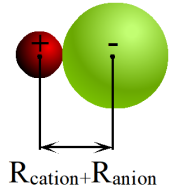


Thème 1 : Cristallographie

Chapitre 4 : Cristaux ioniques

Les cristaux ioniques se présentent sous la forme de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre : le réseau des cations et le réseau des anions. La stabilité du cristal ionique exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus faible possible, ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, l'ensemble restant **électriquement neutre**.

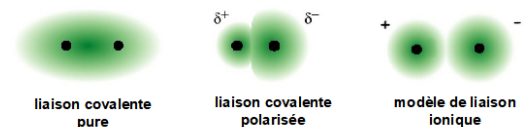
Les solides étudiés seront **supposés parfaits**, c'est-à-dire que les ions seront supposés **parfaitement sphériques**. Ce qui revient à **négliger la déformation** des ions sous l'effet des autres ions du réseau. Le **caractère covalent partiel** qui peut apparaître sera également négligé. Cela revient à prendre pour longueur de la liaison ionique la somme des rayons ioniques du cation et de l'anion : $d = R_{\text{cation}} + R_{\text{anion}}$.



1. Modèle de liaison ionique

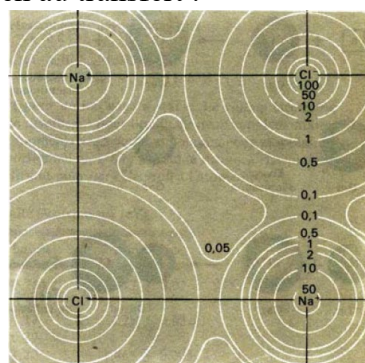
Dans une liaison covalente pure (molécule symétrique) la probabilité de présence du doublet de liaison est la même autour de chaque atome (le nuage électronique est symétrique).

- Lorsque les atomes liés sont différents, la probabilité de présence du doublet est plus élevée au voisinage de l'atome le plus électronégatif (le nuage électronique est dissymétrique).
- Lorsque l'un des deux atomes liés est fortement électronégatif (ex : le chlore) et l'autre fortement électropositif (ex : le sodium) le doublet reste essentiellement localisé au voisinage de l'atome le plus électronégatif (le chlore) : la liaison peut alors être représentée à l'aide d'un atome de sodium ayant perdu un électron (ion Na^+) et d'un atome de chlore ayant capté un électron (Cl^-). C'est le **modèle** de la liaison ionique.



Ce modèle a été confirmé expérimentalement par la technique de diffraction des rayons X pour certains cristaux : les cartes de densité électronique autour des noyaux des deux atomes liés ont été établies (Figure ci-dessous). Sur la base de ces cartes des calculs ont permis de déterminer le nombre total d'électrons autour de chaque atome.

Pour NaCl les résultats obtenus dans la limite des erreurs d'expérience sont : 10 électrons autour de ^{11}Na et 18 autour de ^{17}Cl . Ce qui correspond bien au transfert :



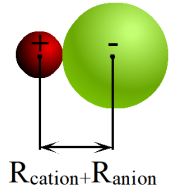
L'interaction entre les deux ions formés est due essentiellement à l'attraction électrostatique entre deux charges opposées. Les ions formés ont souvent la configuration du gaz rare le plus proche dans la classification périodique ; ils ont 8 électrons sur la couche externe ($ns^2 np^6$).

Ce modèle, construit pour l'étude de la liaison ionique, **n'est qu'approché** ; le plus souvent le pourcentage de liaison covalente n'est pas nul.

2- Rayons ioniques

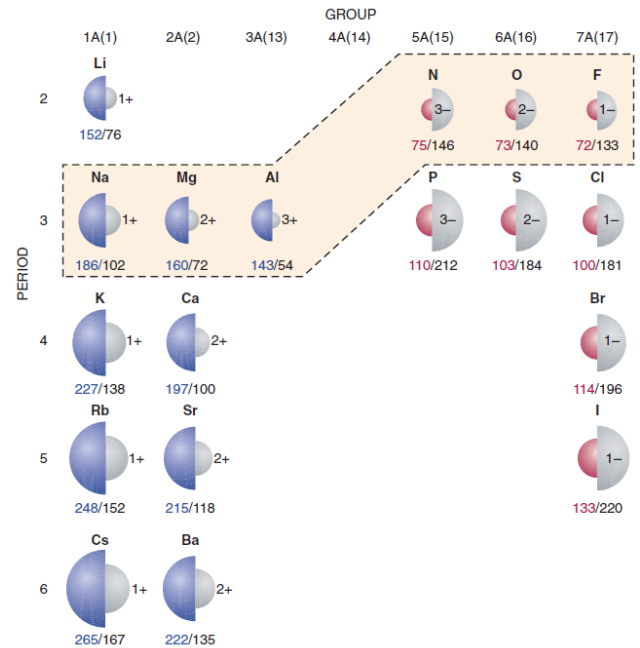
Les rayons ioniques sont très différents des rayons des atomes correspondants. Chaque ion d'un solide est entouré d'ions de charge opposée. Le rayon ionique d'un élément est sa part de la distance entre deux ions voisins d'un solide ionique.

