LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

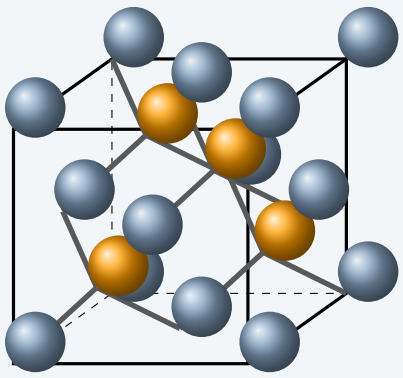
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

CR3

CRISTALLOGRAPHIE

Cristaux covalents et moléculaires

Liaison covalente et cristaux macrocovalents — Diamant, silicium, graphite — Van der Waals et liaison hydrogène — Carboglace, diiode, glace



diamant
coordinence 4
$C = 34\,\%$

> *Toutes les choses sont faites d'atomes, de petites particules en mouvement perpétuel, qui s'attirent quand elles sont un peu éloignées mais se repoussent quand on veut les serrer l'une contre l'autre.*
>
> — Richard Feynman, *Le cours de physique de Feynman*, vol. 1, chap. 1 (1963)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Mailles cristallines »

CR3 — Covalents et moléculaires

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Classer les cristaux selon la nature de la liaison et relier celle-ci aux propriétés physiques (température de fusion, dureté, conductivité, solubilité).
- Décrire la structure du carbone diamant et en déduire coordinence, distance interatomique, compacité et masse volumique ; citer des solides de même structure.
- Décrire la structure en feuillets du graphite et interpréter l'anisotropie de ses propriétés (conduction, clivage, intercalation du lithium) ; justifier que le diamant est dur et isolant.
- Décrire un cristal moléculaire (carboglace, diiode, glace) et identifier les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogène qui assurent sa cohésion.
- Comparer les ordres de grandeur des énergies des différentes liaisons et interactions.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Mailles cristallines » permet d'explorer la maille du diamant, ses tétraèdres de liaisons et l'empilement des feuillets du graphite.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Liaisons et types de cristaux . . . 3
I.1 Quatre familles de cristaux . . . 3
I.2 Propriétés comparées . . . 3
II Cristaux covalents . . . 4
II.1 La liaison covalente dans un cristal . . . 4
II.2 Le carbone diamant . . . 4
II.3 Propriétés du diamant et semi-conducteurs . . . 4
II.4 Le carbone graphite . . . 5
III Cristaux moléculaires . . . 6
III.1 Interactions de van der Waals et liaison hydrogène . . . 6
III.2 La carboglace . . . 7
III.3 Le diiode . . . 7
III.4 La glace . . . 7
IV Synthèse . . . 9
V Exercices d'approfondissement . . . 9
VI Classiques des concours . . . 11

I Liaisons et types de cristaux

I.1 Quatre familles de cristaux

La cohésion d'un cristal est assurée par des interactions entre ses entités ; leur nature et leur intensité déterminent la structure et les propriétés macroscopiques. On distingue quatre familles :

- les cristaux **métalliques** (chapitre CR1) : cations dans un gaz d'électrons délocalisés ;
- les cristaux **ioniques** (chapitre CR2) : anions et cations liés par l'interaction coulombienne ;
- les cristaux **covalents** (ou macrocovalents) : atomes liés par des liaisons covalentes qui s'étendent à tout le cristal, véritable « molécule géante » ;
- les cristaux **moléculaires** : molécules (ou atomes de gaz rares) liées par des interactions faibles, de van der Waals ou liaisons hydrogène.

Liaison ou interaction	Énergie typique ($\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$)	Directionnelle ?	Exemple
Covalente	200 à 800	oui	C–C : 348
Ionique (énergie réticulaire)	600 à 4000	non	NaCl : 787
Métallique (cohésion)	100 à 800	non	Fe : 416
Liaison hydrogène	10 à 40	oui	O–H···O : ≈ 20
Van der Waals	1 à 10	non	entre molécules de CO_2

I.2 Propriétés comparées

	Métallique	Ionique	Covalent	Moléculaire
Exemple (T_{fus})	Al (660 °C)	NaCl (801 °C)	Si (1414 °C)	I_2 (114 °C)
Températures de fusion	variables, souvent élevées	élevées	très élevées	basses
Mécanique	ductile, malléable	dur, cassant	très dur, cassant	tendre, friable
Conduction électrique	excellente	nulle (solide)	isolant ou semi-conducteur	nulle
Solubilité	dans les métaux fondus	solvants polaires	insoluble	solvant de même polarité

☞ Méthode — Identifier le type d'un cristal M

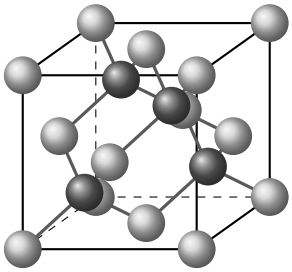
1. Regarder la nature des éléments : métal seul (métallique) ; métal et non-métal à $\Delta\chi$ élevé (ionique) ; non-métaux de la colonne du carbone, bore, certains composés SiC, SiO_2, BN (covalent) ; molécules discrètes, gaz rares (moléculaire).
2. Confirmer par les propriétés : un solide qui fond en dessous de 200 °C ou se sublime facilement est moléculaire ; un solide très dur et très réfractaire, non conducteur, est covalent.

