

3.2 Structure des cristaux covalents

Dans ce cas, les nœuds du réseau cristallin sont occupés par des atomes identiques ou des atomes différents.

On peut distinguer trois types de cristaux covalents suivant la nature de l'édifice :

• **Structures** : macromolécule qui se développe dans les trois directions de l'espace

exemple : le carbone diamant

• **Structures** : on peut grouper les atomes en plans

exemple : le carbone graphite

• **Structures** : on peut grouper les atomes en macromolécules linéaires.

A. Ribaud, L2 – 133EN001 – Chimie de l'état solide - Chapitre 3 (partie 2)

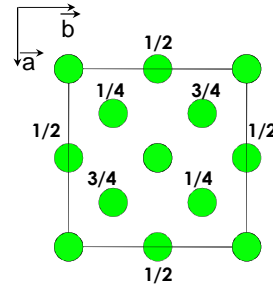
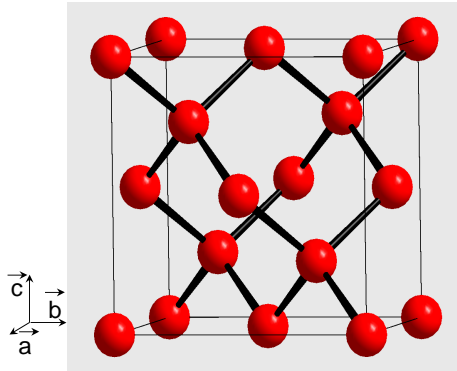
Propriétés des cristaux covalents

- : grande dureté et très faible résistance à la déformation
- : très faible conductivité électrique, ce sont des isolants
- : en général, fusion élevée

Cristal	C (graphite)	Si	Ge
Tfusion (°C)	4100 (9kbar)	1420	945

3.2.a. La structure de type Carbone diamant, 3D

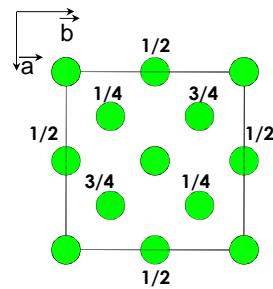
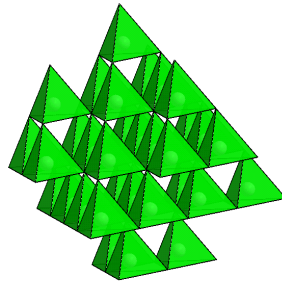
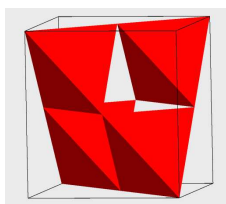
Variété allotropique cubique du carbone



Occupation simultanée de toutes les positions d'un réseau CFC et de la moitié des sites tétraédriques de manière ordonnée

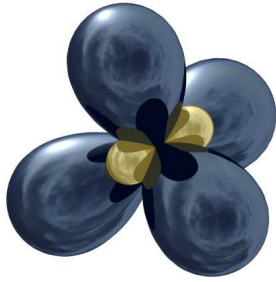
Structure Carbone diamant

Structure tridimensionnelle



- Maille $a = 3.567 \text{ \AA}$, mode de réseau
- Nombre de motifs : par maille
- Coordination : (un carbone au centre du tétraèdre de carbone)
- assemblage de tétraèdres liés par des sommets
- Compacité : structure très peu compacte due à [4]
- hybridation distance la plus courte $d = a \frac{\sqrt{3}}{4} = 1.54 \text{ \AA}$

Conséquences de l'hybridation sp^3



Hybridation sp^3
angle C – C – C = $109,47^\circ$

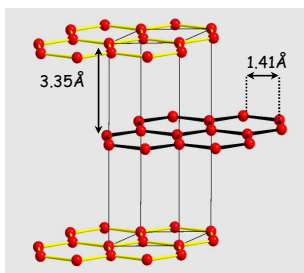
Tous les électrons sont appariés :

- isolant
- diamagnétique

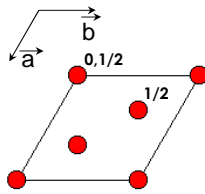
Liaisons très solides, $E_{(C-C)}$ élevée:

- exceptionnelle dureté (matériau le plus dur dans la nature);
- T fusion $> 3500^\circ\text{C}$

3.2.b. La structure de type Carbone graphite, 2D

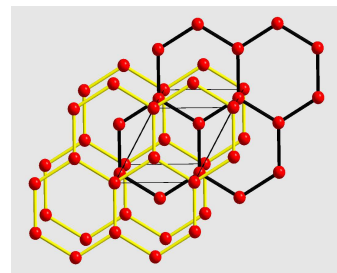


Vue en perspective



Positions atomiques

0	0	0	2/3	1/3	0
0	0	1/2	1/3	2/3	1/2



Vue en perspective

Structure carbone graphite

Hybridation sp^2



angle C-C-C = 120°

➤ hybridation sp^2 distance C-C

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{3} = 1.41\text{\AA}$$

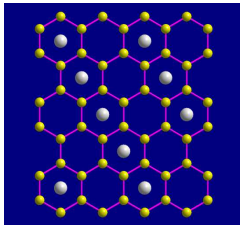
➤ distance inter-plans = $c/2 = 3.35\text{\AA}$
liaison faible

Structure carbone graphite

Conséquence de la grande distance entre les plans



formation de **composés d'intercalation** (métaux alcalins)



Le potassium à l'état de vapeur (à 300°C) s'intercale entre les plans du graphite pour donner un composé défini et coloré : C_8K .

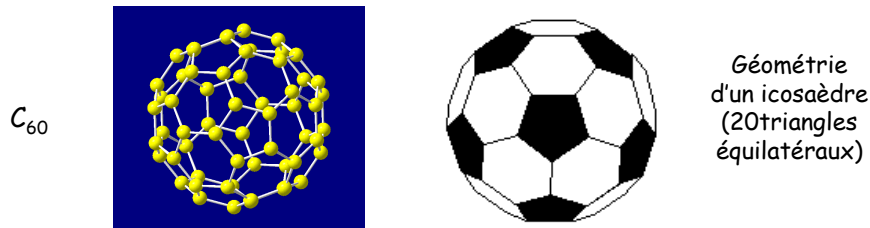


Structure dérivée du graphite : les plans sont plus espacés (5.40\AA) et disposés régulièrement et non selon l'alternance ABAB...



