

### 3 Cristaux ioniques.

#### 3.1 liaison ionique.

\* interactions électrostatiques entre ions considérés comme sphères dures

=> 2 éléments avec grande  $\neq X$

\* contacts entre anions et cations (chaque cation s'entourant du max d'anions possible) + électroneutralité globale

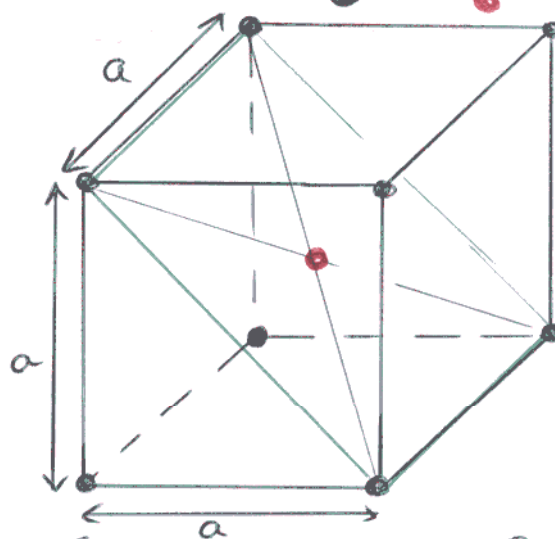
\* description: les petits ions (rayon  $r$ ) occupent sites du réseau constitué par les gros (rayon  $R$ ).

\* énergie de cohésion:  $E_c \approx -1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

\* propriétés: mauvais conducteurs, durs mais cassants.

#### 3.2. Structure type chlorure de césium CsCl

\* réseau cubique simple de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cs}^+$  au centre site cubique



=  $8 \times \frac{1}{8} = 1$  ion  $\text{Cl}^-$   
pour 1  $\text{Cs}^+$   
(électroneutralité.)

on a aussi réseau cubique simple  $\text{Cs}^+$

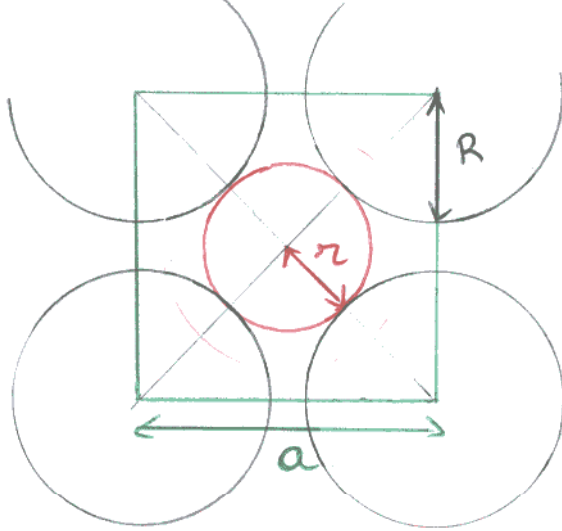
=,  $\boxed{\text{Cs}^+/\text{Cl}^- = \text{Cl}^-/\text{Cs}^+ = [8]}$

\* paramètre de maille.

