

Structure de la matière 3 – L'état solide, cristallographie

La cristallographie est la science qui étudie la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux. À l'origine, la cristallographie, était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie. Ultérieurement, on a constaté que l'état cristallin n'était pas le fait des seuls minéraux et que c'était un état de la matière très courant. Aussi, vers le milieu du XIXe siècle, la cristallographie est devenue une science à part entière.

Nous aborderons dans ce chapitre la diffraction aux rayons X (XRD) qui est la principale technique d'analyse cristallographique. Celle-ci est une technique précieuse pour analyser des échantillons à l'état solide. Elle a notamment permis de découvrir la structure en double hélice de l'ADN en 1953 par Francis Crick, James Watson et Rosalind Franklin.

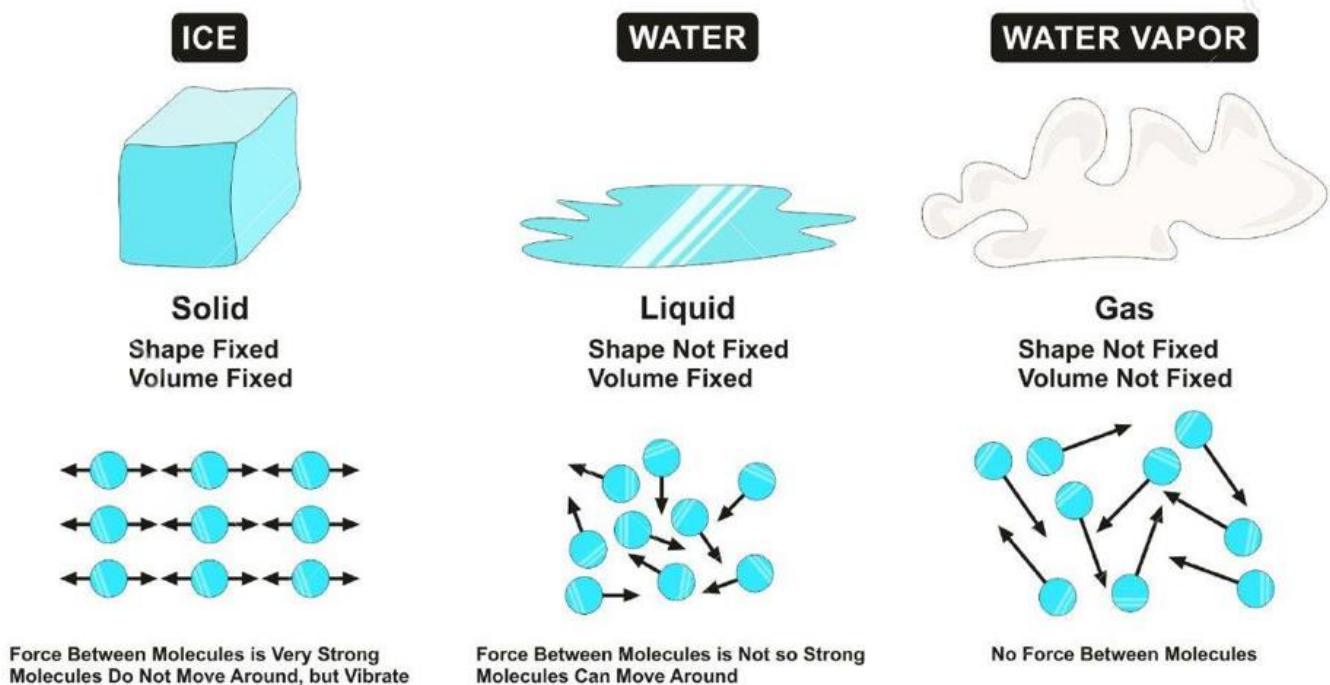
1. L'état cristallin

1.1. Qu'est-ce qu'un solide ?

DEFINITION

D'un point de vue macroscopique, l'état solide est caractérisé par le fait d'avoir une forme propre et un volume propre. Un liquide a un volume propre et une forme indéterminée (celle du récipient), et un gaz a un volume et une forme indéterminés.

D'un point de vue microscopique, l'état solide est un état de la matière caractérisé par l'absence de liberté entre les molécules ou les ions (métaux par exemple) en raison de **liaisons fortes**, dont l'énergie est très supérieure à l'énergie d'agitation thermique.



On peut ainsi définir plusieurs types de solide selon la nature de la liaison qui assure la cohésion :

- **Solide covalent** : il est constitué d'atomes liés par des liaisons covalentes. C'est en quelque sorte une « molécule géante ». Les solides covalents sont généralement très durs et résistants mécaniquement en raison de la force de la liaison covalente. On verra que cela est d'autant plus vrai à l'état cristallin.
Ex : diamant (C), quartz (SiO_2 cristallin).
- **Solide ionique** : il s'agit d'un empilement (neutre) d'anions et de cations liés par des forces électrostatiques. Ces structures sont également généralement très dures en raison de l'intensité des forces électrostatiques.
Ex : le sel de table, le sulfate de cuivre.

- **Solide métallique** : un métal est caractérisé par son électropositivité, c'est-à-dire sa capacité à fournir des électrons, autrement dit son caractère réducteur. Un solide métallique est donc un réseau de cations « soudés » par une mer d'électrons libres. Cette mobilité des électrons explique que les métaux sont généralement de bons conducteurs d'électricité. Elle explique aussi leur brillance : la lumière incidente provoque une vibration des électrons, ce qui renvoie l'énergie sous forme de lumière réfléchie.
Ex : la plupart des métaux à l'état pur.
- **Solide moléculaire** : les solides moléculaires sont des solides ... formés de molécules ! La force qui les lie est donc ... une force intermoléculaire ! Autrement dit : force de Van der Waals (polarisation, dispersion) et / ou liaison hydrogène. Ces forces peuvent être relativement faibles, comme dans le cas de la glace ou du sucre. Elles peuvent être également très intenses, dans le cas des polymères par exemple (le kevlar, utilisé pour confectionner des gilets pare-balles, tire sa résistance mécanique de la liaison hydrogène).

