

Chapitre 4: Les cristaux covalents

I/ Généralités

Un solide covalent est caractérisé par des liaisons **covalentes** assurées par un recouvrement des **orbitales atomiques**. Les électrons des liaisons sont généralement immobiles ce qui fait de la majorité des cristaux covalents de **mauvais** conducteurs électriques.

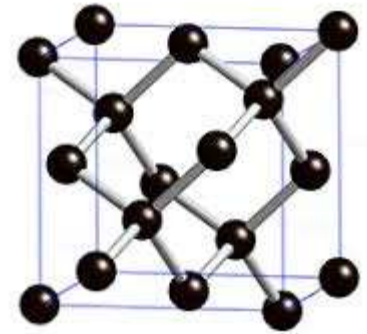
Deux structures seront présentées : structure de type diamant et structure de type graphite : dans les deux cas, le motif est l'atome de carbone.

II/ Le carbone diamant

La maille est cubique. Les carbones forment un réseau cubique faces centrées en plus de remplir la moitié des sites tétraédriques.

Le réseau est formé d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons covalentes identiques

La multiplicité est **$Z = 8$** motifs dont les coordonnées sont (voir Application 7.1): **$(0,0,0)$; $(1/2,1/2,0)$; $(1/2,0,1/2)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/4,1/4,1/4)$; $(3/4,3/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$; $(3/4,1/4,3/4)$;**



Coordinance = 4 (C occupe le site tétraédrique de C)

$d_{C-C} = 2R$ (selon la diagonale du petit cube d'arête $a/2$) = $\frac{\sqrt{3}}{4}a = 160 \text{ pm}$

Compacité, $C = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = 0,34$

Masse volumique, $\rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} = \frac{8 \times M_C}{N \times a^3} = 3,54$

Le carbone diamant est **transparent, très dur et bon isolant** électrique.

III/ Le carbone graphite

La maille est hexagonale.

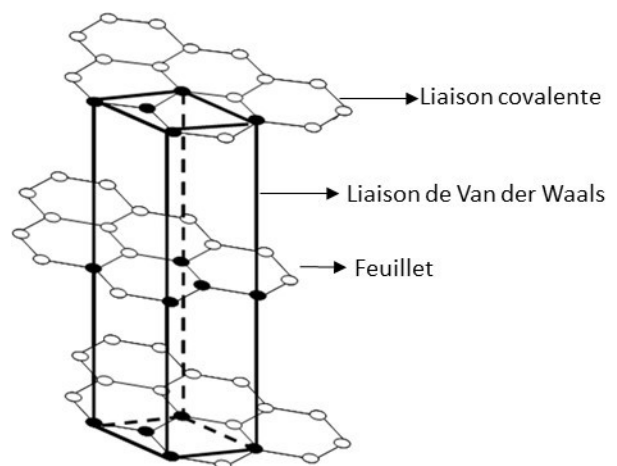
La cohésion de cette structure est assurée par des liaisons covalentes entre les atomes d'un même plan (en feuillet) et de Van der Waals entre les feuillets.

La multiplicité est **$Z = 4$** motifs dont les coordonnées sont : **$(0,0,0)$; $(2/3,1/3,0)$; $(1/3,2/3,1/2)$; $(0,0,1/2)$**

Coordinance = 3 (C entouré de 3 C sur un même Feuillet)

Compacité, $C = 0,18$ (voir Application 7.2)

Masse volumique, $\rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} = 2,8$ (voir Application 7.2)



Le carbone graphite est **opaque, mou et bon conducteur** électrique

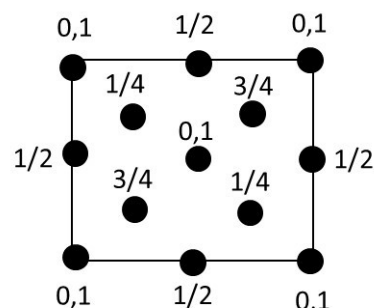
Exercices d'Application

Application 7.1: Structure *carbone diamant*

Le silicium cristallise selon un réseau cristallin semblable à celui du carbone diamant.