contact sur grande diagonale  $\Rightarrow 2r+2R = a\sqrt{3}$

$$\boxed{r+R = \frac{a\sqrt{3}}{2}} \text{ bien vérifié.}$$

\* pas de contact entre ions de même charge  $\Rightarrow 2R < a$



$$\Leftrightarrow 2R\sqrt{3} < 2r+2R.$$

$$\Leftrightarrow R[\sqrt{3}-1] < r.$$

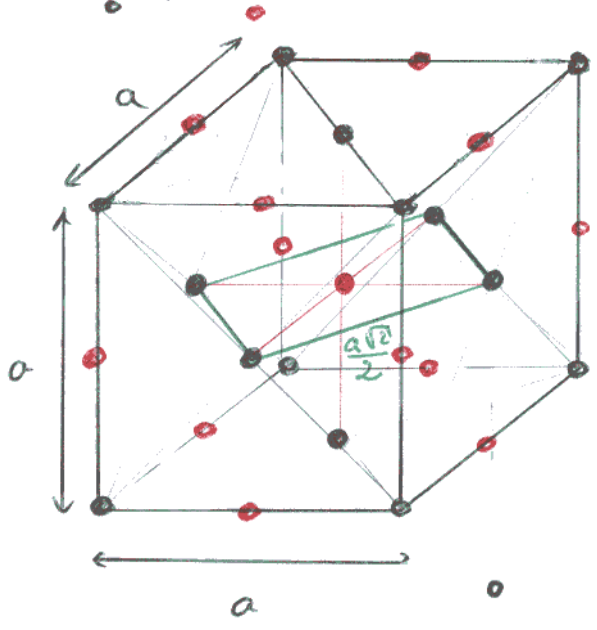
$$\text{Ababilité site cubique : } \sqrt{3}-1 < \frac{r}{R} < 1 \\ \leq 0,732$$

$$\text{ici } r = r^+ = 169 \text{ pm}$$

$$R = r^- = 181 \text{ pm.}$$

### 3.3 Structure type chlorure de sodium NaCl.

\* réseau cfc de  $Cl^-$ ,  $Na^+$  au centre sites octaédriques.



$\Rightarrow 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  ions  $Cl^-$   
 pour  $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$  ions  $Na^+$  (électroneut.).

on a aussi: réseau cfc de  $Na^+$

$\Rightarrow Na^+ / Cl^- = Cl^- / Na^+ = [6]$

\* paramètre de maille.

contact sur arête  $\Rightarrow 2r + 2R = a$ .

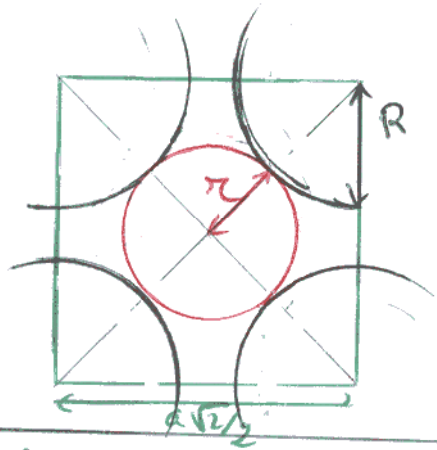
$r + R = \frac{a}{2}$  bien vérifié.

\* pas de contact entre ions de même charge  $\Rightarrow 4R < a\sqrt{2}$

(diagonale d'une face).

$\Leftrightarrow 4R < 2\sqrt{2}(R+r)$

$\Leftrightarrow R[\sqrt{2}-1] < r$



Stabilité site octaédrique :  $\sqrt{2}-1 < \frac{r}{R} < 1$   
 $\approx 0,414$ .

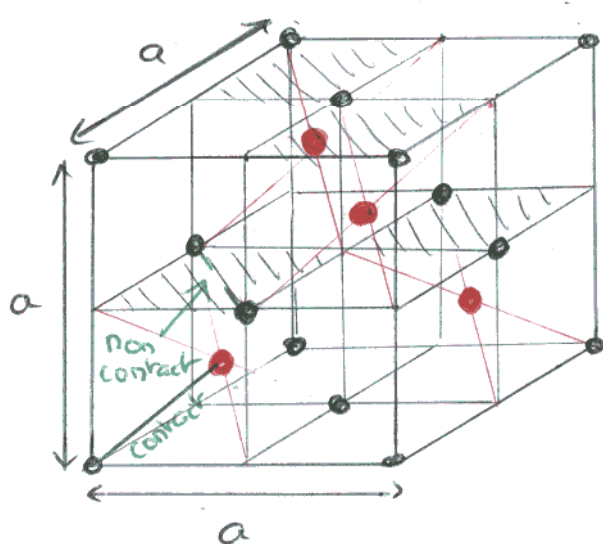
ici  $r = r^+ = 97 \text{ pm}$   $R = r^- = 181 \text{ pm}$ .

### 3.4 Structure de type blende $\text{ZnS}$

variété cubique du sulfure de zinc

\* réseau cfc de  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  au centre d'un site

tétraédrique sur deux.



$= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ ions } \text{S}^{2-}$   
 pour 4 ions  $\text{Zn}^{2+}$   
 (électronéut.)

on a aussi réseau cfc de  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{S}^{2-}$  au centre site  $\frac{1}{2}$ )

$$\Rightarrow \boxed{\text{Zn}^{2+} / \text{S}^{2-} = \text{S}^{2-} / \text{Zn}^{2+} = [4]}$$

\* paramètre de maille.

contact sur 1/2 diagonale petit cube  $\Rightarrow r + R = \frac{1}{2} \left(\frac{a}{2}\right) \sqrt{3}$

$$\boxed{r + R = \frac{a\sqrt{3}}{4}}$$

moyennant vérifié (raison partiellement covalente, les "ions" ne sont plus sphériques)

\* pas de contact entre ions de même charge  $\Leftrightarrow 2R < \left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)$

(diagonale d'une face)

$$\Leftrightarrow R\sqrt{3} < \sqrt{2}(r + R)$$

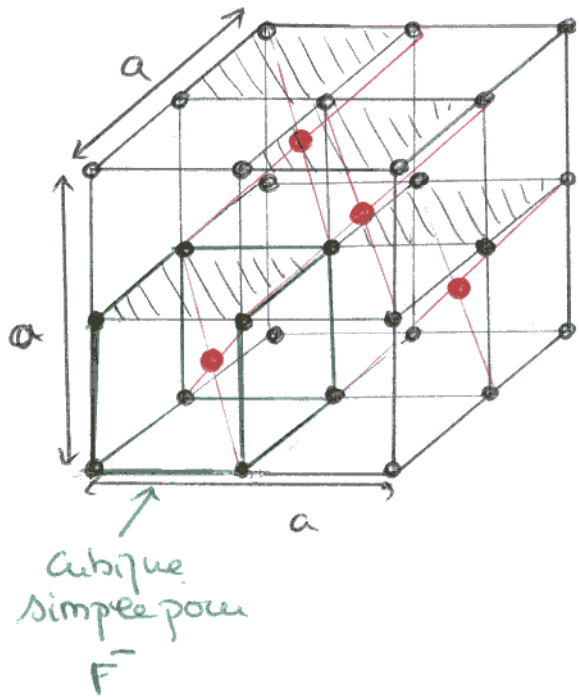
$$\Leftrightarrow R \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right] < r$$

Stabilité site tétraédrique  $\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 < \frac{\pi}{R} < 1$   
 $\approx 0,225$

ici  $\pi = \pi^+ = 74 \text{ pm}$   $R = \pi^- = 184 \text{ pm}$ .

3.5 Structure de type fluorine  $\text{CaF}_2$ .

réseau cubique simple de  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  au centre d'un site cubique sur deux.



$\Rightarrow 8 \times \frac{1}{8} + 12 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} + 1$   
 $= 8 \text{ ions } \text{F}^-$   
 pour 4 ions  $\text{Ca}^{2+}$   
 (électroneutr.)

on a réseau cfc de  $\text{Ca}^{2+}$  (dont les sites tétraédriques sont tous occupés par  $\text{F}^-$ )

$\Rightarrow \boxed{\text{Ca}^{2+} / \text{F}^- = [8] \quad \text{F}^- / \text{Ca}^{2+} = [4]}$

\* paramètre de maille.

contact sur  $\frac{1}{2}$  de diagonale petit cube.

$2\pi + 2R = \frac{a}{2} \sqrt{3} \Rightarrow \pi + R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$  bien vérifié

