

Chapitre 3



Ce polycopié de cours annule et remplace les versions précédentes.

Cristaux ioniques

(3H de cours + 1 H de TD)

A.U. 2021-2022

I. Modèle du cristal ionique parfait

II. Cristaux ioniques parfaits

1. Structures type MX
 - a. Structure dérivant du réseau cubique simple : Structure type CsCl
 - b. Structures dérivant du réseau cubique à faces centrées
 - α. Structure type NaCl
 - β. Structure type ZnS (blende)
 - c. Validité du modèle du cristal ionique parfait des structures de CsCl, NaCl et ZnS blende
 - d. Résumé sur les structures ioniques MX
2. Structure type MX₂: cas de la fluorine CaF₂
3. Structure type M₂X: cas de l'anti- fluorine

I. Modèle du cristal ionique parfait

L'ion est considéré en tant qu'une sphère rigide.

La structure du cristal est déterminée par deux critères:

- la **neutralité électrique** totale (on peut raisonner sur une maille)
- la taille respective des **ions assimilés à des sphères rigides**

On admettra les règles suivantes:

- l'ion le plus gros détermine la structure du cristal (nature du réseau d'accueil)
- les ions les plus petits se placent dans les interstices (sites cristallographiques) du réseau d'accueil en respectant la neutralité électrique

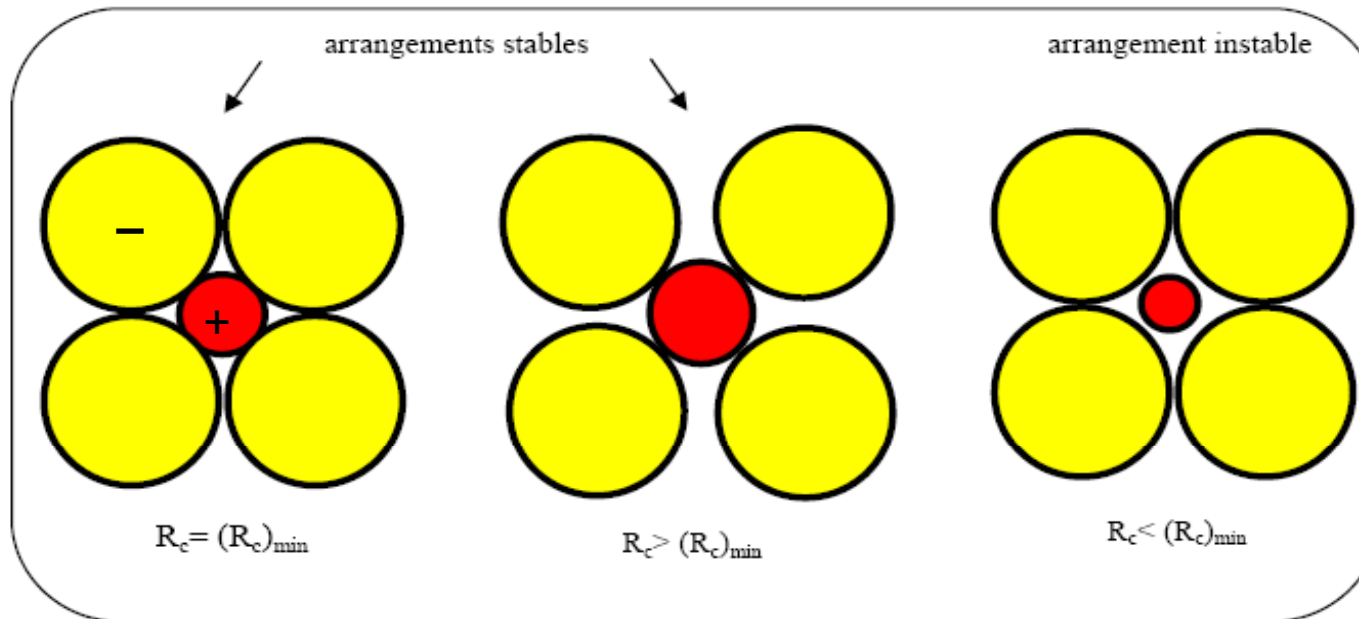
Un cation a TOUJOURS un rayon nettement **PLUS PETIT** que l'atome correspondant

Un anion a TOUJOURS un rayon nettement **PLUS GRAND** que l'atome correspondant

Dans la plupart des cristaux ioniques les anions sont plus gros que les cations donc ils imposent le type de structure et les cations occupent les sites laissés vacants.

I. Modèle du cristal ionique parfait

Les ions de signe contraire sont les plus proches possibles: ils sont toujours tangents entre eux, sinon instabilité de la structure



Les possibilités d'insertion stables d'un cation dans un site interstitiel anionique, avec la condition $R_c \geq (R_c)_{\min} = R_{\text{site}}$. **Un cation trop petit conduit à un arrangement instable.**

La répulsion entre les ions de même signe les éloigne le plus possible: ils ne sont tangents entre eux qu'à la limite.

I. Modèle du cristal ionique parfait

Conclusion:

Dans le modèle du cristal ionique parfait:

- On assimile les ions à des sphères dures (indéformables)
- et on supposera qu'il y a toujours contact anion-cation.

Structures ioniques type:

MX : CsCl, NaCl et ZnS Blende

MX₂: CaF₂ (fluorine)

M₂X: anti-fluorine (Na₂O comme exemple)

M : un métal

X: un non métal

II. Cristaux ioniques parfaits

1. Structures type MX

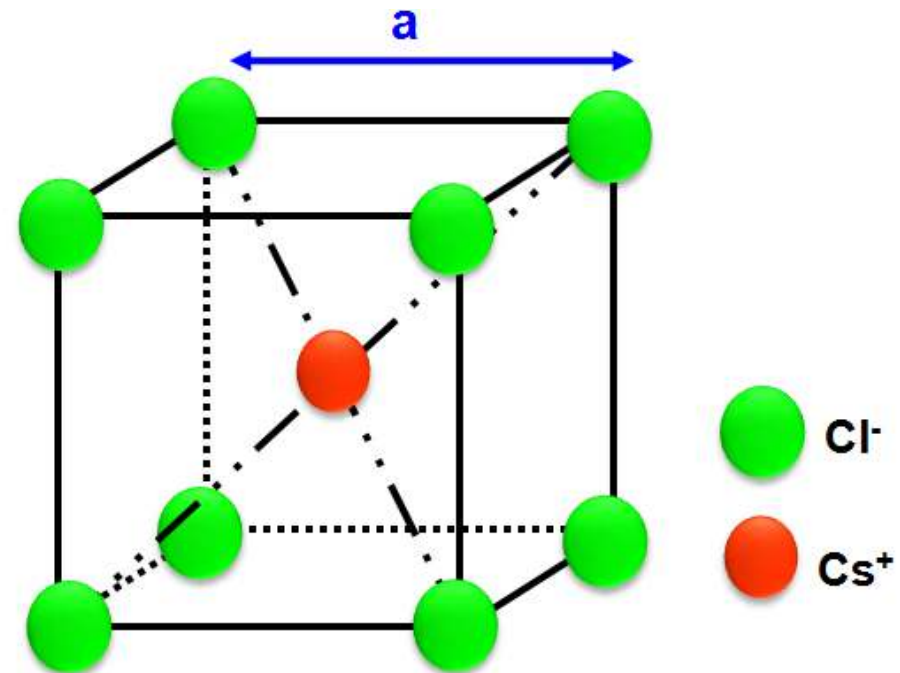
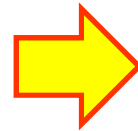
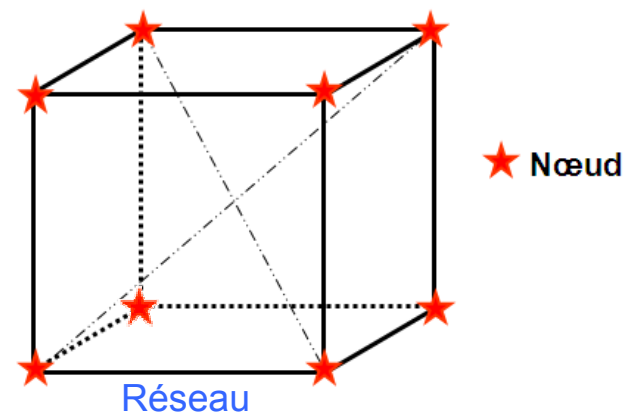
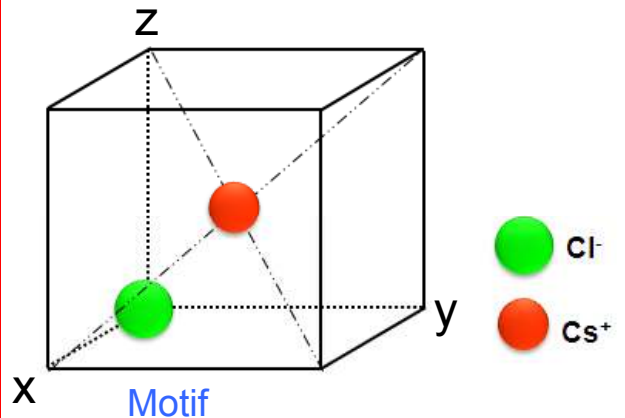
a. Structure dérivant du réseau cubique simple : Structure type CsCl

i- Système cristallin: cubique

ii- Mode de réseau: Primitif (P)

iii- Nombre de nœuds (ou de motifs) par maille : Multiplicité $m = 1$

iv- Motif: CsCl : Cl^- (0,0,0) et Cs^+ ($1/2, 1/2, 1/2$)

