LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

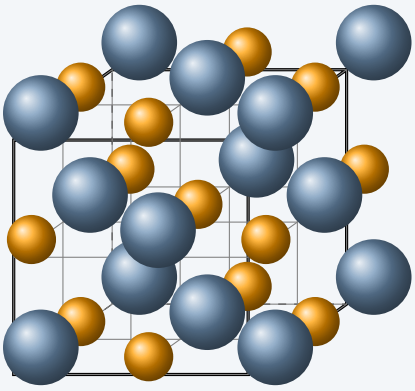
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

CR2

CRISTALLOGRAPHIE

Structures des composés ioniques et binaires

Liaison ionique — Structures CsCl, NaCl, ZnS blende, fluorine — Rapport des rayons et stabilité — Énergie réticulaire — Non-stœchiométrie



NaCl
coordinence
6 : 6

« *Ce qui est simple est toujours faux. Ce qui ne l'est pas est inutilisable.*

— Paul Valéry, *Mauvaises pensées et autres* (1942)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Mailles cristallines »

CR2 — Cristaux ioniques

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Relier la nature ionique d'un cristal à la différence d'électronégativité et à ses propriétés macroscopiques.
- Décrire les structures de type CsCl, NaCl et ZnS blende comme un réseau d'anions dont les sites sont occupés par les cations ; vérifier l'électroneutralité.
- Déterminer population, coordinences, compacité et masse volumique d'un cristal ionique ; relier paramètre de maille et rayons ioniques.
- Établir les conditions de stabilité portant sur le rapport r_+/r_- et en discuter les limites.
- Décrire la fluorine et l'antifluorine ; relier l'énergie réticulaire aux charges et aux rayons des ions ; discuter les limites du modèle ionique (covalence partielle, non-stœchiométrie).

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Mailles cristallines » permet de construire les structures CsCl, NaCl et ZnS en remplissant les sites d'un réseau d'anions, et de visualiser les contacts entre ions.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Le cristal ionique . . . 3
I.1 Liaison ionique et propriétés . . . 3
I.2 Description d'un cristal ionique . . . 3
II Structure de type chlorure de césium . . . 4
III Structure de type chlorure de sodium . . . 5
IV Structure de type blende (ZnS) . . . 6
V Bilan : rapport des rayons et autres composés binaires . . . 7
V.1 Choix de la structure . . . 8
V.2 Composés de type AB_2 : la fluorine . . . 8
VI Énergie réticulaire et limites du modèle ionique . . . 9
VI.1 Énergie réticulaire . . . 9
VI.2 Limites du modèle ionique . . . 10
VII Synthèse . . . 10
VIII Exercices d'approfondissement . . . 11
IX Classiques des concours . . . 12

I Le cristal ionique

I.1 Liaison ionique et propriétés

Lorsque deux éléments ont des électronégativités très différentes, l'élément le moins électronégatif (métal) cède un ou plusieurs électrons au plus électronégatif (non-métal) : il se forme des **cations** et des **anions**, maintenus ensemble par l'interaction **coulombienne**. Cette interaction n'est pas directionnelle : chaque ion s'entoure du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, tout en évitant le contact entre ions de même signe.

Ordres de grandeur

- Caractère de la liaison selon l'écart d'électronégativité (échelle de Pauling) : covalente si $\Delta\chi < 0{,}5$ environ, ionique si $\Delta\chi > 1{,}7$ environ, intermédiaire entre les deux. NaCl : $\Delta\chi = 2{,}2$; $\mathrm{CaF_2}$: $3{,}0$; ZnS : $0{,}9$ (iono-covalent).
- Énergie réticulaire (dissociation du cristal en ions gazeux) : $787\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ pour NaCl, $3800\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ pour MgO (charges doubles).
- Rayons ioniques : $\mathrm{Li^+}$ $76\,\mathrm{pm}$, $\mathrm{Na^+}$ $102\,\mathrm{pm}$, $\mathrm{K^+}$ $138\,\mathrm{pm}$, $\mathrm{Cs^+}$ $167\,\mathrm{pm}$, $\mathrm{Mg^{2+}}$ $72\,\mathrm{pm}$; $\mathrm{F^-}$ $133\,\mathrm{pm}$, $\mathrm{Cl^-}$ $181\,\mathrm{pm}$, $\mathrm{O^{2-}}$ $140\,\mathrm{pm}$. Les anions sont en général plus gros que les cations.

Propriétés caractéristiques des cristaux ioniques :

- températures de fusion élevées ($801\,^\circ\mathrm{C}$ pour NaCl, $2852\,^\circ\mathrm{C}$ pour MgO) ;
- isolants électriques à l'état solide (ions immobiles), conducteurs à l'état fondu ou en solution (ions mobiles) ;
- durs mais **cassants** : un léger glissement met en regard des ions de même signe, qui se repoussent et clivent le cristal ;
- souvent solubles dans les solvants polaires comme l'eau, qui solvate les ions.

