LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

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

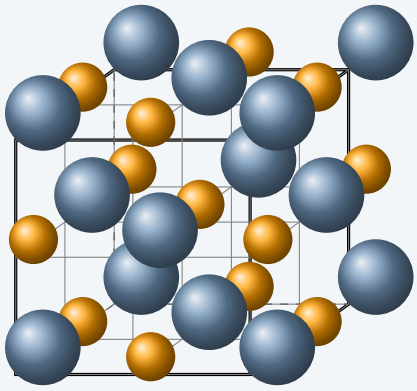
FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Un cristal ionique est un empilement de cations et d'anions maintenus par l'interaction coulombienne, non directionnelle : chaque ion s'entoure du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé. On le décrit comme un réseau d'anions (cs ou cfc) dont les cations occupent des sites interstitiels, avec deux conditions : **contact anion–cation** et **non-interpénétration des anions**. Le rapport $x = r_+/r_-$ fixe alors la structure attendue (CsCl, NaCl, blende) ; ce critère n'est qu'indicatif, car la liaison n'est jamais purement ionique.

I Le cristal ionique

Liaison ionique et propriétés R

Entre éléments d'électronégativités très différentes ($\Delta\chi \gtrsim 1{,}7$), le moins électronégatif cède des électrons : cations et anions liés par l'interaction **coulombienne**, intense, non dirigée, à longue portée.

- T_{fus} élevées (NaCl : $801\,^\circ\text{C}$; MgO : $2852\,^\circ\text{C}$) ; durs mais **cassants** (un glissement met face à face des ions de même signe).
- Isolants à l'état solide (ions immobiles), conducteurs fondus ou en solution ; souvent solubles dans les solvants polaires (eau).

Définition — Modèle du cristal ionique R

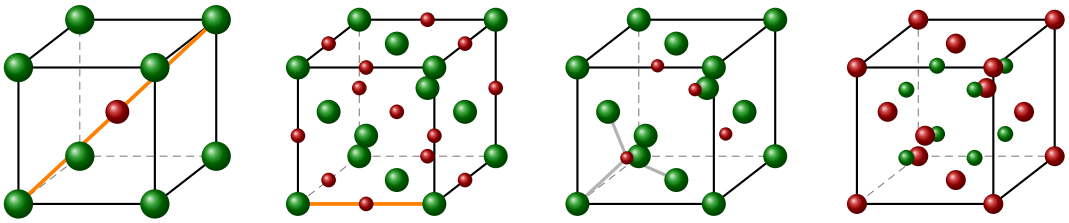
- Ions = sphères dures de rayons r_+ et r_- (rayons **ioniques**), $x = r_+/r_-$ (en général $r_+ < r_-$). Les anions, plus gros, forment un réseau ; les cations occupent tout ou partie de ses sites. Le cristal est **électriquement neutre**.
- **Coordinence** (n_+, n_-) : nombre d'ions de signe opposé au contact du cation, de l'anion. Pour A_nB_m : $n \times \text{coord(A)} = m \times \text{coord(B)}$.
- Population en groupements formulaires ; avec N_+ cations et N_- anions par maille :

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

☞ Méthode — Étudier une structure ionique M

1. Identifier le réseau des anions et les sites occupés par les cations ; compter N_+, N_-, vérifier l'électroneutralité.
2. **Contact anion–cation** (plus proches voisins de signes opposés) : relation entre a et $r_+ + r_-$.
3. **Non-interpénétration** des anions les plus proches (au mieux tangents) : condition $x \geq x_{\text{min}}$ (stabilité).
4. Coordinences, compacité, masse volumique ; confronter à l'expérience.

