

UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH
FACULTE DES SCIENCES DHAR MEHRAZ -FES

ANNEE UNIVERSITAIRE 2015-2016

SERIE N°2

TD DE CRISTALLOCHIMIE I

FILIERES SMP - SMC - SEMESTRE 4

I- ETUDE DE LA STRUCTURE DE K_2O – examen 1S- 2014-2015

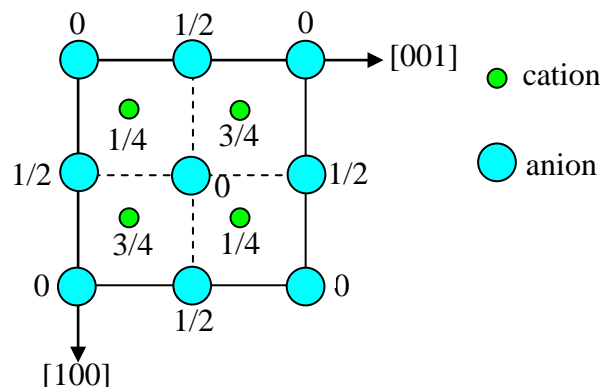
- 1) Comment appelle-t-on le type structural de K_2O .
- 2) Dessiner la projection sur le plan (001) de la maille élémentaire de K_2O en prenant un anion à l'origine.
- 3) Donner les coordonnées réduites des ions (en considérant la maille avec anion à l'origine).
- 4) Dessiner les figures montrant les coordinences des ions K^+ et O^{2-} .
- 5) Quelle est la forme géométrique de l'intersection de la famille réticulaire ($\bar{1}10$) avec la maille (justifier votre réponse) ? Dessiner le polygone représentant cette intersection en précisant l'emplacement exact des ions qu'il contient (en considérant la maille avec anion à l'origine).
- 6) Sachant que K_2O cristallise dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, préciser où se trouvent les différents éléments de symétrie d'orientation dans la maille de K_2O et préciser leurs nombres.
- 7) Déterminer l'intervalle du rapport $\alpha = r^+/R^-$ (r^+ = rayon du cation et R^- = rayon de l'anion) pour les structures ioniques de type K_2O .
- 8) Déterminer le paramètre de la maille ? En déduire le rayon du cation.
- 9) Calculer la masse volumique de K_2O et préciser son unité.

DONNÉES

$d_{110} = 4,459 \text{ \AA}$ $A(K) = 39,1 \text{ g/mole}$; $A(O) = 16 \text{ g/mole}$ $R^-(O^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$.

II- IDENTIFICATION D'UN COMPOSE IONIQUE : examen 2S- 2014-2015

La projection plane de la maille d'un composé ionique est schématisée ci-dessous :



- 1) A quelle famille réticulaire fait partie le plan de projection.

- 2) Quel est le type structural du composé étudié ?
- 3) Quelle est la forme géométrique de l'intersection de la famille réticulaire $(0\bar{1}1)$ avec la maille (justifier votre réponse) ? Dessiner le polygone représentant cette intersection en précisant l'emplacement exact des ions qu'il contient.
- 4) Donner les coordinences des différents ions.
- 5) Donner les coordonnées réduites des différents ions. Que deviennent ces coordonnées si le cation est pris à l'origine.
- 6) Déterminer le paramètre de la maille. En déduire le rayon de l'anion.
- 7) Déterminer la distance inter-réticulaire $d_{0\bar{1}1}$.
- 8) Déterminer l'intervalle du rapport $\alpha = r^+ / R^-$ des rayons ioniques. Est-ce qu'il y a un autre type structural ayant le même intervalle de α que le composé étudié ? Si oui, préciser pour quelle raison.
- 9) Déterminer l'expression de la compacité du type structural dont fait partie le composé étudié en fonction du rapport $\alpha = r^+ / R^-$ des rayons ioniques. Calculer la valeur de cette compacité pour le composé étudié.

DONNEES

$\rho(\text{composé}) = 4,812 \text{ g/cm}^3$ $M(\text{composé}) = 144,46 \text{ g/mole}$ $r^+ (\text{cation}) = 0,69 \text{ \AA}$

III- EMPILEMENT HC

- 1) Dessiner la projection en perspective d'une maille usuelle hexagonale compacte.
- 2) Dessiner la projection en perspective de la maille élémentaire de l'empilement hexagonal compact.
- 3) Quelle est la coordinence atomique ?
- 4) Quel est le nombre d'atomes par maille élémentaire ? donner les coordonnées réduites de ces atomes.
- 5) Donner les coordonnées réduites des sites octa et tétra contenus dans la maille élémentaire. Quelle est la relation entre les nombres de ces sites ?
- 6) Établir la relation $c = f(a)$ entre les paramètres a et c de la maille élémentaire.
- 7) Calculer le taux de compacité du réseau HC.
- 8) Le zinc cristallise avec une structure de type hexagonal compact.
 - a- Déterminer la valeur du rayon atomique du zinc.
 - b- S'agit-il d'un empilement hexagonal compact idéal ? Justifier votre réponse.
 - c- Calculer la densité du zinc.

DONNEES

$M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g/mole}$; $N = 6,02 \cdot 10^{23}$; $a = 2,665 \text{ \AA}$ et $c = 4,947 \text{ \AA}$.

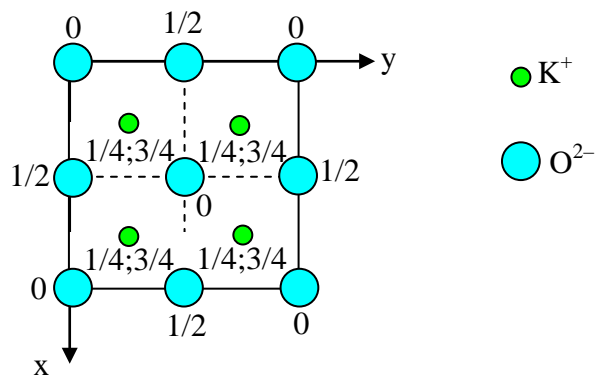
SOLUTION

I- ETUDE DE LA STRUCTURE DE K_2O – examen IS- 2014-2015

1) Comment appelle-t-on le type structural de K_2O .

Le type structural de K_2O est appelé antifluorine puisque les cations monovalents de ce type structural prennent la place des anions monovalents dans les structures de type fluorine (de type CaF_2), et les anions divalents de ce type structural prennent la place des cations divalents dans les structures de type fluorine.

2) projection sur le plan (001) de la maille élémentaire de K_2O en prenant un anion à l'origine.



Projection de la structure K_2O sur le plan xOy : origine sur anion

3) coordonnées réduites des ions (en considérant la maille avec anion à l'origine).

→ Les anions forment un réseau CFC, leurs coordonnées réduites sont les suivantes :

$(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$.

→ les cations K^+ occupent les centres de quatre petits cubes de paramètre $a/2$ disposés en quinconce. Les coordonnées réduites des quatre cations sont les suivantes :

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

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

4) figures montrant les coordinences des ions K^+ et O^{2-} .

