

Structure ionique

des composés

Il existe différentes manières d'obtenir le métal pur à partir du minerai. On les sépare par **catalyse** ou par **réduction** du métal. Les métaux nobles sont purs à l'état naturel.

Généralement, on utilise ces réactions sur l'oxyde ou l'halogénure métallique. Ces matériaux cristallisent dans une **structure ionique**.

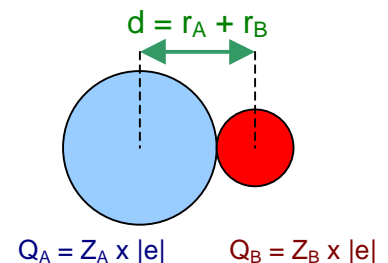
I Structure ionique

A. Énergie du réseau cristallin

1) Interaction Coulombienne

La principale interaction liant les ions est l'**interaction Coulombienne**. Entre deux atomes A et B, de charge Q et de distance d, l'interaction est égale à :

$$V_{AB} = \frac{Q_A \times Q_B}{4\pi\epsilon_0 \times d} = \frac{Z_A \times |e| \times Z_B \times |e|}{4\pi\epsilon_0 \times (r_A + r_B)}$$



Dans un cristal ionique, un anion (un cation) est entouré alternativement de plusieurs cations (ou anions) et ainsi de suite. L'interaction Coulombienne avec ses ions décroît petit à petit avec la distance. Ainsi dans une mole de cristal :

$$V_{\text{cristal}} = N_A \times \frac{|e|^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Z_A \times Z_B}{d} \times M$$

Où N_A est la **constante d'Avogadro**

Et **M** est la **constante de Madelung**, elle dépend de la structure du cristal

2) Autres interactions

L'interaction Coulombienne varie un peu à cause des vibrations cinétiques du cristal, mais de manière assez faible. La force de répulsion due au rapprochement des atomes entre aussi en jeu dans la balance énergétique.

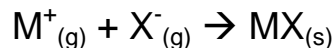
D'autres interactions entrent en jeu dans l'énergie du cristal. Une petite fraction de l'énergie est due à des interactions de Van der Waals, mais elles sont très faibles. On peut ainsi exprimer l'énergie d'un cristal dans l'**équation de Born-Landé**.

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

Où **n** est un paramètre qui s'obtient grâce à la compressibilité.

3) Point de vue thermodynamique

La force liant le cristal peut aussi être caractérisée par son **énergie réticulaire**. Elle s'obtient en déterminant la variation d'enthalpie libre de la réaction transformant les ions gazeux en solide cristallin.



On ignore les effets d'entropie ($\Delta S = 0$). Cette enthalpie peut être calculée grâce à un cycle de Born-Haber.

On observe que l'énergie réticulaire dépend principalement de l'interaction Coulombienne. Ainsi *l'énergie réticulaire diminue (= cristal plus stable) lorsque la charge augmente et que la distance entre les ions diminue*.

B. Géométrie des structures ioniques

La géométrie d'une structure ionique est liée à la coordination des atomes, elle-même dépendante du rapport entre le rayon des anions et des cations. Ainsi on a :

Coordination	Rapport des rayons	Géométrie
4	De 0,15 à 0,41	Tétraédrique
6	De 0,41 à 0,73	Octaédrique
8	De 0,73 à 1	Cubique
12	N'existe pas	Cuboctaédrique

Remarque : le cation est souvent l'ion le plus gros.

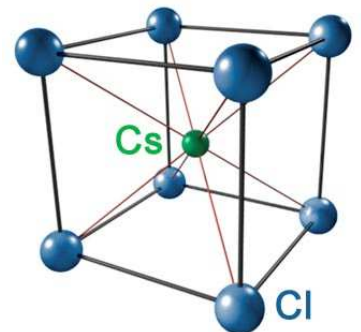
Pour simplifier, on peut imaginer des arrangements comme des arrangements compacts d'un ion avec certains sites interstitiels remplis avec l'autre ion.

