

Chapitre III

LES CRISTAUX IONIQUES

Les cristaux ioniques se présentent sous 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 est assurée par des interactions électrostatiques et conditionnée par des facteurs stériques et énergétiques:

➤ Facteurs énergétiques

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.

- L'énergie réticulaire (ou énergie de réseau) de la structure ionique peut être calculée en tenant compte des différentes interactions électrostatiques entre les ions constituant le cristal.

- L'énergie réticulaire peut aussi être déduite de données thermodynamiques expérimentales, moyennant la réalisation d'un cycle de Born Haber.

➤ Facteurs stériques

Les ions, assimilés à des sphères rigides, peuvent, au mieux, être tangents entre eux. Des limites de stabilité géométriques sont ainsi déduites en écrivant que les ions de charges opposées se touchent suivant certaines directions. Dans le cas des composés ioniques de type MX les limites de stabilité stérique pour les différents types de coordinence sont résumées au tableau suivant:

Type structural	Condition d'existence	Coordinence
CsCl	$0.732 \leq r^+/r^- < 1$	8-8
NaCl	$0.414 \leq r^+/r^- \leq 0.732$	6-6
ZnS	$0.225 \leq r^+/r^- \leq 0.414$	4-4

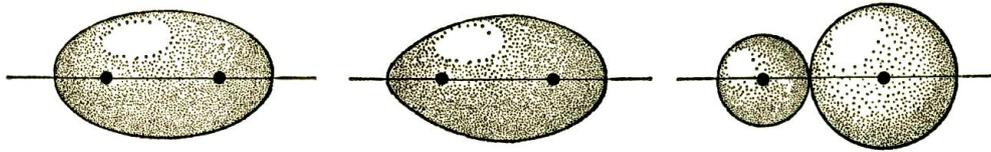
r^+/r^- est le rapport des rayons ioniques du cation (M^{Z+}) et de l'anion X^{Z-} .

Nous allons considérer quelques édifices ioniques comportant des ions simples et nous étudierons la stéréochimie des structures cubiques les plus importantes correspondant à des composés de formule MX ou MX₂, M étant un élément métallique qui donne le cation et X un élément non métallique qui donne l'anion.

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: $d = r^+ + r^-$.

III-1- La liaison ionique



Liaison covalente pure Liaison covalente polarisée 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 III-1). 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 Na et 18 autour de Cl. Ce qui correspond bien au transfert:

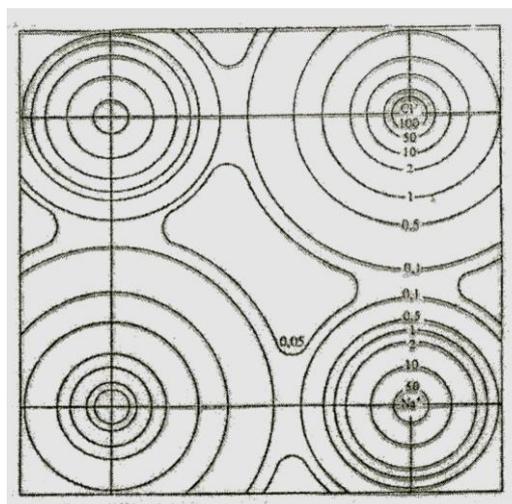


Figure III-1: Densité de la distribution électronique $\rho(e^{-}/\text{\AA}^3)$ dans le plan de base de NaCl d'après des études aux rayons X

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. Il permet cependant d'étudier, avec une bonne approximation l'énergie des liaisons présentes en utilisant les lois simples de l'électrostatique.

III-2- Stéréochimie de quelques structures cubiques de type MX

Les anions étant plus volumineux que les cations, ce sont eux qui imposent le type d'empilement, les cations se logent dans les interstices du réseau anionique.

III-2-1- Structure type chlorure de césium CsCl

* Description de la structure

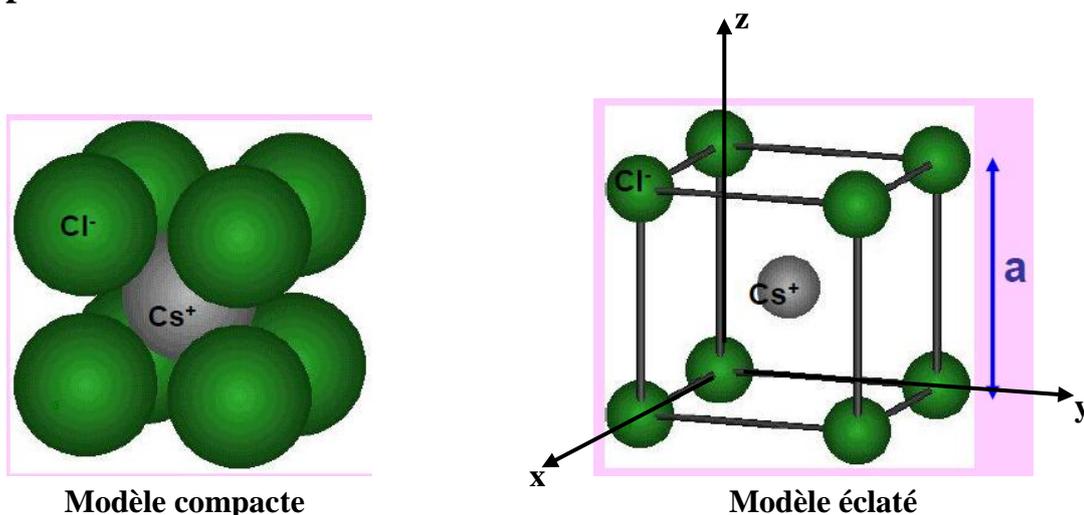


Figure III-2: Maille élémentaire de CsCl

Dans cette structure (Figure III-2), les anions Cl^- forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête a . Les cations Cs^+ occupent le centre du cube. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion :

Cl^- : (000)

Cs^+ : $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$

$\xrightarrow{\text{Tr } (1/2 \ 1/2 \ 1/2)}$

Origine sur le cation :

Cl^- : $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$

Cs^+ : (000)

Nombre de motifs

La maille élémentaire comporte 8 anions Cl^- comptant chacun pour 1/8 et un ion Cs^+ : le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est donc: $z=1$.

Coordinance

Chaque cation Cs^+ est entouré par 8 anions Cl^- situés à la même distance $a\sqrt{3}/2$. De même chaque anion Cl^- est entouré par 8 cations Cs^+ à la même distance $a\sqrt{3}/2$. L'indice de coordination est donc égal à 8 pour Cs^+ et pour Cl^- . On dit aussi que c'est une coordination 8-8.

Compacité

La compacité se calcule de la même façon que pour les cristaux métalliques avec le volume du motif égal à la somme des volumes des ions Cs^+ et Cl^- qui le constituent.

$$C = \frac{z V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4\pi}{3} \frac{r_+^3 + r_-^3}{a^3}$$

z : nombre de motifs par maille.

r^+ et r^- : rayons des ions Cs^+ et Cl^- .

V_{motif} : volume du motif CsCl .

V_{maille} : volume de la maille cubique de paramètre a .

