

Chapitre 4 : Les cristaux covalents et moléculaires

Plan du chapitre :

I. Description des cristaux covalents

1. Définition

2. Les deux principaux types de cristaux covalents

a. molécules tridimensionnelles : exemple du diamant

b. molécules bidimensionnelles : exemple du graphite

3. Caractéristiques des cristaux covalents

II. Les cristaux moléculaires

1. Définition

2. Exemple du diiode (cristal moléculaire de Van Der Waals)

3. Exemple d'une variété de glace (cristal moléculaire à liaison H)

4. Caractéristiques des cristaux moléculaires

Compétences exigibles :

1. Identifier les liaisons covalentes, les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogène dans un cristal de structure donnée.
2. Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
3. Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies)

Chapitre 4 : Les cristaux covalents et moléculaires

I. Description des cristaux covalents

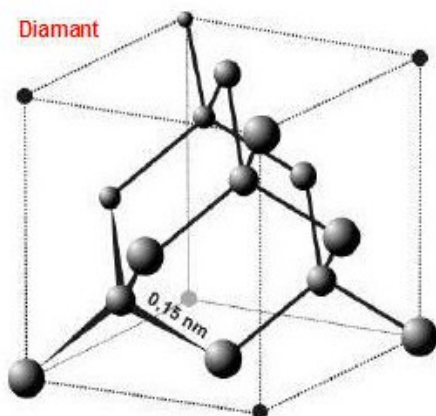
1. Définition

Le motif est un élément non métallique. la liaison responsable de la cohésion du cristal est une liaison forte : liaison covalente (énergie de cohésion 500 à 1000 kJ.mol⁻¹).

2. Les deux principaux types de cristaux covalents

a. molécules tridimensionnelles : exemple du diamant

- Structure : Quatre atomes de carbone situés aux sommets d'une maille cubique et aux centres de ses faces constituent un sous-réseau c.f.c. Quatre autres atomes, tous à l'intérieur de la maille, occupent le centre de quatre des huit sites tétraédriques que contient la maille (c'est-à-dire le centre de quatre des huit cubes d'arête $a/2$ que contient la maille d'arête a .)
- Chaque atome est donc au centre d'un tétraèdre formé par ses plus proches voisins. Deux atomes de carbone sont donc en contact sur un quart de grande diagonale du cube.
- Conformément à la théorie de Lewis, chaque atome de carbone effectue quatre liaisons covalentes.



- Nombre d'atomes par maille : $8 \times \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \times \left(\frac{1}{2}\right) + 4 = 8$

- Coordinence : 4

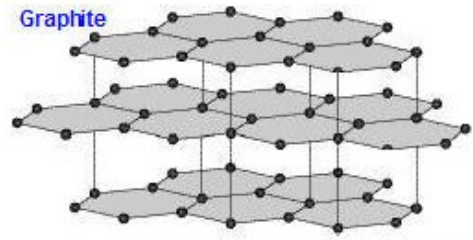
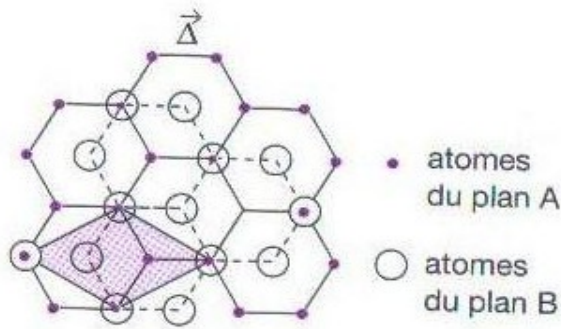
- Caractéristique géométrique : $a \frac{\sqrt{3}}{4} = 2r_c = d_{C-C}$

- Compacité (donnée : $r_c = 77$ pm) :
$$\frac{8 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_c^3}{a^3} = 0,34$$

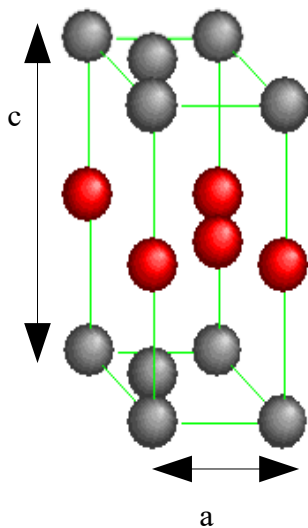
- Pour plus de visibilité sur le schéma ci-dessus, les atomes ont été représentés avec des tailles et des couleurs différentes, selon leur position, mais attention, les atomes de carbone sont bien tous identiques.
- C'est une structure très peu compacte comparée à celle des cristaux métalliques.

b. molécules bidimensionnelles : exemple du graphite

- Structure : Le graphite est constitué par un empilement de feuillets, les plans graphitiques. Chaque feuillet résulte d'un arrangement d'hexagones réguliers. L'empilement des feuillets est de type ABABAB...
- Dans un feuillet, chaque atome de carbone est lié à trois atomes, il fait donc deux simples et une double liaison.



