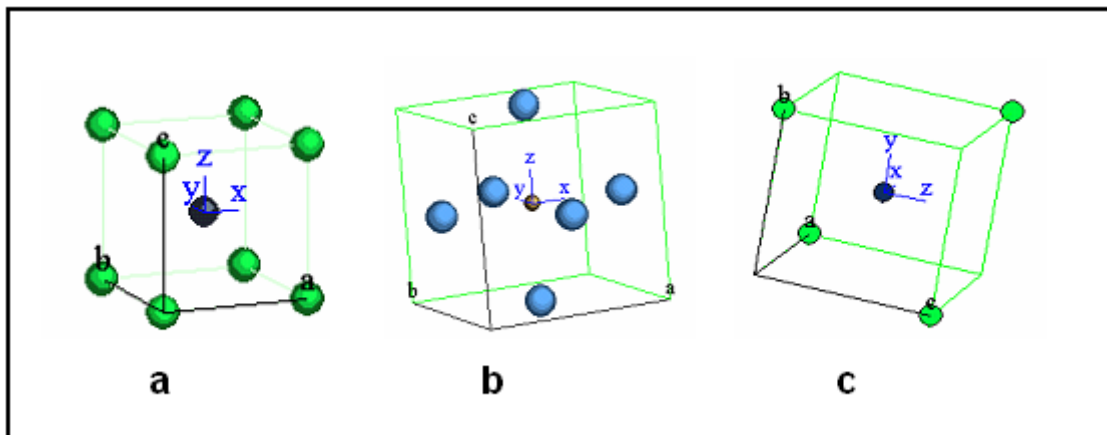


CHAPITRE 5

STRUCTURE IONIQUE

I- CONCEPTION DE LA STRUCTURE IONIQUE

Généralement, un ion a tendance de s'entourer du maximum d'ions de signe opposé et réalise ainsi un nombre de coordination maximal.



Polyèdres de coordination : **a** - coordination 8-cubique
b - coordination 6-octaédrique
c - coordination 4-tétraédrique

Les anions sont généralement les ions les plus volumineux et tendent à se disposer en assemblage le plus compact possible.

Les cations occupent les interstices de ces assemblages.

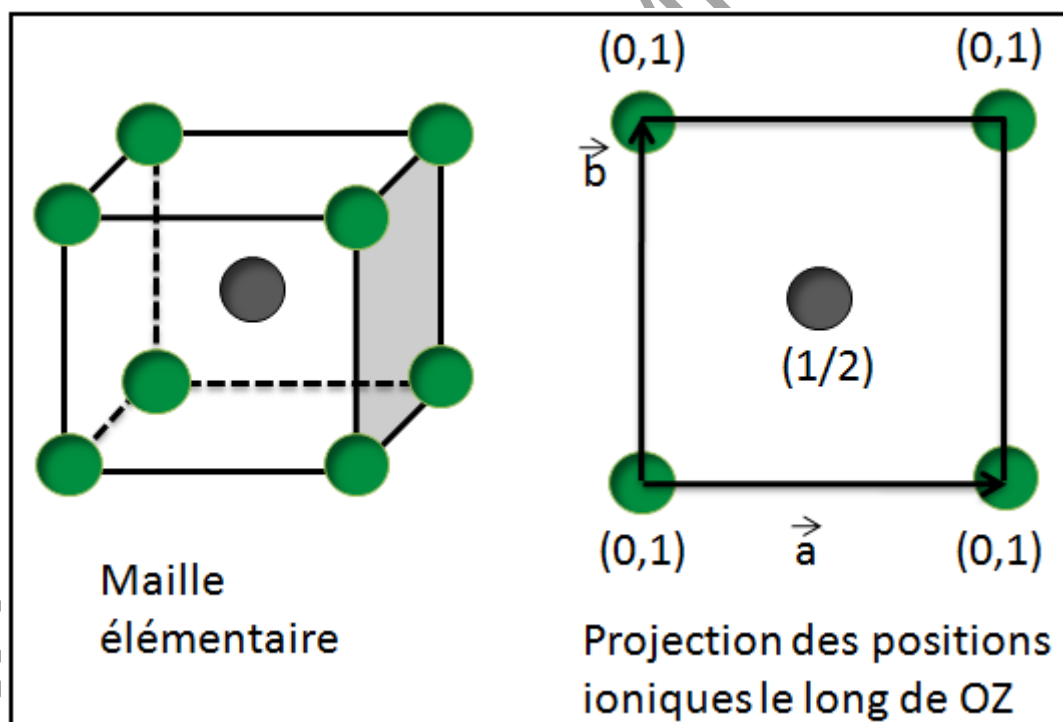
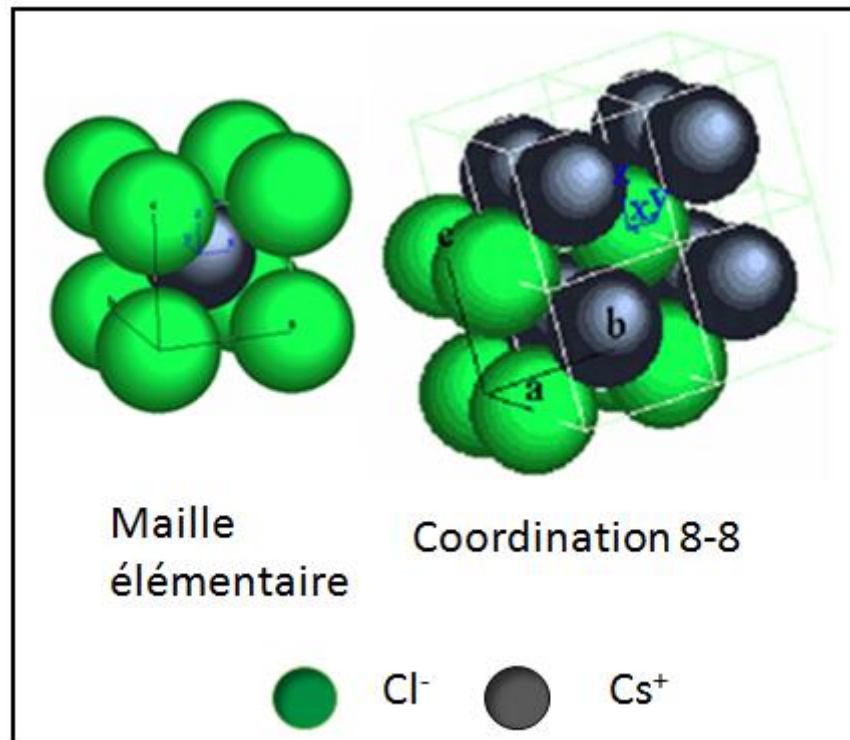
La stabilité de la structure est réalisée quand la plus courte distance anion - cation est égale à la somme des rayons du cation et de l'anion ($r^+ + r^-$).

