

I- Cristaux ioniques :

- Un cristal ionique est un assemblage électriquement neutre d'ions positifs (cations B^{x+}) et d'ions négatifs (anions A^{y-}). Le motif est alors un ensemble d'ions également électriquement neutre.

La formule stœchiométrique est :

$$a A^{y-} + b B^{x+} = A_a B_b \text{ avec } a y = b x \text{ (électroneutralité).}$$

- On adopte à nouveau le modèle des sphères dures pour les ions ; chaque ion s'entoure du nombre maximal d'ions de signe opposé (contact mixte favorisé par l'attraction coulombienne), pour réaliser un indice de coordination maximal.
- En général le rayon anionique r_A (ou r^-) est supérieur au rayon cationique r_B (ou r^+).
- À chaque type de structure sont associées des valeurs limites du paramètre cristallin :

$$x = \frac{r_+}{r_-}$$

- Les structures ioniques portent un nom générique, celui d'un composé chimique qui cristallise dans la structure correspondante. C'est pourquoi on parle de structure NaCl ou ZnS. Nous allons nous intéresser à la description géométrique des systèmes ioniques les plus courants.

II- Structures-types

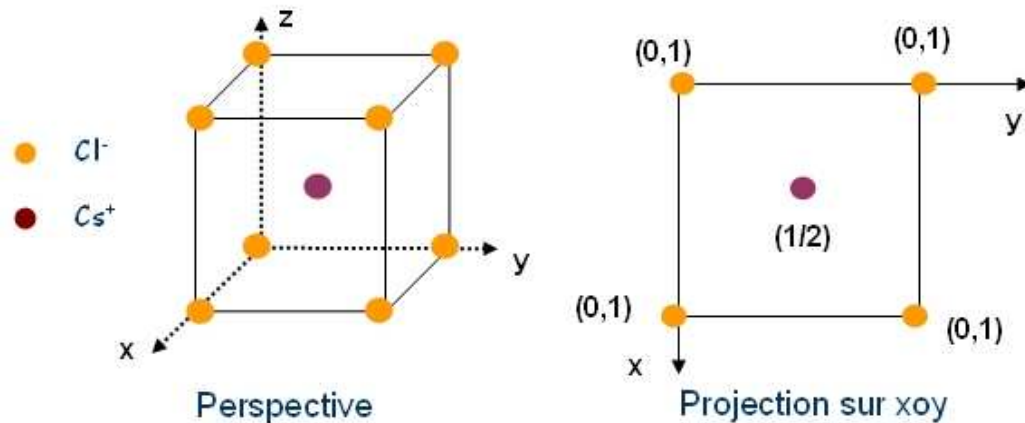
1. Structures-types AB

- **Chlorure de Césium CsCl**

Description

Très peu de composés ioniques cristallisent dans cette structure. Seuls les halogénures de césium (fluorure excepté) cristallisent dans ce système. L'exemple qui donne son nom à la structure géométrique est le chlorure de césium CsCl. Les ions Cl^- forment un réseau cubique simple et les ions Cs^+ sont situés aux centres des cubes. On peut permuter le rôle des ions Cs^+ et Cl^- .

Représentation



Coordonnées des ions : Cl^- (0, 0, 0) ; Cs^+ ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)

Nombre de motifs par maille : Cl^- : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ et Cs^+ : $1 \times 1 = 1$ soit 1 motif CsCl / maille

Coordination : Chaque ion Cs^+ est entouré par **8** Cl^- à la distance $a \frac{\sqrt{3}}{2}$. Chaque ion Cl^- est entouré par **8** Cs^+ à la distance $a \frac{\sqrt{3}}{2}$. Donc CsCl possède une coordination **8-8** (cubique).

Condition géométrique de stabilité de la structure :

Soient r^+ et r^- les rayons ioniques du cation et de l'anion. La condition géométrique de stabilité tient compte de la tangence entre les ions.

