

Les structures dans les solides ioniques

I. Introduction

Dans les solides ioniques, la cohésion est assurée par les forces électrostatiques entre les ions de charges opposées. Chaque ion tend à être entouré par le maximum d'ions de charges opposées. Un ion est entouré par un nombre d'ion qui lui permet une stabilité géométrique. Donc plus l'ion est volumineux, plus le nombre d'ions qui l'entourent est important.

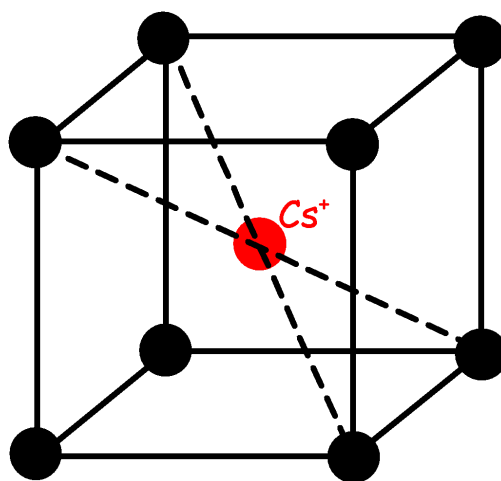
II. Structures simples des solides ioniques

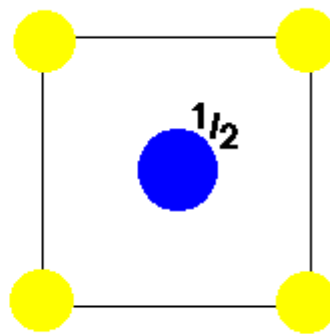
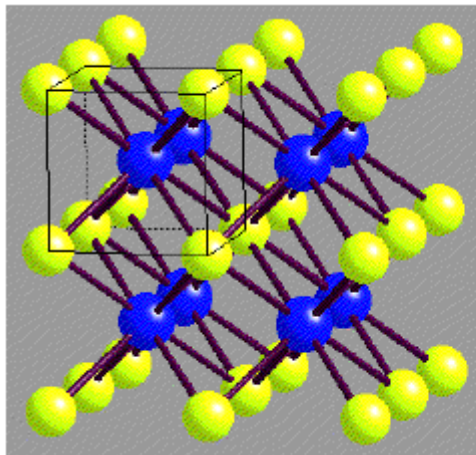
II.1. Structure de type chlorure de Cesium CsCl

1. Description de la structure

- La maille élémentaire est cubique
- Les ions Cl^- constituent un réseau cubique, ils occupent les 8 sommets du cube
- Les ions Cs^+ occupent à leur tour une maille cubique simple.
- Le réseau CsCl correspond à l'interpénétration des deux réseaux simples de Cs^+ et Cl^-

Le choix de l'origine est arbitraire, par conséquent on peut considérer la maille CsCl comme étant un cube avec des ions Cs^+ aux 8 sommets et l'ion Cl^- au centre de ce cube





2. Coordonnées réduites et coordinence

Les huit sommets étant équivalents d'où une seule position (0,0,0)

Au centre le Cs^+ a pour coordonnées $(1/2, 1/2, 1/2)$

Chaque ion occupe un site entouré par huit ions de charge opposée, on dit que la structure est de type [8,8]

3. Nombre de motif, Masse volumique et compacité

Un atome au sommet compte pour $1/8$, et l'atome au centre compte pour 1, donc nous avons une molécule de CsCl par maille

Masse volumique $\rho = \frac{Z \cdot M}{\eta \cdot V}$

Z =nombre de motif, M = masse molaire, η =nombre d'avogadro et V =volume de la maille

