

Cristallographie, partie 3

IV - Les cristaux ioniques

On s'intéressera dans ce cours aux solides ioniques les plus simples, qui sont composés de deux éléments d'électronégativité très différente et peuvent être considérés comme un empilement de cations et d'anions **monoatomiques** : NaCl, CsCl, MgO, ZnS, CaF₂, etc...

Mais il existe aussi des solides ioniques constitués d'ions polyatomiques (BaSO₄, NH₄NO₃...), de plus de deux types d'ions (CaTiO₃...), etc...

IV.1 Le modèle du cristal ionique parfait

a) Le modèle

On reprend le modèle général du cristal parfait (paragraphe I.2), auquel on ajoute :

- Les liaisons sont supposées purement ioniques : le cristal est décrit comme un empilement d'ions qui n'exercent entre eux que des interactions coulombiennes (électrostatiques).

La liaison ionique n'est pas directionnelle. Chaque ion tend ainsi à s'entourer du maximum d'ions de signe opposé.

Autrement dit, les ions tendent à avoir la coordinence la plus élevée que le permettra la géométrie.

- Modèle des sphères dures : chaque ion est modélisé par une sphère rigide.

Pour un solide ionique binaire constitué d'un empilement de cations et d'anions, le rayon du cation sera noté R_+ et celui de l'anion R_- .

b) Définition des rayons ioniques

Les rayons ioniques sont définis à partir des distances expérimentales dans divers cristaux ioniques :

Soit d la plus petite distance entre le noyau d'un cation et le noyau d'un anion, comme on modélise les ions par des sphères en contact, on a :

$$d = R_+ + R_-$$

N.B. Comme il y a deux rayons a priori différents, on ne peut pas donner une valeur à R_+ et R_- à partir de la simple mesure expérimentale de d .

Il faut **choisir un rayon de référence** et les autres sont déterminés de proche en proche.

Plusieurs choix de références possibles ont été proposés, mais l'échelle de rayons ioniques établie par Pauling est la plus utilisée. Le rayon de référence a été choisi pour l'ion O^{2-} , avec $R_{O^{2-}} = 140$ pm.

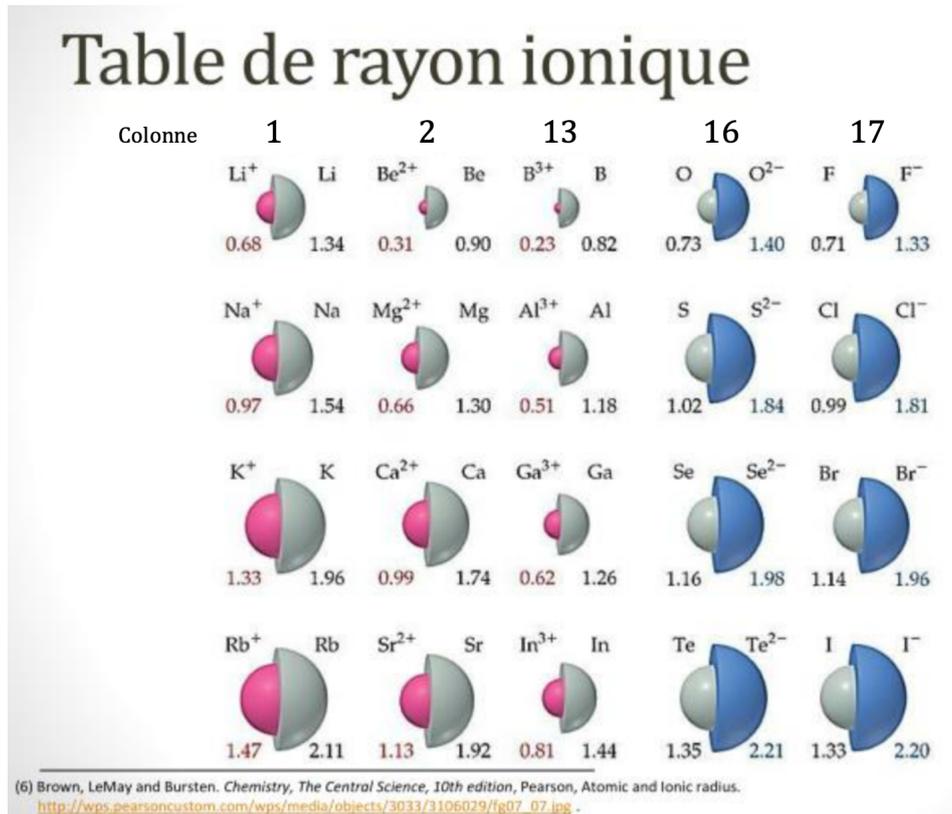
L'ion O^{2-} est un ion peu polarisable et que l'on rencontre dans de très nombreux solides ioniques (les oxydes métalliques) : on peut donc l'utiliser pour déterminer le rayon de la plupart des cations métalliques à partir de la mesure de d dans les oxydes correspondants.

Connaissant les rayons de cations métalliques, on peut alors trouver le rayon des autres anions (halogénures, sulfures...) à partir de la mesure de d dans les solides ioniques correspondants.

La valeur $R_{O^{2-}} = 140$ pm permet de rationaliser les coordinences observées dans les cristaux ioniques, ce qu'on va montrer dans le paragraphe suivant IV.2.

c) Évolution du rayon ionique

Document 16 :



Rayons en Å

En gris, les *rayons atomiques*.

Schématiser l'évolution des rayons atomiques dans une ligne et dans une colonne du tableau périodique :

Passage au cation : que constate-t-on ?

Passage à l'anion : que constate-t-on ?