II Cristaux covalents

II.1 La liaison covalente dans un cristal

Les éléments de la colonne du carbone (C, Si, Ge) forment quatre liaisons covalentes **dirigées** vers les sommets d'un tétraèdre régulier (angle $109{,}5°$, géométrie AX_4 de la méthode VSEPR). Dans le cristal, chaque atome est lié à quatre voisins, eux-mêmes liés à quatre voisins, et ainsi de suite : le cristal entier est une macromolécule. Contrairement aux métaux et aux cristaux ioniques, c'est la **géométrie des liaisons**, et non la recherche de la compacité, qui fixe la structure.

II.2 Le carbone diamant



diamant : $N = 8$

Les atomes de carbone occupent les nœuds d'un réseau **CFC** et **un site tétraédrique sur deux**, en alternance : c'est la structure de la blende (chapitre CR2) dans laquelle les deux types d'ions sont remplacés par des atomes de carbone.

- Population : $N = 4 + 4 = 8$ atomes par maille.
- Coordinence 4 : chaque atome est au centre d'un tétraèdre régulier formé par ses quatre voisins.

Caractéristiques du diamant R D

- Deux atomes liés sont à la distance $d = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ (quart de la grande diagonale) ; le rayon covalent vaut $R = \frac{d}{2}$:

$$a\sqrt{3} = 8R$$

- Compacité : $C = \dfrac{8 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \dfrac{32\pi}{3}\left(\dfrac{\sqrt{3}}{8}\right)^3$, soit

$$C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx 0{,}34$$

- Masse volumique : $\rho = \dfrac{8M}{\mathcal{N}_A a^3}$.

Remarque

La compacité du diamant est deux fois plus faible que celle d'un métal : les directions des liaisons imposent une structure « ouverte ». Le silicium ($a = 543\,\mathrm{pm}$), le germanium et l'étain gris ont la même structure ; le carbure de silicium SiC et l'arséniure de gallium GaAs ont la structure blende.

II.3 Propriétés du diamant et semi-conducteurs

Le diamant est une macromolécule tridimensionnelle : pour le rayer ou le casser, il faut rompre des liaisons covalentes fortes et dirigées. Il est **extrêmement dur** (10 sur l'échelle de Mohs), sa température de fusion est très élevée ($\approx 3800\,\mathrm{K}$ sous pression), et, tous ses électrons de valence étant localisés dans les liaisons, c'est un **isolant électrique** (mais un excellent conducteur thermique). La structure, et non la nature des atomes, fixe les propriétés : diamant isolant et dur, graphite conducteur et tendre.

Remarque

Le silicium et le germanium, de même structure, sont isolants à basse température. Quand la température augmente, quelques électrons sont libérés des liaisons et la conductivité **croît** avec la température, contrairement à celle des métaux : ce sont des **semi-conducteurs**. Le **dopage**, substitution d'une infime fraction des atomes de silicium par du phosphore ou du bore, augmente fortement la conductivité : c'est la base de l'électronique (diodes, transistors, cellules photovoltaïques).

II.4 Le carbone graphite

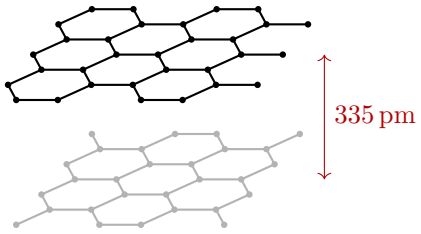


Fig. 1 : Deux feuillets de graphite décalés (empilement ABAB).

Dans le graphite, chaque atome de carbone forme trois liaisons covalentes **coplanaires** à $120°$ avec ses voisins : les atomes forment des **feuillets** plans à mailles hexagonales (en nid d'abeilles), avec $d_{\mathrm{C-C}} = 142\,\mathrm{pm}$. Le quatrième électron de valence de chaque atome est délocalisé sur tout le feuillet.
Les feuillets sont empilés selon la séquence ABAB, à $335\,\mathrm{pm}$ les uns des autres, et ne sont liés que par des interactions de **van der Waals**.

- Maille hexagonale : $a = d\sqrt{3} = 246\,\mathrm{pm}$ (dans le plan), $c = 2 \times 335\,\mathrm{pm} = 670\,\mathrm{pm}$; $N = 4$ atomes par maille (deux par feuillet, deux feuillets).
- Propriétés très **anisotropes** : bon conducteur électrique dans le plan des feuillets (électrons délocalisés), mauvais perpendiculairement ; les feuillets glissent facilement les uns sur les autres (mine de crayon, lubrifiant solide).
- Un feuillet isolé est le **graphène**, isolé en 2004 (prix Nobel 2010) ; enroulé, il forme les nanotubes de carbone.

