

CHIMIE

---

**Chimie Inorganique Semestre 2**

---

MICHAEL JOSSE - DANY LAREGARAY

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Notion de Cristallographie</b>	<b>2</b>
1	Outils et définition	2
2	Empilements de sphères	7
3	Sites Interstitiels	10
4	Structures types	14
4.1	Structure type CsCl . . . . .	15
4.2	Structure type Fluorine $CaF_2$ . . . . .	16
4.3	Structure type $NaCl$ . . . . .	17
4.4	Structure type $Na_2O$ , Anti-fluorine . . . . .	18
4.5	Structure type $ZnS$ , Blende . . . . .	19
4.6	Structure type $ZnS$ Wützite . . . . .	20
4.7	Structure type $NiAs$ Nickeline . . . . .	21
4.8	Structure type $CdI_2$ . . . . .	22
5	Cristaux covalents et moléculaires	24
5.1	Structure diamant . . . . .	24
5.2	Structure graphite . . . . .	25
<b>II</b>	<b>Diagrammes de Phases</b>	<b>26</b>
1	Introduction	26
2	Diagrammes de composition	26
3	Diagrammes de phases ( $T^\circ$ , composition) pour des systèmes binaires	28
<b>III</b>	<b>Diagrammes d'Ellingham</b>	<b>31</b>
1	Construction d'un diagramme d'Ellingham	31
2	Utilisation	32

## Première partie

# Notion de Cristallographie

## Introduction

Dans la nature on peut décrire la matière grâce à 3 types d'états :

**Gazeux** : particules / constituants **sans interactions**

**Liquide** : interactions (voir chimie générale) à **courte portée**, pas dans toutes les directions de l'espace.

**Solide** : fortes interactions (la plupart du temps) entre les entités dans les 3 directions de l'espaces. Interactions à **longue portée**. Peut être organisé, ordonné, « ordre à longue distance / longue portée » (cristaux comme le quartz  $SiO_2$ ) ou désordonné, " ordre à courte portée " (amorphes, comme le verre  $SiO_2$ ).

L'étude des cristaux nous informe sur leurs propriétés, dans ce cours on va s'intéresser aux solides cristallins.

Exemple : Grâce à sa désorganisation le verre laisse passer la lumière, grâce à son organisation le quartz obtient la propriété piézoélectrique (variation du cristal au cours du temps, obtention d'une fréquence) ce qui permet de compter le temps.

## 1 Outils et définition

**Cristal**. Solide constitué d'entité chimique (atomes, ions, molécules, virus...) réparties régulièrement dans l'espace, pour former un assemblage périodique.

**Périodicité**. Se décrit à l'aide de la symétrie de translation. (on n'étudiera pas les symétrie de rotation.)

**Symétrie de translation** : Fait correspondre à un atome, un autre atome de même nature, de même environnement.

**Réseau**. On définit le réseau à l'aide des translations élémentaires.

**Maille 1**. La maille de réseau est le volume défini à l'aide des 3 translations élémentaires.

**Maille 2**. La maille de réseau est une portion de l'espace au sein de laquelle il n'existe pas deux points équivalents par une translation élémentaire du réseau.

On choisi la maille la plus petite et la plus symétrique.

Les systèmes cristallins traduisent des relations existant entre les paramètres de maille et définissent la symétrie de base de la maille. On a besoin de 6 paramètres :  $a, b, c$  les normes des vecteurs et  $\alpha, \beta, \gamma$  les angles.

Si le système est cubique on dit qu'il est isotrope.

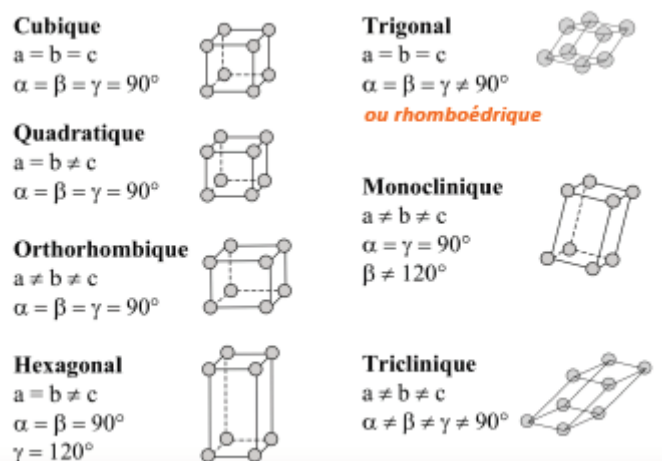


FIGURE 1 – Différents réseaux

**Notion de motif.** Un cristal est formé par la répétition, dans les trois directions de l'espace, d'un motif cristallographique.

On peut définir le motif cristallographique comme suit : "Assemblage d'atomes, ions, molécules ou autres entités chimiques qui se répète dans le cristal de manière périodique"

**Notion de réseau, de translation élémentaire et de noeud du réseau.** La reproduction du motif cristallographique dans l'espace forme un **réseau tridimensionnel** caractérisé par trois translations élémentaires  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ .

Toute **translation élémentaire** associe à un point du cristal un **point équivalent** (i.e. même nature chimique, même environnement...).

En remplaçant le motif cristallographique par un point on définit un **réseau ponctuel**. Chaque point est un **noeud du réseau** tel que :

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Où  $\vec{r}$  représente le vecteur reliant le point "origine" au noeud considéré; u,v,w étant des entiers.

**Multiplicité de la maille.** Maille simple ou primitive ( 1 noeud / maille) ou multiple ( + 1 noeud / maille).

Mode de réseau : caractérise par des translations supplémentaires qui décrivent la position de noeuds du réseau supplémentaire.

4 modes de réseaux :

**Simple** : aucune translation supplémentaire du mode de réseau.

**Centrée** : Un noeud au centre  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$

**Faces centrées** : Un noeud sur les centres des faces <sup>1</sup>  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  ,  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$  ,  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$

**Bases centrées** : Un noeud sur deux faces opposées  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$

**Z : nombre d'unités formulaires par maille.** La multiplicité de la maille de réseau a été définie précédemment comme étant égale au nombre de noeuds du réseau que contient la maille. Cependant un cristal est

1. On peut faire des combinaisons linéaires de translations

constitué d'atomes ou d'ions (ou...). Nous devons donc évaluer le **contenu de la maille**, et mettre ce contenu **en relation avec la formule chimique du cristal**.

Le décompte des atomes contenus dans la maille repose sur le même principe que le décompte des noeuds du réseau, soit :

Atomes aux **sommets** : partagés entre 8 mailles, contribution d' $1/8$

Atomes sur les **arêtes** : partagés entre 4 mailles, contribution d' $1/4$

Atomes sur les **faces** : partagés entre 2 mailles, contribution d' $1/2$

Atomes dans la **maille** : contribution de 1.

Une fois ce décompte réalisé, on connaît le **contenu de la maille**, que l'on peut réduire à une **formule chimique simple** (coefficients stoechiométrique entiers et premiers entre eux) : l'unité formulaire.

**Z, nombre d'unités formulaires par maille, est égal au rapport entre le contenu de la maille et l'unité formulaire.**

Le nombre d'unités formulaires par maille Z, dit aussi nombre de motifs par maille. Il est important de comprendre que le "motif" dont il est question dans ce cas n'est pas le motif cristallographique mais, en quelques sortes, le "motif chimique", c'est-à-dire la formule chimique du cristal. C'est pourquoi il est plus rigoureux d'appeler Z "le nombre d'unités formulaires par maille."

**Notion de système cristallin.** Les **paramètres de maille**, métriques ou angles, peuvent être corrélés entre eux (métriques égales ou non, angles prenant des valeurs particulières, angles égaux ou non...). Chaque corrélation limite les libertés dont on dispose pour définir ces paramètres, et augmente la **symétrie** de la **maille** (on acceptera cette dernière affirmation). On peut ainsi définir sept **systèmes cristallins** qui sont la traduction des relations qui peuvent exister entre les **paramètres de maille** :

Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 axes d'ordre 4
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	1 axe d'ordre 6
Quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1 axe d'ordre 4
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1 axe d'ordre 3
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 axes d'ordre 2
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 120^\circ$	1 axe d'ordre 2
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	seulement centre d'inversion.

