

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  $CaCO_3$ , avec des traces de Mn, Fe, Zn, Co, Ba, Sr, Pb, Mg, Cu, Al, Ni, V, Cr, Mo.*



Le titanate de baryum

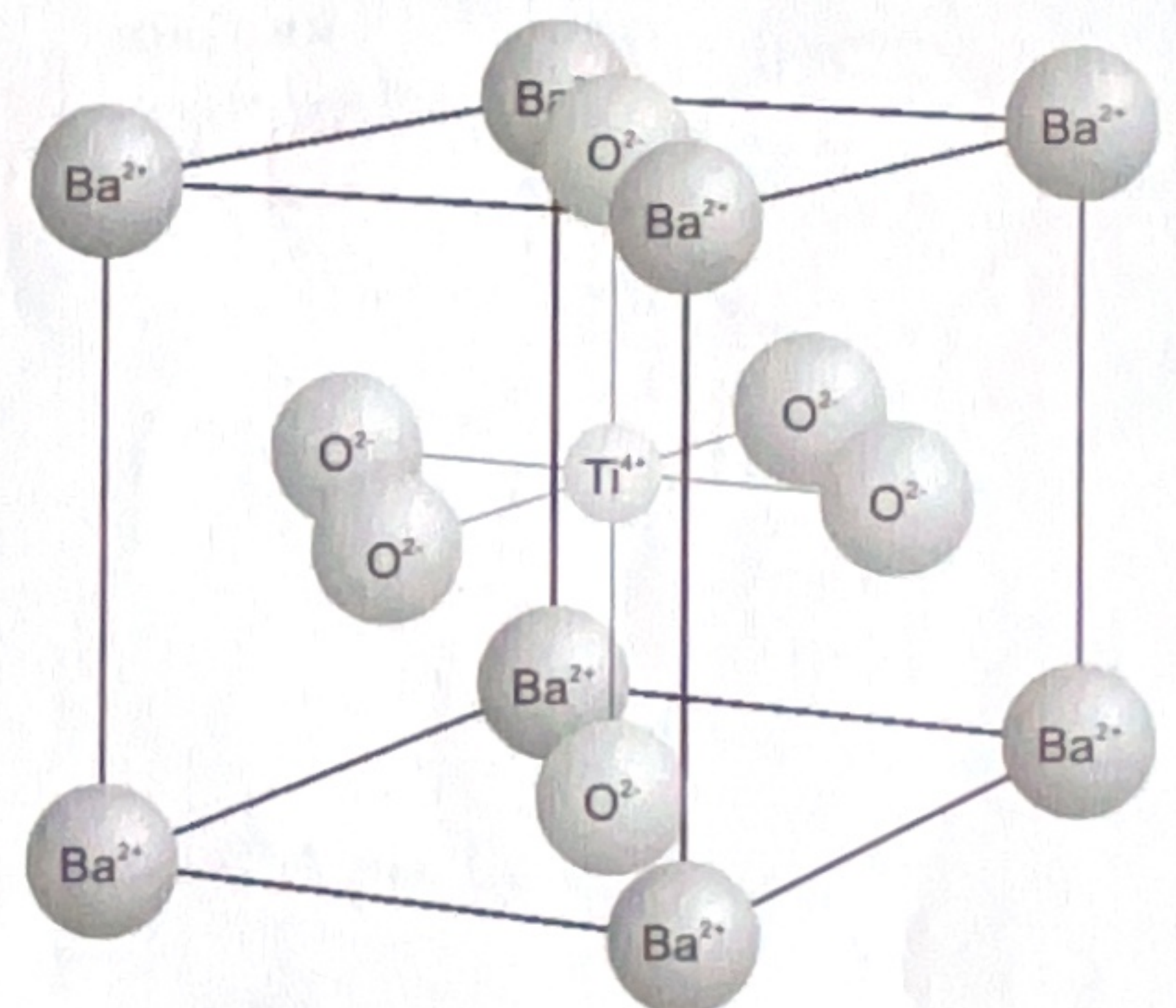
*Le titanate de baryum est un composé chimique de formule  $BaTiO_3$ . Ce matériau céramique se présente sous la forme d'un solide blanc ferroélectrique à hystérésis prononcée ayant également un effet photoréfractif et un effet piézoélectrique. Il trouve des applications notamment dans les condensateurs, 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  $Ti^{4+}$  des octaèdres  $TiO_6$  est décalé par rapport aux anions oxyde  $O^{2-}$ , 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  $Ti^{4+}$  sont au centre des octaèdres  $TiO_6$ .*

[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 distances (car les nuages électroniques tendent à se repousser).

Exemple : NaCl

Na:  $Z=11$   $1s^2 2s^2 2p^6 \boxed{3s^1}$  Alcalin

Cl:  $Z=17$   $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \boxed{3p^5}$  Halogène

Chacun veut acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche

Na  $\rightarrow$  Na<sup>+</sup>  $2s^2 2p^6 3s^0$  perte  $1e^-$

Cl  $\rightarrow$  Cl<sup>-</sup>  $3s^2 3p^6$  gain  $1e^-$

### 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.

⚠ Les anions ( $<O$ ) sont toujours plus gros que les cations, la taille étant donnée par les  $e^-$  de valence

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

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

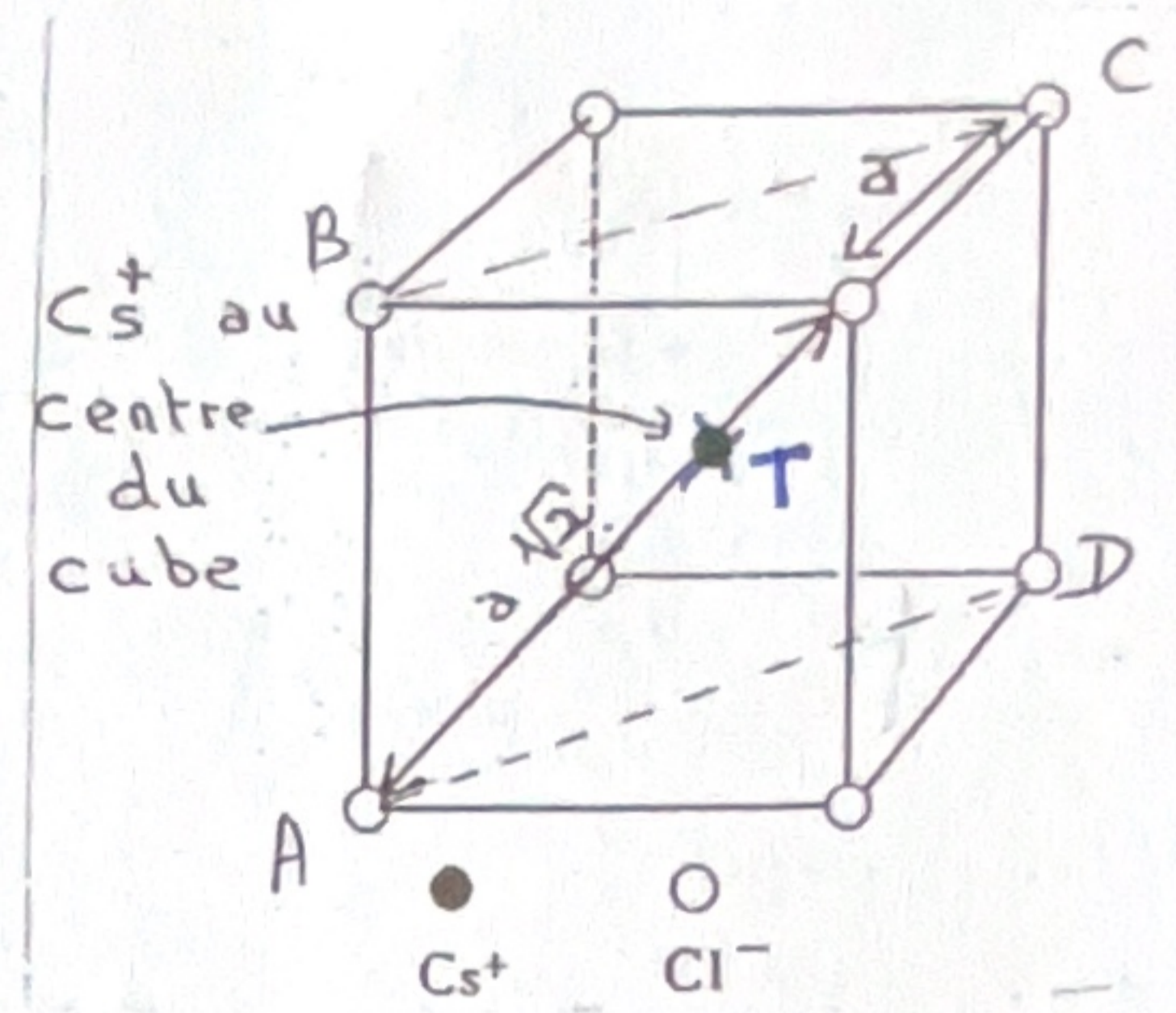
a) Description et coordinence

Première description :

- les Cl<sup>-</sup> décrivent un assemblage cubique simple
- les Cs<sup>+</sup> occupent le centre des cubes

Deuxième description :

- les Cl<sup>-</sup> décrivent un assemblage cubique simple
- les Cs<sup>+</sup> 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.

