

Cristallographie

Les cristaux covalents et moléculaires



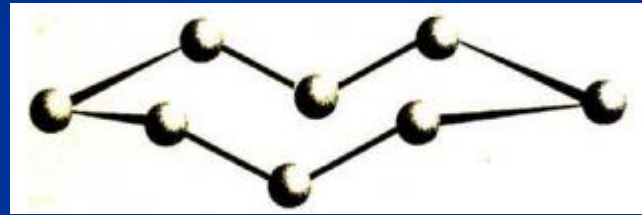
Les cristaux covalents

- Nœuds = atome
- 3 types
 - Structure linéaire / unidimensionnelle
 - Structure en feuillets / bidimensionnelle
 - Structure tridimensionnelle
- Liaison covalente
 - Liaison forte (quelques centaines de kJ.mol^{-1})
 - Liaison dirigée

Structure unidimensionnelle

■ Exemple avec le soufre

S_8



Existence de « soufre mou » : longues chaînes d'atomes de soufre

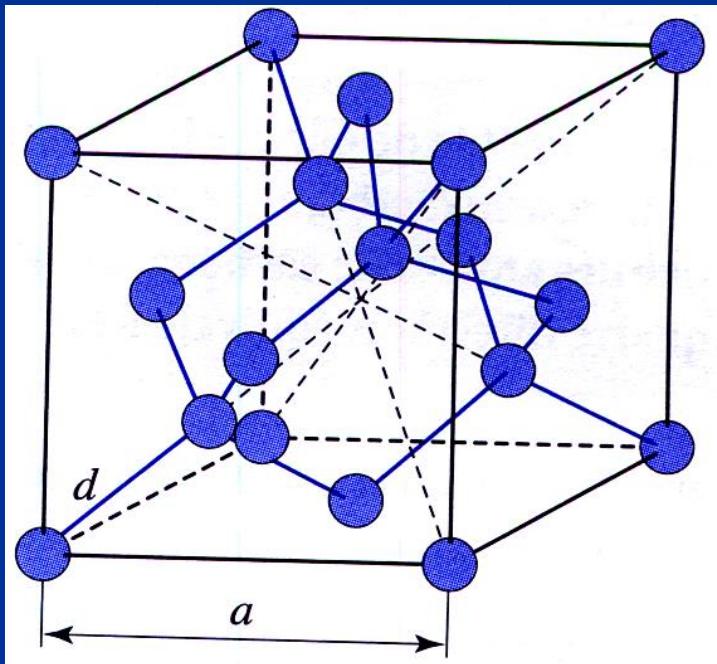


Lien entre les chaînes de soufre : liaisons de VdW

Peu stable, assez élastique, obtenu vers 230 °C

Structure tridimensionnelle

■ Exemple du carbone diamant



$d(\text{C-C}) = 154 \text{ pm}$
 $\text{Angle (CCC)} = 109^{\circ}28'$

Même structure que la blende

Figure 1 : structure diamant

■ Exemple du carbone diamant

Caractéristiques de la structure :

- **Nombre de motifs** : $Z(C) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8$
- **Coordinance** : elle est égale au nombre de liaisons covalentes soit 4.
- **Relation entre la longueur de liaison d et le paramètre de maille** :

La longueur de liaison covalente est égale au quart de la grande diagonale du cube. Elle est aussi égale à la somme des rayons covalents R de l'atome.

$$\Rightarrow \boxed{\frac{a\sqrt{3}}{4} = d = 2R} \quad ; \quad \text{A.N : } a = 355,7 \text{ pm}$$

Isolant, très dur, très dense, θ_f élevée (3600°C)

