

Cristallographie

Les cristaux ioniques



I – Le modèle de la liaison ionique

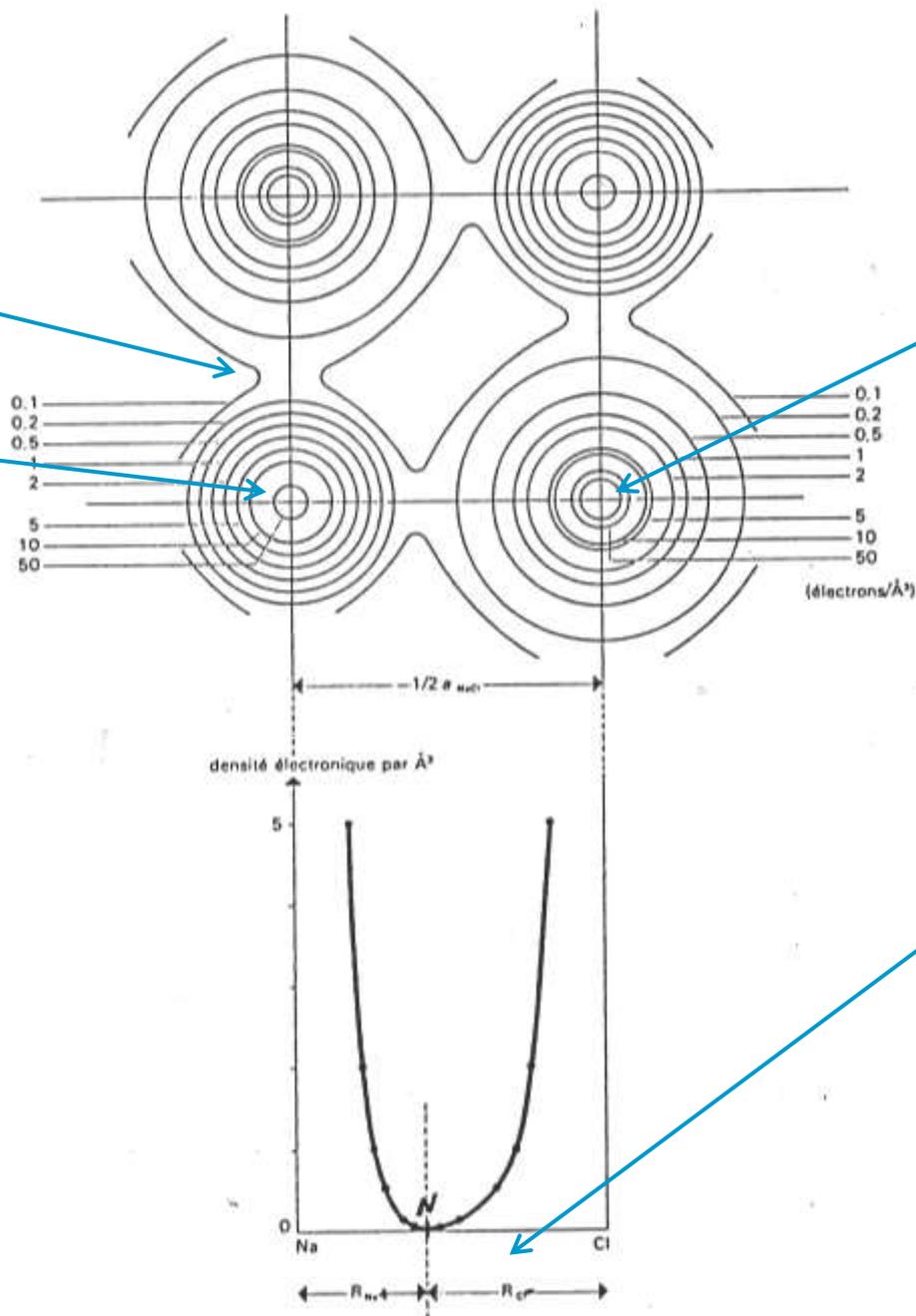
1) Mise en évidence expérimentale

- Diffraction de rayons X sur NaCl
- Analyses des figures → Géométrie du cristal
- Calculs des courbes d'isodensité électronique

Densité électronique quasi-nulle

Na

Intégration des charges :
-e autour de Cl
+e autour de Na



Cl

Répartition électronique sphérique

d : distance entre les noyaux

Rayons ioniques :

$$d = r(\text{Na}^+) + r(\text{Cl}^-)$$

- Alternance d'ions Na^+ et Cl^-
- Ces ions sont sphériques
- Entre Na^+ et Cl^- , existence d'une zone de densité électronique quasi-nulle
 - « Contact » entre les ions
 - Définition du rayon ionique : $d = r(\text{Na}^+) + r(\text{Cl}^-)$



2) Etude énergétique

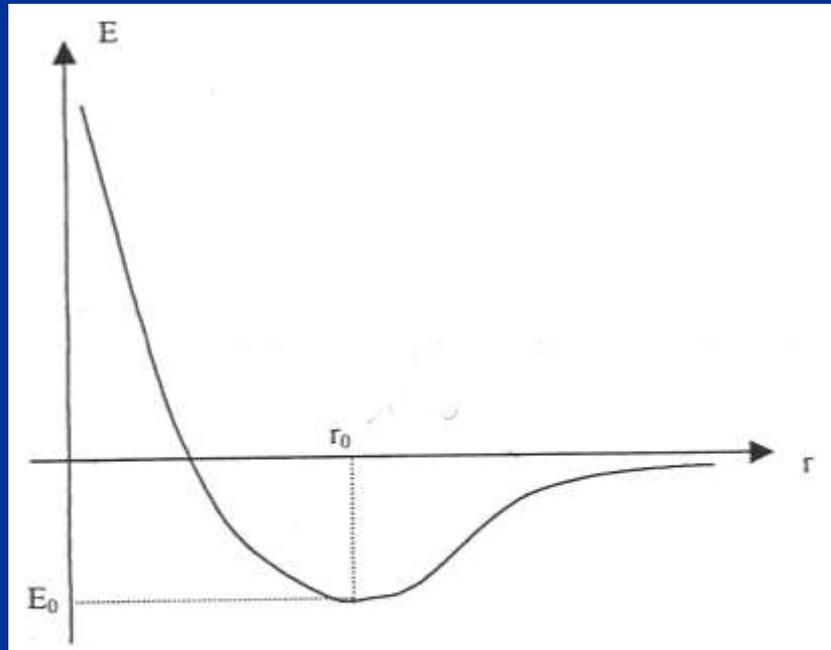
Soit deux ions de charges opposées $+e$ et $-e$, séparés d'une distance r