I.2 Description d'un cristal ionique

Définition — Modèle du cristal ionique R

On modélise les ions par des sphères dures de rayons r_+ (cation) et r_- (anion), et on note $x = \dfrac{r_+}{r_-}$. Les **anions**, plus gros, forment un réseau (cubique simple ou CFC) ; les **cations** occupent tout ou partie de ses sites interstitiels. Le cristal est **électriquement neutre** : la charge totale de la maille est nulle.

Définition — Coordinence, compacité, masse volumique d'un cristal ionique R

- La coordinence d'un ion est le nombre d'ions **de signe opposé** à son contact ; on la note « coordinence du cation : coordinence de l'anion », par exemple $6:6$.
- Avec N_+ cations et N_- anions par maille :

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(N_+ r_+^3 + N_- r_-^3\right)}{V_{\text{maille}}} \qquad \rho = \frac{N_+ M_+ + N_- M_-}{\mathcal{N}_A\, V_{\text{maille}}}$$

- La population s'exprime en **groupements formulaires** (NaCl, $\mathrm{CaF_2}$…) par maille.

Remarque

Pour un composé $\mathrm{A}_n\mathrm{B}_m$, chaque contact A–B est compté une fois depuis A et une fois depuis B :

$$n \times \text{coord}(\mathrm{A}) = m \times \text{coord}(\mathrm{B})$$

Ainsi, dans $\mathrm{CaF_2}$, $1 \times 8 = 2 \times 4$. Cette relation permet de vérifier rapidement une coordinence.

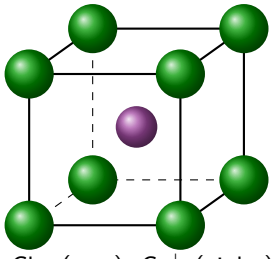
☞ Méthode — Étudier un cristal ionique M

1. Identifier le réseau des anions et les sites occupés par les cations ; compter N_+ et N_- et vérifier l'électroneutralité.
2. Écrire le **contact anion–cation** (plus proches voisins de signes opposés) : il relie a à $r_+ + r_-$.
3. Écrire que deux anions voisins ne s'interpénètrent pas (au mieux, ils se touchent) : on obtient une condition sur x, limite inférieure de stabilité.
4. Calculer coordinence, compacité, masse volumique.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Les habitabilités $0{,}414R$ et $0{,}225R$ du chapitre CR1 supposent des anions **tangents** ; dans un cristal ionique, les anions sont en général légèrement écartés par les cations, et les sites ne sont pas « remplis » au sens métallique.
- Le rapport x se calcule avec les rayons **ioniques** ($\mathrm{Na^+}$: 102 pm), et non avec les rayons atomiques (Na : 186 pm).

II Structure de type chlorure de césium



CsCl : $\mathrm{Cl^-}$ (vert), $\mathrm{Cs^+}$ (violet)

Les ions $\mathrm{Cl^-}$ occupent les sommets d'un cube d'arête a (réseau cubique simple) et l'ion $\mathrm{Cs^+}$ occupe le **site cubique** au centre. Par translation de $\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$, on obtient une description équivalente où les rôles des ions sont échangés : la structure est formée de deux réseaux cubiques simples imbriqués.

- $N_- = 8 \times \frac{1}{8} = 1$, $N_+ = 1$: un groupement CsCl par maille.
- Chaque ion est au centre d'un cube d'ions de signe opposé : coordinence $8 : 8$.

Contact et stabilité de la structure CsCl R D

- Contact anion–cation sur la **grande diagonale** :

$$a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-)$$

- Non-interpénétration des anions sur l'**arête** : $a \geq 2r_-$. En combinant : $\frac{2(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}} \geq 2r_-$, soit

$$x = \frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3} - 1 \approx 0{,}732$$

Autres exemples : CsBr, CsI, $\mathrm{NH_4Cl}$, TlCl. Pour $x < 0{,}732$, les cations seraient « trop petits » : ils flotteraient dans leur site sans toucher les anions, et la structure deviendrait instable au profit d'une structure

de coordinence plus faible.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 **Le chlorure de césium** ✦✦✧✧✧

Le chlorure de césium cristallise avec $a = 412\,\text{pm}$. On donne $r(\text{Cl}^-) = 181\,\text{pm}$, $M(\text{Cs}) = 132{,}9\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{Cl}) = 35{,}45\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q-1) En déduire le rayon de l'ion Cs^+ et vérifier la condition de stabilité.

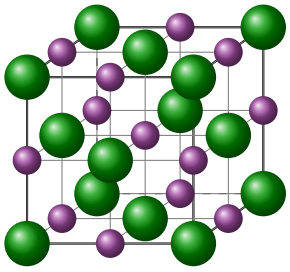
Q-2) Calculer la masse volumique et la compacité. Comparer à la compacité de la structure CC.

Correction

Q-1) $r_+ = \frac{a\sqrt{3}}{2} - r_- = 357 - 181 = 176\,\text{pm}$; $x = 0{,}97 > 0{,}732$: structure stable.