Masse volumique

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}}$$

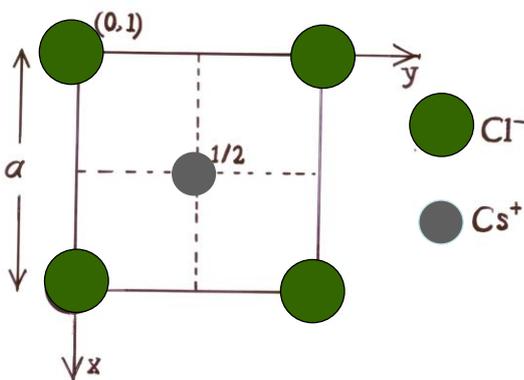
m_{maille} : masse d'une maille

M_{motif} , M_{CsCl} : masse molaire du motif CsCl

N : nombre d'Avogadro

$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}} = \frac{M_{\text{CsCl}}}{N a^3}$$

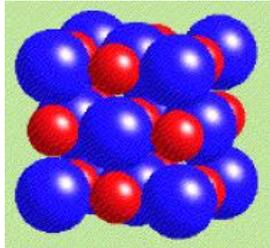
Projection de la maille CsCl sur le plan xy



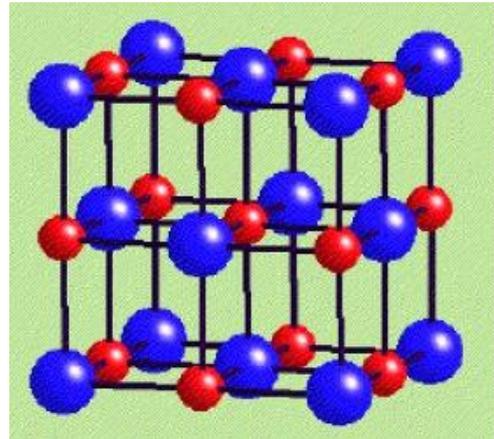
Exemples: Ce type de structure existe pour CsCl , CsBr , CsI , TlCl ...

III-2-2- Structure type chlorure de sodium NaCl

* Description de la structure



Modèle compacte



Modèle éclaté

Dans cette structure, les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau cad le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

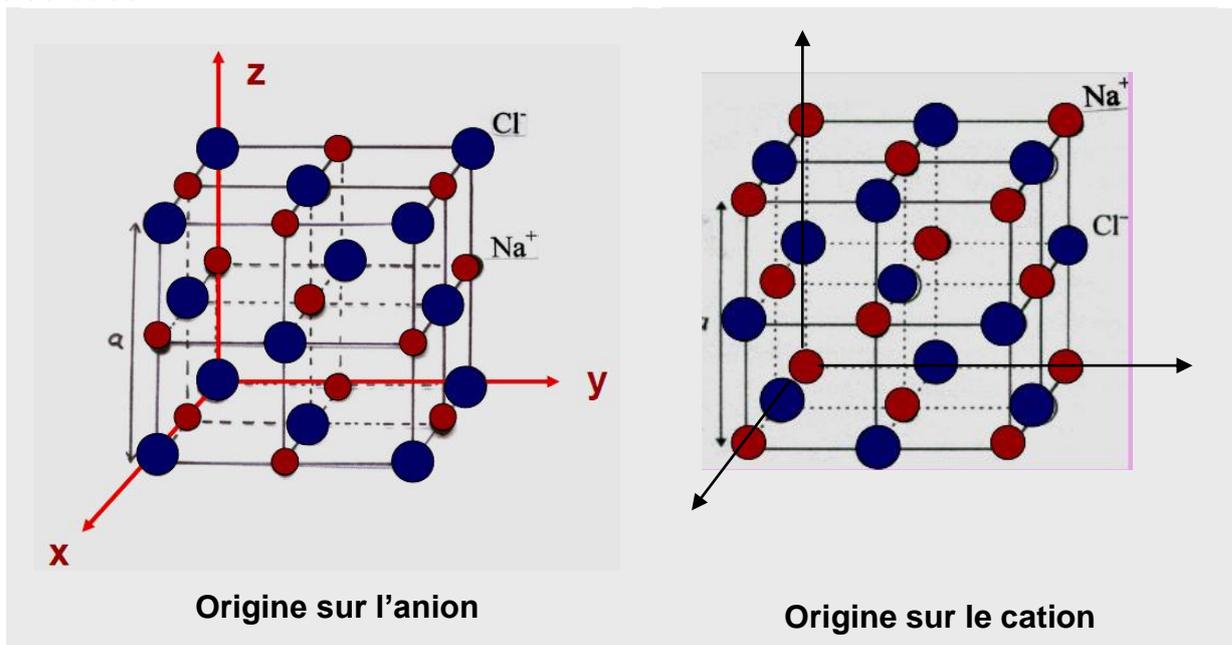


Figure III-3: Maille élémentaire de NaCl

Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête a : l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de: $(\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$, $(0 \ \frac{1}{2} \ 0)$ ou $(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$ cad de $a/2$ selon une arête du cube.

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:

Cl^- : (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Na^+ : (1/2 1/2 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2)

Origine sur le cation:

Cl^- : (1/2 1/2 1/2) (0 0 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0)

Na^+ : (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Nombre de groupements formulaires

La maille type NaCl comprend :

- 8 anions Cl^- aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 Cl^- aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2, soit 4 anions Cl^- .
- 12 cations Na^+ aux milieux des arêtes, chacun comptant pour 1/4 et un ion Na^+ au centre du cube, soit 4 cations Na^+ .

Dans cette maille il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires NaCl.

Coordination

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situés à la même distance $a/2$. De même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance $a/2$. L'indice de coordination est donc 6 pour les cations Na^+ et 6 pour les anions Cl^- : coordination 6-6.

Compacité

$$C = \frac{z V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4}{3} \frac{4\pi}{a^3} \frac{r_+^3 + r_-^3}{3}$$

z : nombre de motifs par maille.

r_+ et r_- : les rayons des ions Na^+ et Cl^- .

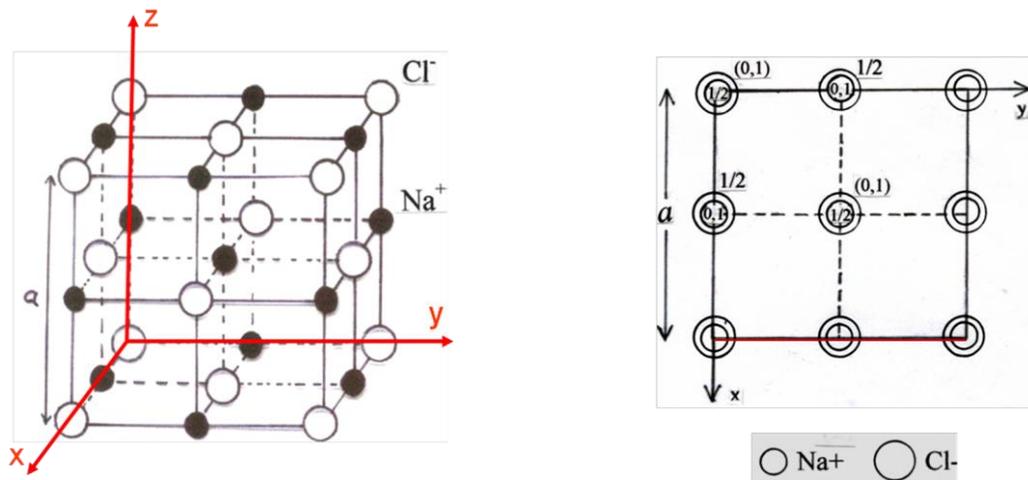
Masse volumique

$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}} = \frac{4 M_{\text{NaCl}}}{N a^3}$$

M_{NaCl} : masse molaire du motif NaCl

N : nombre d'Avogadro

Projection de la maille NaCl sur le plan xy



Maille origine sur l'anion

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...

