

## II - Exemples de structures-type.

Les édifices périodiques solides sont nombreux, cependant un certain nombre d'arrangements simples se retrouvent fréquemment. La notion de structure-type concerne des édifices qui sont alors considérés comme des modèles connus.

La description d'une structure-type nécessite la connaissance d'un certain nombre de relations ou grandeurs permettant de rendre compte du caractère périodique de l'édifice:

- *la formulation du composé* : c'est le "motif formulaire", par exemple C (diamant ou graphite), NaCl (chlorure de sodium),  $Tl_2O_3$  (bixbyite, oxyde de thallium),  $MgAl_2O_4$  (oxyde de magnésium et d'aluminium de structure spinelle). Cela traduit la proportion des différents éléments.
- *le référentiel* : système cristallin, paramètres de maille.
- *le contenu de la maille* : le "motif périodique" qui dépend du mode de réseau (fixe le nombre de ces motifs dans la maille). C'est le contenu du noeud auquel les translations du mode de réseau s'appliquent. Par exemple, on verra que c'est  $C_2$  pour le carbone diamant ( $Z = 4$ : 4 motifs  $C_2$  par maille), NaCl ( $Z = 4$ : réseau F, la maille contient 4  $Na^+$  et 4  $Cl^-$ ),  $Tl_{16}O_{24}$  ( $Z = 2$ : le réseau est I et la maille contient 32  $Tl^+$  et 48  $O^{2-}$ ),  $Mg_2Al_4O_8$  ( $Z = 4$ ; le réseau est F et la maille contient 8Mg, 16Al et 32O).
- *la coordinence des espèces (C.N.)*.

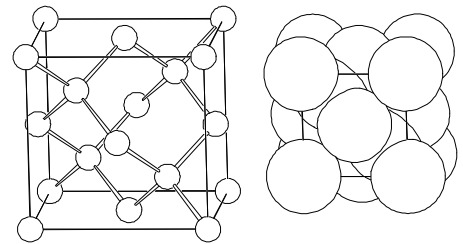
### 1. Les métaux.

Les structures simples des métaux ont déjà été abordées dans le cadre de l'étude des empilements compacts:

- Métaux à structure cubique F (empilement ABCA..., cubique compact) comme Al, Ni, Cu, Ag, Au..
- Métaux à structure hexagonale compacte (empilement ABABA..., hexagonal compact) comme Mg, Ca, Sr, Ti, Co...
- Métaux à structure cubique I (empilement semi-compact) comme Alcalins, Ba, Fe, Cr, V, Mo, W

### 2. Le carbone diamant.

- Caractéristiques: Maille cubique F:  $a = 3.5668 \text{ \AA}$ ,  $Z=4$  (motif  $C_2$ )
- Description : On peut décrire cette structure tridimensionnelle de 2 manières :
  - ◇ un réseau F de carbones ( $C'$ ) + la moitié des " sites " [4] du réseau occupé par des carbones ( $C''$ ). Cela distingue 2 types de carbones ( $C'$  et  $C''$ ) qui forment le motif périodique  $C_2$  auquel s'appliquent les translations F.
  - ◇ des tétraèdres de carbones dont tous les sommets sont communs à un autre tétraèdre. Chaque tétraèdre possède un carbone en son centre.

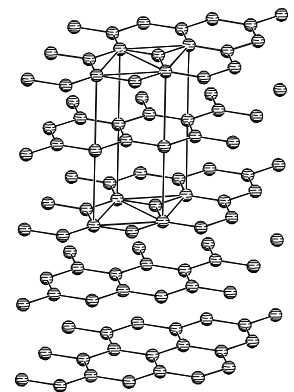


La coordinence du Carbone est 4 (caractéristique de l'hybridation  $sp^3$  du carbone tétravalent). On obtient d'ailleurs ici la valeur de la longueur de la liaison simple C-C dont on tire la valeur du rayon covalent du Carbone. Cette structure n'est pas très compacte :

$$d_{C-C} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 1.544 \text{ \AA} \text{ et } r_c = 0.77 \text{ \AA} \quad ; \quad \tau = \frac{4 \times (2 \cdot \frac{4}{3} \pi r_c^3)}{a^3} = 0.34$$