-La rangée de densité maximale est [111] ou (diagonale du cube). Du point de vue géométrique, on traduit le contact entre cation et anion (selon la diagonale du cube) par :

$$a \frac{\sqrt{3}}{2} = r^+ + r^- \dots\dots\dots(1)$$

-Le contact anionique limite peut avoir lieu selon l'arête : $2r^- \leq a \dots\dots\dots(2)$

D'autre part, on a toujours $r < r^+$ donc : $\frac{r^+}{r^-} < 1 \dots\dots\dots(3)$

En combinant les relations (1), (2) et (3) on obtient : $0,732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1$

Coordination (8-8) : $0,732 \leq x < 1$.

Exemples de structures de type CsCl :

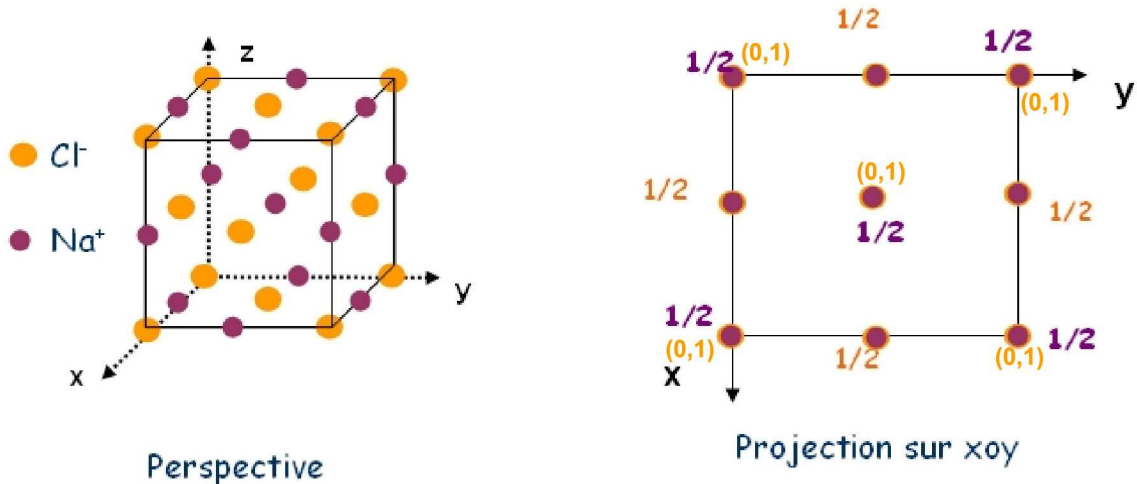
Composé	CsCl	CsBr	CsI	TlCl	TlBr
r^+/r^-	0,93	0,87	0,78	0,83	0,77

- Chlorure de Sodium NaCl**

Description

Les ions Cl^- occupent les nœuds d'un système cubique faces centrées et les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques du système, au centre du cube et milieu des arêtes.

Représentation



Coordonnées des ions : Cl^- : $(0,0,0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
 Na^+ : $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Nombre de motifs par maille : Cl^- : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ et Na^+ : $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$
 soit 4 motifs NaCl /maille

Coordinance : - chaque ion Na^+ est entouré par **6** Cl^- à $\frac{a}{2}$
 - Chaque ion Cl^- est entouré par **6** Na^+ à $\frac{a}{2}$.

Donc NaCl possède une coordiance **6-6** (octaédrique).

Condition géométrique de stabilité de la structure :

Le plan de densité maximale correspond au plan d'une face :

Le contact anionique limite peut avoir lieu selon la rangée $[110]$: $4r^- \leq a\sqrt{2}$.

Le contact mixte peut avoir lieu selon l'arête 2 ($r^- + r^+$) = a.

$$\text{On obtient : } \frac{r^+}{r^-} \geq 0,414.$$

La borne supérieure est constituée par la valeur 0,732 déduite de la structure CsCl, car pour des raisons électrostatiques, le cristal préférera adopter une coordiance (8-8) plutôt que (6-6).

$$\text{Coordiance (6-6) : } 0,414 \leq x < 0,732.$$

Exemples de structures de type NaCl :

Composé	LiF	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KCl
r^+/r^-	0,44	0,70	0,52	0,49	0,44	0,73

