

Chapitre 4



Cristaux macrocovalents

(1,5H de cours +0,5H de TD)

Ce polycopié de cours annule et remplace les versions précédentes.

A.U. 2021-2022

Le programme officiel....

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Structure de type diamant 2. Structure de type graphite	➤ Décrire les structures type diamant et type graphite.	❖ Représentation en perspective ; projection sur un plan ; description ; calcul des paramètres de la maille ; nombre d'atomes par maille, motif, coordinence ; compacité, masse volumique. ❖ Pour le carbone diamant signaler que le type de liaison responsable de la cohésion du cristal : liaison covalente entre les atomes de carbone. ❖ Pour le carbone graphite signaler que le types de liaisons responsables de la cohésion de du cristal : liaison covalente entre les atomes de carbone dans le même plan et Van der Waals entre les feuillets.
3. Comparaison des propriétés macroscopiques des deux variétés cristallines du carbone	➤ Corréler des caractéristiques de chaque structure à des propriétés du matériau.	

Plan du chapitre 4

I. Les différents types de cristaux covalents

II. Structure du diamant

III. Structure du graphite

IV. Comparaison des propriétés macroscopiques des deux variétés cristallines du carbone: graphite et diamant

I. Les différents types de cristaux covalents

Un solide covalent est caractérisé par des liaisons covalentes.

Exemples: Diamant, Silicium, Germanium, Etain dans sa phase β (étain gris), Graphite, PdCl_2 ,...

Les modèles de la liaison covalente...

Théorie de LEWIS:

Une liaison covalente est une liaison chimique dans laquelle deux atomes se partagent deux électrons (un électron chacun

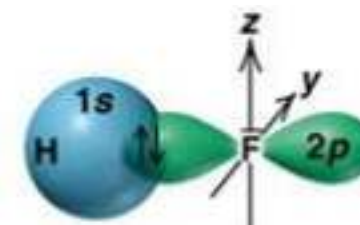
ou deux électrons venant du même atome) d'une de leurs couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes. C'est une des forces qui produisent l'attraction mutuelle entre atomes.



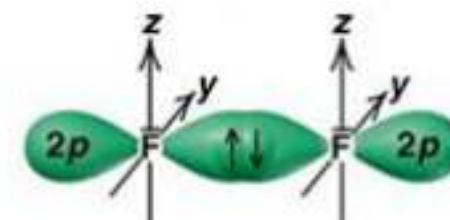
Dihydrogène, H_2

Modèle de combinaison linéaire des orbitales atomiques (modèle CLOA):

- Pour aller au-delà de la théorie de Lewis, on utilise le modèle CLOA.
- Le modèle CLOA décrit la liaison covalente comme le recouvrement d'orbitales atomiques et les deux électrons (de spin opposés) se situent surtout dans cette région de recouvrement



Fluorure d'hydrogène, HF



Difluore, F_2

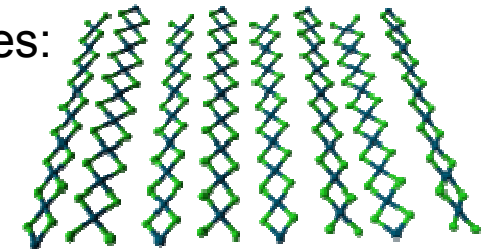
I. Les différents types de cristaux covalents

Les différents types de cristaux covalents...

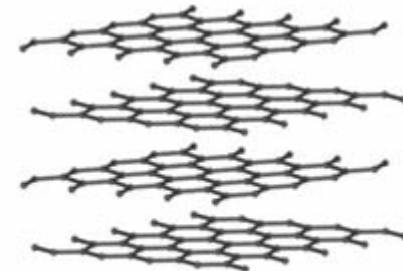
Les cristaux covalents sont des cristaux macromoléculaires dans lesquels les nœuds du réseau sont occupés par des atomes ou des groupements d'atomes.

Il existe trois types de cristaux macromoléculaires covalentes:

Les macromolécules linéaires ou unidimensionnelles comme par exemple le PdCl_2 , CuCl_2 , CuBr_2 , de nombreux polymères... . Les chaînes sont reliées entre elle par des liaisons de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène



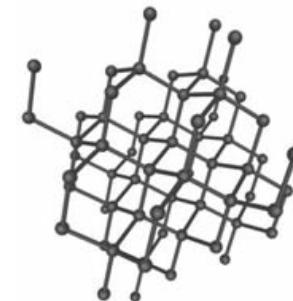
Structure de PdCl_2



Structure du graphite

Les macromolécules bidimensionnelles ou plane avec des structures en feuillets, par exemple le graphite. Les feuillets sont reliées entre elle par des liaisons de Van der Waals

Les macromolécules tridimensionnels, se développant dans les trois directions de l'espace comme par exemple: le diamant, le silicium, le germanium....



Structure du diamant

I. Les différents types de cristaux covalents

Variétés allotropiques du carbone...

Le diamant et le graphite sont les deux variétés allotropiques naturelles sur terre du carbone

Carbone diamant



Carbone graphite



d'autres variétés allotropiques synthétiques du carbone (voir annexe)... (hors programme)

Exemples:



C60 ("ballon de foot"), C70 ("ballon de rugby") et C80

II. Structure du diamant

Le diamant cristallise dans le système cubique avec le paramètre de maille $a = 3,57 \text{ \AA}$. Les atomes de carbone forment une maille cubique à faces centrées et occupent la moitié des sites tétraédriques d'une manière alternée. C'est une structure identique à celle de ZnS blende dans laquelle les deux espèces chimiques seraient identiques.

a/ Donner les coordonnées réduites des atomes du carbone.