Compacité σ = volume occupé par les sphères/volume de la maille

$$\sigma = \frac{Z \cdot (4/3)\pi(r^+ + r^-)}{V} \cdot 100$$

Z = nombre de motif par maille

V = volume de la maille

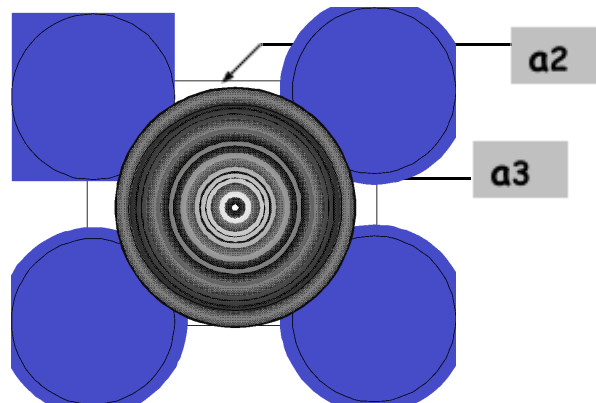
4. Condition de stabilité géométrique

l'étude de rapport r^+/r^- permet de déterminer le domaine de stabilité géométrique. Dans la figure ci dessous, suivant la grande diagonale

$$2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3} \text{ et } a \geq 2r^-$$

$$2r^+/2r^- + 1 = a\sqrt{3}/2r^-$$

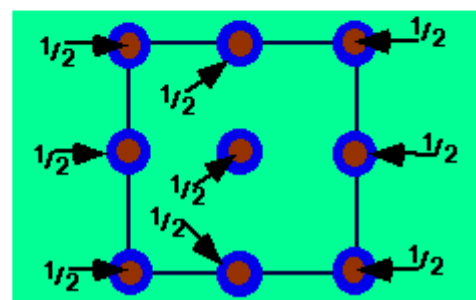
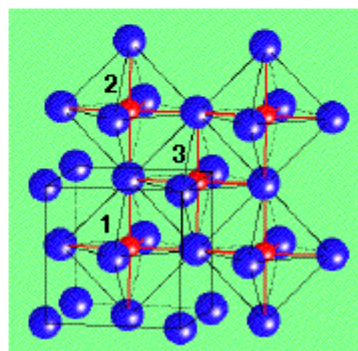
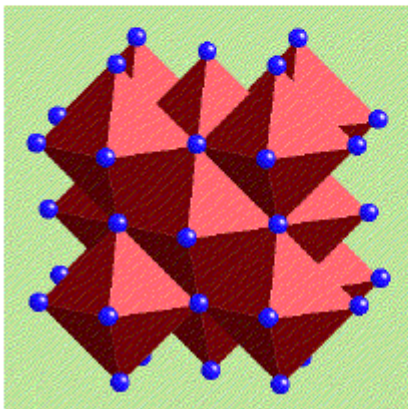
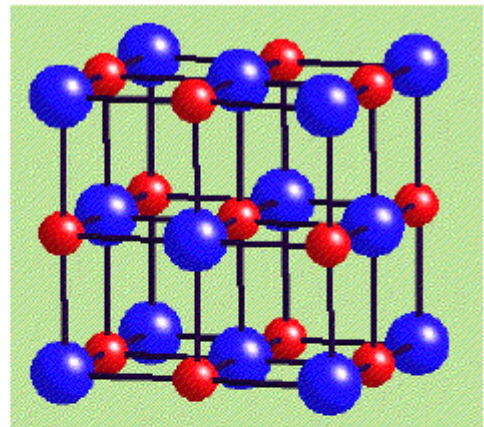
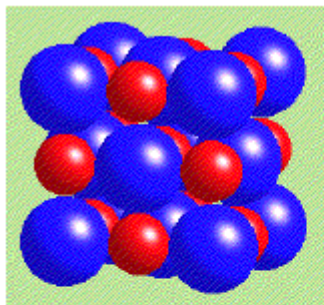
$$2r^+/2r^- + 1 \geq \sqrt{3} - 1 \text{ donc } 1 \geq r^+/r^- \geq \sqrt{3} - 1$$