Propriété physico-chimique différente : augmentation de la conductivité

3.2.c. Autres polymorphes du carbone, les fullerènes

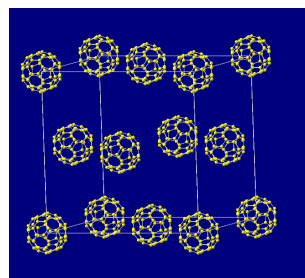


- molécules en forme de cage constituées par l'assemblage de pentagones et d'hexagones
 - ✓ présence de 12 pentagones dans toutes les structures
 - ✓ nombre d'hexagones égal à $n/2 - 10$

➤ produit artificiellement, au moyen d'arc électrique (3500°C) entre deux électrodes de graphite dans une atmosphère d'hélium mais aussi dans de roches argileuses de Nouvelle Zélande.

➤ quelques propriétés :

- solubles dans les solvants organiques (diamant et graphite insolubles).
- à T° ambiante, le C_{60} cristallise dans une structure cfc. En dessous de 249K, le réseau devient cubique P.
- peu dense, densité = 1.67 ($d_{\text{graphite}}=2.3$, $d_{\text{diamant}}=3.5$)



➤ le rayon du fullerène C_{60} (3.5\AA) a pour conséquence des sites cristallographiques volumineux dans la structure cfc ($r_t = 0.79\text{\AA}$; $r_o = 1.45\text{\AA}$). L'oxygène de l'air s'intercale spontanément et de façon réversible, des atomes alcalins peuvent également s'insérer (K_3C_{60} , Rb_3C_{60} , Cs_3C_{60}). Ces composés possèdent des propriétés supraconductrices en dessous de quelques dizaines de kelvin (30K pour Rb_3C_{60}).

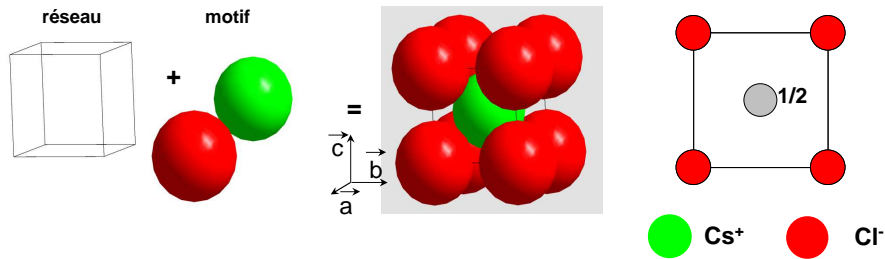
3.3 Structure des cristaux ioniques

- *Le cristal est électriquement neutre*
- *Contact entre espèces de signes contraires*

- *Non-contact entre espèces de même signe*

3.3.a. Les structures ioniques de formule MX

3.3.a.1 Description de la structure de type CsCl



Structure cubique CsCl

➤ Condition géométrique imposée par la coordinence :

Les ions de signes contraires sont tangents selon la diagonale du cube

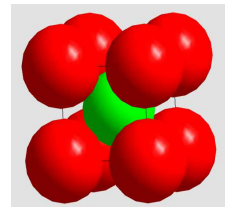
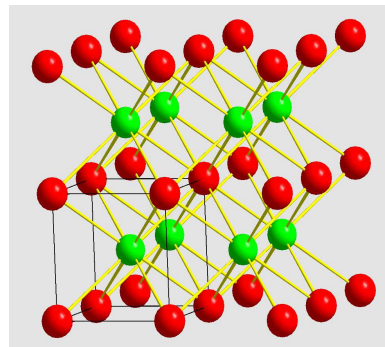
$$\text{contact cation - anion : } R_a + r_c = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\text{non contact des anions : } a \geq 2R_a$$

$$\text{donc } 2R_a \leq \frac{2}{\sqrt{3}}(R_a + r_c) \Leftrightarrow R_a \sqrt{3} \leq (R_a + r_c)$$

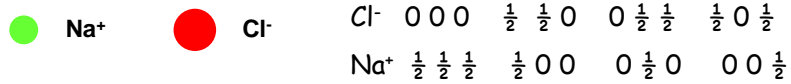
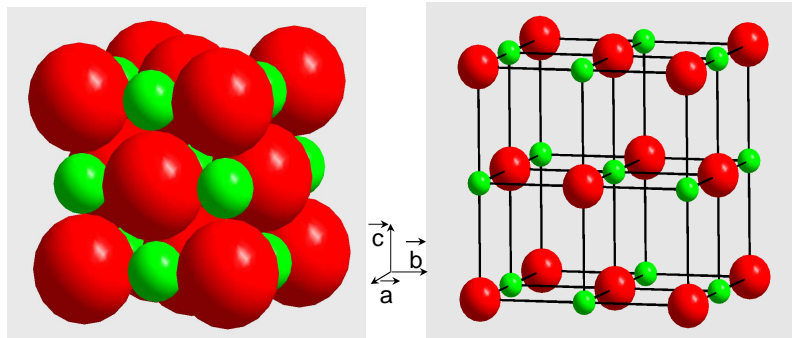
$$\text{d'où } \frac{r_c}{R_a} \geq \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

$$r_c = 1.74 \text{ \AA} \text{ et } R_a = 1.81 \text{ \AA} \text{ d'où } \frac{r_c}{R_a} = \frac{1.74}{1.81} = 0.96$$



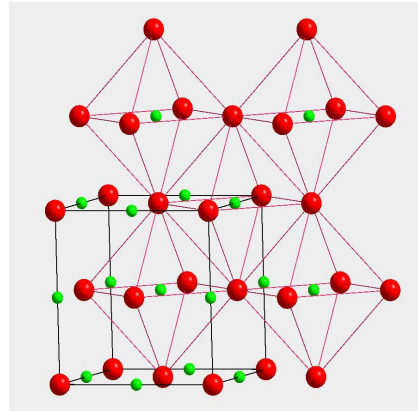
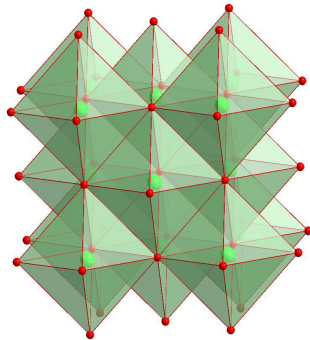
cristal	r_c/R_a	a (Å)
CsCl	0.96	4.12
CsBr	0.89	4.29
CsI	0.79	4.57
NH ₄ Cl	0.59	3.88
NH ₄ Br	0.68	4.06