- Energie potentielle E : somme de deux termes

- Attraction électrostatique : $E_1 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

- Répulsion des nuages électroniques : $E_2 = \frac{B}{r^n}$, n entier positif ($n \approx 8$)

- Représentation graphique : $E = f(r)$



- Pour NaCl, le calcul théorique donne $E_0 = -4,4.10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 - Calcul fait pour une paire d'ions, puis multiplié par Na
 - Liaison très forte
 - A comparer aux liaisons covalentes, hydrogène et VdW

- Valeur réelle :
 - Prendre en compte interactions dues aux autres ions
 - Répulsions des autres nuages
 - Terme correctif : constante de Magdelung A
 - On trouve $E_0 = - 769 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Energie réticulaire (cycle de Born-Haber) :
 - $\text{NaCl(s)} = \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$
 - Valeur proche de E_0

$$E_1 = -\frac{A.e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

3) Caractère ionique d'une structure cristalline

- Importance de $\Delta\chi$
- Pouvoir polarisant du cation ($\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Ba}$)

Solide	BeCl_2	MgCl_2	CaCl_2	BaCl_2
T_F en °C	405	712	772	960

- Polarisabilité de l'anion ($\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$)

Solide	CaF_2	CaCl_2	CaBr_2	CaI_2
T_F en °C	1392	772	730	575

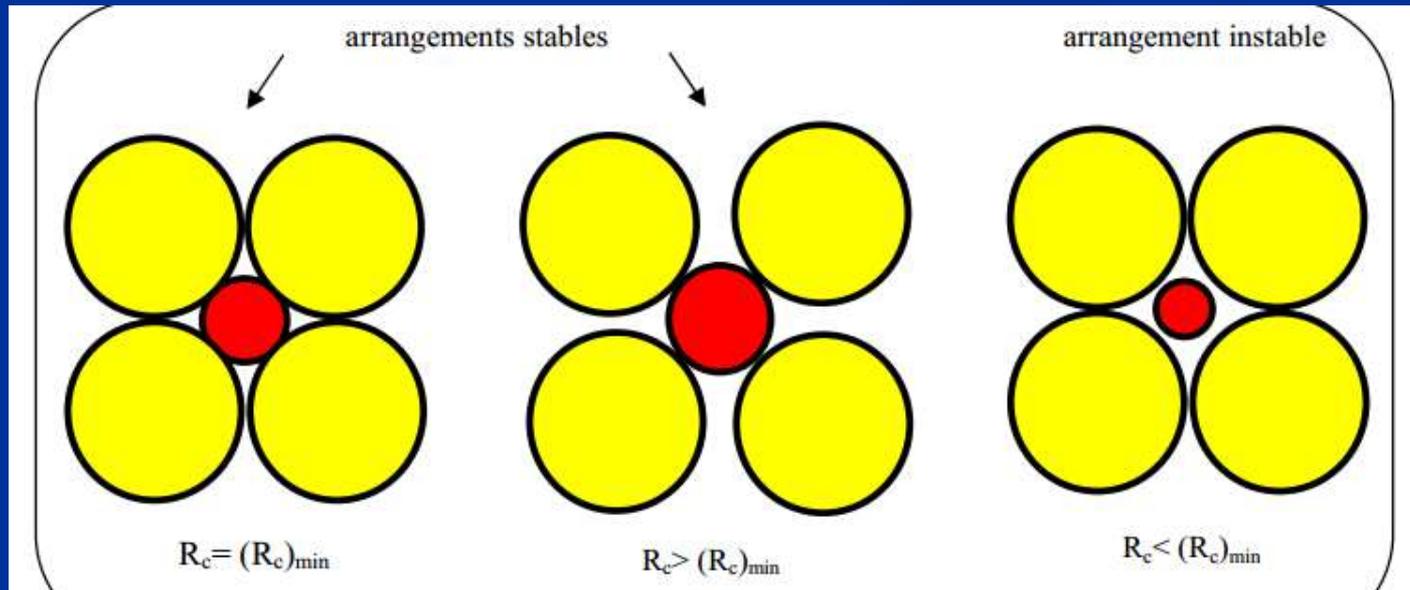
- Limites du modèle purement ionique : parler de « caractère ionique »

Quelques structures à connaître

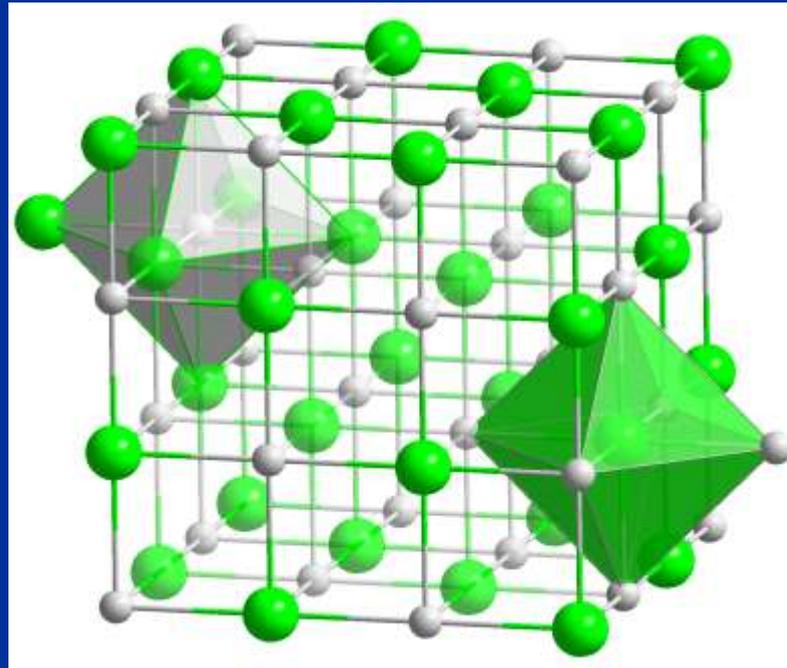
- Structure de type AB
 - CsCl
 - NaCl
 - ZnS
- Structure de type AB₂
 - CaF₂