Atomes aux sommets du cube: $(0, 0, 0)$

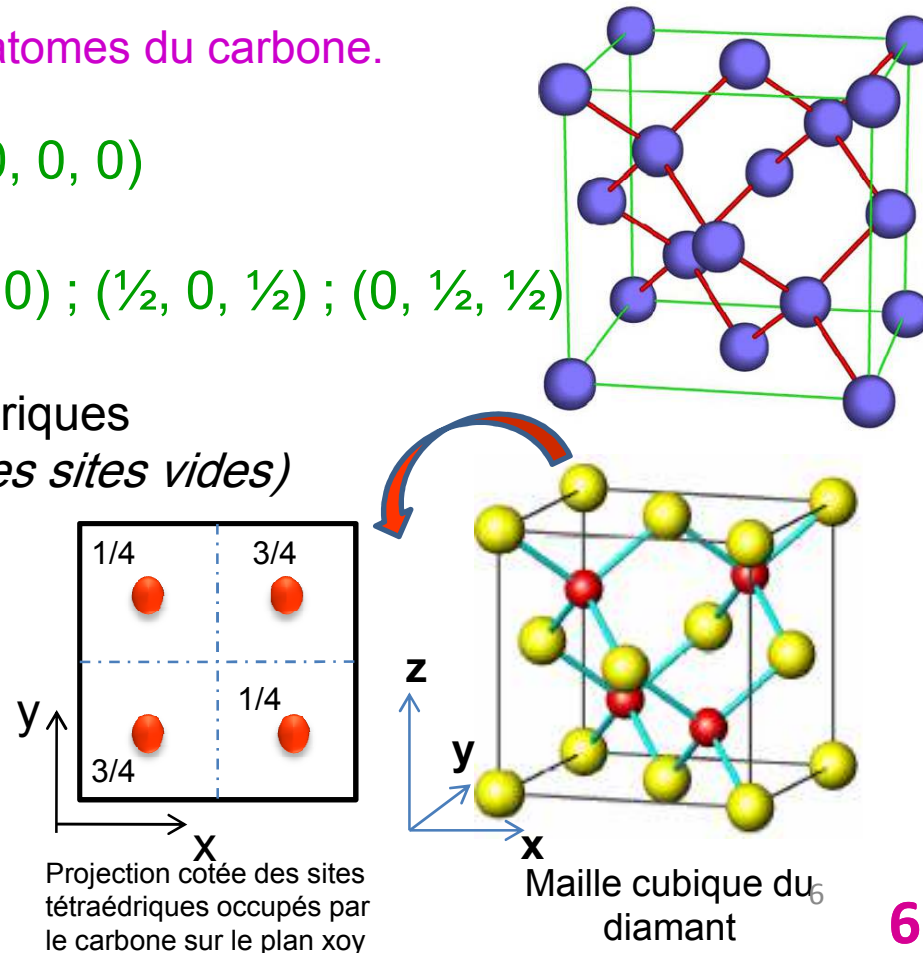
Atomes aux centres des faces: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Atomes dans la moitié des sites tétraédriques
(alternance entre les sites occupés et les sites vides)

$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$;
 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

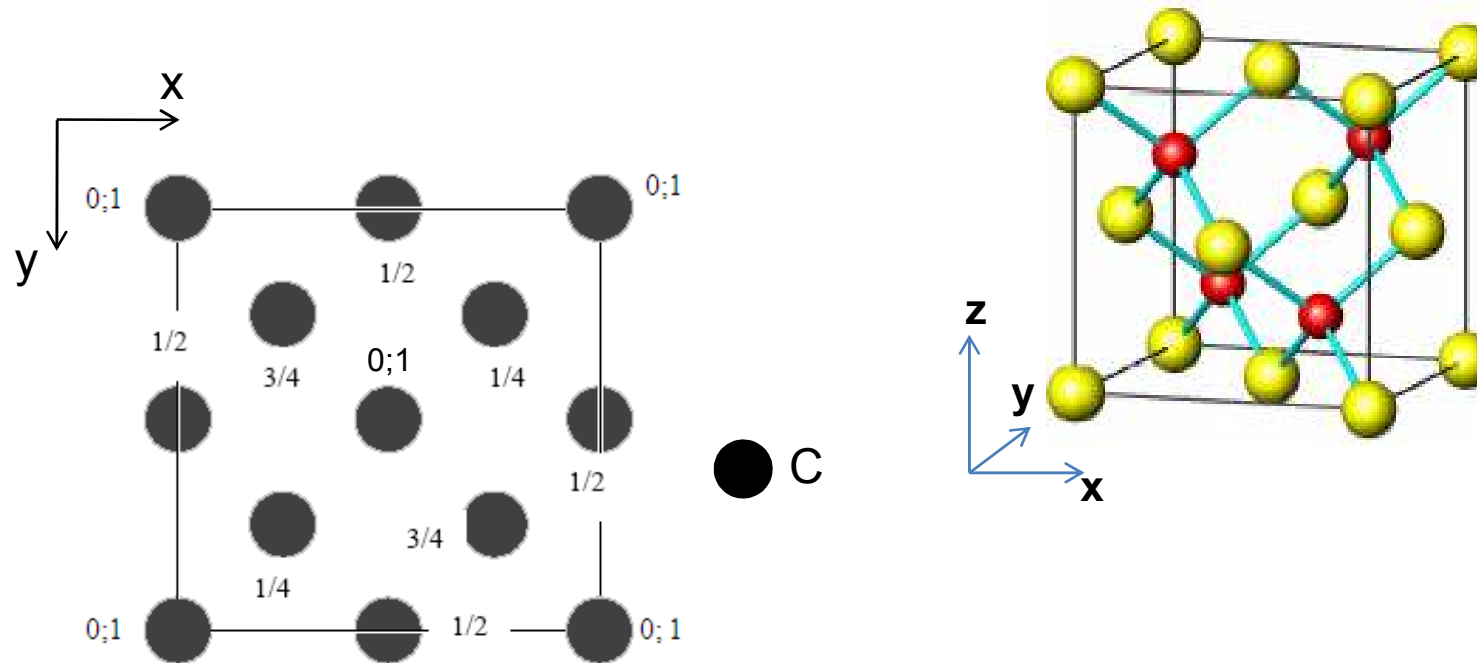
Exemple: Si, Ge et Sn(β) ont la même structure cristalline que le diamant

03/11/2021



II. Structure du diamant

b/ Représenter une projection orthogonale de la maille et son contenu sur le plan (001).



