

I Les cristaux ioniques .....	2
1.) La liaison ionique .....	2
2.) Relation entre type structural et rayon ionique .....	2
3.) Exemple de réseau cubique simple : CsCl (Chlorure de Césium) .....	3
4.) Structures dérivées du réseau cfc .....	4
II Les cristaux covalents .....	7
1.) Principe .....	7
2.) Exemples .....	7
III Les cristaux moléculaires .....	8

*Photo* : Calcites rhomboédriques maclées (ou jumelles). La calcite est un minéral chimique ou biochimique composé de carbonate naturel de calcium de formule  $\text{CaCO}_3$ , avec des traces de Mn, Fe, Zn, Co, Ba, Sr, Pb, Mg, Cu, Al, Ni, V, Cr, Mo.



### Le titanate de baryum

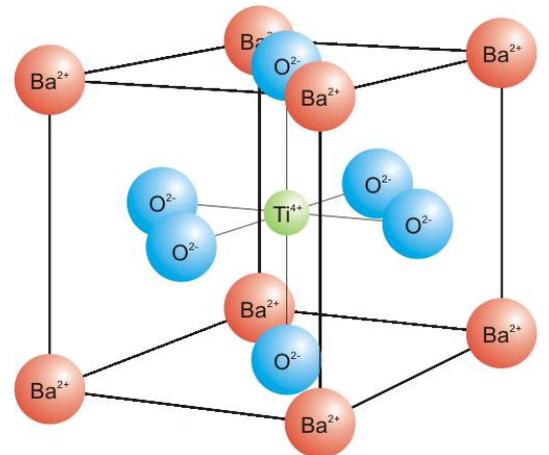
Le titanate de baryum est un composé chimique de formule  $\text{BaTiO}_3$ . Ce matériau céramique se présente sous la forme d'un solide blanc ferroélectrique à hystérésis prononcée ayant également un effet photoréfractif et un effet piézoélectrique. Il trouve des applications notamment dans les condensateurs, les transducteurs électromécaniques, les thermistances CTP et en optique non linéaire. Il existe également sous forme naturelle dans un minéral rare appelé baryopérovskite.

Les relations entre la morphologie des grains et les propriétés des matériaux massifs ont été abondamment étudiées. Par exemple, l'addition d'inclusions de titanate de baryum dans l'étain donne un matériau massif ayant une raideur viscoélastique supérieure à celle des diamants.

Cela provient du fait que les transitions de phase qui s'opèrent dans les inclusions de titanate de baryum conduisent à un module d'élasticité isostatique négatif qui s'oppose aux déformations de l'étain, d'où une raideur accrue. Il s'agit d'un oxyde mixte de titane et de baryum cristallisant dans une structure dont la symétrie dépend de la température : pérovskite cubique au-dessus de sa température de Curie de 120 à 130 °C, elle est tétragonale à température ambiante, puis orthorhombique en dessous de 0 °C et trigonale en dessous de -90 °C.

La forme tétragonale est caractérisée par des paramètres cristallins valant  $a = 399,2 \text{ pm}$  et  $c = 403,6 \text{ pm}$ . Dans cette structure, le cation de titane  $\text{Ti}^{4+}$  des octaèdres  $\text{TiO}_6$  est décalé par rapport aux anions oxyde  $\text{O}^{2-}$ , ce qui génère un moment dipolaire électrostatique et une polarisation à l'origine des propriétés ferroélectriques particulières de ce matériau. Cette polarisation spontanée disparaît au-dessus de la température de Curie lors de la transition vers une phase cristalline cubique, dans laquelle les cations  $\text{Ti}^{4+}$  sont au centre des octaèdres  $\text{TiO}_6$ .

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Titanate\\_de\\_baryum](https://fr.wikipedia.org/wiki/Titanate_de_baryum)



## I Les cristaux ioniques

### 1.) La liaison ionique

Cristal ionique : Assemblage d'ions positifs et négatifs, le cristal étant globalement neutre.

La liaison ionique résulte de l'attraction électrostatique entre ions de charge opposée (qui ont généralement acquis la structure du gaz rare le plus proche) et de répulsions à faibles distance (car les nuages électroniques tendent à se repousser).

Exemple : NaCl

### 2.) Relation entre type structural et rayon ionique

Principe Modèle des sphères dures pour les ions.

Un ion donné a tendance à s'entourer du nombre maximal d'ions de charge opposée. Ce nombre dépend de la taille respective des ions.

Définition : paramètre cristallin  $x = \frac{r_+}{r_-}$  où  $r_+$  est le rayon du **cation**,  $r_-$  est le rayon de l'**anion**.