Si le cation flotte dans l'interstice, la structure devient instable et va tendre vers un type différent de coordination, donc le rapport $x = \frac{r^+}{r^-}$ va imposer le type de structure.

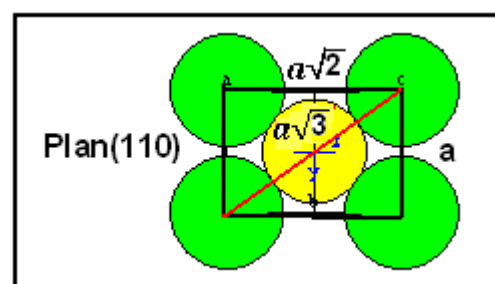
II- RESEAUX IONIQUES DES COMPOSES MX

II-1 Coordination 8-8 structure type CsCl

La maille est cubique simple d'anions Cl^- , les cations Cs^+ occupent le centre du cube, ce qui correspond au nombre de coordination 8 pour le cation comme pour l'anion. Le réseau des cations se déduit de celui des anions par translation du vecteur $\vec{t} = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$.



Le contact des ions se fait le long de la diagonale du cube:



➔ La stabilité de la structure est définie par :

- Contact anion-cation : $r^+ + r^- = a \frac{\sqrt{3}}{2}$
- Assemblage des sphères anioniques rigides : $r^- \leq \frac{a}{2}$

donc la condition sur x pour que la coordination soit cubique :

$$x = \frac{r^+}{r^-} \geq 0,732$$

➔ L'appartenance à la maille :

$$Z_{\text{Cl}^-} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ anion } \text{Cl}^-$$

$$Z_{\text{Cs}^+} = 1 = 1 \text{ cation } \text{Cs}^+$$

$$Z_{\text{CsCl}} = 1 \text{ motif formulaire}$$

➔ Les coordonnées réduites des ions :

- $\text{Cl}^- : (0,0,0)$;
- $\text{Cs}^+ : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

