

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI, TIZI-OUZOU**



**FACULTÉ DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

Intitulé du polycopié :

**Cours et exercices corrigés de chimie inorganique**

**Préparé par :**

**ZIDI NAIMA**

**Docteur en Sciences à l'Université Mouloud MAMMERI**

**de Tizi Ouzou**

**(2019/2020)**

## *Préface*

Ce polycopié de cours de chimie inorganique a été rédigé à l'intention des étudiants de deuxième année chimie des filières sciences de la matière, et sciences techniques.

Il a été élaboré conformément au programme officiel, dans le but de permettre aux étudiants d'avoir un outil pédagogique recouvrant les connaissances qui leur sont demandés.

Il couvre en six chapitres des généralités sur la structure des matériaux solides ainsi que des notions de base de la chimie des éléments de transition (chapitres I et II).

Le troisième chapitre est consacré à l'explication des concepts fondamentaux de la cristallographie.

Les chapitres IV, V et VI décrivent, à partir de composés modèles, les principales structures cristallines, métalliques, ioniques et covalentes.

Pour une meilleur compréhension, ce cours est illustré par des exemples, et des exercices intégralement corrigés.

# Table des matières

---

## Chapitre. I : Structure des matériaux solides

I. Les états de la matière .....	1
II. Classification des solides cristallins .....	3
III. Cristal parfait .....	4
IV. Cristal réel.....	4
IV. 1. Défauts cristallins .....	4
IV. 1. 1. Défauts ponctuels .....	5
IV. 1. 2. Défauts linéaire - Dislocations .....	6
IV. 1. 3. Défauts plans .....	7
V. Structure des édifices métalliques .....	8
V. 1. La liaison métallique.....	8
V. 2. Théorie des bandes.....	9
V. 2. 1. Application à la conductivité des métaux et des semiconducteurs.....	9
VI. Les alliages.....	11
VII. Les solutions solides .....	11
VII. 1. Les solutions solides de substitution .....	11
VII. 2. Solutions solides d'insertion.....	12

## Chapitre. II : Chimie des éléments de transition

I. Généralités sur les éléments de transition et leurs propriétés .....	13
I. 1. Définition .....	13
I. 2. Propriétés générales.....	13
II. Le complexe de coordination .....	13
II. 1. Indice de coordination.....	13
II. 2. Géométrie des complexes.....	13
III. Théorie du champ cristallin.....	14
III. 1. Forme des orbitales d .....	15
III. 2. Champ cristallin octaédrique.....	15
III. 3. Champ cristallin tétraédrique .....	16
III. 4. Energie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) .....	17
III. 5. Remplissage électronique.....	18
III. 6. Champ cristallin plan-carré .....	18
III. 7. Théorie du champ cristallin: Propriétés optiques et magnétiques .....	19
III. 8. Théorie des orbitales moléculaires: cas d'un complexe octaédrique.....	21

# Table des matières

---

## Chapitre. III : Introduction à la cristallographie

I. Le réseau direct .....	22
I. 1. Le réseau ponctuel.....	22
I .1. 1. Réseau unidimensionnel: .....	22
I. 1. 2. Réseau bidimensionnel: .....	22
I. 1. 3. Réseau tridimensionnel :.....	23
I. 2. Le réseau cristallin: (structure cristalline) .....	23
I. 3. Le motif .....	24
I. 4. La maille: .....	24
I. 4. 1. Maille bidimensionnelle (2D) .....	24
I. 4. 2. La maille à 3D :.....	26
I. 5. Les rangées réticulaires .....	28
I. 5. 1. Notation des rangées réticulaires à 2D .....	29
I. 5. 2. Notation des rangées réticulaires à 3D .....	29
I. 6. Plans réticulaires: .....	29
I. 7. Les systèmes cristallins .....	32
I. 8. Les modes de réseaux.....	33
II. Le réseau réciproque .....	34
II. 1. Définition.....	34
II. 2. Relation entre paramètres directs et réciproques .....	35
II. 3. Modules des vecteurs réciproques .....	35
II. 4. Propriétés du réseau réciproque.....	36
Exercices.....	37
Corrigé des exercices.....	38

## Chapitre. IV : Les structures métalliques

I. Définitions .....	43
a. La multiplicité.....	43
b. La compacité.....	43
c. Masse volumique .....	43
d. L'indice de coordination (coordinence) .....	44
f. Allotropie .....	44
j. Sites interstitiels.....	44
h. Coordonnées réduites .....	45

# Table des matières

---

II. Les cristaux métalliques .....	46
II. 1. Structure des solides métalliques .....	46
II. 2. Etude des empilements semicompacts .....	49
II. 2. 1. Structure cubique simple (C.S) .....	49
a. Description de la maille élémentaire .....	50
b. Nombre de motifs par maille .....	50
c. Coordinence .....	50
d. Relation entre le paramètre de la maille $a$ et le rayon atomique $R$ .....	50
e. Compacité .....	51
f. La masse volumique .....	51
II. 2. 2. Structure cubique centrée (C.C).....	51
a. Description de la maille élémentaire .....	51
b. La multiplicité.....	51
c. Les coordonnées réduites.....	52
d. Relation entre le paramètre de la maille $a$ et le rayon atomique $R$ .....	52
e. Compacité de la structure .....	52
f. Coordinence .....	53
g. Masse volumique .....	53
h. Sites interstitiels dans une structure cubique centrée.....	53
II. 3. Empilements Compacts CFC et HC.....	54
II. 3. 1. Structure cubique à faces centrées (C.F.C).....	54
a. Description de la structure .....	54
b. La multiplicité.....	55
c. Relation entre le paramètre $a$ et le rayon $R$ .....	55
d. Compacité de la structure .....	55
e. Coordinence .....	56
f. Masse volumique.....	56
j. Sites interstitiels.....	56
II. 3. 2. Structure hexagonale compacte (H.C).....	58
a. Description de la structure .....	58
b. La multiplicité.....	58
c. Relation entre le paramètre de la maille et le rayon atomique .....	59
d. Relation entre les paramètres $a$ et $c$ .....	59
e. Compacité .....	60

# Table des matières

---

f. Coordinence .....	60
g. Sites interstitiels .....	61
Exercices .....	62
Corrigé des exercices .....	63

## Chapitre. V: Les structures ioniques

I. Introduction.....	70
II. Composés de type AB.....	70
II. 1. Structure de type chlorure de césium CsCl (8-8).....	70
a. Description de la structure .....	70
c. Coordinence .....	71
d. La compacité.....	71
e. Masse volumique .....	71
f. Condition de stabilité de la structure : .....	72
II. 2. Structure de type chlorure de sodium NaCl (6-6).....	73
a. Description de la structure .....	73
b. Nombre de motifs par maille: .....	73
c. Coordinence .....	74
d. Compacité.....	74
e. Masse volumique .....	74
f. Condition de stabilité de la structure .....	74
II. 3. Structure de type ZnS blende (4. 4) .....	75
a. Description de la structure:.....	75
b. Nombre de motifs par maille .....	76
c. Coordinence .....	76
d. Compacité.....	76
e. Masse volumique .....	76
f. Condition de stabilité de la structure : .....	76
II. 4. Structure de type ZnS Würtzite .....	77
a. Description de la structure:.....	77
b. Nombre de motifs .....	78
c. Coordinence .....	78
d. Compacité .....	78
e. La masse volumique.....	78

## Table des matières

---

f. Condition de stabilité de la structure .....	78
III. Composés de type $AB_2$ .....	79
III. 1. Structure de type fluorine $CaF_2$ .....	79
a. Description de la structure .....	79
b. Nombre de motifs par maille .....	80
c. Coordinence .....	80
d. Compacité .....	80
e. La masse volumique .....	80
III. 2. La structure antifuorine $A_2B$ .....	81
III. 3. Structure $TiO_2$ rutile.....	82
a. Description de la structure .....	82
b. Coordinence .....	82
c. Nombre de motifs.....	82
d. Condition de stabilité de la structure: .....	83
e. Exemples de composés de structure type $TiO_2$ .....	83
Exercices.....	84
Corrigé des exercices.....	85

### Chapitre. VI : Les structures covalentes

I. Introduction.....	89
II. Carbone diamant .....	89
a. Description de la maille .....	89
b. Nombre d'atomes par maille .....	90
c. Coordinence .....	90
d. Relation entre le rayon de carbone $r$ et le paramètre de la maille $a$ .....	90
e. Compacité .....	90
f. Masse volumique.....	90
III. Carbone graphite .....	91
a. Description de la structure .....	91
b. Nombre d'atomes par maille .....	92
d. La compacité.....	92
e. Masse volumique .....	92
Références Bibliographiques .....	93

Chapitre. I

*Structure des matériaux solides*

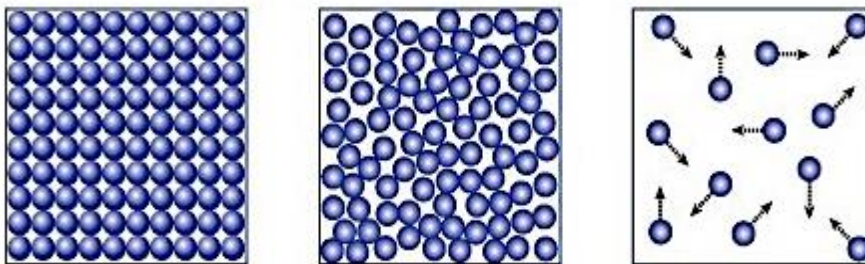
## I. Les états de la matière

Suivant l'agencement et la mobilité des molécules qu'elles constituent, la matière existe sous trois états physiques: solide, liquide, et gaz.

**I. 1. L'état gazeux:** Les particules sont indépendantes les unes des autres et sont animées d'une vitesse élevée. Le gaz n'a pas de forme géométrique propre, ces particules occupent tout l'espace disponible. L'état gazeux est totalement désordonné.

**I. 2. L'état liquide:** Les particules sont moins liées, elles se déplacent mais restent sous forme d'un ensemble compact non ordonné. Le liquide n'a pas de forme géométrique propre et ces particules adoptent la forme de leurs contenant.

**I. 3. L'état solide:** les particules qui forment la matière sont liées les unes aux autres, et organisées pour former une structure compacte et ordonnée. Le solide a une forme géométrique propre et ces particules possèdent un volume défini.



**Figure. 1:** Les trois états de la matière.

On distingue deux types de solides:

- Le solide amorphe.
- Le solide cristallin.

**I. 3. 1. Le solide amorphe:** est un solide dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et longue distance.

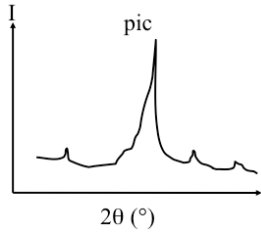
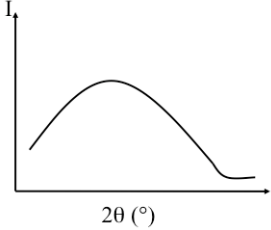
Il est caractérisé par:

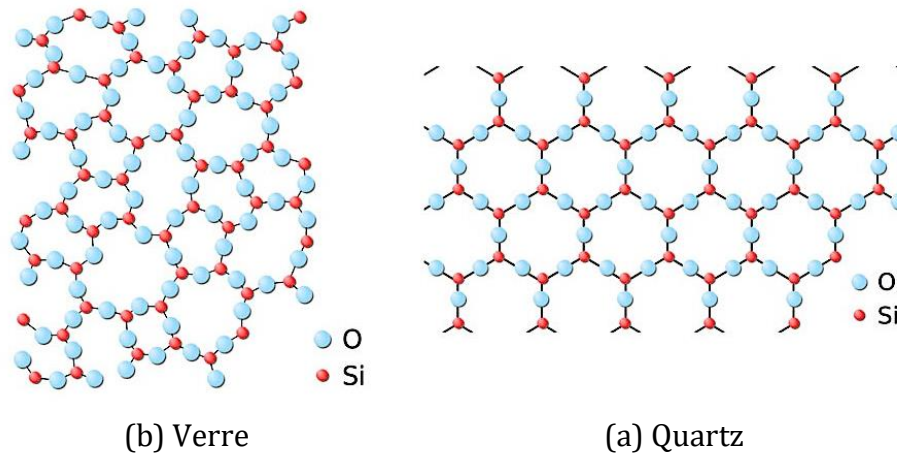
- L'absence de point de fusion  $T_F$ .
- L'existence d'un point de transition vitreuse  $T_g$  marquant le passage de l'état liquide caoutchoutique à l'état vitreux.
- Des propriétés physiques et chimiques identiques dans toutes les directions, on dit qu'il est isotrope.
- Le diffractogramme des rayons X (DRX) est continu.

**I. 3. 2. Le solide cristallin :** est un solide qui présente un ordre à longue distance, les constituants (atomes, molécules, ou ions) sont assemblés de manière régulière.

Il est caractérisé par:

- Une compacité supérieure à celle de la phase amorphe.
- Les diagrammes de diffraction de Rayon X (DRX) sont discontinus, et sous forme de raies.
- L'existence d'un point de fusion  $T_F$ , absence de transition vitreuse.
- Les propriétés physiques varient d'une direction à l'autre: composés anisotropes.
- Des faces planes qui ont une symétrie.

	<b>Solide cristallin</b>	<b>Solide amorphe</b>
<b>Propriétés vectorielles</b>	Les propriétés physiques varient d'une direction à l'autre: composés anisotropes	Les propriétés physiques et chimiques sont identiques dans toutes les directions, on dit qu'il est isotrope
<b>Changement d'état</b>	Température de fusion précise	Ils n'ont pas de température de fusion nette. Le chauffage d'un verre conduit à son ramollissement, jusqu'à l'état liquide.
<b>Diffraction de RX</b>	<p><b>Spectre de raies</b></p> 	<p><b>Diffraction continue</b></p> 

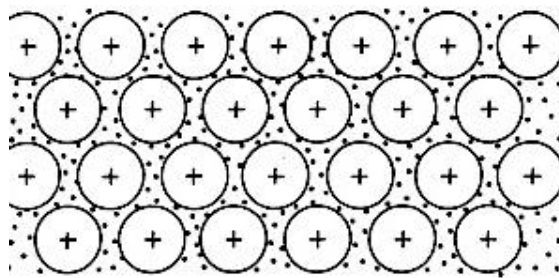


**Figure. 2 :** Représentation schématique 2D de (a) SiO<sub>2</sub> cristallin et (b) SiO<sub>2</sub> (amorphe).

## II. Classification des solides cristallins

La classification des solides cristallins en catégories dépend de la nature des liaisons qui assurent la cohésion de leurs édifices. On distingue 4 modèles:

**II. 1. Les cristaux métalliques:** La cohésion des atomes dans ces cristaux est assurée par des liaisons métalliques mettant en jeu un très grand nombre d'atomes. Cette cohésion provient des interactions électrostatiques entre les ions positifs et le nuage d'électrons libres ou délocalisés sur tout le cristal. Les électrons peuvent circuler dans toute la structure et ils sont à l'origine de plusieurs propriétés physiques des métaux (électrique, thermiques, optiques...)



**Figure. 3:** Représentation schématique des cations et des électrons dans les métaux.

**II. 2. Les cristaux ioniques:** leur cohésion est assurée par les interactions électrostatiques entre des cations et des anions. Ces composés sont soumis à une condition globale d'électronéutralité. La charge électrique globale doit être nulle. Ces structures ioniques sont formées lorsque le potentiel d'ionisation de l'atome A est faible (perd facilement un ou des électrons) alors que l'affinité électronique l'atome B est élevée.

La liaison ionique est le résultat du transfert d'un ou plusieurs électrons d'un atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif. Les atomes deviennent ainsi des ions; celui qui cède les électrons est appelé "cation" et celui qui capte les électrons est appelé "anion".

L'édifice cristallin stable est obtenu lorsque la résultante de l'ensemble des forces électrostatiques attractives et répulsives est nulle.

**II. 3. Les cristaux covalents:** dans ce type de cristaux chaque atome forme avec ses voisins un nombre bien défini de liaisons localisées. Un cristal covalent peut être considéré comme une macromolécule covalente de taille infinie.

La liaison covalente est le résultat de la mise en commun d'électrons célibataires de spins opposés entre deux atomes, ces électrons s'associent en doublets chaque atome acquiert ainsi la configuration électronique d'un gaz rare.

**II. 4. Les cristaux moléculaires:** leur cohésion est assurée par des liaisons intermoléculaires telles que les liaisons hydrogène.

### III. Cristal parfait

Le cristal parfait ou idéal est constitué d'une répartition régulière des atomes, des ions ou des molécules suivant les trois directions de l'espace et l'arrangement régulier des atomes s'étend pratiquement à l'infini. Il peut être caractérisé comme l'association: d'un réseau de points obtenu par des translations; d'un motif qui est la plus petite entité discernable qui se répète par translation.

### IV. Cristal réel

Un cristal réel contient un nombre très grand mais fini d'atomes. Il n'est pas parfaitement périodique car il présente des défauts comme des lacunes ou des dislocations. Un cristal réel (ou polycristal) est constitué de plusieurs monocristaux, appelés grains ou cristallites. Ces monocristaux ont des orientations différentes et sont séparés entre eux par des joints de grains.

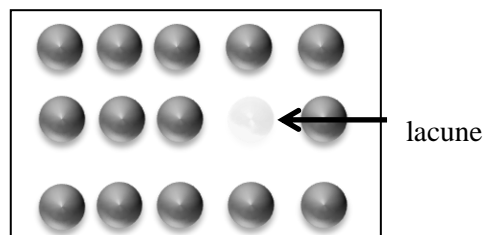
#### IV. 1. Défauts cristallins

Les cristaux ne sont jamais parfaits, il existe toujours une interruption de la périodicité du cristal dans les empilements par des défauts cristallographiques, Ils peuvent être ponctuels, linéaires, et plans.

### IV. 1. 1. Défauts ponctuels

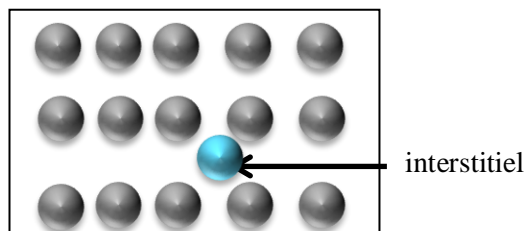
Ce sont des défauts sans dimension qui ont une taille de l'ordre de la distance interatomique. La présence de défauts ponctuels entraîne une distorsion locale du réseau cristallin et engendre un champ de contrainte dans un volume du cristal supérieur à celui du défaut lui-même. Il existe trois types de défauts ponctuels :

**a. Lacune:** C'est le défaut cristallin le plus simple. Il est dû à l'absence d'un atome en un noeud du réseau cristallin.



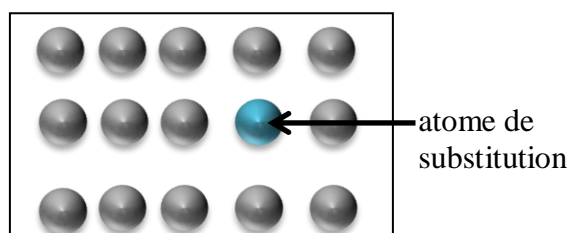
**Figure. 4:** Lacune dans un réseau.

**b. Les atomes interstitiels:** sont des atomes positionnés dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome en insertion est de même nature que les atomes constituant les réseaux, on parle alors de défaut auto-interstitiel.



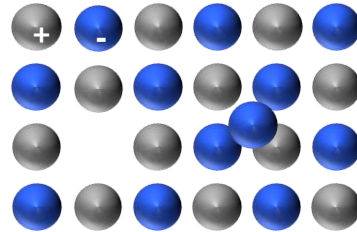
**Figure. 5:** Atome interstitiel dans un réseau.

**c. Les atomes de substitution:** la position régulière d'un atome est occupée par un atome étranger est en général de même taille que celle de l'atome du réseau.



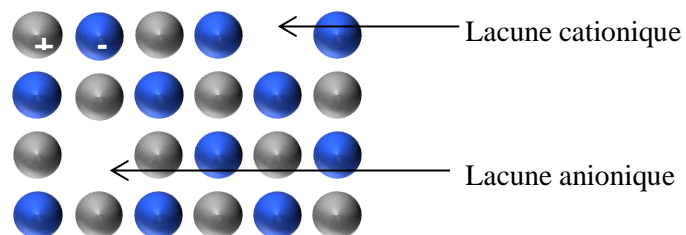
**Figure. 6:** Substitution dans un réseau

**d. Défauts de Frenkel:** constitués d'une lacune (cationique ou anionique) et d'un ion (anion ou cation). Ces défauts se produisent spontanément à l'intérieur du cristal quand un atome se déplace de sa position initiale en laissant une lacune pour se placer dans un site interstitiel.



**Figure. 7:** Défaut Frenkel

**e. Défaut de Schotky:** constitués d'une lacune anionique et d'une lacune cationique, elles ne sont pas forcément adjacentes. Ces défauts se produisent à partir de la surface et se propagent dans le cristal.



**Figure. 8:** Défaut Schotky.

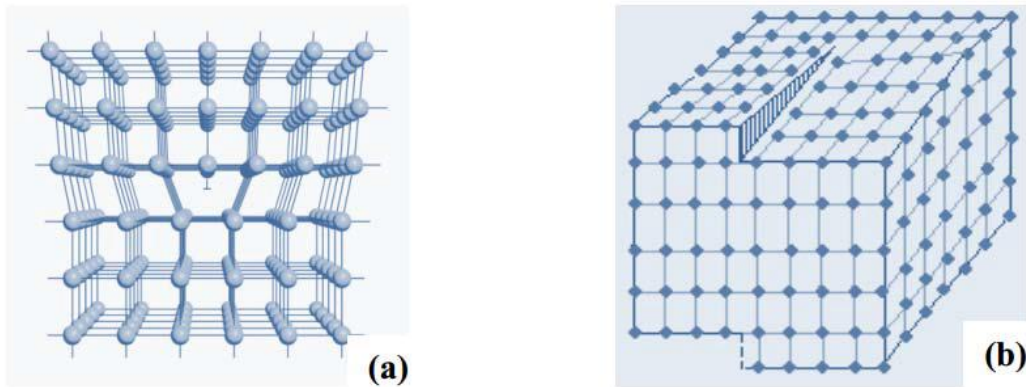
#### IV. 1. 2. Défauts linéaire - Dislocations

Ce sont des perturbations de la structure de cristal le long d'une ligne ou d'une rangée réticulaire (ligne de dislocation). Il existe deux types de dislocations:

**a. Dislocation coin:** Cette dislocation correspond à l'introduction d'un demi plan supplémentaire dans le réseau cristallin, qui donne l'image d'un coin (Figure.9a).

**b. Dislocation vis:** Dans le cristal on fait une entaille et on fait glisser l'un des bords de cette entaille par rapport à l'autre d'une distance interatomique.

Une dislocation vis transforme les plans atomiques successifs en une surface hélicoïdale d'où son nom (voir Figure. 9b).



**Figure. 9:** Illustration de défauts linéaires

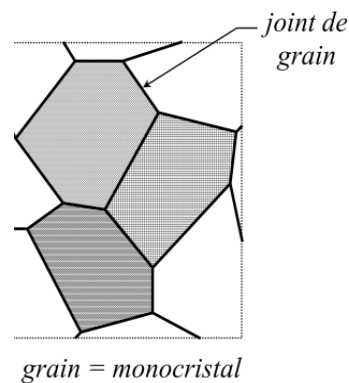
(a) dislocation coin , (b) dislocation vis.

### IV. 1. 3. Défauts plans

#### a. Joints de grains

Un joint de grains est, par définition, la surface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans les matériaux polycristallin, le joint de grain est une région désorganisée, elle joue le rôle de barrière au mouvement des dislocations.

Ils constituent aussi une zone de faiblesse du métal; ils sont plus riches en impuretés et ils ont une réactivité plus grande.

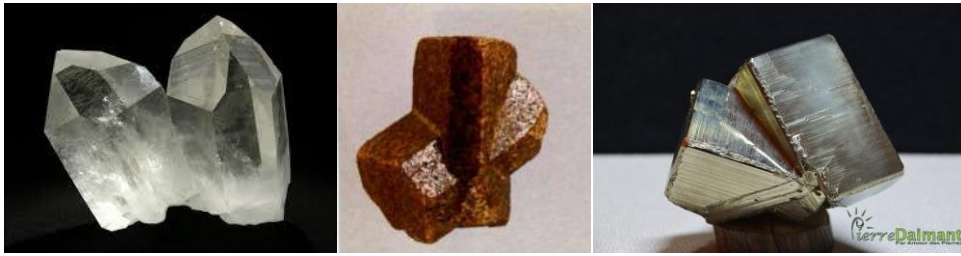


**Figure. 10:** Joints de grains

#### b. Macles

Une macle est un édifice cristallin constitué par l'association de plusieurs cristaux d'une même espèce minérale, orientés dans des directions différentes.

Les macles sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches denses d'atomes, par exemple dans la structure CFC la séquence d'empilement de type (ABCABCABC) devient symétrique (ABCABCACBA), au cours de la solidification ou de la recristallisation.



### c. Fautes d'empilement

La structure des solides cristallins peut être décrite comme un empilement régulier de plans atomiques. On appelle défaut d'empilement une modification de la séquence d'empilement. Par exemple dans la structure cubique à faces centrées la séquence d'empilement est de type [...ABCABCABC...], elle se transforme localement en une séquence discontinue de type [...ABCACABC..] après retrait d'un plan.

Les fautes d'empilement sont rencontrées particulièrement dans les métaux CFC et HC.

## V. Structure des édifices métalliques

### V. 1. La liaison métallique

Elle est assurée par la mise en commun d'électrons de la couche périphérique libérés des atomes métalliques; le nuage électronique constitué par ces électrons libres et délocalisés, assure la cohésion de l'ensemble des cations. Elle apparaît entre les éléments d'un amas d'atomes métalliques. Les électrons de la liaison métallique sont constamment en mouvement, de façon totalement désordonnée pour assurer la circulation éventuelle d'un courant électrique.

### Caractéristiques des métaux

- ✓ Délocalisation des électrons de valence.
- ✓ Formation d'une structure d'ions (+) noyés dans un gaz d'électrons.
- ✓ Concerne des éléments possédant peu d'électrons de valence ou très éloignés du noyau.
- ✓ Les électrons mobiles expliquent les conductivités thermique et électrique des métaux.

