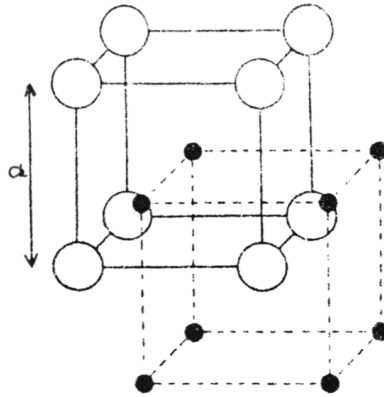


IV.2 Types structuraux AB et relations avec les rayons ioniques

a) Structure CsCl



Structure CsCl



Description de la maille :

Cl⁻ aux nœuds d'un réseau cubique simple
Cs⁺ au centre du cube (environnement cubique)

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

Population : Cl⁻ : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ / maille Cs⁺ : 1 / maille

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

Coordinnence : $\left. \begin{array}{l} C_{Cl^-} = 8 \\ C_{Cs^+} = 8 \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{8/8}$

Rechercher les rayons ioniques dans la table : $R_{Cs^+} = 167$ pm $R_{Cl^-} = 181$ pm

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

tangence anion/cation le long de la grande diagonale :

$$R_{Cs^+} + R_{Cl^-} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$\Rightarrow a = \frac{2}{\sqrt{3}} (R_{Cs^+} + R_{Cl^-}) = \boxed{402 \text{ pm}}$$

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

anions les plus proches : le long d'une arête

$$2R_- = 362 \text{ pm} < a = 402 \text{ pm}$$

\Rightarrow valide, les anions ne se touchent pas

Exercice : NaCl peut-il cristalliser comme CsCl ?

On recherche : $R_{\text{Na}^+} = 97 \text{ pm}$

On en déduit si l'empilement est le même, l'arête

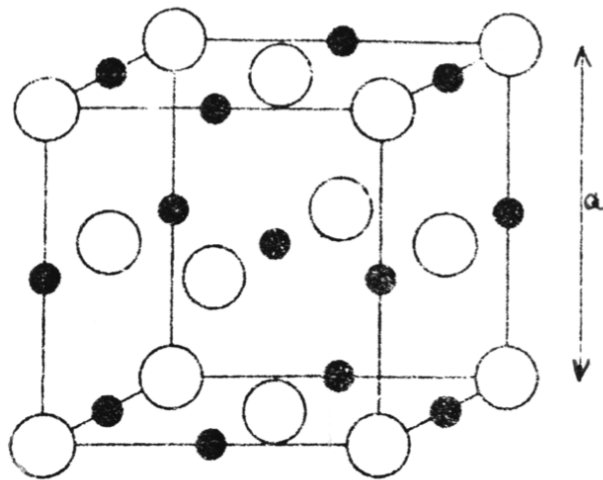
aurait pour longueur : $a = \frac{2}{\sqrt{3}} (R_{\text{Na}^+} + R_{\text{Cl}^-}) = 321 \text{ pm}$

Or $2R_- = 362 \text{ pm} > a = 321 \text{ pm}$: la condition de non tangence des anions n'est pas vérifiée

\Leftrightarrow il n'y a pas la place de mettre 8 anions autour d'un cation car le cation est trop petit

\Rightarrow NaCl ne peut cristalliser ainsi, il faut une coordination inférieure.

b) Structure NaCl



Structure NaCl



Description de la maille :

Cl⁻ : aux nœuds d'un réseau CFC

Na⁺ : au centre du cube et milieu des arêtes
(sites octaédriques)

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

Population : Cl⁻ : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4/\text{maille}$ Na⁺ : $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4/\text{maille}$

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

Coordinance : $C_{Cl^-} = 6$
 $C_{Na^+} = 6$ ⇒ $\boxed{6/6}$

Valeur du paramètre a (arête du cube) :

tangence anion/cation le long de l'arête :

$$R_{Na^+} + R_{Cl^-} = \frac{a}{2}$$

$$\Rightarrow a = 2(R_{Na^+} + R_{Cl^-}) = \boxed{556 \text{ pm}}$$

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

anions les plus proches : le long d'une diagonale de face

$$2R_- = 362 \text{ pm} < \frac{a\sqrt{2}}{2} = 393 \text{ pm}$$

\Rightarrow valide, les anions ne se touchent pas.