3.3.a.2 Description de la structure de type NaCl



- Réseau CFC d'ions Cl⁻ et Na⁺ décalés l'un par rapport à l'autre de $a/2$ (les ions Na⁺ occupent les sites octaédriques du réseau de Cl)

structure de type NaCl



-
-
- Description de la structure : succession d'octaèdres NaCl₆ mettant en commun des arêtes d'où un caractère tridimensionnel
Chaque atome de chlore appartient à 6 octaèdres d'où
 $\text{NaCl}_{6/6} = \text{NaCl}$

Structure de type NaCl

- Condition géométrique imposée par la coordinence

Les ions sont tangents selon une arête du cube

$$\text{contact cation - anion : } R_a + r_c = \frac{a}{2}$$

$$\text{non contact des anions : } a\sqrt{2} \geq 4R_a$$

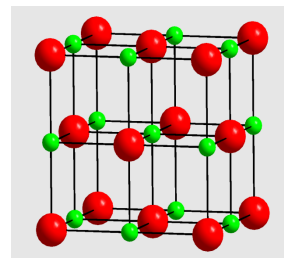
$$\text{donc } 4R_a \leq 2\sqrt{2}(R_a + r_c) \Leftrightarrow R_a\sqrt{2} \leq (R_a + r_c)$$

$$\text{d'où } \frac{r_c}{R_a} \geq \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

$$0.414 \leq \frac{r_c}{R_a} \leq 0.732$$

Pour NaCl $r_c = 1.02 \text{ \AA}$ et $R_a = 1.81 \text{ \AA}$ d'où

$$\frac{r_c}{R_a} = \frac{1.02}{1.81} = 0.563$$



➤ Composés possédant la structure de type NaCl:

halogénures des premiers métaux alcalins: LiF, LiCl, NaF...;

halogénures d'argent: AgX

hydrures alcalins: MH;

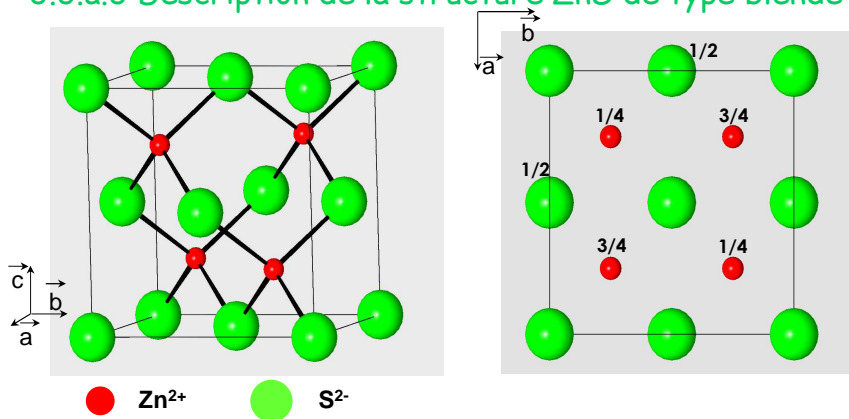
oxydes divalents: MgO, CaO, TiO...;

sulfures divalents: MgS, CaS, PbS...;

carbures et nitrures: TiC, TiN, CrN...

cristal	r_c/R_a	a (Å)
KF	1.00	5.33
CaO	0.80	4.80
KCl	0.73	6.28
KBr	0.68	6.59
LiF	0.59	4.02
NaCl	0.54	5.63
NaI	0.45	6.46
LiBr	0.40	5.49

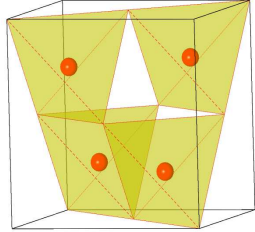
3.3.a.3 Description de la structure ZnS de type blende



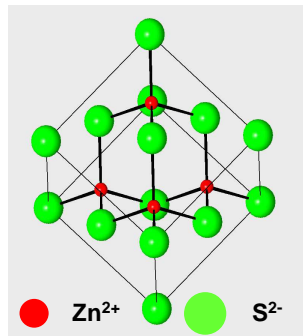
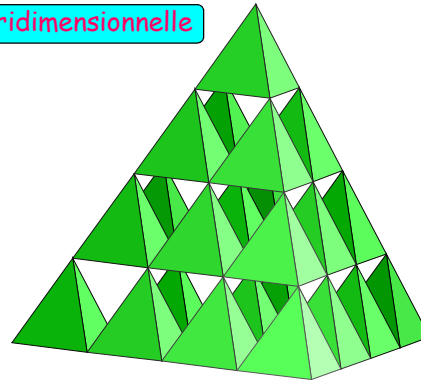
Coordonnées:
 S²⁻ 0 0 0 1/2 1/2 0 0 1/2 1/2 1/2 0 1/2
 Zn²⁺ 1/4 1/4 1/4 3/4 3/4 1/4 3/4 1/4 3/4 1/4 3/4 3/4

Structure de type ZnS

➤ Coordination : [4] tétraédrique pour S^{2-} et Zn^{2+}



Structure tridimensionnelle



Description de la structure en termes de polyèdres :

Les tétraèdres ZnS_4 sont connectés entre eux par des sommets. Chaque sommet est commune à 4 tétraèdres. $ZnS_{4/4} = ZnS$

Structure de type ZnS

➤ Condition géométrique imposée par la coordination

Les ions sont tangents selon la diagonale du cube d'arête $a/2$

$$\text{contact cation - anion : } R_a + r_c = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