➔ Longueur de la liaison $\text{Cl} - \text{Cs} = a \frac{\sqrt{3}}{2}$

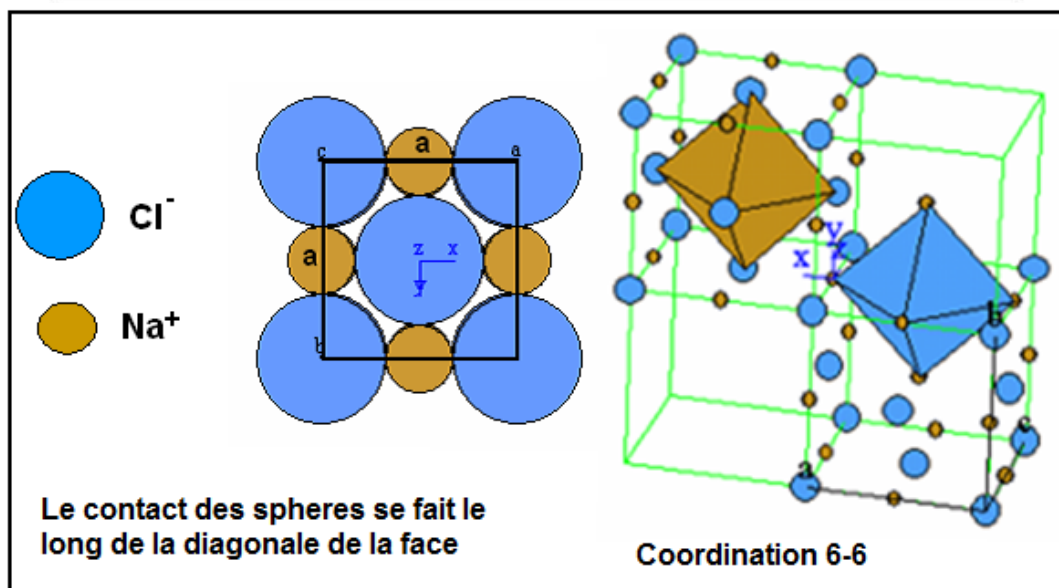
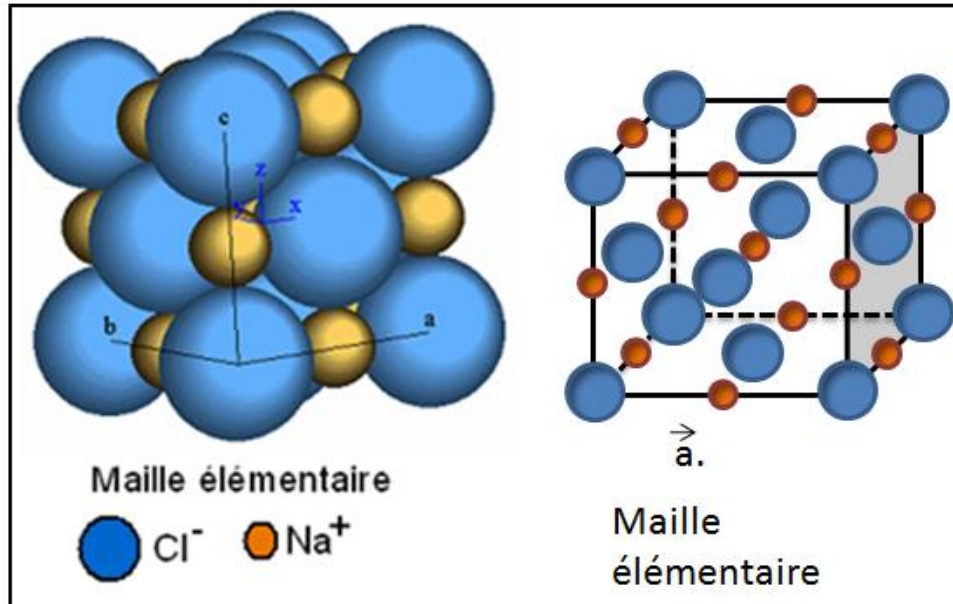
➔ Caractéristiques structurales:

Motif formulaire	CsCl	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Cubique P	Compacité : $C = 0.63$ $\text{distances inter-ioniques} = a \frac{\sqrt{3}}{2}$
Motif périodique	CsCl	$a = 4.123 \text{ \AA}$ $Z = 1$; $\rho = 3.99 \text{ g.cm}^{-3}$ $\vec{r} = \frac{1}{2} (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$
Positions ioniques	$\text{Cl}^- : (0,0,0)$ $\text{Cs}^+ : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$d_{\text{Cs}^+ - \text{Cl}^-} = 3.571 \text{ \AA}$ $r_{\text{Cs}^+} = 1.67 \text{ \AA}$ $r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$ $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} = 0.92$ Coordinance • $[\text{Cs}^+] = 8$ • $[\text{Cl}^-] = 8$

Exemples de structure type CsCl : CsBr ; CsI ; TlBr

II -2 - Coordination 6-6 structure type NaCl

La maille est cubique à faces centrées d'anions Cl^- les cations Na^+ occupent les sites octaédriques de la structure c'est à dire les milieux des arêtes et le centre du cube, ce qui correspond à un nombre de coordination 6 pour les cations comme pour les anions. Le réseau des cations se déduit de celui des anions par translation du vecteur $\vec{t} = \frac{1}{2}\vec{a}$.