III-2-3- Structure type ZnS blende

*** Description de la structure**

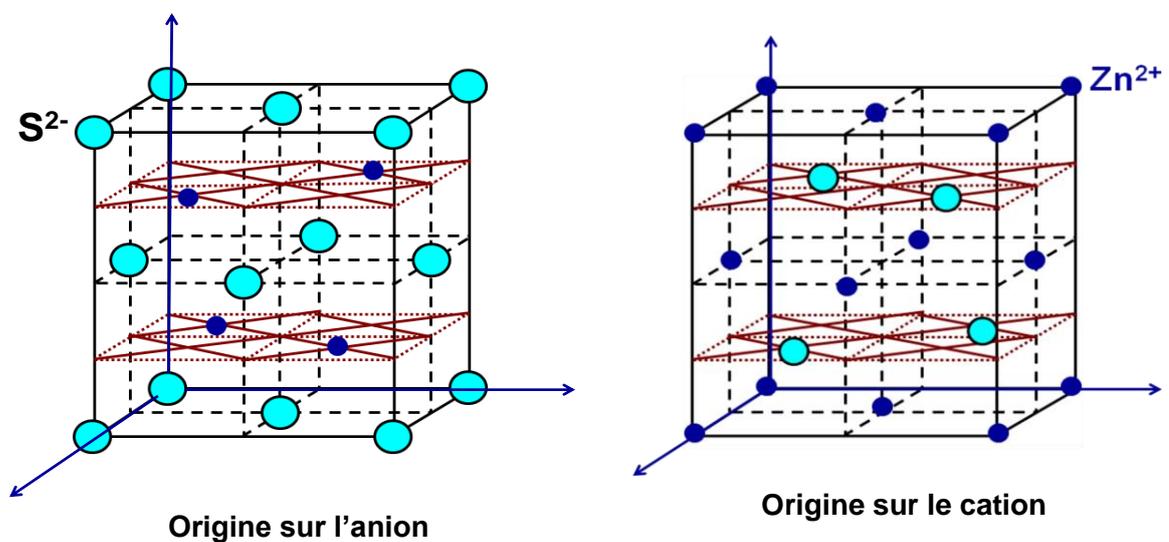


Figure III-4: Maille élémentaire de ZnS blende

La blende est la variété cubique du sulfure de zinc ZnS. Dans cette structure (Figure III-4) les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC). Dans ce réseau les ions Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur deux cad les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête $a/2$ délimités par 4 anions S^{2-} les plus proches, en quinconce.

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:

S^{2-} : (0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Zn^{2+} : (3/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 3/4)

Si on fait une translation de type (1/4 1/4 1/4) on obtient les nouvelles coordonnées :

Origine sur le cation:

S^{2-} : (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)

Zn^{2+} : (0 1/2 1/2) (1/2 0 1/2) (1/2 1/2 0) (0 0 0)

L'examen de ces nouvelles coordonnées montre que les ions Zn^{2+} forment aussi un réseau CFC. La structure ZnS blende peut donc être décrite par deux réseaux CFC, l'un constitué par les anions S^{2-} , l'autre par les cations Zn^{2+} , décalés l'un de l'autre de 1/4 selon la diagonale du cube cad par une translation de type (1/4 1/4 1/4).

Nombre de motifs

La maille élémentaire ZnS blende comprend:

- 8 anions S^{2-} aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 S^{2-} aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2, soit 4 anions S^{2-} .
- 4 cations Zn^{2+} chacun comptant pour 1.

Le nombre de motifs ou groupements formulaires ZnS par maille est donc $z = 4$.

Coordination

Chaque cation Zn^{2+} est entouré par 4 anions S^{2-} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. De même chaque anion S^{2-} est entouré par 4 cations Zn^{2+} à la même distance $a\sqrt{3}/4$.

L'indice de coordination est donc 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} : coordination 4-4.

Compacité

$$C = \frac{z V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = 4 \frac{4\pi}{3} \frac{r_+^3 + r_-^3}{a^3}$$

z : le nombre de motifs ZnS par maille.
 r_+ et r_- : les rayons des ions Zn^{2+} et S^{2-} .

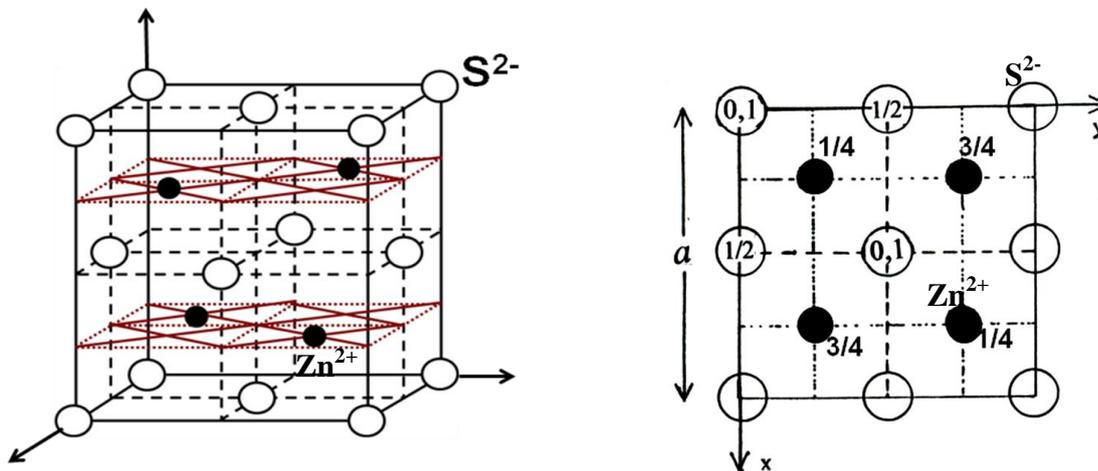
Masse volumique

$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}} = \frac{4 M_{\text{ZnS}}}{N a^3}$$

M_{ZnS} : masse molaire du motif ZnS

N : nombre d'Avogadro

Projection de la maille ZnS sur le plan xy



Maille origine sur l'anion

Exemples

Les composés qui cristallisent avec le même type structural que ZnS blende sont nombreux, comme exemples: ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CuCl, CuBr, SiC, SnSi, GaP, InSb...

III-2-4- Structure type nickeline NiAs

*** Description de la structure**

La différence d'électronégativité entre Ni et As étant $\Delta\chi = 0.2$, le degré d'ionicité de la liaison Ni-As est inférieur à 2%: la liaison est quasiment covalente pure.

NiAs cristallise avec une maille hexagonale. Les atomes d'arsenic forment un réseau HC dont tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes de nickel. Une translation de type $(2/3 \ 1/3 \ 1/4)$ conduit à la représentation de la maille origine sur Ni suivante :

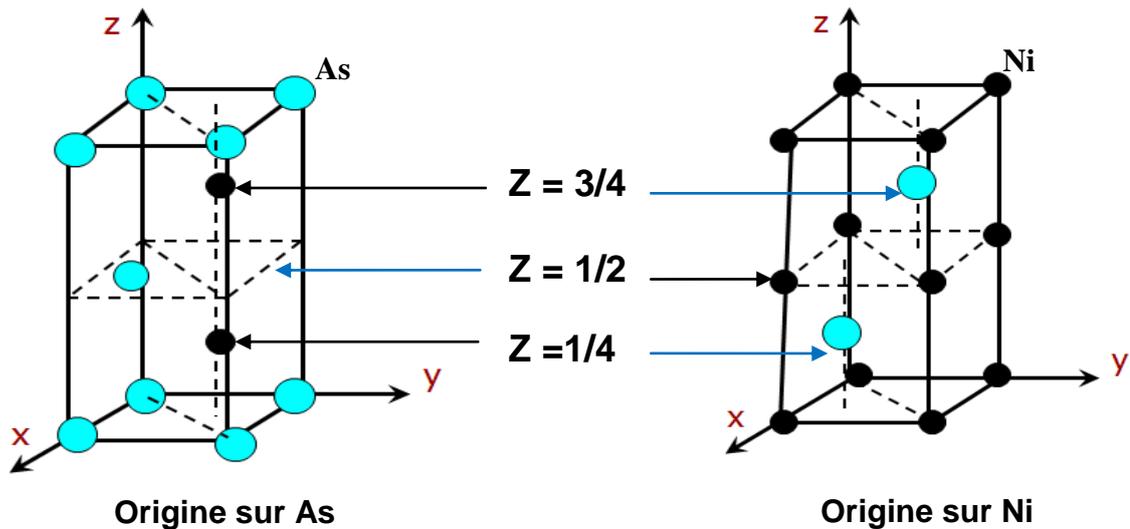


Figure III-5: Maille élémentaire de NiAs

Coordonnées réduites

Origine sur l'arsenic: **As:** (0 0 0) (2/3 1/3 1/2) **Ni:** (1/3 2/3 1/4) (1/3 2/3 3/4)
 Origine sur le nickel: **As:** (2/3 1/3 1/4) (1/3 2/3 3/4) **Ni:** (0 0 1/2) (0 0 0)

Nombre de motifs

La maille élémentaire de NiAs comprend deux atomes de nickel et deux atomes de As, le nombre de groupements formulaires NiAs par maille est donc: $z=2$.