Ordres de grandeur

- Masses volumiques : diamant $3{,}51 \times 10^3\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$; graphite $2{,}27 \times 10^3\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$; silicium $2{,}33 \times 10^3\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.
- Le graphite est la variété stable du carbone sous la pression ordinaire ; le diamant, plus dense, se forme sous haute pression (plusieurs gigapascals, à plus de $150\,\mathrm{km}$ de profondeur) et reste **métastable** en surface : sa transformation en graphite est infiniment lente à température ordinaire.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 Diamant et silicium

✦✧✧✧✧

Q-1) Le diamant a pour paramètre $a = 356{,}7\,\mathrm{pm}$ ($M = 12{,}01\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$). Calculer la longueur de la liaison C–C, la masse volumique et la compacité.

Q-2) Le silicium cristallise dans la même structure avec $a = 543\,\mathrm{pm}$ ($M = 28{,}09\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$). Calculer son rayon covalent, la longueur de la liaison Si–Si et la masse volumique. Pourquoi le silicium est-il moins dur que le diamant ?

Correction

Q-1) $d = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 154\,\mathrm{pm}$ (liaison simple C–C) ; $\rho = \frac{8M}{\mathcal{N}_A a^3} = 3{,}52 \times 10^3\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$; $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0{,}34$ (indépendante de a).

Q-2) $r = \frac{a\sqrt{3}}{8} = 118\,\mathrm{pm}$, $d = 235\,\mathrm{pm}$; $\rho = \frac{8\times 28{,}09\times 10^{-3}}{6{,}022\times 10^{23}\times(5{,}43\times 10^{-10})^3} = 2{,}33\times 10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$. Les liaisons Si–Si sont plus longues et plus faibles ($222\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ contre $348\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$) : le cristal est moins dur et fond plus bas ($1414\,^\circ\mathrm{C}$).

EXERCICE 2 Diamant et graphite

✦✦✧✧✧

Le graphite est formé de plans de carbone (hexagones de côté $142\,\mathrm{pm}$) distants de $335\,\mathrm{pm}$; sa maille hexagonale ($a = 246\,\mathrm{pm}$, $c = 670\,\mathrm{pm}$) contient 4 atomes.

Q-1) Calculer la masse volumique du graphite et la comparer à celle du diamant ($3{,}52\times 10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$). Calculer le volume occupé par un atome dans chaque variété.

Q-2) Comparer les liaisons C–C dans les deux variétés (longueur, nombre de voisins). Pourquoi la liaison est-elle plus courte dans le graphite ?

Q-3) Interpréter : le graphite conduit le courant dans ses plans, se clive facilement, sert de lubrifiant et de mine de crayon.

Q-4) Quelle variété une forte pression favorise-t-elle ? Comment synthétise-t-on des diamants ?

Correction

Q-1) $V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c = 3{,}51\times 10^{-29}\,\mathrm{m^3}$ et $\rho = \frac{4M}{N_A V} = 2{,}27\times 10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$, nettement plus faible. Volume par atome : diamant $\frac{a^3}{8} = 5{,}67\times 10^{-30}\,\mathrm{m^3}$, graphite $\frac{V}{4} = 8{,}78\times 10^{-30}\,\mathrm{m^3}$, soit $55\,\%$ de plus, à cause de la grande distance entre feuillets.

Q-2) Diamant : 4 voisins à $154\,\mathrm{pm}$ (liaisons simples) ; graphite : 3 voisins à $142\,\mathrm{pm}$. Le quatrième électron de chaque atome, délocalisé sur le feuillet, renforce les liaisons (liaisons « une et un tiers », comme dans le benzène).

Q-3) Électrons délocalisés : conduction dans les plans ; plans liés par des interactions de van der Waals : ils glissent facilement les uns sur les autres.

Q-4) La pression favorise la variété la plus dense, le diamant (loi de modération). Synthèse industrielle vers $5\,\mathrm{GPa}$ et $1500\,^\circ\mathrm{C}$ (la température accélère la transformation).

III Cristaux moléculaires

III.1 Interactions de van der Waals et liaison hydrogène

Entre molécules neutres s'exercent des interactions attractives d'origine électrostatique, à courte portée :

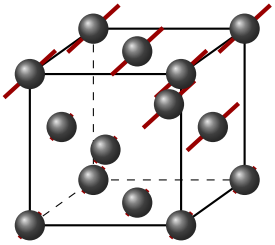
- les interactions de **van der Waals**, entre dipôles permanents (Keesom), entre dipôle permanent et dipôle induit (Debye), entre dipôles instantanés (London, présente pour toutes les molécules et croissante avec leur taille et leur polarisabilité) ;
- la **liaison hydrogène**, entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif (N, O, F) et un autre atome électronégatif porteur d'un doublet non liant ; plus forte et **directionnelle** (les trois atomes sont presque alignés).

