

## Chapitre III

### Les cristaux ioniques

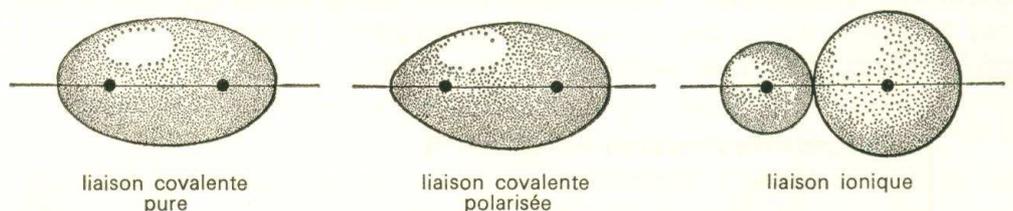
Les cristaux ioniques se présentent sous forme de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre : le réseau des cations et le réseau des anions. La stabilité du cristal ionique exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus faible possible, ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand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

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 MX<sub>2</sub>, 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

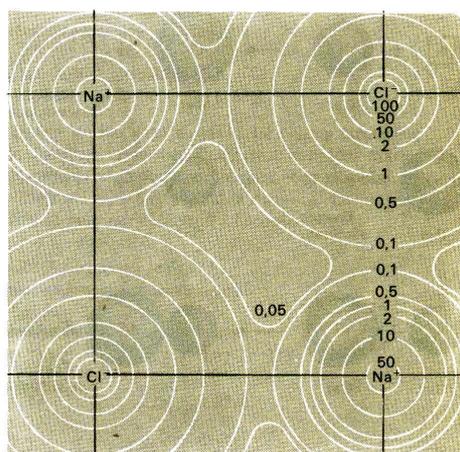


Dans une liaison covalente pure (molécule symétrique) la probabilité de présence du doublet de liaison est la même autour de chaque atome (le nuage électronique est symétrique).

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<sup>+</sup>) et d'un atome de chlore ayant capté un électron (Cl<sup>-</sup>). 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  $\rho(e^-/\text{Å}^3)$  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

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

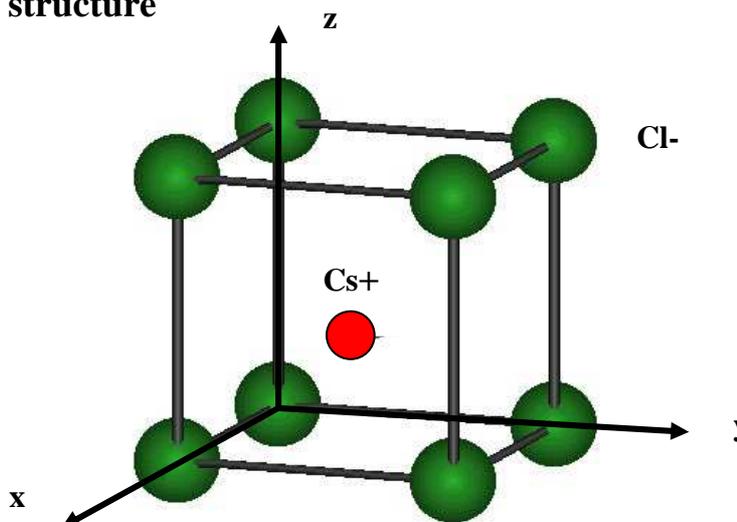


Figure III-2 : Maille élémentaire de CsCl

Dans cette structure (Figure III-2), les anions  $\text{Cl}^-$  forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête  $a$ . Les cations  $\text{Cs}^+$  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 :

$\text{Cl}^-$ : (000)

$\text{Cs}^+$ :  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$

Tr  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$



Origine sur le cation :

$\text{Cl}^-$ :  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$

$\text{Cs}^+$ : (000)

#### Nombre de motifs

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

#### Coordination

Chaque cation  $\text{Cs}^+$  est entouré par 8 anions  $\text{Cl}^-$  situés à la même distance  $a\sqrt{3}/2$ . De même chaque anion  $\text{Cl}^-$  est entouré par 8 cations  $\text{Cs}^+$  à la même distance  $a\sqrt{3}/2$ .

L'indice de coordination est donc égal à 8 pour  $\text{Cs}^+$  et pour  $\text{Cl}^-$ . 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<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> 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<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>.

$V_{\text{motif}}$ : volume du motif CsCl.

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

## Masse volumique

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

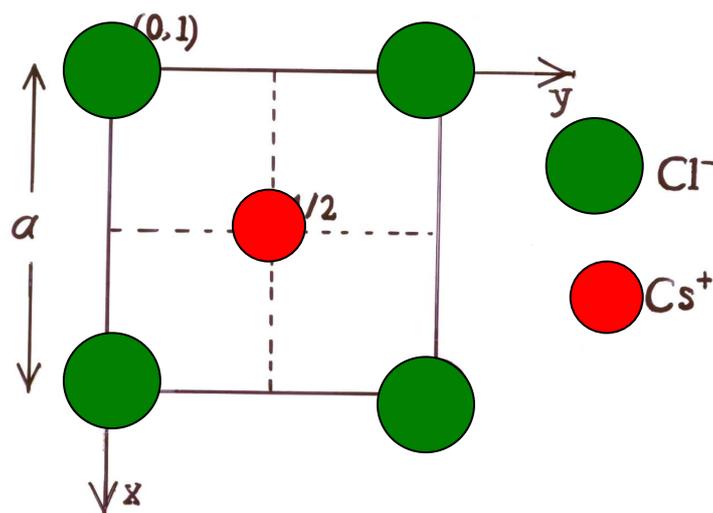
$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}} = \frac{M_{\text{CsCl}}}{N a^3}$$