■ Exemple du carbone diamant

Caractéristiques de la structure

– *Compacité :*

$$C = \frac{Z \times \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{a^3}$$

$$\text{A.N : } C = 0,34 = 34 \%$$

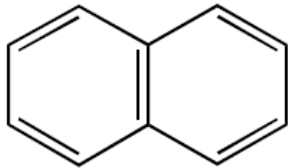
– *Masse volumique :*

$$\rho = \frac{Z \times M(C)}{N_A \times a^3}$$

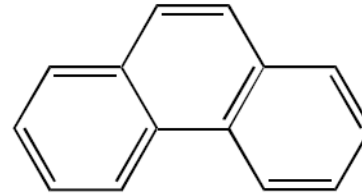
$$\text{A.N : } \rho(\text{diamant}) = \frac{8 \times 12 \times 10^{-3}}{6,022 \times 10^{23} \times (355,7 \times 10^{-12})^3} = 3,5 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Structure bidimensionnelle

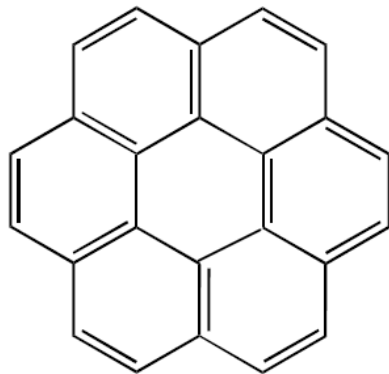