\* pas de contact entre ions de même charge

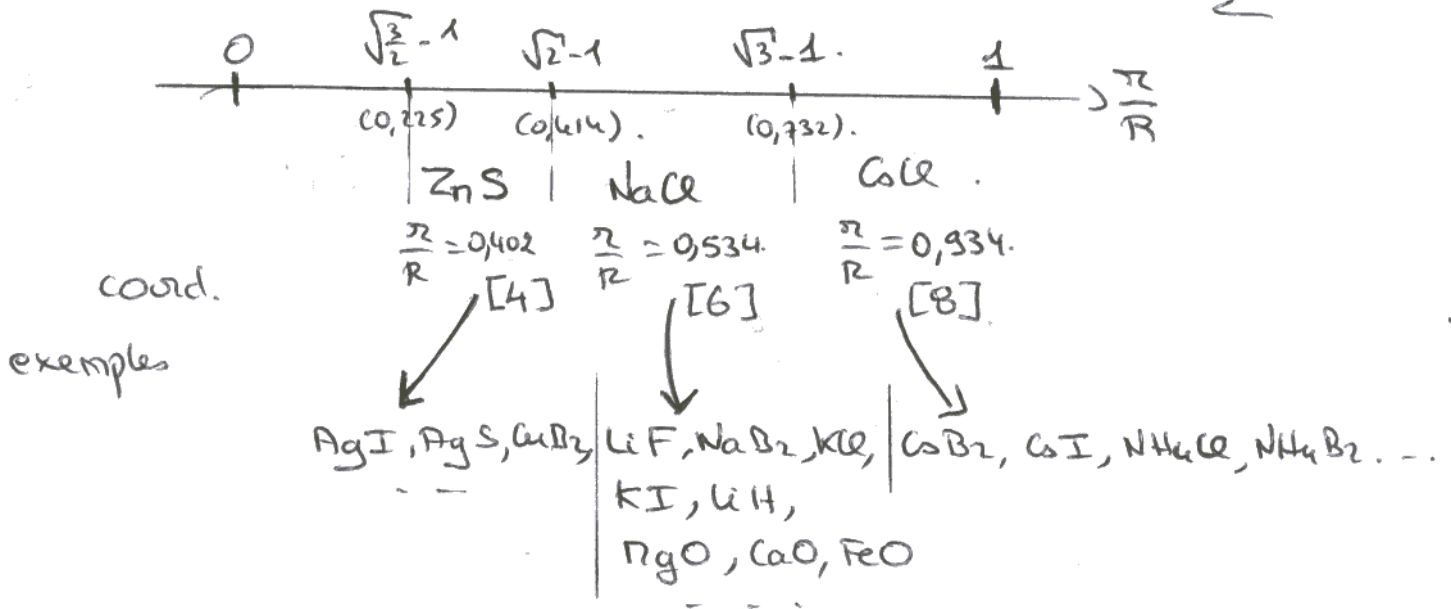
$2R < \frac{a}{2} \Leftrightarrow R < \frac{\pi + R}{\sqrt{3}} \Leftrightarrow R[\sqrt{3} - 1] < \pi \Leftrightarrow \sqrt{3} - 1 < \frac{\pi}{R} < 1$

### 3.6 filiation structurale.

\* les rayons ioniques sont tabulés (ils varient sensiblement selon l'environnement)

$\Rightarrow$  calculer  $\frac{r}{R}$ .

\* Lorsque plusieurs structures possibles, c'est celle de + grande coordination est stable (moindre énergie électrostatique) = pour ions de même charge absolue.