$m_{\text{maille}}$ : masse d'une maille

$M_{\text{motif}}$ ,  $M_{\text{CsCl}}$ : masse molaire du motif CsCl

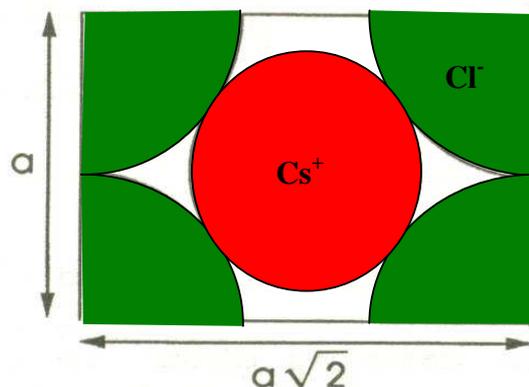
$N$ : nombre d'Avogadro

## Projection de la maille CsCl sur le plan xy



### Condition d'existence de la structure type CsCl

Soit le plan diagonal du cube d'arête  $a$  (Figure III-3):



**Figure III-3: Plan diagonal de la maille élémentaire dans le cas du remplissage limite de la structure CsCl**

Les ions adjacents  $\text{Cl}^-$  qui sont plus volumineux que les ions  $\text{Cs}^+$  ne doivent pas s'interpénétrer. La plus courte distance  $a$  entre deux ions  $\text{Cl}^-$  doit donc être supérieure à  $2r_-$  et dans le cas limite les anions sont tangents entre eux cad:

$$a \geq 2r_- \quad (1)$$

Le cation  $\text{Cs}^+$  se plaçant dans les interstices laissés libres par les anions et dans l'hypothèse du contact anion-cation:

$$2r_+ + 2r_- = a\sqrt{3} \quad (2)$$

d'où 
$$a = \frac{2(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

$$(1) + (3) \Rightarrow \frac{2(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}} \geq 2r_- \quad (4)$$

donc 
$$\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3}-1 \text{ ou encore } \frac{r_+}{r_-} \geq 0.732 \quad (5)$$

Comme  $r_+ < r_-$ : 
$$\frac{r_+}{r_-} < 1 \quad (6)$$

$$(5) + (6) \Rightarrow 0.732 \leq \frac{r_+}{r_-} < 1 \quad (7)$$

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

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

#### \* Description de la structure

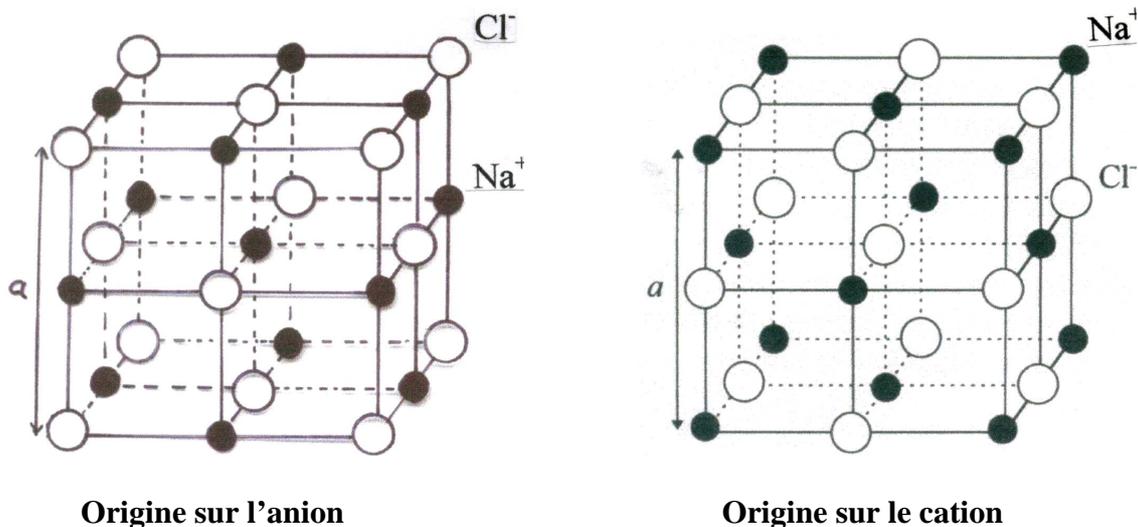


Figure III-4: Maille élémentaire de NaCl

Dans cette structure (figure III-4), les ions Cl<sup>-</sup> 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<sup>+</sup> occupent les sites octaédriques du réseau cad le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

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  $(1/2\ 0\ 0)$ ,  $(0\ 1/2\ 0)$  ou  $(0\ 0\ 1/2)$  cad de  $a/2$  selon une arête du cube.

#### Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:

Cl<sup>-</sup>: (000)  $(1/2\ 1/2\ 0)$   $(1/2\ 0\ 1/2)$   $(0\ 1/2\ 1/2)$

Na<sup>+</sup>:  $(1/2\ 1/2\ 1/2)$   $(1/2\ 0\ 0)$   $(0\ 1/2\ 0)$   $(0\ 0\ 1/2)$

Origine sur le cation:

Cl<sup>-</sup>:  $(1/2\ 1/2\ 1/2)$   $(0\ 0\ 1/2)$   $(1/2\ 0\ 0)$   $(0\ 1/2\ 0)$

Na<sup>+</sup>: (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<sup>-</sup> aux sommets du cube, chacun comptant pour  $1/8$  et 6 Cl<sup>-</sup> aux centres des faces, chacun comptant pour  $1/2$ , soit 4 anions Cl<sup>-</sup>.

- 12 cations  $\text{Na}^+$  aux milieux des arêtes, chacun comptant pour  $1/4$  et un ion  $\text{Na}^+$  au centre du cube, soit 4 cations  $\text{Na}^+$ .

Dans cette maille il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires  $\text{NaCl}$ .

### Coordination

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

### Compacité

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

$z$ : nombre de motifs par maille.

