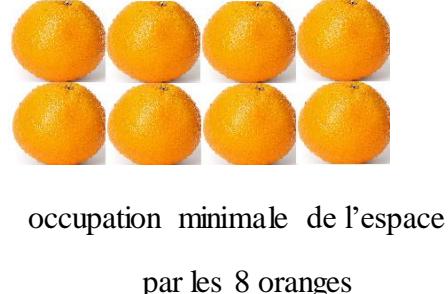
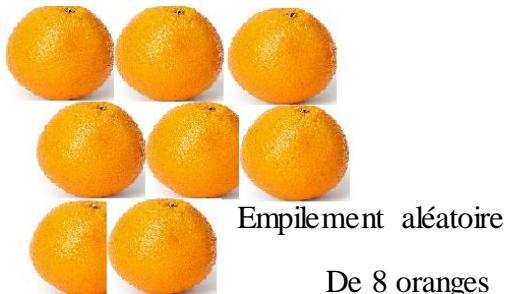


III.1-Les Empilements

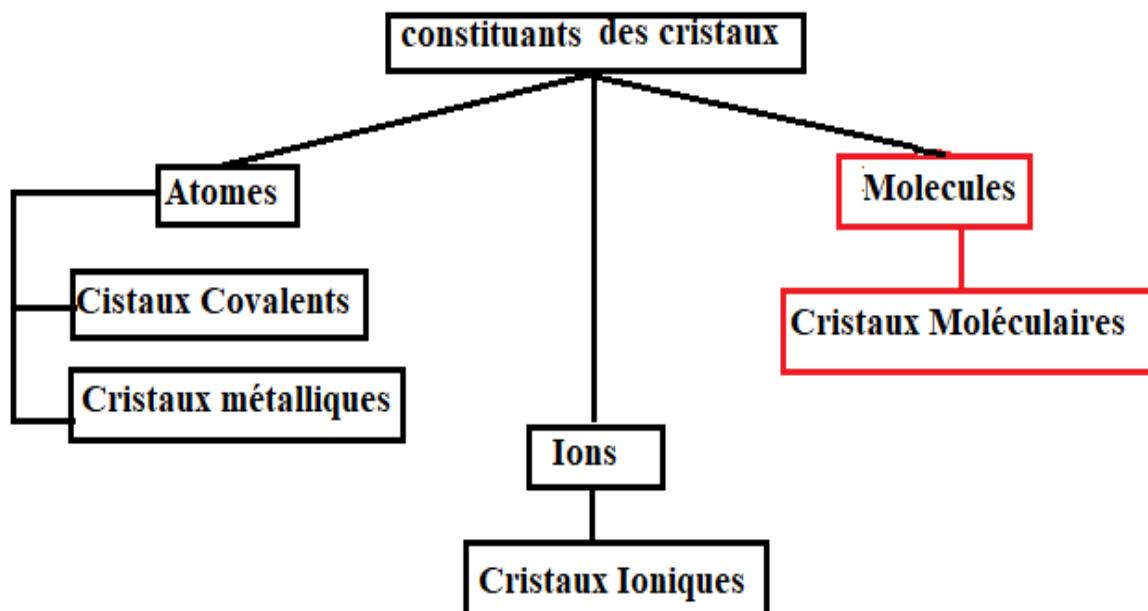
L'empilement est un étalage des constituants du cristal ; afin que ces derniers occupent le moins possible d'espace ; ils doivent être représentés comme des sphères dures ; c'est le modèle de "Goldschmidt". Hors ; les cristaux sont classés en différentes classes ; ces classements sont basées sur les nature des liaisons entre les constituants du cristal.



Modèle de sphères dures de Goldschmidt

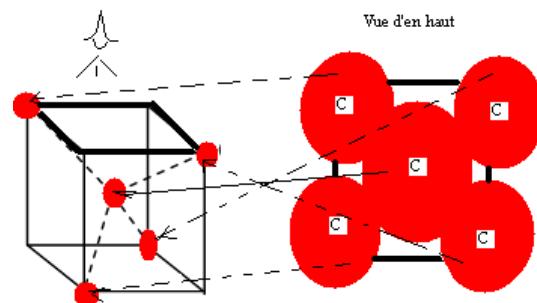
III.2- Les différents types de cristaux

Les particules constitutantes du cristal peuvent être des atomes, des molécules ou des ions ; et la nature des constituants impose le type de cristal. En d'autres termes ; la nature de la liaison chimique impliquée classe les cristaux comme suit ;



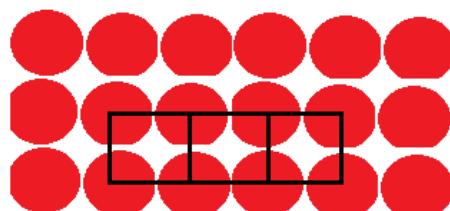
III.2.1- Cristaux covalents

La liaison covalente est la liaison mise en jeu dans les cristaux type covalents, comme exemple, le diamant ou le silicium. Le constituant est un atome représenté par une sphère, l'empilement engendré, est donc, un d'atomes.