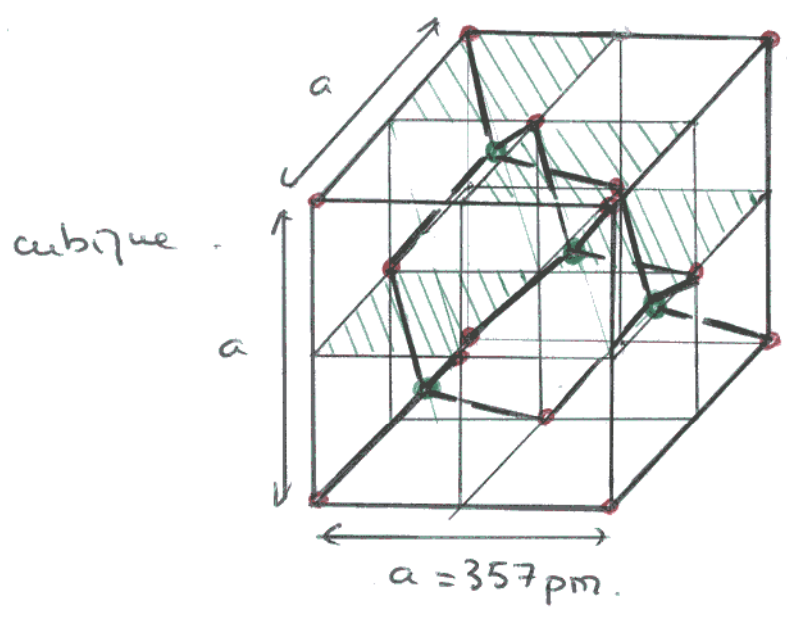


# 4. Cristaux covalents et moléculaires.

## 4.1 Cristaux covalents.

- \* Liaison covalente entre atomes identiques ou différents.
- \* énergie de cohésion  $E_c \approx -500 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .
- \* propriétés : isolants ou semi-conducteurs (les e<sup>-</sup> engagés ds liaison covalente), grande dureté

\* expl : C diamant.

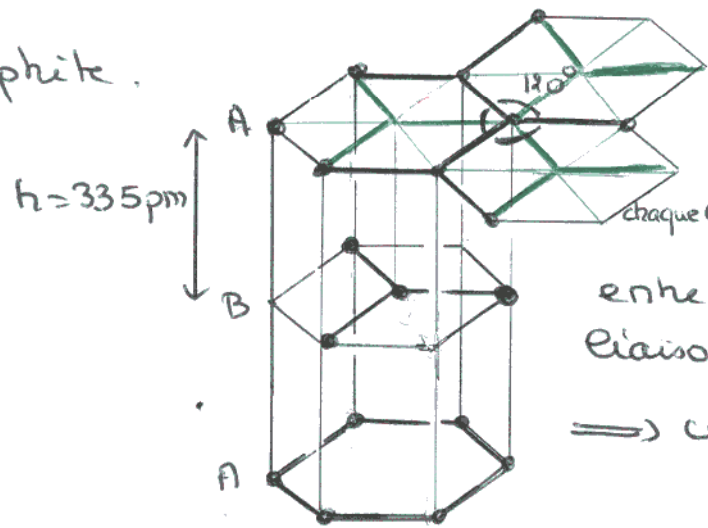


1 atome aux sommets et aux centres des faces  
 1 atome au centre d'un site tch / 2.

$C/C = [4]$ , chaque atome établit bien 4 liaisons covalentes.

$$d(C-C) = \frac{1}{2} \frac{a\sqrt{3}}{2} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 155 \text{ pm}$$

\* expl : C graphite.



Feuillets  
 $d(C-C) = 142 \text{ pm}$   
 chaque C : 3 liaisons covalentes

entre feuillets, liaisons  $\sqrt{d}$  de W (faibles)  
 $\Rightarrow$  clivage

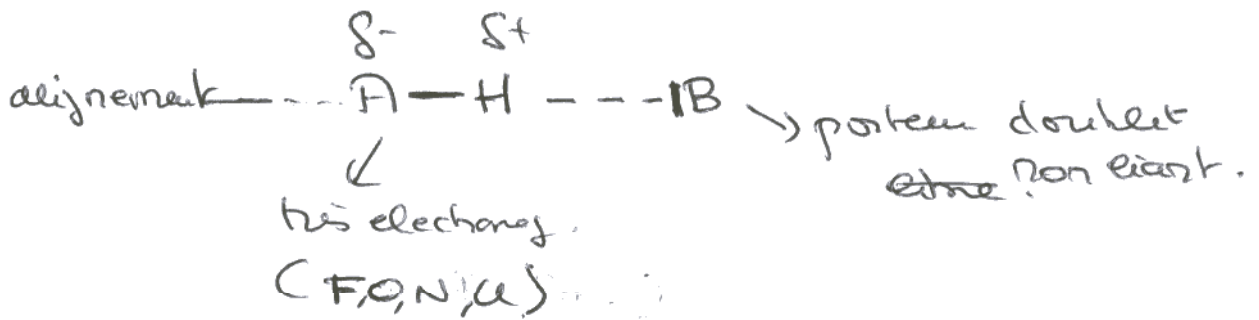
## 4.2 Cristaux moléculaires.