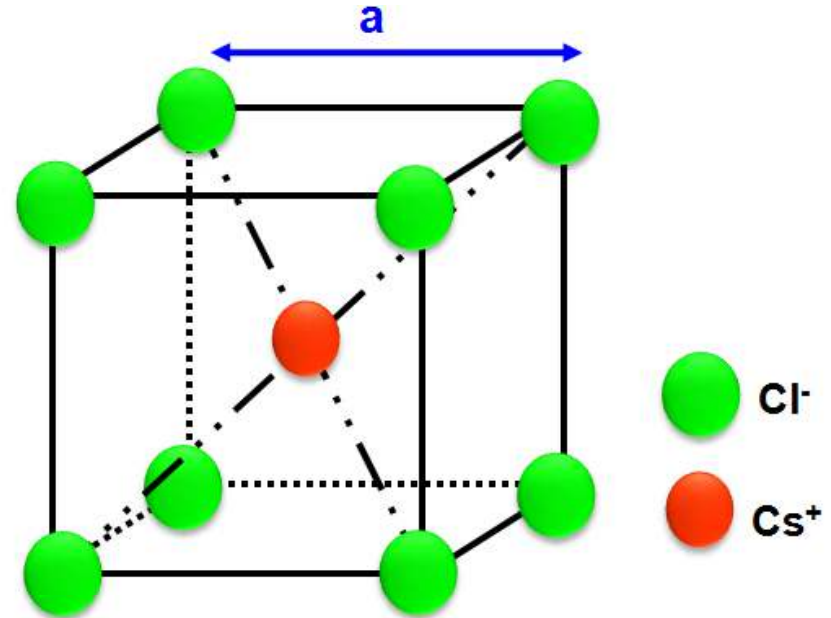


Vue en perspective de la maille de CsCl et son contenu (origine sur l'anion).

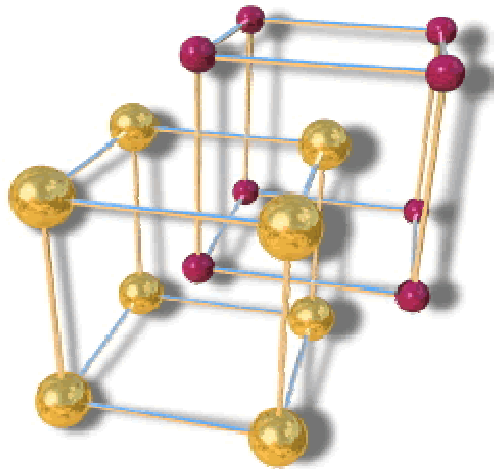
II. Cristaux ioniques parfaits

v- Description de la structure:

Les anions Cl^- forment un réseau cubique simple (CS) et les cations Cs^+ occupent les sites cubiques de ce réseau ou inversement.



Vue en perspective de la maille de CsCl et son contenu (origine sur l'anion)



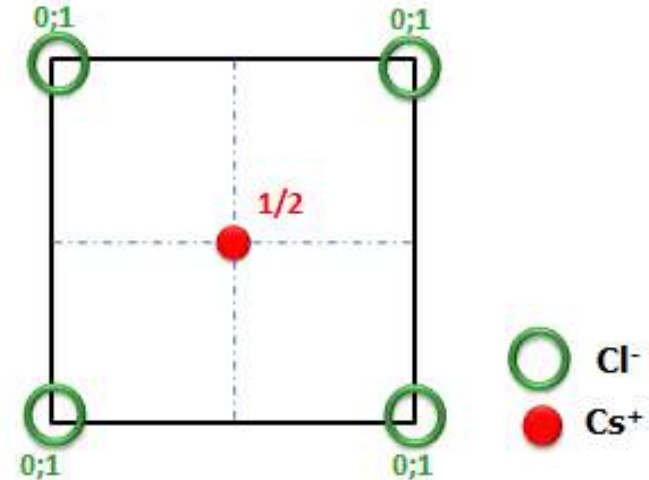
Une 3^e description...

Cette structure correspond à deux sous réseaux cubiques simples décalés d'une translation de $a\sqrt{3}/2$ dans la direction de la diagonale du cube.

Exemples: Ce type de structure existe pour CsCl, CsBr, CsI, TlCl...

II. Cristaux ioniques parfaits

Projection de la maille de CsCl et son contenu sur le plan (001)



vi- Nombre d'ions par maille:

Ions Cl^- : 1 ion à chaque sommet:

$$8 \times 1/8 = 1 \text{ ion } \text{Cl}^- / \text{ maille}$$

Ions Cs^+ : 1 ion au centre du cube:

$$1 = 1 \text{ ion } \text{Cs}^+ / \text{ maille}$$

vii- Unité formulaire: CsCl

viii- Nombre d'unités formulaires: $Z = 1$

ix- Coordination

Ions Cs^+ : 8 voisins Cl^- à $a \sqrt{3}/2$

Ions Cl^- : 8 voisins Cs^+ à $a \sqrt{3}/2$

Coordination : 8-8

x- Masse volumique

$$M_{\text{Cs}} = 132,9 \text{ g mol}^{-1}; M_{\text{Cl}} = 35,4 \text{ g mol}^{-1} \quad a = 4,12 \text{ \AA}$$

$$\rho = \frac{n_{\text{Cs}^+} \times M(\text{Cs}) + n_{\text{Cl}^-} \times M(\text{Cl})}{N_A a^3}$$

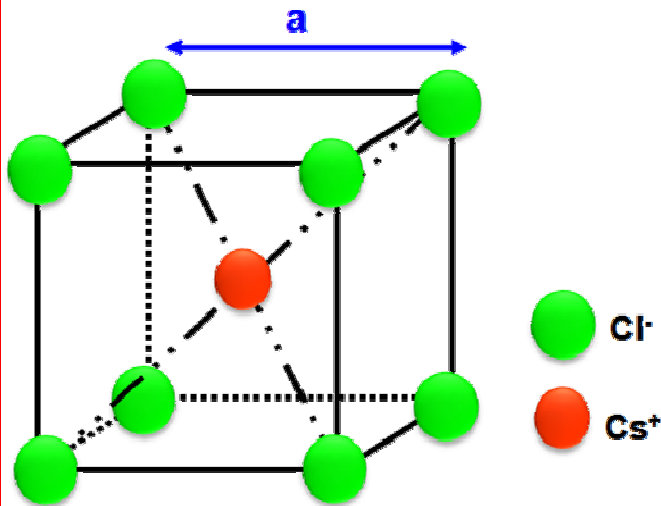
ou

$$\rho_{\text{CsCl}} = \frac{Z \times M(\text{CsCl})}{N_A a^3} = 3,99 \text{ g cm}^{-3}$$

II. Cristaux ioniques parfaits

xi- Compacité $r^+ = 1,69 \text{ \AA}$ et $r^- = 1,81 \text{ \AA}$

$$\zeta = \frac{n_{\text{Cs}^+} \times V_{\text{Cs}^+} + n_{\text{Cl}^-} \times V_{\text{Cl}^-}}{a^3} = \frac{n_{\text{Cs}^+} \times \left(\frac{4}{3} \pi r_+^3\right) + n_{\text{Cl}^-} \times \left(\frac{4}{3} \pi r_-^3\right)}{a^3} = 0,644$$



xii- condition géométrique de stabilité de la structure

L'étude de rapport r^+/r^- permet de déterminer le domaine de stabilité géométrique de la structure.