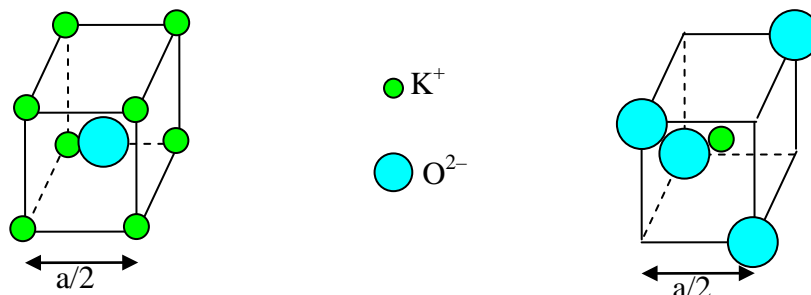
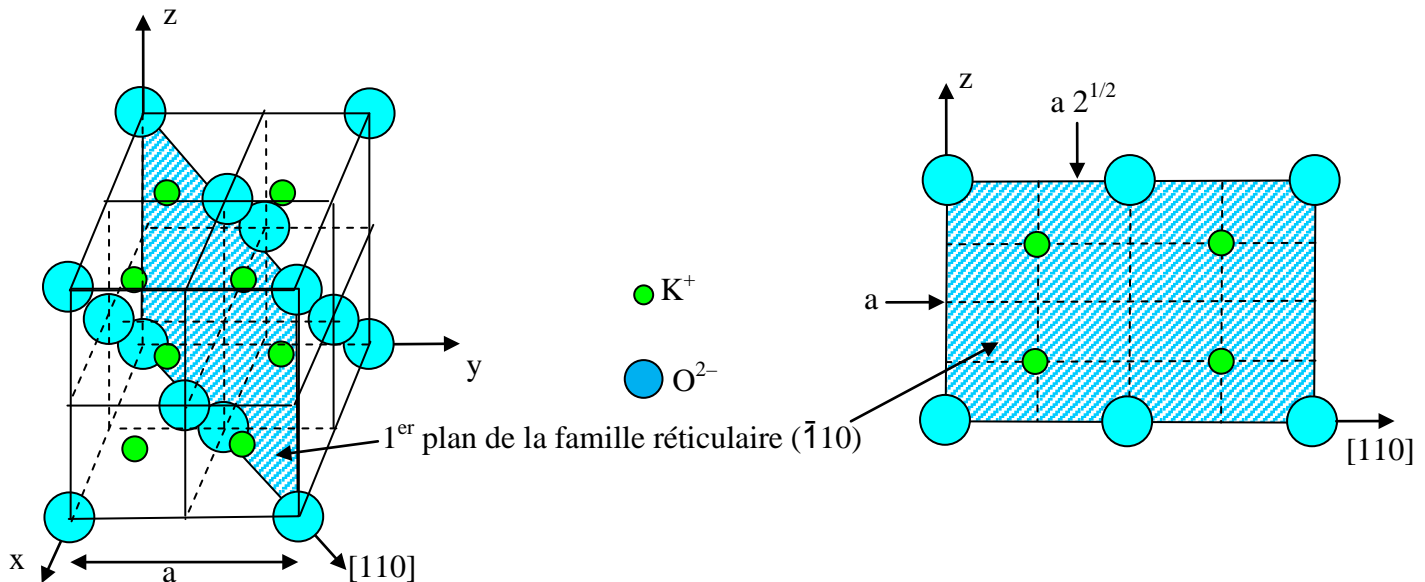


Figure montrant la coordinence de l'anion O^{2-} Figure montrant la coordinence du cation K^+

- 5) forme géométrique de l'intersection avec la maille du plan de la famille réticulaire ($\bar{1}10$) passant par cette maille. Dessin du polygone représentant cette intersection avec précision de l'emplacement exact des ions qu'il contient (en considérant la maille avec anion à l'origine).



Projection en perspective de la structure K_2O : origine sur anion

Le plan de la famille réticulaire ($\bar{1}10$) qui traverse la maille est le plan passant par les rangées cristallographiques $[110]$ et $[001]$ (plan diagonal à la face (a,b) , parallèle à Oz et passant par l'origine de la maille). La forme géométrique de l'intersection de ce plan avec la maille est un rectangle de côtés a et $a/2$ comme le montre la partie de droite de la figure ci-dessus.

- 6) Sachant que K_2O cristallise dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, préciser où se trouvent les différents éléments de symétrie d'orientation dans la maille de K_2O et préciser leurs nombres.

Le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ est un groupe cubique provenant de la classe cubique $m\bar{3}m$. Cette classe signifie que :

- a- perpendiculairement à la 1^{ère} direction du système cubique, il y a un miroir. Or cette direction est formée par les trois axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$, par conséquent il y a 3 miroirs perpendiculaires respectivement aux axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$.
- b- parallèlement à la 2^{ème} direction principale du système cubique il y a un axe ternaire inverse. Or cette direction est formée par les quatre axes diagonaux principaux $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ et $[\bar{1}11]$, par conséquent il y a 4 axes $\bar{3}$ orientés suivant les directions cristallographiques : $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ et $[\bar{1}11]$.
- c- perpendiculairement à la 3^{ème} direction du système cubique, il y a un miroir. Or cette direction est formée par les six axes $[110]$ et $[1\bar{1}0]$, $[101]$ et $[10\bar{1}]$, $[011]$ et $[01\bar{1}]$, par conséquent il y a 6 miroirs perpendiculaires respectivement aux axes $[110]$ et $[1\bar{1}0]$, $[101]$ et $[10\bar{1}]$, $[011]$ et $[01\bar{1}]$ (ces axes sont les diagonales principales des faces).

7) Détermination de l'intervalle du rapport $\alpha = r^+/R^-$ (r^+ = rayon du cation et R^- = rayon de l'anion) pour les structures ioniques de type K_2O :

Pour déterminer l'intervalle du rapport $\alpha = r^+/R^-$ ($r^+ = r_{\text{cation}}$ et $R^- = r_{\text{anion}}$) de n'importe quelle structure ionique :

- a- on exprime la relation traduisant le contact anion-cation (relation donnant donc la distance de coordination $r^+ + R^- = r_{\text{cation}} + r_{\text{anion}}$)
- b- on exprime la relation donnant la distance entre les anions les plus proches (il s'agit d'une inéquation).

Le rapport des deux relations précédentes nous permet d'obtenir la limite inférieure du rapport α .

- c- la limite supérieure du rapport α est égal à :
 - $\frac{1}{3^{1/2}-1}$ pour les structures où la coordinence cationique est égal à 8,
 - $\frac{1}{2^{1/2}-1}$ pour les structures où la coordinence cationique est égal à 6.
 - $\frac{1}{2^{1/2}-1}$ pour les structures où la coordinence cationique est égal à 4.

REMARQUE

on note le rayon de l'anion en majuscule et celui du cation en minuscule pour tenir compte du fait que l'anion est plus gros que le cation.

Dans le cas des structures ioniques de type K_2O , la détermination du rapport $\alpha = r^+/R^-$ se fait comme suit :

a- Relation traduisant le contact anion-cation :

Dans les structures ioniques de type K_2O , le cation occupe tous les sites tétraédriques du réseau CFC formé par les anions, le contact anion-cation se fait donc suivant l'une des diagonales principales de la maille ce qui nous permet d'écrire que :

$$(r^+ + R^-) = (a/4) \times 3^{1/2} \quad (1)$$

b- Relation donnant la distance entre les anions les plus proches :

Dans les structures ioniques de type K_2O , les anions les plus proches sont situés sur les diagonales des faces du cube ce qui nous permet d'écrire que :

$$4R^- \leq a \cdot 2^{1/2} \Rightarrow$$

$$R^- \leq (a/4) \cdot 2^{1/2} \quad (2)$$

(au cas limite il y a tangence des anions le long de la diagonale d'une face de la maille $\Rightarrow R^- = (a/4) \times 2^{1/2}$).