Trois règles :

- les anions sont tangents aux cations et inversement.
- si les anions sont très gros par rapport aux cations, ils peuvent être tangents entre eux.
- les cations, plus petits que les anions, ne peuvent jamais être tangents entre eux.

### 3.) Exemple de réseau cubique simple : CsCl (Chlorure de Césium)

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> Choisir CsCl

#### a) Description et coordinence

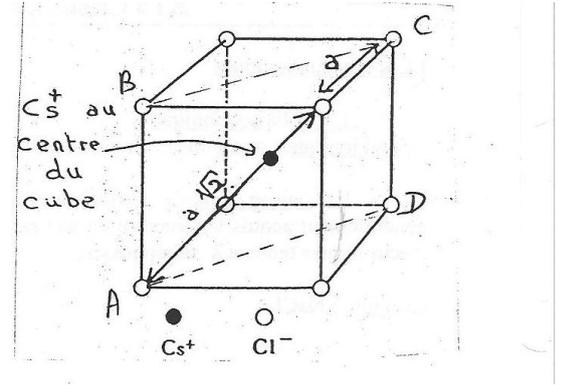
##### Première description :

- les  $\text{Cl}^-$  décrivent un assemblage cubique simple
- les  $\text{Cs}^+$  occupent le centre des cubes

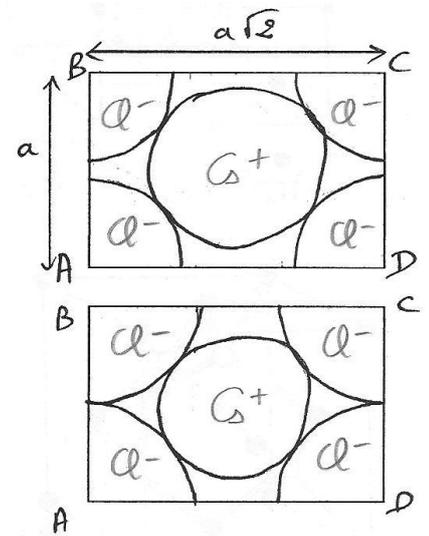
##### Deuxième description :

- les  $\text{Cl}^-$  décrivent un assemblage cubique simple
- les  $\text{Cs}^+$  décrivent un assemblage cubique simple décalé d'une demi-diagonale du cube.

Coordinence 8-8 : Chaque ion est entouré de 8 ions de signe opposé  
4 aux demi-diagonales supérieures, 4 aux demi inférieures.



#### b) Intervalle de paramètre cristallin



#### 4.) Structures dérivées du réseau cfc

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> Choisir NaCl

Principe : Assemblage cfc avec remplissage éventuel des lacunes.

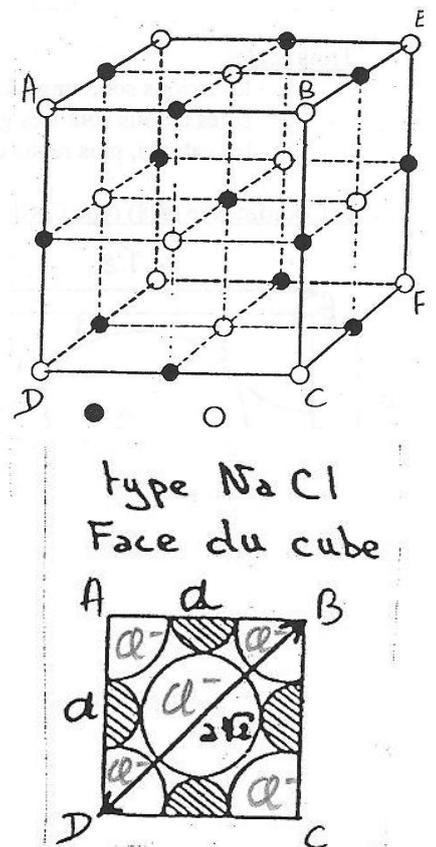
##### a) Structure type NaCl (Chlorure de Sodium)

###### Première description :

- les  $\text{Cl}^-$  décrivent un assemblage cfc
- les  $\text{Na}^+$  occupent toutes les lacunes octaédriques

###### Deuxième description :

- les  $\text{Cl}^-$  décrivent un cfc.
  - les  $\text{Na}^+$  décrivent un cfc décalé d'une demi-arête.
  - chaque  $\text{Na}^+$  est entouré de 6  $\text{Cl}^-$  : coordinence 6 pour  $\text{Na}^+$ .
  - chaque  $\text{Cl}^-$  est entouré de 6  $\text{Na}^+$  : coordinence 6 pour  $\text{Cl}^-$ .
- Coordinence 6-6 (6 pour  $\text{Na}^+$ , 6 pour  $\text{Cl}^-$ )



### b) Structure type ZnS (Blende)

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> Choisir Blende.