Contact cation/anion: selon les grandes diagonales du cube

$$r^+ + r^- = a \frac{\sqrt{3}}{2} \Rightarrow a = \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}}$$

Contact limite anion/anion: Selon les arêtes du cube:

$$a \geq 2r^-$$

$$\text{Condition stabilité: } a \geq 2r^- \Leftrightarrow \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \geq 2r^-$$

$$\Leftrightarrow r^+ + r^- \geq \sqrt{3}r^-$$

$$\Leftrightarrow r^+ \geq (\sqrt{3} - 1)r^-$$

$$\Leftrightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1$$

$$\frac{r^+}{r^-} < 1$$

or les anions sont généralement plus « gros » que les cations:

Il vient que

$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1$$

II. Cristaux ioniques parfaits

b. Structures dérivant du réseau cubique à faces centrées

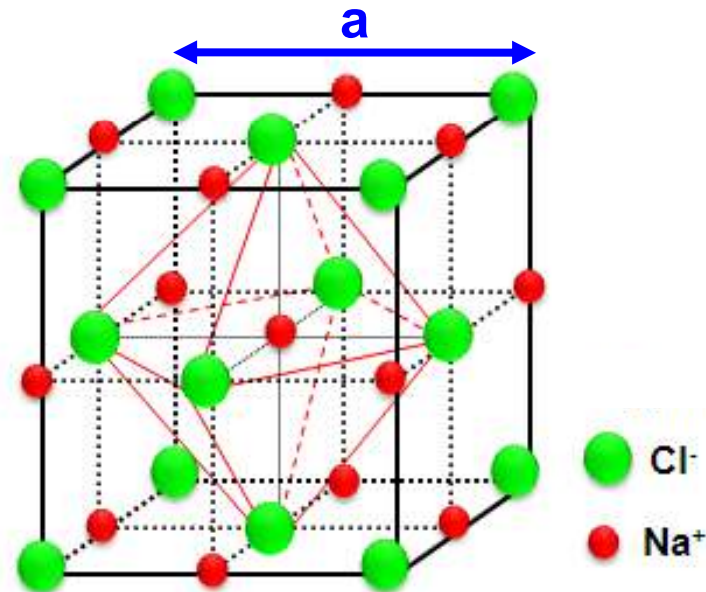
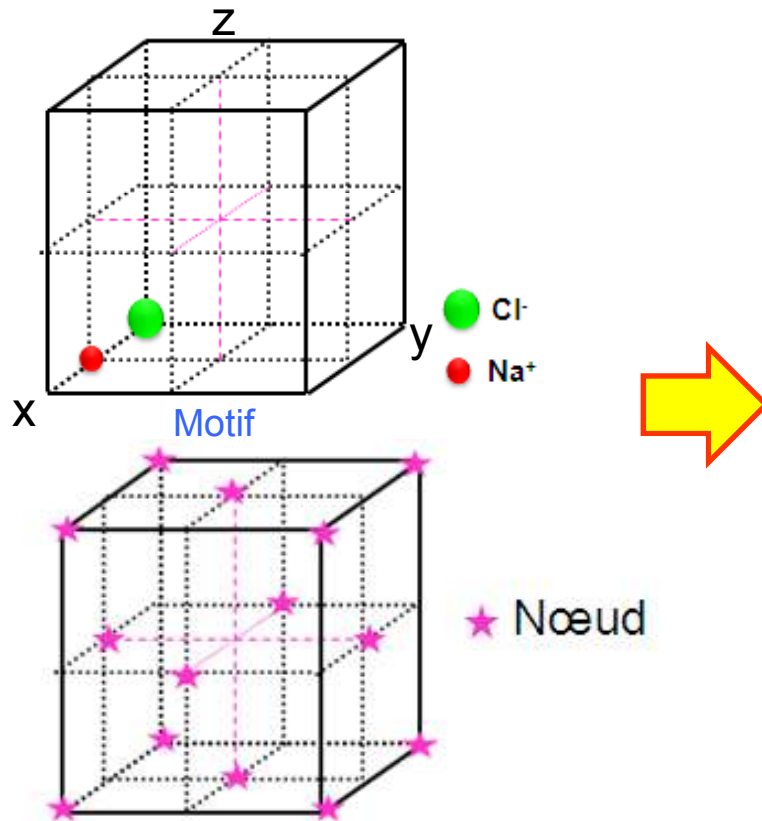
α. Structure type NaCl

i- Système cristallin: cubique

ii- Mode de réseau: toutes les faces centrées (F)

iii- Nombre de nœuds (ou de motifs) par maille: Multiplicité $m = 4$

iv- Motif: NaCl : Cl^- (0,0,0) et Na^+ ($1/2,0,0$) ou ($0,1/2,0$) ou ($0,0,1/2$) ou ($1/2,1/2,1/2$)



Vue en perspective de la maille de NaCl et son contenu (origine sur l'anion).

II. Cristaux ioniques parfaits

V- Description:

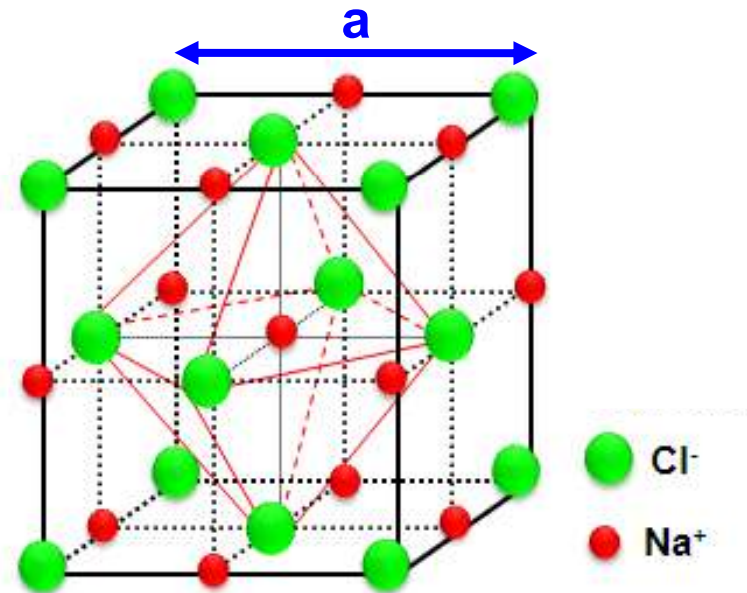
les anions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC) et les cations Na^+ occupent les sites octaédriques de ce réseau ou inversement.

Une 3^e description...

Cette structure correspond à deux sous réseaux CFC: l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $a/2$ selon une arête du cube

Exemples : Cette structure se rencontre dans de nombreux composés :

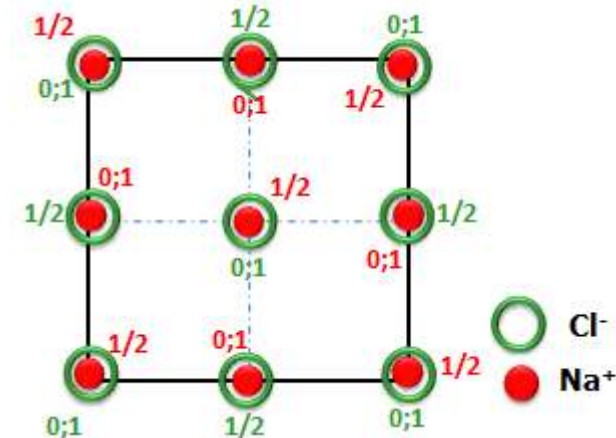
- tous les halogénures alcalins (sauf CsCl , CsBr , CsI) ;
- AgF , AgCl ;
- les oxydes , sulfures, sélénures, tellures d'alcalino-terreux ;
- MnO , MnS , MnSe ;
- FeO , CoO , NiO , CdO ; - PbS , SnS



Vue en perspective de la maille de NaCl et son contenu (origine sur l'anion).

II. Cristaux ioniques parfaits

*Projection de la maille de NaCl
et son contenu sur le plan (001)*



vi- Nombre d'ions par maille:

Ions Cl^- :	1 ion à chaque sommet:	$8 \times 1/8$	} = 4 ions Cl^- / maille
	+ 1 ion au centre de chaque face:	$6 \times 1/2$	
Ions Na^+ :	1 ion au milieu de chaque arête:	$12 \times 1/4$	} = 4 ions Na^+ / maille
	+1 ion au centre du cube:	1	

vii- Unité formulaire: NaCl

viii- Nombre d'unités formulaires: $Z = 4$

ix- Coordinence: Ions Na^+ : 6 voisins Cl^- à $a/2$ } Coordinence: 6-6
 Ions Cl^- : 6 voisins Na^+ à $a/2$ }

x- Masse volumique $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,4 \text{ g mol}^{-1}$ $a = 5,64 \text{ \AA}$

$$\rho = \frac{n_{\text{Na}^+} \times M(\text{Na}) + n_{\text{Cl}^-} \times M(\text{Cl})}{N_A a^3}$$

ou

$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{Z M(\text{NaCl})}{N_A a^3} = 2,175 \text{ g cm}^{-3}$$

II. Cristaux ioniques parfaits

xi- Compacité

$$r^+ = 0,97 \text{ \AA} , r^- = 1,81 \text{ \AA}$$

$$\zeta = \frac{n_{\text{Na}^+} \times V_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-} \times V_{\text{Cl}^-}}{a^3} = \frac{n_{\text{Na}^+} \times \left(\frac{4}{3} \pi r_+^3\right) + n_{\text{Cl}^-} \times \left(\frac{4}{3} \pi r_-^3\right)}{a^3} = 0,637$$

xii- condition géométrique de stabilité de la structure

Contact cation/anion: Selon les arêtes du cube

$$r^+ + r^- = \frac{a}{2} \Rightarrow a = 2(r^+ + r^-)$$

Contact limite anion/anion:

Selon les diagonales des faces: $a\sqrt{2} \geq 4r^-$

Condition stabilité:

$$a\sqrt{2} \geq 4r^- \Leftrightarrow 2\sqrt{2}(r^+ + r^-) \geq 4r^-$$

$$\Leftrightarrow r^+ + r^- \geq \sqrt{2}r^-$$

$$\Leftrightarrow r^+ \geq (\sqrt{2} - 1)r^-$$

$$\Leftrightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1$$

$\frac{r^+}{r^-}$ doit aussi être inférieur à $\sqrt{3} - 1$, sinon le composé adoptera une structure type CsCl