Cs<sup>+</sup> tqt à 8Cl<sup>-</sup> : 4 dans plan sup, 4 dans plan inf

2<sup>e</sup> description : de même pour Cl<sup>-</sup>

b) Intervalle de paramètre cristallin

Contact cation-anion le long de la diagonale du cube :  $r^+ < r^-$

$$AC = 2r^+ + 2r^- = 2(r^+ + r^-)$$

$$\text{Cube de côté } a : BC^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$AC^2 = AB^2 + BC^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$\Rightarrow AC = 2(r^+ + r^-) = a\sqrt{3} \quad (1)$$

toujours vérifiée pour cette structure

Contact éventuel entre les anions s'ils sont suffisamment gros / cation :

Contact le long de l'arête du cube : suivant AB :

$$2r^- \leq a \quad (2)$$

Condition sur le paramètre cristallin :

$$x = \frac{r^+}{r^-} < 1$$

$$\frac{2(r^+ + r^-)}{2r^-} \geq \frac{a\sqrt{3}}{a}$$

$$\Rightarrow x + 1 \geq \sqrt{3}$$

$$\Rightarrow x \geq \sqrt{3} - 1$$

$$\Rightarrow x \geq 0,73$$

Coordinence (8,8)

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

Rg: si  $x = 1$   
 $\Rightarrow$  cf structure métallique (CM3)

Pour  $x \in ]0,73, 1[$

cations et anions tqt entre eux mais pas les anions

Pour  $x = 0,73$  :

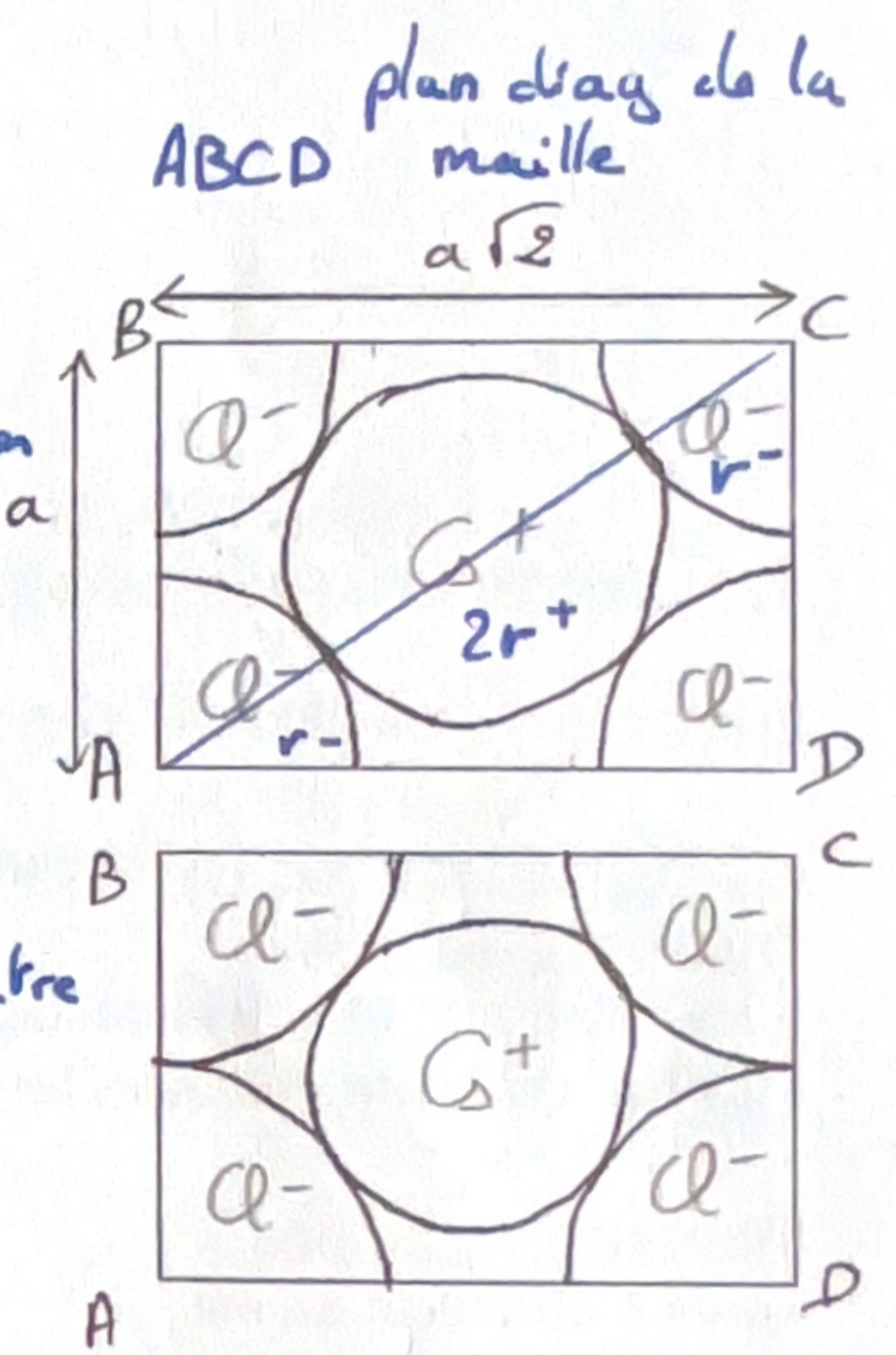
Cations et anions tqt et anions tqt

AN: Pour CsCl :  $r(\text{Cs}^+) = 169 \text{ pm} = 169 \cdot 10^{-12}$   
 $r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm} = 181 \cdot 10^{-12}$

$x = 0,93$  les anions Cl<sup>-</sup> ne sont pas tqt entre eux

Rg: Pour  $x < 0,73$ , on ne peut plus avoir de coordinence (8,8)  $\Rightarrow$  structure coordinence (6,6)

Contact cation-anion



anions tqt entre eux

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 Cl<sup>-</sup> décrivent un assemblage cfc
- les Na<sup>+</sup> occupent toutes les lacunes octaédriques

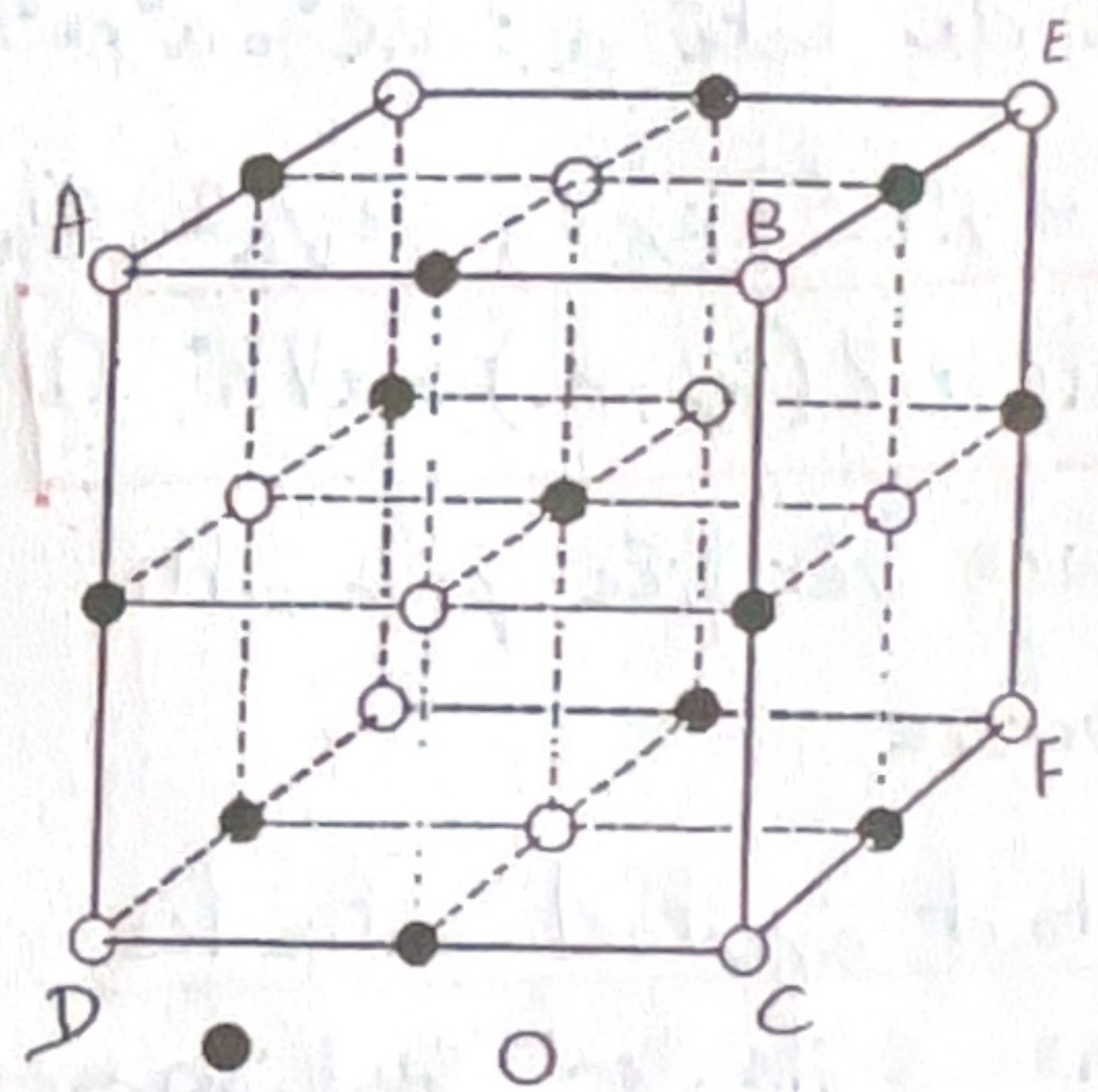
Deuxième description :

- les Cl<sup>-</sup> décrivent un cfc.
- les Na<sup>+</sup> décrivent un cfc décalé d'une demi-arête.

- chaque Na<sup>+</sup> est entouré de 6 Cl<sup>-</sup> : coordinence 6 pour Na<sup>+</sup>.