Coordinance

Chaque atome de nickel est entouré de 6 atomes As formant les sommets d'un octaèdre. Chaque atome d'arsenic est entouré de 6 atomes Ni formant les sommets d'un prisme à base triangulaire. L'indice de coordination est donc 6 pour les deux atomes Ni et As.

Compacité

$$C = \frac{z V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{2}{3} \frac{4\pi}{a^2 c \sin 120^\circ} \frac{r^3 + r'^3}{a^2 c \sin 120^\circ}$$

z : le nombre de motifs par maille.
 r^+ et r^- : les rayons des ions Ni^{2+} et As^{2-} .

Masse volumique

$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}} = \frac{2 M_{\text{NiAs}}}{N a^2 c \sin 120^\circ}$$

$M_{\text{motif}}=M_{\text{NiAs}}$: la masse molaire de NiAs
 N : le nombre d'Avogadro

Exemples

De nombreux sulfures, sélénures, tellures, arséniures et antimoniures des éléments de transition cristallisent avec la structure type NiAs.

III-2-5- Structure type ZnS wurtzite

* Description de la structure

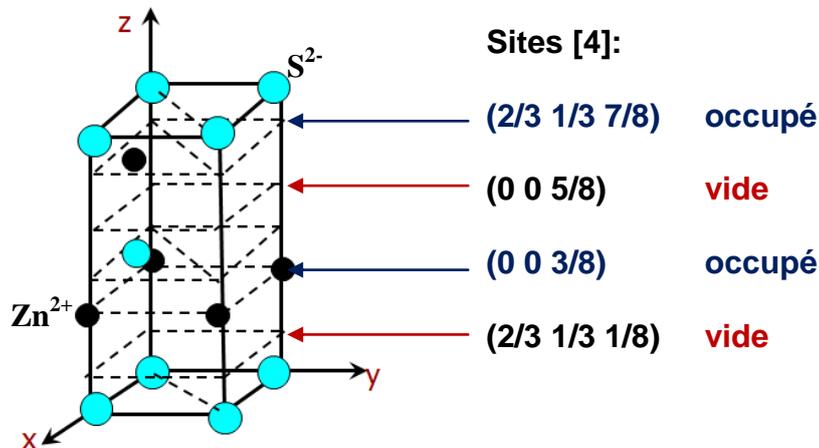


Figure III-6: Maille élémentaire de ZnS wurtzite origine sur As

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS. Le rapport r^+/r^- est identique à celui de la blende donc en accord avec la coordinence 4-4. Les ions S^{2-} forment un réseau HC et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

Les cations Zn^{2+} forment un réseau HC analogue à celui des anions S^{2-} mais décalé par une translation de type $(0 \ 0 \ 5/8)$.

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:



Origine sur l'anion:



Nombre de motifs

La maille élémentaire de ZnS wurtzite comprend 2 cations Zn^{2+} et 2 anions S^{2-} , le nombre groupements formulaires ZnS par maille est donc: $z=2$.

Coordinance

La coordinence des deux ions est la même. L'indice de coordination est 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} : coordination 4-4.

Compacité

$$C = \frac{z V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{2}{3} \frac{4\pi}{a^2 c \sin 120^\circ} \frac{r^+{}^3 + r^-{}^3}{a^2 c \sin 120^\circ}$$

z : le nombre de motifs par maille.

r^+ et r^- : les rayons des ions Zn^{2+} et S^{2-} .

Masse volumique

$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}} = \frac{2 M_{\text{ZnS}}}{N a^2 c \sin 120^\circ}$$

$M_{\text{motif}} = M(\text{ZnS})$: la masse molaire de ZnS
 N : le nombre d'Avogadro

Exemples

La structure wurtzite est fortement covalente et caractérise de nombreux composés comme BeO, ZnO, ZnS, ZnTe, CdS, CdTe, GaP, InSb, AlN, GaN, InN.

III-3- Stéréochimie de quelques structures de type MX_2

III-3-1- Structure type fluorine CaF_2 et anti fluorine

* Description de la structure fluorine CaF_2

Les rayons ioniques des ions Ca^{2+} et F^- étant: $r(\text{Ca}^{2+})=1.12 \text{ \AA}$ et $r(\text{F}^-)=1.31 \text{ \AA}$, le rapport $r^+ / r^- = 0.855$ appartient au domaine de stabilité du type structural CsCl ($0.732 \leq r^+ / r^- \leq 1$). Or si la structure CaF_2 était de type CsCl, la maille élémentaire contiendrait un anion F^- (sommets de la maille) et un cation Ca^{2+} (centre de la maille): la neutralité électrique ne serait alors pas respectée.

Comme il y a autant de sites cubiques que d'anions F^- constituant un réseau cubique simple et que la neutralité électrique implique la présence de 2 fois plus d'atomes de fluorure que d'atomes de calcium, le taux d'occupation de ces sites par les cations Ca^{2+} doit être de 50% seulement: les cations Ca^{2+} occuperaient la moitié des sites de coordination 8 formés par les anions F^- .

En effet l'analyse par diffraction des RX a montré que la structure fluorine CaF_2 dérive de CsCl (Fig.III-7): elle peut être décrite par une maille cubique d'arête a dans laquelle les ions F^- occupent les sommets, les centres des faces, les milieux des arêtes et le centre du cube: soit un réseau cubique simple (CP) d'arête $a/2$. Les cations Ca^{2+} occupent les centres de la moitié des petits cubes d'arête $a/2$ en quinconce.

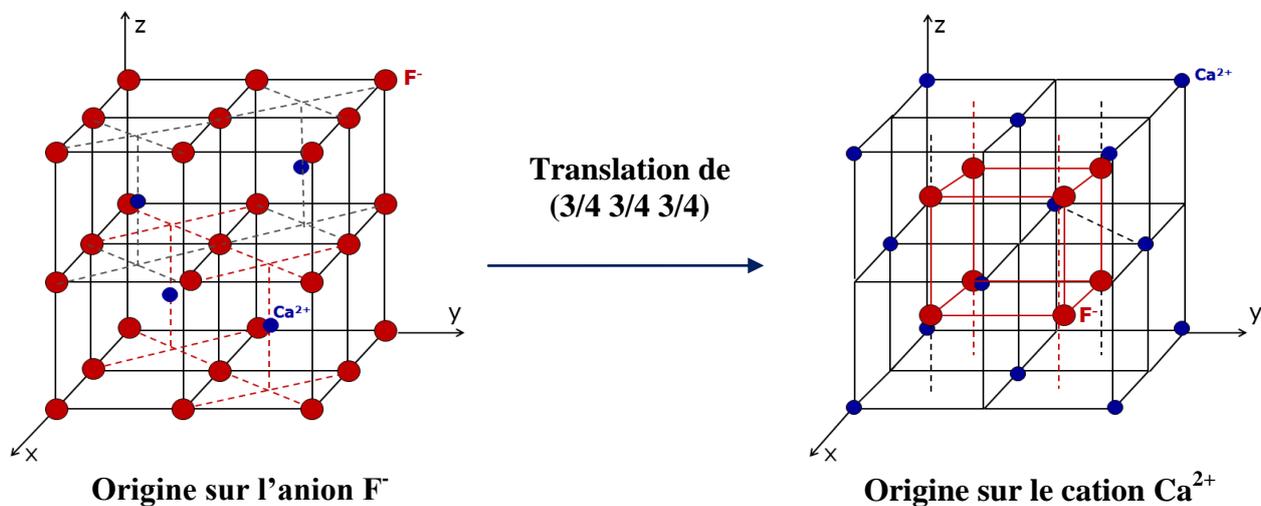
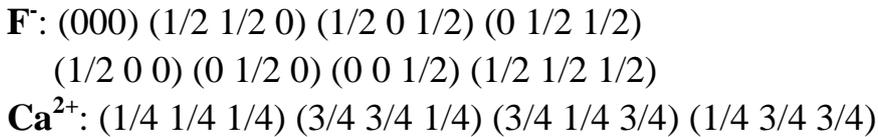


Figure III-7: Mailles élémentaires de la fluorine CaF_2

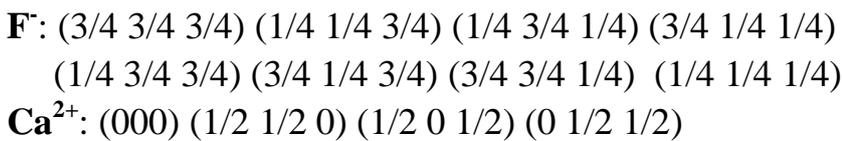
Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:



Si on fait une translation de type $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$ on obtient les nouvelles coordonnées :

Origine sur le cation:



L'examen de ces nouvelles coordonnées montre que la structure fluorine peut aussi être décrite par un réseau cubique dans lequel les cations Ca^{2+} sont situés aux sommets et aux centres des faces d'un cube d'arête a cad un réseau CFC. Les anions F^- occupent les centres des 8 petits cubes d'arête $a/2$ (Fig.III-7).