■ Exemple du carbone graphite



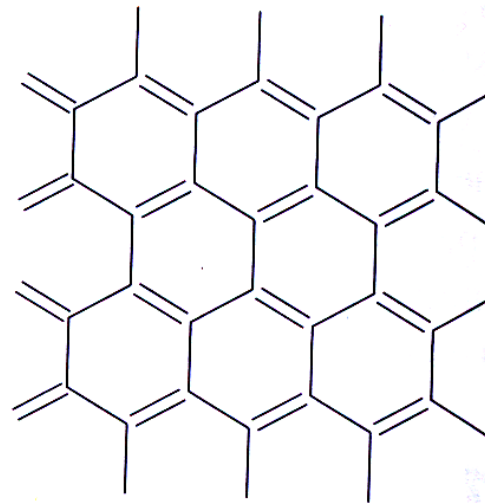
Naphtalène



Phénantrène



Coronène



Plan graphitique

■ Exemple du carbone graphite

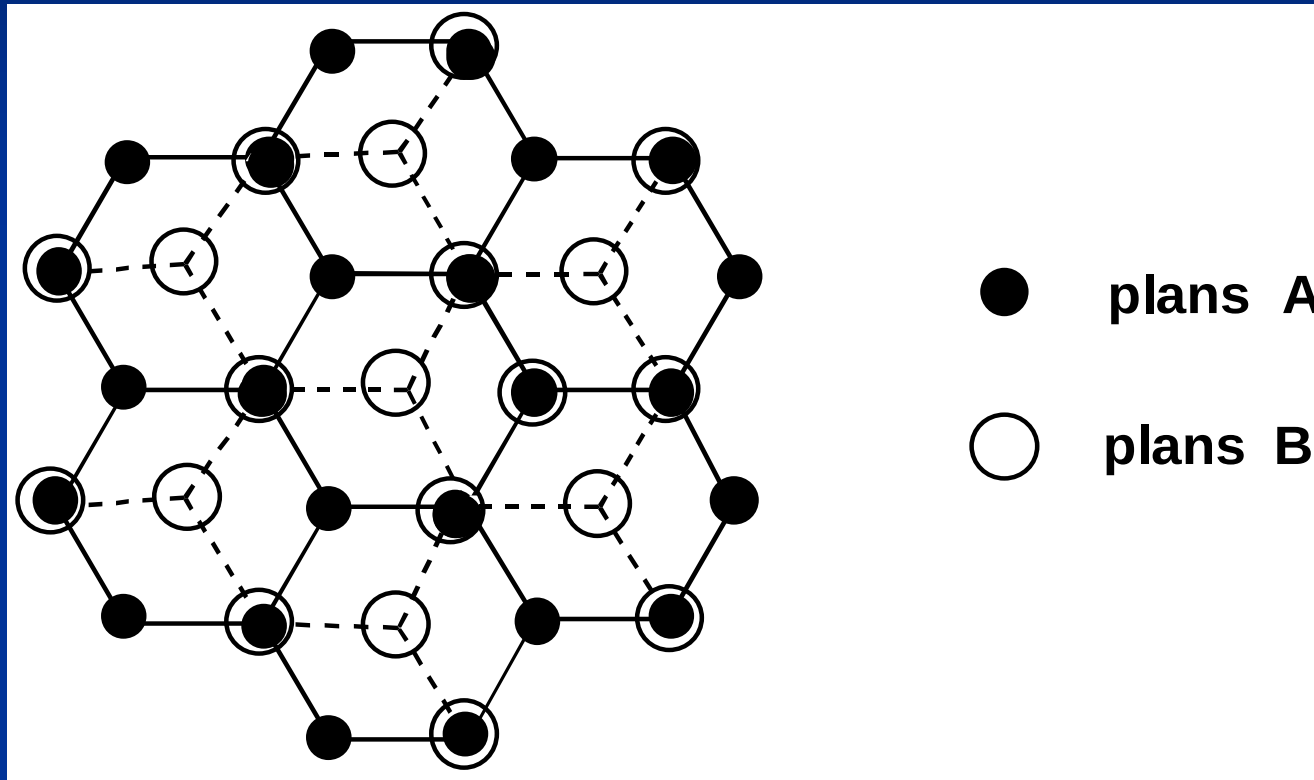


Figure 4 : superposition des feuillets graphitiques

■ Exemple ducarbone graphite

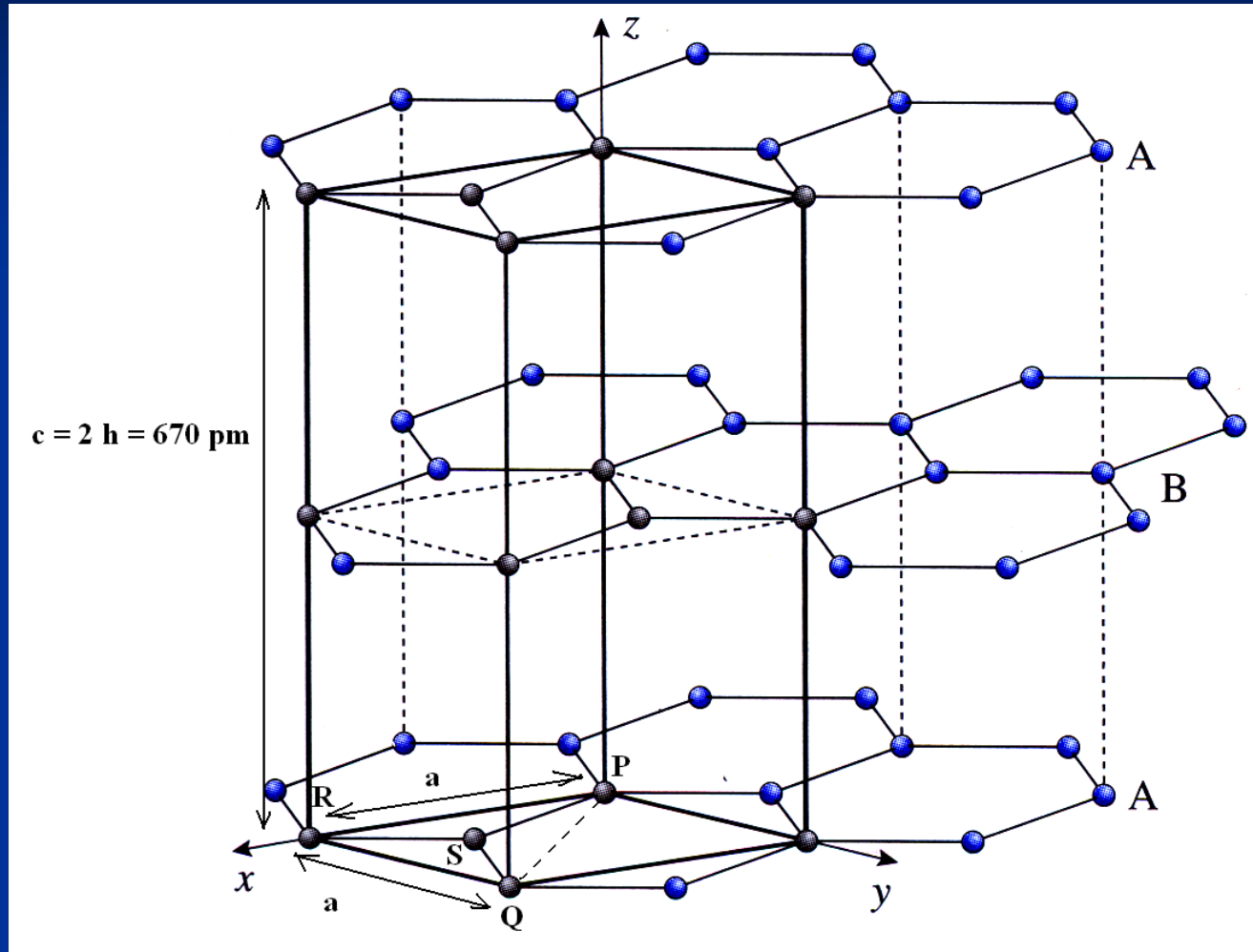


Figure 5 : maille hexagonale du carbone graphite

■ Exemple du carbone graphite

Caractéristiques de la structure

- **Nombre de motifs :** $Z(C) = 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$
- **Coordinance (dans un feuillet) :** 3.

- **Compacité :**

