

Chapitre IV

CRISTAUX COVALENTS CRISTAUX MOLECULAIRES

IV-1- Les cristaux covalents

Les cristaux covalents sont des cristaux macromoléculaires dans lesquels les nœuds du réseau sont occupés par des atomes ou des groupements d'atomes. Il n'y a plus ici de molécules définies.

Il existe trois types de cristaux macromoléculaires covalents:

- les macromolécules linéaires ou unidimensionnelles comme par exemple le soufre « mou », PdCl_2 , CuCl_2 , CuBr_2 , de nombreux polymères... . Les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène.
- les macromolécules bidimensionnelles ou planes avec des structures en feuillets, par exemple le graphite.
- les macromolécules tridimensionnelles, se développant dans les trois directions de l'espace comme par exemple: le diamant, le silicium, le germanium... .

IV-1-1- Exemples de structures unidimensionnelles

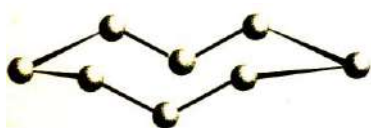
Le soufre ($Z=16$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) présente plusieurs variétés allotropiques:

- la variété α orthorhombique
- la variété β monoclinique
- la variété hexagonale

Le soufre est caractérisé par le phénomène de caténation: formation de longues chaînes d'atomes de soufre qui, en se refermant donnent des cycles de 6 à 20 atomes.

Dans les 2 variétés α et β : la molécule du soufre (S_8) est cyclique à 8 atomes S, non plane angles de liaison de 105° .

Dans la variété hexagonale: la molécule (S_6) est cyclique à 6 atomes en conformation chaise.



Molécule S_8 du soufre α et β



Molécule S_6 du soufre hexagonal

Le soufre «mou» est une variété instable formée de chaînes très longues d'atomes de soufre, liées entre elles par des forces de Van der Waals:

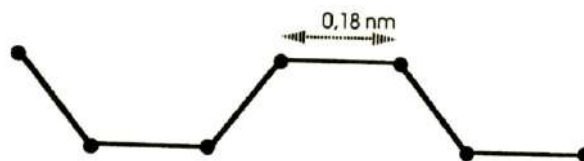


Figure IV-1- Structure en chaînes (S_{∞}) du soufre «mou»

IV-1-2-Exemple de structure bidimensionnelle: le graphite

Le carbone présente plusieurs variétés allotropiques: les plus célèbres étant le graphite et le diamant.

La variété graphite cristallise dans une structure lamellaire (Figure IV-2), constituée par des feuillets régulièrement espacés. Dans ces feuillets les atomes de carbone sont hybridés sp^2 . Ils sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers de côté 1.42 \AA .