(1) / (2) \Rightarrow obtention de la limite inférieure du rapport α . En effet :

$$(1) / (2) \Rightarrow (r^+ + R^-) / R^- \geq (3^{1/2}) / (2^{1/2}) \Rightarrow (r^+ / R^-) + 1 \geq (3/2)^{1/2} \Rightarrow (r^+ / R^-) \geq (3/2)^{1/2} - 1 \text{ soit :}$$

$$r^+ / R^- \geq (3/2)^{1/2} - 1 \quad (3)$$

soit :

$$r^+ / R^- \geq 0,225 \quad (3)$$

c- Limite supérieure du rapport α :

Dans les structures où la coordinence cationique est égal à 4 (ici structures de type K_2O), r^+/R^- doit être inférieure à 0,414 puisque à partir de cette valeur commence les valeurs caractéristiques des structures de type "NaCl" (structures où la coordinence cationique est égal à 6). Dans ces conditions, on conclut que pour les structures de type antifuorine " K_2O ", r^+/R^- doit être compris entre 0,225 et 0,414 autrement dit :

$$(3/2)^{1/2} - 1 \leq r^+ / R^- \leq 2^{1/2} - 1 \quad (4)$$

Cette relation peut se mettre également sous forme :

$$(1,5)^{1/2} - 1 \leq \alpha \leq 2^{1/2} - 1$$

ou encore :

$$0,225 \leq \alpha \leq 0,414.$$

8) Détermination du paramètre de la maille et déduction du rayon du cation.

Dans le système cubique, la distance d_{hkl} et le paramètre a de la maille sont reliés par la relation :

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

soit :

$$a = d_{hkl} \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

APPLICATION NUMERIQUE

$$a = d_{110} \times (1^2 + 1^2)^{1/2} = 4,459 \times 2^{1/2} = 6,3 \text{ \AA}.$$

9) Calcul de la masse volumique de K_2O .

La formule donnant la masse volumique d'un cristal est :

$$\rho = Z M / (\mathcal{N} V_m)$$

Avec ρ exprimée en $g/\text{\AA}^3$, M en g/mole, $\mathcal{N}=6,02 \cdot 10^{23}$ en mole⁻¹ et V_m (volume de la maille) en \AA^3 .

Comme ρ doit être en g/cm^3 , on peut utiliser la formule suivante :

$$\rho = Z M / (0,602 V_m)$$

Avec ρ exprimée en g/cm^3 , M en g/mole, et V_m (volume de la maille) en \AA^3 .

Dans le cas de K_2O :

$Z = 4$ atomes par maille élémentaire.

$M =$ masse molaire de $\text{K}_2\text{O} = 94,2$ g/mole

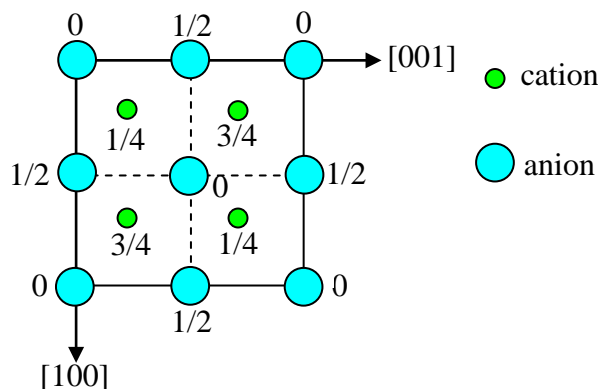
$V_m = a^3$

APPLICATION NUMERIQUE

$$\rho = 4 \times 94,2 / (0,602 \times 6,3^3) = 2,5 \text{ g/cm}^3.$$

II- IDENTIFICATION D'UN COMPOSE IONIQUE : examen 2S- 2014-2015

La projection plane de la maille d'un composé ionique est schématisée ci-dessous :



1) famille réticulaire à laquelle fait partie le plan de projection :

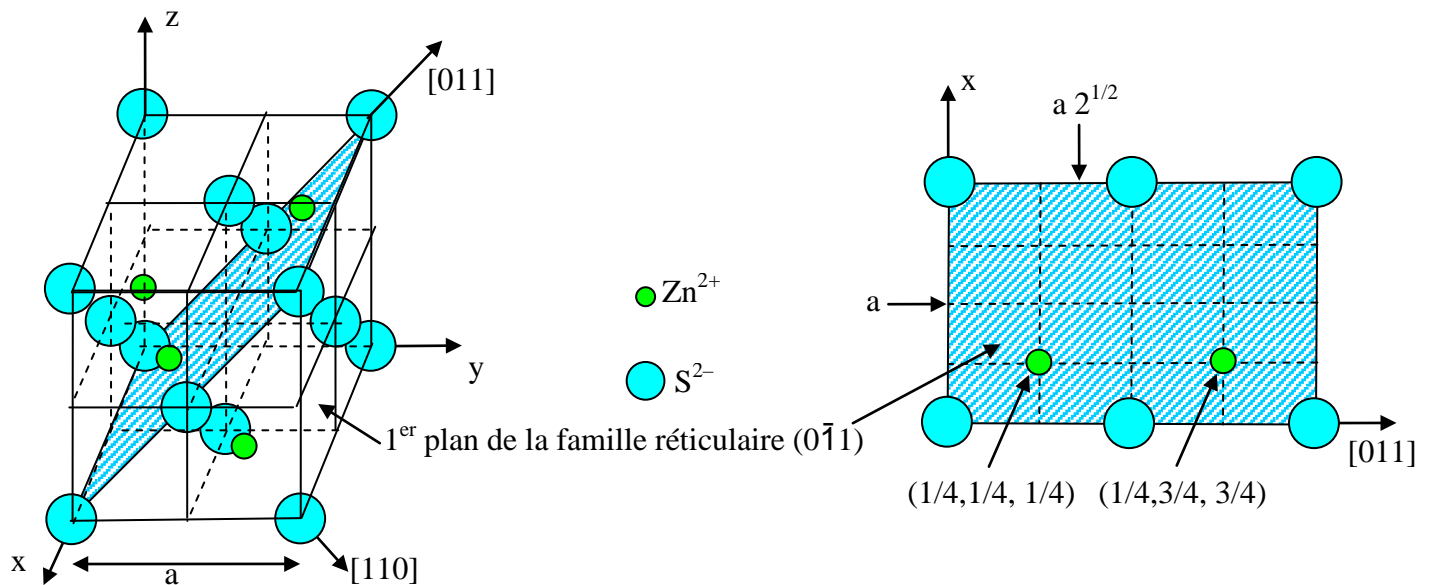
Le plan de projection contient les axes cristallographiques [100] et [001], il s'agit donc du plan (xOz) qui fait partie de la famille réticulaire (010).

2) type structural du composé étudié :

D'après la projection, les anions forment un réseau CFC dont les sites en quinconce sont occupés par les cations, le type structural du composé étudié est donc celui de ZnS .

(les positions en quinconce sont : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$ et $(3/4, 1/4, 3/4)$ ou $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$ et $(3/4, 1/4, 1/4)$).

3) forme géométrique de l'intersection de la famille réticulaire $(0\bar{1}1)$ avec la maille. Dessin du polygone représentant cette intersection en précisant l'emplacement exact des ions qu'il contient.



