

Chapitre 3: Les cristaux ioniques

I/ Généralités

Les cristaux ioniques sont formés de deux constituants: 1/ des éléments du tableau périodique qui ont une **faible électronégativité** donc situés à gauche dans le tableau tels que les alcalins, les alcalinoterreux et les éléments du bloc d et 2/ des éléments qui possèdent **forte électronégativité** donc situés à droite dans le tableau tels que les halogènes et les chalcogènes. Le motif cristallin est donc formé d'un groupement formulaire électriquement neutre ; la cohésion de l'ensemble étant assurée par les forces électrostatiques entre les cations et les anions.

Pour que la structure soit stable, il faut que l'énergie soit minimale. Pour cela deux critères de stabilité doivent être garantis : 1/ il faut qu'il y ait **tangence anion-cation** et 2/ il ne faut pas qu'il y ait **tangence anion-anion** car, selon ce deuxième critère, on garantit aussi la non-tangence cation-cation étant donné que les anions seront toujours considérés plus volumineux que les cations : $R^- > R^+$.

Nous allons dans ce qui suit nous intéresser aux structures ioniques de formule : MX (CsCl, NaCl et ZnS), MX_2 (CaF₂) et M_2X (K₂O), M étant le cation et X l'anion, la référence se fera, par convention, par rapport à l'ion le plus volumineux.

II/ Structure de formule MX

1/ Structure de type CsCl : Coordination 8-8

Le motif est le groupement formulaire CsCl : Cl⁻ sommet et Cs⁺ centre

Coordonnées des atomes du motif :

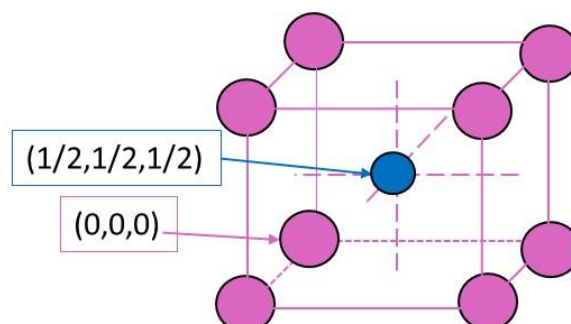
Cl⁻ (0, 0, 0), Cs⁺ (1/2, 1/2, 1/2)

Maille : cubique, Mode : P

Nombre de motifs (groupement formulaire) par maille : 1

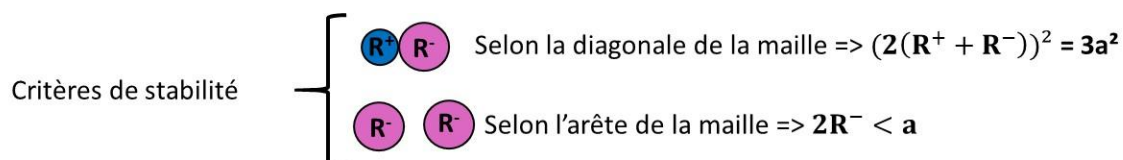
Coordonnées des ions de la maille:

Cl⁻ (0, 0, 0) et Cs⁺ (1/2, 1/2, 1/2)



Coordination du cation : 8

Coordination de l'anion : 8



Critères de stabilité

$$0,732 < \frac{R^+}{R^-} < 1$$

2/ Structure de type NaCl Coordination 6-6

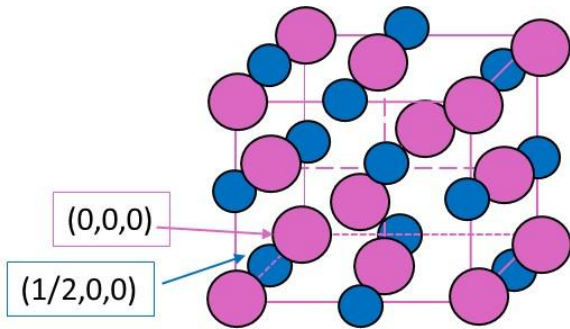
Le motif est le groupement formulaire NaCl : Cl⁻ sommet + centre des faces et Na⁺ centre des arêtes et du cube