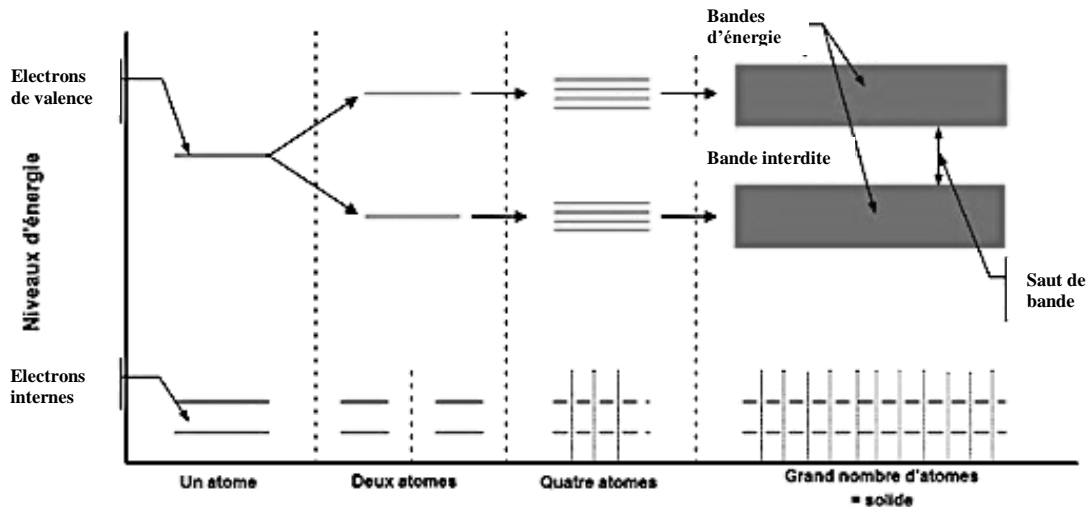
### Propriétés des métaux

- ✓ Structure cristalline.
- ✓ Grande ductilité.

- ✓ Grande ténacité.
- ✓ Opacité et éclat métallique.
- ✓ Bonne conductivités thermique, et électrique.

## V. 2. Théorie des bandes

Dans un atome isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie particuliers et différents. Lorsque  $N$  atomes sont réunis dans un solide, le principe de Pauli requiert que seulement deux électrons occupent un même niveau d'énergie. Il se crée donc une bande d'énergie au niveau de chaque orbitale.



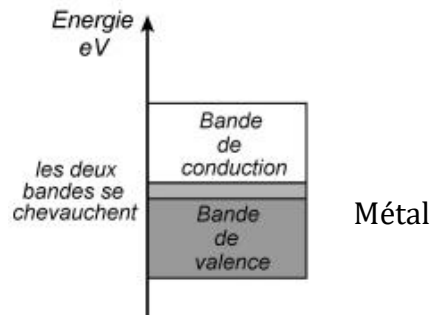
Dans les solides, plus les électrons sont près du noyau, plus les niveaux d'énergie des électrons forment une bande étroite appelé bande interne. Les niveaux d'énergie des électrons de valence forment des bandes plus larges appelées bandes de valence. Lorsque les électrons sont excités, ils occupent la bande de conduction. L'énergie supérieure de la bande de valence et l'énergie inférieure de la bande de conduction sont désignées respectivement par  $E_v$  et  $E_c$ . La bande interdite,  $E_g$ , est la largeur de bande qui sépare la bande de valence et la bande de conduction ( $E_c - E_v$ ).

### V. 2. 1. Application à la conductivité des métaux et des semiconducteurs

#### a. Les métaux

Pour les métaux La bande interdite est inexistante. Les bandes de valence et de conduction se chevauchent. Les métaux possèdent des couches de valence noncomplètes et leurs électrons peuvent acquérir, sous l'effet d'un champ électrique, une énergie

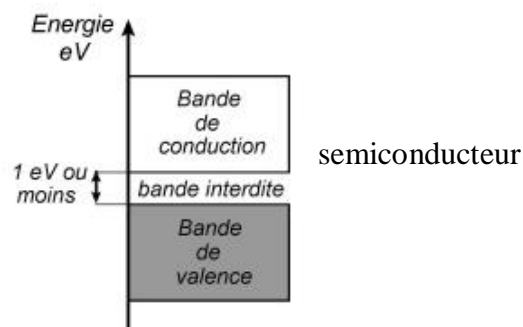
cinétique suffisante pour passer à des niveaux d'énergie supérieurs et ainsi se déplacer. Les métaux sont donc de bons conducteurs d'électricité.



### b. Les semi-conducteurs

Dans les semi-conducteurs, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap faible compris entre 0,5 et 4 eV, en augmentant la température de ce matériau, certains électrons acquièrent suffisamment d'énergie de vibration, ils pourront ainsi passer dans la bande de conduction et circuler dans le matériau. Ces électrons participent alors à la conductivité ce qui explique la diminution de la résistivité électrique des semi-conducteurs intrinsèques avec l'augmentation de la température.

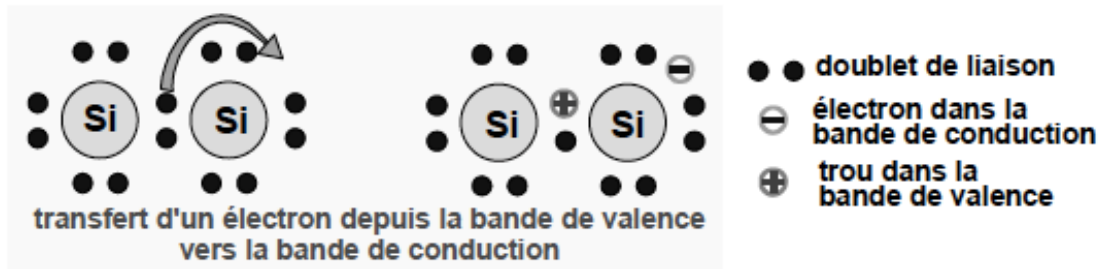
Un semi-conducteur est donc un isolant mais qui peut devenir un conducteur très facilement en excitant les électrons de valence : on fait ceci en chauffant le matériau, ou en l'éclairant, ou en le soumettant à une tension électrique.



Lors d'un transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction il y a :

- Apparition d'électrons libres (conduction).
- Apparition de trous dans la bande de valence.

Ainsi une paire électron/trou est créée → semi conducteur intrinsèque.



## VI. Les alliages

Les alliages sont des matériaux obtenus à partir d'un métal pur et d'additions métalliques ou non. Ils sont obtenus à partir de deux (alliages binaires) ou de trois (alliages ternaires) ou de  $n$  éléments. Ils peuvent être, selon la composition et la température, mono et polyphasés. Une phase est une partie d'un matériau physiquement distincte, mécaniquement séparable, ayant une composition et une structure propres.

## VII. Les solutions solides

Une solution solide est constituée par un mélange homogène de deux éléments différents. L'élément de base A, appelé solvant, forme un réseau de structure  $\alpha$ . L'élément B, appelé soluté, passe dans le réseau.

Selon la position occupée par les atomes étrangers, on peut distinguer deux types de solutions solides

- Solutions solides de substitution.
- Solutions solides d'insertion.

### VII. 1. Les solutions solides de substitution

Elles sont les plus répandues, Les atomes étrangers (B) occupent les sites initialement occupés par des atomes de base (A) dans le réseau cristallin. La structure cristalline reste inchangée mais le paramètre de maille peut être modifié suivant la concentration des atomes étrangers. Les solutions solides de substitution se forment préférentiellement lorsque les deux éléments qui la constituent sont parfaitement équivalents : même structure cristalline et rayons atomiques voisins.

Deux types de solutions solides de substitutions peuvent être distinguées :

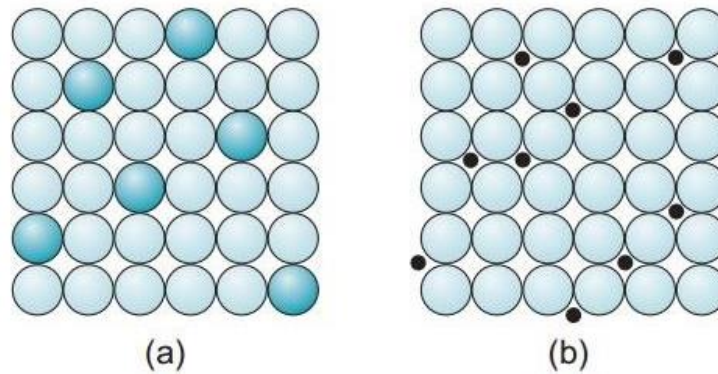
**\*Solution solide ordonnée** : Les atomes étrangers B occupent les sites des atomes A d'une façon régulière.

\**Solution solide désordonnée* : La substitution des atomes A par les atomes B se fait au hasard.

## VII. 2. Solutions solides d'insertion

Lorsque le rayon atomique de l'élément étranger est suffisamment faible (Ex : C, O, H, N, B), ces atomes occupent les sites interstitiels (octaédriques et tétraédriques) de la structure de base A (Figure 13b).

La condition principale d'obtention d'une solution solide d'insertion est que le rayon atomique de l'élément étranger doit être inférieur à la dimension du site interstitiel du réseau cristallin, si l'atome à insérer est légèrement plus grand que le site interstitiel : une solution solide peut se former avec déformation de la maille.



Solution solide de substitution

Solution solide d'insertion

**Figure. 13:** Différents types de solutions solides.

Chapitre. II

*Chimie des éléments de transition*

## I. Généralités sur les éléments de transition et leurs propriétés

### I. 1. Définition

Les éléments de transition sont des éléments présentant une configuration électronique incomplète de la sous-couche de valence d (métaux de transition) ou f (lanthanides, actinides). Exemple:

Série 1: Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn.

Série 2: Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd.

Série 3: Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg.

### I. 2. Propriétés générales

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes:

- ✓ Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques: le meilleur est l'Argent.
- ✓ Ils peuvent former des alliages entre eux.
- ✓ Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre.
- ✓ Ils forment de nombreux complexes.
- ✓ Ces complexes sont souvent colorés et paramagnétiques.

## II. Le complexe de coordination

Le complexe de coordination peut être défini comme l'association entre un métal de transition occupant une position centrale, entouré de ligands qui peuvent être des ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , ...) ou groupes d'atomes possédant des paires libres d'électrons ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , ...).

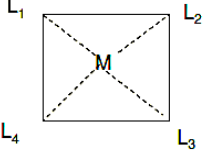
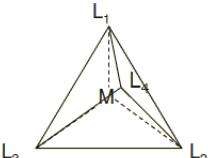
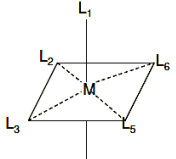
Le complexe de coordination peut être électriquement neutre ou chargé positivement ou négativement ; donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former des liaisons "covalentes coordinatives".

### II. 1. Indice de coordination

Appelé aussi valence coordinative ou coordinence est le nombre de ligands fixés à l'atome central, c'est un nombre entier qui détermine la géométrie du complexe, ce nombre varie de 2 à 12, les cas les plus courants sont 4 et 6.

### II. 2. Géométrie des complexes

Les indices de coordination les plus usuelles des complexes de métaux de transition sont : 2, 4, 6. Les structures géométriques de la sphère de coordination correspondantes sont représentées dans le tableau suivant:

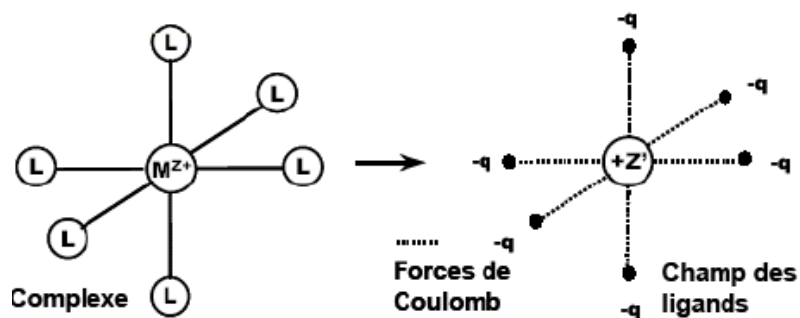
Indice de coordination	géométrie		exemple
2	linéaire	L 1-M-L 2	Cu(I), Au(I), Ag(I)
4	Plan carré		Cu(II), Ni(II), Pt(II), Pd(II)
	tétraédrique		Zn(II), Co(II)
6	octaédrique		Fe(II), Fe(III), Co(III)

### III. Théorie du champ cristallin

Cette théorie a été développée par Bethe et Van Vleck. Elle est basée sur l'interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands. Une interaction ionique entre l'atome central (charge positive) et le ligand avec doublet libre (charge négative).

La théorie de champ cristallin est fondée sur les hypothèses suivantes :

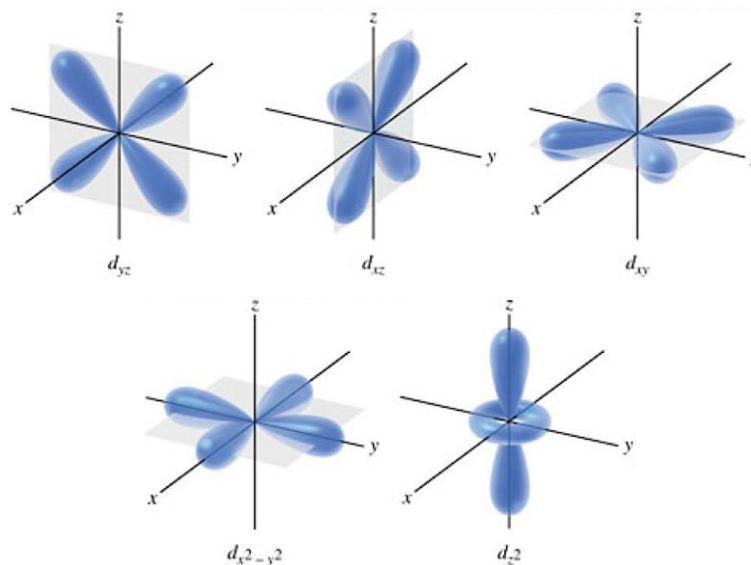
- dans un ion isolé l'énergie de tous les électrons appartenant à une même sous couche électronique d est identique.
- la répulsion entre la charge négative de la sphère et la charge positive du métal va déstabiliser en bloc l'énergie des orbitales d'une quantité  $\Delta E$ .
- La disposition des ligands autour de métal central conditionne la symétrie du champ extérieur agissant sur cet ion.
- des forces répulsives se manifestent entre les charges positives de l'ion métallique et celles des ligands négatifs par conséquent l'ion central est alors soumis à un champs électrique qui affecte l'énergie des orbitales d (levée de dégénérescence).  
Ces forces sont la cause de liaisons de coordination et déterminent la stabilité d'un complexe.
- La levée de dégénérescence dépend de géométrie de complexe.



### III. 1. Forme des orbitales d

Les orbitales d sont au nombre de cinq :

- Trois orbitales d de même symétrie, comportent 4 lobes dans les plans bissecteurs des quadrants : ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ).
- Les deux autres orbitales d sont centrées sur les axes :  $d_{x^2-y^2}$  suivant les axes x et y.
- $d_{z^2}$  a deux lobes centrés sur l'axe z et possède un petit volume torique dans le plan (xoy).



**Figure. II. 2:** Les formes des 5 orbitales d.

### III. 2. Champ cristallin octaédrique

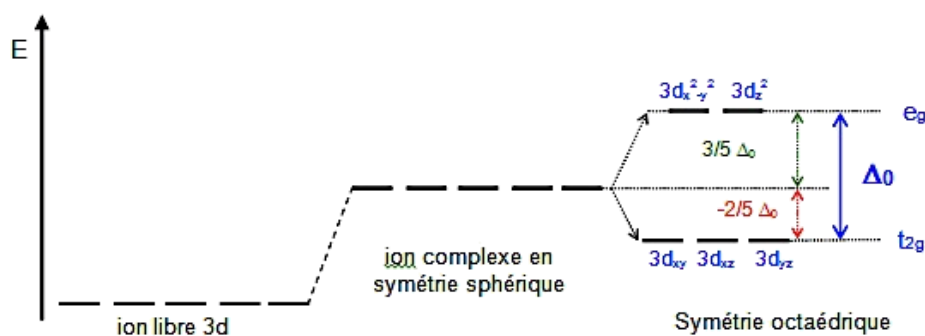
Dans l'atome isolé les 5 orbitales d sont dégénérées. Sous l'effet du champ électrique sphérique, elles seront déstabilisées d'une quantité  $\Delta E$ .

Les 6 ligands vont créer un champ électrostatique octaédrique dont l'influence sur les cinq orbitales atomiques du cation métallique dépendra de l'orientation de celles-ci.

L'interaction, orbitale d—ligand devient plus forte quand l'orbitale atomique pointe vers les ligands, c'est le cas des OA  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , et moins forte quand l'orbitale pointe entre les ligands, c'est le cas des OA  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Les 5 orbitales d ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des 6 ligands; on aura alors une levée de dégénérescence.

Il en résulte 2 types d'orbitales:

- $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  appelées  **$t_{2g}$**  qui pointent entre les ligands .
- $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  appelées  **$e_g$**  qui pointent vers les ligands et qui déstabilisent leurs électrons.



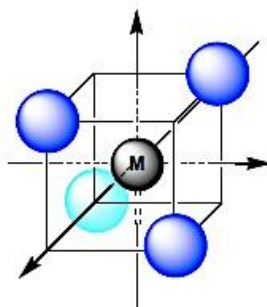
**Figure. II. 3:** Dédoublé des orbitales d dans un champ octaédrique.

$\Delta_0$  : représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en terme d'énergie, exprime la différence d'énergie entre les orbitales  **$t_{2g}$**  et  **$e_g$** .

- Pour des ligands induisant un  $\Delta_0$  élevé on parlera de ligands à champ fort.
- Pour un  $\Delta_0$  plus réduit on parlera de ligands à champ faible.

### III. 3. Champ cristallin tétraédrique

Les ligands du métal de transition sont considérés comme des charges ponctuelles négatives, situées à une certaine distance du noyau de l'ion métallique, selon une géométrie tétraédrique:



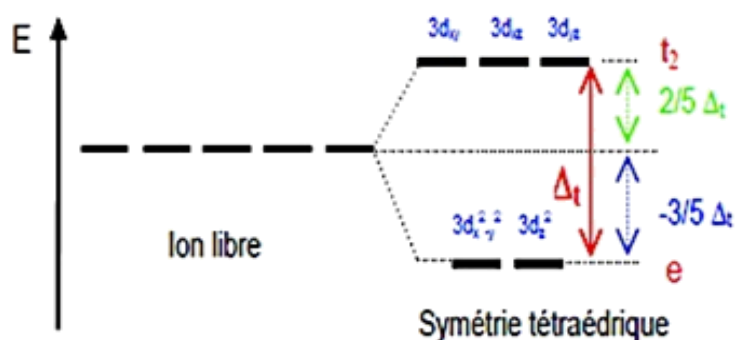
**Figure. 4:** Position des ligand dans un arrangement tétraédrique.

Sous l'effet du champ tétraédrique:

Les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  (appelées **e**) pointent vers les centres des faces  $\Rightarrow$  elles subissent moins l'influence des ligands, donc elles vont être moins perturbées.

Par contre les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , et  $d_{xz}$  (appelées **t<sub>2</sub>**) qui pointent entre les axes (milieux des arêtes proches de ligands) seront donc les plus perturbées.

La figure suivante montre la levée de dégénérescence des orbitales d selon le modèle du champ cristallin tétraédrique.



**Figure. 5:** Dédoublément des orbitales d dans un champ tétraédrique.

L'énergie de dédoublement  $\Delta_t$  dû au champ cristallin tétraédrique est plus faible que dans le cas du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct. Le rapport des deux valeurs est  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ .

### III. 4. Energie de stabilisation du champ cristallin (ESCC)

ESCC correspond au gain ou à la perte d'énergie de l'ion en symétrie octaédrique par rapport à la symétrie sphérique.

En règle générale, un complexe métallique adoptera toujours la configuration de plus basse énergie.

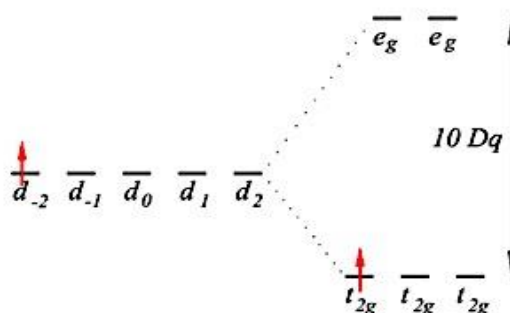
ESCC peut être déduite de la manière suivante :

symétrie	configuration	énergie
octaédrique	$(t_2g)^x (e_g)^y$	$ESCC = x(-2/5\Delta_o) + y(3/5\Delta_o)$
tétraédrique	$(e)^x (t_2)^y$	$ESCC = x(3/5\Delta_t) + y(2/5\Delta_t)$ .

### III. 5. Remplissage électronique

La répartition des électrons de l'ion métallique dans les niveaux des orbitales répond au principe de Pauli et à la règle de Hund. Dans l'état fondamental, les électrons sont répartis dans l'orbitale de plus basse énergie, en respectant la règle de Hund.

Exemple : cas de  $d^1$



Le problème se complique au delà de trois électrons : pour ajouter un quatrième électron à ce système, on peut soit l'associer à une orbitale  $t_{2g}$ , soit l'associer à une orbitale  $e_g$ .

- ❖ Si on a un champ fort ( $\Delta_o > P$ ), le quatrième électron est placé dans l'orbitale  $t_{2g}$ , ce qui nécessite un appariement des deux électrons. Le gain énergétique est diminué par l'énergie d'appariement  $P$ . Dans ce cas le gain énergétique sera:

$$ESCC = -8/5\Delta_o + P.$$

- ❖ Si on a un champ faible ( $\Delta_o < P$ ), la configuration électronique sera  $t_{2g}^3 e_g^1$  et l'énergie de la stabilisation sera:  $ESCC = -3/5\Delta_o$ .

Ou encore directement en fonction de  $Dq$  : champ octaédrique.

$$ESCC = x(-4Dq) + y(6Dq) + pP, \quad p \text{ étant le nombre de paires d'électrons}$$

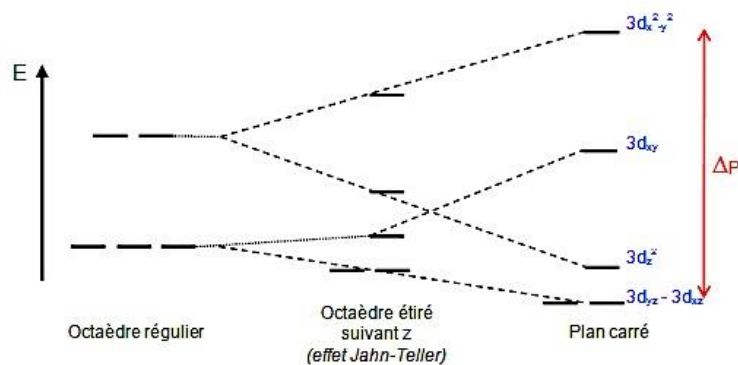
La configuration électronique des ions métalliques dans les complexes dépend donc, de la nature des ligands et de l'intensité de l'énergie nécessaire à l'appariement des électrons.

### III. 6. Champ cristallin plan-carré

La géométrie plan-carré est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant les ligands placés selon l'axe  $Oz$  à l'infini. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant  $x$  et  $y$  se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon  $z$  se trouvent stabilisées par ce que les ligands suivants  $Oz$  n'ont aucune interaction avec l'ion métallique.

L'orbitale la plus perturbée est  $d_{x^2-y^2}$  car les ligands sont situés sur les axes Ox et Oy.

Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (effet Jahn-Teller) et provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d, conduisant à quatre niveaux d'énergie  $d_{xz} = d_{yz}$  ( $e_g$ ),  $d_z^2$  ( $a_{1g}$ ),  $d_{xy}$  ( $b_{2g}$ ),  $d_{x^2-y^2}$  ( $b_{1g}$ ).



**Figure. 7:** Dédoublement des orbitales d dans la géométrie plan-carré.

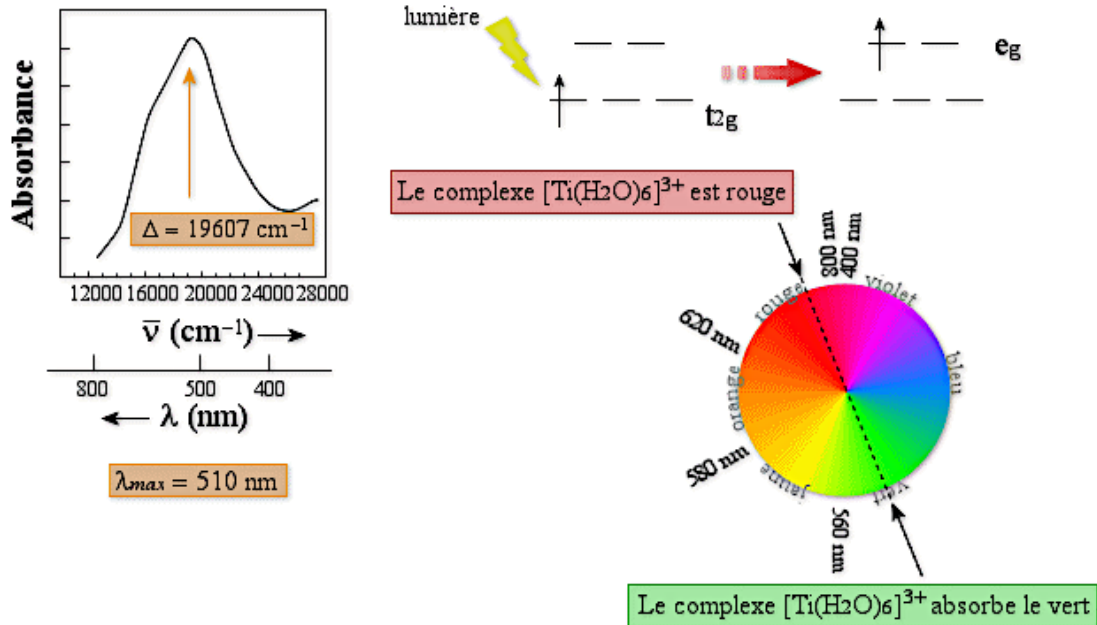
### III. 7. Théorie du champ cristallin: Propriétés optiques et magnétiques

#### a. Propriétés optiques

La couleur de nombreux complexes de coordination trouve son origine dans des transitions électroniques soit :

- **De type d-d :** au cours de laquelle un électron passe du niveau  $t_{2g}$  au niveau  $e_g$  pour une géométrie octaédrique. Ces transitions résultent de l'absorption d'un photon de la lumière visible et la couleur observée correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée.
- **Des bandes de transfert de charge:** qui nécessite la promotion d'un électron d'une orbitale du métal à une orbitale vide du ligand (Métal→Ligand). L'inverse est aussi valable ; excitation d'un électron de l'orbitale du ligand à une orbitale du métal (Ligand→Métal).