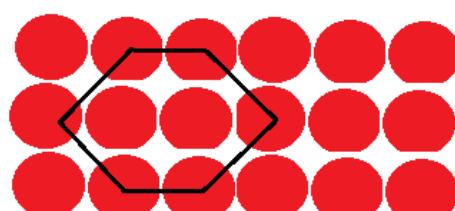


III.2.2- Cristaux métalliques

Pour cette classe de cristaux, les liaisons impliquées entre les constituants sont des liaisons type **Métal-Métal**. Le constituant qui représente le motif est un atome considéré comme une **sphère rigide** de **rayon r**, par conséquent, l'empilement est un empilement d'atomes. Les différents types d'empilement se diffèrent par l'arrangement des atomes empilés. Ces arrangements peuvent être carrés ou hexagonal.

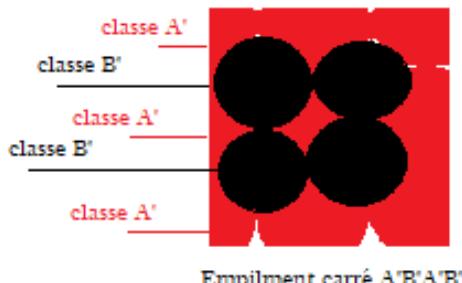


Arrangement carré type A'

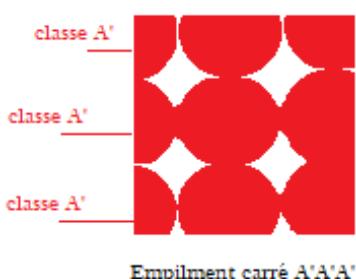


Arrangement hexagonal type A

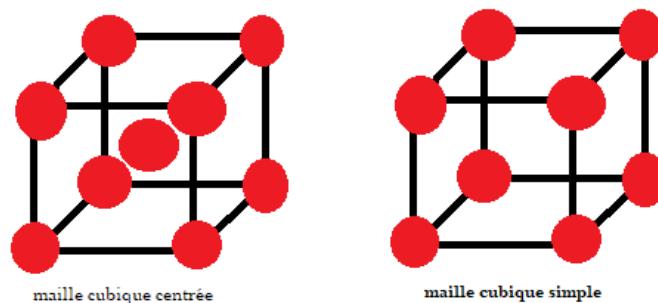
a- Plan A' : Dans ces arrangements; nous rencontrons de différentes classes appartenant à l'arrangement carré A'. Ces derniers sont dites : arrangement A'A' (A' et A' deux constituants parfaitement superposables l'un sur l'autre) offrant une structure **Cube Simple** "CS" ou A'B' A'B' offrant une structure **Cube Centré** "CC" lorsque un décalage est présent entre les couches empilées.



Empilement carré A'B'A'B'



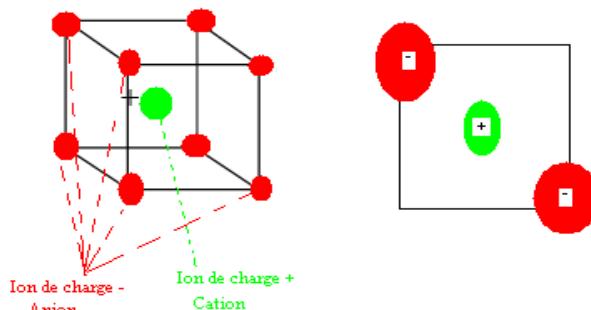
Empilement carré A'A'A'



b- **Plan A :** L'empilement correspondant offre une structure **Cube a Face Centrée** “**CFC**”. C'est un empilement dont l'alternance des couches s'effectue selon le modèle **ABCABC** où les atomes sont situés au sommet ainsi qu'au centre des faces (110) ; (101) et (011)

III.2.3- Cristaux ioniques

Les liaisons chimiques impliquées dans cette classe de cristaux sont des liaisons ioniques, elles se produisent entre un anion et un cation ; par conséquent, l'empilement rencontré est un empilement d'ions (charge positif et négatif). Dans ce chapitre, une grande partie est consacrée à ce type de cristaux en étudiant les structures usuelles.



