

CRISTAUX COVALENTS ET MOLECULAIRES

I. Cristaux covalents

Dans ce cas, les nœuds du réseau cristallin sont occupés par des atomes identiques ou des atomes différents (ou groupements d'atomes).

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

- **structure tridimensionnelle** que l'on peut considérer comme une macromolécule se développant dans les trois directions de l'espace.
- **structure en feuillet** dans lesquelles on peut grouper les atomes en plans

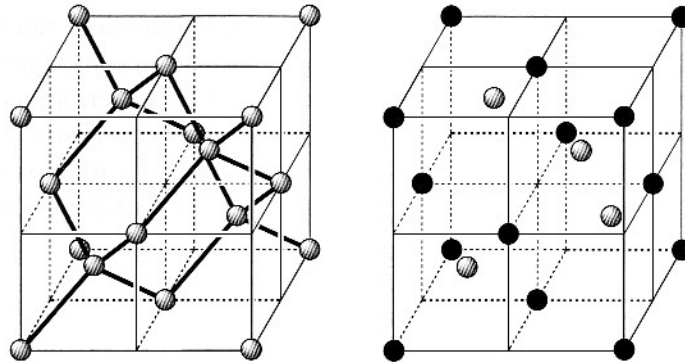
I.1. Le diamant molécule tridimensionnelle

Si, Ge et Sn gris ont la même structure cristalline.

1/Structure

Le diamant cristallise dans un réseau cubique dans lequel la longueur de l'arête de la maille est $a = 357 \text{ pm}$. Les atomes de carbone sont distants les uns des autres de $d = 154 \text{ pm}$ et les angles CCC sont d'environ 109° .

La structure du diamant peut être rapprochée d'une maille cubique faces centrées possédant un atome de carbone sur chaque nœud du réseau et dans lequel la moitié des sites tétraédriques de la maille sont occupés par des atomes de carbone. Les sites tétraédriques occupés sont positionnés de manière alternée dans la maille



Le dénombrement des atomes de carbone contenus dans la maille du diamant est :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atomes par maille
Sommet	8	8	1
Face	2	6	3
Intérieur	1	4	4
Nombre total d'atomes par maille			8

2/Coordinnence et compacité

Dans le diamant, chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes de carbone, chacun de ces atomes étant au centre d'un tétraèdre défini par les quatre plus proches voisins ; la coordinnence des atomes de carbone dans le diamant est donc **C/C = [4]**.

Bien que la compacité du diamant ne puisse être définie aussi rigoureusement que dans le cas des métaux pour lesquels l'approximation sphérique des atomes est raisonnable, une valeur approchée de cette compacité permettant la comparaison avec les métaux peut être déterminée au moyen du rayon de covalence du carbone ($r_c = 77 \text{ pm}$). La longueur d'une liaison carbone - carbone est égale à la moitié de la diagonale d'un cube d'arête $a/2$. Le rapport entre l'arête a et le rayon de covalence r , est donc :

$$a = \frac{8r_c}{\sqrt{3}}$$

La compacité de la structure est alors :

$$c = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{8 \frac{4}{3} \pi r_c^3}{\left(\frac{8}{\sqrt{3}} r_c\right)^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16} = 0,34$$

La structure du diamant est donc **peu compacte** par rapport aux structures métalliques

3/Masse volumique

La masse volumique calculée du diamant est donnée par :

$$\rho = \frac{8M_c}{N_A a^3}$$

On obtient numériquement :

$$\rho = \frac{8 \times 12 \cdot 10^{-3} \times 10^{36}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 357} = 3515 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

4/propriétés physiques

La structure tridimensionnelle du carbone diamant au sein de laquelle les atomes sont associés par des liaisons covalentes très énergétiques explique certaines propriétés physiques remarquables de cette espèce :

-Propriétés électriques : le diamant est un **isolant** car tous ses électrons sont localisés. En outre, contrairement aux silicium et germanium situés dans la même colonne, ses premiers niveaux d'énergie électronique vides sont très éloignés, ce qui ne lui permet pas d'avoir une croissance marquée de conductivité avec la température.

-Propriétés optiques : le diamant a un indice de réfraction très élevé (joaillerie) et il est **translucide** (il ne peut absorber de radiations lumineuses dans le visible, car insuffisance pour rompre une liaison C - C ou pour exciter un électron). Ici encore, il se démarque du silicium et du germanium qui sont photosensibles (absorption lumineuse utilisée dans les photopiles).