$r_+$  et  $r_-$ : les rayons des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

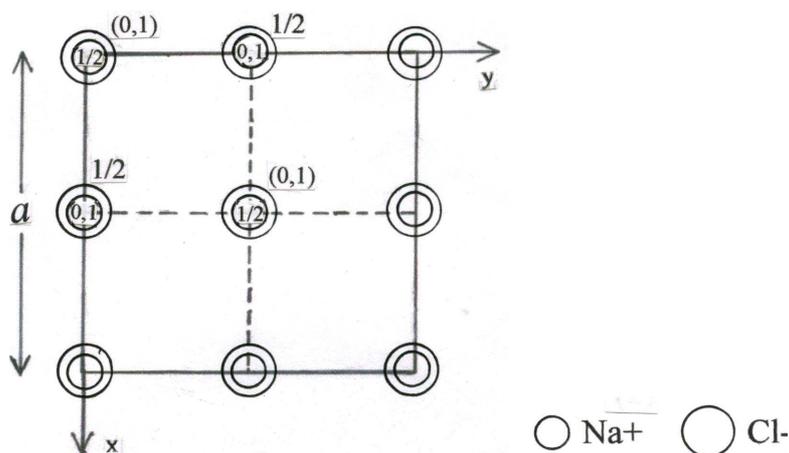
### Masse volumique

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

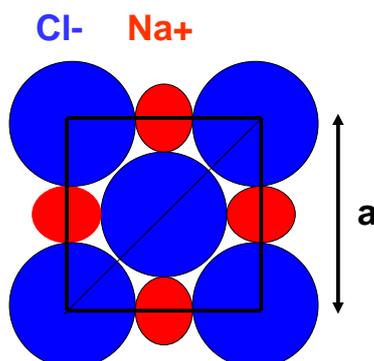
$M_{\text{NaCl}}$ : masse molaire du motif  $\text{NaCl}$

$N$ : nombre d'Avogadro

### Projection de la maille $\text{NaCl}$ sur le plan $xy$



### Condition d'existence de la structure type NaCl



**Figure III-5: Face de la maille élémentaire dans le cas du remplissage limite de la structure NaCl**

Considérons une face du cube (Fig. III-5), la structure limite est obtenue quand les anions et les cations sont tangents selon l'arête du cube, cela correspond à la relation:

$$2r_+ + 2r_- = a \quad (8)$$

Les anions ne peuvent être à la limite, que tangents le long de la diagonale du carré cad :

$$2r_- \leq a\sqrt{2}/2 \quad (9)$$

$$(8) + (9) \quad \Rightarrow \quad 2r_- \leq 2(r_+ + r_-)\sqrt{2}/2 \quad (10)$$

$$\text{d'où } \frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{2} - 1 \text{ ou encore } \frac{r_+}{r_-} \geq 0.414 \quad (11)$$

Compte tenu de la relation (11) et de la condition d'existence de la structure type CsCl (relation 7), la condition d'existence de la structure type NaCl est:

$$0.414 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 0.732 \quad (12)$$

#### 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

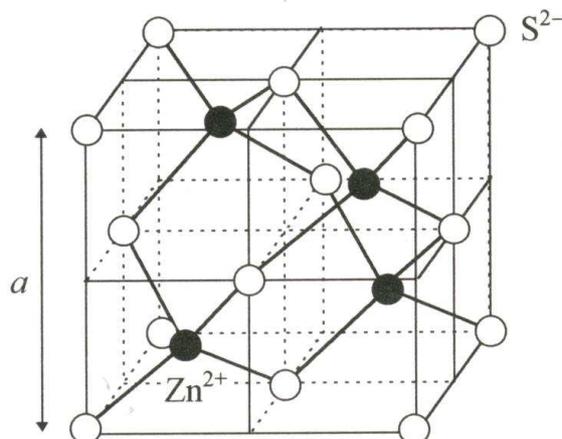


Figure III-6: Maille élémentaire de ZnS blende

Dans la structure blende (Figure III-6), les ions  $S^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'arête  $a$ . Les ions  $Zn^{2+}$  occupent un site tétraédrique sur deux dans ce réseau 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 de ZnS blende comprend:

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

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

### Coordinance

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

L'indice de coordination est donc 4 pour Zn<sup>2+</sup> et 4 pour S<sup>2-</sup>: 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<sup>2+</sup> et S<sup>2-</sup>.

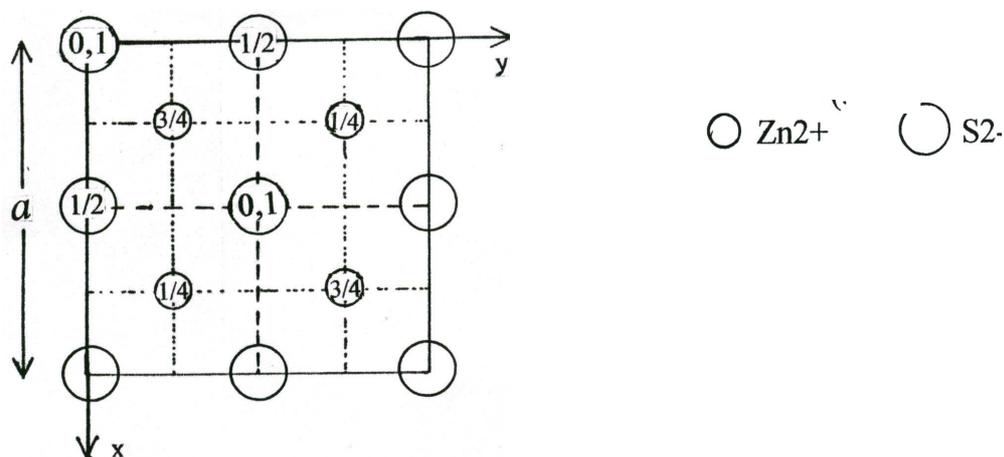
### Masse volumique

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

$M_{\text{ZnS}}$ : masse molaire du motif ZnS

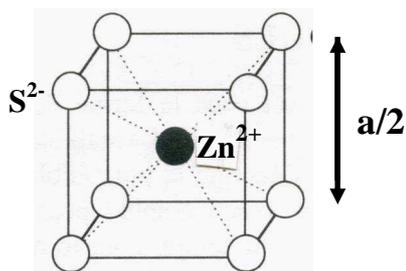
$N$ : nombre d'Avogadro

### Projection de la maille ZnS sur le plan xy



### Condition d'existence de la structure ZnS blende

Les ions  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$  sont tangents selon la diagonale d'un petit cube d'arête  $a/2$ .



