



Chapitre 4 : Les cristaux ioniques

Ex 1 : Les cristaux ioniques type CsCl

Dans un cristal ionique de type CsCl, les ions de signe contraire sont tangents suivant la grande diagonale du cube : $2 \times (R_{Cs^+} + R_{Br^-}) = a \times \sqrt{3}$ d'où $R_{Br^-} = \frac{a \times \sqrt{3}}{2} - R_{Cs^+}$

Application numérique :

$$R_{Br^-} = \frac{419 \times \sqrt{3}}{2} - 167 = 196 \text{ pm}$$

2) Maintenant que nous avons à notre disposition les deux rayons ioniques, on peut calculer le rapport,

$$\frac{R_{Cs^+}}{R_{Br^-}} \text{ ou bien } \frac{R_{Br^-}}{R_{Cs^+}}.$$

Application numérique :

$$\frac{R_{Cs^+}}{R_{Br^-}} = \frac{167}{196} = 0,852 \text{ ou bien } \frac{R_{Br^-}}{R_{Cs^+}} = \frac{196}{167} = 1,17$$

d'où : $0,732 \leq \frac{R_{Cs^+}}{R_{Br^-}} < 1$ ou bien $1 < \frac{R_{Br^-}}{R_{Cs^+}} \leq 1,37$ ce qui correspond à un cristal ionique de type CsCl.

L'hypothèse de l'énoncé qui consiste à affirmer que la structure de CsBr est du type CsCl est vérifiée.

Ex 2 : Identification des cristaux ioniques

1) Calculons le rapport pour chaque cristal ionique entre le rayon du cation et celui de l'anion

Cristal	AgBr	NaBr	CsBr
$\frac{R_{cation}}{R_{anion}}$	0,587	0,520	0,852

Il a été démontré en cours que :

type	CsCl	NaCl	ZnS(blende)
$\frac{R_{cation}}{R_{anion}}$	$0,732 \leq \frac{R_{cation}}{R_{anion}} < 1$	$0,414 \leq \frac{R_{cation}}{R_{anion}} < 0,732$	$0,225 \leq \frac{R_{cation}}{R_{anion}} < 0,414$

Attention :

Le rapport entre le rayon de l'anion et celui du cation donne les valeurs suivantes :

Cristal	AgBr	NaBr	CsBr
$\frac{R_{anion}}{R_{cation}}$	1,70	1,92	1,174

Dans ce cas il faut utiliser les valeurs suivantes :

type	CsCl	NaCl	ZnS(blende)
$\frac{R_{anion}}{R_{cation}}$	$1 < \frac{R_{anion}}{R_{cation}} \leq 1,37$	$1,37 < \frac{R_{anion}}{R_{cation}} \leq 2,4$	$2,4 < \frac{R_{anion}}{R_{cation}} \leq 4,4$



On en déduit que AgBr et NaBr ont une structure de type NaCl. Quant au cristal de CsBr, sa structure est du type CsCl.

$$2) \text{ La compacité s'écrit : } \zeta = \frac{4}{3} \times \pi \times \frac{n_{ion}(\text{cation}) \times R_{cation}^3 + n_{ion}(\text{anion}) \times R_{anion}^3}{V_{maille}}$$

Pour AgBr et NaBr ont une structure de type NaCl : $n_{ion}(\text{cation}) = n_{ion}(\text{anion}) = 4$.

- Les anions et cations se touchent selon l'arête « a » : $a = 2 \times (R_{anion} + R_{cation})$

Pour CsBr, sa structure est du type CsCl : $n_{ion}(\text{cation}) = n_{ion}(\text{anion}) = 1$

- Les anions et cations se touchent selon la grande diagonale du cube : $a = \frac{2}{\sqrt{3}} \times (R_{anion} + R_{cation})$

Cristal	AgBr	NaBr	CsBr
ζ	0,63	0,53	0,69

Ex 3 : Cristal ionique de type CaF_2

1) MCl_2 à une structure ionique de type CaF_2 :

* les ions M^{2+} sont aux nœuds d'un réseau c.f.c. : $n_{ion}(\text{M}^{2+}) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$ ions par maille.

* tous les sites tétraédriques sont occupés par des ions Cl^- : $n_{ion}(\text{Cl}^-) = 8$ ions par maille.

Il y a 4 unités formulaires MCl_2 par maille : $n_{gf} = 4$.

* chaque ion Cl^- est ainsi entouré de 4 ions M^{2+} (coordination = 4).

