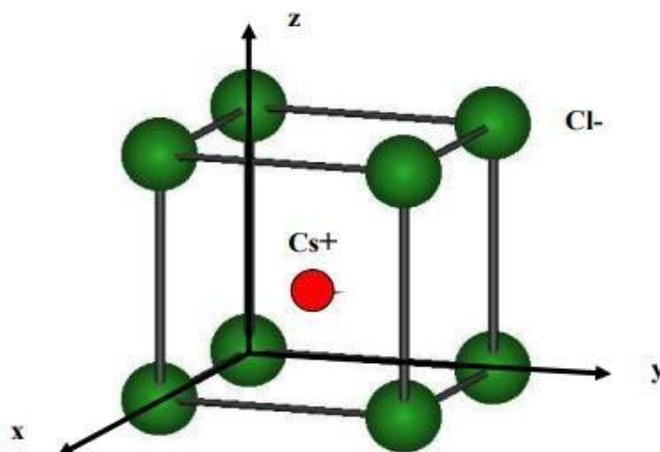
Les cristaux ioniques se présentent sous forme de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre : le réseau des cations et le réseau des anions. La stabilité du cristal ionique exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus faible possible, ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, l'ensemble restant électriquement neutre.

Les solides étudiés seront supposés parfaits, c'est-à-dire que les ions seront supposés parfaitement sphériques. Ce qui revient à négliger la déformation des ions sous l'effet des autres ions du réseau.

Le caractère covalent partiel qui peut apparaître sera également négligé. Cela revient à prendre pour longueur de la liaison ionique la somme des rayons ioniques du cation et de l'anion:  $d = r_+ + r_-$  ( $r_+$  est le rayon de cation et  $r_-$  est le rayon de l'anion).

### A) Composés de type MX

#### 1- Structure type chlorure de césium CsCl



Maille élémentaire de CsCl

Les anions  $\text{Cl}^-$  forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête  $a$ .

Les cations  $\text{Cs}^+$  occupent le centre du cube.

**Coordonnées réduites :**  $\text{Cl}^-$ : (000) ;  $\text{Cs}^+$ : ( $1/2$   $1/2$   $1/2$ )

**Nombre de motifs :** La maille élémentaire comporte 8 anions  $\text{Cl}^-$  comptant chacun pour  $1/8$  et un ion  $\text{Cs}^+$

Le nombre de motifs ou groupements formulaires  $\text{CsCl}$  par maille est donc:  $z=1$ .

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

**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  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$  qui le constituent.

$$\text{compacité} = \frac{V_{\text{Cs}^+} + V_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4}{3} \pi \frac{(r_+^3 + r_-^3)}{a^3}$$

$r_+$  et  $r_-$  : rayons des ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

**Masse volumique** :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}}$$

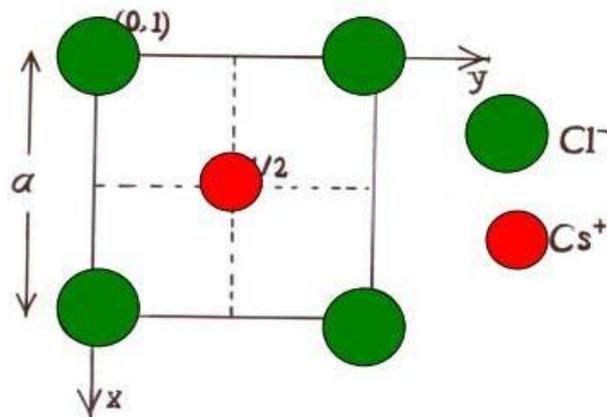
$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}} = \frac{M_{\text{CsCl}}}{N a^3}$$

$m_{\text{maille}}$ : masse d'une maille

$M_{\text{motif}}$ ,  $M_{\text{CsCl}}$ : masse molaire du motif CsCl

$N$ : nombre d'Avogadro

**Projection de la maille CsCl sur le plan xy :**



**Condition d'existence de la structure type CsCl :**

Contact anion-anion ( $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$ ) selon l'arête  $a$