À très courte distance, la répulsion entre nuages électroniques empêche les molécules de s'interpénétrer : c'est la distance de van der Waals.

Ces interactions sont faibles : les cristaux moléculaires ont des températures de fusion basses, se subliment souvent facilement, sont tendres et isolants. Les molécules y conservent leur individualité : distance **intra-**

moléculaire (liaison covalente) et distance **intermoléculaire** (contact de van der Waals) sont nettement différentes.

III.2 La carboglace



CO_2 (carboglace) : molécules aux nœuds CFC

Le dioxyde de carbone solide (« glace sèche ») se sublime à $-78{,}5\,°\mathrm{C}$ sous pression atmosphérique. Les molécules linéaires $\mathrm{O{=}C{=}O}$ ont leur centre aux nœuds d'un réseau **CFC** ($a = 562\,\mathrm{pm}$) ; les molécules des sommets sont parallèles entre elles, celles des centres des faces aussi, mais orientées selon d'autres diagonales du cube, ce qui optimise les contacts entre atomes d'oxygène et de carbone voisins.

- $N = 4$ molécules par maille ; masse volumique $\rho = \frac{4M(\mathrm{CO_2})}{\mathcal{N}_A a^3} \approx 1{,}6 \times 10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$.
- Cohésion par interactions de van der Waals (molécule apolaire, mais liaisons polarisées).

III.3 Le diiode

Le diiode cristallise dans le système **orthorhombique** ($a = 725\,\mathrm{pm}$, $b = 977\,\mathrm{pm}$, $c = 479\,\mathrm{pm}$, angles droits, 4 molécules par maille). La distance entre deux atomes d'iode d'une même molécule vaut $272\,\mathrm{pm}$; la plus courte distance entre atomes de molécules voisines, $350\,\mathrm{pm}$. Les interactions de London, intenses pour cette grosse molécule très polarisable, expliquent que le diiode soit solide à température ambiante ($T_{\mathrm{fus}} = 114\,°\mathrm{C}$), alors que le difluor et le dichlore sont gazeux.

III.4 La glace

Dans la glace ordinaire (glace Ih, hexagonale), chaque molécule d'eau est liée à quatre voisines par des **liaisons hydrogène** disposées en tétraèdre : chaque oxygène porte deux hydrogènes liés de façon covalente ($d_{\mathrm{O-H}} = 100\,\mathrm{pm}$) et accepte deux liaisons hydrogène ($d_{\mathrm{H\cdots O}} \approx 175\,\mathrm{pm}$). Les atomes d'oxygène forment ainsi une structure apparentée au diamant (la variété cubique Ic en est l'exacte analogue), avec $d_{\mathrm{O\cdots O}} = 276\,\mathrm{pm}$.
Cette structure très **ouverte**, imposée par la directionnalité des liaisons hydrogène, explique que la glace ($\rho = 917\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$) soit moins dense que l'eau liquide, où les liaisons hydrogène sont en partie rompues : la glace flotte, ce qui protège la vie aquatique en hiver.

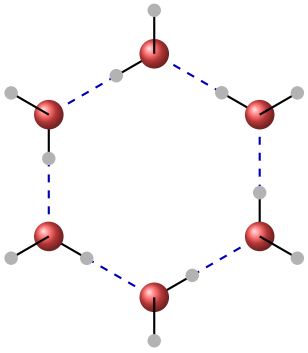


Fig. 2 : Un cycle hexagonal de la glace (schéma plan).

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Les liaisons hydrogène et de van der Waals sont des interactions **inter**moléculaires : fondre ou sublimer un cristal moléculaire ne rompt aucune liaison covalente.
- Ne pas confondre un cristal covalent (diamant, silicium : liaisons covalentes dans tout le cristal) et un cristal moléculaire de molécules covalentes ($\mathrm{I_2}$, $\mathrm{CO_2}$, $\mathrm{H_2O}$).

Ordres de grandeur

Enthalpies de sublimation, qui mesurent la cohésion : Ar $8\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; CO_2 $26\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; H_2O $51\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; I_2 $62\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; contre $717\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ pour le carbone (rupture de liaisons covalentes).

Cristal	Interactions	Structure	Propriété remarquable
Glace H_2O	liaisons H	type diamant (oxygènes)	moins dense que l'eau liquide
Carboglace CO_2	van der Waals	CFC de molécules	sublimation à $-78\,^\circ\mathrm{C}$
Diiode I_2	van der Waals	orthorhombique	sublimation, vapeur violette
Argon	London	CFC	$T_{\text{fus}} = -189\,^\circ\mathrm{C}$
Fullerite C_{60}	London	CFC de molécules	composés d'insertion supraconducteurs

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 Carboglace et diiode

★✧✧✧✧

Q-1) Calculer la masse volumique de la carboglace ($a = 562\,\mathrm{pm}$, $M = 44{,}01\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) et la distance entre les centres de deux molécules voisines.