Il existe une autre variété du Carbone, le graphite dont la structure, plus complexe, est formée par des feuillets de cycles hexagonaux de carbone (caractère bidimensionnel prononcé). La maille est hexagonale:  $a=2.456 \text{ \AA}$ ,  $c=6.696 \text{ \AA}$ ; les feuillets sont distants de  $c/2=3.35 \text{ \AA}$ . La coordinence du Carbone est 3 (hybridation  $sp^2$ ,  $d_{C-C}=1.41 \text{ \AA}$ ).

Les structures cristallines du Carbone (type Diamant et Graphite) sont un bon exemple de corrélation entre la structure électronique des atomes et leur état physique et par conséquence leurs propriétés:

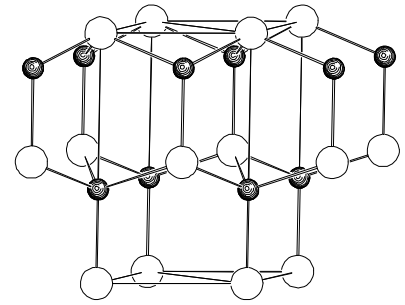
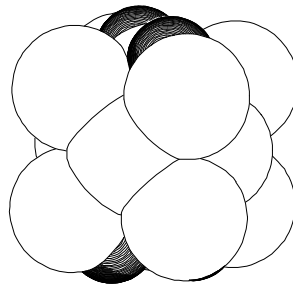
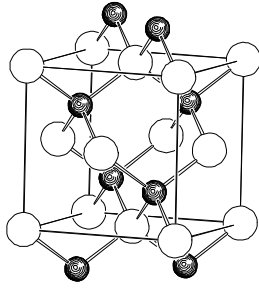


- ◇ Le Diamant est l'un des corps les plus durs et c'est un isolant électrique.
- ◇ Le graphite est un des corps les plus mous (utilisé comme additif de lubrification ou comme palier anti-friction) et il est conducteur de l'électricité.

### 3. Les structures-type AX

Pour les composés possédant des atomes de nature différente, nous nous limiterons aux structures de type AX :

- La structure Blende ZnS. Maille cubique F,  $a=5.409 \text{ \AA}$ ,  $Z=4$  (4 motifs ZnS). On peut décrire cette structure soit :
  - ◇ comme 1 réseau F de Soufre et 1 réseau F de Zinc décalés de  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ . Constaté la parenté avec la structure diamant.
  - ◇ comme 1 réseau F de Soufre, les atomes de Zinc occupant la moitié des sites [4] formés par le réseau des Soufres.



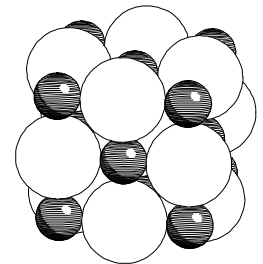
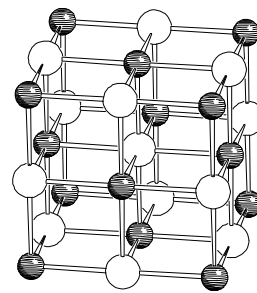
Sur la figure représentant les espèces avec leur taille respective réelle, on peut constater que les sphères de Soufre réalisent un empilement assez compact justifiant la deuxième description. La coordinence des 2 espèces est tétraédrique mais on se contente généralement de définir la coordinence du métal: on citera donc la coordinence 4 du Zinc.

Une autre variété du sulfure de Zinc ZnS, la Wurtzite, est connue (on parle de variété allotropique). La maille est hexagonale ( $a=3.811 \text{ \AA}$ ,  $c=6.234 \text{ \AA}$ ,  $Z=2$ ). On peut remarquer que si ZnS blende est à relier à la structure Diamant (et à l'empilement de type c.f.c), ZnS Wurtzite est à relier à l'empilement hexagonal compact. A ce propos, l'utilisation de la notion d'empilement se fait sur la base d'un modèle de positions relatives identiques, car ces structures ne sont pas compactes.

