

Cristallographie, partie 3

III - Les cristaux covalents

Les cristaux covalents concernent les éléments du bloc p qui donnent des liaisons covalentes (pour les corps simples, ce sont les non-métaux).

On distingue deux types de solides selon la valence des éléments.

Si la valence est supérieure à 1, les atomes peuvent s'enchaîner et conduire à des solides **macrocovalents**.

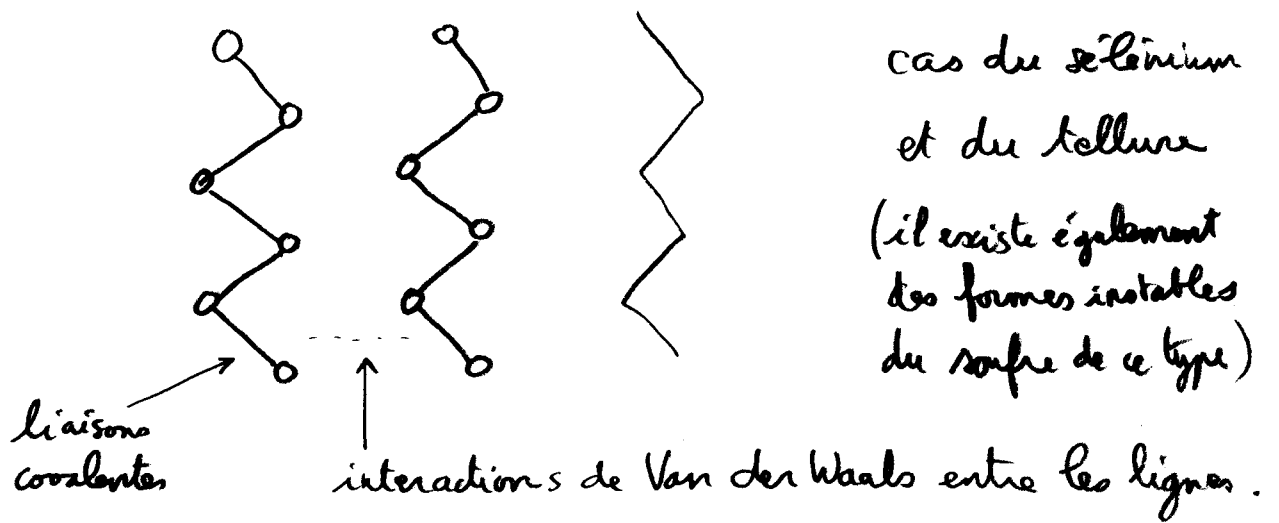
Schéma :

Si la valence est de 1 ou de 0, il y a impossibilité de faire des chaînes d'atomes : on obtient alors des **cristaux moléculaires**.

Exemple : le diiode

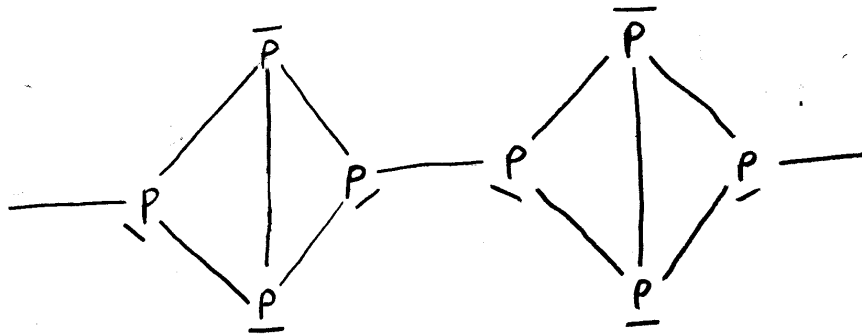
III.1 Les cristaux macrocovalents

Colonne 16 : Exemple de la structure en filaments du sélénium et du tellure (il existe également des formes instables du soufre de ce type).

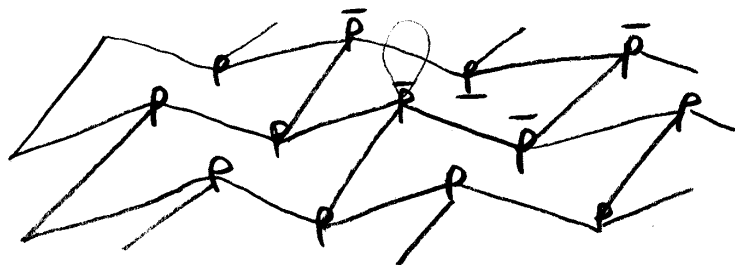


Colonne 15 : Exemple du phosphore rouge et noir

phosphore rouge (stable dans les CNTP) :



phosphore noir (à haute pression)