Q-2) Pourquoi CO_2 se sublime-t-il à $-78\,^\circ\mathrm{C}$ sous $1\,\mathrm{bar}$ alors que la silice SiO_2 fond vers $1700\,^\circ\mathrm{C}$?

Q-3) Calculer la masse volumique du diiode ($M = 253{,}8\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$). Comparer distances intramoléculaire et intermoléculaire et interpréter.

Correction

Q-1) $\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{4\times 44{,}01\times 10^{-3}}{6{,}022\times 10^{23}\times (5{,}62\times 10^{-10})^3} = 1{,}65\times 10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$; centres voisins à $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 397\,\mathrm{pm}$, alors qu'une molécule mesure $2\times 116\,\mathrm{pm}$ d'un oxygène à l'autre.

Q-2) CO_2 est apolaire : seules les interactions de London, faibles, lient les molécules. La silice est un cristal covalent : la fusion impose de rompre des liaisons Si–O fortes.

Q-3) $V = abc = 3{,}39\times 10^{-28}\,\mathrm{m^3}$ et $\rho = \frac{4\times 0{,}2538}{6{,}022\times 10^{23}\times 3{,}39\times 10^{-28}} = 4{,}97\times 10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$. $272\,\mathrm{pm}$ (liaison covalente) contre $350\,\mathrm{pm}$ (contact de van der Waals) : les molécules gardent leur individualité dans le cristal.

EXERCICE 4 La glace cubique

★★✧✧✧

Sous une forme métastable (glace I_c), les atomes d'oxygène des molécules d'eau occupent les positions des atomes de carbone de la structure diamant ($a = 635\,\mathrm{pm}$) ; chaque atome d'hydrogène est situé entre deux atomes d'oxygène voisins ($M(H_2O) = 18{,}02\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$).

Q-1) Combien de molécules d'eau la maille contient-elle ? Quelle est la coordinence d'une molécule ? Calculer la distance $O\cdots O$ entre molécules voisines.

Q-2) Calculer la masse volumique de la glace et la variation relative de volume lors de la congélation de l'eau liquide ($1000\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$). Conséquences ?

Q-3) En assimilant chaque molécule à une sphère de rayon $138\,\mathrm{pm}$, calculer la compacité. Commenter.

Correction

Q-1) $N = 8$; chaque molécule est liée à 4 voisines (tétraèdre) par des liaisons hydrogène ; $d = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 275\,\text{pm}$.

Q-2) $\rho = \frac{8M}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{8\times 18{,}02\times 10^{-3}}{6{,}022\times 10^{23}\times(6{,}35\times 10^{-10})^3} = 935\,\text{kg·m}^{-3}$ (glace ordinaire : 917). $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\rho_\ell}{\rho_s} - 1 \approx +7\,\%$ (avec 917 : $+9\,\%$) : la glace flotte, les canalisations éclatent, les roches se fissurent (gélifraction), les lacs gèlent par la surface et la vie aquatique est préservée.

Q-3) $C = \frac{8\times\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = 0{,}34$: structure très ouverte, imposée par la directionnalité des liaisons hydrogène.

IV Synthèse

★ À retenir

Diamant	CFC + $\frac{1}{2}$ sites T, $N = 8$, coord. 4, $a\sqrt{3} = 8R$, $C = 0{,}34$
Graphite	feuillets hexagonaux ABAB, $d_{\text{C–C}} = 142\,\text{pm}$, $e = 335\,\text{pm}$
Carboglace	molécules CO_2 aux nœuds CFC, van der Waals
Glace	oxygènes en tétraèdre, liaisons hydrogène, $\rho_{\text{glace}} < \rho_{\text{eau}}$
Énergies ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	covalente $\sim 350 \gg$ liaison H $\sim 20 >$ van der Waals ~ 5

- Cristaux covalents : liaisons dirigées, structures ouvertes, très durs, très réfractaires.
- Cristaux moléculaires : interactions faibles, T_{fus} basses ; distances intra- et intermoléculaires bien distinctes.
- Silicium, germanium (structure diamant) : semi-conducteurs, conductivité croissante avec la température et le dopage.

V Exercices d'approfondissement

EXERCICE 5 Silicium et constante d'Avogadro

✦✦✦✧✧

Des monocristaux parfaits de silicium (structure diamant) ont servi à déterminer très précisément la constante d'Avogadro : $a = 543{,}10\,\text{pm}$, $\rho = 2329{,}0\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $M = 28{,}086\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q-1) Rappeler la population de la maille diamant et en déduire $\mathcal{N}_A$.

Q-2) Pourquoi utilise-t-on le silicium plutôt qu'un métal ?

Correction

Q-1) $N = 8$ (4 aux nœuds CFC et 4 dans la moitié des sites T) ; $\mathcal{N}_A = \frac{NM}{\rho a^3} = \frac{8\times 0{,}028\,086}{2329{,}0\times(543{,}10\times 10^{-12})^3} = 6{,}022\times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}$.