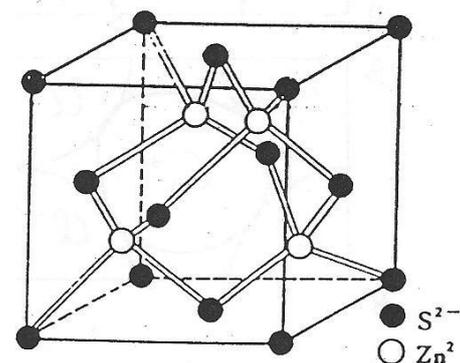
#### Première description :

- les  $S^{2-}$  décrivent un assemblage cfc
- les  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des lacunes tétraédriques

#### Deuxième description :

- les  $S^{2-}$  décrivent un assemblage cfc
- les  $Zn^{2+}$  décrivent un cfc décalé d'un quart de diagonale du cube.

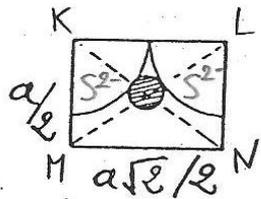
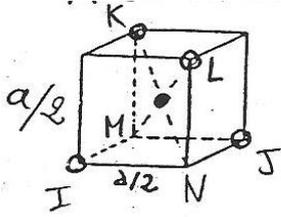
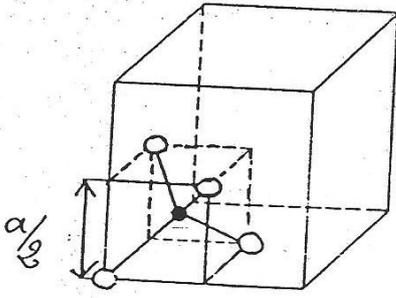
Coordinnence 4-4 :  $Zn^{2+}$  est tétraédriquement entouré de 4  $S^{2-}$  et inversement.



Remarque : Il existe une autre variété allotropique de ZnS appelée ZnS Würtzite à structure hexagonale :

- les ions  $Zn^{2+}$  constituent un réseau hexagonal compact
- les ions  $S^{2-}$  occupent la moitié des lacunes tétraédriques.

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> Choisir Wurtzite

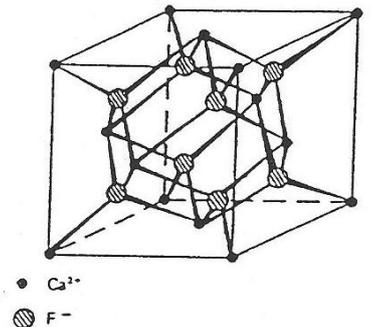


### c) Structure type $\text{CaF}_2$ (Fluorine)

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> Choisir  $\text{CaF}_2$

Description : - les  $\text{Ca}^{2+}$  décrivent un assemblage cfc  
 - les  $\text{F}^-$  occupent toutes les lacunes tétraédriques

Coordinnence 8-4 :  $\text{Ca}^{2+}$  est entouré de 8  $\text{F}^-$ ,  
 $\text{F}^-$  est entouré de 4  $\text{Ca}^{2+}$ .



## II Les cristaux covalents

### 1.) Principe

Assemblage d'atomes mettant en commun des électrons pour former des liaisons covalentes localisées. Le cristal est donc une macromolécule.

### 2.) Exemples

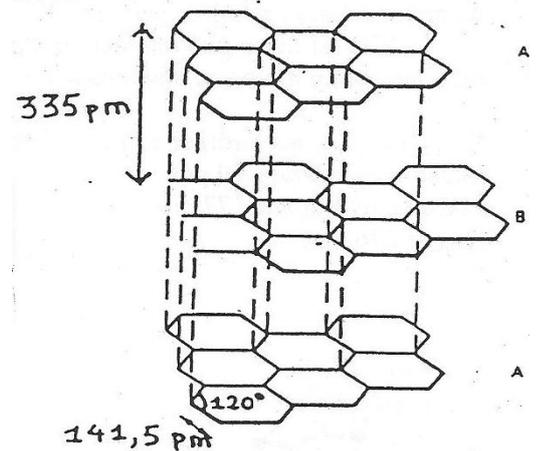
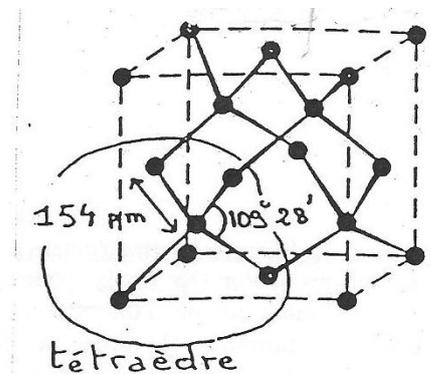
Ex 1. Diamant : Macromolécule tridimensionnelle. (géométrie identique à ZnS Blende).