Arrangements - Description

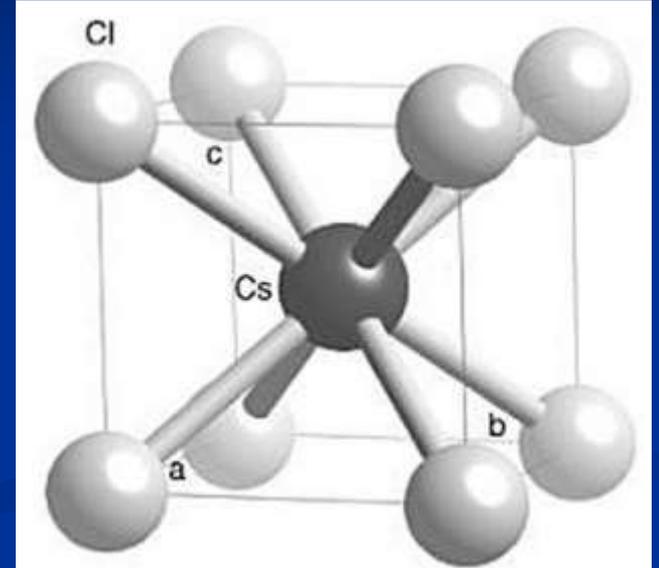
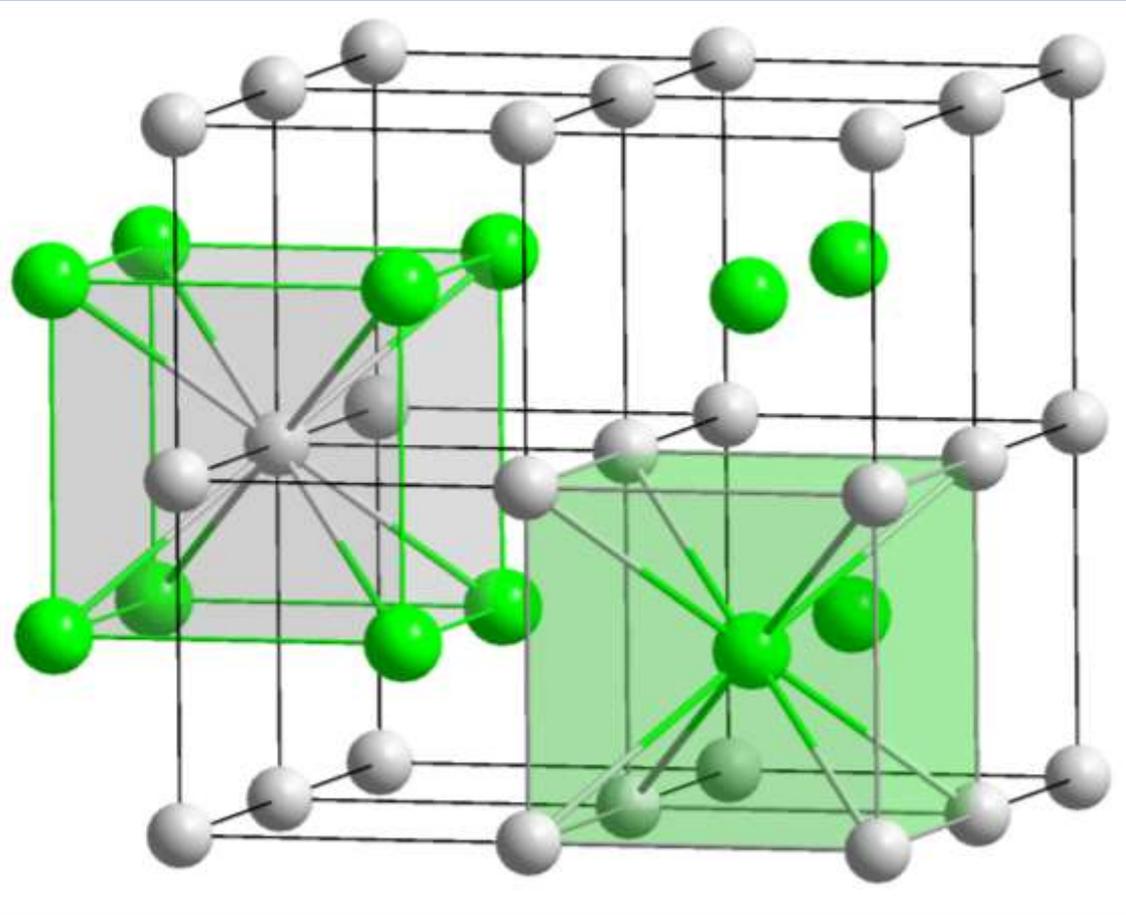
- Réseau principal (en général anions)
 - Non compact (cc)
 - Compact (cfc ou hc)
- Occupation des sites par l'autre espèce (cations par ex.)
 - Sites T
 - Sites O
- Tangence cations/anions, mais pas toujours entre anions



II – Exemples de structures de type AB



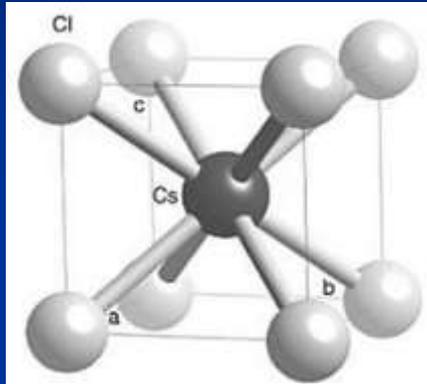
1) Structure de type CsCl



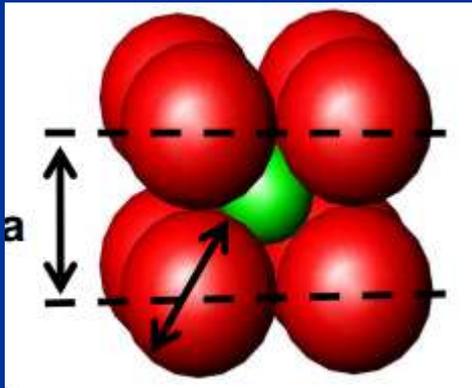
Coordinance (8-8)
Polyèdre de coordination : cube

Avec le nombre d'ions par maille : calcul de la **masse volumique**

Pour les **conditions de stabilité**, il faut connaître la tangence des différents ions entre eux :