Projection orthogonale
de la maille du diamant et son
contenu sur le plan (001)

c/ Donner le nombre d'atomes par maille

$$n_C = (8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) + 4 = 8 = Z$$

II. Structure du diamant

d/ Quel est le mode de réseau ?

Réseau F

e/ Quel est multiplicité de la maille élémentaire du diamant?

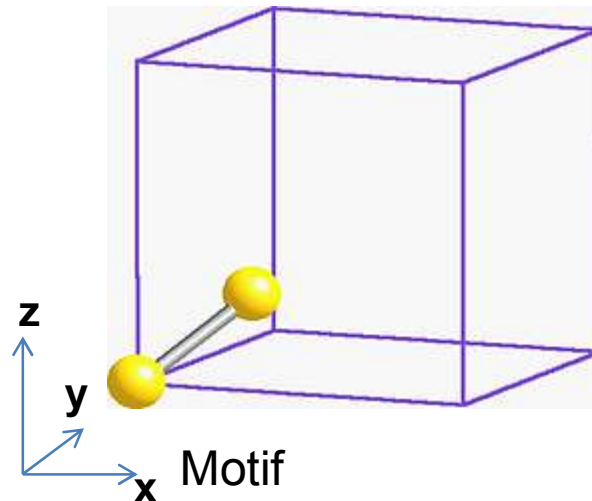
$m=4 \Rightarrow$ la maille contient 4 nœuds (donc 4 motifs)

f/ Quel est le motif dans la structure du diamant?

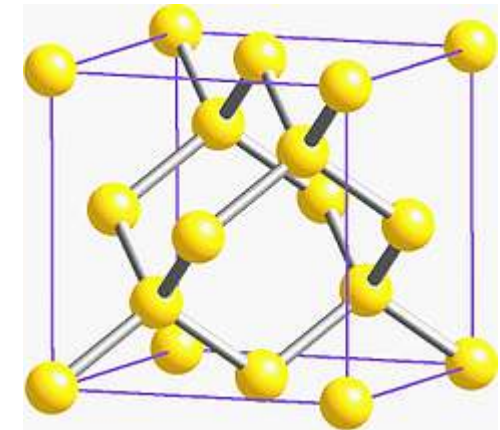
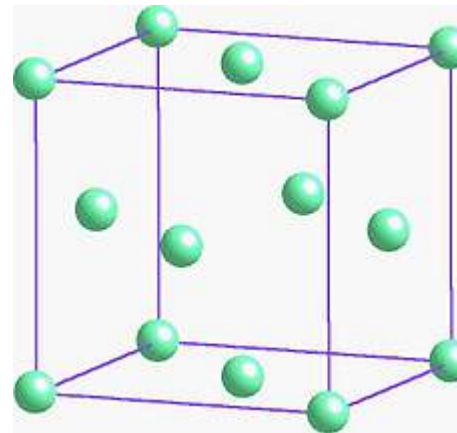
Le motif est formé par deux atomes de carbone liés par une liaison covalente:
 C_2 car la maille contient 8 atomes de carbone

g/ Donner les coordonnées réduites des atomes qui constituent le motif.

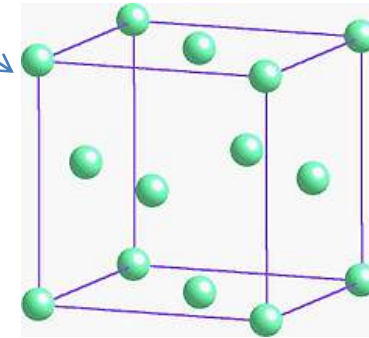
$(0,0,0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$



+



noeud



II. Structure du diamant

h/ Calculer le rayon du carbone dans le diamant, la compacité et la masse volumique.

Rayon du carbone dans le diamant :

Dans la structure du diamant les atomes de carbone sont tangents selon les diagonales des petits cubes d'arêtes $a/2$

$$2R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow R = \frac{a\sqrt{3}}{8} = 0,773 \text{ \AA}$$

Compacité:

$$\zeta = \frac{8 \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{8 \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{8R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34 < 0,74$$

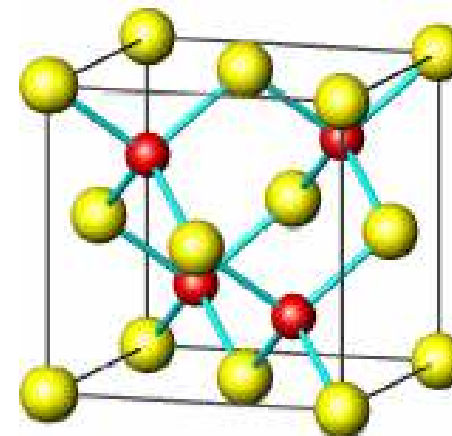
Masse volumique

$$\rho = \frac{n_C M(C)}{N_A a^3} \quad \text{AN: } \rho = \frac{8 \times 12}{6,023 \times 10^{23} (3,57 \times 10^{-8})^3} = 3,506 \text{ g cm}^{-3}$$

i/ Donner l'indice de coordination du carbone et calculer la distance d_{C-C} entre deux atomes plus proches voisins.

