

Architecture de la matière
AM4 Solides covalents moléculaires ioniques

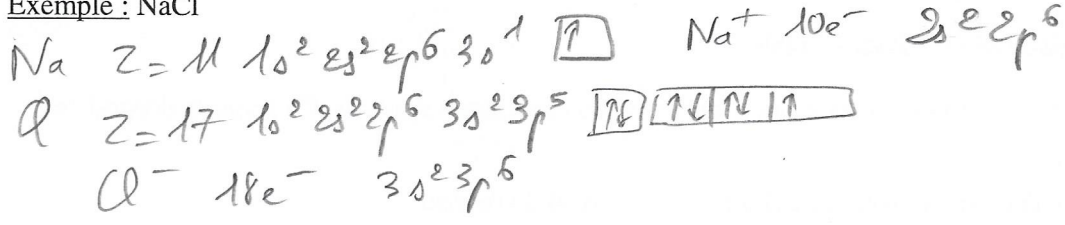
I Les cristaux ioniques

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.) Structures dérivées du réseau cfc

a) Principe : - Modèle des sphères dures pour les ions.
- Assemblage cfc avec remplissage éventuel des lacunes.

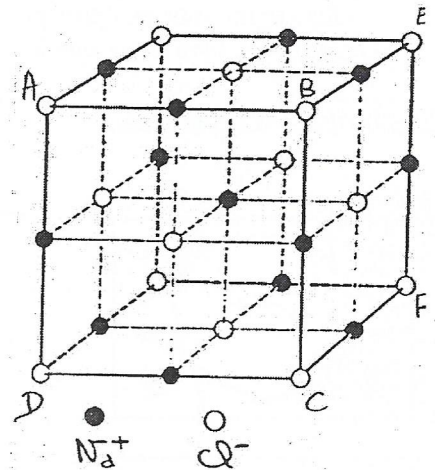
b) Structure type NaCl (Chlorure de Sodium)

Première description :

- les Cl⁻ décrivent un assemblage cfc
- les Na⁺ occupent toutes les lacunes octaédriques
(délimitées par 6 sphères voisines)

Deuxième description :

- les Cl⁻ décrivent un cfc.
 - les Na⁺ décrivent un cfc décalé d'une demi-arête.
 - chaque Na⁺ est entouré de 6 Cl⁻ : coordination 6 pour Na⁺.
 - chaque Cl⁻ est entouré de 6 Na⁺ : coordination 6 pour Cl⁻.
- Coordination 6-6 (6 pour Na⁺ , 6 pour Cl⁻)



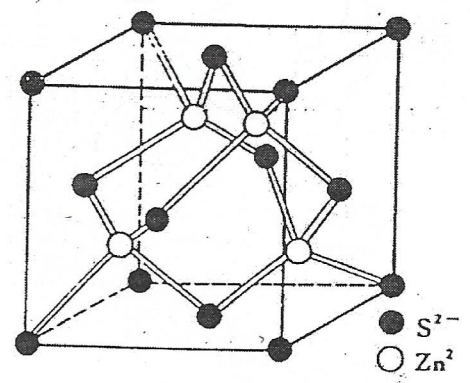
c) Structure type ZnS (Blende)

Première description :

- les S²⁻ décrivent un assemblage cfc
- les Zn²⁺ occupent la moitié des lacunes tétraédriques
(délimitées par 4 sphères voisines)

Deuxième description :

- les S²⁻ décrivent un assemblage cfc
- les Zn²⁺ décrivent un cfc décalé d'un quart de diagonale du cube.