donc: 
$$r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (13)$$

d'où 
$$a = 4 \frac{(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}} \quad (14)$$

D'autre part, pour que les anions n'empiètent pas les uns sur les autres sur la diagonale d'une face, il faut que :

$$4r_- \leq a\sqrt{2} \quad (15)$$

(14) + (15)  $\Rightarrow$  
$$4r_- \leq \frac{(r_+ + r_-) 4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

d'où 
$$\frac{r_+}{r_-} \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \quad \text{ou encore} \quad \frac{r_+}{r_-} \geq 0.225 \quad (17)$$

Compte tenu de la relation (17) et de la condition d'existence de la structure type NaCl (relation 12), la condition d'existence de la structure type ZnS blende est:

$$0.225 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 0.414 \quad (18)$$

### Exemples

ZnO, ZnS, CdS, CuCl, CuBr cristallisent dans le même type structural que ZnS blende.

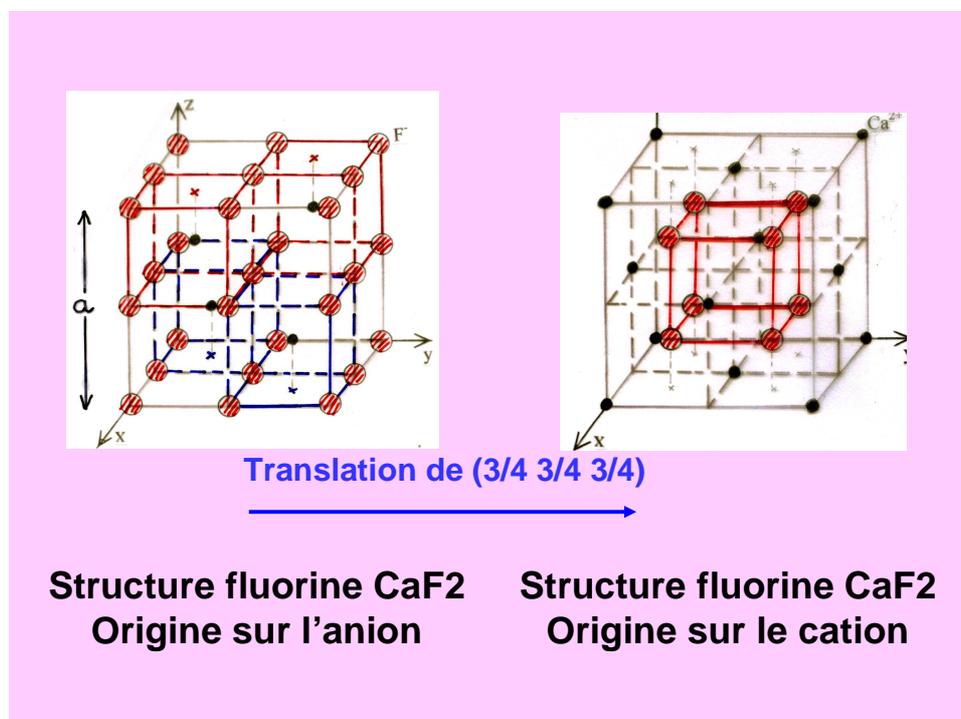
### III-2-4- Structure type fluorine $\text{CaF}_2$

#### \* Description de la structure

Les rayons ioniques des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{F}^-$  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  $\text{CsCl}$  ( $0.732 \leq r^+/r^- \leq 1$ ). Or si la structure  $\text{CaF}_2$  était de type  $\text{CsCl}$ , la maille élémentaire contiendrait un anion  $\text{F}^-$  (sommets de la maille) et un cation  $\text{Ca}^{2+}$  (centre de la maille): la neutralité électrique ne serait alors pas respectée.

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

En effet l'analyse par diffraction des RX a montré que la structure fluorine  $\text{CaF}_2$  dérive de  $\text{CsCl}$  (Fig.III-7): elle peut être décrite par une maille cubique d'arête  $a$  dans laquelle les ions  $\text{F}^-$  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  $\text{Ca}^{2+}$  occupent les centres de la moitié des petits cubes d'arête  $a/2$  en quinconce.



**Figure III-7: Structures fluorine**

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:

**F<sup>-</sup>**: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)  
 (1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2) (1/2 1/2 1/2)

**Ca<sup>2+</sup>**: (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)

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

Origine sur le cation:

**F<sup>-</sup>**: (3/4 3/4 3/4) (1/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 1/4)  
 (1/4 3/4 3/4) (3/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 1/4)

**Ca<sup>2+</sup>**: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

L'examen de ces nouvelles coordonnées montre que la structure fluorine peut aussi être décrite par un réseau cubique dans lequel les cations Ca<sup>2+</sup> sont situés aux sommets et aux centres des faces d'un cube d'arête a cad un réseau CFC. Les anions F<sup>-</sup> 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<sup>2+</sup> et 8 anions F<sup>-</sup>. Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires CaF<sub>2</sub> par maille.

Coordination

Chaque cation Ca<sup>2+</sup> est entouré de 8 anions F<sup>-</sup> situés à la même distance  $a\sqrt{3}/4$ . Chaque anion F<sup>-</sup> est entouré de 4 cations Ca<sup>2+</sup> situés à la même distance  $a\sqrt{3}/4$ . Les indices de coordination sont donc 8 pour les cations Ca<sup>2+</sup> et 4 pour les anions F<sup>-</sup>: coordination 8-4.

Compacité

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

m: nombre de motifs par maille.

r<sub>+</sub> et r<sub>-</sub>: rayons des ions Ca<sup>2+</sup> et F<sup>-</sup>.

