

# Cristaux ioniques

## 1. Des propriétés macroscopiques conférées par la liaison ionique

Propriétés mécaniques : dureté « élevée »

Propriétés optiques : opaque

Propriétés électriques : En général isolant à l'état solide et conducteur à l'état fondu.

Propriétés thermodynamiques : température de fusion « élevée »

Propriétés chimiques : en général solubles dans l'eau pour donner des électrolytes

La liaison ionique est due aux forces de Coulomb entre ions. Cela implique donc une forte différence d'électronégativité entre les espèces et un pourcentage ionique de la liaison très élevé.

## 2. Rayon ionique

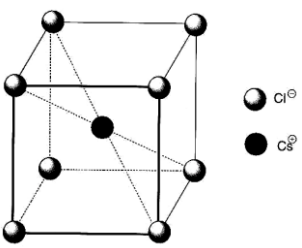
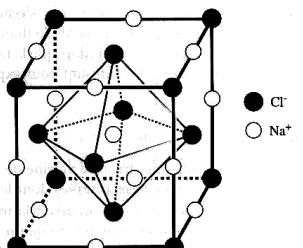
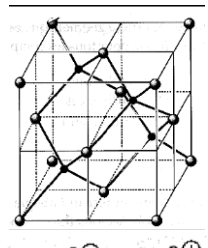
Le cristal est électriquement neutre. Les anions de rayons  $r$  forment un réseau (réseau hôte) dans lequel les cations de rayon  $r' < r$  (en général) viennent occuper des sites interstitiels

Ion	Zn <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
R en pm	74	95	99	126	133	136	169	181	184	195	216

## 3. Règles

- **Les ions voisins de charges différentes sont tangents.** Ceux de même charge ne le sont pas. Cela est dû à l'interaction coulombienne.
- Un ion s'entoure de préférence du maximum possible d'ions de charge opposée. Il a la **coordination maximale.**
- Une maille doit être **électriquement neutre.**

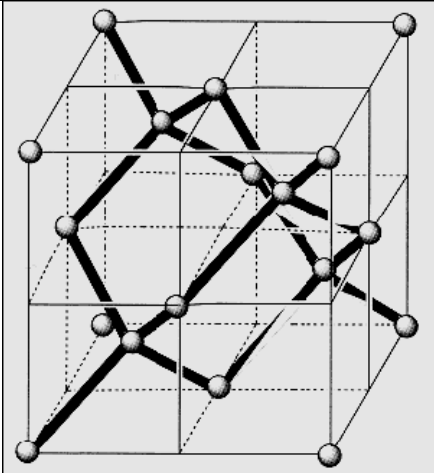
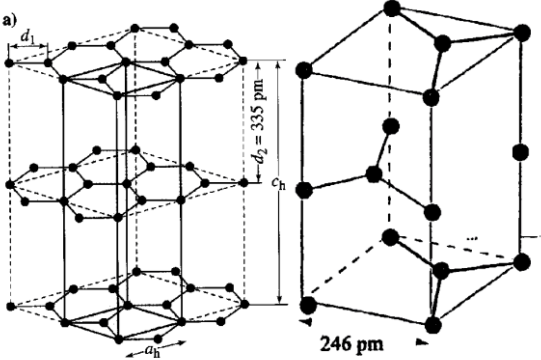
## 4. Structures à connaître

motif	CsCl	NaCl (sel)	ZnS (blende)
Schéma de la structure			
Réseau formé par les anions	cubique simple	c.f.c.	c.f.c.
Sites occupés par les cations	Cubique (tous)	Octaédrique (tous)	Tétraédrique (1 sur 2)
Coordination anions/cations	8	6	4
Relation entre $r$ et $r'$	$2.(r+r') = \sqrt{3}.a$	$2.(r+r') = a$	$(r+r') = \frac{\sqrt{3}}{4} a$
Compacité	$\frac{\frac{4}{3}.\pi.r^3 + \frac{4}{3}.\pi.r'^3}{a^3} = 68,3 \%$	$\frac{4.\left(\frac{4}{3}.\pi.r^3 + \frac{4}{3}.\pi.r'^3\right)}{a^3} = 66,7 \%$	$\frac{4.\left(\frac{4}{3}.\pi.r^3 + \frac{4}{3}.\pi.r'^3\right)}{a^3} = 52,6 \%$
Nb motifs par maille	1	4	4

# Cristaux covalents

Un cristal covalent est un cristal sans lequel les atomes sont unis par des liaisons covalentes. On étudie l'exemple du carbone qui existe sous plusieurs *formes allotropiques* parmi lesquelles le diamant et le graphite. Ces assemblages correspondent à des empilements non compacts.