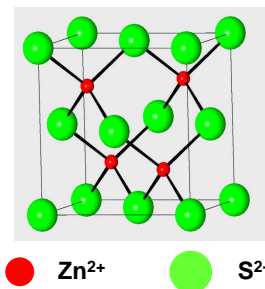
$$\text{non contact des anions : } a\sqrt{2} \geq 4R_a$$

$$\text{donc } 4R_a \leq \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}}(R_a + r_c) \Leftrightarrow R_a \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \leq (R_a + r_c)$$

$$\text{d'où } \frac{r_c}{R_a} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0.225$$

$$0.225 \leq \frac{r_c}{R_a} \leq 0.414$$

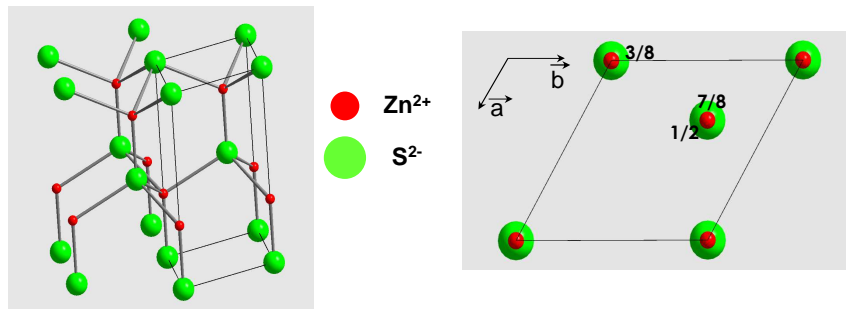
$$\text{Pour ZnS } r_c = 0.60 \text{ \AA} \text{ et } R_a = 1.84 \text{ \AA} \text{ d'où } \frac{r_c}{R_a} = \frac{0.60}{1.84} = 0.326$$



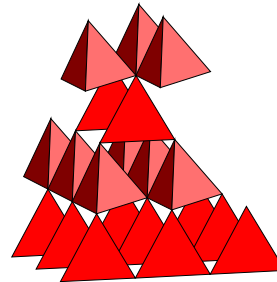
➤ Composés possédant la structure de type ZnS: composés AB à éléments disposant d'électrons np sur leur couche de valence:
 SiC, BN, BP, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, InN, InP, InAs
 InSb, ZnS, CdS, CdTe, HgS, BeS, BeSe, BeTe, CuBr, CuI

cristal	r_c/R_a	a (Å)
HgS	0.54	2.85
AgI	0.52	6.47
CdS	0.51	5.83
CuCl	0.42	5.42
ZnS	0.40	5.41
CuI	0.35	6.05
BeS	0.20	4.86

3.3.a.4 Description de la structure ZnS de type würtzite

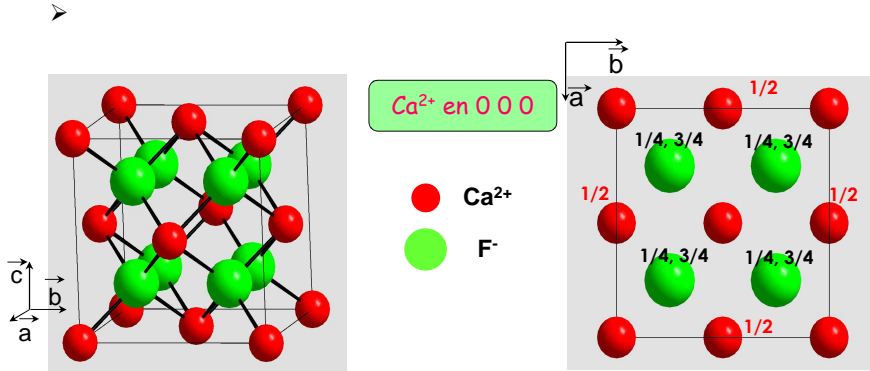


- .
- Réseau hc d'ions S^{2-} , les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques
- .
- .



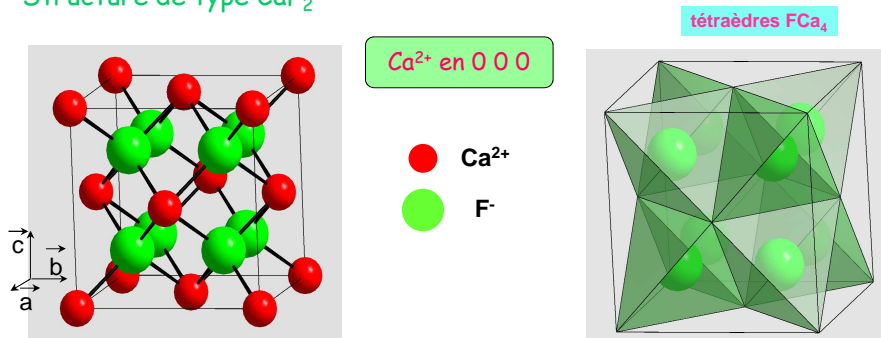
3.3.b. Les structures ioniques de formule MX_2

3.3.b.1 Description de la structure CaF_2 (fluorine) et antifuorine



➤ description qui pose problème, mais qui donne une indication des positions relatives, car les ions Ca²⁺ sont plus petits que les ions F⁻ et ceux-ci ne peuvent pas occuper théoriquement les sites tétraédriques d'un empilement d'ions calcium en raison de leur taille.

Structure de type CaF_2



➤ Arrangement *cfc* d'ions Ca²⁺ où les ions F⁻ occupent tous les sites tétraédriques, les sites octaédriques sont vacants.

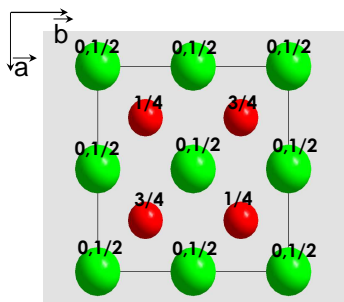
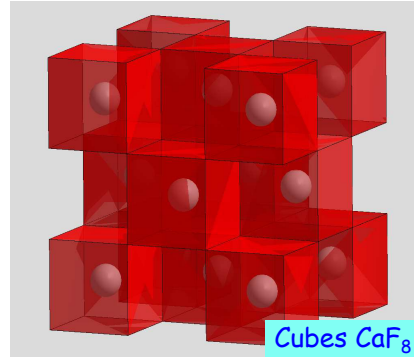
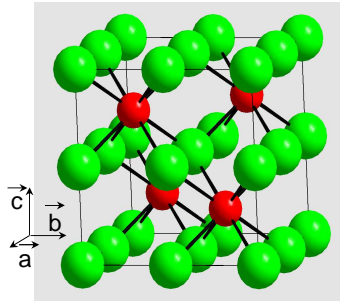
➤ .

