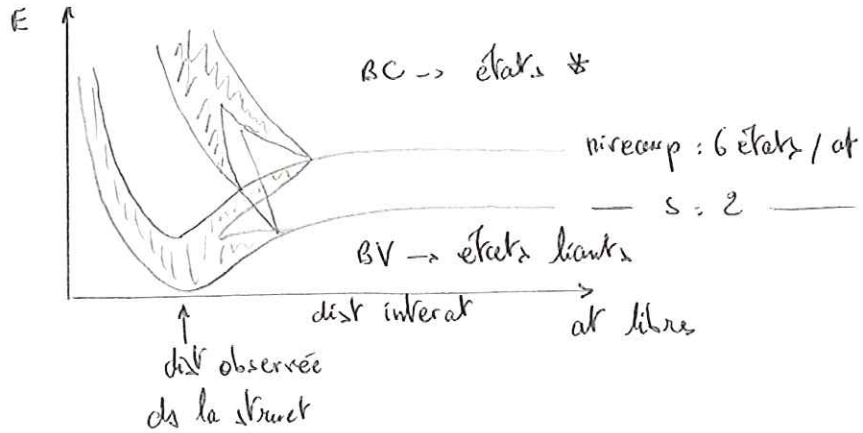
ETUDE des STRUCT TETRAÉDRIQUE

Car SC : à struct tétraé, par tous les sc utilisé actuellemt.

Ce type structural est caractérisé par 1 hybridaO des OA : sp^3

→ bcp + rigoureux quant aux empilements.

Cette formatO d'Orb hybride → gain energétique favorable à la créaO d'1 telle liaison.



→ composés du milieu du tableau périodique : IIB, IV, V, VI

Règle de formatO des struct tétraé

* obéissent à Hume - Rothery

nb d'e⁻ de valence = 8 - N

N = nb de voisins

* obéissent à la règle de Grimm - Sommerfeld

qd les at sont ≠, ils doivent être également distants de la colonne IV.

I II III IV V VI VII

Si
Ge
Sn

Ga As
III - V

Zn Se
II - VI

Cu I
I - VII

ex : composés binaires : 1-7 ; 2-6 ; 3-5

(commencent à être très colorés)
car en. très ≠

formulaO mathématique :

définiO de VEC : 1 1 en e^- de valence

composés : $X_m Y_n Z_p$

$$VEC = \frac{m \cdot e_x + n \cdot e_y + p \cdot e_z}{m + n + p}$$

e_i = nb d'e^- de valence de l'élément i

pour les struct vérifiaé normales : VEC = 4

ce n'est pas 1 cond suffisante : ex : NaCl

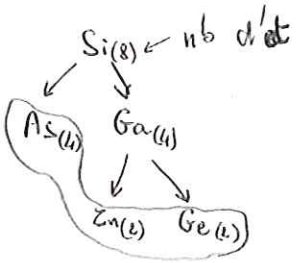
Vous les élèves du T.P. ne donnent pas lieu à des struct hétroaé.