Maille :



- Nombre d'atomes par maille : $8 \times (\frac{1}{8}) + 2 \times (\frac{1}{2}) + 4 \times (\frac{1}{4}) + 1 = 4$
- Coordination : 3
- Caractéristique géométrique : $\frac{2}{3} \times a \frac{\sqrt{3}}{2} = 2r_{\text{graphite}}$ (contact entre deux atomes voisins sur les 2/3 de la hauteur d'un triangle équilatéral de côté a).
- Compacité (donnée : $r_{\text{graphite}} = 71 \text{ pm}$) : $\frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{\text{graphite}}^3}{a^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot c} = 0,17$

3. Caractéristiques des cristaux covalents

Propriétés :

- Mécaniques : les molécules tridimensionnelles, sont très dures (ex : diamant) à cause de la rigidité des liaisons covalentes) par contre, les molécules bidimensionnelles sont des solides tendres car les feuillets glissent facilement les uns sur les autres à cause de la relative faiblesse des liaisons de Van Der Waals (ce caractère est encore plus marqué pour les molécules unidimensionnelles).
- Électriques : Un solide covalent parfait doit être un isolant thermique et électrique car les électrons restent localisés entre les atomes, dans les liaisons covalentes. Ce modèle est peu satisfaisant pour le graphite (conduction le long des feuillets du fait de la présence des liaisons doubles conjuguées et donc d'une délocalisation électronique possible).
- Thermiques : la forte énergie de cohésion (la liaison covalente est une liaison forte) implique des changements d'état à haute température ($T_{\text{fus}}(\text{diamant}) = 3550^\circ\text{C}$ et $T_{\text{sub}}(\text{graphite}) = 3700^\circ\text{C}$).

Modèle structural :

solide covalent : empilement régulier d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes.

- les électrons sont :
 - délocalisés entre les atomes → grande cohésion
 - mais localisés dans les liaisons → pas de conduction
- liaison directionnelle → pas de déformation possible sans rupture

II. Les cristaux moléculaires

1. Définition

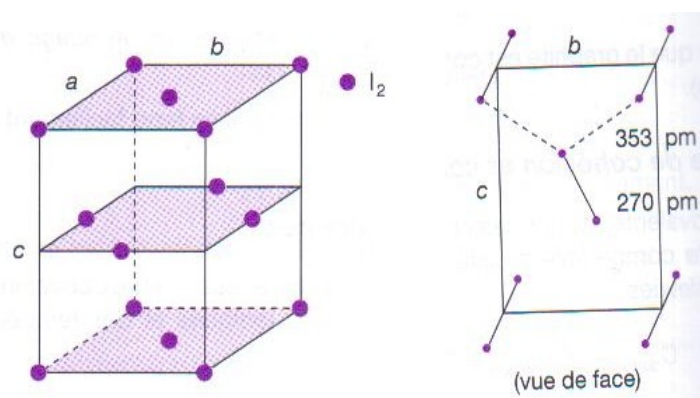
Dans les cristaux moléculaires, les nœuds sont occupés par des molécules simples de faible atomicité, ces molécules ayant la même géométrie et la même structure électronique qu'à l'état gazeux. On distinguera les cristaux moléculaires de Van Der Waals (interactions de VdW : $1-10 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et les cristaux moléculaires à liaison hydrogène (liaison H : $10-30 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

2. Exemple du diiode (cristal moléculaire de Van Der Waals)

La structure n'est pas à connaître.

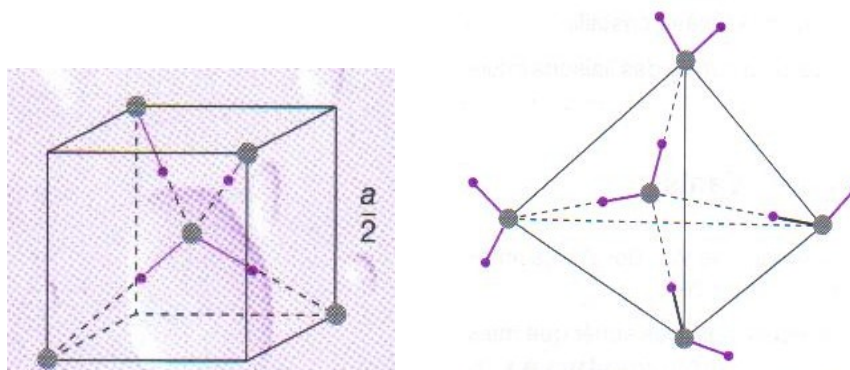
Maille = ressemble à un CFC mais déformé : c'est un prisme droit à base rectangle (maille orthorhombique).

Orientation des molécules de I_2 : double orientation de I_2 avec un angle de 32° vers la droite ou vers la gauche.



3. Exemple d'une variété de glace (cristal moléculaire à liaison H)

L'eau solide présente de nombreuses variétés allotropiques qui ont toutes en commun l'environnement tétraédrique de la molécule d'eau. L'une des variétés allotropiques correspond à une maille de type diamant : réseau CFC pour quatre oxygènes avec occupation de la moitié des sites Td par quatre autres oxygènes. Les hydrogènes pointent vers les sommets des cubes d'arête $a/2$ auxquels ils sont liés soit par liaison H soit par une liaison covalente.



$$\text{Nombre de molécules de } \text{H}_2\text{O} \text{ par maille : } 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \times \left(\frac{1}{2}\right) + 4 = 8$$

Coordinance : 4

4. Caractéristiques des cristaux moléculaires

Propriétés :

- Mécaniques : fragiles et de faible dureté
- Électriques : Isolants thermiques et électriques
- Thermiques : Faible température de fusion (0°C pour la glace)

Modèle structural :

- Empilement régulier de molécules liées les unes aux autres par des forces intermoléculaires.
- Énergie d'interaction beaucoup plus faible → faible dureté, fragilité, T_{fus} basse.
- Électrons localisés sur les entités → matériaux isolants.