$$C = \frac{Z \times \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{a^2 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

$$\text{A.N : } C = 0,17$$

- **Masse volumique :**

$$\rho = \frac{Z \times M(C)}{N_A \times a^2 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

$$\text{A.N : } \rho(\text{graphite}) = 2,3 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Propriétés lubrifiantes (huiles), liaisons de VdW entre les feuillets, dureté faible, conductivité anisotrope

A 2000K et 1500 bars, C(graph) → C(diamant)

■ Exemple des fullerènes

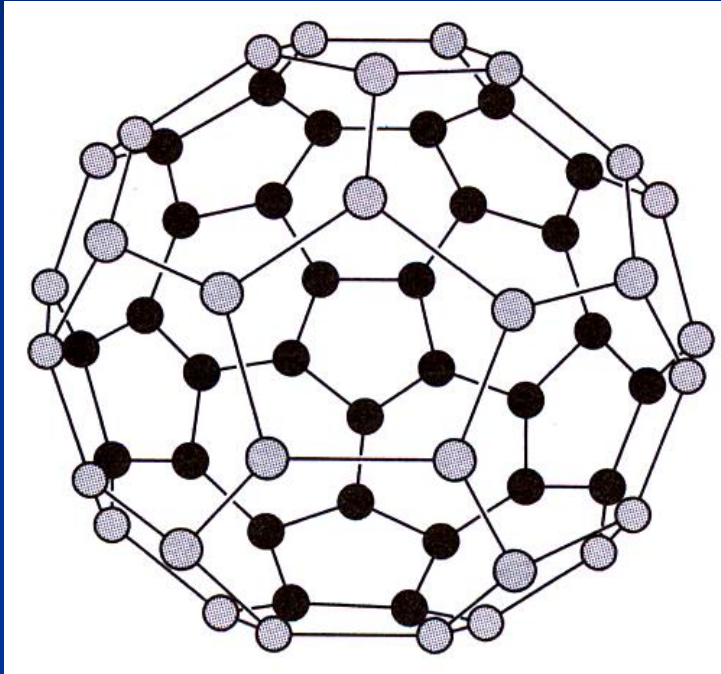


Figure 2 : Fullerène (C₆₀)