Projection en perspective de la structure ZnS : origine sur anion

Le plan de la famille réticulaire $(0\bar{1}1)$ qui traverse la maille est le plan passant par les rangées cristallographiques $[100]$ et $[011]$ (plan diagonal à la face (b,c) , parallèle à Ox et passant par l'origine de la maille). La forme géométrique de l'intersection de ce plan avec la maille est un rectangle de côtés a et $a/2$ comme le montre la partie de droite de la figure ci-dessus.

4) coordinences des différents ions :

Coordinance du cation = coordiance de l'anion = 4

5) coordonnées réduites des différents ions en considérant l'anion puis le cation à l'origine :

a- Coordonnées réduites des différents ions en considérant l'anion à l'origine :

Les coordonnées réduites des anions sont les suivantes :

$(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$.

Les coordonnées réduites des quatre cations en accord avec la projection ci-dessus sont les suivantes :

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

b- Coordonnées réduites des différents ions en considérant le cation à l'origine :

Si le cation est pris à l'origine :

Les coordonnées réduites des quatre cations deviennent :

$(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$.

Les coordonnées réduites des anions deviennent :

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

6) Détermination du paramètre de la maille et déduction du rayon de l'anion :

La formule donnant la masse volumique d'un cristal est :

$$\rho = Z M / (0,602 \times V_m)$$

Soit :

$$V_m = Z M / (0,602 \times \rho)$$

Soit encore :

$$a = [Z M / (0,602 \times \rho)]^{1/3}$$

Avec ρ exprimée en g/cm^3 et V_m (volume de la maille) en \AA^3 .

Dans le cas de ZnO :

$Z = 4$ atomes par maille élémentaire.

$M =$ masse molaire de ZnO = 144,46 g/mole

$\rho = 4,812 \text{ g/cm}^3$

APPLICATION NUMERIQUE

$$a = [4 \times 144,46 / (0,602 \times 4,812)]^{1/3} = 5,843 \text{ \AA}.$$

D'un autre côté, $r^+ + R^- = a \times 3^{1/3} / 4$ (= 1/4 de la diagonale principale du cube)

soit : $R^- = a \times 3^{1/3} / 4 - r^+$

APPLICATION NUMERIQUE

$$R^- = 5,843 \times 3^{1/3} / 4 - 0,69 = 1,84 \text{ \AA}.$$

7) Détermination de la distance inter-réticulaire $d_{0\bar{1}1}$:

Dans le système cubique, la distance d_{hkl} et le paramètre a de la maille sont reliés par la relation :

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

APPLICATION NUMERIQUE

$$d_{0\bar{1}1} = 5,843 / ((-1)^2 + 1^2)^{1/2} = 5,843 / 2^{1/2} = 4,132 \text{ \AA}.$$

8) Détermination de l'intervalle du rapport $\alpha = r^+ / R^-$ des rayons ioniques :


Pour déterminer l'intervalle du rapport $\alpha = r^+ / R^-$ ($r^+ = r_{\text{cation}}$ et $R^- = r_{\text{anion}}$) :

- a- on exprime la relation traduisant le contact anion-cation (relation donnant donc la distance de coordination $r^+ + R^- = r_{\text{cation}} + r_{\text{anion}}$)
- b- on exprime la relation donnant la distance entre les anions les plus proches.

Le rapport des deux relations précédentes nous permet d'obtenir la limite inférieure du rapport α .

- c- la limite supérieure du rapport α est égal à :
 - 1 pour les structures où la coordinence cationique est égal à 8,
 - $3^{1/2}-1$ pour les structures où la coordinence cationique est égal à 6.
 - $2^{1/2}-1$ pour les structures où la coordinence cationique est égal à 4.

REMARQUE

 on note le rayon de l'anion en majuscule et celui du cation en minuscule pour tenir compte du fait que l'anion est plus gros que le cation.

Dans le cas des structures ioniques de type ZnS :

- a- Relation traduisant le contact anion-cation :

Dans les structures ioniques de type ZnS, le contact anion-cation se fait suivant l'une des diagonales principales de la maille ce qui nous permet d'écrire que :

$$(r^+ + R^-) = (a/4) \times 3^{1/2} \quad (1)$$

- b- Relation donnant la distance entre les anions les plus proches :

Dans les structures ioniques de type ZnS, les anions les plus proches sont situés sur les diagonales des faces du cube ce qui nous permet d'écrire que :

$$4R^- \leq a \times 2^{1/2} \Rightarrow$$

$$R^- \leq (a/4) \times 2^{1/2} \quad (2)$$

(au cas limite il y a tangence des anions le long de la diagonale d'une face de la maille $\Rightarrow R^- = (a/4) \times 2^{1/2}$).

(1) / (2) \Rightarrow obtention de la limite inférieure du rapport α . En effet :

$$(1) / (2) \Rightarrow (r^+ + R^-) / R^- \geq (3^{1/2} / 2^{1/2}) \Rightarrow (r^+ / R^-) + 1 \geq (3/2)^{1/2} \Rightarrow (r^+ / R^-) \geq (3/2)^{1/2} - 1 \text{ soit :}$$

$$r^+ / R^- \geq 0,225 \quad (3)$$

- c- Limite supérieure du rapport α :

Dans les structures où la coordinence cationique est égal à 4 (ici structures de type ZnS), r^+ / R^- doit être inférieure à 0,414 puisque à partir de cette valeur commence les valeurs caractéristiques des structures de type "NaCl". Dans ces conditions, on conclut que pour les structures de type "ZnS", $\alpha = r^+ / R^-$ doit être compris entre 0,225 et 0,414 ; autrement dit :

$$(3/2)^{1/2} - 1 \leq r^+ / R^- \leq 2^{1/2} - 1 \quad (4)$$

Cette relation peut se mettre également sous forme :

$$(1,5)^{1/2} - 1 \leq \alpha \leq 2^{1/2} - 1$$

ou encore :

$$0,225 \leq \alpha \leq 0,414.$$

Dans le cas de ZnS :

$$\alpha = 0,69 / 1,84 = 0,375$$

REMARQUE

Les structures de type K_2O ont aussi le même intervalle de r^+ / R^- que les structures de type ZnS. Ceci est dû au fait que dans les deux types structuraux, le cation possède la coordinence 4.

- 9) Détermination de l'expression de la compacité du type structural ZnS en fonction du rapport $\alpha = r^+ / R^-$ des rayons ioniques et calcul de la valeur de cette compacité pour le composé étudié :

Le taux de compacité d'une structure ionique donnée correspond au rapport :

$$\tau = \text{volume des ions de la maille} / \text{volume de la maille} = V_i / V_m$$