Coordonnées des atomes du motif :

Cl⁻ (0, 0, 0), Na⁺ (1/2, 0, 0)

Maille : cubique, Mode : F

Nombre de motifs (groupement formulaire) par maille : 4



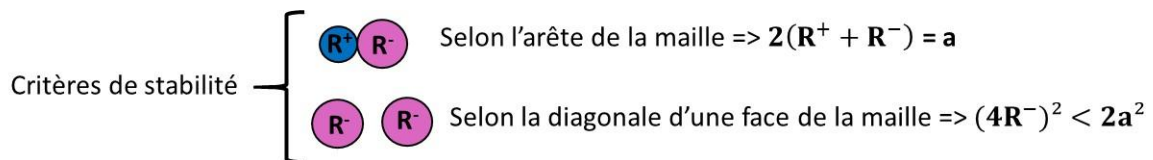
Coordonnées des ions de la maille:

Cl⁻ (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2) et

Na⁺ (1/2, 0, 0); (0, 1/2, 0); (0, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 1/2)

Coordination du cation : 6

Coordination de l'anion : 6



Critères de stabilité

$$0,414 < \frac{R^+}{R^-} < 0,732$$

3/ Structure de type ZnS (blende) Coordination 4-4

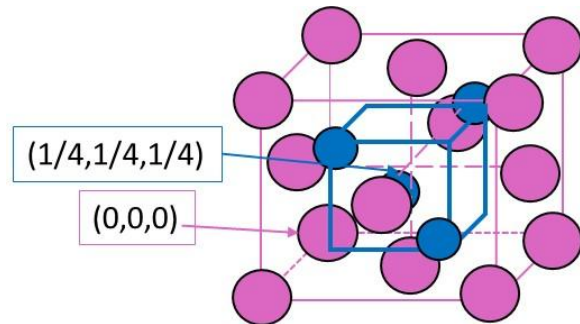
Le motif est le groupement formulaire ZnS, S²⁻ sommet + centre des faces et Zn²⁺ la moitié des sites tétraédriques

Coordonnées des atomes du motif :

S²⁻ (0, 0, 0), Zn²⁺ (1/4, 1/4, 1/4)

Maille : cubique, Mode : F

Nombre de motifs (groupement formulaire) par maille : 4



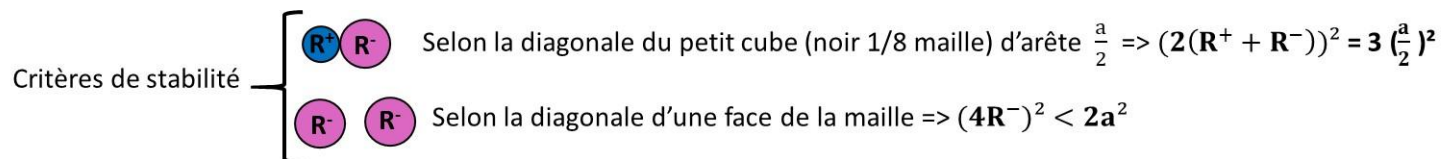
Coordonnées des ions de la maille :

S²⁻ (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2) et

Zn²⁺ (1/4, 1/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 3/4); (3/4, 3/4, 1/4)

Coordination du cation : 4

Coordination de l'anion : 4



Critères de stabilité

$$0,225 < \frac{R^+}{R^-} < 0,414$$

III/ Structure de formule MX_2 : CaF_2 (fluorine) Coordination 8-4

Le motif est le groupement formulaire CaF_2 , Ca^{2+} sommet + centre des faces et F^- tous les sites tétraédriques

Coordonnées des atomes du motif :

Ca^{2+} (0, 0, 0), F^- (1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 1/4, 1/4)