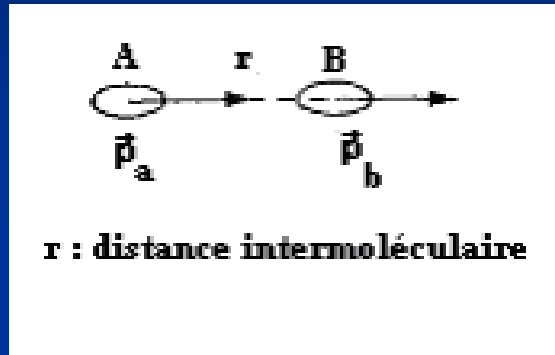
- Liaison covalente entre atomes de C
- Cristallise en réseau cfc, avec liaison VdW : cristal moléculaire

Les cristaux moléculaires

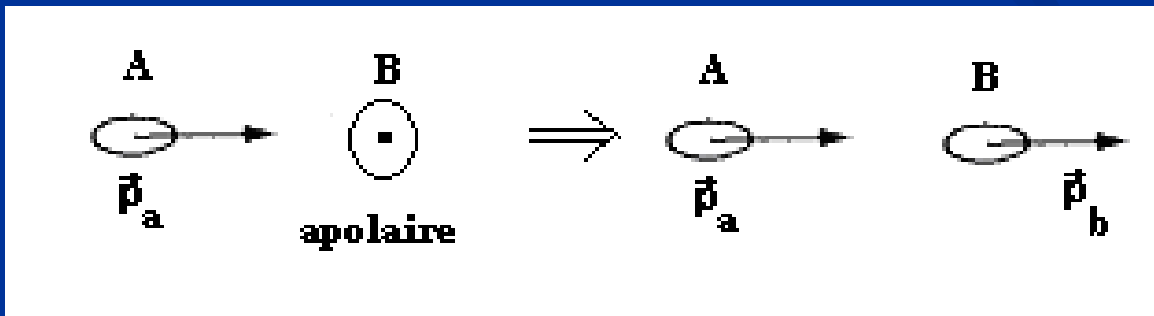
- Nœud = atome (gaz noble) ou molécule simple
 - Ne, Ar, Kr, Xe
 - H₂, N₂, O₂, I₂, CO₂, H₂O
- Cohésion assurée par liaisons faibles
 - Liaisons de Van der Waals
 - Liaison hydrogène
- Température de changement d'état faible
- Isolant

■ Rappel: interactions de Van der Waals

* Interaction dipôle permanent / dipôle permanent (Keesom)



* Interaction dipôle permanent / dipôle induit (debye)



* Interaction dipôle instantané/ dipôle induit (London)