Contact anion -cation ( $\text{Cl}^- - \text{Cs}^+$ ) selon la diagonale du cube

Les ions adjacents  $\text{Cl}^-$  qui sont plus volumineux que les ions  $\text{Cs}^+$  ne doivent pas s'interpénétrer. La plus courte distance  $a$  entre deux ions  $\text{Cl}^-$  doit donc être supérieure à  $2r^-$  (pour ne pas avoir un écrasement des cations) et dans le cas limite les anions sont tangents entre eux cad:

$$a \geq 2r^- \quad (1)$$

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

$$\text{d'où} \quad a = \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

$$(1) + (3) \quad \Rightarrow \quad \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \geq 2r^- \quad (4)$$

$$\text{donc} \quad \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3}-1 \quad \text{ou encore} \quad \frac{r^+}{r^-} \geq 0.732 \quad (5)$$

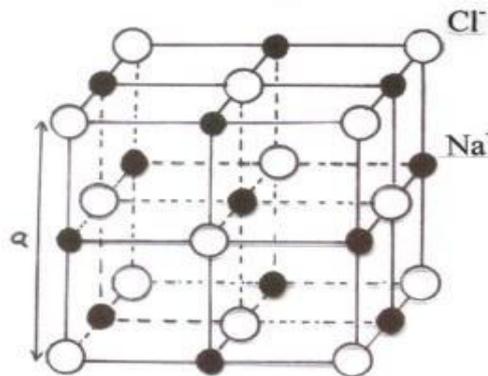
$$\text{Comme } r^+ < r^-: \quad \frac{r^+}{r^-} < 1 \quad (6)$$

$$(5) + (6) \quad \Rightarrow \quad 0.732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1 \quad (7)$$

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

## 2- Structure type chlorure de sodium NaCl

**Description de la structure :** Dans cette structure, les ions  $\text{Cl}^-$  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  $\text{Na}^+$  occupent les sites octaédriques du réseau cad le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.



**Coordonnées réduites:**  $\text{Cl}^-$ : (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

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

**Nombre de groupements formulaires :** La maille type NaCl comprend 8 anions  $\text{Cl}^-$  aux sommets du cube, chacun comptant pour  $1/8$  et 6  $\text{Cl}^-$  aux centres des faces, chacun comptant pour  $1/2$ , soit 4 anions  $\text{Cl}^-$ .

12 cations  $\text{Na}^+$  aux milieux des arêtes, chacun comptant pour  $1/4$  et un ion  $\text{Na}^+$  au centre du cube, soit 4 cations  $\text{Na}^+$ .

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

**Coordinance :**

Chaque cation  $\text{Na}^+$  est entouré de 6 anions  $\text{Cl}^-$  situés à la même distance  $a/2$ . De même chaque anion  $\text{Cl}^-$  est entouré par 6 cations  $\text{Na}^+$  à la même distance  $a/2$ . L'indice de coordination est donc 6 pour les cations  $\text{Na}^+$  et 6 pour les anions  $\text{Cl}^-$ : coordination 6-6.

**Compacité :**

$$C = \frac{z V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = 4 \frac{4\pi}{3} \frac{r_+^3 + r_-^3}{a^3}$$

$z$ : nombre de motifs par maille.

$r_+$  et  $r_-$ : les rayons des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

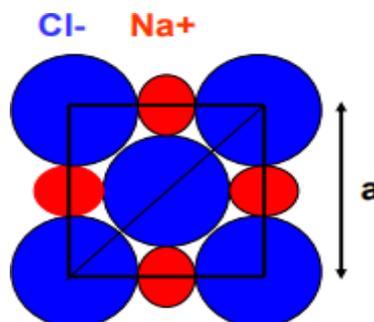
**Masse volumique**

$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}} = \frac{4 M_{\text{NaCl}}}{N a^3}$$

$M_{\text{NaCl}}$ : masse molaire du motif NaCl

$N$ : nombre d'Avogadro

**Condition d'existence de la structure type NaCl :**



Face de la maille élémentaire dans le cas du remplissage limite de la structure NaCl

Les anions et les cations sont tangents selon l'arête du cube, cela correspond à la relation:

$$2r_+ + 2r_- = a \quad (8)$$

Les anions ne peuvent être à la limite, que tangents le long de la diagonale de la face cad :

$$2r_- \leq a\sqrt{2}/2 \quad (9)$$

$$(8) + (9) \Rightarrow 2r_- \leq 2(r_+ + r_-)\sqrt{2}/2 \quad (10)$$

$$\text{d'où } \frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{2} - 1 \text{ ou encore } \frac{r_+}{r_-} \geq 0.414 \quad (11)$$