III.2.4- Cristaux moléculaires

Dans ce type de cristaux, les liaisons entre constituants sont des interactions électriques dont le constituant évoqué (motif) est une molécule, comme est le cas de la molécule d'eau H_2O , des halogènes et des gaz rares. Ces interactions (entre molécules) sont des interactions faibles, elles assurent la cohésion des cristaux moléculaires. Ces forces faibles sont des interactions de Van Der Waals (VDW). L'empilement rencontré dans cette classe de cristaux est un empilement de molécules.

Les forces de VDW apparaissent dans tous les cristaux ou l'édifice élémentaire est une molécule. L'exemple le plus répandu, pour sa simplicité, est celui du cristal de chlore. Ce dernier ne peut se lier en impliquant des liaisons covalentes seulement à un seul voisin pour former la

molécule Cl_2 . Ce dernier ; est donc ; formé de molécules liées entre elles par des forces de Van der Waals. Ce cristal est appelé : cristal moléculaire.

Parmi les cristaux moléculaires simples ; on peut citer le di-iode, carboglace et dichlore, ainsi que ceux qui font intervenir des liaisons H appelés les cristaux à liaison H comme la glace diamant (D). il faut savoir que l'empilement moléculaire (cristaux moléculaires) ; d'une manière générale , le plus compact n'est pas simple à déterminer car les cristaux moléculaires peuvent contenir un grand nombre d'atomes et avoir des formes compliquées et irrégulières.

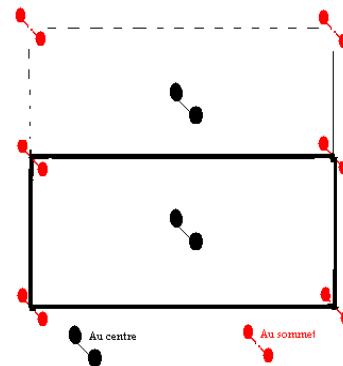
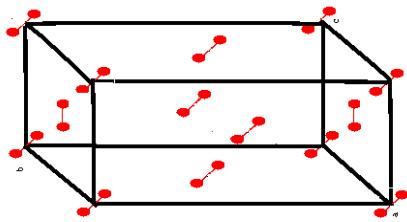
a- Empilement diiode

L'iode est un atome monovalent appartenant à la colonne des halogènes. Le corps simple est donc constitué de molécules diatomiques qui s'empilent pour former un cristal. Ce dernier peut être décrit par une maille orthorhombique à face centré.

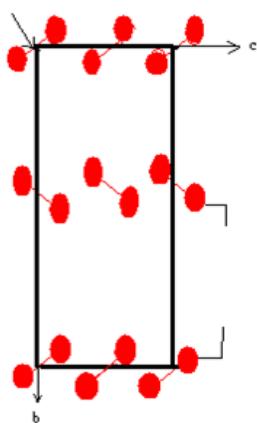
Chaque nœud du réseau est occupé par une molécule diiode. Ces dernières (I_2) s'alignent suivant deux directions de l'espace, écarté de 30° et symétrique par rapport au plan (ab).

Maille orthorhombique du diiode cristallin

Liaison covalente



Une projection sur le plan (ab)



Molécules Cl_2 liées entre elles par des forces V.D.W

L'atome Cl ne peut se lier par covalence qu'à un seul voisin pour former la molécule Cl_2 .

III.3- Structures usuelles

Les structures usuelles ou les structures ioniques sont des structures dont l'association de deux réseaux est ionique (réseau cationique et réseau anionique). Pour que ces cristaux soient stables, il est impérativement indispensable que l'énergie de la structure soit la plus faible. Cela s'effectue par un contact d'ions de signe opposés avec le plus grand nombre possible d'atomes.

III.3.1- Liaison ioniques

Avant d'entamer les structures types ioniques, un petit rappelle sur la liaison mise en jeu pour maintenir ce type de cristaux est essentielle. Comme l'ion est un atome qui a gagné ou a perdu des électrons de telle manière que sa couche électronique externe soit complète, sa structure électronique est donc, le plus souvent, celle d'un gaz rare. Nous parlons de liaison ionique, lorsque les constituants du cristal sont des ions, à savoir, cations et anions. Par conséquent, ce type de liaison est issu de la combinaison du cation métallique et le l'anion du non métal.

Métal * Non métal

(*) : Combinaison

Cation métallique Na^+ * (non métal) Cl^- : Na-Cl

(-): Liaison ionique

Les cristaux ioniques sont donc formés de cations et d'anions et l'interaction coulombienne est prépondérante. Comme le cristal est neutre, il doit y avoir compensation des charges à la plus petite échelle possible, cette compensation entraîne une alternance des ions positifs et négatifs. Chaque ion est attiré par ses plus proches voisins (premiers voisins) et bien évidemment repoussé par les seconds voisins.