Avec V_i = volume ionique et V_m = volume de la maille

Dans le cas de la structure ZnO, la maille contient quatre anions et quatre cations. Comme ces derniers sont assimilés à des sphères, leurs volumes respectifs sont $(4/3)\pi R^{-3}$ et $(4/3)\pi r^{+3}$. Le volume V_i des huit ions est donc :

$$V_i = (16/3)\pi(R^{-3} + r^{+3}) \quad (1)$$

D'autre part, le volume de la maille est $V_m = a^3$ or $a \times 3^{1/2}/4 = (R^- + r^+)$ donc :

$$V_m = a^3 = (4^3/3^{3/2})(R^- + r^+)^3 \quad (2)$$

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow \tau = V_i / V_m = (16/3)\pi(R^{-3} + r^{+3}) / [(4^3/3^{3/2})(R^- + r^+)^3] = (\pi 3^{1/2}/4) [(R^{-3} + r^{+3}) / (R^- + r^+)^3]$$

soit :

$$\tau = (\pi 3^{1/2}/4) [(1 + (r^+/R^-)^3) / (1 + (r^+/R^-)^3)]$$

ou

$$\tau = (\pi 3^{1/2}/4) [(1 + \alpha^3) / (1 + \alpha^3)]$$

Comme :

$$0,225 \leq \alpha \leq 0,414.$$

pour les structures de type ZnS,

l'intervalle de compacité des structures de type ZnS est donc :

$$0,515 \leq \tau \leq 0,748.$$

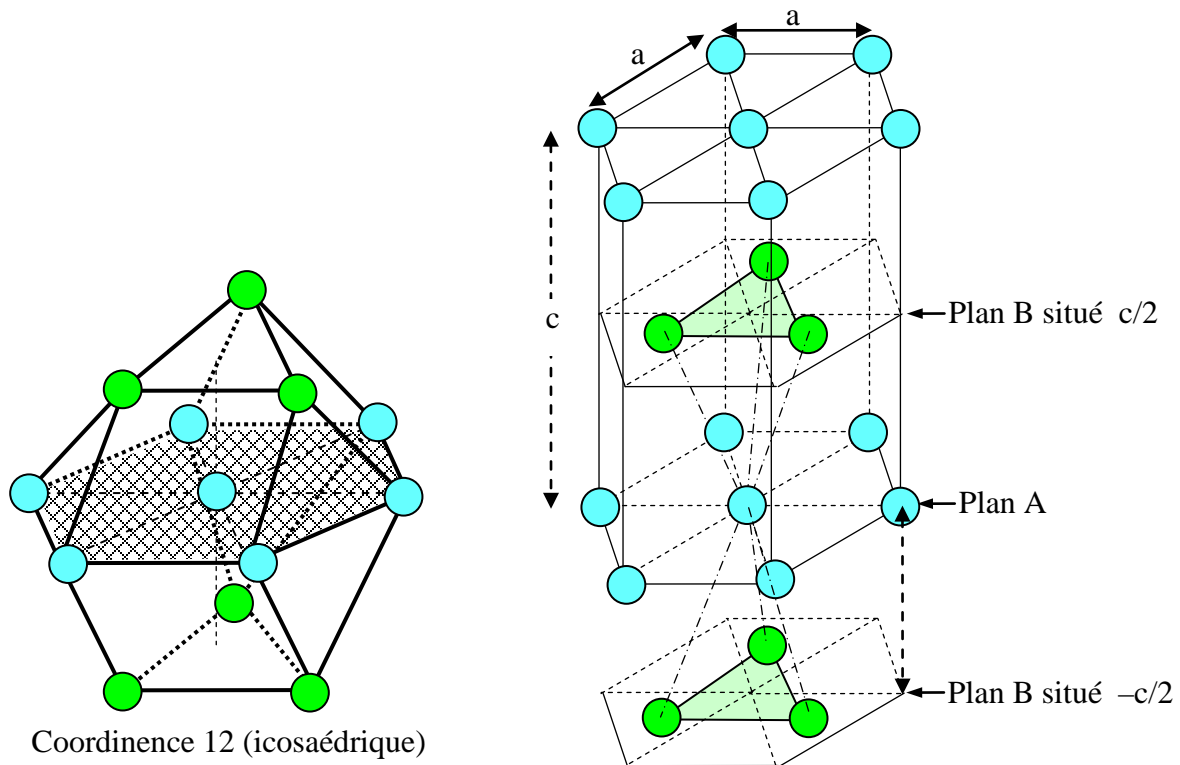
APPLICATION NUMERIQUE

$$\alpha = (r^+/R^-) = 0,69/1,84 = 0,375 \Rightarrow$$

$$\tau = (3,14 \times 3^{1/2}/4) [(1 + 0,375^3) / (1 + 0,375^3)] = 0,55 \text{ soit un taux d'occupation de } 55 \, \%.$$

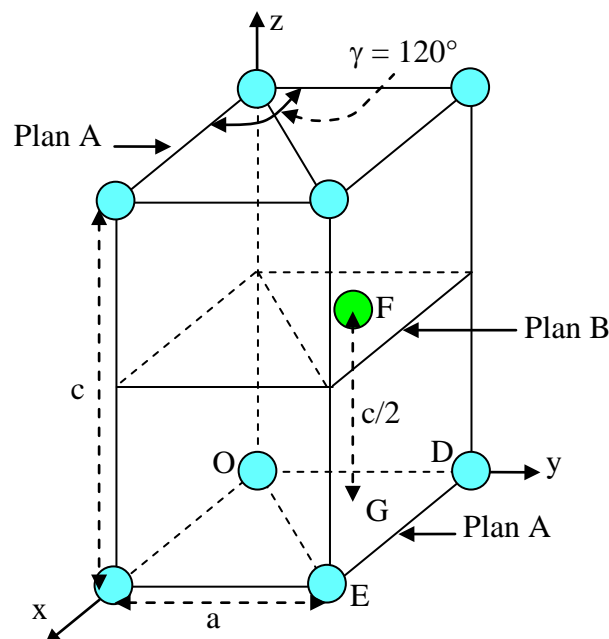
III- EMPILEMENT HC

I) Projection en perspective d'une maille usuelle hexagonale compacte :



Projection en perspective de la maille usuelle de l'empilement H.C
mettant en évidence la coordinance 12

2) Projection en perspective de la maille élémentaire de l'empilement hexagonal compact (HC) :



Projection en perspective de la maille H.C élémentaire

3) Coordinance atomique :

Un atome donné du plan A (la maille hexagonale usuelle représentée à la question 1- montre celui du centre d'une face hexagonale) est tangent à : 6 atomes dans le même plan, 3 atomes au dessus (appartenant à un plan B) et 3 atomes au dessous (appartenant à un autre plan B symétrique au premier

par rapport à A) soit 12 atomes au total. Comme tous les atomes sont identiques, leur coordinence atomique est la même. Cette coordinence est égale à 12.

4) Nombre d'atomes par maille élémentaire HC et leurs coordonnées réduites :

a- Nombre d'atomes par maille élémentaire :

Statistiquement, 4 atomes parmi les 8 atomes des sommets comptent pour $1/12$ (il s'agit des atomes qui se trouvent à 60°), les 4 autres atomes des sommets comptent pour $1/6$ (il s'agit des atomes qui se trouvent à 120°), celui qui se trouve à l'intérieur compte pour 1 (appartiennent à 100 % à la maille). Le nombre d'atomes par maille est alors :

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

REMARQUE

☞ Si on raisonne par rapport à la maille usuelle hexagonale on peut écrire que : les 12 atomes des sommets comptent pour $1/6$, ceux des faces comptent pour $1/2$ et ceux à l'intérieur comptent pour 1 (appartiennent à 100 % à la maille). Le nombre d'atomes par maille usuelle est alors : $12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 1 \times 1 = 6$ atomes par maille usuelle. Or la maille élémentaire constitue le $1/3$ de la maille usuelle hexagonale, le nombre d'atomes par maille élémentaire est alors : $6/3$ soit 2 atomes par maille élémentaire.

b- Coordonnées réduites de ces atomes :

Les coordonnées des atomes, conformément à la figure ci-dessus, sont :

$$(0, 0, 0) \text{ et } (1/3, 2/3, 1/2)$$

REMARQUE

☞ L'atome du plan B peut avoir comme coordonnées $(2/3, 1/3, 1/2)$ au lieu de $(1/3, 2/3, 1/2)$.