\* entre molécules:

- Liaisons Van der Waals : (dipôle-dipôle permanent ou induits) forces en  $\frac{1}{d^7}$   $E_p$  en  $\frac{1}{d^6}$

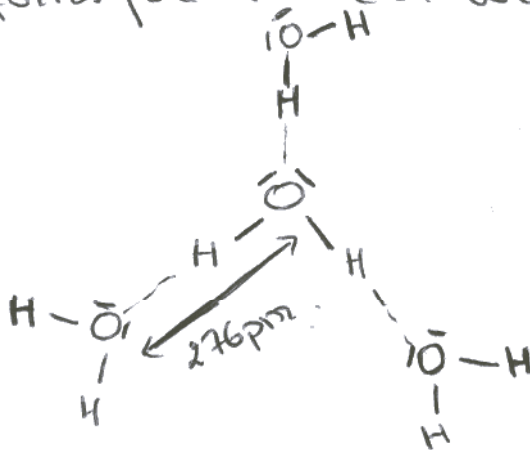
⇒ faibles, courtes distance.

- Liaisons hydrogène : lorsque l'on a :



⇒ + fortes que Van der Waals, + faibles que covalentes.

expl:



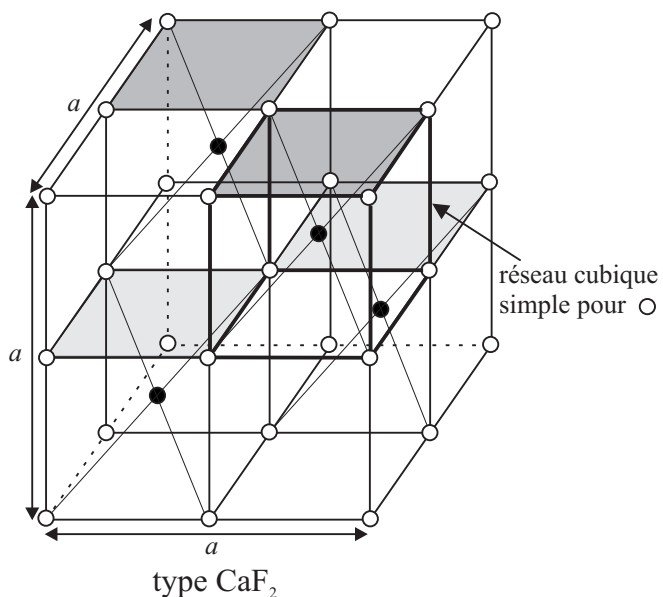
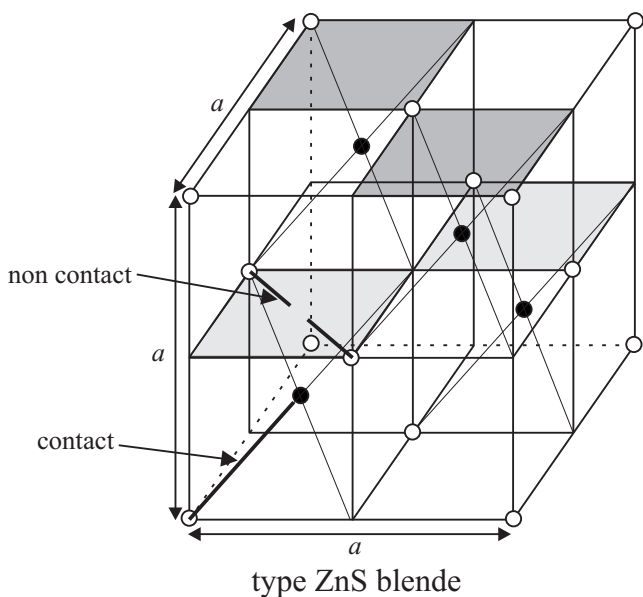
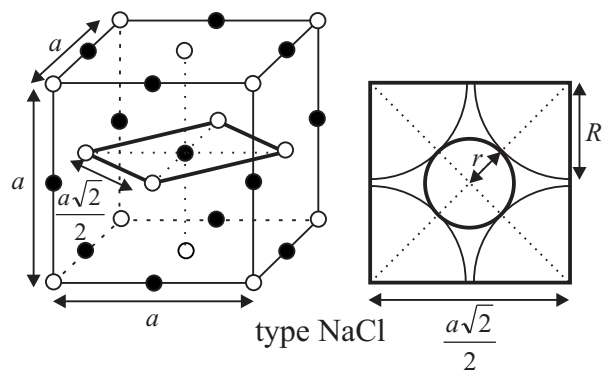
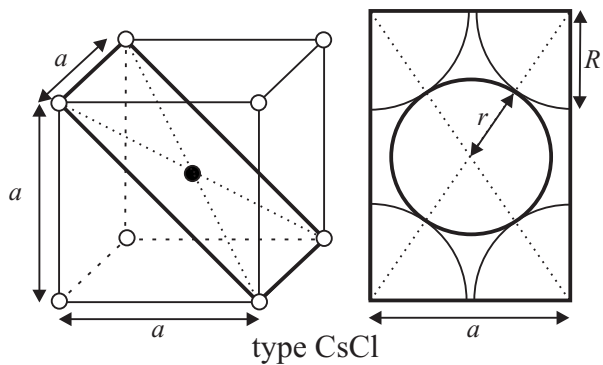
\* énergie de cohésion:  $E_c \approx -50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  faible.