III.3.2- Structures des composés binaires type AB

Les structures ioniques qui correspondent à ce type de composés englobent les structures types : NaCl , CsCl et ZnS blende et wurtzite.

III.3.2.1- Structure type NaCl

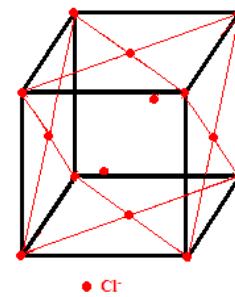
La structure type NaCl est une structure dont la maille est un cube à face centrée (CFC)

- **Nombre de motifs par maille**

Les ions Cl^- : - Occupent les sommets : $8 \times 1/8 = 1$

- Occupent le centre des faces (A,B, C) : $6 \times 1/2 = 3$

Nous avons (**1 + 3 = 4**) ; donc **4** ions Cl^- par maille

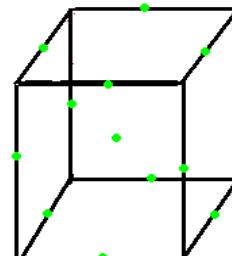


Les ions Na^+ :

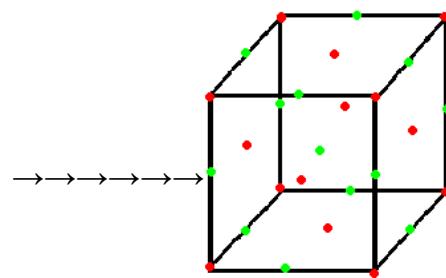
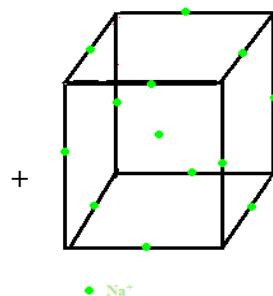
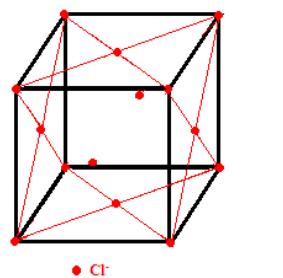
- Un ion occupe le milieu de chaque arête : $12 \times 1/4 = 3$

- Un ion occupe le centre du volume : $1 \times 1/1 = 1$

Nous avons (**3 + 1 = 4**) ; donc **4** ions Na^+ par maille



D'où la représentation d'une structure type NaCl est comme suit:



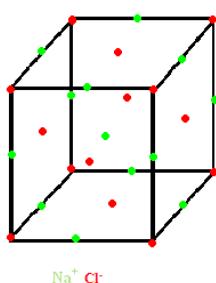
Ainsi, la formule stoechiométrique est déduite comme :



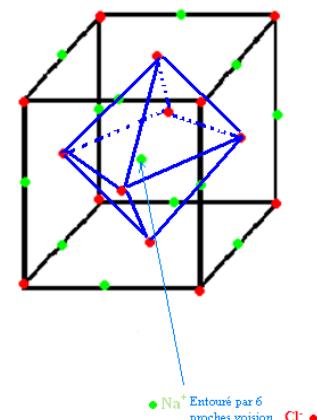
En d'autres termes, il existe 4 motifs NaCl par maille.

- **La coordinence :**

La coordinence (notée C) exprime les plus proches voisins dans la maille. La représentation géométrique de NaCl peut être faite en évoquant les sites octaédriques. Le cation Na^+ occupe le centre de la base carré et il est entouré par 6 anions Cl^- :

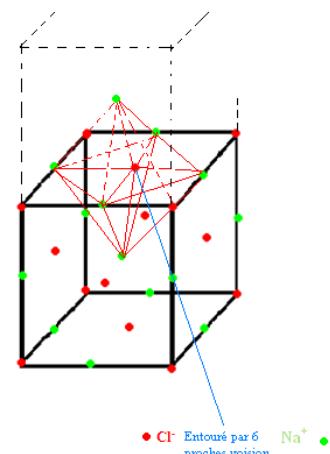


\equiv



Hors l'anion en question est entouré par 6 cations Na^+ ,
par conséquent, la coordinence s'exprime par :

6-6



- **La compacité**

La compacité est la densité de remplissage d'une structure par rapport au volume réellement occupé V_R au volume total V_T .