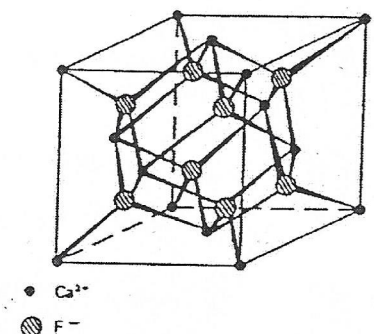
Coordination 4-4 : Zn²⁺ est tétraédriquement entouré de 4 S²⁻ et inversement.

d) Structure type CaF₂ (Fluorine)

Description : - les Ca²⁺ décrivent un assemblage cfc
- les F⁻ occupent toutes les lacunes tétraédriques

Coordination 8-4 : Ca²⁺ est entouré de 8 F⁻,
F⁻ est entouré de 4 Ca²⁺.

du cation de l'anion



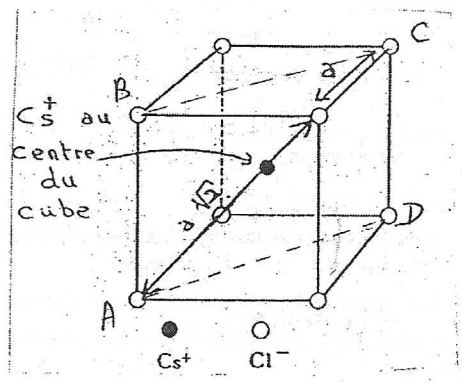
3.) Exemple de réseau cubique simple : CsCl (Chlorure de Césium)

Première description :

- les Cl⁻ décrivent un assemblage cubique simple
- les Cs⁺ occupent le centre des cubes

Deuxième description :

- les Cl⁻ décrivent un assemblage cubique simple
- les Cs⁺ décrivent un assemblage cubique simple décalé d'une demi-diagonale du cube.



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

4.) Relation entre type structural et rayon ionique

a) Principe

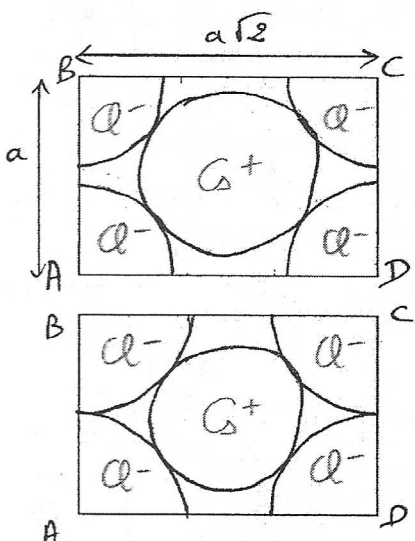
Un ion donné a tendance à s'entourer du nombre maximal d'ions de charge opposée. Ce nombre dépend de la taille respective des ions.

Def : 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. $r_+ < r_- \Rightarrow x < 1$

b) Coordinance (8,8) type CsCl



$G^+ Q^-$
 • Contact cation - anion le long d'une diagonale de cube AC

$$BC^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \quad (BC = a\sqrt{2})$$

$$AC^2 = AB^2 + BC^2 = 3a^2 \quad AC = a\sqrt{3}$$

$$2(r_+ + r_-) = a\sqrt{3} \quad (1)$$

• Eventuellement, contact anion - anion le long d'une arête de cube AB $2r_- \leq a \quad (2)$

$$(1) \quad \frac{2(r_+ + r_-)}{2r_-} \geq \frac{a\sqrt{3}}{a} \quad 1 + \frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3} \quad 1 + x \geq \sqrt{3}$$

$$(2) \quad r_+ \geq \sqrt{3} - 1 \quad x \geq 0,73$$

$$0,73 \leq x < 1$$

Coordinance 8,8 : Chaque anion est entouré de 8 cations, et inversement

assemblage compact de sphères identiques of ABC coordiance 12 compacte 0,74

$$0,73 < x < 1$$

les anions ne sont pas tangents entre eux, mais ils restent tangents aux cations.

$$x = 0,73$$

le cation central est tangent aux 8 anions tangents entre eux.

On ne peut pas avoir une coordiance (8,8) pour $x < 0,73$

Pour Cd

$r_+ = 169 \text{ pm}$
 $r_- = 181 \text{ pm}$

$x = 0,93$

Composé (f.t.d) $x = 0,68$

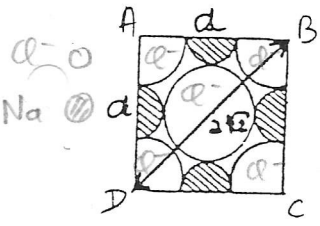
$x \downarrow$ CA

Coordination d^-/d^- éventuelle 6/
Pg: $G \quad Z=55 \quad 6s^1 \rightarrow G^+ \quad 5d^2 4d^{10} 5p^5$
 $d \quad Z=47 \quad 3d^2 3p^5 \rightarrow d^- \quad 3s^2 3p^6$

c) Coordination (6-6) type NaCl

cf avec remplissage de lacunes octaédriques
 x devient inférieur à 0,73. on ne peut plus faire
8 anions au contact du cation.

type NaCl
Face du cube



• Contact cation - anion : le long d'une arête de cube.