Q-2) L'industrie électronique sait produire des monocristaux de silicium presque parfaits, très purs et sans dislocations : la relation entre ρ et a y est exacte à mieux que 10^{-8} près. Cette méthode a fixé la valeur de $\mathcal{N}_A$ lors de la redéfinition du kilogramme (2019).

EXERCICE 6 Compacité et vide dans le diamant

★★★☆☆

Q-1) Montrer que les sites tétraédriques inoccupés du diamant ont la même taille que les atomes eux-mêmes.

Q-2) Quels sont les plus proches atomes du centre de la maille ? Quelle sphère peut-on y placer ?

Q-3) Ces vides expliquent la diffusion rapide de petits atomes (hydrogène, lithium) dans le silicium. Commenter.

Correction

Q-1) Un site T inoccupé est, comme les sites occupés, au centre d'un petit cube d'arête $\frac{a}{2}$, à la distance $\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2R$ des quatre atomes CFC qui l'entourent : on peut y placer une sphère de rayon $2R - R = R$.

Q-2) Au centre du cube, les plus proches atomes sont les quatre atomes en sites T occupés, à $\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2R$ (puis les six centres de faces, à $\frac{a}{2} = \frac{4R}{\sqrt{3}} \approx 2{,}31R$) : on peut encore y placer une sphère de rayon R. Le diamant contient ainsi autant de « trous » de la taille d'un atome que d'atomes, ce qui explique sa faible compacité.

Q-3) Les grands canaux vides d'une structure de compacité $0{,}34$ offrent des chemins de diffusion à de petits atomes, phénomène exploité (ou subi) dans la technologie du silicium.

EXERCICE 7 Le fullerène solide et ses composés

★★★☆☆

Les molécules $\mathrm{C_{60}}$ (sphères d'environ $1\,\mathrm{nm}$ de diamètre, $M = 720{,}66\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) cristallisent dans le système CFC, avec $a = 1417\,\mathrm{pm}$.

Q-1) Calculer la masse volumique du cristal. Quelle est la nature des interactions entre molécules ?

Q-2) Calculer le « rayon » d'une molécule dans le modèle des sphères tangentes, puis l'habitabilité des sites octaédriques et tétraédriques.

Q-3) Dans $\mathrm{K_3C_{60}}$ (supraconducteur en dessous de $18\,\mathrm{K}$), les ions $\mathrm{K^+}$ ($138\,\mathrm{pm}$) occupent tous les sites interstitiels. Vérifier la formule. Que prévoit-on pour le paramètre de maille ?

Correction

Q-1) $\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{4\times 0{,}720\,66}{6{,}022\times 10^{23}\times(1{,}417\times 10^{-9})^3} = 1{,}68\times 10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$; interactions de London : cristal moléculaire.

Q-2) $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 501\,\mathrm{pm}$; $r_O = 0{,}414R = 208\,\mathrm{pm}$, $r_T = 0{,}225R = 113\,\mathrm{pm}$.

Q-3) 4 sites O et 8 sites T, soit 12 ions $\mathrm{K^+}$ pour 4 molécules : $\mathrm{K_3C_{60}}$. Les ions tiennent largement dans les sites O mais sont un peu trop gros pour les sites T : la maille se dilate légèrement (on mesure $a = 1424\,\mathrm{pm}$).

EXERCICE 8 Le graphite, conducteur anisotrope

★★★☆☆

Dans un feuillet de graphite, la distance C–C vaut $d = 142\,\mathrm{pm}$.

Q-1) Exprimer l'aire d'un hexagone du feuillet et le nombre d'atomes qui lui appartiennent en propre. En déduire la densité surfacique d'atomes d'un feuillet.

Q-2) En déduire la masse volumique du graphite (distance entre feuillets $e = 335\,\mathrm{pm}$). Comparer à l'exercice d'application.

Q-3) Chaque atome apporte un électron délocalisé. Estimer la densité volumique d'électrons de conduction et la comparer à celle du cuivre ($8{,}5 \times 10^{28}\,\mathrm{m^{-3}}$). Pourquoi le graphite conduit-il pourtant bien moins que le cuivre ?

Correction

Q-1) Hexagone régulier de côté d : aire $\frac{3\sqrt{3}}{2}d^2 = 5{,}24 \times 10^{-20}\,\mathrm{m^2}$; ses 6 sommets sont chacun partagés entre 3 hexagones : 2 atomes par hexagone. Densité : $\sigma = \frac{2}{5{,}24\times10^{-20}} = 3{,}82 \times 10^{19}\,\mathrm{m^{-2}}$.

Q-2) $n = \frac{\sigma}{e} = 1{,}14 \times 10^{29}\,\mathrm{m^{-3}}$ atomes et $\rho = n\frac{M}{\mathcal{N}_A} = 2{,}27 \times 10^{3}\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$: même résultat.