Modèle éclaté : ne rend pas compte de la tangence

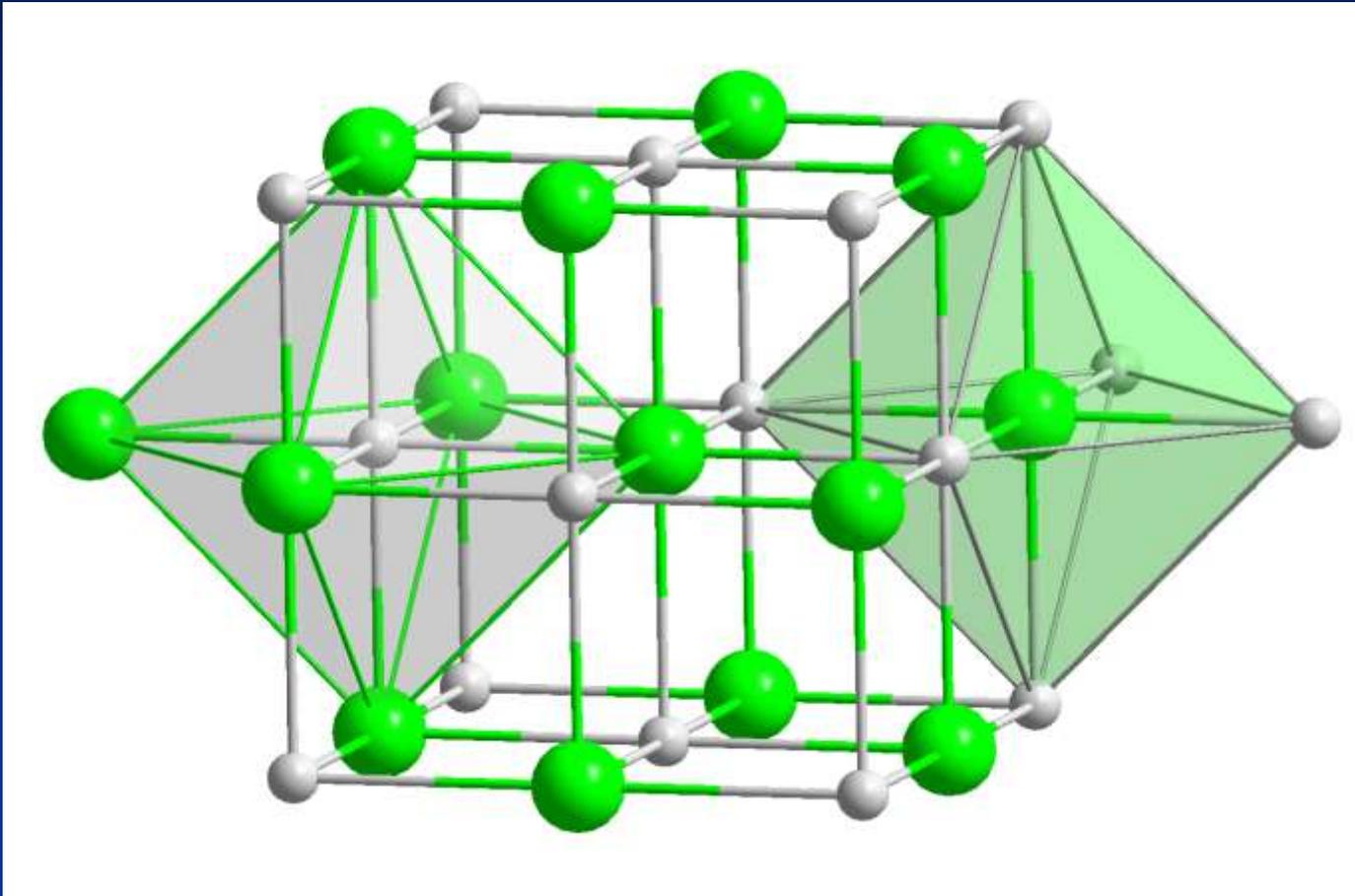


Modèle compact :

- Tangence cation/anion le long d'une grande diagonale
- Au max., tangence des anions le long d'une arête

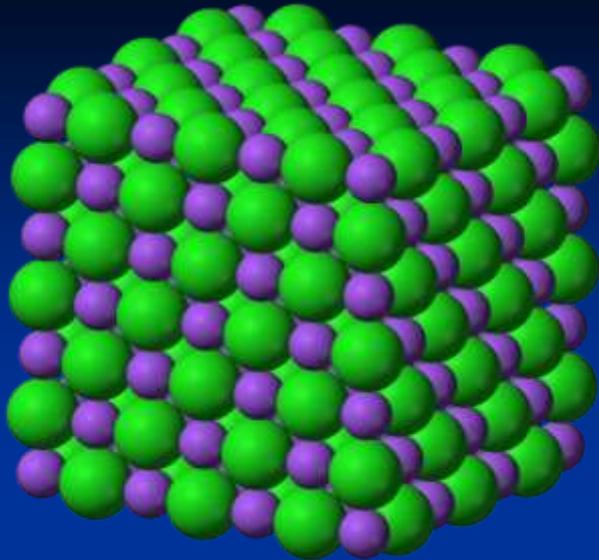
On peut donc en déduire les **conditions de stabilité** et la **compacité** de la structure.

2) Structure de type NaCl

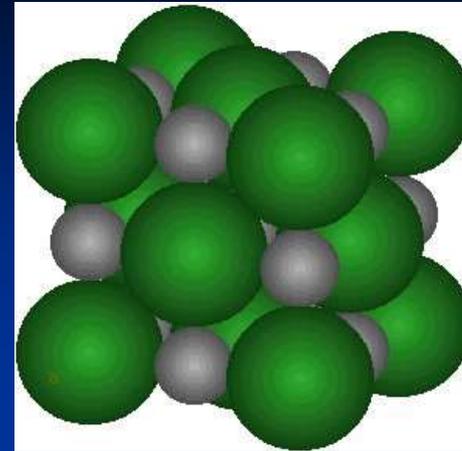


Coordinnence (6-6)

