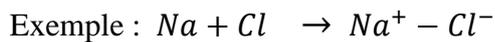


CHAPITE III-STRUCTURES IONIQUES

III-1-Liaison ionique :

Les composés ioniques sont formés d'un ensemble d'ions positifs (cations) et d'ions négatifs (anions). La liaison ionique est une interaction électrostatique entre un anion chargé négativement et un cation chargé positivement. L'atome le plus électronégatif attire l'électron de valence de l'atome le moins électronégatif.



III-2-Energie réticulaire :

C'est l'énergie nécessaire pour la décomposition d'une mole d'un cristal ionique à l'état solide en ses ions à l'état gazeux. C'est la résultante des forces d'attraction et de répulsion entre différents ions dans l'état solide.

L'énergie réticulaire peut être calculée par l'énergie potentielle électrostatique donnée par l'équation de Born-Landé :

$$E = -\frac{N_A M Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Tel que : N_A : nombre d'Avogadro

M : constante de Madelung dépend de la géométrie du réseau

Z^+ : charge du cation en eV

Z^- : charge de l'anion en eV

e : charge de l'électron en coulombs

ϵ_0 : permittivité du vide

r_0 : distance entre ion et plus proche voisin

n : facteur de Born

Le calcul de l'énergie réticulaire se réalise aussi à l'aide du cycle thermochimique de Born-Haber en appliquant la loi de Hess à une série de transformations.

Dans l'exemple de $NaCl$ à l'état solide, l'énergie réticulaire $E_{rét}$ est de -786KJ/mol , énergie calculée à partir du cycle suivant (schéma 1):

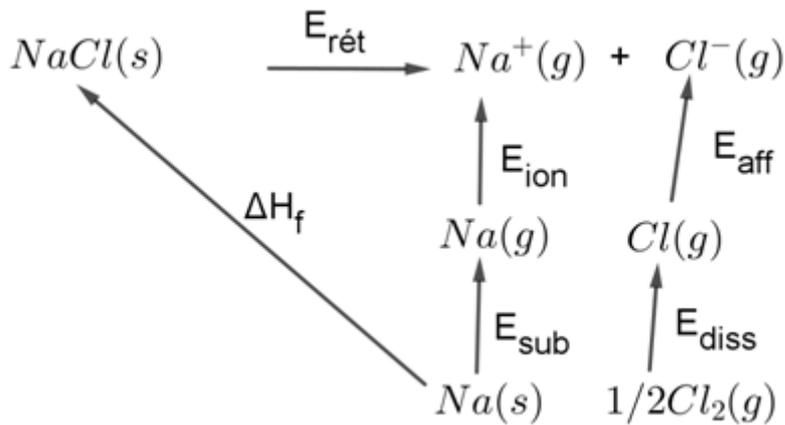


Schéma 1: Cycle de Born-Haber

$$E_{\text{rét}} = E_{\text{sub}} + E_{\text{ion}} + \frac{1}{2}E_{\text{diss}} + E_{\text{aff}} - \Delta H_f$$

III-3-Composés ioniques binaires type AB

III-3-1-Structure type chlorure de césium CsCl

Les anions Cl^- occupent les sommets d'une maille cubique où le cation Cs^+ occupe le centre de la maille (fig. 1).

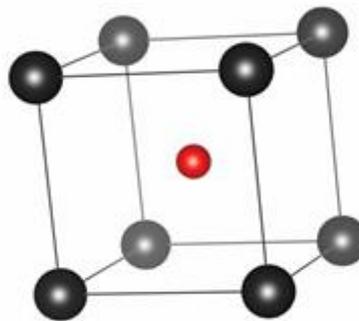


Figure 1 : Maille élémentaire du chlorure de césium

- **Coordinance**

Dans ce type de structure, la coordinance CN est de 8-8

Pour Cl^- le nombre de Cs^+ est égale à huit à une distance de $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, la moitié de la diagonale principale d'une maille cubique de paramètre a .

De même le nombre des plus proches voisins de Cs^+ est égale à huit à une distance de $\frac{a\sqrt{3}}{2}$.