La stabilité de la structure est définie par :

- Contact anion-cation : $r^+ + r^- = \frac{a}{2}$
 - Assemblage des sphères anioniques rigides : $r^- \leq a \frac{\sqrt{2}}{4}$
- donc la condition sur x pour que la coordination soit octaédrique :

$$0,732 > x = \frac{r^+}{r^-} \geq 0,414$$

➡ L'appartenance à la maille est :

$$Z_{Cl^-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ anions } Cl^-$$

$$Z_{Na^+} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ cations } Na^+$$

$$Z_{NaCl} = 4 \text{ motifs formulaires}$$

➡ Les coordonnées réduites des ions :

• $Na^+ : (\frac{1}{2}, 0, 0); (0, \frac{1}{2}, 0); (0, 0, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}).$

• $Cl^- : (0, 0, 0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}).$

➡ Longueur de la liaison $Na - Cl = \frac{a}{2}$

➡ Caractéristiques structurales:

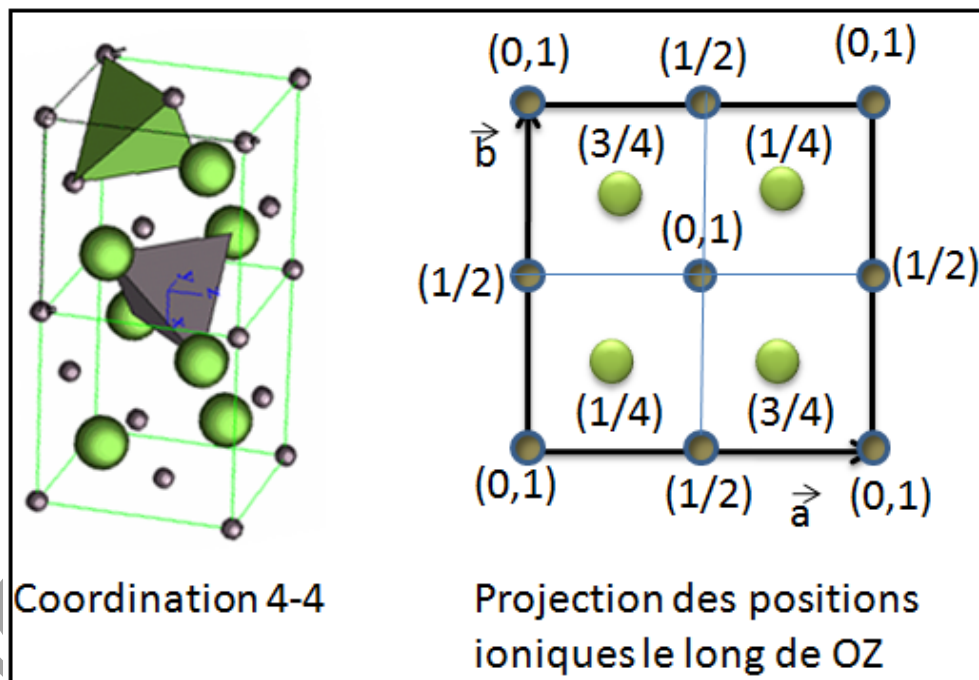
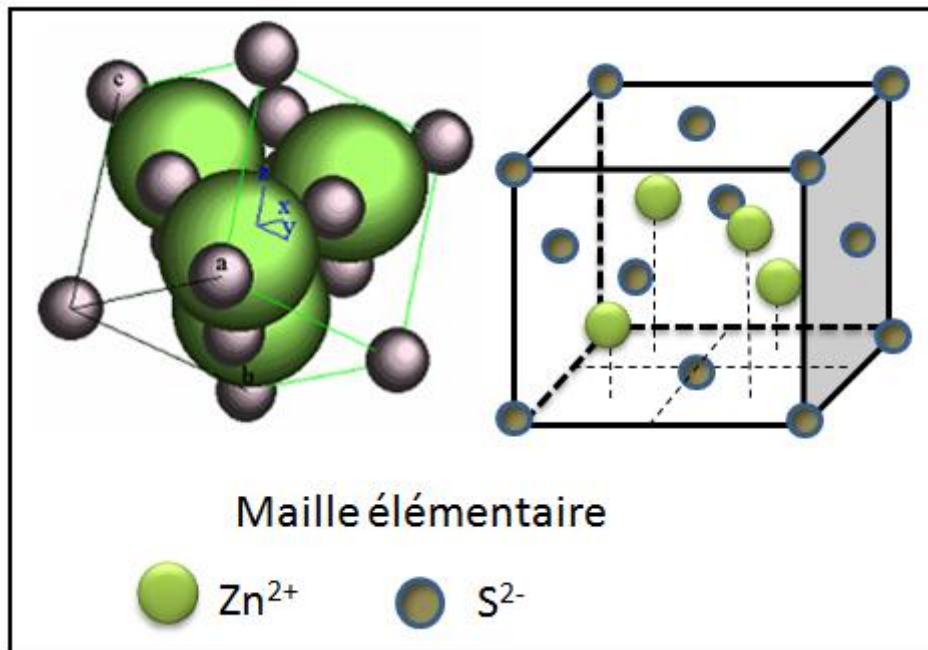
Motif formulaire	NaCl	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Cubique F	Compacité : $C = 0.644$
Motif périodique	NaCl	distances inter-ioniques = $\frac{a}{2}$
Positions ioniques	$Cl^- : (0, 0, 0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}).$ $Na^+ : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (0, 0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, 0, 0).$	$a = 5.64 \text{ \AA}$ $Z = 4$; $\rho = 2.165 \text{ g.cm}^{-3}$ $\vec{t} = \frac{1}{2}(\vec{a})$ $d_{Na^+ - Cl^-} = 2.82 \text{ \AA}$ $r_{Na^+} = 0.99 \text{ \AA}$ $r_{Cl^-} = 1.81 \text{ \AA}$ $r_{cation}/r_{anion} = 0.54$ Coordination $[Na^+] = 6 ; [Cl^-] = 6$