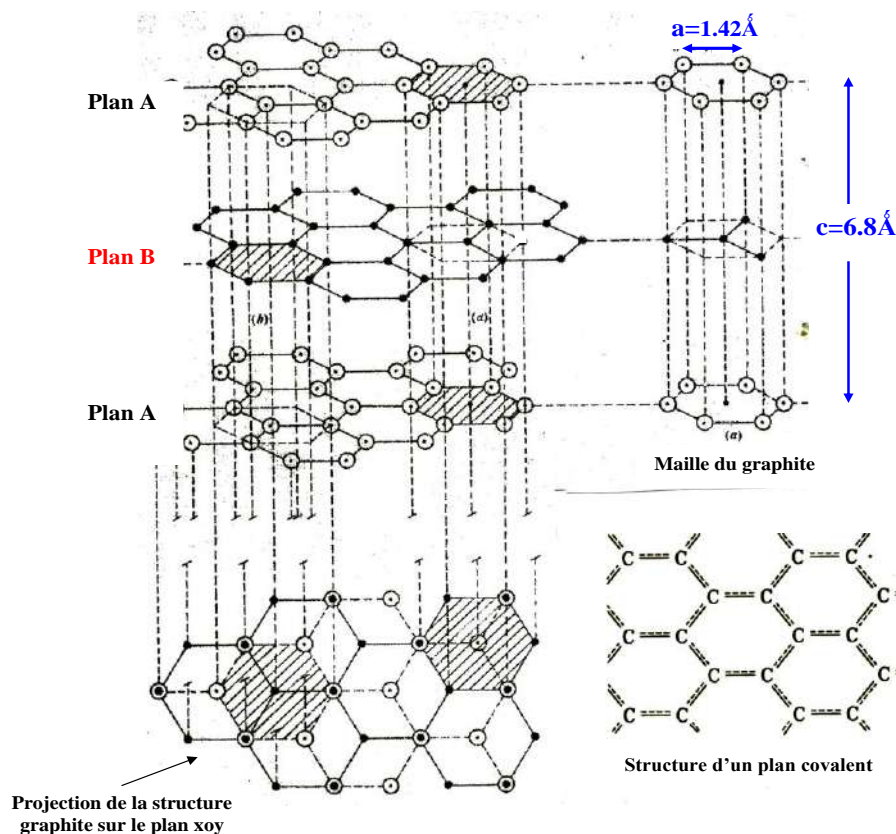


Figure IV-2- Réseau du carbone graphite

Deux feuillets consécutifs sont décalés de telle façon que 3 atomes d'un cycle se projettent sur des carbones du plan voisin B; les 3 autres atomes se projettent aux centres de trois hexagones voisins (structure de type A-B-A). Il existe aussi une structure avec un double décalage A-B-C-A.

La distance entre deux feuillets est égale à 3.4\AA . La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de Van der Waals.

La structure du graphite peut être décrite par une maille hexagonale (Figure IV-2) avec les caractéristiques suivantes:

- Paramètres de la maille: $a = 1.42\text{\AA}$ et $c = 6.8\text{\AA}$
- Coordinence du carbone = 3: chaque atome de carbone est entouré par 3 atomes situés dans un même plan (hybridation sp^2), l'angle entre deux liaisons C-C est de 120° .
- Multiplicité de la maille: $z = 12 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{3} + 1 = 4$
- Compacité: $C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{3a^2 c \sin 120^\circ} = 0.17$ (avec $r = a/2$)

Les électrons non hybridés forment une orbitale moléculaire délocalisée sur l'ensemble du feuillet (figure IV-2). Elle confère au graphite une conductivité électrique importante dans le plan du feuillet. La conduction dans une direction perpendiculaire aux feuillets est très faible.

Le graphite est un composé noir et de clivage facile entre plans graphitiques. Sa structure lamellaire à faible interactions entre feuillets, explique sa faible masse volumique (2.22 g/cm^3), sa faible dureté, son clivage facile et ses propriétés lubrifiantes.

IV-1-3-Exemple de structure tridimensionnelle: le diamant

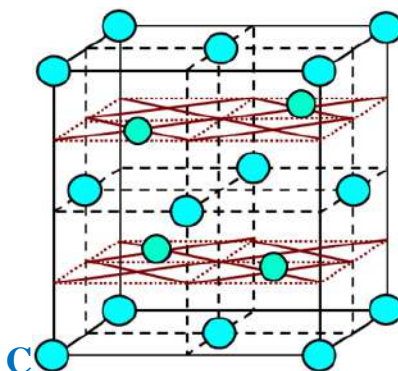


Figure IV-3- La maille élémentaire du diamant

Dans le diamant, tous les atomes de carbone sont hybridés sp^3 et forme quatre liaisons covalentes localisées. Il n'y a pas d'électrons libres: le diamant est un isolant.

La structure du diamant peut être décrite comme étant un empilement cubique à faces centrées d'atomes de carbone, avec en plus des atomes de carbone dans la moitié des sites tétraédriques en quinconce. C'est une structure identique à celle de ZnS blende dans laquelle les deux espèces chimiques (Zn^{2+} et S^{2-}) seraient identiques (Figure IV-3).

