

III – CRISTAUX IONIQUES

Pour décrire les structures des cristaux ioniques on peut décrire les structures de chaque ion et leurs positions relatives ou la structure d'un des ions et l'occupation des sites de cette structure par l'autre ion.

On indique la coordinence respective de chaque ion, c'est-à-dire le nombre d'ions de charges opposées plus proches voisins qui entourent chaque sphère.

Pour maximiser les interactions électrostatiques il y a contact anion-cation et non contact anion-anion.

A – LIAISON IONIQUE

Elle est de nature purement électrostatique : les ions de charges opposées s'attirent et de charges identiques se repoussent.

Elle est forte, les températures de changement d'état sont élevées.

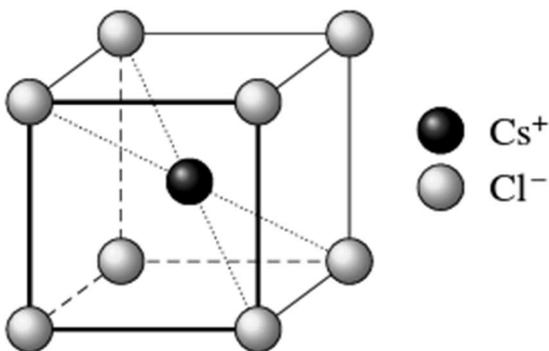
Les cristaux sont plutôt fragiles à cause des répulsions entre ions de même charge.

Les ions sont fixes à l'état solide donc le cristal est isolant. On observe un caractère conducteur à l'état liquide car les ions sont porteurs de charge et deviennent mobiles.

B – STRUCTURE DE TYPE AB

1 – TYPE CsCl CHLORURE DE CESIUM

- Les ions Cs⁺ ont une structure cubique simple
- L'ion chlorure en occupe le centre (correspondant aussi à une structure cubique mais décalée d'une demi-grande diagonale).



Coordinances : 8 - 8 ← Cl⁻ a 8 Cs⁺ voisins
 ↑
 Cs⁺ a 8 Cl⁻ voisins

Contact anion-cation : dans la grande diag. :

$$R_+ + R_- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

Non-contact anion-anion : $2R_- \leq a$

D'où $\frac{R_+}{R_-} = \frac{a\sqrt{3}}{2R_-} - \frac{R_-}{R_-}$

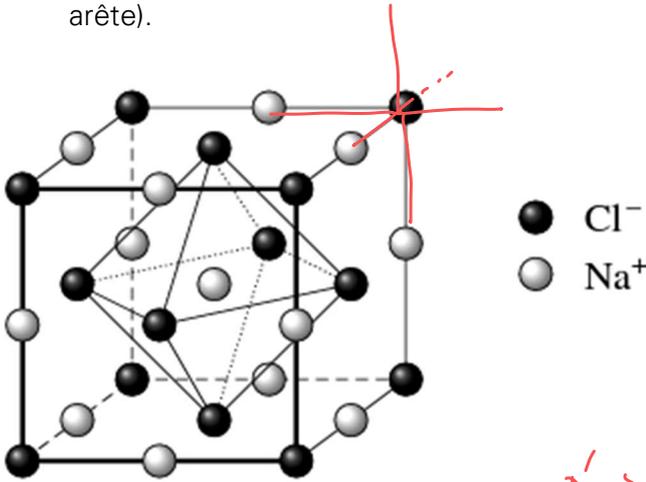
ou $\frac{1}{R_-} \geq \frac{2}{a}$ D'où $\frac{R_+}{R_-} \geq \frac{a\sqrt{3}}{2} \times \frac{2}{a} - 1$

$$\frac{R_+}{R_-} \geq \sqrt{3} - 1$$

Conclusion : structure de type CsCl
 pour $\sqrt{3} - 1 \leq \frac{R_+}{R_-} \leq 1$

2 - TYPE NaCl CHLORURE DE SODIUM

- Les ions Na^+ ont une structure cubique face centrées
- Les ions Cl^- occupent les sites octaédriques (correspondant à une structure CFC décalée d'une demi-arête).