Exemples de structure type NaCl : LiF ; NaF ; NaBr

II -3 - Coordination 4-4 structure type blende

La blende est une variété allotropique du sulfure de zinc de formule ZnS. Les ions sulfure S^{2-} occupent un réseau cubique à faces centrées et les ions Zn^{2+} un autre réseau cubique à faces centrées se déduisant du premier par une translation $\vec{t} = \frac{1}{4}(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$. Les cations Zn^{2+} ou les anions S^{2-} occupent la moitié des interstices tétraédriques de la maille

CFC des ions S^{2-} ou Zn^{2+} . Chaque ion Zn^{2+} est entouré tétraédriquement par quatre ions S^{2-} et vice versa, d'où la coordination est tétraédrique.



La stabilité de la structure est définie par :

- Contact anion-cation : $r^+ + r^- = a \frac{\sqrt{3}}{4}$
- Assemblage des sphères anioniques rigides : $r^- \leq a \frac{\sqrt{2}}{4}$

donc la condition sur x pour que la coordination soit tétraédrique :

$$0,414 > x = \frac{r^+}{r^-} \geq 0,225$$

➔ L'appartenance à la maille est :

$$Z_{S^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ anions } S^{2-}$$

$$Z_{Zn^{2+}} = 4 \text{ cations } Zn^{2+}$$

$$Z_{ZnS} = 4 \text{ motifs formulaires}$$

➔ Les coordonnées réduites des ions :

$$S^{2-} : \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right).$$

$$Zn^{2+} : (0,0,0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right).$$

➔ Longueur de la liaison $Zn - S = a \frac{\sqrt{3}}{4}$

➔ Caractéristiques structurales:

Motif formulaire	ZnS	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Cubique F	Compacité : $C = 0.702$ $distances \text{ inter-ioniques} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$
Motif périodique	ZnS	$a = 5.409 \text{ \AA}$ $Z = 4$; $\rho = 4.1 \text{ g.cm}^{-3}$ $\vec{t} = 1/4 (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$
Positions ioniques	$Zn^{2+}: (0,0,0)$ $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right).$ $S^{2-}: \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right).$	$d_{Zn-S} = 2.342 \text{ \AA}$ $r_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$ $r_{S^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}$ $r_{cation}/r_{anion} = 0.402$ Coordination $[Zn^{2+}] = 4; [S^{2-}] = 4$