Q-2) $\rho = \frac{M_{\text{Cs}}+M_{\text{Cl}}}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{0{,}1684}{6{,}02\times10^{23}\times6{,}99\times10^{-29}} = 4{,}00\times10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (valeur mesurée : 3,99). $C = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_+^3+r_-^3)}{a^3} = 0{,}68$: comme les deux ions ont presque la même taille, on retrouve la compacité de la structure CC.

III Structure de type chlorure de sodium



NaCl : Cl^- (vert), Na^+ (violet)

Les ions Cl^- forment un réseau **CFC** et les ions Na^+ occupent **tous les sites octaédriques** (centre du cube et milieux des arêtes). Les cations forment eux aussi un réseau CFC, décalé de $\frac{a}{2}$ selon une arête.

- $N_- = 8\times\frac{1}{8} + 6\times\frac{1}{2} = 4$ et $N_+ = 12\times\frac{1}{4} + 1 = 4$: quatre groupements NaCl par maille.
- Chaque ion est au centre d'un octaèdre d'ions de signe opposé : coordinence $6:6$.

Contact et stabilité de la structure NaCl R D

- Contact anion–cation sur l'**arête** :

$$a = 2(r_+ + r_-)$$

- Non-interpénétration des anions sur la **diagonale d'une face** : $a\sqrt{2} \geq 4r_-$, soit

$$x \geq \sqrt{2} - 1 \approx 0{,}414$$

Si de plus $x > 0{,}732$, la structure CsCl, de coordinence plus élevée, est en général préférée : domaine de stabilité $0{,}414 \leq x \leq 0{,}732$.

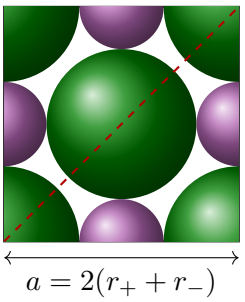


Fig. 1 : Une face de la maille NaCl : contact sur l'arête, anions séparés sur la diagonale.

Remarque

De très nombreux composés adoptent la structure NaCl : halogénures alcalins (LiF, KCl, KBr…), oxydes MgO, CaO, NiO, FeO, mais aussi des composés d'insertion comme le nitrure de titane TiN (chapitre CR1) ou le carbure TiC.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 Le chlorure de sodium ✦✦✧✧✧

Le chlorure de sodium a pour paramètre de maille $a = 564\,\text{pm}$; $r(\text{Cl}^-) = 181\,\text{pm}$, $M(\text{Na}) = 23{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{Cl}) = 35{,}45\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q-1) Calculer le rayon de l'ion Na^+ et vérifier que la structure est stable.

Q-2) Calculer la masse volumique et la compacité.

Q-3) Quelle est la distance entre deux ions Cl^- voisins ? Les anions se touchent-ils ?

Correction

Q-1) $r_+ = \frac{a}{2} - r_- = 282 - 181 = 101\,\text{pm}$; $x = 0{,}56 \in [0{,}414\,;0{,}732]$: structure NaCl stable.

Q-2) $\rho = \frac{4(M_{\text{Na}}+M_{\text{Cl}})}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{4\times 58{,}45\times10^{-3}}{6{,}02\times10^{23}\times1{,}794\times10^{-28}} = 2{,}16\times10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. $C = \frac{4\times\frac{4}{3}\pi(r_+^3+r_-^3)}{a^3} = 0{,}65$.

Q-3) Demi-diagonale d'une face : $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 399\,\text{pm} > 2r_- = 362\,\text{pm}$: les anions ne se touchent pas.

EXERCICE 3 L'oxyde de magnésium ✦✦✧✧✧

$r(\text{Mg}^{2+}) = 72\,\text{pm}$, $r(\text{O}^{2-}) = 140\,\text{pm}$; $M(\text{Mg}) = 24{,}31\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16{,}00\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q-1) Calculer $\frac{r_+}{r_-}$ et prévoir la structure de MgO.

Q-2) En déduire le paramètre de maille et la masse volumique. Comparer aux valeurs expérimentales ($a = 421\,\text{pm}$, $\rho = 3{,}58\times10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Q-3) Pourquoi MgO fond-il à plus de $2800\,^\circ\text{C}$ et sert-il de matériau réfractaire (revêtement de fours) ?

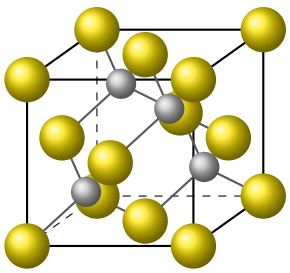
Correction

Q-1) $x = 0{,}51 \in [0{,}414\,;0{,}732]$: structure NaCl, coordinence $6:6$.

Q-2) $a = 2(r_+ + r_-) = 424\,\text{pm}$; $\rho = \frac{4(M_{\text{Mg}}+M_{\text{O}})}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{4\times40{,}31\times10^{-3}}{6{,}022\times10^{23}\times(424\times10^{-12})^3} = 3{,}51\times10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$: écart de $2\,\%$ avec l'expérience.