Compte tenu de la relation (11) et de la condition d'existence de la structure type CsCl (relation 7), la condition d'existence de la structure type NaCl est:

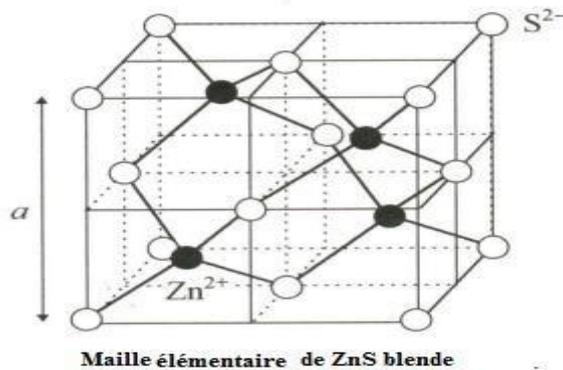
$$0.414 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 0.732 \quad (12)$$

**Exemples :** Cette structure se rencontre dans de nombreux composés :

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

### 3- Structure type ZnS blende

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



#### Coordonnées réduites

$S^{2-}$  : (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 3/4) ; (3/4 3/4 3/4)

**Nombre de motifs** : La maille élémentaire ZnS blende 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  $1/2$ , soit 4 anions  $S^{2-}$ .

- 4 cations  $Zn^{2+}$  chacun comptant pour 1.

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

**Coordinnence:** 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.

**Compacité :**

$$C = \frac{z V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = 4 \frac{4\pi}{3} \frac{r_+^3 + r_-^3}{a^3}$$

$z$ : le nombre de motifs ZnS par maille.  
 $r_+$  et  $r_-$ : les rayons des ions  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$ .

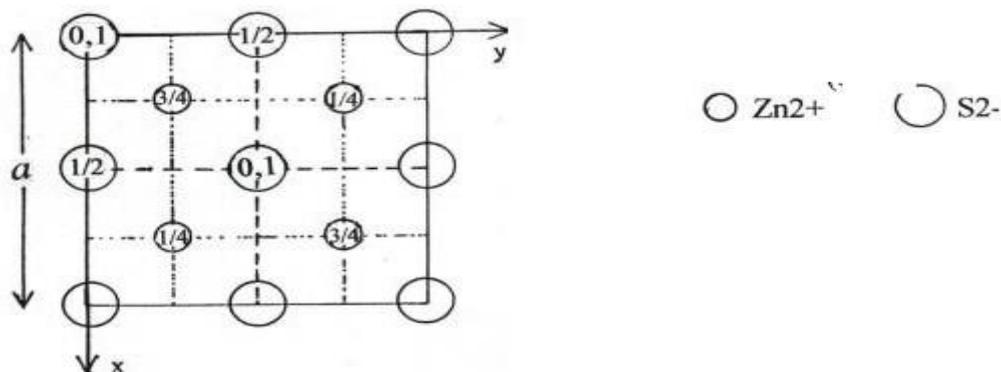
**Masse volumique :**

$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}} = \frac{4 M_{ZnS}}{N a^3}$$

$M_{ZnS}$ : masse molaire du motif ZnS

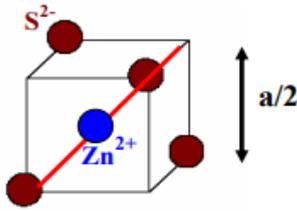
$N$ : nombre d'Avogadro

**Projection de la maille ZnS sur le plan xy :**



**Condition d'existence de la structure ZnS blende :**

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



donc:  $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$  (13)

d'où  $a = 4 \frac{(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}}$  (14)

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

$$4r^- \leq a\sqrt{2} \quad (15)$$

$$(14) + (15) \Rightarrow 4r^- \leq \frac{(r^+ + r^-) 4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

$$\text{d'où } \frac{r^+}{r^-} \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \text{ ou encore } \frac{r^+}{r^-} \geq 0.225 \quad (17)$$

Compte tenu de la relation (17) et de la condition d'existence de la structure type NaCl (relation 12), la condition d'existence de la structure type ZnS blende est:

$$0.225 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0.414 \quad (18)$$

**Exemples :** Les composés qui cristallisent avec le même type structural que ZnS blende sont nombreux, comme exemples : ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CuCl, CuBr, SiC, SnSi, GaP, InSb...