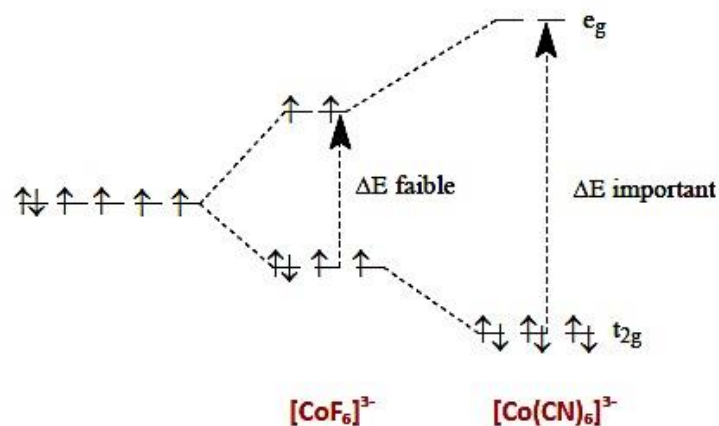
**EX :** complexe  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  : configuration  $3d^1$



- La force du ligand détermine la couleur du complexe :
- Un ligand à champ fort absorbera un photon de faible longueur d'onde  $\lambda$  (couleur jaune / orange).
- Un ligand à champ faible absorbera un photon de grande longueur d'onde  $\lambda$  (couleur vert / bleu).

### b. Propriétés magnétiques

- Si  $\Delta_0$  est faible, les électrons peuvent facilement occuper le niveau  $e_g$  et on a des électrons célibataires. Ceci est observé dans le cas d'un ligand à champ faible. Le complexe est paramagnétique (cas du complexe  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ).
- Si  $\Delta_0$  est forte, les électrons ne peuvent pas occuper facilement le niveau  $e_g$  et sont donc appariés. C'est le cas d'un ligand à champ fort. Le complexe est diamagnétique (cas du complexe  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ).



Les propriétés magnétiques des complexes dépendent de l'importance du dédoublement du champ cristallin. Les ligands à champ fort ont tendance à former des complexes à bas spin faiblement paramagnétiques et inversement pour les ligands à champ faible.

### III. 8. Théorie des orbitales moléculaires: cas d'un complexe octaédrique

Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (O.M.) est construit par recouvrement des orbitales atomiques (O.A.) des ligands et du métal de transition.

Dans le cas d'un complexe octaédrique des métaux de la 1ère série de transition, il y a 9 orbitales de valence pour l'ion métallique: les orbitales (3d, 4s, 4p) ou (4s, 4p, 4d).

- 6 de ces O.A.:  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ , s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  ont leur lobes orientés suivant les axes Ox, Oy et Oz c'est à dire dans les directions des liaisons Métal – Ligand et par suite conduiront à des liaisons de type  $\sigma$ .
- 3 de ces O.A.:  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  sont au contraire orientées pour l'établissement de liaisons  $\pi$  ou bien ne forment pas de liaisons.

Chacun des 6 ligands doit disposer d'une orbitale de type  $\sigma$ . Ces 6 O.A. individuelles sont alors combinées linéairement pour obtenir 6 O.A. hybrides.

Par recouvrement de ces 6 O.A hybrides avec les 6 O.A de M, on forme les 6 liaisons  $\sigma_{M-L}$ . On obtient ainsi les orbitales moléculaires liantes et antiliantes.

Si le ligand possède des orbitales  $\pi$ , on les combine linéairement pour obtenir des orbitales hybrides pouvant se recouvrir avec les O.A.  $\pi$  de M. De même, on obtient des O.M. liantes et antiliantes de type  $\pi$ .

*Chapitre. III*

*Introduction à la cristallographie*

## Modèle de cristal parfait

Le cristal parfait est constitué d'un arrangement périodique des atomes, des ions ou des molécules suivant les trois directions de l'espace.

Un cristal peut être décrit à l'aide d'une entité mathématique: le réseau, et d'un contenu matériel: le motif.

### I. Le réseau direct

#### I. 1. Le réseau ponctuel

Le réseau ponctuel est un ensemble infini de points appelés **noeuds** qui se répètent périodiquement et régulièrement dans l'espace.

Chaque noeud est repéré par ces coordonnées  $u, v$  (dans le cas d'un réseau plan) et  $u, v, w$  (dans le cas d'un réseau 3D).

Le noeud peut être occupé par un objet qu'on appelle motif (atome, molécule, ou ion).

Un réseau peut être : unidimensionnel (réseau linéaire), bidimensionnel (réseau plan) ou tridimensionnel (réseau spatial).

##### I.1.1. Réseau unidimensionnel:

Un ensemble de noeuds équivalents situés sur la même droite, la distance entre deux noeuds est appelée: le paramètre de réseau.

Le réseau unidimensionnel est défini par la translation:

$$\vec{T} = u\vec{a}$$

où  $u$  entier positif, négatif ou nul et  $\vec{a}$ : le paramètre de réseau.



Figure. 1: Réseau unidimensionnel.

##### I. 1. 2. Réseau bidimensionnel:

Appelé aussi réseau plan il est défini par des vecteurs de base,  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  et l'angle  $\gamma$ , qu'ils font entre eux.

Le réseau plan est défini par la translation:  $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b}$

Où  $u$  et  $v$  sont entiers positifs, négatifs ou nuls et  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont les vecteurs de base.

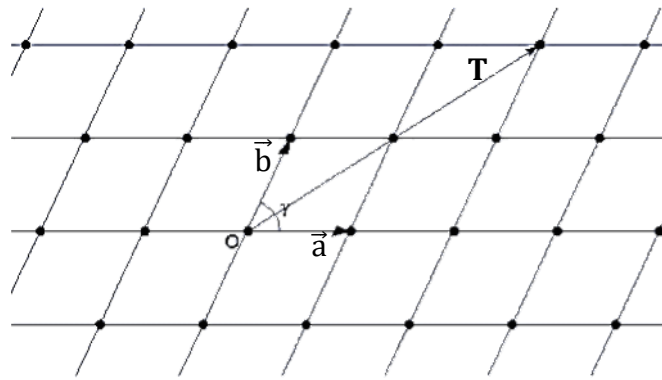


Figure. 2: Réseau bidimensionnel.

**I. 1. 3. Réseau tridimensionnel :**

Le réseau tridimensionnel est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans les trois directions de l'espace.

Dans un réseau tridimensionnel, les nœuds se déduisent les uns des autres par une translation de vecteur :  $\mathbf{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$

- $u, v, w$  sont des nombres entiers, premiers entre eux
- $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  sont les paramètres de réseau.

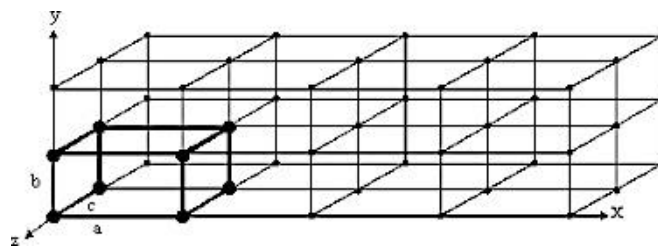


Figure. 3: Réseau tridimensionnel

**I. 2. Le réseau cristallin: (structure cristalline)**

Le cristal est l'association d'un réseau et d'un motif

Un cristal = Réseau + Motif

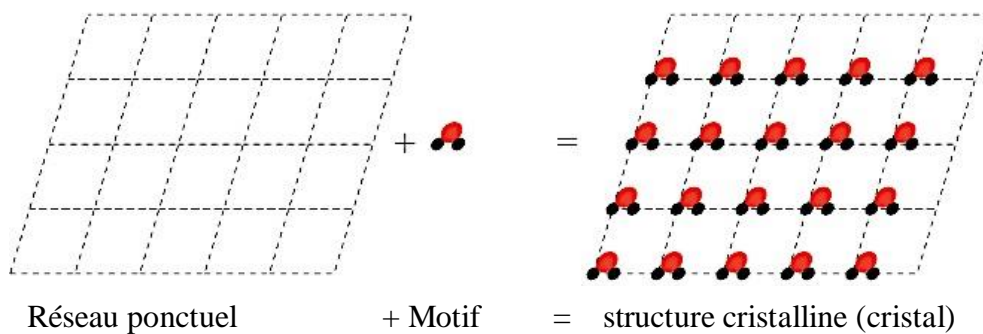


Figure. 4: structure cristalline.

### I. 3. Le motif

L'élément de base dont la répétition suivant le réseau engendre le cristal.

### I. 4. La maille:

On appelle maille, la plus petite figure géométrique qui par translation dans les trois directions de l'espace permet de reproduire le réseau.

#### a. Maille primitive ou simple

C'est une maille qui contient un seul motif. Autrement dit, elle contient des motifs uniquement aux sommets du parallélépipède.

#### b. Maille multiple

C'est une maille qui contient en plus des motifs aux sommets, des motifs sur les faces ou à l'intérieur de la maille.

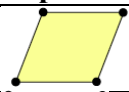
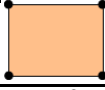
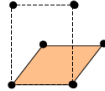

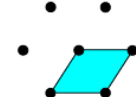
#### c. Maille conventionnelle

La maille conventionnelle est la maille qui présente la symétrie de la structure, elle peut être primitive ou multiple.

### I. 4. 1. Maille bidimensionnelle (2D)

Dans un réseau bidimensionnel la maille élémentaire est le parallélogramme construit sur les vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ ,  $a$ ,  $b$  et  $\gamma$  sont appelés paramètres de la maille.

#### a. Les différentes mailles bidimensionnelles

Paramètres de la maille	maille	Représentation
$a \neq b$ $\gamma$ quelconque	oblique	
$a \neq b$ $\gamma = \pi/2$	rectangle	
$a = b$ $\gamma$ quelconque	losange	
$a = b$ $\gamma = \pi/2$	carré	
$a = b$ $\gamma = 2\pi/3$	losange à $2\pi/3$	

**b. Multiplicité de la maille:**

C'est le nombre de noeuds que contient la maille, elle peut être calculée par deux méthodes:

- par le produit vectoriel.
- par comptage de noeuds.

**Par le produit vectoriel:**

Pour un réseau bidimensionnel, c'est la surface (S) de la maille:

Soit une maille de vecteurs de base  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  tels que:

$$\begin{cases} \vec{v}_1 = u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b} \\ \vec{v}_2 = u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b} \end{cases}$$

$\vec{a}$  et  $\vec{b}$  étant les vecteurs de base de réseau.

$$\begin{aligned} S = |\vec{v}_1 \wedge \vec{v}_2| &= |(u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b}) \wedge (u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b})| \\ &= |u_1 v_2 - u_2 v_1| |\vec{a} \wedge \vec{b}| \\ &= \mathbf{m} |\vec{a} \wedge \vec{b}| \end{aligned}$$

**m**: la multiplicité de la maille, c'est aussi le déterminant de la matrice des vecteurs de base de la maille.

$|m| = 1$  maille simple.

$|m| \neq 1$  maille multiple.

**Par comptage de noeuds:**

La multiplicité est donnée par la formule:

$$\mathbf{m} = \frac{1}{4} \times n_s + \frac{1}{2} \times n_a + 1 \times n_i$$

$n_s$ : noeud de sommet

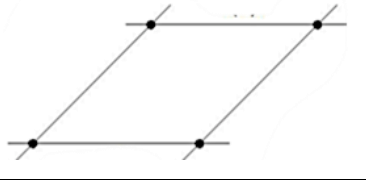
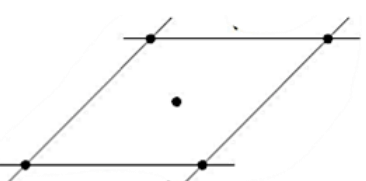
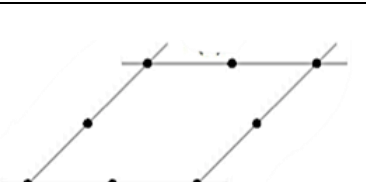
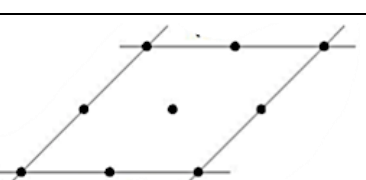
$n_a$ : noeud de l'arête

$n_i$ : noeud à l'intérieur de la maille

Une maille simple n'a pas de noeuds ni à l'intérieur ni sur les arêtes

Position du noeud	contribution
sommet	1/4
arête	1/2
Centre (intérieur)	1

**Exemples de calculs de multiplicité à 2D:**

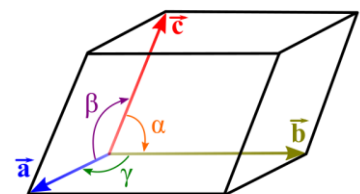
La maille	Nbre de $n_s$	Nbre de $n_a$	Nbre de $n_i$	multiplicité
	4	0	0	$4 \times \frac{1}{4} = 1$ <b>maille simple</b>
	4	0	1	$4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2$ <b>maille multiple</b>
	4	4	0	$4 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} = 3$ <b>maille multiple</b>
	4	4	1	$4 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 3$ <b>maille multiple</b>

**I. 4. 2. La maille à 3D :**

La maille (3D) c'est le plus petit parallélépipède qui permet de reconstruire le réseau par des translations dans les trois directions de l'espace.

La maille élémentaire est définie par :

- Trois paramètres linéaires : a, b et c
- Trois paramètres angulaires :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$

**a. La multiplicité de la maille 3D**

C'est le nombre de noeuds que contient la maille, elle peut être calculée par deux méthodes:

- **Par comptage de noeuds :**

La multiplicité est donnée par la formule:

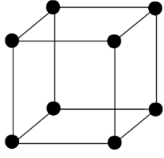
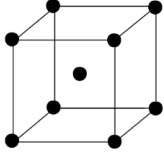
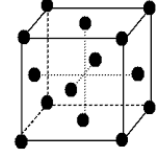

$$m = \frac{1}{8} \times n_s + \frac{1}{2} \times n_F + \frac{1}{4} \times n_a + 1 \times n_i$$

$n_s$ : noeud de sommet;  $n_f$ : neud sur la face.

$n_a$ : noeud sur l'arrête;  $n_i$ : noeud à l'intérieur de la maille.

Position du noeud	contribution
sommet	1/8
face	1/2
arête	1/4
Centre (intérieur)	1

### Exemples de calcul de multiplicité à 3D:

La maille	Nbre de $n_s$	Nbre de $n_f$	Nbre de $n_a$	Nbre de $n_i$	multiplicité
	8	0	0	0	$8 \times \frac{1}{8} = 1$ <b>maille simple</b>
	8	0	0	1	$8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ <b>maille multiple</b>
	8	6	0	0	$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ <b>maille multiple</b>
	8	0	12	0	$8 \times \frac{1}{8} + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ <b>maille multiple</b>

- **Par le déterminant de la matrice construite sur les vecteurs de base de la maille :**

Soit un réseau tridimensionnel de vecteurs de base  $\vec{a}$   $\vec{b}$   $\vec{c}$ , et une maille M construite sur les vecteurs  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  et  $\vec{C}$  tels que:

$$M: \begin{cases} \vec{A} = u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b} + w_1 \vec{c} \\ \vec{B} = u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b} + w_2 \vec{c} \\ \vec{C} = u_3 \vec{a} + v_3 \vec{b} + w_3 \vec{c} \end{cases}$$

La multiplicité  $m$  = déterminant de la matrice construite sur les vecteurs de la maille.

$$\text{La matrice : } \begin{matrix} & \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \\ \vec{A} & u_1 & v_1 & w_1 \\ \vec{B} & u_2 & v_2 & w_2 \\ \vec{C} & u_3 & v_3 & w_3 \end{matrix}$$

$$\text{Le déterminant de la matrice} = u_1 \times \begin{vmatrix} v_2 & w_2 \\ v_3 & w_3 \end{vmatrix} - v_1 \times \begin{vmatrix} u_2 & w_2 \\ u_3 & w_3 \end{vmatrix} + w_1 \times \begin{vmatrix} u_2 & v_2 \\ u_3 & v_3 \end{vmatrix}$$

$$m = |\text{déterminant}_{\text{matrice}}|$$

### b. Volume de la maille 3D

Soit un réseau tridimensionnel de vecteurs de base  $\vec{a}$   $\vec{b}$   $\vec{c}$ , et une maille M construite sur les vecteurs  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  et  $\vec{C}$  tels que:

$$\begin{cases} \vec{A} = u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b} + w_1 \vec{c} \\ \vec{B} = u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b} + w_2 \vec{c} \\ \vec{C} = u_3 \vec{a} + v_3 \vec{b} + w_3 \vec{c} \end{cases}$$

Le volume de la maille est donné par le produit mixte :

$$V = \vec{A} \cdot (\vec{B} \wedge \vec{C}) = \vec{B} \cdot (\vec{C} \wedge \vec{A}) = \vec{C} \cdot (\vec{A} \wedge \vec{B})$$

$$V = \vec{A} \cdot (\vec{B} \wedge \vec{C}) = \begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} \cdot \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) \quad ; (\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})) = v_0$$

$$v = \begin{vmatrix} \mathbf{u}_1 & \mathbf{v}_1 & \mathbf{w}_1 \\ \mathbf{u}_2 & \mathbf{v}_2 & \mathbf{w}_2 \\ \mathbf{u}_3 & \mathbf{v}_3 & \mathbf{w}_3 \end{vmatrix} \cdot v_0$$

## I. 5. Les rangées réticulaires

On appelle rangée réticulaire toute droite passant par deux nœuds de réseau 3D, elle contient une infinité de nœuds. Elle fait partie d'une famille de rangées parallèles.

La rangée réticulaire est caractérisée par sa période qui est la distance entre deux nœuds consécutifs.

Les rangées parallèles sont identiques et forment une famille.

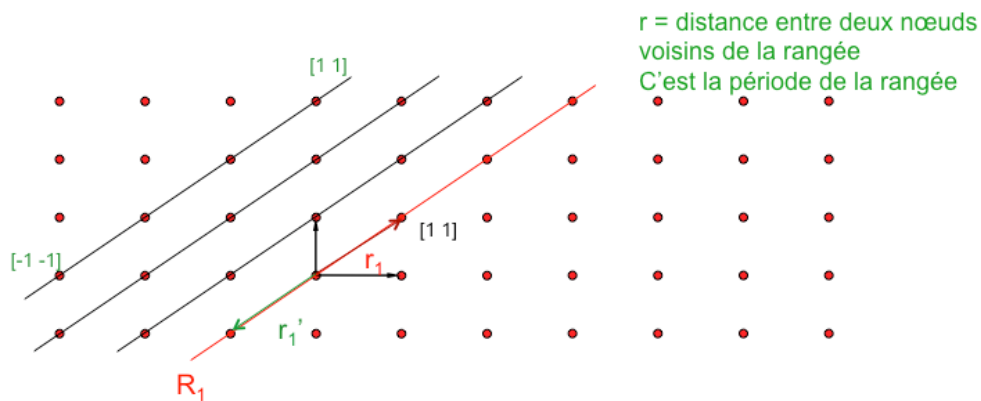
**I. 5. 1. Notation des rangées réticulaires à 2D**

La rangée réticulaire dans un réseau plan (2D) est caractérisée par son vecteur période :  $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b}$ .

$u, v$ , sont les indices de cette rangée, ils sont des nombres entiers premiers entre eux .

La rangée réticulaire est notée  $[u \ v]$ .

**Exemple :**  $[1 \ 1]$  et  $[\bar{1} \ \bar{1}]$  sont les indices de la même rangée ( $R_1$ ) .



**Figure. 5:** Notation des rangées en 2D.

**I. 5. 2. Notation des rangées réticulaires à 3D**

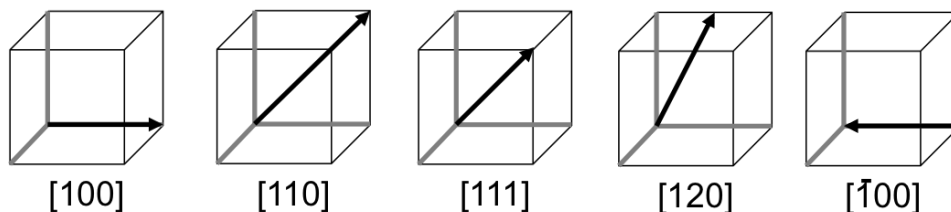
La rangée réticulaire ( $R$ ) dans un réseau 3D est caractérisée par son vecteur période :  $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ .

$u, v, w$  sont les indices de cette rangée, ils sont des nombres entiers premiers entre eux .

La rangée réticulaire est notée  $[u \ v \ w]$ .

Toutes les rangées parallèles ont les mêmes indices.

**Exemple:**

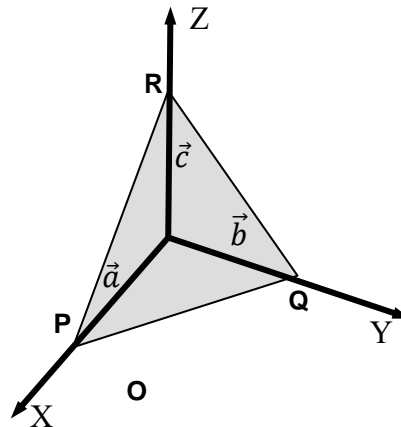


**Figure. 6:** Notation des rangées en 3D.

**I. 6. Plans réticulaires:**

Tout plan passant par trois nœuds non colinéaires (non alignés) est appelé plan réticulaire. Chaque plan contient une infinité de nœuds.

Soit un trièdre ox,oy, oz, et un plan quelconque qui le coupe aux points P, Q et R



Le plan (PQR) coupe les axes OX, OY, et OZ aux points P, Q, et R, tels que:

$$\overrightarrow{OP} = \frac{\vec{a}}{h}, \quad \overrightarrow{OQ} = \frac{\vec{c}}{l}, \quad \overrightarrow{OR} = \frac{\vec{b}}{k}$$

Un plan réticulaire est caractérisé par les indices (**h k l**) appelés indices de Miller.

h, k, l sont des nombres entiers: positifs, négatives, ou nuls, ils sont premiers entre eux.

Pour déterminer les indices d'un plan réticulaires:

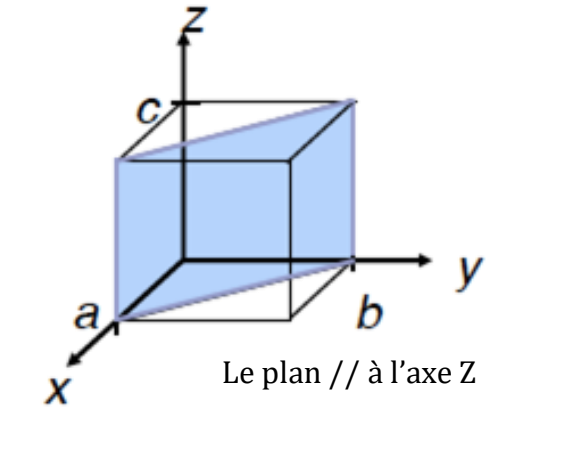
- 1- On cherche l'intersection du plan avec les axes.
- 2- On prend l'inverse des intersections.
- 3- On multiplie le résultat par des nombres entiers pour trouver des nombres entiers premiers entre eux.

**Exemple:**

	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 5px;">axes</td> <td style="padding: 5px;">a</td> <td style="padding: 5px;">b</td> <td style="padding: 5px;">c</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">intersections</td> <td style="padding: 5px;">1/2</td> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">3/4</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">inverses</td> <td style="padding: 5px;">2</td> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">4/3</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">entiers</td> <td style="padding: 5px;">6</td> <td style="padding: 5px;">3</td> <td style="padding: 5px;">4</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Indices de miller</td> <td colspan="3" style="padding: 5px; text-align: center;"><b>(634)</b></td> </tr> </table>	axes	a	b	c	intersections	1/2	1	3/4	inverses	2	1	4/3	entiers	6	3	4	Indices de miller	<b>(634)</b>		
axes	a	b	c																		
intersections	1/2	1	3/4																		
inverses	2	1	4/3																		
entiers	6	3	4																		
Indices de miller	<b>(634)</b>																				

- Si un plan est parallèle à une direction, l'intersection de ce plan avec l'axe correspondant est rejeté à l'infini. l'indice selon cet axe est 0

**Exemple:**

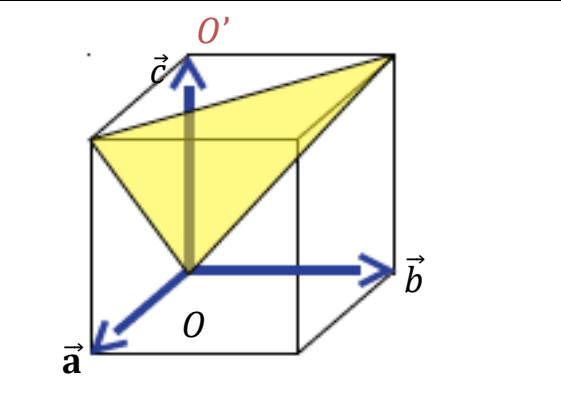


Le plan // à l'axe Z

axes	a	b	c
intersections	1	1	$\infty$
inverses	1	1	0
entiers	1	1	0
Indices de miller	<b>(110)</b>		

- Si un plan passe par l'origine: tracer un autre plan parallèle à ce plan par une translation appropriée, ou choisir une nouvelle origine.

**Exemple:**



axes	a	b	c
intersections	1	1	-1
inverses	1	1	-1
entiers	1	1	-1
Indices de miller	<b>(11<math>\bar{1}</math>)</b>		

**a. Distance réticulaire:**

On appelle distance réticulaire  $d_{hkl}$ , la distance séparant deux plans consécutifs d'une même famille de plans  $\{h k l\}$ .