Q-3) Les ions portent des charges doubles et sont plus proches que dans NaCl : l'énergie de cohésion, proportionnelle à $\frac{z_+z_-}{r_++r_-}$, est environ cinq fois plus grande (partie VI).

IV Structure de type blende (ZnS)



ZnS blende : S^{2-} (jaune), Zn^{2+} (gris)

Le sulfure de zinc existe sous deux variétés allotropiques, la **blende** (cubique) et la wurtzite (hexagonale). Dans la blende, les ions S^{2-} forment un réseau CFC et les ions Zn^{2+} occupent **un site tétraédrique sur deux**, en alternance (de sorte que deux cations ne sont jamais dans des petits cubes adjacents par une face).

- $N_- = 4$ et $N_+ = 4$: quatre groupements ZnS par maille.
- Chaque ion est au centre d'un tétraèdre d'ions de signe opposé : coordinence $4:4$.

Contact et stabilité de la blende R D

▶ Contact anion–cation sur le quart de la grande diagonale :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_+ + r_-$$

▶ Non-interpénétration des anions sur la diagonale d'une face : $\frac{a\sqrt{2}}{2} \geq 2r_-$, soit $\frac{4(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \geq 2r_-$:

$$x \geq \sqrt{\tfrac{3}{2}} - 1 \approx 0{,}225$$

Domaine de stabilité usuel : $0{,}225 \leq x \leq 0{,}414$.

Remarque

La blende est aussi la structure de composés à liaison essentiellement **covalente** (SiC, GaAs, CuCl) : si les deux types d'atomes sont identiques, on obtient la structure du **diamant** (chapitre CR3). Dans ZnS ($\Delta\chi = 0{,}9$), la liaison est iono-covalente : la coordinence 4 reflète aussi la géométrie tétraédrique des liaisons covalentes.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 4 La blende : un cristal vraiment ionique ? ✦✦✧✧✧

Le sulfure de zinc blende a pour paramètre $a = 541\,\mathrm{pm}$ ($M = 97{,}47\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$). Rayons ioniques tabulés : $r(\mathrm{Zn^{2+}}) = 74\,\mathrm{pm}$, $r(\mathrm{S^{2-}}) = 184\,\mathrm{pm}$. Électronégativités de Pauling : Zn 1,65 ; S 2,58.

Q-1) Calculer la masse volumique et la distance d entre un ion zinc et un ion soufre voisins.

Q-2) Comparer d à $r_+ + r_-$. Le rapport $\frac{r_+}{r_-}$ est-il compatible avec la structure blende ? Quel paramètre de maille le modèle ionique prévoit-il ?

Q-3) Conclure sur la nature de la liaison Zn–S.

Correction

Q-1) $\rho = \frac{4M}{N_A a^3} = \frac{4\times 97{,}47\times 10^{-3}}{6{,}022\times 10^{23}\times (5{,}41\times 10^{-10})^3} = 4{,}09\times 10^3\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$; $d = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 234\,\mathrm{pm}$.

Q-2) $r_+ + r_- = 258\,\mathrm{pm} > d$: les « sphères » s'interpénètrent de $10\,\%$; le modèle ionique prévoirait $a = \frac{4(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}} = 596\,\mathrm{pm}$ au lieu de $541\,\mathrm{pm}$. $x = 0{,}40$ est à la limite supérieure du domaine de la blende.

Q-3) $\Delta\chi = 0{,}93$: caractère ionique d'environ $20\,\%$ seulement. La liaison est majoritairement covalente (tétraèdres de liaisons, comme dans le diamant) : le modèle ionique n'est pas adapté.

V Bilan : rapport des rayons et autres composés binaires

V.1 Choix de la structure

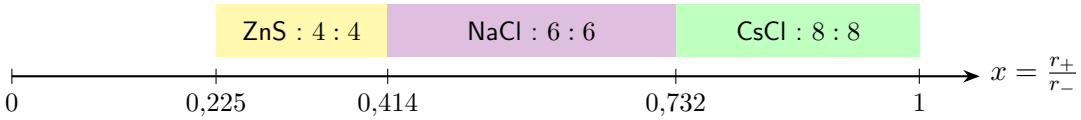


Fig. 2 : Domaines de stabilité prévus par le modèle des sphères dures : plus le cation est gros devant l'anion, plus sa coordinence est élevée.

Type	Anions	Cations	Coordinence	Contact	Stabilité	Exemples
CsCl	CS	site cubique	$8:8$	$a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-)$	$x \geq 0{,}732$	CsCl, CsBr, TlCl
NaCl	CFC	tous les sites O	$6:6$	$a = 2(r_+ + r_-)$	$x \geq 0{,}414$	NaCl, KCl, MgO
ZnS	CFC	la moitié des sites T	$4:4$	$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_+ + r_-$	$x \geq 0{,}225$	ZnS, CuCl, AgI

✗ Attention, erreurs fréquentes

La règle des rapports de rayons n'est qu'indicative : elle ignore le caractère covalent partiel et la polarisabilité des ions. Par exemple, LiI ($x \approx 0{,}35$) adopte la structure NaCl, et RbCl ($x \approx 0{,}84$) aussi.