Exemples de structure type blende : $CuCl$; $CuBr$; AgI

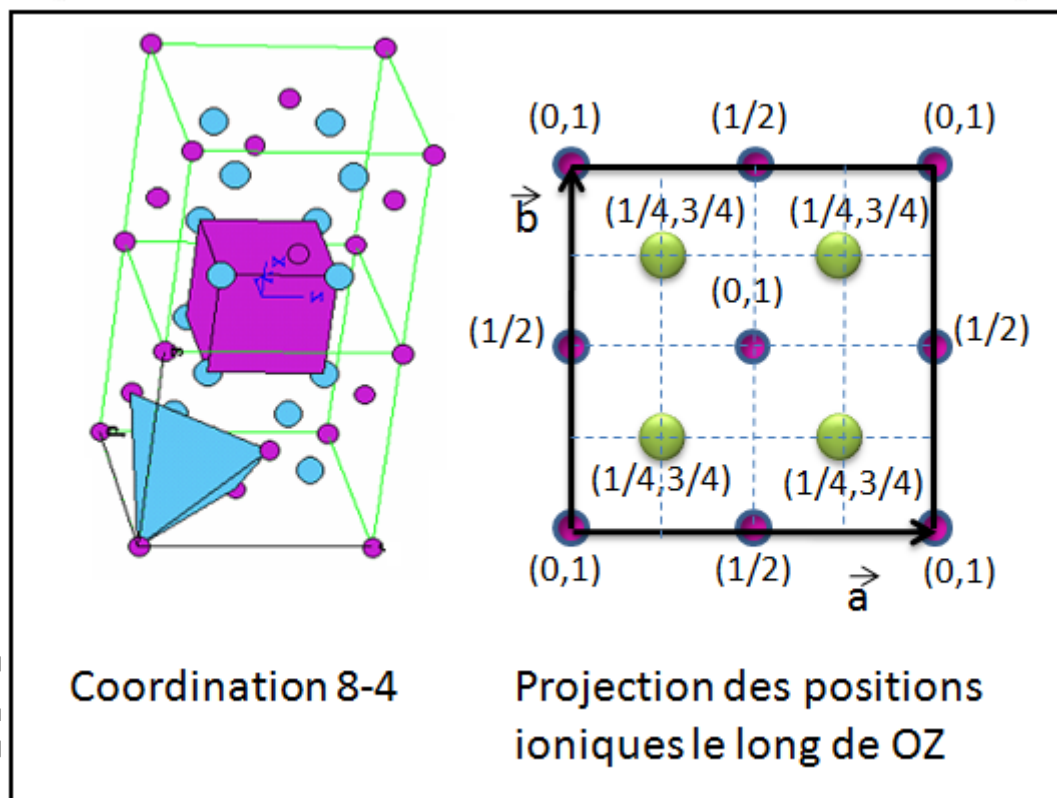
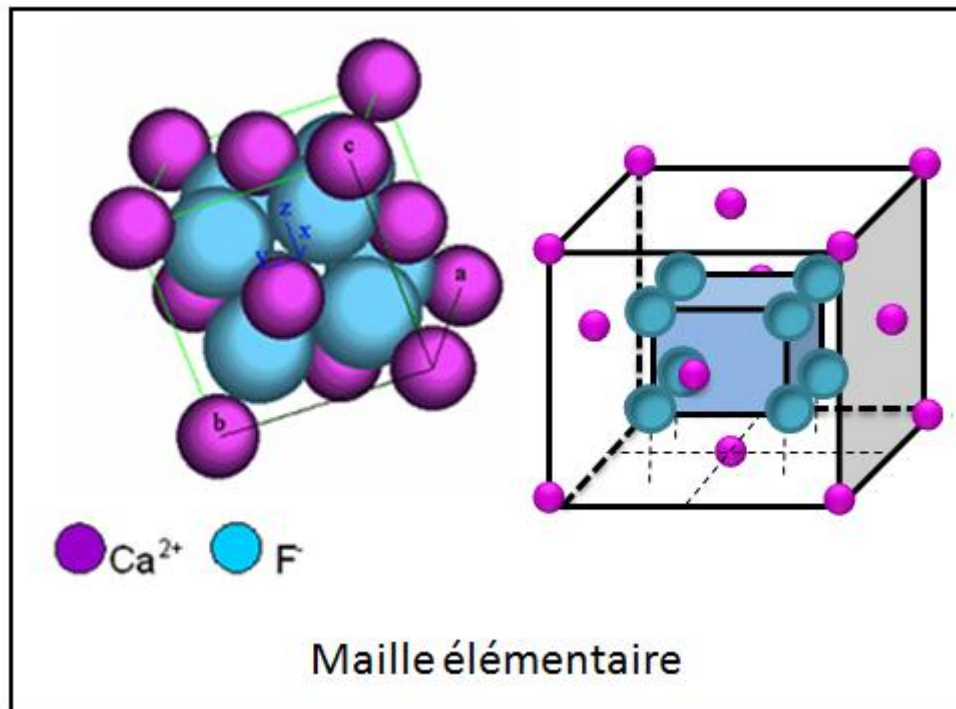
III- RESEAUX IONIQUES DES COMPOSES MX_2

COORDINATION 8- 4 STRUCTURE TYPE FLUORINE CaF_2

Pour les composés MX_2 , le nombre de coordination du cation est double de celui de l'anion. La structure des cations est CFC, les anions occupent les interstices tétraédriques, les anions ont une structure cubique primitive, le cation occupe le centre d'un cube sur deux, la coordination est cubique.

$$N_c (\text{cation}) = 8 \text{ (coordination cubique)}$$

$$N_c (\text{anion}) = 4 \text{ (coordination tétraédrique)}$$



La stabilité de la structure est définie par :

- Contact anion-cation : $r^+ + r^- = a \frac{\sqrt{3}}{4}$
- Assemblage des sphères anioniques rigides : $2r^- \leq \frac{a}{2}$

donc la condition sur x pour que la coordination soit tétraédrique des anions et cubique des cations :

$$x = \frac{r^+}{r^-} \geq 0,732$$

➔ L'appartenance à la maille est :

$$Z_{\text{Ca}^{2+}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ cations } \text{Ca}^{2+}$$

$$Z_{\text{F}^-} = 8 = 8 \text{ anions. } \text{F}^-$$

$$Z_{\text{CaF}_2} = 4 \text{ motifs formulaires}$$

➔ Les coordonnées réduites des ions :

• Ca^{2+} : $(0,0,0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$.

• F^- : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$.
 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$.