- **Sulfure de Zinc ZnS**

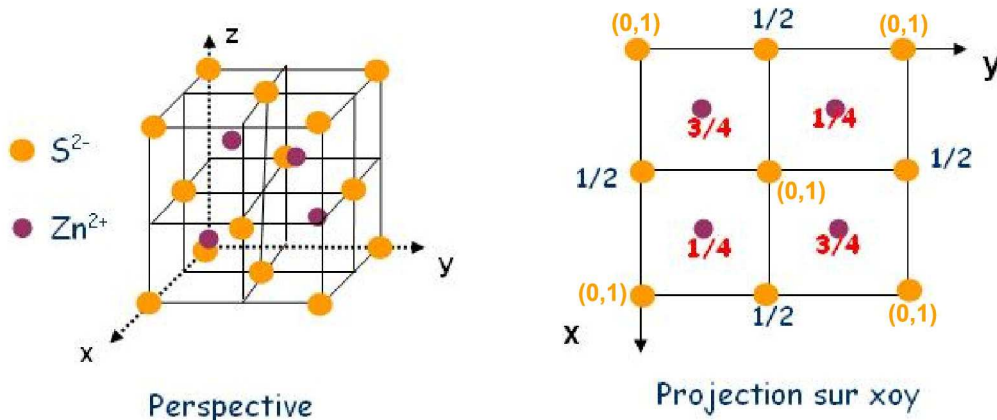
Le sulfure de zinc cristallise sous deux variétés allotropiques : la blende et la würtzite. La structure blende dérive de la structure CFC, la structure würtzite de la structure HC par remplissage de la moitié des sites tétraédriques du système correspondant.

-Sulfure de Zinc ZnS (blende)

Description

Les ions S^{2-} constituent un réseau CFC dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par les ions Zn^{2+} .

Représentation



Coordonnées des ions : 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 par maille : S^{2-} : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ et Zn^{2+} : $4 \times 1 = 4$
 soit 4 motifs ZnS/maille

Coordinatione : - chaque ion Zn^{2+} est entouré par 4 S^{2-} à $\frac{a\sqrt{3}}{4}$
 - Chaque ion S^{2-} est entouré par 4 Zn^{2+} à $\frac{a\sqrt{3}}{4}$

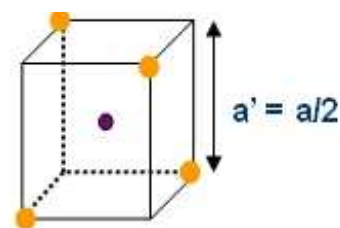
Donc une coordination **4-4** (tétraédrique).

Condition géométrique de stabilité de la structure

Contact mixte : $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

Contact anionique limite : $2r^- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2}$

On obtient $\frac{r^+}{r^-} \geq 0,225$



Coordinatione (4-4) : $0,225 < x < 0,414$.

Exemples de structures de type ZnS (Blende) :

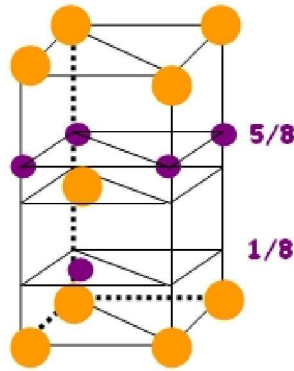
Sulfures	Tellures	Sélénures	Hydrures	oxydes	Chlorures	Bromures
BeS	BeTe	BeSe	TiH	ZnO	CuCl	CuBr
MnS	ZnTe	MnSe	ZrH			
ZnS	CdTe	ZnSe				
CdS	HgTe	HgSe				
HgS						

-Sulfure de Zinc ZnS (würtzite)

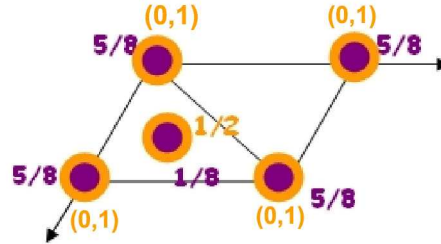
Description

Les ions S^{2-} forment un réseau hexagonal compact (HC) dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par les ions Zn^{2+} .