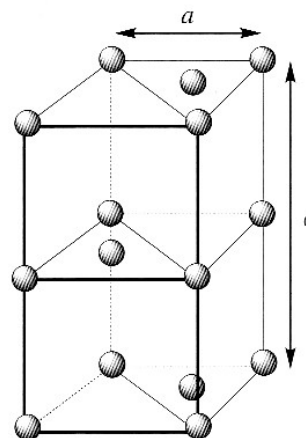
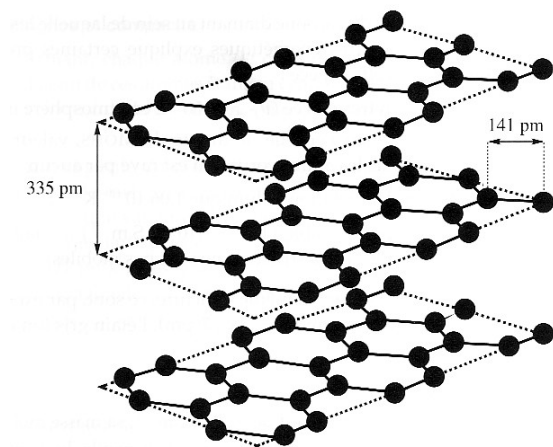
-Propriétés mécaniques : le diamant est rigide et **dur**, du fait de son réseau à très fortes interactions (il raye tous les autres corps et n'est rayé par aucun). Il ne fond qu'à température très élevée (> 3 550 °C).

I.2.Le graphite molécule bidimensionnelle

1/Structure

Les atomes de carbone sont disposés selon des **plans parallèles** (feuilletés) avec une alternance de type AB, analogue à celle rencontrée dans la structure hexagonale compacte.

La maille du graphite est une maille hexagonale :



Les paramètres de maille sont $a = 142 \text{ pm}$ et $c = 671 \text{ pm}$. On a donc $c/a = 2,36$, au lieu de 1,63 pour une structure compacte. La structure n'est pas compacte.

Le dénombrement des atomes de la maille est le suivant :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atomes par maille
Sommet	8	8	1
Base	2	2	1
Arête latérale	4	4	1
Intérieur	1	1	1
Nombre total d'atomes par maille			4

La coordinence est égale à 3 : chaque atome est trigonal.

2/Propriétés physiques

À la différence du diamant, le carbone graphite ne doit sa cohésion qu'à des macromolécules bidimensionnelles puisque chaque carbone ne forme que trois liaisons covalentes localisées (feuillet à structure hexagonale).

La cohésion est donc forte mais seulement au niveau d'un feuillet.

Par contre la cohésion entre les feuillets est assurée par un nuage d'électrons délocalisés (analogie au système n de Hückel).

La cohésion est donc faible entre les feuillets

-Propriétés électriques : le graphite est conducteur (électrons π « libres ») mais essentiellement selon les plans des feuillets. (Dans la direction perpendiculaire au feuillet, la conductivité devient très faible).

-Propriétés optiques : le graphite est noir car il absorbe toutes les radiations du visible (couleur complémentaire du spectre visible). En effet, son diagramme des O.M. met en évidence une infinité de niveaux d'énergie électronique directement accessibles (liés à son nuage π).

-Propriétés mécaniques : le graphite est mou, contrairement au diamant. Il peut facilement être coupé (clivage) entre les feuillets, ce qui justifie son emploi dans les matériaux composites (composés sandwich) et les lubrifiants (huiles graphitiques).

D'autre part, la faible énergie des liaisons de Van der Waals entre les plans explique leur aptitude à glisser les uns par rapport aux autres et ainsi le caractère lubrifiant du graphite. Cependant, des études récentes montrent, que l'insertion de gaz entre les plans est en partie responsable du caractère lubrifiant du graphite (sous vide, les propriétés lubrifiantes du graphite sont diminuées d'un facteur 8).

Enfin la grande distance entre les plans permet la formation de composés d'intercalation, notamment de métaux alcalins. Ainsi 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 .

II. Cristaux moléculaires

Dans les cristaux moléculaires les nœuds du réseau sont occupés par des **molécules** simples, de **faible atomicité**, ces molécules ayant la même géométrie et la même structure électronique qu'à l'état gazeux. Ces molécules conservent donc leur individualité dans le réseau cristallin.