- Coordinence du carbone: chaque atome de carbone est entouré par 4 autres atomes situés aux sommets d'un tétraèdre (Hybridation sp^3). L'angle entre deux liaisons C-C est égal à $109^\circ 28'$.

La coordinence 4 tétraédrique est à l'origine d'un réseau tridimensionnel dense.

- Multiplicité de la maille: $n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$

Il y a donc 8 atomes de carbones par maille.

- Compacité:

$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = 0.34 \quad (\text{avec } 2r = a\sqrt{3}/4)$$

- La distance entre deux atomes $d_{C-C} = 1.54 \text{ \AA}$ est voisine de celle observée dans les alcanes (liaison σ).

Le diamant est transparent et incolore. Sa structure est à l'origine de propriétés physiques remarquables: température de fusion très élevée (3600°C); dureté très grande; masse volumique élevée (3.51g/cm^3).

Remarque

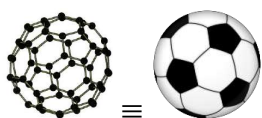
Le graphite est la variété allotropique stable du carbone dans les conditions standard à 298 K. Par chauffage et sous forte pression, le graphite se transforme en diamant. La transformation se fait vers 2000 K, sous 1500 bars. Elle fournit les diamants industriels.

* Autres variétés allotropiques du carbone

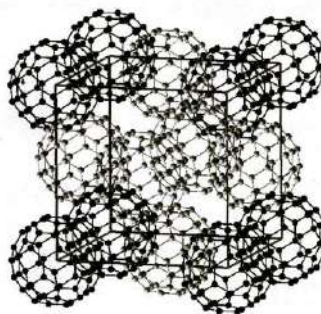
De nouvelles variétés allotropiques du carbone à structures originales ont été synthétisées plus récemment.

-Les fullerènes sont des assemblages moléculaires de taille et de compositions diverses (C_{20} , C_{60} , C_{70} ... C_{540}). Ils sont similaires au graphite, avec de feuillets composés d'anneaux hexagonaux liés, mais contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche le feuillet d'être plat.

C_{60} est le premier fullerène découvert en 1985, il est composé de 12 pentagones et 20 hexagones: sa structure est identique à un ballon de foot.



Le fullerène C_{60}



Structure CFC du fullerène C_{60}

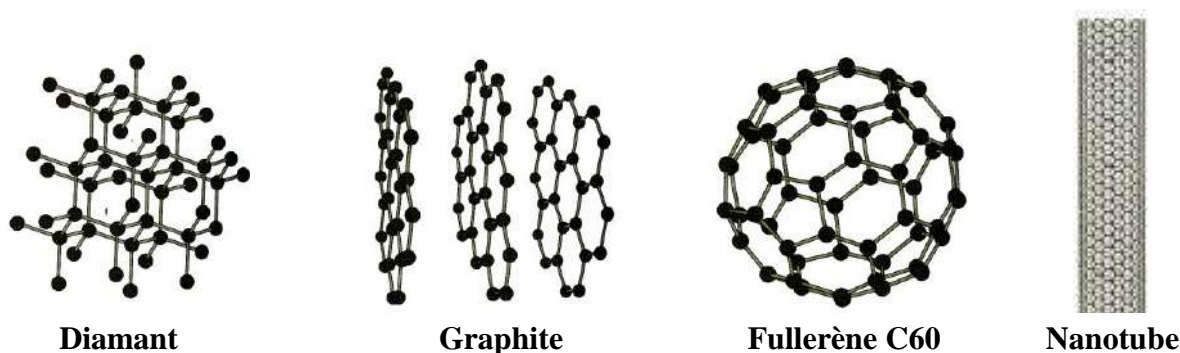


Figure IV-4 - Quatre variétés allotropiques du carbone

- Les nanotubes de carbone (nano pour nanométrique) peuvent être décrits comme le repliement sur eux-mêmes de feuillets graphitiques pour former des tubes infinis. Ces tubes sont linéaires ou hélicoïdaux.