Il vient que

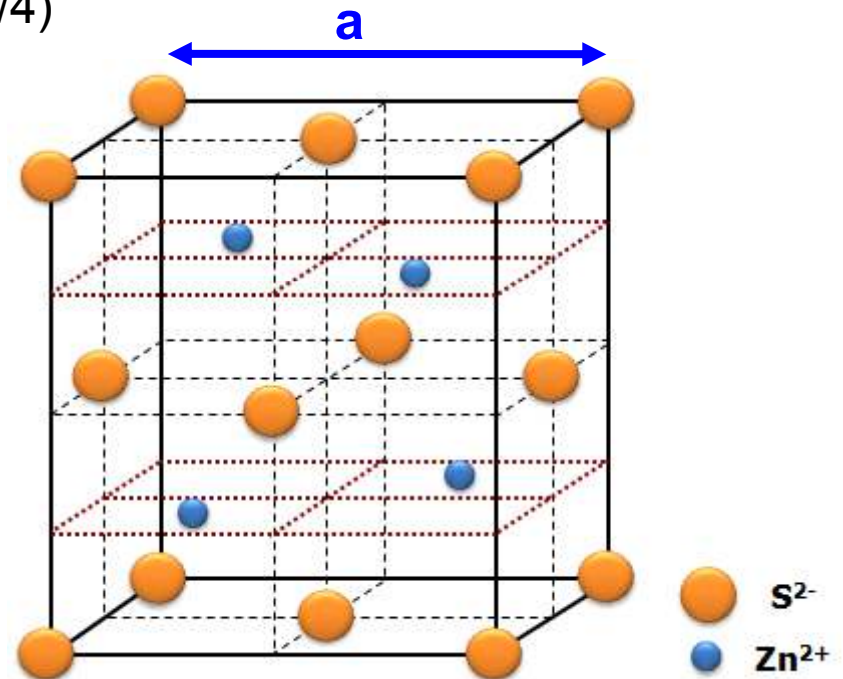
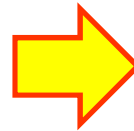
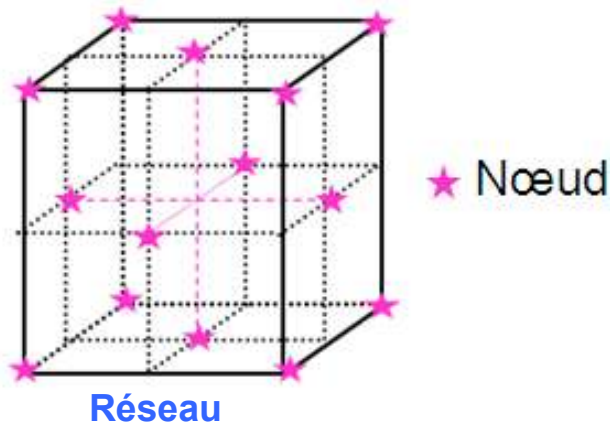
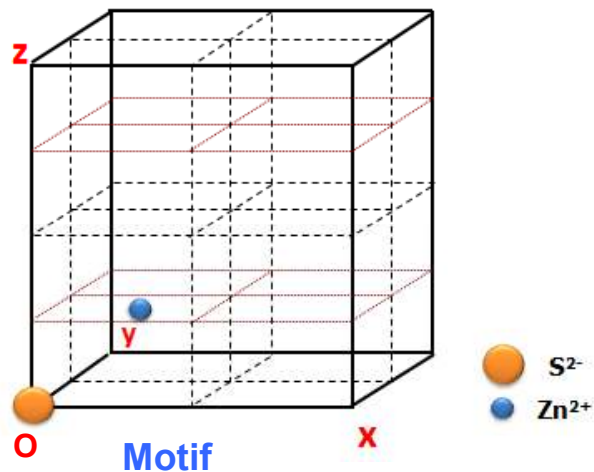
$$\sqrt{2} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-} < \sqrt{3} - 1$$

Remarque: Toutefois, il ne s'agit pas d'une règle absolue. On connaît de nombreux composés qui adoptent la structure NaCl bien que le rapport r^+/r^- soit supérieur à 0,732. Exemple: RbCl qui présente un rapport $r^+/r^- = 0,828$.

II. Cristaux ioniques parfaits

β. Structure type ZnS (Blende)

- i- Système cristallin: cubique
- ii- Mode de réseau: toutes les faces centrées (F)
- iii- Nombre de nœuds (ou de motifs) par maille = multiplicité : $m = 4$
- iv- Motif: ZnS : S^{2-} (0,0,0) et Zn^{2+} ($1/4, 1/4, 1/4$)



Vue en perspective de la maille de ZnS blende et son contenu (origine sur l'anion).

II. Cristaux ioniques parfaits

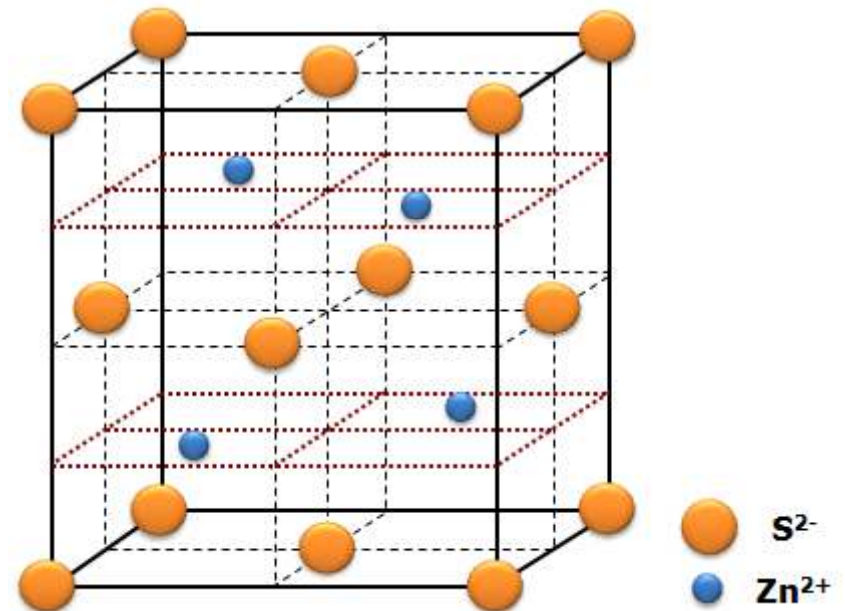
v- Description:

Les anions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'arête a et les ions Zn^{2+} occupent, **d'une manière alternée**, la moitié des sites tétraédriques de ce réseau, ou inversement.

Une 3^e description

Cette structure correspond à deux sous réseaux CFC: l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $a\sqrt{3}/4$ selon la diagonale du cube

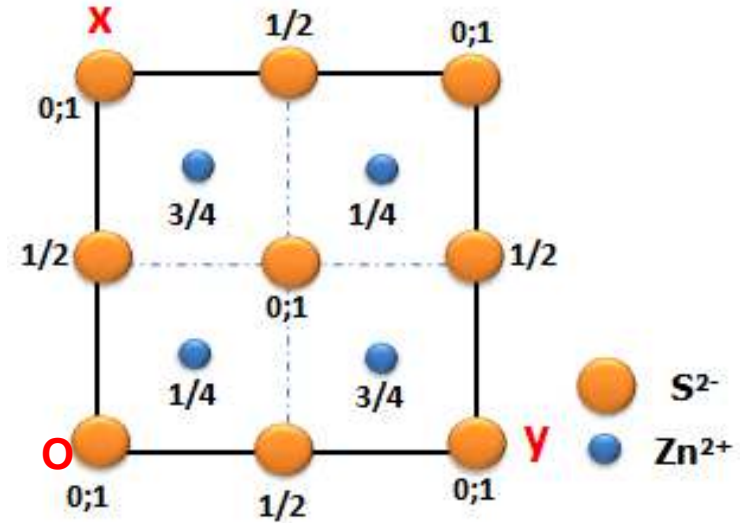
Exemples: Ce type structural existe pour ZnO, CuCl, CuBr, CdS...



Vue en perspective de la maille de ZnS blende et son contenu (origine sur l'anion).

