

CHAPITRE IV : LES STRUCTURES IONIQUES

INTRODUCTION

Les solides ioniques sont composés au minimum de deux éléments différents, l'un sous forme cationique et l'autre sous forme anionique. Dans les cas les plus simples, notamment pour beaucoup de solides binaires A_mB_x , le modèle des sphères dures reste un guide utile. Nous noterons dans la suite **A** l'élément présent sous forme cationique, et **B** l'élément présent sous forme anionique.

La lettre A évoque un métal. Lorsque les éléments métalliques se combinent avec d'autres, ils sont très souvent ionisés positivement (au moins partiellement, liaison iono-covalente polarisée) du fait de leur faible énergie d'ionisation.

Mais il faut maintenant considérer deux familles de sphères de tailles différentes. Les anions sont presque toujours plus gros que les cations. D'autre part, certains types de voisinage vont être préférés : énergétiquement, il est stabilisant qu'un cation soit entouré d'anion, et vice versa. Pour ces raisons, il est souvent pertinent de se représenter ces structures comme des empilements d'anions, dont les cations occupent les interstices. Suivant les cas, les cations se placeront dans des sites cubiques, octaédriques ou tétraédriques. L'occupation de ces différents sites sera conditionnée par le rapport du rayon des ions r_M/r_X .

VI.1 STRUCTURES DU TYPE AB

Ces structures concernent des sels dont l'anion et le cation ont des charges égales en valeurs absolues (par exemple +1 et -1), de telle sorte que la stœchiométrie AB correspond à l'électroneutralité.

IV.1.1 Structure du chlorure de Césium CsCl

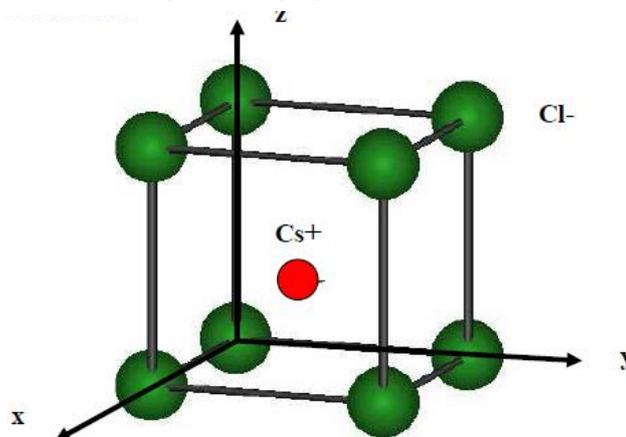


Figure IV-1 : Maille élémentaire de CsCl.

Dans cette structure (Figure IV-1), les anions Cl^- forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête a . Les cations 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 $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

***La multiplicité :**

-La maille élémentaire comporte 8 anions Cl^- comptant chacun pour $1/8$.

$$N_{\text{Cl}^-} = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \text{ ion /maille.}$$

$$N_{\text{Cs}^+} = 1 \cdot 1 = 1 \text{ ion/maille.}$$

-le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est donc: $N=1$.

-La maille est neutre électriquement.

***Condition d'existence de la structure type CsCl (Stabilité de la structure) :**

On suppose qu'un cristal ionique est stable si :

- Il y a contact (soit tangence) entre anions et cations plus proches voisins ;

- Il n'y a pas de contact anion-anion et cation-cation

-Soient r^+ et r^- les rayons de Cs^+ et Cl^-

-La condition de contact entre Cs^+ et Cl^- est

$$r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

-On pose $x = \frac{r^+}{r^-}$ donc $x < 1$.

-le contact anionique suivant la diagonale :

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

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

-La plus courte distance a entre deux ions Cl^- doit donc être supérieure à $2r^-$ et dans le cas limite les anions sont tangents entre eux :

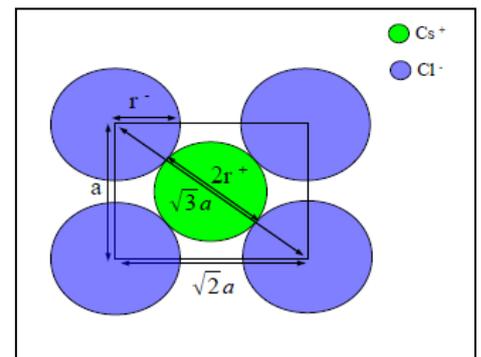
$$a \geq 2r^- \dots \dots \dots (2)$$

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

Donc $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1$ ou encore $\frac{r^+}{r^-} \geq 0.732 \dots \dots (4)$