Indice de coordination du carbone : 4

Distance C-C la plus courte : $d_{C-C} = 2R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$



La structure du diamant est donc peu compacte par rapport aux structures métalliques compacts (cfc et hc)

AN: $d_{C-C} = 1,546 \text{ \AA}$

III. Structure du graphite

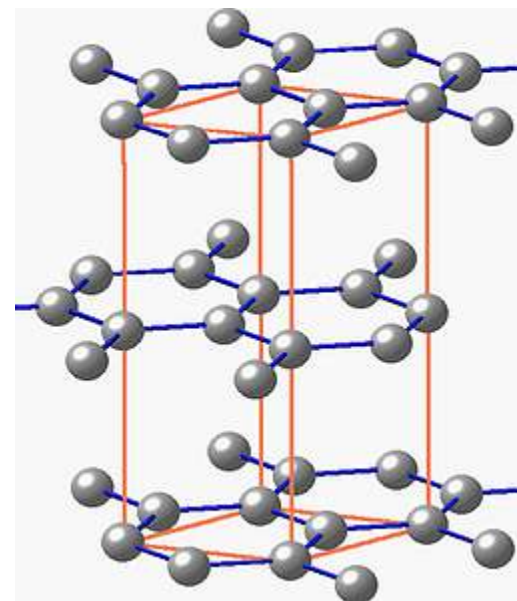
Le graphite est la variété allotropique stable du carbone dans les conditions standard à 298 K. Il présente une structure en feuillets (ou en couches).

Dans une couche, chaque atome est fortement lié à ses trois voisins par des liaisons de covalence et les angles de liaisons sont de 120° .

La distance inter-couches est $d = 3,35 \text{ \AA}$. Le rayon du carbone est $R' = 0,71 \text{ \AA}$.

Le graphite est tendre (ou fragile) car les atomes appartenant à deux plans consécutifs ne sont pas liés par des liaisons fortes. Ils sont liés par des forces de Van der Waals (force de LONDON: interactions entre moments dipolaires mutuellement induits). Ces propriétés mécaniques particulières justifient son usage en tant que lubrifiant, mines de crayon...

La masse volumique du graphite est égale à $2,25 \text{ g.cm}^3$.



III. Structure du graphite

a/ Déterminer les paramètres de la maille du graphite.

Paramètres a et b:

☞ ABC est un triangle équilatéral. **G** est son centre de gravité:

$$AG = 2R = \frac{2}{3} AJ$$

☞ AJB est un triangle rectangle en J

donc $AB^2 = BJ^2 + AJ^2$

$$AJ^2 = AB^2 - BJ^2$$

$$AJ^2 = a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2$$

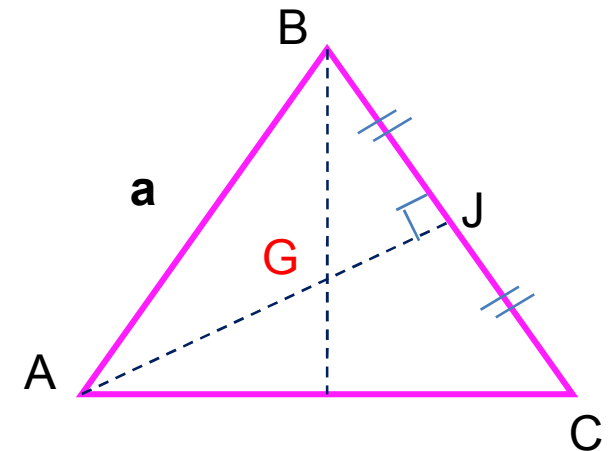
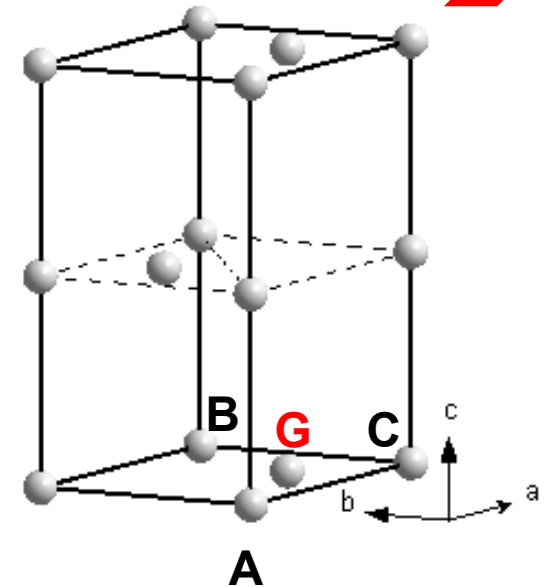
$$AJ = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

d'ou $2R = a \frac{\sqrt{3}}{3} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