**Notion de réseaux de Bravais.**

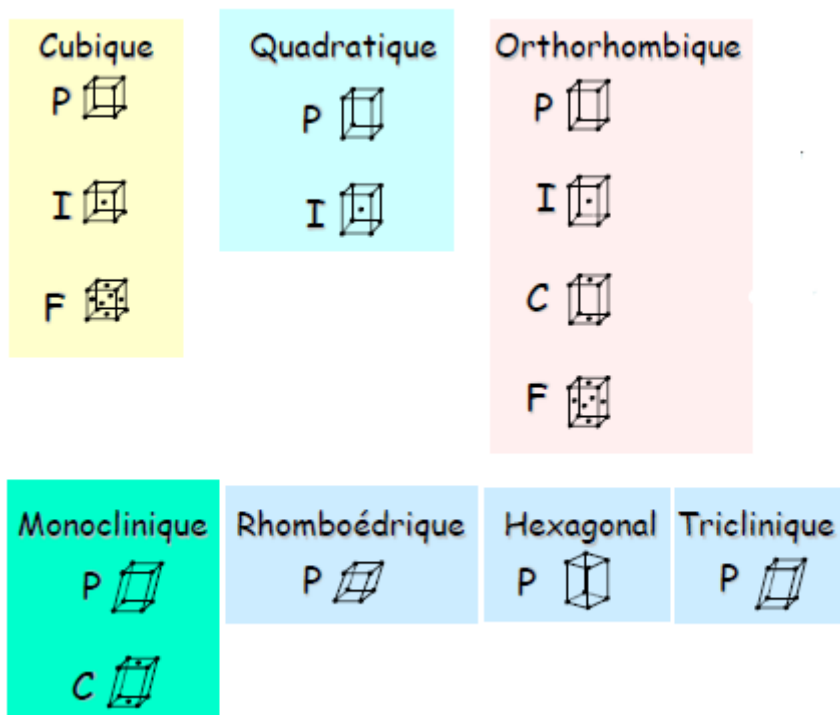


FIGURE 2 – Réseaux de Bravais

**Notion d'atomes cristallographiquement indépendant.** Les positions atomiques dans les mailles élémentaire peuvent être reliées entre elles par des éléments de symétrie; on parle alors de positions équivalentes. L'atome occupant la position permettant de retrouver les autres par symétrie est désigné comme l'atome cristallographiquement indépendant.

Pour définir une maille avec un atome isolé interne :

**Système :** Système hexagonal, mode de réseau P

**Atomes :** 1 atome de cobalt (0,0,0)

**Atomes isolés :**  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$

On a donc besoin de deux atomes cristallographiquement indépendants pour décrire toute la maille.

**Notion de coordinence.** Un élément de symétrie, quel qu'il soit, nous sert à relier un atome du cristal, à un autre atome, de même nature et de même environnement.

L'environnement d'un atome est décrit à l'aide de deux informations :

- la coordinence : c'est le nombre de premiers voisins, c'est à dire le nombre d'atomes à proximité immédiate de l'atome dont on évalue la coordinence.
- Le polyèdre de coordinence : il s'agit de la figure géométrique formée par les premiers voisins de l'atome considéré (tétraèdre, octaèdre, cube...)

La coordinence et le polyèdre de coordinence associé d'un atome peuvent avoir une influence très importante sur ses propriétés électroniques en particulier. Par ailleurs, étudier la manière dont s'enchaînent les polyèdres de coordinence (mise en commun de sommets, d'arêtes...) permet souvent de mieux "comprendre" la structure cristalline d'un matériau et son influence sur ses propriétés.

**Masse Volumique.** La masse volumique (en  $g.cm^{-3}$ ) est le rapport entre la masse d'un corps et le volume qu'occupe ce corps. La masse volumique est mesurée expérimentalement par pycnométrie, mais la connaissance de la structure cristalline d'un matériau permet d'évaluer sa masse volumique théorique.

$$\rho = \frac{ZM}{N_a V}$$

La comparaison de la masse volumique théorique calculée à partir de la formule précédente, et de la masse volumique mesurée expérimentalement, peut permettre de vérifier que la structure cristalline envisagée est la bonne (si le cristal est exempt de défauts) ou au contraire d'évaluer la présence de certains défauts dans le cristal (si la structure cristalline a été confirmée par d'autres moyens). De faibles écarts entre masse volumique théorique et expérimentales peuvent aussi traduire des distorsions de la structure cristalline.

**Coordonnées réduites.** Les coordonnées réduites  $(x,y,z)$  d'un atome sont des nombres, compris entre 0 et 1, qui permettent de définir les fractions de translations élémentaires du réseau à appliquer à partir de l'origine de la maille pour retrouver la position de l'atome.

Ainsi un atome qui a pour coordonnées  $(0, 23\frac{1}{2}, 43)$  sera situé dans la maille à l'extrémité d'un vecteur  $\vec{r}$  reliant cet atome à l'origine et défini par :

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$

Avec  $x = 0.23, y = 1/2, z = 0.43$

Lorsque  $x, y$  ou  $z$  prennent une valeur remarquable (généralement pour des raisons de symétrie) telle que 0,25 ou 0.33 ou 0.5 ou 0.66 ou 0.75, on note pour cette coordonnées la fraction correspondante  $\frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}$  ou  $\frac{3}{4}$ .

Ainsi pour un atome situé en  $(0.75, 0.5, 0.25)$ , on notera ses coordonnées de la façon suivante :  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ .

## 2 Empilements de sphères

**Introduction.** Arrangement dense implique le contact des sphères



FIGURE 3 – Ligne dense

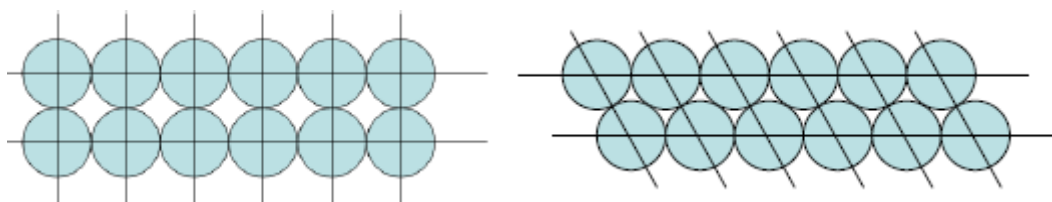


FIGURE 4 – Couche dense

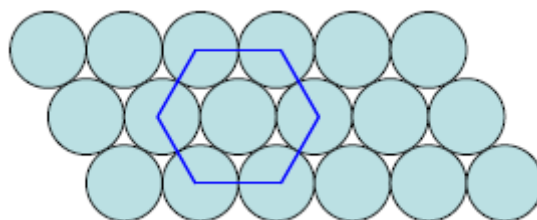


FIGURE 5 – Arrangement hexagonal

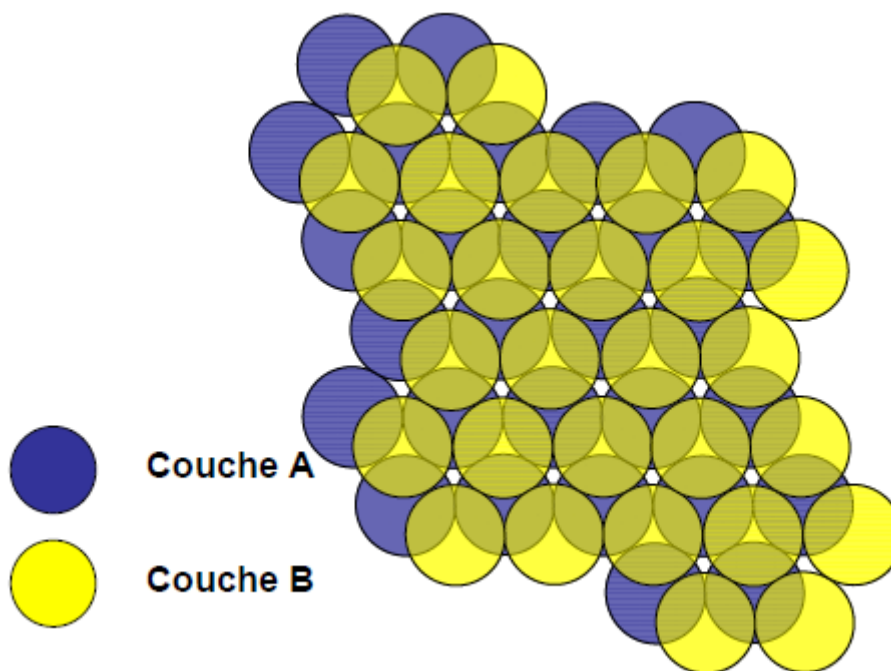


FIGURE 6 – Empilement hexagonal compact (HC)

**Empilement hexagonal compact (HC).** Système Cristallographique hexagonal, mode de réseau P .  
Coordination 12, 6 coplanaires, 3 voisins plan inférieur et 3 voisins plan supérieur.