1.2. Solide amorphe ou solide cristallin ?

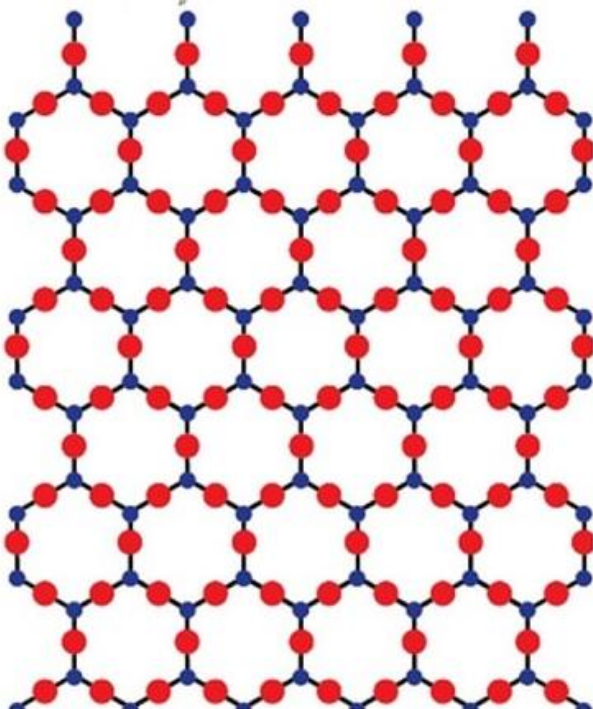
C'est la première question que se pose un chimiste lorsqu'il étudie un solide.

DEFINITIONS

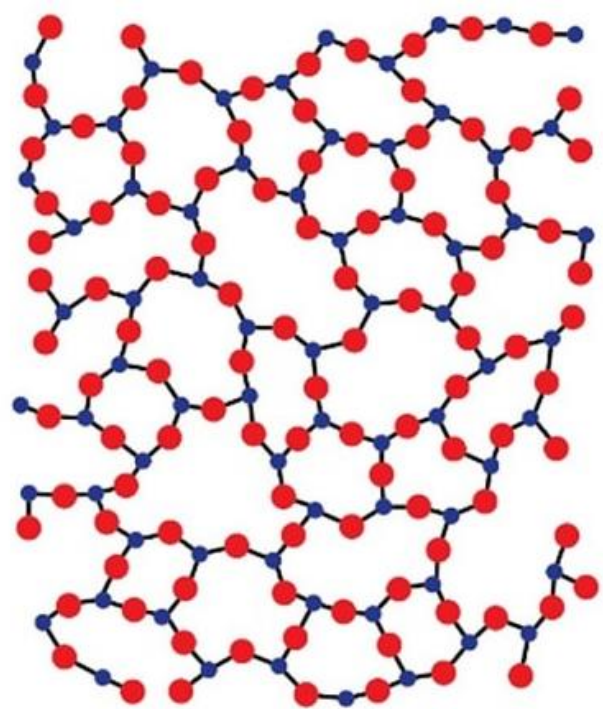
Un **solide amorphe** est caractérisé par un arrangement désordonné des entités qui le composent. Un solide cristallin est caractérisé par un arrangement ordonné de ces entités.

Le **cristal parfait** est un modèle utilisé pour représenter la structure de la matière cristalline. Ce modèle considère qu'un cristal est un empilement ordonné et infini d'atomes, d'ions ou de molécules. Il est défini par la répétition triplement périodique d'un **motif** central.

Par exemple la silice présente une forme cristalline, le quartz (présente dans le sable ou dans certaines roches comme le granit), et une forme amorphe, le verre.



Silice cristalline

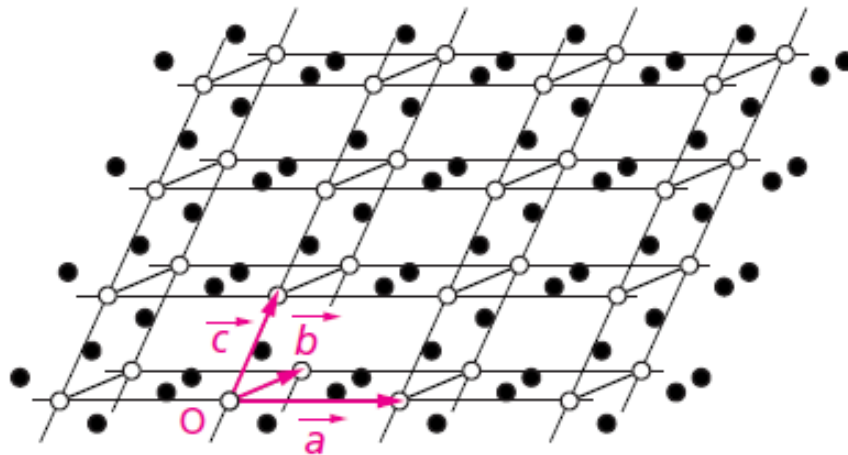


Silice amorphe

La fabrication du verre consiste ainsi à faire fondre des matières minérales à base de silice, comme le sable, à haute température (1300-1500 °C). L'élévation de l'énergie d'agitation thermique entraîne la rupture des liaisons du solide (principalement ioniques, mais en partie covalentes) et le passage à l'état liquide, désordonné. La vitrification consiste à refroidir le liquide obtenu suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se faire. On obtient alors un solide amorphe, le verre.

1.3. Réseau, motif et structure

Nous allons ici décrire le cristal parfait, défini par la triple périodicité spatiale : le même environnement se reproduit à l'identique dans les 3 directions de l'espace.



Structure microscopique d'un cristal parfait

La régularité d'un cristal est valable dans toutes les directions (isotropie) : cela implique que quelle que soit la direction choisie dans le cristal, les groupes atomiques se succéderont périodiquement. On peut ainsi choisir une base de trois vecteurs $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ qui sont les périodes de translation les trois directions.