① $2(r_+ + r_-) = a = AB$

• Contact anion - anion le long d'une diagonale du carré éventuel

$BD = 4r_- \leq a\sqrt{2}$ ②

① $\frac{2(r_+ + r_-)}{4r_-} \geq \frac{a}{a\sqrt{2}} \quad 1+x \geq \frac{\sqrt{2}}{2} \quad 1+x \geq \sqrt{2}$

$x \geq \sqrt{2} - 1 \quad x \geq 0,41$

$0,41 \leq x < 0,73$ Coordination (6-6)

(coordination d^-/d^- éventuelle
au lieu de 12)

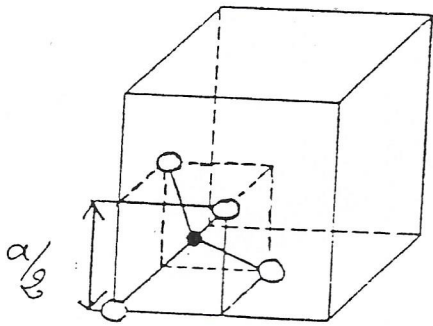
Pour NaCl

↓ valeur présente
 $r_+ = 95 \text{ pm}$
 $r_- = 181 \text{ pm}$
 $x = 0,52$

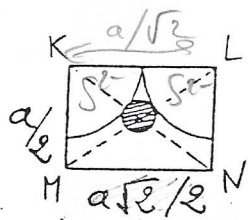
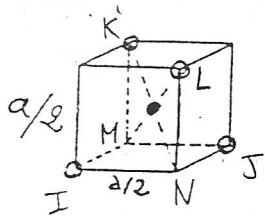
Composé $x = 0,68$

Pg: $G \quad Z=55$
 $d \quad Z=55$

d) Coordination (4-4) type ZnS Blende



Type ZnS-blende



① $\frac{r_+ + r_-}{r_-} \geq \frac{a\sqrt{3}}{2} \times \frac{\sqrt{2}}{a}$

②

S^{2-} de Zn^{2+} occupe tétraédrique (1/2)
 $x < 0,41$ on ne peut plus forcer
 cations au contact du cation.

Contact cation-anion le long d'une diagonale
 d'un cube de côté $\frac{a}{2}$

$$KL^2 = \frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4} = \frac{a^2}{2} \quad KL = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$LM^2 = \frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{2} = \frac{3a^2}{4} \quad LM = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

① $2(r_+ + r_-) = \frac{a\sqrt{3}}{2} = LM$

Contact anion-anion, le long d'une
 diagonale du cube de côté $\frac{a}{2}$

② $2r_- \leq \frac{a}{\sqrt{2}} = KL$

$x + 1 \geq \sqrt{\frac{3}{2}} \quad x \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$

$x \geq 0,29$
 (Coordination éventuelle
 ou $S^{2-}/S^{2-} = 12$)

$0,29 \leq x < 0,41$

Coordination 4-4

Pour ZnS Blende $x = 0,38$ $C = 0,55$

Rq: Zn $Z = 30$ $4s^2 3d^{10}$ $Couche$ de valence $4s^2 3d^{10}$ $Zn^{2+} 3d^{10}$
~~S~~ $Z = 16$ $3s^2 3p^4$ $S^{2-} 3s^2 3p^6$

Rq: Il existe une autre variété allotropique de ZnS appelée ZnS wurtzite
 a structure hexagonale:
 les ions Zn^{2+} constituent un réseau hc
 les ions S^{2-} occupent la moitié des lacunes tétraédriques.