1/ Faites la représentation de la maille et de son contenu dans le plan xoy. Précisez les coordonnées réduites des motifs.

La maille est cubique à faces centrées avec occupation alternative de la moitié des sites tétraédriques



2/ Quelles sont les valeurs maximales des rayons des lacunes tétraédriques et octaédriques présentes dans cette maille ? On exprimera ces rayons en fonction du rayon de covalence de l'atome de silicium r_{Si} , puis on donnera les valeurs numériques approchées des rayons des deux types de lacune.

$r_{Tmax} = r_{Si}$ (il y a 4 sites tétraédriques non occupés)

$r_{Omax} + r_{Si} = \frac{\sqrt{3}a}{4}$ (r_{Omax} est le rayon du site octaédrique qui est situé au milieu d'une arête et donc ce site constitue le sommet du petit cube d'arête $a/2$ alors que r_{Si} est le rayon de Si situé dans le site tétraédrique)

Ainsi : $r_{Omax} + r_{Si} = \frac{\sqrt{3}a}{4} = \frac{8 \times \sqrt{3}}{\sqrt{3} \times 4} r_{Si} = 2r_{Si}$ et donc $r_{Omax} = r_{Si}$

$$r_{Omax} = r_{Tmax} = r_{Si} = 120 \text{ pm}$$

3/ Le silicium forme avec le carbone un composé très dur, réfractaire et inerte chimiquement, le carbure de silicium, SiC. Sachant que le paramètre de maille a passe de 540 pm dans le silicium à 460 pm dans SiC, s'agit-il d'un composé de substitution ou d'insertion ?

Le rayon du carbone est plus petit que celui du silicium ; Le carbone peut donc s'insérer dans les sites du silicium mais dans ce cas le paramètre de maille resterait inchangé. Le remplacement de la moitié des atomes de silicium par les atomes de carbone permet d'expliquer la diminution de a . Csi est donc un composé de substitution.

4/ Quelle est la nature des interactions entre le silicium et le carbone dans ce composé ?

Si et C ne sont pas des métaux, ils se trouvent l'un au-dessus de l'autre sur le tableau périodique, donc d'électronégativité voisine. Les liaisons sont, par conséquent, covalentes.

Données :

Rayons atomiques : $r_{Si} \approx 120 \text{ pm}$; $r_{C} \approx 80 \text{ pm}$.

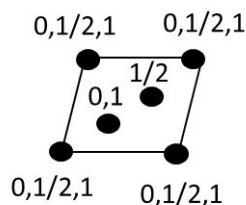
Application 7.2 : Structure *carbone graphite*

Le graphite cristallise dans une structure de symétrie hexagonale. La maille élémentaire du graphite possède les paramètres de maille suivants : $a = b = 2,46 \text{ \AA}$, $c = 6,69 \text{ \AA}$, $\alpha = \pi = 90^\circ$ et $\chi = 120^\circ$.

Les coordonnées de tous les atomes de carbone dans la maille élémentaire sont :

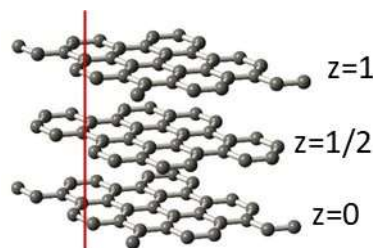
$(0,0,0)$; $(0,0,1)$; $(1,0,0)$; $(1,0,1)$; $(0,1,0)$; $(0,1,1)$; $(1,1,0)$; $(1,1,1)$; $(0,0,1/2)$; $(1,0,1/2)$; $(0,1,1/2)$; $(1,1,1/2)$; $(2/3,1/3,0)$; $(2/3,1/3,1)$; $(1/3,2/3,1/2)$

1/ Faites une projection de cette maille dans le plan de base (a,b) en distinguant les atomes de carbone qui sont en $z=0$ ou 1 de ceux qui sont en $z=1/2$.