DEFINITION

Le parallélépipède construit sur les trois vecteurs de base $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ est appelé **maille élémentaire** du cristal (en général on parle plus simplement de maille). En général, ce parallélépipède n'est pas orthogonal : il est oblique.

Il faut bien comprendre que le choix de la maille, n'est pas unique : **il y a une infinité de mailles possibles**. On choisit souvent trois vecteurs de base petits, mais pas toujours les plus petits possibles.

En empilant des parallélépipèdes identiques à une maille dans les trois directions on reconstruit l'édifice cristallin.

La figure ci-dessus permet de comprendre ce qu'est un réseau. On obtient le réseau d'un cristal en faisant abstraction de la matière (atomes, ions, symbolisés par des points noirs) pour ne garder qu'un arrangement de points géométriques manifestant les périodes. Ces points géométriques (les points blancs) ont tous le même environnement et sont appelés les nœuds du réseau.

DEFINITIONS

Un **réseau** est un assemblage tripériodique de points géométriques appelés **nœuds** (comme les nœuds d'un grillage ou d'un filet).

On obtient une **structure cristalline** par répétition d'un **motif** selon les trois vecteurs de base.

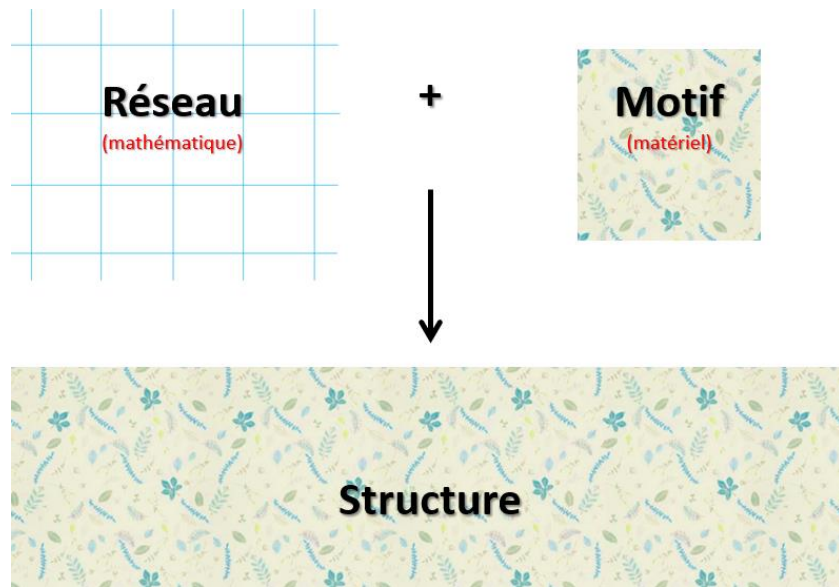
A chaque nœud est associé un motif.

POINT IMPORTANT

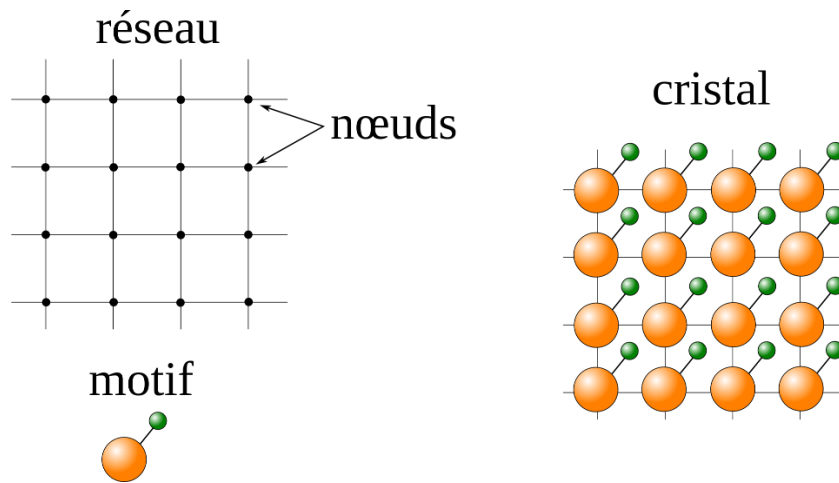
Le réseau ne décrit que la périodicité de la structure et donc uniquement des propriétés de symétrie.

Les nœuds du réseau ne correspondent à aucune entité physique et ne doivent pas être confondus avec les atomes ! En particulier l'origine du réseau est totalement arbitraire et elle peut être choisie en un point quelconque du motif.

Une bonne analogie du cristal parfait en deux dimensions est le papier peint. Le papier peint est la répétition périodique d'un motif dans deux directions de l'espace. Il est possible d'obtenir le papier peint en définissant une maille (et donc un réseau) et en lui associant un motif.



... mais on n'étudie pas du papier peint ! Dans notre cas le motif sera constitué d'entités chimiques :



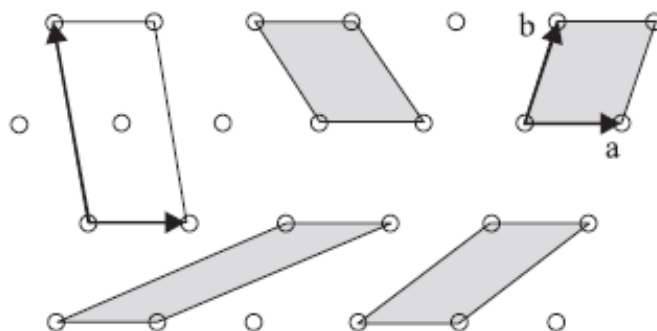
1.4. Maille multiple, maille simple

Une maille est dite simple si elle ne possède des noeuds que sur les sommets du parallélogramme (réseau plan) ou du prisme (réseau à trois dimensions) correspondant.

DEFINITION

Une maille simple est la **plus petite entité qui permette de générer l'ensemble des noeuds** par des translations entières de réseau.