Q-3) Même ordre de grandeur que le cuivre ($1{,}1 \times 10^{29}$ électrons par mètre cube), mais ces électrons ne se déplacent librement que dans les feuillets, et le graphite est en réalité un « semi-métal » dont très peu d'électrons participent effectivement à la conduction ; la conductivité dans le plan est environ 25 fois plus faible que celle du cuivre, et des milliers de fois plus faible perpendiculairement aux feuillets.

VI Classiques des concours

EXERCICE 9 Diamant de synthèse et carbure de silicium

Q-1) Représenter la maille du diamant ; donner la population, la coordinence et la relation entre a et la longueur d de la liaison C–C. AN : $d = 154\,\mathrm{pm}$; calculer a et la masse volumique ($M(\mathrm{C}) = 12{,}01\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$).

Q-2) Justifier la dureté du diamant et son caractère isolant. Pourquoi le graphite, autre variété allotropique, conduit-il le courant ?

Q-3) Le graphite est la variété stable à $25\,^\circ\mathrm{C}$ et $1\,\mathrm{bar}$. Sachant que le diamant est plus dense, indiquer qualitativement dans quelles conditions on peut synthétiser du diamant à partir du graphite.

Q-4) Le carbure de silicium SiC (abrasif « carborundum ») adopte une structure de type blende : les atomes de silicium occupent un réseau CFC, ceux de carbone la moitié des sites T. Sachant que $d(\mathrm{Si{-}C}) = 189\,\mathrm{pm}$, calculer le paramètre de maille et la masse volumique ($M(\mathrm{Si}) = 28{,}09\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$). Comparer $d(\mathrm{Si{-}C})$ à la moyenne de $d(\mathrm{C{-}C})$ et de $d(\mathrm{Si{-}Si}) = 235\,\mathrm{pm}$.

Q-5) Pourquoi SiC est-il presque aussi dur que le diamant ? Pourquoi parle-t-on de cristal covalent, et non ionique, bien que sa structure soit celle de la blende ($\chi(\mathrm{Si}) = 1{,}90$, $\chi(\mathrm{C}) = 2{,}55$) ?

Correction

Q-1) $N = 8$, coordinence 4, $d = \frac{a\sqrt{3}}{4}$: $a = \frac{4d}{\sqrt{3}} = 356\,\mathrm{pm}$; $\rho = \frac{8M}{\mathcal{N}_A a^3} = 3{,}55 \times 10^{3}\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.

Q-2) Réseau tridimensionnel de liaisons covalentes fortes et dirigées : il faut en rompre pour rayer le cristal ; électrons localisés dans les liaisons : isolant. Dans le graphite, un électron par atome est délocalisé sur le feuillet.

Q-3) Une forte pression favorise la variété la plus dense (de plus petit volume molaire) : synthèse sous haute pression (quelques gigapascals), et à haute température pour que la transformation soit assez rapide.

Q-4) $a = \frac{4d}{\sqrt{3}} = 436\,\mathrm{pm}$; $\rho = \frac{4(M_{\mathrm{Si}}+M_{\mathrm{C}})}{\mathcal{N}_A a^3} = 3{,}20 \times 10^{3}\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$. $\frac{154+235}{2} = 195\,\mathrm{pm}$, proche de $189\,\mathrm{pm}$: additivité des rayons covalents.

Q-5) Même réseau tridimensionnel de liaisons covalentes fortes et dirigées. $\Delta\chi = 0{,}65$: liaison essentiellement covalente ; la coordinence 4 est imposée par la tétravalence du carbone et du silicium, pas par un rapport de rayons ioniques.

EXERCICE 10 Le graphite dans les batteries lithium-ion

★★★★✧

Dans une batterie lithium-ion, l'électrode négative est en graphite. Lors de la charge, des ions $\mathrm{Li^+}$ s'insèrent entre les plans de graphite (intercalation) et reçoivent un électron ; le composé limite est $\mathrm{LiC_6}$. Données : $M(\mathrm{C}) = 12{,}01\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, $M(\mathrm{Li}) = 6{,}94\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, $F = 96\,485\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$.

Q-1) Décrire la structure du graphite. Pourquoi des ions peuvent-ils s'insérer entre les plans du graphite, et non dans le diamant ?

Q-2) La réaction à l'électrode de graphite lors de la charge s'écrit $6\,\mathrm{C} + \mathrm{Li^+} + \mathrm{e^-} = \mathrm{LiC_6}$. S'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ?

Q-3) Calculer la capacité massique théorique du graphite (charge stockée par gramme de carbone) en $\mathrm{C\cdot g^{-1}}$ puis en $\mathrm{mA\cdot h\cdot g^{-1}}$. Comparer au lithium métallique.

Q-4) Lors de l'insertion, la distance entre plans passe de $335\,\mathrm{pm}$ à $370\,\mathrm{pm}$. Calculer la variation relative d'épaisseur de l'électrode. Pourquoi est-ce un atout par rapport au silicium, qui peut fixer jusqu'à $3{,}75$ atomes de lithium par atome mais gonfle de $300\,\%$?