Exercice : ZnS peut-il cristalliser comme NaCl ? ($R_{\text{Zn}^{2+}} = 74 \text{ pm}$ et $R_{\text{S}^{2-}} = 184 \text{ pm}$)

On en déduit si l'empilement est le même, l'arête

aurait pour longueur : $a = 2(R_{\text{Zn}^{2+}} + R_{\text{S}^{2-}}) = 516 \text{ pm}$

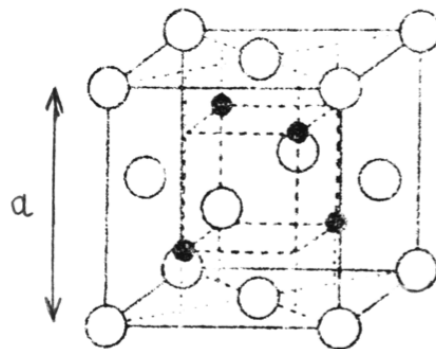
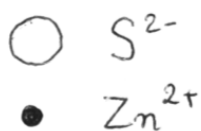
Or $2R_- = 368 \text{ pm} > \frac{a\sqrt{2}}{2} = 365 \text{ pm}$: la condition de non tangence des anions n'est pas vérifiée

\Leftrightarrow il n'y a pas la place de mettre 6 anions autour d'un cation car le cation est trop petit

\Rightarrow ZnS ne peut cristalliser ainsi,

c) **Structure ZnS** il faut une coordination inférieure.

Structure ZnS (blende)



Population : $\text{S}^{2-} : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ maille}$ $\text{Zn}^{2+} : 4 / \text{maille}$

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



Coordinance : $C_{Zn^{2+}} = 4$ $C_{S^{2-}} = 4$

$$\Rightarrow \boxed{4/4}$$

Valeur du paramètre a (arête du cube) :

tangence anion/cation le long de la grande diagonale

$$R_{Zn^{2+}} + R_{S^{2-}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_{Zn^{2+}} + R_{S^{2-}}) = \boxed{596 \text{ pm}}$$

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

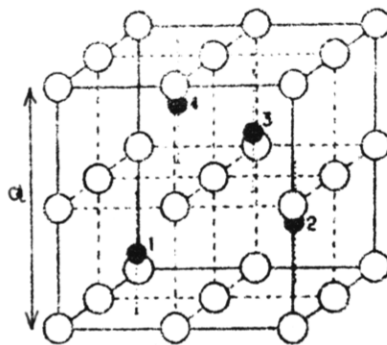
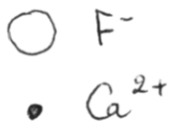
anions les plus proches : le long d'une diagonale de face

$$2R_- = 368 \text{ pm} < \frac{a\sqrt{2}}{2} = 421 \text{ pm}$$

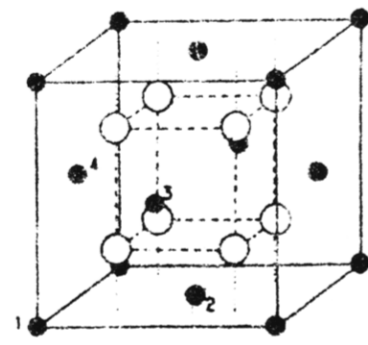
\Rightarrow valide, les anions ne se touchent pas.

IV.3 Exemple AB_2 : la fluorine CaF_2

Structure CaF_2



origine F^-



origine Ca^{2+}

Population : $\uparrow_{F^-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 8/\text{maille}$ $\uparrow_{Ca^{2+}} = 4/\text{maille}$

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



Coordinance :

$$C_{F^-} = 4$$

$$C_{Ca^{2+}} = 8$$

$$\boxed{8/4}$$

Valeur du paramètre a (arête du cube) : $R_{Ca^{2+}} = 99 \text{ pm}$ $R_{F^{-}} = 133 \text{ pm}$

tangence anion/cation le long de la grande diagonale

$$R_{Ca^{2+}} + R_{F^{-}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_{Ca^{2+}} + R_{F^{-}}) = \boxed{536 \text{ pm}}$$

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

anions les plus proches : le long d'une arête

$$2R_{F^{-}} = 266 \text{ pm} < \frac{a}{2} = 268 \text{ pm}$$

\Rightarrow valide, les anions ne se touchent pas