5) Coordonnées réduites des sites tétra et octa et relation entre les nombres de ces sites :

a- Sites tétra :

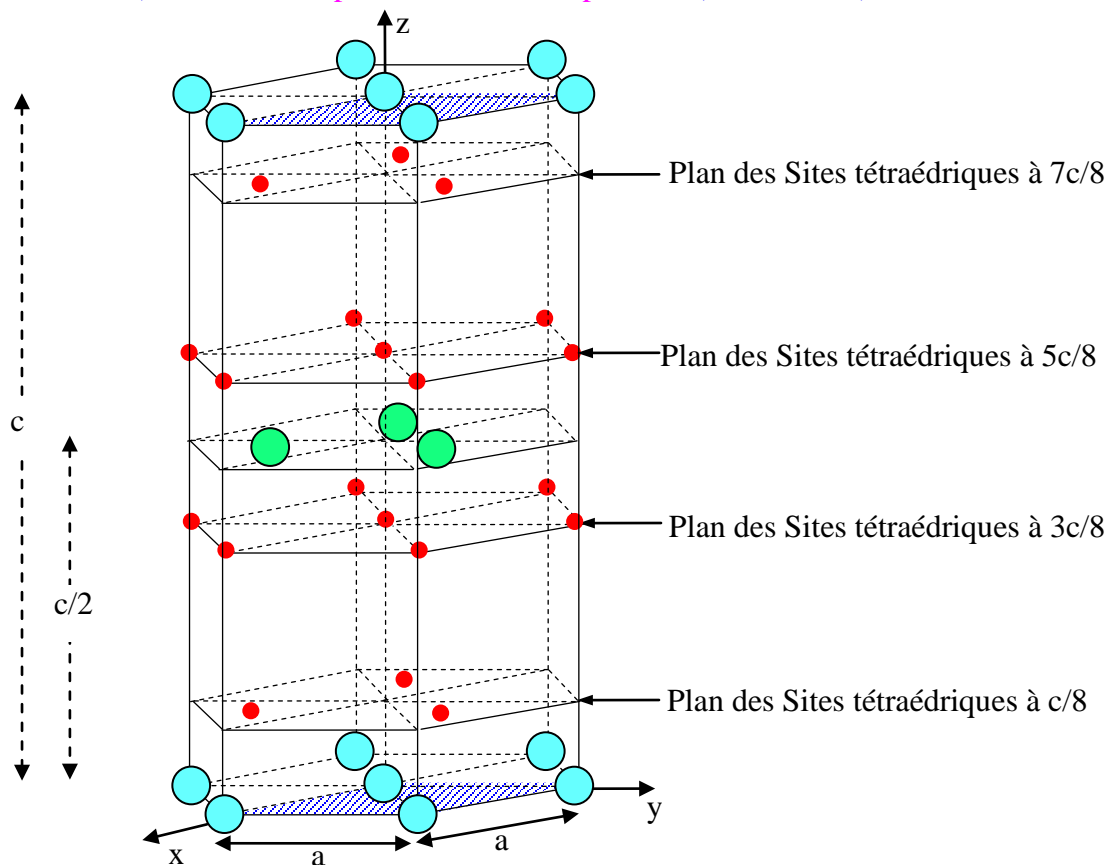
Les sites interstitiels tétraédriques d'un réseau HC sont situés sur les plans $z = 1/8, 3/8, 5/8$ et $7/8$. Ils sont au nombre de 12 par maille usuelle hexagonale ou 4 ($= 2 \times 1 + 4 \times 1/6 + 4 \times 1/3$) par maille élémentaire car statistiquement, 4 sites parmi 8 sites tétra comptent pour $1/6$ (il s'agit des sites qui se trouvent sur l'arête verticale de la maille se trouvant à 60°), les 4 autres sites tétra comptent pour $1/3$ (il s'agit des sites qui se trouvent sur l'arête verticale de la maille se trouvant à 120°),

Trois sites, les plus proches voisins, de chacun des plans forment un triangle équilatéral. Les coordonnées réduites des quatre sites interstitiels tétraédriques, dans la maille élémentaire représentée-ci-dessus, sont les suivantes (voir figure suivante) :

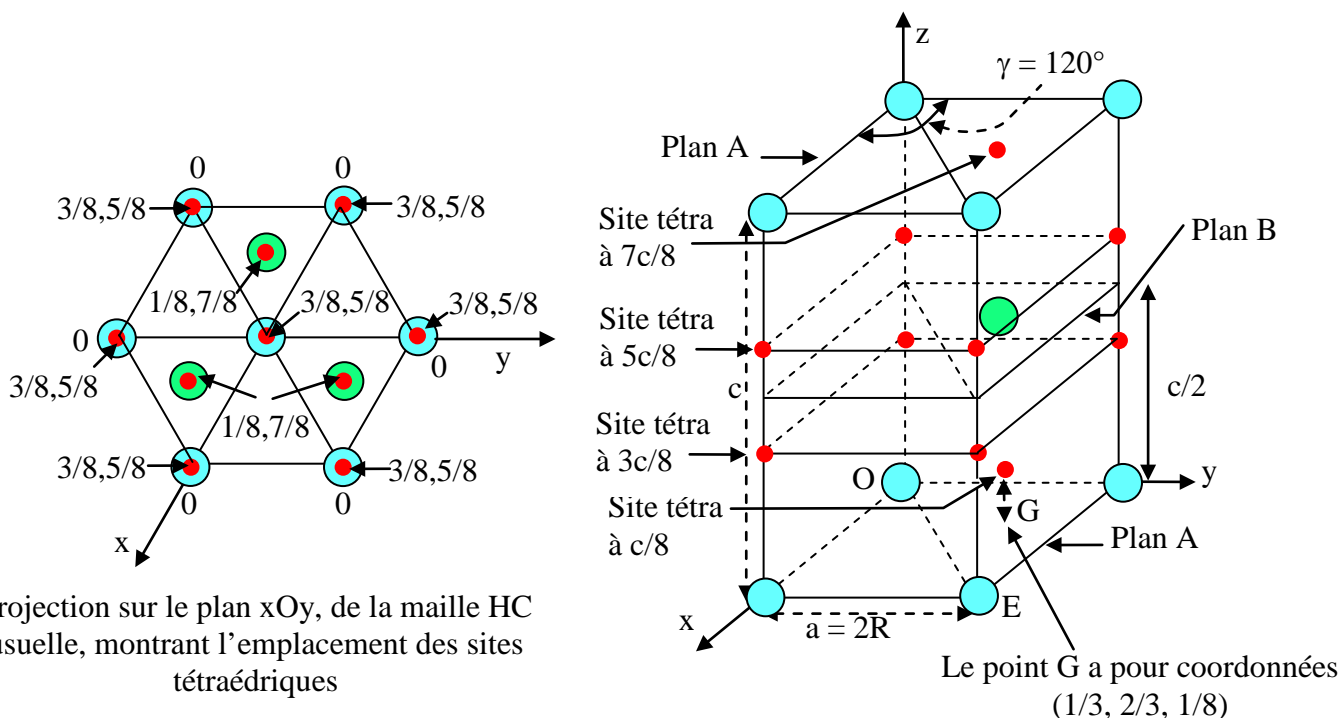
$$(1/3, 2/3, 1/8) ; (1/3, 2/3, 7/8) ; (0, 0, 3/8) \text{ et } (0, 0, 5/8).$$

REMARQUE

Les sites situés à $1/8$ et $7/8$ peuvent avoir comme coordonnées $(2/3, 1/3, 1/8)$ et $(2/3, 1/3, 7/8)$ si l'atome du plan B se situe à la position $(2/3, 1/3, 1/2)$.