Q-5) Dans $\mathrm{LiC_6}$, la maille hexagonale a pour paramètres $a = 431\,\mathrm{pm}$ et $c = 370\,\mathrm{pm}$ et contient un motif $\mathrm{LiC_6}$. Calculer la masse volumique de $\mathrm{LiC_6}$.

Q-6) La batterie délivre une tension moyenne de $3{,}7\,\mathrm{V}$. Estimer l'énergie stockée par gramme de graphite. Pourquoi l'énergie massique d'une batterie complète est-elle nettement plus faible (environ $0{,}25\,\mathrm{W\cdot h\cdot g^{-1}}$) ?

Correction

Q-1) Plans d'hexagones de carbone liés par covalence, empilés et liés entre eux par des interactions de van der Waals faibles : l'espace entre les plans peut s'ouvrir pour accueillir des ions. Le diamant est un réseau rigide sans espace accessible.

Q-2) Le carbone gagne des électrons (son nombre d'oxydation moyen diminue) : c'est une réduction.

Q-3) $Q = \frac{F}{6M(\mathrm{C})} = \frac{96485}{72{,}06} = 1339\,\mathrm{C\cdot g^{-1}}$, soit $\frac{1339}{3{,}6} = 372\,\mathrm{mA\cdot h\cdot g^{-1}}$. Lithium métal : $\frac{F}{M(\mathrm{Li})} = 3860\,\mathrm{mA\cdot h\cdot g^{-1}}$, dix fois plus, mais le lithium métallique forme des dendrites dangereuses lors des recharges.

Q-4) $\frac{370-335}{335} = 10\,\%$: variation modeste ; l'électrode supporte des milliers de cycles sans se dégrader, contrairement au silicium qui se fissure.

Q-5) $V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c = 5{,}95\times10^{-29}\,\mathrm{m^3}$ et $\rho = \frac{M(\mathrm{LiC_6})}{\mathcal{N}_A V} = \frac{79{,}0\times10^{-3}}{6{,}022\times10^{23}\times5{,}95\times10^{-29}} = 2{,}20\times10^{3}\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$.

Q-6) $3{,}7\,\mathrm{V}\times0{,}372\,\mathrm{A\cdot h\cdot g^{-1}} = 1{,}4\,\mathrm{W\cdot h\cdot g^{-1}}$ de graphite. La batterie contient aussi l'électrode positive (oxyde lourd, de capacité plus faible), l'électrolyte, les collecteurs de courant et le boîtier.

EXERCICE 11 Liaison hydrogène et propriétés de l'eau

★★★★☆

On compare les températures d'ébullition des composés hydrogénés de la colonne de l'oxygène : $\mathrm{H_2O}$ $100\,^\circ\mathrm{C}$, $\mathrm{H_2S}$ $-60\,^\circ\mathrm{C}$, $\mathrm{H_2Se}$ $-41\,^\circ\mathrm{C}$, $\mathrm{H_2Te}$ $-2\,^\circ\mathrm{C}$.

Q-1) Comment évolue la température d'ébullition de $\mathrm{H_2S}$ à $\mathrm{H_2Te}$? Quelle interaction l'explique ?

Q-2) Par extrapolation, estimer la température d'ébullition qu'aurait l'eau sans liaison hydrogène. Conclure.

Q-3) Dans la glace, chaque molécule participe à quatre liaisons hydrogène. Combien y a-t-il de liaisons hydrogène par molécule ? L'enthalpie de sublimation de la glace vaut $51\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, dont environ $10\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ dus aux interactions de van der Waals. Estimer l'énergie d'une liaison hydrogène.

Q-4) Calculer la compacité de la glace en assimilant les molécules d'eau à des sphères de rayon $138\,\mathrm{pm}$, réparties comme dans l'exercice « La glace cubique ». Conclure.

Correction

Q-1) Elle croît avec la taille de la molécule : les interactions de London augmentent avec le nombre d'électrons (polarisabilité).

Q-2) L'extrapolation de la tendance à la masse molaire de $\mathrm{H_2O}$ conduit vers $-80\,^\circ\mathrm{C}$ environ : l'eau serait un gaz à température ambiante. Les liaisons hydrogène élèvent sa température d'ébullition de près de $180\,^\circ\mathrm{C}$ et rendent possible l'eau liquide sur Terre.

Q-3) Chaque liaison est partagée entre deux molécules : $\frac{4}{2} = 2$ liaisons hydrogène par molécule. $E_H \approx \frac{51-10}{2} \approx 20\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, en accord avec l'ordre de grandeur annoncé.

Q-4) Rayon $R = 138\,\mathrm{pm} = \frac{d}{2}$: la structure est celle du diamant, $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0{,}34$. La glace est une structure très ouverte : en fondant, l'effondrement partiel du réseau de liaisons hydrogène permet un rapprochement des molécules, d'où l'augmentation de la masse volumique.