➤ .

➤ .

Structure de type CaF_2

F^- en 0 0 0

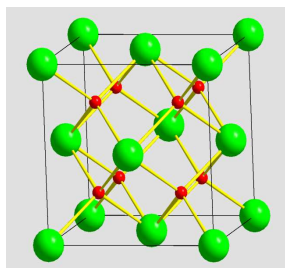


➤ réseau cubique P de paramètre $a/2$ où les ions Ca^{2+} occupent la moitié des sites de coordination 8

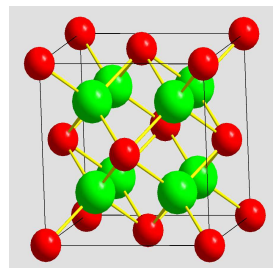
Structure antifluorine

➤ on parle de structure **antifluorine** lorsque les positions des cations et des anions sont inversées.

- les cations occupent les sites tétraédriques d'un arrangement cfc d'anions
- exemples : Li_2O , Li_2S , Li_2Te (caractère covalent très marqué), Na_2O ...



antifluorine : Li_2Te



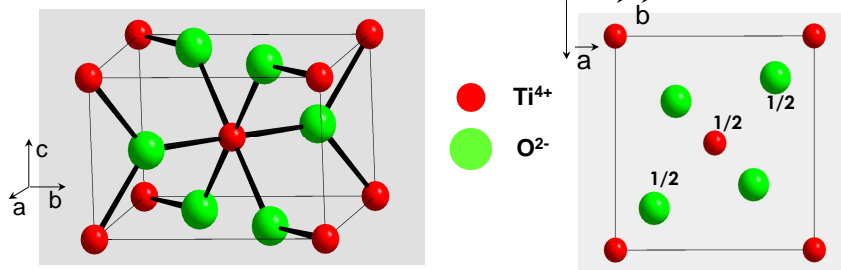
Fluorine : CaF_2



Structure fluorine ou antifluorine : **coordination 8 : 4**

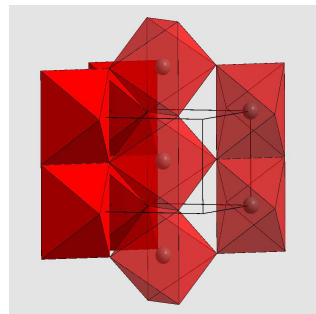
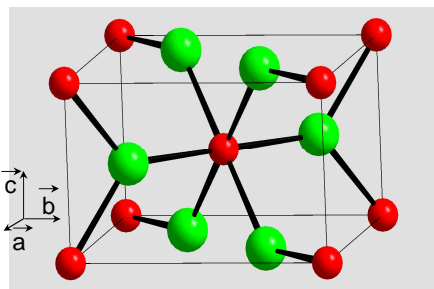
3.3.b.2 Description de la structure TiO₂ (rutile)

La structure rutile est une des trois formes polymorphes de TiO₂



- Maille **quadratique**, réseau **P** $a = 4.59 \text{ \AA}$ $c = 2.96 \text{ \AA}$
- Coordonnées atomiques: Ti^{4+} $0\ 0\ 0$ $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
 O^{2-} $\pm(u\ u\ 0)$ $\pm(u+1/2\ 1/2-u\ 1/2)$ $u = 0.30$
- **2 motifs TiO₂** par maille
- composés isotypes : MgF_2 , MnF_2 , NiF_2 , ZnF_2 , MnO_2 , CrO_2 , MoO_2
- forte tendance à la covalence

Structure de type rutile

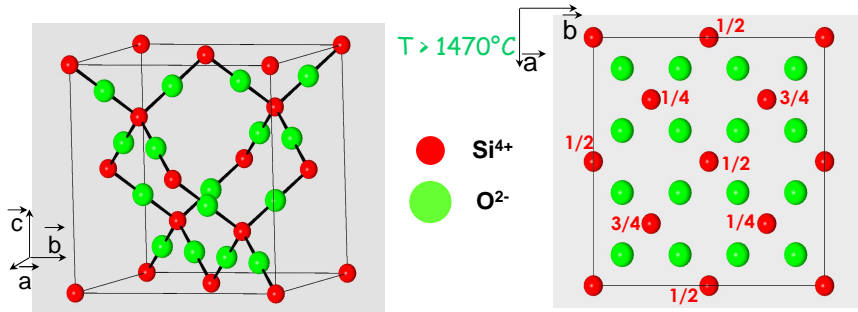


Structure tridimensionnelle

- Coordinece
- La structure n'est pas fondée sur un empilement compact
- Pour TiO₂ $r_c = 0.605 \text{ \AA}$ et $R_a = 1.36 \text{ \AA}$ d'où $\frac{r_c}{R_a} = \frac{0.605}{1.36} = 0.445$
d'où $0.414 < r_c/R_a < 0.732$
- Chaînes d'octaèdres TiO₆ selon c (partage d'arêtes opposées)
- Chaînes connectées entre elles par sommets
- Structure antirutile possible : Ti₂N

Coordinece 6 : 3

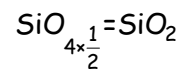
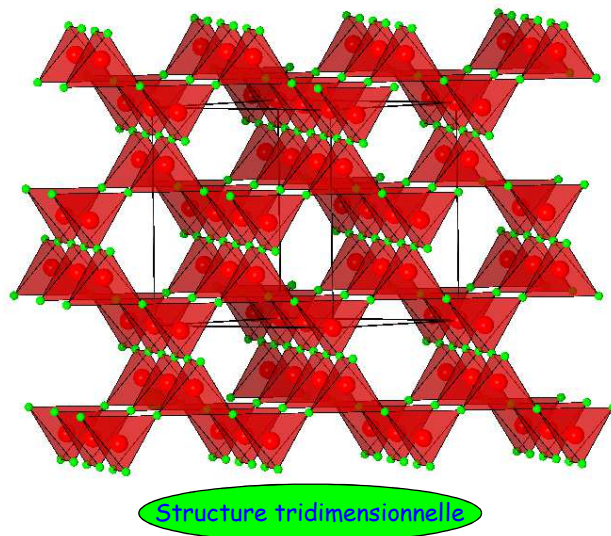
3.3.b.3 Description de la structure β -SiO₂ type cristobalite



Coordinance 4 : 2

- Coordinance : Si⁴⁺ [4] tétraèdre O²⁻ [2]
 Pour SiO₂ $r_c = 0.26 \text{ \AA}$ et $R_a = 1.36 \text{ \AA}$ d'où $\frac{r_c}{R_a} = \frac{0.26}{1.36} = 0.191 < 0.225$
- forte tendance à la covalence $d_{\text{obs}} = 1.55 \text{ \AA} < r_c + R_a = 1.62 \text{ \AA}$
- Structure adoptée par un seul halogénure métallique BeF₂

β -SiO₂ type cristobalite

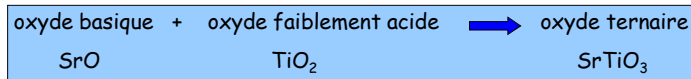


- **Description de la structure:** les tétraèdres sont connectés entre eux par des sommets et forment un réseau 3D où l'on remarque des tunnels.