Comme $r^+ < r^- : \frac{r^+}{r^-} < 1 \dots \dots \dots (5)$

$$(4) + (5) \quad 0.732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1 \dots \dots \dots (6)$$



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

***La compacité :**

$$C = \frac{Vp}{Vm} = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^+ + r^-)^3}{a^3} = \frac{4}{3} \pi \frac{(r^-)^3}{a^3} (1 + x^3)$$

-Pour CsCl: $r^+ = r_{Cs^+} = 169 \text{ pm}$; $r^- = r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}$ donc $x = 0,93$.

- $a\sqrt{3} = 2(r^+ + r^-) \rightarrow a = 404 \text{ pm}$.

La compacité $C_{CsCl} = 0.68$ ou 68% .

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot Vm} = \frac{M_{CsCl}}{Na \cdot a^3}$$

Les tables donnent :

-Masses molaires : $M_{Cs} = 132,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{Cl} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\rho_{CsCl} = 3.99 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

Un ion Cl^- possède huit ions Cs^+ plus proches voisins et réciproquement : donc $Cl^-/Cs^+ = 8$ et $Cs^+/Cl^- = 8$. On note la coordination (8, 8).

IV.1.2 Structure de chlorure de sodium NaCl

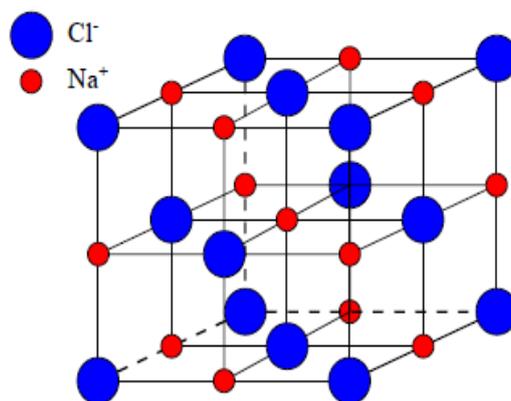


Figure IV-2:Maille élémentaire de NaCl.

Dans cette structure (figure IV-1), les ions 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

Na⁺ occupent les sites octaédriques du réseau c'est-à-dire le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

***La multiplicité :**

-La maille élémentaire comporte 8 anions Cl⁻ aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 Cl⁻ aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2,

$$N_{Cl^-} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ ions/maille.}$$

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

$$N_{Na^+} = 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ ions/maille.}$$

-Dans cette maille il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires NaCl.

***Condition d'existence de la structure type NaCl (Stabilité de la structure) :**

-Contact mixte :

$$2(r^+ + r^-) = a \dots (1)$$

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

c.-à-d. :

$$2r^- \leq a \sqrt{2} / 2 \dots (2)$$

$$(1)+(2) \quad 2r^- \leq 2(r^+ + r^-) \sqrt{2} / 2 \dots (3)$$

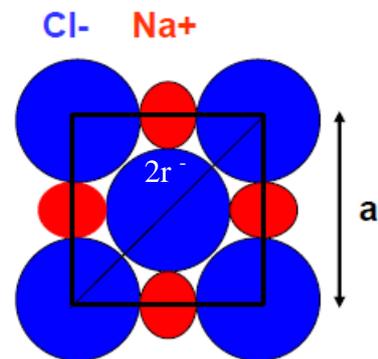
D'où :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1 \quad \text{ou encore} \quad \frac{r^+}{r^-} \geq 0.414 \dots (4)$$

Compte tenu de la relation (4) et de la condition d'existence de la structure CsCl

(0.732 ≤ $\frac{r^+}{r^-}$ < 1). La condition d'existence de la structure type NaCl est :

$$0.414 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0.732$$



***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^+ + r^-)^3 \right]}{a^3} = \frac{4(4\pi r^+ r^-)^3 (1 + x^3)}{3a^3}$$

$r^+ = 97 \text{ pm}$, $r^- = 181 \text{ pm}$, $x = 0,52$

La compacité $C_{\text{NaCl}} = 0.68$ ou **68%**.