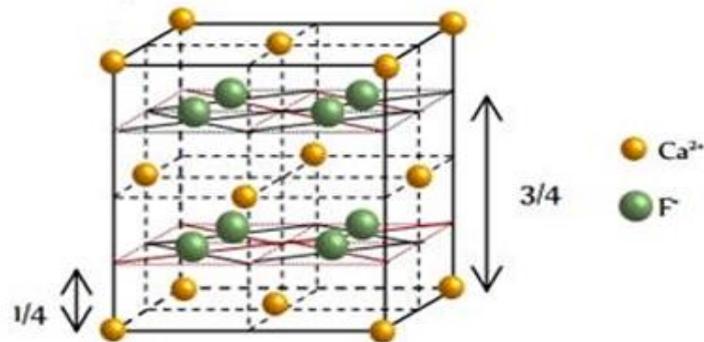
**Récapitulation : conditions de stabilité des trois structures MX**

Type structural	Condition d'existence	Coordinnence
CsCl	$0.732 \leq r^+/r^- < 1$	8-8
NaCl	$0.414 \leq r^+/r^- \leq 0.732$	6-6
ZnS blende	$0.225 \leq r^+/r^- \leq 0.414$	4-4

## B) Composés de type $\text{MX}_2$

### Structure type fluorine $\text{CaF}_2$ et anti fluorine

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



Coordonnées des ions :  $\text{Ca}^{2+}$  :  $(0, 0, 0)$  ;  $(1/2, 1/2, 0)$  ;  $(1/2, 0, 1/2)$  ;  $(0, 1/2, 1/2)$

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

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

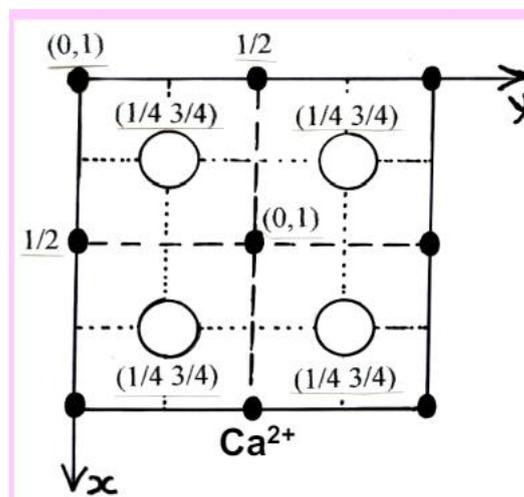
**Nombre de motifs par maille** :  $\text{Ca}^{2+}$  :  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ Ca}^{2+}$  et  $\text{F}^-$  :  $8 \times 1 = 8 \text{ F}^-$  ;

**Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires  $\text{CaF}_2$  par maille.**

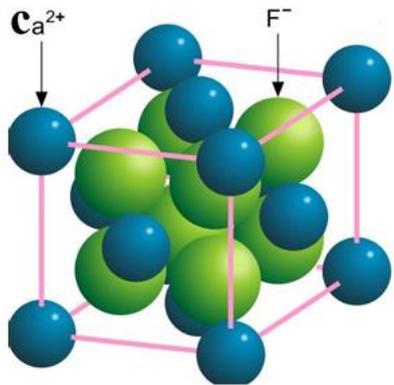
**La coordination** : chaque ion  $\text{Ca}^{2+}$  est entouré par 8  $\text{F}^-$  à  $a\sqrt{3}/4$  ; Chaque ion  $\text{F}^-$  est entouré par 4  $\text{Ca}^{2+}$  à  $a\sqrt{3}/4$  Donc une coordination : 8 – 4.

- **Exemples de structures de type  $\text{CaF}_2$**  :  $\text{UO}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ...

**Projection de la maille  $\text{CaF}_2$  sur le plan xoy**



**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, séléniures, tellures de lithium, sodium, potassium ainsi que  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ...