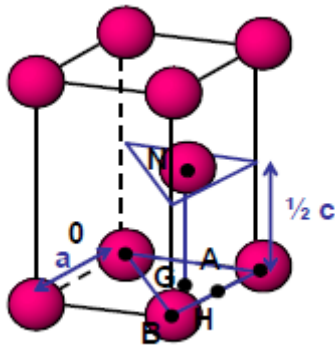


FIGURE 7 – Calcul sur empilement compact HC

$$OA = OB = AB = 2R \text{ (contact dans les couches)}$$

$$ON = 2R \text{ (contact entre les couches)}$$

$$GN = \frac{1}{2}C$$

$$OG = \frac{2}{3}OA \cos(30)$$

$$\text{Dans le triangle } OGN \text{ on a } OG^2 + GN^2 = ON^2$$

$$\left(\frac{2}{3} \cdot 2R \cos(30)\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 = (2R)^2$$

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

$$\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4} = a^2$$

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

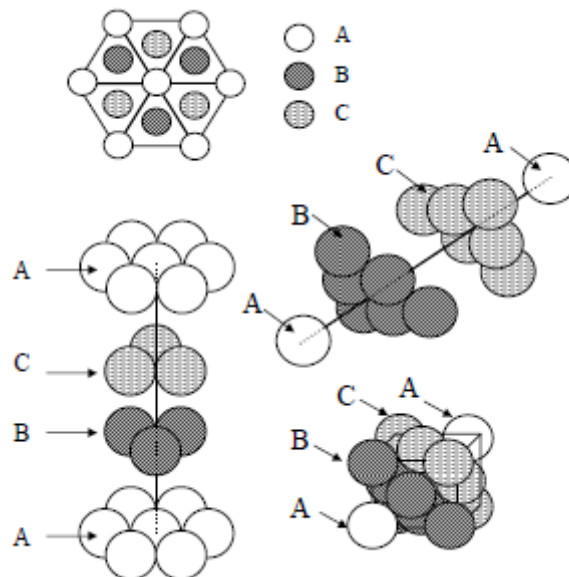
Si on s'écarte de cette valeur ça veut dire que l'empilement est déformé.

### Notion de compacité.

$$\text{Compacité} = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a \cdot a \cos(30) \cdot C}$$

Pour un empilement compact HC,  $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$

Séquence ABABA	2 atomes indépendants (000)(1/3, 2/3, 1/2)
Système cristallin hexagonal	$Z = 2$
Mode de réseau P	Coordinance 12
$a = 2R$	$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$
$C = 0,74$	



### Empilement cubique face centré.

Séquence ABCABCA	1 atomes indépendants (000)
Système cristallin cubique	$Z = 4$
Mode de réseau F	Coordinance 12
$\sqrt{2}a = 4R$	$C = 0,74$

**Empilement Cubique simple (CS).**

Séquence AAAAAA	1 atomes indépendants (000)
Système cristallin cubique	$Z = 1$
Mode de réseau P	Coordinance 6
$a = 2R$	$C = 0,52$

**Empilement Cubique centré (CC).**

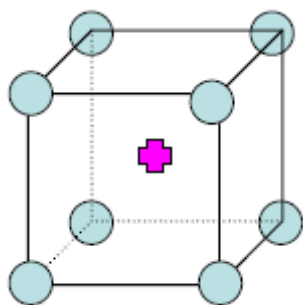
Séquence ABABAB	1 atomes indépendants (000)
Système cristallin cubique	$Z = 2$
Mode de réseau I	Coordinance 8
$\sqrt{3}a = 4R$	.
$C = 0,68$	.

**Liaison métallique.** On s'intéresse à

- La localisation des électrons
- Direction de la liaison
- Différence de l'électronégativité (Si elle est faible on a une liaison métallique)

La liaison métallique est une liaison forte, non directionnelle, dans laquelle les électrons sont délocalisés et qui implique des éléments de faible électronégativité ( $\chi < 2$ ), présentant une faible différence d'électronégativité ( $\Delta\chi < 0,5$ ).

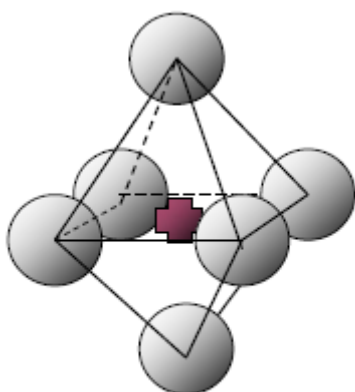
### 3 Sites Interstitiels



**Sites Cubiques.** Cube de coté  $a \Rightarrow a = 2R$

$$a\sqrt{3} = 2R + 2r \Leftrightarrow R\sqrt{3} = R + r \Leftrightarrow R(\sqrt{3} - 1) = r$$

$$\frac{r}{R} = 0,732$$



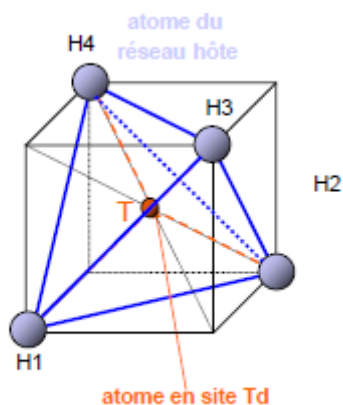
**Sites Octaédrique.** Contact arête de l'octaèdre :

$$d = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 2R$$

$$a = 2R + 2r$$

$$\frac{2R}{\sqrt{2}} = R + r \Rightarrow R\left(\frac{2}{\sqrt{2}} - 1\right) = r$$

$$\frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$



**Sites Tétraédriques.** Contact sur l'arête du cube :

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

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = R + r$$

$$\frac{2R}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{3}}{2} = R + r$$

$$R\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right) = r$$

$$\frac{r}{R} = 0,225$$

#### Différents sites interstitiels.

##### Cubique simple.

- $[cub]$ , au centre de la maille, 1 site  $[cub]$  par maille.

**Cubique face centré.**

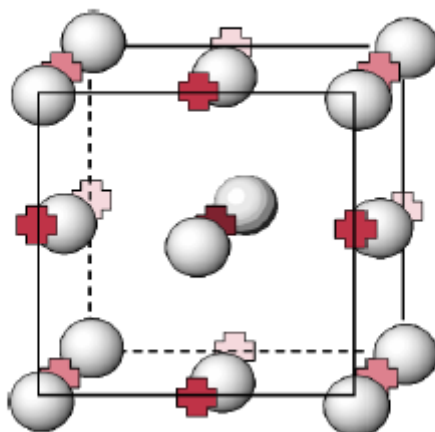


FIGURE 8 – Sites interstitiels dans la maille [o]

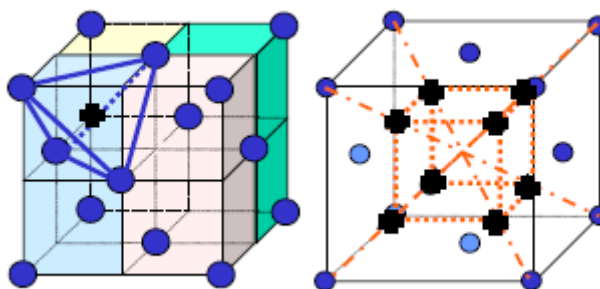


FIGURE 9 – Sites interstitiels dans la maille [T]

**8 sites tétraédriques :**  $(1/4, 3/4, \text{diagonale})$  il y a 2 positions indépendantes. (Occupation à 0%, 50% ou 100%)

**4 sites octaédrique :** présents au centre du cube et milieu des arêtes il y a 1 position indépendante. (Occupation à 0% ou 100%)