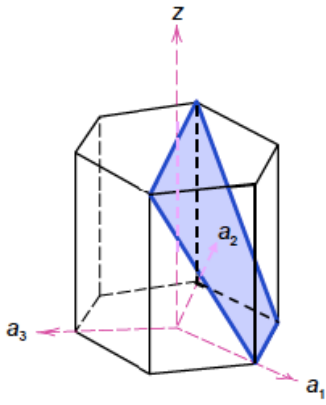
**b. Indexation des plans dans le système hexagonal ou trigonal**

Pour les structures de symétrie hexagonale on introduit un quatrième indice (i) qui est obtenu en considérant un axe supplémentaire.

Les plans donc dans le système hexagonal sont définis par les indices de **Miller- Bravais** (**hkil**) avec  $i = -(h+k)$ .

Pour déterminer ces indices on suit les mêmes étapes citées ci- dessus.

**Exemple:**



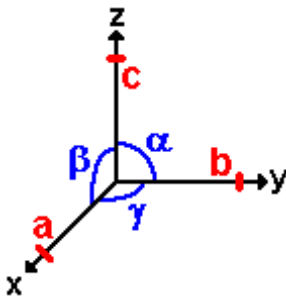
axes	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	C
intersections	1	∞	-1	1
inverses	1	0	-1	1
entiers	1	0	-1	1
Indices de miller	(10 $\bar{1}$ 1)			

**I. 7. Les systèmes cristallins**

Une maille tridimensionnelle est caractérisée par les paramètres linéaires  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  ainsi que les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  que font ces vecteurs entre eux. Les différentes combinaisons possibles entre ces paramètres engendrent les 7 systèmes cristallins (Tableau. 1)

**Tableau.1: Les 7 systèmes cristallins**

Système	(a, b et c) et ( $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ )
Triclinique	$a \neq b \neq c$ ; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$ ; $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Quadratique	$a = b \neq c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonale	$a = b \neq c$ ; $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$
Rhomboédrique	$a = b = c$ ; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Cubique	$a = b = c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

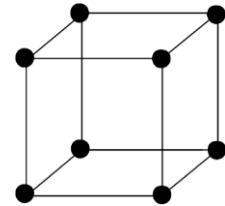


On peut définir aussi 4 modes de réseau, caractérisés par le mode de répartition des noeuds dans la maille: mode primitif P; mode centré I, mode à faces centrées F, mode à bases centrées C.

**I. 8. Les modes de réseaux**

**Mode primitif (P): R pour le réseau Rhomboédrique**

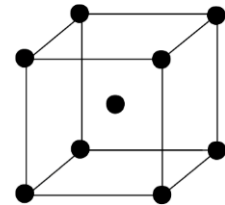
Une maille est dite primitive si elle contient 1 noeud par maille (8 noeuds aux sommets comptant pour 1/8 dans la maille soit:  $8 \times 1/8 = 1$  noeud par maille).



**Mode centré (I):**

La maille contient 8 noeuds aux sommets, et un noeud au centre de la maille.

La multiplicité =  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$  noeuds/maille.



**Mode à bases centrées (C, A, B)**

La maille contient 8 noeuds aux sommets, et 2 noeuds aux centres de deux faces opposées.

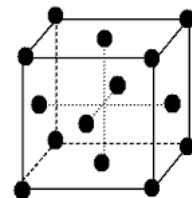
La multiplicité =  $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$  noeuds/maille.

<b>Mode A</b>	<b>Mode B</b>	<b>Mode C</b>

**Mode à faces centrées (F)**

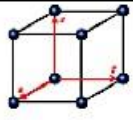
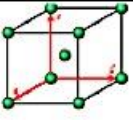
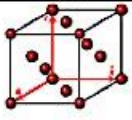


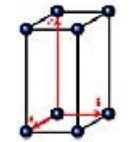
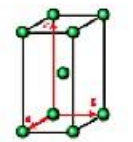
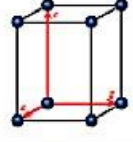
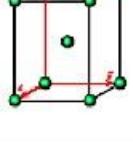
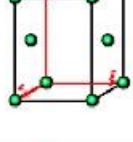
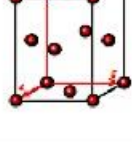
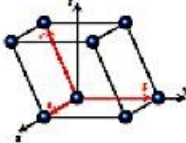
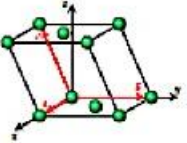
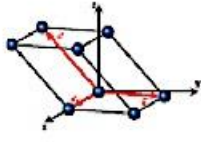
La maille contient 8 noeuds aux sommets, et 6 noeuds aux centres des faces.

La multiplicité =  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  noeuds/maille.



La combinaison des 7 systèmes cristallins aux 4 modes de réseaux possibles donne les 14 réseaux de Bravais (tableau. 2).

**Tableau. 2:** Les sept systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais:

Multiplicité	m= 1		m= 2		m= 4
Type de réseau	Primitif (P)	Centré (I)	Bases centrées		Faces centrées (F)
<b>Cubique</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
<b>Rhomboédrique</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$					
<b>Hexagonal</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$					
<b>Quadratique</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
<b>Orthorhombique</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
<b>Monoclinique</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$					
<b>Triclinique</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$					

## II. Le réseau réciproque

### II. 1. Définition

Il s'agit d'un concept purement géométrique, qui n'a pas de signification réelle de réseau ponctuel, il a été introduit pour simplifier les calculs cristallographiques.

A partir de réseau direct, de paramètres  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  et  $\alpha \beta \gamma$ , on peut construire un réseau réciproque de paramètres  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*, \alpha^* \beta^* \gamma^*$ , tels que :

$$\begin{cases} \vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \end{cases}$$

$\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  sont définis de la façon suivante :

$\vec{a}^* \perp$  au plan (  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  ) du même côté que  $\mathbf{a}$ .

$\vec{b}^* \perp$  au plan (  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{c}$  ) du même côté que  $\mathbf{b}$ .

$\vec{c}^* \perp$  au plan (  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  ) du même côté que  $\mathbf{c}$ .

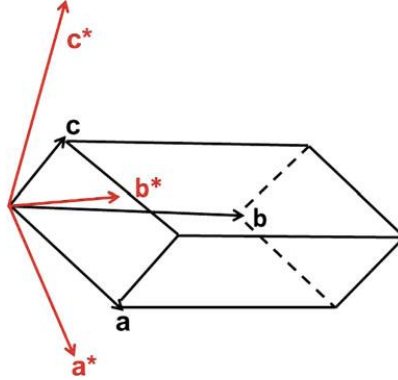


Figure. 7 : Réseau direct et son réseau réciproque.

## II. 2. Relation entre paramètres directs et réciproques

$$\vec{a}^* = \frac{(\vec{b} \wedge \vec{c})}{V}$$

$$\vec{b}^* = \frac{(\vec{a} \wedge \vec{c})}{V}$$

$$\vec{c}^* = \frac{(\vec{a} \wedge \vec{b})}{V}$$

$V$  : le volume de la maille directe.

$\vec{a}^*$  est perpendiculaire à  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ .

$\vec{b}^*$  est perpendiculaire à  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ .

$\vec{c}^*$  est perpendiculaire à  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ .

## II. 3. Modules des vecteurs réciproques

$$\|\vec{a}^*\| = \frac{b \cdot c \cdot \sin \alpha}{V}$$

$$\|\vec{b}^*\| = \frac{a \cdot c \cdot \sin \beta}{V}$$

$$\|\vec{c}^*\| = \frac{a \cdot b \cdot \sin \gamma}{V}$$

## II. 4. Propriétés du réseau réciproque

Le réseau réciproque (RR) est une représentation des plans réticulaires du réseau direct (RD) (les nœuds du R.R sont des plans du R.D).

- Le choix de l'origine du R.R est arbitraire.
- Tout plan (hkl) du R.D est perpendiculaire à la rangée  $[hkl]^*$  du R.R.
- La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  est l'inverse de la longueur réciproque  $r_{hkl}^*$  :

$$d_{hkl} = \frac{1}{r_{hkl}^*}$$

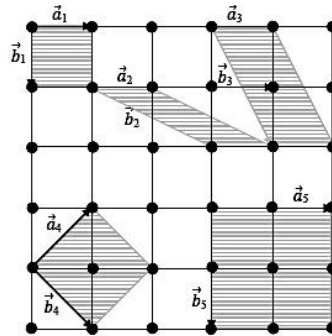
- Le réseau réciproque R.R du réseau réciproque R.R est un réseau direct R.D.
  
- Le volume de réseau réciproque est l'inverse de volume de R. D :  $V^* = \frac{1}{V}$

**Exercices**

**Exercice. 1 :**

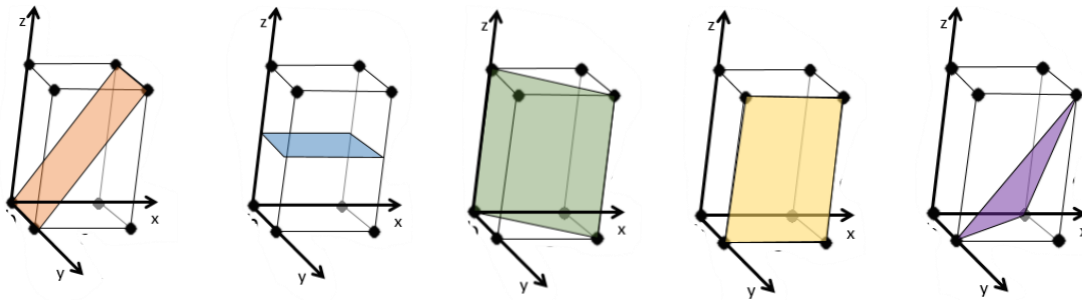
Soit le réseau bidimensionnel ci dessous de vecteurs de base  $\vec{a}_1, \vec{b}_1$

1. Calculer la multiplicité des différentes mailles par comptage de nœuds.
2. Exprimer la surface des différentes mailles en fonction de la surface de la maille  $M_1$  ( $\vec{a}_1, \vec{b}_1$ ) ;

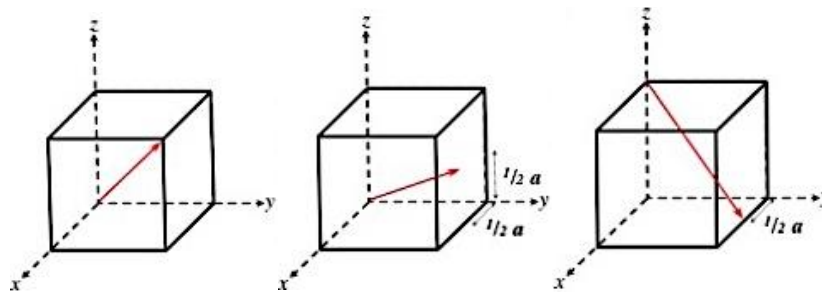


**Exercice. 2 :**

1. Donner les indices de Miller des plans suivants :



2. Déterminer les indices des rangées suivantes :



**Exercice. 3 :**

1. Calculer les indices de Miller des plans qui coupent les axes Ox, Oy, et Oz aux points suivants :

Plan	Ox	Oy	Oz
P <sub>1</sub>	2	-3	∞
P <sub>2</sub>	1/3	2/3	1/2
P <sub>3</sub>	3/2	∞	3/4

2. Représenter ces plans dans une maille cubique.

**Exercice. 4**

Calculer la multiplicité des mailles construites sur les vecteurs suivants pris dans un système cubique.

$$\overrightarrow{OA} = 1\vec{a} + 0\vec{b} + 1\vec{c}$$

$$\overrightarrow{OB} = 0\vec{a} + 1\vec{b} + 0\vec{c}$$

$$\overrightarrow{OC} = 2\vec{a} + 3\vec{b} + 1\vec{c}$$

**Corrigé des exercices****Exercice. 1 :**

1. Calcule de la multiplicité :

**Maille M<sub>1</sub>** ( $\vec{a}_1, \vec{b}_1$ )

4 nœuds aux sommets  $\Rightarrow m = 4 \times \frac{1}{4} = 1 \Rightarrow$  maille simple

**Maille M<sub>2</sub>** ( $\vec{a}_2, \vec{b}_2$ )

4 nœuds aux sommets  $\Rightarrow m = 4 \times \frac{1}{4} = 1 \Rightarrow$  maille simple

**Maille M<sub>3</sub>** ( $\vec{a}_3, \vec{b}_3$ )

4 nœuds aux sommets + un nœud au centre de la maille  $\Rightarrow m = 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2 \Rightarrow$  maille multiple.

**La maille M<sub>4</sub>** ( $\vec{a}_4, \vec{b}_4$ ):

4 nœuds aux sommets + 1 nœud au centre de la maille  $\Rightarrow m = 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2 \Rightarrow$  maille multiple.

**La maille M<sub>5</sub>** ( $\vec{a}_5, \vec{b}_5$ )

4 nœuds aux sommets + 4 nœuds aux milieux des arêtes + 1 nœud au centre de la maille  $\Rightarrow$   
 $m = 4 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4 \Rightarrow$  maille multiple.

2.

**La surface de la maille M<sub>1</sub> :**

$$S_1 = |\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1|$$

**La surface de la maille M<sub>2</sub> :**

$$S_2 = |\vec{a}_2 \wedge \vec{b}_2|$$

$$\begin{cases} \vec{a}_2 = \vec{a}_1 \\ \vec{b}_2 = 2\vec{a}_1 + \vec{b}_1 \end{cases}$$

$$S_2 = |\vec{a}_1 \wedge (2\vec{a}_1 + \vec{b}_1)| = 2(\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_1) + (\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1); ((\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_1) = \|\vec{a}_1\|. \|\vec{a}_1\|. \sin(\vec{a}_1, \vec{a}_1) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{S_2 = (\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1) = S_1}$$

**La surface de la maille M<sub>3</sub> :**

$$S_3 = |\vec{a}_3 \wedge \vec{b}_3|$$

$$\begin{cases} \vec{a}_3 = \vec{a}_1 \\ \vec{b}_3 = \vec{a}_1 + 2\vec{b}_1 \end{cases}$$

$$S_3 = |\vec{a}_1 \wedge (\vec{a}_1 + 2\vec{b}_1)| = (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_1) + 2(\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1) \quad ((\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_1) = \|\vec{a}_1\|. \|\vec{a}_1\|. \sin(\vec{a}_1, \vec{a}_1) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{S_3 = 2(\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1) = 2 S_1}$$

**La surface de la maille M<sub>4</sub> :**

$$S_4 = |\vec{a}_4 \wedge \vec{b}_4|$$

$$\begin{cases} \vec{a}_4 = \vec{a}_1 - \vec{b}_1 \\ \vec{b}_4 = \vec{a}_1 + \vec{b}_1 \end{cases}$$

$$S_4 = |(\vec{a}_1 - \vec{b}_1) \wedge (\vec{a}_1 + \vec{b}_1)| = (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_1) + (\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1) - (\vec{b}_1 \wedge \vec{a}_1) - (\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_1)$$

$$((\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_1) = \|\vec{a}_1\|. \|\vec{a}_1\|. \sin(\vec{a}_1, \vec{a}_1) = 0$$

$$((\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_1) = \|\vec{b}_1\|. \|\vec{b}_1\|. \sin(\vec{b}_1, \vec{b}_1) = 0$$

$$-(\vec{b}_1 \wedge \vec{a}_1) = (\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1)$$

$$\Rightarrow S_4 = |(\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1) + (\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1)|$$

$$\Rightarrow \boxed{S_4 = 2(\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1) = 2 S_1}$$

**La surface de la maille M<sub>5</sub> :**

$$S_5 = |\vec{a}_5 \wedge \vec{b}_5|$$

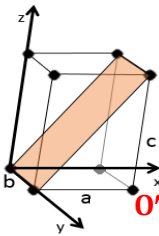
$$\begin{cases} \vec{a}_5 = 2\vec{a}_1 \\ \vec{b}_5 = 2\vec{b}_1 \end{cases}$$

$$S_5 = |2(\vec{a}_1) \wedge 2(\vec{b}_1)| = 4(\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1)$$

$$\Rightarrow \boxed{S_5 = 2(\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1) = 4 S_1}$$

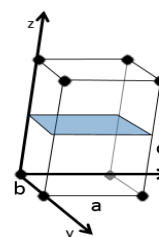
**Exercice. 2**

1. Les indices de Miller des plans

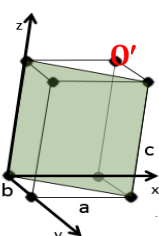


Choisir une nouvelle origine O'

axes	x	y	z
intersections	-1	$\infty$	1
inverses	-1	0	1
entiers	-1	0	1
Indices de miller	$(\bar{1}01) \equiv (10\bar{1})$		

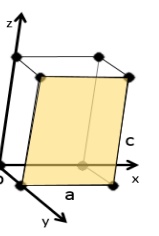


axes	x	y	z
intersections	$\infty$	$\infty$	1/2
inverses	0	0	2
entiers	0	0	2
Indices de miller	(002)		



Choisir une nouvelle origine O'

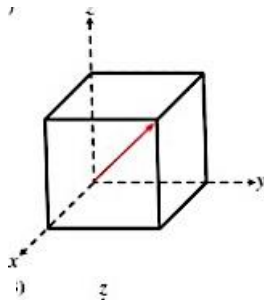
axes	x	y	z
intersections	-1	1	$\infty$
inverses	-1	1	0
entiers	-1	1	0
Indices de miller	$(\bar{1}10) \equiv (1\bar{1}0)$		



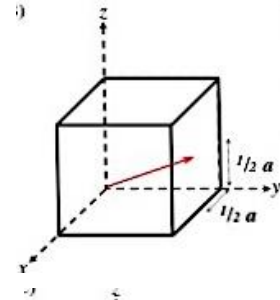
axes	x	y	z
intersections	$\infty$	1	$\infty$
inverses	0	1	0
entiers	0	1	0
Indices de miller	(010)		

	axes	x	y	z
	intersections	-1	-1	1
	inverses	-1	-1	1
	entiers	-1	-1	1
	Indices de miller	$(\bar{1}\bar{1}1) \equiv (11\bar{1})$		

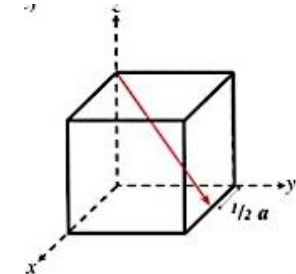
2. Les indices des rangées :



$$\vec{r} = 1\vec{a} + 1\vec{b} + 1\vec{c} \Rightarrow \text{Les indices de la rangée : } [111]$$



$$\vec{r} = \frac{1}{2}\vec{a} + 1\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c} \Rightarrow \text{Les indices de la rangée : } [121]$$



$$\vec{r} = \frac{1}{2}\vec{a} + 1\vec{b} - 1\vec{c} \Rightarrow \text{Les indices de la rangée : } [12\bar{2}]$$

Exercice. 3 :

1. Les indices de Miller des plan: P<sub>1</sub> ; P<sub>2</sub> ; P<sub>3</sub>

Plan 1 :

axes	Ox	Oy	Oz
intersections	2	-3	$\infty$
inverses	1/2	-1/3	1/ $\infty$
Entiers ( $\times 6$ )	3	-2	0
Indices de miller	$(3\bar{2}0)$		

**Plan 2 :**

axes	Ox	Oy	Oz
intersections	1/3	2/3	1/2
inverses	3	3/2	2
Entiers ( $\times 2$ )	6	3	4
Indices de miller	(634)		

**Plan 3 :**

axes	Ox	Oy	Oz
intersections	3/2	$\infty$	3/4
inverses	2/3	1/ $\infty$	4/3
Entiers ( $\times 3$ )	2	0	4
Indices de miller	(204)		

**Exercice. 4**

Calcule de la multiplicité de la maille construite sur les vecteurs suivants pris dans un système cubique

$$\vec{OA} = 1\vec{a} + 0\vec{b} + 1\vec{c}$$

$$\vec{OB} = 0\vec{a} + 1\vec{b} + 0\vec{c}$$

$$\vec{OC} = 2\vec{a} + 3\vec{b} + 1\vec{c}$$

$$\text{Matrice : } \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}$$

**La multiplicité= |déterminant de la matrice|**

$$\text{Le déterminant de la matrice} = 1 \times \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 3 & 1 \end{vmatrix} - 0 \times \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 1 \end{vmatrix} + 1 \times \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 3 \end{vmatrix}$$

$$\text{Le déterminant de la matrice} = 1-0-2=-1$$

La multiplicité=  $|-1|=1$ , la maille construite sur les vecteurs  $\vec{OA}$ ,  $\vec{OB}$ ,  $\vec{OC}$  est une maille simple.

Chapitre. IV

*Les structures métalliques*

## I. Définitions

### a. La multiplicité

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

### b. La compacité

La compacité d'une structure cristalline est le taux de remplissage de la maille, elle est définie par le rapport du volume occupé par le nombre de motifs appartenant à la maille ( $Z$ ) au volume total de celle-ci. En assimilant les particules à des sphères rigides indéformables, la compacité  $C$  est donnée par la relation :

$$C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{ZV_{\text{particule}}}{V_{\text{maille}}}$$

$$V_{\text{particule}} = \text{Volume d'une sphère} = \frac{4}{3} \pi R^3.$$

$R$  : rayon de particule.

$Z$  : nombre de motifs par maille.

Dans le cas où la maille est constituée d'un seul type d'atome, la compacité est donnée par l'équation :

$$C = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{V_{\text{maille}}}$$

### c. Masse volumique

C'est le rapport entre la masse d'une maille et son volume soit :

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{z \cdot m}{V_m}$$

$$\rho = \frac{z \cdot M}{V_m \cdot N} \text{ g/cm}^3$$

$z$  : la multiplicité.

$m$  : masse d'un atome dans la maille.

$M$  : masse molaire du motif.

$V_m$  : le volume de la maille.

$N$  : nombre d'avogadro :  $N=6,023 \cdot 10^{23}$

On parle parfois de la densité d'un composé au lieu de la masse volumique.

La densité est donnée par :  $d = \frac{\rho(\text{composé})}{\rho(\text{eau})}$

Avec  $\rho(\text{eau}) = 1 \text{ g/cm}^3$  à température ambiante et sous une atmosphère.

#### d. L'indice de coordination (coordinance)

La coordiance ou indice de coordination d'un atome (ou ion) est le nombre de plus proches voisins dans la structure cristalline.

#### e. Plan de densité maximal (Plan de compacité)

C'est le plan qui contient le plus grand nombre de particules (atomes, ions,..)

#### f. Allotropie

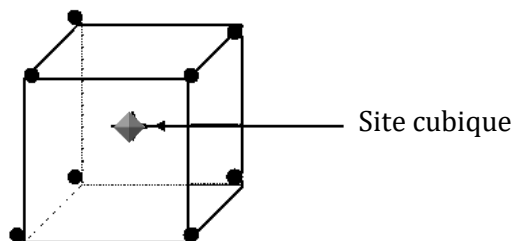
Un corps cristallin peut se présenter sous une, deux ou plusieurs formes correspondantes à des arrangements différents des atomes, molécules ou ions dans la maille. Ces différentes formes cristallines sont appelées variétés allotropiques. Le phénomène d'allotropie correspond à un changement de structure cristalline sous l'effet de la température.

C'est le cas par exemple pour le diamant et le graphite qui sont deux formes ou variétés allotropiques du carbone.

#### j. Sites interstitiels

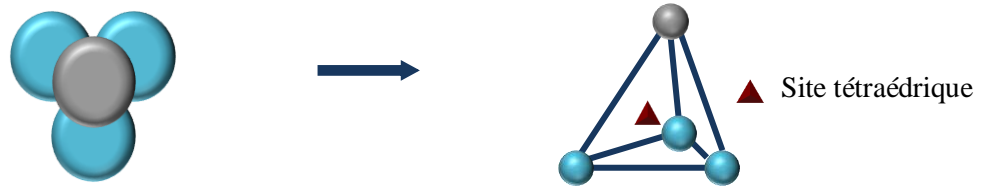
Les sites interstitiels sont les espaces vides entre les atomes. On distingue 3 types: les sites octaédriques, les sites tétraédriques, et les sites cubiques. Les sommets de ces sites correspondent aux centres des atomes.

- **Site cubique:** Le site cubique (C) se trouve au centre d'une maille cubique simple, sa coordiance est 8



**Figure.1:** Site cubique.

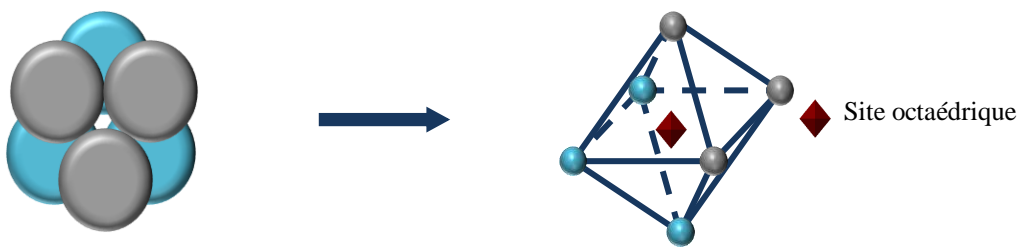
- **Site tétraédrique noté [4] :** Le site est tétraédrique est le centre de tétraèdre formé par quatre atomes proches voisins (fig. 2) :
  - ✓ 3 atomes dans un même plan.
  - ✓ 1 atome du plan voisin.



**Figure. 2:** Site tétraédrique

- *site octaédrique noté [6]* Le site octaédrique est le centre de l'octaèdre formé par 6 atomes proches voisins :

- ✓ 3 atomes dans un même plan.
- ✓ 3 atomes du plan voisin.



**Figure. 3 :** site octaédrique.

#### h. Coordonnées réduites

Les coordonnées réduites d'un atome c'est les coordonnées cartésiennes en fonction des paramètres.

Soient  $(X \ Y \ Z)$  les coordonnées cartésiennes d'un noeud dans un réseau tridimensionnel.

En cristallographie, on utilise les coordonnées réduites  $(x \ y \ z)$  définies par :

$$\begin{cases} x = \frac{X}{a} \\ y = \frac{Y}{b} \\ z = \frac{Z}{c} \end{cases}$$

Tel que :  $0 \leq x < 1$ ;  $0 \leq y < 1$ ;  $0 \leq z < 1$ .

Comme le choix de l'origine est arbitraire, la coordonnée 1 est identique à 0.

- Les coordonnées réduites des noeuds au centre de la face  $(\vec{a}, \vec{b})$  et aux centres des faces qui lui sont parallèles sont  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ .
- Les coordonnées réduites des noeuds au centre de la face  $(\vec{b}, \vec{c})$  et aux centres des faces qui lui sont parallèles sont  $(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ .

