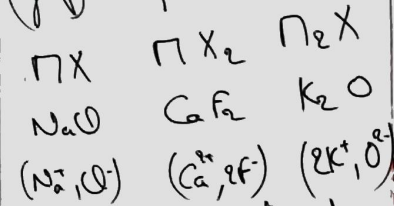


Chap III -

Les cristaux ioniques

mot-f: groupement formules
(g.f) ionique (cations-anion)

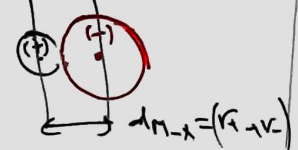


liaison ionique: interaction électrostatique entre cation (fixe) - anion (fixe)
 ⇒ liaison forte. ϵ_{fus} : élevée
 ⇒ $T_{\text{élec}}$: très faible.
 mais donne une solution aqueuse conductrice.

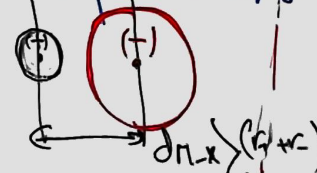
g.f { M: atome métallique → cation
 X: atome non métallique → anion

liaison ionique: (coval. ionique)
 $DX = |r_x - r_n| > r$

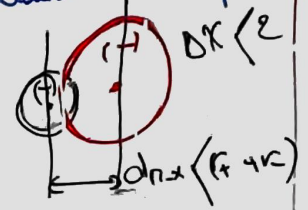
liaison ionique avec cat. j. (mobile)



liaison ionique sans cat. j.



Rq: liaison covalente polaire



liaison covalente % C.I
 polaire % C.C

I - Cristal ionique de Type MX

* mode du réseau (cations) ≡ mode du réseau (anion)
 ≡ mode du réseau (cristal)

* $N_c(\text{cations}) = N_c(\text{anion})$

* $Z(\text{cations}) = Z(\text{anion}) = mb(g.f)$ mailles

$\rho(\text{cristal}) = \frac{mb(g.f) \cdot M(g.f)}{N_A \cdot V_{\text{maille}}}$

$\text{Compac. } \rho_c = \frac{V_{\text{occ}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z(\text{cations}) V_{\text{cat}} + Z(\text{anion}) V_{\text{anion}}}{V_{\text{maille}}}$

$C = \frac{mb(g.f) \frac{4}{3} \pi (r_+^3 + r_-^3)}{a^3}$

$MX: Z(\text{cations}) = Z(\text{anion}) = mb(g.f)$

Chap III -

Les cristaux ioniques
(r_+ (r_-))

I-1 : $\pi \times$ de T_r
 $CsCl$: (G^+ , O^-) : 8/8

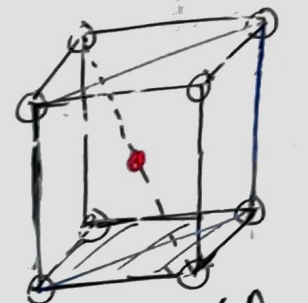
$N_c(G^+) = 8$; $N_c(O^-) = 8$

O^- : C.S (G) :

$Z(O^-) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$ (0,0,0)

G^+ : centre du cube
 $m(G^+) = 1 \times 1 = 1$
(k, k, k)

$\bullet : G^+$
 $\circ : O^-$



$3A_4$; $4A_3$, $6A_2$

mode de vibration (O^-) : mode (P)

(G^+) : ..

mode de vibration (G^+) : mode (P)

pu mode ($1 G^+$, $1 O^-$)

$= 1 G^+ O^-$ g.f. : $G^+ O^-$
 $m(G^+) = 1$
 $m(G^+) = 1$

$$\rho_{cell} = \frac{m(G^+) \cdot N_G \cdot 1}{N_A \cdot a^3}$$

$$\rho_{cell} = \frac{1 \cdot N_{O^-}}{N_A \cdot a^3}$$

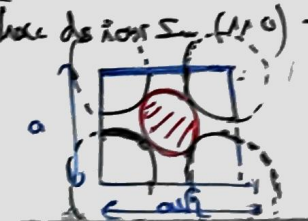
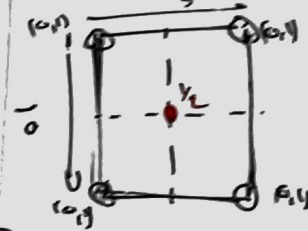
$$C_{(O^-)} = \frac{Z_{O^-} V_{O^-} + Z_{G^+} V_{G^+}}{a^3}$$

$$C_{(O^-)} = \frac{\frac{4}{3} \pi (r_1^3 + r_2^3)}{a^3}$$

$$\text{cat } X = \frac{r_1}{r_2}$$

$$C = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 (1 + \frac{r_1^3}{r_2^3})}{\left[\frac{2}{\sqrt{3}} r (1 + \frac{r_1}{r_2}) \right]^3}$$