☞ Exercices d'application

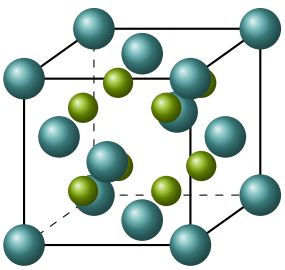
EXERCICE 5 **Quelle structure ?** ✦✧✧✧✧

Prévoir la structure des composés suivants (rayons en pm) : KCl ($r_+ = 138$, $r_- = 181$), MgO (72 ; 140), CsBr (167 ; 196), BeS (27 ; 184). Commenter le cas de BeS.

Correction

KCl : $x = 0{,}76$, à la limite (il adopte en réalité la structure NaCl) ; MgO : $0{,}51$, NaCl ; CsBr : $0{,}85$, CsCl ; BeS : $0{,}15 < 0{,}225$: aucune structure ionique ne convient ; le cation Be^{2+}, minuscule et très polarisant, forme avec le soufre des liaisons largement covalentes, et BeS adopte la structure blende.

V.2 Composés de type AB_2 : la fluorine



CaF_2 : Ca^{2+} (bleu-vert), F^- (vert clair)

Dans la fluorine CaF_2, ce sont les **cations** Ca^{2+} qui forment un réseau CFC ; les anions F^- occupent **tous** les sites tétraédriques.

- $N_+ = 4$ et $N_- = 8$: quatre groupements CaF_2 par maille, électroneutralité vérifiée ($4 \times 2 - 8 \times 1 = 0$).
- Chaque F^- a 4 voisins Ca^{2+} ; chaque Ca^{2+} a 8 voisins F^- : coordinence $8:4$.

Autres exemples : BaF_2, SrF_2, UO_2. La structure **antifluorine** échange les rôles des ions : les anions forment le réseau CFC et les cations occupent tous les sites T (Li_2O, Na_2O, K_2O), coordinence $4:8$.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 6 — **Fluorine et antifluorine** ✦✦✧✧✧

Q-1) La fluorine a pour paramètre $a = 546{,}3\,\text{pm}$ ($M(\text{CaF}_2) = 78{,}08\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $r(\text{F}^-) = 133\,\text{pm}$). Calculer sa masse volumique et la plus courte distance Ca–F. En déduire $r(\text{Ca}^{2+})$.

Q-2) Les anions forment un réseau cubique simple d'arête $\frac{a}{2}$, dont un cube sur deux est occupé par un cation. Les anions se touchent-ils ? Quelle condition sur $\frac{r_+}{r_-}$ garantit la stabilité ? Est-elle vérifiée ?

Q-3) L'oxyde de lithium Li_2O adopte la structure antifluorine ($a = 461\,\text{pm}$, $M = 29{,}88\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Décrire la maille, préciser les coordinences et calculer la masse volumique.

Correction

Q-1) $\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{4\times 78{,}08\times 10^{-3}}{6{,}022\times 10^{23}\times 1{,}630\times 10^{-28}} = 3{,}18\times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $d = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 237\,\text{pm}$, d'où $r(\text{Ca}^{2+}) = d - r_- = 104\,\text{pm}$.

Q-2) $\frac{a}{2} = 273\,\text{pm} > 2r_- = 266\,\text{pm}$: les anions sont proches mais ne se touchent pas. Comme pour CsCl (cation dans un cube d'anions), la stabilité exige $\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3}-1 = 0{,}732$; ici $\frac{104}{133} = 0{,}78$: vérifié.

Q-3) O^{2-} en CFC, Li^+ dans les 8 sites tétraédriques : 4 groupements Li_2O par maille. Chaque Li^+ a 4 voisins O^{2-} et chaque O^{2-} 8 voisins Li^+ : coordinence 4 : 8. $\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3} = 2{,}03\times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

VI Énergie réticulaire et limites du modèle ionique

VI.1 Énergie réticulaire

Définition — Énergie réticulaire R

L'énergie réticulaire $E_{\text{rét}}$ d'un cristal ionique est l'énergie à fournir pour dissocier une mole de cristal en ions gazeux infiniment éloignés les uns des autres : pour $\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)}$, $E_{\text{rét}} = 787\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'énergie d'interaction de deux ions de charges z_+e et z_-e au contact est de l'ordre de $\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0(r_+ + r_-)}$: l'énergie réticulaire est d'autant plus grande que les ions sont **petits** et **fortement chargés**. Elle se calcule en sommant les interactions coulombiennes avec tous les ions du cristal (constante de Madelung, voir les classiques des concours) et se mesure indirectement par un cycle thermodynamique (cycle de Born–Haber).

Composé	NaCl	KCl	NaF	CaO	MgO
$E_{\text{rét}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	787	717	923	3401	3800
T_{fus} (°C)	801	770	993	2613	2852

Les céramiques (alumine Al_2O_3, zircone ZrO_2, magnésie MgO), dures et réfractaires, sont des oxydes ioniques à forte énergie réticulaire.