Projection en perspective de la maille HC montrant l'emplacement des sites tétraédriques



Projection en perspective de la maille H.C élémentaire
(prisme droit à base losange)
montrant l'emplacement des sites tétraédriques

b- Sites octa :

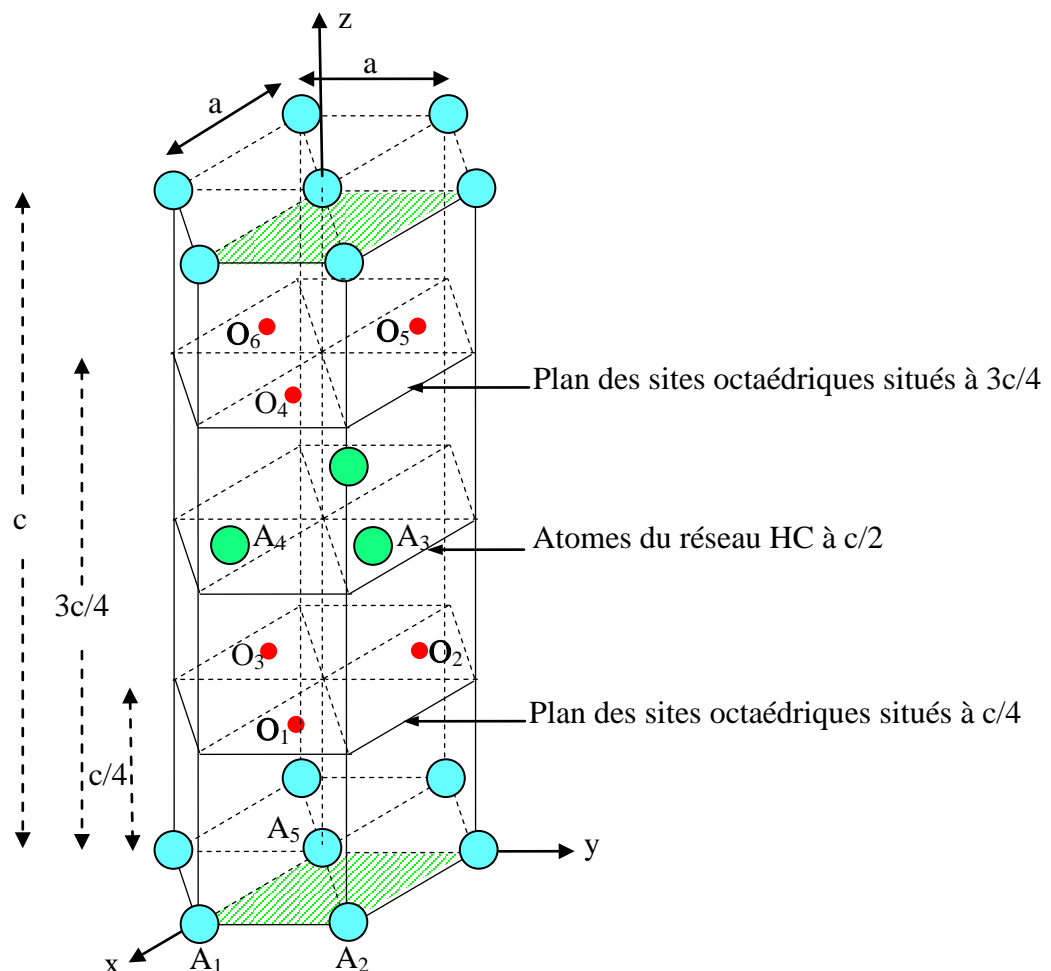
Les sites interstitiels octaédriques d'un réseau HC sont situés sur les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$. Ils sont au nombre de 6 par maille usuelle hexagonale ou **2 par maille élémentaire** (ces derniers se trouvent à l'intérieur de maille élémentaire). Les trois sites de chacun des plans forment un triangle équilatéral. Les coordonnées réduites des sites interstitiels octaédriques, dans la maille élémentaire (parallélépipède dont la base est losange (hachurée)), sont les suivantes :

$$(2/3, 1/3, 1/4) \text{ et } (2/3, 1/3, 3/4).$$

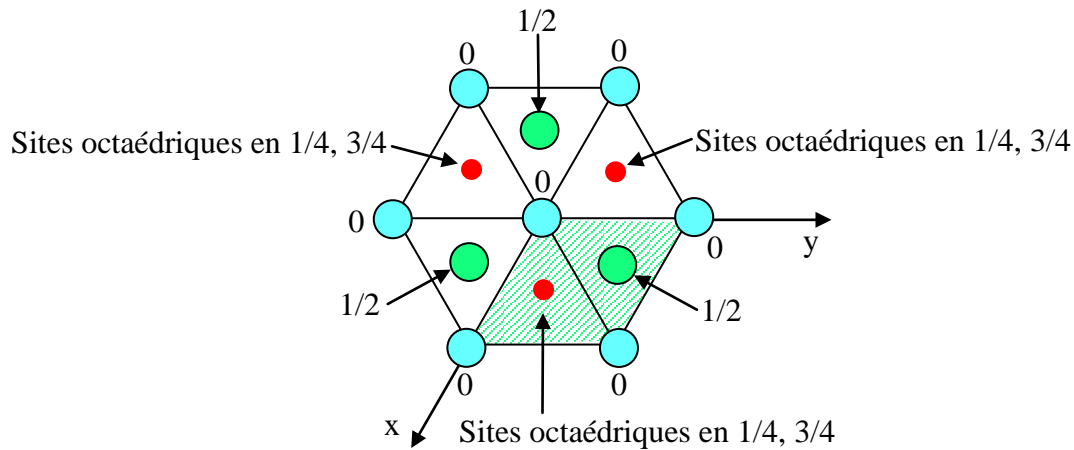
REMARQUE

Les sites octaédriques peuvent avoir comme coordonnées $(1/3, 2/3, 1/4)$ et $(1/3, 2/3, 3/4)$ si l'atome du plan B se situe à la position $(2/3, 1/3, 1/2)$.

Le site O_1 , par exemple, est entouré octaédriquement par les six atomes A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 et A_6 (ce dernier est situé à l'extérieur de la maille à $z = 1/2$; il forme avec les atomes A_3 et A_4 un triangle isocèle). Le plan carré de l'octaèdre est formé par les atomes A_1, A_2, A_3 et A_4 ; quand aux atomes A_5 et A_6 , ils se trouvent symétriquement de part et d'autre du plan carré.