II Les cristaux covalents

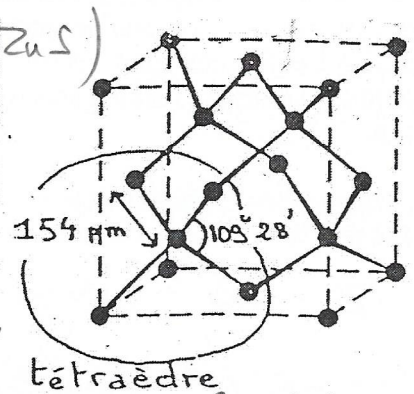
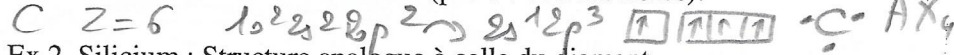
1.) Principe

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

2.) Exemples

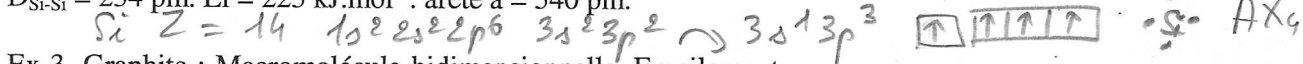
Ex 1. Diamant : Macromolécule tridimensionnelle. (m structure que ZnS)
 Chaque atome de carbone est entouré tétraédriquement de quatre atomes de carbone : c'est un réseau cubique faces centrées où une lacune tétraédrique sur deux est occupée.
 $D_{C-C} = 154 \text{ pm}$. $E_l = 346 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (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 $a = 540 \text{ pm}$.

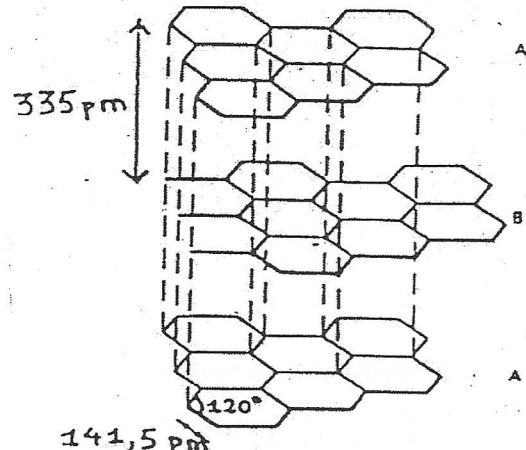


Ex 3. Graphite : Macromolécule bidimensionnelle. Empilement de plans de structure hexagonale.

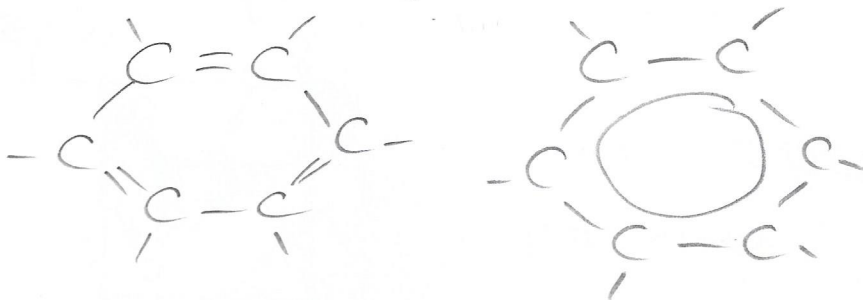
Structure en feuillets. $D_{C-C} = 141.5 \text{ pm}$. Les liaisons sont intermédiaires entre une simple et une double liaison.

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

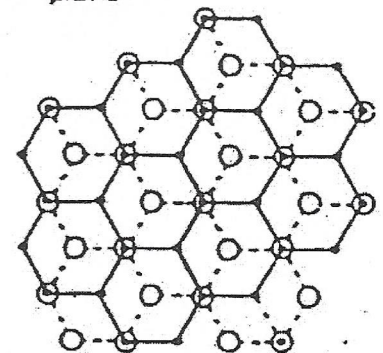
Le graphite est mou et se fend facilement le long de ses feuillets (clivage).