Représentation



Perspective



Projection sur xoy

Coordonnées des ions : S^{2-} : $(0, 0, 0)$; $(2/3, 1/3, 1/2)$
 Zn^{2+} : $(2/3, 1/3, 1/8)$; $(0, 0, 5/8)$

Nombre de motifs par maille : S^{2-} : $12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$ et Zn^{2+} : $3 \times 1 + 6 \times 1/3 + 1 = 6$
 6 motifs ZnS/maille. Donc 2 motifs ZnS/pseudo-maille.

Coordination : - chaque ion Zn^{2+} est entouré par 4 S^{2-} à $\frac{3}{8}c$

- Chaque ion S^{2-} est entouré par 4 Zn^{2+} à $\frac{3}{8}c$ Donc une coordination **4-4** (tétraédrique).

Condition géométrique de stabilité de la structure

Contact mixte : $r^+ + r^- = \frac{3}{8}c \dots\dots(1)$

Contact anionique limite : $2r^- \leq a \dots\dots(2)$

On a : $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,632 \dots\dots(3)$

En combinant les relations (1) et (3) on obtient :

$$2r^- \leq \sqrt{\frac{8}{3}}(r^+ + r^-) \dots\dots(4)$$

En combinant les relations (4) et (2) on obtient :

$$2r^- \leq \sqrt{\frac{8}{3}}(r^+ + r^-) \Rightarrow 2\sqrt{\frac{3}{8}} \leq \frac{(r^+ + r^-)}{r^-} \Rightarrow \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-} \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq 0,225$$

Coordination (4-4) : $0,225 \leq x < 0,414$.

Exemples de structures de type ZnS (Würtzite) : ZnO, BeO, MnS, AgI, AlN, SiC, NH_4F .

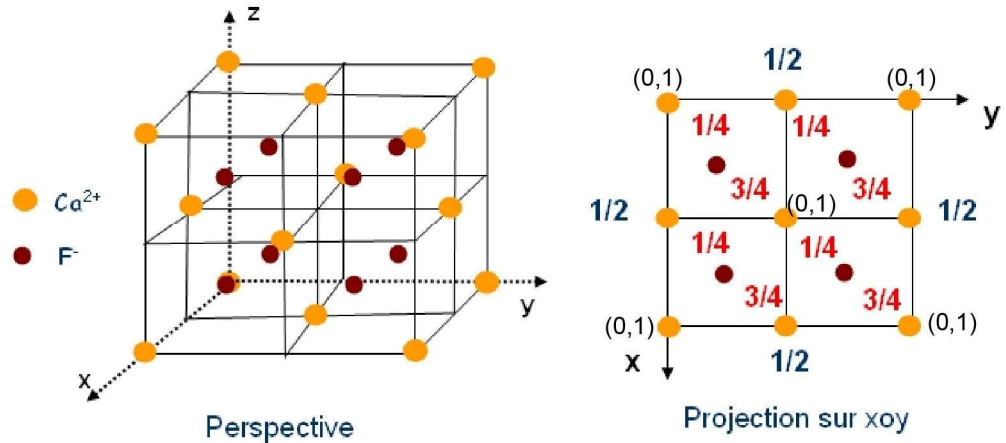
III- Structures-types AB_2

• Fluorine CaF_2

Description

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

Représentation



Coordonnées des ions : Ca^{2+} : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$
 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 : Ca^{2+} : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ et F^- : $8 \times 1 = 8$
 4 motifs CaF_2 /maille

Coordinance : - chaque ion Ca^{2+} est entouré par 8 F^- à $\frac{a\sqrt{3}}{4}$
 - Chaque ion F^- est entouré par 4 Ca^{2+} à $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ Donc une coordinance **8-4**.

Condition géométrique de stabilité de la structure :

Contact mixte : $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \dots\dots(1)$

Contact anionique limite : $2r^- \leq \frac{a}{2} \dots\dots(2)$ On obtient $\frac{r^+}{r^-} \geq 0,732$

Coordinance (**8-4**) : $0,732 \leq x < 1$.

Exemples de structures de type CaF_2 : UO_2 , BaCl_2 , HgF_2 , PbO_2 .