Coordonnées : 6 - 6

Contact anion-cation : sur l'arête

$$R_+ + R_- = \frac{a}{2}$$

Non-contact anion-anion :
diago d'une face

$$2R_- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

D'où $\frac{R_+}{R_-} = \frac{a}{2R_-} - 1$ or $\frac{1}{R_-} \geq \frac{2\sqrt{2}}{a}$

Cl_s^o : la structure est de type

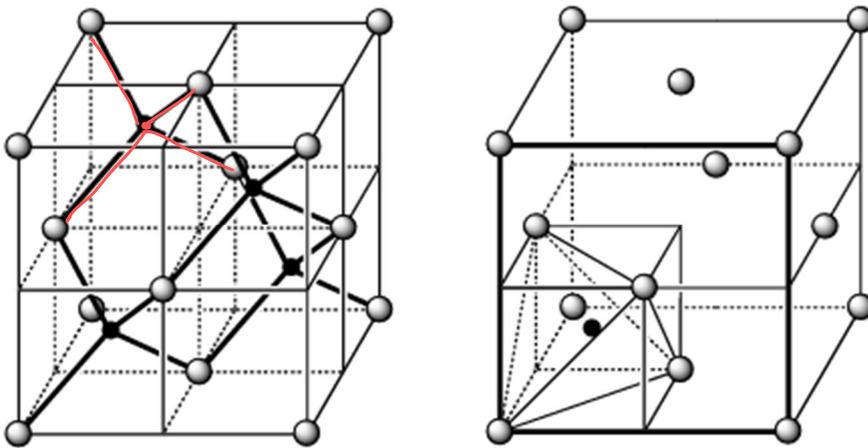
NaCl si $\sqrt{2}-1 \leq \frac{R_+}{R_-} \leq \sqrt{3}-1 \leq \underline{\underline{\text{CsCl}}}$. Donc

$$\frac{R_+}{R_-} \geq \sqrt{2}-1$$

3 - TYPE ZnS BLENDE

La blende est une variété allotropique du sulfure de zinc, il en existe d'autre comme la wurtzite.

- Les ions Zn^{2+} ont une structure CFC
- Les ions S^{2-} occupent la moitié des sites tétraédriques en quinconce (CFC décalée d'un quart de grande diago).



Coordonnées : 4 - 4

Contact anion-cation :
gr. diago cube de côté $\frac{a}{2}$.

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

● S^{2-}

● Zn^{2+}

Non-contact anion-anion :
diago face du cube :

$$2R_- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

D'où $\frac{R_+}{R_-} = \frac{a\sqrt{3}}{4R_-} - 1$ or $\frac{1}{R_-} \geq \frac{2\sqrt{2}}{a}$

Donc $\frac{R_+}{R_-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$

Conclusion : on observe une structure ZnS blende pour

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{R_+}{R_-} \leq \sqrt{2} - 1$$

4 - RESUME

$\frac{r_{\text{petit}}}{r_{\text{gros}}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} - 1$ $\approx 0,225$	$\sqrt{2} - 1$ $\approx 0,414$	$\sqrt{3} - 1$ $\approx 0,732$	1
Exemple TYPE	ZnS $\frac{r_{\text{Zn}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}} = 0,402$	NaCl $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = 0,536$	CsCl $\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = 0,934$	
Description de la structure des anions	CFC	CFC	Cubique simple	
Sites occupés par les cations	la moitié des sites tétraédriques	tous les sites octaédriques	le site cubique	
Autre description possible	2 CFC décalés d'une $\frac{1}{4}$ grande diagonale	2 CFC décalés d'une $\frac{1}{2}$ arête	2 cubiques simples décalés d'une $\frac{1}{2}$ grande diagonale	