Projection cubée du cube
mille (001)



$$C = \frac{\frac{4}{3} \pi}{\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^3} \left(\frac{1 + X^3}{(1 + X)^3} \right)$$

Condition de stabilité pour
CsCl (8/8)

* contact cation-anion :
 $r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$
* non contact anion-anion
 $2r_- \leq a$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 = \frac{a\sqrt{3}}{2r_-}$$

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{a\sqrt{3}}{2r_-} - 1$$

$$2r_- \leq a \Leftrightarrow \frac{1}{2r_-} \geq \frac{1}{a}$$

$$\frac{a\sqrt{3}}{2r_-} - 1 \geq \frac{1}{\sqrt{3} - 1} \Rightarrow \frac{r_+}{r_-} \geq \frac{\sqrt{3} - 1}{2}$$

$$\frac{(\sqrt{3} - 1)}{2} \leq \frac{r_+}{r_-} < 1$$

$$\frac{0.73}{1} \leq \frac{r_+}{r_-} < 1$$

Chap III -

Les cristaux ioniques
(r_+ (r_-))

I - 2. π x de T. type 6/6
 NaCl (Na^+ , Cl^-)

$$N_{\text{c}}(\text{Na}^+) = 6$$

Na^+ : S.O. du réseau (Cl^-)

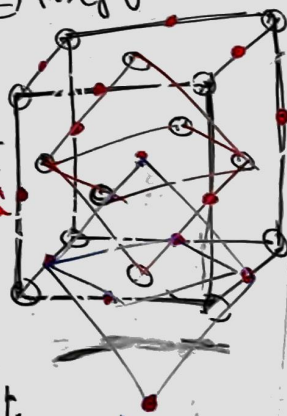
Cl^- : C.F.C (a)

$$Z(\text{Cl}^-) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

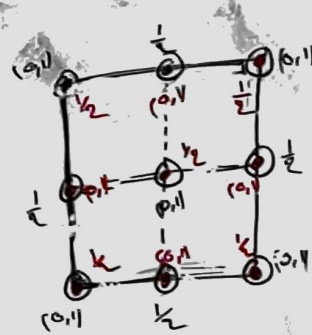
(000) | ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) | ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) | ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)
 Na^+ : S.O. (Cl^-) | Nb. des anions
Centre du Cub

$$Z(\text{Na}^+) = 1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$

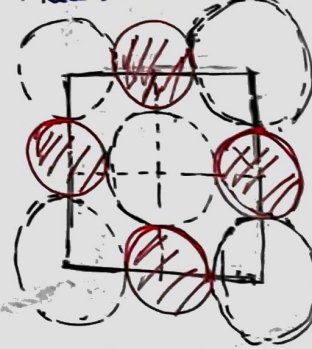
Na^+ : ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) ; ($\frac{1}{2}, 0, 0$)
($0, \frac{1}{2}, 0$) ; ($0, 0, \frac{1}{2}$)
par maille (4Na^+ , 4Cl^-)
 $\Rightarrow 4\text{NaCl}$
 $\Rightarrow \text{mb(g.f)} = 4$



3 Ar_4
4 Ar_3
6 Ar_2



Trace de ion Na^+ (001)



$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{4 M_{\text{NaCl}}}{N_A \cdot a^3}$$

$$\text{Capacité} : C = \frac{U_{\text{acc}}}{U_{\text{pds}}}$$

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (r_+^3 + r_-^3)}{a^3}$$

$$\lambda = \frac{r_+}{r_-}$$

Condition de stabilité

Contat cat. - anion : $r_+ - r_- = \frac{a}{2}$
non contat anion - anion : $2r_- < \frac{a\sqrt{2}}{2}$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 = \frac{a}{2r_-}$$

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{a}{2r_-} - 1$$

$$a \quad 2r_- < \frac{a\sqrt{2}}{2} \text{ donc } \frac{1}{2r_-} > \frac{2}{a\sqrt{2}}$$

$$\frac{1}{2r_-} > \frac{\sqrt{2}}{a} \Leftrightarrow \frac{a}{2r_-} - 1 > \sqrt{2} - 1$$

$$\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{2} - 1 \Rightarrow \frac{r_+}{r_-} < \sqrt{3} - 1$$

$$(\sqrt{2} - 1) < \frac{r_+}{r_-} < (\sqrt{3} - 1)$$

$$\boxed{0,414 < \frac{r_+}{r_-} < 0,73}$$

Chap III -

Les cristaux ioniques
(r_+ (r_-))

