الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université
Yahia FARES de MEDEA

Faculté des Sciences

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة يحي فارس بالمدية

كلية العلوم

N°:...../CSF/2020

POLYCOPIE DE COURS

« CHIMIE INORGANIQUE »

Auteur :

Dr. Boucherit Nabila

Destiné aux étudiants de

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie

Niveau : 2ème année licence

Année :

Approuvé par le Conseil Scientifique de la Faculté en date du :

Préambule

Ce polycopié a été conçu comme outil pédagogique, il permet de mettre l'accent d'une manière simple et pertinente sur les principes et les concepts fondamentaux de la chimie de l'état solide. Ainsi, il constitue un support de cours dévolu, équilibré et descriptif vis-à-vis les structures des matériaux depuis les atomes jusqu'à le cristal.

En effet, le cours de chimie inorganique a été rédigé à l'intention des étudiants de L2 Chimie, il aborde dans la totalité cinq chapitres dont chacun est relié à une présentation spectaculaire de nombreux exemples.

Ces chapitres traitent respectivement :

- **Les matériaux solides** : dans ce chapitre la classification des solides, les défauts cristallins ainsi que leurs propriétés physiques ont été détaillés.

- **L'introduction à la cristallographie** : ce chapitre décrit le cristal microscopique en tenant compte les concepts indispensables pour appréhender bien la cristallographie. Il s'agit des notions de la maille, de la structure cristalline, des indices de Miller, ainsi que les propriétés de symétrie et les systèmes cristallins qui conduisent aux quatorze réseaux de Bravais.

- **Les structures métalliques** : ce chapitre implique la mise en aperçu des métaux ayant des structures cristallines compactes et semi-compacte, où les deux types de sites cristallographiques ont été démontrés et puis les deux types d'alliages pouvant être formés ont été illustrés.

- **Les structures ioniques** : dans ce chapitre, les principaux solides ioniques ayant une structure binaire avec les différents indices d'ionicité, ont été démontrés.

- **Les structures covalentes et moléculaires** : ce dernier chapitre détaille d'une part les structures cristallines des deux formes allotropiques du carbone : diamant et graphite, et d'autre part il décrit les cristaux moléculaires de type van der Waals et à liaison hydrogène.

A la fin, ce polycopié a été consolidé par une série d'exercices d'application pour renforcer les connaissances des notions présentées auparavant.

Sommaire

Chapitre I : Structure des matériaux solides

I.1 Notions générales 1
I.1.1 Matériau solide 1
I.1.2 Cristal parfait 1
I.1.3 Cristal réel 2
I.1.4 Types de défauts 2
I.2 Structure des matériaux 4
I.2.1 Atomes 4
I.2.2 Liaisons entre atomes 4
I.2.3 Liaison métallique 4
I.2.4 Liaison covalente 8
I.2.5 Liaison ionique 8
I.2.6 Liaison hydrogène 8
I.2.7 Liaison de van der Waals 9
I.3 Energie réticulaire (Er) 9

Chapitre II: Introduction à la cristallographie

II.1 Notions générales 11
II.1.1 Le réseau spatial 11
II.1.2 Le motif 11
II.1.3 La maille 11
II.1.4 Rangé réticulaire 12
II.1.5 Plan réticulaire 12
II.2 Systèmes cristallins 13
II.2.1 Système cubique 14
II.2.2 Système hexagonal 14
II.2.3 Système orthorhombique 15
II.2.4 Système clinorhombique 15
II.2.5 Système rhomboédrique 15
II.2.6 Système quadratique 16
II.2.7 Système triclinique 16

II.3 Paramètres de maille 16
II.3.1 Nombre de motif par maille : « Z » 16
II.3.2 Paramètre de maille : « a » 16
II.3.3 Masse volumique : « ρ » 16
II.3.4 Nombre de coordination ou la coordinance 17
II.3.5 Compacité 17
II.4 Opérations de symétrie 17
II.4.1 Définition 17
II.4.2 Éléments de symétrie 19
II.4.3 Symétrie des cristaux 19
II.5 Réseau réciproque 22
II.5.1 Définition 22
II.5.2 Caractéristiques du réseau réciproque 22

Chapitre III : Structures métalliques

III.1 Notions générale 24
III.1.1 Rappels 24
III.1.2 Propriétés des métaux 24
III.2 Modélisation microscopique d'une structure métallique : Modèle des sphères dures 25
III.2.1 Disposition carrée : système semi-compact : Cubique Centré : CC 25
III.2.2 Disposition triangulaire 28
III.3 Formes allotropiques des métaux 32
III.4 Sites interstitiels 33
III.4.1 Sites octaédriques 33
III.4.2 Sites tétraédriques 33
III.4.3 Sites interstitiels dans une maille cubique centrée (CC) 34
III.4.4 Sites interstitiels dans une maille cubique à faces centrées 35
III.4.5 Sites interstitiels dans une maille hexagonale compacte 36
III.5Notion d'alliage 36
III.5.1 Alliage d'insertion 37
III.5.2 Alliage de substitution 38

Chapitre IV : Structures ioniques

IV.1 Notions générales 40
IV.1.1 Rappels 40
IV.1.2 Structure 40
IV.2 Cristaux de type AB 41
IV.2.1 Cristaux type CsCl 41
IV.2.2 Cristaux type NaCl 42
IV.2.3 Cristaux type ZnS 42
IV.3 Cristaux de type AB_2 44
IV.3.1 Cristaux type Fluorine 44
IV.3.2 Cristaux type rutile (TiO_2) 45

Chapitre V: Structures covalentes et moléculaires

V.1 Structures covalentes 47
V.1.1 Notions générales 47
V.1.2 Structure type diamant 47
V.1.3 Structure type graphite 49
V.2 Structures moléculaires 51
V.2.1 Cristaux moléculaires de van der Waals 51
V.2.2 Cristaux moléculaires de liaison hydrogène 54
Exercices d'application 57
Références bibliographiques 63

Chapitre I : Structure des matériaux solides

I.1 Notions générales

I.1.1 Matériau solide

C'est une matière composée de particules discrètes, ayant une taille submicroscopique, dont les lois de comportement sont décrites par les théories atomiques. Les états d'organisation de la matière sont très variés depuis le désordre complet des entités constitutives jusqu'à l'ordre quasi parfait des atomes dans un monocristal. (Figure1)

a. Matériau cristallin : Les entités s'empilent selon un motif qui se répète périodiquement dans l'espace à courte ou à grande distance. La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif.

b. Matériaux amorphe : c'est un matériau dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et à grande distance, ce qui le distingue des composés cristallisés. Le verre, les élastomères et les liquides sont des composés amorphes.

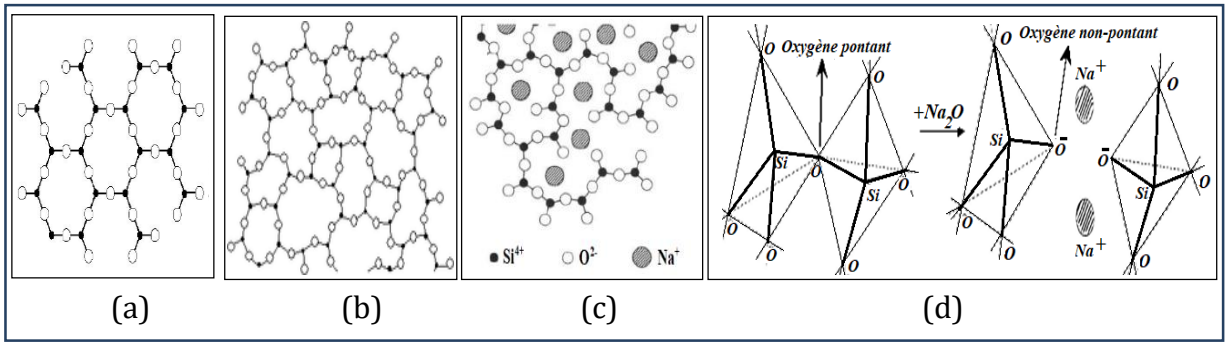


Figure 1 *: Structure de la silice cristalline (a), rupture de l'ordre à longue distance dans la silice vitreuse (b), les verres silicatés (c) et Rupture d'un pont Si-O-Si par adjonction d'une molécule de modificateur Na_2O (d).*

I.1.2 Cristal parfait

C'est un ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Il forme une structure tri périodique de dimension infinie, il est sans défauts et les particules du cristal peuvent être constituées d'atomes, d'ions, d'une ou de plusieurs molécules. (Figure 1).

I.1.3 Cristal réel

C'est un arrangement de particules qui s'écarte localement de la structure d'un cristal parfait, en raison de présence de défauts cristallins qui sont à l'origine de certaines propriétés des matériaux. Ces défauts sont exploités par une insuffisance, une absence, une imperfection, ou une difformité.

I.1.4 Types de défauts

a. ***Défauts ponctuels* :** ces défauts se limitent à un nœud du réseau. Ils désignent une perturbation de la périodicité cristalline dont le volume est de l'ordre de grandeur du volume atomique (figure 2). Ces défauts peuvent être de différentes natures :

- ✓ **Lacune ponctuelle :** c'est un site du réseau qui ne contient aucun motif (vide).
- ✓ **Atome interstitiel :**il s'agit d'un atome (étranger ou non) qui s'insère dans les espaces vides du réseau. La taille de l'atome étranger est en général inférieure à celle de l'atome de réseau.
- ✓ **Atome de substitution :** il s'agit d'un atome étranger qui remplace la position régulière d'un atome occupée par un atome du cristal, il est en général de même taille que celle de l'atome du réseau.

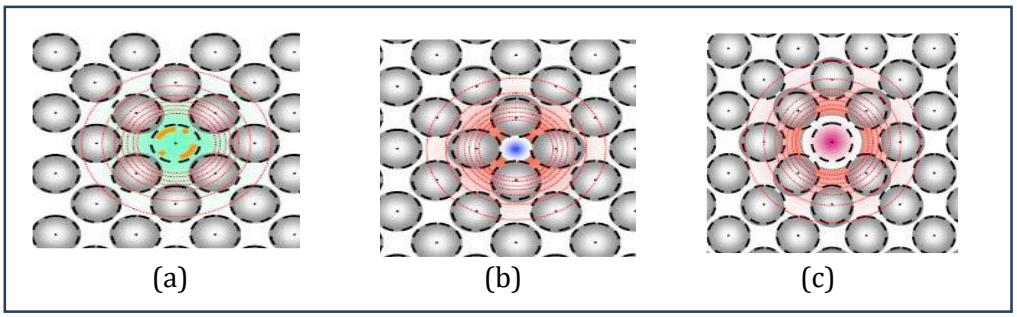


Figure 2 : *Défauts ponctuels, Lacune (a), Atome interstitiel (b), Atome de substitution (c).*

b. ***Association de défauts :*** Les défauts ponctuels ne sont pas toujours isolés, ils peuvent parfois s'associer.

- ✓ ***Défaut de SCHOTTKY***: association de lacunes de deux ou plusieurs éléments différents
- ✓ ***Défaut de FRENKEL :*** association d'un atome auto-interstitiel et d'une lacune du même élément.

c. ***Défauts linéaires ou dislocation :*** Les dislocations sont obtenues par le glissement d'une partie du cristal le long d'un plan. La ligne de dislocation proprement dite correspond à la ligne du plan de glissement séparant la partie du cristal qui a glissé de celle qui est restée immobile. Il existe deux types de dislocations : de coin et de vis (figure 3).

La dislocation mixte consiste en un enchainement de deux dislocations différentes.

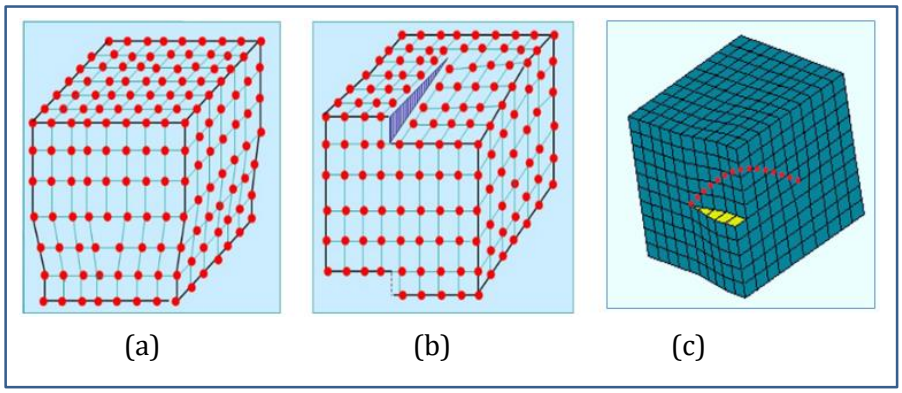


Figure 3 : *Défauts linéaires, (A) : coin, (B) : vis et (C) : mixte.*

d. ***Défauts surfaciques*** : Ils correspondent à une région perturbée du cristal dont le volume est comparable à celui d'un plan d'atomes. Des exemples de défauts planaires sont les surfaces libres et les joints de grains des surfaces frontières entre les cristallites constituant les échantillons polycristallins (Figure 4a). Les défauts d'empilement sont également courants dans les structures compactes formées par les métaux (Figure 4b).

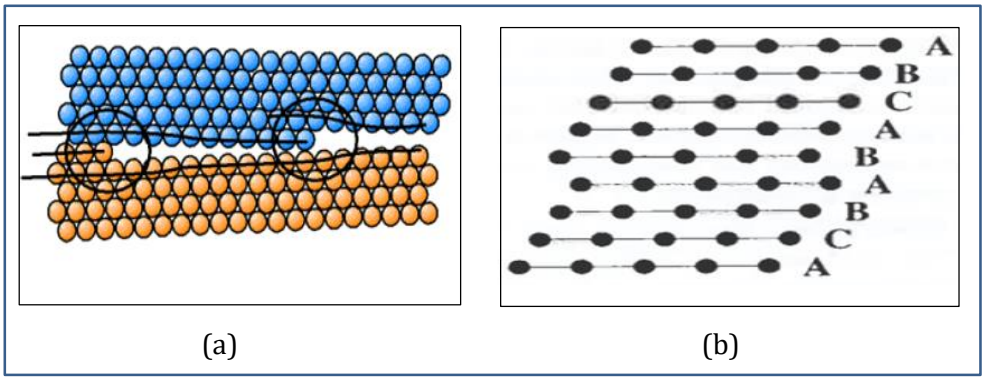


Figure 4 : *Défauts surfaciques, (a) : joints de grains, (b) défauts d'empilement.*

e. ***Défauts électroniques :*** un défaut électronique est une migration d'un électron de la bande de valence de solide cristallin vers la bande de conduction ce qui est traduit par la formation d'un trou d'électron au niveau de la bande de valence.

I.2 Structure des matériaux

I.2.1 Atomes

Selon la classification périodique des éléments de Mendeleïev, les trois quarts des éléments sont des métaux. La première colonne contient les métaux alcalins (sauf H), la deuxième les métaux alcalino-terreux, l'avant-dernière les halogènes et la dernière les gaz nobles (ou gaz rares).

Les éléments non métalliques sont les métalloïdes (B, Si, As, Te, Ge, Sb, Po), les halogènes, les gaz rares ainsi que H, C, N, O, P, S et Se.

Cette classification a pour conséquence, la classification d'énergie d'ionisation, d'électronégativité, d'affinité électronique, de rayon atomique, la nature métallique et l'activité chimique (métaux).

I.2.2 Liaisons entre atomes

Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau par conséquent, elles sont à l'origine de sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité et sa densité. Les forces interatomiques responsables à la cohésion du solide sont chimiques et physiques. Le tableau 1, résume une quantification des forces d'attractions dans un solide.

I.2.3 Liaison métallique

Les métaux, sont caractérisés par une faible énergie d'ionisation. Les électrons de valence, sont très faiblement liés au noyau de l'atome métallique. Ces électrons ne sont pas liés à un atome déterminé, mais ils sont délocalisés et répartis dans l'ensemble du métal.

Tableau 1. *Energies de cohésion dans un solide.*

Type d'attraction	Energie ($kJ.mol^{-1}$)
Covalente	200-800
Ionique	100-600
Métallique	100 (Na)- 800 (Tungstène)
Hydrogène	10-30
van der Waals	5-10

La liaison métallique est donc caractérisée par une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons, qui assure la liaison entre les ions positifs (figure 5). La liaison métallique est une liaison forte quiagit de manière identique (isotrope) dans toutes les directions de l'espace. Ce type de liaison favorise la création destructures cristallines simples, de grande symétrie et très compactes. C'est la

présence d'électrons mobiles quipermet d'expliquer la conductivité électrique et thermique élevée des métaux.

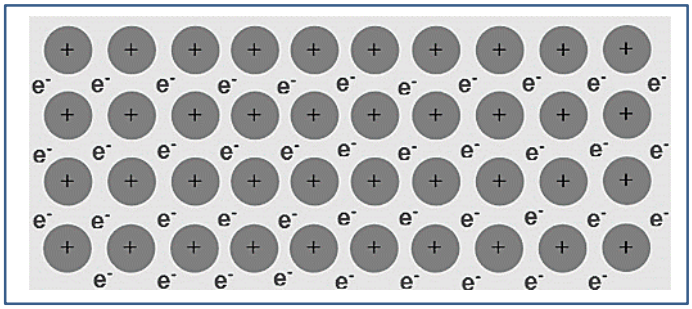


Figure 5 : *Représentation schématique de la structure électronique d'un métal*

Parmi les métaux, on peut distinguer trois catégories (voir tableau périodique) :

- Les conducteurs : les alcalins (I_A), les métaux nobles (I_B), les alcalino-terreux (II_A) et les métaux de la colonne (II_B). Ils se caractérisent par une distinction nette entre des électrons très liés aux ions, et des électrons de conduction quasi-indépendants des ions.
- Les moins bons conducteurs : les métaux de transition (III_A à VIII), les métaux de terres rares et les métaux lourds, ils correspondent à une saturation progressive d'une sous-couche inférieure d.
- Les métaux pauvres (III_B à VI_B), tels que Ga, In, Sn, Pb, Bi, Sb, . . . Ils se rapprochent par leurs propriétés des métalloïdes.

a. Théorie des bandes : Les propriétés électriques des semi-conducteurs (Ge et Si) est expliquée par la théorie des bandes d'énergie.

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci.

Dans un atome isolé, l'énergie des électrons ne peut posséder que des valeurs discrètes et bien définies. Dans un solide, la situation est intermédiaire : l'énergie d'un électron peut avoir n'importe quelle valeur à l'intérieur de certains intervalles. Cette propriété conduit à dire que le solide possède des bandes d'énergies permises, séparées par des bandes interdites. Cette représentation en bandes d'énergie est une représentation simplifiée et partielle de la densité d'états électroniques (figure 6). Les électrons du solide se répartissent dans les niveaux d'énergie autorisés.

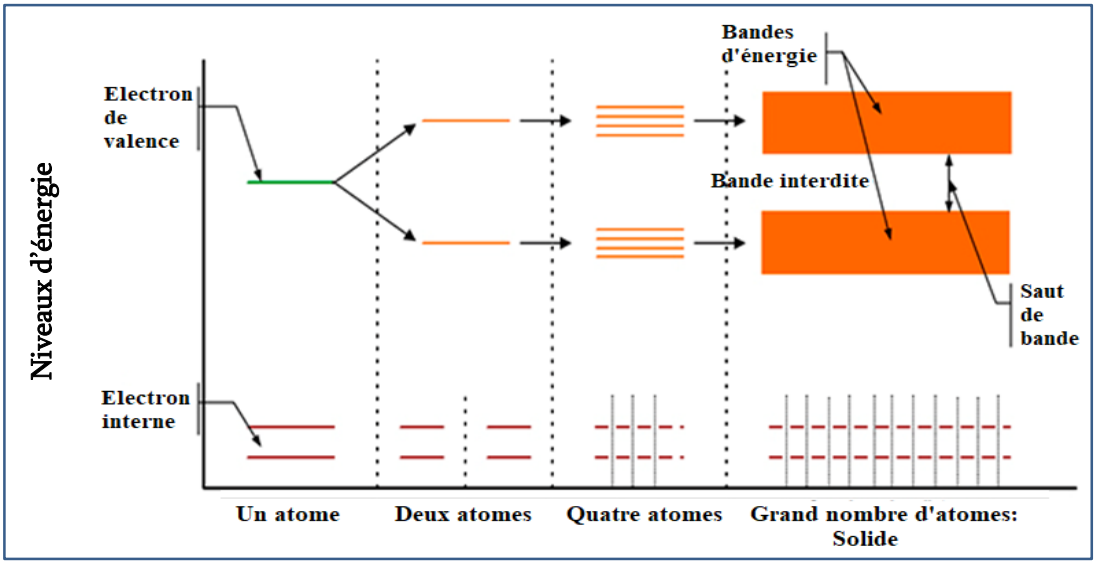


Figure 6 : *Elargissement des niveaux énergétiques des électrons de valence lorsque le nombre d'atomes rassemblés augmente*

Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible d'expliquer schématiquement les différences de comportement électrique entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur (figure 7).