S'il existe des noeuds supplémentaires (à l'intérieur, sur les faces ou les arêtes), la maille est dite multiple.

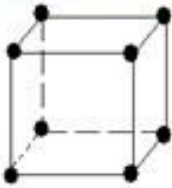
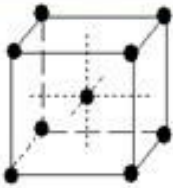
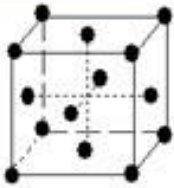
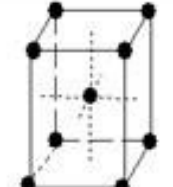
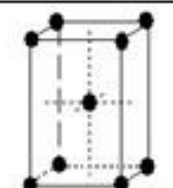
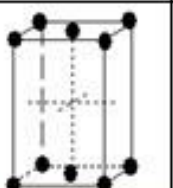
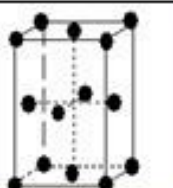
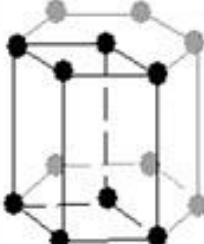
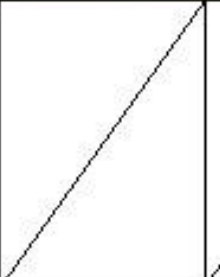
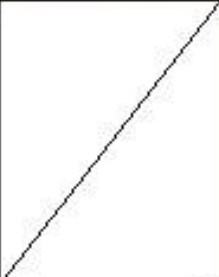
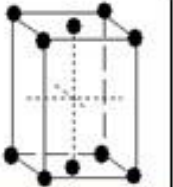
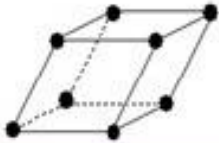
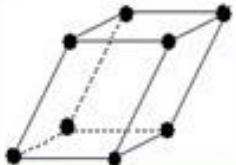


En grisé : mailles simples

1.5. Familles de cristaux et mailles conventionnelles

Entre 1845 et 1848, le minéralogiste français Auguste Bravais (1811-1863) publie des articles dans lesquels il étudie mathématiquement les réseaux. Il montre qu'il n'existe que quatorze arrangements possibles de points dans l'espace. Appliquant cette approche mathématique à la cristallographie, il propose une théorie selon laquelle les cristaux sont organisés selon quatorze types de réseaux différents, appelés depuis **réseaux de Bravais**. Ces réseaux sont organisés selon 7 grandes familles cristallographiques.

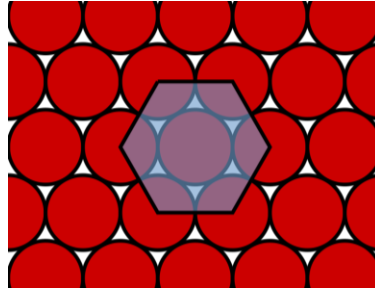
La **maille conventionnelle** est une maille dont les axes sont parallèles aux directions de symétrie du réseau. Dans le cas de réseaux centrés, la maille conventionnelle n'est donc pas une maille simple.

Système	simple (P)	centré (I)	deux faces centrées (C)	toutes faces centrées (F)
Parallélépipèdes rectangle				
parallélépipèdes cubique			N'a pas les symétries du système	
quadratique (tétragonal)			C = P	F = I
orthorhombique				
Prismes droits				
hexagonal				
monoclinique				
Prismes obliques				
rhomboédrique (trigonal)				
triclinique				

2. Etude de quelques structures cristallines

2.1. Les empilements compacts

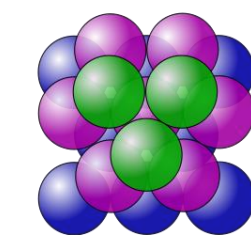
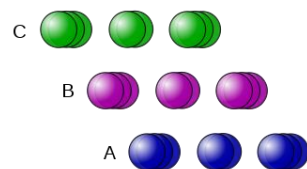
Les structures compactes sont très répandues car elles correspondent à un état stable engendré par les forces attractives. Quel couple maille / motif permet de décrire une telle structure ? En deux dimensions le problème est relativement simple si l'on considère la figure ci-dessous : autour d'une sphère, il est possible d'empiler 6 sphères de la même taille. La structure compacte en 2D est donc de symétrie hexagonale :



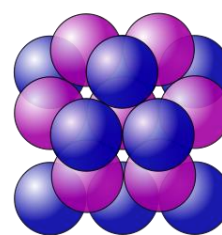
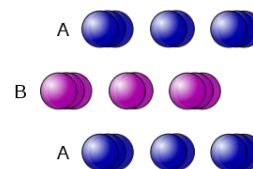
En 3D, le problème est plus compliqué : il y a deux empilements possibles. En effet sur un plan de sphères empilées de manière compact (plan A), il est possible d'empiler un deuxième plan de sphères jointives, noté B. Comme on le voit sur la figure ci-dessous, il y a un décalage entre les deux plans.

Pour placer le troisième plan, il y a alors deux possibilités :

- Ou bien on replace un plan A, avec les centres des sphères exactement à la verticale des centres du premier plan A. On a un empilement ABA.
- Ou bien on place un troisième plan identique aux deux premiers, mais décalé par rapport à ceux-ci. Si on appelle C ce troisième plan, on a un empilement ABC.