Pour les composés de type AB_2 , il n'existe pas de règles analogues à celles proposées pour les composés AB qui permettent de trouver le type structural de l'espèce chimique en fonction du rapport des rayons ioniques. Il est cependant possible de dégager l'orientation générale suivante : un rapport x supérieur à 0,732 favorise le type structural fluorine avec un nombre de coordination cationique 8.

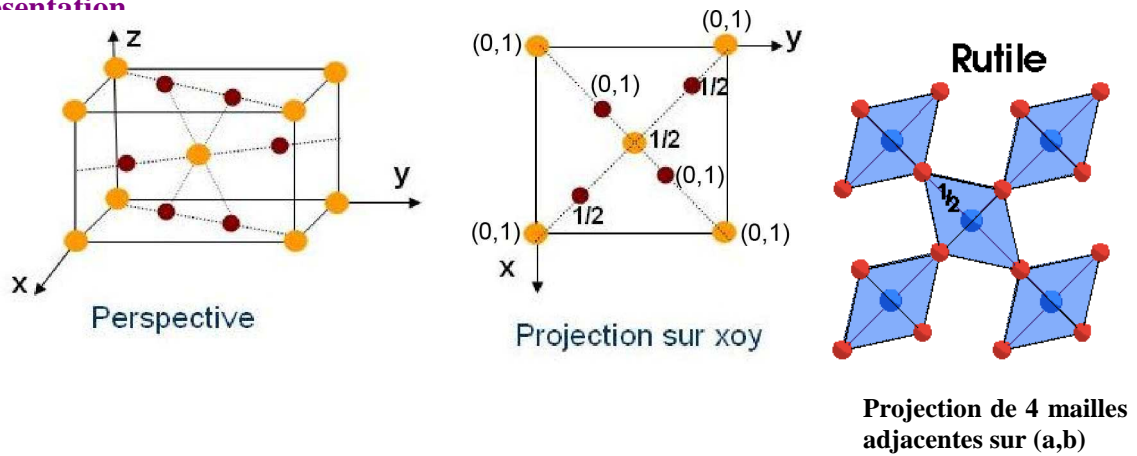
Lorsque ce rapport est compris entre 0,732 et 0,414, un autre type structural prédomine, le type rutile « TiO_2 » dont le nombre cationique est 6, puis lorsque x devient inférieur à 0,414 le type silice « SiO_2 » de coordination cationique 4.

- **Rutile TiO_2**

Description

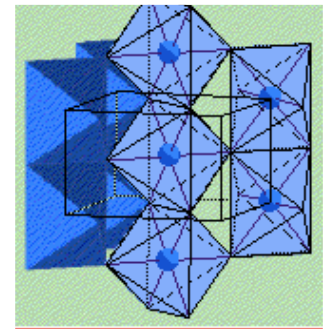
Les ions Ti^{4+} forment un réseau quadratique centré (avec $c < a$) et les ions O^{2-} forment un octaèdre déformé autour des ions Ti^{4+} .

Représentation



-Les octaèdres TiO_6 partagent des arêtes dans des chaînes parallèles à c .

-Les chaînes sont liées par les sommets des octaèdres.



Coordonnées des ions : Ti^{4+} : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 1/2)$.

O^{2-} : $(u, u, 0)$; $(-u, -u, 0)$; $(1/2+u, 1/2-u, 1/2)$; $(1/2-u, 1/2+u, 1/2)$ avec $u = 0,3$

Nombre de motifs par maille : Ti^{4+} : $8 \times 1/8 + 1 = 2$ et O^{2-} : $4 \times 1/2 + 2 = 4$
2 motifs TiO_2 /maille.

Coordinance : - chaque ion Ti^{4+} est entouré par 6 O^{2-} (octaédrique)

- Chaque ion O^{2-} est entouré par 3 Ti^{4+} (triangle plan). Donc une coordiance **6-3**.

Condition géométrique de stabilité de la structure : $0,414 \leq x < 0,732$

Exemples de structures de type TiO_2 : MnO_2 , SnO_2 , WO_2 , MgF_2 , NiF_2 .