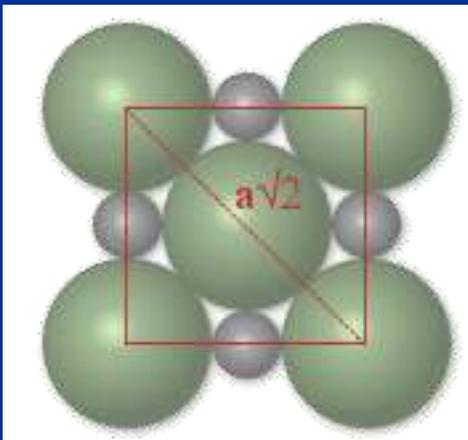
Polyèdre de coordination : octaèdre



Structure compacte du cristal

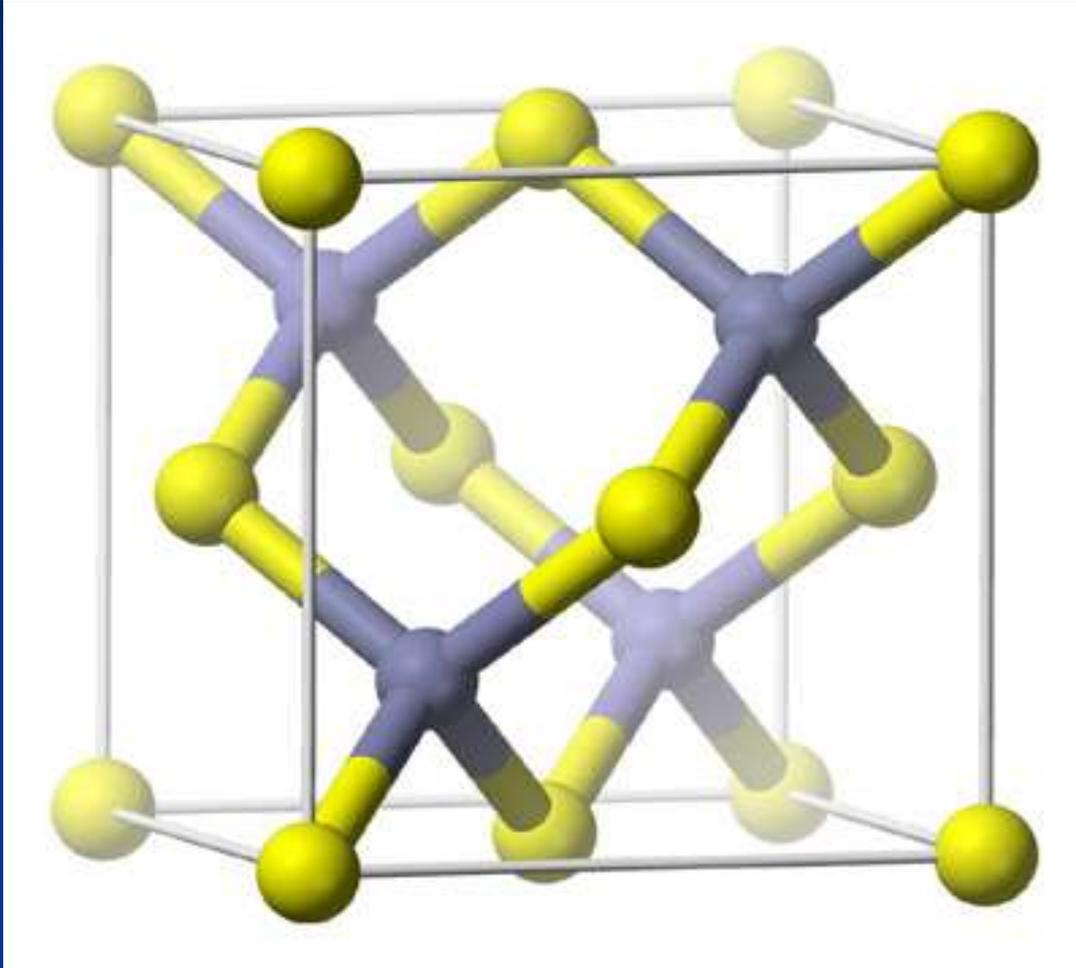


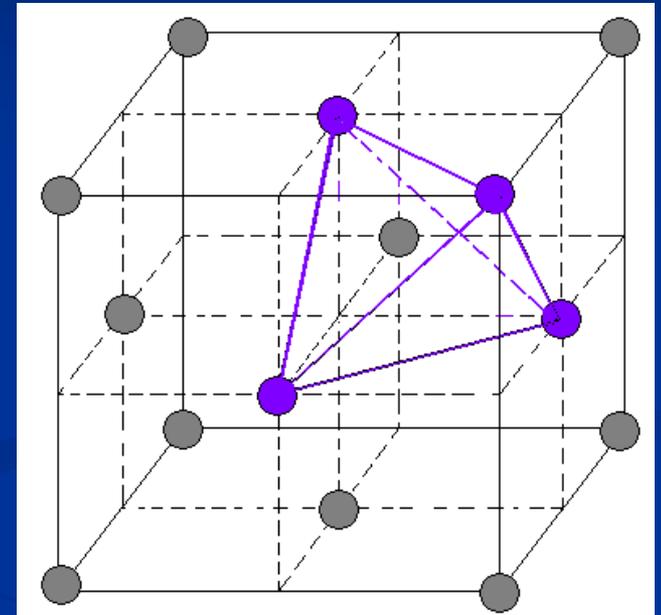
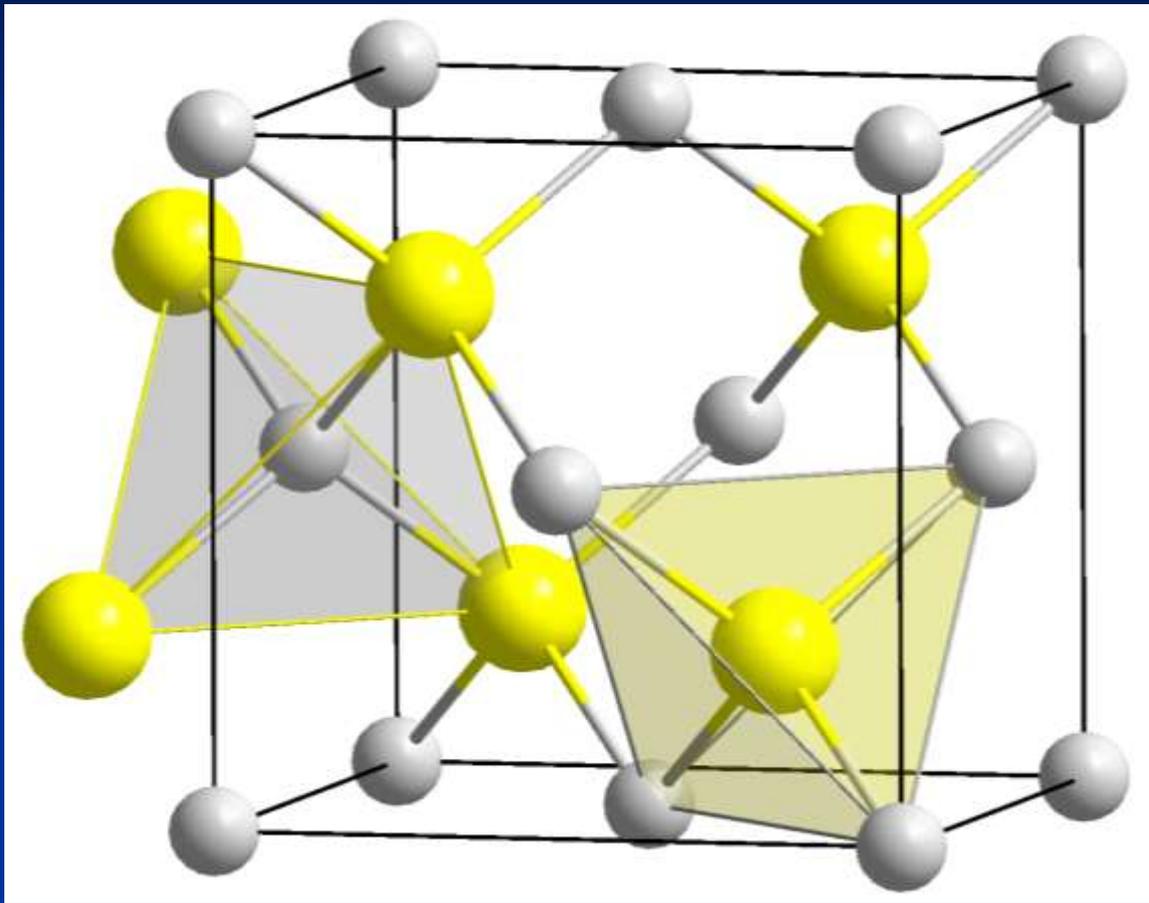
Zoom sur une maille