- chaque Cl<sup>-</sup> est entouré de 6 Na<sup>+</sup> : coordinence 6 pour Cl<sup>-</sup>.

Coordinence 6-6 (6 pour Na<sup>+</sup>, 6 pour Cl<sup>-</sup>)



lacune octaédrique : délimitée par 6 sphères,

- 1 au centre
- au milieu de chaque arête (cf UF)

⇒ Na<sup>+</sup> entouré de 6 Cl<sup>-</sup> ⇒ coordinence 6 pour Na<sup>+</sup> de même

Cl<sup>-</sup> entouré de 6 Na<sup>+</sup> ⇒ Coordinence de 6 pour Cl<sup>-</sup>

Coordinence (6,6)

Na<sup>+</sup> ← Cl<sup>-</sup>

Contact obligatoire entre anion et cation le long d'une arête du cube

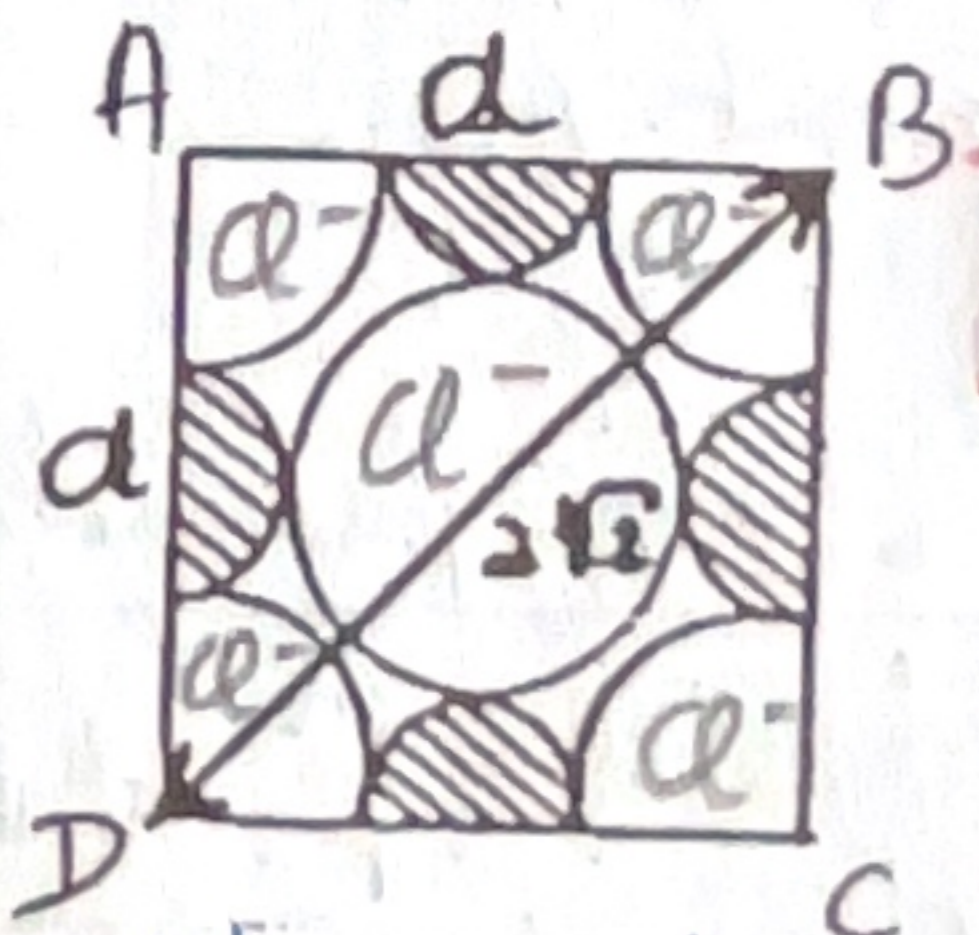
$$AB = r^- + 2r^+ + r^- = a \Rightarrow \boxed{2(r^+ + r^-) = a} \text{ (1)}$$

Contact éventuel entre anions le long de la diagonale du carré

$$BD^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \quad BP = a\sqrt{2}$$

$$r^- + 2r^- + r^- \leq BD \quad \boxed{4r^- \leq a\sqrt{2}} \text{ (2)}$$

type NaCl  
Face du cube



Condition sur le paramètre cristallin

$$\text{(1)} \quad \frac{2(r^+ + r^-)}{4r^-} = \frac{a}{a\sqrt{2}}$$

$$\Rightarrow \frac{r^+}{r^-} + 1 \geq \frac{2}{\sqrt{2}}$$

$$\Rightarrow x \geq \sqrt{2} - 1$$

$$\boxed{a \geq 0,41}$$

$0,41 \leq x < 0,73$  Coordination (6,6)  
chaque cation est tgh à 6 anions et  
inversement

pour  $x = 0,41$  en plus, les anions sont tgh entre  
eux.

AM :  $r(\text{Na}^+) = 95 \text{ pm}$

$r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$

$x = 0,52$  Coordination (6,6), mais les

$\text{Cl}^-$  ne sont pas tgh entre eux

b) Structure type ZnS (Blende)

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

Première description :

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

Deuxième description :

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

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

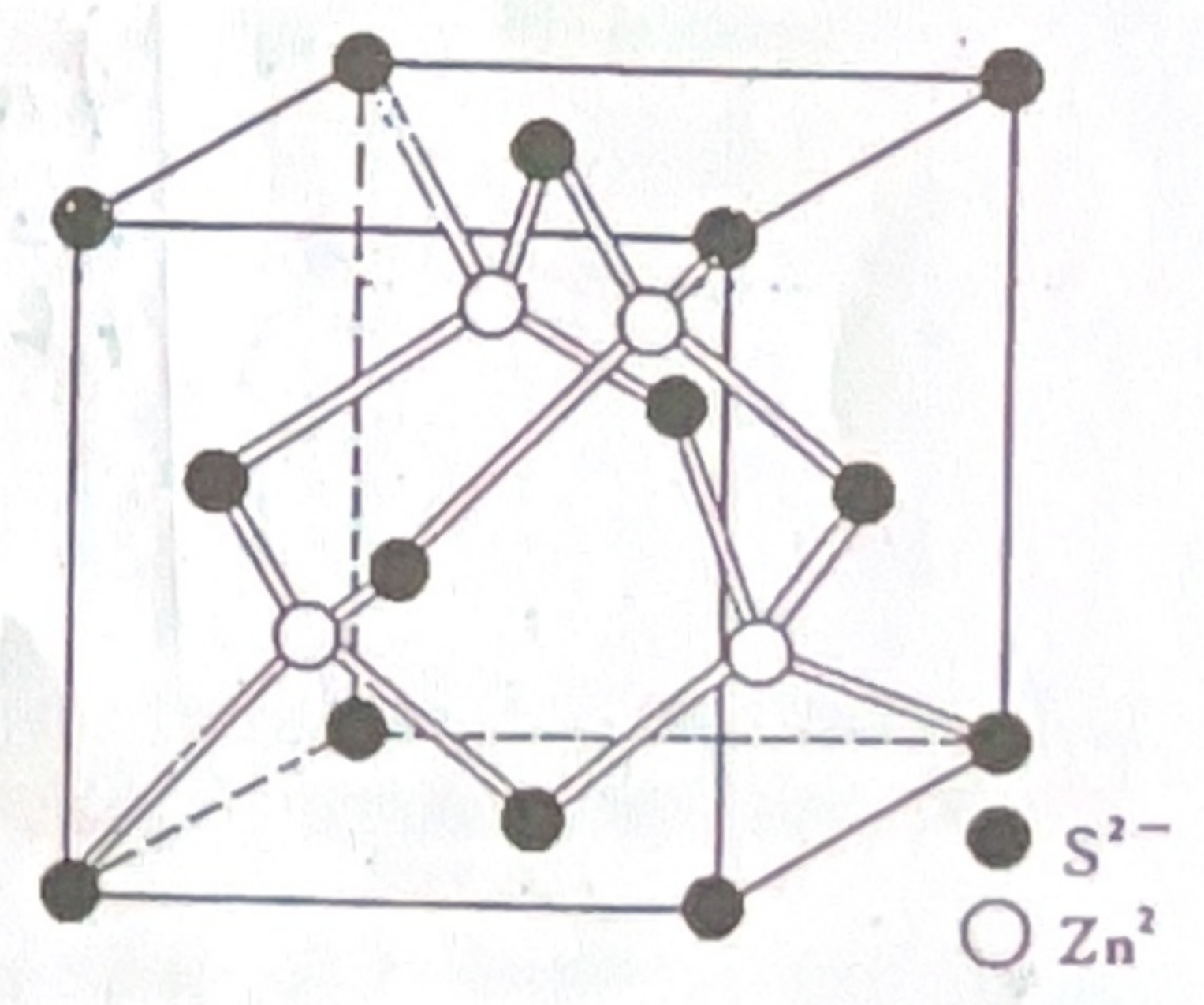
Remarque : Il existe une autre variété allotropique de ZnS appelée ZnS Würtzite à structure hexagonale :