À retenir : tous éléments confondus, un anion est quasiment toujours plus gros qu'un cation.

Évolution du rayon de l'ion courant dans une colonne donnée :

Évolution du rayon des ions courants quand on se déplace de gauche à droite...
Interpréter l'évolution du rayon dans la série : O^{2-} , F^{-} , Na^{+} , Mg^{2+} , Al^{3+} :

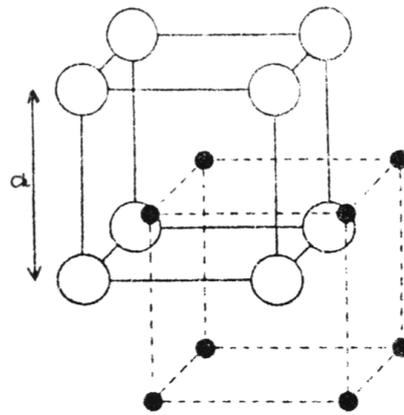
d) Propriétés des cristaux ioniques

La liaison ionique est très forte ($\approx 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Les solides ioniques sont en général très **durs** et ont une T_{fus} très élevée (800°C pour NaCl, 646°C pour CsCl...).

IV.2 Types structuraux AB et relations avec les rayons ioniques

a) Structure CsCl



Structure CsCl



Description de la maille :

Note : on préfère en générale la maille ayant pour origine l'anion, car cela permet de mieux percevoir les contraintes géométriques.

Population :

... d'où vérification de la formule brute :

Coordinance :

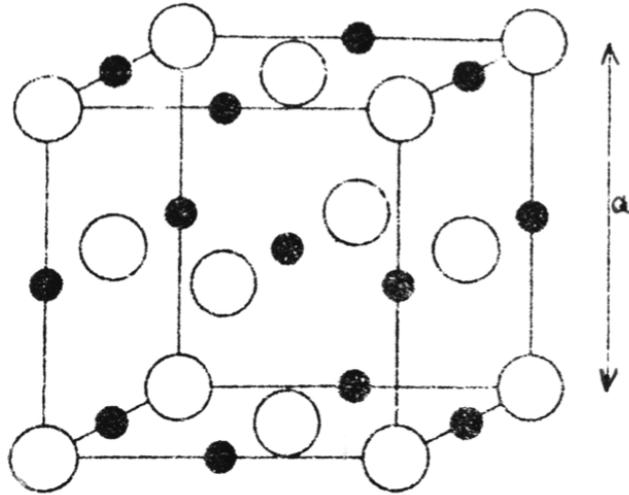
Rechercher les rayons ioniques dans la table : $R_{\text{Cs}^+} = 167 \text{ pm}$ $R_{\text{Cl}^-} =$

... et en déduire la valeur du paramètre a (arête du cube) :

Vérifier la **condition de non-tangence des anions** :

Exercice : NaCl peut-il cristalliser comme CsCl ?

b) Structure NaCl



Structure NaCl



Description de la maille :

Note : on préfère en générale la maille ayant pour origine l'anion, car cela permet de mieux percevoir les contraintes géométriques.

Population :

... d'où vérification de la formule brute :

Coordinance :

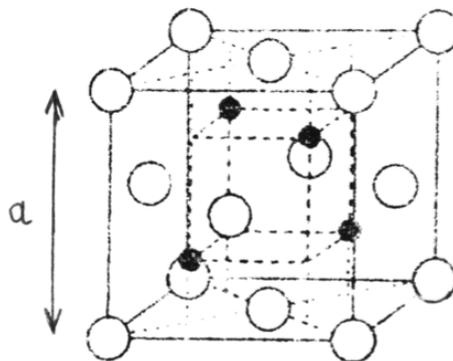
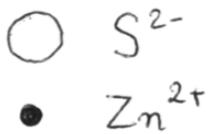
Valeur du paramètre a (arête du cube) :

Vérifier la **condition de non-tangence des anions** :

Exercice : ZnS peut-il cristalliser comme NaCl ? ($R_{\text{Zn}^{2+}} = 74 \text{ pm}$)

c) Structure ZnS

Structure ZnS (blende)



Population :

... d'où vérification de la formule brute :

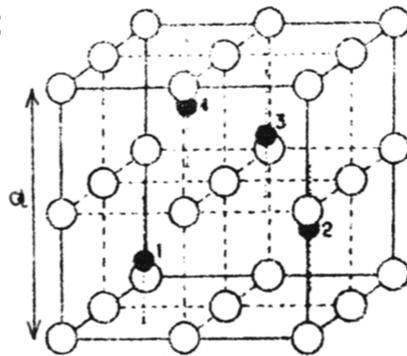
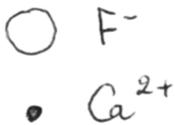
Coordinance :

Valeur du paramètre a (arête du cube) :

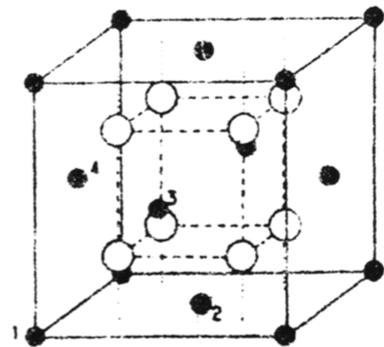
Vérifier la **condition de non-tangence des anions** :

IV.3 Exemple AB_2 : la fluorine CaF_2

Structure CaF_2



origine F^-



origine Ca^{2+}

Population :

... d'où vérification de la formule brute :

Coordinance :

Valeur du paramètre a (arête du cube) :

Vérifier la **condition de non-tangence des anions** :