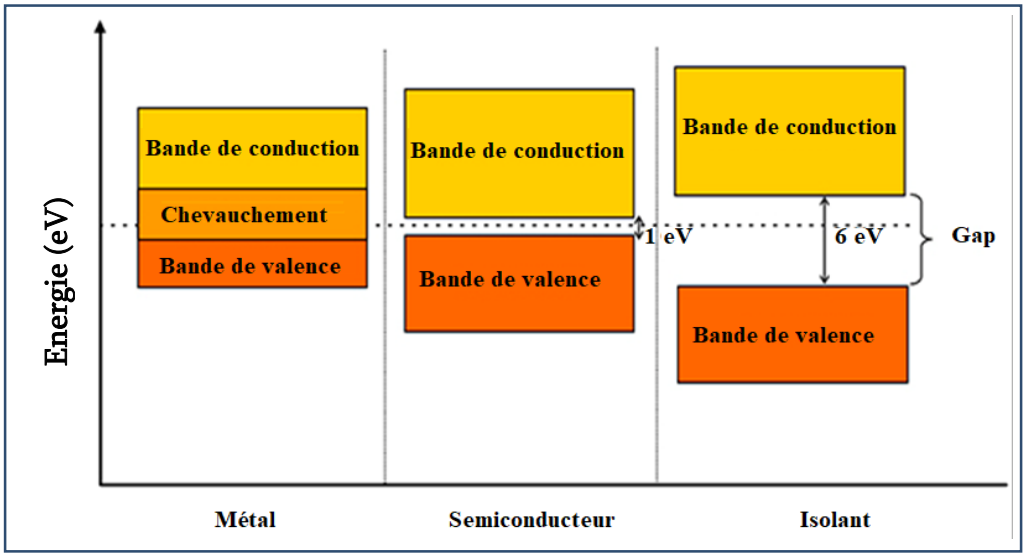


Figure 7 : *Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant*

b. Métal, isolant, semi-conducteur

✓ Le solide est un conducteur : Si la bande de conduction est partiellement occupée, même à une température de zéro kelvin, alors un faible champ électrique peut faire passer un électron aux niveaux d'énergies supérieurs, sans dépenser beaucoup d'énergie.

✓ Le solide est un isolant : Si la bande de conduction est vide et le gap est grand. Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction.

✓ Le solide est un semi-conducteur : Si la bande de conduction est vide mais le gap est faible. Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

c. *Défauts et conductivité :* Plusieurs propriétés physiques telles que : la couleur (figure 8 : La variété de couleur est liée à l'existence de défauts ponctuels), la conductivité électrique (et thermique) et même les propriétés mécaniques sont modifiées par l'existence de certains défauts.

La conductivité des métaux est dû à l'existence des porteurs de charges libres à toutes les températures. La présence des impuretés augmente la résistivité en perturbant le parcours des électrons.

La conductivité des semi-conducteurs, est assurée par un petit nombre d'électrons qui se délocalisent au fur et à mesure que la température augmente

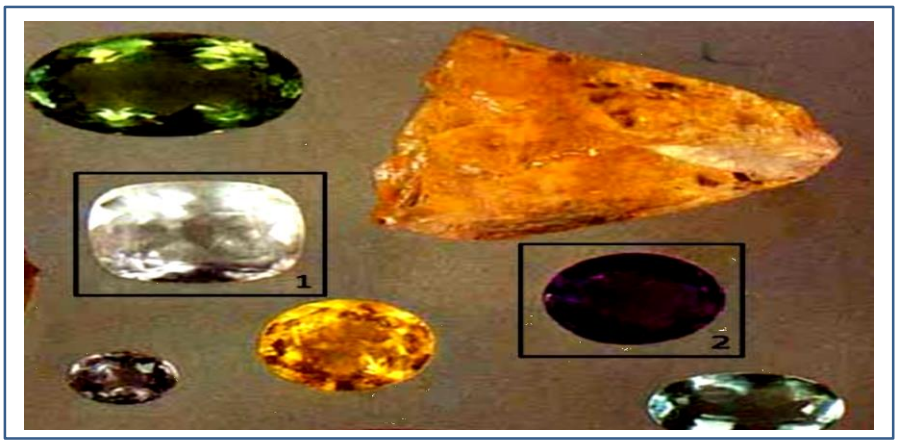


Figure 8 : *Cristaux de fluorine CaF_2. Cristaux purs et exempts de défauts : transparents* ***(1)****. Présence de lacunes : violet* ***(2)****.*

L'amélioration de la conductivité des semi-conducteur se fait par un dopage ; il s'agit d'une substitution adéquate en assurant un excès de charge positive ou négative (figure 9).

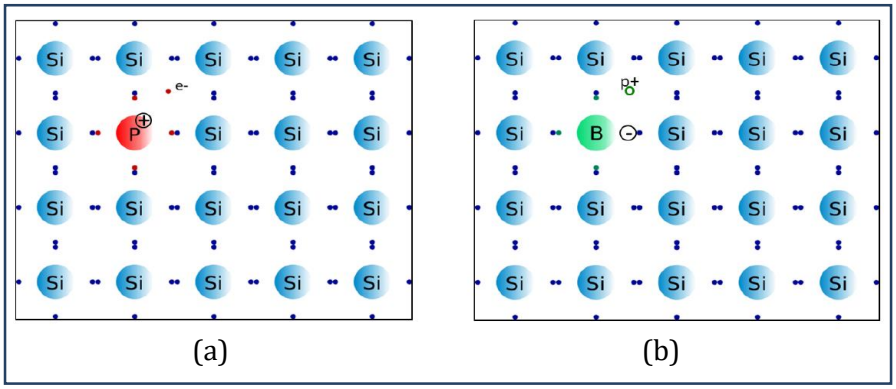


Figure 9 *: Dopage dans un cristal de silicium. (a) Le phosphore a 5 électrons de valence. (b) Le bore a 3 électrons de valence.*

I.2.4 Liaison covalente

Elle résulte de la formation d'orbitales communes, la densité électronique ne s'annulant pas entre les deux atomes. Dans certains cas (C, Si...) on assiste à la promotion d'un ou plusieurs électrons à des niveaux d'énergie supérieurs et à l'hybridation des orbitales correspondantes. Les liaisons covalentes sont dirigées, ce qui induit de fortes contraintes géométriques sur les empilements atomiques.

I.2.5 Liaison ionique

C'est une attraction électrostatique entre deux ions d'électronégativités très différentes après transfert d'un électron de valence. La densité électronique s'annule entre les deux ions qui sont donc nettement séparés. La liaison ionique est forte et non dirigée.

Lors de la formation de composés chimiques à liaison ionique, il se produit un échange d'un certain nombre d'électrons entre les différents éléments qui conduit à un ensemble électriquement neutre. Le nombre d'électrons échangés est directement lié au concept de valence.

L'empilement des atomes est régi par une compacité maximale et l'obtention de la neutralité électrique dans un volume le plus faible possible.

I.2.6 Liaison hydrogène

Elle vient d'une résonance entre deux positions d'un proton localisé entre deux anions voisins fortement électronégatifs (O^{2-}, F^{-}) où l'un possède au moins un doublet non liant, elle a donc un caractère ionique marqué. On la retrouve dans l'eau, la glace, les sels hydratés, les polymères organiques (acides...) et inorganiques (notamment les liants hydrauliques tels que les ciments).

I.2.7 Liaison de van der Waals

C'est une liaison faible, qui est due à l'attraction électrostatique entre doublets électrons-noyau des molécules. On la trouve dans les polymères organiques, la cristallisation de certains gaz à très basse température.

I.3 Energie réticulaire (Er)

La stabilité d'un cristal est caractérisée par son énergie réticulaire E_r, c'est l'énergie nécessaire pour décomposer une mole d'un solide cristallisé en ses constituants en phase gazeuse. L'énergie réticulaire est une énergie interne définie à T = 0 °K.

La technique la plus courante pour calculer l'énergie réticulaire consiste en la réalisation du cycle de Born-Haber, qui exploite plusieurs composantes énergétiques :

- L'**affinité électronique** (Ae) : c'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un anion en phase gazeuse, en formant un atome neutre ou un anion à charge inférieure.

  Ex : $Cl^-_{(g)} \rightarrow Cl_{(g)} + e^-$

- L'**énergie d'ionisation** ou **potentiel d'ionisation** ($\Delta H_{ionisation}$) :c'est l'énergie nécessaire pour éjecter un des électrons d'un atome neutre, en formant un cation.

  Ex : $Na_{(g)} \rightarrow Na^+_{(g)} + e^-$

- L'**énergie standard de dissociation** (D° ou $\Delta H_{dissociation}$): ou l'inverse de l'**énergie standard de liaison** c'est l'énergie nécessaire pour rompre une liaison entre deux atomes.

  Ex : $Cl_{2(g)} \rightarrow 2Cl_{(g)}$

- L'**énergie standard de sublimation** ($\Delta H^\circ_{sublimation}$) :c'est l'énergie nécessaire pour sublimer une mole de l'espèce.

  Ex : $Na_{(s)} \rightarrow Na_{(g)}$

- L'**énergie standard de formation** ($\Delta H°_f$) : c'est l'énergie nécessaire pour former un composé à partir de ses éléments pris dans leur état de référence.

  Ex: $Na_{(s)} + ½\ Cl_{2(g)} \rightarrow NaCl_{(s)}$

Le tableau I.1.récapitule quelques réactions de décomposition des cristaux associées à des énergies réticulaires des différents cristaux.

Tableau 2. *Energies réticulaires de quelques cristaux.*

Nature des cristaux	Réaction	Er (kj.mol^{-1})	Nature des liaisons
Covalents	$C_{(diamant)} \rightarrow C_{(g)}$	715	Liaisons fortes
	$Si_{(s)} \rightarrow Si_{(g)}$	450	
	$B_{(s)} \rightarrow B_{(g)}$	560	
Métalliques	$Na_{(s)} \rightarrow Na_{(g)}$	109	
	$Mg_{(s)} \rightarrow Mg_{(g)}$	147	
	$W_{(s)} \rightarrow W_{(g)}$	850	
Ioniques	$NaCl_{(s)} \rightarrow Na^{+}_{(g)} + Cl^{-}_{(g)}$	764	
	$MgO_{(s)} \rightarrow Mg^{2+}_{(g)} + O^{2-}_{(g)}$	3908	
Moléculaires	$I_{2(s)} \rightarrow I_{2(g}$	62	Liaisons faibles
	$H_2O_{(glace)} \rightarrow H_2O_{(g)}$	44	

Chapitre II : Introduction à la cristallographie

II.1 Notions générales

La cristallographie décrit la répartition des atomes dans l'espace et les lois géométriques qui en fixent la position. Les solides cristallins sont caractérisés par un ensemble d'atomes (molécules ou ions) arrangés périodiquement suivant les trois directions de l'espace dans un ordre strict qui définit la structure cristalline.

Les concepts fondamentaux suivants sont à la base de la description de la structure cristalline :

II.1.1 Le réseau spatial

Il est constitué d'un ensemble de points (nœuds), de dimension infinie, obtenu par translation dans l'espace de trois vecteurs non coplanaires, $\vec{a}, \vec{b}, \text{et } \vec{c}$, qui déterminent les directions et les distances entre les nœuds du réseau (figure 1a).

II.1.2 Le motif

Il constitue l'élément de base dont la répétition suivant le réseau spatial engendre le cristal. Le motif peut être un atome (ou ion) ou encore un groupe d'atomes ayant une orientation et une géométrie bien déterminées.

II.1.3 La maille

C'est unité de base d'un cristal, elle a une structure parallélépipédique. Elle est définie par les trois vecteurs ($\vec{a}, \vec{b}, \text{et } \vec{c}$) ou les six paramètres cristallographiques : paramètres linéaires (a, b, c) et paramètres angulaires (α, β, γ) (Figure 1b). Il existe deux types de mailles : simple, elle ne contient qu'un seul motif et multiple où les motifs occupent les sommets, l'intérieur ou les surfaces de la maille.

Le volume de cette maille est donné par le module du produit mixte :

$$V(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = \vec{a}.(\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{b}.(\vec{c} \wedge \vec{a}) = \vec{c}.(\vec{a} \wedge \vec{b}) \quad (1)$$

Ou encore : $V = a.b.c[1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha.\cos\beta.\cos\gamma]^{1/2}$ (2)

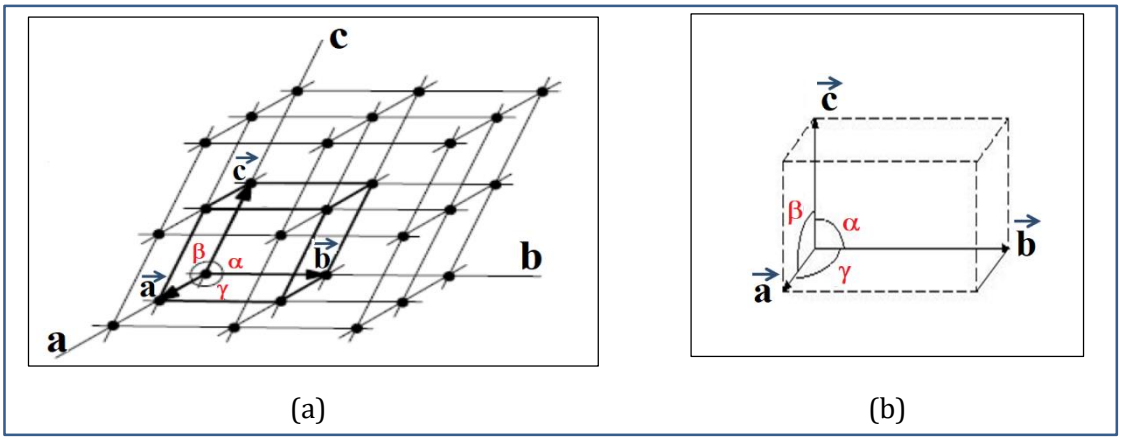


Figure 1 : *Représentation de la structure cristalline (réseau + motif) : (a) et de la maille : (b).*

II.1.4 Rangé réticulaire

Notée [u v w], c'est une droite passant par deux nœuds du réseau. Les droites qui y sont parallèles dites famille de rangées réticulaires. Cette famille ayant la même direction, est définie par les indices entiers : u, v et w qui sont les coordonnées du premier nœud à partir de l'origine et se trouvant sur la rangée de la famille passant par l'origine du repère a, b, c. (figure 2 a)

II.1.5 Plan réticulaire

Notée [*h k l*], c'est un plan réticulaire qui passe au minimum par trois nœuds non situés sur une même rangée et qui est le plus proche de l'origine. Un plan réticulaire est défini par les indices de Miller : (h, k, l). (Figure 2 b).

Tous les autres nœuds du réseau peuvent être disposés dans des plans parallèles au précédent équidistants d'une distance inter-réticulaire (d_{hkl}).

Les nœuds u, v, w de ce plan vérifient : $hu+kv+lw = m$ (m entier)

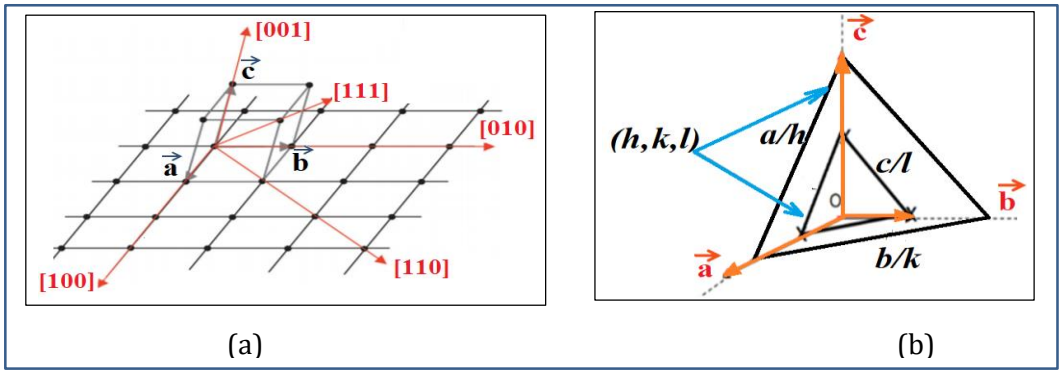


Figure 2 : *(a) Indices des principales familles de rangées réticulaires. (b) Indices de Miller.*

II.2 Systèmes cristallins

La cristallographie est basée sur la description du cristal en fonction de sa symétrie vis-à-vis la maille constitutive, c'est-à-dire les scalaires : a, b, c et les angles : α, β, γ. Les combinaisons d'axes de symétrie ont donné naissance à la classification en 7 systèmes cristallins (figure 3) :

- Pas d'axe de symétrie : système triclinique, *a*, *b*, *c*, α, β, γ quelconques
- Un axe avec rotation d'ordre 2 : système monoclinique, *a*, *b*, *c*, γ quelconques, $\alpha = \beta = \pi/2$
- Trois axes (⊥) avec rotation d'ordre 2 : système orthorhombique, *a*, *b*, *c* quelconques, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
- Un axe avec rotation d'ordre 3 : système trigonal, *a* = *b*, *c* quelconque, $\alpha = \beta = \pi/2$, $\gamma = 2\pi/3$
- Un axe avec rotation d'ordre 4 : système quadratique (tétragonal), *a* = *b*, *c* quelconque, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
- Un axe avec rotation d'ordre 6 : système hexagonal, *a* = *b*, *c* quelconque, $\alpha = \beta = \pi/2$, $\gamma = 2\pi/3$
- Quatre axes d'ordre 3 : système cubique *a* = *b* = *c*, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$.

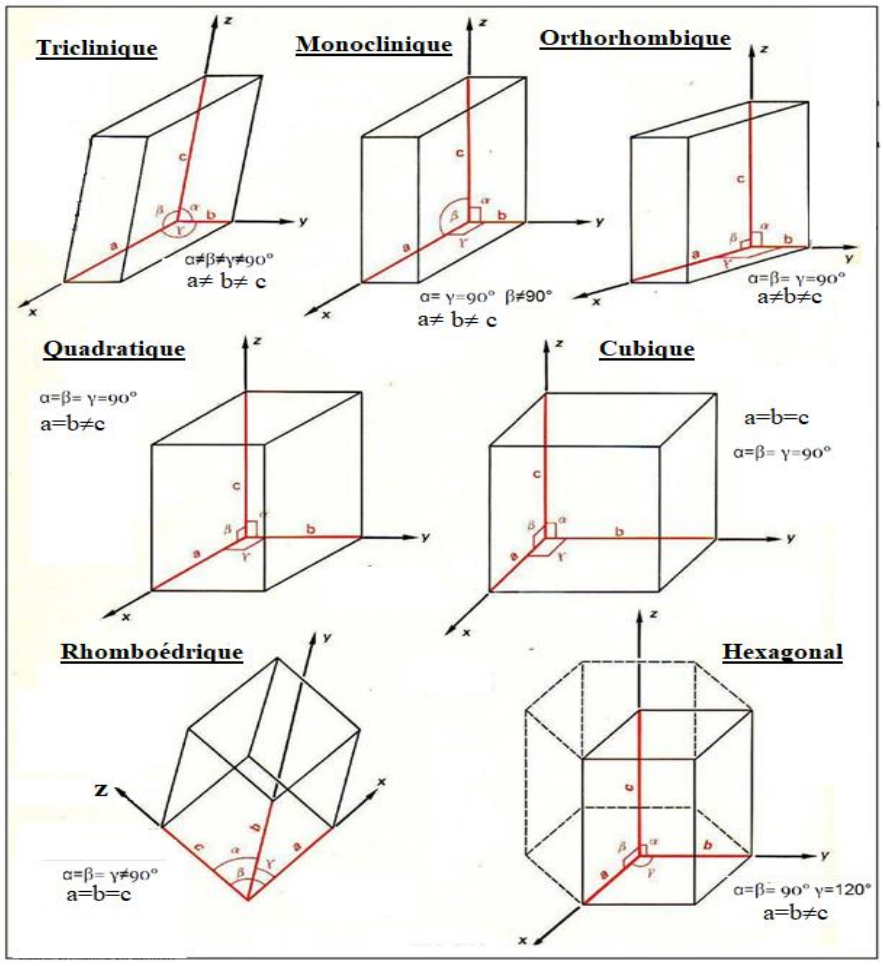


Figure 3 : *Les sept systèmes cristallins.*

Un système cristallin peut engendrer plusieurs types de mailles élémentaires, d'où, selon le mode de réseau, les 7 systèmes cristallins donnent naissance à 14 réseaux de Bravais (Tableau 1) ; les nœuds dérivent l'un par apport à l'autre par la relation de translation :

$$t' = m'a + n'b + p'c \quad (3)$$

Avec :

t': le nœud généré.

m', n' et p' : chiffres multiplicatifs.