II Structures-types

A. Structures-types MX

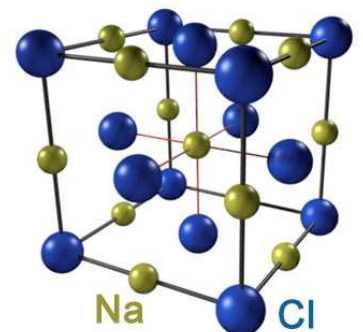
1) Chlorure de Césium CsCl

- ▶ **Atomes par maille** : 1 CsCl
- ▶ **Coordination** : 8/8
- ▶ **Géométrie** : Cubique
- ▶ **Assimilable à** : Cubique simple de Cl^- avec le site interstitiel cubique rempli avec Cs^+



2) Chlorure de Sodium NaCl

- ▶ **Atomes par maille** : 4 NaCl
- ▶ **Coordination** : 6/6
- ▶ **Géométrie** : Octaédrique
- ▶ **Assimilable à** : Cubique à faces centrées de Cl^- avec les sites interstitiels octaédriques remplis avec Na^+



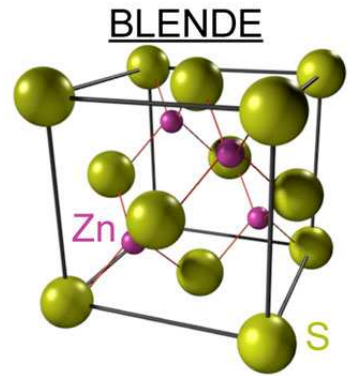
Cette structure est la même pour les oxydes des alcalino-terreux et que les monoxydes des métaux de transition de la première série, sauf CrO, CuO et ZnO.

3) Sulfure de Zinc ZnS

Le sulfure de Zinc peut adopter deux structures différentes : la structure **blende** à maille cubique et la structure **wurtzite** à maille hexagonale.

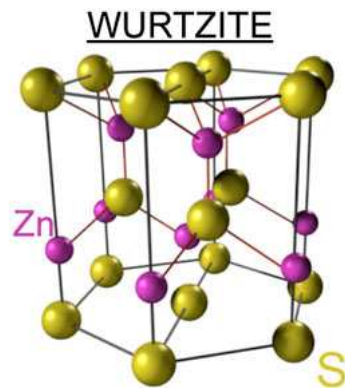
➔ Structure blende

- **Atomes par maille** : 4 ZnS
- **Coordinance** : 4/4
- **Géométrie** : Tétraédrique
- **Assimilable à** : Cubique à faces centrées de S^{2-} et la moitié des sites interstitiels tétraédriques remplis avec Zn^{2+}



➔ Structure wurtzite

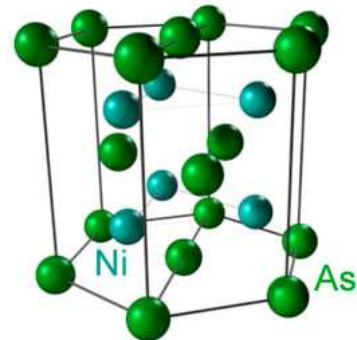
- **Atomes par maille** : 4 ZnS
- **Coordinance** : 4/4
- **Géométrie** : Tétraédrique
- **Assimilable à** : Hexagonal compact de S^{2-} et la moitié des sites interstitiels tétraédriques remplis avec Zn^{2+}



4) Arsenic de Nickel NiAs

Les atomes sont cette fois-ci liés entre eux par des liaisons métalliques (et non ioniques comme précédemment). Cette structure est tout de même importante car on la retrouve dans de nombreux composés.