* chaque ion M^{2+} est entouré de 8 ions Cl^- (coordination = 8).

$$2) \text{ La masse volumique s'écrit : } \rho = \frac{n_{gf}(\text{MCl}_2) \times M_{\text{MCl}_2}}{N_A \times a^3}$$

$$\text{Il vient alors : } M_{\text{MCl}_2} = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{n_{gf}(\text{MCl}_2)}$$

La densité de MCl_2 ($d = 3,08$) c'est-à-dire la masse volumique $\rho = 3,08 \text{ g.cm}^{-3}$

Application numérique :

$$M_{\text{MCl}_2} = \frac{3,08 \times 6,02 \times 10^{23} \times (698 \times 10^{-10})^3}{4} = 157,64 \text{ g.mol}^{-1}$$

3) Les ions de signe contraire sont tangents suivant la grande diagonale du petit cube d'arête ($a/2$) :

$$R_{\text{M}^{2+}} + R_{\text{Cl}^-} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} \text{ d'où } R_{\text{M}^{2+}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - R_{\text{Cl}^-}$$

Application numérique :

$$R_{\text{M}^{2+}} = \frac{698 \times \sqrt{3}}{4} - 181 = 121 \text{ pm}$$



Ex 4 : Cristal ionique de type antifuorine

1) La structure de l'oxyde de potassium est de type antifuorine donc les **ions oxydes** occupent les positions d'un CFC c'est-à-dire les sommets et les centres des faces alors que les **ions potassium** occupent **tous** les sites tétraédriques.

$$2) n_{\text{ion}}(\text{O}^{2-}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Les ions de potassium occupent les sites tétraédriques donc 8 sites tétraédriques (les centres des petits cubes d'arête $a/2$)

$$n_{\text{ion}}(\text{K}^+) = 8 \times 1 = 8$$

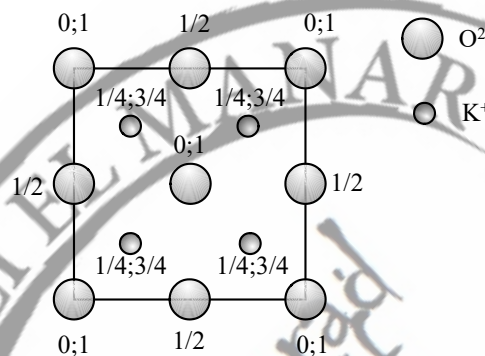
La formule de cet oxyde est : K_2O

On a 4 groupements formulaires de (K_2O).

3) La coordinence de $\text{K}^+/\text{O}^{2-} = 4$, polyèdre de coordination est un tétraèdre.

La coordinence de $\text{O}^{2-}/\text{K}^+ = 8$, polyèdre de coordination est un cube.

4)



5) Les anions et cations sont tangents selon la grande diagonale du petit cube d'arête $a/2$:

$$R_{\text{K}^+} + R_{\text{O}^{2-}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

$$R_{\text{O}^{2-}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - R_{\text{K}^+}$$

Application numérique :

$$R_{\text{O}^{2-}} = \frac{6,45 \times \sqrt{3}}{4} - 1,38 = 1,41 \text{ \AA}$$

6) On suppose que les anions sont tangents selon la diagonale de la face :

$$4 \times R_{\text{O}^{2-}} = a^{\text{th}} \times \sqrt{2} \Rightarrow a^{\text{th}} = 2 \times \sqrt{2} \times R_{\text{O}^{2-}} = 4,12 \text{ \AA} \neq a^{\text{exp}} = 6,45 \text{ \AA}$$

D'où le réseau anionique n'est pas compact.

Ex 5 : Extrait du concours 2015-2016

1) CsCl, NaCl, ZnS(blende)

$$2) \text{CsCl} : d_{\text{anion-cation}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{2}$$

$$\text{NaCl} : d_{\text{anion-cation}} = \frac{a}{2}$$

$$\text{ZnS(blende)} : d_{\text{anion-cation}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

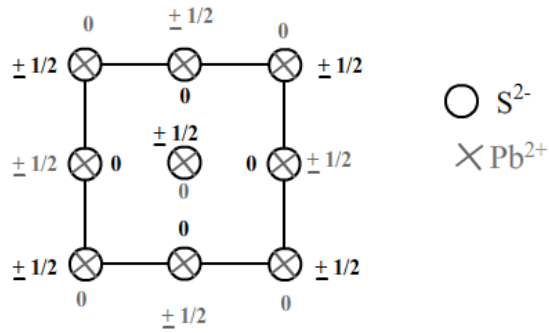


$$3) \frac{R_{Pb^{2+}}}{R_{S^{2-}}} = \frac{0,86}{1,84} = 0,47$$

$$0,414 \leq \frac{R_{Pb^{2+}}}{R_{S^{2-}}} < 0,732 \rightarrow \text{Structure type NaCl.}$$

4) Coordination de $Pb^{2+}/S^{2-} = 6$ site (O).

5)



6)

$$\rho = \frac{n_{fg}(PbS) \times M_{PbS}}{N_A \times a^3}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{n_{fg}(PbS) \times M_{PbS}}{N_A \times \rho}}$$

Application numérique :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \times (32 + 207)}{6,02 \times 10^{23} \times 7,6}} = 5,93 \times 10^{-8} \text{ cm} = 5,93 \text{ \AA}$$

7)

$$d_{\text{anion-cation}} = \frac{a}{2} = \frac{5,93}{2} = 2,97 \text{ \AA}$$

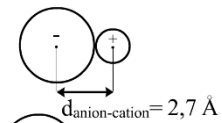
$$8) R_{Pb^{2+}} + R_{S^{2-}} = 0,86 + 1,84 = 2,7 \text{ \AA}$$

$$R_{Pb^{2+}} + R_{S^{2-}} < d_{\text{cation-anion}}$$

Cette valeur est différente de celle de $d_{\text{anion-cation}}$, la liaison

Pb-S est purement ionique.

Modèle



Expérience