## Hexagonal compact.

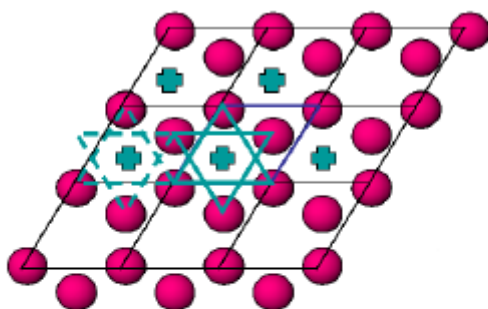


FIGURE 10 – Sites interstitiels dans la maille [o] HC

## Positions des sites tétraédrique [4]

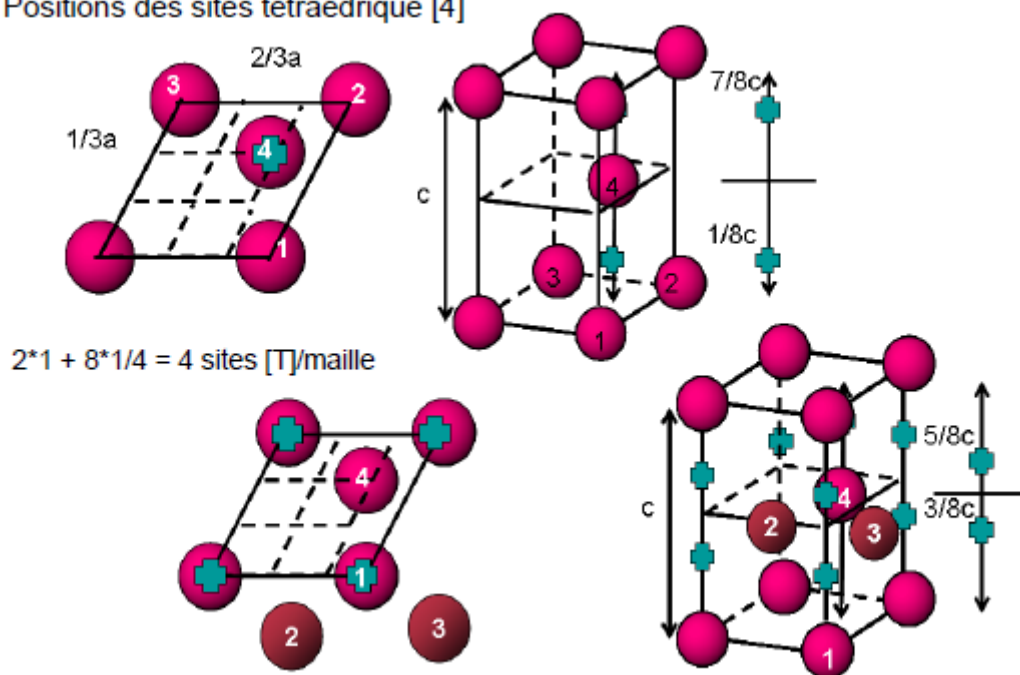
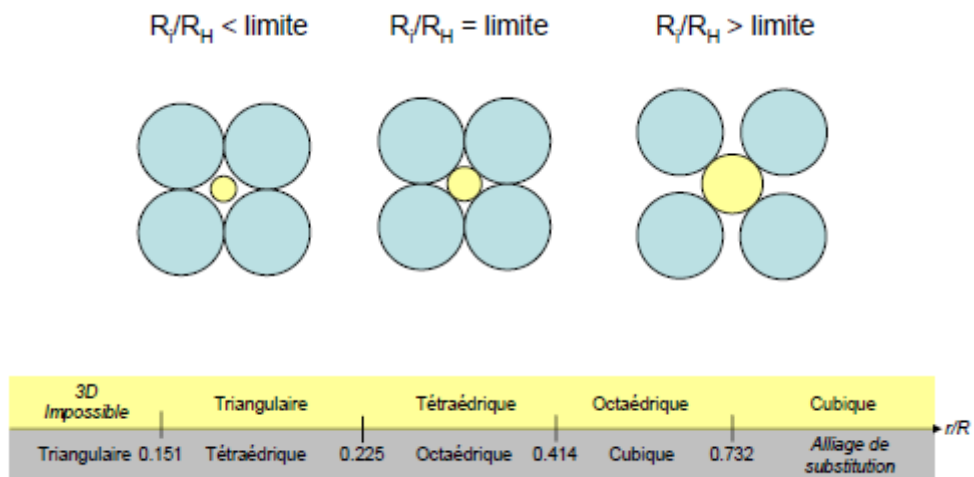


FIGURE 11 – Sites interstitiels dans la maille [T] HC

**4 sites tétraédriques :** ,  $\begin{cases} (1/3, 2/3, 1/8) \\ (1/3, 2/3, 7/8) \end{cases}$  plan A et B,  $\begin{cases} (0, 0, 3/8) \\ (0, 0, 5/8) \end{cases}$  et translations élémentaires. On a 4 positions indépendantes. (Occupation à 0%, 25%, 50%, 75% ou 100%)

**2 sites octaédrique :**  $\begin{cases} (2/3, 1/3, 1/4) \\ (2/3, 1/3, 3/4) \end{cases}$  . On a 2 positions indépendantes. (Occupation à 0% , 50% ou 100%)

Stabilité.



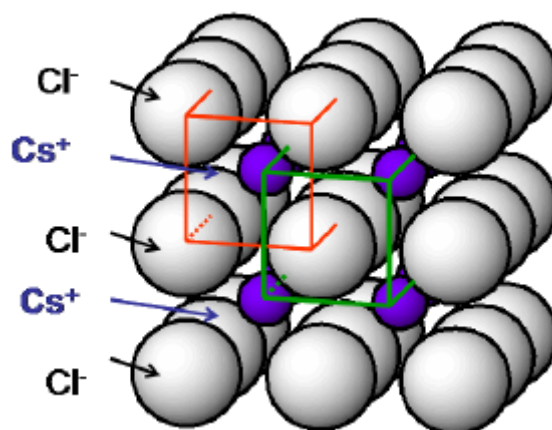
## 4 Structures types

Présence d'une forte différence d'électronégativité ( $\Delta\chi \geq 1$ ) Les interactions électrostatiques proportionnelles à  $\frac{qq'}{r^2}$ . Si les charges sont de signes contraire la liaison est **attractive**. Si elles sont de signes identiques la liaison est **répulsive**.

On trouve une **stabilité** en cas de contact cation-anion mais une **instabilité** en cas de contact anion-anion.

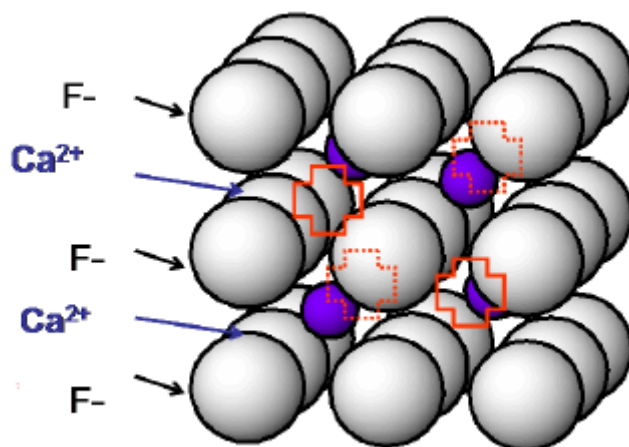
Les cristaux ioniques sont donc des empilements d'anion et les cations occupent les sites interstitiels.

## 4.1 Structure type CsCl

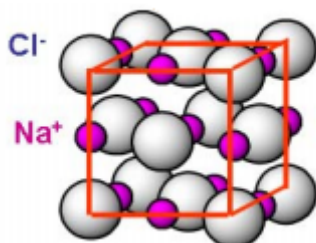


Empilements Anions	CS
Système Cristallin	Cubique
Mode de Réseau	P
Sites Interstitiel	[cub]
Taux d'occupation	100%
Atomes indépendants	$1Cl^-$ en (000) et $1Cs^+$ en $(1/2, 1/2, 1/2)$
Z	1 unité formulaire par maille
Coordinences cations/anions	8[cub]
Coordinences anions/cations	8[cub]
$a = f(R^+, R^-)$	$a\sqrt{3} = 2(r^+ + r^-)$
Formulation	MX

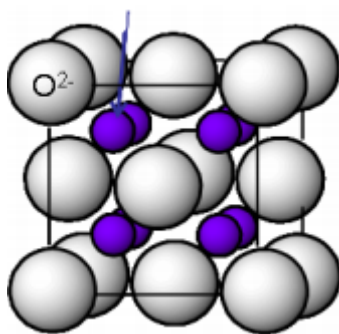


4.2 Structure type Fluorine  $CaF_2$ 

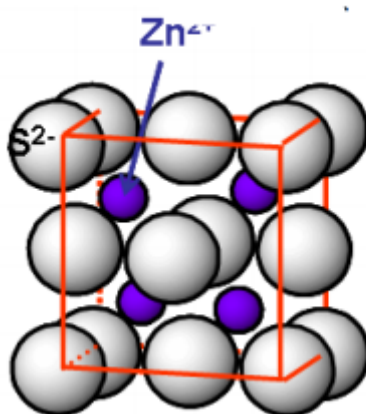
Empilements Cations	CFC
Système Cristallin	Cubique
Mode de Réseau	F
Sites Interstitiel	[cub]
Taux d'occupation	50%
Atomes indépendants	$1Ca^{2+}$ en (000) et $2F^{-}$ ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) et ( $1/4, 1/4, 3/4$ )
Z	4 unité formulaireire par maille $CaF_2$
Coordinences cations/anions	8[cub]
Coordinences anions/cations	4[T]
$a = f(R^+, R^-)$	$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r^+ + r^-$
Formulation	$MX_2$