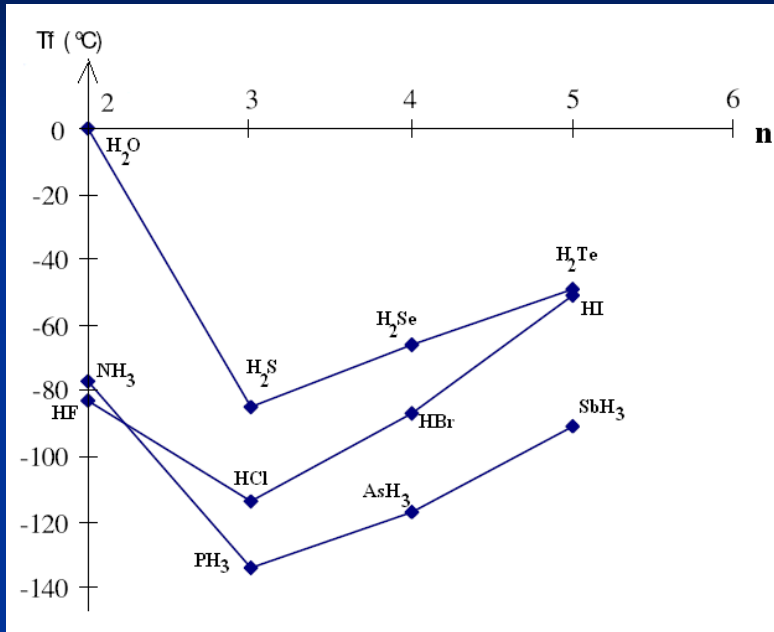
$$E = -\frac{K}{r^6}$$

■ Bilan: interactions de Van der Waals

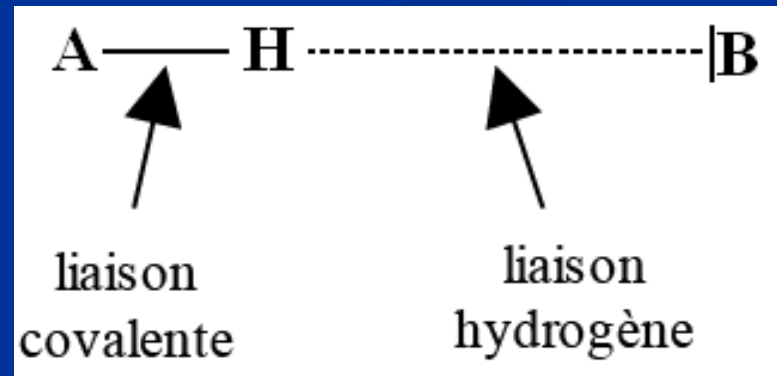
	E_{keesom}	E_{Debye}	E_{London}
Ar	0	0	0,55
CH ₄	0	0	1,5
HCl	0,3	0,17	2,96
HI	0,004	0,020	4,06
NH ₃	2,13	0,56	3,57
H ₂ O	12,04	1,22	4,19

Energie des interactions de VdW pour quelques molécules
(kJ/mol)

■ Rappel : liaison hydrogène



Mise en évidence expérimentale



Ordre de grandeur de l'énergie de la liaison hydrogène : **10 à 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$** .