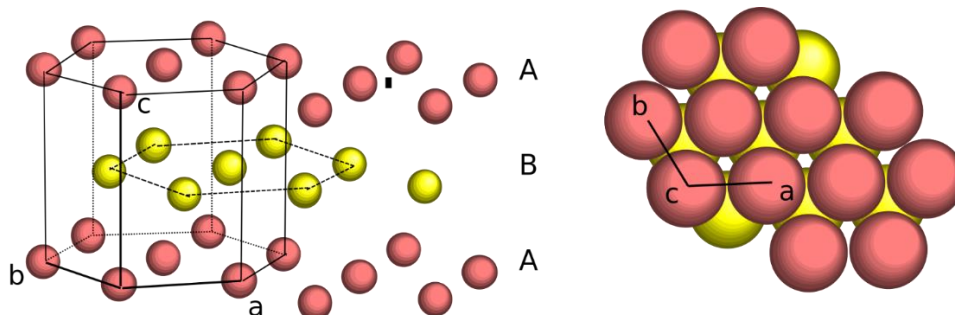


Cubique à faces centrées ABC



Hexagonal compact ABA

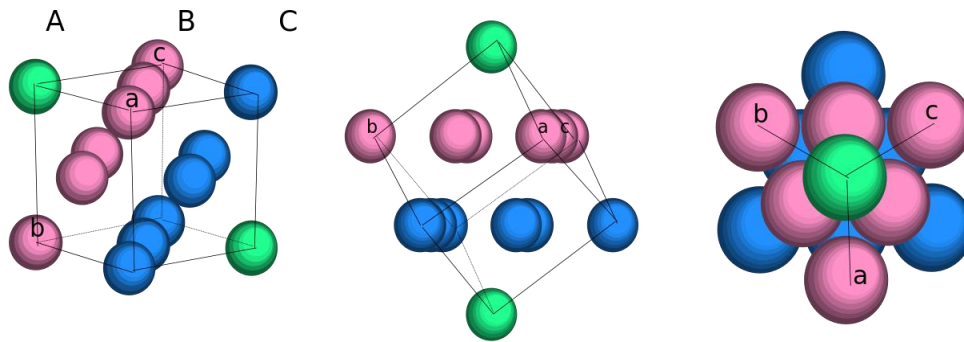
La première structure correspond à la structure hexagonale compacte (HC) :



Empilement Hexagonal Compact
(hexagonal close-pack : hcp ABAB)

Pour la décrire, on peut considérer une maille hexagonale. Le motif est alors une sphère placée sur un nœud et une sphère décalée par rapport à la première comme indiquée ci-dessus.

La deuxième structure (de type ABC) correspond à la structure cubique à faces centrées (CFC) :



Empilement compact Cubique Faces Centrées
(cubic close- pack CCP, ABC)

3. Cristaux métalliques

3.1. Méthode d'étude d'un cristal

Dans le cadre de ce chapitre, nous utilisons une approximation courante en cristallographie : les entités chimiques composant le cristal (atomes, ions, molécules) sont assimilés à des **sphères dures**, c'est-à-dire des volumes définis par un rayon, impénétrables et non déformables.

Trois définitions sont utiles pour l'étude des cristaux : la multiplicité (ou population), la coordinence et la compacité.

DEFINITIONS

Multiplicité d'une maille : La population d'une maille est le nombre de motifs appartenant **en propre** la maille.

Coordinence d'un atome (ou ion) : nombre de plus proches voisins que possède un atome (ou un ion).

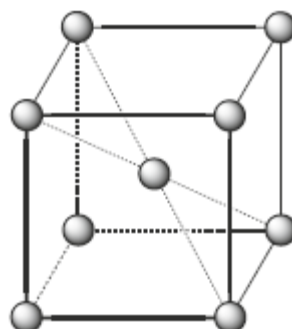
Compacité d'une maille : fraction de volume occupée par la matière en considérant les atomes et les ions comme des sphères dures.

$$C = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}}$$

Nous verrons comment ces caractéristiques peuvent être déterminées dans les exemples suivants.

3.2. Maille cubique centrée (CC)

Le critère géométrique de compacité maximale ne détermine pas l'organisation du solide métallique à lui seul : il existe donc des structures qui ne sont pas compactes, comme celle décrite par la maille **cubique centrée**. Elle est décrite par un cube, les nœuds étant placés à chaque sommet et au centre du cube :

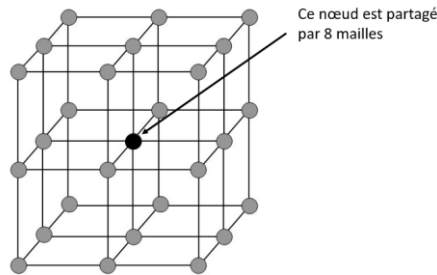


Multiplicité

Un raisonnement hâtif conduit à une erreur classique : compter directement les nœuds sur le dessin de la maille, ce qui amènerait au **résultat erroné** de 9 motifs par maille CC. En effet, il faut compter les nœuds qui appartiennent **en propre** à la maille, pour éviter les doublons lorsqu'on assemble plusieurs mailles entre elles. En clair, il faut tenir compte du fait que **certains nœuds sont partagés par plusieurs mailles**.

Regardons les choses de plus près. On doit distinguer deux types de nœuds dans la maille CC (même si en réalité ils sont équivalents, leur distinction vient du choix de l'origine, qui aurait pu être différent) :

- Les 8 sommets : lorsqu'on accole les mailles pour former le réseau, on constate que les sommets sont partagés par plusieurs mailles, plus précisément 8 mailles, comme l'indique la figure suivante (les centres des mailles ne sont pas représentés pour plus de lisibilité) :



1 sommet doit donc être comptabilisé pour $1/8$ pour une seule maille

- Le centre de la maille : ce nœud étant à l'intérieur de la maille, il ne peut pas être partagé, il compte donc pour 1.

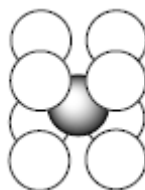
La multiplicité vaut donc :

$$n = \text{nb de sommets} + \text{nb de centres} = 8 \times 1/8 + 1 = 2$$

Il y a donc 2 nœuds par maille CC.

Coordinance

Dans un cristal métallique, on place généralement un atome sur chaque nœud (c'est la convention la plus logique et surtout la plus simple). Déterminer la coordinance consiste donc à choisir un atome comme référence et compter ses voisins les plus proches, **que l'on considèrera en contact avec lui**.