IV-2- Les cristaux moléculaires

Les cristaux moléculaires sont des solides cristallisés dans lesquels les nœuds sont occupés par des atomes (gaz rares) ou des molécules simples (H_2 , N_2 , O_2 , I_2 , CO_2 ...). Les molécules ont la même structure qu'à l'état gazeux. Les liaisons à l'intérieur de ces molécules sont covalentes.

La stabilité du réseau est assurée par des liaisons de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène: l'énergie de cohésion du réseau est faible. La température de fusion et l'enthalpie de fusion des cristaux moléculaires sont donc peu élevées.

Les cristaux moléculaires sont des isolants.

IV-2-1- Exemples de cristaux moléculaires à liaisons de Van der Waals

- Ne, Ar, Kr, Xe et O_2 cristallisent dans un réseau CFC.
- CO_2 (neige carbonique) forme un réseau CFC dans lequel les molécules sont orientées suivant les diagonales du cube.
- H_2 et He cristallisent dans le système hexagonal.

IV-2-2- Exemples de cristaux moléculaires à liaisons hydrogène

- Dans le diagramme d'état pression-température de l'eau, 11 variétés stables sont connues. Parmi ces variétés la glace I présente une structure hexagonale: c'est la forme stable dans les conditions normales de température et de pression. La glace III cristallise avec une symétrie cubique: elle se forme vers $0^\circ C$ à des pressions voisines de $3 \cdot 10^8$ Pa.

- L'ammoniac NH_3 a une structure cubique déformée.

* Structure de la variété cubique de l'eau (glace III)

Dans la structure cubique de la glace III l'oxygène forme un réseau type diamant dans lequel les atomes d'hydrogène se placent entre deux atomes d'oxygène voisins.

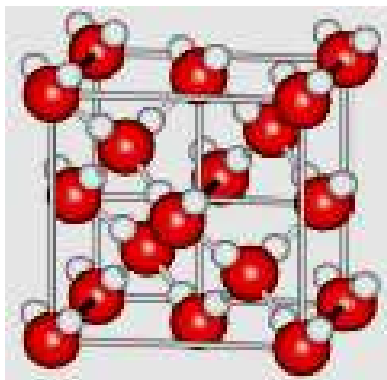


Fig. IV-6- Structure de la variété cubique de H₂O

L'oxygène est hybridé sp^3 : chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre délimité par 4 atomes d'hydrogène.

Chaque atome d'oxygène forme deux liaisons covalentes σ (O-H) et deux liaisons hydrogène (O--H). La cohésion du cristal est assurée par les liaisons hydrogène.

IV-3- Les liaisons intermoléculaires dans les cristaux covalents et dans les cristaux moléculaires

Les liaisons de Van der Waals et les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion des cristaux covalents et moléculaires sont dues à des interactions entre atomes ou molécules neutres.

IV-3-1- Les liaisons de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des interactions électrostatiques de type dipôle - dipôle électrique. Elles sont dues à 3 effets différents:

i) L'effet d'orientation ou effet Keesom

Lorsque les molécules possèdent un moment dipolaire permanent (molécules polaires), les dipôles s'orientent de telle façon que leur énergie mutuelle d'interaction soit minimale, c'est l'effet d'orientation.

L'énergie potentielle moyenne d'attraction dite énergie de Keesom est:

$$E_K = - \frac{2}{3kT} \left(\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{d^6}$$

μ : moment dipolaire de la molécule polaire
d: distance entre les molécules

k: constante de Boltzman
T: température absolue

ii) L'effet d'induction ou effet Debye

L'effet d'induction est dû à des interactions entre des molécules polaires et des molécules polaires ou non polaires: le dipôle électrique permanent d'une molécule polaire crée un champ électrique qui déforme le nuage électronique d'une autre molécule polaire ou apolaire voisine: il se forme alors un moment dipolaire induit.