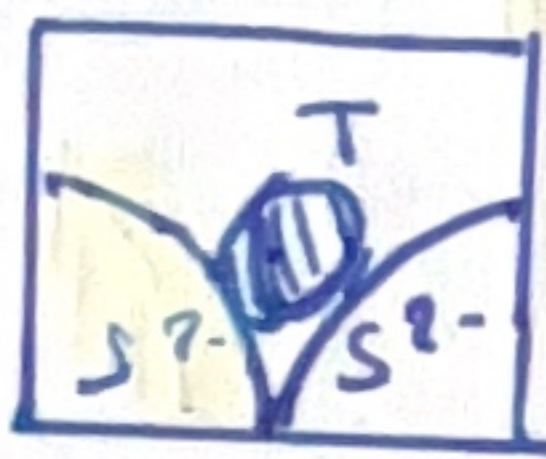
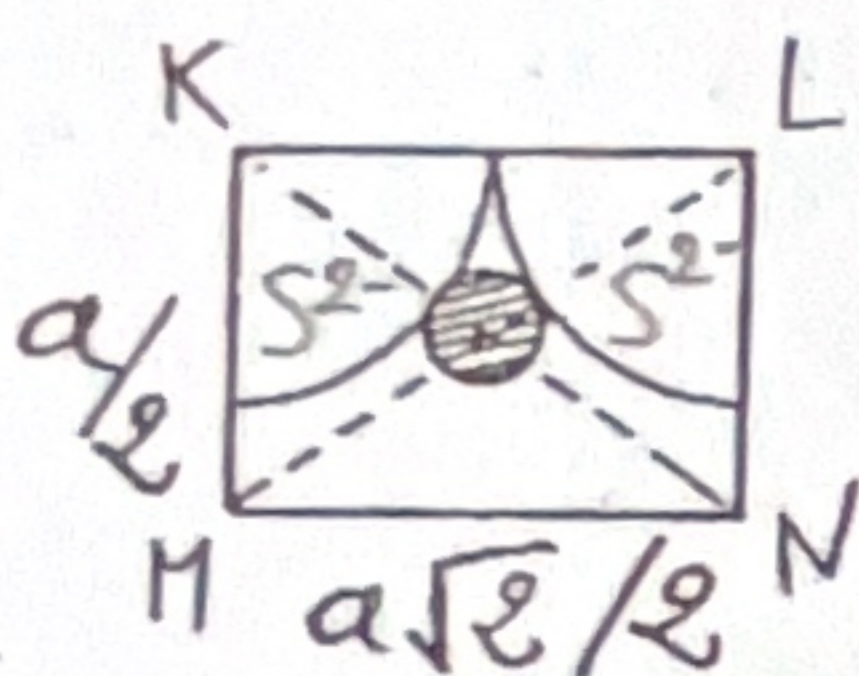
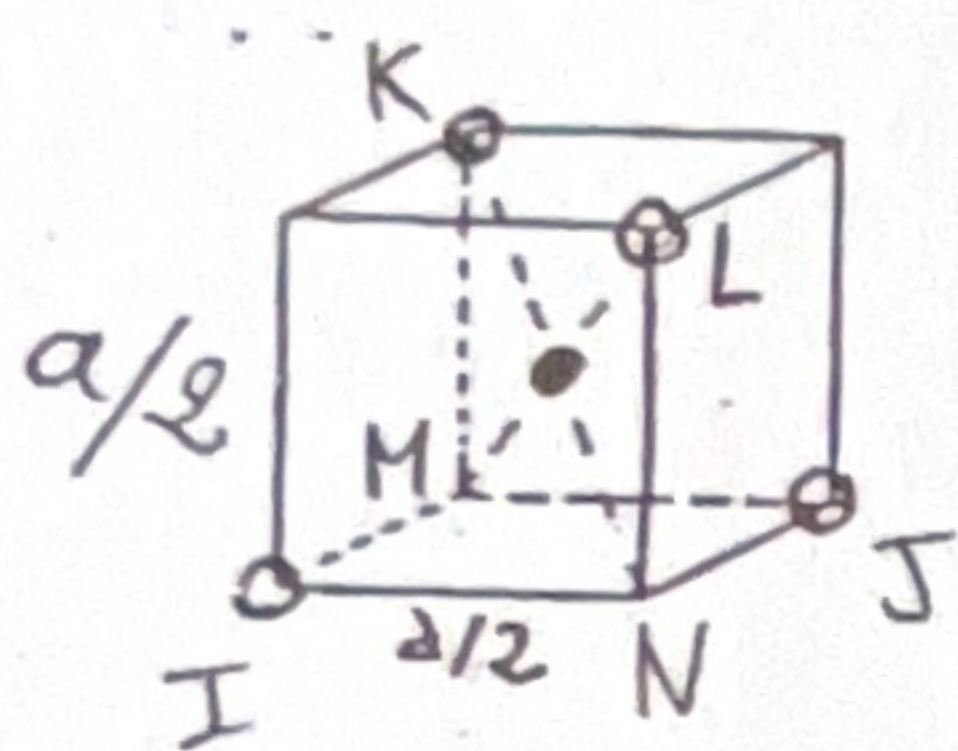
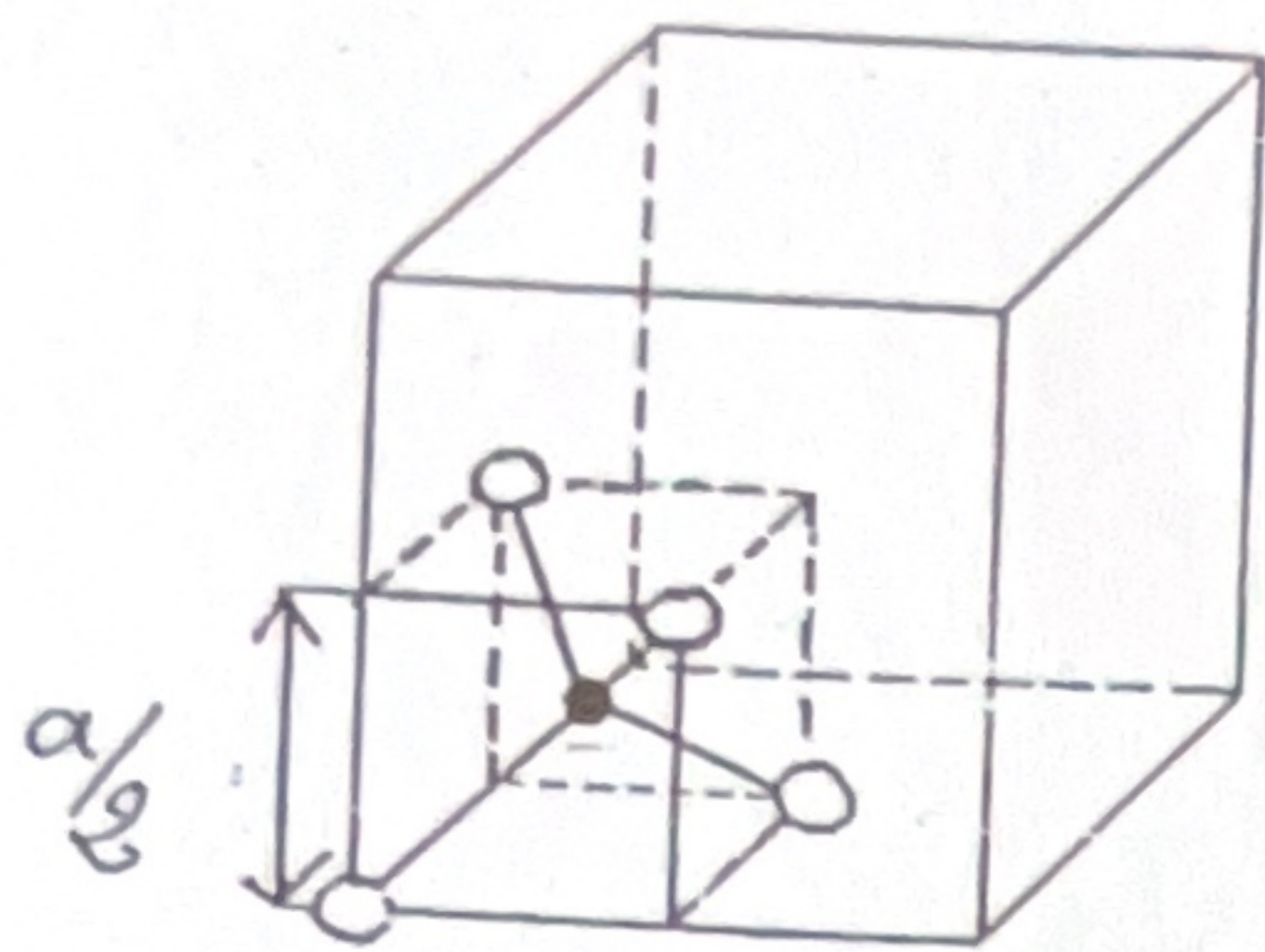
- les ions  $\text{Zn}^{2+}$  constituent un réseau hexagonal compact
- les ions  $\text{S}^{2-}$  occupent la moitié des lacunes tétraédriques.