3.3.c. Les structures ioniques de formule ABX_3

3.3.c.1 Description de la structure $CaTiO_3$ de type pérovskite

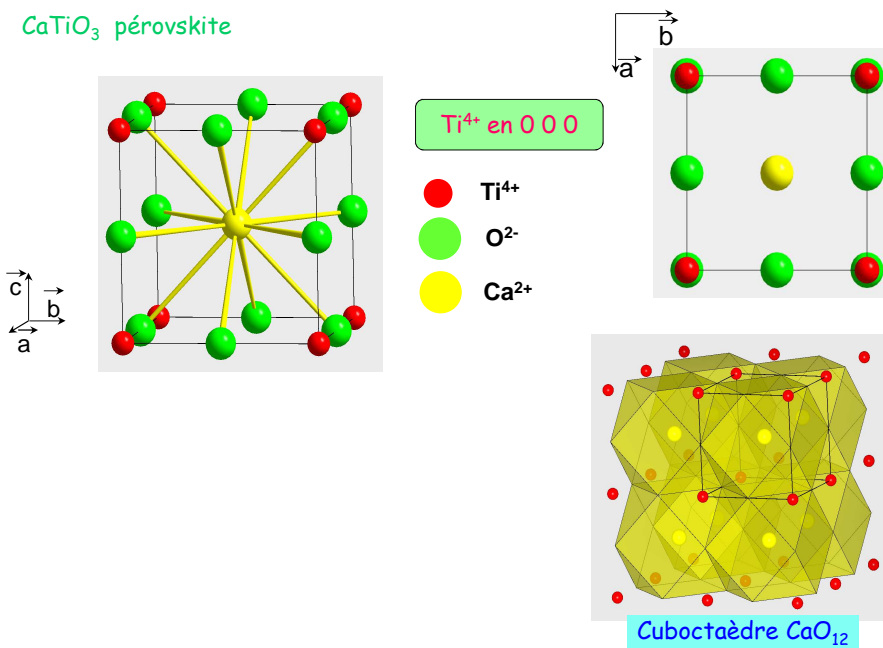
➤ minéral naturel qui peut aussi être obtenu lors de la réaction des oxydes SrO et TiO_2



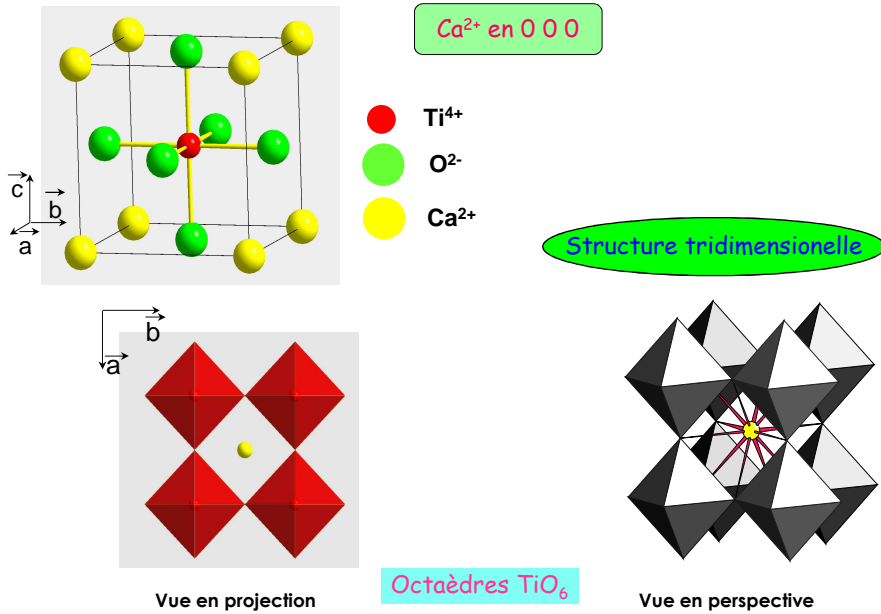
➤ caractère ionique important

	Sr	Ti	O
électronégativité	0.95	1.54	3.44
	Sr O	Ti O	
$\Delta\chi$	2.49	1.9	
% de caractère ionique partiel	79%	59%	

$CaTiO_3$ pérovskite



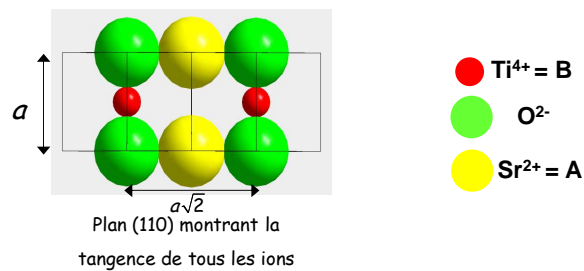
CaTiO₃ pérovskite



➤ Stabilité de la structure : théoriquement, tangence des ions de signes contraires

$$\longrightarrow (r_A + r_O) \approx (r_B + r_O)\sqrt{2}$$

SrTiO₃
 $a = 3.90 \text{ \AA}$
 $r(\text{Sr}^{2+}) = 1.44 \text{ \AA}$
 $r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$
 $r(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$



➤ 300 composés de type pérovskite

En pratique, structure stable dès que $(r_A + r_O) \approx t (r_B + r_O)\sqrt{2}$

t, facteur de tolérance avec $0.8 \leq t \leq 1$

Quelques composés : I/V NaNbO₃, II/IV BaTiO₃, III/III YAlO₃, I/II KMgF₃

➤ Des distorsions sont observées en fonction de la T° , ce qui leur confèrent des propriétés physiques remarquables comme la ferroélectricité .