*Masse volumique :

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot V_m} = \frac{4M_{\text{NaCl}}}{Na \cdot a^3}$$

Les tables donnent :

-Masses molaires : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\rho_{\text{NaCl}} = 2.16 \text{ g/cm}^3$$

* Coordination ou Indice de coordination :

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

IV.1.3 Structure de la blende ZnS

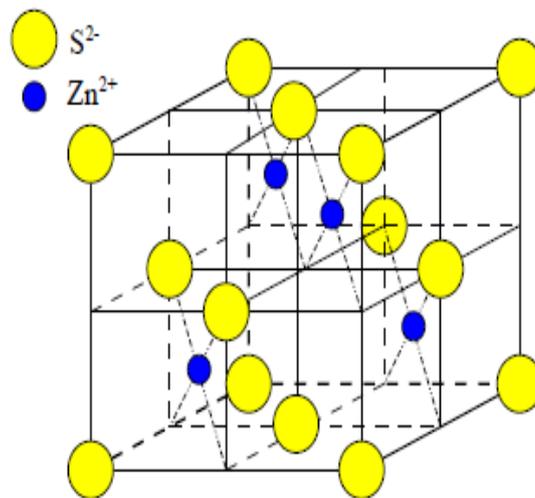


Figure IV-3 : Maille élémentaire de ZnS blende.

La blende est la variété cubique du sulfure de zinc ZnS. Dans cette structure (Figure IV-3) 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 c'est à dire les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête $a/2$ délimités par 4 anions S^{2-} les plus proches, en quinconce.

***La multiplicité :**

-La maille élémentaire comporte 8 anions S^{2-} aux sommets du cube, chacun comptant pour $1/8$ et 6 S^{2-} aux centres des faces, chacun comptant pour $1/2$,

$$N_{S^{2-}} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ ions/maille.}$$

- 4 cations Zn^{2+} chacun comptant pour

$$N_{Zn^{2+}} = 4 \text{ ions/maille.}$$

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

***Condition d'existence de la structure type ZnS (Stabilité de la structure) :**

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

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

$$\text{D'où : } a = \frac{4(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \dots\dots(2)$$

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

$$4r^- \leq a\sqrt{2} \dots\dots(3)$$

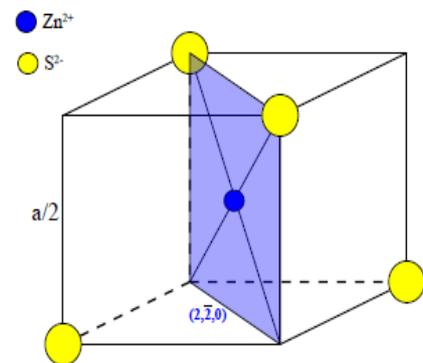
$$(2)+(3) \quad 4r^- \leq \frac{(r^+ + r^-)4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \dots\dots(4)$$

D'où :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{2}} \quad \text{ou encore} \quad \frac{r^+}{r^-} \geq 0.225 \dots\dots(5)$$

Compte tenu de la relation (5) et la condition d'existence de structure NaCl, la condition d'existence de la structure de type ZnS Blende est :

$$0.225 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0.414$$



***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^+ + r^-)^3 \right]}{a^3} = \frac{(16\pi r^-)^3}{3a^3} (1 + x^3)$$

$r^+ = 184\text{pm}$, $r^- = 60\text{pm}$, $x = 0,225$.

La compacité $C_{ZnS} = 0.75$ ou 75% .

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot V_m} = \frac{4M_{ZnS}}{Na \cdot a^3}$$

Les tables donnent :

-Masses molaires : $M_{Zn} = 65,40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_S = 32,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\rho_{ZnS} = 4,10 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

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.

