

## Chapitre 3 : Structures ioniques

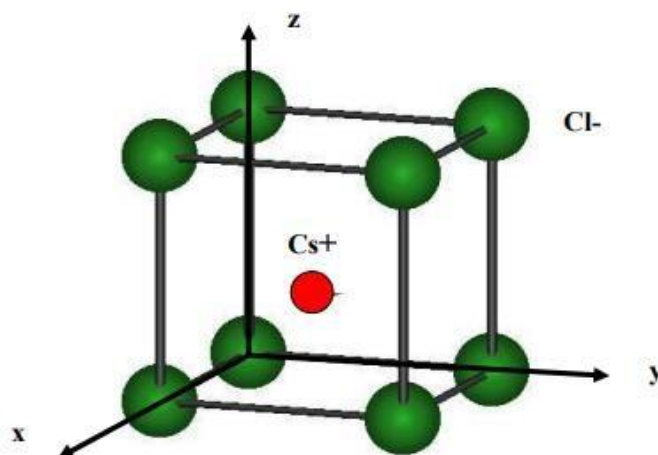
Les cristaux ioniques se présentent sous forme de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre : le réseau des cations et le réseau des anions. La stabilité du cristal ionique exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus faible possible, ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand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

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:  $d = r_+ + r_-$  ( $r_+$  est le rayon de cation et  $r_-$  est le rayon de l'anion).

### A) Composés de type MX

#### 1- Structure type chlorure de césium CsCl



Maille élémentaire de CsCl

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.

**Coordonnées réduites :**  $\text{Cl}^-$ : (000) ;  $\text{Cs}^+$ : ( $1/2$   $1/2$   $1/2$ )

**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:  $z=1$ .

**Coordinance** : 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  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$  qui le constituent.

$$\text{compacité} = \frac{V_{\text{Cs}^+} + V_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4}{3} \pi \frac{(r_+^3 + r_-^3)}{a^3}$$

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

**Masse volumique** :

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

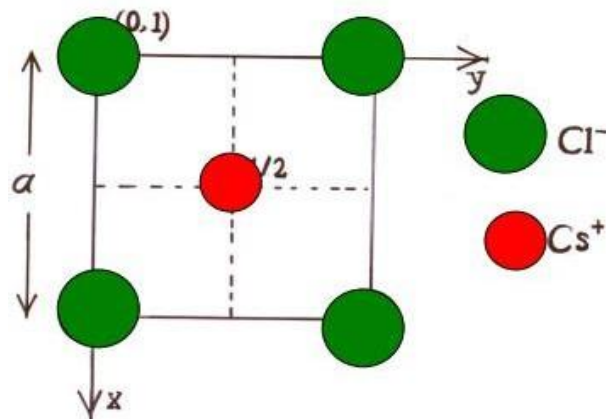
$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}} = \frac{M_{\text{CsCl}}}{N a^3}$$

$m_{\text{maille}}$ : 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 :**

Contact anion-anion ( $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$ ) selon l'arête  $a$

Contact anion -cation ( $\text{Cl}^- - \text{Cs}^+$ ) selon la diagonale du cube

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  $2r^-$  (pour ne pas avoir un écrasement des cations) et dans le cas limite les anions sont tangents entre eux cad:

$$a \geq 2r^- \quad (1)$$

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

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

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

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

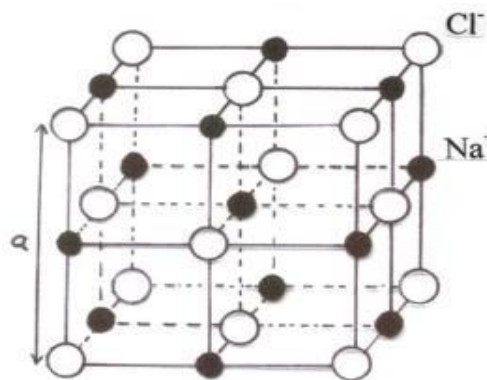
$$\text{Comme } r^+ < r^-: \quad \frac{r^+}{r^-} < 1 \quad (6)$$

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

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

## 2- Structure type chlorure de sodium NaCl

**Description de la structure :** Dans cette structure, les ions  $\text{Cl}^-$  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  $\text{Na}^+$  occupent les sites octaédriques du réseau cad le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.