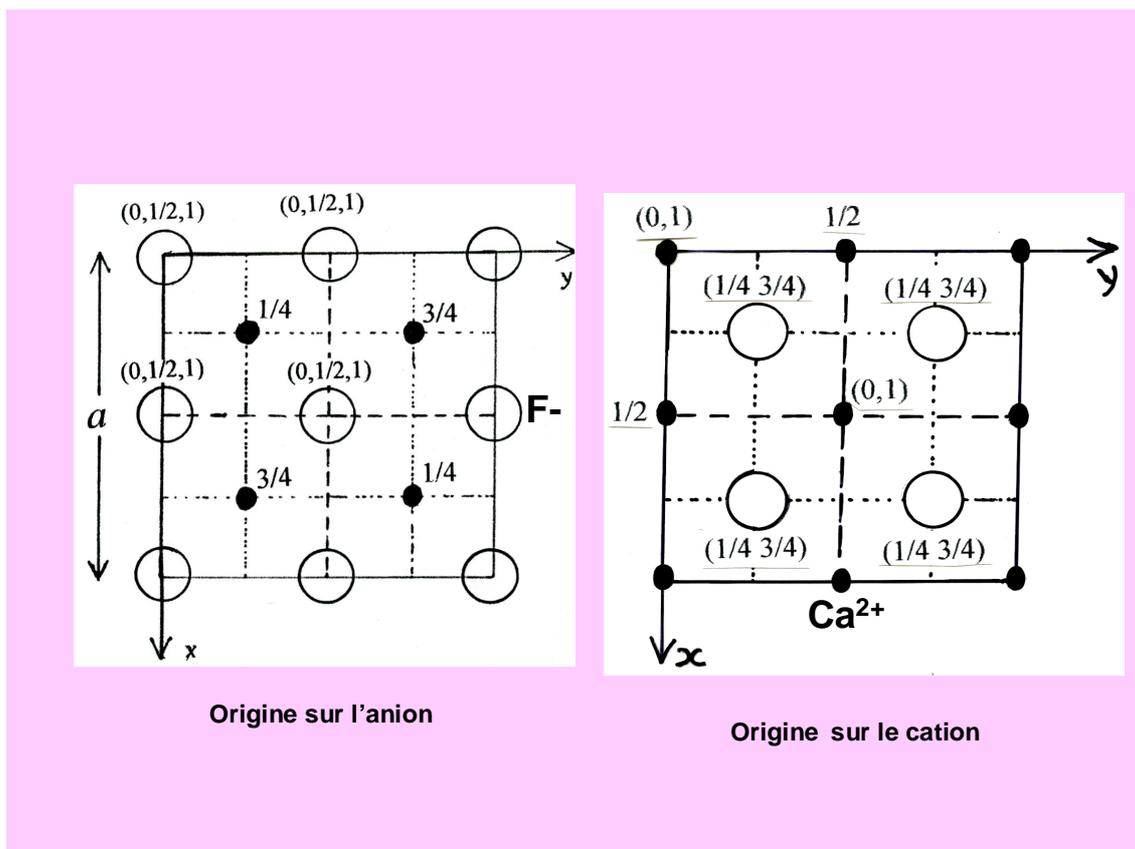
## Masse volumique

$$\rho = \frac{m \text{ Mmotif}}{N \text{ Vmaille}} = \frac{4 \text{ M}_{\text{CaF}_2}}{N a^3}$$

$M_{\text{CaF}_2}$ : la masse molaire du motif  $\text{CaF}_2$

$N$ : le nombre d'Avogadro

## Projection de la maille $\text{CaF}_2$ sur le plan xy



## Exemples:

Ce type de structure existe dans  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ .....