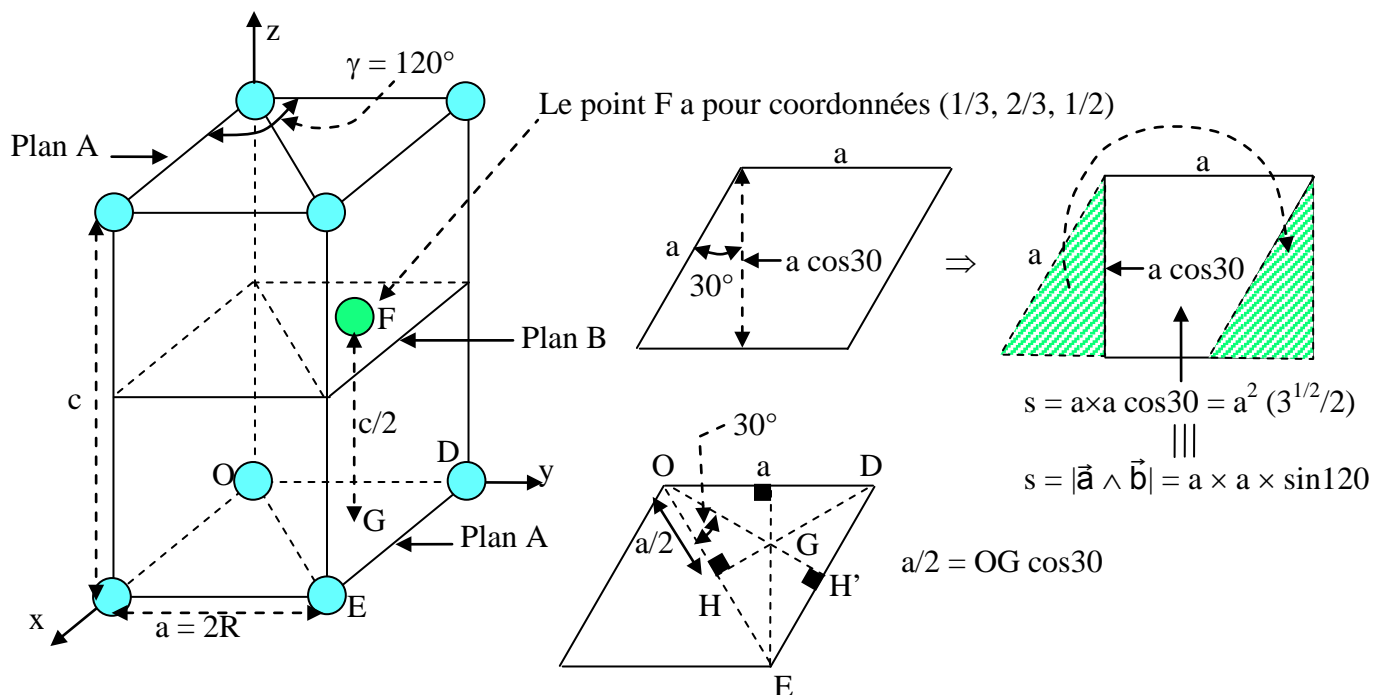
Projection en perspective d'un réseau HC montrant l'emplacement des sites octaédriques



c- Relation entre les nombres des sites tétra et octa :

Le nombre de sites tétra est égal au **double** du nombre de sites octa.

6) Établissement de la relation $c = f(a)$ entre les paramètres a et c de la maille élémentaire :



Projection en perspective de la maille élémentaire H.C : prisme droit à base losange

La figure ci-dessus montre que :

$$GF = c/2 \quad (1)$$

D'un autre côté, comme le triangle OGF est rectangle en G, on peut écrire que :

$$OF^2 = OG^2 + GF^2 \Rightarrow GF^2 = OF^2 - OG^2 \text{ soit : } \mathbf{GF = (OF^2 - OG^2)^{1/2} \text{ (2)}}$$

Or

$$\mathbf{OF = a \text{ (3)}}$$

D'autre part, comme le triangle OGH est rectangle en H, on peut écrire que :

$$a/2 = OG \cos 30 \text{ soit } OG = a / (2 \cos 30) \text{ soit } \mathbf{OG = a / 3^{1/2} \text{ (4)}}$$

Cette relation ($OG = a / 3^{1/2}$) peut être également déterminée en écrivant que $OG = (2/3) OH'$ or :
 $OH' = OE \cos 30 = a \cos 30 \Rightarrow OG = (2/3) a \cos 30 = (2/3) a (3^{1/2}/2) = a / 3^{1/2}$.

$$\mathbf{(2), (3) \text{ et } (4) \Rightarrow GF = (a^2 - (a^2 / 3))^{1/2} = (a^2 (1 - (1/3)))^{1/2} \text{ soit :}}$$

$$\mathbf{GF = (2/3)^{1/2} a \text{ (5)}}$$

$$(1) \text{ et } (5) \Rightarrow c/2 = (2/3)^{1/2} a \text{ soit :}$$

$$\mathbf{c/a = 2 (2/3)^{1/2} = (8/3)^{1/2} = 1,633}$$

7) Calcul du taux de compacité du réseau HC :

Le taux de compacité d'une structure donnée a pour expression :

$$\mathbf{\tau = \text{volume des atomes de la maille} / \text{volume de la maille} = V_a / V_m}$$

Avec V_a = volume atomique et V_m = volume de la maille

Dans le cas d'une structure hexagonale compacte, la maille élémentaire contient 2 atomes. Comme ces derniers sont assimilés à des sphères de rayon R, leur volume est :

$$\mathbf{V_a = 2 \times (4/3) \pi R^3}$$

Or $R = a / 2$, V_a devient alors :

$$\mathbf{V_a = \pi a^3 / 3 \text{ (1)}}$$

D'autre part, le volume de la maille est $V_m = S_{\text{base de la maille}} \times c$ (voir figure précédente)

Or : $s = |\vec{a} \wedge \vec{b}| = a \times a \times \sin 120 = a^2 (3^{1/2}/2)$ donc :

$$\mathbf{V_m = a^2 (3^{1/2}/2) c \text{ (2)}}$$

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow \tau = (\pi a^3 / 3) / [a^2 c (3^{1/2}/2)]$$

soit : $\mathbf{\tau = (2\pi/3^{1/2}) \times (a/c)}$ or $(a/c) = 3^{1/2} / (2 \times 2^{1/2}) \Rightarrow$

$$\mathbf{\tau = \pi / (3 \times 2^{1/2})}$$

Soit :

$$\tau = 0,74$$

Les structures H.C sont donc très compactes.

8) Le zinc cristallise avec une structure de type hexagonal compact :

a- Détermination de la valeur du rayon atomique du zinc :

La tangence entre atomes dans le plan de base nous permet d'écrire que :

$$a = 2R \Rightarrow$$

$$R = a/2$$

APPLICATION NUMERIQUE

$$R = 2,665/2 = 1,333 \text{ \AA}.$$

b- S'agit-il d'un empilement hexagonal compact idéal ?

Pour un empilement hexagonal compact idéal, le rapport c/a est tel que :

$$c/a = (8/3)^{1/2} = 1,633$$

Dans le cas du zinc, $c/a = 4,947/ 2,665 = 1,856 > 1,633 \Rightarrow$ l'empilement du zinc n'est pas un empilement hexagonal compact idéal, l'empilement est légèrement étiré suivant l'axe Oz.

c- Calcul de la densité du zinc :

La densité d'un solide correspond au rapport de la masse volumique du solide sur la masse volumique de l'eau :

$$d = \rho_{\text{solide}} / \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

La densité n'a pas d'unité.

La formule donnant la masse volumique d'un cristal est :

$$\rho = Z M / (0,602 V_m)$$

Avec ρ exprimée en g/cm^3 et V_m (volume de la maille) en \AA^3 .

Dans le cas d'un empilement H.C compact :

$Z = 2$ atomes par maille élémentaire.

M = masse atomique du métal en g/mole.

$$V_m = a^2 c (3^{1/2} / 2)$$

REMARQUE

ne pas remplacer c par $(1,633 a)$ car l'empilement du zinc n'est pas un empilement hexagonal compact idéal.

APPLICATION NUMERIQUE

$$\rho = 2 \times 65,38 / (0,602 \times 2,665^2 \times 4,947 \times 3^{1/2} / 2) = 7,14 \text{ g/cm}^3.$$

Donc :

$$d = \rho / \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 7,14 / 1 = 7,14$$