La distance entre les centres d'un cation et d'un anion voisins est la somme de leurs rayons ioniques. En pratique, on considère que le rayon ionique de l'ion oxyde est 140 pm et on calcule les autres rayons ioniques sur la base de cette valeur. Par exemple, comme la distance entre les centres des ions Mg^{2+} et O^{2-} de l'oxyde de magnésium est 212 pm, le rayon ionique de l'ion Mg^{2+} est $212 \text{ pm} - 140 \text{ pm} = 72 \text{ pm}$.



La figure ci-contre montre que

- Les anions sont plus gros que les atomes correspondants. On peut en trouver la raison dans le nombre plus élevé d'électrons dans la couche de valence et les effets répulsifs qui s'exercent entre les électrons.
- Les cations sont plus petits que les atomes correspondants.
- La variation des rayons ioniques montre la même évolution que pour les atomes.
- Les atomes et les ions ayant le même nombre d'électrons sont dits **isoélectroniques**. Par exemple, Na^+ , F^- et Mg^{2+} sont isoélectroniques. Ces trois ions ont la même configuration électronique, mais leurs rayons sont différents parce qu'ils ont des charges nucléaires différentes. L'ion Mg^{2+} a la plus grande charge nucléaire, donc plus grande attraction pour les électrons et le plus petit rayon. L'ion F^- a la plus petite charge nucléaire, donc le rayon le plus grand.



3-Règles pour l'édification des édifices cristallins :

Règle 1 : Le réseau d'accueil sera toujours constitué par les ions les plus gros (il s'agit en général des anions); leur rayon sera désigné par le symbole R_{anion} .

Règle 2 : Les ions les plus petits (donc généralement les cations), de rayon R_{cation} , occuperont les sites cristallographiques du réseau d'accueil, en tenant compte de leur aptitude à être en contact avec les atomes de rayon R_{anion} . Le type site vide du réseau d'accueil occupé par le cation va obéir aux inégalités suivantes :

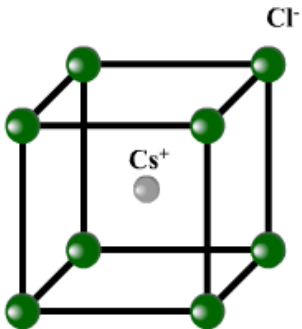
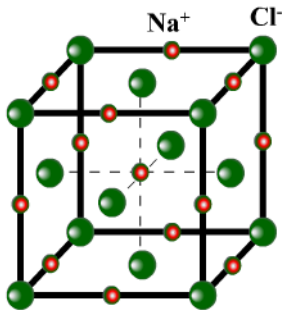
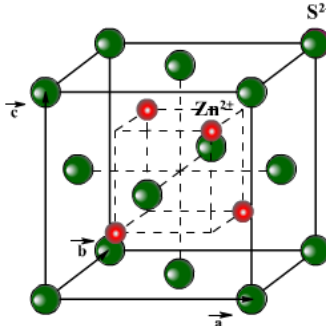
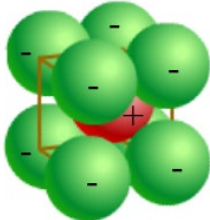
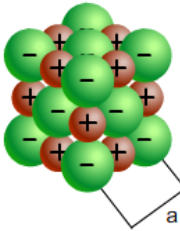
Inégalité	Site occupé par le cation
$0,732 \leq \frac{R_{\text{cation}}}{R_{\text{anion}}} < 1$	Site cubique
$0,414 \leq \frac{R_{\text{cation}}}{R_{\text{anion}}} < 0,732$	Site octaédrique
$0,225 \leq \frac{R_{\text{cation}}}{R_{\text{anion}}} < 0,414$	Site tétraédrique

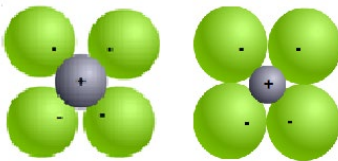
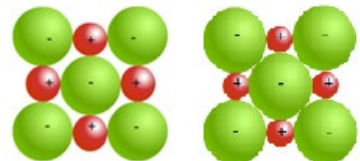
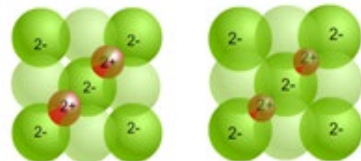


