Chapitre VI :
Cristallographie

Plan :

****

IV- Structures cristallines de quelques cristaux ioniques 3

1- Présentation générale 3

2- Structure de type chlorure de césium CsCl 3

3- Structure de type chlorure de sodium NaCl 5

4- Structure de type blende ou sulfure de zinc ZnS 6

5- Structure de type fluorine CaF_2(*hors programme*) 8

6- En résumé 10

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

Chapitre VI : *Cristallographie*

L'objet de ce paragraphe de cours est de donner une description du ***cristal ionique parfait*** constitué d'empilements de cations et d'anions assimilés à des sphères ***dures et indéformables***. L'interaction électrostatique de type ***force de Coulomb*** est à l'origine de la cohésion dans le cristal ionique.

Dans le cas du ***cristal ionique réel***, ces sphères sont déformées en raison de la ***polarisabilité*** des ions et du fait que la liaison n'est pas à 100% ionique mais présente un caractère de liaison covalente. La présence de défauts (irrégularité dans l'agencement spatial des ions) confèrent au matériau des propriétés physiques intéressantes :

- ***conductivité électrique*** des solides ioniques ;
- ***diffusion***, liée à la réactivité chimique des solides ;
- ***énorme désaccord*** entre valeurs mesurées et valeurs calculées des propriétés mécaniques ;
- ***coloration*** des cristaux ;

Ces défauts feront l'objet d'une analyse de documents.

Quelques structures de ***cristaux ioniques*** de maille conventionnelle cubique sont à connaître comme par exemple la structure de type :

- ***chlorure de césium*** CsCl ;
- ***chlorure de sodium***, NaCl ;
- ***sulfure de zinc*** ou ***blende*** ZnS ;
- ***fluorine*** CaF_2 (hors programme).

On notera qu'une ***condition géométrique*** d'empilement d'anions autour d'un cation de telle sorte à ce les ions de même charge ne sont pas tangents (répulsion électrostatique) est à l'origine d'une inégalité portant sur le ***rapport des rayons*** ioniques. Connaissant les rayons ioniques, en calculant le rapport de ces rayons, il est alors possible de prévoir la structure adoptée par le cristal ionique. En effet, des ions de même charge ne peuvent être tangents en raison des répulsions électrostatiques. Au contraire, des ions de charges opposées peuvent être tangents.

Usuellement, la maille conventionnelle d'un ***cristal parfait ionique*** a pour origine un ***anion*** de rayon plus important que celui du cation. Ces ***anions*** forment alors un réseau dit « ***réseau-hôte » non compact*** (les ions de même charge se repoussant). A l'intérieur des ***sites interstitiels*** (cubiques, octaédriques ou tétraédriques) « logent » les ***cations***.

On pourra également décrire le « ***réseau-hôte » non compact*** formé par les ***cations***. A l'intérieur des ***sites interstitiels*** (cubiques, octaédriques ou tétraédriques) « logent » les ***anions***. Les « ***réseaux-hôte »*** des cations et des anions ne se sont pas forcément identiques, c'est le cas de la fluorine.

Sont à connaître pour les différentes structures de solides ioniques les notions de :

- ***coordinence*** cation/anion ou anion/cation représentant le nombre d'anions(cation) plus proches voisins d'un cation(anion) ; ou de ***coordinence*** cation/cation ou anion/anion ;
- ***compacité***, rapport du volume occupé par les ions appartenant en propre à la maille conventionnelle cubique sur celui de la maille ;
- ***nombre de motifs*** ;
- ***maille conventionnelle***
- ainsi qu'un calcul de ***masse volumique***….

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

IV-Structures cristallines de quelques cristaux ioniques

1- Présentation générale

Chaque cristal peut être formellement décrit par un « ***réseau-hôte*** », formé par les ions les plus volumineux, soit en général les anions. Ce réseau est forcément ***non compact***.
En effet, les ions de même charge se repoussent électro-statiquement. Dans les ***sites interstitiels*** de ce réseau viennent se « loger » les ions les plus petits (en général les cations).
Il y a donc une ***condition géométrique*** d'occupation d'espace qui conduit à une inégalité portant sur le rapport des rayons du cation et de l'anion.