Si l'on choisit l'atome central, on voit que le nombre de plus proches voisins est de 8 (les 8 sommets). **La coordinance d'un atome dans la structure CC est de 8.**

Compacité

Le volume occupé par un atome de rayon r vaut $V = \frac{4}{3}\pi r^3$; le volume de la maille est tout simplement le volume d'un cube de côté a (paramètre de maille). Par ailleurs, on sait que le contact entre deux atomes dans la maille CC se fait selon la grande diagonale. D'après le théorème de Pythagore on a :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}r$$

On a donc :

$$C_{cc} = \frac{2 \cdot v(\text{atome})}{v(\text{maille})} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}}{4} a \right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3} \pi}{8} \approx 0,68$$

Masse volumique

La disposition régulière des atomes dans le cristal permet de calculer la masse volumique d'un métal à partir des paramètres de maille, c'est le rapport de la masse des atomes contenus dans la maille par le volume de la maille.

Comme cette maille comprend 2 atomes, la masse de ces atomes est $\frac{2 \cdot M}{N_A}$. On a donc :

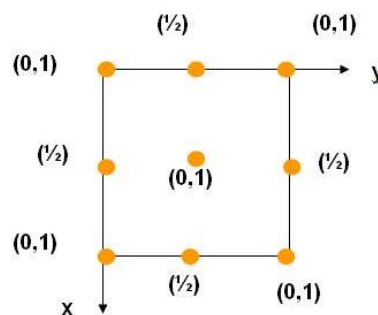
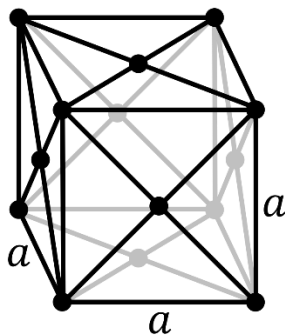
$$\rho = \frac{\text{masse des atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{2 \cdot M}{N_A \cdot a^3}$$

ATTENTION

Pour l'application numérique dans les exercices il faudra être très vigilant aux unités !

3.3. Maille cubique à faces centrées (CFC)

La maille **cubique à faces centrées (CFC)** est décrite par un cube, les nœuds étant placés à chaque sommet et au centre des faces (**attention : pas de nœud au centre du cube !**) :



Multiplicité

Dans la maille CFC on distingue cette fois :

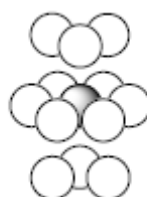
- Les 8 sommets : on a vu précédemment que ces nœuds donc être comptabilisés pour 1/8 pour une maille
- Les centres des 6 faces : ces nœuds sont partagés par deux mailles et doivent donc être comptabilisés pour 1/2

La multiplicité vaut donc : $n = \text{nb de sommets} + \text{nb de centres de faces} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

Il y a donc 4 nœuds par maille CFC.

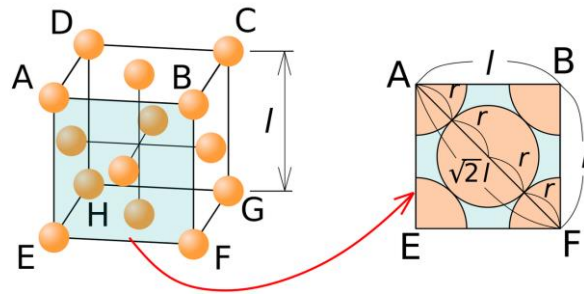
Coordinance

Dans la structure CFC chaque atome possède six voisins au sommet de l'hexagone dont il occupe le centre et trois dans les plans supérieur et inférieur (voir les empilements compacts définis précédemment). Il a donc 12 voisins.



La coordinaire d'un atome dans la structure CFC est de 12.

Compacité



Le contact entre deux atomes dans la maille CFC se fait selon petite diagonale (diagonale d'une face). D'après le théorème de Pythagore on a :

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

On a donc :

$$C_{CFC} = \frac{4 \cdot v(\text{atome})}{v(\text{maille})} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

On constate bien que, logiquement, cette maille est plus compacte que la CC. Pour un empilement d'atomes identiques, il s'agit même de la compacité maximale.

Masse volumique

Comme cette maille comprend 4 atomes, la masse de ces atomes est $\frac{4 \cdot M}{N_A}$. On a donc :

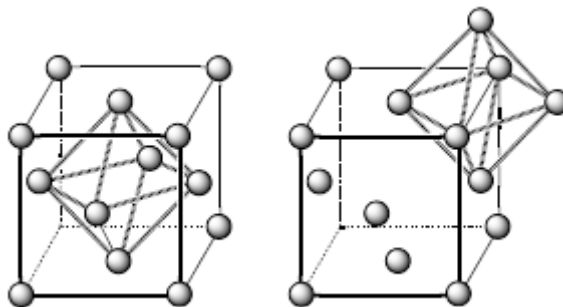
$$\rho = \frac{\text{masse des atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{4 \cdot M}{N_A \cdot a^3}$$

Sites interstitiels

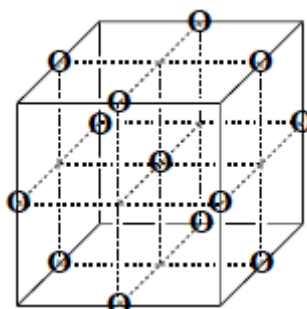
Puisque la compacité d'une structure CFC est de 0,74, plus de 25 % du volume de cette structure ne contient pas de matière. Cet espace est susceptible d'accueillir des atomes, des molécules ou des ions selon le cas. Dans le cas de la structure CFC on distingue deux types de sites : les sites octaédriques et les sites tétraédriques.

▪ Sites octaédriques (sites O)

Ils correspondent au volume disponible entre six atomes formant un octaèdre. La structure CFC comporte **quatre sites octaédriques par maille**. Ils sont positionnés au centre et sur les arêtes de la maille.



