LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

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

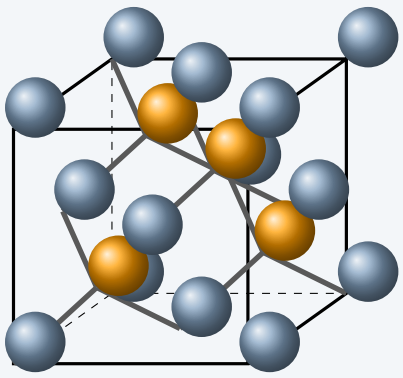
FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

La nature des interactions entre entités (covalente, ionique, métallique, Van der Waals, liaison hydrogène), leur intensité et leur **directionnalité** déterminent la structure d'un cristal et ses propriétés macroscopiques. Dans un cristal **covalent** (diamant, graphite), des liaisons covalentes fortes et dirigées s'étendent à tout le cristal : structures ouvertes, très dures, réfractaires. Dans un cristal **moléculaire** (carboglace, diiode, glace), des molécules conservent leur individualité et sont liées par des interactions faibles : solides mous, fusibles, souvent volatils ; la directionnalité des liaisons H rend la glace moins dense que l'eau liquide.

I Liaisons et types de cristaux

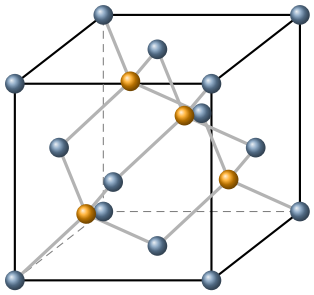
★ À retenir

Cristal	Interaction	Énergie ($\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$)	Dirigée ?	Propriétés ; exemple (T_{fus})
Métallique	gaz d'électrons délocalisés	100 – 800	non	conducteur, ductile, compact ; Fe ($1538\,^\circ\mathrm{C}$)
Ionique	coulombienne	600 – 4000	non	isolant solide, dur et cassant ; NaCl ($801\,^\circ\mathrm{C}$)
Covalent	covalente	200 – 800	oui	très dur, isolant, peu compact ; diamant ($\approx 3500\,^\circ\mathrm{C}$)
Moléculaire	Van der Waals	1 – 10	non	mou, volatil, isolant ; $\mathrm{I_2}$ ($114\,^\circ\mathrm{C}$)
	liaison hydrogène	10 – 40	oui	glace ($0\,^\circ\mathrm{C}$), structure ouverte

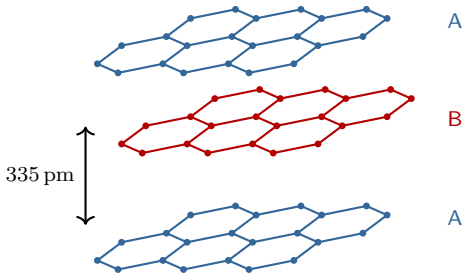
☞ Méthode — Identifier le type d'un cristal M

1. Nature des éléments : métal seul (métallique) ; métal et non-métal à $\Delta\chi$ élevé (ionique) ; C, Si, Ge, B, SiC, $\mathrm{SiO_2}$, BN (covalent) ; molécules discrètes, gaz nobles (moléculaire).
2. Confirmer par les propriétés : fusion en dessous de $\sim 200\,^\circ\mathrm{C}$ ou sublimation facile $\Rightarrow$ moléculaire ; très dur, très réfractaire, non conducteur $\Rightarrow$ covalent ; conducteur et malléable $\Rightarrow$ métallique.

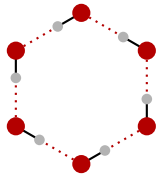
II Cristaux covalents



Diamant : cfc + 1 site T sur 2
$Z = 8$, [4], $a\sqrt{3} = 8R$, $C = 0{,}34$



Graphite : feuillets ABAB
$d_{\text{C–C}} = 142\,\text{pm}$, [3] dans le plan



Glace : O en tétraèdre
O–H 100 pm, H···O 175 pm

Structure diamant R D

Atomes de carbone aux nœuds d'un réseau **cfc** et dans **un site tétraédrique sur deux** (structure blende avec un seul type d'atome) : $Z = 4{+}4 = 8$; coordinence [4], tétraèdre régulier ($\widehat{\text{CCC}} = 109{,}5°$), liaisons simples C–C ($348\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Contact sur le **quart de la grande diagonale** : $d_{\text{C–C}} = 2R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$, d'où

$$a\sqrt{3} = 8R \qquad C = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx 0{,}34 \qquad \rho = \frac{8M}{N_A a^3}$$

Ex. : $a = 356{,}7\,\text{pm}$: $d_{\text{C–C}} = 154\,\text{pm}$, $\rho = 3{,}51 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Compacité deux fois plus faible qu'un métal : la **directionnalité** des liaisons impose une structure ouverte. Même structure : Si ($a = 543\,\text{pm}$), Ge, étain gris ; structure blende : SiC, GaAs.

Propriétés : diamant et graphite R

- **Diamant** : macromolécule tridimensionnelle ; le rayer ou le fondre impose de rompre des liaisons covalentes fortes et dirigées : **extrêmement dur** (10 sur l'échelle de Mohs), très réfractaire ; électrons de valence localisés dans les liaisons : **isolant** électrique (excellent conducteur thermique). Si et Ge sont **semi-conducteurs** (conductivité croissante avec T, dopage P ou B).
- **Graphite** : feuillets plans d'hexagones (graphène), chaque C lié à 3 voisins à 120°, $d_{\text{C–C}} = 142\,\text{pm}$ (entre simple et double) ; le 4e électron est **délocalisé** sur le feuillet ; feuillets à 335 pm, liés par Van der Waals (séquence ABAB). Maille hexagonale $a = 246\,\text{pm}$, $c = 670\,\text{pm}$, $Z = 4$, $\rho = 2{,}27 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Conséquences : graphite **conducteur** dans le plan des feuillets (électrodes), **tendre**, clivable, lubrifiant solide (mines de crayon). Graphite stable dans les conditions usuelles, diamant **métastable** (transformation infiniment lente) ; la pression favorise le diamant, plus dense.