II Les structures types



CsCl $(8,8)$, $Z=1$ — **NaCl** $(6,6)$, $Z=4$ — **ZnS blende** $(4,4)$, $Z=4$ — **CaF_2 fluorine** $(8,4)$, $Z=4$

● anions ● cations (pour CaF_2 : ● Ca^{2+} cfc, ● F^- dans tous les sites T) — direction de contact

Type CsCl R D

Anions aux sommets (réseau cs), cation au centre (site cubique) : 1 CsCl par maille, coordinence $(8,8)$. Contact sur la **grande diagonale** ; anions non tangents sur l'**arête** $(a \geq 2r_-)$:

$$a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-) \quad \Longrightarrow \quad \frac{2(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}} \geq 2r_- \iff x \geq \sqrt{3} - 1 \approx 0{,}732$$

Avec $r_+ \leq r_-$: $0{,}732 \leq x \leq 1$. Ex. : CsCl, CsBr, CsI, TlCl, NH_4Cl.

Type NaCl R D

Anions en cfc, cations dans **tous les sites O** (deux réseaux cfc décalés de $a/2$) : 4 NaCl par maille, coordinence $(6,6)$. Contact sur l'**arête** ; anions non tangents sur la **diagonale d'une face** $(a\sqrt{2} \geq 4r_-)$:

$$a = 2(r_+ + r_-) \quad \Longrightarrow \quad x \geq \sqrt{2} - 1 \approx 0{,}414 \qquad (0{,}414 \leq x \leq 0{,}732)$$

Ex. : NaCl, KCl, LiF, MgO, CaO, AgCl, FeO. NaCl : $x = \frac{102}{181} = 0{,}56$, $a = 566\,\mathrm{pm}$ (exp. 564), $\rho = 2{,}16 \times 10^3\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$, $C \approx 0{,}65$.

Type blende ZnS R D

Anions en cfc, cations dans **un site T sur deux** (en quinconce) : 4 ZnS par maille, coordinence $(4,4)$. Contact sur le **quart de la grande diagonale** ; anions non tangents sur la demi-diagonale de face $(\frac{a\sqrt{2}}{2} \geq 2r_-)$:

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_+ + r_- \quad \Longrightarrow \quad x \geq \sqrt{\tfrac{3}{2}} - 1 \approx 0{,}225 \qquad (0{,}225 \leq x \leq 0{,}414)$$

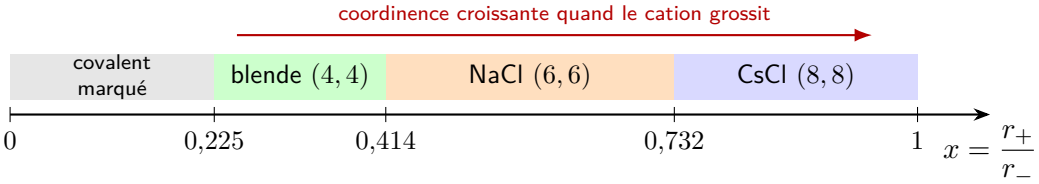
Ex. : ZnS, CuCl, CdS, AgI, GaAs, SiC (caractère covalent marqué) ; c'est aussi la structure du diamant.

Type fluorine CaF_2 (et antifluorine) R

Cations Ca^{2+} en cfc, F^- dans **tous les sites T** : 4 CaF_2 par maille (4 Ca^{2+}, 8 F^-), coordinence $(8,4)$ $(1 \times 8 = 2 \times 4)$. Contact : $\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_+ + r_-$; les F^- forment un réseau cs d'arête $\frac{a}{2}$ dont un cube sur deux est occupé : stabilité si $x \geq 0{,}732$ (CaF_2 : $x = \frac{100}{133} = 0{,}75$). Ex. : BaF_2, SrF_2, UO_2, ZrO_2. **Antifluorine** (rôles échangés, coordinence $(4,8)$) : Li_2O, Na_2O, K_2O.

★ À retenir

Type	Réseau	Sites occupés	Coord.	Contact	Stabilité	Exemples
CsCl	anions cs	site cubique	$(8,8)$	$a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-)$	$0{,}732 \leq x \leq 1$	CsCl, CsBr
NaCl	anions cfc	tous les sites O	$(6,6)$	$a = 2(r_+ + r_-)$	$0{,}414 \leq x \leq 0{,}732$	NaCl, MgO
Blende	anions cfc	1 site T sur 2	$(4,4)$	$a\sqrt{3} = 4(r_+ + r_-)$	$0{,}225 \leq x \leq 0{,}414$	ZnS, CuCl
Fluorine	cations cfc	anions : tous les T	$(8,4)$	$a\sqrt{3} = 4(r_+ + r_-)$	$x \geq 0{,}732$	CaF_2, UO_2