- Tangence cation/anion le long d'une arête
- Au max., tangence des anions le long de la petite diagonale du cube (= diagonale d'une face)

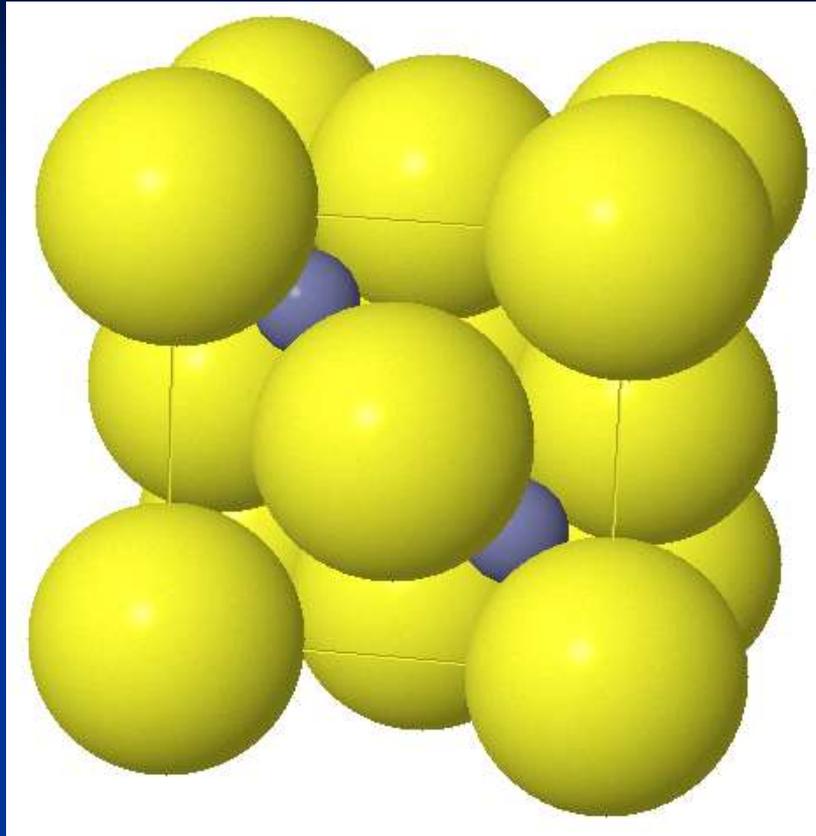
3) Structure de type blende : ZnS (sphalérite)





Coordinance (4-4)

Polyèdre de coordination : tétraèdre



Tangence cation anion le long de la grande diagonale, dans un petit cube
Tangence max des anions le long de la diagonale d'une face

Bilan (structures AX)

Coordinnence (4,4)

Coordinnence (6,6)

Coordinnence (8,8)