Remarque

Allotropie du carbone : diamant, graphite, graphène (un feuillet isolé), nanotubes (feuillets enroulés), fullerènes (C_{60}, cristal moléculaire cfc). La structure, et non la nature des atomes, fixe les propriétés.

III Cristaux moléculaires

Définition — Cristal moléculaire R

Nœuds occupés par des molécules (ou des atomes de gaz nobles) qui conservent leur individualité, liées par des interactions de Van der Waals (non dirigées) et éventuellement des liaisons hydrogène (dirigées). Distance **intra**moléculaire (liaison covalente) $\ll$ distance **inter**moléculaire (contact de Van der Waals). Cohésion faible ($\sim 5\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ à $50\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$) : cristaux mous, à basse T_{fus}, souvent volatils, isolants ; fondre ou sublimer ne rompt aucune liaison covalente.

Cristal	Interactions	Structure	Remarques
Carboglace CO_2	Van der Waals	centres des molécules en cfc, $a = 562\,\mathrm{pm}$, $Z = 4$	sublimation à $-78{,}5\,^\circ\mathrm{C}$; $\rho = \frac{4M}{N_A a^3} \approx 1{,}6 \times 10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$
Diiode I_2	Van der Waals (London)	orthorhombique, $Z = 4$	$d(\mathrm{I{-}I}) = 272\,\mathrm{pm}$ intra, $350\,\mathrm{pm}$ inter ; $T_{\text{fus}} = 114\,^\circ\mathrm{C}$
Gaz nobles (Ar…)	London	cfc (entités sphériques)	Ar : $T_{\text{fus}} = -189\,^\circ\mathrm{C}$
Glace H_2O	liaisons H	O en structure type diamant (hexagonale)	ouverte : $\rho = 917\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}} <$ eau liquide

La glace R

Chaque molécule d'eau est liée à 4 voisines en tétraèdre : 2 H liés par covalence ($d_{\mathrm{O{-}H}} = 100\,\mathrm{pm}$) et 2 liaisons hydrogène acceptées ($d_{\mathrm{H\cdots O}} \approx 175\,\mathrm{pm}$, $d_{\mathrm{O\cdots O}} = 276\,\mathrm{pm}$) ; les O forment une structure apparentée au diamant. Cette structure **ouverte**, imposée par la directionnalité des liaisons H, rend la glace **moins dense** que l'eau liquide (où une partie des liaisons H est rompue) : la glace flotte, les lacs gèlent en surface. Les liaisons H expliquent aussi $T_{\text{fus}} = 0\,^\circ\mathrm{C}$, très élevée pour une si petite molécule.

Ordres de grandeur

- Compacités : métaux $0{,}68$–$0{,}74$; ioniques $0{,}5$–$0{,}7$; diamant $0{,}34$.
- Masses volumiques ($10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$) : diamant $3{,}51$; graphite $2{,}27$; Si $2{,}33$; carboglace $1{,}6$; glace $0{,}917$.
- Distances : C–C $154\,\mathrm{pm}$ (diamant), $142\,\mathrm{pm}$ (graphite) ; inter-feuillets $335\,\mathrm{pm}$; contacts de Van der Waals $\sim 300\,\mathrm{pm}$ à $400\,\mathrm{pm}$.

IV Méthodes et pièges

☞ Méthode — Relier structure et propriétés M

1. Identifier les entités aux nœuds (atomes, ions, molécules) et les interactions qui les lient ; évaluer leur énergie et leur directionnalité.
2. Interactions fortes $\Rightarrow$ T_{fus} élevées, dureté ; interactions dirigées $\Rightarrow$ coordinence faible, structure ouverte (faible compacité, faible ρ) ; électrons délocalisés $\Rightarrow$ conduction.
3. Calculs de maille : population, contact, compacité, masse volumique comme en CR1 (diamant : $a\sqrt{3} = 8R$).

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Diamant : $Z = 8$ (et non 4) ; le contact est sur le quart de la grande diagonale, pas sur la diagonale de face.
- Le graphite n'est conducteur que **dans le plan** des feuillets ; il est tendre à cause des interactions faibles **entre** feuillets, alors que les liaisons dans les feuillets sont plus fortes que dans le diamant.
- Dans un cristal moléculaire, ne pas confondre la distance intramoléculaire (liaison covalente) et la distance intermoléculaire (rayon de Van der Waals).
- La glace est moins dense que l'eau liquide : exception liée aux liaisons H, pas règle générale.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais classer un cristal (métallique, ionique, covalent, moléculaire) et comparer énergies et directionnalité des interactions.
- ☐ Je sais décrire la structure diamant et calculer Z, R, C et ρ.
- ☐ Je sais décrire le graphite et justifier : diamant dur et isolant, graphite tendre et conducteur.
- ☐ Je sais décrire un cristal moléculaire (carboglace, diiode) et distinguer distances intra- et intermoléculaires.
- ☐ Je sais expliquer la structure de la glace et sa masse volumique inférieure à celle de l'eau liquide.