\* propriétés : isolants, friables, faible  $T_f$  et  $T_{sub}$ .

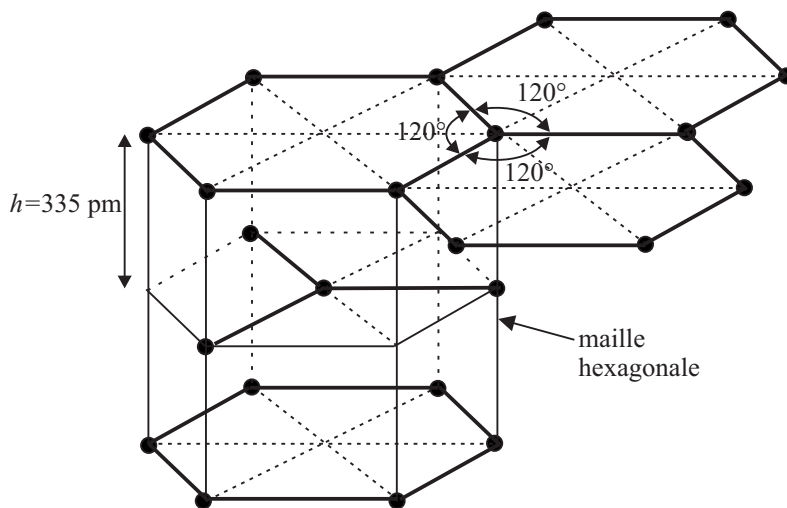
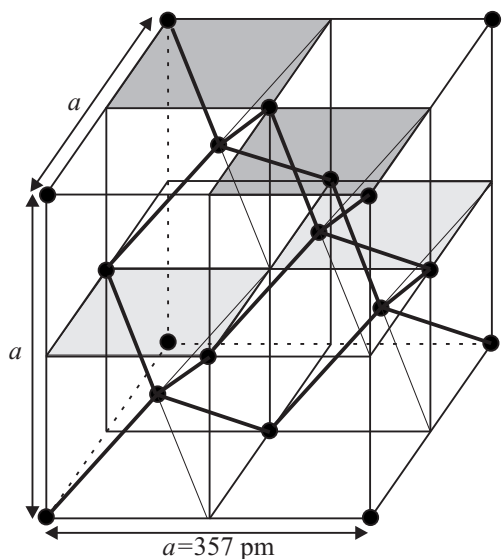
\* expl: diiode - décrit par maille orthorhombique.