3- Exemples de structures dérivant directement de l'empilement cubique

3-1 Les cristaux de formule MX

	CsCl	NaCl	ZnS (blende)
motif			
Réseau cristallin	 Mode P	 Mode F	 Mode F
Structure cristalline			

Perspective			
description	Anions : maille cubique simple. Cations : site cubique.	Anions : maille CFC. Cations : tous les sites octaédriques.	Anions : maille CFC. Cations : la moitié du nombre des sites tétraédriques de façon alternée.
nombre de cations	$n_{\text{ion}}(\text{Cs}^+) = 1$	$n_{\text{ion}}(\text{Na}^+) = 12 \times 1/4 + 1 = 4$	$n_{\text{ion}}(\text{Zn}^{2+}) = 4$
nombre d'anions	$n_{\text{ion}}(\text{Cl}^-) = 8 \times 1/8 = 1$	$n_{\text{ion}}(\text{Cl}^-) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$	$n_{\text{ion}}(\text{S}^{2-}) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$
nombre de groupements formulaires	$n_{\text{gf}} = 1 (\text{CsCl})$	$n_{\text{gf}} = 4 (\text{NaCl})$	$n_{\text{gf}} = 4 (\text{ZnS})$
Coordinance anion/cation	$\text{Cl}^-/\text{Cs}^+ = 8$ $\text{Cs}^+/\text{Cl}^- = 8$	$\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 6$ $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 6$	$\text{S}^{2-}/\text{Zn}^{2+} = 4$ $\text{Zn}^{2+}/\text{S}^{2-} = 4$
Condition de contact	suivant la grande diagonale du cube 	suivant l'arête du cube 	suivant la grande diagonale du petit cube d'arête a/2 

	$R_{cation} + R_{anion} = \frac{a \times \sqrt{3}}{2}$	$R_{cation} + R_{anion} = \frac{a}{2}$	$R_{cation} + R_{anion} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$
Condition limite	 $a \geq 2 \times R_{anion}$	 $a \times \sqrt{2} \geq 4 \times R_{anion}$	 $a \times \sqrt{2} \geq 4 \times R_{anion}$
Calcul de rapport des rayons ioniques	$\frac{R_{cation}}{R_{anion}} \geq (\sqrt{3} - 1) = 0,732$	$\frac{R_{cation}}{R_{anion}} \geq (\sqrt{2} - 1) = 0,414$	$\frac{R_{cation}}{R_{anion}} \geq \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) = 0,225$



Limites du modèle de liaison ionique

Type structural	Condition d'existence	coordinnence
CsCl	$0,732 \leq \frac{R_{cation}}{R_{anion}} < 1$	8-8
NaCl	$0,414 \leq \frac{R_{cation}}{R_{anion}} < 0,732$	6-6
ZnS (blende)	$0,225 \leq \frac{R_{cation}}{R_{anion}} < 0,414$	4-4

Pour les solides ioniques de formule MX, les limites entre lesquels doit se trouver le rapport R_{cation}/R_{anion} pour obtenir une des trois structures étudiées (Tableau ci-dessus) **ne sont pas toujours respectées**, les valeurs expérimentales montrent des anomalies

CsCl
$0,732 \leq \frac{R_{cation}}{R_{anion}} < 1$

cristal	R_{cation}/R_{anion}
CsCl	0,96
CsBr	0,89
CsI	0,79
NH ₄ Cl	0,59
NH ₄ Br	0,68

NaCl
$0,414 \leq \frac{R_{cation}}{R_{anion}} < 0,732$

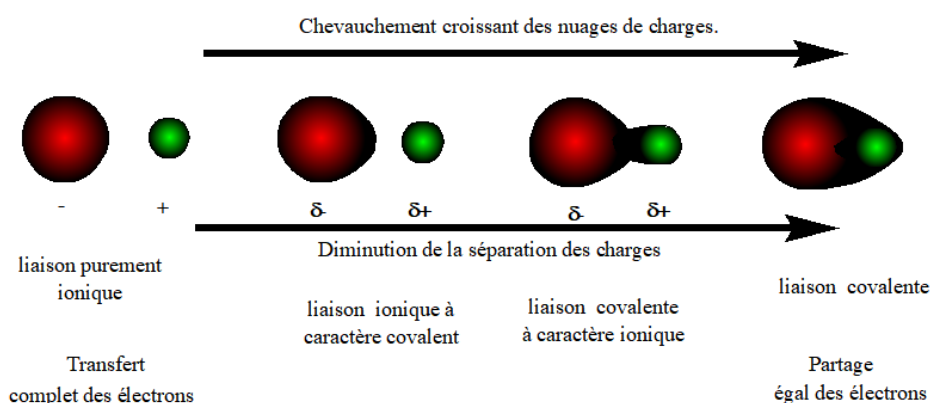
cristal	R_{cation}/R_{anion}
KF	1
CaO	0,8
KCl	0,73
KBr	0,68
LiF	0,59
NaCl	0,54
NaI	0,45
LiBr	0,4