$$a = 2\sqrt{3} R = 2,45 \text{ \AA} = b$$

Paramètre c: $c = 2d = 6,7 \text{ \AA}$

Paramètres α , β et γ : $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$

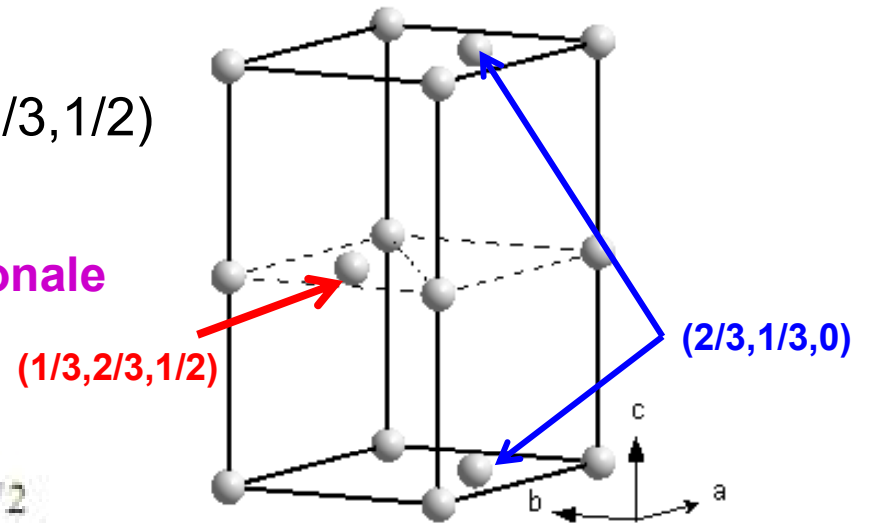
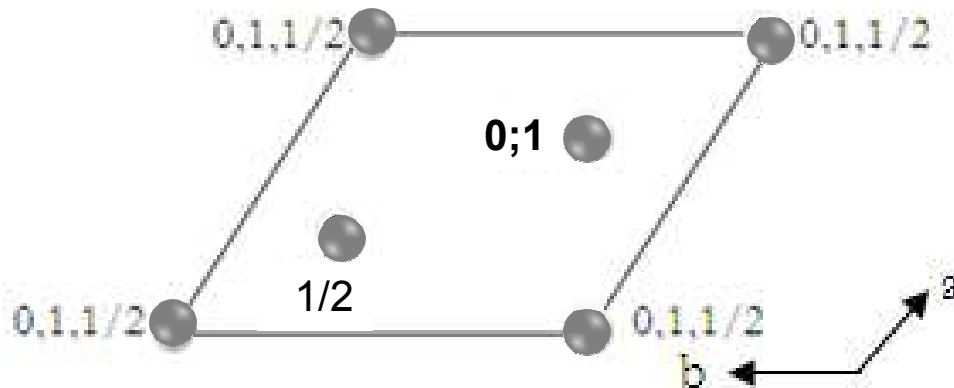


III. Structure du graphite

b/ En se basant sur la figure ci-contre, déduire les coordonnées réduites des atomes de carbone.

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

c/ Représenter une projection orthogonale de la maille sur le plan (001)



d/ Donner le nombre d'atomes par maille

$$n_c = (8 \times 1/8) + (2 \times 1/2) + (1 \times 1) + (4 \times 1/4) = 4 = Z$$

III. Structure du graphite

e/ Quel est le mode de réseau ? Réseau primitif

noeud >

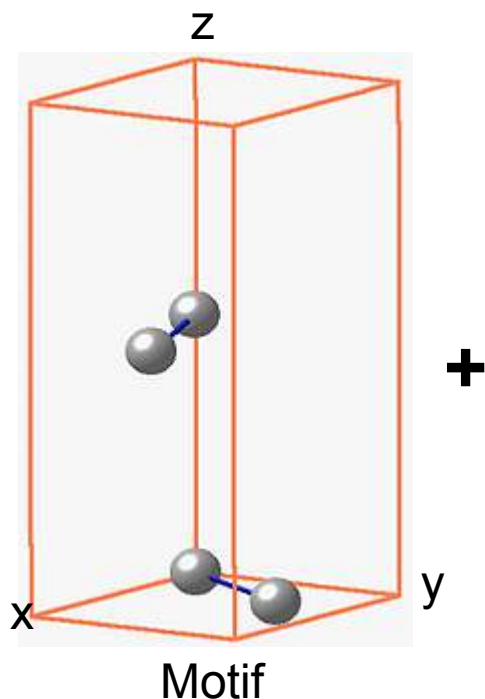
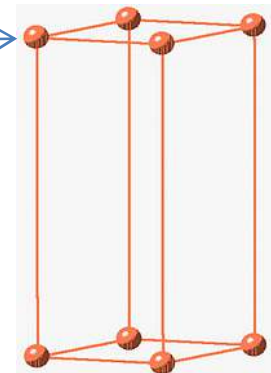
f/ Quel est multiplicité de la maille élémentaire du diamant?

$m=1 \Rightarrow$ la maille contient un seul noeud (donc un seul motif)

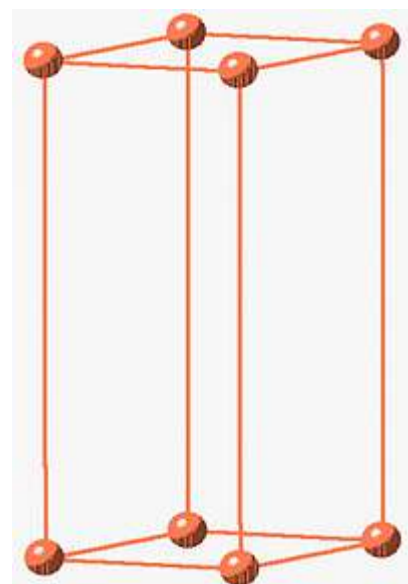
g/ Quel est le motif dans cette structure?

Le motif est formé par quatre atomes de carbone car la maille contient 4 atomes de carbone

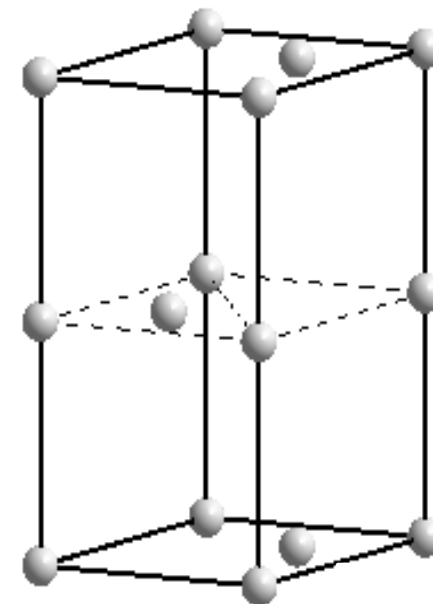
h/ En se basant sur la figure ci-contre, donner les coordonnées réduites des atomes qui constituent le motif.



+



Réseau de noeuds



Maille du graphite
et son contenu

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

IV. Comparaison des propriétés macroscopiques des deux variétés cristallines naturelles du carbone: graphite et diamant

a/ A partir de la structure de chaque variété du carbone (figures ci-contre), trouver une explication du caractère conducteur du graphite et isolant du diamant.