VI.2 Limites du modèle ionique

Remarque

Le modèle des ions sphères dures n'est qu'une première approche :

- la liaison n'est jamais purement ionique : quand le cation est petit et chargé et l'anion gros et polarisable, le nuage électronique de l'anion se déforme vers le cation ; la liaison prend un caractère covalent partiel, dirigé, qui favorise les faibles coordinences (blende pour ZnS, AgI, CuCl) ;
- les rayons ioniques dépendent de la coordinence et de la référence choisie ;
- les cristaux réels présentent des défauts, parfois en grand nombre : lacunes, ions en position interstitielle, et même des composés **non stœchiométriques** ($\mathrm{Ni}_{1-\delta}\mathrm{O}$, $\mathrm{Fe}_{1-\delta}\mathrm{O}$), voir les classiques des concours.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 7 — Le rapport des rayons suffit-il ? ✦✦✧✧✧

Rayons ioniques (pm) : Li^+ 76, Na^+ 102, K^+ 138, Cs^+ 167, F^- 133, Cl^- 181, I^- 220. Structures observées : LiI, KF, NaCl, KCl de type NaCl ; CsCl de type CsCl.

Q-1) Calculer $\frac{r_+}{r_-}$ pour chaque composé et prévoir la structure.

Q-2) Quels composés échappent à la prévision ? Proposer des raisons.

Correction

Q-1) LiI : 0,35 (blende prévue) ; KF : 1,04 (CsCl prévu ; ici le cation est plus gros que l'anion, et le rapport inverse 0,96 conduit à la même prévision) ; NaCl : 0,56 (NaCl) ; KCl : 0,76 (CsCl prévu, de justesse) ; CsCl : 0,92 (CsCl).

Q-2) LiI, KF et KCl échappent à la prévision : les ions ne sont pas des sphères dures (forte polarisabilité de I^-), les rayons dépendent de la coordinence, et les énergies des structures NaCl et CsCl sont très voisines. Le critère géométrique n'est qu'une indication.

VII Synthèse

★ À retenir

Modèle	anions (réseau) + cations (sites), $x = r_+/r_-$, électroneutralité
Compacité, masse volumique	$C = \frac{\frac{4}{3}\pi(N_+ r_+^3 + N_- r_-^3)}{V}$, $\rho = \frac{N_+ M_+ + N_- M_-}{\mathcal{N}_A V}$
CsCl (8 : 8)	$a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-)$, $x \geq \sqrt{3} - 1 = 0{,}732$
NaCl (6 : 6)	$a = 2(r_+ + r_-)$, $x \geq \sqrt{2} - 1 = 0{,}414$
ZnS blende (4 : 4)	$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_+ + r_-$, $x \geq \sqrt{3/2} - 1 = 0{,}225$
Fluorine (8 : 4)	cations CFC, anions dans tous les sites T (antifluorine : l'inverse)
Énergie réticulaire	$E_{\text{rét}} \propto \frac{z_+ z_-}{r_+ + r_-}$; NaCl 787 kJ · mol^{-1}, MgO 3800 kJ · mol^{-1}

- Contact entre ions de signes opposés, pas de contact (au mieux tangence) entre anions.
- Cristaux ioniques : durs, cassants, isolants à l'état solide, T_{fus} élevées.
- Le caractère covalent partiel raccourcit les distances et limite la portée de la règle des rayons.

VIII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 8 Compacité d'une structure ionique

★★★☆☆

Q-1) Exprimer la compacité de la structure NaCl en fonction de x seulement. Étudier ses variations sur le domaine de stabilité.

Q-2) Comparer la valeur maximale à la compacité d'un empilement compact de sphères identiques. Commenter.

Q-3) Faire de même pour la structure CsCl et calculer $C(x=1)$. Application : $r(\mathrm{Cs^+}) = 167\,\mathrm{pm}$, $r(\mathrm{Cl^-}) = 181\,\mathrm{pm}$: calculer a et C.

Correction

Q-1) $C = \frac{4\cdot\frac{4}{3}\pi r_-^3(1+x^3)}{8r_-^3(1+x)^3} = \frac{2\pi}{3}\frac{1+x^3}{(1+x)^3} = \frac{2\pi}{3}\frac{1-x+x^2}{(1+x)^2}$. La dérivée de $\frac{1-x+x^2}{(1+x)^2}$ a le signe de $(2x-1)(1+x)-2(1-x+x^2) = 3x-3$, négatif pour $x<1$: C décroît de $0{,}79$ (pour $x=0{,}414$) à $0{,}56$ (pour $x=0{,}732$).

Q-2) $0{,}79 > 0{,}74$: avec deux tailles de sphères, les petites comblant les interstices des grosses, on peut dépasser la compacité maximale de sphères identiques.

Q-3) $a = \frac{2r_-(1+x)}{\sqrt{3}}$: $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{2}\frac{1+x^3}{(1+x)^3}$; $C(1) = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0{,}68$ (structure CC). Application : $x = 0{,}92$, $a = \frac{2(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}} = 402\,\mathrm{pm}$ et $C = 0{,}68$: compacité élevée, inférieure à $0{,}74$, car les deux ions ont des tailles voisines.