Ces réseaux sont générés par existence de plusieurs répartitions possibles des motifs :

- **P : maille primitive**, soit simple : une entité à chaque sommet de la maille
- **I : maille multiple**, soit mode centré : une entité à chaque sommet et au centre de la maille : la translation est celle de l'origine pour occuper le centre de la maile d'où :

$$t' = \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c \quad (4)$$

- **S : maille multiple**, soit mode à bases centrées : une entité à chaque sommet et au centre des bases (deux faces opposées)*:*

$$\begin{cases} t' = \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b \quad et \quad t' = \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b + c \\ \qquad\qquad ou \\ t' = \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c \quad et \quad t' = \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c + b \\ \qquad\qquad ou \\ t' = \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c \quad et \quad t' = \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c + a \end{cases} \quad (5)$$

- **F : maille multiple**, soit mode faces centrées : une entité à chaque sommet et au centre de chaque face.

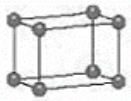
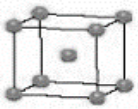
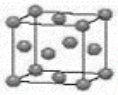
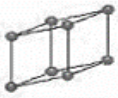
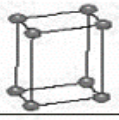
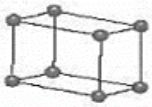
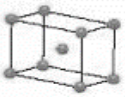
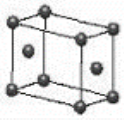
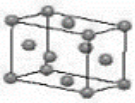
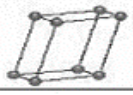
II.2.1 Système cubique

- ✓ **Système cubique simple** (système CS)
- ✓ **Système cubique centré** (système CC)
- ✓ **Système cubique faces centrées** (système CFC)

II.2.2 Système hexagonal

Le système hexagonal peut se décomposer en prismes à base losangique.

Tableau 1. *Les réseaux de Bravais.*

Mode de réseau / Système	Primitive P	Centré I	Bases centrées S	Faces centrées F	Eléments de symétrie
Cubique a=b=c α=β=γ=90°					$3C_4$, $4C_3$, $6C_2$ i , 9σ
Rhomboédrique a=b=c α=β=γ?90°					$1C_3$, $3C_2$, i 3σ
Hexagonal a=b?c α=β=90° γ=120°					$1C_6$, $6C_2$, i 7σ
Quadratique a=b?c α=β=γ=90°					$1C_4$, $4C_2$, i 5σ
Orthorhombique a ?b? c α=β=γ=90°					$3C_2$, i 3σ
Monoclinique a ?b? c α=γ=90° β					$1C_2$, i 1σ
Triclinique a ?b? c α β γ 90					i

II.2.3 Système orthorhombique

Ce système se décompose aux systèmes : simple, à deux faces centrées, à faces centrées et à prisme centré.

II.2.4 Système clinorhombique

Il comporte un système simple et un système à bases centrées.

II.2.5 Système rhomboédrique

Il contient un seul système simple.

II.2.6 Système quadratique

Il se décompose en un système simple et un système centré.

II.2.7 Système triclinique

Il comporte un seul système simple.

II.3 Paramètres de maille

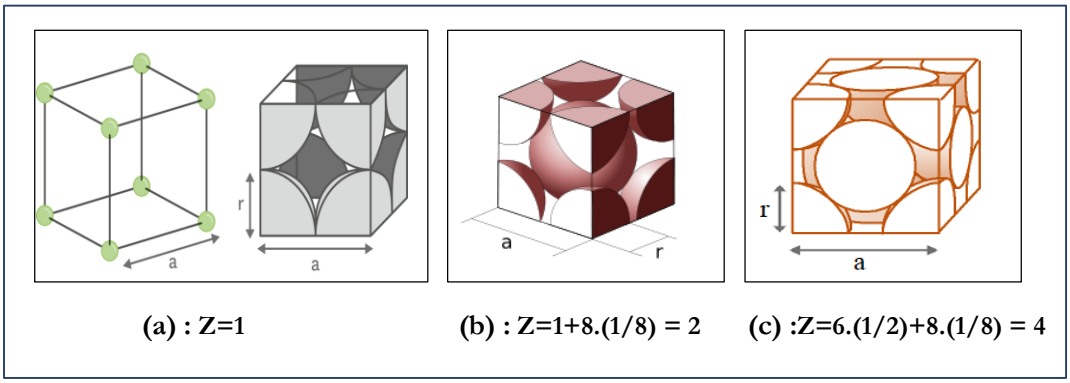
En cristallographie, on propose que les motifs (atomes, ions et molécules) se comportent comme des sphères rigides, dures et indéformables.

II.3.1 Nombre de motif par maille : « Z »

Si le motif est partagé entre n mailles, on considère seulement 1/n du motif par maille :

- Z=0 si le motif est à l'extérieur de la maille.
- *Z=1/8,* si le motif est un élément au sommet.
- Z=1/4, si le motif est un élément sur une arête.
- Z = ½, si le motif est un élément sur une face.
- Z = 1, le motif est à l'intérieur de la maille.

La figure 4, illustre la distribution des motifs dans les mailles du système cubique.



(a) : Z=1 **(b) : Z=1+8.(1/8) = 2** **(c) :Z=6.(1/2)+8.(1/8) = 4**

Figure 4 : *Distribution des motifs dans le système cubique : (a) CS, (b) CC et (c) CFC.*

II.3.2 Paramètre de maille : « a »

C'est la(es) longueur(s) caractéristique(s) du polyèdre (maille) constituant le cristal, elle donnée en fonction du rayon : atomique, covalent ou ionique.

II.3.3 Masse volumique : « ρ »

$$\rho = \frac{Z.M}{V_{maille}.N} \qquad (6)$$

Avec : V_{maille} est le volume de la maille.

II.3.4 Nombre de coordination ou la coordinance

✓ *Pour les cristaux ioniques et métalliques*, c'est le nombre de particules avec lesquelles une particule constitutive donnée d'un cristal est en contact.

✓ *Pour les cristaux covalents*, c'est le nombre de liaisons formés entre un atome et ses premiers voisins.

✓ *Pour les cristaux moléculaires*, c'est le nombre de liaisons intermoléculaires que forment une molécule avec les premières voisines.

II.3.5 Compacité

C'est le taux de solide dans le cristal, il est exprimé par le rapport entre le volume des atomes (ou ions) constitutives de la maille et le volume de la maille. Elle exprime la compacité de structure.

$$C(\%) = \frac{Volume\ de\ la\ fraction\ solide\ de\ la\ maille}{Volume\ de\ la\ maille}.100 \quad (7)$$

Ou encore :

$$C(\%) = \frac{Volume\ occupé\ par\ les\ atomes}{Volume\ de\ la\ maille}.100 \quad (8)$$

II.4 Opérations de symétrie

La symétrie des cristaux est décrite par les opérations de symétrie et les opérateurs de symétrie. La forme extérieure d'un cristal est le reflet de sa structure atomique interne. Les opérations de symétrie ponctuelle compatibles avec le réseau peuvent être des opérations simples : la réflexion et l'inversion, ou composées : la roto-réflexion et la roto-inversion.

II.4.1 Définition

Une opération de symétrie est une opération qui transforme une figure en une figure indiscernable de celle-ci (figure 5).

Une opération de symétrie dans les cristaux (appelée isométrie) est donc une opération géométrique qui amène en correspondance des sommets, des arêtes ou des faces d'un cristal.

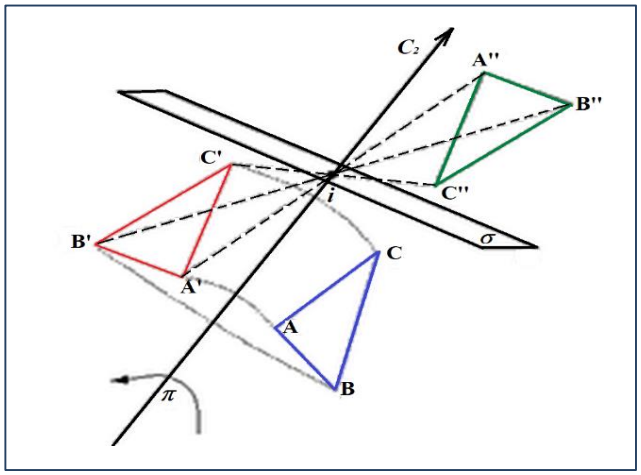


Figure 5 : *Opérations de symétrie : rotation, réflexion et inversion.*

1. *Identité (E)* : pas de changement
2. *Rotation (C_n):* une rotation d'ordre « n », est une opération dans laquelle la molécule reste inchangée après une rotation d'un angle $\theta=2\pi/n$ autour d'un axe (C_n). Par exemple : l'axe C_2 est l'axe rotation de la molécule d'H_2O, (figure 6).

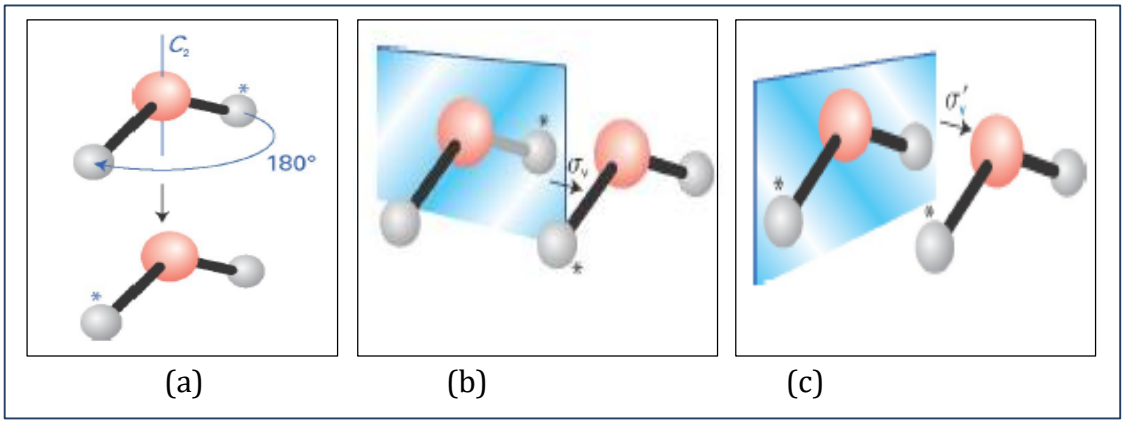


Figure 6 : *Opérations de symétrie de la molécule : H_2O.*

RMQs : - L'axe d'ordre 1 ($\theta=2\pi$) correspond à l'opération d'identité, ce qui équivaut l'absence de symétrie. N'importe quelle ligne dans n'importe quelle figure est un axe d'ordre 1.

- Si une molécule possède un axe de symétrie d'ordre 6 (C_6), il existe forcément un axe de symétrie d'ordre 2 (C_2) et un axe de symétrie d'ordre 3 (C_3) colinéaires avec C_6.

3. *Réflexion* : l'élément de symétrie est un plan miroir (σ). Si le plan de réflexion est parallèle à l'axe de rotation de la molécule, on note (σv), s'il est perpendiculaire à l'axe de rotation on note (σh).

4. *Inversion (i) :* c'est une symétrie par apport à un point, (i).

5. *Rotoréflexion (Sn) :* c'est une rotation impropre, elle est composite : rotation d'un angle autour d'un axe suivi d'une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à cet axe. La molécule CH_4 possède un axe de rotoréflexion S4, (figure 7).

RMQ : - Les opérations de symétrie suivantes sont équivalentes :

$S_4^2 \equiv C_2^1$; $S_4^4 \equiv C_2^2 \equiv 1$; $S_1 \equiv \sigma h$; $S_2 \equiv i$

6. *Rotoinversion* $(\bar{C}_n)$ *:* c'est une opération impropre, elle est composée d'une rotation d'ordre *n* autour d'un axe suivie d'une inversion par rapport à un point de cet axe.

RMQ : Les deux opérations suivantes sont équivalentes : $\bar{C}_2 \equiv m$ (plan miroir)

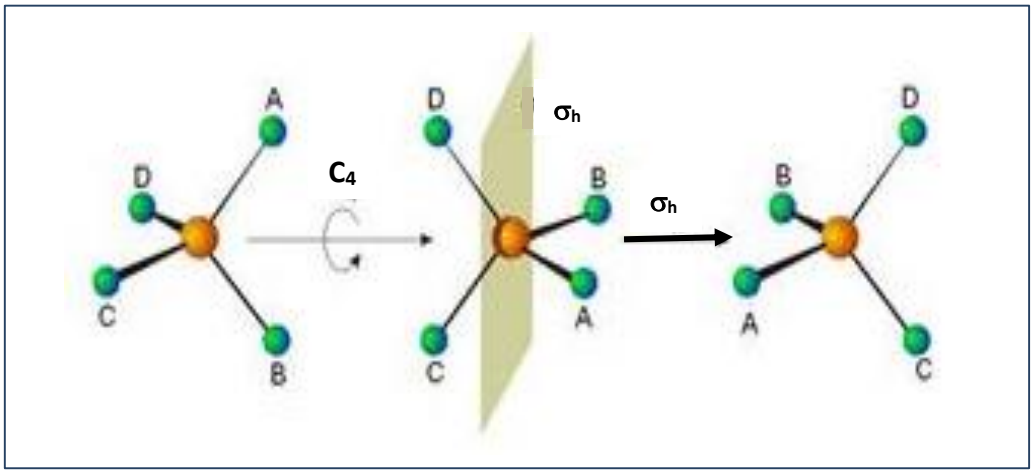


Figure 7 : *Opération de roto-réflexion :* S_4

II.4.2 Éléments de symétrie

Ils constituent l'ensemble des points fixes de l'opération de symétrie associée, qui restent inchangés par l'application de l'opération de symétrie : il peut s'agir d'un point, d'une droite ou d'un plan par rapport auquel est effectuée l'opération de symétrie.

II.4.3 Symétrie des cristaux

Les formes des cristaux ne sont pas quelconques. Il existe des très belles pièces avec des formes très bien développées. Ces formes macroscopiques traduisent le fait que les atomes sont arrangés à l'échelle microscopique.

La description d'un cristal est basée sur l'identification des axes directs et inverses de la symétrie d'orientation. Les seuls axes possibles de la symétrie cristalline sont les axes d'ordre : 1, 2, 3 4 et 6. Le symbolisme graphique pour les axes de symétrie d'orientation est illustré sur le tableau 3.
Les plans meroirs de symétrie se présentent par des traits continus sur les figures et les traits de construction restent en pointtillés.

Tableau 3. *Symboles et représentations graphiques des axes de symétrie directs et indirects*

Terminologie d'axe	Direct		Indirect	
	Symbole d'axe	**Représentation graphique**	**Symbole d'axe**	**Représentation graphique**
Ordre 1	C_1	●	$\bar{C}_1$ ou $\bar{1}$	○
Ordre 2	C_2	⬭	$\bar{C}_2$ ou $\bar{2}$	⬭
Ordre 3	C_3	△	$\bar{C}_3$ ou $\bar{3}$	△
Ordre 4	C_4	□	$\bar{C}_4$ ou $\bar{4}$	◆
Ordre 6	C_6	⬡	$\bar{C}_6$ ou $\bar{6}$	⬡

a. Dénombrement des classes de symétrie d'orientation : il s'agit de rassembler les éléments de symétrie en formant un groupe, dont il faut prendre en considération la présence simulatanée de 2 ou plusieurs de ces elements et même de leurs qualité.

Un groupe de symétrie est caractérisé par :

- Le produit des opérations de symétrie d'un groupe constitue une opération de symétrie de ce groupe
- Le produit de plusieurs opérations de symétrie *A*, *B* et *C* est associatif : $A.(B.C)=(A.B).C$
- L'identité existe toujours
- Toute opération du groupe possède une opération inverse qui appartient à ce groupe, tel que : $n.n^{-1}=1$; n^{-1} est une rotation d'un angle $(2\pi-2\pi/n)$.

Les groupes ponctuels sont au nombre de 32 classes cristallines, ils sont devisés en deux catégories:

- ✓ Groupes contenant au plus un seul axe d'ordre superieur à 2
- ✓ Groupes contenant plusieurs axes de symétrie d'ordre superieur à 2.

Le tableau 3 réparti les 32 classes cristallines en utilisant la notation internationale d'Hermann-Mauguin. Si le système possède un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, la direction de l'axe (Oz) est celle de l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé du groupe. Par ailleurs, tous les axes de symétrie sont orientés selon les directions des axes de système de coordonnées.

Ces 32 groupes ponctuels sont devisés en :

- ➢ 5 rotations

- 5 roto-inversions
- 22 opérations supplémentaires issues de la combinaison des 10 rotations et roto-inversions

Tableau 3. *Répartition des 32 Classes cristallines avec la nomination de d'Hermann-Mauguin*

Système	Groupes ponctuels
Triclinique	1, $\bar{1}$
Monoclinique	2, *m*, 2/*m*
Orthorhombique	222, 2*mm*, *mmm*
Trigonal (Rhomboédrique)	3, $\bar{3}$, 32, 3*m*, $\bar{3}$*m*
Tétragonal (Quadratique)	4, $\bar{4}$, 4/*m*, 4*mm*, 422, $\bar{4}$2*m*, 4/*mmm*
Hexagonal	6, $\bar{6}$, 6/*m*, 6*mm*, 622, $\bar{6}$ 2*m*, 6/*mmm*
Cubique	23, *m*3, 432, $\bar{4}$3*m*, *m*3*m*

b. Désignation des classes cristallines :

- ***Classes cristallines : m, 1m, 2mm, 3m, 4mm et 6mm :***

m : plan de symétrie dans le plan (c'est-à-dire le plan de l'équateur, dans la sphère de projection stéréographique, est un miroir).
1 m : un miroir perpendiculaire au plan du dessin
2mm : l'axe d'intersection de deux miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 2.
3m : l'axe d'intersection de trois miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 3.
4mm : l'axe d'intersection de quatre miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 4.
6mm : l'axe d'intersection de six miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 6.

- ***Classes cristallines : 222, 32, 422, 52 et 622 :***

2 : Axe de rotation direct perpendiculaire au plan du dessin.
222 : Deux axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan (un suivant OX et l'autre suivant OY) et leur intersection est un axe d'ordre 2 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant OZ.
23 : Trois axes de rotation directs d'ordre 2 dans le plan et quatre axes de rotation directs d'ordre 3 perpendiculaires au plan de dessin et dirigés suivant OZ.
32 : Trois axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan et un axe de rotation direct d'ordre 3 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant oz.

422 : Quatre axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan et un axe de rotation direct d'ordre 4 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant OZ.
432: Six axes de rotation directs d'ordre 2 (selon direction [1 1 0], quatre axes de rotation direct d'ordre 3 (selon direction [1 1 1] et 3 axes de rotation d'ordre 4 (selon direction [1 0 0].
622 : Six axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan et un axe de rotation direct d'ordre 6 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant OZ.

II.5 Réseau réciproque

II.5.1 Définition

Le réseau réciproque a été introduit en 1917 par Peter P. Ewald, afin de déterminer la structure cristalline en utilisant la diffraction des rayons X. Son utilité tient à ce que le réseau est la transformée de Fourier du réseau direct.

A tout réseau direct noté (R) définit par les vecteurs de maille fondamentale $(\vec{a}, \vec{b}\ et\ \vec{c})$ est associé un réseau réciproque noté (R*), définit par les vecteurs de base $(\overrightarrow{a*}, \overrightarrow{b*}\ et\ \overrightarrow{c*})$ tels que :

$$\begin{cases} \overrightarrow{a*} = 2\pi \dfrac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \\ \overrightarrow{b*} = 2\pi \dfrac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \\ \overrightarrow{c*} = 2\pi \dfrac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \end{cases} \qquad (9)$$

Avec : V est donnée par la relation (2), c'est le volume de la maille élémentaire du réseau direct. Ainsi, les vecteurs de base du réseau réciproque sont définis comme suit :

$$\begin{cases} \overrightarrow{a*}.\vec{a} = 2\pi \\ \overrightarrow{a*}.\vec{b} = 0 \\ \overrightarrow{a*}.\vec{c} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \overrightarrow{b*}.\vec{a} = 0 \\ \overrightarrow{b*}.\vec{b} = 2\pi \\ \overrightarrow{b*}.\vec{c} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \overrightarrow{c*}.\vec{a} = 0 \\ \overrightarrow{c*}.\vec{b} = 0 \\ \overrightarrow{c*}.\vec{c} = 2\pi \end{cases}$$

L'ensemble des nœuds, du réseau réciproque sont définies par les vecteurs $\overrightarrow{G_{hkl}}$, donnés par la relation :

$$\overrightarrow{G_{hkl}} = h\overrightarrow{a*} + k\overrightarrow{b*} + l\overrightarrow{c*} \qquad (10)$$

Avec : h, k et l sont les indices de Miller du réseau direct.