La posiO géographique ds le tableau périodique est bcp + significative

colonne IV : hybridaO sp^3

Si, Ge, Sn : $4e^-$ → pas de pbs

il faut prendre des éléments isoélectroniques à IV



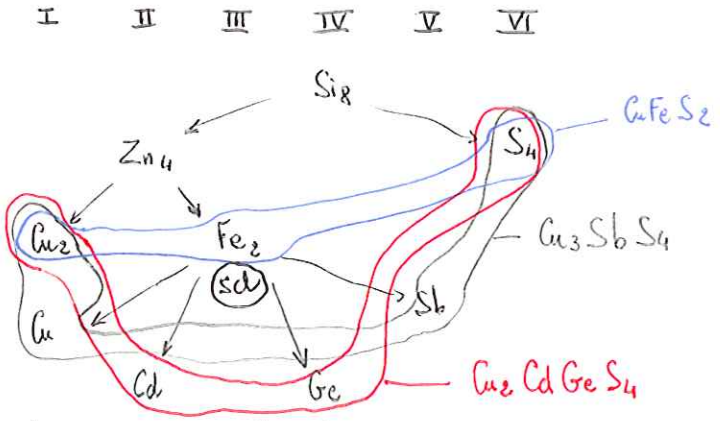
substituaO d'at de Si

* Si est d'1 struct diamant cfc : Fd 3m
* pour As Ga : cubique F $\bar{4}$ 3m : blende famille III - V
  on est bloqué à V pour des raisons de stabilité structurale.
* Zn Ge As_2 : quadratique $VEC = \frac{2+4+2.5}{4}$
  atomes ≠ entre les sommets du cube initial et les centres des faces
  → 2 hauteurs de cube.
  $\begin{cases} a_q \simeq a_{blende} \\ c_q \simeq 2\, a_{blende} \end{cases}$ lié à la mise en ordre des caO.

il est possible qu'il n'y ait pas de mise en ordre, auquel cas la struct reste blende.

Famille $II\ IV\ V_2$

On peut également partir de l'hypothèse $II - VI$



* ZnS : 2 variétés structurales : $VEC = \frac{2+6}{2} = 4$

* $CuFeS_2$: I III VI : $VEC = \frac{1+3+6.2}{4} = 4$

struct chalcopyrite (prototype de la struct quad)

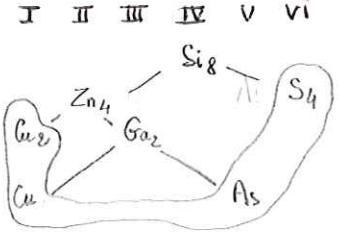
ordre 1-2 sur les Cu Fe ds les plans. Fe est en coordinence tétra

On ne fait pas de substitution de S car on aurait préférentiellement un composé binaire (fait expérimental non expliqué).

* Cu_3SbS_4 : $VEC = \frac{3.1+5+4.6}{8} = 4$

famatinite : $I\ \bar{4}\ 2m$ quad

* Cu_3AsS_4 : énargite : dérive de la würtzite



$a = 2a_w$
$b = a_w\sqrt{3}$ } $Pmn2_1$
$c = c_w$

$VEC = \frac{3.1+5+4.6}{8} = 4$

* $Cu_2Fe_2S_4$

$Cu_2\ Cd_1\ Ge_1\ S_4$: Wurtstannite : $I_2\ II\ IV\ VI_4$ $VEC = \frac{2.1+2+4+6.4}{8} = 4$

Cu_2CdGeS_4 : jusqu'ici chq at a 4 voisins.

∃ des struct tétraédriques défectueuses ($ZnCl_2$)

* Ga_2Se_3 : lacunaire tétra, stable thermodyn^{t}.

si on rajoute Ga : réarrangemt de lacunes (mais pas disparit°).

Structure tétraédriques défectueuses

Ga_2Se_3 : $\underline{III}_2\ \underline{VI}_3$ → VEC $\neq 4 = 4{,}8 = \frac{2.3 + 3.6}{5}$

- Méthode d'approche par les lacunes :

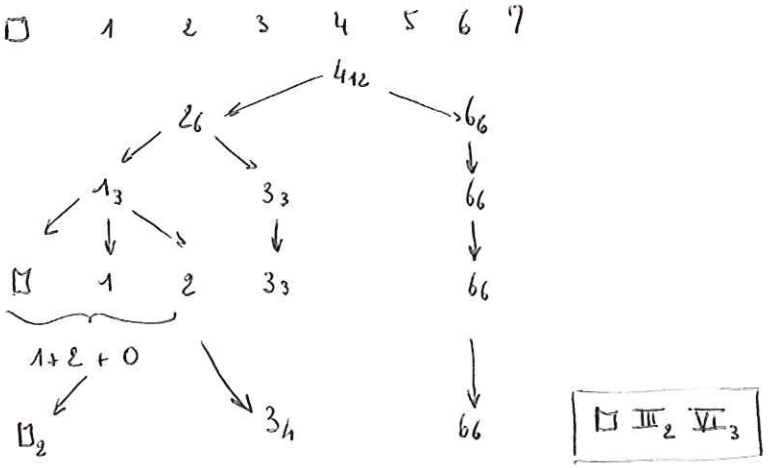
on considère la lac ĉ 1 at de valence nulle :