- Condition de stabilité de la structure

Le plan de densité maximale est le plan (110), les ions sont donc tangents suivant la rangée [111], diagonale principale de la maille (fig. 2).

$$\text{D'où : } 2R^+ + 2R^- = a\sqrt{3}$$

Les anions de même signe se repoussent suivant l'arête a d'où :

$$2R^- < a$$

$$\text{Donc } 2R^+ + 2R^- > 2R^-\sqrt{3} \Rightarrow \frac{R^+}{R^-} > \sqrt{3} - 1$$

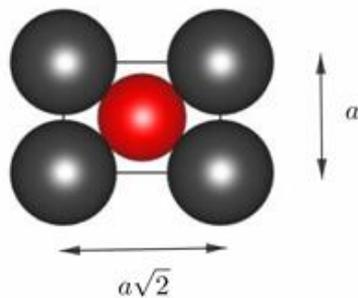


Figure 2 : Contact des ions suivant la diagonale de la maille

D'autre part les anions sont généralement plus volumineux que les cations d'où $\frac{R^+}{R^-} < 1$

On déduit des deux inégalités précédentes la condition de stabilité : $1 > \frac{R^+}{R^-} > \sqrt{3} - 1$

III-3-2-Structure type chlorure de sodium NaCl

Les anions Cl^- occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées (CFC), les cations Na^+ occupent les sites octaédriques de ce réseau (fig. 3).

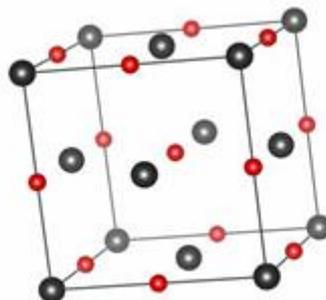


Figure 3: Maille conventionnelle du chlorure de sodium

- **Coordinance**

Dans ce type de structure, la coordinnence CN est de 6-6

Pour Cl^- le nombre de Na^+ est égale à six à une distance de $\frac{a}{2}$, avec a paramètre de la maille.

Pour Na^+ le nombre de Cl^- est égale à six à la distance $\frac{a}{2}$.

- Condition de stabilité de la structure

Le plan de densité maximale est le plan (100), les ions sont donc tangents suivant la rangée [110], diagonale principale de la maille (fig. 4).

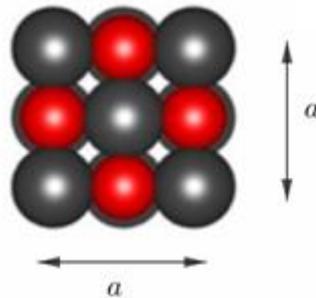


Figure 4: projection de la maille de NaCl sur le plan (001)

D'où : $2R^+ + 2R^- = a$

Les anions de même signe se repoussent suivant la diagonale de la face $a\sqrt{2}$ d'où :

$$4R^- < a\sqrt{2}$$

Donc $2R^+ + 2R^- > \frac{4R^-}{\sqrt{2}} \Rightarrow \frac{R^+}{R^-} > \sqrt{2} - 1$

En tenant compte de la condition de stabilité de la structure type CsCl, on déduit :

$$\sqrt{3} - 1 \geq \frac{R^+}{R^-} > \sqrt{2} - 1$$

III-3-3-Structure type sulfure de zinc ZnS (Blende)

Les anions S^{2-} occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées (CFC), les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques de ce réseau en positions alternées (fig. 5).

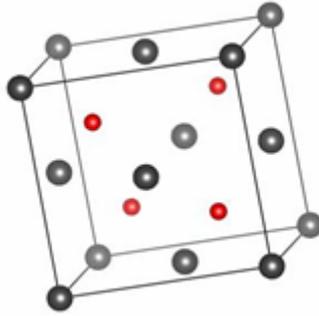


Figure 5: Maille conventionnelle du sulfure de zinc ZnS

- **Coordinnence**

Dans ce type de structure, la coordinnence CN est de 4-4

Un anion S^{2-} est entouré de quatre cations Zn^{2+} à une distance de $\frac{a\sqrt{3}}{4}$, avec a paramètre de la maille. De même un cation Zn^{2+} est entouré de quatre anions S^{2-} à la distance $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ (fig. 6).