EXERCICE 9 Rayons ioniques à partir des distances (méthode de Landé)

★★★☆☆

Dans l'iodure de lithium (structure NaCl), $a = 600\,\mathrm{pm}$. On suppose que, pour ce cation très petit, les anions $\mathrm{I^-}$ sont tangents entre eux.

Q-1) En déduire le rayon de l'ion iodure, puis celui de l'ion lithium.

Q-2) Dans NaI (structure NaCl), $a = 647\,\mathrm{pm}$. En déduire $r(\mathrm{Na^+})$ et comparer à la valeur tabulée $102\,\mathrm{pm}$.

Correction

Q-1) Anions tangents sur la diagonale d'une face : $4r_- = a\sqrt{2}$, d'où $r_- = 212\,\mathrm{pm}$; contact sur l'arête : $r_+ = \frac{a}{2} - r_- = 88\,\mathrm{pm}$.

Q-2) $r(\mathrm{Na^+}) = \frac{647}{2} - 212 = 112\,\mathrm{pm}$: ordre de grandeur correct ; l'écart rappelle que les rayons ioniques dépendent de la référence choisie et de la coordinence. C'est ainsi que Landé (1920) a établi les premières tables de rayons ioniques.

EXERCICE 10 Le chlorure de césium sous pression et en température

★★★☆☆

On compare les deux structures possibles du chlorure de césium : CsCl $(8:8)$ et NaCl $(6:6)$. On prend $r_+ = 167\,\mathrm{pm}$ et $r_- = 181\,\mathrm{pm}$.

Q-1) Calculer le paramètre de maille et le volume occupé par un groupement CsCl dans chacune des deux structures.

Q-2) Au-dessus de $469\,^\circ\mathrm{C}$, CsCl adopte la structure NaCl. Laquelle des deux structures est favorisée par une augmentation de pression ? par une augmentation de température ? Justifier qualitativement.

Q-3) En pratique, la distance $d = r_+ + r_-$ n'est pas la même dans les deux structures : elle est plus courte de $3\,\%$ environ dans la structure de coordinence 6. Recalculer le rapport des volumes et conclure.

Correction

Q-1) $d = r_+ + r_- = 348\,\text{pm}$. CsCl : $a = \frac{2d}{\sqrt{3}} = 402\,\text{pm}$, volume par groupement $a^3 = 6{,}49 \times 10^{-29}\,\text{m}^3$. NaCl : $a = 2d = 696\,\text{pm}$, volume par groupement $\frac{a^3}{4} = 8{,}43 \times 10^{-29}\,\text{m}^3$: le volume par groupement est $23\,\%$ plus faible dans la structure CsCl.

Q-2) Une augmentation de pression favorise la phase la plus dense (CsCl) ; c'est d'ailleurs pourquoi NaCl, KCl, RbCl passent en structure CsCl sous quelques gigapascals. Une augmentation de température favorise la phase la moins ordonnée et la plus « ouverte » (NaCl ici).

Q-3) $d' = 0{,}97d$: volume NaCl $\frac{(2d')^3}{4} = 0{,}913 \times 8{,}43 \times 10^{-29} = 7{,}69 \times 10^{-29}\,\text{m}^3$, encore $19\,\%$ au-dessus de celui de la structure CsCl : la conclusion qualitative tient.

IX Classiques des concours

EXERCICE 11 Non-stœchiométrie de l'oxyde de nickel

★★★★☆

L'oxyde de nickel NiO cristallise dans la structure NaCl avec $a = 417{,}7\,\text{pm}$. $M(\text{Ni}) = 58{,}69\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16{,}00\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $r(\text{O}^{2-}) = 140\,\text{pm}$.

Q-1) Décrire la maille. Calculer $r(\text{Ni}^{2+})$ et vérifier la stabilité de la structure.

Q-2) Calculer la masse volumique théorique du cristal parfait.

Q-3) Un échantillon préparé sous air a la même valeur de a, mais une masse volumique $\rho = 6{,}67 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. On l'interprète par des **lacunes** de nickel : sa formule est $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$. Calculer δ.

Q-4) L'électroneutralité est assurée par la présence d'ions Ni^{3+}. Quelle fraction des ions nickel est à l'état $+\text{III}$? Pourquoi cet oxyde, noir, est-il semi-conducteur, alors que NiO stœchiométrique est vert et isolant ?

Correction

Q-1) O^{2-} en CFC, Ni^{2+} dans tous les sites O ; 4 groupements par maille, coordinence 6 : 6. $r_+ = \frac{a}{2} - r_- = 69\,\text{pm}$, $x = 0{,}49 \in [0{,}414\,;0{,}732]$.