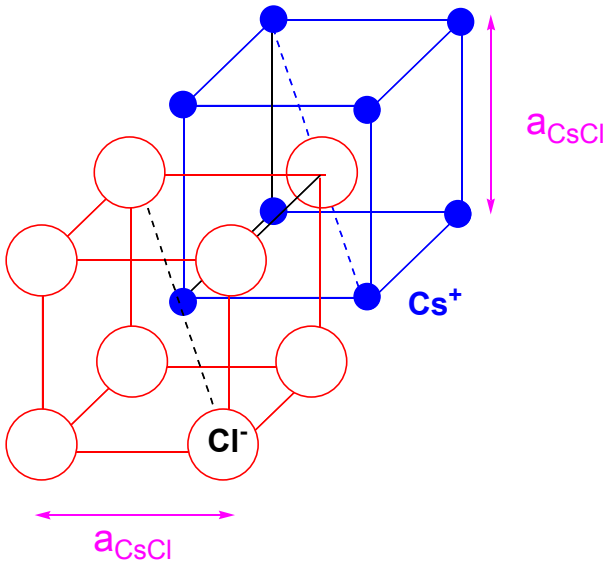
Enfin, la ***maille conventionnelle*** est ***électriquement neutre***. Le nombre de cations appartenant en propre à la maille conventionnelle est égale au nombre d'anions, si les cations et les anions ont des charges égales en valeur absolue.

2- Structure de type chlorure de césium CsCl

a- Réseau-hôte

Les ions chlorures Cl^- forment un ***réseau-hôte cubique simple***, soit un anion au sommet d'un cube de paramètre de maille *a*. Chaque anion compte pour 1/8 car se partageant avec un total de 8 autres mailles cubique. Il y a donc par maille conventionnelle un anion.
Les cations césium Cs^+ occupent le centre du cube, soit un site dit « ***cubique*** ». Ce cation appartient en propre à la maille conventionnel soit des cations et des anions en nombre égale, la maille étant électriquement neutre.

On peut remarquer que les cations forment eux-aussi un ***réseau-hôte cubique simple*** décalé par rapport à celui des anions d'une demi-diagonale du cube. Soit un cation au sommet d'un cube de paramètre de maille *a*. Chaque cation compte pour 1/8 car se partageant avec un total de 8 autres mailles cubique. Il y a donc par maille conventionnelle un cation.
Les anions chlorure Cl^- occupent le centre du cube, soit un site dit « ***cubique*** ». Cet anion appartient en propre à la maille conventionnel soit des cations et des anions en nombre égale, la maille étant électriquement neutre.



Maille conventionnelle cubique de la structure de type CsCl

b- Coordinence

La coordinence ***cation/anion*** (nombre d'anions plus proches voisins pour un cation) et la coordinence ***anion/cation*** (nombre de cations plus proches voisins pour un anion) est de [8] (les 8 ions au sommet du cube). En effet, les cations et les anions se retrouvent au centre d'un cube dont les 8 sommets sont occupés par les ions de charge opposée.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

La coordinence cation/cation (nombre de cations plus proches voisins pour un cation) et la coordinence anion/anion (nombre d'anions plus proches voisins pour un anion) est de [6] (les ions de même charge sont dans un environnement octaédrique dont les sommets sont occupés par des ions de même charge).

c- *Paramètres de maille et condition sur les rayons ioniques*

La tangence des ions Cs^+ et Cl^- se fait le long de la diagonale du cube.
On peut également décrire le réseau comme étant la superposition de deux ***réseaux cubiques simples décalés d'une demi-diagonale du cube***.
On obtient les paramètres suivants :

Paramètre de maille :

$$a_{CsCl} = 2\frac{\sqrt{3}}{3}(R_{Cl^-} + r_{Cs^+})$$

Tangence des ions de charge opposée selon la « grande » diagonale du cube,
de longueur $a\sqrt{3}$ sur laquelle on trouve 2 fois les rayons des ions

Nombre de motif CsCl : **1**
8 anions aux sommets comptant pour 1/8 = 1 anion appartenant en propre à la maille conventionnelle
Et un cation au centre du cube = 1 cation appartenant en propre à la maille conventionnelle

Remarque :
La maille est donc ***électriquement neutre***

Coordinence :

$Cl^-/Cl^- = Cs^+/Cs^+ = [6]$
et $Cs^+ / Cl^- = Cl^- / Cs^+ = [\mathbf{8}]$
les cations étant au centre d'un cube dont les sommets sont occupés par 8 anions plus proches voisins
idem pour les anions

Condition géométrique :

$$\frac{r_{cation}}{r_{anion}} \geq \sqrt{3} - 1$$

Tangence des ions de charge opposée selon la « grande » diagonale du cube, de longueur $a\sqrt{3}$

Donc $a_{CsCl} = 2\frac{\sqrt{3}}{3}(R_{Cl^-} + r_{Cs^+})$

Et non tangence des anions selon une arête

Donc $a \geq 2r_{anion}$

Remarque :
Un cation de rayon trop petit ne permettrait pas à des anions d'être non tangents selon une arête du cube.

Masse volumique :

$$\rho_{CsCl} = \frac{M_{Cl} + M_{Cs}}{N_a \times a^3} \quad \text{avec} \quad a_{CsCl} = 2\frac{\sqrt{3}}{3}(R_{Cl^-} + r_{Cs^+})$$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.