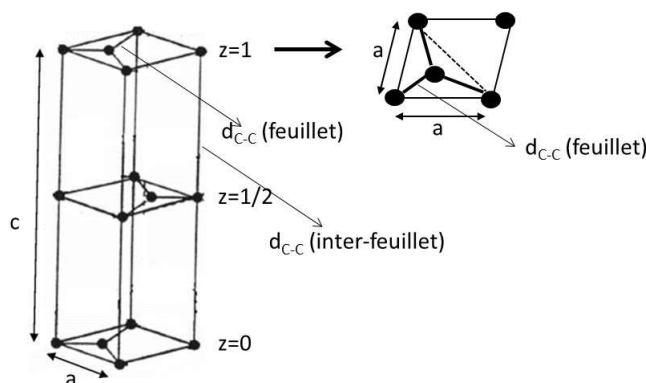


2/ En considérant plusieurs mailles élémentaires, décrivez l'organisation des atomes de carbone en $z = 0$ (ou $z = 1$) puis en $z = 1/2$. Décrivez ensuite la structure graphite en termes d'empilement.

Sur les plans $z=0$ ou $z=1$, chaque atome de C est lié à 3 atomes de C par des liaisons covalentes pour former des hexagones. Il en est de même pour le plan en $z=1/2$ sauf que les hexagones sont décalés par rapport à ceux des plans $z=0$ et $z=1/2$ comme le montre l'axe (en rouge). La structure est donc un empilement (non compact) de plans (feuillets) liés par des liaisons de Van der Waals.



3/ Calculez les distances C-C responsables de la cohésion de cette structure. Commentez.



Comme on peut le voir sur le schéma ci-dessus, il y a deux types de distances C-C :

- $d_{C-C} \text{ (feuillet)}$ sur un même plan = $\frac{2}{3} \times$ hauteur du triangle équilatéral formé par les 3 atomes de carbones du sommet liés au quatrième par des liaisons de covalence.

Or, la hauteur d'un triangle équilatéral = sa base (dans notre cas c'est a) $\times \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}a$

Il vient que $d_{C-C} \text{ (feuillet)} = \frac{\sqrt{3}}{3}a = 1,42 \text{ \AA} < 2r_C = 2,60 \text{ \AA}$

C'est-à-dire que si $r_C = 1,30 \text{ \AA}$ est le rayon de l'atome de carbone alors $\frac{1}{2} d_{C-C} \text{ (feuillet)} = 0,71 \text{ \AA}$ est appelé rayon covalent du carbone

- $d_{C-C} \text{ (inter-feuillet)} = \frac{c}{2} = 3,345 \text{ \AA} > 2r_C = 2,60 \text{ \AA}$

C'est-à-dire que si $r_C = 1,30 \text{ \AA}$ est le rayon de l'atome de carbone alors $\frac{1}{2} d_{C-C} \text{ (inter-feuillet)} = 1,67 \text{ \AA}$ est appelé rayon de Van der Waals du carbone

4/ Calculez la compacité de la structure du graphite. Commentez.

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (r_{\text{covalent}})^3}{V_{\text{maille}}} \text{ avec } V_{\text{maille}} = \text{hauteur de la maille} \times \text{surface du losange}$$

$$= \text{hauteur de la maille} \times 2 \text{ surface du triangle équilatéral}$$

$$= \text{hauteur de la maille} \times 2 \times \frac{1}{2} (\text{base du triangle} \times \text{hauteur du triangle})$$

$$= [c] \times \left[2 \times \frac{1}{2} \left(a \times \frac{\sqrt{3}}{2} a \right) \right] = 35,06 \text{ \AA}^3$$

$$D'où C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (0,71)^3}{35,06} = 0,18$$