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

Pour une maille de paramètre a et tout en considérant qu'il s'agit d'atomes ou d'ions (modèle d'une sphère dure) ; nous avons :

D'une part, $V = a \cdot a \cdot a$

$$V = a^3$$

D'autre part,

$$V = 4 \frac{\pi}{3} r^3$$

avec

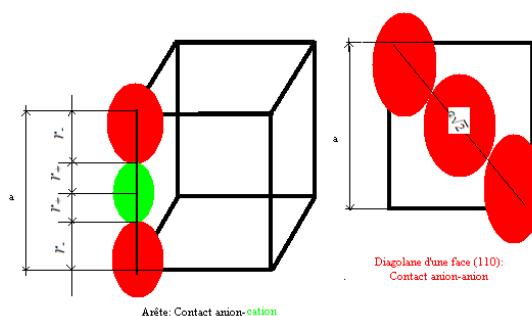
$$r^3 = (r_-^3 + r_+^3)$$

d'où

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

- **Condition d'existence**

Pour le paramètre a de la maille, et selon la représentation géométrique suivante :



Nous pouvons déduire le contact anion-cation et anion-anion comme suit :

- **Le contact anion-cation**

Il se produit sur l'arête avec : $r_- + r_+ + r_+ + r_- = a$

$$2r_- + 2r_+ = a$$

$$(r_- + r_+) = a/2$$

- **Le contact anion-anion** : Il se produit sur la diagonale d'une face ((110) par exemple) : $(r_- + r_- + r_- + r_-) = d$

$$d = 4r_-$$

Hors 'd' d'une diagonale d'une face : $a\sqrt{2}$

D'où

$4r_- = a\sqrt{2}$, considérée comme valeur optimale ; et comme il s'agit d'ion de même signe

$$a\sqrt{2} \geq 4r_-$$

$$a \geq \frac{4}{\sqrt{2}} r_-$$

La condition d'existence d'une structure type NaCl :

$$\left\{ \begin{array}{l} ((r_- + r_+) = a/2) \\ a \geq \frac{4}{\sqrt{2}} r_- \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 2(r_- + r_+) \\ a \geq \frac{4}{\sqrt{2}} r_- \end{array} \right.$$

$$a = 2(r_- + r_+) \geq \frac{4}{\sqrt{2}} r_-$$

$$(r_- + r_+) \geq \frac{2}{\sqrt{2}} r_-$$

$$1 + \frac{r_+}{r_-} \geq \frac{2}{\sqrt{2}} r_-$$

D'où

$$\frac{r_+}{r_-} \geq \frac{2}{\sqrt{2}} - 1$$

$$\frac{r^+}{r^-} \geq 0.414$$

Les positions spéciales :

Si Cl^- est l'origine :

Cl^- : (000)

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

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

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

- ***Masse volumique***

$$\rho = Z^* M / \eta^* V$$

Z = nombre de motif,

M = masse molaire,

η =nombre d'Avogadro

V =volume de la maille

- ***Compacité***

Compacité σ = volume occupé par les sphères/volume de la maille

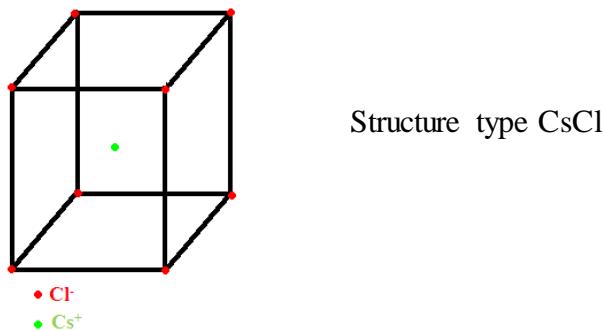
$$\sigma = (Z^* (4/3) \pi (r^+ + r^-)^3 / V) * 100$$

Z = nombre de motif par maille

V = volume de la maille

III.3.2.2- Structure type CsCl

La structure type CsCl se présente en une maille simple dont les ions Cl^- occupent les sommets et les ions Cs^+ occupent le centre du volume.