Le réseau réciproque a la même périodicité du réseau direct. L'intérêt d'un tel réseau vient de ce que tout vecteur du réseau réciproque $\overrightarrow{G_{hkl}}$ est perpendiculaire au plan réticulaire d'indices de Miller ($h\ k\ l$) du réseau direct.

II.5.2 Caractéristiques du réseau réciproque

- Le réseau réciproque possède les mêmes éléments de symétrie d'orientation que le réseau direct.
- La rangée [$h\ k\ l$] du réseau réciproque est orthogonale à la famille de plans ($h\ k\ l$).

- La maille réciproque a pour volume :

$$V^* = \left|\overrightarrow{a^*} \text{x} \left(\overrightarrow{b^*} \text{ x} \overrightarrow{c^*}\right)\right| \quad (11)$$

- Le volume du réseau réciproque est lié au volume du réseau direct par :

$$V^* = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (12)$$

- La dimension des vecteurs du réseau réciproque est l'inverse de l'unité.

- La relation entre la distance interréticulaire entre deux plans consécutifs $(h\ k\ l)$ du réseau direct et la norme du vecteur $\overrightarrow{G_{hkl}}$ est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} \quad (13)$$

- Les paramètres angulaires du réseau réciproque peuvent être calculés à partir de la géométrie sphérique :

$$\begin{cases} cos\alpha^* = \frac{cos\beta.cos\gamma - cos\alpha}{\sin\beta.\sin\gamma} \\ cos\beta^* = \frac{cos\alpha.cos\gamma - cos\beta}{\sin\beta.\sin\gamma} \\ cos\gamma^* = \frac{cos\alpha.cos\beta - cos\gamma}{\sin\alpha.\sin\beta} \end{cases} \quad (14)$$

RMQ : La determination de la distance interéticulaire est un paramètre important dans l'identification de la structure cristalline.
Cette distance est donnée par :

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2.b^2.c^2}{V^2}\left\{\frac{h^2 sin^2\alpha}{a^2} + \frac{k^2 sin^2\beta}{b^2} + \frac{hl^2 sin^2\gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab}(cos\alpha.cos\beta - cos\gamma)\right.$$
$$\left. + \frac{2hl}{ac}(cos\alpha.cos\gamma - cos\beta) + \frac{2kl}{ac}(cos\beta.cos\gamma - cos\alpha)\right\} \quad (15)$$

Elle est donnée pour chaque système cristallin par :

- ✓ Pour le système monoclinique : $d_{hkl} = \frac{sin\beta}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{k^2}{b^2} sin^2\beta - 2\frac{hl}{ac}cos\beta}}$
- ✓ Pour le système hexagonal: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk) + l^2(\frac{a}{c})^2}}$
- ✓ Pour le système rhomboédrique :

$$d_{hkl} = \frac{a(1 + 2cos^3\alpha - 3cos^2\alpha)}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)\, sin^2\alpha + 2(hk + kl + lh)(cos^2\alpha - cos\alpha)}}$$

- ✓ Pour le système orthorombique : $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{k^2}{b^2}}}$
- ✓ Pour le système quadratique : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2(\frac{a}{c})^2}}$
- ✓ Pour le système cubique : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

Chapitre III : Structures métalliques

III.1 Notions générale

III.1.1 Rappels

Un cristal métallique est formé d'une multitude de petits volumes polyédriques appelés grains dont la taille varie en général de 2 à 20 μm, et qui sont limités par des surfaces appelées joints de grains. Chaque grain est en fait un monocristal, c'est-à-dire un empilement régulier de cations métalliques (M^+) dont la cohésion est assurée par un gaz d'électrons.

Le matériau métallique peut être polycristallin ou monocristallin (figure 1).

Dans les cas les plus simples (métaux purs, solutions solides) tous les cristaux ont une structure et une composition identiques : le matériau est monophasé.

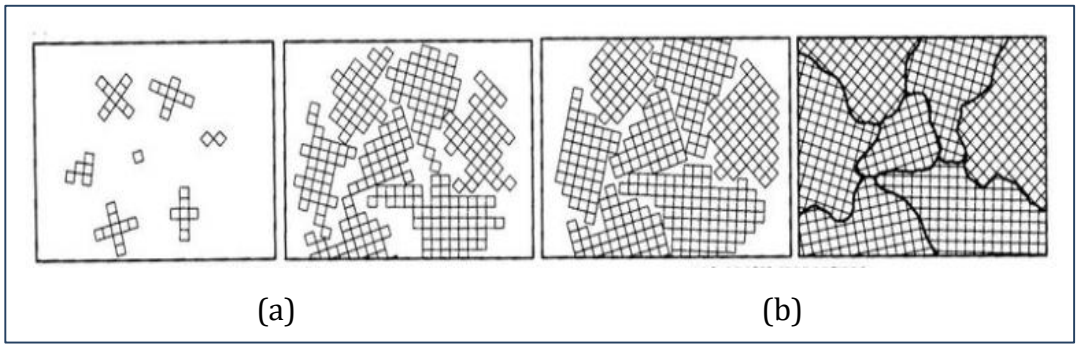


Figure 1 : *Solide monocristallin : (a) et solide polycristallin : (b).*

III.1.2 Propriétés des métaux

Les métaux représentent plus de 75% des éléments de la classification périodique. Ils possèdent l'ensemble des propriétés qui leur est commun :

- Les métaux sont de bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité (conductivité de l'ordre de 10^7 $S.m^{-1}$).
- Les métaux sont des réducteurs : ils cèdent facilement un ou plusieurs électrons.
- Les métaux possèdent un bon pouvoir réflecteur (éclat métallique).
- Les métaux ont des températures de fusion assez élevées.
  Les métaux sont malléables (peuvent être étirées en feuilles minces) et ductiles (peuvent se déformer sans casser).

III.2 Modélisation microscopique d'une structure métallique : Modèle des sphères dures

L'organisation spatiale des entités chimiques peut être décrite par leur mode d'empilement, c'est-à-dire la façon dont elles se placent les unes sur les autres. Structurellement, les métaux forment des structures compactes correspondant à l'entassement de densité maximale de sphères rigides. D'où, les sphères les plus proches voisines sont tangentes, et ceci afin d'atteindre une compacité maximale.

Suivant le type de disposition de ces sphères et leur empilement les métaux s'orientent selon trois symétries différentes (figure 2) :

- Système semi compact : cubique centré (**CC)**
- Système compact : Hexagonal compact (**HC)**
- Système compact : Cubique à faces centrées (**CFC)**

Li CC	Be HC														
Na CC	Mg HC											Al CFC			
K CC	Ca CFC	Sc HC	Ti HC	V CC	Cr CC	Mn CC	Fe CC	Co CFC	Ni CFC	Cu CFC	Zn HC	Ga Ortho			
Rb CC	Sr CFC	Y HC	Zr HC	Nb CC	Mo CC	Tc HC	Ru HC	Rh CFC	Pd CFC	Ag CFC	Cd HC	In Quad	Sn DIA		
Cs CC	Ba CC	La HC	Hf HC	Ta CC	W CC	Re HC	Os HC	Ir CFC	Pt CFC	Au CFC	Hg Rhom	Tl HC	Pb CFC	Bi Rhom	Po MonC

Figure 2 : *Distribution de la structure cristalline des métaux.*

III.2.1 Disposition carrée : système semi-compact : Cubique Centré : CC

a. Séquence d'empilement : Dans la disposition carrée, les sphères rigides sont agencées en générant des vides de forme carrée (figure 3a).

L'addition des couches supérieures est obtenue en empilant la couche d'atomes, de manière que les atomes de la couche suivante soient placés dans les vides ou interstices de la couche inférieure (Figure 3b) :

- La première couche des atomes en A (couche A) assemblés en disposition carrée créant ainsi des vides de la même forme.

- Les atomes de la seconde couche peuvent se trouver dans ces vides appelés interstices (couche B).
- La troisième couche des atomes qui occupent les interstices de la couche B et de ce fait, se superposent exactement sur les atomes de la couche A. La séquence d'empilement est alors AB AB AB…

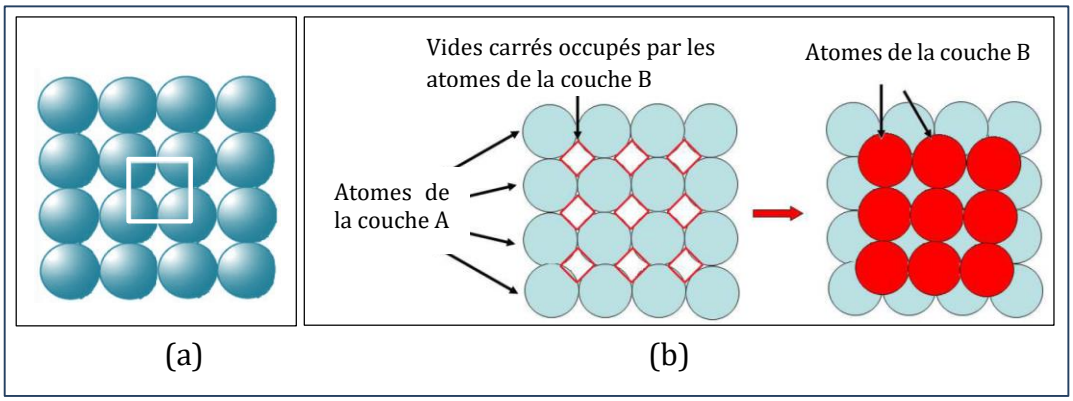


Figure 3 : *Disposition carrée (a) et empilement AB dans la disposition carrée : (b).*

b. Détermination des paramètres de maille (CC)

- **Multiplicité :** le nombre de motif par maille dans la structure CC est égale à 2, déterminé comme suit :

$$Z = (8.(1/8)+1) \text{ où } Z=2.$$

- **Coordinence :** c'est le nombre de plus proches voisins à la même distance suivant les trois directions de l'espace.

L'atome rouge avec un cercle jaune dans la figure 4 est entouré, à la même distance, par 4 atomes dans la couche A du bas et 4 atomes dans la couche A du haut. Donc la coordinence pour cet atome et pour la structure CC est égale à 8.

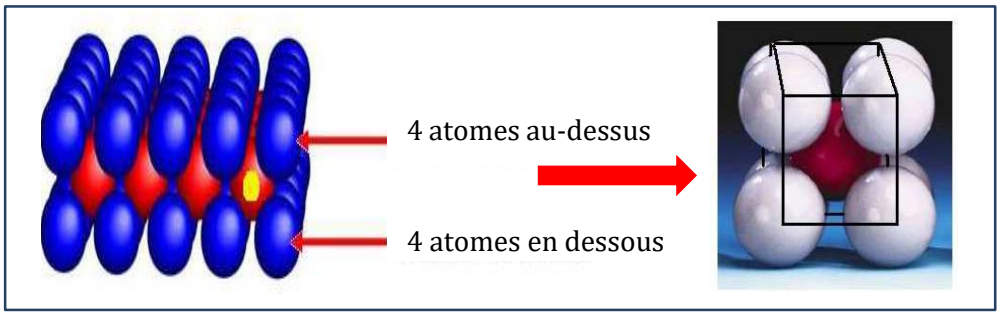


Figure 4 *: Coordinence dans une maille CC.*

- **Rangée et plan de densité maximale :** la rangée (ou plan) de densité maximale est la rangée (ou le plan) qui contient le plus grand nombre d'atomes. Dans cette symétrie c'est la rangée [111] (et le plan (1 0 0) qui passe par l'atome central et contient donc le plus grand nombre d'atomes (figure 5).

- **Relation : rayon atomique-paramètre de maille** : à partir de la rangée de densité maximale et de la figure 5, nous établissons la relation suivante :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}.r_{at} \qquad (1)$$

- **Compacité (C%) :** c'est la fraction du volume occupé par le solide dans la maille.

$$C(\%) = \frac{Z.Volume\ des\ atomes}{Volume\ de\ la\ maille}.100 \qquad (2)$$

$$V_{atome} = \frac{4}{3}.\pi.r_{at}^3 \quad \text{et} \quad V_{maille} = a^3$$

$$C(\%) = \frac{2.\frac{4}{3}.\pi.r_{at}^3}{\left({}^{4}/_{\sqrt{3}}\right).r_{at}^3}.100$$

C(%) = 68%

La fraction du solide est de 68% et celle du vide est de 32% : la structure cubique centrée est pseudo-compacte.

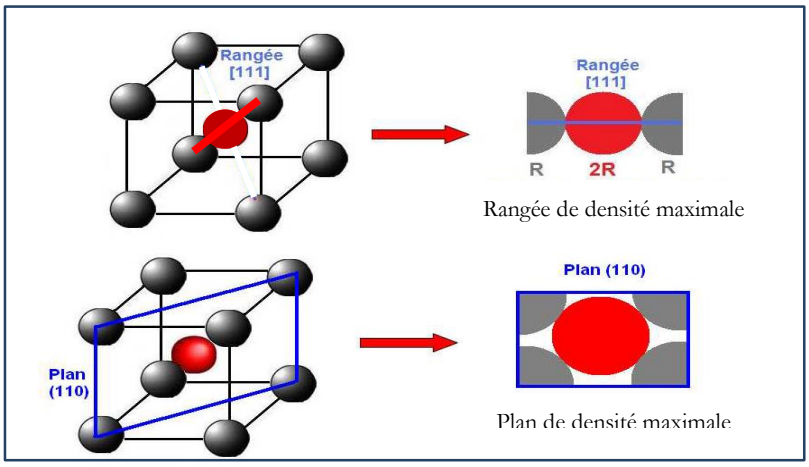


***Figure 5** : Rangée et plan de densité maximale dans la structure CC*

III.2.2 Disposition triangulaire

a. Système Cubique à Faces Centrées : CFC

Dans ce cas, l'empilement triangulaire se décrit comme suit (figure 6) :

- La première couche des atomes (couche A) assemblés créent des vides triangulaires de deux types.
- Dans la seconde couche, les atomes se trouver dans un type de vide (couche B).
- Pour la troisième couche, les atomes occupent le même type d'interstices que les atomes de la couche B et de ce fait, on obtient une couche décalée par rapport à la couche A appelée couche C.

La séquence d'empilement est alors ABC ABC ABC…

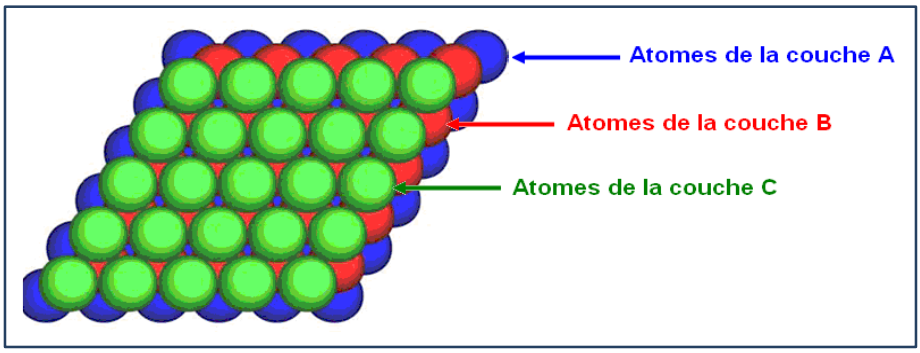


Figure 6 : *Empilement triangulaire dans une disposition carrée.*

La maille décrivant cet empilement est une maille cubique à faces centrées (Figure 7).

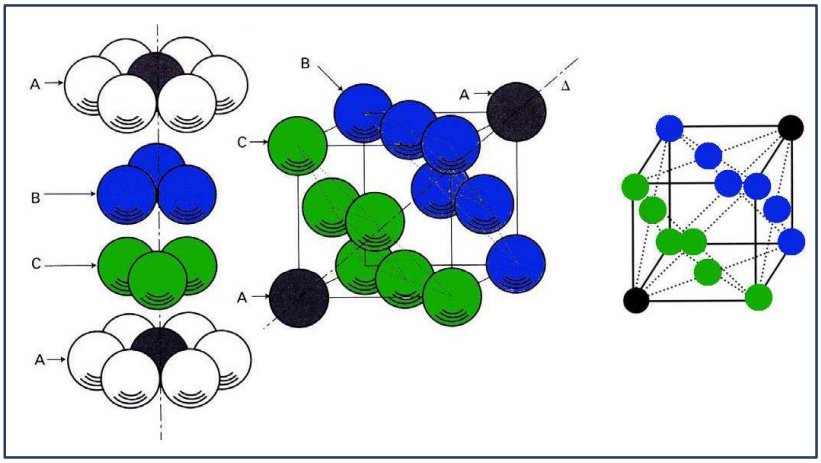


Figure 7 : *Symétrie cubique à faces centrées dans l'empilement triangulaire.*

- **Multiplicité :** le nombre de motif par maille dans la structure CFC est de 4 (8.(1/8)+6.1/2).

- **Coordinence :** selon la figure 8, la coordinence de l'atome rouge est de 12.

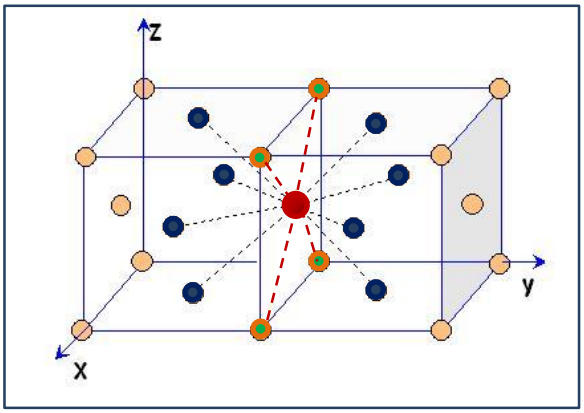


***Figure 8** : Coordinence dans une maille CFC.*

- **Rangée et plan de densité maximale :** La rangée de densité maximale est la rangée [110] et le plan de densité maximale est le plan (001), (figure 9).