Structure tétragonale AX_3



- Atomes du plan A
- Atomes du plan B



III Les cristaux moléculaires

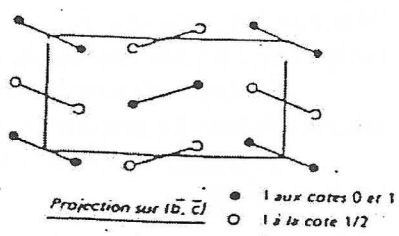
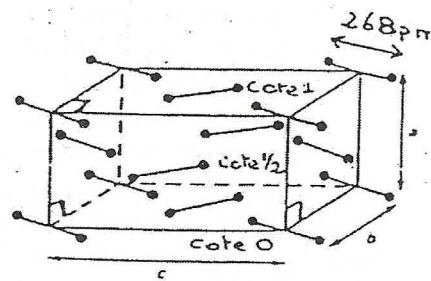
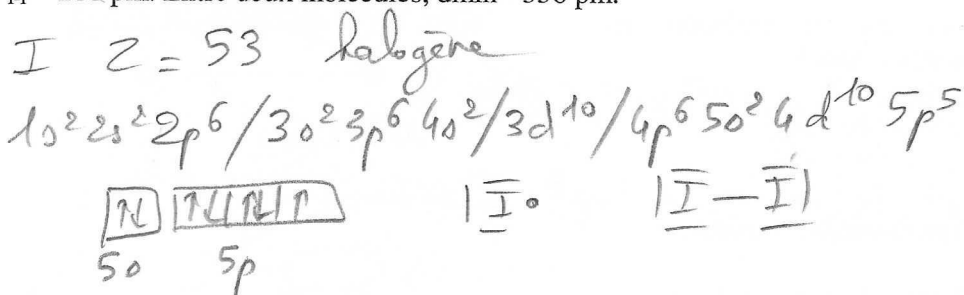
Assemblage de molécules identiques (neutres) gardant leur identité dans le cristal. Au sein des molécules, les liaisons covalentes sont peu affectées par l'assemblage du cristal. Entre molécules, les liaisons sont dix à cent fois plus faibles.

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

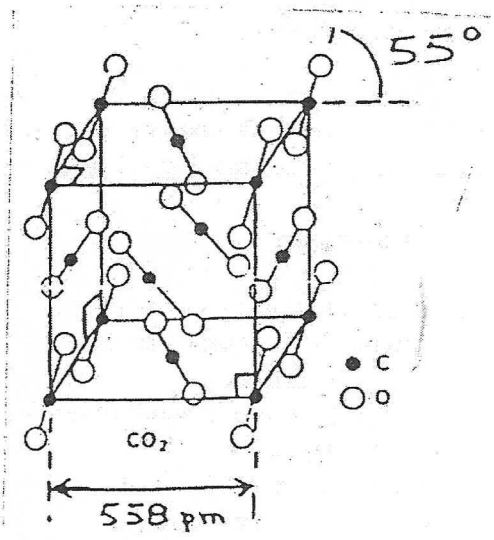
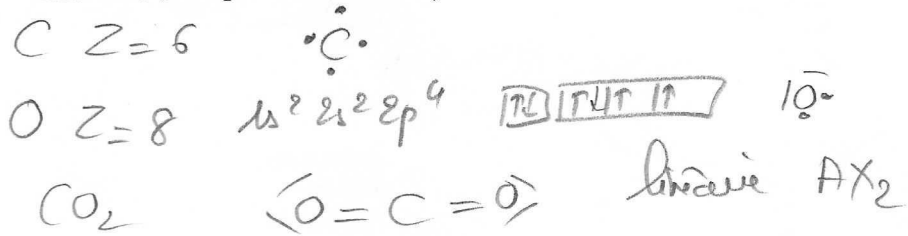
Liaison hydrogène : Liaison de nature électrostatique s'exerçant entre l'hydrogène d'une liaison A-H fortement polarisée (A très électronégatif) et d'un atome B d'une molécule possédant un doublet libre. Elle est due à une interaction dipôle-dipôle. Elle est plus forte qu'une liaison de Van Der Waals,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

Ex 1. Diiode. $a \neq b \neq c$ (orthorombique)

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



Ex 2. CO_2 (cubique faces centrées)



Ex. H_2O (glace)