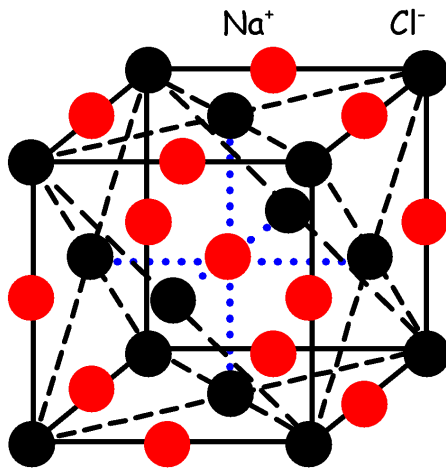


II.2. Structure de type chlorure de sodium

1. Description de la structure

La maille élémentaire est cubique. Les ions forment un cubique à faces centrées noté CFC, c-à-d les ions Cl^- occupent les sommets et les centres des faces. Les ions Na^+ occupent les milieux des arêtes et le centre du cube





2. Coordonnées réduites et coordinence

Cl^- : $(0,0,0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$

Na^+ : $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$

Chaque ion Na^+ est entouré par six autres ions de charge opposée et vice versa, on dit que les ions Na^+ occupent les sites octaédriques

3. Motif cristallin, masse volumique et compacité

$$\text{Cl}^- : 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

$$\text{Na}^+ : 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$$

Donc nous avons $4 \cdot \text{NaCl}$

Masse volumique $\rho = \frac{Z \cdot M}{\eta \cdot V}$

Z =nombre de motif, M = masse molaire, η =nombre d'avogadro et V =volume de la maille

Compacité σ = volume occupé par les sphères/volume de la maille

$$\sigma = \frac{Z \cdot \left(\frac{4}{3}\pi(r^+ + r^-)\right)}{V} \cdot 100$$

Z = nombre de motif par maille

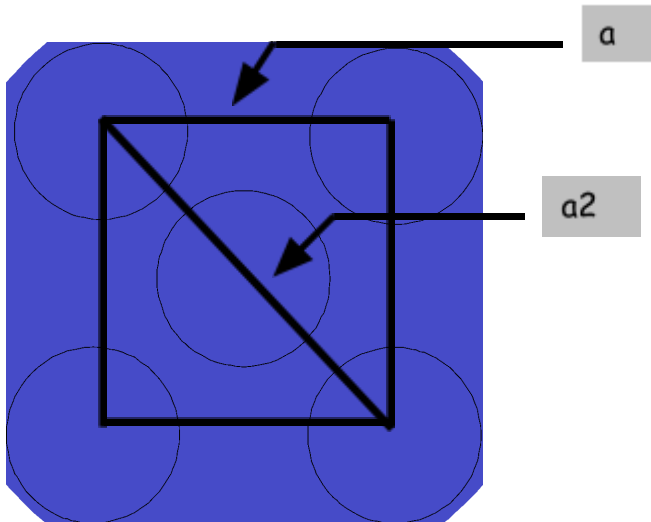
V = volume de la maille

4. Condition de stabilité géométrique

sur une face carrée de longueur a (paramètre de la maille)

les ions de charge opposées se touchent sur l'arrête du cube $2r^+ + 2r^- = a$

les ions de même charge se repoussent sur la petite diagonale $4r^- \leq a\sqrt{2}$