- **Atomes par maille** : 2 NiAs
- **Coordinance** : 6/6
- **Géométrie** : Ni au centre d'octaèdres et As au centre de prismes
- **Assimilable à** : Hexagonal compact de As et les sites octaédriques replis avec Ni



5) Résumé des structures MX

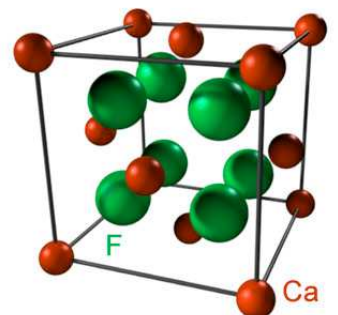
Formule ionique	Coordinance	Géométrie	Assimilable
CsCl	8/8	Cubique	CC, cubes remplis
NaCl	6/6	Octaédrique	CFC, octaèdres remplis
ZnS blende	4/4	Tétraédrique	CFC, 1/2 tétraèdres remplis
ZnS wurtzite	4/4	Tétraédrique	HC, 1/2 tétraèdres remplis
NiAs	6/6	Octaédrique ou prismatique	HC, octaèdres remplis

B. Structures-types MX_2

1) Fluorine CaF_2

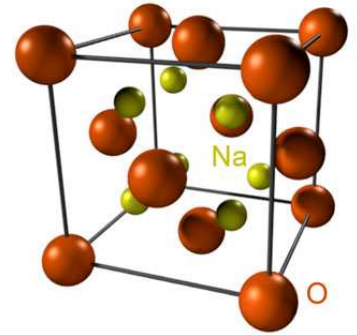
Le rapport des rayons ioniques nous indique une coordinance proche de 6 et 8. On observe qu'elle adopte une structure cubique, à coordinance 8.

- **Atomes par maille** : 4 CaF_2
- **Coordinance** : 8/4
- **Géométrie** : Cubique / Tétraédrique
- **Assimilable à** : Cubique à faces centrées de Ca^{2+} avec les sites interstitiels tétraédriques remplis avec F^-



2) Antifluorine Na_2O

- ▶ **Atomes par maille** : 4 Na_2O
- ▶ **Coordinance** : 4/8
- ▶ **Géométrie** : Tétraédrique / Cubique
- ▶ **Assimilable à** : Cubique à faces centrées de O^{2-} avec les sites interstitiels tétraédriques remplis avec Na^+



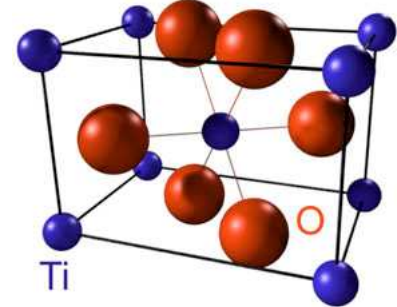
3) Rutile TiO_2

TiO_2 existe sous trois formes allotropiques : la brookite, l'anatase et le rutile. Le rutile est la seule forme stable dans les conditions standards. On utilise le rutile dans la peinture blanche, pour remplacer le plomb toxique.

- ▶ **Atomes par maille** : 2 TiO_2
- ▶ **Coordinance** : 6/3
- ▶ **Géométrie** : Octaédrique non réguliers / Trigonale
- ▶ **Assimilable à** : Tetragonal ($b = 1,5 a$) centré de Ti^{4+} avec centres interstitiels triangulaires remplis avec O^{2-}



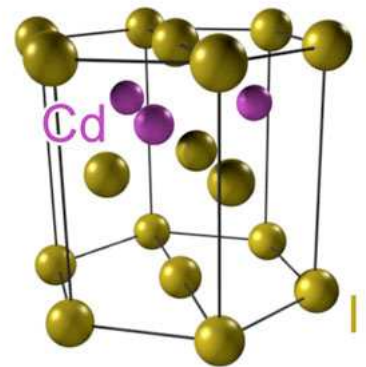
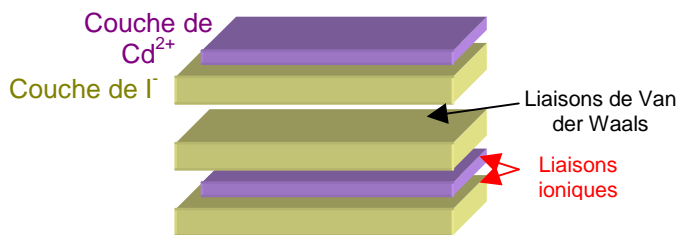
Cristaux de rutile