4.3 Structure type  $NaCl$ 

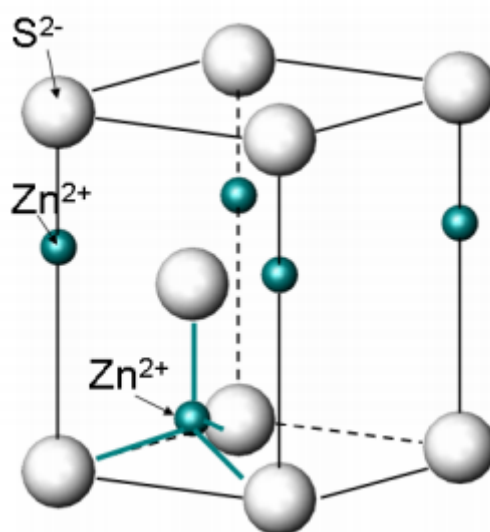
Empilements Anions	CFC
Système Cristallin	Cubique
Mode de Réseau	F
Sites Interstitiel	[o]
Taux d'occupation	100%
Atomes indépendants	$Cl(0, 0, 0), Na(1/2, 0, 0)$
Z	4 unité formulaire par maille $NaCl$
Justification Z	CFC de Cl $\Rightarrow 4Cl/$ maille, 1 $Na$ au centre et 3 $Na$ aux arrêtes.
Coordinences cations/anions	6[o]
Coordinences anions/cations	6[o]
$a = f(R^+, R^-)$	$a = 2(r^+ + r^-)$
Formulation	$MX$
Exemple	Halogénures (petits alcalins)

4.4 Structure type  $Na_2O$ , Anti-fluorine

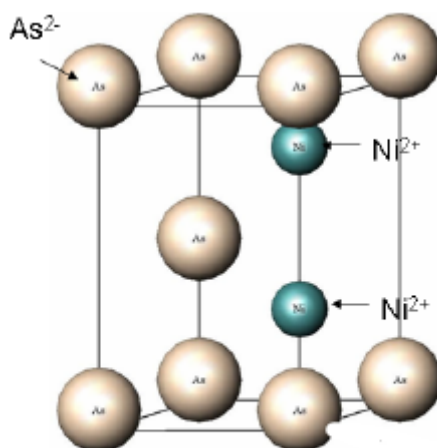
Empilements Anions	CFC
Système Cristallin	Cubique
Mode de Réseau	F
Sites Interstitiel	[T]
Taux d'occupation	100%
Atomes indépendants	$O(0, 0, 0), Na(1/4, 1/4, 3/4)$ et $Na(1/4, 1/4, 1/4)$
Z	4 unité formulaire par maille $Na_2O$
Justification Z	CFC de O $\Rightarrow 4O$ /maille et 100%[T] Na $\Rightarrow 8Na$ / maille.
Coordinences cations/anions	4[T]
Coordinences anions/cations	8[cub]
$a = f(R^+, R^-)$	$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r^+ + r^-$
Formulation	$M_2X$
Exemple	Oxydes, chalcogénures

4.5 Structure type  $ZnS$ , Blende

Empilements Anions	CFC
Système Cristallin	Cubique
Mode de Réseau	F
Sites Interstitiel	[T]
Taux d'occupation	50%
Atomes indépendants	$S(0, 0, 0)$ et $Zn(1/4, 1/4, 1/4)$
Z	4 unité formulaire par maille $ZnS$
Justification Z	CFC de S $\Rightarrow 4S$ /maille et 50%[T] Na $\Rightarrow 4Zn$ / maille.
Coordinences cations/anions	4[T]
Coordinences anions/cations	4[T]
$a = f(R^+, R^-)$	$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r^+ + r^-$
Formulation	$MX$
Exemple	Sulfure, chalcogénures, célénuire, nitrure

4.6 Structure type  $ZnS$  Wüztzite

Empilements Anions	HC
Système Cristallin	Hexagonal
Mode de Réseau	P
Sites Interstitiel	[T]
Taux d'occupation	50%
Atomes indépendants	$S(0, 0, 0)$ , $S(1/3, 2/3, 1/2)$ , $Zn(1/3, 2/3, 1/8)$ et $Zn(0, 0, 5/8)$
Z	2 unité formulaire par maille $ZnS$
Justification Z	HC de S $\Rightarrow 2S$ /maille et ,Zn à l'intérieur et sur les arêtes $\Rightarrow 2Zn$ /maille.
Coordinences cations/anions	4[T]
Coordinences anions/cations	4[T]
$a = f(R^+, R^-)$	non traité
Formulation	$MX$
Exemple	Sulfure, chalcogénures, célénuire, nitrure

4.7 Structure type *NiAs* Nickeline

Empilements Anions	HC
Système Cristallin	Hexagonal
Mode de Réseau	P
Sites Interstitiel	[o]
Taux d'occupation	100%
Atomes indépendants	$As(0, 0, 0), As(1/3, 2/3, 1/2), Ni(2/3, 1/3, 1/4), Ni(2/3, 1/3, 3/4)$
Z	2 unité formulaire par maille <i>NiAs</i>
Justification Z	HC d'As $\Rightarrow 2As$ /maille et ,100%[o] $Ni \Rightarrow 2Ni$ /maille
Coordinances cations/anions	6[o]
Coordinances anions/cations	6[prisme triangulaire]
$a = f(R^+, R^-)$	non traité
Formulation	<i>MX</i>
Exemple	Sulfure, tellurure, Séléniure

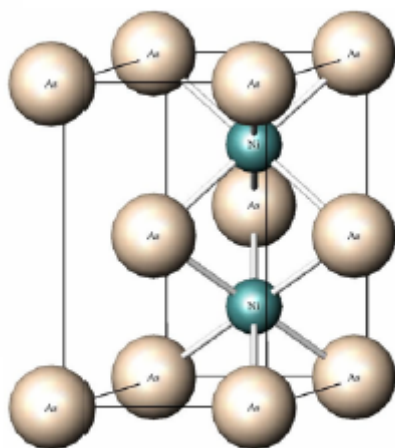


FIGURE 12 – Coordinnence anions-cations

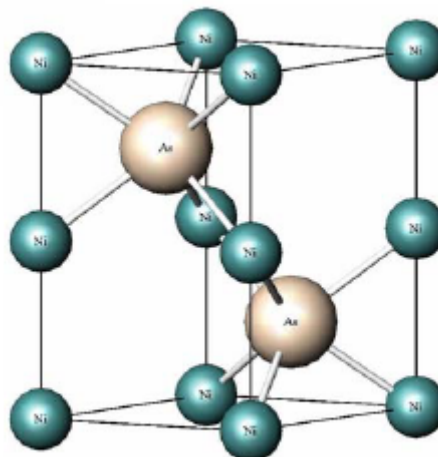
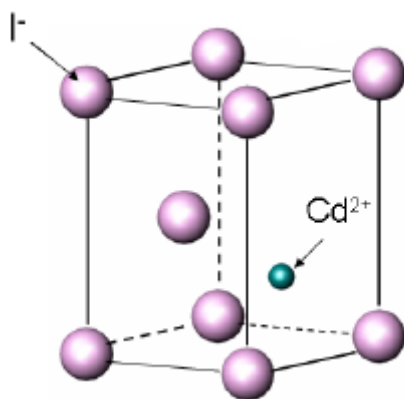


FIGURE 13 – Coordinnence cations-anions

4.8 Structure type  $CdI_2$ 

Empilements Anions	HC
Système Cristallin	Hexagonal
Mode de Réseau	P
Sites Interstitiel	[o]
Taux d'occupation	50%
Atomes indépendants	$I(0, 0, 0), I(1/3, 2/3, 1/2), Cd^{2+}(2/3, 1/3, 1/4)$
Z	1 unité formulaireire par maille $CdI_2$
Justification Z	HC d'I $\Rightarrow 2I$ /maille et ,50%[o]Ni $\Rightarrow 1Cd$ /maille
Coordinences cations/anions	6[o]
Coordinences anions/cations	6[prisme triangulaire]
$a = f(R^+, R^-)$	non traité
Formulation	$MX_2$
Exemple	Halogénures