Q-2) $\rho_0 = \frac{4(M_{\text{Ni}}+M_{\text{O}})}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{4\times 74{,}69\times 10^{-3}}{6{,}022\times 10^{23}\times 7{,}288\times 10^{-29}} = 6{,}81 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Q-3) La maille contient toujours 4 ions oxyde mais $4(1-\delta)$ ions nickel : $\rho = \frac{4[(1-\delta)M_{\text{Ni}}+M_{\text{O}}]}{\mathcal{N}_A a^3}$. D'où $(1-\delta)M_{\text{Ni}} + M_{\text{O}} = \frac{\rho \mathcal{N}_A a^3}{4} = 73{,}18\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1-\delta = 0{,}974$ et $\delta = 0{,}026$.

Q-4) Par formule : $n_2 + n_3 = 1 - \delta$ et $2n_2 + 3n_3 = 2$, d'où $n_3 = 2\delta = 0{,}052$; la fraction d'ions Ni^{3+} vaut $\frac{2\delta}{1-\delta} = 5{,}3\,\%$. Les électrons peuvent « sauter » d'un Ni^{2+} à un Ni^{3+} voisin : conduction (semi-conducteur de type p) et absorption de la lumière visible.

EXERCICE 12 L'énergie réticulaire du chlorure de sodium

Dans le cristal NaCl ($a = 564\,\mathrm{pm}$), on note $d = \frac{a}{2}$ la distance entre un ion et ses plus proches voisins. Données : $e = 1{,}602 \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$, $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 8{,}99 \times 10^{9}\,\mathrm{N\cdot m^2\cdot C^{-2}}$, $\mathcal{N}_A = 6{,}022 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$.

Q-1) Un ion $\mathrm{Na^+}$ est entouré de 6 ions $\mathrm{Cl^-}$ à la distance d, de 12 ions $\mathrm{Na^+}$ à $d\sqrt{2}$, de 8 ions $\mathrm{Cl^-}$ à $d\sqrt{3}$, de 6 ions $\mathrm{Na^+}$ à $2d$… Montrer que son énergie d'interaction électrostatique avec tous les autres ions s'écrit $-\frac{\mathcal{M}e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$, avec $\mathcal{M} = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \cdots$

Q-2) Calculer la somme des quatre premiers termes. La série converge-t-elle rapidement ? (Une sommation soigneuse donne la constante de Madelung $\mathcal{M} = 1{,}7476$.)

Q-3) En déduire l'énergie électrostatique d'une mole de cristal, en ne comptant chaque paire d'ions qu'une fois. Calculer sa valeur.

Q-4) La répulsion à courte distance entre nuages électroniques multiplie ce résultat par $1 - \frac{1}{n}$ (modèle de Born–Landé), avec $n \approx 8$ pour NaCl. Calculer l'énergie réticulaire et la comparer à la valeur déduite d'un cycle thermodynamique, $787\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

Q-5) Estimer l'énergie réticulaire de MgO (même structure, ions $\mathrm{Mg^{2+}}$ et $\mathrm{O^{2-}}$, $d = 210\,\mathrm{pm}$, $n \approx 7$). Expliquer la différence des températures de fusion ($801\,^\circ\mathrm{C}$ et $2852\,^\circ\mathrm{C}$).

Q-6) Pourquoi NaCl est-il soluble dans l'eau et MgO pratiquement insoluble ?

Correction

Q-1) On somme les énergies $\frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$ couche par couche : 6 voisins de signe opposé à d (terme négatif), 12 de même signe à $d\sqrt{2}$ (positif), 8 opposés à $d\sqrt{3}$, 6 de même signe à $2d$…, d'où la série alternée.

Q-2) $6 - 8{,}485 + 4{,}619 - 3 = -0{,}87$: la série converge très lentement et de façon chaotique ; il faut regrouper les termes astucieusement (cubes de charge totale nulle).

Q-3) Le cristal contient $2\mathcal{N}_A$ ions, chacun d'énergie $-\frac{\mathcal{M}e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$; chaque paire étant comptée deux fois : $E = -\frac{1}{2} \times 2\mathcal{N}_A \frac{\mathcal{M}e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} = -\mathcal{N}_A \frac{\mathcal{M}e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$. Avec $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} = \frac{8{,}99\times10^{9}\times(1{,}602\times10^{-19})^2}{2{,}82\times10^{-10}} = 8{,}18 \times 10^{-19}\,\mathrm{J}$: $E = -861\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

Q-4) $E_{\text{rét}} = 861 \times \frac{7}{8} = 753\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$: écart de $4\,\%$ avec la valeur expérimentale ; la liaison dans NaCl est essentiellement ionique.

Q-5) Charges doubles ($e^2 \to 4e^2$) et distance plus courte : $E_{\text{rét}} \approx \mathcal{N}_A \frac{4\mathcal{M}e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\left(1 - \frac{1}{7}\right) \approx 3960\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ (valeur expérimentale $\approx 3800\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$) : une cohésion cinq fois plus forte, d'où une température de fusion très élevée.

Q-6) La dissolution n'est favorable que si l'énergie d'hydratation des ions compense l'énergie réticulaire ; pour MgO, l'énergie réticulaire, très élevée, l'emporte.