- Les coordonnées réduites des noeuds au centre de la face ( $\vec{a}$ ,  $\vec{c}$ ) et aux centres des faces qui lui sont parallèles sont:  $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ .
- Les coordonnées réduites des noeuds au milieu de l'arête ( $\vec{a}$ ) et des arêtes qui lui sont parallèles sont :  $(\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$ .

Les coordonnées réduites des noeuds au milieu de l'arête ( $\vec{b}$ ) et des arêtes qui lui sont parallèles sont  $(0 \ \frac{1}{2} \ 0)$ . Les coordonnées réduites des noeuds au milieu de l'arête ( $\vec{c}$ ) et des arêtes qui lui sont parallèles sont  $(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$ .

Atome	Coordonnées cartésiennes	Coordonnées réduites
1	(0,0,0)	(0,0,0)
2	(1,0,0)	..
3	(1,1,0)	..
4	(0,0,1)	..
5	(0,0,1)	..
6	(1,0,1)	..
7	(1,1,1)	..
8	(0,1,1)	..
9	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
10	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
11	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$	..

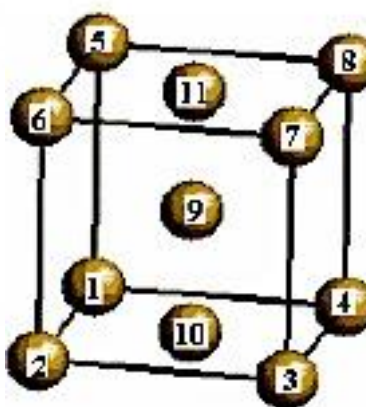


Figure. 4 : Coordonnées réduites des atomes.

## II. Les cristaux métalliques

Un cristal métallique est un cristal dans lequel chaque atome M perd un de ces électrons pour former l'ion  $M^+$ . La liaison métallique résulte de l'interaction électrostatique entre les électrons libres et les charges positives des cations métalliques.

La liaison métallique se caractérise aussi par la mise en commun d'électrons entre plusieurs atomes afin de saturer les couches électroniques externes, contrairement à la liaison covalente, la liaison métallique est délocalisée, c'est-à-dire que chaque atome peut être considéré comme un ion baignant dans un gaz d'électrons. Elle se produit entre les métaux, elle est accompagnée par la formation d'électrons libres. Elle est forte et non directionnelle.

### II. 1. Structure des solides métalliques

Un cristal métallique est constitué par un empilement d'ions positifs métalliques qui sont assimilés à des sphères rigides indéformables de rayon (R).

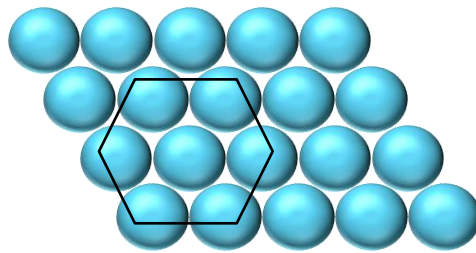
Pour obtenir une structure compacte, il existe deux façons différentes d'assembler des sphères dans l'espace : disposition carrée et disposition hexagonale.

Il faut déposer le plus grand nombre d'atomes dans le plus petite espace possible.

**Disposition hexagonale:** Peu d'espace (interstices) entre les atomes: mode compact.

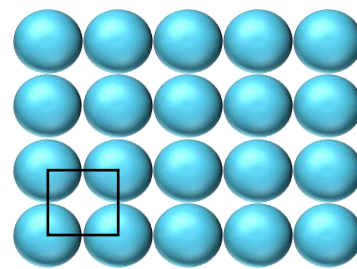
**Disposition carrée:** Interstices importants entre les atomes: mode semi compact.

### 1. Disposition hexagonale



Empilement compact

### 2. Disposition carrée



Empilement semi-compact

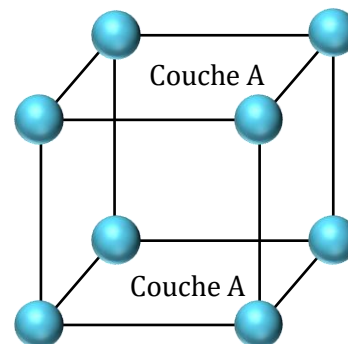
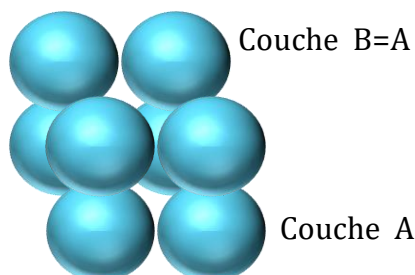
Sur la première couche d'atomes une deuxième couche va venir se positionner, puis une troisième couche.

Ces différents types d'empilements vont donner naissance aux différents types de mailles cristallines: cubique simple, cubique centrée, cubique à faces centrées, hexagonale compacte.

## II. 1. 1 Les empilements semi compacts (Disposition carrée)

Sur la première couche semicompacte (A) (disposition carrée), il existe deux possibilités pour superposer une deuxième couche :

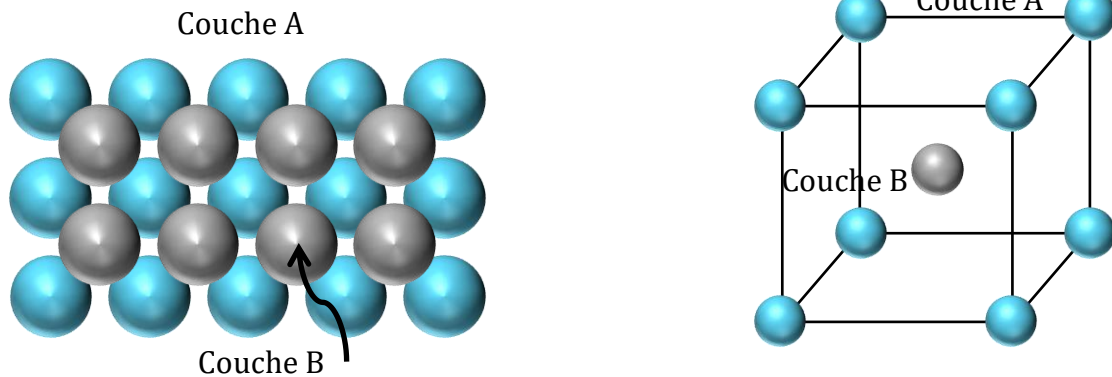
- **La première possibilité :** on pose une seconde couche (B) non compacte elle aussi. Les deux couches sont positionnées de façon à aligner les centres des atomes. Dans ce cas la couche B est identique à la couche A, l'empilement est de type AAAA.....



- On obtient ainsi la structure **cubique simple (CS)**.

➤ **La deuxième possibilité:** Sur la première couche (A) non compacte, on pose une deuxième couche (B) non compacte elle aussi, de telle façon que chaque atome de la couche (B) vient se positionner sur le vide créé par 4 atomes de la couche (A).

Sur cette couche (B), on place une couche (C) identique en position à la couche (A). l'empilement est de type ABABAB.....

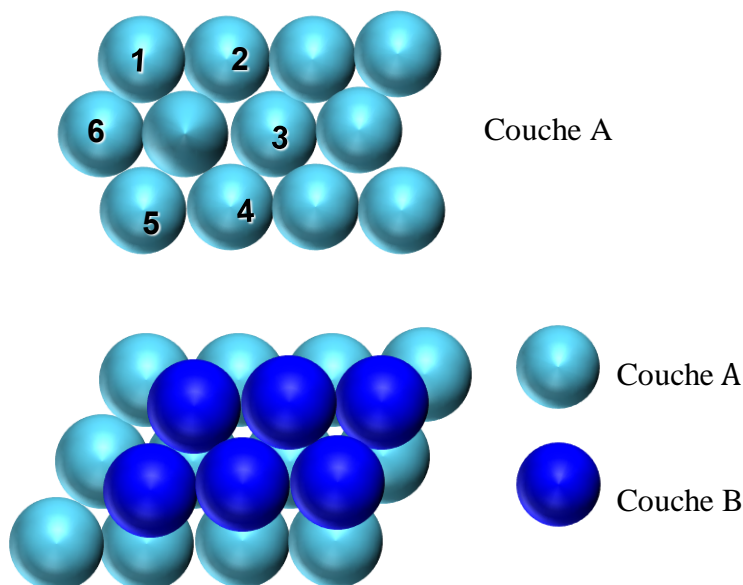


- On obtient ainsi la structure **cubique centrée (CC)**.

## II. 1. 2. Les empilements compacts (Disposition hexagonale)

Dans l'empilement compact, chaque sphère est tangente à six autres sphères identiques formant ainsi un hexagone régulier autour de l'atome central.

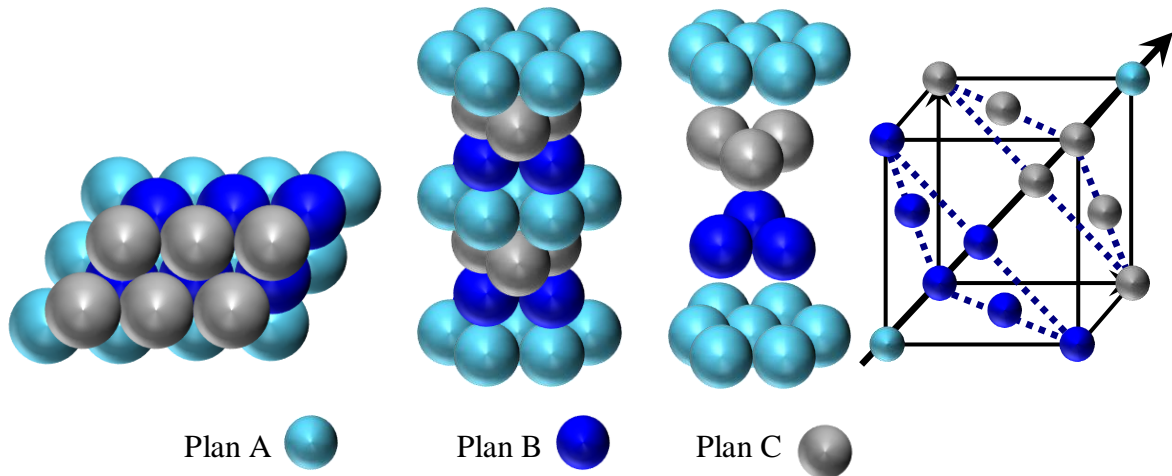
On place la deuxième couche compacte (B) de telle sorte que les centres des sphères de B soit à la verticale des vides (interstices) du plan compact A.



Il existe deux possibilités pour superposer une troisième couche C de même type:

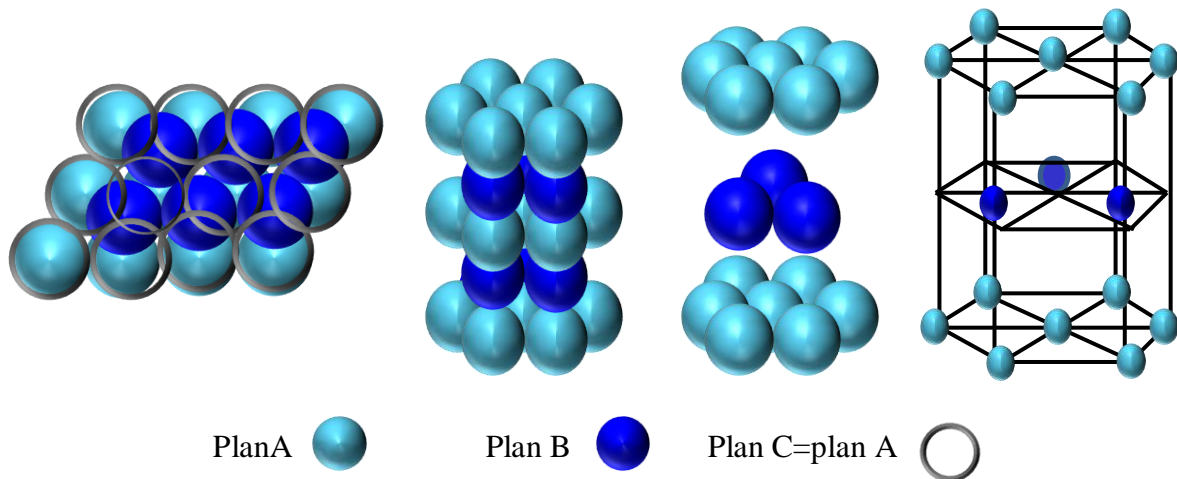
➤ **La première possibilité:**

On la place de telle sorte que les sphères de ce plan C occupent les interstices qui n'ont pas été occupés par les sphères du plan B: on obtient alors une séquence de type ABC qui donne le réseau cubique à faces centrées (CFC): ABCABC....



➤ **La deuxième possibilité:**

On place le plan C de telle sorte que les sphères de ce plan soient à la verticale des sphères du premier plan A: on a alors une alternance du type AB, Cet empilement fait apparaître un système hexagonal compact (HC) ABAB...

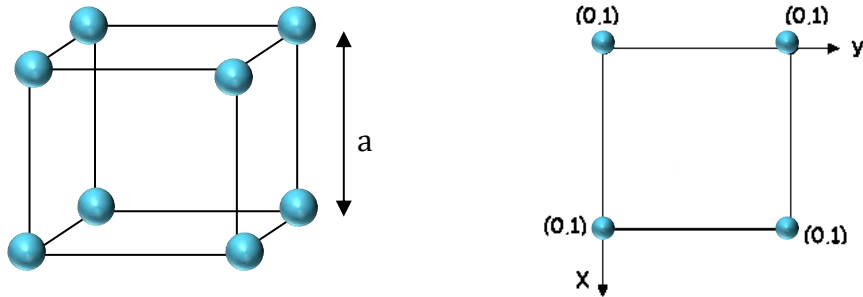


## II. 2. Etude des empilements semicompacts

### II. 2. 1. Structure cubique simple (C.S)

### a. Description de la maille élémentaire

Chaque atome est au sommet d'un cube d'arête  $a$  qui constitue la maille élémentaire. La tangence entre les atomes se fait selon l'arête du cube.



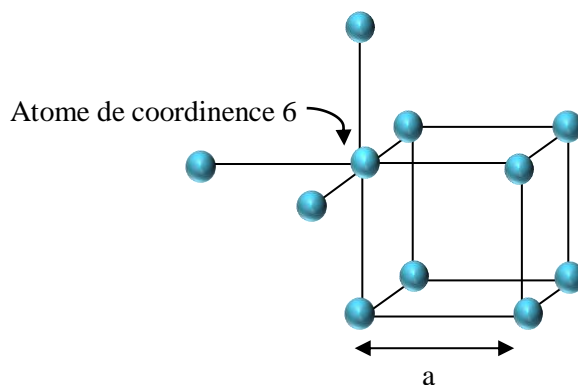
**Figure. 5:** maille cubique simple et la projection de la maille sur le plan (xoy)

### b. Nombre de motifs par maille

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ atome (voire chapitre I)}$$

### c. Coordination

Chaque atome d'une structure cubique simple a 6 atomes voisins situés à une distance  $a$ .

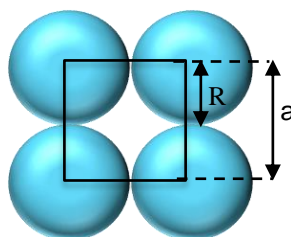


**Figure. 6 :** Coordination d'un atome dans une structure CS

### d. Relation entre le paramètre de la maille $a$ et le rayon atomique $R$

Les atomes dans une structure CS sont en contacts selon l'arête du cube, donc:

$$\boxed{a = 2R}$$



**Figure. 7:** Plan de densité maximale.

**e. Compacité**

$$C = \frac{V_{\text{occupé par les atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi(R)^3}{a^3}$$

$$Z=1 \text{ et, } a=2R$$

$$C = \frac{1 \cdot \frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3}$$

$$\boxed{C=0,52}$$

**f. La masse volumique**

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{Z \frac{M}{N}}{a^3}$$

$$\text{On a : } a=2R \text{ ; et } Z=1$$

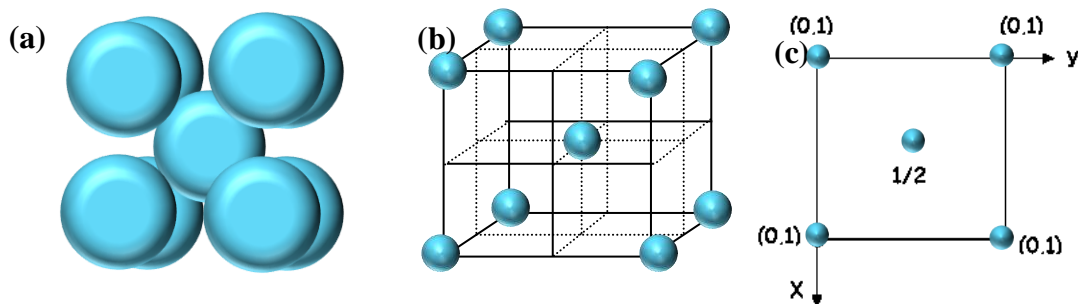
$$\boxed{\rho = \frac{M}{8NR^3}}$$

M: la masse molaire de l'atome.

N: le nombre d'Avogadro.

**II. 2. 2. Structure cubique centrée (C.C)****a. Description de la maille élémentaire**

Dans ce type de structures, les atomes se rassemblent suivant un assemblage carré type A-B-A-B, où les atomes occupent les sommets et le centre de la maille.



**Figure. 8:** Maille cubique centrée, (a) : représentation compacte, (b) : représentation éclatée, (c) : projection sur le plan (xoy).

**b. La multiplicité**

La maille élémentaire comporte 8 atomes aux sommets comptant chacun pour 1/8, et un atome au centre de la maille. Le nombre de motifs par maille est :  $Z=8 \times 1/8 + 1 = 2$ .

### c. Les coordonnées réduites

Les coordonnées réduites nécessaires pour décrire l'ensemble des positions atomiques dans un réseau Cubique centré sont (000) pour les sommets, (1/2,1/2,1/2) pour le centre de la maille.

### d. Relation entre le paramètre de la maille a et le rayon atomique R

Le plan de densité maximale est le plan diagonal de cube (011), les atomes sont donc tangents suivant la direction de la diagonale principale (D) du cube de paramètre a d'où :

$$D = 4R$$

$$\text{On à : } \begin{cases} D^2 = d^2 + a^2 \\ d^2 = a^2 + a^2 \end{cases} \Rightarrow D^2 = 2a^2 + a^2 = 3a^2 \quad (d : \text{diagonale de la face})$$

$$\Rightarrow D = a\sqrt{3}$$

$$\text{On à : } \begin{cases} D = 4R \\ D = a\sqrt{3} \end{cases} \Rightarrow \boxed{R = \frac{a\sqrt{3}}{4}}$$

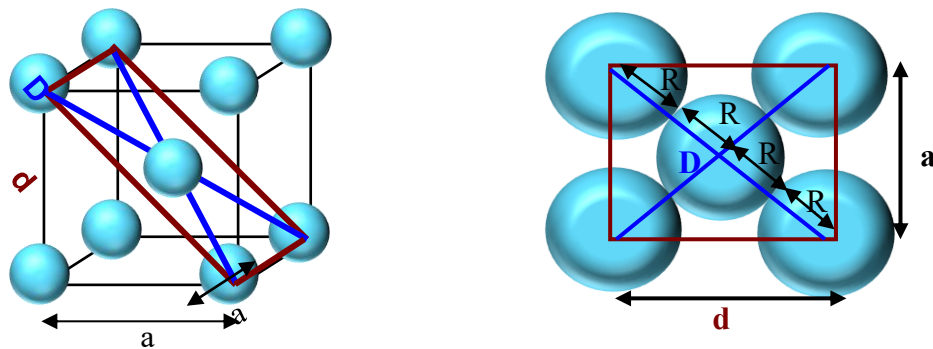


Figure. 9 : Plan de densité maximale.

### e. Compacité de la structure

$$C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi(R)^3}{a^3}$$

Z est le nombre d'atomes par maille=2, et  $R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

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

$$\boxed{C = 0,68}$$

Donc dans une structure cubique centrée, le volume occupé par les atomes est 68% de la maille.

### f. Coordinence

Chaque cation est entouré par 8 autres atomes situés à la même distance  $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ .

L'indice de coordination est donc égal à 8.

### g. Masse volumique

C'est le rapport entre la masse des atomes et le volume de la maille tel que :

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{Z \frac{M}{N}}{(a)^3} = \frac{Z \frac{M}{N}}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3}$$

$$\rho = \frac{3\sqrt{3} M}{32 N R^3}$$

Avec M : masse molaire, N : nombre d'Avogadro.

### h. Sites interstitiels dans une structure cubique centrée

#### • Sites octaédriques (S.O)

On distingue deux types de sites octaédriques dans une maille cubique centrée:

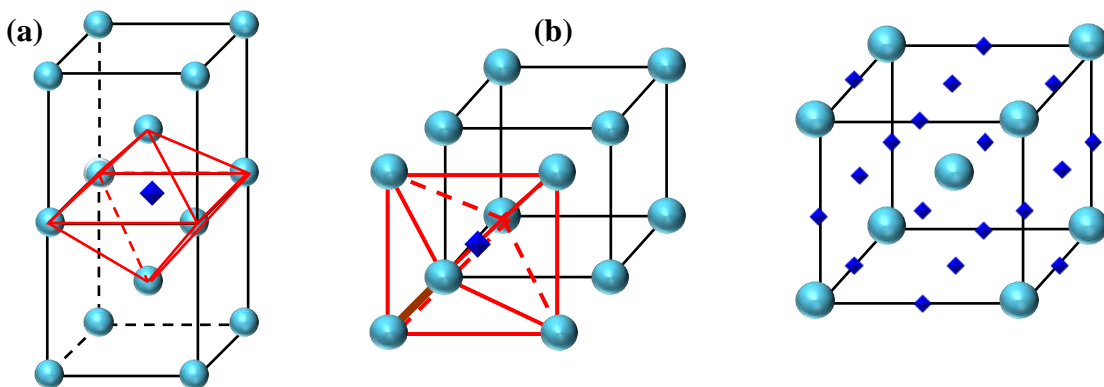
- Aux centres des faces: formé par l'assemblage de 4 atomes aux sommets de la face en question et deux atomes au centre de deux mailles adjacentes (Fig.10a).

Les coordonnées de ces sites sont:  $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ ,  $(1/2 \ 0 \ 1/2)$  et  $(0 \ 1/2 \ 1/2)$

- Aux milieux des arêtes: formé par quatre atomes des centres de 4 mailles adjacentes et deux atomes aux sommets de l'arête en question (Fig.10b).

Les coordonnées de ces sites sont:  $(1/2 \ 0 \ 0)$ ,  $(0 \ 0 \ 1/2)$  et  $(0 \ 1/2 \ 0)$ .

Le nombre des S.O est:  $6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} = 6$



**Figure. 10:** Sites octaédriques dans un réseau cubique centré.

### •Sites tétraédriques (S.T)

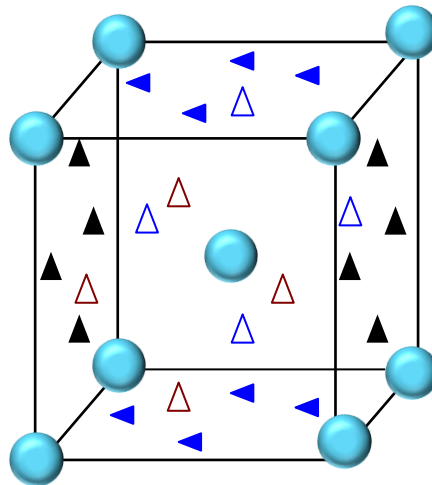
Dans une maille cubique centrée on a 4 S.T sur chaque face et ce site est le centre de tétraèdre formé par l'assemblage de deux atomes aux centres de deux mailles adjacentes et deux sommets:

On a 6 faces dans un cube, donc le nombre de ST =  $6 \times 4 \times 1/2 = 12$  ST.

On divise par deux, puisque chaque face est partagée par deux mailles.

Les sites tétraédriques d'une structure cubique centrée sont en positions :

$(1/2 \ 1/4 \ 0)$ ,  $(3/4 \ 1/2 \ 0)$ ,  $(1/4 \ 1/2 \ 0)$ ,  $(1/2 \ 3/4 \ 0)$ ,  $(3/4 \ 0 \ 1/2)$ ,  $(1/2 \ 0 \ 3/4)$ ,  $(1/4 \ 0 \ 1/2)$ ,  $(1/2 \ 0 \ 1/4)$ ,  $(0 \ 1/2 \ 1/4)$ ,  $(0 \ 1/2 \ 3/4)$ ,  $(0 \ 1/4 \ 1/2)$ ,  $(0 \ 3/4 \ 1/2)$ .



**Figure. 11:** Sites tétraédriques sur les faces d'une maille CC.

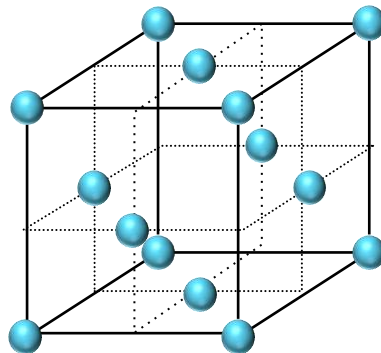
## II. 3. Empilements Compacts CFC et HC

### II. 3. 1. Structure cubique à faces centrées (C.F.C)

#### a. Description de la structure

Cette structure correspond à un empilement compact d'atome de type:A-B-C-A-B-C

Dans cette structure, les atomes occupent les sommets du cube et les centres des faces.



**Figure. 12:** Maille cubique à faces centrées.

### b. La multiplicité

Le nombre d'atomes par maille :

On a 8 atomes aux sommets comptant chacun pour 1/8, et 6 atomes aux centres des faces comptant pour 1/2.

$$Z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ atomes/maille.}$$

### c. Relation entre le paramètre a et le rayon R

Selon la diagonale de la face, on a :  $D=4R$

$$D^2 = a^2 + a^2 \Rightarrow D = a\sqrt{2}$$

$$\begin{cases} D = 4R \\ D = a\sqrt{2} \end{cases} \Rightarrow a4R = \sqrt{2}$$

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

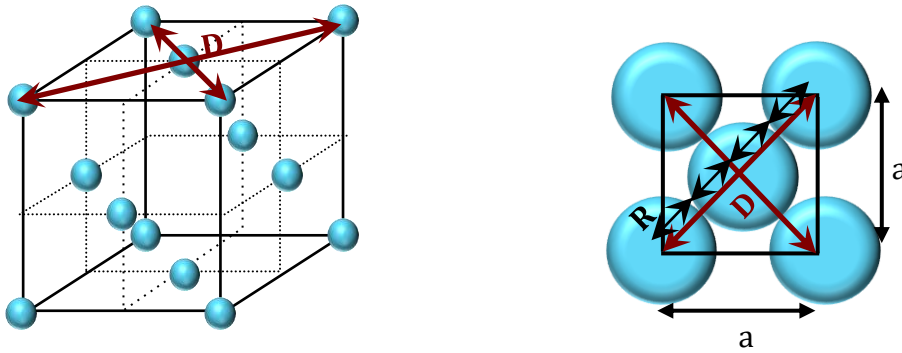


Figure. 13: Plan de densité maximale (001).