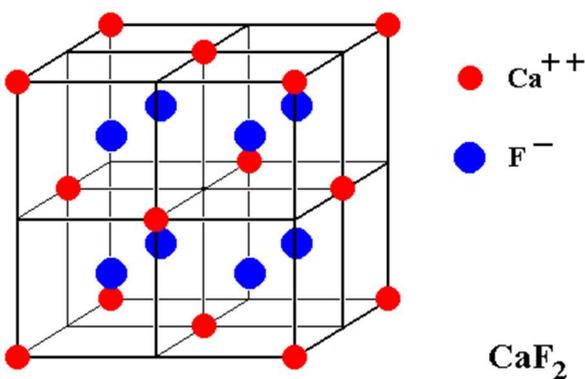
*très petit cation
très grand anion*

*petit cation
grand anion*

*~ même
taille*

C - STRUCTURE DE TYPE AB₂ : EXEMPLE CaF₂ FLUORINE

- Les ions Ca²⁺ ont une structure CFC
- Les ions F⁻ occupent toutes les sites tétraédriques



Coordonnées : 4 - 8
↑ pour F⁻ ↓ pour Ca²⁺

Contact anion - cation : cf ZnS blende

autres ex : MF₂ avec M : Sr, Ba, Pb, Cd ...

IV – CRISTAUX COVALENTS

Utilisation du rayon covalent et non pas de l'approximation sphérique des atomes.

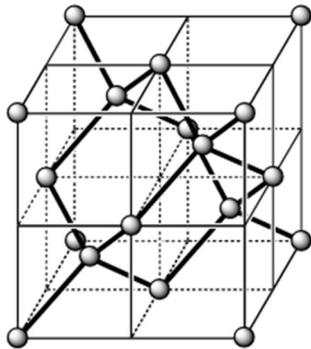
1 – TYPE DIAMANT

Il s'agit d'une structure CFC dont un site tétraédrique sur 2 est occupé en quinconce, comme la structure ZnS blende.

Relation entre R et a :

$$2R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$a = 356 \text{ pm}$$



$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$$

$$R_{\text{covalent}} = \frac{l}{2} \leftarrow \begin{array}{l} \text{site tétra} \\ \text{longueur liaison} \end{array}$$

$$= \frac{154}{2} = 77 \text{ pm}$$

$$G = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} = 34\%$$

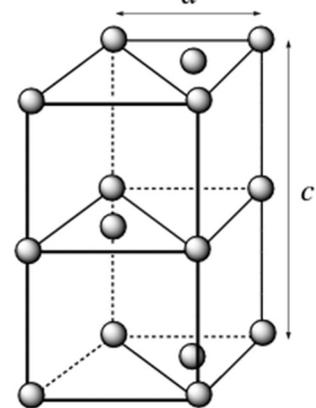
$$\rho = 3,53 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2 – LE GRAPHITE

Le cristal a une structure en feuillets.

La maille conventionnelle est prismatique à base losange.

Le graphite a une faible compacité et est conducteur par les électrons pi délocalisés dans les feuillets. Il est fragile car les feuillets sont faiblement liés.



V – CRISTAUX MOLECULAIRES

Les cristaux moléculaires sont des assemblages de molécules qui conservent leur individualité au sein du cristal, à la différence des cristaux métalliques, ioniques et covalents. Presque toutes les molécules organiques cristallisées appartiennent à ce type. L'énergie de cohésion provient de liaisons de type Van der Waals et parfois de liaisons hydrogène. Les espèces simples, tels les gaz nobles, s'associent en assemblages compacts car elles possèdent la symétrie sphérique : le néon, l'argon, le krypton et le xénon cristallisent dans la structure CFC. Les molécules diatomiques telles que H_2 , CO , N_2 s'associent dans des empilements hexagonal compact à des températures où ces molécules tournent sur elles-mêmes ; ce mouvement confère à la molécule une symétrie sphérique dynamique.

Exemple de la glace : cristal composé de molécules liées par des liaisons hydrogènes.

Elle compte plus de 15 variétés allotropiques. La plus courante est la glace hexagonal I, mais on rencontre aussi la glace cubique.

$$a = 635 \text{ pm}$$

Il y a deux distances O – H :

l_{OH} longueur liaison covalente 101 pm

d longueur liaison hydrogène $\cdot 275 - 101 = 174 \text{ pm}$