- La structure NaCl. Maille cubique F,  $a=5.64 \text{ \AA}$

La structure cristalline est formée par 1 réseau F d'ions  $\text{Na}^+$  et 1 réseau F d'ions  $\text{Cl}^-$  décalés de  $a/2$  ( $\frac{1}{2}00$ ).

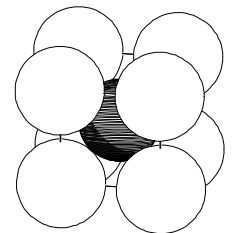
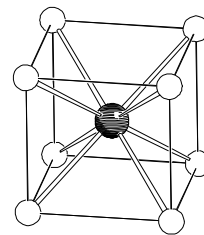
La coordinence des ions  $\text{Na}^+$  est 6: chaque cation est au centre d'un octaèdre d'ions  $\text{Cl}^-$ . Chaque octaèdre  $\text{NaCl}_6^{5-}$  est lié par tous ses sommets à un autre octaèdre  $\text{NaCl}_6^{5-}$ . On retrouve bien le motif formulaire si on exprime l'entourage d'un ion  $\text{Na}^+$ : chaque ion  $\text{Cl}^-$  est commun à 6 octaèdres (voir l'ion  $\text{Cl}^-$  au milieu de la maille), on écrit alors:  $\text{Na}^+(\text{Cl}_{1/6}^-)_6 = \text{Na}^+\text{Cl}^-$



- La structure CsCl. Maille cubique P,  $a=4.123 \text{ \AA}$

La structure cristalline est formée par 1 réseau P d'ions  $\text{Cs}^+$  et 1 réseau P d'ions  $\text{Cl}^-$  décalés de  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . Les tailles voisines des ions ne permettent pas de dire ici que  $\text{Cs}^+$  occupe les sites créés par le réseau des ions  $\text{Cl}^-$ .

La coordinence de l'ion  $\text{Cs}^+$  est 8 (polyèdre de coordination cubique formé par  $\text{CsCl}_8^{7-}$ ).



#### 4. Le critère géométrique.

Le tableau rassemble les données géométriques des ions participant aux structures ioniques de type AX ainsi que la valeur du rapport (rayon du cation/ rayon de l'anion) et la limite théorique déduite des rayons utiles des sites [4], [6] et [8] formés dans les empilements compacts et semi-compact.

Le type structural adopté par les composés ioniques de type AX (quel que soit  $X = \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{F}^-, \text{N}_3^- \dots$  et A un métal dont le degré d'oxydation conduit au motif formulaire AX) sera déterminé par ce rapport (critère géométrique) fixant ainsi la coordinence du cation.

	ZnS [4]	NaCl [6]	CsCl [8]
$R_c/R_a$	0.25	0.52	0.93
Valeur limite	$\frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0.225$	$\sqrt{2} - 1 = 0.414$	$\sqrt{3} - 1 = 0.732$

Le cas des halogénures alcalins est décrit dans le tableau à gauche (les types structuraux NaCl et CsCl sont zonés en gris) et le tableau de droite donne des exemples d'oxydes et sulfures.

	Li	Na	K	Rb	Cs		Type structural	C.N.	M
<b>F</b>	0.44	0.70	0.98	1.09	1.23	<b>MO</b>	NaCl	6	Mg, Ca, Ba, Cd, Ti, Zr, Fe, Co, Ni
<b>Cl</b>	0.33	0.52	0.73	0.82	0.93		ZnS Wurtzite	4	Be, Zn
<b>Br</b>	0.31	0.49	0.68	0.76	0.87	<b>MS</b>	NaCl	6	Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Ti, Zr, Mn, Pb, Ln, U
<b>I</b>	0.28	0.44	0.62	0.69	0.78		ZnS Blende	4	Be, Zn, Cd, Hg