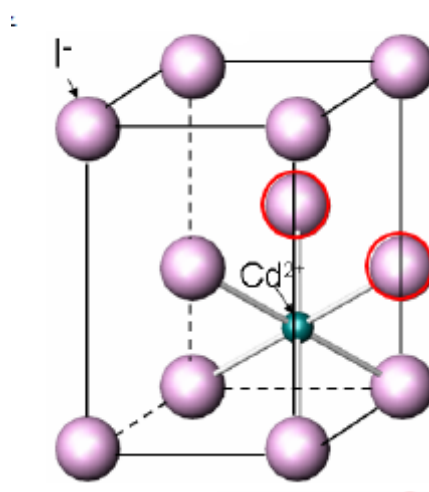
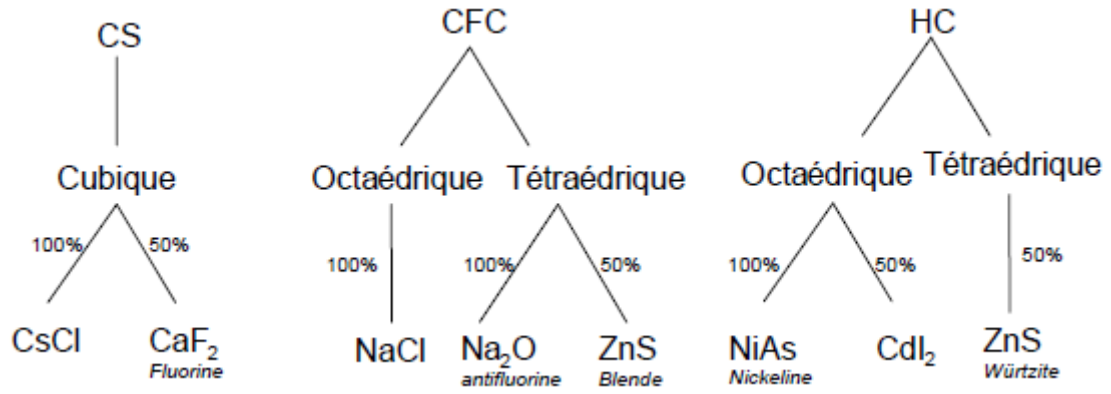


FIGURE 14 – Coordinatione anions-cations

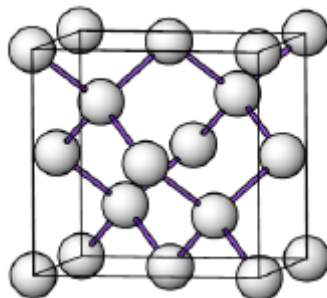




## 5 Cristaux covalents et moléculaires

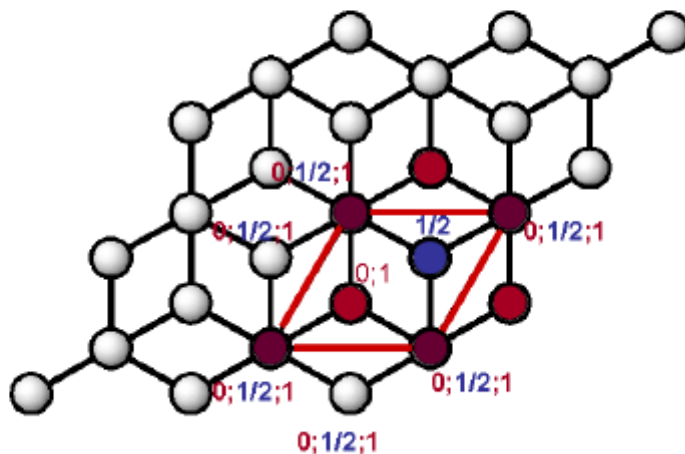
**Définition de la liaison covalente.** La liaison covalente est présente entre des éléments ayant une forte  $\chi$  et de faible  $\Delta\chi$ . Les hybridations impose une distribution spatiale spécifiques des liaisons.

### 5.1 Structure diamant



Empilements	CFC de C
Système Cristallin	Cubique
Mode de Réseau	F
Sites Interstitiel	[T]
Taux d'occupation	50%
Atomes indépendants	$C(0, 0, 0), C(1/4, 1/4, 1/4)$
Z	8 unité formulaire par maille
Justification Z	CFC de C $\rightarrow$ 4C/ maille. 50%[T]C $\rightarrow$ 4C/maille.
Coordinance	4[T]
$a = f(R)$	$\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2R_{cov}(C)$
Compacité	$\frac{V_{atomes}}{V_{maille}} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0.34$
Exemple	C, Si, Ge, nitrure de bore

## 5.2 Structure graphite



Empilements	HC
Système Cristallin	hexagonal
Mode de Réseau	P
Sites Interstitiel	[triangulaire]
Taux d'occupation	non défini
Atomes indépendants	$C(0, 0, 0), C(1/3, 2/3, 1/2), C(2/3, 1/3, 0), C(0, 0, 1/2)$
Z	4 unité formulaire par maille
Justification Z	HC de C $\rightarrow$ 2C / maille. C sur les bases (1C / maille), C sur les arêtes (1C / maille)
Coordinance	3 [triangle]
$a = f(R)$	Non traité, $c = 6.8\text{Å}$
Exemple	C, SiC

## Deuxième partie

# Diagrammes de Phases

## 1 Introduction

**Équilibres hétérogènes :** Équilibres dans lesquels interviennent différentes phases (liquide-solide, solide-solide, liquide-liquide).

**Phase :** Partie physiquement homogène d'un système.

**Système :** Mélange de corps (simples ou composés) entre lesquels des transformations physico-chimiques peuvent se produire.

Pour 2 espèces  $A$  et  $B$ , on peut avoir

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{miscibilité} \\ \text{solubilité} \end{array} \right. \quad \text{totale ou partielle.}$$

**Totale.** On représente la solubilité sur une droite qui représente la part de  $B$  dans  $A$ . Si ce pourcentage est de 0 alors  $A$  est pur, si ce pourcentage est de 100 alors  $B$  est pur.

**Partielle.** De manière analogue on représente sur une droite qui représente la part de  $B$  dans  $A$ . Cependant le diagramme se décompose en 3 parties :

- Entre 0 et la limite de solubilité de  $B$  dans  $A$  on est dans une phase homogène, c'est une solution solide  $\alpha$ .
- Entre la limite de solubilité de  $B$  dans  $A$  et celle de  $A$  dans  $B$  on a 2 phases, le mélange est hétérogène c'est ce que l'on appelle la **démixtion**.
- Entre la limite de solubilité de  $A$  dans  $B$  on est dans une phase homogène, c'est une solution solide  $\beta$ .

## 2 Diagrammes de composition

Les diagrammes de composition sont des segments dont les extrémités correspondent aux 2 constituants.

**Solides complètement miscibles.** On parle alors de solution solide **continue** ou totale. Et on définit l'alliage de substitution par :

$$A_{1-x}B_x \text{ où } (0 \leq x \leq 1)$$

La solution solide sera continue si et seulement si :

- $A$  et  $B$  cristallisent avec la même structure.
- $A$  et  $B$  doivent avoir le même rayon atomique.
- $A$  et  $B$  doivent avoir la même électronégativité.
- $A$  et  $B$  doivent avoir la même valence.

— Remarque :

Différentes manières de tracer les diagrammes de composition :

— Fraction atomique d'un des constituants  $x_i$ .

$$x_i = \frac{n_i}{n_{Total}}$$

— % atomique d'un des constituants.

$$\%at(x) = x_i \times 100$$

— Fraction massique (ou pondérale) de  $i$  dans le mélange :

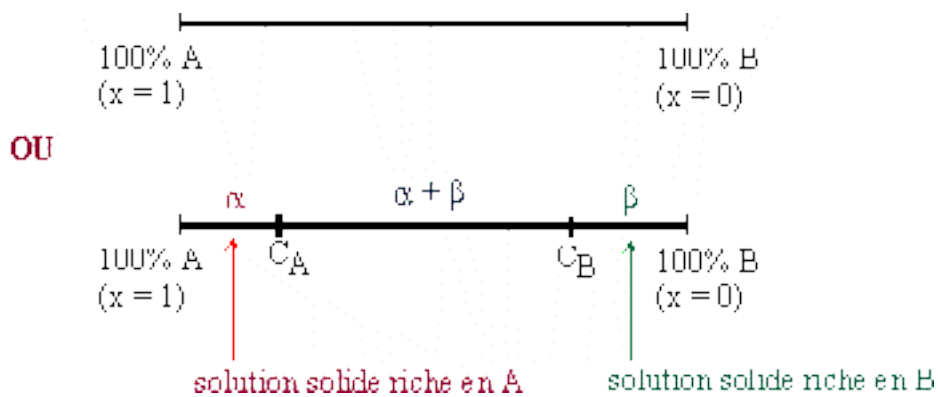
$$p_i = \frac{m_i}{m_{Tot}} = \frac{m_i}{\epsilon m_i} = \frac{n_i M_i}{\epsilon n_i M_i} = \frac{x_i M_i}{\epsilon x_i M_i}$$

— % massique de  $i$  dans le mélange.

$$p_i \times 100$$

Dans le cas d'une solution solide continue les paramètres de maille varient linéairement avec la composition c'est la loi de Végard.

$$a_{ss}A_{1-x}B_x = xa_B + (1-x)a_A$$



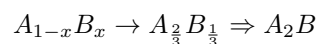
On a donc  $A_{1-x}B_x = xB + (1-x)A$  et on le retrouve en composition et donc  $a_{SS} = (a_B - a_A)x + a_A$

**Solides partiellement miscibles.** La zone de démixtion représente une lacune de miscibilité de 2 phases en équilibre ( $\alpha + \beta$ ).  $\alpha$  de composition à la limite de solubilité est égal au plus riche possible en B.  $\beta$  de composition à la limite de solubilité est égal la plus riche possible en A.