Ces sites sont donc positionnés au centre du cube et au milieu de chaque arête :



On appelle **habitabilité** la valeur maximale du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre de la cavité sans déformer la structure. Le calcul du rayon de cette sphère est réalisé en considérant le carré défini par quatre atomes de l'octaèdre :

$$r_o = \frac{a}{2} - r_{atome}$$

Nous avons vu précédemment que le paramètre de maille a est lié au rayon des atomes par la relation

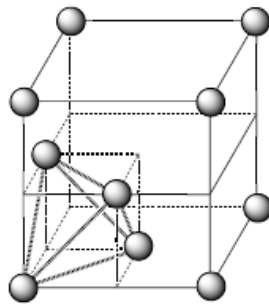
$$a = 2\sqrt{2}r$$

Ce qui conduit à :

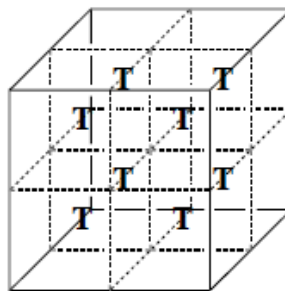
$$r_o = \sqrt{2}r_{atome} - r_{atome} \approx 0,414.r_{atome}$$

- Sites tétraédriques (sites T)

Les sites tétraédriques (T) correspondent au volume disponible entre trois atomes d'un plan A formant un triangle et un atome d'un plan B voisin accolé aux trois atomes du plan A :

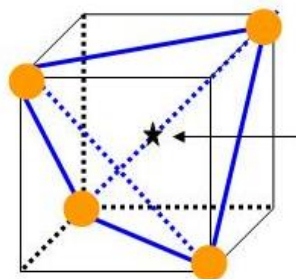


Pour placer les sites T, il faut donc diviser le cube en 8 petits cubes, et les sites T correspondent aux centres de ces petits cubes :



Il existe donc **8 sites T** par maille CFC.

Pour calculer le rayon d'habitabilité d'un site T on remarque que la somme du rayon d'un atome et du rayon du site T est égale à la moitié de la grande diagonale d'un petit cube :



On a par conséquent :

$$r_T + r_{atome} = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

Soit :

$$r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) r_{atome} \approx 0,225.r_{atome}$$

4. Cristaux ioniques

L'étude des cristaux ioniques est similaire à celle des cristaux métalliques avec cette différence importante : il y a cette fois **plusieurs entités différentes**, des cations et des anions. Nous nous intéresserons uniquement aux cristaux ioniques les plus simples, de type AB, c'est-à-dire un cation et un anion en mêmes quantités stœchiométriques. Nous verrons qu'en fonction de leur taille relative, ils peuvent adopter 3 formes différentes, correspondant à trois « cristaux types » :

- Type CsCl : r^+ grand, r^- petit
- Type NaCl : r^+ et r^- proches
- Type ZnS : r^+ petit, r^- grand

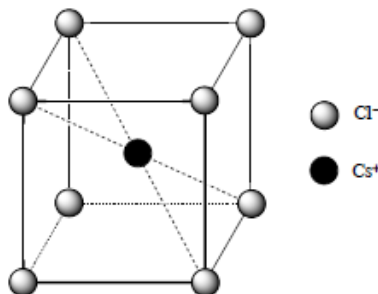
r^+ désigne le rayon du cation et r^- le rayon de l'anion. Nous aurons à préciser les rapports r^+/r^- correspondant à chaque structure.

- D'une façon générale, les anions sont plus volumineux que les cations et **nous décrirons donc les cristaux en indiquant que les anions constituent un réseau hôte**, qui va accueillir en ses sites intersticiels les cations, plus petits, lesquels vont donc venir s'y loger.
- L'interaction entre deux ions de signe opposés est d'autant plus forte qu'ils sont proches : par conséquent, nous supposons qu'il y a **toujours contact anion-cation**
- Ce contact anion---cation va éloigner alors les ions de même signe, si bien que dans le cas général, **les anions ne sont pas en contact** (le contact sera un cas limite, voir ci-après)

Ces conditions se traduiront par deux équations : une égalité traduisant le contact anion-cation en fonction du paramètre de maille (selon le type de maille) et une inégalité traduisant que les anions ne se touchent pas. Nous allons voir le traitement mathématique plus en détail sur les trois types de cristaux.

4.1. Type CsCl

Le chlorure de césium cristallise dans un réseau cubique simple. L'ion césium occupe le centre de la maille et est entouré par huit ions chlorure qui occupent les sommets du cube. Chaque ion est entouré de huit voisins de signe contraire.



- Multiplicité : La maille de structure (maille + motif) contient un ion chlorure et un ion césium.
- Coordinence : les deux ions jouent le même rôle dans la structure, ils ont donc forcément la même coordinence. Il est plus facile de déterminer celle du césium à partir du graphique : on voit qu'il est en contact avec 8 ions chlorure. On a donc une coordinence 8-8.

A VOUS DE JOUER

Vérifier que la coordinence des ions chlorure est également de 8.

Condition sur les rayons

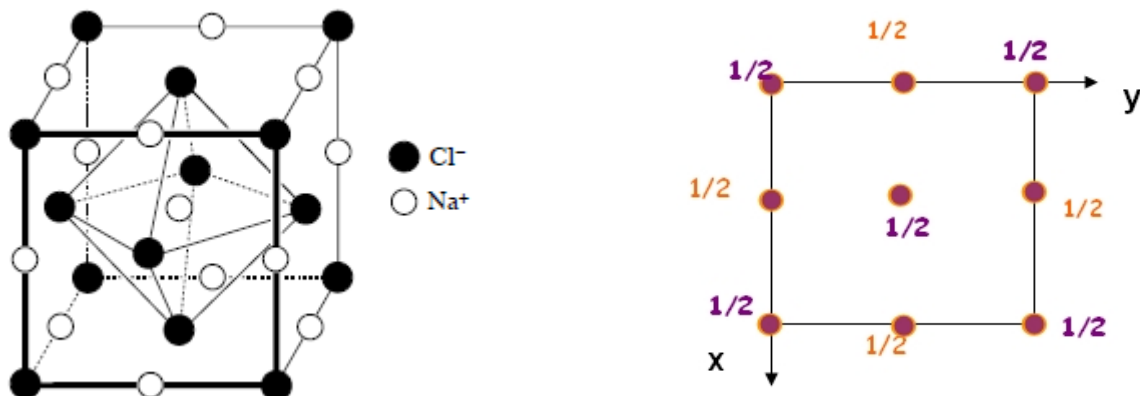
- Les cations sont en contact avec les anions : $r_+ + r_- = \frac{\sqrt{3}}{2} a$
- Les anions ne se touchent pas : $2r_- < a$

De ces deux équation nous tirons la condition suivante : $r_+ > (\sqrt{3} - 1)r_-$ soit : $\frac{r_+}{r_-} > 0,73$

La structure de type CsCl est donc adaptée aux gros cations, capables de s'entourer de beaucoup d'anions.