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> Choisir diamant

Chaque atome de carbone est entouré tétraédriquement de quatre atomes de carbone : c'est un réseau cubique faces centrées où une lacune tétraédrique sur deux est occupée.

$D_{C-C} = 154 \text{ pm}$ .  $E_l = 346 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (énergie qu'il faut fournir à la liaison pour qu'elle se brise).

Grande dureté due au fait que la molécule est tridimensionnelle. Non conducteur (pas d'électrons libres).



Ex 2. Silicium : Structure analogue à celle du diamant.

$D_{Si-Si} = 234 \text{ pm}$ .  $E_l = 225 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . arête  $a = 540 \text{ pm}$ .

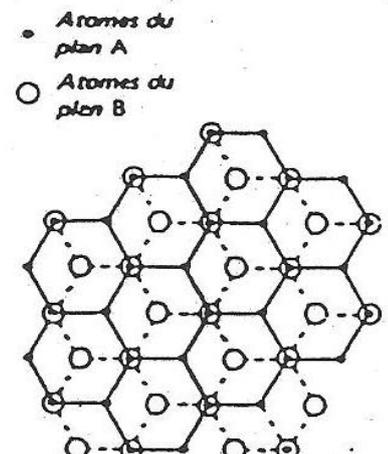
Ex 3. Graphite : Macromolécule bidimensionnelle. Empilement de plans de structure hexagonale.

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> Choisir graphite

Structure en feuillets.  $D_{C-C} = 141.5 \text{ pm}$ . Les liaisons sont intermédiaires entre une simple et une double liaison.

Existence d'électrons délocalisés au niveau de chaque macromolécule. Le graphite est donc conducteur.

Le graphite est mou et se fend facilement le long de ses feuillets (clivage).



### III Les cristaux moléculaires

Assemblage de molécules identiques (neutres) gardant leur identité dans le cristal. Au sein des molécules, les liaisons covalentes sont peu affectées par l'assemblage du cristal. Entre molécules, les liaisons sont dix à cent fois plus faibles.

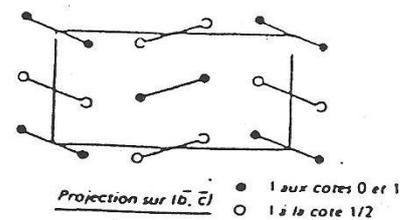
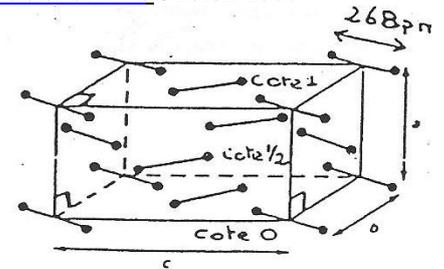
Liaisons de Van Der Waals : Résultent de l'interaction attractive entre dipôles électrostatiques permanents (molécules polaires) ou induits (molécules polarisables).

Liaison hydrogène : Liaison de nature électrostatique s'exerçant entre l'hydrogène d'une liaison A-H fortement polarisée (A très électronégatif) et d'un atome B d'une molécule possédant un doublet libre. Elle est due à une interaction dipôle-dipôle. Elle est plus forte qu'une liaison de Van Der Waals, mais beaucoup moins qu'une liaison covalente.

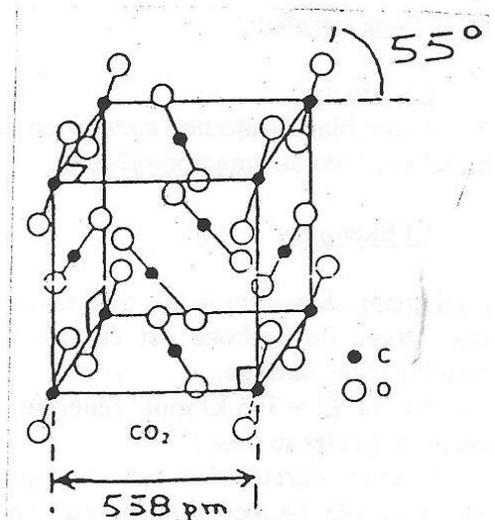
Exemple 1. Diiode.  $a \neq b \neq c$  (orthorhombique)

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> Choisir Iode

$D_{I-I} = 268 \text{ pm}$ . Entre deux molécules,  $d_{\text{min}} = 356 \text{ pm}$ .



Exemple 2.  $\text{CO}_2$ . (les C forment un réseau cubique faces centrées)



Exemple 3.  $\text{H}_2\text{O}$  (glace)