Les deux réseaux se déduisent l'un de l'autre par une translation de type $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$.

Nombre de groupements formulaires

La maille comprend 4 cations Ca^{2+} et 8 anions F^- . Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires CaF_2 par maille.

Coordination

Chaque cation Ca^{2+} est entouré de 8 anions F^- situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$.

Chaque anion F^- est entouré de 4 cations Ca^{2+} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$.

Les indices de coordination sont donc 8 pour les cations Ca^{2+} et 4 pour les anions F^- : coordination 8-4.

Compacité

$$C = \frac{m V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = 4 \frac{4\pi}{3} \frac{r_+^3 + 2 r_-^3}{a^3}$$

m : nombre de motifs par maille.

r_+ et r_- : rayons des ions Ca^{2+} et F^- .

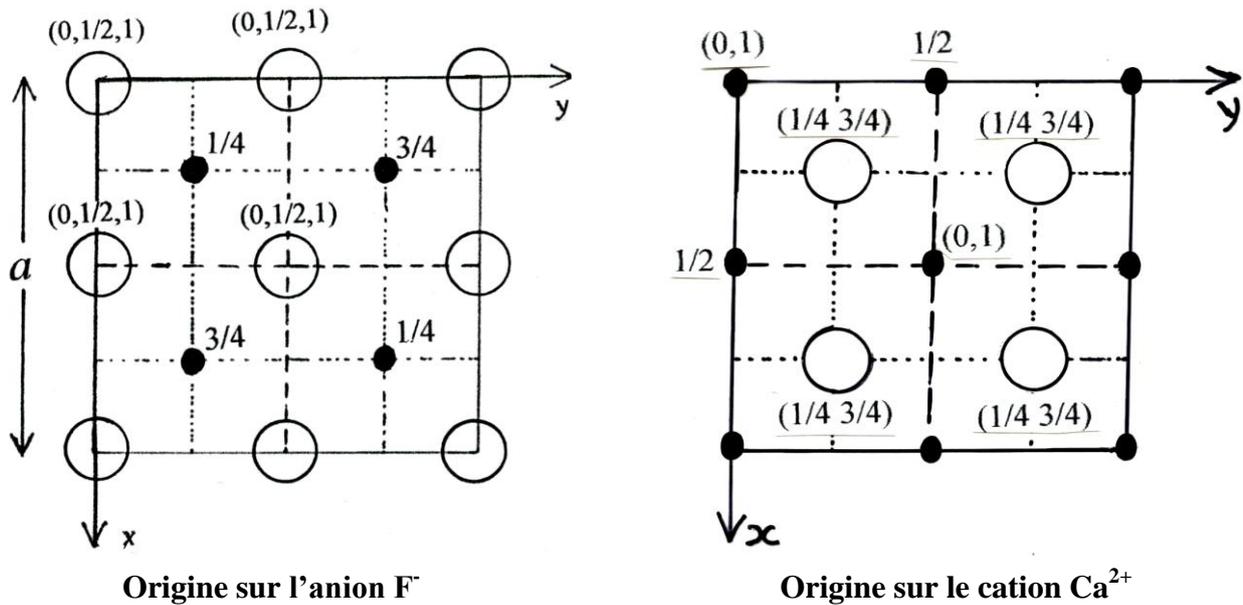
Masse volumique

$$\rho = \frac{m M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}} = \frac{4 M_{\text{CaF}_2}}{N a^3}$$

M_{CaF_2} : la masse molaire du motif CaF_2

N : le nombre d'Avogadro

Projection de la maille CaF_2 sur le plan xy



Exemples:

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

* Structure antifuorine

Il existe une structure antifuorine qui correspond à des solides de type 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 : K_2O (Fig.III-10)

Les anions O^{2-} remplacent les cations Ca^{2+} dans la structure fluorine constituant ainsi un réseau CFC.

Les cations K^+ remplacent les anions F^- occupant tous les sites tétraédriques c'est-à-dire le centre de tous les petits cubes d'arête $a/2$: ils forment ainsi un réseau cubique simple de paramètre de maille $a/2$.

La coordinence du cation K^+ est donc égale à 4, celle de l'anion O^{2-} est égale à 8: c'est une coordination 4-8.

La structure, avec 8 cations K^+ et 4 anions O^{2-} par maille comporte donc 4 motifs K_2O par maille.

III-3-2- Structure type rutile TiO_2

* Description de la structure

TiO_2 présente trois variétés allotropiques: l'anastase (quadratique), la brookite (orthorombique) et la rutile (quadratique). La variété rutile est stable dans les conditions de référence.

La différence d'électronégativité entre les deux éléments, titane et oxygène est $\Delta\chi = 1.9$, soit un degré d'ionicté de la liaison Ti-O de 59%.

La structure de type rutile cristallise avec une maille quadratique de paramètres $a=4.59\text{\AA}$ et $c=2.96\text{\AA}$.

Coordonnées réduites

Ti^{4+} : (0 0 0) (1/2 1/2 1/2)

O^{2-} : $\pm(u\ u\ 0) \pm(1/2-u\ u+1/2\ 1/2)$ avec $u=0.30$

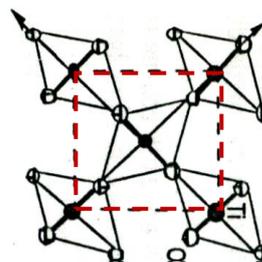
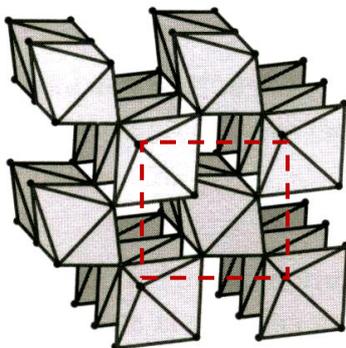
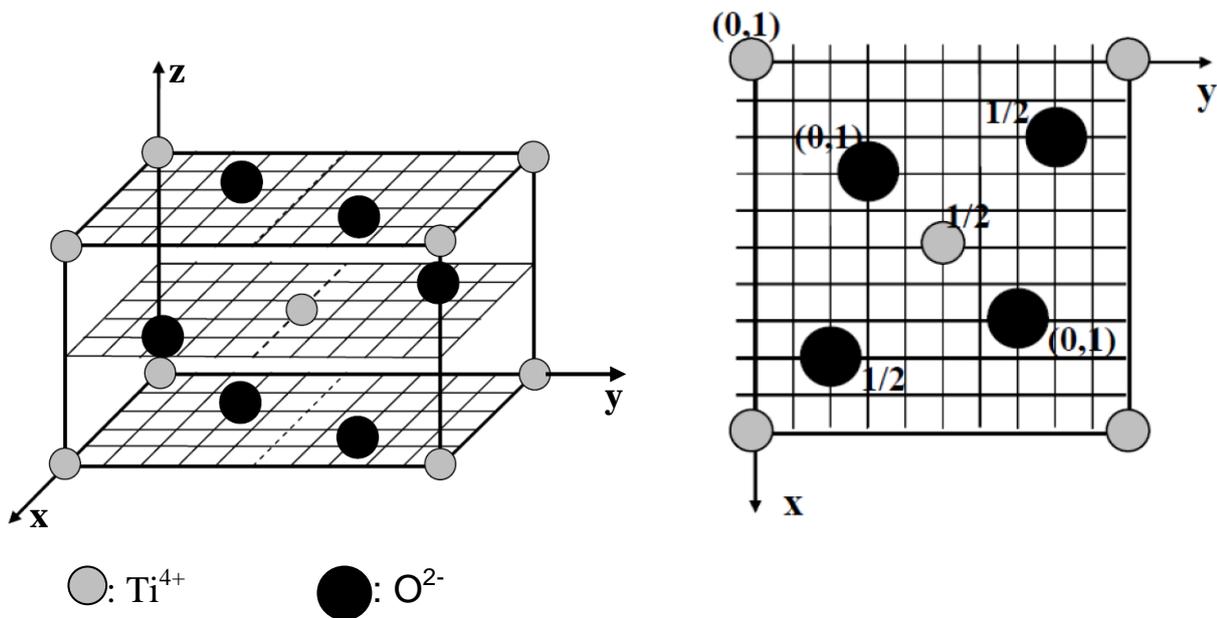