nous avons alors des précédentes relations $r^+/r^- \geq \sqrt{2} - 1 = 0.414$

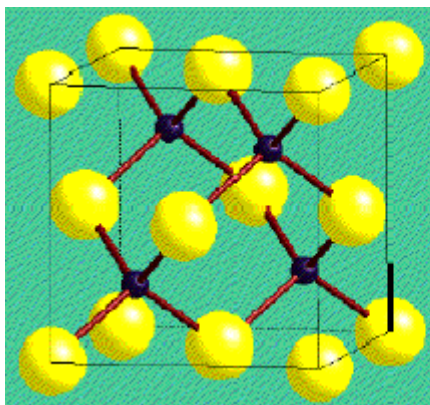
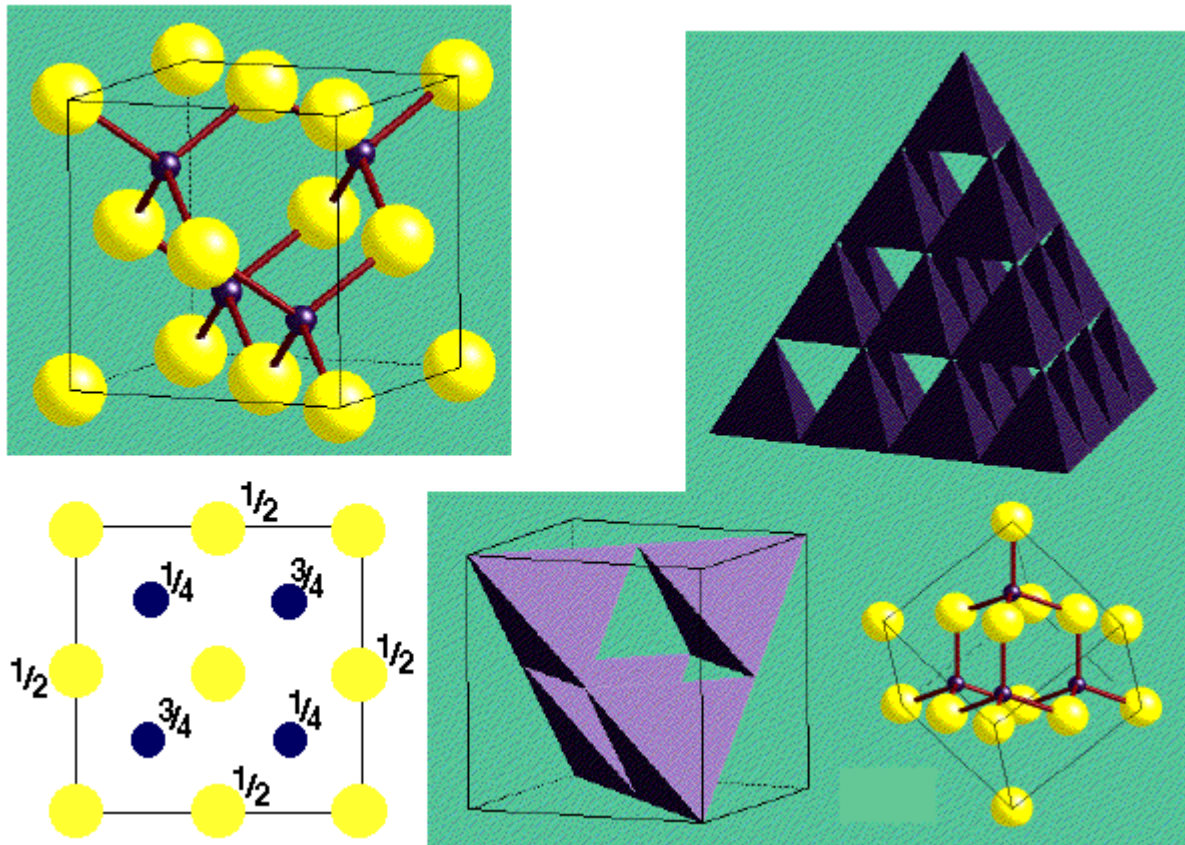
la limite supérieure est imposée par l'existence de la structure CsCl

$$0.732 \geq r^+/r^- \geq 0.414$$

II.3. Structure de type ZnS blende

1. Description de la structure

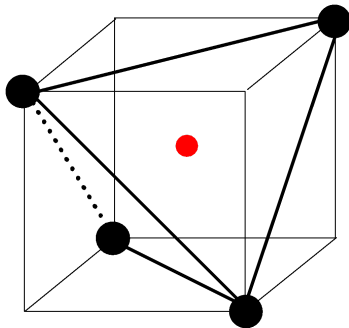
La maille est cubique; les ions S^{2-} constituent un réseau CFC et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des centres des cubes d'arêtes $a/2$