Exemple : BaTiO_3 de symétrie tétragonale à T° ambiante $a = 3.99 \text{ \AA}$ $c = 4.03 \text{ \AA}$

➤ Les cristaux ferroélectriques ont un moment dipolaire électrique même en l'absence d'un champ électrique extérieur. On peut expliquer cela simplement en évoquant le décalage des barycentres des charges positives et négatives.

➤ 2 types d'applications : les mémoires non volatiles et les diodes optiques.

3.3.d. Bilan sur les structures MX , MX_2

➤ prévision de la structure à partir d'un modèle structural simple :

✓ solide électriquement neutre

✓ structure stable pour une énergie minimale (un ion de signe donné n'a pour plus proche voisin que des ions de charges opposées)

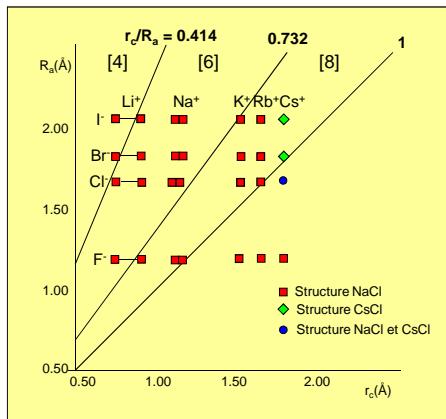
✓ les ions sont assimilables à des sphères possédant un volume propre et une charge définie

➔ utilisation du rapport des rayons ioniques pour prévoir la structure cristalline probable d'une substance

Formule	Coordinance anion : cation	r_c/R_a	composés
		0.225	
MX MX_2	4:4 tétraédrique 4:2	0.414	ZnS- wurtzite et blende SiO_2
MX MX_2	6:6 octaédrique 6:3	0.732	NaCl , NiAs TiO_2
MX MX_2	8:8 cubique 8:4	1.000	CsCl CaF_2

Malheureusement, le rapport des rayons ioniques ne permet pas toujours de prévoir la bonne structure.

➡ Prédiction correcte seulement dans 50% des cas



Structures cristallines adoptées par les halogénures alcalins comparées à celles prévues à partir des rayons ioniques

modèle trop simple

Les ions ne sont pas des sphères dures, ils sont polarisés par les cations. La liaison n'est pas véritablement ionique, il y a un degré de covalence.

Plus la charge d'un cation métallique est élevée, plus le degré de covalence de la liaison avec ses ligands est important et moins le concept de rayon ionique et le modèle s'appliquent.

Passage de la liaison ionique à la liaison ionocovalente

✓ Conditions de polarisation de la liaison ionique (Fajans, 1923) :

- un cation a un pouvoir polarisant d'autant plus grand que sa charge est plus élevée et son rayon plus petit, il déformera de plus en plus un anion.
- un anion est d'autant plus polarisable (déformable) que sa charge est plus élevée et son rayon plus gros ; l'anion est « mou ».

définition : le **pouvoir polarisant** est l'aptitude d'un cation à déformer le cortège électronique des ions environnants sous l'effet d'un champ électrique.

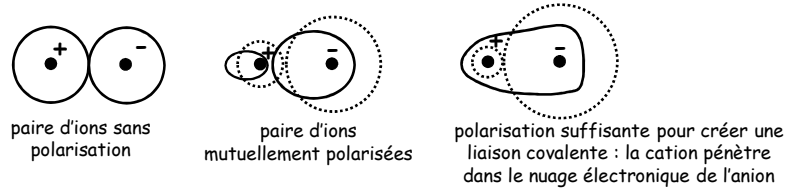
définition : la **polarisabilité** est l'aptitude du cortège électronique de l'anion à la déformation sous l'effet d'un champ électrique.

➡ une liaison ionique prend un caractère d'autant plus covalent que le cation est plus polarisant (petit et fortement chargé) et l'anion est plus polarisable (gros et fortement chargé).

✓ Effet de la polarisation :

Sous l'effet du champ électrique exercé par le cation, le cortège électronique de l'anion se déforme. Ses électrons se trouvent soumis à l'effet de la charge du noyau du cation.

Le phénomène est réciproque mais est atténué entre les électrons du cation et la charge du noyau de l'anion par la taille en général plus grande de celui-ci.



- ➡ Il y a interpénétration des nuages électroniques des 2 ions : la liaison ionique est polarisée, elle a pris un caractère covalent partiel.
- ➡ existence dans les solides de forces autres que les forces électrostatiques (l. ionique) qui conduisent à des liaisons covalentes dirigées dans l'espace.

✓ la **polarisabilité** α_i d'un ion dans un champ électromagnétique correspond à sa déformation dans un champ électrostatique.

Polarisabilité (rapportée à $F^- = 1.0$)												
${}_2\text{He}$					Li^+	0.08	Be^{2+}	0.03	B^{3+}	0.01		
${}_{10}\text{Ne}$	O^{2-}	3.1	F^-	1.0	Na^+	0.2	Mg^{2+}	0.1	Al^{3+}	0.07	Si^{4+}	0.04
${}_{18}\text{Ar}$	S^{2-}	7.3	Cl^-	3.1	K^+	0.9	Ca^{2+}	0.6	Sc^{3+}	0.4	Ti^{4+}	0.3
${}_{36}\text{Kr}$	Se^{2-}	7.5	Br^-	4.2	Rb^+	1.8	Sr^{2+}	1.4	Y^{3+}	1.0		
${}_{54}\text{Xe}$	Te^{2-}	9.6	I^-	6.3	Cs^+	2.8	Ba^{2+}	2.1	La^{3+}	1.6	Ce^{4+}	1.2

- ➡ chute très rapide de la polarisabilité dans une ligne avec la charge croissante de l'ion

Rappel : La polarisabilité des ions et des atomes est responsable des forces de Van der Waals qui assurent la cohésion des solides moléculaires.