ZnS(blende)
$0,225 \leq \frac{R_{cation}}{R_{anion}} < 0,414$

cristal	R_{cation}/R_{anion}
HgS	0,54
AgI	0,52
CdS	0,51
CuCl	0,42
ZnS	0,4
CuI	0,35
BeS	0,2

Ces anomalies peuvent s'expliquer par le fait que :

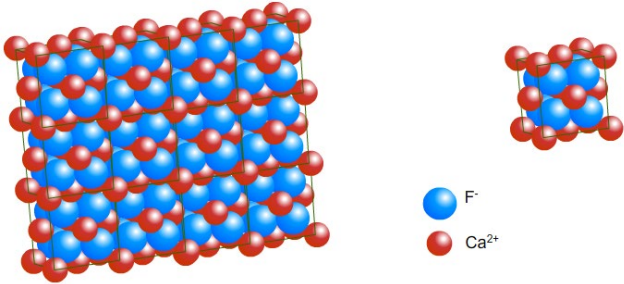
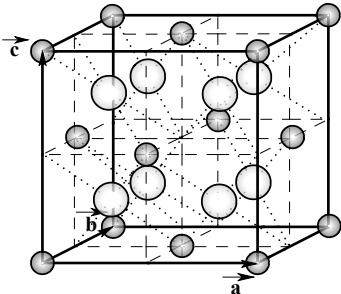
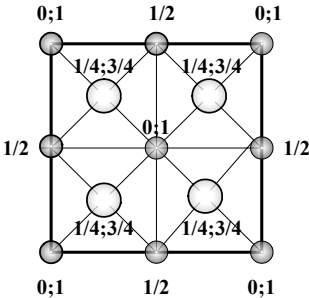
- Les ions ne sont pas des sphères dures, ils sont polarisés par les cations. La liaison n'est pas véritablement ionique, il y a un degré de covalence.



- Plus la charge d'un cation métallique est élevée, plus le degré de covalence de la liaison avec ses ligands est important et **moins le concept de rayon ionique et le modèle s'appliquent**.

Exercices à chercher : Activité du cours -4 : Ex1, Ex2

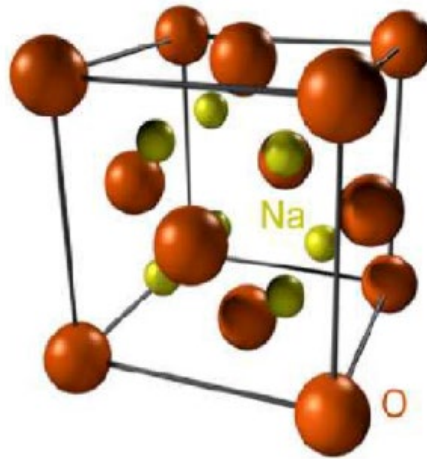
3-2 Les cristaux ioniques de formule MX_2

	Structure hôte cations						
Modèle réel	Structure type Fluorine CaF_2  ● F^- ● Ca^{2+}						
perspective	 <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">légende</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>Ca^{2+}</td> </tr> <tr> <td></td> <td>F^-</td> </tr> </tbody> </table>	légende			Ca^{2+}		F^-
légende							
	Ca^{2+}						
	F^-						
Projection sur (a,b)	 <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">légende</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>Ca^{2+}</td> </tr> <tr> <td></td> <td>F^-</td> </tr> </tbody> </table>	légende			Ca^{2+}		F^-
légende							
	Ca^{2+}						
	F^-						
nombre de cations	$n_{cation}(Ca^{2+}) = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$						
nombre d'anions	$n_{cation}(F^-) = 8$						
nombre de groupements formulaires	$n_{gf}(CaF_2) = 4$						
Coordinance anion/anion	$F^-/F^- = 6$						
Coordinance cation/cation	$Ca^{2+}/Ca^{2+} = 12$						
Coordinance anion/cation	$F^-/Ca^{2+} = 4$						
Condition de contact	Les anions et les cations sont tangents selon la grande diagonale du petit cube d'arête $a/2$: $R_{cation} + R_{anion} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$						
Mode de réseau	F						

3-3 Les cristaux ioniques de formule M_2X

Il existe une structure antifuorine qui correspond à des solides de formule M_2X : elle dérive de la structure fluorine par permutation des positions des anions et des cations. C'est le cas des oxydes, des sulfures, sélénures, tellures de lithium, sodium, potassium ainsi que Cu_2S , Cu_2Se

Exemple : Na_2O



Exercices à chercher : Activité du cours -4 : Ex3, Ex4, Ex5