Zinc Blende ZnS

Un réseau diamant
d'atomes de
Zn et S alternés

On peut considérer la maille comme un ensemble de maille cubique dont la moitié des sommets sont occupés par les atomes de S^{2-} . Le centre de ces mailles est occupé par les atomes de Zn^{2+}



2. Coordonnées réduites

S^{2-} : (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2)

Zn^{2+} : (1/4, 1/4, 1/4); (3/4, 3/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 1/4);

3. Motif cristallin, masse volumique et compacité

S^{2-} : Réseau CFC, donc $4S^{2-}$

Zn^{2+} : 4 atomes à l'intérieur, chacun comptant pour 1, donc 4 atomes

Nous avons alors 4 ZnS par maille

Masse volumique $\rho = \frac{Z \cdot M}{\eta \cdot V}$

Z =nombre de motif, M = masse molaire, η =nombre d'avogadro et V =volume de la maille

Compacité σ = volume occupé par les sphères/volume de la maille

$$\sigma = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi (r^+ + r^-)^3}{V} \cdot 100$$

Z = nombre de motif par maille

V = volume de la maille

4. Condition de stabilité géométrique

Les ions de charge opposées se touchent sur la grande diagonale, donc $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$, et $2r^- < \frac{a\sqrt{2}}{2}$

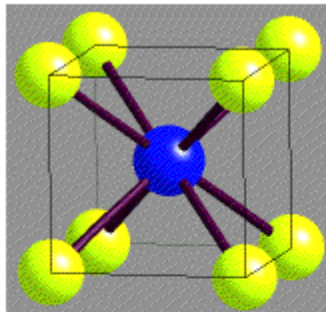
On retrouve alors $r^+/r^- \geq 0.225$

Le domaine de stabilité de ZnS est limité par celui de NaCl d'où

$$0.414 \geq r^+/r^- \geq 0.225$$

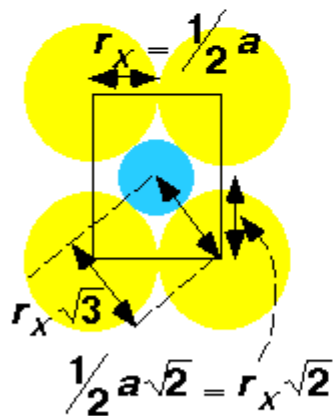
Les limites des rapports de rayons

CsCl 8:8



Maille

Côté de Maille: a

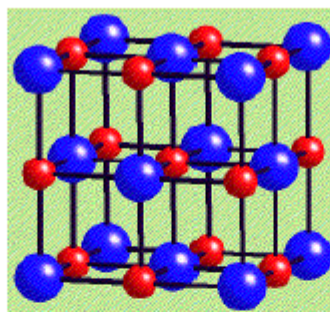


$$r_M + r_X = r_X \sqrt{3}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{3} - 1$$

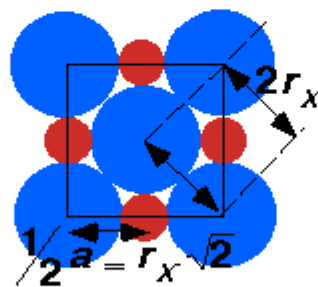
$$= 0.732$$

NaCl 6:6



Maille

Diagonale de face: $a\sqrt{2}$

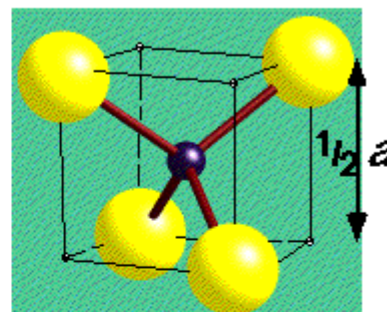


$$r_M + r_X = r_X \sqrt{2}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{2} - 1$$