Figure III-8- Structure Rutile

La structure rutile peut être décrite comme un empilement régulier d'octaèdres $[\text{TiO}_6]^{n-}$ s'associant par arêtes communes pour former des chaînes infinies dans la direction de l'axe oz. Ces chaînes sont liées entre elles par les sommets libres restants. Les distances Ti-Ti sont: 2.96 Å à l'intérieur des chaînes et 3.567 Å entre les chaînes.

Nombre de motifs

La maille élémentaire de TiO_2 rutile contient :
 2Ti: 1 à l'origine + 1 au centre de la maille.
 4 O: 2 à l'intérieur de la maille + 2 sur les 2 bases.

⇒ Le nombre de motifs TiO_2 par maille est donc: $z=2$.

Coordinance

Ti^{4+} occupe le centre d'un octaèdre déformé délimité par 6 O^{2-} : 4 à la distance $d_1=1.94\text{Å}$ et 2 à la distance $d_2=1.98\text{Å}$.

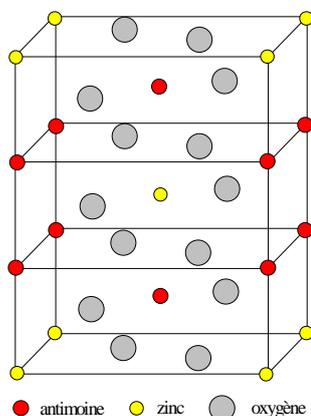
O^{2-} est entouré de 3 cations Ti^{4+} situés dans le plan (110) de la maille. D'où: $[\text{Ti}^{4+}]=4+2=6$ et $[\text{O}^{2-}]=3$.

Exemples

La structure type rutile est très importante dans la nature: les fluorures divalents MF_2 (M=Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), les oxydes tétravalents MO_2 (M=Ge, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Ru, Os, Ir,...) et certains oxyfluorures trivalents désordonnés comme VOF ou FeOF.

* Remarque

La structure trirutile de formule AB_2O_6 (A=Mg, Fe, Co, Ni, Zn, et B=Nb, Sb, Ta) résulte de substitutions cationiques par des ions différents mais de tailles comparables. Les cations A^{2+} et B^{5+} occupent de façon ordonnée et respectivement 1/3 et 2/3 des positions cationiques d'une chaîne infinie d'octaèdres: la maille reste quadratique mais le paramètre c est le triple de celui de la maille rutile.



Maille trirutile de ZnSb_2O_6

Exemple: l'ordonozite ZnSb_2O_6

Dans cette structure :

Les cations sont ordonnés.

Nombre de motifs/maille=2

Coordinance des cations=6

Coordinance de l'oxygène=3

avec **2 Zn** et **1Sb** comme proches voisins.

III-3-3- Structure type cristobalite SiO_2

* Description de la structure

La silice SiO_2 possède plusieurs variétés allotropiques. La variété haute température cristobalite montre de fortes relations structurales avec le diamant. La maille est cubique ($a=3.567\text{\AA}$), le silicium occupe les mêmes positions que le carbone dans la structure diamant. Un atome d'oxygène s'insère entre 2 atomes Si de telle façon que la coordinence de Si est égale à 4 (4 distances Si-O égales à 1.55\AA).

Cette structure peut être décrite par un réseau de tétraèdres SiO_4 liés par les sommets.

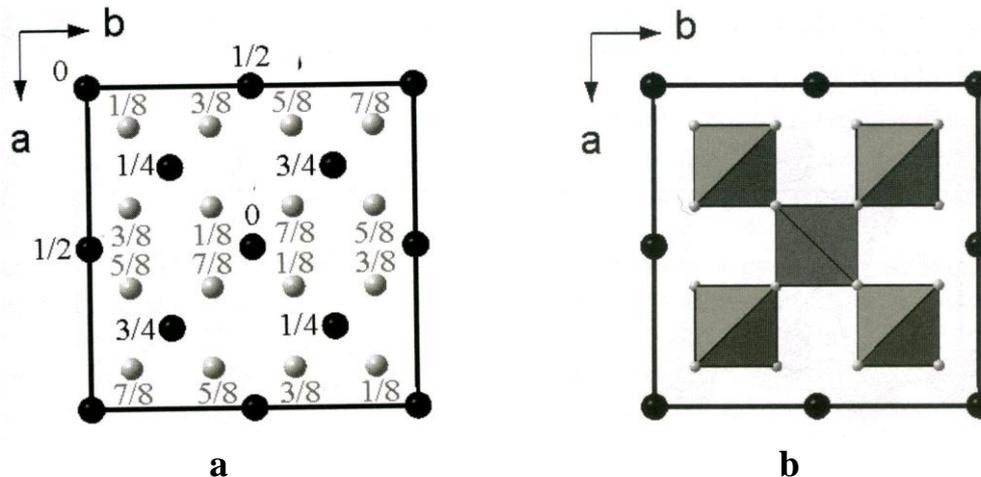


Figure III-9

a: Projection de la maille cristobalite sur le plan xoy.

b: Représentation polyédrique

Coordonnées réduites

Si: (000) $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$
 $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$

O: $(\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8})$ $(\frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8})$ $(\frac{3}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8})$ $(\frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8})$
 $(\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{1}{8})$ $(\frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{1}{8})$ $(\frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{3}{8})$ $(\frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{3}{8})$
 $(\frac{5}{8} \frac{1}{8} \frac{5}{8})$ $(\frac{7}{8} \frac{3}{8} \frac{5}{8})$ $(\frac{5}{8} \frac{3}{8} \frac{7}{8})$ $(\frac{7}{8} \frac{1}{8} \frac{7}{8})$
 $(\frac{1}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8})$ $(\frac{3}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8})$ $(\frac{3}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8})$ $(\frac{1}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8})$

Nombre de motifs

$z = n(\text{SiO}_2) = 8$ motifs/maille

Coordinence

$[\text{Si}] = 4$ et $[\text{O}] = 2$

Remarque: Dans les composés A_xB_y étudiés ici, il existe une relation fondamentale entre les coordinences des deux ions: $x[\text{A}] = y[\text{B}]$.

III-4- Rayons ioniques et structures

Les rayons ioniques de tous les éléments du tableau périodique ont été déterminés par différentes méthodes et pour diverses coordinences. Ils ont été classés par Shannon et Prewit.

La méthode la plus précise pour déterminer les rayons des ions est celle basée sur la mesure par diffraction des rayons X, des densités électroniques autour des noyaux des atomes liés: les rayons des ions se mesurent alors par la distance des noyaux au minimum de densité électronique.