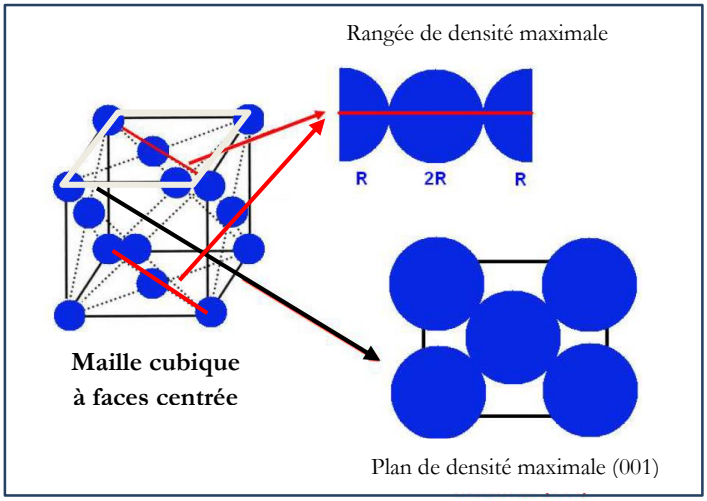


***Figure 9 :** Rangée et plan de densité maximale dans la maille CFC.*

- **Relation : rayon atomique-paramètre de maille** : à partir de la rangée de densité maximale et de la figure 8, nous établissons la relation suivante :

$a = 2.\sqrt{2}.r_{at}$

- **Compacité (C%) :** elle est donnée par la relation suivante :

$$C(\%) = \frac{Z.Volume\ des\ atomes}{Volume\ de\ la\ maille}.100$$

$$V_{atome} = \frac{4}{3}.\pi.r_{at}^3 \quad \text{et} \quad V_{maille} = a^3$$

$$C(\%) = \frac{4.\frac{4}{3}.\pi r_{at}^3}{(2.\sqrt{2}).r_{at}^3}.100$$

C(%) = 74%

La fraction du solide est de 74% et celle du vide est de 26% : la structure cubique à face centrée est compacte.

b. Système Hexagonal Compacte (HC)

La Séquence d'empilement (figure 10) la maille hexagonale compacte est décrite comme suit :

- La première couche des atomes (couche A) assemblés en disposition triangulaire créant ainsi deux types de vides représentés par des triangles.
- Dans la seconde couche, les atomes se trouvent dans un seul type de vide, (couche B).
- Pour la troisième couche, les atomes occupent le deuxième type d'interstices, différent par rapport à ce qui a été occupé par les atomes de la couche B. On obtient dans ce cas une couche qui se superpose parfaitement avec la couche A. La séquence d'empilement est alors AB AB AB…

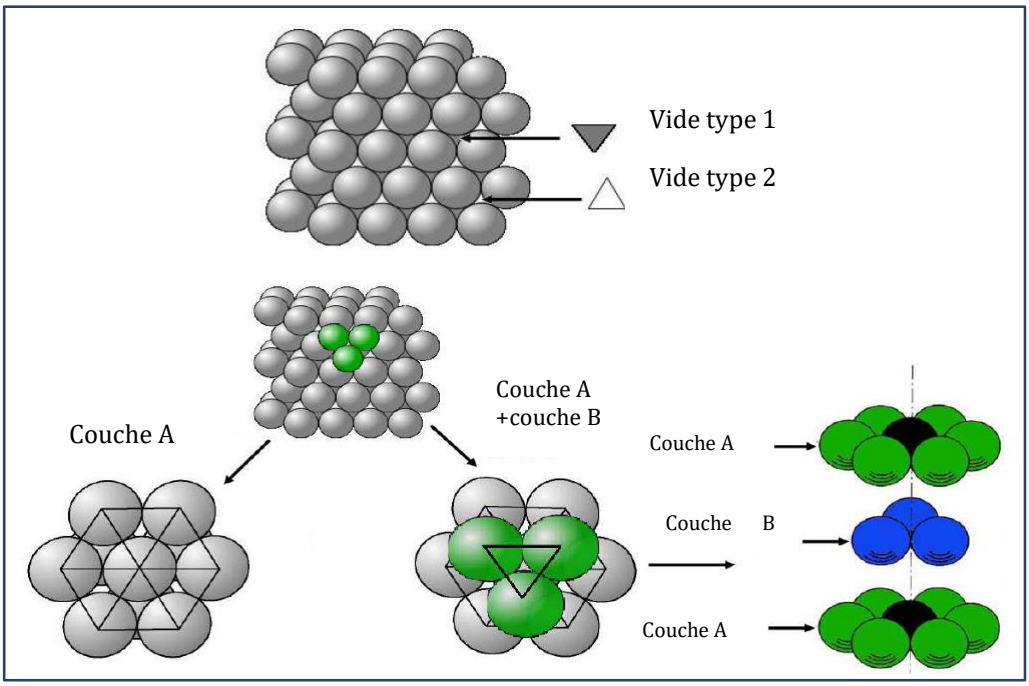


Figure 10 : *Empilement ABAB dans l'empilement triangulaire*

- **Maille élémentaire ou maille réduite** : chaque maille HC est composée de trois mailles réduites ou élémentaire, comme l'indique la figure 11.

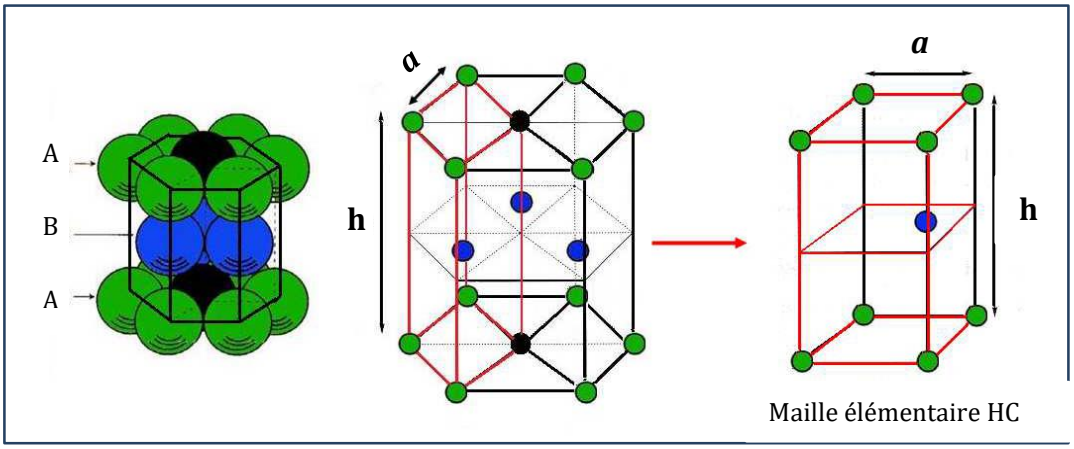


***Figure 11** : Maille HC et maille HC élémentaire.*

- **Multiplicité** : pour la maille réduite : Z = 2 : (8.(1/8)+1)

  et pour la maille principale : Z =6 : (2.12.(1/6)+3)

- **Coordinence :** selon la figure 12, la coordinence dans la maille HC est égale à 12.

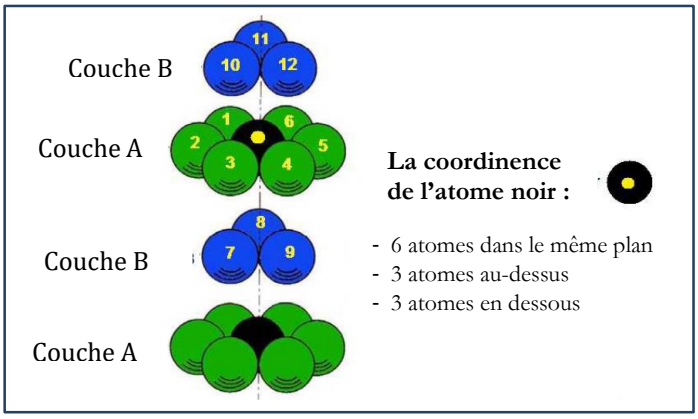


***Figure 12 :** Coordinence dans une maille HC.*

- **Rangée et plan de densité maximale :** Les rangées de densité maximale sont les rangées : [110], [100] et [010] et le plan de densité maximale dans l'hexagonal compact est le plan (001), (figure 13).

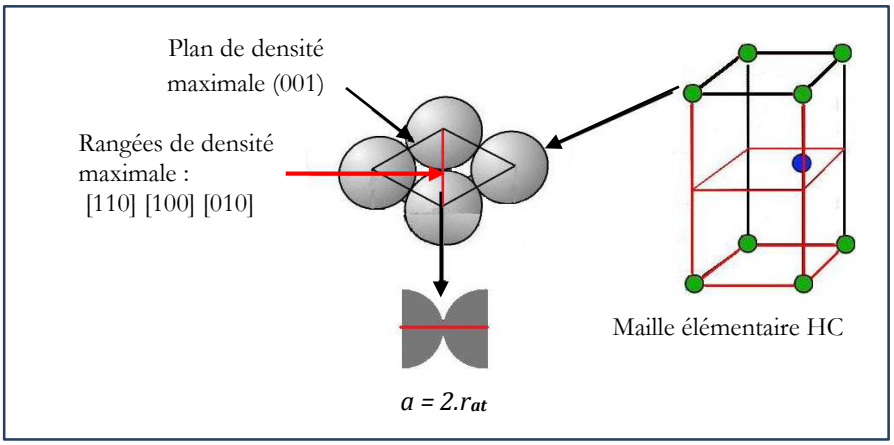


Figure 13 : *Rangées et plan de densité maximale dans la maille HC.*

- **Relation : rayon atomique-paramètre de maille (a et h)** : à partir de la rangée de densité maximale et de la figure 12, nous établissons les relations suivantes :

$a = 2.r_{at}$ et h = 1.633. a

- **Compacité (C%) :** elle est donnée par la relation suivante :

$$C(\%) = \frac{Z.Volume\ des\ atomes}{Volume\ de\ la\ maille}.100$$

$V_{atome} = \frac{4}{3}.\pi.r_{at}^3$ et $V_{maille} = a^2.h.\sin 120°$

C(%) = 74%

La fraction du solide est de 74% et celle du vide est de 26% : la structure hexagonale est une structure compacte.

III.3 Formes allotropiques des métaux

Certains corps (simples ou composés) existent sous plusieurs formes cristallines différentes, il s'agit des variétés allotropiques. Le concept d'allotropie se réfère aux différentes formes d'un élément (métallique ou non métallique) au sein de la même phase ou état de la matière. Les propriétés physiques des allotropes peuvent êtres très différentes.

Certains métaux possèdent une structure cristalline très stable à une température fixe mais, pour certains métaux, leurs structures cristallines changent lorsque la température varie et dans certains cas lorsque la pression varie aussi.

Par exemples :

- Le fer possède trois allotropes :

Fe_α (CC) : -273°C à 906°C→ Fe_γ (CFC): 906°C à 1394°C → Fe_δ (CC) à T >1394°C.

- Le titane possède deux allotropes :

Ti_α (HC) : 20°C à 883°C → Ti_β (CC) à T >883°C.

- Le cobalt possède deux allotropes :

Co_α (HC) : 20°C à 417°C → Co_β (CFC) à T > 417°C.

III.4 Sites interstitiels

Les sites interstitiels sont, les espaces vides entre les atomes dans une structure cristalline. Ces sites sont de deux formes : les sites octaédriques et les sites tétraédriques (figure 14).

III.4.1 Sites octaédriques

Ils se situent entre deux triangle sphères opposées, leurs centres forment ainsi un octaèdre.

Le rayon maximal que peut atteindre le rayon d'un site octaédrique est donné par la relation suivante :

$r_O = 0.414 \cdot r_{at}$

III.4.2 Sites tétraédriques

Ces sites sont formés par un triangle plan de sphère, surmonté d'une quatrième. Les centres de ces sphères forment un tétraèdre.

Le rayon maximal que peut atteindre le rayon d'un site tétraédrique est donné par la relation suivante :

$r_T = 0.225 \cdot r_{at}$

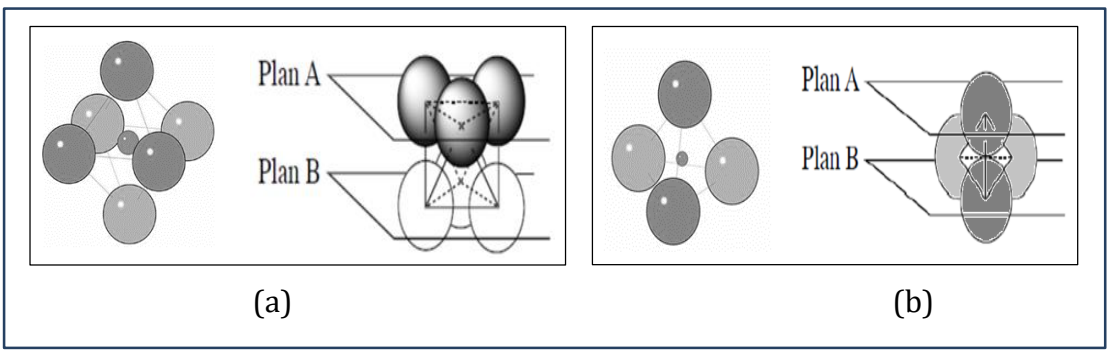


Figure 14 : *Sites : octaédrique (a) et tétraédrique (b).*

III.4.3 Sites interstitiels dans une maille cubique centrée (CC)

a. Sites octaédriques : on distingue deux types de sites octaédriques dans une maille CC (figure 15) :

- Au centre des faces, formé par l'agencement de 4 atomes aux sommets de la face en question et deux atomes au centre de deux mailles adjacentes.

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

- Au milieu des arrêtes, formé par quatre atomes des centres de 4 mailles adjacentes et deux atomes aux sommets de l'arrête en question.

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

Le nombre des sites octaédrique est : $Z_O = 6 .1/2 + 12 . 1/4 = 6$. D'où : $Z_O = 3.Z$

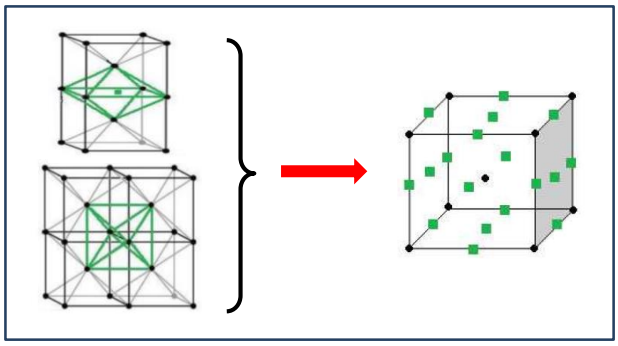


Figure 15 : *Sites octaédrique dans une maille CC.*

b. Sites tétraédriques : il existe 4 Sites tétraédriques par face et formés par assemblage de deux atomes du centre de deux mailles adjacentes et deux sommets (figure 16).

Les coordonnées de ces sites sont :

- Pour la face (bc) : **1** : (0 1/2 3/4) ; **2** : (0 3/4 /2) ; **3** : (0 1/2 1/4) ; **4** : (0 1/4 1/2)
- Pour la face (ac) : (1/2 0 1/2), (3/4 0 1/2), (1/2 0 1/4), (1/2 0 3/4)
- Pour la face (ab) : (1/4 1/2 0), (3/4 1/2 0), (1/2 1/4 0), (1/2 3/4 0)

Le nombre des sites tétraédrique est : $Z_T = 4 . 6 . 1/2 = 12$. D'où $Z_T = 6. Z_{at}$

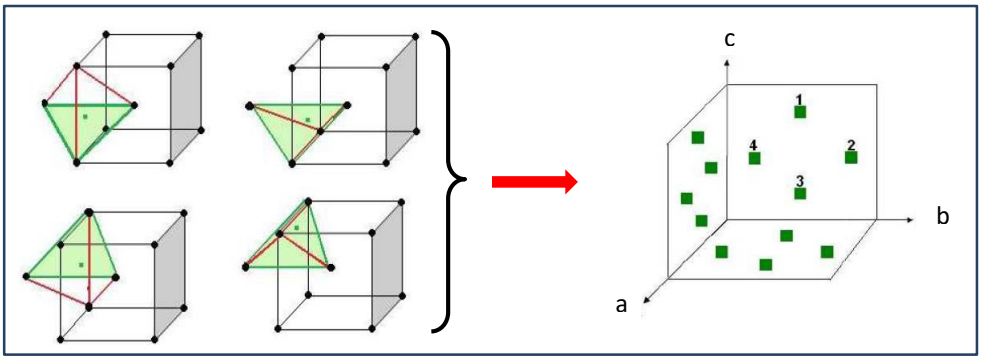


Figure 16 : *Sites tétraédrique dans une maille CC.*

III.4.4 Sites interstitiels dans une maille cubique à faces centrées

a. Sites octaédriques : il existe deux types de sites octaédriques dans une maille CFC (figure 17.a):

- Au centre de la maille, formé par les 6 atomes des centres des faces.

Les coordonnées de ces sites sont : (1/2 1/2 1/2)

- Au milieu des arrêtes, formé par quatre atomes des centres de 4 faces adjacentes et deux atomes aux sommets de l'arrête en question.

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

Le nombre des sites octaédriques est : $Z_O = 1 + 12 \cdot 1/4 = 4$. D'où $Z_O = Z_{at}$.

b. Sites tétraédriques : on dénombre 8 sites tétraédriques dans une maille CFC aux centres des mailles réduites, chaque site est formé pat un sommet et les centres des 3 faces communes à ce sommet (figure 17.b).

Les coordonnées de ces sites sont : (1/4 1/4 1/4), (1/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 1/4), (3/4 3/4 1/4), (1/4 1/4 3/4), (1/4 3/4 3/4), (3/4 1/4 3/4), (3/4 3/4 3/4).

Le nombre des sites tétraédriques est : $Z_T = 8$. D'où $Z_T = 2.Z_{at}$

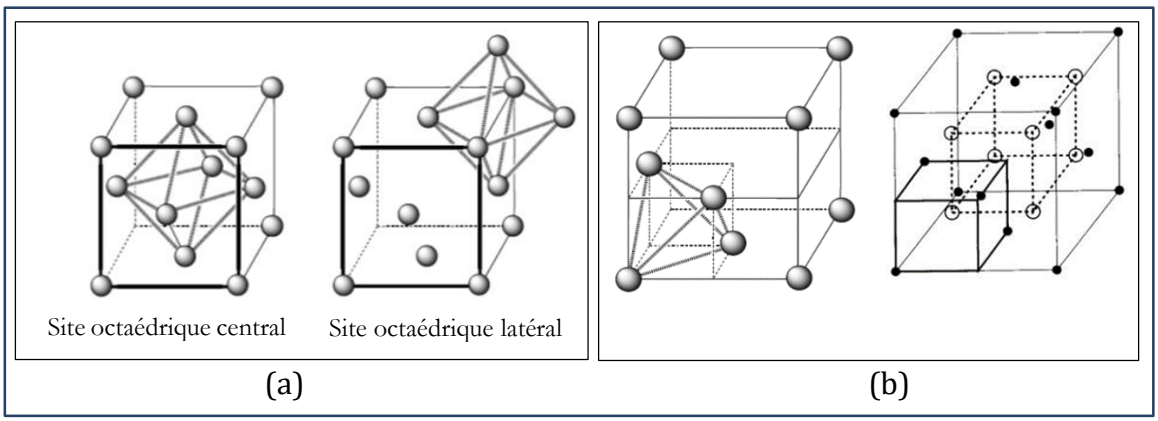


Figure 17 : *Sites octaédriques : (a) et sites tétraédriques : (b), dans une maille CFC.*

III.4.5 Sites interstitiels dans une maille hexagonale compacte

a. Sites octaédriques : dans une maille hexagonale compacte, il existe deux sites octaédriques par maille élémentaire, donc 6 sites par grande maille (figure 18 a)

Leurs coordonnées sont : (1/3 2/3 1/4) et (1/3 2/3 3/4).

Le nombre de sites octaédriques est $Z_O = 2.3 = 6$. D'où $Z_O = Z_{at}$.

b. Sites tétraédriques : dans une maille hexagonale compacte, on dénombre trois types de sites tétraédriques (figure 18 b) :

- A sommet commun : un atome du plan B forme un sommet commun à deux tétraèdres.
- A base commune : trois atomes du plan B forment une base triangulaire commune à deux tétraèdres
- Site partagé avec deux mailles adjacentes.

Les coordonnées des sites de la maille réduite sont : à base commune : (0 0 3/8) et (0 0 5/8) et celles aux sommet commun sont : (2/3 1/3 1/8) et (2/3 1/3 7/8).

Le nombre des sites tétraédriques est $Z_T = 2 + 2.3 + 2.(1/3).6 = 12$. D'où $Z_T = 2.Z_{at}$.

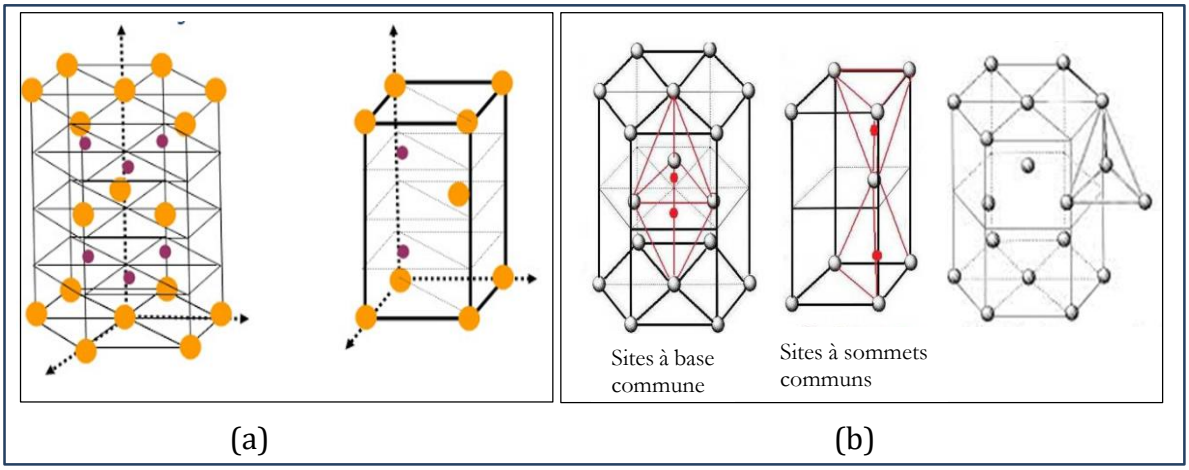


Figure 18 : *Sites octaédriques : (a) et sites tétraédriques : (b) dans une maille HC.*

III.5 Notion d'alliage

C'est une combinaison d'un métal dit hôte (ou élément de base) avec un ou plusieurs autres éléments métalliques ou non métalliques appelés hétéroatomes ou éléments d'alliage. Un alliage métallique peut être binaire, ternaire, quaternaires, ceux qui renferment successivement 2,3 ou 4 éléments.