- ***Nombre de motifs par maille***

Les ions Cl^- :

Un ion chaque sommet : $8 \cdot 1/8 = 1 \rightarrow \text{Un ion } \text{Cl}^- \text{ par maille.}$

Les ions Cs^+ :

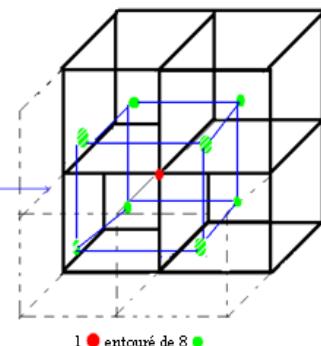
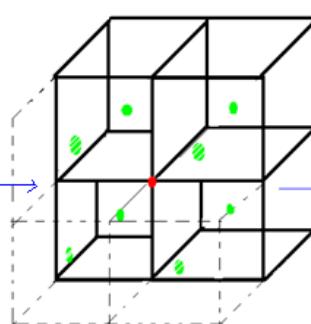
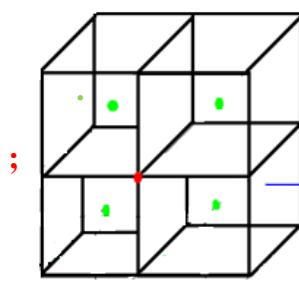
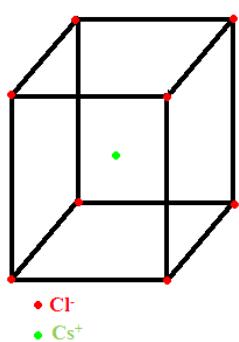
Un ion au centre du volume : $1.1/1 = 1 \rightarrow \text{Un ion } \text{Cs}^+ \text{ par maille.}$

d'où la formule stœchiométrique est :



- *Coordinence*

Les plus proches voisins



Cs^+ : 8 proches voisins

Cl^- : 8 proches voisins

d'où la coordinence est :

8-8

- *Condition d'existence :*

Le contact Cs^+ et Cl^- se présente à la diagonale du cube $d = a \frac{\sqrt{3}}{2}$; alors que le contact anion-anion se présente sur l'arête.

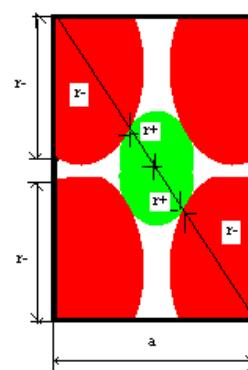
$$(r_- + r_+ + r_+ + r_-) = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$(r_- + r_+) \leq a$$

$$2(r_- + r_+) = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$(r_- + r_+) = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

$$a = 4(r_- + r_+)/\sqrt{3}$$



avec $a \geq r_-/2$

d'où

$$4(r_+ + r_-)/\sqrt{3} \geq r_-/2$$

$$r_-/r_+ \geq 0.732.$$

$$1 > \frac{r_+}{r_-} \geq 0.732$$

- Les positions spéciales

$C\Gamma$ est l'origine :

$$Cl^- : (000) \quad Cs^+ : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

- Masse volumique

$$\rho = Z^* M / \eta^* V$$

Z =nombre de motif, M =masse molaire, η =nombre d'Avogadro et V =volume de la maille

- Compacité

σ = volume occupé par les sphères/volume de la maille

$$\sigma = (Z^* (4/3) \pi (r_+^+ + r_-^-)^3 / V) * 100$$

Z = nombre de motif par maille et V = volume de la maille.

III.3.2.3- Structure type ZnS

La structure ZnS se présente en structure Blende ou en structure Wurtzite. La blende est obtenue à basse température dans le système cubique alors que la Wurtzite est obtenue dans le système hexagonal à haute température.

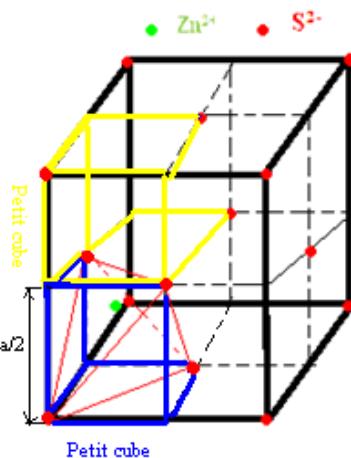
a- ZnS blende

Cette structure est décrite par l'occupation des ions S^{2-} un réseau CFC, à savoir

- Les sommets : $8 \cdot 1/8 = 1$.
- Les centres des faces : $6 \cdot 1/2 = 3$.

Il existe 4 ions S^{2-} dans la maille.