4.2. Type NaCl

Le chlorure de sodium (sel de table) cristallise dans une maille CFC dans laquelle les ions chlorure occupent les nœuds du réseau et les ions sodium sont décalés d'une demi-arête (ce couple anion-cation constitue le motif). Une autre façon de décrire le cristal est de dire que le motif est l'anion (ion chlorure) et le cation est placé dans les sites octaédriques de ce réseau (milieux des arêtes et centre du cube).



- Multiplicité : La maille de structure (maille + motif) contient 4 ions chlorure et un 4 ions sodium.

A VOUS DE JOUER

Vérifier l'affirmation précédente !

Ions chlorure :

Ions sodium :

- Coordinence : les deux ions jouent le même rôle dans la structure, ils ont donc forcément la même coordinence. Il est plus facile de déterminer celle du sodium à partir du graphique : on voit qu'il est en contact avec 6 ions chlorure. On a donc une coordinence 6-6.

A VOUS DE JOUER

Vérifier que la coordinence des ions chlorure est également de 6.

On remarque donc que quand le rayon du cation diminue (par rapport à la structure CsCl), il ne peut plus s'entourer de 8 anions, sa coordinence diminue.

Nous allons donc déterminer la nouvelle condition sur les rayons.

Condition sur les rayons

- Les cations sont en contact avec les anions : $r_+ + r_- = \frac{a}{2}$
- Les anions ne se touchent pas : $2r_- < \frac{\sqrt{2}}{2}a$

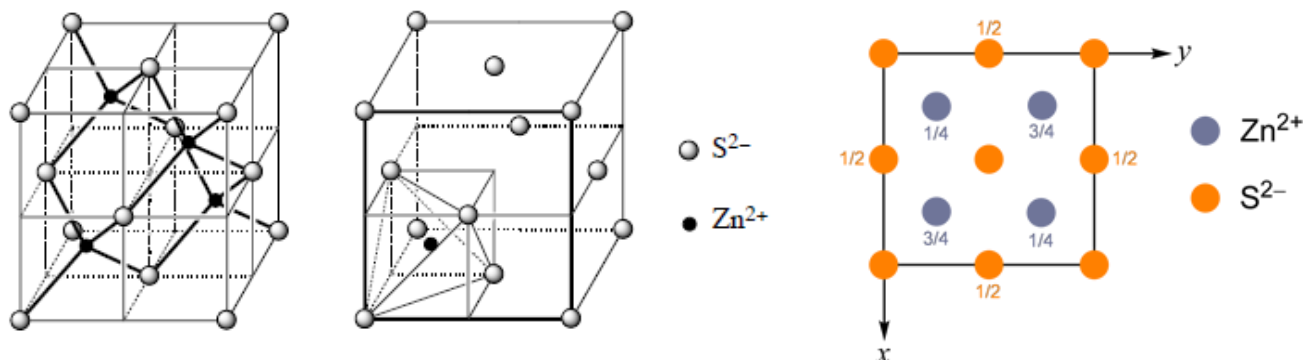
De ces deux équation nous tirons la condition suivante : $r_+ > (\sqrt{2} - 1)r_-$ soit : $\frac{r_+}{r_-} > 0,41$

... et on n'oublie pas que les cations sont trop petits pour cristalliser dans une structure CsCl donc on a :

$$0,41 < \frac{r_+}{r_-} < 0,73$$

4.3. Type ZnS

La blende (sulfure de zinc) cristallise dans un réseau cubique faces centrées dont les nœuds sont occupés par les ions sulfure (S^{2-}), les ions zinc occupant la moitié des sites tétraédriques de la maille. Chaque ion est entouré de quatre voisins de signe contraire, lesquels occupent les sommets d'un tétraèdre dont il est le centre.



- Multiplicité : La maille de structure (maille + motif) contient 4 ions sulfure S^{2-} et 4 ions zinc.
- Coordinence : les deux ions jouent le même rôle dans la structure, ils ont donc forcément la même coordinence. Il est plus facile de déterminer celle du zinc à partir du graphique : on voit qu'il est en contact avec 4 ions sulfure. On a donc une coordinence 4-4.

On remarque à nouveau que la coordinence diminue par rapport aux deux structures précédentes : elle correspond donc à des cations plus petits, ce que nous allons vérifier.

Condition sur les rayons

- Les cations sont en contact avec les anions : $r_+ + r_- = \frac{\sqrt{3}}{4} a$
- Les anions ne se touchent pas : $2r_- < \frac{\sqrt{2}}{2} a$

De ces deux équation nous tirons la condition suivante : $r_+ > \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r_-$ soit : $\frac{r_+}{r_-} > 0,22$

En prenant en compte que la structure n'est pas de type NaCl on a :

$$0,22 < \frac{r_+}{r_-} < 0,41$$

4.4. En résumé ...

r_+/r_-	0,22 – 0,41	0,41 – 0,73	0,73 – 1,37
Figure de coordination	Tétraèdre	Octaèdre	Cube
Coordinence	4	6	8
Type	ZnS	NaCl	CsCl
Exemples	MgTe, BeO, BeS	LiI, CaS, SrS	CsI, CsBr