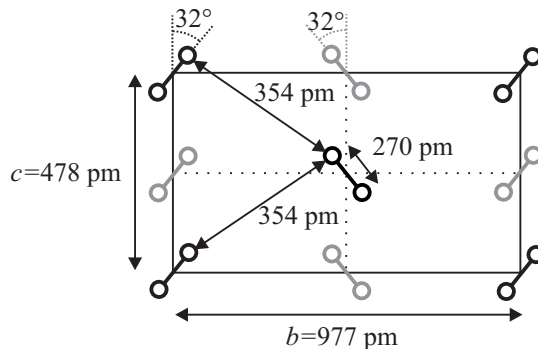
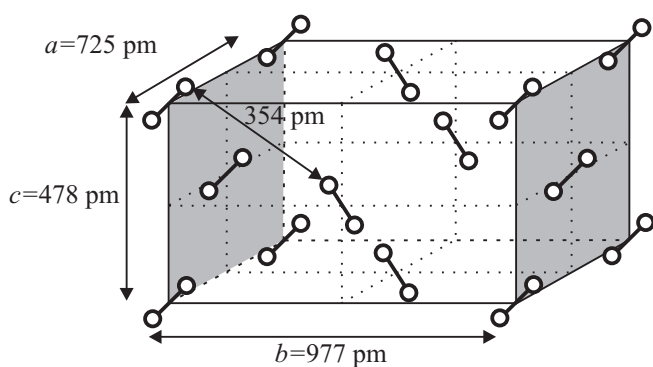
## Structures ioniques



## Exemples de structures covalentes: carbone diamant et graphite



## Exemple de structure moléculaire: diiode



# Nature des solides selon les liaisons chimiques entre leurs constituants

	cristal métallique	cristal ionique	cristal covalent	cristal moléculaire	polymère (structure non cristalline)
<b>constituants</b>	cations et électrons	cations et anions	atomes	molécules	molécules
<b>liaisons</b>	métalliques	coulombiennes	covalentes	<b>intramoléculaires :</b> covalentes <b>intermoléculaires :</b> V der Waals ou H	<b>intramoléculaires :</b> covalentes <b>intermoléculaires :</b> Van der Waals + enchevêtrement
<b>exemples</b>	Cu, Na, Al	NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C, Si	I <sub>2</sub>	polyéthylène, Caoutchouc
<b>température de fusion</b>	souvent élevée	élevée	très élevée	basse	moyenne
<b>propriétés mécaniques</b>	dur mais malléable	dur mais cassant	dur	friable	plastique
$\frac{1}{V} \left( \frac{V}{T} \right)_p$	élevé	faible	faible	élevé	faible
<b>conductivité électrique</b>	élevée	médiocre	faible	nulle	nulle
<b>propriétés magnétiques</b>	paramagnét.	diamagnét.	diamagnétique	diamagnétique	diamagnétique
<b>solubilité dans :</b> eau (polaire) CCl <sub>4</sub> (apolaire)	insoluble insoluble	soluble insoluble	insoluble insoluble	insoluble souvent soluble	insoluble insoluble

## Structures cristallines des corps simples

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H hc																	2 He hc
2	3 Li cc	4 Be hc											5 B rhomb	6 C diam	7 N (N <sub>2</sub> )	8 O (O <sub>2</sub> )	9 F	10 Ne cfc
3	11 Na cc	12 Mg hc	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al cfc	14 Si diam	15 P	16 S	17 Cl (Cl <sub>2</sub> )	18 Ar cfc
4	19 K cc	20 Ca cfc	21 Sc hc	22 Ti hc	23 V cc	24 Cr cc	25 Mn cub	26 Fe cc	27 Co hc	28 Ni cfc	29 Cu cfc	30 Zn hc	31 Ga	32 Ge diam	33 As rhomb	34 Se	35 Br (Br <sub>2</sub> )	36 Kr cfc
5	37 Rb cc	38 Sr cfc	39 Y hc	40 Zr hc	41 Nb cc	42 Mo cc	43 Tc hc	44 Ru hc	45 Rh cfc	46 Pd cfc	47 Ag cfc	48 Cd hc	49 In tetr	50 Sn diam	51 Sb rhomb	52 Te	53 I (I <sub>2</sub> )	54 Xe cfc

liaisons métalliques      liaisons covalentes      liaisons moléculaires

← métaux      pas d'indications: structure complexe, ou inconnue (F)      non-métaux →