Les cations Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur deux, ce qui veut ***dire la moitié des 8 petits cubes d'arêtes a/2 d'délimités par S²⁻*** (maille élémentaire divisée en 8 petits cubes) comme le montre la représentation géométrique suivante :



L'occupation des centres des petits cubes s'effectue en alternance, cela veut dire qu'il existe 4 ions Zn^{2+} dans la maille. Par conséquent, la formule stœchiométrique de la blende est : Zn_4S_4

- ***Concernant la coordinence***

S^{2-} : plus proches voisins 4

Zn^{2+} : plus proches voisins 4

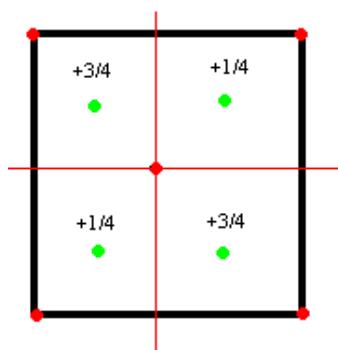
D'où la coordinence est :

4-4

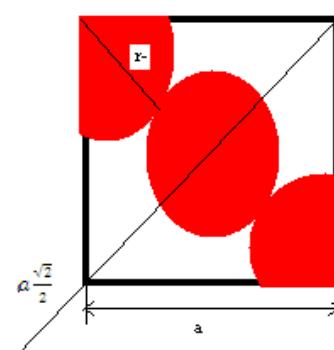
La formule stœchiométrique :

Zn_4S_4

- ***Condition d'existence***



Projection de la maille sur le plan (ab)



$$\text{Contact anion cation } (r+ + r-) = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

$$\text{anion-anion } a \geq \frac{4}{\sqrt{2}} r -$$

d'où la condition d'existence :

$$0.414 > r^+/r^- \geq 0.22$$

- **Massé volumique**

$$\rho = Z^* M / \eta^* V$$

Z =nombre de motif, M =masse molaire, η =nombre d'avogadro et V =volume de la maille

- **Compacité**

Compacité σ = volume occupé par les sphères/volume de la maille

$$\sigma = (Z^* (4/3) \pi (r^+ + r^-)^3 / V) * 100$$

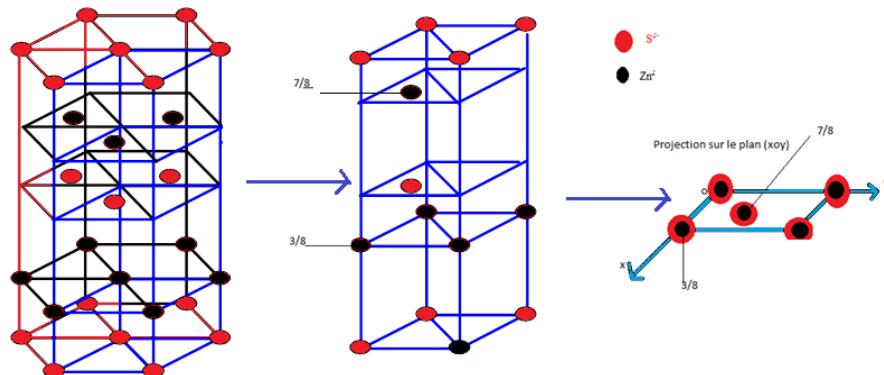
Z = nombre de motif par maille et V = volume de la maille

b- ZnS Wurtzite:

La structure ZnS Wurtzite est décrite comme suit :

- La maille du zinc Wurtzite est hexagonale compact avec :
 - o Les ions S^{2-} occupent les sommets de la maille.
 - o Les ions Zn^{2+} occupent $1/2$ site tétraédrique.

En d'autre terme cette maille est le résultante d'une interpénétration des deux réseaux sur l'axe c et qui se fait à $3/8 \vec{c}$.



- **Concernant la Coordinence**

S^{2-} :

- o Aux sommets (12 atomes) : $1/6 * 12 = 2$.
- o Aux centres des faces (2 atomes) : $2 * 1/2 = 1$
- o Les atomes aux centres de la maille : 3

Il existe 6 ions S^{2-} dans la maille

Zn²⁺:

- à 3/8 \vec{C} (6 atomes) : $6 \cdot 1/3 = 2$
- Les atomes à l'intérieur de la maille (3+1) comptent pour 1

Il existe 6 ions Zn²⁺ dans la maille

d'où la coordinence est :

6-6

La formule stœchiométrique :

Zn₆S₆

- **Masse volumique**

$$\rho = Z \cdot M / \eta \cdot V$$

Z=nombre de motif

M= masse molaire

 η =nombre d'avogadro

V=volume de la maille

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

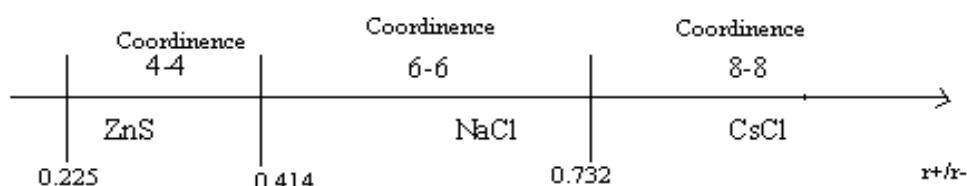
- **Compacité**

Compacité $\sigma = \text{volume occupé par les sphères/volume de la maille}$

$$\sigma = (Z \cdot (4/3) \pi (r^+ + r^-)^3 / V) \cdot 100$$

Z= nombre de motif par maille et V= volume de la maille

Au final ; selon les r^+/r^- des trois structures types, nous pouvons conclure que plus **la coordinence** augmente, plus le rapport des ions r^+/r^- augmente.