**Coordonnées réduites:**  $\text{Cl}^-$ : (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

$\text{Na}^+$ : (1/2 1/2 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2)

**Nombre de groupements formulaires :** La maille type NaCl comprend 8 anions  $\text{Cl}^-$  aux sommets du cube, chacun comptant pour  $1/8$  et 6  $\text{Cl}^-$  aux centres des faces, chacun comptant pour  $1/2$ , soit 4 anions  $\text{Cl}^-$ .

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 NaCl.

**Coordinance :**

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  $\text{Cl}^-$ .

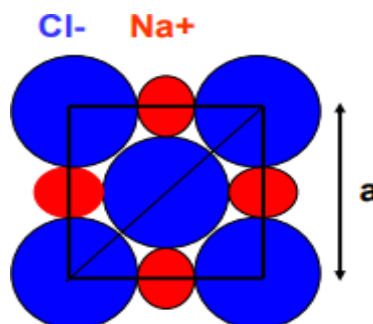
**Masse volumique**

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

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

$N$ : nombre d'Avogadro

**Condition d'existence de la structure type NaCl :**



Face de la maille élémentaire dans le cas du remplissage limite de la structure NaCl

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 de la face cad :

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

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

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

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:

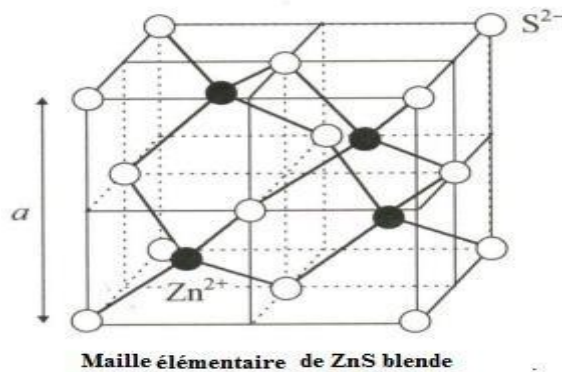
$$0.414 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 0.732 \quad (12)$$

**Exemples :** Cette structure se rencontre dans de nombreux composés :

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

### 3- Structure type ZnS blende

La blende est la variété cubique du sulfure de zinc ZnS. Dans cette structure les ions  $S^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'arête  $a$ . Les ions  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des sites tétraédriques dans ce réseau c-à-d 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

$S^{2-}$  : (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)

**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  $z = 4$ .**

**Coordinnence:** 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 :**

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

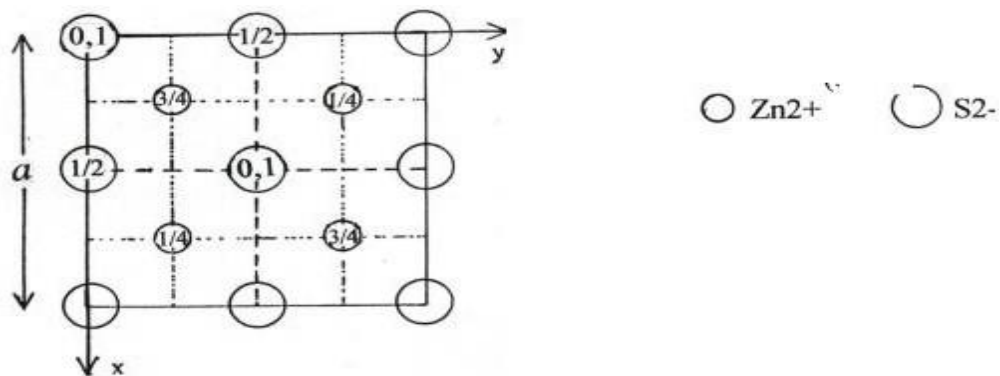
$z$ : le nombre de motifs ZnS par maille.  
 $r_+$  et  $r_-$ : les rayons des ions  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$ .

**Masse volumique :**

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

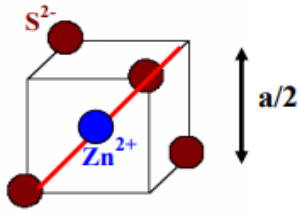
$M_{ZnS}$ : masse molaire du motif ZnS  
 $N$ : nombre d'Avogadro

**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:  $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$  (13)

d'où  $a = 4 \frac{(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}}$  (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 :

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

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

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

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 :** 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...