### d. Compacité de la structure

Les plans de densités maximales dans cette structure sont les faces du cube, les atomes sont donc tangents suivant la direction de la diagonale de la face du cube de paramètre a (fig. 13)

$$C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$$

$$\text{On a } R = a \frac{\sqrt{2}}{4}, \text{ et } Z=4$$

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

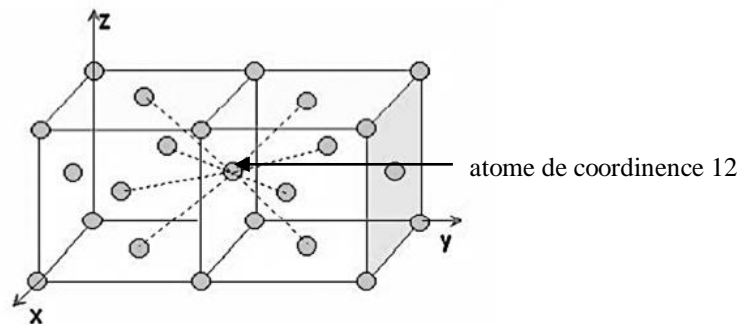
$$\Rightarrow \boxed{C=0,74}$$

La compacité de la structure est de 0,74.

Donc dans une structure cubique à faces centrées, le volume occupé par les atomes est de 74%. Cette structure est plus compacte que la structure cubique centrée.

### e. Coordinnence

Chaque atome dans une structure CFC est tangent à 6 atomes du même plan que lui, en plus de trois atomes du plan supérieur et trois du plan inférieur. Donc, Chaque atome est tangent à 12 autres. La coordinnence d'un atome est égale à 12.



**Figure. 14 :** Coordinnence dans une structure cubique à faces centrées.

### f. Masse volumique

C'est le rapport entre la masse des atomes et le volume de la maille tels que :

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

$$\text{On à : } \begin{cases} m = \frac{Z \cdot M}{N} \\ V = a^3 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{4M}{N_A \cdot a^3}$$

avec M : masse molaire, N : nombre d'Avogadro.

Le paramètre de la maille peut être calculé à partir de la masse volumique:

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot M}{N_A \cdot \rho}}$$

### j. Sites interstitiels

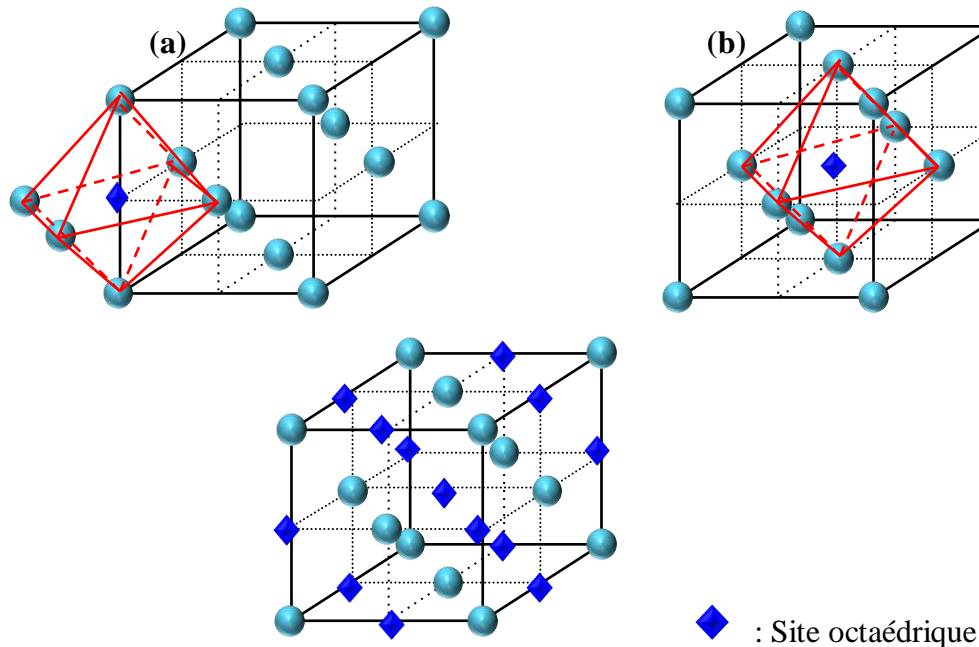
#### \*Sites octaédriques

Les sites octaédriques se trouvent au centre de la maille (Fig. 9b) et sur les milieux des arêtes (figure 9 a).

- Les coordonnées réduites de centre du cube :  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- Les coordonnées réduites des milieux des 12 arêtes:  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ;  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ;  $(0, 0, \frac{1}{2})$ .

**Nombres de sites octaédriques**

Chaque milieu d'arête contribue par  $\frac{1}{4}$  dans la maille. L'arête est commune à quatre mailles adjacentes ( $12 \times \frac{1}{4}$ ) + un site octaédrique au centre de la maille, soit au total :  $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$  S.O par maille.

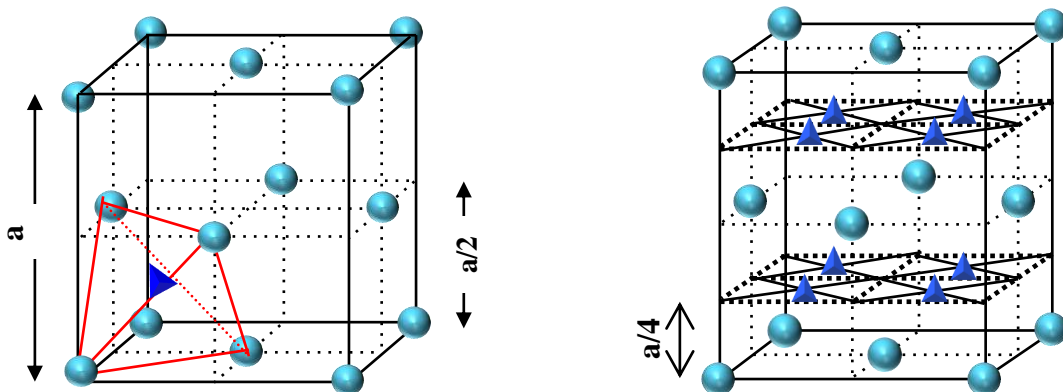


**Figure. 15 :** Sites octaédriques dans un réseau C.F.C

**\*Sites tétraédriques**

Pour mettre en évidence les sites tétraédriques dans la structure CFC, il suffit de diviser la maille d'arête  $a$  en 8 petits cubes de paramètre  $a/2$ , le site tétraédrique se trouve au centre de chaque petit cube.

Donc, il y a huit sites tétraédriques par maille cubique à faces centrées dont les coordonnées sont:  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$ .



**Figure. 16:** Sites tétraédriques dans un réseau C.F.C

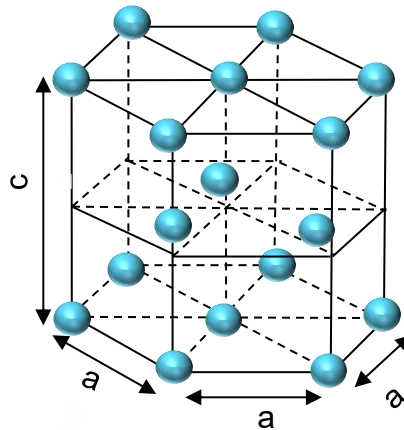
### II. 3. 2. Structure hexagonale compacte (H.C)

#### a. Description de la structure

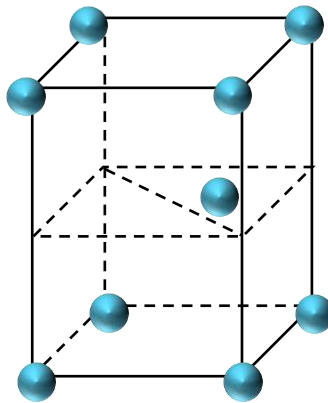
Cette structure correspond à un empilement d'atomes de type A-B-A-B-...

Le réseau peut être décrit par deux mailles cristalline :

- La première maille est une maille conventionnelle. Elle a la forme d'un prisme droit à base hexagonale selon le schéma ci dessous.



- La deuxième maille, (celle qu' il faut privilégier), est une maille obtenue comme le tiers de la maille hexagonale. Elle a la forme d' un prisme droit à base losange:



#### b. La multiplicité

##### *Nombre d'atomes par maille hexagonale*

Les 12 atomes des sommets comptent chacun pour 1/6.

12 atomes aux sommets:  $12 \times \frac{1}{6}$ .

Les 2 atomes aux centres des deux bases comptent chacun pour 1/2.

1 atome au centre de chaque base:  $2 \times \frac{1}{2}$ .

3 atomes à  $c/2$  à l'intérieure de la maille:  $3 \times 1$ .

$$Z = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 \times 1 = \mathbf{6 \text{ atomes / maille.}}$$

**Nombre d'atomes par prisme droit à base losange:**

$$8 \text{ atomes aux sommets comptant chacun pour } 1/8: 8 \times \frac{1}{8}.$$

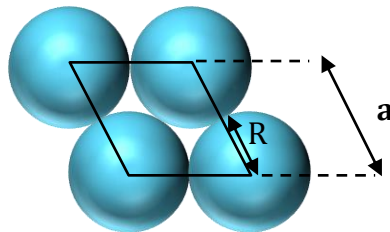
$$1 \text{ atome à l'intérieur de la maille à } \frac{1}{2} \text{ de C: } 1 \times 1 = 1.$$

$$8 \times \frac{1}{8} + 1 = \mathbf{2 \text{ atomes par maille.}}$$

La maille prismatique comporte un nombre d'atomes égal au tiers de celui de la maille hexagonale.

### c. Relation entre le paramètre de la maille et le rayon atomique

Le plan de densité maximale est le plan de la base (0 0 1), les atomes sont tangents suivant le côté du losange d'où:  $a=2R$



**Figure. 17:** Plan de densité maximale (001)

### d. Relation entre les paramètres a et c

On considère la maille élémentaire à base losange.

J: la projection de H sur le plan ABC, et M le milieu de l'arête BC.

J: est le centre de gravité de triangle ABC, on peut écrire donc:

$$AJ = \frac{2}{3} AM$$

On applique le théorème de pythagore sur le triangle AMC, on peut écrire:

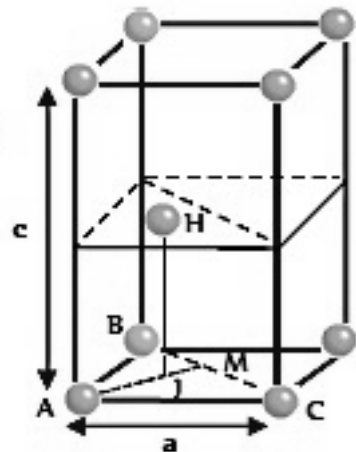
$$AM^2 + MC^2 = AC^2$$

On a  $AC = a$ , et  $MC = a/2$

$$\text{Donc: } AM^2 = a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{3a^2}{4} \Rightarrow AM = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\Rightarrow AJ = a \frac{\sqrt{3}}{3}$$

Appliquant le théorème de pythagore sur le triangle AHJ (rectangle en J):



$$HJ^2 + AJ^2 = AH^2 \text{ avec } AH=a \text{ et } HJ= c/2$$

$$\Rightarrow HJ^2 = a^2 - \left(a \frac{\sqrt{3}}{3}\right)^2 \Rightarrow \left(\frac{c}{2}\right)^2 = \frac{2a^2}{3}$$

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

$$\boxed{\frac{c}{a} = 1,63}$$

### e. Compacité

Le nombre d'atomes par maille élémentaire:  $Z= 2$

$$C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{V_{\text{maille}}}$$

$$V_{\text{maille}} = a^2 \cdot c \cdot \sin 120^\circ$$

$$C = \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{a^2 \cdot c \cdot \sin 120^\circ}$$

On a:  $\frac{c}{a} = 1,63$ , et  $a=2R \Rightarrow$

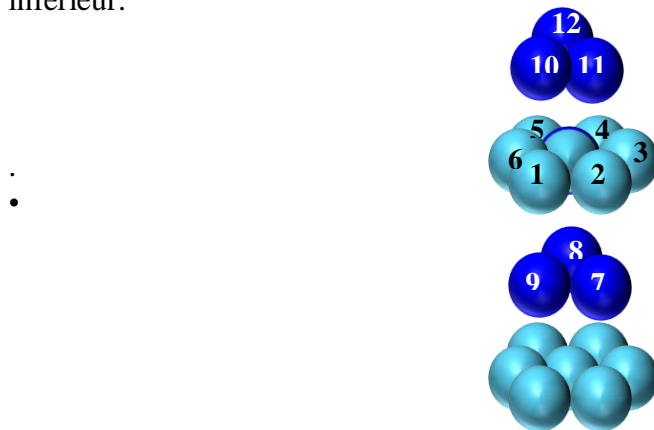
$$C = \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^2 \cdot \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cdot \sin 120^\circ} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi}{8 \cdot \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cdot \sin 120^\circ}$$

$$\boxed{C = 0,74}$$

La compacité de la structure HC est identique à celle de la structure CFC.

### f. Coordinence

La coordinence d'un atome de la structure HC est égale à 12 puisque l'atome possède six atomes voisins dans le même plan, trois dans le plan supérieur et trois dans le plan inférieur.

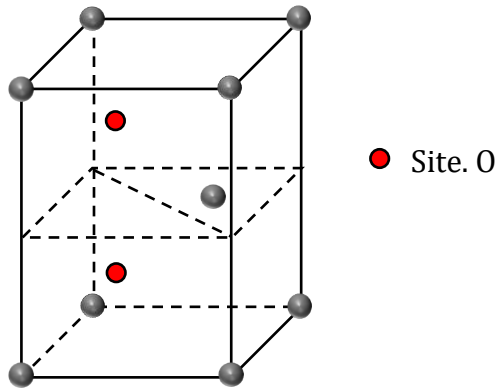


**Figure. 18:** Coordinence d'un atome dans le système hexagonal.

### g. Sites interstitiels

#### \* Sites octaédriques

Dans une maille hexagonale compacte on a deux sites par maille élémentaire (prisme droit à base losange) et donc 6 sites par grande maille (prisme droit à base hexagonale). Les sites octaédriques sont situés en  $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4})$  et  $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4})$ .



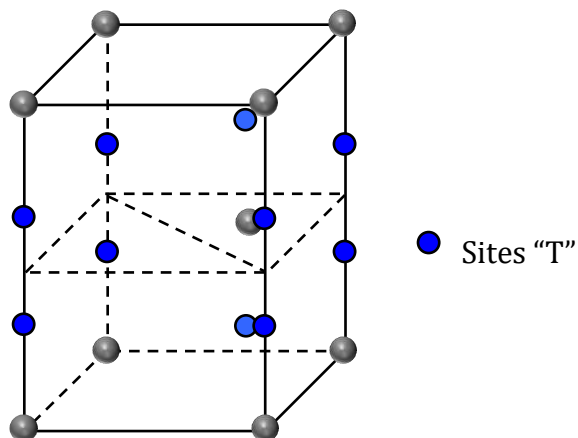
**Figure. 19** : Sites octaédriques dans la pseudo maille hexagonale.

#### \* Sites tétraédriques

Il existe quatre sites tétraédriques:

-Deux sites à l'intérieur de la maille, formés par trois sommets et un atome à l'intérieur en positions :  $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{8})$  et  $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{7}{8})$ .

-Deux sites sur l'arête, formés par un sommet et trois atomes à l'intérieur en positions:  $(0 \frac{3}{8})$  et  $(0 \frac{5}{8})$ .



**Figure. 20** : Sites tétraédriques dans la pseudo maille hexagonale.

**Exercices****Exercice 1:**

Le niobium Nb, de numéro atomique  $Z = 41$  et de masse molaire  $M = 92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , cristallise à température ambiante dans la structure cubique centrée CC de paramètre de maille  $a = 330 \text{ pm}$  (picomètre). Les atomes occupent les sommets et le centre de la maille cubique.

1. Représenter la maille élémentaire de Nb.
2. Calculer la multiplicité  $Z$  de la maille.
3. Calculer la masse volumique du Niobium.
4. Etablir la relation entre le rayon atomique  $R$  et le paramètre de la maille  $a$  de niobium en précisant au préalable la direction de tangence entre les atomes.
5. Calculer le rayon métallique  $R$ .
6. Définir et calculer la compacité  $C$  de la structure cubique centrée.

**Exercice. 2:**

Le nickel cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC).

- 1 - Représenter la maille conventionnelle décrivant cette structure.
- 2 - Calculer la compacité de cette structure.
- 3 - Établir la relation liant l'arête  $a$  de la maille et le rayon métallique  $R$  du nickel, calculer la valeur de  $R$ .

*Données:*  $a = 353 \text{ pm}$ , ( $\text{pm} = \text{picomètre}$ ).

**Exercice. 3 :**

Le magnésium cristallise dans une structure hexagonale compacte idéale, de paramètre  $a = 320 \text{ pm}$ .

1. Représenter la maille élémentaire de cette structure (prisme droit à base losange).
2. Calculer la compacité de cette structure.
3. Calculer la masse volumique de ce cristal.

*Données:* Masse molaire  $Mg : 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Exercice. 4:**

Le samarium cristallise dans le système cubique centré, cette structure contient deux types de sites interstitiels: octaédriques et tétraédriques.

1. Donner la position des sites octaédriques.
2. Représenter les deux types de sites octaédriques.

3. Quel est le nombre de sites octaédriques appartenant en propre à une maille cubique centrée?
4. Donner la position des sites tétraédriques dans la maille cubique centrée.
5. Représenter un site tétraédrique.
6. Quel est le nombre de sites tétraédriques appartenant en propre à une maille cubique centrée ?

### Corrigé des exercices

#### Exercice.1

1. L'atome de sommet est partagé entre huit mailles et compte pour 1/8, l'atome central n'appartient qu'à une seule maille, donc:

$$Z = 8 \times 1/8 + 1 = 2$$

2. La masse volumique est donnée par l'équation:

$$\rho = \frac{\text{masse}_{\text{maille}}}{\text{volume}_{\text{maille}}}$$

La masse d'un atome de niobium est égale  $m_{\text{Nb}} = \frac{M}{N_A}$ .

La masse d'une maille vaut donc  $Z m_{\text{Nb}}$ , d'où:

$$\rho = \frac{2M}{Na^3} = 8,51 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

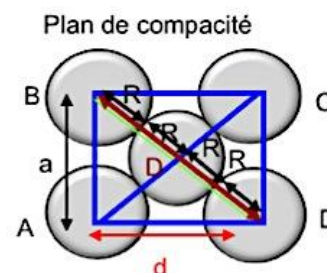
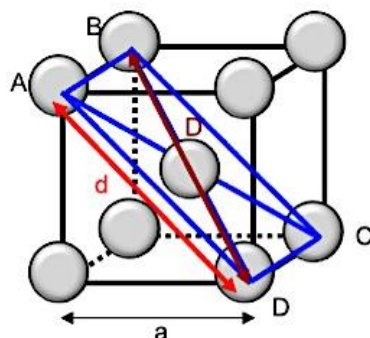
$N_A$  = nombre d'Avogadro =  $6,023 \cdot 10^{23}$ .

M: la masse molaire de Nb.

3. Dans la structure cubique centrée le plan de densité maximale (ou les atomes sont en contact) est le plan diagonal, les atomes sont donc tangents selon la diagonale principale du cube D.

$$D = 4R$$

d: diagonale de la face  $d = a\sqrt{2}$



On applique le théorème de Pythagore dans le triangle ABD :  $D^2 = a^2 + d^2$

$$d^2 = (a\sqrt{2})^2 = 2a^2$$

$$D^2 = a^2 + 2a^2 = 3a^2$$

$$\Rightarrow D = a\sqrt{3}$$

$$\text{On a : } \begin{cases} D = a\sqrt{3} \\ D = 4R \end{cases} \Rightarrow R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

#### 4. Calcul de rayon métallique R

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

A.N:  $\boxed{R = 143\text{pm}}$

5. La compacité est la proportion du volume de la maille réellement occupé par les atomes. Dans le cas de la structure CC:

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$$

$$V_{\text{atomes}} : \text{volume occupé par les atomes} = Z \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$Z=2$$

$$\frac{4}{3} \pi R^3 : \text{c'est le volume d'un atome.}$$

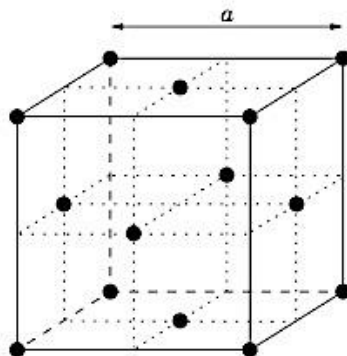
$$\text{Volume de la maille} = \text{volume de la maille cubique} = a^3.$$

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{8\pi}{3} \times \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3$$

$$\boxed{C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68}$$

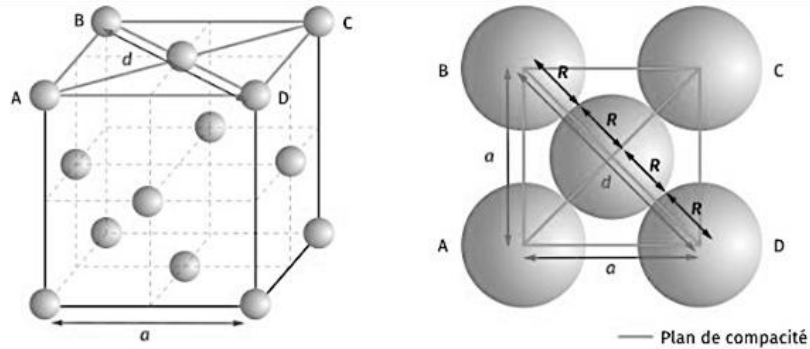
### Exercice. 2

#### 1. la maille élémentaire CFC



## 2. Relation entre le paramètre de la maille $a$ et le rayon métallique $R$ :

D'après le schéma du plan de compacité de la maille CFC (face de cube), 2 moitiés d'atomes et un atome entier sont tangents le long d'une diagonale de la maille CFC. Soit :  
 $d=4R$



D'après la formule de Pythagore dans les triangles rectangles :

$$d^2 = a^2 + a^2$$

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

$$\begin{cases} d = 4R \\ d = a\sqrt{2} \end{cases} \Rightarrow R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

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

### Calcul de rayon $R$ :

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{353\sqrt{2}}{4}$$

$$R = 125 \text{ pm} = 1,25 \text{ \AA}$$

## 3. Calcul de la compacité

La compacité est le rapport du volume occupé par les atomes de la maille sur le volume de la maille :

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

$$V_{\text{atomes}} = Z \times V_{\text{1atome}}$$

$Z$  : multiplicité de la maille

$$V_{\text{1atome}} = \frac{4}{3} \pi R^3$$

La multiplicité de la maille :

$$8 \text{ atomes aux sommets} : 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$6 \text{ atomes aux centres des faces} : 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

$Z = 1 + 3 = 4$  atomes/maille

$$\text{Donc : } C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times \left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)}{a^3}$$

$$\text{On a : } R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

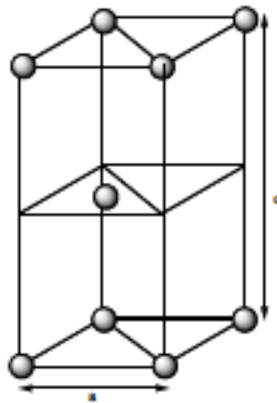
On remplace R dans l'expression de C

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3}$$

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

### Exercice. 3

1. La maille élémentaire de la structure hexagonale compacte:



2. Calcul de la compacité:

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$$

Le volumes occupé par les atomes:

$$V_{\text{atomes}} = Z \cdot V_{\text{1atome}}$$

$$V_{\text{1atome}} = \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$Z = 1 + 4 \times \frac{1}{12} + 4 \times \frac{1}{6} = 2 \text{ atomes / maille.}$$

$$\text{D'ou : } V_{\text{atomes}} = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{8}{3} \pi R^3$$

Volume de la maille:

$$\text{C'est le volume de la maille hexagonale: } V_{\text{maille}} = C \times a^2 \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right)$$

c et a sont les paramètres de la maille.

**Relation entre les paramètres a et c**

Les atomes sont en contact selon l'arête a ( $a=2R$ , R : le rayon atomique)

$$AH = BH = CH = AB = BC = CA = \boxed{a = 2R} \dots\dots\dots (1)$$

\*G barycentre de triangle équilatéral

Rappel mathématique :

Dans un triangle équilatéral de coté a, la hauteur h du triangle est donnée par  $h^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = a^2 \Leftrightarrow h = \frac{\sqrt{3}}{2} a$

Le centre de gravité (G) du triangle équilatérale se situe à 2/3 de la hauteur en partant d'un sommet  $\Rightarrow AG = \frac{2}{3} \times h = \frac{2}{3} \times \frac{\sqrt{3}}{2} a$ .