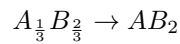
**A et B non miscibles.** Si A et B sont non miscibles on a 2 phases distinctes.

**Composés intermédiaires.** Pour certaines compositions on peut former un solide (1 phase) qui présente une nouvelle structure ( $\neq$  de A et B). On a donc une seule phase solide c de composition particulière, de structure différente de A et B.

**Pour le composé c :** Le pourcentage atomique de B dans A est de 33,33% donc  $x_B = \frac{1}{3}$



**Pour le composé  $d$  :** Le pourcentage atomique de  $B$  dans  $A$  est de 66,67% on a donc  $x_B = \frac{2}{3}$



### 3 Diagrammes de phases ( $T^\circ$ , composition) pour des systèmes binaires

**Règle des phases.** On appelle facteurs d'équilibre d'un système, des facteurs physiques (Température ou pression) ou chimiques (composition) dont la variation entraîne un déplacement de l'état d'équilibre du système. On appelle facteurs d'équilibre indépendants, les facteurs auxquels on peut donner une valeur arbitraire sans détruire l'état d'équilibre du système. Le nombre de facteurs d'équilibres indépendants est appelé variance du système ( $v$ ).

$$v = c + n - \phi$$

On définit  $c$  le nombre de constituants,  $n$  le nombre de facteurs d'équilibres et  $\phi$  le nombre de phases en présence.

La règle des phases s'énonce donc ainsi :

- Si  $P = cte$ ,  $n = 1$  ( $T$  varie)
- Si le diagramme est binaire alors il y a 2 constituants  $c = 2$

Donc  $\phi_{max} = 3$ , on peut avoir 3 phases en équilibre au maximum car  $v \geq 0$

Dans ce cours on prend des diagrammes de température et de composition et donc à pression constante. C'est ce qu'on appelle un diagramme binaire (2 constituants). Suivant la zone du diagramme on pourra avoir 1 phase homogène ou 2 ou 3 phases en équilibre.

**Règle du barycentre.**

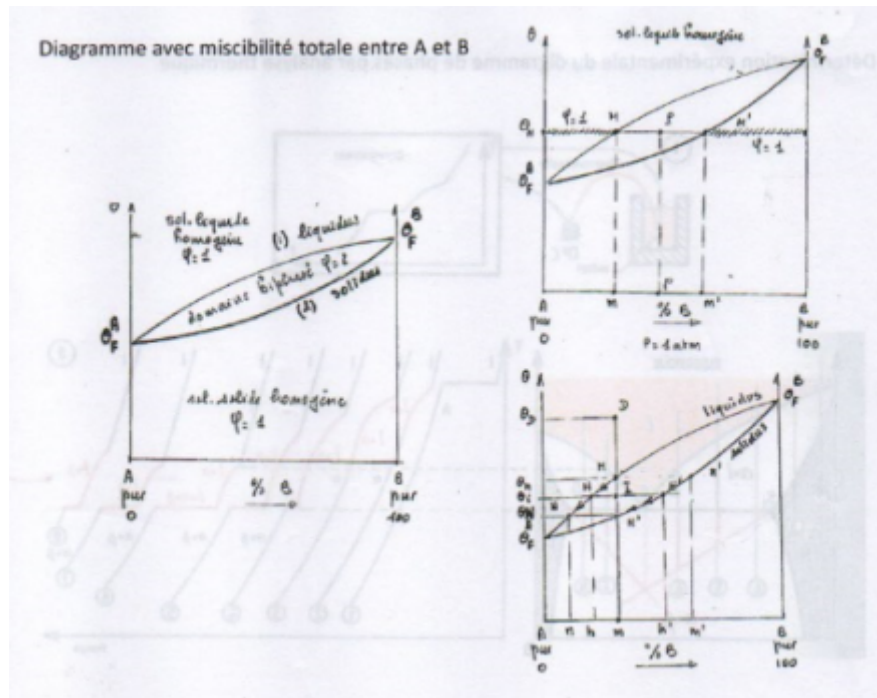
$$P_{liq} \overline{MP} = P_\alpha \overline{PM'}$$

Ainsi on remarque  $P$  est le barycentre du segment  $\overline{MM'}$ . Ceci n'est applicable seulement si la composition

est donnée en fraction ou % massique ou règle des segments inverses

$$\left\{ \begin{array}{l} \%liquide = \frac{\overline{PM'}}{\overline{MM'}} \cdot 100 \\ \%solide = \frac{\overline{PM}}{\overline{MM'}} \cdot 100 \end{array} \right. \quad \text{où } \overline{PM'} \text{ est la}$$

longueur du segment exprimé en fraction % massique.



### Équilibre solide-liquide avec miscibilité totale entre A et B dans les deux états.

**Coupe isotherme :** On définit  $C_B$  comme la teneur en B dans le mélange.

$0 < C_B < C_m$  : Il y a donc une seule phase liquide homogène. La variance vaut  $v = 2$  (2 facteurs d'équilibres indépendants (Température et composition). La température étant fixée, on peut faire varier la composition sans changer l'état du système.

$C_B = C_m$  : Apparition des premiers cristaux de la phase  $\alpha$  dans le liquide, c'est la **germination**.

$C_m < C_B < C_{m'}$  : Il y a deux phases en équilibres (liquide +  $\alpha$ ) de composition fixes. } phases liquide de composition  $C_n$   
} phase solide de composition  $C_{m'}$

Quand  $C_B$  augmente dans cette zone, le liquide disparaît progressivement et les cristaux grossissent.

On a donc  $v = 1$  (monovariant). La composition des phases en équilibre est fixée seules les proportions changent.

$C_B = C_{m'}$  (**solidus**) : Disparition des dernières gouttes de liquide.

$C_{m'} < C_B < 100$  : 1 seule phase homogène solide, la variance vaut  $v = 2 + 1 - 1 = 2$ .

### Coupe verticale : refroidissement d'un liquide homogène pour une composition fixe $C_B$ : $T > T_M$ :

Une seule phase homogène liquide  $v = 2$

$T = T_M$  : On a une apparition des premiers cristaux  $\alpha$  de composition  $C_{m'}$ .

$T_M > T > T_N$  : Il y a deux phases en équilibre : liquide +  $\alpha$  on a donc  $v = 2 + 1 - 2 = 1$

$T = T_N$  : disparition de dernière gouttes de liquide de composition  $C_n$ .

$T < T_N$  : 1 phase solide homogène.

On a donc une phase liquide de composition donnée par le point  $H$ , varie entre  $C_m$  et  $C_n$ . Et une phase solide de composition donnée par le point  $H'$  varie entre  $C_{m'}$  et  $C_m$ . On utilise la règle du barycentre ou segments

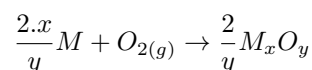
$$\text{inverses toujours applicables} \left\{ \begin{array}{l} \% \text{liquide} = \frac{\overline{IH'}}{\overline{HH'}} \\ \% \text{solide} = \frac{\overline{IH}}{\overline{HH'}} \end{array} \right.$$

## Troisième partie

## Diagrammes d'Ellingham

## 1 Construction d'un diagramme d'Ellingham

Les diagrammes d'Ellingham ont pour but de déterminer la stabilité relatives des métaux et de leurs oxydes. Ils permettent de réduire les oxydes pour obtenir les métaux, en réduisant la proportion de  $H_2$ , du  $C$ , du  $CO$  et du  $CO_2$ . Pour cela on se base sur la **thermodynamique** et sur les équations de formation de l'oxyde équilibre pour **1 mole d' $O_2$**  (comparaison de différents couples  $M/M_xO_y$ )



On cherche alors la variation de l'Enthalpie libre.

$$\underbrace{\Delta_r G^\circ(T)}_{\text{variation de l'enthalpie libre standard}^2} = \underbrace{\Delta_r H^\circ(T)}_{\text{Variation d'enthalpie standard}} - \underbrace{T\Delta_r S^\circ(T)}_{\text{Variation d'Entropie Standard}}$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum \gamma_i \Delta_f H^\circ(T)$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum \gamma_i S^\circ_i(T)$$

Approximation d'Ellingham  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  indépendantes de la température (sauf changement de phase)

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = f(T).$$

**Droites sur un diagramme d'Ellingham.** Sur les diagrammes d'Ellingham on a des droites

$$\begin{cases} \text{de pente } -\Delta_r S^\circ \\ \text{d'ordonnée à l'origine } \Delta_r H^\circ \end{cases}$$

Pour un couple  $M/M_xO_y$  sur les diagrammes d'Ellingham on trouve un ensemble de segments de droite  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de  $T$  en  $kJ.mol^{-1}$ .