II. Cristaux ioniques parfaits

Projection de la maille de ZnS blende et son contenu sur le plan (001)



vi- Nombre d'ions par maille:

Ions S^{2-} : 1 ion à chaque sommet: $8 \times 1/8$
 + 1 ion au centre de chaque face: $6 \times 1/2$ } = 4 ion S^{2-} / maille

Ions Zn^{2+} : 1 site tétraédrique /2: 4 } = 4 ion Zn^{2+} / maille

vii- Unité formulaire: ZnS

viii- Nombre d'unités formulairees: $Z = 4$

ix- Coordonence

Ions Zn^{2+} : 4 voisins S^{2-} à $a\sqrt{3}/4$
 Ions S^{2-} : 4 voisins Zn^{2+} à $a\sqrt{3}/4$ } Coordonence : 4-4

x- Masse volumique $M_S = 32,1 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{Zn} = 65,4 \text{ g mol}^{-1}$ $a = 5,406 \text{ Å}$

$$\rho = \frac{n_{Zn^{2+}} \times M(Zn) + n_{S^{2-}} \times M(S)}{N_A a^3}$$

ou

$$\rho_{ZnS} = \frac{Z M(ZnS)}{N_A a^3} = 3,96 \text{ g cm}^{-3}$$

II. Cristaux ioniques parfaits

xi- Compacité

$$r^+ = 0,74 \text{ \AA} ; r^- = 1,84 \text{ \AA}$$

$$\zeta = \frac{n_{\text{Zn}^{2+}} \times V_{\text{Zn}^{2+}} + n_{\text{S}^{2-}} \times V_{\text{S}^{2-}}}{a^3} = \frac{n_{\text{Zn}^{2+}} \times \left(\frac{4}{3} \pi r_+^3\right) + n_{\text{S}^{2-}} \times \left(\frac{4}{3} \pi r_-^3\right)}{a^3} = 0,702$$

xii- condition géométrique de stabilité de la structure

Contact cation/anion: selon les diagonales des petits cubes d'arête $a/2$

$$r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{4(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}}$$

Contact limite anion/anion: Selon les diagonales des faces

$$a\sqrt{2} \geq 4r^-$$

Condition stabilité: $a\sqrt{2} \geq 4r^-$

$$\Leftrightarrow \frac{4\sqrt{2}(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \geq 4r^-$$

$$\Leftrightarrow r^+ + r^- \geq \sqrt{\frac{3}{2}} r^-$$

$$\Leftrightarrow r^+ \geq \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) r^-$$

$$\Leftrightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$$

$\frac{r^+}{r^-}$ doit être aussi inférieur à $\sqrt{2} - 1$, sinon le composé adoptera une structure type NaCl

Il vient que

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-} < \sqrt{2} - 1$$

II. Cristaux ioniques parfaits

c. Validité du modèle d'un cristal ionique parfait des structures de CsCl, NaCl et ZnS blende

► Pour CsCl : $r^+ = r(\text{Cs}^+) = 1,69 \text{ \AA}$ et $r^- = r(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}$; soit $r^+/r^- = 0,934 \in [\sqrt{3}-1; 1[$

La différence d'électronégativité $\chi(\text{Cl}) - \chi(\text{Cs}) = 2,37 > 1,7$

$\Rightarrow$ La liaison Cs-Cl est une liaison purement ionique

► Pour NaCl : $r^+ = r(\text{Na}^+) = 0,97 \text{ \AA}$ et $r^- = r(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}$; soit $r^+/r^- = 0,536 \in [\sqrt{2}-1; \sqrt{3}-1[$

La différence d'électronégativité $\chi(\text{Cl}) - \chi(\text{Na}) = 2,23 > 1,7$

$\Rightarrow$ La liaison Na-Cl est une liaison purement ionique

► Pour ZnS: $r^+ = r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$ et $r^- = r(\text{S}^{2-}) = 1,84 \text{ \AA}$; soit $r^+/r^- = 0,402 \in [\sqrt{\frac{3}{2}}-1; \sqrt{2}-1[$

La différence d'électronégativité $\chi(\text{S}) - \chi(\text{Zn}) = 0,93 < 1,7$ induit un faible caractère ionique de seulement 21%

$\Rightarrow$ La liaison Zn-S est une liaison ionocovalente ($a_{\text{exp}} < a_{\text{th}}$)

Le modèle d'un cristal purement ionique est validé, si l'écart relatif entre la valeur théorique et la valeur expérimentale du paramètre de la maille (ou de la distance anion-cation) n'est pas significatif.

$$\left| \frac{a_{\text{exp}} - a_{\text{th}}}{a_{\text{exp}}} \right|$$

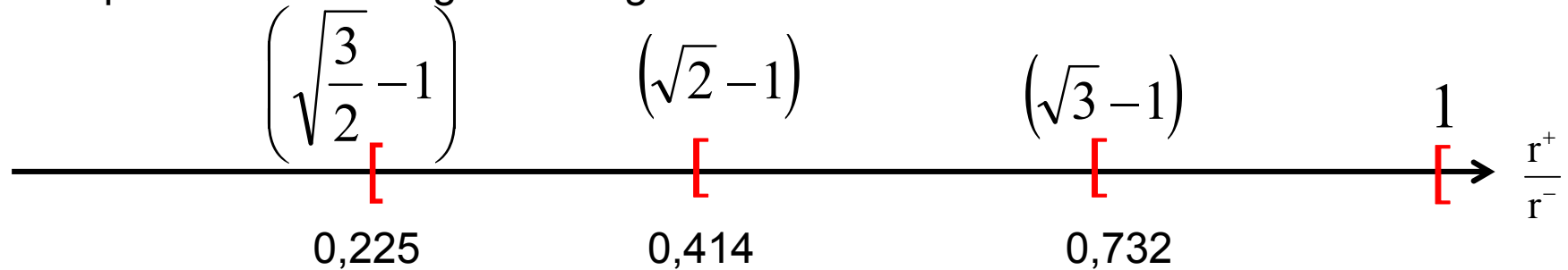
II. Cristaux ioniques parfaits

d. Résumé sur les structures ioniques MX

En conclusion, le type structural adopté par un composé ionique constitué d'un anion et d'un cation (structure MX) dépend du rapport des rayons ioniques r^+/r^- .

Le rapport des rayons ioniques détermine la coordinence.

Il est possible de distinguer trois grands domaines :

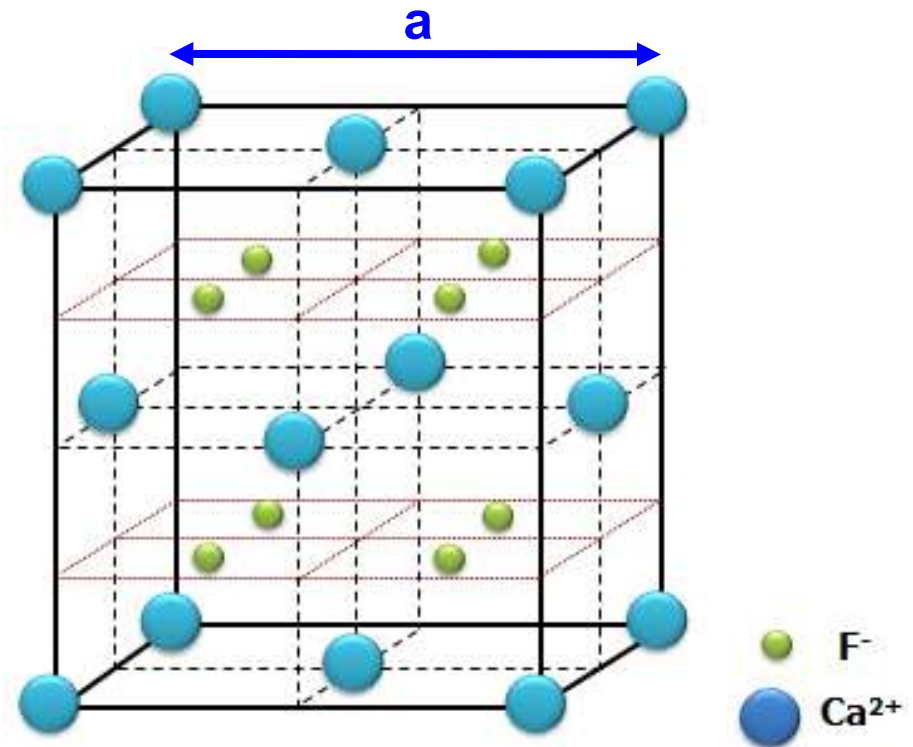
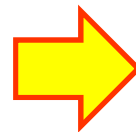
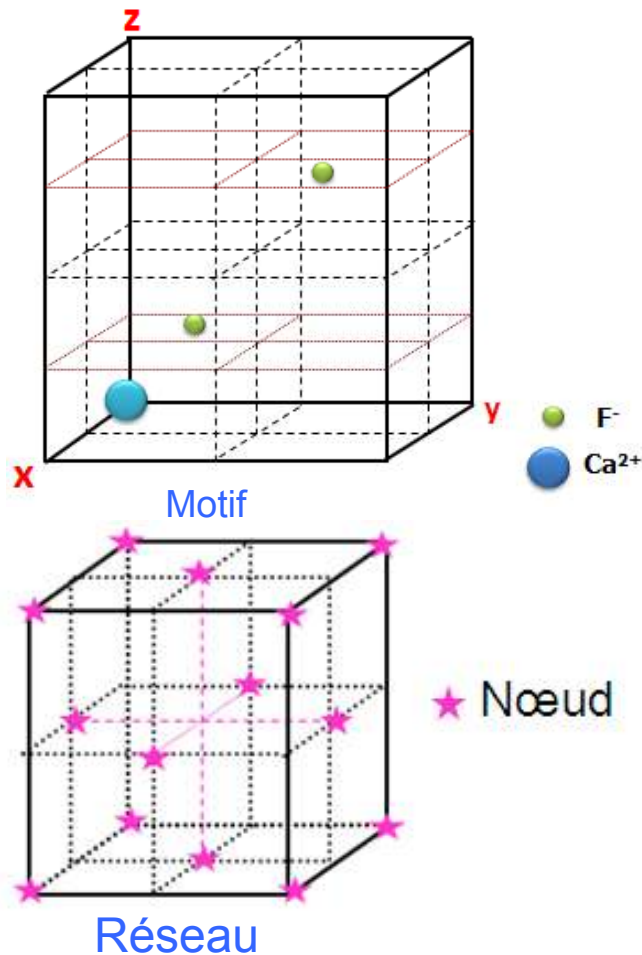