Maille : cubique, Mode : F

Nombre de motifs (groupement formulaire) par maille : 4

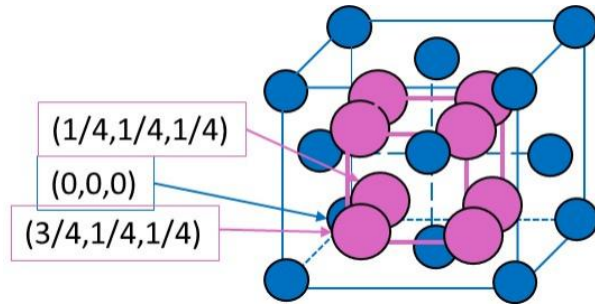
Coordonnées des ions de la maille :

Ca^{2+} (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2) et

F^- (1/4, 1/4, 1/4); (1/4, 1/4, 3/4); (1/4, 3/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 1/4); (3/4, 1/4, 3/4); (3/4, 3/4, 1/4); (3/4, 3/4, 3/4)

Coordination du cation : 8

Coordination de l'anion : 4



IV/ Structure de formule M_2X : K_2O (antifluorine) Coordination 4-8

Le motif est le groupement formulaire K_2O , O^{2-} sommet + centre des faces et K^+ tous les sites tétraédriques

Coordonnées des atomes du motif :

O^{2-} (0, 0, 0), K^+ (1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 1/4, 1/4)

Maille : cubique, Mode : F

Nombre de motifs (groupement formulaire) par maille : 4

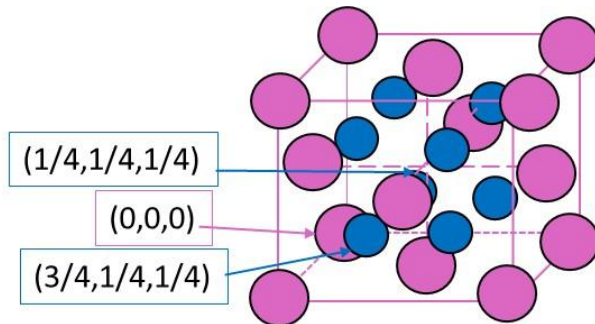
Coordonnées des ions :

O^{2-} (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2) et

K^+ (1/4, 1/4, 1/4); (1/4, 1/4, 3/4); (1/4, 3/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 1/4); (3/4, 1/4, 3/4); (3/4, 3/4, 1/4); (3/4, 3/4, 3/4)

Coordination du cation : 4

Coordination de l'anion : 8



Auto-évaluation

Application 6.1 : Questions à choix multiples

Cochez les propositions justes :

Un cristal ionique de type MX	☐	peut donner lieu à une maille hexagonale.
	☐	est constitué de deux types de motifs : X^{n-} et M^{n+}
	☒	est constitué d'un seul type de motif : $(X^{n-} M^{n+})$
	☒	peut donner lieu a une maille cubique P ou F
Dans un cristal de type CsCl,	☒	Cs^+ est entouré de 8 Cl^- et Cl^- est entouré de 8 Cs^+
	☒	il n'y a qu'un seul motif par maille
	☒	Cs^+ et Cl^- sont tangents sur la diagonale de la maille cubique
	☐	le groupement formulaire $(Cs^+ Cl^-)$ occupe les sommets et le centre de la maille
Dans un cristal de type NaCl	☐	Na^+ occupe les sites tétraédriques de Cl^- et Cl^- occupe les sites tétraédriques de Na^+
	☐	la compacité est aussi grande que celle d'un cristal métallique.
	☒	Na^+ occupe les sites octaédriques de Cl^- et Cl^- occupe les sites octaédriques de Na^+
	☐	Na^+ occupe les sites cubiques de Cl^- et Cl^- occupe les sites cubiques de Na^+ .
Un cristal de type CaF_2 (fluorine)	☒	comporte 4 motifs par maille
	☐	comporte 3 motifs par maille
	☐	est un empilement compact de cation Ca^{2+} et d'anions F^-
	☒	est constitué de cations qui forment une maille F et d'anions situés dans les sites tétraédriques de ces cations