Exemple: NaCl

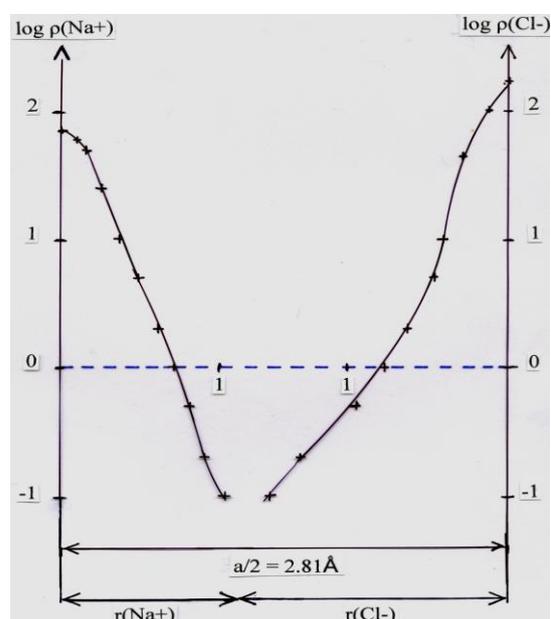
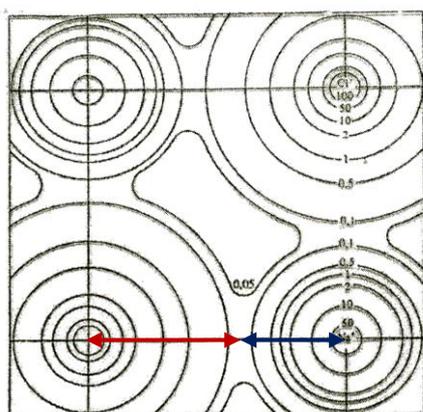


Figure III-10: Détermination des rayons ioniques de Na^+ et Cl^- à partir des courbes de densités électroniques $\rho(\text{Na}^+)$ et $\rho(\text{Cl}^-)$.

Les rayons ioniques ainsi déterminés sont: $r(\text{Na}^+) = 1.12 \text{ \AA}$ et $r(\text{Cl}^-) = 1.69 \text{ \AA}$.

* Rayons ioniques et structures

Tableau III-1: Conditions de stabilité des trois structures MX étudiées

Type structural	Condition d'existence	Coordinance
CsCl	$0.732 \leq r^+/r^- < 1$	8-8
NaCl	$0.414 \leq r^+/r^- \leq 0.732$	6-6
ZnS Blende	$0.225 \leq r^+/r^- \leq 0.414$	4-4

Pour les solides ioniques MX, les limites de stabilité (r_+/r_-) pour les trois structures CsCl, NaCl et ZnS Blende ne sont pas toujours respectées, les valeurs expérimentales montrent des anomalies en particulier pour la structure blende.

Ces anomalies peuvent s'expliquer par la variation du rayon ionique avec l'indice de coordination: le rayon ionique augmente avec la coordinence de l'ion. Par exemple pour l'ion Na^+ , on trouve les valeurs suivantes des rayons cristallins (meilleure approche que le rayon ionique).

Coordinence	4	6	8
r_{Na^+} (Å°)	1.13	1.16	1.32

D'autre part, les cristaux ont été supposés purement ioniques ce qui est loin d'être le cas pour certains cristaux à caractère covalent très marqué.

Tableau III-2: Valeurs de r_+/r_- pour les halogénures alcalins

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	0.44	0.70	0.98	0.92	0.80
Cl	0.33	0.52	0.73	0.82	0.93
Br	0.31	0.49	0.68	0.76	0.87
I	0.28	0.44	0.62	0.69	0.78

Exemple: LiI ($r_+/r_- = 0.28$)

D'après les limites de stabilité (Tableau III-2) LiI devrait cristalliser avec une structure type ZnS blende or sa structure est de type NaCl.

Cette anomalie provient du caractère covalent marqué de la liaison Zn-S: le caractère ionique de cette liaison est faible (21% pour une différence d'électronégativité $\Delta\chi = 0.93$).

Tableau III-3: Différence d'électronégativité $\Delta\chi$ et caractère ionique I_{MX} de la liaison M-X dans les cristaux MX_n étudiées

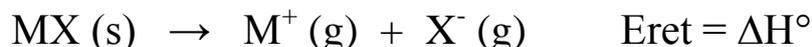
MX_n	$\Delta\chi = \chi_X - \chi_M$	I_{MX} en (%)
CsCl	2.37	75
NaCl	2.23	71
ZnS blende	0.93	21
CaF₂	2.98	89

Le pourcentage ionique I_{MX} de la liaison M-X est calculé par la relation de Pauling: $I_{\text{MX}} = 100 \left[\exp \left(- \frac{(\chi_M - \chi_X)^2}{4} \right) \right]$

III-5- Détermination de l'énergie réticulaire des cristaux ioniques

Définition

L'énergie réticulaire E_{ret} d'un solide ionique est l'enthalpie molaire standard ΔH° de la réaction de dissociation du solide en ions gazeux :



Les réactions de dissociation étant endothermiques, E_{ret} est positif ($E_{ret} > 0$).

Rq: Certains auteurs définissent E_{ret} comme étant l'enthalpie molaire standard de la réaction inverse de la dissociation **cad**: $E_{ret} = -\Delta H^\circ$.

L'énergie réticulaire peut être déterminée par diverses méthodes en particulier:

- La méthode de l'énergie potentielle électrostatique.
- La méthode du cycle de Born-Haber.

III-5-1- Détermination par la méthode électrostatique

Un cristal ionique est formé d'anions et de cations, chaque ion est donc soumis à un champ électrostatique créé par tous les autres ions du réseau. Il possède donc une énergie potentielle d'origine électrostatique.

La formation d'un édifice ionique stable implique un équilibre entre les forces attractives et les forces répulsives. L'énergie de cohésion doit donc tenir compte de deux termes:

- i) un terme coulombien (E_p), résultant des interactions entre charges électriques supposées ponctuelles.
- ii) un terme électronique (E_{rep}) dû à la répulsion entre les nuages électroniques des ions.

i) Calcul de E_p

Soient deux charges ponctuelles q_1 et q_2 distantes de r . La force d'interaction électrostatique est:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

L'énergie potentielle d'interaction (e_p) entre les deux charges, correspond au travail nécessaire pour amener les deux charges de l'infini à leur distance d'équilibre d dans le cristal:

$$e_p = -\int F dr = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{d} = q_1 V_2$$

$V_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_2}{d}$: potentiel électrostatique créé sur q_1 par la charge q_2 placé à la distance d .

Lorsque q_1 et q_2 sont de signes opposés, la force coulombienne F est une force attractive, l'énergie potentielle e_p est négative: le système est stabilisé car son énergie diminue.

Un cristal étant constitué d'une infinité d'ions, l'énergie potentielle due à l'interaction entre un ion A de charge q_1 et tous les autres ions de charge q_i situés à la distance d_i de A est E_p :

$$E_p = q_1 (V_2 + V_3 + \dots + V_i + \dots + V_n)$$

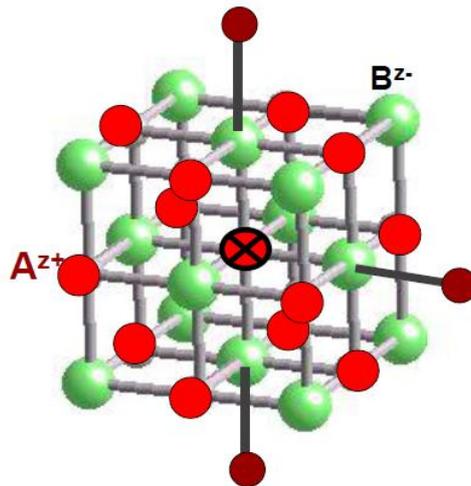
$$E_p = q_1 \sum_{i=2}^{\infty} V_i \quad \text{Avec} \quad V_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i}{d}$$

$$E_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 \left(\frac{q_2}{d_2} + \frac{q_3}{d_3} + \dots + \frac{q_i}{d_i} + \dots + \frac{q_n}{d_n} \right)$$

Application

Soit un composé AB de structure type NaCl. Les ions présents étant A^{z+} et B^{z-} . Les charges nettes des ions sont donc: $+ze$ pour les cations et $-ze$ pour les anions.