Remarque 2

Il est à noter que cette classification connaît certaines exceptions. Ces dernières se présentent étant des anomalies si on prend en compte seulement le rapport r^+ / r^- . Ces

anomalies s'expliquent par le fait que le caractère de la liaison entre le métal et le non métal est un caractère plus covalent qu'ionique.

Pour une classification plus juste, nous utilisons la loi de Pauling pour le calcul du pourcentage ionique :

$$IMx = 100(1 - e^{(-\frac{(Xm - Xx)^2}{4})})$$

Xm, Xx : Electronégativités du métal et non métal respectivement

III.3.2.4- Structure rutile (TiO_2)

La rutile appartient à la classe des composés dont la structure type est : AB_2 ; comme le chlorure de cadmium ou l'iodure de cadmium

-Description de la structure TiO_2

L'oxyde de titane, communément connu par la rutile, possède trois variétés allotropiques. La plus stables des variétés est bien celle qui se présente dans le système quadratique avec les paramètres de la maille suivant:

$$a = b = 4.59 \text{ \AA}$$

$$c = 2.96 \text{ \AA}$$

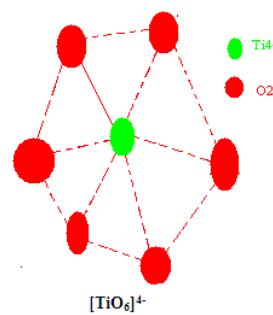
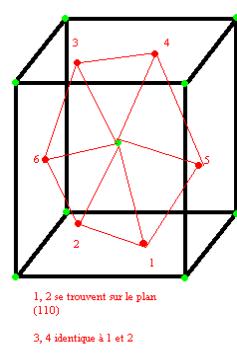
Les ions Ti^{4+} occupent :

- **Les sommets** : un ion à chaque sommet : $8 * 1/8 = 1$
- **Centre du volume** : un ion au centre du volume : $1 * 1/1 = 1$

Deux ions Ti^{4+} par maille.

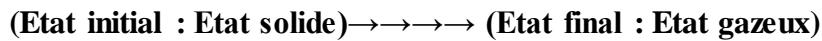
Alors que les ions O^{2-} occupent les sites $[TiO_6]^{4-}$

dont la représentation est comme suit :



III.4- Energie réticulaire du cristal (E_R)

Le facteur qui exprime la stabilité des cristaux ioniques est appelé **énergie réticulaire** et il est noté E_R . Cette énergie est considérée étant l'énergie interne standard (à 0K) d'une réaction de dissociation durant une transformation de l'état solide à l'état gazeux



Cette énergie est positive, et, non mesurable mais calculable par le biais de l'enthalpie standard.

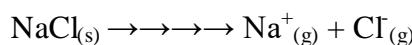


$$E_R = \Delta U^\circ = \Delta H^\circ (T)$$

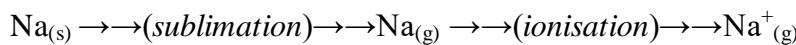
$\Delta H^\circ (T)$: enthalpie réticulaire standard.

Exemple :

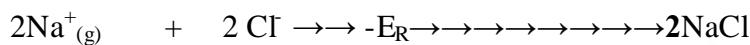
Pour la transformation suivante :



Le calcul de l'énergie réticulaire impose le calcul des enthalpies et des énergies de transformations suivantes :



Le cycle global de toutes ces transformations s'écrit comme suit



$$-2E_R = -2E_i(Na^+) - 2\downarrow \Delta H^\circ_{(\text{sub})}(Na) - 2E_{AE}(Cl) - 2\Delta H^\circ_{(\text{diss})}(Cl) + 2 \Delta H^\circ_{(\text{formation})}(NaCl)$$

$$E_R = Ei(Na^+) + \Delta H^\circ_{(sub)}(Na) + E_{AE}(Cl) + \Delta H^\circ_{(diss)}(Cl) - \Delta H^\circ_{(formation)}(NaCl)$$

Ce cycle est appelé le cycle de BORN HARBER