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

Coordination (4,4)

lacune tétraédrique délimitée par 4 sphères. Une lacune pour chaque sommet du cube délimitée par 1 ion au sommet et les 3 ions au milieu des 3 faces adjacentes (fin CH3)





même dessin dans le plan IJMN

chaque lacune est au centre d'un tétraèdre IJKL dans un cube de côté  $\frac{a}{2}$   
 Contact obligatoire cation-anion le long de la diagonale d'un cube de côté  $\frac{a}{2}$   
 diag du carré de côté  $\frac{a}{2}$

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

diag du cube de côté  $\frac{a}{2}$   
 $KN^2 = KL^2 + LN^2 = \frac{a^2}{2} + \frac{a^2}{4} = \frac{3a^2}{4}$

$$KN = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$r^- + 2r^+ + r^- = KN$$

$$\Rightarrow 2(r^+ + r^-) = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad (1)$$

Contact éventuel entre anions le long de KL

$$2r^- \leq KL \Rightarrow 2r^- \leq \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

$$\frac{2(r^+ + r^-)}{2r^-} \geq \frac{a\sqrt{3}\sqrt{2}}{2a}$$

$$x + 1 \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \quad x \geq \frac{\sqrt{3}}{2} - 1 = 0,22$$

$$0,22 \leq x < 0,41 \quad \text{Coordination } (9,9)$$

chaque cation est tqt à 4 anions et inversement  
 $x = 0,22$  en plus les anions sont tqt entre eux

Pour ZnS (blende)  $x = 0,38$   
 $0,41 < x < 0,73$  coord (6,6)  
 $0,73 < x < 1$  coord (8,8)

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

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

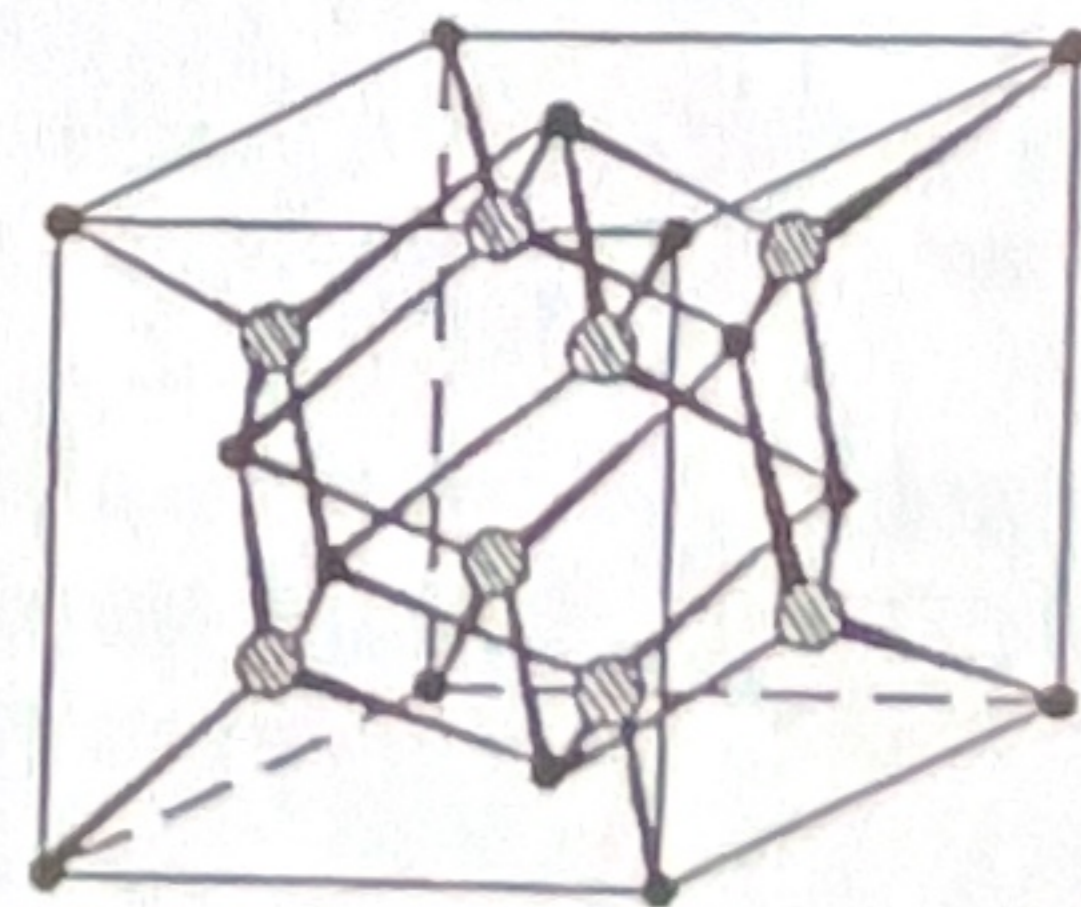
$\Delta$  Cristal globalement neutre.  $\text{CaF}_2$  : Vu la différence de charges, il

faut 2x plus de  $\text{F}^-$  que de  $\text{Ca}^{2+}$

•  $\text{Ca}^{2+}$  : cfc

•  $\text{F}^-$  toute les lacunes tétraédriques correspondant à chaque sommets du cube

$\Rightarrow$  Coordination (8,4)  
 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 8 \text{F}^-$



•  $\text{Ca}^{2+}$   
 •  $\text{F}^-$

## 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

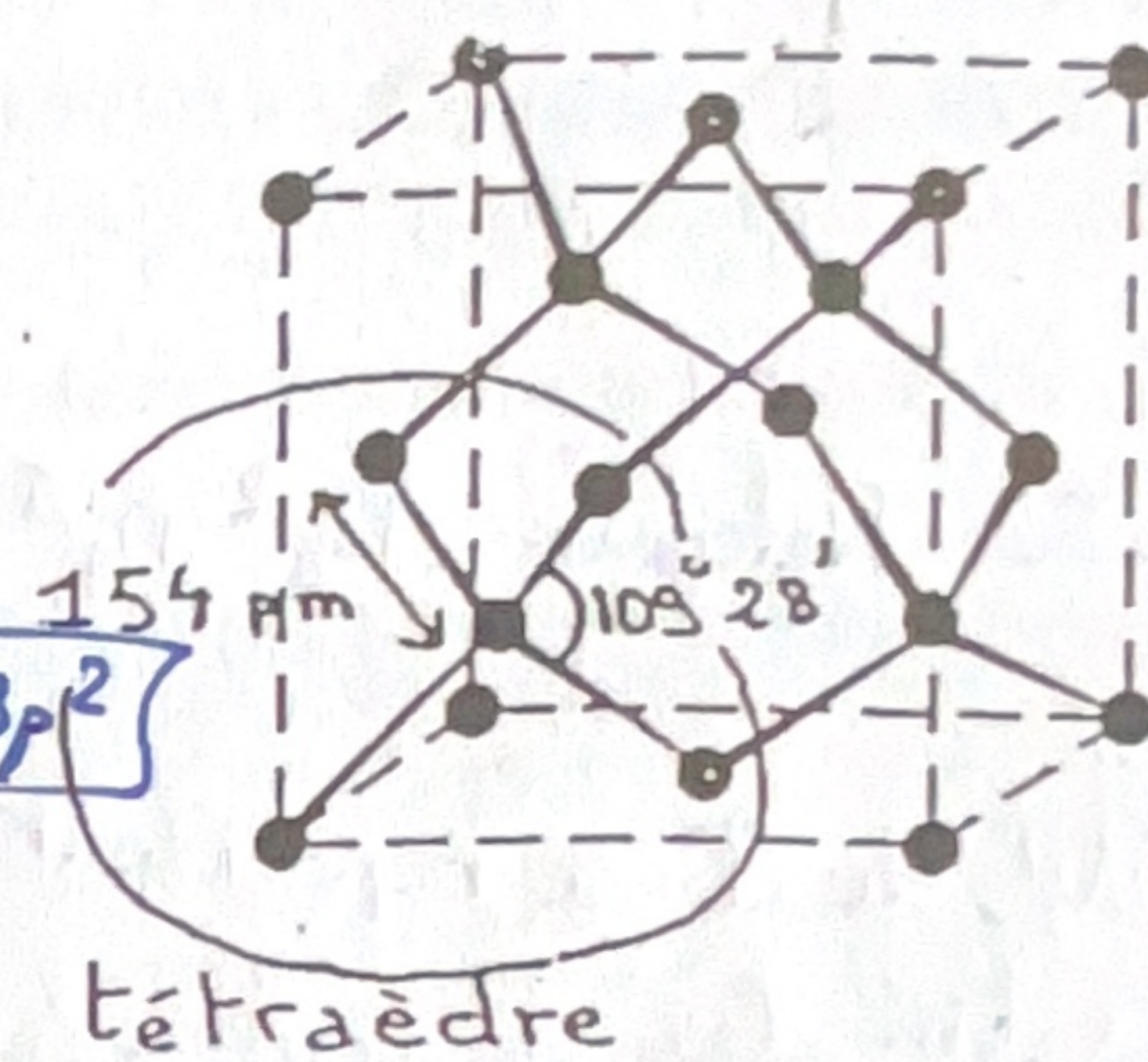
Ex 1. Diamant : Macromolécule tridimensionnelle. (géométrie identique à ZnS Blende).

<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.