■ Exemple de cristal moléculaire : glace diamant

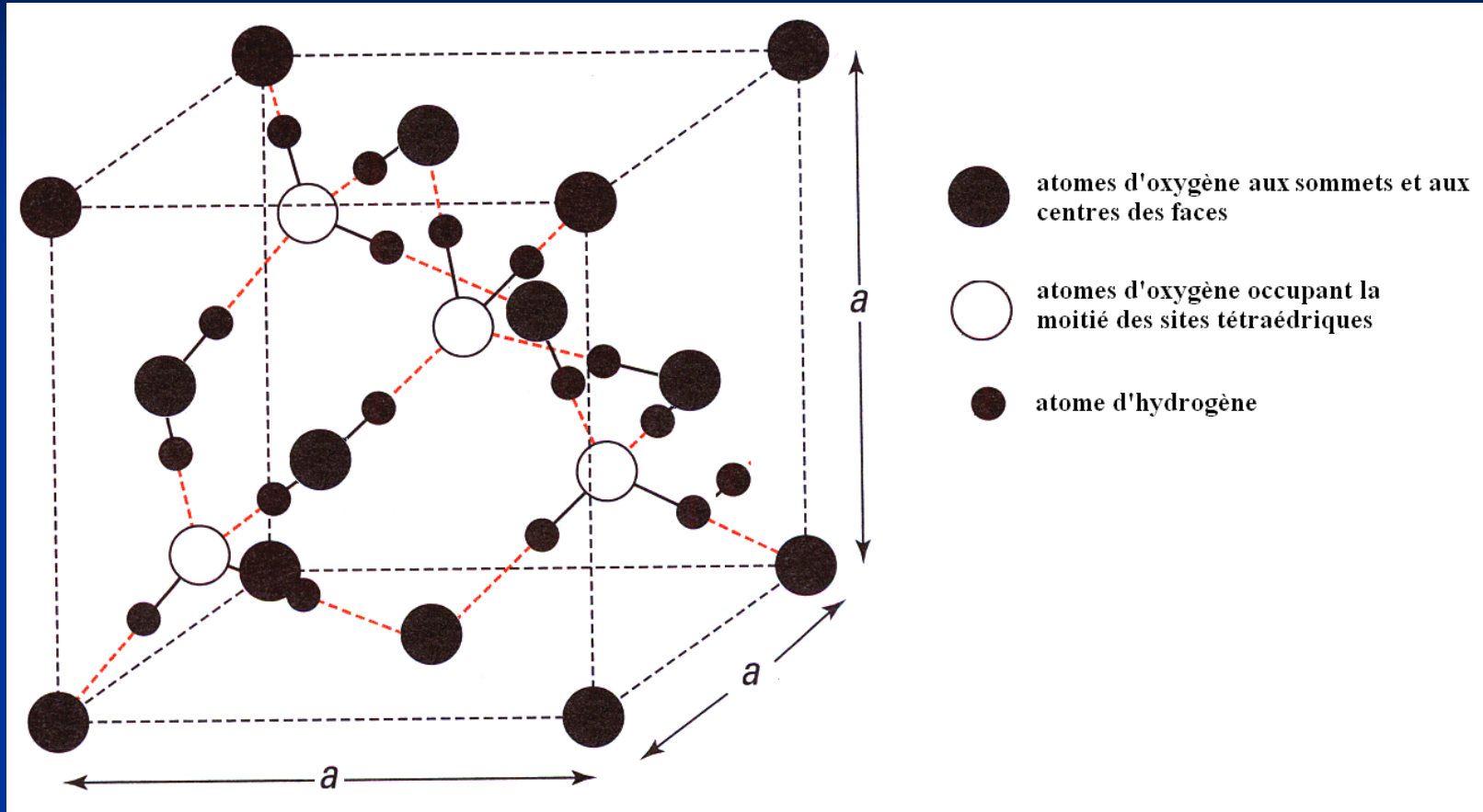
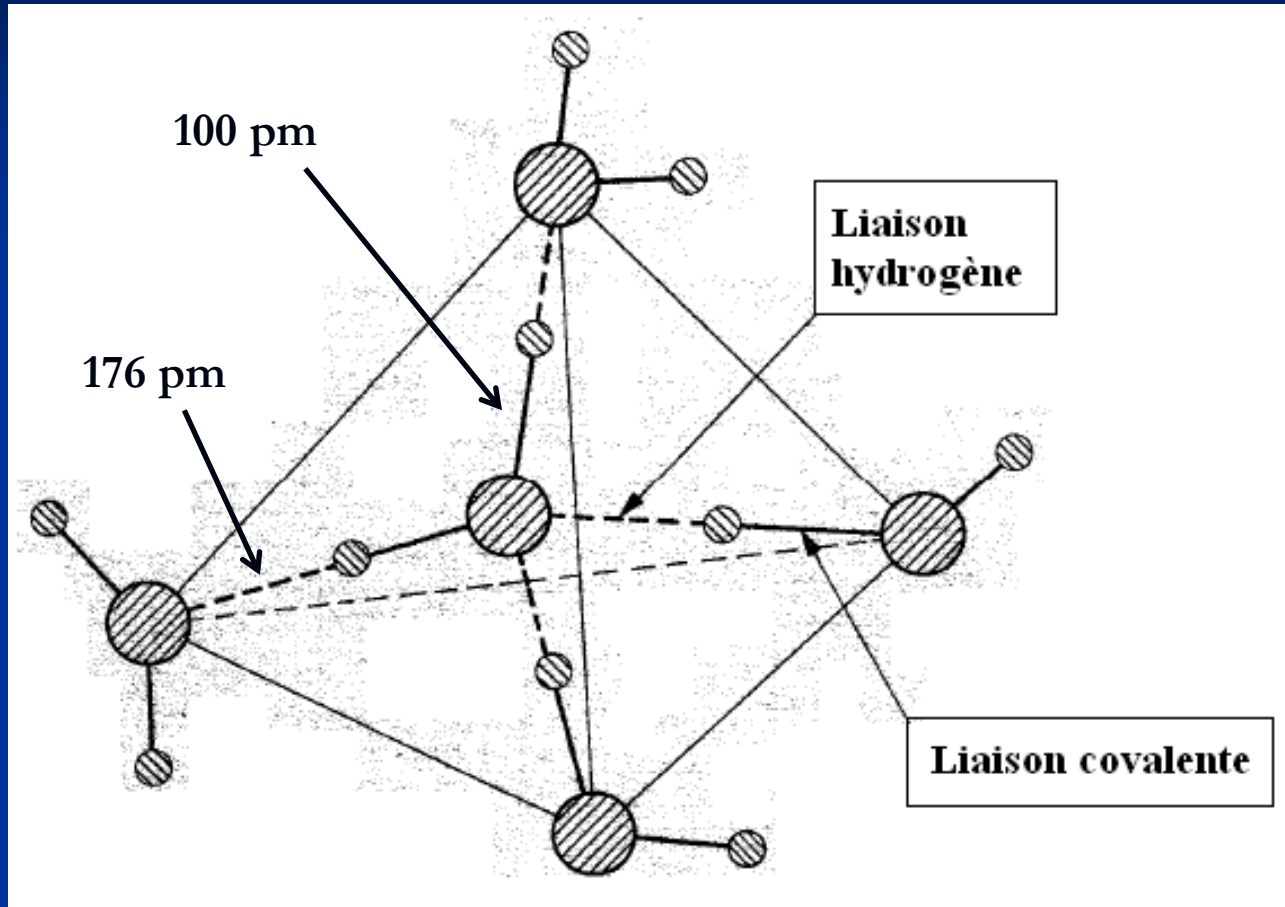