Solution:

Rappels sur le schéma de LEWIS du carbone :

Numéro atomique : $Z = 6$

Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^2$

Position dans le tableau périodique :

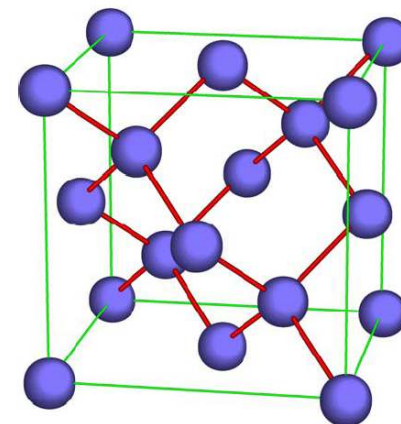
$n_{\max}=2 \Rightarrow$ deuxième ligne

nombre d'électrons de valence ($2s^2 2p^2$): 4

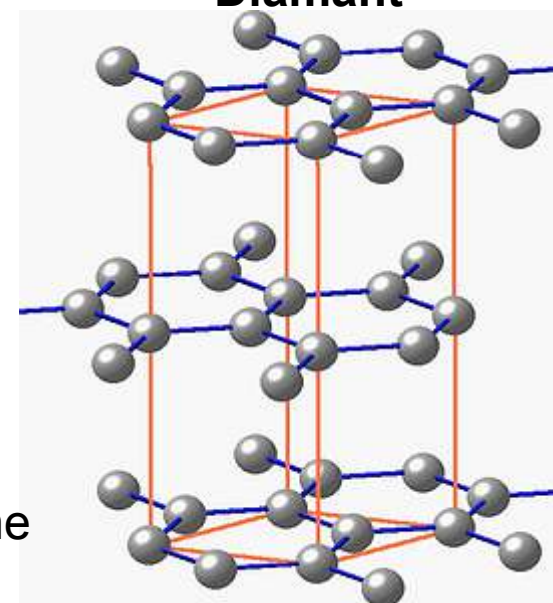
$\Rightarrow (4 + \underline{10}) = 14^{\text{e}}$ colonne

↑
nombre de colonnes du bloc d

Remarque: Pour déterminer le numéro de la colonne d'un élément du bloc p, on doit ajouter 10 (nombre de colonnes du blocs d) à son nombre d'électrons de valence.



Diamant

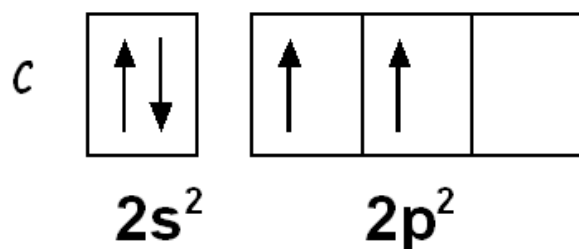


Graphite

IV. Comparaison des propriétés macroscopiques des deux variétés cristallines naturelles du carbone: graphite et diamant

Schémas de Lewis du carbone:

Atome de carbone dans son état fondamental



Configuration électronique
de la couche de valence

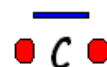
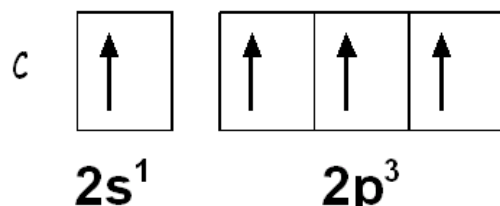


Schéma de Lewis simplifié

Dans son état fondamental, le carbone possède deux électrons célibataires et sa valence est donc de deux.

Atome de carbone dans son état excité



Configuration électronique
de la couche de valence

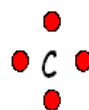


Schéma de Lewis simplifié

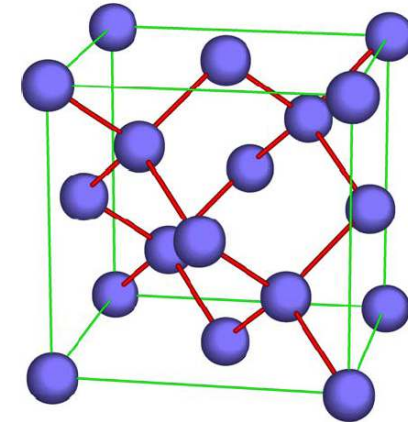
Dans le diamant et le graphite, le carbone est dans son état excité $2s^1 2p^3$, il possède alors quatre électrons célibataires et sa valence est de quatre.

IV. Comparaison des propriétés macroscopiques des deux variétés cristallines naturelles du carbone: graphite et diamant

La conduction électrique est due au déplacement des électrons de valences.

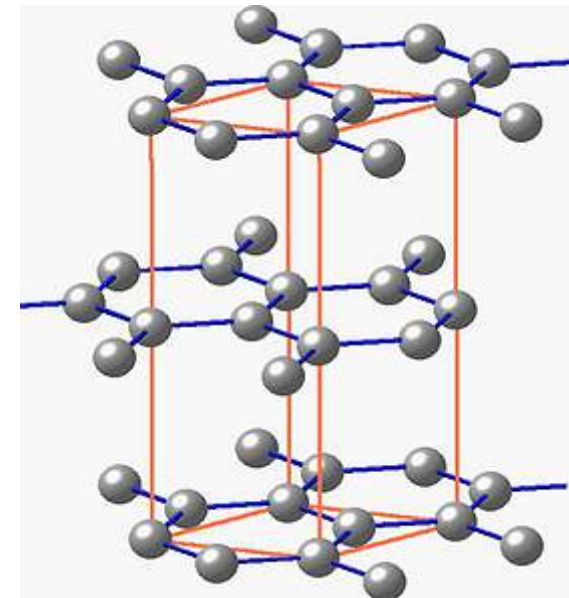
L'atome de carbone possède 4 électrons de valence :

☞ dans le Diamant ils sont tous engagés dans des liaisons covalentes (ils sont tous localisés). Il n'y a plus des électrons disponibles pour transporter le courant électrique $\Rightarrow$ **Le diamant est donc isolant.**



Diamant

☞ dans le Graphite chaque atome est lié à trois proches voisins. L'électron non engagé peut se déplacer ce qui explique le caractère conducteur du graphite.