IV.1.4 Structure de ZnS wurtzite

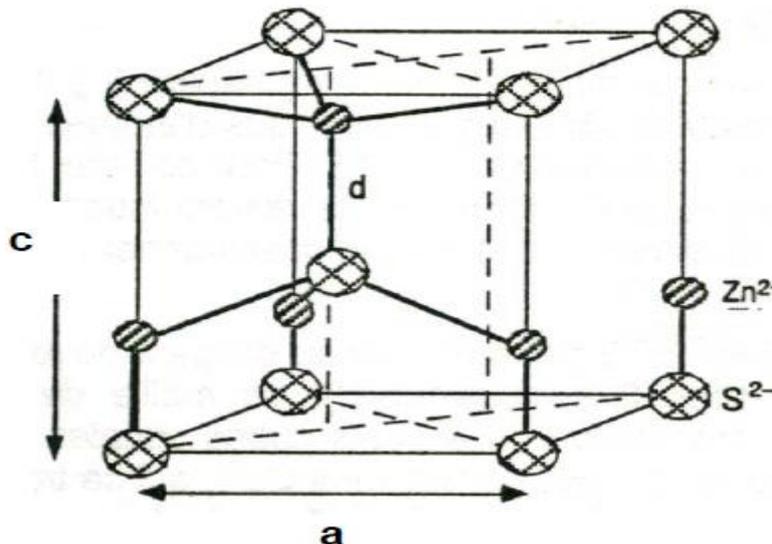


Figure IV-4: Maille élémentaire de ZnS wurtzite.

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS. Le rapport r^+/r^- est identique à celui de la blende donc en accord avec la coordination 4-4. Les ions S^{2-} forment un réseau HC et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

*La multiplicité :

La maille élémentaire de ZnS wurtzite comprend 2 cations Zn^{2+} et 2 anions S^{2-} , le nombre de groupements formulaires ZnS par maille est donc: $N=2$.

* Coordination ou Indice de coordination :

La coordination des deux ions est la même. L'indice de coordination est 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} : coordination 4-4.

VI.2 STRUCTURES DU TYPE AB_2

Il existe bien sûr un grand nombre de composés ioniques où cations et anions ne portent pas le même nombre de charges. Appelons $+z_A$ la charge de cation, $-z_B$ la charge de l'anion. L'électroneutralité du sel formé doit toujours être assurée, de telle sorte qu'une condition nécessaire relie les coefficients stœchiométriques dans la formule du sel, A_mB_x : $m.z_A = x.z_B$. Pour la stœchiométrie AB_2 , on doit donc avoir $z_A = 2z_B$.

IV.2.1 Structure type fluorine CaF_2

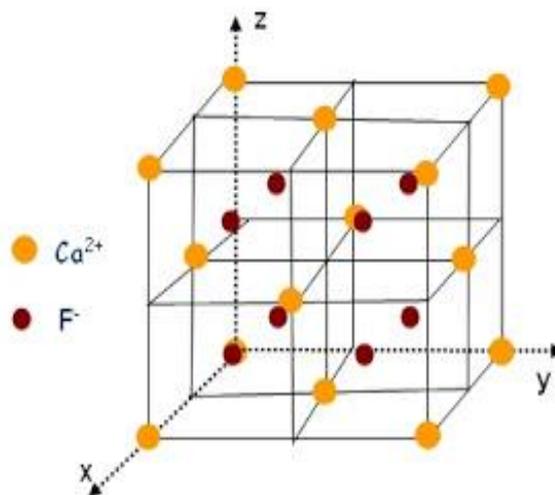


Figure IV-5 : Maille élémentaire de CaF_2 .

Cette structure appartient au réseau cubique à face centrée de cations Ca^{2+} . Les ions fluorures occupent l'ensemble des sites tétraédriques. Cependant cette description pose quelques problèmes puisque les ions calcium sont plutôt petits que les ions fluorures et donc physiquement les ions fluorures ne peuvent prétendre s'insérer dans les sites tétraédriques du réseau.

***La multiplicité :**

-La maille comprend 4 cations Ca^{2+} et 8 anions F^- .

$$N_{\text{Ca}^{2+}} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ ions/maille.}$$

$$N_{\text{F}^-} = 8 \text{ ions/maille.}$$

-Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires CaF_2 par maille.

***Condition d'existence de la structure type NaCl (Stabilité de la structure) :**

$$\text{-Contact mixte : } 2(r^+ + r^-) = a\sqrt{3}/2$$

$$\text{-Contact anionique : } 2r^- \leq a/2 \text{ donc } 1 + x \geq \sqrt{3}$$

$$x \geq 0.732$$

-Pour la coordinence (8,4), la condition de stabilité : $0,732 \leq x \leq 1$

***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^+)^3 \right] + 8 \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^-)^3 \right]}{a^3}$$

$$r^+ = 0.112 \text{ nm}, r^- = 0.131 \text{ nm.}$$

La compacité $C_{\text{CaF}_2} = 0.62$ ou 62%.