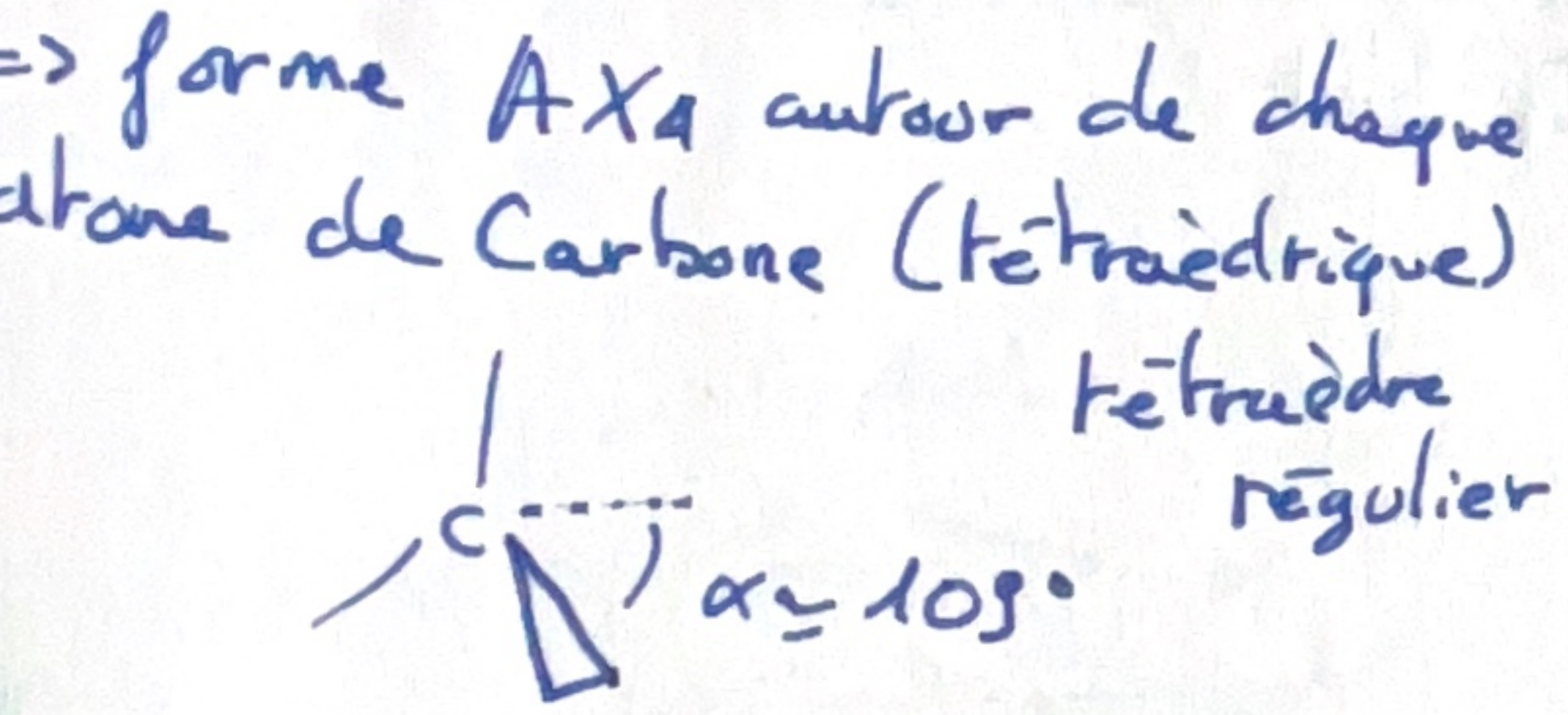
$D_{C-C} = 154 \text{ pm}$ .  $E_l = 346 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (énergie qu'il faut fournir à la liaison pour qu'elle se brise).

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



C: Z=6  $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 4e^-$  de valence  
qui vont former des liaisons simples

Si: Z=14  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 \rightarrow 4e^-$  de valence  
juste en dessous de C dans la classification.



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.

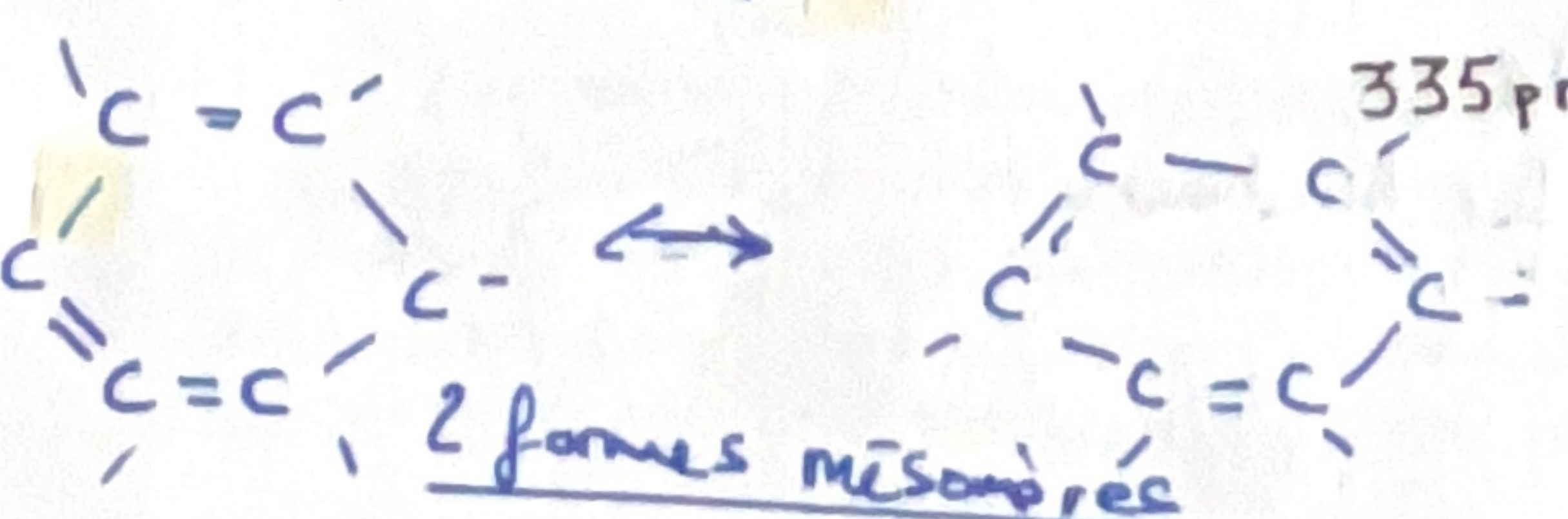
<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> Choisir graphite

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

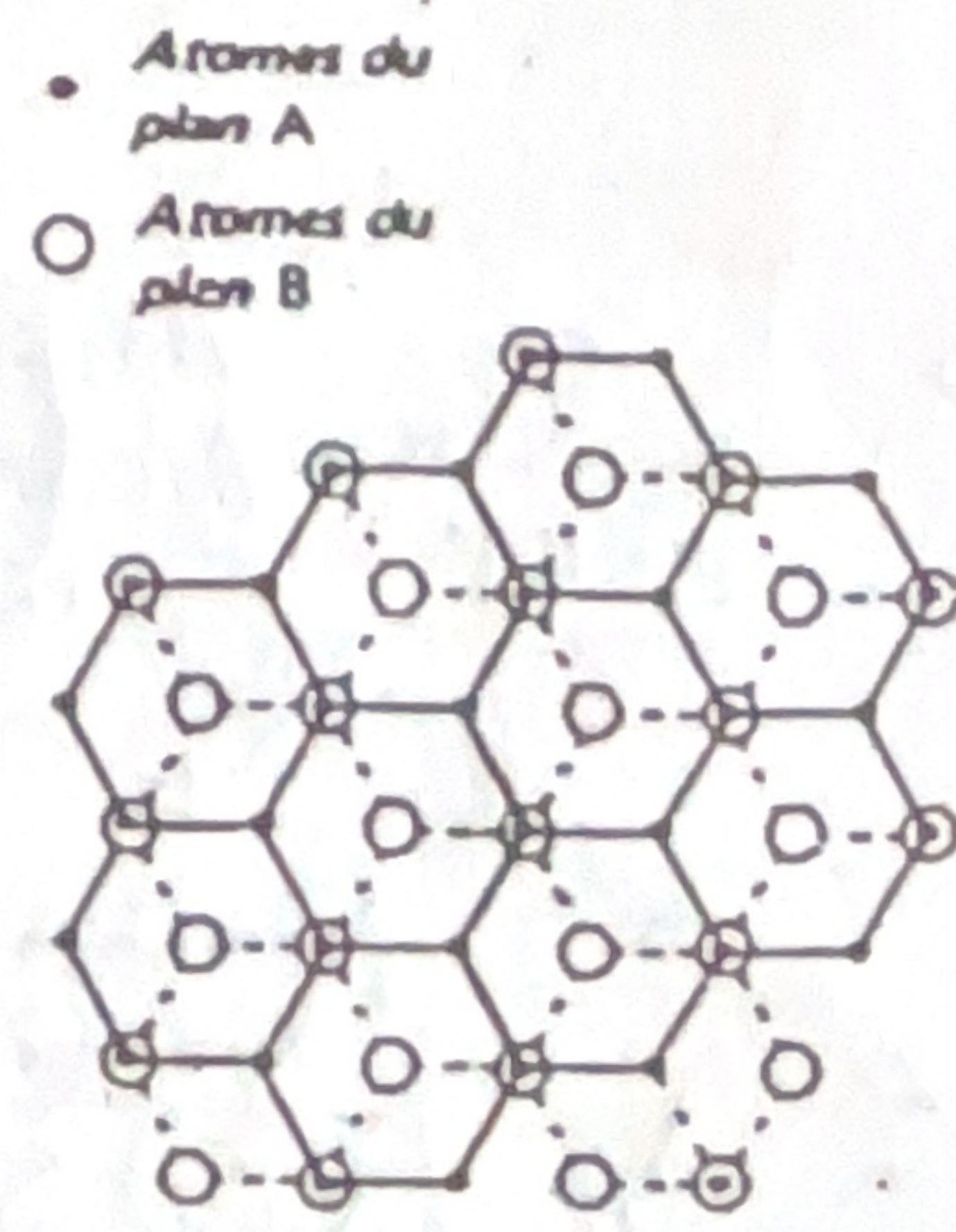
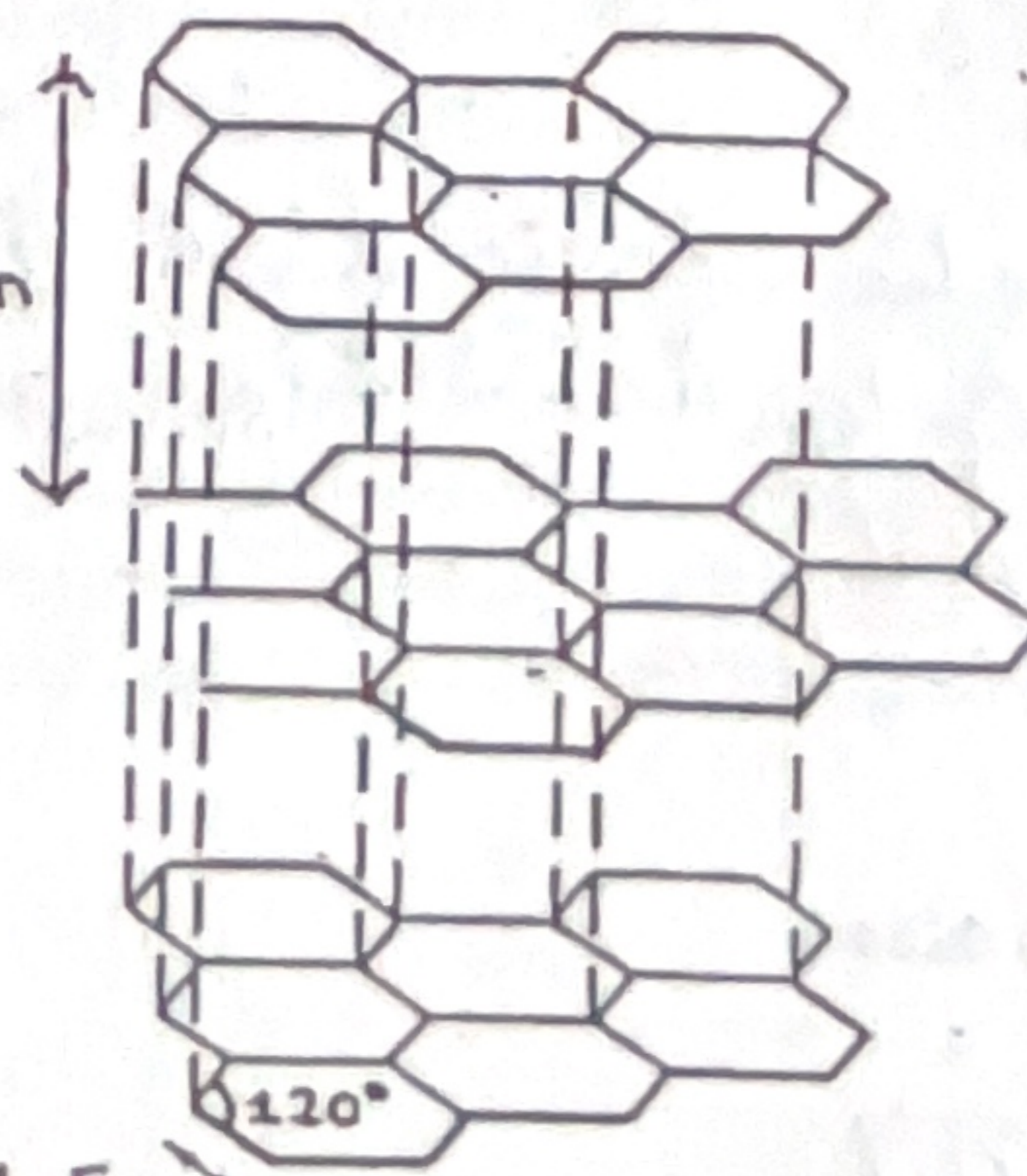
Existence d'électrons délocalisés au niveau de chaque macromolécule. Le graphite est donc conducteur.