➔ Longueur de la liaison $\text{Ca} - \text{F} = a \frac{\sqrt{3}}{4}$

➔ Caractéristiques structurales:

Motif formulaire	CaF_2	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Cubique F	Compacité : $C = 0.641$ $a = 5.363 \text{ \AA}$
Motif périodique	CaF_2	
Positions ioniques	Ca^{2+} : $(0,0,0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. F^- : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$.	$\text{distances inter-ioniques} = a \frac{\sqrt{3}}{4}$ $Z = 4$; $\rho = 3.36 \text{ g.cm}^{-3}$ $r_{\text{F}^-} = 1.12 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.31 \text{ \AA}$ $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} = 1.17$ $d_{\text{Ca-F}} = 2.322 \text{ \AA}$ Coordination • $[\text{Ca}^{2+}] = 8$ • $[\text{F}^-] = 4$

Remarque : la structure de l'antifluorine M_2X est décrite de la manière suivante: la structure des anions est CFC, les cations occupent les interstices tétraédriques, exemple K_2O .

Applications directes du cours

Application N°1



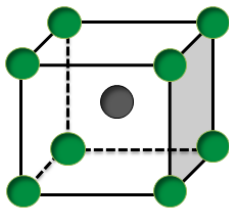
Le bromure de césium $CsBr$ (composé ionique) cristallise selon la structure cristalline du type $CsCl$ dont la plus courte distance cation Cs^+ et l'anion Br^- vaut $3,72 \text{ \AA}$ notée d .

- 1) Dessiner en perspective la maille élémentaire du bromure de césium
- 2) Dessiner le plan (110) et montrer la tangence anion cation.
- 3) Donner la relation entre les rayons (r_{Br^-} , r_{Cs^+}) et le paramètre a . En déduire la valeur de a .
- 4) Calculer le nombre de motifs par maille.
- 5) Quelle est la coordinence des anions et celle des cations.
- 6) Calculer la masse volumique de $CsBr$ dans ce système cristallin.
- 7) Déterminer les rayons ioniques r_{Cs^+} et r_{Br^-} sachant que le rapport $r_{Cs^+}/r_{Br^-}=0,86$.

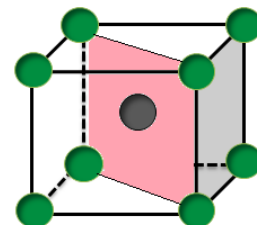
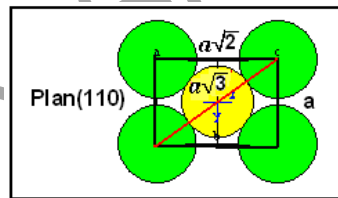
On donne : masse atomique du $Br = 80 \text{ g.mol}^{-1}$ et du $Cs = 133 \text{ g.mol}^{-1}$



1)



2)



$$3) r(Cs^+) + r(Br^-) = a \frac{\sqrt{3}}{2} = 3,72 \text{ \AA} \text{ d'où } a = 4,29 \text{ \AA}$$

$$4) Z(CsBr) = 1 \quad 5) 8-8 \quad 6) \rho = \frac{M(CsBr)}{a^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 4,48 \text{ g/cm}^3$$

$$7) r(Cs^+) + r(Br^-) = 3,72 \text{ \AA} \text{ d'où : } r(Cs^+) = 1,72 \text{ \AA} \text{ et } r(Br^-) = 2 \text{ \AA}$$

Application N°2



La blende ZnS est le principal minerai de Zinc. Sa structure est cubique de paramètre $a=5,409 \text{ \AA}$.

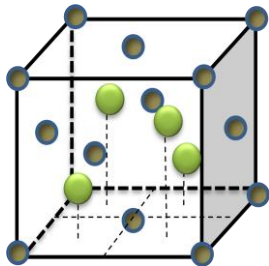
- 1) Dessiner une perspective de la maille blende.
- 2) Donner les coordonnées réduites des positions ioniques.
- 3) Calculer le nombre de motifs par maille ?
- 4) Quel est le nombre de coordination des ions de Zinc ? Quel est celui des ions sulfures?

- 5) Déterminer la masse volumique ρ de la blende ?
 6) Déterminer la longueur de la liaison Zn-S ?
 7) Connaissant les rayons ioniques de Zn^{2+} et de S^{2-} , que peut on dire du type de liaison qui existe entre les ions de Zinc et de Soufre dans la blende ?

Données: masse molaire de Zn = $65,4 \text{ g.mol}^{-1}$; masse molaire S = $32,1 \text{ g.mol}^{-1}$. $N = 6,02 \cdot 10^{23}$. $R_{\text{Zn}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$; $R_{\text{S}^{2-}} = 1,84 \text{ \AA}$.



1)



2) S^{2-} : $(0,0,0)$; $(1/2,1/2,0)$; $(1/2,0,1/2)$; $(0,1/2,1/2)$.

Zn^{2+} : $(1/4,1/4,1/4)$; $(3/4,3/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$; $(3/4,1/4,3/4)$.