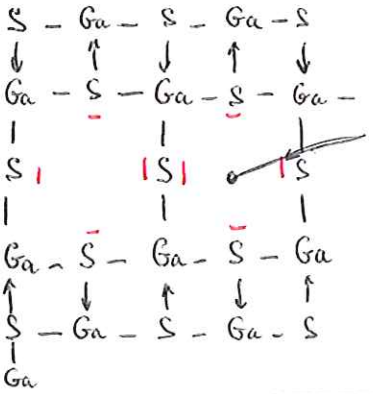
pour $X_m Y_n \square_p$

généralisat de la règle de GS : $\frac{m \cdot e_X + n \cdot e_Y + \dots}{m + n + \dots + p} = 4$ → p =

ex : $Ga_2Se_3\square_n$: VEC = $\frac{3.2 + 6.3}{3 + 2 + n} = 4$ → n = 1 → $\square_1$

1 struct tétra défectueuse ne peut se produire que si le nb total d'e⁻ de valence est apte à fournir 4 e⁻ à chq at et 1 e⁻ à chq orbitale non liante.

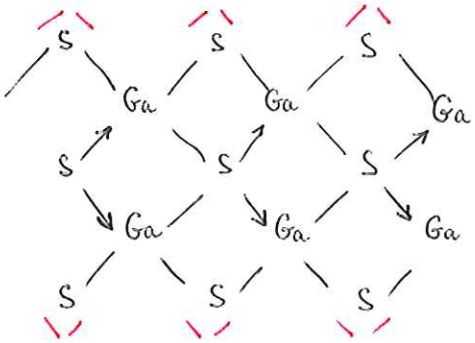




(S ≡ Se)

chq lac est bordée par 4 orbitales non liantes.

certains S ont 1 coordinence bizarre. On peut faire 1 struct en feuillets, en conservant la st° stoechiométrie :



feuillets parfaitement remplis, les loc étant représentés par les orb non liantes.

équa0 générale de struct vétroé :

Soit 1 composé $X_m Y_n \cdots \square_p$

on introduit γ :

$$\frac{4}{\gamma} = \frac{p}{m+n+\cdots} = \frac{\text{n}^\text{b} \text{ de quadruplets non liants}}{\text{n}^\text{b} \text{ total d'atomes (sans tenir compte de p)}}$$

$\frac{1}{\gamma}$ = quart du n^b moyen d'orbitales non liantes par at.

relat entre VEC et γ :

$$VEC = \frac{m \cdot e_x + n \cdot e_y + \cdots}{m + n + \cdots} \quad \rightarrow \quad \boxed{VEC - 4 = \frac{4}{\gamma}}$$

VEC forme 1 continuum entre 4 et 6 (struct vétra périodiques)

entre 6 et 8 VEC ne peut prendre que quelques valeurs discrètes (struct moléculaire et non cycliques).

démonstrat° : $X_m Y_n \cdots$ $VEC = \frac{m e_x + n e_y + \cdots}{m + n + \cdots}$

$X_m Y_n \square_p$

$$4 = \frac{m e_x + n e_y + \cdots}{m + n + \cdots + p}$$

VEC = 4 : modèle vétra

VEC < 4 : aucune chance d'être vétra

VEC ≥ 4 : de chances d'avoir 1 struct vétra.

en multipliant par $m + n + \dots + p - p$

$$\rightarrow \quad 4 = \frac{(m e_x + n e_y + \dots)(m + n + \dots + p - p)}{(m + n + \dots + p)(m + n + \dots + p - p)}$$

$$= \frac{m e_x + n e_y + \dots}{\underbrace{m + n + \dots}_{\text{VEC}}} - \frac{m e_x + n e_y + \dots}{\underbrace{m + n + \dots + p}_{4}} \cdot \frac{p}{m + n + \dots} \cdot \frac{1}{y}$$

$$\rightarrow \quad \text{VEC} - 4 = \frac{4}{y}$$