## 1. Résumé

	Diamant	Graphite
Schéma de la structure		 <p style="text-align: right;">Maille du graphite</p>
Description	Structure c.f.c. d'atomes de carbone à laquelle s'ajoute l'occupation d'un site T sur 2 par ces mêmes atomes de carbone. Chaque C est au centre d'un tétraèdre défini par ses 4 plus proches voisins.	Structure en feuillet. A noter que les atomes de carbone sont trivalents
Nombre d'atomes par maille	$\left(8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4\right) = 8$	Par maille de graphite $\left(8 \cdot \frac{1}{8} + 4 \cdot \frac{1}{4} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 1\right) = 4$
coordinance	4	
Relation entre a et r	$\frac{\sqrt{3}}{4} a = 2r$	
Compacité	$\frac{\pi \cdot \sqrt{3}}{16} = 34\% \neq 74\%$	

## 2. Comparaison des propriétés

Diamant	Graphite
Densité : 3,55	Densité : 2,29
Electrique : isolant car il n'y a pas d'électrons de valence suffisamment mobiles sur l'étendue du cristal sous l'effet d'une d.d.p. $\sigma \approx 10^{-11}$ S.m <sup>-1</sup>	Electrique : conducteur dans chaque plan car les carbones sont trivalents. (les électrodes en graphites utilisées en électrolyse ou dans les piles sont faites de poudre agglomérée assurant une conductivité dans toutes les directions : $\sigma \approx 10^5$ S.m <sup>-1</sup> )
Mécanique : Un des matériaux les plus durs connus : 10 sur l'échelle de dureté Mohs. (utilisé pour tailler d'autres diamants, polir, forer)	Mécanique : friable car les plans sont faiblement liés entre eux (utilisation pour les mines de crayons ou comme lubrifiant solide)

# Cristaux moléculaires

## 1. Propriétés macroscopique

Propriétés mécaniques : « peu » résistants aux contraintes

Propriétés thermodynamiques :  $-200^{\circ}\text{C} < T_{\text{fusion}} < 200^{\circ}\text{C}$

Propriétés électriques : isolants

Propriétés chimiques : proches de celle de la molécule constitutive  
solubles dans de nombreux solvants (peu dans l'eau)

Conclusion : La cohésion entre molécules se fait par des liaisons intermoléculaires faibles (Van der Waals ou liaisons H)

Le motif des cristaux moléculaires est constitué par des molécules mono ou polyatomiques. Les molécules conservent leur individualité dans le réseau cristallin.

## 2. La glace (type diamant)

Dans le cas de la glace, il existe 12 variétés cristallines parmi lesquelles nous distinguerons la glace type diamant qui s'observe sous de très faibles pressions et dans l'intervalle de température 148–188 K.

( $a = 635 \text{ pm}$ ,  $d_1 + d_2 = \frac{a\sqrt{3}}{4} = d_{o-o}$ , 8 motifs ( $\text{H}_2\text{O}$ ) par maille)

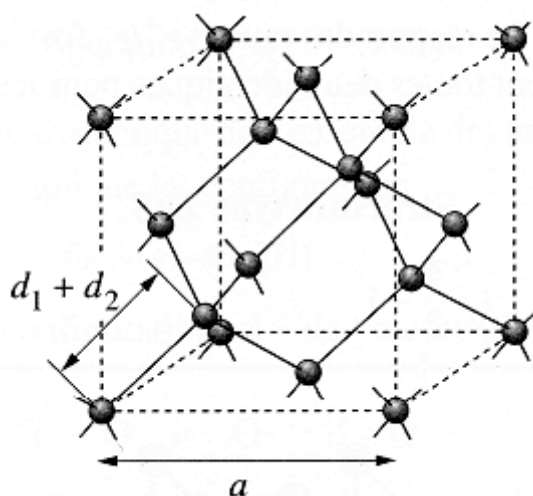


Schéma de la structure « glace diamant »  
où seuls sont représentés les atomes d'oxygène

Les positions des atomes d'oxygène correspondent à celles des atomes de carbone de la structure du diamant. La cohésion de la glace est due à des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

La masse volumique est donnée par :  $\rho = \frac{8.M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A V} = \frac{8 \times 18 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (635 \cdot 10^{-12})^3} = 935 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

La fonte de la glace est due à la rupture des liaisons H.

Le réseau « s'effondre » diminuant l'espace vide assurant ainsi une densité de l'eau liquide supérieure à celle de la glace.