0,225

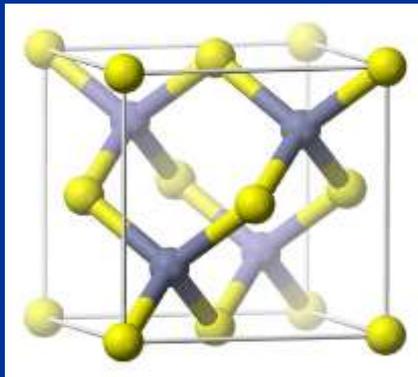
0,414

0,732

1

k

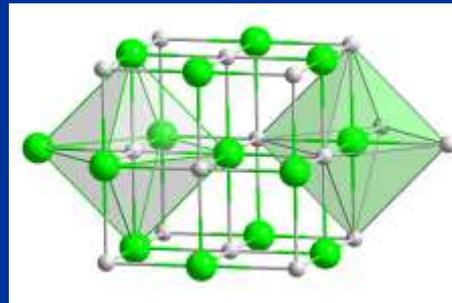
Structure ZnS



4 ZnS par maille

$$C_{\max.} = 0,75$$

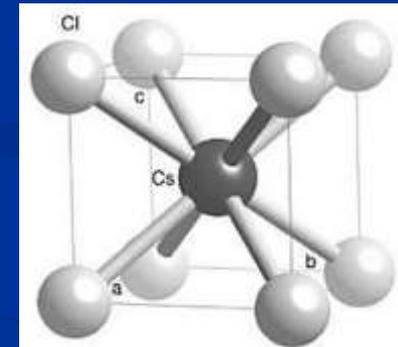
Structure NaCl



4 NaCl par maille

$$C_{\max.} = 0,79$$

Structure CsCl

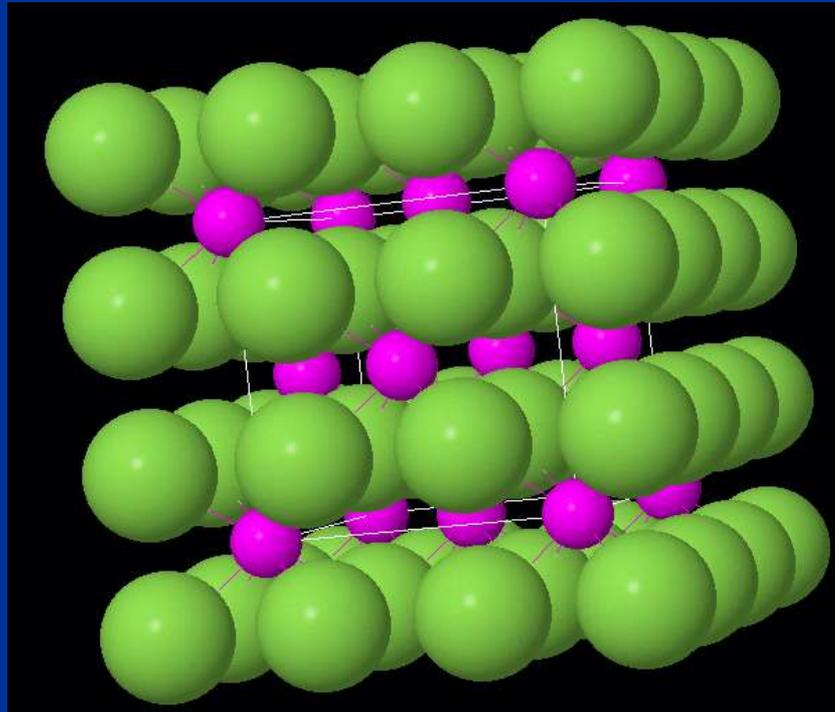


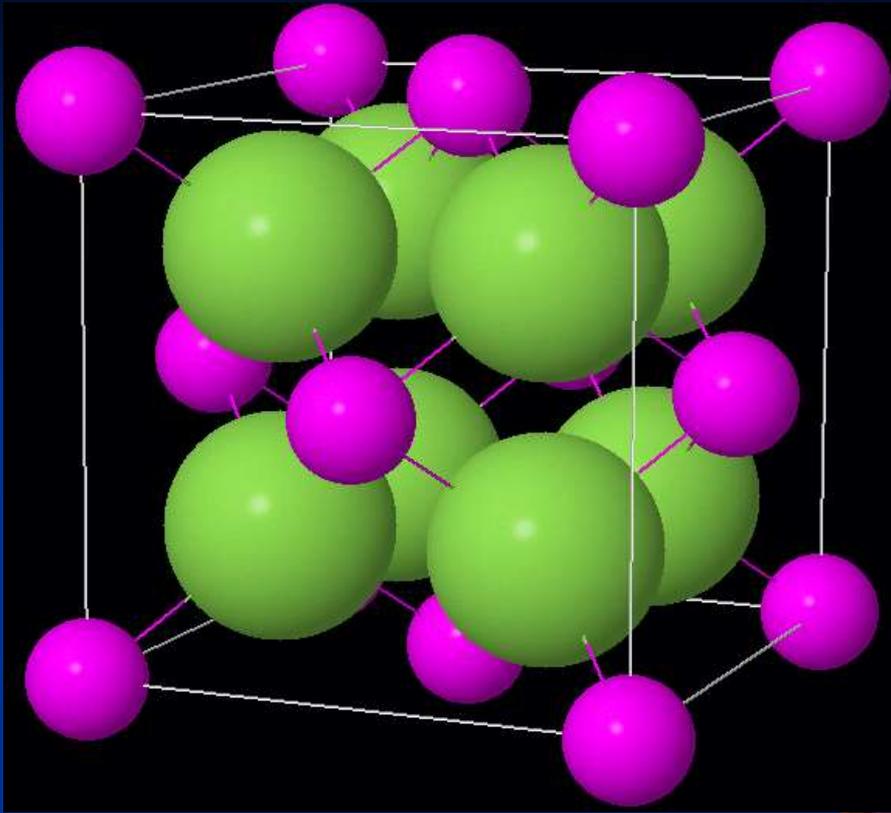
1 CsCl par maille

$$C_{\max.} = 0,74$$

III – Exemples de structures de type AB_2