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

Pour le graphite:  $\cdot\dot{C}\cdot$   $4e^-$  de valence  
Structure triangulaire ( $AX_3$ ) autour de chaque carbone



La structure réelle est "entre les 2"  
 $1e^-$  par atome est délocalisé sur le cycle



$6e^-$  délocalisés qui permettent la conduction elec.

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).

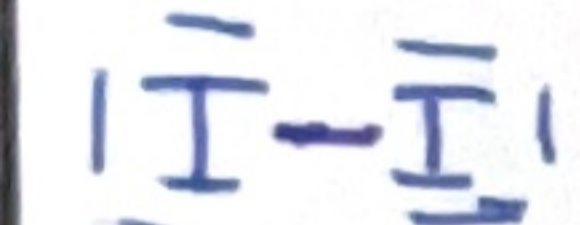
Liaison hydrogène : Liaison de nature électrostatique s'exerçant entre l'hydrogène d'une liaison A-H fortement polarisée (A très électronégatif) et d'un atome B d'une molécule possédant un doublet libre. Elle est due à une interaction dipôle-dipôle. Elle est plus forte qu'une liaison de Van Der Waals,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

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

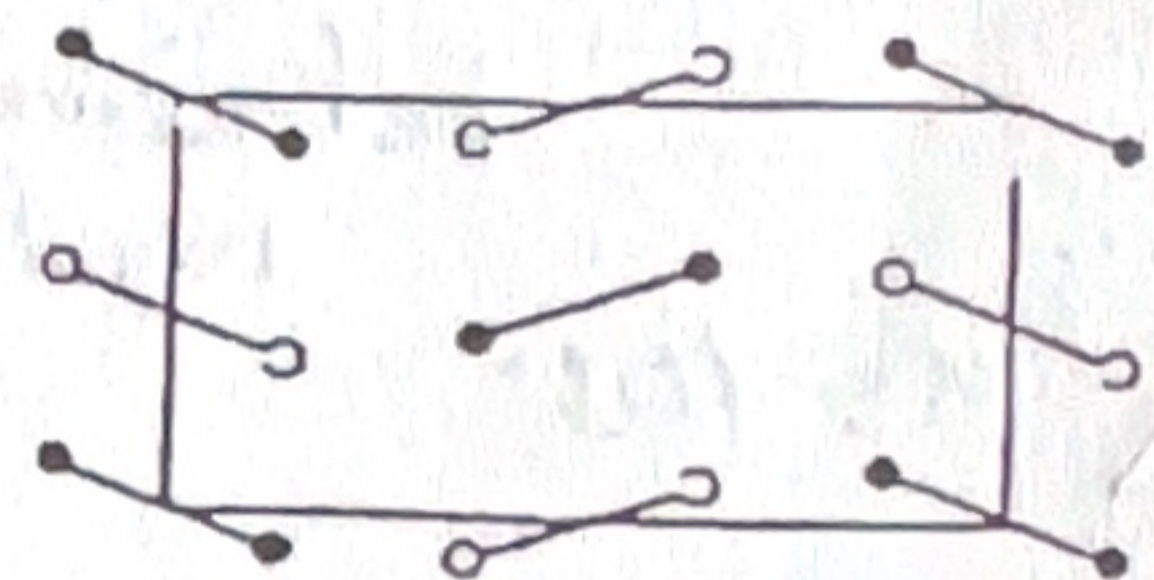
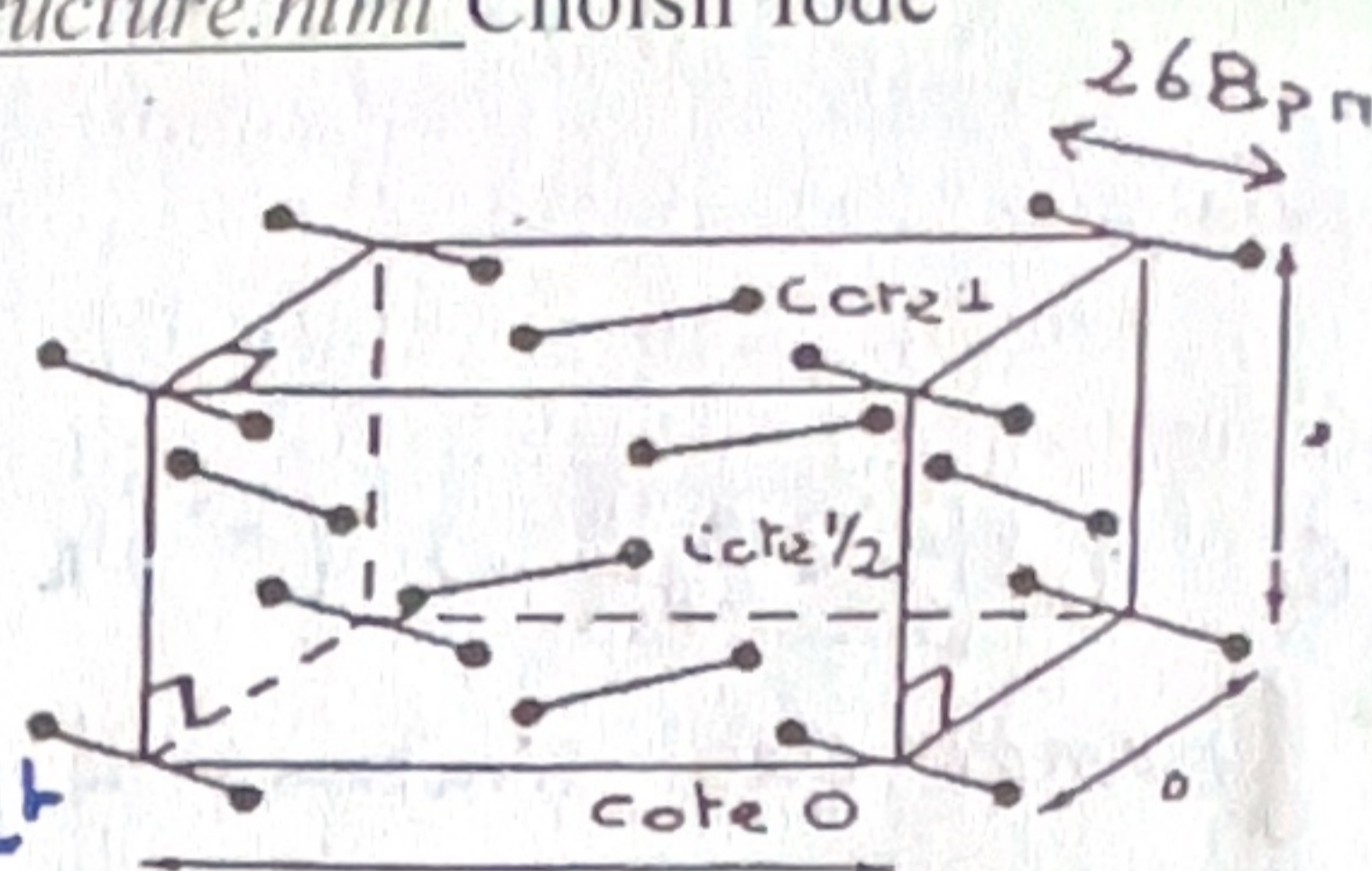
<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> Choisir Iode