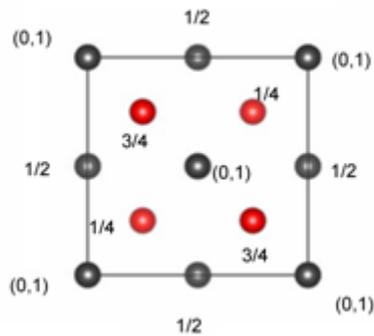


Figure 6: Projection de la maille sur le plan (001)

- **Condition de stabilité de la structure**

Les ions sont tangents suivant la diagonale principale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$ (fig. 7).

$$D'où : R^+ + R^- = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

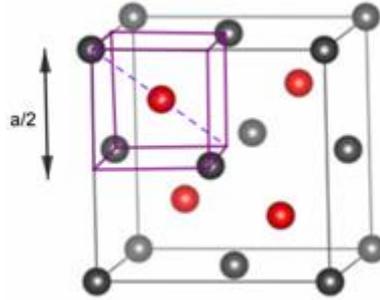


Figure 7: Contact des ions suivant la diagonale du cube d'arête $a/2$

Les anions de même signe se repoussent suivant la diagonale de la face $a\sqrt{2}$ d'où :

$$4R^- < a\sqrt{2}$$

$$\text{Donc } R^+ + R^- > \frac{4R^- \sqrt{3}}{\sqrt{2} \cdot 4} \Rightarrow \frac{R^+}{R^-} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$$

En tenant compte de la condition de stabilité de la structure type NaCl, on déduit :

$$\sqrt{2} - 1 \geq \frac{R^+}{R^-} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$$

III-4-Composés ioniques binaires type AB_2

III-4-1-Structure type fluorine CaF_2

Les cations Ca^{2+} occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées (CFC) de paramètre a , les anions F^- occupent les sites tétraédriques de ce réseau, centres des petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$ (fig. 8).

Le motif est une molécule de CaF_2 c'est-à-dire l'ensemble $(Ca^{2+}, 2F^-)$

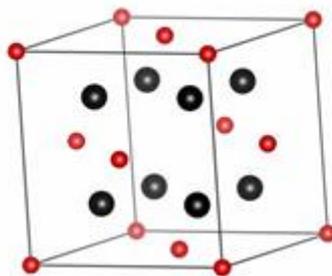


Figure 8: Maille conventionnelle de la fluorine CaF_2

- **Coordinnence**

Un anion F^- est entouré de quatre cations Ca^{2+} à une distance de $\frac{a\sqrt{3}}{4}$, avec a paramètre de la maille (fig. 9).

Un cation Ca^{2+} est entouré de huit anions F^- à la distance $\frac{a\sqrt{3}}{4}$.

D'où une coordinnence de 8-4.

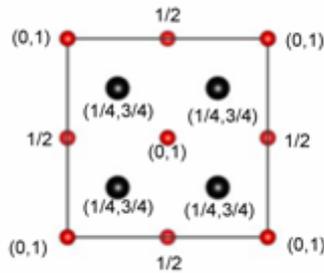


Figure 9: Projection de la maille CaF_2 sur le plan (001)

- **Condition de stabilité de la structure**

Les ions sont tangents suivant la diagonale principale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$ (fig. 10).

D'où : $R^+ + R^- = a \frac{\sqrt{3}}{4}$

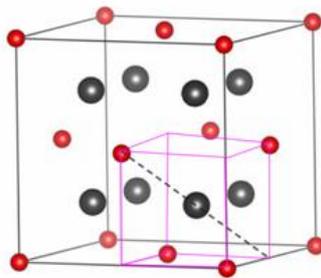


Figure 10 : Contact des ions suivant la diagonale du cube d'arête $a/2$

Pour que les anions ne s'interpénètrent pas, la distance maximale entre deux anions de deux sites tétraédriques du réseau formé par les cations est de $\frac{a}{2}$ d'où :

$$2R^- < \frac{a}{2}$$

$$\text{Donc } R^+ + R^- > 4R^- \frac{\sqrt{3}}{4} \Rightarrow \frac{R^+}{R^-} > \sqrt{3} - 1$$

III-4-2-Structure type rutile TiO_2

Les cations Ti^{4+} occupent les nœuds d'un réseau quadratique centré, les anions O^{2-} forment un octaèdre déformé autour des cations Ti^{4+} (fig. 11)

Les positions des cations Ti^{4+} sont : (000) et $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$

Les positions des anions O^{2-} sont : $\pm(u \ u \ 0)$ (pour les quatre atomes en position équatoriale) et $\pm(u+1/2 \ 1/2-u \ 1/2)$ avec $u = 0.305$

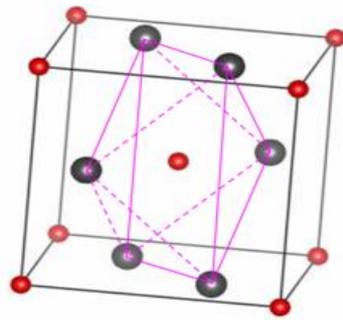


Figure 11: Maille conventionnelle du rutile TiO_2