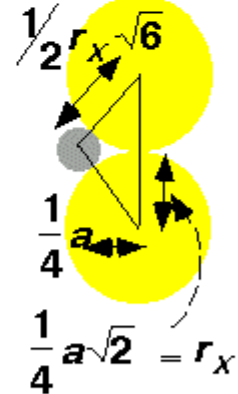
$$= 0.414$$

ZnS 4:4



1/8 de maille

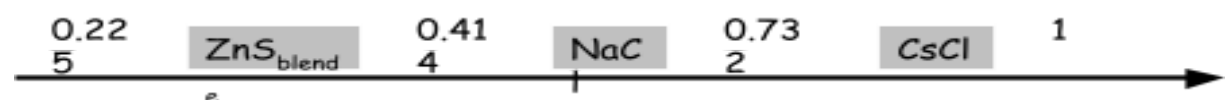
Diagonale de maille: $a\sqrt{3}$



$$r_M + r_X = \frac{1}{2} r_X \sqrt{6}$$

$$r_M / r_X = \frac{1}{2} \sqrt{6} - 1$$

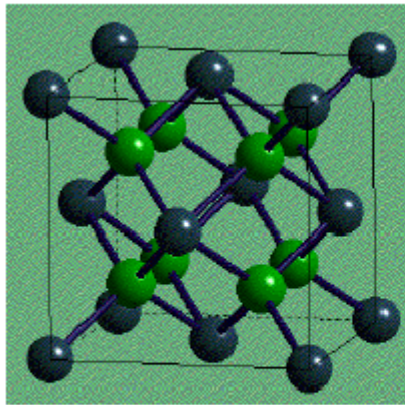
$$= 0.225$$



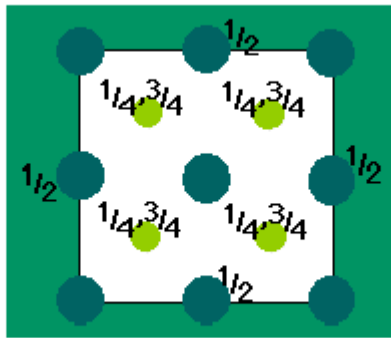
II.4. Structure de type Fluorine (CaF_2) et antifuorine (K_2O)

1. Description de la structure

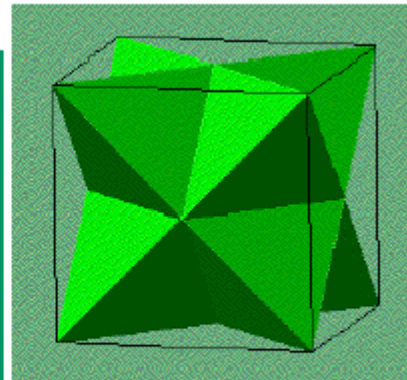
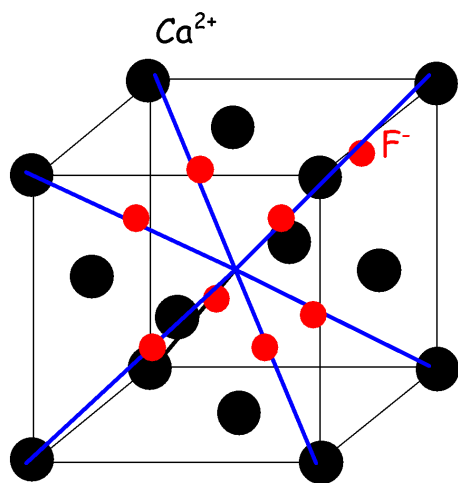
La maille est cubique, les ions Ca^{2+} constituent un réseau CfC . Les ions F^- occupent les 8 sites tétraédriques (centres des cubes d'arête $a/2$)



Fluorine maille A



Projection

Tétraèdres FCa_4 

2. Coordonnées réduites

Ca^{2+} : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$

F^- : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$;
 $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$;

Les ions F^- occupent les sites tétraédriques, donc de coordinence 4. Les ions Ca^{2+} sont de coordinence 8.