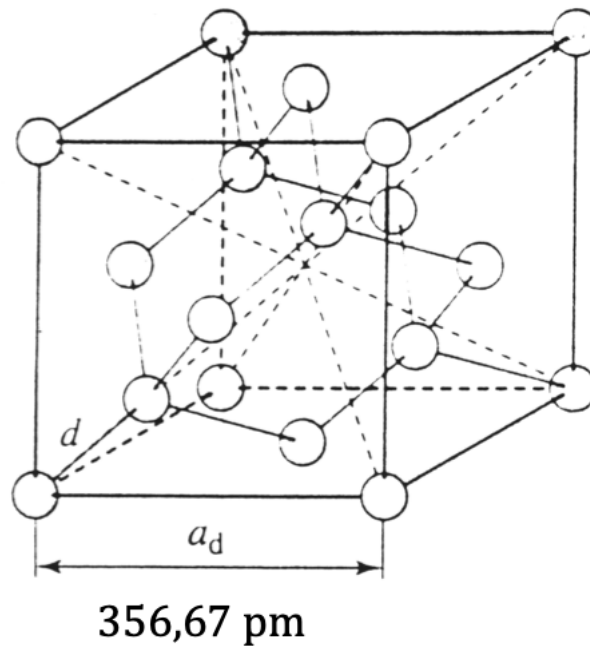


Colonne 14 : carbone (et silicium et germanium)

Les deux variétés allotropiques les plus connues du carbone, le diamant et le graphite, sont des exemples typiques de cristaux macrocovalents. Pourquoi possèdent-ils des propriétés si différentes ?

a) La structure diamant

Document 14 :



Population :

Coordinance :

Rayon covalent :

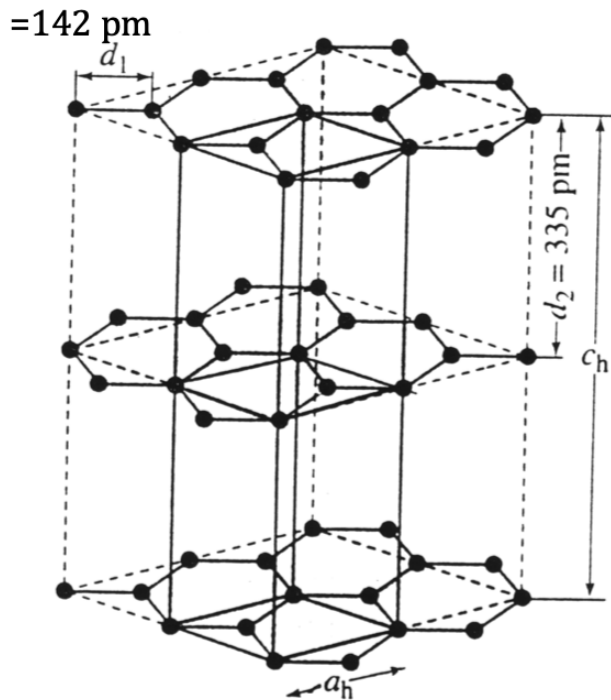
Compacité :

Énergie de liaison :

On donne l'énergie de sublimation du diamant : $E_{sub} = 691 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En déduire l'énergie de liaison.

Conclusion :

b) La structure graphite



Population de la maille élémentaire hexagonale :

Coordinance :

Rayon covalent :

Comparer coordiance et rayon covalent à celui du diamant. Que peut-on en déduire ?

Rayon de van der Waals :

c) Propriétés des cristaux macrocovalents

Propriétés communes aux solides macrocovalents :

1) Des températures de fusion très élevées

Document 16 : température de fusion des non-métaux

H -259°C						He -272°C
	B +2076°C	C +3500°C	N -210°C	O -218°C	F -220°C	Ne -249°C
		Si +1414°C	P +44°C	S +115°C	Cl -101°C	Ar -189°C
		Ge +938°C	As +817°C	Se +221°C	Br -7°C	Kr -157°C
			Sb +631°C	Te +450°C	I +114°C	Xe -161°C
					At +302°C	Rn -71°C

2) Insolubilité dans tous les solvants

Pour le diamant, solide covalent pur :

- 3) Dureté exceptionnelle : le diamant est le corps simple le plus dur
- 4) Caractère isolant du diamant (mais Si ou Ge sont semi-conducteurs en raison de la proximité avec l'état métallique, on n'étudiera pas cela ici).

Pour le graphite, à cause de l'existence de forces de van der Waals :

- 3) Très friable : glissement des plans les uns par rapport aux autres (mine de crayon...)

Mais les feuillets eux-mêmes sont très rigides = fibres de carbone (que l'on place dans les matrices organiques) / graphène (doc 15) / nanotubes...