4) Diiodure de Cadmium CdI_2

- ▶ **Atomes par maille** : 1 CdI_2
- ▶ **Coordinance** : 6/3
- ▶ **Géométrie** : Octaédrique / Pyramide trigonale
- ▶ **Assimilable à** : Hexagonal compact de I^- avec la moitié des sites interstitiels octaédriques remplis avec Cd^{2+}

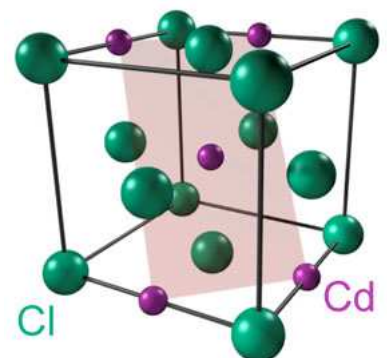
Cette structure est dite **lamellaire**. En effet, on observe que les atomes forment des couches liées entre elles par des liaisons de Van der Waals (liaison faible) tandis qu'à l'intérieur d'une même couche les liaisons sont ioniques.



5) Dichlorure de Cadmium

- ▶ **Atomes par maille** : 1 CdI_2
- ▶ **Coordinance** : 6/3
- ▶ **Géométrie** : Octaédrique / Pyramide trigonale
- ▶ **Assimilable à** : Cubique face centrée de Cl^- avec la moitié des sites interstitiels octaédriques remplis avec Cd^{2+}

Sa structure est aussi **lamellaire**.



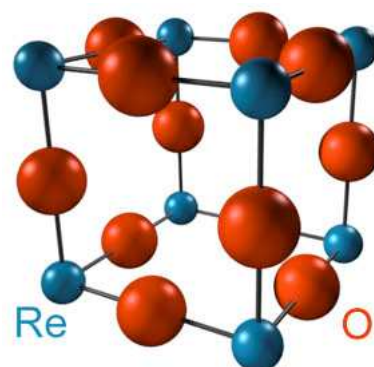
6) Résumé des structures MX_2

Formule ionique	Coordinance	Géométrie	Assimilable
Fluorine CaF_2	8/4	Cubique / Tétraédrique	CFC, tétraèdres remplis
Antifluorine Na_2O	4/8	Cubique / Tétraédrique	CFC, tétraèdres remplis
Rutile TiO_2	6/3	Octaédrique / Trigonale	Tétragone centré, triangles remplis
CdI_2	6/3	Lamellaire	HC, $\frac{1}{2}$ octaèdres remplis
$CdCl_2$	6/3	Lamellaire	CFC, $\frac{1}{2}$ octaèdres remplis

C. Structures-types MX_3

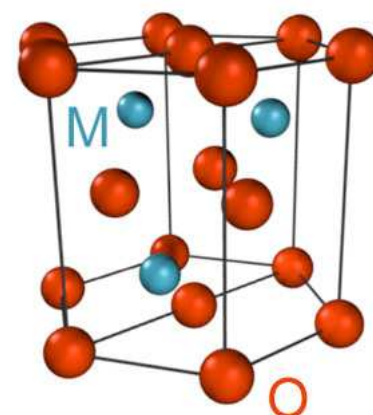
1) Trioxyde de Rhénium ReO_3

- ▶ **Atomes par maille** : 1 ReO_3
- ▶ **Coordinance** : 6/2
- ▶ **Géométrie** : Octaédrique / linéaire
- ▶ **Assimilable à** : Cubique simple de Re^{6+} avec le milieu des côtés remplis avec O^{2-}



2) Corindon α - M_2O_6

- ▶ **Atomes par maille** : 1 M_2O_6
- ▶ **Coordinance** : 6/4
- ▶ **Géométrie** : Octaédrique / tétraédrique
- ▶ **Assimilable à** : Hexagonal compact de O^{2-} avec $\frac{2}{3}$ des sites interstitiels octaédriques remplis avec M^{3+}



Cette structure est celle de nombreuses gemmes. L'**alumine** est formée de Al_2O_6 . En substituant quelques ions Al^{3+} par Cr^{3+} , on obtient un rubis.