Considérons le cation A^{z+} placé au centre du réseau décrit par une maille cubique d'arête a :



il est entouré de:

- 6 anions B^{z-} à la distance $d=a/2$;
- 12 cations A^{z+} à la distance $d\sqrt{2}$;
- 8 anions B^{z-} à la distance $d\sqrt{3}$;
- 6 cations A^{z+} à la distance $2d$...

$$E_p(A) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} ze \left(- \frac{6ze}{d} + \frac{12ze}{d\sqrt{2}} - \frac{8ze}{d\sqrt{3}} + \frac{6ze}{2d} - \dots \right)$$

$$E_p(A) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2 e^2}{d} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right)$$

Le terme $\left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right)$ constitue une série convergente.

On l'appelle constante de Madelung (M). Elle dépend uniquement de la géométrie du cristal. Sa valeur est la même pour tous les cristaux de même type:

Type de réseau	CsCl	NaCl	ZnS	CaF ₂
M	1.7627	1.7476	1.6381	5.039

D'où:

$$E_p(A) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2 e^2}{d} M$$

De la même façon on peut calculer $E_p(B)$. Comme pour les cristaux type NaCl les cations A^{z+} et les anions B^{z-} possèdent exactement le même environnement:

$$E_p(B) = E_p(A) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2 e^2}{d} M$$

Comme l'interaction entre deux ions figure à la fois dans $E_p(A)$ et dans $E_p(B)$, l'énergie potentielle coulombienne pour le cristal AB est donc:

$$E_p(AB) = \frac{E_p(A) + E_p(B)}{2} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2 e^2}{d} M$$

De façon générale, dans un cristal de formule $A_x B_y$, les charges sont différentes: $+ze$ pour le cation et $-z'e$ pour l'anion, l'énergie potentielle coulombienne s'écrit alors:

$$E_p(A_x B_y) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zz' e^2}{d} M$$

ii) calcul de E_{rep}

Il existe plusieurs modèles pour déterminer l'énergie de répulsion, en particulier:

- le modèle de Born-Landé: $E_{rep} = B d^{-n}$
- le modèle de Born-Mayer: $E_{rep} = B e^{-d/\rho}$

n : constante

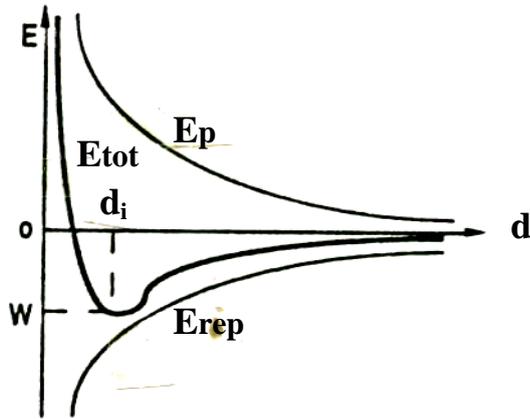
B : constante d'intégration

ρ : s'exprime en fonction du coefficient de compressibilité de la structure

Soit E_{tot} l'énergie potentielle totale: $E_{\text{tot}} = E_p + E_{\text{rep}}$.

* Avec le modèle de Born-Landé, l'énergie potentielle totale de NaCl s'écrit:

$$E_{\text{tot}} = - \frac{e^2 M}{4\pi\epsilon_0 d} + \frac{B}{d^n}$$



Variation de l'énergie avec la distance d entre deux ions

B peut être éliminé si l'on remarque qu'à l'équilibre cette énergie passe par un minimum quand $d \rightarrow d_i$ (d_i : distance internucléaire d'équilibre). Donc:

$$\left(\frac{dE_{\text{tot}}}{dd} \right)_{d \rightarrow d_i} = \frac{e^2 M}{4\pi\epsilon_0 d_i^2} - \frac{n B}{d_i^{n+1}} = 0$$

$$d'où: B = \frac{e^2 M d_i^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$$

En remplaçant B dans l'expression de E_{tot} de NaCl:

$$E_{\text{tot}} = - \frac{e^2 M}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Dans les conditions standard de références ($P^\circ=1\text{bar}$, $T=298.15\text{K}$) la valeur de E_{tot} calculée pour une mole, correspond à l'enthalpie de cristallisation ($\Delta H^\circ_{\text{cris}}$) du cristal.

$$\Delta H^\circ_{\text{cris}} = - \frac{e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

n est le facteur de Born-Landé. Sa valeur dépend de la configuration des gaz rares adoptée par les ions de la structure:

Configuration de l'ion	He	Ne	Ar	Kr	Xe
n	5	7	9	10	12

L'expression de l'enthalpie de cristallisation peut être généralisée pour un cristal formé par des cations A^{z+} et des anions $B^{z'-}$:

$$\Delta H^{\circ} \text{cris} = - \frac{z z' e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

* Avec le modèle de Born-Mayer un calcul analogue donne:

$$\Delta H^{\circ} \text{cris} = - \frac{z z' e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{\rho}{d_i} \right)$$

D'où l'énergie réticulaire: **Eret = - $\Delta H^{\circ} \text{cris}$:**

* Relation de Born-Landé: $E_{\text{ret}} = \frac{z z' e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$

* Relation de Born-Mayer: $E_{\text{ret}} = \frac{z z' e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{\rho}{d_i} \right)$

Exemple: NaCl

$$z = z' = 1, M = 1.75, a = 5.638 \text{ \AA}, d_i = a/2, e = 1.610^{-19} \text{ C}$$

Na^+ a la configuration de Ne et Cl^- celle de Ar: $n = (7 + 9)/2 = 8$

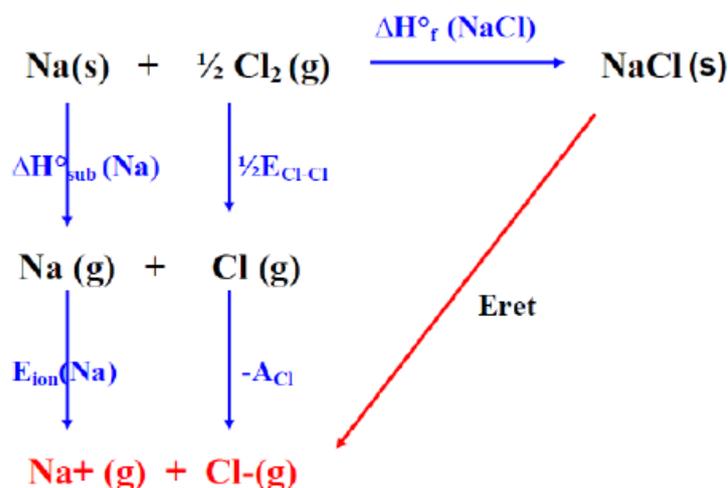
D'où Eret = 753 kJ.mol⁻¹

III-5-2-Détermination par la méthode thermodynamique: cycle de Born-Haber

L'énergie réticulaire E_{ret} peut être déterminée en utilisant un cycle thermodynamique, le cycle de Born-Haber.

Exemple: NaCl

Soit le cycle thermodynamique ou cycle de Born-Haber :



Loi de Hess :

$$\Delta H_{ret} = -\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) + \Delta H_{sub}^\circ(\text{Na}) + \frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}} + E_{ion}(\text{Na}) - A_{\text{Cl}} = 788 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta H_f^\circ(\text{NaCl})$: enthalpie standard de formation de NaCl = -411 kJ.mol^{-1}

$\Delta H_{sub}^\circ(\text{Na})$: enthalpie standard de sublimation de Na = 109 kJ.mol^{-1}

$E_{\text{Cl-Cl}}$: énergie de liaison Cl-Cl = 240 kJ.mol^{-1}

$E_{ion}(\text{Na})$: énergie d'ionisation de Na = 496 kJ.mol^{-1}

A_{Cl} : affinité électronique de Cl = 348 kJ.mol^{-1}

Tableau III-4: Energie réticulaire de quelques solides ioniques

CsCl	CsBr	CsI	TlCl
676	654	620	751

NaF	NaCl	KCl	CaO	FeO	AgCl
926	786	717	3401	3865	915

ZnO	AgI
3971	889

CaF₂	SrF₂	SrCl₂	BaF₂	PbF₂
2630	2492	2156	2352	2522