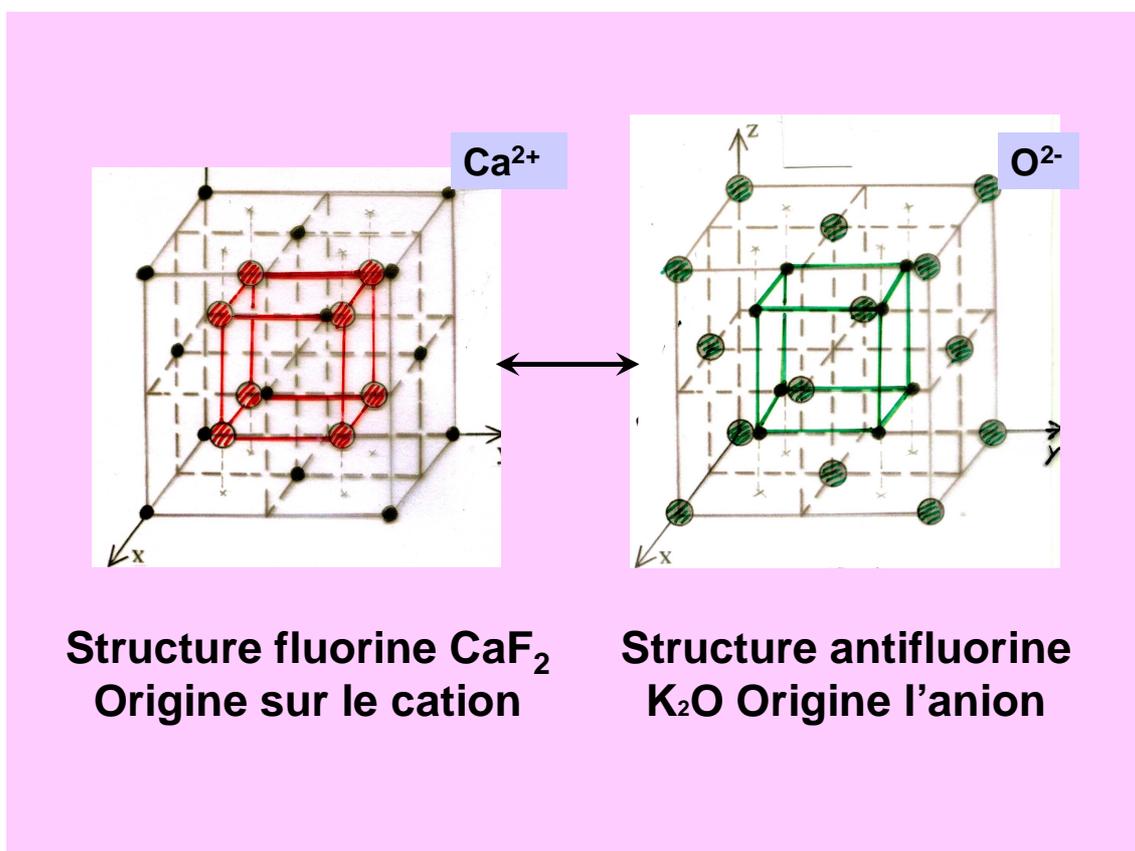
### \* Structure antifuorine

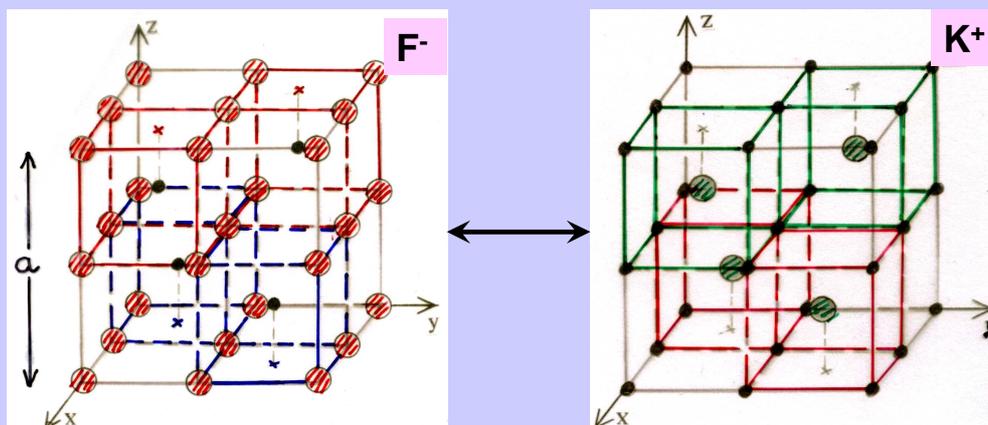
Il existe une structure antifuorine qui correspond à des solides de type  $M_2X$ : elle dérive de la structure fluorine par permutation des positions des anions et des cations. C'est le cas des oxydes, des sulfures, sélénures, tellurures de lithium, sodium, potassium ainsi que  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ...

Exemple :  $K_2O$  (Fig.III-8)

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 cad le centre de tous les petits cubes d'arête  $a/2$ : ils forment ainsi un réseau cubique simple de paramètre de maille  $a/2$ .





**Structure fluorine  $\text{CaF}_2$**   
**Origine sur l'anion**

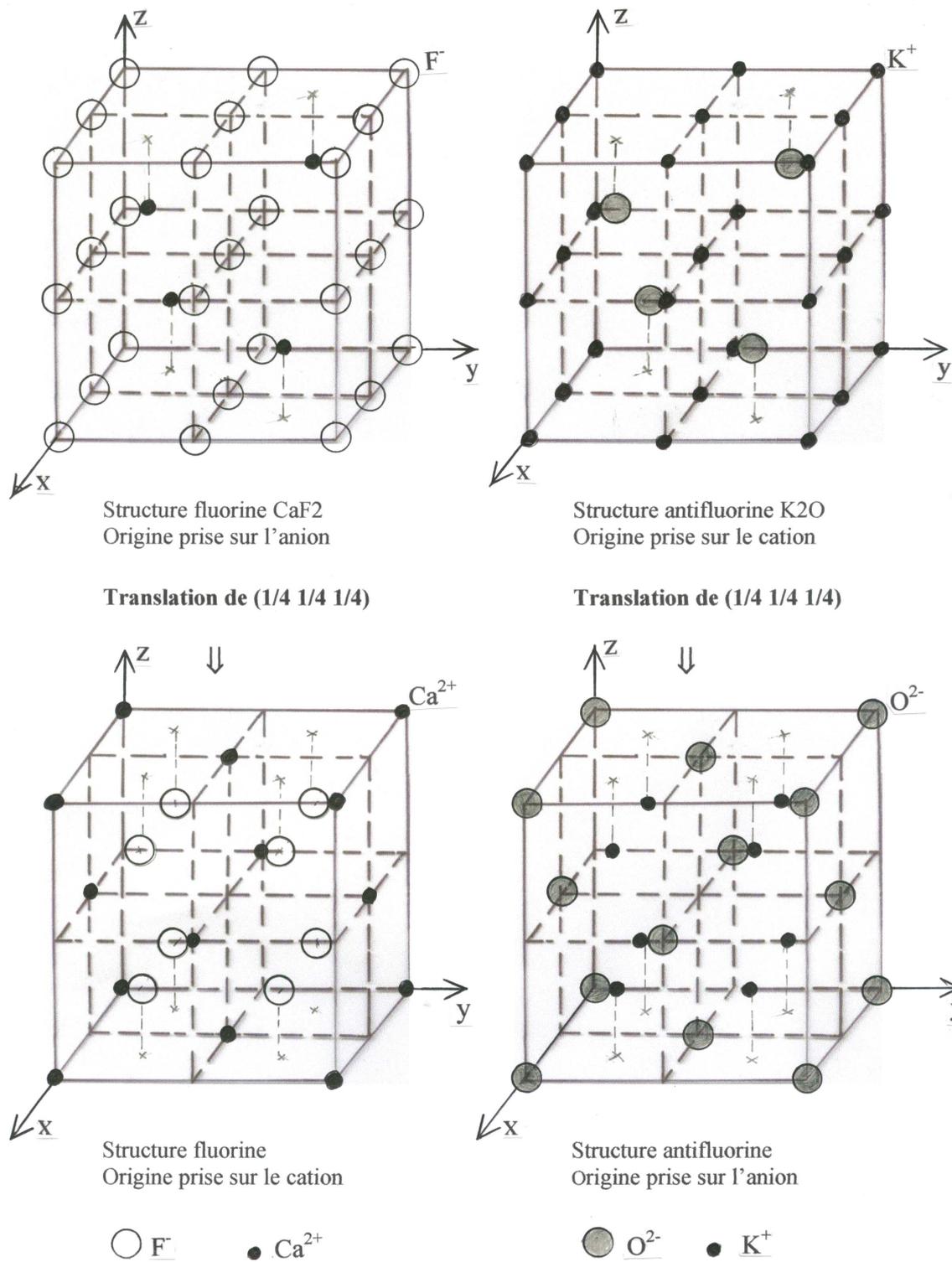
**Structure antifluorine  $\text{K}_2\text{O}$**   
**Origine le cation**