I - $\pi \times \text{de T. V.}$
($Z_m S$) : (Z_m^{2+} , S^{2-})
blende

$$N_c(Z_m^{2+}) = 4; N_c(S^{2-}) = 4$$

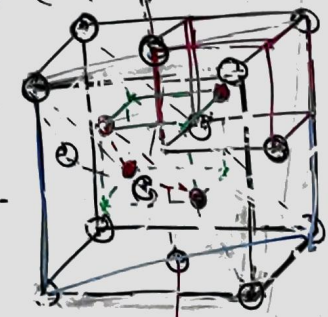
$$N_c(Z_m^{2+}) = 4 : Z_m^{2+} : (S.T.)_{S^{2-}}$$

S^{2-} : c.f.c (a)

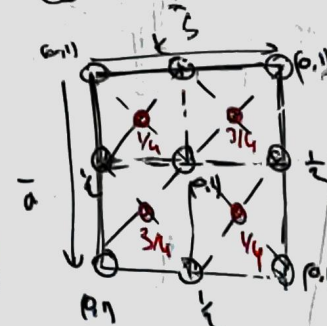
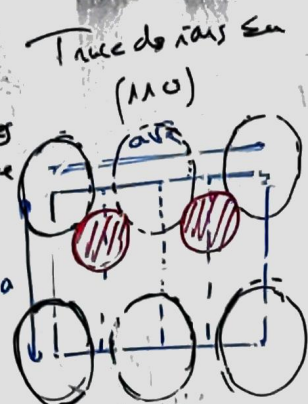
$$Z_{S^{2-}} = 4$$

$$S^{2-} : (0,0,0) : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) : (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) : (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$Z_m^{2+} : (S.T.)_{S^{2-}}$
 $Z_{Z_m^{2+}} = 4$
 $Z_m^{2+} : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$



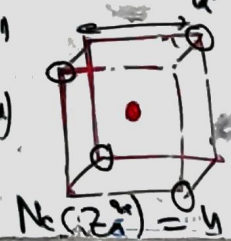
3A₂ ; 4A₃



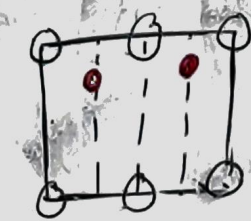
Projeté sur (001)

$$Z_{S^{2-}} = \frac{u \cap Z_{S^{2-}}}{N_A \cdot a^3}$$

$$C = \frac{4 \times 4}{3} \left[\frac{r_+^3 + r_-^3}{a^3} \right]$$



$$N_c(Z_m^{2+}) = 4$$



Condition de stabilité

$$\left\{ \begin{array}{l} r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \\ ur_- \leq a\sqrt{2} \end{array} \right.$$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 = \frac{a\sqrt{3}}{ur_-}$$

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{a\sqrt{3}}{ur_-} - 1$$

$$a \text{ ur}_- \leq a\sqrt{2} \Leftrightarrow \frac{1}{ur_-} \geq \frac{1}{a\sqrt{2}}$$

$$\frac{a\sqrt{3}}{ur_-} - 1 \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$$

$$\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \text{ et } \frac{r_+}{r_-} < \sqrt{2} - 1$$

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \left(\frac{r_+}{r_-} \right) < (\sqrt{2} - 1)$$

0.287 < 0.414

$$N_c(S^{2-}) = 4$$

① Cristal ionique VN (III) : (V^{3+}, N^{3-})

VN de type MX $\left\{ \begin{array}{l} CsCl \text{ 8/8} \\ NaCl \text{ 6/6} \\ ZnS \text{ 4/4} \end{array} \right.$

② $\lambda = 154 \text{ pm}$

$\theta = 40.32^\circ$ pour (222)

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (\text{diffraction de 1^{er} ordre})$$

$$d_{222} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{154}{2 \sin 40.32^\circ} = 119 \text{ pm}$$

$$a = d_{222} \times \sqrt{12} = 412.2 \text{ pm}$$

③ MX $\left\{ \begin{array}{l} CsCl \text{ 8/8} : d_{hx} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \\ NaCl \text{ 6/6} : d_{hx} = \frac{a}{2} \\ ZnS \text{ 4/4} : d_{hx} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \end{array} \right.$

$$d_{VN} = 206.7 \text{ pm} \Rightarrow d_{VN} = \frac{a}{2}$$

$\rightarrow$ VN = cristal ionique de type NaCl 6/6

④ Les anions N^{3-} occupent les sommets et les centres des faces de la maille cubique d'arête a . et les cations V^{3+} occupent les milieux des arêtes et le centre du cube (car) cād occupent les sites octaédriques du réseau anionique