Type structural	ZnS Blende	NaCl	CsCl
Sites occupés	La ½ des sites tétraédriques	Tous les Sites octaédriques	Tous les sites cubiques
Z	4	4	1
Coordinence	4-4	6-6	8-8
Exemples	BeS, BeO, MgTe	LiI, CaS, SrS	CsI, CsBr

II. Cristaux ioniques parfaits

2. Structure type MX_2 : cas de la fluorine CaF_2

- i- Système cristallin: cubique
- ii- Mode de réseau: toutes les faces centrées (F)
- iii- Nombre de nœuds par maille: $m = 4$
- iv- Motif: CaF_2 : Ca^{2+} (0,0,0) et F^- ($1/4, 1/4, 1/4$) et ($3/4, 3/4, 3/4$)



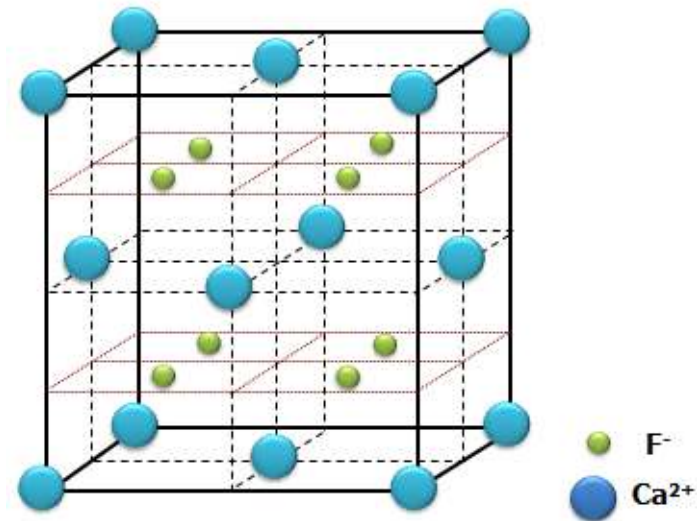
Vue en perspective de la maille de CaF_2 et son contenu (origine sur le cation)

II. Cristaux ioniques parfaits

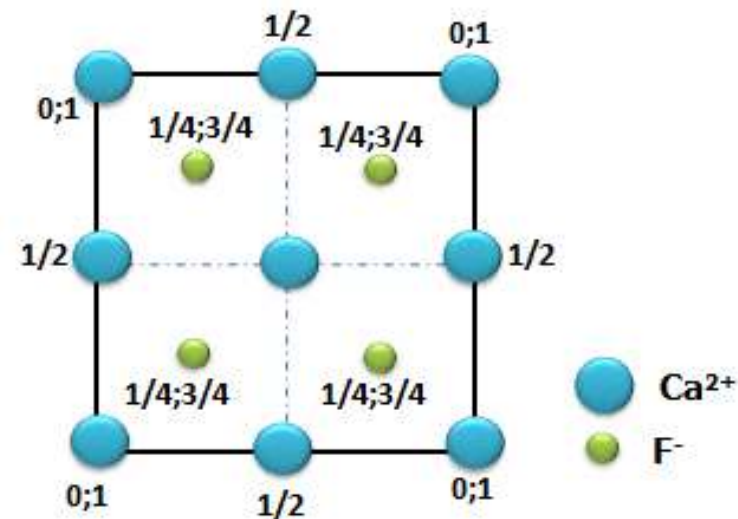
v- Description:

Les cations Ca^{2+} forment un réseau CFC et les anions F^- occupent tous les sites tétraédriques de ce réseau.

Exemples: Ce type de structure existe dans CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , SrCl_2 , SnF_2 , PbF_2 , CeO_2



*Vue en perspective
de la maille de CaF_2 (origine sur le cation)*



*Projection de la maille de CaF_2
sur le plan (001).*

II. Cristaux ioniques parfaits

vi- Nombre d'ions par maille:

Ions Ca^{2+} : 4 ions Ca^{2+} / maille

(sous-réseau cationique cfc)

Ions F^- : 8 ions F^- / maille

(les F^- occupent tous les sites tétraédriques du sous-réseau cationique)

vii- Unité formulaire: CaF_2

viii- Nombre d'unités formulaires: $Z = 4$

ix- Coordinence

Ions F^- :	4 voisins Ca^{2+} à $a\sqrt{3}/4$	} Coordinence (8 - 4)
Ions Ca^{2+} :	8 voisins F^- à $a\sqrt{3}/4$	

x- Masse volumique $M_{\text{F}} = 19 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{Ca}} = 40 \text{ g mol}^{-1}$ $a = 5,36 \text{ \AA}$

$$\rho = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}} \times M(\text{Ca}) + n_{\text{F}^-} \times M(\text{F})}{N_{\text{A}} a^3}$$

ou

$$\rho_{\text{CaF}_2} = \frac{Z M(\text{CaF}_2)}{N_{\text{A}} a^3} = \dots\dots\dots$$

xi- Compacité

$$r^+ = 1,12 \text{ \AA} ; r^- = 1,31 \text{ \AA}$$

$$\zeta = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}} \times V_{\text{Ca}^{2+}} + n_{\text{F}^-} \times V_{\text{F}^-}}{a^3} = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}} \times \left(\frac{4}{3} \pi r_+^3\right) + n_{\text{F}^-} \times \left(\frac{4}{3} \pi r_-^3\right)}{a^3} = \dots\dots\dots$$

II. Cristaux ioniques parfaits

xii- Condition géométrique de stabilité de la structure

Contact cation/anion: *sur les diagonales des petits cubes d'arête $a/2$:*

$$r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{4(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}}$$

Contact limite anion/anion:

Selon les arêtes du petit cube d'arête $a/2$

$$\frac{a}{2} \geq 2r^-$$

Condition stabilité:

$$\frac{a}{2} \geq 2r^- \Leftrightarrow \frac{4(r^+ + r^-)}{2\sqrt{3}} \geq 2r^-$$

$$\Leftrightarrow r^+ + r^- \geq \sqrt{3} r^-$$

$$\Leftrightarrow r^+ \geq (\sqrt{3} - 1)r^-$$

$$\Leftrightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1$$

or

$$\frac{r_{\text{Ca}^{2+}}}{r_{\text{F}^-}} = \frac{1,12}{1,36} = 0,82 < 1$$

Il vient que

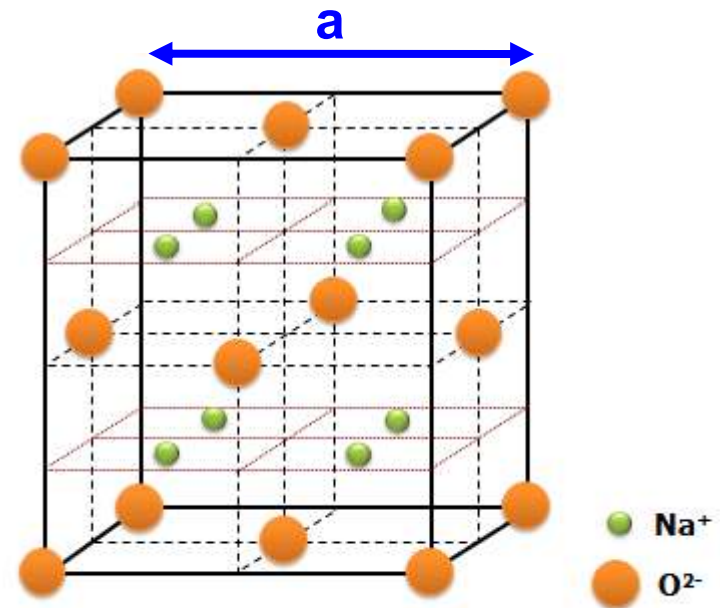
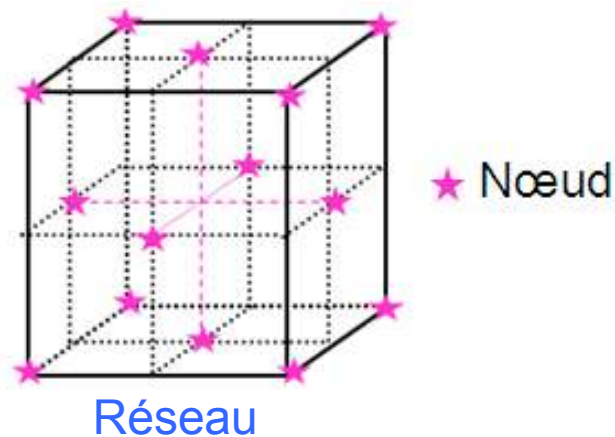
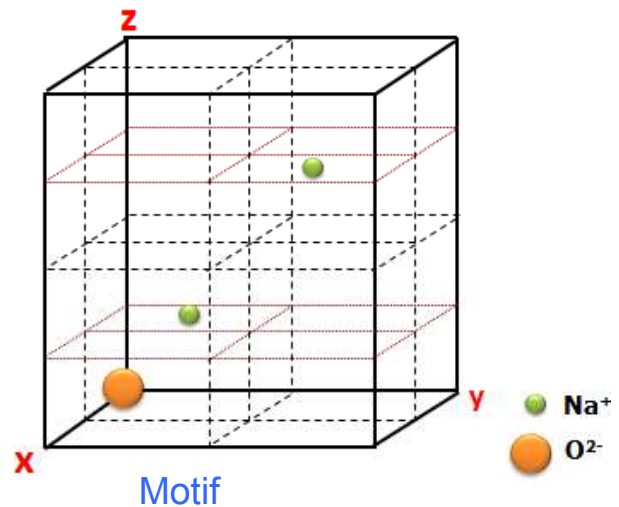
$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1$$