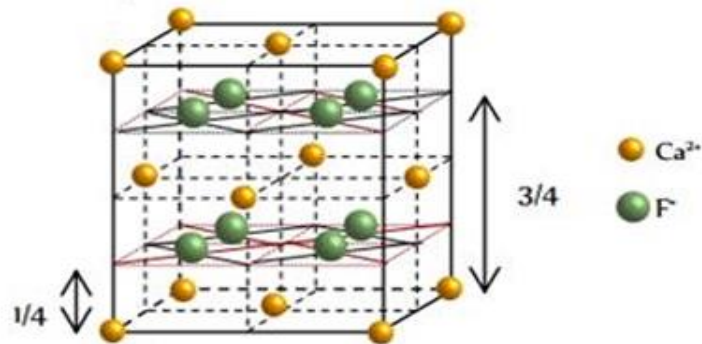
**Récapitulation : conditions de stabilité des trois structures MX**

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

## B) Composés de type $\text{MX}_2$

### Structure type fluorine $\text{CaF}_2$ et anti fluorine

Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  forment un réseau CFC dans lequel les ions  $\text{F}^-$  occupent tous les sites tétraédriques.



Coordonnées des ions :  $\text{Ca}^{2+}$  :  $(0, 0, 0)$  ;  $(1/2, 1/2, 0)$  ;  $(1/2, 0, 1/2)$  ;  $(0, 1/2, 1/2)$   
 $\text{F}^-$  :  $(1/4, 1/4, 1/4)$  ;  $(3/4, 1/4, 1/4)$  ;  $(3/4, 3/4, 1/4)$  ;  $(1/4, 3/4, 1/4)$  ;  
 $(1/4, 1/4, 3/4)$  ;  $(3/4, 1/4, 3/4)$  ;  $(3/4, 3/4, 3/4)$  ;  $(1/4, 3/4, 3/4)$

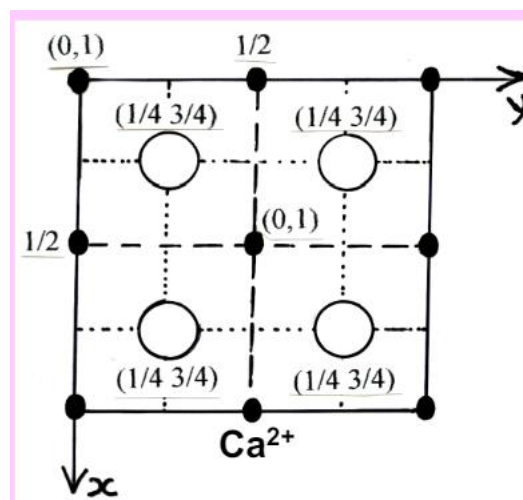
**Nombre de motifs par maille** :  $\text{Ca}^{2+}$  :  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ Ca}^{2+}$  et  $\text{F}^-$  :  $8 \times 1 = 8 \text{ F}^-$  ;

**Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires  $\text{CaF}_2$  par maille.**

**La coordination** : chaque ion  $\text{Ca}^{2+}$  est entouré par 8  $\text{F}^-$  à  $a\sqrt{3}/4$  ; Chaque ion  $\text{F}^-$  est entouré par 4  $\text{Ca}^{2+}$  à  $a\sqrt{3}/4$  Donc une coordination : 8 – 4.

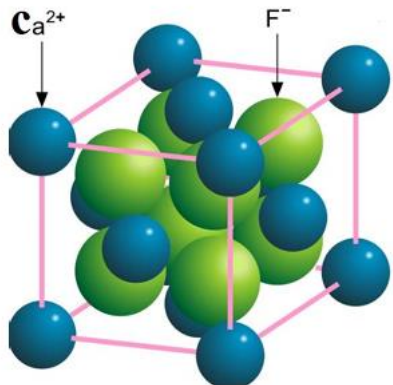
- **Exemples de structures de type  $\text{CaF}_2$**  :  $\text{UO}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ...

**Projection de la maille  $\text{CaF}_2$  sur le plan xoy**





**Structure type anti fluorine :** Il existe une structure antifluorine 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  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ...



**Remarque :** Pour les composés de type  $MX_2$ , il n'existe pas de règles analogues à celles des composés  $MX$  qui permettent de trouver le type structural de l'espèce chimique en fonction du rapport des rayons ioniques. Cependant, Il est possible de dégager l'orientation générale de cristallogénèse des composés  $MX_2$ .