3. Motif cristallin, masse volumique et compacité

Ca^{2+} : Réseau CFC, donc 4Ca^{2+}

F^- : 8 atomes à l'intérieur, chacun comptant pour 1, donc 8 atomes

Nous avons alors 4 CaF_2 par maille

Masse volumique $\rho = Z \cdot M / \eta \cdot V$

Z = nombre de motif, M = masse molaire, η = nombre d'avogadro et V = volume de la maille

Compacité σ = volume occupé par les sphères / volume de la maille

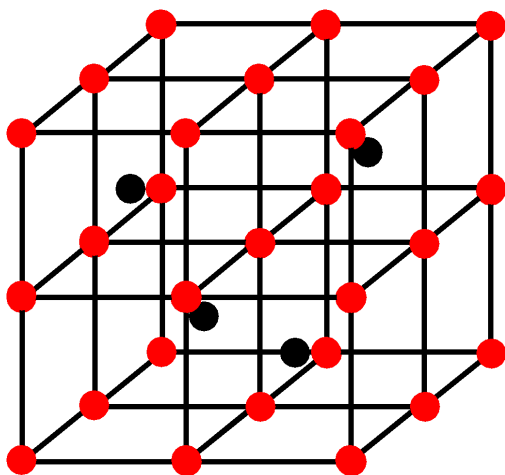
$$\sigma = (Z \cdot (4/3)\pi(r^+ + r^-) / V) \cdot 100$$

Z = nombre de motif par maille

V = volume de la maille

4. Condition de stabilité géométrique

Le domaine de stabilité du CaF_2 n'est autre que celui du CsCl . Si on prend un ion F^- comme origine du réseau, en effectuant un changement de repère de $(1/4, 1/4, 1/4)$, les ions F^- formeront un réseau cubique simple et les ions Ca^{2+} occuperont la moitié des centres de ces cubes d'arête $a/2$.

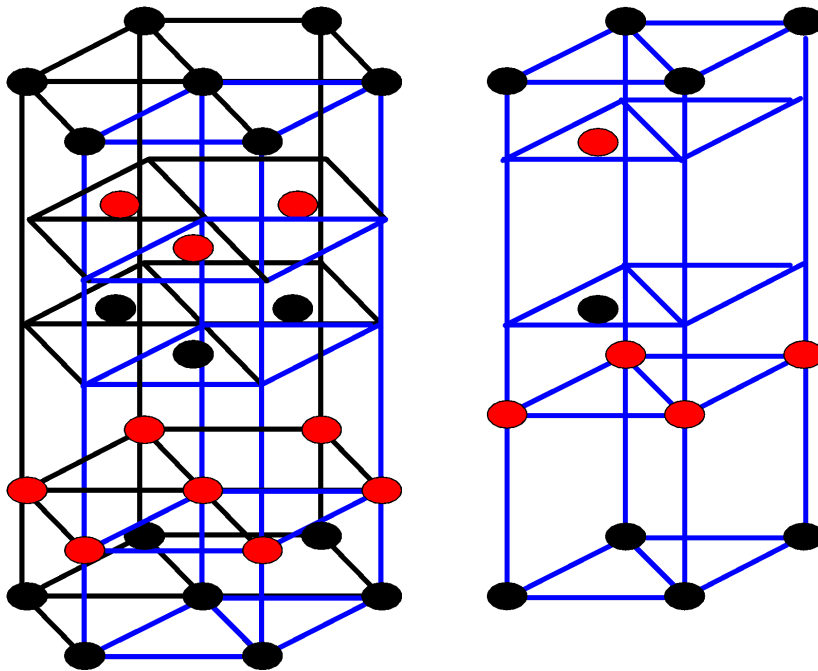


La structure CaF_2 n'est autre qu'une structure CsCl , mais la charge du cation est double de la charge de l'anion. Nous pouvons donc superposer des mailles cubiques simples de F^- , dont seulement le centre 1/2 occupé par un ion de Ca^{2+}

II.5. Structure de type ZnS Wurtzite

1. Description de la structure

La maille est hexagonale: les ions S^{2-} et Zn^{2+} constituent un réseau H.C. La maille ZnS est le résultat de l'interpénétration des deux réseaux sur l'axe c. L'interpénétration se fait au $3/8$ sur l'axe c