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

$$*GH = \frac{c}{2} \dots\dots\dots (3)$$

AGH triangle rectangle en G

$$\Rightarrow AG^2 + GH^2 = AH^2 \dots\dots\dots (4)$$

De (1) , (2), (3), et (4) on obtient :

$$c = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \times a = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \times R$$

on à :  $a=2R$

donc

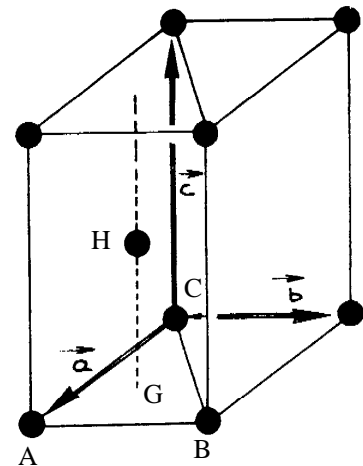
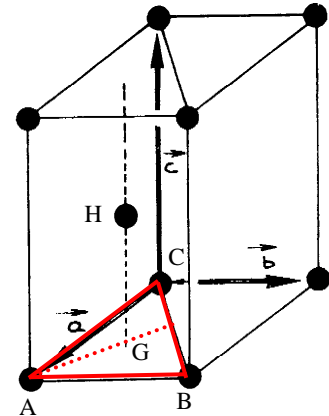
$$V_{\text{maille}} = 4 \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \times R \times 4(R)^2 \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right)$$

$$V_{\text{maille}} = 4 \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \times R \times (2R)^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$V_{\text{maille}} = 8\sqrt{2}R^3$$

$$C = \frac{\frac{8}{3}\pi R^3}{8\sqrt{2}R^3}$$

$$\boxed{C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74}$$

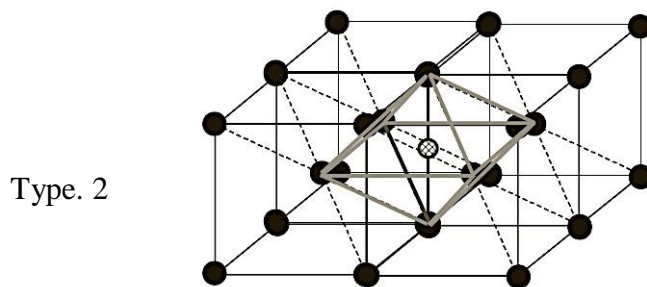
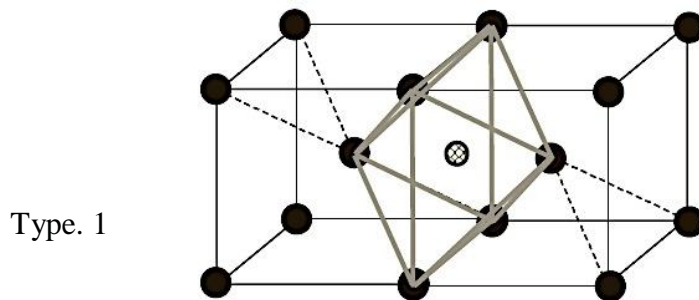


3. La masse volumique est le rapport de la masse des atomes de la maille sur le volume de cette maille.

**Exercice. 4****1. La position des sites octaédriques**

On a deux types de sites octaédriques dans la structure cubique centrée:

- ❖ Octaèdre défini par les centres de deux cubes voisins et les quatre sommets d'une face.
- ❖ Octaèdre défini par les deux extrémités d'une arête et les centres des quatre cubes ayant cette arête en commun.

**2. Représentation des sites octaédriques****3. Le nombre de sites octaédriques**

Pour le premier type de sites, on en dénombre un par face, soit un total de six, mais ne comptant que pour un demi-site (site partagé entre deux mailles):  $6 \times 1/2 = 3$  sites.

Les coordonnées de ces sites sont:  $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ ,  $(1/2 \ 0 \ 1/2)$  et  $(0 \ 1/2 \ 1/2)$

Pour le deuxième type de sites, il y en a un au centre de chaque arête, soit douze, mais ne comptant que pour un quart de site:  $12 \times 1/4 = 3$  sites.

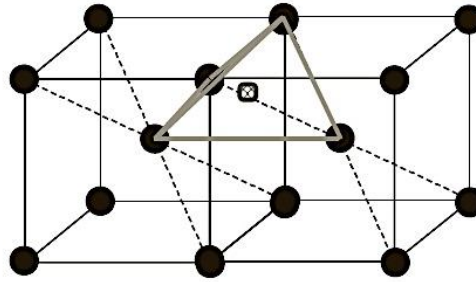
Les coordonnées de ces sites sont:  $(1/2 \ 0 \ 0)$ ,  $(0 \ 0 \ 1/2)$  et  $(0 \ 1/2 \ 0)$ .

Il y a donc au total 6 sites octaédriques appartenant en propre à une maille cubique centrée.

**4. La position des sites tétraédriques**

Tétraèdres déformés définis par une arête, et le segment joignant les centres des deux cubes ayant cette arête en commun.

### 5. Représentation des sites tétraédrique



### 6. Le nombre de sites tétraédriques

Il y a deux sites tétraédriques par face, soit un total de 12, mais ne comptant que pour moitié (les sites de face sont partagés entre deux mailles):  $12 \times 1/2 = 6$  sites.

Les sites tétraédriques d'une structure cubique centrée sont en positions :

$(1/2 \ 1/4 \ 0)$ ,  $(3/4 \ 1/2 \ 0)$ ,  $(1/4 \ 1/2 \ 0)$ ,  $(1/2 \ 3/4 \ 0)$ ,  $(3/4 \ 0 \ 1/2)$ ,  $(1/2 \ 0 \ 3/4)$ ,  $(1/4 \ 0 \ 1/2)$ ,  $(1/2 \ 0 \ 1/4)$ ,  $(0 \ 1/2 \ 1/4)$ ,  $(0 \ 1/2 \ 3/4)$ ,  $(0 \ 1/4 \ 1/2)$ ,  $(0 \ 3/4 \ 1/2)$ .

Chapitre. V

*Les structures ioniques*

## I. Introduction

Les cristaux ioniques sont formés de l'association de deux ou plusieurs ions de charges opposées. La cohésion de leurs structures est assurée par des forces électrostatiques : forces attractives et répulsives.

La description des structures ioniques sera faite en les considérant :

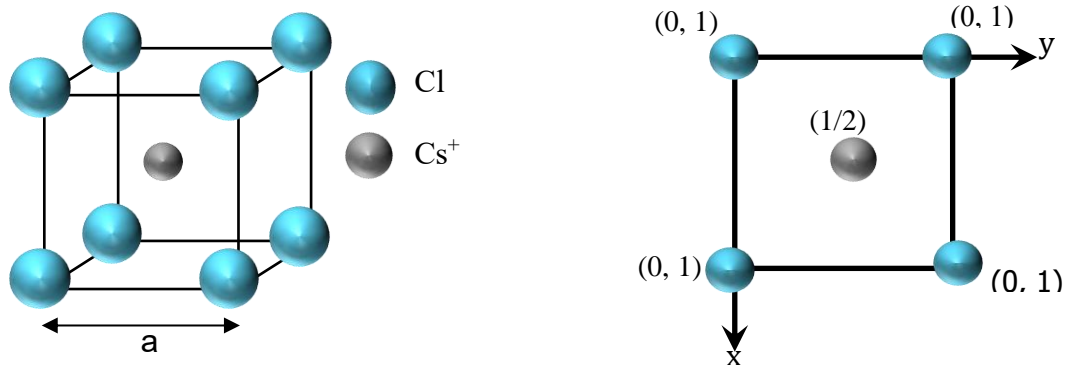
- Soit comme une imbrication des réseaux anioniques et cationiques, appelés sous réseaux.
- Soit comme un réseau anionique dans lequel les cations occupent les sites cristallographiques (octaédrique, tétraédrique, cubique).

## II. Composés de type AB

### II. 1. Structure de type chlorure de césium CsCl (8-8)

#### a. Description de la structure

Dans cette structure les anions  $\text{Cl}^-$  forment un réseau cubique simple (CS): ils occupent les sommets d'un cube d'arête  $a$ . Les cations  $\text{Cs}^+$  occupent le centre du cube (site cubique). Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type  $(\vec{T} = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c})$ .



**Figure. 1:** Maille élémentaire de CsCl et sa projection sur le plan (xOy).

#### Coordonnées réduites

##### Origine sur l'anion: $\text{Cl}^-$

$\text{Cl}^-$ : (000)

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

**b. Nombre de motifs par maille :**

Le motif est constitué par les ions ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )

*Nombre de cations  $\text{Cs}^+$*

$$\text{Cs}^+: 1 \times 1 = 1.$$

*Nombre d'anions  $\text{Cl}^-$*

$$\text{Cl}^-: 8 \times 1/8 = 1.$$

On obtient ainsi 1 groupement formulaire  $\text{CsCl}$  / maille:  $Z=1$ .

**c. Coordinence**

Chaque cation  $\text{Cs}^+$  est entouré par 8 anions  $\text{Cl}^-$  situés à la même distance  $a \frac{\sqrt{3}}{2}$ .

Chaque anion  $\text{Cl}^-$  est entouré par 8 cations  $\text{Cs}^+$  à la même distance  $a \frac{\sqrt{3}}{2}$ .

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.

**d. La compacité**

La compacité se calcule de la même façon que pour les cristaux métalliques, en prenant le volume du motif égal à la somme des volumes des ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$  qui le constituent.

$$C = \frac{Z \cdot V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}}$$

$$Z=1$$

$$V_{\text{motif}} = \frac{4}{3} \pi (R_{\text{Cl}^-}^3 + R_{\text{Cs}^+}^3)$$

$$C = \frac{1 \cdot \frac{4}{3} \pi (R_{\text{Cl}^-}^3 + R_{\text{Cs}^+}^3)}{a^3}$$

- Z: nombre de motifs par maille.
- $R_{\text{Cs}^+}$  et  $R_{\text{Cl}^-}$ : rayons des ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .
- V motif: volume du motif  $\text{CsCl}$ .
- V maille: volume de la maille cubique de paramètre a.

**e. Masse volumique**

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{motif}}}$$

$$Z=1$$

$$\rho = \frac{1 M_{\text{CsCl}}}{N a^3}$$

- $m_{\text{maille}}$ : masse d'une maille.
- $M_{\text{CsCl}}$  : masse molaire du motif CsCl.
- $N$ : nombre d'Avogadro.

#### f. Condition de stabilité de la structure :

-Le plan de densité maximale est le plan diagonal.

-Les ions sont en contact suivant les diagonales principales du cube (fig.2)

D'où la relation :

$$R_a + R_c = \frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow a = \frac{2}{\sqrt{3}}(R_a + R_c)$$

- Pour les anions  $\text{Cl}^-$  on a selon une arête :  $2R_a \leq a$ .

En tenant compte de la relation précédente :

$$2R_a \leq \frac{2}{\sqrt{3}}(R_a + R_c) \Rightarrow \frac{R_c}{R_a} \geq \sqrt{3} - 1$$

- En général, les anions sont plus volumineux que les cations donc :  $\frac{R_c}{R_a} \leq 1$ .

D'où la condition de stabilité de cette structure :

$$0,732 \leq \frac{R_c}{R_a} < 1$$

$R_c$ : rayon de cation  $\text{Cs}^+$ ,  $R_a$  : rayon de l'anion  $\text{Cl}^-$ .

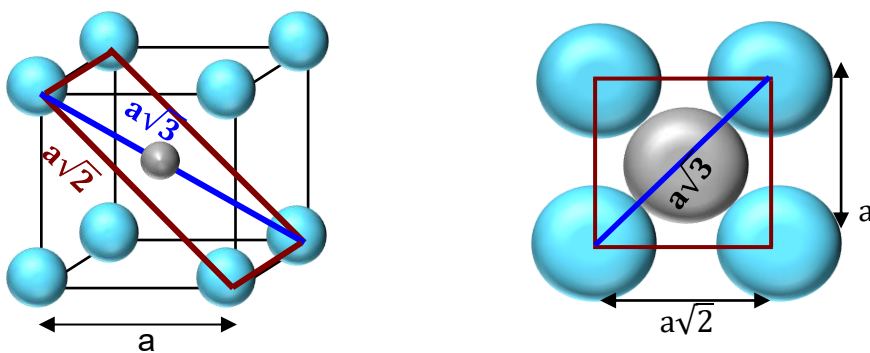


Figure. 2 : Plan de compacité dans la maille CsCl.

#### Exemples de structures de type CsCl

CsI, CsBr, TiBr.

## II. 2. Structure de type chlorure de sodium NaCl (6-6)

### a. 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 c- à-d le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête  $a$ : l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de ( $\vec{T} = \frac{1}{2}\vec{a}, \vec{T} = \frac{1}{2}\vec{b}$ , ou  $\vec{T} = \frac{1}{2}\vec{c}$ )

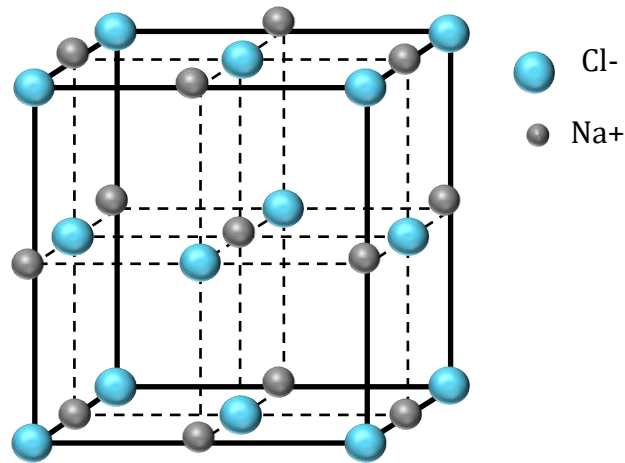


Figure. 3: Maille élémentaire de NaCl.

### Coordonnées réduites

#### Origine sur l'anion:

$\text{Cl}^-$ : (000), ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  0), ( $\frac{1}{2}$  0  $\frac{1}{2}$ ), (0  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ).

$\text{Na}^+$ : ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ), ( $\frac{1}{2}$  0 0), (0  $\frac{1}{2}$  0), (0 0  $\frac{1}{2}$ ).

### b. Nombre de motifs par maille:

Le groupement formulaire est NaCl.

#### Nombre de cations $\text{Na}^+$

$\text{Na}^+$ :  $12 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 4$

#### Nombre d'anions $\text{Cl}^-$

$\text{Cl}^-$ :  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

On a donc 4 NaCl par maille = 4 motifs /maille ( $Z=4$ ).

**c. Coordinence**

Chaque cation  $\text{Na}^+$  est entouré de 6 anions  $\text{Cl}^-$  situés à la même distance  $\frac{a}{2}$ .

Chaque anion  $\text{Cl}^-$  est entouré par 6 cations  $\text{Na}^+$  à la même distance  $\frac{a}{2}$ .

L'indice de coordination est donc 6 pour les cations  $\text{Na}^+$  et 6 pour les anions  $\text{Cl}^-$ :  
coordination 6-6.

**d. Compacité**

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

Z: nombre de motifs par maille.

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

**e. Masse volumique**

$$\rho = \frac{Z \cdot M_{\text{motif}}}{N \cdot V_{\text{maille}}}$$

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

$V_{\text{maille}}$ : volume d'une maille.

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

N: Nombre d'Avogadro.

**f. Condition de stabilité de la structure**

- Le plan de densité maximale est la face du cube.
- Le contacte anion – cation se fait suivant l'arête du cube d'où la relation:

$$(R_a + R_c) = \frac{a}{2} \quad (*)$$

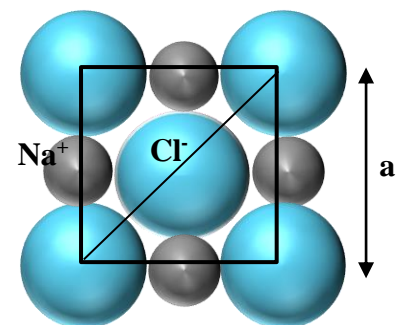
- Les anions ne doivent pas être en contact les uns avec les autres, d'où la relation:

$$4 R_a \leq a\sqrt{2}$$

En tenant compte de la relation précédente (\*):

$$2R_a \leq (R_a + R_c) \sqrt{2}$$

$$\Rightarrow \frac{R_c}{R_a} \geq \sqrt{2} - 1$$



D'où la condition de stabilité de cette structure:

$$0,414 \leq \frac{R_c}{R_a} \leq 0,732$$

### Exemples de structures de type NaCl :

KCl, NaI, NaBr, LiF, NaF

Il existe aussi des oxydes tels que CaO, BaO, MgO, FeO ainsi que des sulfures MnS et PbS etc.

### II. 3. Structure de type ZnS blende (4. 4)

Le sulfure de zinc (ZnS) existe sous deux formes allotropiques : ZnS blende et ZnS wurzite. La blende cristallise dans une maille cubique; quant à la variété wurzite sa structure est hexagonale.

#### a. Description de la structure:

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 un site tétraédrique sur deux dans ce réseau c- à-d les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête  $\frac{a}{2}$  délimités par 4 anions  $S^{2-}$  les plus proches.

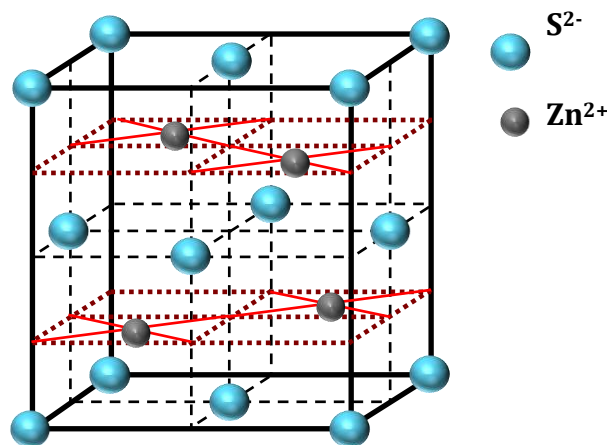


Figure. 4: La maille de ZnS blende.

#### Coordonnées réduites:

Origine sur l'anion :  $S^{2-}$

$S^{2-}$ : (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)

**b. Nombre de motifs par maille**

La maille élémentaire ZnS blende comprend:

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

$$S^{2-}: 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4.$$

On a 4  $S^{2-}$  par maille.

4 cations  $Zn^{2+}$  comptant chacun pour 1, (la moitié des sites tétraédriques):

$$Zn^{2+}: 4 \times 1 = 4.$$

Donc on a quatre ZnS par maille = 4 motifs /maille ( $Z=4$ ).

**c. Coordination**

Chaque cation  $Zn^{2+}$  est entouré par 4 anions  $S^{2-}$  situés à la même distance  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ .

Chaque anion  $S^{2-}$  est entouré par 4 cations  $Zn^{2+}$  à la même distance  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ .

L'indice de coordination est donc 4 pour  $Zn^{2+}$  et 4 pour  $S^{2-}$ , **coordination 4-4**.

**d. Compacité**

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

$$C = \frac{16\pi (r_+^3 + r_-^3)}{3 a^3}$$

Z: nombre de motifs par maille.

$r_+$  et  $r_-$ : les rayons des ions  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$ .

**e. Masse volumique**

$$\rho = \frac{4 M_{ZnS}}{N a^3}$$

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

N: nombre d'Avogadro.

**f. Condition de stabilité de la structure :**

On considère le petit cube d'arête  $\frac{a}{2}$  (figure ci dessous)

Le cation  $Zn^{2+}$  et l'anion  $S^{2-}$  sont en contact suivant la diagonale du petit cube d'arête  $\frac{a}{2}$  (hauteur de site tétraédrique) d'où la relation :

$$R_a + R_c = a \frac{\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_a + R_c)$$

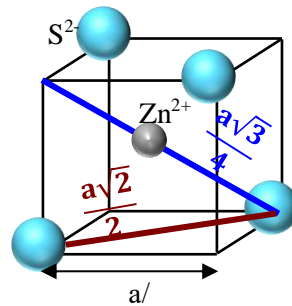
Les anions ne doivent pas empiétés l'un sur l'autre d'où la relation :

$$2R_a \leq \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$\text{On à : } \begin{cases} a = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_a + R_c) \\ 2R_a \leq \frac{a\sqrt{2}}{4} \end{cases} \Rightarrow \frac{R_c}{R_a} \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1$$

Donc la condition de stabilité de cette structure:

$$\boxed{0,225 \leq \frac{R_c}{R_a} \leq 0,414}$$



**Figure. 5:** diagonale d'un petit cube d'arête  $a/2$  de la structure ZnS blende.

### Exemples de structures type ZnS blende :

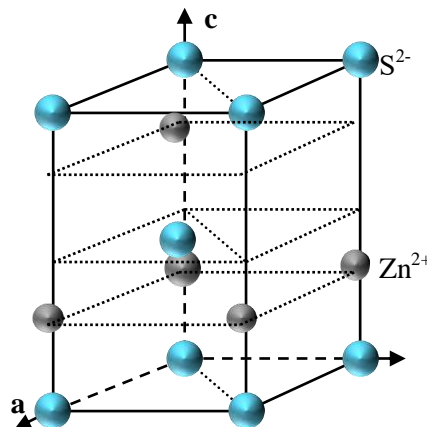
CuCl, CuBr, CuI, AgI, BeSe, MnSe, ZnO .....

## II. 4. Structure de type ZnS Würtzite

### a. Description de la structure

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS. Les ions  $S^{2-}$  forment un réseau hexagonal compact HC et les ions  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des sites tétraédriques.

Les cations  $Zn^{2+}$  forment un réseau HC analogue à celui des anions  $S^{2-}$  mais décalé par une translation ( $\vec{T} = \frac{5}{8}\vec{c}$ )



**Figure. 6 :** Maille élémentaire de ZnS wurtzite.

**Coordonnées réduites**

Origine sur l'anion:

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

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

**b. Nombre de motifs**

$S^{2-}$  :  $4 \times 1/6$  (sommet à  $120^\circ$ ) +  $4 \times 1/12$  (sommet à  $60^\circ$ ) + 1 = 2.

$Zn^{2+}$ :  $2 \times 1/3$  (arête à  $120^\circ$ ) +  $2 \times 1/6$  (arête à  $60^\circ$ ) + 1 = 2

Donc, le nombre de motifs ou groupements formulaires ZnS par maille élémentaire (à base losange) est:  $Z = 2$ .

**c. Coordinence**

$Zn^{2+}$  occupe le site tétraédrique sa coordinence est donc: 4

Chaque ion  $S^{2-}$  est entouré par 4 ions  $Zn^{2+}$ .

La coordinence des deux ions est la même. Coordinence: 4-4.

**d. Compacité****La maille hexagonale à base losange**

$$C = \frac{Z4\pi (r_+^3 + r_-^3)}{3 a^3}$$

Z: nombre de motifs par maille.

$r_+$  et  $r_-$ : les rayons des ions  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$ .

$$C = \frac{8\pi (r_+^3 + r_-^3)}{3 a^3}$$

**e. La masse volumique**

$$\rho = \frac{Z M_{ZnS}}{N V}$$

$Z=2$

$$V = a^2 \times c \times \sin \frac{2\pi}{3} = a^2 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2}$$

**f. Condition de stabilité de la structure**

Contact anions cations:  $r^+ + r^- = \frac{3}{8} c$ .....(1)

Contact anionique limite:  $2r^- \leq a$ .....(2)

On a:  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,632$  .....(3)

En combinant les relations (1), et (3) on obtient:

$$2R^- \leq \sqrt{\frac{8}{3}} (R^+ + R^-) \dots \dots \dots (4)$$

En combinant (4) et (2), on obtient:  $2R^- \leq \sqrt{\frac{8}{3}} (R^+ + R^-)$

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-}$$

$$\Rightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq 0,225$$

Donc la condition de stabilité de cette structure:

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

Elle est la même que celle trouvée pour la structure type blende.

### Exemples de structures type ZnS Wurtzite

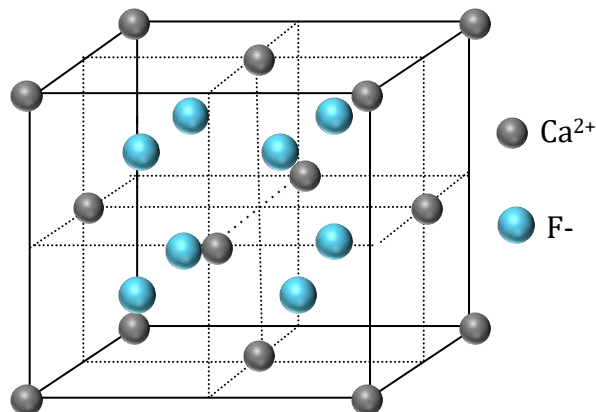
BeO, ZnO, ZnS, ZnTe, CdS, CdTe, GaP, InSb, AlN, GaN, InN.

## III. Composés de type AB<sub>2</sub>

### III. 1. Structure de type Fluorine CaF<sub>2</sub>

#### a. Description de la structure

Les ions Ca<sup>2+</sup> forment un réseau CFC (ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube) dans lequel les ions F<sup>-</sup> occupent tous les sites tétraédriques.



**Figure. 7 :** Représentation en perspective de la maille de CaF<sub>2</sub>.

Une autre description consiste à considérer la structure comme étant un réseau cubique simple d'ions F<sup>-</sup> dans lequel les ions Ca<sup>2+</sup> occupent un site octaédrique sur deux.

**Coordonnées réduites des ions**

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

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

$Ca^{2+}$  : les sommets :  $(0 \ 0 \ 0)$  , Les centres des faces  $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ ,  $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ ,  $(1/2 \ 0 \ 1/2)$

**b. Nombre de motifs par maille****Nombre de cations  $Ca^{2+}$** 

Sommets :  $8 \times 1/8 = 1$ .

Centre des faces  $6 \times 1/2 = 3$

$Ca^{2+}$ :  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ . La maille comprend 4 ions  $Ca^{2+}$ .

**Nombre d'anions  $F^-$** 

Il existe 8 ions  $F^-$  situés à l'intérieur de la maille.

La maille comprend 8 ions  $F^-$ .

La composition de la fluorine correspond donc à la formule stœchiométrique :  $Ca_4F_8 = 4CaF_2$  donc 4 groupements  $CaF_2$  par maille  $\Rightarrow Z=4$ .

**c. Coordinence**

Chaque cation  $Ca^{2+}$  est entouré de 8 anions  $F^-$  situés à la même distance  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ .

Chaque anion  $F^-$  est entouré de 4 cations  $Ca^{2+}$  situés à la même distance  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ .

Les indices de coordination sont donc 8 pour les cations  $Ca^{2+}$  et 4 pour les anions  $F^-$ :  
coordination **8-4**.

**d. Compacité**

$$C = \frac{Z \times \frac{4\pi}{3} \times (r_+^3 + r_-^3)}{a^3}$$

$Z=4$

$$C = \frac{16\pi (r_+^3 + 2r_-^3)}{3 a^3}$$

**e. La masse volumique**

$$\rho = \frac{Z \cdot M_{\text{motif}}}{N \cdot V_{\text{maille}}}$$

$Z=4$

$$\rho = \frac{4(M_{Ca} + 2M_{F^-})}{N \cdot a^3}$$

### f. Conditions de stabilité de la structure

Elle est la même que celle de la structure type CsCl.