Le réseau cristallin de l'alliage est formé à partir d'un mélange intime des composants différents, par exemple Fe-Ni, Fe-C, Cu-Ni, etc. Dans ce type, un des composants conserve son réseau cristallin, alors que l'autre ne le conserve pas : les atomes du second passent dans le premier composant.

L'intérêt des alliages est d'améliorer les propriétés des métaux, en particulier les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion.

On distingue deux types d'alliages, d'insertion et de substitution (figure 19).

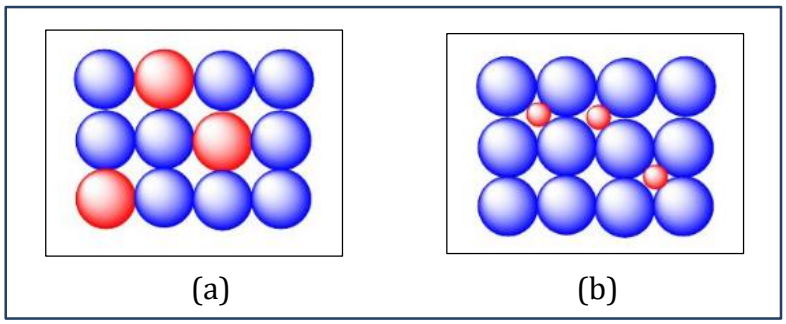


Figure 19 : *Sites Alliages : d'insertion (a) et de substitution (b).*

III.5.1 Alliage d'insertion

C'est l'introduction d'atomes de taille appropriée dans les sites cristallographiques interstitiels du réseau métallique. La réaction de formation d'un alliage d'insertion est donnée par :

$$ZM + xA \rightarrow M_ZAx$$

Avec :
Z : Nombre de motif du métal
M : Métal
x : Nombre de motif de l'hétéroatome
A : Hétéroatome

Afin de maintenir la structure cristalline du métal hôte, il faut que l'atome d'insertion doit vérifier les conditions suivantes :

- Il doit être de petite taille (H, C, N, O, etc) pour ne pas trop modifier la structure cristalline lors de l'insertion ($r \leq r_O$ et/ou $r \leq r_T$).
- Il doit être de faible teneur.

En général, c'est l'insertion d'hétéroatomes ayant des rayons supérieurs aux rayons des sites cristallographiques dans le réseau métallique qui provoque la déformation du réseau, ce qui modifié les propriétés mécaniques et l'alliage devient plus dur et plus fragile.

La fonte est un alliage fer-carbone dont la teneur de carbone est comprise entre 2 et 4.7% (à la différence de l'acier où sa teneur n'excède pas 2%), les atomes de carbone se positionnent dans les sites octaédriques de la structure CFC ou CC du fer (figure 20). L'alliage de fonte formé est très dur et très fragile sans traitement thermique.

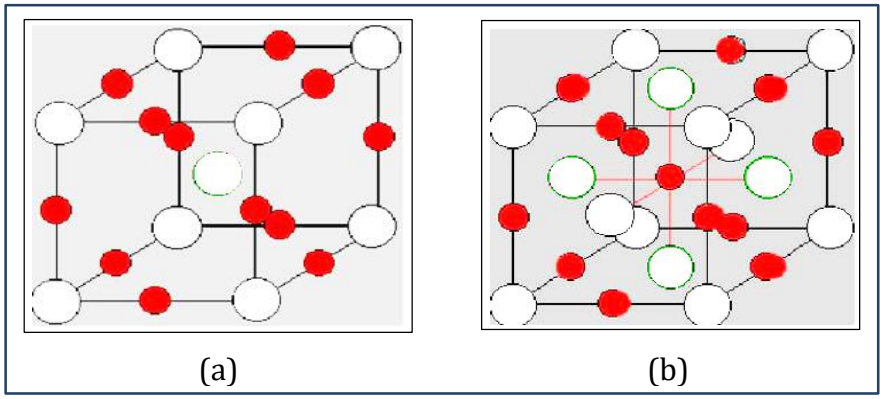


Figure 20 : *Alliages d'insertion : fer(CC)-carbone (a) et fer (CFC)-carbone. (b).*

III.5.2 Alliage de substitution

Un alliage de substitution est défini dans le cas où les hétéroatomes prennent la place de certains atomes hôtes dans la structure cristallographique.

Afin de maintenir la structure cristalline du métal hôte, il faut que les éléments de l'alliage doivent vérifier les conditions suivantes :

- Ayant la même structure cristalline.
- Ayant des rayons dont la différence avec le rayon du métal principal ne dépasse pas 15%.
- Ayant une structure similaire de la couche atomique des valences c'est-à-dire, ils doivent appartenir au même groupe de la classification périodique des éléments (absence d'affinité chimique).

Deux éléments peuvent former deux alliages de substitution, comme dans le cas de l'argent avec le cuivre ou l'or avec l'argent, dans le dernier cas (figure 21), le cuivre peut substituer avec les atomes

de l'or des centres des faces de la maille CFC de l'or ($AuCu_3$), ou avec les centres de quatre faces des atomes de l'or (AuCu).

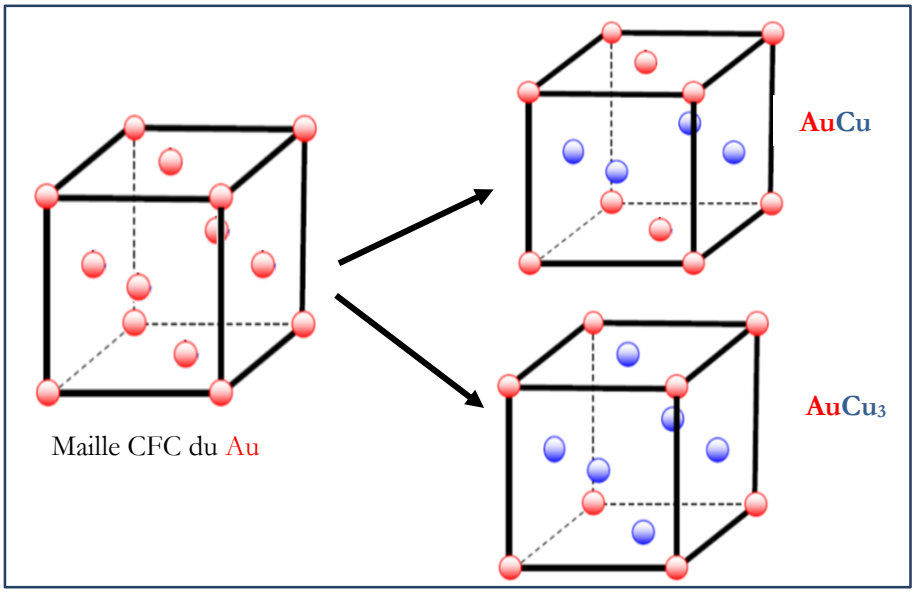


Figure 21 : *Alliages de substitution : Or-cuivre.*

Chapitre IV : Structures ioniques

IV.1 Notions générales

IV.1.1 Rappels

La liaison ionique est une forte liaison et non dirigée, elle est formée par une forte attraction entre un (des) cations ayant perdu son (ses) électron(s) et un (des) anion (s) ayant accepté ces électrons.
Les solides ioniques adoptent une structure compacte, basée sur l'augmentation des interactions électrostatiques entre les ions de charges opposés et la diminution des interactions entre les ions de charges identiques.
Les solides ioniques sont caractérisés par les propriétés suivantes :

- Mécaniques : ils sont fragiles tandis qu'ils présentent des duretés variables.
- Electrique : ils sont des mauvais conducteurs voire des isolants.
- Chimique : ils se solubilisent avec dissociation dans les liquides polaires.
- Thermiques : ils se dilatent faiblement et leur température de fusion est relativement élevée.

IV.1.2 Structure

Les cristaux ioniques sont constitués de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre, un réseau des cations et l'autre des anions. Une autre description des cristaux ioniques est telle que dans le réseau d'anions, les cations occupent les sites cristallographiques. Le cas inverse est possible également.
Les ions sont formés par à partir des éléments situés dans la partie gauche de la classification : les alcalins, les alcalinoterreux et aussi les éléments du bloc (d) qui ont une faible électronégativité et sont réducteurs, ainsi que des éléments situés dans les colonnes situées très à droite de la classification (sauf les gaz rares), qui possèdent eux une électronégativité élevée.
L'ionicité de la liaison dans les solides ioniques, est évaluée par le pourcentage d'ionicité qui est donné par :

$$I_{A-B} = 100.\left[1 - \exp\left[-\frac{(x_A - x_B)^2}{4}\right]\right]$$

Avec x_A et x_B électronégativités des éléments A et B respectivement.

IV.2 Cristaux de type AB

Afin de conserver l'électro neutralité du solide, il doit posséder autant de charges positives que de charges négatives. En effet, Celle-ci détermine la formule globale du composé ionique : $A^{-}B^{+}$, $A^{2-}B^{2+}$

Selon les rayons ioniques et la coordinence, cette classe de solide se devise en type de structure suivantes :

IV.2.1 Cristaux type CsCl

C'est une structure cubique primitive (I=75%), où les sels : CsBr, CsI, TiCl et TiBr s'organisent dans cette structure. La maille élémentaire est constituée d'un réseau simple de Cl- centré d'un ion Cs+, qui constitue la forme cristalline la plus stable (Figure 1)

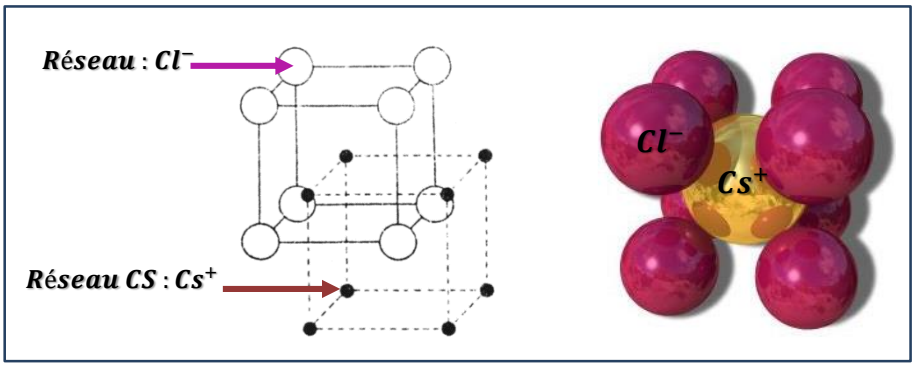


Figure 1 : *Structure type CsCl.*

- **Multiplicité :** le nombre de motif d'anions par maille est égale à 1, et celui de cation est égale 1 ($Z^- = Z^+ = 1$).

- **Coordinence :** selon la figure 1, la coordinence de l'anion par rapport cation est égale à celle cation par rapport anion est égale à 8.

- **Relation : rayon ionique-paramètre de maille** : à partir de la rangée de densité maximale (1 1 1), nous établissons la relation suivante :

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

- **Compacité :** $C(\%) = \frac{Z^+ V_{cation} + Z^- . V_{anion}}{Volume\ de\ la\ maille} . 100$

- **Masse volumique :** $\rho_{A-B} = \frac{Z^+ . M^{(cation)} + Z^- . M^{(anion)}}{a^3 . N}$

IV.2.2 Cristaux type NaCl

C'est une structure cubique primitive (I=71%), où les halogénures alcalins, les halogénures d'argent, les oxydes de Mg, de Ca, de Sr, de Ba, de Mn, de Fe, de Ni, de Co et de Cd, etc : s'organisent dans cette structure. La maille élémentaire est constituée d'un réseau cubique à face centré de l'anion et les cations occupent tous les sites octaédriques du réseau CFC de l'anion, ce qui constitue la forme cristalline la plus stable (figure 2). Une autre description du réseau type NaCl, est que l'ensemble des anions et des cations forment deux réseaux CFC imbriqués.

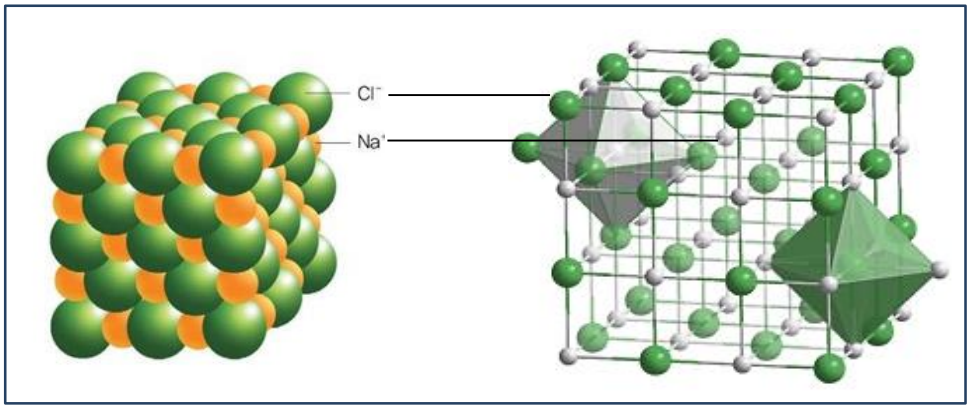


Figure 2 : *Structure type NaCl.*

- **Multiplicité :** le nombre de motif d'anions par maille est égale à 4, et celui de cation égale à 4 ($Z^- = Z^+ = 4$).

- **Coordinence :** selon la figure 1, la coordinence de l'anion/cation est égale à celle cation/anion est égale à 6.

- **Relation : rayon ionique-paramètre de maille** : à partir de la rangée de densité maximale (1 0 0), nous établissons la relation suivante :

$$\mathbf{a=2\,.\,(r^+ + r^-)}$$

- **Compacité (C%) :** $C(\%) = \frac{Z^+ V_{cation} + Z^- . V_{anion}}{Volume\ de\ la\ maille} . 100$

- **Masse volumique :** $\rho_{A-B} = \frac{Z^+ . M^{(cation)} + Z^- . M^{(anion)}}{a^3 . N}$

IV.2.3 Cristaux type ZnS

Le sulfure de zinc (I=21%) possède deux formes de structure cristalline : la blende (cubique) et le wurtzite (hexagonale) où l'un des deux ions occupent la moitié des sites tétraédriques du réseau

ionique. Les principales structures cristallines ayant la structure de sulfure de zinc sont : ZnO, BeS, MnS, ZnS, CdS, HgS BeSe, MnSe, ZnSe, HgSe BeTe, ZnTe, CdTe, HgTe, CuCl, CuBr, CuI SiC AlP, AlAs

a. Blende : C'est une structure cubique primitive, où les solides s'organisent dans cette structure. La maille élémentaire est constituée d'un réseau cubique à face centré de l'anion et les cations occupent la moitié des sites tétraédriques du réseau CFC de l'anion, qui constitue la forme cristalline la plus stable (figure 3).

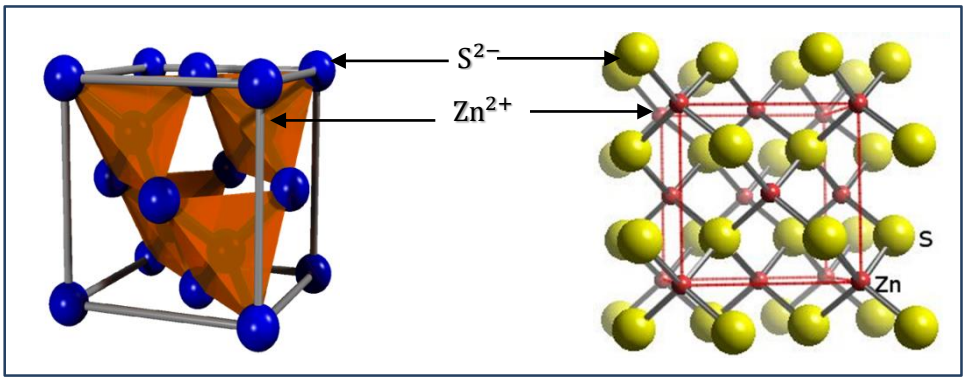


***Figure 3** : Structure type ZnS : Blende.*

- **Multiplicité :** le nombre de motif d'anions par maille est égale à 4, et celui de cation est égale à 4 ($Z^- = Z^+ = 4$).

- **Coordinence :** selon la figure 3, la coordinence de l'anion/cation est égale à celle cation/anion est égale à 4.

- **Relation : rayon ionique-paramètre de maille** : Les ions Zn^{2+} et S^{2-} sont tangents selon la diagonale d'un petit cube d'arête a/2, donc :

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

- **Compacité :** $C(\%) = \frac{Z^+ V_{cation} + Z^- . V_{anion}}{Volume\ de\ la\ maille}.100$

- **Masse volumique :** $\rho_{A-B} = \frac{Z^+ . M^{(cation)} + Z^- . M^{(anion)}}{a^3 . N}$

b. Wurtzite : La maille élémentaire est constituée d'un réseau hexagonale compacte des anions et les cations occupent la moitié des sites tétraédriques du réseau HC de l'anion, qui constitue la forme cristalline la plus stable (figure 4).

- **Multiplicité :** le nombre de motif d'anions par maille est égale à 6, et celui de cation égale à 6 ($Z^- = Z^+ = 6$).
- **Coordinence :** selon la figure 4, la coordinence de l'anion/cation est égale à celle cation/anion est égale à 4.
- **Compacité :** $C(\%) = \frac{Z^+ V_{cation} + Z^- . V_{anion}}{Volume\ de\ la\ maille} . 100$
- **Masse volumique :** $\rho_{A-B} = \frac{Z^+ . M^{(cation)} + Z^- . M^{(anion)}}{V_{maillr} . N}$

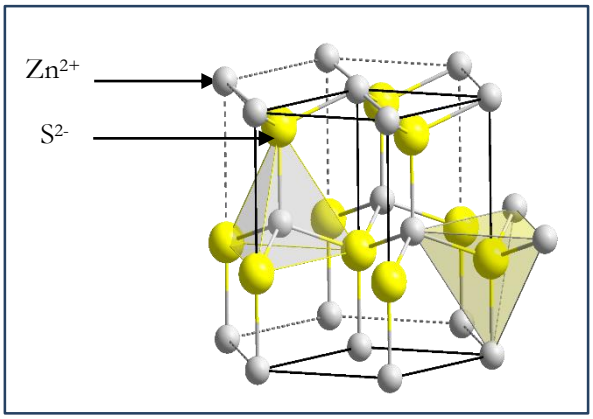


***Figure 4** : Structure type ZnS : Wurtzite.*

IV.3 Cristaux de type AB_2

Dans ce cas de cristaux où les solides ioniques sont constitués d'ions de charges différentes, le rapport des ions est l'inverse du rapport des charges des espèces.

IV.3.1 Cristaux type Fluorine

Le fluorure de calcium (II) (I = 89%) constitue un réseau primitive cubique, où les cations s'empilent dans une structure cubique à faces centrées et les anions occupent tous les sites tétraédriques du réseau des cations en formant ainsi un réseau cubique simple (figure 5). Plusieurs solides ioniques s'organisent selon la structure de la fluorine : SrF_2, $SrCl_2$, HgF_2, PbF_2, ZrO_2, CdF_2.

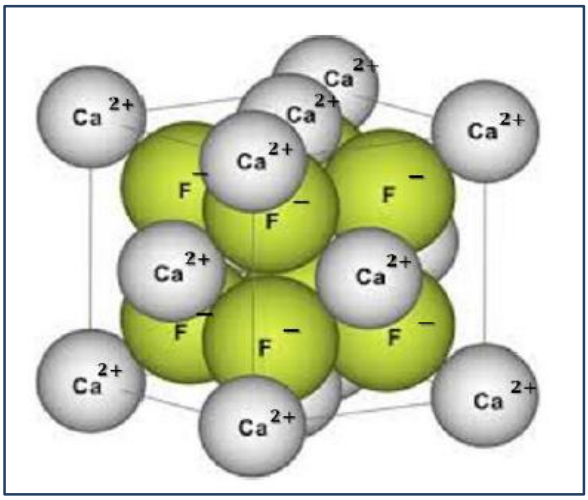


Figure 5 : *Structure type CaF_2 : fluorine.*

- **Multiplicité :** le nombre de motif d'anions par maille est égale à 8, et celui de cation égale à 4 ($Z^- = 2$. $Z^+ = 8$).