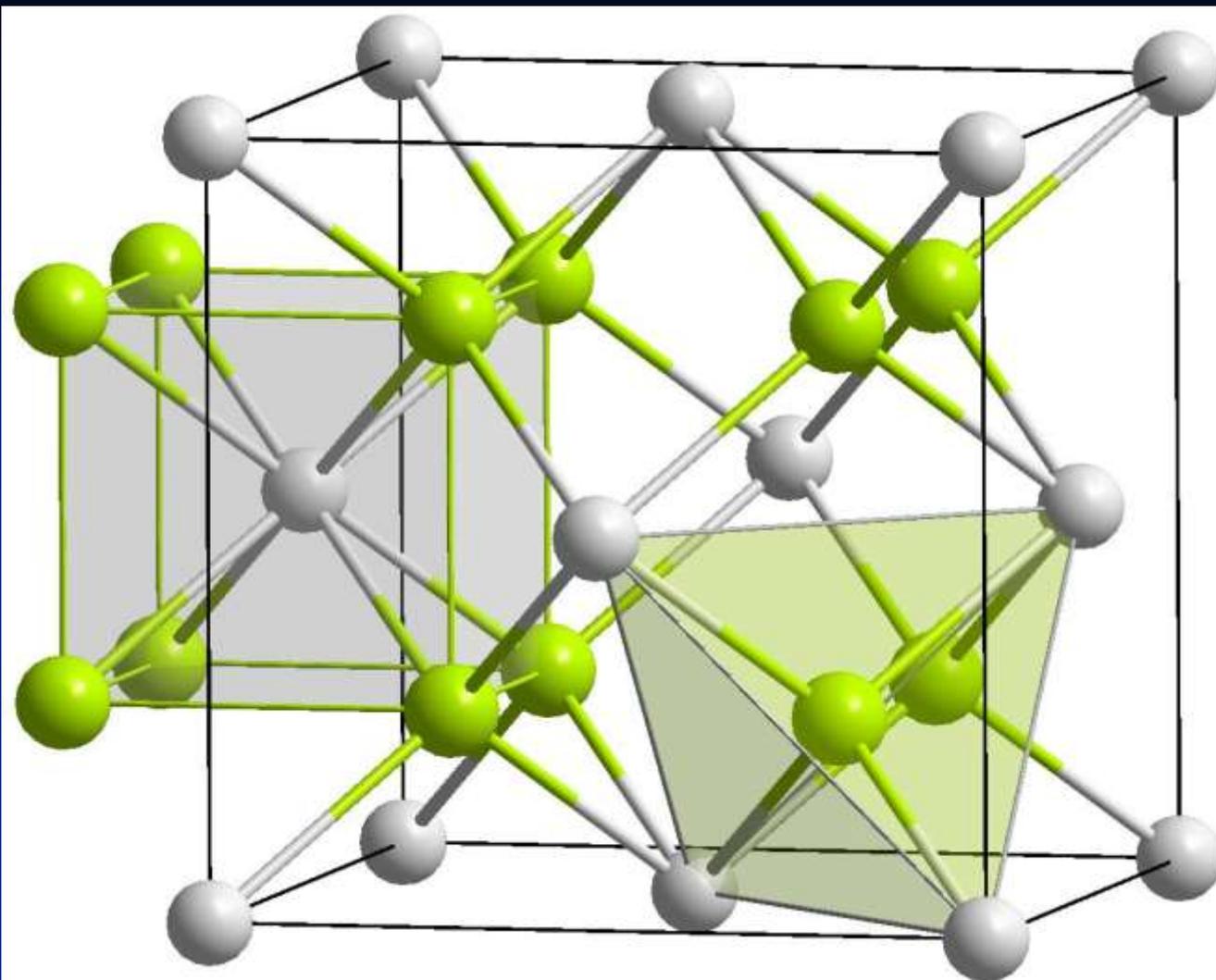
Le type fluorine : CaF_2





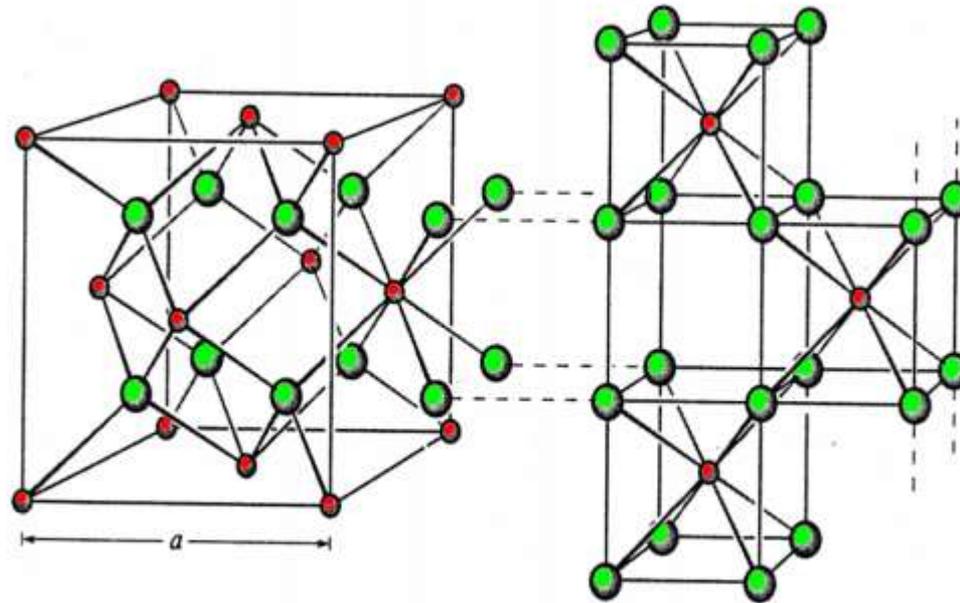
Ions Ca²⁺ aux sommets



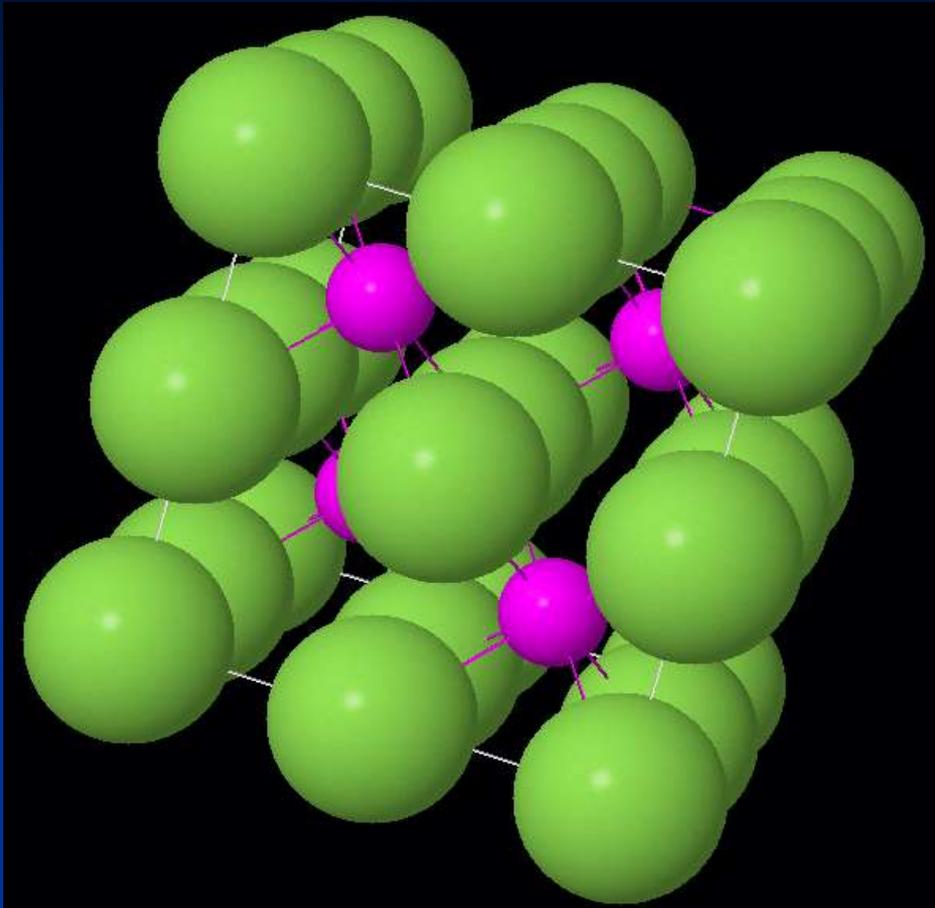


Coordinnence (4-8)

Polyèdres de coordination : tetraèdre et cube



- La moitié des sites cubiques est occupée par Ca²⁺
- Tous les sites tétras sont occupés par F⁻



Ions F^- aux sommets

Tangence cation anion le long de la grande diagonale
Tangence max des anions le long d'une arête

} Comme structure CsCl