NB: Ce domaine de stabilité n'est valable que pour les composés de la famille MX_2 où la coordinence cation-anion est 8-4

II. Cristaux ioniques parfaits

3. Structure type M_2X : cas de l'antifluorine Na_2O

- i- Système cristallin: cubique
- ii- Mode de réseau: toutes les faces centrées (F)
- iii- Nombre de nœuds par maille: $m = 4$
- iv- Motif: Na_2O : O^{2-} (0,0,0) et Na^+ ($1/4, 1/4, 1/4$) et ($3/4, 3/4, 3/4$)



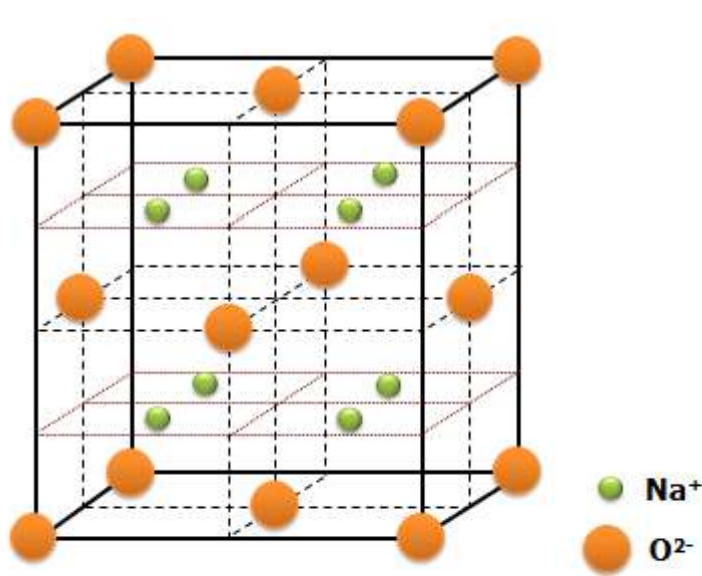
Vue en perspective de la maille de Na_2O et son contenu (origine sur l'anion)

II. Cristaux ioniques parfaits

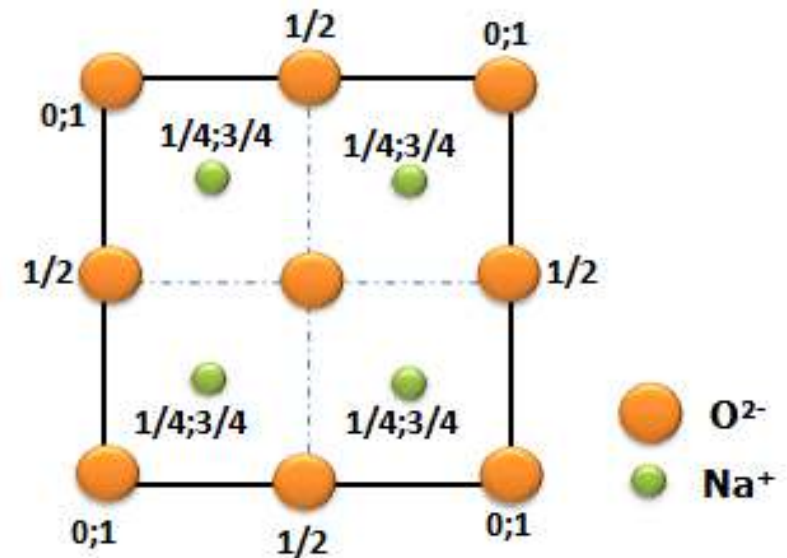
v- Description:

Les anions O^{2-} forment un réseau CFC et les cations Na^+ occupent tous les sites tétraédriques de ce réseau.

Exemples: Ce type de structure existe dans des oxydes, des sulfures, sélénures, tellures de lithium, sodium, potassium ainsi que Cu_2S , Cu_2Se



*Vue en perspective
de la maille de Na_2O (origine
sur l'anion)*



*Projection de la maille de Na_2O
sur le plan (001).*

II. Cristaux ioniques parfaits

vi- Nombre d'ions par maille:

Ions O^{2-} : 4 ions O^{2-} / maille (sous-réseau anionique cfc)

Ions Na^+ : 8 ions Na^+ / maille

(les Na^+ occupent tous les sites tétraédriques du sous-réseau anionique)

vii- Unité formulaire: Na_2O

viii- Nombre d'unités formulaires: $Z = 4$

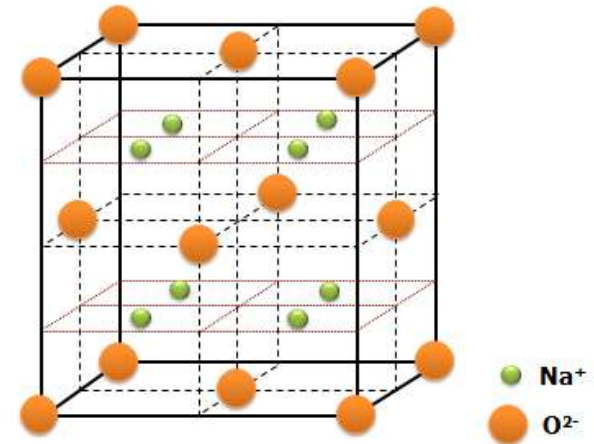
ix- Coordinence Ions Na^+ : 4 voisins O^{2-} à $a\sqrt{3}/4$
 Ions O^{2-} : 8 voisins Na^+ à $a\sqrt{3}/4$ } Coordinence : 4 - 8

x- Masse volumique $M_{Na} = 23 \text{ g mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g mol}^{-1}$ $a = 5,55 \text{ Å}$

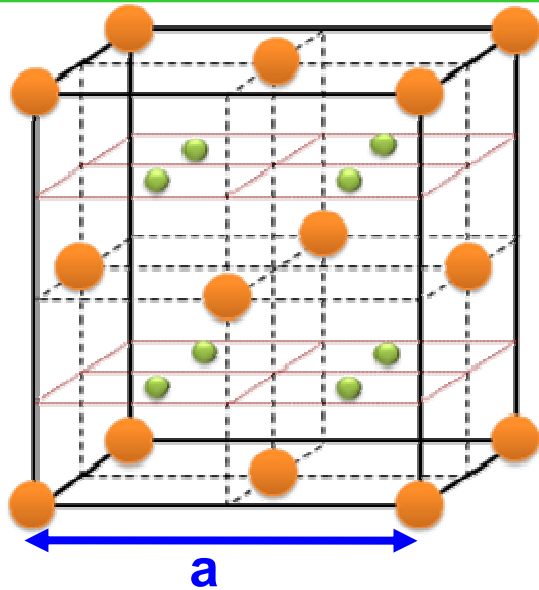
$$\rho = \frac{n_{Na^+} \times M(Na) + n_{O^{2-}} \times M(O)}{N_A a^3} \quad \text{ou} \quad \rho_{Na_2O} = \frac{n_{Na_2O/maille} M(Na_2O)}{N_A a^3} =$$

xi- Compacité $r^+ = 0,97 \text{ Å}$; $r^- = 1,40 \text{ Å}$

$$\zeta = \frac{n_{Na^+} \times V_{Na^+} + n_{O^{2-}} \times V_{O^{2-}}}{a^3} = \frac{n_{Na^+} \times \left(\frac{4}{3} \pi r_+^3\right) + n_{O^{2-}} \times \left(\frac{4}{3} \pi r_-^3\right)}{a^3} = \dots$$



II. Cristaux ioniques parfaits



xii- condition géométrique de stabilité de la structure

Contact cation/anion:

selon les diagonales des petits cubes d'arête $a/2$

$$r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{4(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}}$$

Contact limite anion/anion:

Selon les diagonales des faces $a\sqrt{2} \geq 4r^-$

Condition stabilité: $a\sqrt{2} \geq 4r^- \Leftrightarrow \frac{4\sqrt{2}(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \geq 4r^-$

$$\Leftrightarrow r^+ + r^- \geq \sqrt{\frac{3}{2}}r^-$$

$$\Leftrightarrow r^+ \geq \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r^-$$

$$\Leftrightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$$

$\frac{r^+}{r^-}$ doit être aussi inférieur à $\sqrt{2} - 1$, sinon la coordinnence cationique serait égale 6

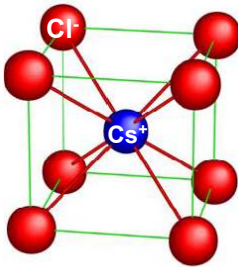
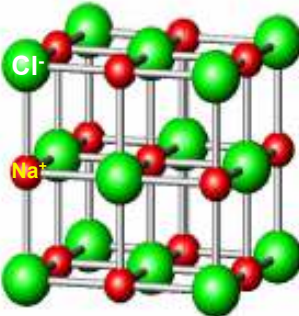
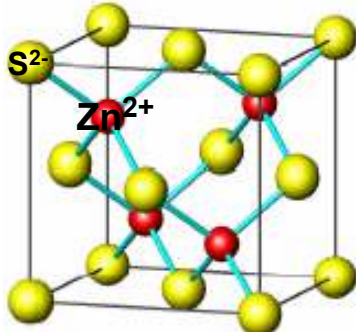
Il vient que

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-} < \sqrt{2} - 1$$

NB: Ce domaine de stabilité n'est valable que pour les composés de la famille M_2X où la coordinnence cation-anion est 4-8

Testez vos connaissances

Compléter le tableau suivant:

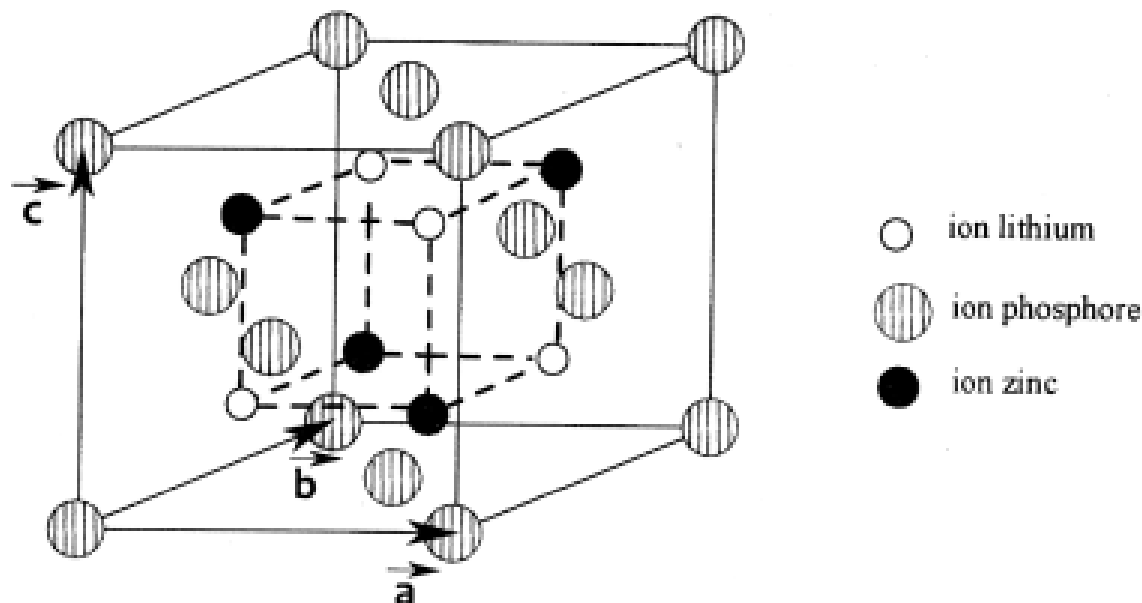
Type structural	CsCl	NaCl	ZnS Blende
Vue en perspective de la maille			
Projection cotée de la maille et son contenu sur le plan (x,y)			
Coordonnées réduites des cations et des anions			
Nombre de cations par maille			

Testez vos connaissances

Type structural	CsCl	NaCl	ZnS Blende
Nombre d'anions par maille			
Motif			
Nombre de motif par maille			
Nature des Sites occupés			
Coordinance			
Condition de stabilité $? \leq \frac{r^+}{r^-} < ?$			
Représentation du plan (002) et son contenu			
Représentation du plan (110) et son contenu			

Problème , Concours Technologie – Session Juin 2010

Le composé LiZnP peut être décrit en première approximation comme un cristal ionique, il cristallise dans le système cubique de paramètre $a=5,78\text{\AA}$.

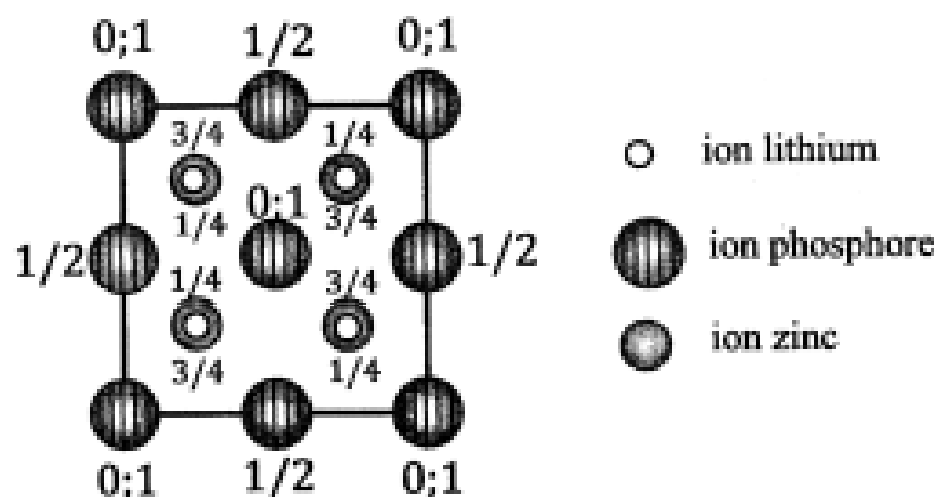


- 1) A l'aide de la représentation en perspective de la maille et de son contenu ci-dessus, donner une description de la maille.
- 2) Représenter la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan appartenant à la famille (001) et passant par l'origine et préciser la côte de chacun des ions.
- 3) Donner les coordonnées réduites des ions P^{3-} .
- 4) Déterminer les coordinences des cations par rapport aux ions phosphore.

- 5) Calculer le nombre de groupements formulaires par maille.
- 6) Préciser, en justifiant, la charge q^- de l'ion phosphore.
- 7) Donner l'expression puis calculer :
 - 7-a) le rayon ionique de P^{q^-} dans l'hypothèse d'une tangence entre les ions Zn^{2+} et P^{q^-} .
 - 7-b) La masse volumique de $LiZnP$.
 - 7-c) La compacité du réseau de $LiZnP$.

1) Les ions phosphate occupent un réseau CFC et les ions lithium et zinc occupent la moitié des sites (T) de façon alternés.

2)



3) Les coordonnées réduites de P^{q-} sont $(0,0,0)$; $(1/2,1/2,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$

4)

La coordinence de l'ion Lithium = 4 car il est entouré de 4 ions P^{q-} .

La coordinence de l'ion zinc = 4 car il est entouré de 4 ions P^{q-} .

5)

$$n_{\text{ion}}(\text{Li}^+) = 4$$

$$n_{\text{ion}}(\text{Zn}^{2+}) = 4$$

$$n_{\text{ion}}(\text{P}^{3-}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$n_{\text{gf}}(\text{LiZnP}) = 4$$

6) L'électroneutralité :

$$+I + II + q^- = 0$$

$$q^- = -III$$

7-a) Les ions Zn^{2+} et P^{3-} sont tangents selon la grande diagonale du petit cube d'arête $a/2$:

$$r_{\text{Zn}^{2+}} + r_{\text{P}^{3-}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

$$r_{\text{P}^{3-}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - r_{\text{Zn}^{2+}}$$

Application numérique :

$$r_{\text{P}^{3-}} = \frac{5,78 \times \sqrt{3}}{4} - 0,74 = 1,76 \text{ \AA}$$

7-b) La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{\text{gr}}(\text{LiZnP}) \times (M_{\text{Li}} + M_{\text{Zn}} + M_{\text{P}})}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{4 \times (6,94 + 65,38 + 30,97)}{6,023 \times 10^{23} \times (5,78 \times 10^{-8})^3} = 3,55 \text{ g.cm}^{-3}$$

7-c) La compacité s'écrit :

$$\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \frac{(n_{\text{ion}}(\text{Li}^+) \times r_{\text{Li}^+}^3 + n_{\text{ion}}(\text{Zn}^{2+}) \times r_{\text{Zn}^{2+}}^3 + n_{\text{ion}}(\text{P}^{3-}) \times r_{\text{P}^{3-}}^3)}{a^3}$$

Application numérique :

$$\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \frac{(4 \times 0,68^3 + 4 \times 0,74^3 + 4 \times 1,76^3)}{5,78^3} = 0,54$$