3) $Z(\text{ZnS}) = 4$ 4) $4-4$ 5) $\rho = \frac{4M(\text{ZnS})}{a^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 4,09 \text{ g/cm}^3$

6) $d(\text{ZnS}) = a \frac{\sqrt{3}}{4} = 2,34 \text{ \AA}$

7) $r(\text{Zn}^{2+}) + r(\text{S}^{2-}) = 2,58 \text{ \AA} > a \frac{\sqrt{3}}{4}$ Donc la liaison a un caractère covalent

Application N°3



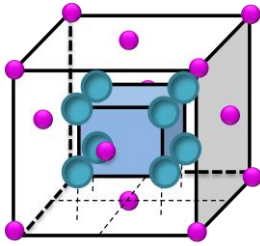
L'oxyde de Zirconium (ZrO_2) se présente sous plusieurs variétés allotropiques (polymorphisme). L'une d'elles cristallise dans une structure cubique ($a = 5,085 \text{ \AA}$) où les ions zirconium forment un réseau C.F.C. Les ions oxygène occupent la totalité des sites tétraédriques.

- 1)-Représentez une maille élémentaire.
- 2)-Donner les coordonnées réduites des différents ions dans la maille.
- 3)-Donnez la projection des positions atomiques dans le plan xoy.
- 4)-Déterminez la plus courte distance Zr-O.
- 5) Calculez le rayon de l'ion Zr^{4+} en admettant qu'ils sont en contact avec l'ion O^{2-} .
- 6)-Calculez la masse volumique de cet oxyde.

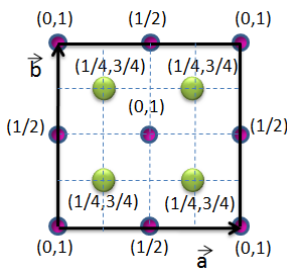
Données : Masses molaires Zr = $91,22 \text{ g.mol}^{-1}$; O = $16,00 \text{ g.mol}^{-1}$;
 $N = 6,02 \cdot 10^{23}$. rayon de $\text{O}^{2-} = 1,40 \text{ \AA}$.



1)-

2) Zr^{4+} : (0,0,0); (1/2,1/2,0); (1/2,0,1/2); (0,1/2,1/2) . O^{2-} : (1/4,1/4,1/4); (3/4,3/4,1/4); (1/4,3/4,3/4); (3/4,1/4,3/4).
(1/4,1/4,3/4); (3/4,1/4,1/4); (1/4,3/4,1/4); (3/4,3/4,3/4).

3)-



4)- $d(ZrO) = a \frac{\sqrt{3}}{4} = 2.2 \text{ \AA}$

5) $r(Zr^{4+}) + r(O^{2-}) = a \frac{\sqrt{3}}{4}$ d'où : $r(Zr^{4+}) = 0.8 \text{ \AA}$

6)- $\rho = \frac{4M(ZrO_2)}{a^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 6.22 \text{ g/cm}^3$

Application N°4

Le titanate de baryum ($BaTiO_3$) peut être décrit en première approximation comme un cristal ionique. Sa structure est cubique simple et les ions occupent les positions suivantes :

 Ba^{2+} : (1/2,1/2,1/2) ; Ti^{4+} : (0,0,0) ; O^{2-} : (1/2,0,0) ; (0,1/2,0) ; (0,0,1/2).1°) Représenter dans l'espace la maille cubique de $BaTiO_3$

2) Montrer que le contenu de la maille traduit bien la formule chimique du titanate de baryum.

3) Quelle est la coordinence des ions Ba^{2+} et celle des ions Ti^{4+} ?

4) Dans une structure idéale, les anions sont tangents aux cations.

Montrer qu'il existe Deux relations entre les rayons ioniques et le paramètre a.

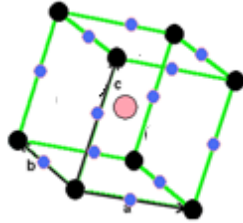
5°) Calculer le paramètre « a » de la maille sachant que :

$\rho(BaTiO_3) = 6,08 \text{ g.cm}^{-3}$

On donne : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(Ba) = 137,3 \text{ g.mol}^{-1}$;
 $M(Ti) = 47,9 \text{ g.mol}^{-1}$



1°)



2) $Z_{\text{Ba}}=1$; $Z_{\text{Ti}}= 8 \times 1/8 = 1$; $Z_{\text{O}}= 12 \times 1/4 = 3$

3) $Nc(\text{Ba})=12$; $Nc(\text{Ti})= 6$

4) $r_{(\text{Ba}^{2+})} + r_{(\text{O}^{2-})}=2.75= a \sqrt{2}/2$ et $r_{(\text{Ti}^{4+})} + r_{(\text{O}^{2-})}=2.08= a/2$

5°) $\rho = 6,08 = \frac{1M(\text{BaTiO}_3)}{a^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$ d'où $a = 4\text{\AA}$