On distingue deux types de cristaux moléculaires selon la **nature** des liaisons intermoléculaires mises en jeu.

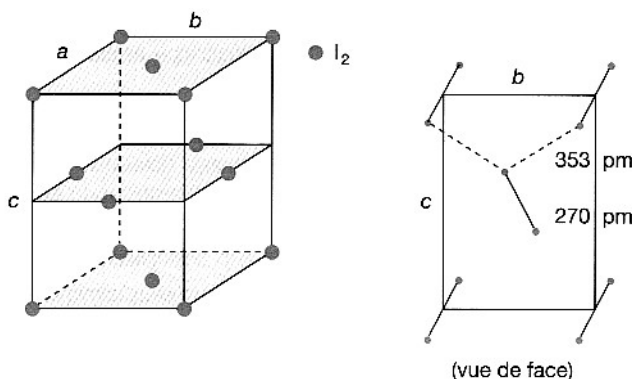
II.1. Cristaux moléculaires de Van der Waals

La cohésion intermoléculaire est assurée par des liaisons de Van der Waals (interaction électrostatique). Nous allons envisager le cas du diiode I_2 .

Contrairement aux entités rencontrées, cette molécule n'est pas sphérique mais linéaire.

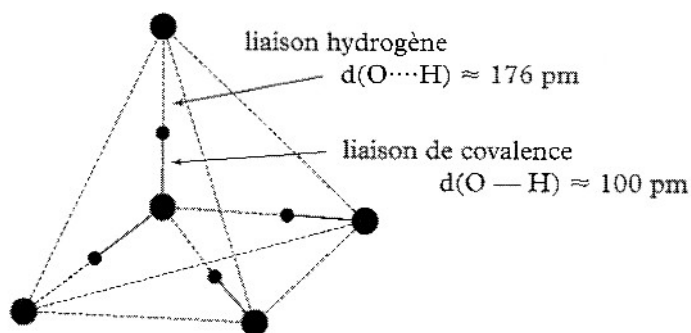
La maille ressemble à un cube à faces centrées (c.f.c.), mais **déformé** selon une direction, déformation due à la géométrie de la molécule I_2 : on obtient un prisme droit à base rectangle : c'est la **maille orthorhombique**.

Pour simplifier la représentation de la maille, les molécules I_2 ont été représentées par •



II.2. Cristaux moléculaires à liaison hydrogène

L'exemple le plus important est celui de la **glace** (interaction électrostatique plus forte, dite liaison hydrogène). L'eau solide présente de nombreuses variétés allotropiques (11) qui ont toutes en commun **l'environnement tétraédrique** d'une molécule d'eau.

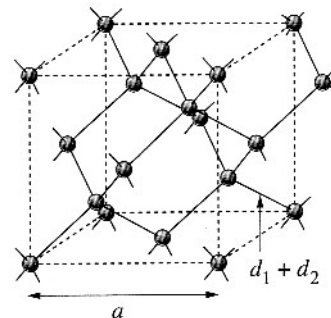


Chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont des atomes d'oxygène. Chaque atome d'oxygène est lié par covalence simple à deux atomes d'hydrogène ; il assure de plus deux liaisons hydrogène avec deux atomes d'hydrogène portés par deux molécules d'eau voisines.

Cette structure est lacunaire : la glace a une masse volumique inférieure à celle de l'eau liquide.

Parmi les 11 variétés allotropiques, la glace III a une structure identique à celle du diamant : elle s'observe sous de très faibles pressions, dans l'intervalle de température 148-188 K.

Seuls sont représentés les atomes d'oxygène



On a :

- $a = 635 \text{ pm}$
- $d_1 = 98 \text{ pm}$ pour une liaison covalente O-H
- $d_2 = 177$ pour une liaison hydrogène

La distance entre deux atomes d'oxygène les plus voisins représente un quart de la diagonale de la maille cubique, soit :

$$d(O-O) = a \frac{\sqrt{3}}{4} = 275 = d_1 + d_2$$

Le nombre de motifs $Z(\text{H}_2\text{O})$ est égal à 8 et la masse volumique se calcule selon :

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} = \frac{4 \times 18 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (635 \cdot 10^{-12})^3} = 931 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$