- **Coordinence :** selon la figure 5, la coordinence de l'anion/cation est égale à 4 tandis que celle cation/anion est égale à 8.

- **Relation : rayon ionique-paramètre de maille** : Les ions Zn^{2+} et S^{2-} sont tangents selon la diagonale d'un petit cube d'arête a/2, donc :

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

- **Compacité :** $C(\%) = \frac{Z^+ V_{cation} + Z^- . V_{anion}}{Volume\ de\ la\ maille} . 100$

- **Masse volumique :** $\rho_{A-B_2} = \frac{Z^+ . M^{(cation)} + Z^- . M^{(anion)}}{a^3 . N}$

IV.3.2 Cristaux type rutile (TiO_2)

C'est une maille quadratique centrée par rapport aux cations Ti^{4+} où deux anions O^{2-} se situent à l'intérieur et 4 aux faces de la maille de Ti^{4+} (figure 6).

Plusieurs cristaux ioniques s'organisent dans la structure du rutile, tels que : MgF_2, MnF_2, NiF_2, ZnF_2, MnO_2, CrO_2.

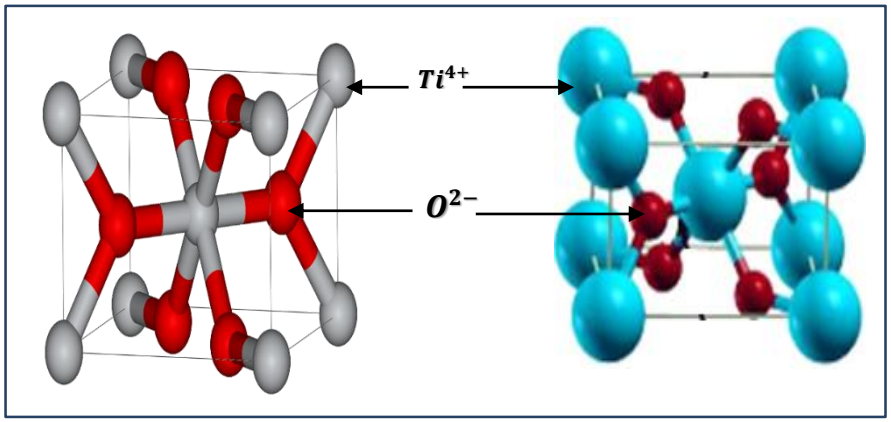


***Figure 6** : Structure type TiO_2 : Rutile.*

- **Multiplicité :** le nombre de motif d'anions par maille est égale à 4, et celui de cation égale à 2 ($Z^- = 2$. $Z^+ = 4$).

- **Coordinence :** selon la figure 6, la coordinence de l'anion/cation est égale à 3 tandis que celle cation/anion est égale à 6.

- **Compacité :** $C(\%) = \frac{Z^+ V_{cation} + Z^- . V_{anion}}{Volume\ de\ la\ maille} . 100$

- **Masse volumique :** $\rho_{A-B_2} = \frac{Z^+ . M^{(cation)} + Z^- . M^{(anion)}}{V_{maille} . N}$

Chapitre V : Structures covalentes et moléculaires

V.1 Structures covalentes

V.1.1 Notions générales

a. Rappels

Les atomes qui composent les cristaux covalents sont liés par des liaisons covalentes, qui sont des liaisons fortes et dirigées. Ces cristaux sont moins abondants que les cristaux ioniques et les cristaux métalliques.

Les solides covalents sont caractérisés par les propriétés :

- Mécaniques : ils sont très durs et faiblement résistants à la déformation.
- Electrique : ils peuvent êtres des conducteurs, des isolants ou même des semi-conducteurs.
- Thermique : ils ont en général une température de fusion élevée.

Les éléments qui conduisent à la formation des cristaux covalents sont : le carbone, le silicium, le germanium, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, sélénium et le tellure.

b. Structure

Les cristaux covalents sont constitués de motifs d'atomes non métalliques. Un solide covalent peut présenter plusieurs formes allotropiques où l'hybridation de l'atome est de type sp^3 ou sp^2, qui est responsable à la stabilité du cristal.

Cependant, à l'inverse des cristaux métalliques et les cristaux ioniques, les atomes dans les solides covalents ne constituent pas un assemblage compact, d'où l'introduction du rayon covalent. En effet, la coordinence est définie comme le nombre de liaisons σ formées entre un atome et leurs voisins.

V.1.2 Structure type diamant

C'est le prototype du solide cristallin de carbone. Dans le diamant, la maille primitive est cubique à faces centrées avec l'occupation de la moitié des sites tétraédriques, l'hybridation du carbone est donc sp^3 (la longueur de la liaison C-C est de 154 pm et l'angle $C\hat{C}C$ vaut 109.28°), (figure 1). De ce fait, le diamant est un isolant.

Les sites tétraédriques ont un rayon d'habitabilité maximale de 0.225. R_C, alors que la distance entre deux atomes de carbones adjacents (d_{C-C} = 154 pm) montre que le rayon covalent est supérieur au rayon du site tétraédrique.

Les solides covalents type diamant sont ceux du groupe IV, comme le silicium (T_{fusion} = 1414°C, d_{Si-Si} = 234.57 pm), le germanium (T_{fusion} = 938.2°C, d_{Ge-Ge}= 244.95 pm) et l'étain gris (T_{fusion} = 231.93°C, Snα, d_{Sn-Sn} = 194.46 pm). Ces solides sont caractérisés par des propriétés physiques et mécaniques différentes à celles du diamant.

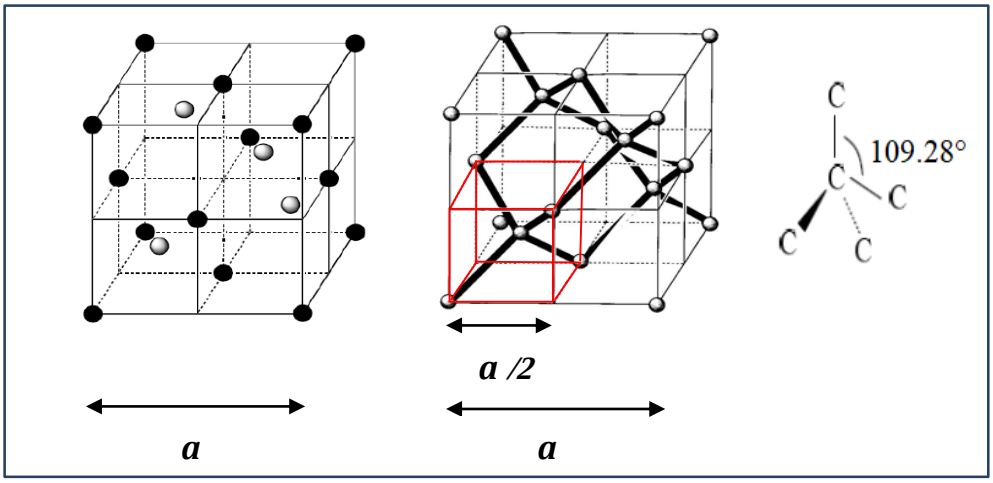


Figure 1 : *Structure type diamant.*

- **Multiplicité :** le nombre de motif de carbone par maille est la somme des atomes de la maille CFC (4) et les 4 atomes des sites tétraédriques occupés, d'où un nombre total de motif égale à 8.
- **Coordinence :** selon la figure 1, la coordinence du carbone est égale à 4.
- **Relation : rayon covalent-paramètre de maille** : Les atomes de carbone sont linéaires selon la diagonale d'une petite maille d'arête $a/2$, donc :

$$a=\frac{8}{\sqrt{3}}.R_{covalent}$$

Ainsi, la longueur de la liaison carbone-carbone est équivalente au rayon covalent du diamant ($R_{covalent}$) :

$R_{covalent}$ = 154/2, d'où : $R_{covalent}$ = 77 pm

- **Compacité :** bien que la compacité des cristaux covalents ne peut être estimée comme celle des cristaux métalliques, à cause de l'hypothèse de la forme sphérique des atomes métallique (rayon

atomique est assimilé au rayon d'une sphère), une évaluation approximative et comparative sera impliquée en utilisant le rayon covalent :

$$C(\%) = \frac{8.\frac{4}{3}.\pi.R_{covalent}^3}{\frac{8}{\sqrt{3}}.R_{covalent}^3}.100$$

$$\mathrm{C}(\%)_{\mathrm{diamant}} = 34\ \%$$

La structure du diamant est donc peu compacte par rapport aux structures métalliques.

- **Masse volumique** : elle est calculée en utilisant la formule suivante :

$$\rho_{\mathrm{diamant}} = \frac{8.M}{a^3.N_A}$$

$$\rho_{\mathrm{diamant}} = 3.54\ \mathrm{g/cm^3}$$

V.1.3 Structure type graphite

C'est la forme la plus stable du carbone aux conditions normales. La maille primitive est hexagonale non compacte même si le réseau du graphite présente une alternance AB, où ces couches ou feuillets sont parfaitement identiques mais décalés l'un par rapport à l'autre.

Le rayon covalent de carbone dans la structure graphite est plus petit que dans la structure diamant, ceci est dû est l'existence d'une liaison à caractère partiellement π (l'atome de carbone est hybridé en sp^2). Les feuillets sont stabilisés par des liaisons de type van der Waals, ce qui explique d'une part la différence de la longueur des liaisons carbone-carbone dans le plan ($d_{C\text{-}C}$ = 141.5 pm) par rapport à celles formées entre les atomes de carbone appartenant aux plans adjacents ($d_{C\text{-}C}$ = 335.4 pm) et d'autre part, l'anisotropie de la conductivité électrique qui est très différente dans le plan des feuillets et dans la direction perpendiculaire, (figure 2).

Ainsi, la faible énergie des liaisons de van der Walls qui existent entre les plans, justifie la capacité de glissement entre eux ce qui donne le caractère lubrifiant et la faible dureté du graphite.

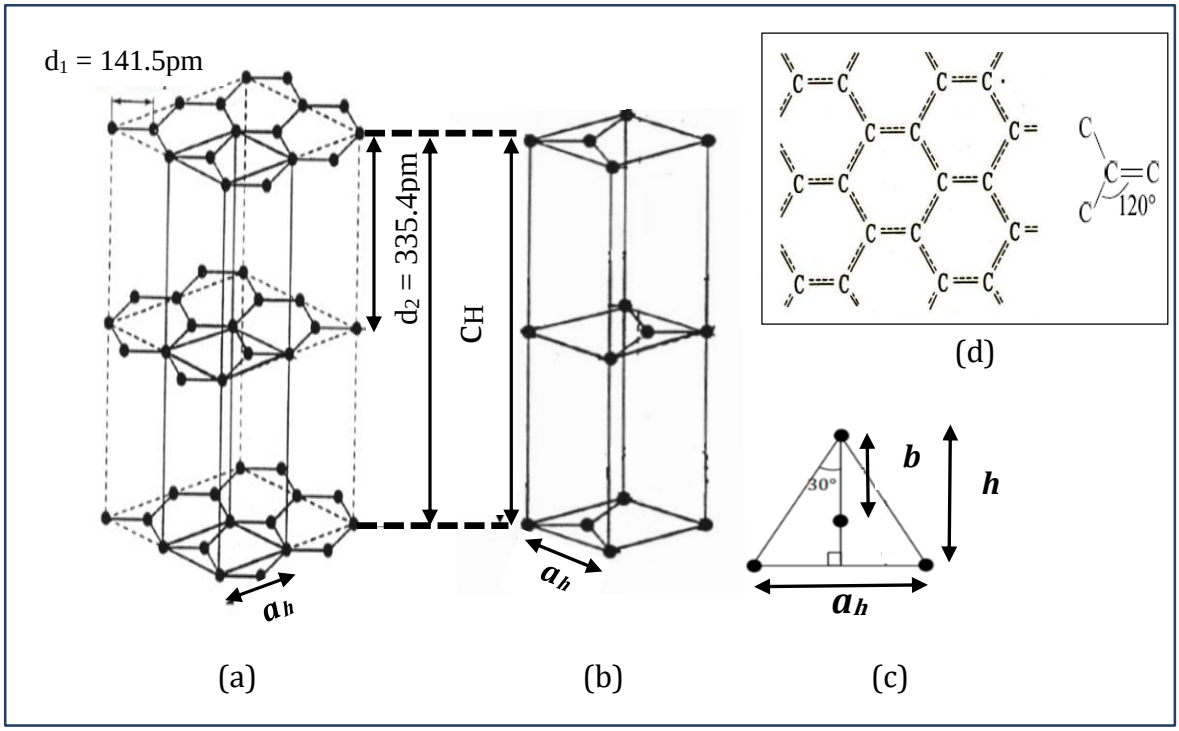


Figure 2 : *Structure type graphite (a), maille élémentaire du graphite (b), base d'une maille élémentaire (c), structure du plan covalent (d).*

- **Multiplicité :** le nombre de motif de carbone par maille élémentaire est égale à 4, répartie comme suit :

$$Z = 8.\frac{1}{8_{(sommets)}} + 4.\frac{1}{4_{(arête\ latérale)}} + 2.\frac{1}{2_{(faces)}} + 1_{\ (propore)} = 4$$

- **Coordinence :** selon la figure 2, la coordinence du carbone dans le graphite est égale à 3.

- **Relation : rayon-paramètre de maille** : on sert à identifier dans ce cas deux paramètres de maille : a_H et c_H (par existence de deux rayons de l'atome de carbone : le rayon covalent et le rayon de van der Waals) :

Si on représente la moitié du losange de base, donc un triangle équilatéral (figure 2), les deux paramètres de maille s'écrivent :

$$a_H = 2.\sqrt{3}.R_{covalent}$$

$$c_H = 4.R_{VDW}$$

Avec : le rayon covalent est équivalent à la moitié de la longueur de la liaison simple : C-C : $R_{covalent} = \frac{d_1}{2}$ = 70.75 pm et $R_{VDW} = \frac{d_2}{2}$ = 167.7 pm.

- **Compacité :** selon la figure 2.b, la compacité est évaluée en considérant la maille hexagonale élémentaire comme suit :

$$C(\%) = \frac{4.\frac{4}{3}.\pi.R_{covalent}^3}{2.R_{VDW}.2.\sqrt{3}.R_{covalent}^2.\frac{\sqrt{3}}{2}}.100$$

$C(\%)_{graphite} = 17\ \%$

- **Masse volumique** : elle est calculée par rapport à la maille élémentaire, en utilisant la formule suivante :

$$\rho_{dgraphite} = \frac{4.M}{V_{maille}.N_A}$$

$\rho_{graphite} = 2.28\ g/cm^3$

V.2 Structures moléculaires

A la différence des cristaux métalliques, ioniques et covalents, les cristaux moléculaires sont des assemblages de molécules qui gardent leur individualité au sein du solide, Presque toutes les molécules organiques cristallisées appartiennent à ce type de structure. L'énergie de cohésion provient de liaisons intermoléculaires de type van der Waals et parfois de liaisons hydrogène, ce qui justifie la faible température de fusion et de sublimation de ces cristaux.
Les cristaux moléculaires sont caractérisés par une mauvaise conductivité électrique et une faible dureté.

Comme pour les cristaux covalents, le modèle des sphères dures n'est pas adapté, car ces solides sont stabilisés par des liaisons à longues distances où l'orientation des molécules au sein de la maille doit être prise en considération.

V.2.1 Cristaux moléculaires de van der Waals

La cohésion intermoléculaire est assurée par des liaisons de van der Waals ($E_{liaison}$ = 5 à 10 kj/mol), les atomes ou molécules qui possèdent un assemblage moléculaire sont :

- Les gaz rares : Ne, Ar, Fr, Xe, ces solides s'ordonnent dans un réseau CFC
- Le dioxygène, le dioxyde de carbone et l'hémioxyde d'azote : cristallisent dans un réseau CFC. Dans les solides de CO_2 et de N_2O, les molécules s'orientent selon la diagonale de la maille.
- Le dihydrogène et l'hélium : cristallisent dans le système hexagonal compact.

- Les dihalogènes : se cristallisent dans le réseau orthorhombique, où les molécules s'alignent selon la diagonale de maille.

a. Cristal type diiode : I_2

La maille primitive des dihalogènes est orthorhombique à faces centrées, l'exemple type est celui de la maille de diiode, où les paramètres de maille valent : a= 977 pm, b = 478 pm et c = 725 pm. Dans cette classe des structures moléculaires, chaque nœud du réseau est occupé par une molécule de diiode. Les molécules de diiode s'alignent suivant deux directions de l'espace, écartées d'environ 30° et symétriques par rapport au plan *Oxz*. Ces orientations sont telles qu'elles maximisent les forces de cohésion, la maille élémentaire est celle de la figure 3.

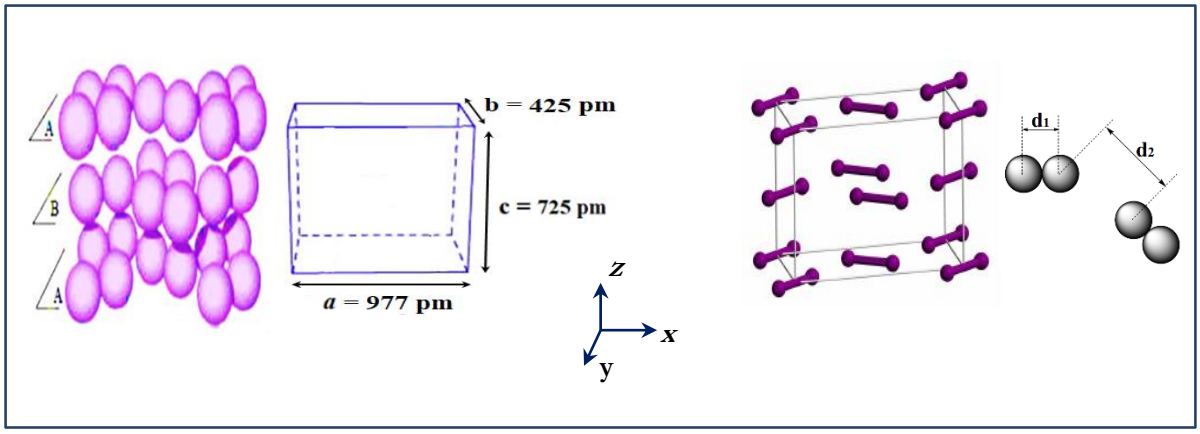


Figure 3 : *Structure cristalline du diiode.*

- **Multiplicité :** le nombre de motif de molécules de diiode par maille élémentaire est égale à 4, répartie comme suit :

$$Z = 8.\frac{1}{8}_{(sommets)} + 6.\frac{1}{2}_{(faces)} = 4$$

- **Coordinence :** elle est définit par le nombre de liaisons de van der Walls entre une molécule de I_2 et ses voisines, selon la figure 3, l'indice de coordination de cette structure est égal à 12.

- **Les paramètres de maille** : le rayon covalent est équivalent à la moitié de la distance entre deux atomes d'iode et le rayon de van der Walls exploite la moitié de la distance entre deux molécules d'iode :

$R_{covalent} = \frac{d_1}{2}$ = 135 pm et $R_{VDW} = \frac{d_2}{2}$ = 176.5 pm.

- **Compacité :** selon la figure 3, la compacité est évaluée en considérant la maille hexagonale élémentaire comme suit :

$$C(\%) = \frac{8.\frac{4}{3}.\pi.R^3_{covalent}}{V_{maille}}.100 = \frac{8.\frac{4}{3}.\pi.R^3_{covalent}}{a.b.c}$$

$C(\%)_{graphite} = 27.37\ \%$

- **Masse volumique** : elle est évaluée en utilisant la formule suivante :

$$\rho_{dgraphite} = \frac{4.M_{I_2}}{V_{maille}.N_A}$$

$\rho_{graphite} = 4.95\ g/cm^3$

b. Cristal type carboglace : CO_2

La maille primitive de la glace carbonique (T_{fusion} = -78.48 °C), est telle que les atomes de carbone de la molécule linéaire de dioxyde de carbone (neige carbonique) sont confondus avec les nœuds du réseau cubique à faces centrées (a = 353.5pm). Comme l'indique la figure 4, les molécules de CO_2 s'alignent parallèlement aux diagonales du cube selon quatre directions.