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

La structure, avec 8 cations  $\text{K}^+$  et 4 anions  $\text{O}^{2-}$  par maille comporte donc 4 motifs  $\text{K}_2\text{O}$  par maille.

### Remarque

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



**Figure III-8**

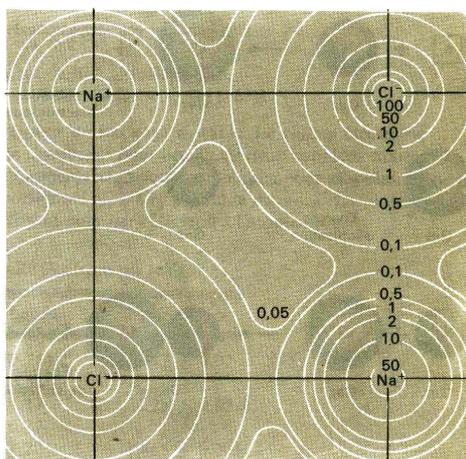
**Mailles élémentaires des deux structures fluorine et anti-fluorine**

### III-2-5- Rayons ioniques et structures

Les rayons ioniques de tous les éléments du tableau périodique déterminés par différentes méthodes et pour diverses coordinences 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** (figures: III-1 et III-9)



**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**

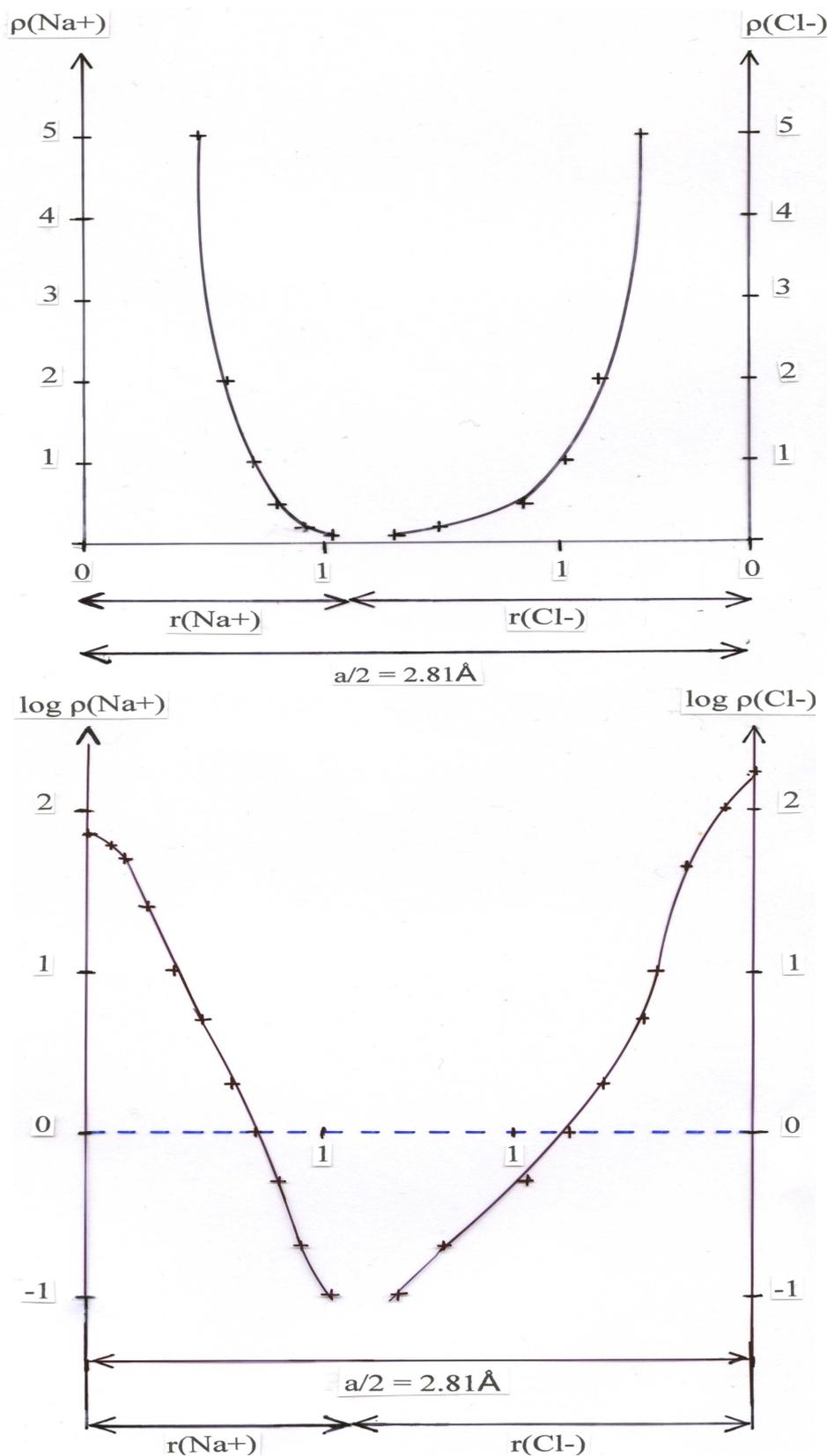


Figure III-9: Détermination des rayons ioniques de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  à partir des courbes de densités électroniques  $\rho(\text{Na}^+)$  et  $\rho(\text{Cl}^-)$ .