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

I:  $Z=53$  Halogène  $n_s^2 n_p^5$



Les DNL de I se repoussent entre 2 molécules, d'où le changement d'orientation des molécules. Les centres des molécules de  $I_2$  sont disposés suivant un pavé à faces centrées

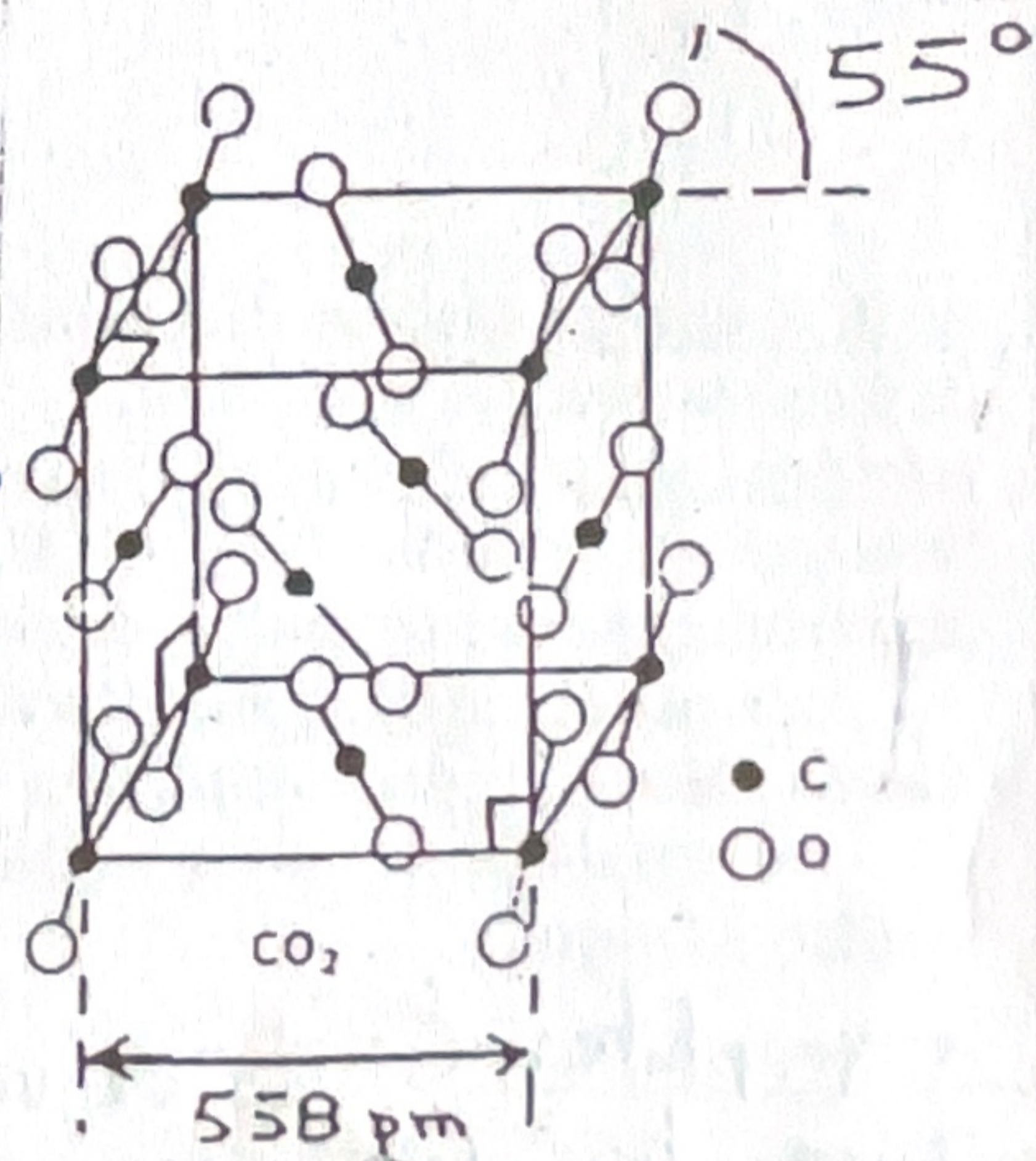


Projection sur  $(0, \bar{1})$   
 ● 1 aux cotes 0 et 1  
 ○ 1 à la cote 1/2

Exemple 2.  $CO_2$  (les C forment un réseau cubique faces centrées)

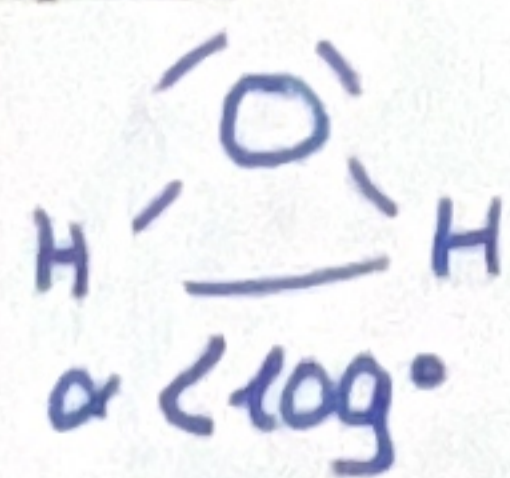
O:  $Z=8$   $1s^2 2s^2 2p^4$   $\langle O=C=O \rangle$   $AX_2$  linéaire

• Les carbones forment un cfc  
 • Chgt d'orientation des molécules à cause des DNL de O qui se repoussent.

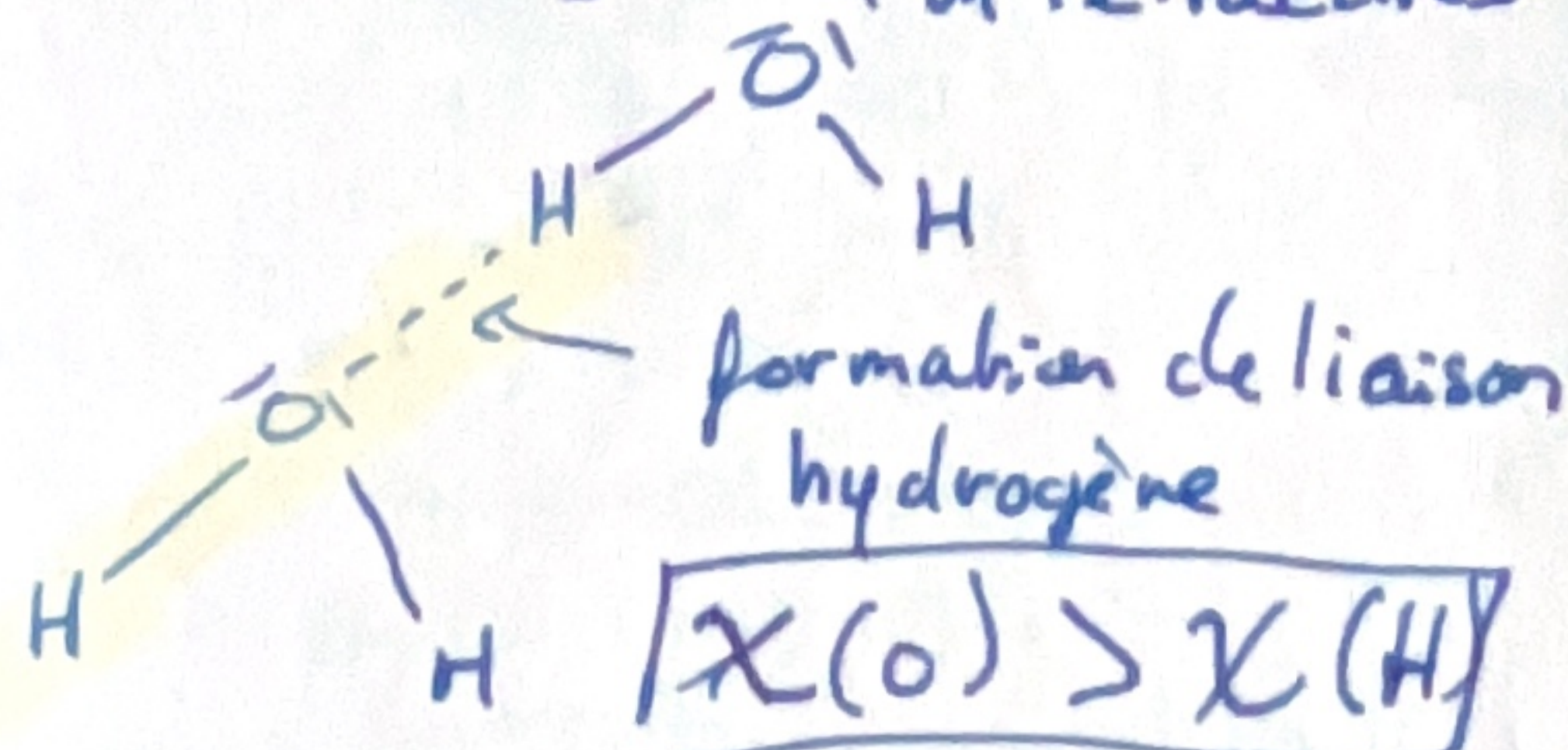


Exemple 3.  $H_2O$  (glace)

$H_2O$



$AX_2E_2$  courbée dérivée d'une  $AX_4$   
 Autour de O, les  $4e^-$  sont suivent les hauteurs d'un tétraèdres



O attire d'abord les  $e^-$  de la liaison covalente