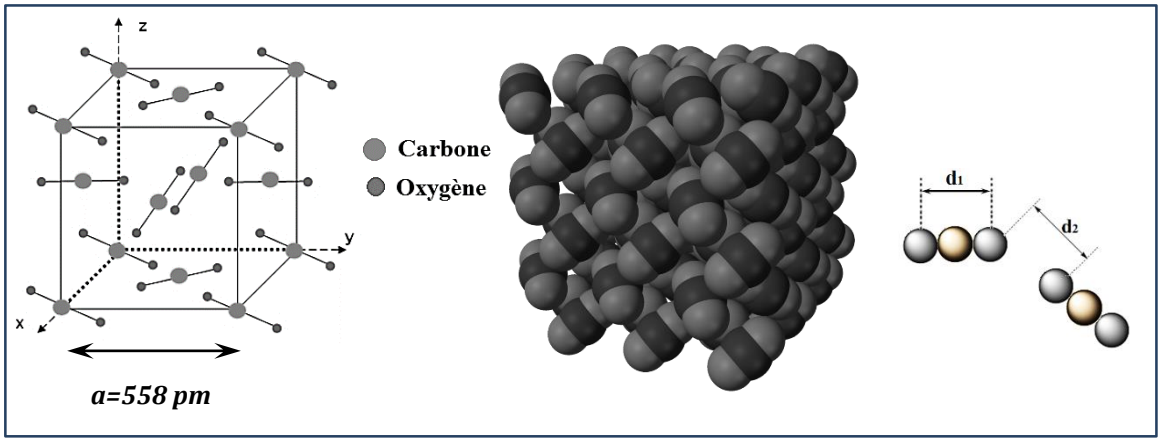


Figure 4 : *Structure cristalline de la carboglace.*

- **Multiplicité :** le nombre de motif de molécules de dioxyde de carbone par maille élémentaire est égale à 4, répartie comme suit :

$$Z = 8.\frac{1}{8}_{(sommets)} + 6.\frac{1}{2}_{(faces)} = 4$$

- **Coordinence :** elle est définit par le nombre de liaisons de van der Walls entre une molécule de CO_2 et ses voisines, pour le structure CFC, l'indice de coordination est égal à 12.

- **Les paramètres de maille** : la distance entre deux atomes d'oxygène voisins est exprimée par la distance de covalence et la distance de van der Walls.

d_1= 116.3 pm et d_2= 159.5 pm.

- **Compacité :** selon la figure 4, la compacité est évaluée en considérant la maille cubique élémentaire et que les rayons de carbone et de l'oxygène sont assimilés à leurs rayons covalents, dans ce cas la compacité est évaluée comme suit :

$$C(\%)_{\text{carboglace}} = \frac{8.\frac{4}{3}.\pi R^3_{covalent(O)} + 4.\frac{4}{3}.\pi R^3_{covalent(C)}}{V_{maille}}.100 = \frac{8.\frac{4}{3}.\pi(74.10^{-10})^3 + 4.\frac{4}{3}.\pi(77.10^{-10})^3}{(558.\ 10^{-10})^3}.100$$

$C(\%)_{\text{carboglace}}$= 12.21 %

- **Masse volumique** : elle est évaluée en utilisant la formule suivante :

$$\rho_{\text{dgraphite}} = \frac{4.M_{CO_2}}{V_{maille}.N_A}$$

$$\rho_{\text{graphite}} = 1.68\ \text{g/cm}^3$$

V.2.2 Cristaux moléculaires de liaison hydrogène

Ces structures sont stabilisées par les liaisons hydrogène (Eliaison = 10 à 30 kj/mol), où les molécules s'organisent dans les systèmes : cubique et hexagonal.

a. Glace d'eau

La glace d'eau possède plusieurs formes allotropiques dont 13 sont des structures cristallines, elles possèdent toutes le même motif, il s'agit de la molécule d'eau (H_2O), cette dernière est associée avec 4 autres molécules par des liaisons hydrogène (figure 5.a). Cependant, l'atome d'oxygène est hybridé en sp^3, il est lié avec 4 atomes d'hydrogène dont deux liaisons sont covalentes et deux sont de type hydrogène.

Les deux formes cristallines les plus étudiées sont celle de la variété hexagonale, glace I (forme stable à 0°C et 1 atm) et de la variété cubique à faces centrées : glace III (obtenue sous des pressions supérieures à 3 kbar et à une température de 0°C).

Cette dernière est appelée aussi glace diamant, où les atomes d'oxygène forment une réseau type diamant dans lequel les atomes d'hydrogène se placent entre deux atomes d'oxygène voisins, (figure 5.b).

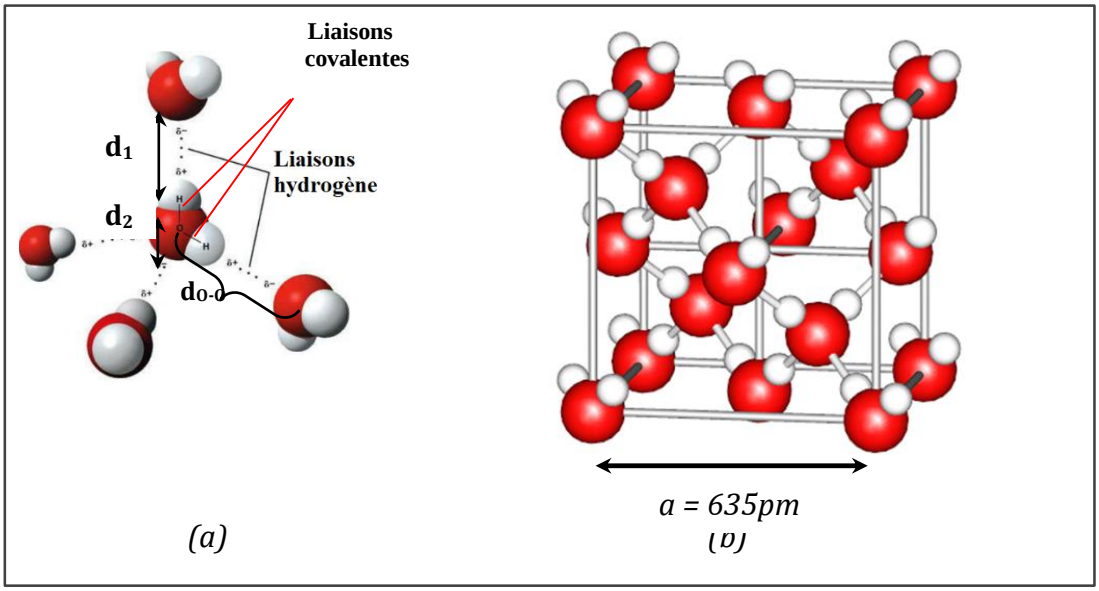


Figure 5 : *Maille réduite de la glace d'eau (A), maille de la glace III (b).*

- **Multiplicité :** le nombre de motif de molécules de H_2O par maille élémentaire est égale à 8, répartie comme suit :

$$Z = 8.\frac{1}{8}_{(sommets)} + 6.\frac{1}{2}_{(faces)} + 4_{\left(\frac{1}{2}\,sites\,T\right)} = 8$$

- **Coordinence :** elle est définie par le nombre de liaisons d'hydrogène entre une molécule de H_2O et ses voisines, pour un site tétraédrique (hybridation de l'oxygène sp^3), l'indice de coordination est égal à 4.

- **Les paramètres de maille** : la distance entre deux atomes d'oxygène voisins est exprimée par la distance de covalence et la distance de liaison hydrogène.

d_1= 176 pm et d_2= 100 pm, d'où d_{O-O} = 276 pm

- **Compacité :** selon la figure 5, la compacité est évaluée en considérant la maille CFC et que les rayons de l'oxygène et de l'hydrogène sont assimilés à leurs rayons covalents, dans ce cas la compacité est évaluée comme suit :

$$C(\%)_{carboglace} = \frac{16.\frac{4}{3}.\pi.R^3_{covalent(H)} + 8.\frac{4}{3}.\pi.R^3_{covalent(O)}}{V_{maille}}.100$$

$$C(\%) = \frac{8.\frac{4}{3}.\pi.(37.10^{-10})^3 + 4.\frac{4}{3}.\pi.(74.10^{-10})^3}{(635.\ 10^{-10})^3}.100$$

$C(\%)_{carboglace}$= 3.31 %

- **Masse volumique** : elle est évaluée en utilisant la formule suivante :

$$\rho_{dgraphite} = \frac{8.M_{H_2O}}{V_{maille}.N_A}$$

$\rho_{graphite} = 0.93$ g/cm^3

Exercices d'application

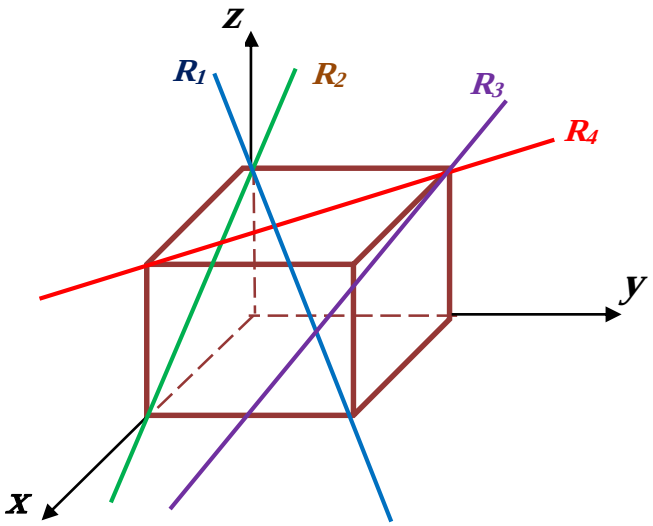
Exercice N°1 :

I-Quelle est la famille des rangées [u, v, w] ayant les équations suivantes ? ; avec t entier quelconque.

1) $3x + y = t$?
2) $x + (½)y = t$?
3) $-x + 5y = t$?

Représenter ces rangés.

II- Soient les rangées : R_1 à R_4 représentées sur la figure ci-dessous.



1) Identifier ces rangées
2) Représenter puis identifier les plans réticulaires contenant les rangées :
   - R_1 et [1 1 0]
   - R_2 et [0 0 1]
   - R_3 et R_4

Exercice N°2 :

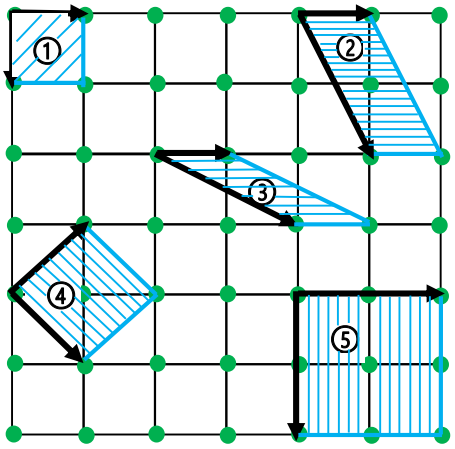
I.Identifier les indices de Miller des plans réticulaires passant par les trois nœuds dans les cas suivants et indiquer l'ordre de chaque plan dans cette famille :

- P = (0,1,2), Q = (2,0,1) et R = (1,2,0).
- P = (3,0,0), Q = (0,1,0) et R = (0,0,1).
- P = (3,2,5), Q = (-1,1,0) et R = (1,2,3).

II. Construire les plans réticulaires ayant les numéros : -1, 0 et 1 dans la famille : [0 1 3] puis calculer la distance entre ces plans.

Exercice N°3 :

On considère le réseau bidimensionnel suivant :



1- Combien de nœuds contiennent les mailles représentées ?
2- Quelle est la multiplicité de ces mailles ?
3- Quelle est la maille élémentaire qui définit le réseau ? justifier.
4- Tracer les rangées : [1 2 0] et [$\bar{2}$ 1 0].
5- Décomposer ce réseau en la famille de rangées réticulaires [1 2 0].

Exercice N° 4 :

On considère le système cubique centré.
1- Tracer les plans réticulaires (100) ; (110) et (111).
2- Déterminer la densité réticulaire de chacun de ces plans.
3- Déterminer la densité de nœud par unité de volume.
4- Déduire la distance inter-réticulaires dans les familles : (100) ; (110) et (111).

Exercice N° 5 :

Le titane (Ti_β) a pour T > 890 °C une structure cubique, en sachant que la masse volumique du titane est 4,5 g/cm^3 et que la masse molaire du titane est de 47,8 g/mol :
1- Identifier le réseau cristallin du Ti_β ;
2- Déterminer son rayon atomique ainsi que da compacité ;
3- Représenter la maille du (Ti_β).

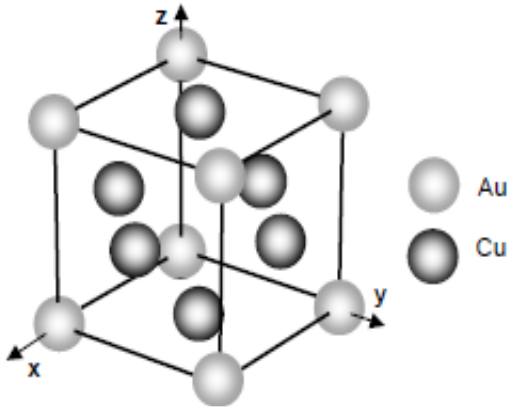
Exercice N°6 :

Le fer α forme avec le carbone l'alliage : FeC_x (la ferrite) par insertion partielle des atomes de carbone dans les faces ou sur la moitié des arêtes de la maille de fer.
1- Déterminer x, si tous les sites O sont occupés
2- Calculer le rayon du site O
3- La maille du fer est-elle déformée ?
4- Calculer la compacité et la masse volumique de l'alliage en supposant que la maille du fer α n'est pas déformée.

On donne : N_A = 6,023. 10 ^{23} ; R_{at} (Fe) = 126pm; R_{at} (C) =77 pm; M(Fe) =55.8 g/mol; M(C) =12 g/mol.

Exercice N° 7 :

On donne l'alliage (AuCu) sur la figure ci-dessous :



1- Quel est le réseau de Bravais qui décrit le composé principal ?
2- Quel est le motif associé à ce réseau ?
3- Représenter le plan (1 1 0) Sur la figure donnée.
4- Quelle est la densité surfacique (at/nm^2) d'atomes de cuivre et celle d'atomes d'or dans ce plan ?
5- Quelle est la densité linéaire (at/nm) d'atomes de Cu et celle d'atomes d'Au selon la direction [1 1 2] ?
6- Quelle est la compacité de ce cristal ?
7- Quelle est la masse volumique théorique (en g/cm^3) de ce cristal ?

On donne : R_{at} (Cu) = 0.128 nm ; R_{at} (Au) = 0.144 nm ; M(Cu) = 63.54 g/mol ; (Au) = 197.0 g/mol.

Exercice N° 8 :

La structure de l'oxyde de magnésium MgO est de type NaCl. Son paramètre de maille a = 4.21 Å et le rapport : $R(Mg^{2+})/R(O^{2-}) = 0.517$.

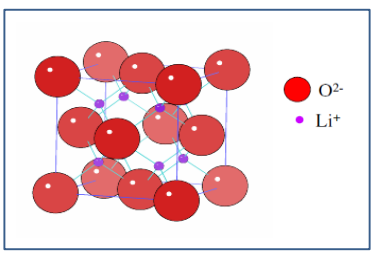
1- Décrire la structure de MgO en considérant la maille élémentaire ayant pour origine les ions Mg^{2+}.
2- Donner les indices de Miller du plan le plus dense
3- Calculer la compacité et la masse volumique de ce cristal.

On donne : M(Mg) = 24.3 g/mol et M(O) = 16 g/mol.

Exercice N° 9 :

L'oxyde métallique : Li_2O est cristallisé selon le réseau anti-fluorine :

1- Décrire cette maille.



2- Calculer les paramètres de maille.
3- Calculer la compacité.

On donne : $R(Li^+) = 68$ pm, $R(O^{2-}) = 138.76$ pm, $M(Li) = 6.94$ g/mol.

Exercice N° 10 :

La rutile est l'une des formes allotropiques du dioxyde de titane (TiO_2) :

1- Sachant que la maille du rutile est quadratique ($a = b = 4{,}58$ Å, $c = 2{,}95$ Å et $\alpha=\beta=\gamma=90°$)
2- Décrire cette maille et définir le plan le plus dense.
3- Calculer les différentes distances : Ti-Ti au sein de cette maille
4- Calculer la coordinance du titane par rapport à lui-même.
5- Déduire sa coordinence par rapport à l'oxygène
6- Calculer la masse volumique du rutile.

On donne : $M(Ti) = 48$ g/mol.

Exercice N° 11 :

Le silicium cristallise selon la structure du diamant ($a_{carbone} = 356$ pm), avec un paramètre $a' = 543$ pm.

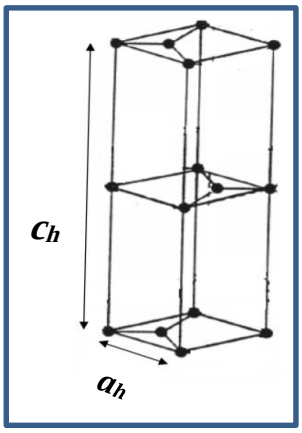
1- Dessiner la maille du carbone diamant.
2- Quelle est la coordinence d'un atome dans le cristal ?
3- Calculer le rayon d'un atome de carbone et celui d'un atome de silicium. Comparer. De quel type de rayon s'agit-il ici ? Justifier.
4- Calculer la compacité dans la structure diamant et celle du silicium. Commenter, par comparaison à la structure cubique faces centrées compacte des métaux.
5- Calculer les masses volumiques du diamant et du silicium.

On donne : $M(C) = 12$ g/mol et $M(Si) = 28.1$ g/mol.

Exercice N° 12 :

Rappelant que la maille du graphite est hexagonale non compacte, (voir schéma ci-contre de la maille élementaire)

1- Calculer le nombre d'atomes de carbone que contient la maille élémentaire.
2- Quelle est la coordinence d'un atome de carbone dans le graphite ?
3- Calculer le rayon de l'atome de carbone et comparer



avec la valeur trouvée pour le diamant. Interpréter la différence observée.

4- Montrer qu'on peut définir un deuxième type de rayon Pour l'atome de carbone dans le graphite. Calculer ce rayon.

5- Calculer la masse volumique du graphite.

On donne : a_h = 246 pm, c_h = 670 pm

Exercice N° 13 :

L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques. Pour des pressions élevées, la glace d'eau a une structure de type diamant (glace III).

1- Quelles sont les interactions intermoléculaires responsables de la cohésion de la glace ?

2- Représenter la maille conventionnelle tétraédrique de la glace en faisant apparaître les atomes d'oxygène et d'hydrogène.

3- Les distances entre atomes d'oxygène et d'hydrogène sont-elles toutes identiques dans la glace ? Pourquoi ?

4- Estimer la valeur numérique de la distance O—O en fonction des données. En déduire celle du paramètre de la maille.

On donne : M(O) = 16 g/mol M(H) = 1 g/mol, $d_{glace\ III}$ = 0.93.

Exercice N° 14 :

Soit le cristal CaO :

1- Ecrire la configuration électronique de Ca^{2+} : (Z_{Ca}= 20) et de l'O^{2-} : (Z_O = 8) ;
2- Ecrire les équations correspondantes aux énergies d'ionisations de Calcium
3- Ecrire les équations correspondantes aux affinités électroniques de l'Oxygène.
4- Calculer l'énergie réticulaire du cristal CaO en utilisant le cycle de Born-Haber.

On donne : M(O) = 16 g/mol ; M(Ca) = 40 g/mol ;
ΔH_f^0 (CaO) = - 639.09 kj/mol; Ae1 (O) = 1.46 ev ; Ae 2 (O) = - 8.75 ev ;
$\Delta H1_{\ ionisation}$ (Ca) = 6.11 ev ; $\Delta H2_{\ ionisation}$ (Ca) = 11.87 ev ;
ΔH_{diss} (O-O) = 494.6 kj/mol; $\Delta H_{(sublimation)\ Ca}$ = 192 kj/mol.

Références bibliographiques

[1] N. Millot, J-C. Nièpe, « Cristallographie géométrique : Cours, exercices et problèmes corrigés », Edition technique et documentation Lavoisier. 2014.

[2] J-J. Rousseau**,** A. Gibaud**, «** Cristallographie géométrique et radiocristallographie Cours et exercices corrigés », Editio**n** Dunod. 2007

[3] D. Rioux, « Introduction à la cristallochimie Solide cristallisé et empilements compacts », Edition Ellipse. 2007

[3] G. Murry, R. Lévêque, « Métallurgie Aide-Mémoire », Edition Dunod. 2019.

[4] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, H. Kachkachi, F. Biet**, «** Physique des solides », Edition EDP Sciences. 2002.

[5] C. E Housecroft, A. G Sharpe, « Chimie inorganique », Edition De Boek, 1ère édition. 2010.