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot V_m} = \frac{4M_{\text{CaF}_2}}{N_A \cdot a^3}$$

-Masses molaires : $M_{\text{Ca}} = 40.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{F}} = 18.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\rho_{\text{CaF}_2} = 3.18 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordinence ou Indice de coordination :**

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

IV.2.2 Structure type rutile TiO₂

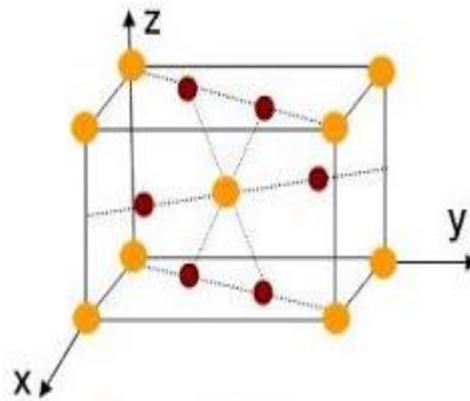


Figure IV-6 : Maille élémentaire de TiO₂.

Une des trois variétés du dioxyde de titane TiO₂ s'appelle « rutile ». On peut distinguer la variété de l'oxyde de titane appelée « anatase » et la « brookite ». La variété rutile est celle qui est stable dans les conditions de référence. La structure est de type ionique (ionicité avoisinant les 59% pour une différence d'électronégativité de 1.90).

La structure de la rutile cristallise dans une maille quadratique centrée avec les paramètres : $a=4.7 \text{ \AA}$ et $c=3.2 \text{ \AA}$

La stœchiométrie du composé oblige les ions Ti⁴⁺ occupent 50% des sites octaédriques d'un réseau hexagonal compact formé par les ions oxygène.

*La multiplicité :

-La maille comprend 2 cations Ti⁴⁺ et 4 anions O²⁻.

2 Ti: 1 à l'origine (aux sommets) + 1 au centre de la maille.

$$N_{\text{Ti}^{4+}} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ ions/maille.}$$

4 O: 2 à l'intérieur de la maille + 2 sur les 2 bases.

$$N_{\text{O}^{2-}} = 4 \cdot \frac{1}{2} + 2 = 4 \text{ ions/maille.}$$

-Il y a donc 2 motifs ou groupements formulaires TiO₂ par maille.

* Coordination ou Indice de coordination :

La coordinance du titane vaut 6. Ce dernier est situé dans un octaèdre déformé avec les distances des liaisons Ti-O légèrement différentes : $d_1=1.94 \text{ \AA}$ et $d_2=1.98 \text{ \AA}$.

O²⁻ est entouré de 3 cations Ti⁴⁺ situés dans le plan (110) de la maille. D'où: $[\text{Ti}^{4+}] = 4 + 2 = 6$ et $[\text{O}^{2-}] = 3$.

CHAPITRE V : LES STRUCTURES COVALENTES

INTRODUCTION

Les structures covalentes sont des structures dans lesquelles les liaisons sont véritablement covalentes. En général, il s'agit de structures dont les atomes sont neutres et mettent en commun leur deux électrons pour former la liaison. Dans ce type de structure, la liaison est forte et dirigée puisque les angles entre ces liaisons sont connus. A titre d'exemple l'énergie de liaison dans la molécule d'hydrogène $E_1(\text{H}_2)=458 \text{ j.mol}$.

Le carbone existe sous plusieurs formes allotropiques dont deux, le diamant et le graphite ont déjà été abordés dans le premier chapitre (paragraphe I.5.4).

V.1 STRUCTURE DU DIAMANT

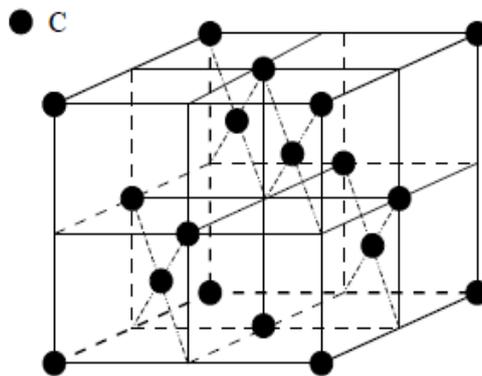


Figure V-1 : Structure du carbone diamant.

Le diamant est un matériau stable sous très hautes pressions (p supérieure à 10^4 bars à température ambiante). Il constitue la variété cubique du carbone. Sa structure est isotype de celle du germanium et du silicium.