III Énergie réticulaire et limites du modèle

Définition — Énergie réticulaire R

Énergie à fournir pour dissocier une mole de cristal en ions gazeux infiniment éloignés : $NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)}$, $E_{rét} = 787\,kJ \cdot mol^{-1}$. Comme l'énergie de deux ions au contact est $\sim \dfrac{|z_+ z_-| e^2}{4\pi\varepsilon_0(r_+ + r_-)}$, $E_{rét}$ est d'autant plus grande que les ions sont **petits** et **chargés** : MgO ($3800\,kJ \cdot mol^{-1}$, $T_{fus} = 2852\,°C$) contre NaCl ($787\,kJ \cdot mol^{-1}$, $801\,°C$). Mesure indirecte : cycle de Born–Haber.

Remarque

Limites du modèle ionique. Le critère $x = r_+/r_-$ est indicatif : la liaison n'est jamais purement ionique ; un cation petit et chargé déforme un anion gros et polarisable, d'où un caractère covalent partiel dirigé qui favorise les faibles coordinences (ZnS : $x = 0{,}40$, a prévu $596\,pm$ contre $541\,pm$ mesuré ; AgI, CuCl). KCl ($x = 0{,}76$), LiI ($0{,}35$), RbCl ($0{,}84$) sont pourtant de type NaCl. Les rayons dépendent de la coordinence ; les cristaux réels ont des défauts, voire sont non stœchiométriques ($Fe_{1-\delta}O$).

Ordres de grandeur

- Rayons ioniques (pm) : Li^+ 76, Na^+ 102, K^+ 138, Cs^+ 167, Mg^{2+} 72, Zn^{2+} 74 ; F^- 133, Cl^- 181, O^{2-} 140, S^{2-} 184.
- Énergies réticulaires : $700\,kJ \cdot mol^{-1}$ à $4000\,kJ \cdot mol^{-1}$ (NaCl 787, KCl 717, NaF 923, CaO 3401, MgO 3800).
- Compacités des cristaux ioniques : de l'ordre de 0,5 à 0,7 (NaCl : 0,65 ; CsCl : 0,68), selon x.

IV Méthodes et pièges

☞ Méthode — Prévoir et vérifier une structure ionique M

1. Calculer $x = r_+/r_-$ avec les rayons **ioniques** et lire la structure attendue sur l'échelle 0,225 / 0,414 / 0,732.
2. Écrire le contact anion–cation pour obtenir a, puis $\rho = \frac{N_+M_+ + N_-M_-}{N_A a^3}$ et C ; comparer aux valeurs mesurées.
3. Vérifier coordinences et électroneutralité ($n \times \text{coord(A)} = m \times \text{coord(B)}$).

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Le contact est **anion–cation** ; les anions ne doivent pas s'interpénétrer (ils ne se touchent qu'à la limite de stabilité).
- Les habitabilités $0{,}414R$ et $0{,}225R$ (CR1) supposent les anions tangents : ici les cations écartent en général légèrement les anions.
- CsCl n'est pas cubique centré : le centre et les sommets portent des ions différents (réseau cs, motif CsCl).
- Blende : un site T sur deux seulement ; fluorine : tous les sites T, et ce sont les cations qui sont en cfc.
- Compacité : ne pas reprendre les valeurs des métaux (0,74 ou 0,68) ; elle dépend de x.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais décrire les structures CsCl, NaCl, blende et fluorine (réseau, sites, population, coordinence).
- ☐ Je sais écrire la condition de contact anion–cation et en déduire le paramètre de maille.
- ☐ Je sais établir les conditions de stabilité $x \geq 0{,}732$, $0{,}414$, $0{,}225$.
- ☐ Je sais calculer la compacité et la masse volumique d'un cristal ionique.
- ☐ Je sais prévoir une structure à partir de x et discuter les limites du modèle ionique.
- ☐ Je sais relier énergie réticulaire, charges, rayons et propriétés physiques.