Figure 7 : structure de la glace diamant
Interaction : VdW + liaison H

■ Exemple de cristal moléculaire : glace diamant



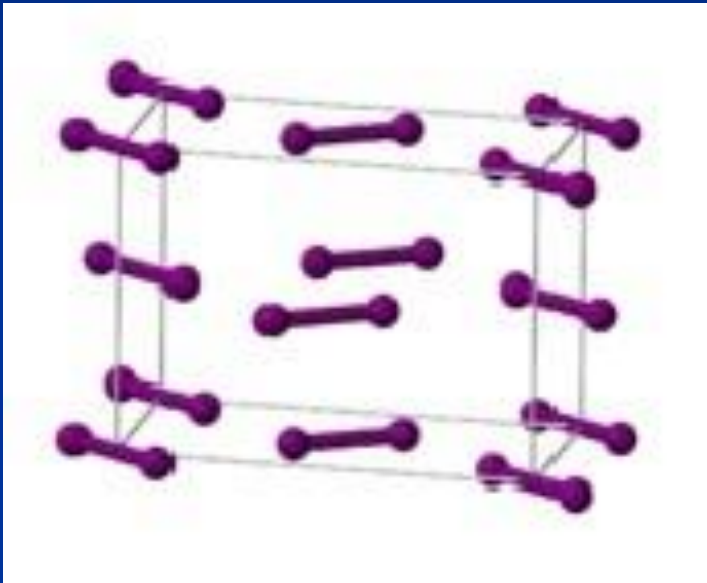
24 kJ/mol

460 kJ/mol

Figure 8 : site tétraédrique

Autres exemples de cristaux moléculaires

■ Cristaux de I_2



Maille orthorhombique :

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$a = 725 \text{ pm} \quad b = 977 \text{ pm} \quad c = 478 \text{ pm}$$

$$d_{I-I} = 270 \text{ pm}$$

$$d_{I_2-I_2} = 353 \text{ pm}$$

Interactions de VdW

■ Cristaux de CO_2