***La multiplicité :**

$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) + 4 \cdot 1 = 8 \text{ atomes / maille}$$

-Il y a donc 8 atomes de carbones par maille.

-La distance entre deux atomes de carbone

$d_{c-c}=154\text{pm}$

-L'angle : $\hat{C}\hat{C}\hat{C}=109^\circ28'$

-Le rayon de carbone est :

$$r = \frac{d_{c-c}}{2} = \frac{154}{2} = 77 \text{ pm}$$

-Le paramètre de maille :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2d_{c-c} = 4r$$

$$a = \frac{8r}{\sqrt{3}} = 356 \text{ pm}$$

*La compacité :

$$C = \frac{Vp}{Vm} = \frac{8 \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3\right)}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16}$$

-La compacité $C=0.34$ ou 34%, le diamant est un matériau très peu dense.

*Masse volumique :

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot Vm} = \frac{8M}{Na \cdot a^3} = 3.55 \text{ g/cm}^3$$

* Coordination ou Indice de coordination :

La coordination C/C : 4. Chaque carbone forme des liaisons covalente avec ses 4 plus proches voisins (atomes formant le site tétraédrique dans lequel est inséré l'atome de carbone, cf. Fig. V-1). On dit que l'atome de carbone est tétravalent dans le diamant.

V.2 STRUCTURE DU GRAPHITE

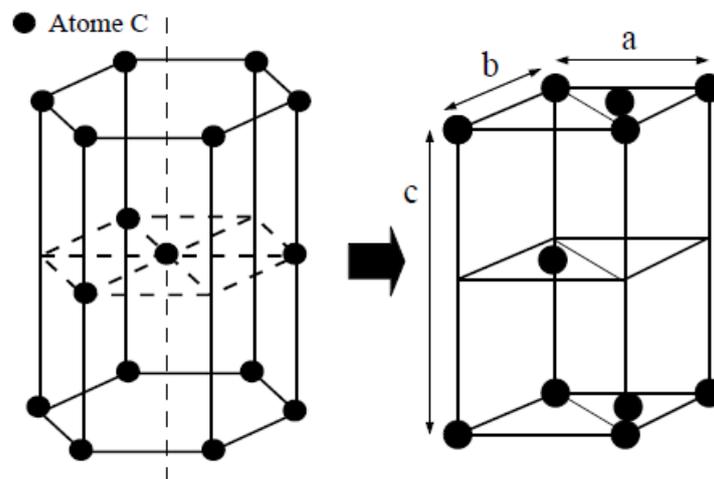


Figure V-2 : La maille élémentaire du graphite.

IL s'agit de la variété hexagonale du carbone (Fig. V-2). Son domaine de stabilité est particulièrement étendu puisque son diagramme présente un point triple [sol ↔ liq ↔ vap] aux environs de 3800 °C et 130 Kbar. Dans ce cas le carbone est formé de plans de feuillets hexagonaux et ces plans s'empilent les uns sur les autres, suivant l'axe Oz, pour former une symétrie hexagonale.

***La multiplicité :**

-12 atomes aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/6 ; 3 aux milieux des arêtes, chacun comptant pour 1/3 et 1 au centre.

$$N = 12 \cdot \frac{1}{6} + 3 \cdot \frac{1}{3} + 1 = 4 \text{ atomes/maille.}$$

-Dans cette maille il y a donc 4 atomes de carbone.

-La distance entre deux atomes de carbone

$$d_{c-c} = 142 \text{ pm}$$

-Le rayon de carbone est :

$$r = \frac{d_{c-c}}{2} = \frac{142}{2} = 71 \text{ pm}$$

- $d = \frac{2}{3}h$ avec h hauteur du triangle équilatéral correspondant à une demi-base.

$$-h = a \frac{\sqrt{3}}{2} \rightarrow d = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$a = \sqrt{3d} = 246 \text{ pm}$$

-La distance entre deux plans successifs est 335 pm

-Le volume de la maille

$$V = (a \wedge b) \cdot c = a^2 c \sin 60 = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3\right)}{v_m} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16}$$

-La compacité C=0.17 ou 17%, le graphite est très peu compact.

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{N_a \cdot V_m} = \frac{4M}{N_a \cdot a^3} = 2.28 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordinence ou Indice de coordination :**

La coordinence du carbone = 3: chaque atome de carbone est entouré par 3atomes situés dans un même plan (hybridation sp^2), l'angle entre deux liaisons C--C est de 120° .