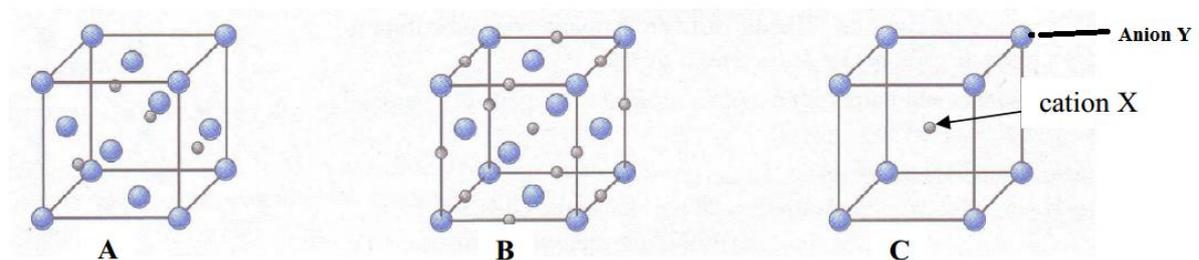
**Remarque :** Pour les composés de type  $MX_2$ , il n'existe pas de règles analogues à celles des composés  $MX$  qui permettent de trouver le type structural de l'espèce chimique en fonction du rapport des rayons ioniques. Cependant, Il est possible de dégager l'orientation générale de cristallogénèse des composés  $MX_2$ .

Série N°3

**EX01 :** Les structures cristallines suivantes, sont de type ionique de formule  $X_nY_m$  avec X un cation et Y un anion.

a)- Indiquer le nombre de chaque ion par maille, la formule stœchiométrique ainsi que la coordinence.

b)- Donner le type de structure cristalline pour chacune des mailles.



**EX02:** 1. Déterminer, par le calcul, dans quel type de structure cristallise AgCl.

2. Décrire cette structure ; coordonnées des ions, sites occupés.

3. Calculer le paramètre de la maille et la masse volumique correspondante.

**Données :** Rayons :  $Ag^+ = 1,13 \text{ \AA}$  et  $Cl^- = 1,81 \text{ \AA}$ . Masses atomiques :  $M(Ag) = 108$  et  $M(Cl) = 35,5$ .

**EX03 :** **Données**  $M(Fe) = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

1) Dessiner la maille cristalline du fer  $\gamma$  qui adopte la structure cubique à faces centrées.

2) Combien cette maille renferme-t-elle d'atomes ?

3) Calculer la compacité C d'une structure CFC (modèle de sphères dures indéformables).

4) Le rayon atomique du fer  $\gamma$  est  $R_\gamma = 129 \text{ pm}$ . Calculer le paramètre  $a_\gamma$  de la maille cubique.

5) Evaluer le volume massique  $V_m$  du fer  $\gamma$ .

Le carbone, dont le rayon atomique vaut  $R_C = 77 \text{ pm}$ , doit s'insérer dans les sites octaédriques des mailles cristallines de fer  $\gamma$ .

6) Où sont situés les sites octaédriques dans le fer  $\gamma$  ? S'agit-il d'octaèdres réguliers ?

7) Quel serait le rayon maximal  $R_{M\gamma}$  d'un atome qui s'insérerait dans ce site sans déformer la structure cristalline ? Calculer  $R_{M\gamma}$ .

**EXO4:** l'oxyde de magnésium MgO a une structure de type NaCl

- 1) Dessiner la structure.
- 2) Montrer que cette structure est en accord avec la composition stœchiométrique de MgO.
- 3) L'arête de la maille mesure  $4,1 \cdot 10^{-10}$  m. Calculer la masse volumique et la compacité.
- 4) Parmi les composés suivants : KF, RbF, NaI, FeO, MgCl<sub>2</sub>, quels sont ceux qui à priori cristallisent avec une même structure.

**Données :** M(Mg)=24,3g/mol ; M(O)=16,0g/mol

Rayons ioniques en nm

O <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
0,140	0,138	0,136	0,065	0,149	0,181	0,22	0,063	0,102

**EXO5 :** Le titanate de baryum est un solide ionique très utilisé dans l'industrie électronique, en raison de sa forte constante diélectrique, qui en fait le matériau de base de la fabrication des condensateurs. Sa structure cristalline, pour des températures supérieures à 120 °C est la structure perovskite, dont la maille cubique peut être décrite de la façon suivante :

- les ions baryum Ba<sup>2+</sup> occupent le sommet du cube.
- un ion titane Ti<sup>4+</sup> occupe le centre du cube.
- les ions oxyde occupent les centres des faces du cube.

1. Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.
2. En utilisant la description de la structure :
  - a)- Donner la formule du titanate de baryum
  - b)- Vérifier la neutralité électrique de la maille cubique décrite.
3. Dans la structure décrite :
  - a)- Indiquer, pour les ions titane, le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins.
  - b)- Même question pour les ions baryum