✓ Résultats de la polarisation :

➤ points de fusion et d'ébullition de + en + élevés

même anion : BeCl_2 : 405°C

CaCl_2 : 782°C

même anions, et cations de charges différentes : NaBr : 747°C MgBr_2 : 700°C AlBr_3 : 975°C

➤ solubilité des sels dans les solvants polaires (eau)

Exemple : les halogénures d'argent (cation polarisant et anion de + en + polarisable)

AgF : très ionique, soluble dans l'eau

AgCl : moins ionique, soluble dans l'eau en présence d'ammoniac (complexe Ag.NH_3)

AgBr peu soluble et AgI insoluble même en présence de NH_3

➡ La covalence augmente du fluorure à l'iodure et la solubilité dans l'eau diminue

➤ plus il y a polarisation, plus la $\text{distance}_{\text{A-X}_{\text{exp}}} < r_c + R_a$ car la covalence est de + en + importante (disparition de la sphéricité des ions)

Composé	$r_c + R_a$ (Å)	$d_{\text{A-X}_{\text{exp}}}$ (Å)	Δ
AgF	2.48	2.46	-0.02
AgCl	2.96	2.77	-0.19
AgBr	3.11	2.89	-0.22
AgI	3.20	2.81	-0.39

Conclusion :

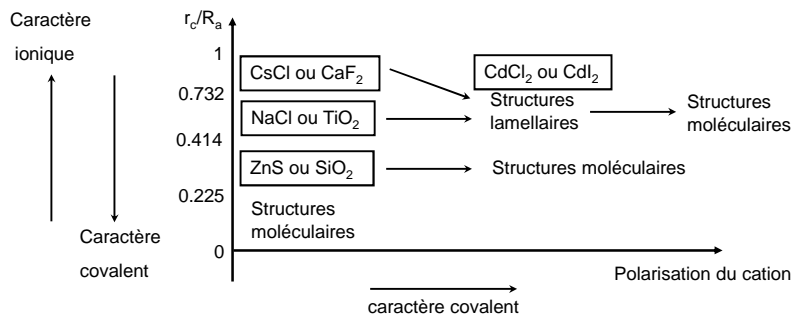
➤ il est possible de décrire les cristaux ioniques à partir d'un modèle électrostatique de réseaux d'ions constitués de sphères dures de charges opposées : modèle simple.

➤ 1ère modification du modèle : la liaison devient ionocovalente (doute sur l'existence des ions)

➤ 2ème modification du modèle : l'hypothèse d'un réseau mathématique infini sans défauts est une simplification abusive.

➡ Modèle commode et utile pour une approche

➤ **évolution des structures**



Exemple :

CaF_2	$r_c/R_a = 0.855$	théorie
CdF_2	$r_c/R_a = 0.97/1.33 = 0.729$	type CaF_2
CdCl_2	$r_c/R_a = 0.97/1.81 = 0.536$	type TiO_2
CdI_2	$r_c/R_a = 0.97/2.20 = 0.440$	type TiO_2

en fait, structures lamellaires

Description de la structure CdI₂ et CdCl₂

$r_{\text{Cd}^{2+}} = 0.95 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Cl}^-} = 1.84 \text{ \AA}$ $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0.95 \text{ \AA}$ et $r_{\text{I}^-} = 2.20 \text{ \AA}$

$\frac{r_{\text{Cd}^{2+}}}{r_{\text{Cl}^-}} = 0.516 > \sqrt{2}-1 \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = 6$ $\frac{r_{\text{Cd}^{2+}}}{r_{\text{I}^-}} = 0.431 > \sqrt{2}-1 \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = 6$

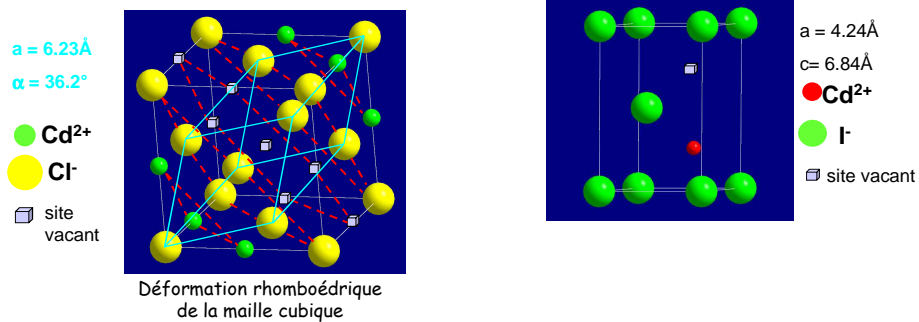
donc normalement de type rutile, en fait

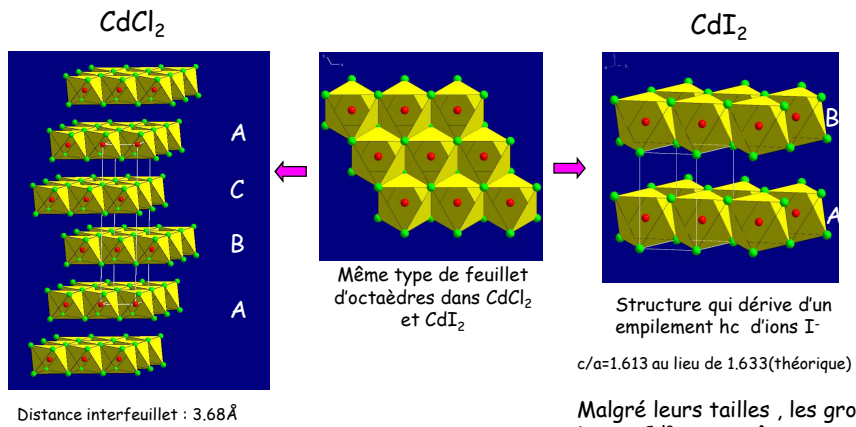
➤ structures fondées sur des empilements compacts d'anions où la moitié des sites octaédriques sont occupés par les cations.

CdCl₂, empilement cfc d'ions Cl⁻

CdI₂, empilement hc d'ions I⁻

➤ les cations occupent tous les sites octaédriques d'une couche d'anions sur deux ➡ structures lamellaires avec la **coordination 6 : 3**





feuillets
 ↓
 structures moléculaires infinies

Malgré leurs tailles, les gros ions Cd^{2+} entraînent une contraction de l'empilement hc. Cette compression montre bien le caractère covalent de la liaison Cd-I, résultat de la déformation du gros ion I^- très polarisable par effet de polarisation de l'ion Cd^{2+}