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	Coordinnence
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

**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

Pour les solides ioniques MX, les limites entre lesquels doit se trouver le rapport  $r_{+}/r_{-}$  pour obtenir une des trois structures étudiées (Tableau III-1) ne sont pas toujours respectées, les valeurs expérimentales montrent des anomalies en particulier pour la structure blende.

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

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

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

Coordinnence	4	6	8
$r_{\text{Na}^{+}} (\text{Å}^{\circ})$	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. C'est le cas en particulier pour ZnS où la liaison ne comporte qu'un faible caractère ionique (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**

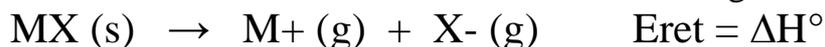
$MX_n$	$\Delta\chi = \chi_X - \chi_M$	$I_{MX}$ en (%)
CsCl	2.37	75
NaCl	2.23	71
ZnS blende	0.93	21
CaF <sub>2</sub>	2.98	89

Le pourcentage ionique  $I_{MX}$  de la liaison M-X est calculé par la relation de Pauling:  $I_{MX} = 100 [1 - \exp[-\frac{(\chi_M - \chi_X)^2}{4}]]$

### III-3- Energie réticulaire d'un solide ionique

#### Définition

L'énergie réticulaire  $E_{ret}$  d'un solide ionique est l'enthalpie molaire standard  $\Delta H^\circ$  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 la définissent comme étant l'enthalpie molaire standard de la réaction inverse de la dissociation cad:  $E_{ret} = -\Delta H^\circ$ .

Cette 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-3-1- Détermination par la méthode de l'énergie potentielle Electrostatique

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 des 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 des 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:

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

$V_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_2}{d}$  étant le 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  $a$  (**fig.III-4**), 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  $2d$ ...

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

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

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 <sub>2</sub>
$M$	1.7627	1.7476	1.6381	5.039

D'où:

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

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

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

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

$$Ep(AB) = \frac{1}{2} [Ep(A) + Ep(B)]$$

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

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

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

## ii) Calcul de $E_{rep}$

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

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

n: constante

B: constante d'intégration

$\rho$ : s'exprime en fonction du coefficient de compressibilité de la structure

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

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

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

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:

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

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:

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

Dans les conditions standard de références ( $P^\circ=1\text{bar}$ ,  $T=298.15\text{K}$ ) la valeur de  $E_{\text{tot}}$  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:  $E_{\text{ret}} = - \Delta H^\circ_{\text{cris}}$ :

\* 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

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

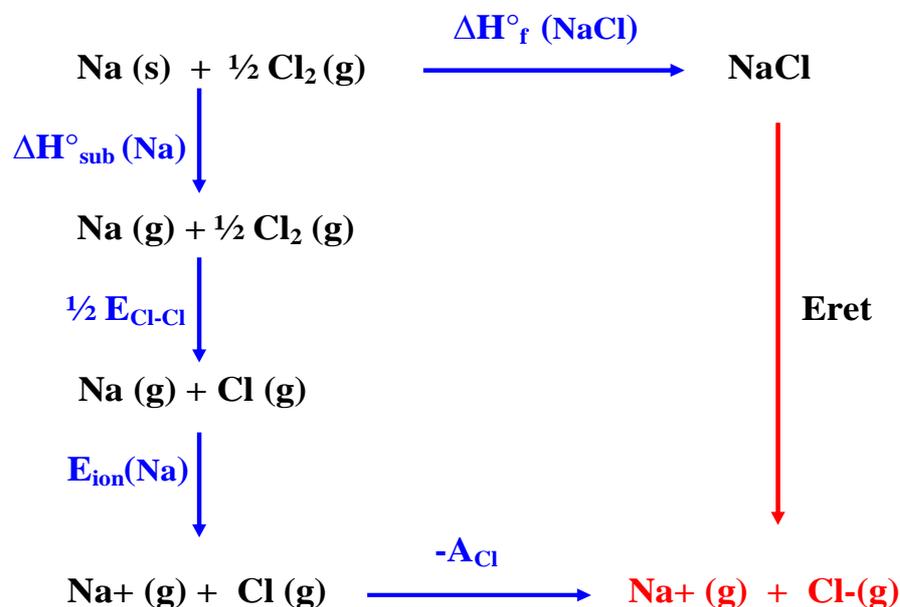
$$\text{Na}^+ \text{ a la configuration de Ne et Cl}^- \text{ celle de Ar: } n = (7 + 9)/2 = 8$$

$$\mathbf{D'où } E_{\text{ret}} = 753 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### III-3-2- Détermination par la méthode de Born-Haber

L'énergie réticulaire Eret peut être déterminée en utilisant un cycle thermodynamique, le cycle de Born-Haber.

Exemple: NaCl Soit le cycle thermodynamique:



**Loi de Hess:**  $\Delta H_{\text{ret}} = -\Delta H_f^\circ (\text{NaCl}) + \Delta H_{\text{sub}}^\circ (\text{Na}) + \frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}} + E_{\text{ion}}(\text{Na}) - A_{\text{Cl}}$

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

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

$E_{\text{Cl-Cl}}$ : énergie de liaison Cl-Cl = 240 kJ.mol<sup>-1</sup>

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

$A_{\text{Cl}}$ : affinité électronique de Cl = 348 kJ.mol<sup>-1</sup>

**D'où**  $\Delta H_{\text{ret}} = 788 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Tableau III-4: Energie réticulaire de quelques solides ioniques**

CsCl	CsBr	CsI	TlCl	TlI
676	654	620	751	709

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

**Pr. N. EL JOUHARI**

UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE  
Filières SMC(P) S2, CHIMIE MINERALE GENERALE: «Introduction à la chimie de l'état solide»