Graphite

IV. Comparaison des propriétés macroscopiques des deux variétés cristallines naturelles du carbone: graphite et diamant

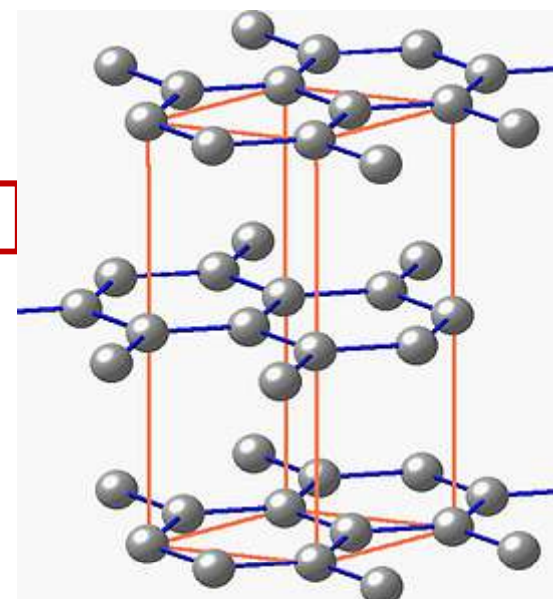
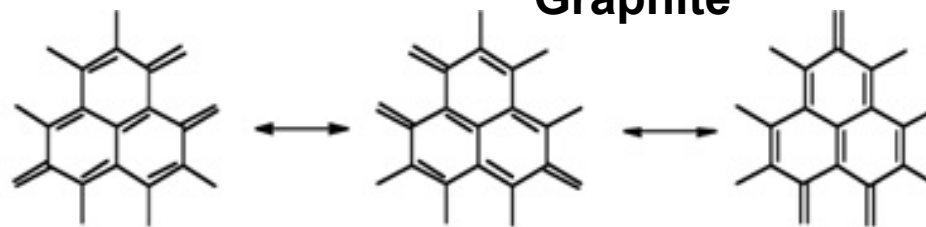
b/ Pourquoi le rayon du carbone dans le diamant ($R = 0,77 \text{ \AA}$) est-il plus grand que dans le graphite ($R' = 0,71 \text{ \AA}$) ?

Rappels: $d(C \equiv C) < d(C = C) < d(C - C)$

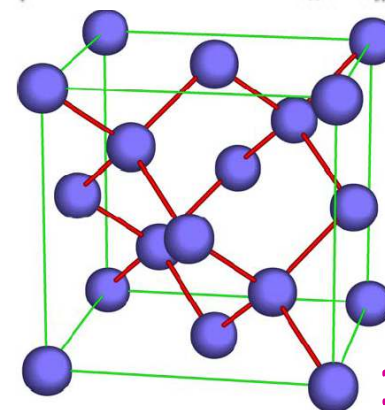
La liaison C...C dans le graphite est-elle simple, double ou triple?

Dans le graphite, trois électrons de valence de chaque atome de carbone contribuent à la formation des trois liaisons σ . Le quatrième électron forme, avec un de ses voisins, une liaison π . Il ne s'agit pas d'une liaison localisée, mais d'une liaison qui se déplace librement à travers le système π .

$\Rightarrow$ la liaison carbone-carbone, dans le graphite, est intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double



Graphite



Solution:

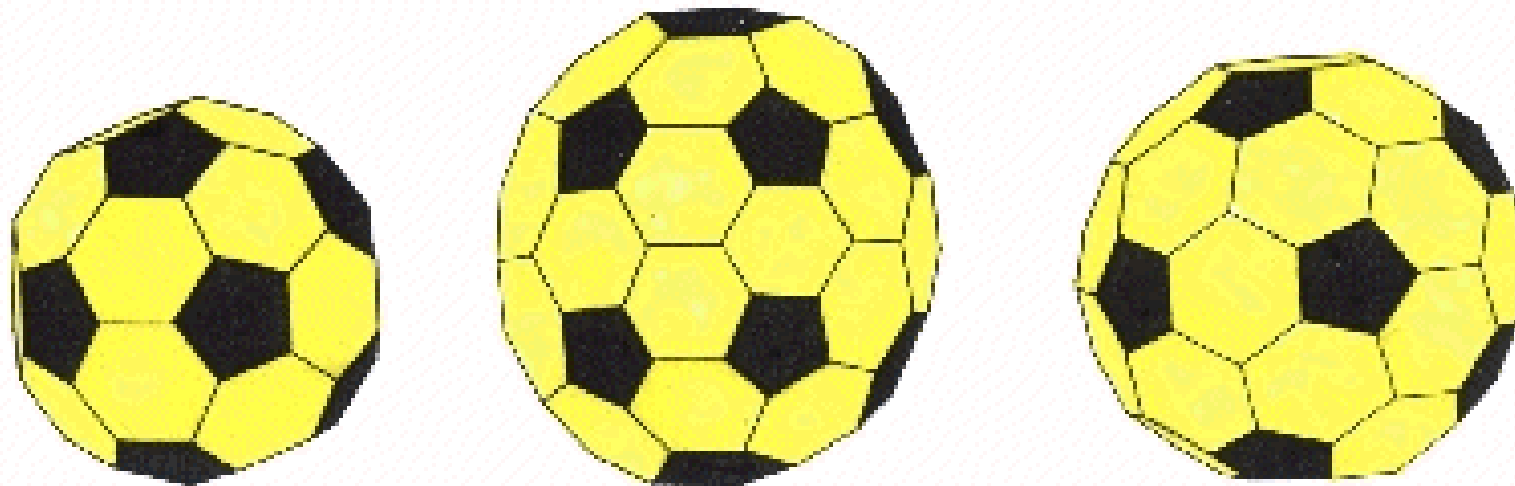
$R > R'$ car dans le diamant la liaison C-C est simple par contre dans le graphite, elle est intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double ($d(C-C)_{\text{diamant}} > d(C-C)_{\text{graphite}}$)