L'énergie d'interaction (énergie de Debye) entre la molécule polaire de moment μ et une molécule voisine de polarisabilité α est :

$$E_D = - \frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{d^6}$$

iii) L'effet de dispersion ou effet London

Les électrons d'une molécule sont en mouvement continu: donc à chaque instant la molécule possède un moment dipolaire non nul. Ce moment dipolaire instantané induit un moment dipolaire dans une molécule voisine, ce qui explique l'existence de forces attractives entre molécules neutres non polaires.

L'énergie de dispersion (énergie de London) calculée pour deux particules identiques est:

$$E_L = - \frac{3}{4} \frac{W_I \alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{d^6} \quad W_I : \text{énergie d'ionisation des molécules}$$

L'attraction de Van der Waals E_{van} est la somme des énergies dues aux trois effets:

$$E_{\text{van}} = E_K + E_D + E_L$$

Cette énergie d'attraction est diminuée par un terme répulsif E_R dû à la répulsion entre les nuages électroniques des atomes. En toute rigueur l'énergie d'interaction totale est:

$$E_{\text{tot}} = E_K + E_D + E_L + E_R \quad \text{avec} \quad E_R = \frac{k'}{d^n}$$

k' : constante

d : distance entre les molécules

$n \geq 10$

* Le terme E_{rep} variant en $1/d^n$ ($n \geq 10$) est négligeable devant l'énergie attractive.

Les liaisons de Van der Waals sont faibles par rapport aux autres types de liaisons, mais elles sont toujours présentes dans les composés chimiques solides, liquides ou gaz.

Tableau IV-1- Les trois termes des énergies de liaison Van der Waals de quelques molécules

Molécules	μ (en debye)	Effet d'orientation ou Keesom (Kcal/mole)	Effet d'induction ou Debye (Kcal/mole)	Effet de dispersion ou London (Kcal/mole)	Effet total (Kcal/mole)
Ar	0	0	0	2.03	2.03
HCl	1.03	0.79	0.24	4.02	5.05
NH ₃	1.50	3.18	0.37	3.52	7.07
H ₂ O	1.84	8.69	0.46	2.15	11.30

IV-3-2- La liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction de type électrostatique. Elle est énergétiquement faible par rapport aux liaisons covalente et ionique mais plus forte que les liaisons de Van der Waals. Elle peut exister soit entre deux molécules: liaison hydrogène intermoléculaires; soit à l'intérieur d'une même molécule: liaison hydrogène intramoléculaire.

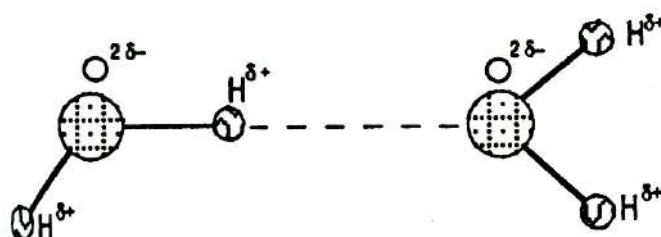
Elle peut se former s'il existe :

- un atome d'hydrogène lié par covalence à un atome A très électronégatif et de petite taille; la liaison A—H est alors polarisée: $A^{\delta-}-H^{\delta+}$.
- un atome B porteur d'au moins un doublet non liant.

Les trois atomes sont alors alignés: A—H---|B.

La liaison hydrogène H---|B est plus longue que la liaison H-B covalente. Son énergie est plus faible.

Exemple : Liaison hydrogène dans l'eau



- Pour la liaison σ : $d_{O-H} = 1 \text{ \AA}$ et $E_{cov} = 460 \text{ KJ/mole}$.
- Pour la liaison Hydrogène: $d_{O\cdots H} = 1.8 \text{ \AA}$ et $E_h = 24 \text{ KJ/mole}$.