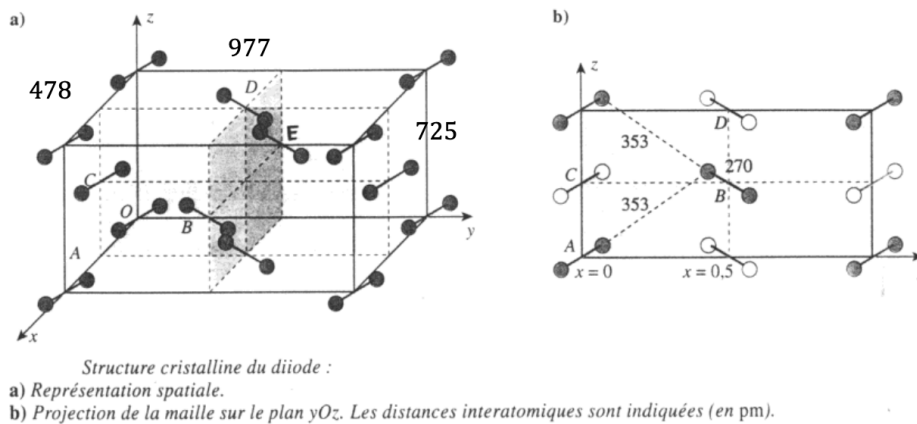
Note : Le graphène est un matériau bidimensionnel constitué d'un seul feuillet de graphite, qui a valu le prix Nobel de physique à Geim et Novoselov en 2010.

- 4) Caractère conducteur du graphite car électrons pi délocalisés = peu liés.
 5) Mais conductivité anisotrope (σ est 10^4 fois plus élevée dans la direction parallèle aux feuillets que perpendiculairement).

III.2 Les cristaux moléculaires

a) Exemple du diiode ; rayon covalent et de van der Waals

Le diiode



Repérer sur les dessins les distances des deux plus proches voisins d'un atome d'iode :

À l'état gazeux, $l_{I_2} = 268$ pm.

Conclusion :

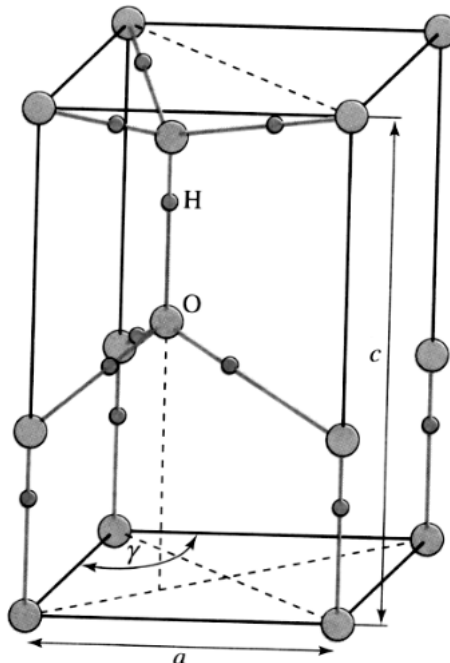
À cette courte distance, on associe $E_l = 151 \text{ kJ.mol}^{-1}$: énergie de la **liaison covalente**... et le **rayon covalent** de l'iode :

Les deuxièmes voisins sont donc des atomes d'iode d'autres molécules.
 Les forces qui unissent les molécules de diiode sont les **forces de van der Waals**, $E_l = 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (on rappelle qu'avec les molécules apolaires ce sont des forces de London et qu'elles sont très intenses avec I_2 en raison de la grande polarisabilité de l'iode)

Comme les forces qui assurent la cohésion de ces molécules sont les forces de van, on nomme **rayon de Van der Waals** de l'iode la distance :

RETENIR : dans les cristaux moléculaires, il existe deux ordres de grandeur pour les longueurs de liaison et les énergies de liaison autour d'un atome (courte/forte : liaison covalente ; longue/faible : forces de van der Waals).

Dans certains cas, comme l'eau, ce sont des **liaisons hydrogène** qui assurent la cohésion intermoléculaire :



Maille élémentaire de la glace hexagonale
 (celle des glaçons, des flocons de neige...)

b) Conséquences : propriétés macroscopiques des solides moléculaires

1) Passage facile en phase gazeuse : T_{fus} parmi les plus basses du tableau périodique.

Document 16 : température de fusion des non-métaux

H -259°C						He -272°C
	B +2076°C	C +3500°C	N -210°C	O -218°C	F -220°C	Ne -249°C
		Si +1414°C	P +44°C	S +115°C	Cl -101°C	Ar -189°C
		Ge +938°C	As +817°C	Se +221°C	Br -7°C	Kr -157°C
			Sb +631°C	Te +450°C	I +114°C	Xe -161°C
					At +302°C	Rn -71°C

Interprétation : les molécules se détachent facilement les unes des autres.

Comment interprète-t-on l'évolution de T_{fus} dans une colonne (par exemple celle des halogènes ?..)

2) Il existe toujours des solvants pour les dissoudre.

Le diiode est-il plus soluble dans l'eau ou dans le cyclohexane ?..

3) Fragilité mécanique, solides friables

4) Isolants électriques