Remarque:

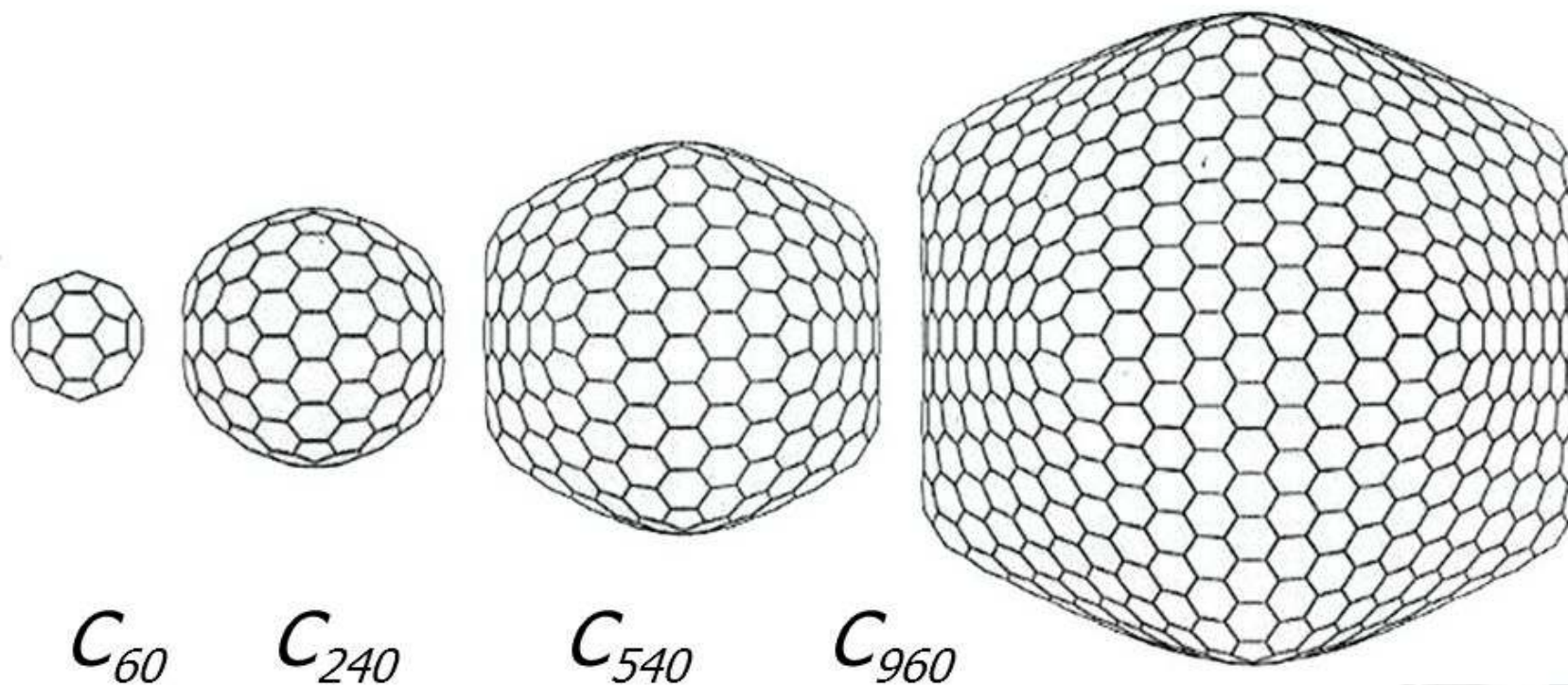
Le graphite est la variété allotropique stable du carbone dans les conditions standard à 298 K. Par chauffage et sous forte pression, le graphite se transforme en diamant. La transformation se fait vers 2000 K, sous 1500 bars. Elle fournit les diamants industriels.

Quelques variétés allotropiques synthétiques du carbone... (hors programme)**Le fullerène**

Un autre polymorphe du carbone, le fullerène (du nom de l'ingénieur et philosophe Buckminster Fuller qui a construit un dôme géodésique pour l'exposition universelle de Montréal de 1967) ou footballène, a été découvert en 1985 en faisant jaillir un arc électrique entre les 2 tiges de carbone dans une atmosphère partiellement composée d'hélium.



C60 ("ballon de foot"), C70 ("ballon de rugby") et C80



© McKay Nature 331, 328 (1988)



University of Brighton

Les nanotubes

La nanotechnologie, un secteur en pleine expansion, repose sur l'étude, le développement et la commercialisation de matériaux et de dispositifs à l'échelle du milliardième de mètre, le nanomètre. Ainsi, les scientifiques examinent comment on pourrait produire des nanotubes de carbone à paroi simple, c'est-à-dire des cylindres dont la paroi aurait l'épaisseur d'un atome, en vue de leur utilisation en nano-électronique ainsi que dans les piles à combustible, les matériaux nano-composites et les détecteurs chimiques. Les nanotubes présentent des propriétés mécaniques et électriques aussi particulières qu'inhabituelles. Etant creux, ils peuvent encapsuler diverses substances organiques où inorganiques. On peut aussi s'en servir comme conducteurs ou semi-conducteurs, selon leur structure, d'où l'intérêt de l'industrie. Certains laboratoires s'efforcent de voir comment on pourrait purifier des liquides contaminés en exploitant la propriété qu'ont les nanotubes de piéger les polluants.