Sur les diagrammes d'Ellingham le signe de la pente de la droite (sans changement d'état physique) nous indique les conditions de formations de l'oxyde à partir du métal. Cela dépend de la variation de la quantité de matière gazeuse.

$$\begin{cases} \Delta\nu_{gaz} > 0 \rightarrow \text{pente} < 0 \\ \Delta\nu_{gaz} < 0 \rightarrow \text{pente} > 0 \\ \Delta\nu_{gaz} = 0 \rightarrow \text{pente} \approx 0 \end{cases}$$

**Influence des changements d'état physiques.** En général on prend la température augmentant.

- Dans un corps simple l'ordonnée à l'origine augmente après la transition de phase. Lors de la transition de l'état solide à liquide, le métal devient plus réactif mais moins stable, il est donc plus facile de former



l'oxyde c'est à dire  $\Delta_r G^\circ$  diminue.

- Dans un oxyde l'ordonnée à l'origine diminue après la transition de phase. L'oxyde se forme à l'état liquide (qui est moins stable) la réaction est donc plus difficile et donc il faut fournir plus d'énergie c'est à dire  $\Delta_r G^\circ$  augmente.

## 2 Utilisation

**Domaine de stabilité des espèces.** Le  $M$  réducteur est présent sous la courbe alors que le  $M_x O_y$  est oxydant il est donc au dessus de la courbe.

**Exemple : diagramme d'Ellingham du zinc.** Les données sont les suivantes :  $T_{fus} = 693K$ ,  $\Delta_{fus}H^\circ = 6,7kJ/mol$ ,  $T_{eb} = 1180K$ ,  $\Delta_{vap}H^\circ = 114,8kJ/mol$ .

	Zn	ZnO	O <sub>2</sub>
$\Delta_f H^\circ$ en kJ/mol	0	-350.5	0
$S^\circ$ en J/K/mol	41.6	43.6	205

Pour  $T < 693K$  :



On trouve donc :  $\Delta_r G^\circ_1 = -701 + 0.201T$  en kJ/mol

Pour  $693K < T < 1180K$  :



On pose



ainsi (2) = (1) - 2(3). On trouve donc :

$$\Delta_r G^\circ_2 = \Delta_r H^\circ_1 - 2\Delta_r H^\circ_{fus} + T(\Delta_r S^\circ_1 - 2\frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}) = -714.4 + 0.2204T$$

Pour  $T > 1180K$

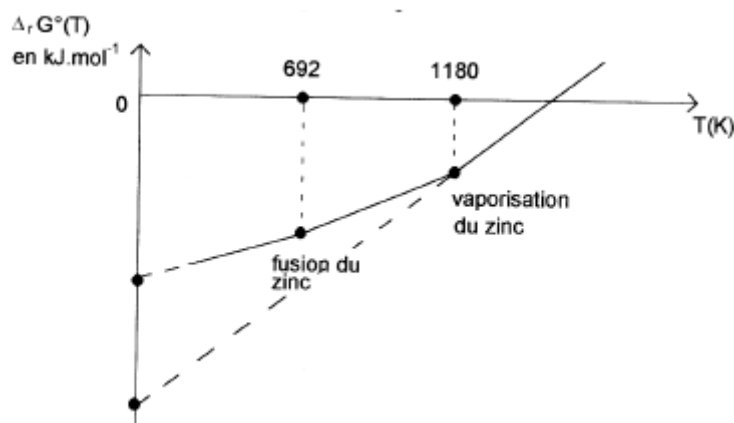


On pose

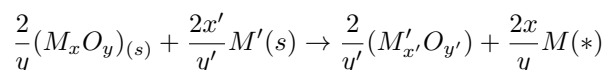


ainsi (3) = (2) - 2(4). On trouve donc :

$$\Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r H^\circ_2 - 2\Delta_r H^\circ_{eb} + T(\Delta_r S^\circ_2 - 2\frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}}) = -944 + 0.415T$$

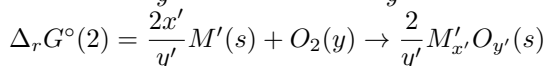
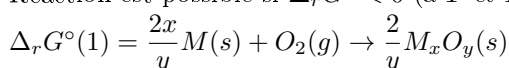


**Propriétés de la pente.** Permet d'étudier la stabilité du métal en comparant la stabilité relative des couples métal/oxydes. Réduire sélectivement certains métaux.



Réaction est possible si  $\Delta_r G^\circ < 0$  (à  $T$  et  $P$  cte).

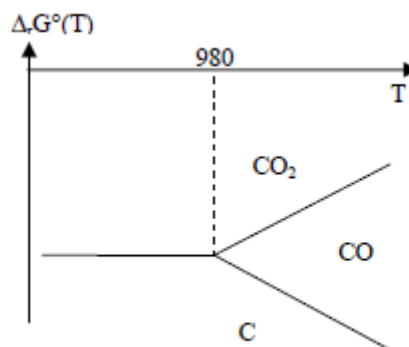
$$\Delta_r G^\circ(*) = \Delta_r G^\circ(2) - \Delta_r G^\circ(1) < 0$$



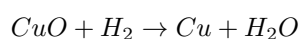
- La réduction de  $M_xO_y$  par  $M'$  est possible si la courbe  $\Delta_r G^\circ(1)(T)$  (formulation de  $M_xO_y$ ) est située au dessus de la courbe  $\Delta_r G^\circ(2)(T)$  (formulation de  $M'_{x'}O_{y'}$ ) dans le diagramme d'Ellingham
- Réaction est possible si  $M_xO_y$  est moins stable que  $M'_{x'}O_{y'}$
- Les espèces gazeuses peuvent provoquer des pentes plus prononcées voire droite
- Les meilleurs réducteurs (oxydes les plus stables) sont en bas du diagramme.
- Les meilleurs oxydants (oxydes les moins stables) sont en haut du diagramme.

**Réduction par  $H_2$ ,  $CO$ ,  $C$ .**

1.  $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$
2.  $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)}$
3.  $2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$
4.  $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$



Tous les oxydes produit sont gazeux (élimination facile). Attention  $H_2$  a une efficacité moindre surtout pour les métaux les moins électropositifs (à droite dans la classification périodique)



$CO$  est un bon réducteur qui peut remplacer  $H_2$ ,  $C$  est encore meilleur

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{à basse } T : C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \\ \text{à haute } T : 2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} \end{array} \right.$$

Dans certains cas on a réduction par le  $C$  puis par  $CO$  (produit pendant la réaction) car  $CO$  participe encore à la réduction de l'oxyde métallique.  $C$  ou  $CO$  peuvent réduire la plupart des métaux on a donc une utilisation industrielle. Cependant  $C$  peut former des carbures ( $Fe_3C, WC...$ )

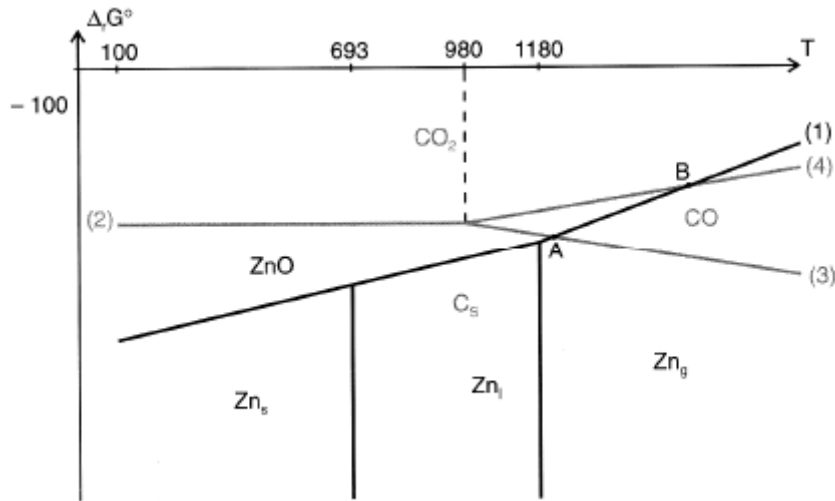


FIGURE 15 – Superposition des deux diagrammes

**Exemple pratique de réduction.** En superposant les deux diagrammes (du zinc et du carbone), on remarque que les droites du zinc se couplent en deux points  $A$  et  $B$  avec  $T_A = 1217K$  et  $T_B = 1562K$ .

On cherche quel réducteur peut réduire l'oxyde  $ZnO$  et sur quelle plage de température : on doit trouver un couple dont le diagramme est au-dessous de celui de  $ZnO/Zn$

- Si  $T_A < T < T_B$  seul le carbone (du couple  $CO/C$ ) peut réduire  $ZnO$ .
- Si  $T > T_B$  le monoxyde de carbone  $CO$  (du couple  $CO_2/CO$ ) peut également réduire  $ZnO$