Les ions  $Ca^{2+}$  et  $F^-$  sont en contact suivant la diagonale d'un petit cube d'arête  $\frac{a}{2}$ . On a donc :

$$r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Les anions ne doivent pas être en contact les uns avec les autres d'où :

$$2r^- \leq \frac{a}{2} \Rightarrow 4r^- \leq a$$

$$\text{D'où : } r^+ + r^- \geq 4r^- \frac{\sqrt{3}}{4}$$

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

### Exemples de structures type $CaF_2$

$SrF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $SnF_2$ ,  $CdF_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$

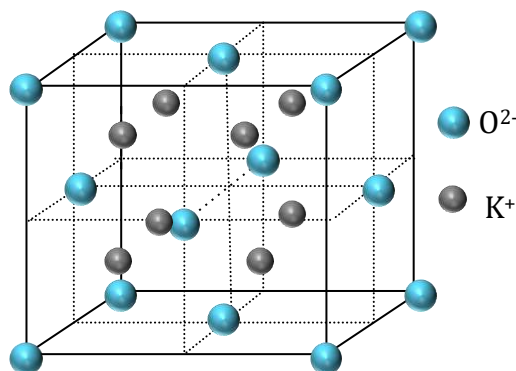
### III. 2. La structure antifuorine $A_2B$

Cette structure est identique à la structure fluorine, mais les positions des anions et des cations sont inversées : Les anions forment le réseau CFC, et les cations occupent tous les sites tétraédriques.

#### La structure $K_2O$

Les anions  $O^{2-}$  remplacent les cations  $Ca^{2+}$  dans la structure fluorine occupant ainsi les sommets et les centres des faces d'un cube.

Les cations  $K^+$  remplacent les anions  $F^-$  occupant tous les sites tétraédriques c- à-d les centres des petits cubes d'arête  $a/2$ .



**Figure. 8:** Représentation en perspective de la maille de  $K_2O$ .

La coordinence du cation  $K^+$  est donc égale à 4, celle de l'anion  $O^{2-}$  est égale à 8: c'est une coordinence 4-8.

### Nombre de motifs par maille

Les ions  $K^+$  occupent tous les sites tétraédriques donc on a 8  $K^+$  par maille.

$O^{2-}$  occupent les sommets et les centres des faces, donc on a 4  $O^{2-}$  par maille.

On a donc donc 4 motifs  $K_2O$  par maille.

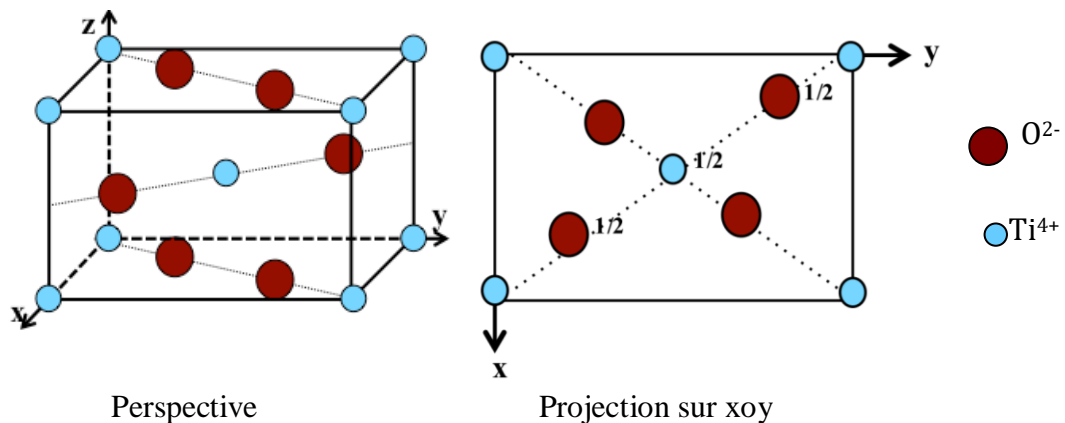
### III. 3. Structure $TiO_2$ rutile

Le dioxyde de titane  $TiO_2$  présente trois variétés allotropiques: l'anatase (quadratique), la brookite (orthorombique) et la rutile (quadratique). La variété rutile est la forme la plus stable du  $TiO_2$  à hautes températures, ainsi qu'à hautes pressions.

#### a. Description de la structure

Les cations  $Ti^{4+}$  occupent les sommets et le centre de la maille quadratique.

Les anions  $O^{2-}$  forment un octaèdre déformé autour des ions  $Ti^{4+}$ .



**Figure. 9 :** Représentation en perspective de la maille de  $TiO_2$  et sa projection sur le plan xoy.

#### b. Coordinence

- Chaque ion  $Ti^{4+}$  est entouré de 6 anions  $O^{2-}$  disposés aux sommets d'un octaèdre déformé, l'indice de coordination est de 6 pour le cation  $Ti^{4+}$ .

- Chaque ion  $O^{2-}$  est entouré de trois ions  $Ti^{4+}$  situés au sommets d'un triangle, l'indice de coordination est de trois pour l'anion, cette coordinence est notée 6-3.

#### c. Nombre de motifs

La maille élémentaire de  $TiO_2$  rutile contient:

8 ions  $Ti^{4+}$  sur les sommets et 1 au centre de la maille:

$\text{Ti}^{4+}$ :  $8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2$ .

2 ions  $\text{O}^{2-}$  à l'intérieur de la maille et 4 sur deux bases:

$\text{O}^{2-}$ :  $2 \times 1 + 4 \times 1/2 = 4$ .

D'où le nombre de motifs  $\text{TiO}_2$  par maille est:  $Z=2$ .

#### d. Condition de stabilité de la structure

Le plan de densité maximale est le plan diagonal.

Le cation et l'anion sont en contact suivant la diagonale de la base d'où la relation:

$$R_a + R_c = a \frac{\sqrt{2}}{4} \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{2}} (R_a + R_c)$$

Les anions ne doivent pas être en contact les un avec les autres:

$$2R_a \leq \frac{a}{2}$$

$$0,414 \leq \frac{R_c}{R_a} \leq 0,73$$

#### e. Exemples de composés de structure type $\text{TiO}_2$

Les fluorures:  $\text{Mg F}_2$ ,  $\text{Cr F}_2$ ,  $\text{Fe F}_2$ ,  $\text{Co F}_2$ ,  $\text{Cu F}_2$ ,  $\text{Zn F}_2$ .....

Les oxydes:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{Cr O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ .....

**Exercices****Exercice.1**

La thorine  $\text{ThO}_2$  cristallise dans la même structure que  $\text{CaF}_2$  où les ions  $\text{Th}^{4+}$  jouent le rôle des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , et les ions  $\text{O}^{2-}$  celui des ions  $\text{F}^-$ .

1. Représenter la maille de  $\text{ThO}_2$ .
2. La masse volumique de la thorine  $\rho = 9,86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Calculer le paramètre de la maille  $a$  (arête du cube).
3. Le rayon ionique de  $\text{Th}^{4+}$  étant de 119 pm, et celui de  $\text{O}^{2-}$  de 124 pm, calculer la valeur théorique de ce même paramètre  $a$  (pm: picomètre =  $10^{-12} \text{ m}$ ).
4. En comparant les deux valeurs obtenues, déduire la nature de la liaison entre ces ions dans le cristal.

On donne les masses molaires ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) du thorium = 232,04, et de l'oxygène = 16,00.

**Exercice. 2:**

Le bromure d'argent  $\text{AgBr}$  cristallise dans une structure de type  $\text{NaCl}$ .

1. Représenter la maille du cristal.
2. Quelle est la coordinence des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Br}^-$  ?
3. Calculer le nombre d'ions argent ( $\text{Ag}^+$ ) et bromure ( $\text{Br}^-$ ) dans la maille élémentaire.
4. Quelle est la longueur de l'arête de la maille ?
5. Calculer la compacité de cette maille.
6. Calculer la masse volumique de ce cristal.

On donne  $r_{\text{Br}^-} = 195 \text{ pm}$  et  $r_{\text{Ag}^+} = 126 \text{ pm}$  (pm : picomètre =  $10^{-12} \text{ m}$ )

Masses molaires ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) de l'argent = 107,9 ; et du brome = 79,9.

**Exercice. 3:**

L'iodure de thallium  $\text{TlI}$  cristallise dans une structure cubique dans laquelle la coordinence de l'ion  $\text{Tl}^+$  est 8 par rapport à l'ion iodure  $\text{I}^-$ .

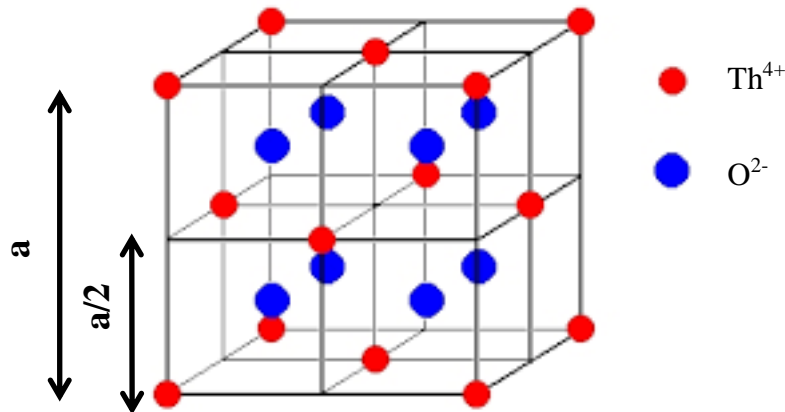
1. À quel type structural connu appartient l'iodure de Thallium?
2. Représenter la maille de  $\text{TlI}$ .
3. Calculer la valeur du paramètre  $a$  de la maille de l'iodure de thallium.
4. Exprimer la compacité en fonction des rayons ioniques.
5. Exprimer la masse volumique en fonction de la masse molaire de l'iodure de thallium et du paramètre  $a$ .

On donne:  $r^- = r(\text{I}^-) = 220 \text{ pm}$  et  $r^+ = r(\text{Tl}^+) = 173 \text{ pm}$ .

## Corrigé des exercices

## Exercice. 1

1.  $\text{ThO}_2$  cristallise dans la même structure que  $\text{CaF}_2$ , donc les cations  $\text{Th}^{4+}$  forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) ; les anions  $\text{O}^{2-}$  occupent tous des sites tétraédriques.



Remarque: les sites tétraédriques d'une structure CFC sont situés aux centres des petits cubes d'arêtes  $a/2$ .

2. La masse volumique:  $\rho_{\text{ThO}_2} = \frac{Z m_{\text{ThO}_2}}{V_{\text{ThO}_2}}$

Calcul de Z:

On a huit ions oxygènes (situés aux centres des sites tétraédriques), et quatre ions thorium ( $Z = 8_{\text{sommets}} \times \frac{1}{8} + 6_{\text{centre des faces}} \times \frac{1}{2} = 4$ ). On a donc quatre  $\text{ThO}_2$  par maille.

$$m_{\text{ThO}_2} = \frac{M_{\text{ThO}_2}}{N}$$

$$\rho_{\text{ThO}_2} = \frac{Z M_{\text{ThO}_2}}{N V_{\text{ThO}_2}}$$

Z = nombre de motifs par maille = 4

$M_{\text{ThO}_2}$ : la masse molaire de  $\text{ThO}_2$ .

$m_{\text{ThO}_2}$ : la masse de  $\text{ThO}_2$ .

$V_{\text{ThO}_2}$ : le volume de  $\text{ThO}_2 = a^3$ .

$$\rho_{\text{ThO}_2} = \frac{Z M_{\text{ThO}_2}}{N \cdot a^3}$$

$$M_{\text{ThO}_2} = M_{\text{Th}} + M_{\text{O}_2} = 232,04 + 16 \times 2$$

$$\rho_{\text{ThO}_2} = 9,86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 9860 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Soit :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot M_{\text{ThO}_2}}{N \cdot \rho_{\text{ThO}_2}}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot (232,04 + 32)}{6,023 \cdot 10^{23} \times 9860}}$$

$$\boxed{a = 562,5 \text{ pm} = 5,625 \text{ \AA}}$$

3. Le contact entre ions de signes opposés se fait suivant la diagonale du petit cube d'arête

$a/2$ , soit :  $2r^+ + 2r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ , donc :

$$a = \frac{4r^+ + 4r^-}{\sqrt{3}} = \frac{4(119 + 124)}{\sqrt{3}} = 561,2 \text{ pm}$$

$r^+$  : rayon de  $\text{Th}^{4+}$

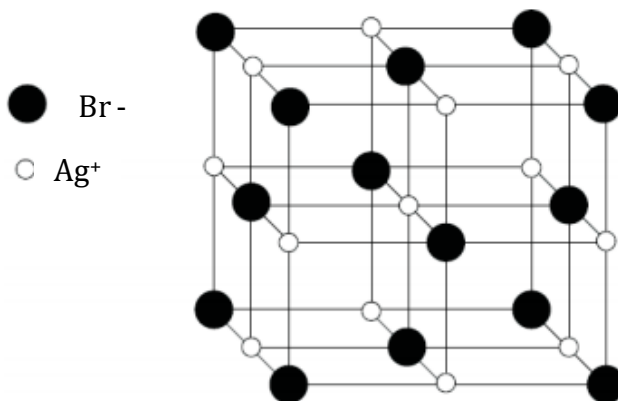
$r^-$  : rayon de  $\text{O}^{2-}$

4. Nous observons que les valeurs sont proches. L'hypothèse selon laquelle les liaisons sont ioniques dans cette structure est par conséquent exacte.

### Exercice.2

1. Le bromure d'argent  $\text{AgBr}$  cristallise suivant un réseau cubique à faces centrées pour l'un des ions, avec occupation des sites octaédriques pour l'autre ion.

$\text{Br}^-$  occupent les sommets et les centres des faces et  $\text{Ag}^+$  occupent les sites octaédriques (centre de la maille et les milieux des arêtes).



2. Dans ce type de structure, la coordinnence est 6/6, c'est-à-dire que chaque ion est entouré de six autres ions.

3. Nombre de  $\text{Br}^- = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  (8  $\text{Br}^-$  sur les sommets + 6  $\text{Br}^-$  aux centres des faces).

Nombre de  $\text{Ag}^+ = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$  (12  $\text{Ag}^+$  sur les arêtes + 1  $\text{Ag}^+$  au centre de la maille)

Il y a 4 ions bromure et 4 ions argent, On a donc 4  $\text{AgBr}$  par maille,  $Z=4$ .

4.  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Br}^-$  sont en contact le long de l'arête  $a$ , on a donc la relation :

$$a = 2(r^+ + r^-) = 2(126 + 195) \Rightarrow \boxed{a = 642 \text{ pm}}$$

5. La compacité étant égale à :

$$c = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}}$$

$$\text{Volume occupé par les atomes} = Z \times \frac{4}{3} \pi (r^{-3} + r^{+3})$$

$$\text{Le volume de la maille } V = a^3$$

$$\text{On a } Z = 4$$

Nous obtenons :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (r^{-3} + r^{+3})}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (195^3 + 126^3)}{642^3} = 0,596.$$

La compacité est donc de 59,6 %.

6. En considérant toujours que la maille contient quatre ions argent et quatre ions bromure pour un volume égal à  $a^3$ , nous obtenons :

$$\rho_{\text{AgBr}} = \frac{4(M_{\text{Ag}} + M_{\text{Br}})}{a^3 N} = \frac{4(107,9 \cdot 10^{-3} + 79,9 \cdot 10^{-3})}{(642 \cdot 10^{-12})^3 \times 6,023 \cdot 10^{23}}$$

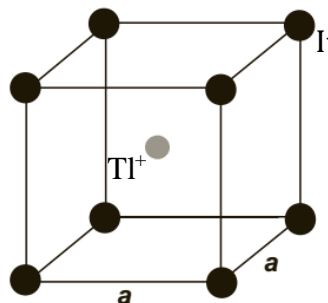
$$\boxed{\rho_{\text{AgBr}} = 4715,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

### Exercice.3

1. Cette coordinence de 8 correspond à un système cubique pour lequel les anions  $\text{I}^-$  occupent les sommets du cube, et le cation le centre du cube.

Cette structure est identique à celle du chlorure de césium  $\text{CsCl}$ .

2. Représentation de la maille:



En noir sont représentés les ions iode  $\text{I}^-$ , et en gris l'ion thallium  $\text{Tl}^+$ .

3. Puisque dans cette structure de coordinence 8/8, le contact se fait suivant la diagonale du cube de paramètre  $a$ , nous avons :

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

⇒

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

A.N :  $\boxed{a = 453,8 \text{ pm}}$

4. Cette structure comporte un ion Thallium et un ion Iodure.

La compacité est donc :

$$c = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}}$$

Le volume occupé par les atomes =  $Z \times \frac{4}{3} \pi (r^{+3} + r^{-3})$

Détermination de Z :

Nombre de  $\text{Tl}^+$  par maille :

Les ions  $\text{Tl}^+$  occupent les sommets :  $8 \times \frac{1}{8} = 1$ , on à 1 ion  $\text{Tl}^+$  par maille.

Nombre de  $\text{I}^-$  par maille

L'ion  $\text{I}^-$  occupe le centre de la maille : 1  $\text{I}^-$  par maille.

Donc, on à 1  $\text{TlI}$  par maille ⇒  $Z=1$ .

$$C = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi (r^{-3} + r^{+3})}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi ((173)^3 + (220)^3)}{(453,8)^3}$$

$$\boxed{C = 0,709}$$

6. La masse volumique s'exprime par la relation :  $\rho = \frac{Z.M}{N.V}$

$$Z=1$$

$$M=M_{\text{Tl}}+M_{\text{I}}$$

$$V=a^3$$

$$\Rightarrow \boxed{\rho = \frac{M_{\text{Tl}} + M_{\text{I}}}{N \cdot a^3}}$$

Chapitre. VI

*Les structures covalentes*

## I. Introduction

Les structures covalentes sont des molécules géantes composées d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes. La liaison covalente est forte en énergie: 500 à 1000 kJ/mol, et elle est bien localisée entre les 2 atomes liés.

Dans ce chapitre on va étudier deux cristaux covalents qui sont deux variétés allotropiques du carbone: le carbone diamant et le carbone graphite, tous les deux constitués d'atomes de carbone. Il existe d'autres variétés allotropiques du carbone, comme les nanotubes ou les fullerènes.



Fullerène C60



Nanotube de carbone

## II. Carbone diamant

### a. Description de la maille

Cette forme allotropique du carbone est très rare dans la nature. Le diamant se présente sous forme de cristaux transparents brillants et très dures. Chaque atome de carbone est lié à 4 carbones voisins par une liaison covalente.

Les atomes de carbone forment un réseau cubique à faces centrées (les sommets du cube et les centres des faces), et occupent la moitié des sites tétraédriques (un site tétraédrique sur deux).

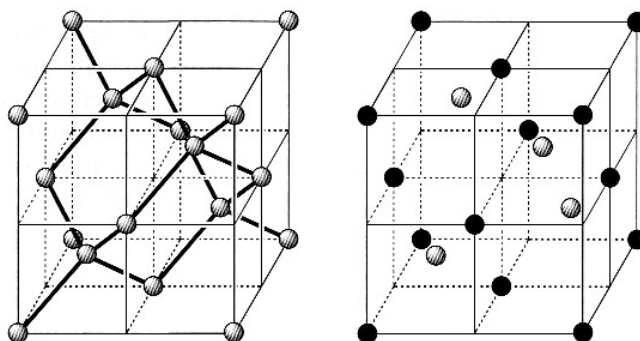


Figure. 1 : Structure du carbone diamant.

**b. Nombre d'atomes par maille**

8 atomes aux sommets + 6 atomes aux centres des faces + 4 atomes (la moitié des sites tétraédriques).

$$Z = \left( 8_{\text{sommets}} \times \frac{1}{8} \right) + \left( 6_{\text{centres des faces}} \times \frac{1}{2} \right) + 4 = 8 \text{ atomes par maille.}$$

**c. Coordinence**

Chaque atome de carbone a un environnement tétraédrique de quatre carbones, la coordinence est donc de 4.

**d. Relation entre le rayon de carbone r et le paramètre de la maille a**

Les atomes sont en contact au niveau de la diagonale du petit cube d'arête  $\frac{a}{2}$ .

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

**e. Compacité**

$$C = \frac{V_{\text{occupé par les atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{8 \times \frac{4\pi r^3}{3}}{a^3}$$

AN :

$$C = 0,34$$

Cette structure est peu compacte comparée aux métaux.

**f. Masse volumique**

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{8 \times \frac{M_c}{N_A}}{a^3}$$

$M_c$  : masse molaire de carbone = 12g/mol.

$N_A$  : nombre d'Avogadro

Donc  $\rho = 3500 \text{ kg/m}^3$

*Le carbone diamant est un isolant car les électrons sont tous appariés et non délocalisés.*

### III. Carbone graphite

#### a. Description de la structure

Le graphite présente une structure en feuillets (plans) parallèles d'atomes de carbone distants de  $3.35\text{\AA}$ .

Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont liés par des liaisons covalentes formant une structure hexagonale plane et régulière.

Il existe des liaisons faibles (type Van der Waals) entre les feuillets.

Chaque atome de carbone ne forme que trois liaisons covalentes donc possède un doublet non liant. Les électrons de ces doublets non liants peuvent se déplacer; ce qui explique la conduction du courant électrique dans le graphite.

On peut aussi décrire la structure du carbone graphite par une maille hexagonale avec les caractéristiques suivantes :

Paramètres de la maille :  $a = 1,42\text{\AA}$  et  $c = 6,7\text{\AA}$ , On a donc  $c/a = 2,36$ , au lieu de 1,63 pour une structure compacte. La structure graphite n'est pas compacte.

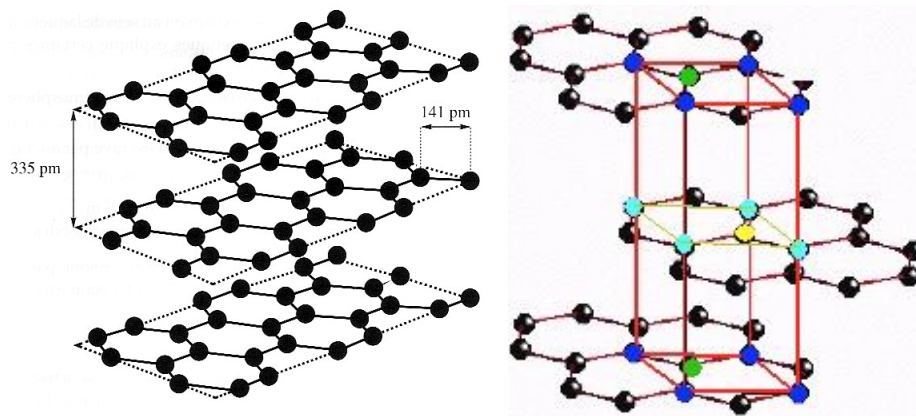


Figure. 2 : Structure du carbone graphite

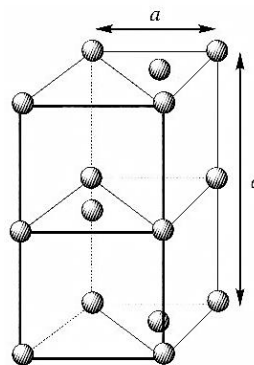


Figure. 3 : La maille élémentaire du graphite.

**b. Nombre d'atomes par maille**

8 atomes aux sommets.

2 atomes aux centres des deux bases.

4 atomes aux milieux des arêtes latérales.

1 atome à l'intérieur de la maille.

$$8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ atomes par maille.}$$

**c. Coordinence**

Chaque atome de carbone est entouré de 3 autres, la coordinence est donc de 3.

**d. La compacité**

$$C = \frac{V_{\text{occupé par les atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times \frac{4\pi r^3}{3}}{a^2 \cdot c \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

Prenant  $r = \frac{d_{c-c}}{2} = 71 \text{ pm}$  ; (r le rayon atomique).

On trouve : **C = 0,17**

*Le carbone graphite est moins compact que le carbone diamant.*

**e. Masse volumique**

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times \frac{M_c}{N}}{a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

$M_c = 12 \text{ g/mol}$ .

N: nombre d'Avogadro.

$$\rho = 2300 \text{ kg/m}^3$$

Contrairement au carbone diamant, au niveau des feuillets, il existe des électrons délocalisés qui peuvent se déplacer sous l'action d'un champ électrique extérieur.

Ainsi le carbone graphite est un assez bon conducteur.

## Références bibliographiques

- Cours et exercices corrigés : Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Jean-Jacques Rousseau et Alain Gibaud, 3ème édition, DUNOD, 2007.
- Polycopie Cours et Exercices de cristallographie, Abbas Belfar, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2014-2015.
- Théorie du champ cristallin et propriétés des complexes, Cours & Exercices, Akika-Hallala Fatima Zohra, Université Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel, 2018.
- Physique de l'état solide, Charles Kittel, 5ème édition DUNOD Paris 1983.
- Cours de Cristallographie, S. Yefsah, Cours en ligne, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2019-2020.
- Métallurgie cours et exercices corrigés, M. Belahouel, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2016-2017.
- Cristallographie – Minéralogie, Chabou Moulley Charaf, Cours en ligne, 3<sup>ème</sup> année. Génie Minier, Ecole Polytechnique, Alger, 2011.
- Cours Structure de la matière- L3 Physique et Applications, Laulhé Claire, Université Paris Sud, 2017.
- Cristallographie géométrique: Cours, exercices et problèmes corrigés, Millot Nadine, Nièpce Jean-Claude Tec & Doc, Lavoisier, 2014.
- Basic Elements of Crystallography. Nevill Gonzalez Szwacki and Teresa Szwacka, Pan Stanford Publishing, 2010.
- Chimie des solides; du cristal parfait au cristal réel, Nathalie Capron, Réseau Français de Chimie Théorique Label "Chimie Théorique", 2012, Paris
- Chimie tout-en-un, Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète. Dunod, 2013.
- Les complexes, Description orbitale, Structure, Réactivité, Spectroscopie, Martin Vérot, ENS Lyon, 2011.
- CAPES de Sciences physiques Tome 2, chimie, cours et exercices, Stéphane Bach, François Buet, Gisèle Volet, Paris: Belin-DL 2004.
- Introduction à la cristallographie, Deferne Jacques, Université de Genève, 2015.
- Rappels atomistiques, structure des métaux, des alliages et des céramiques, A. Raskin, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009-2010.