Cette maille peut être décomposée en trois parties, considérées comme des pseudo-mailles

2. Coordonnées réduites

S^{2-} : $(0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/2)$

Zn^{2+} : $(0, 0, 3/8); (2/3, 1/3, 7/8)$

3. Motif cristallin, masse volumique et compacité

S^{2-} : les atomes aux sommets (12 atomes) comptent pour $1/6$ (angle $2\pi/3$)

Les atomes aux centres des faces (2 atomes) comptent pour $1/2$

Les atomes aux centres de la maille comptent pour 1

Donc $12 \cdot 1/6 + 2 \cdot 1/2 + 3 = 6$

Zn^{2+} : les atomes aux $3/8$ sur l'axe c (6 atomes) comptent pour $1/3$

Les atomes à l'intérieur de la maille (3+1) comptent pour 1

Nous avons alors 6 molécules de ZnS par maille

Masse volumique $\rho = Z \cdot M / \eta \cdot V$

Z = nombre de motif, M = masse molaire, η = nombre d'avogadro et V = volume de la maille

$$V = a^2 \cdot c \sin 2\pi/3 = a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3}/2$$

Compacité σ = volume occupé par les sphères / volume de la maille

$$\sigma = (Z \cdot (4/3)\pi(r^+ + r^-) / V) \cdot 100$$

Z = nombre de motif par maille

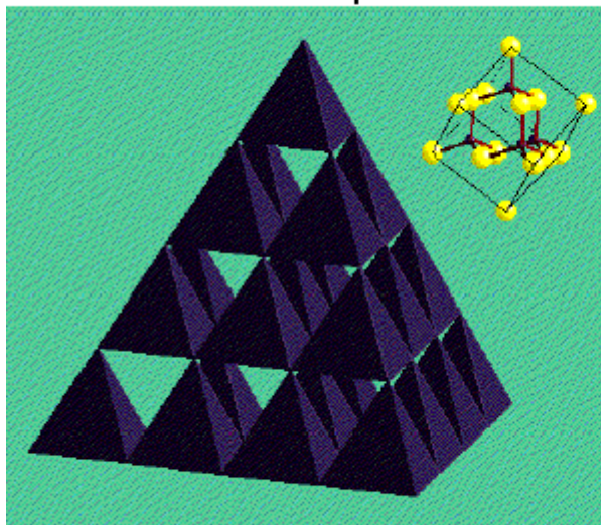
V = volume de la maille

4. Condition de stabilité géométrique

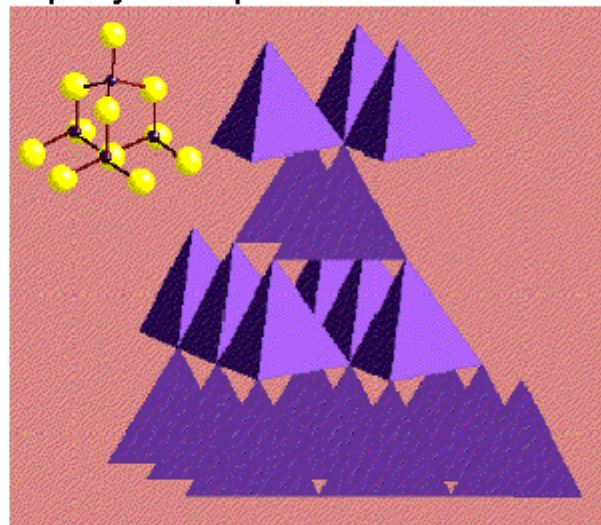
Cette partie sera traitée en détail dans les solides métalliques

Dans la structure ZnS Wurtzite, les ions Z^{2+} occupent aussi les sites tétraédriques, mais leurs disposition diffère de la leur dans le ZnS blende

Représentations polyédriques



ZnS Blende



ZnS Wurtzite