

CHAPITRE V : LES STRUCTURES COVALENTES

INTRODUCTION

Les structures covalentes sont des structures dans lesquelles les liaisons sont véritablement covalentes. En général, il s'agit de structures dont les atomes sont neutres et mettent en commun leur deux électrons pour former la liaison. Dans ce type de structure, la liaison est forte et dirigée puisque les angles entre ces liaisons sont connus. A titre d'exemple l'énergie de liaison dans la molécule d'hydrogène $E_1(\text{H}_2)=458 \text{ j.mol}^{-1}$.

Le carbone existe sous plusieurs formes allotropiques dont deux, le diamant et le graphite ont déjà été abordés dans le premier chapitre (paragraphe I.5.4).

V.1 STRUCTURE DU DIAMANT

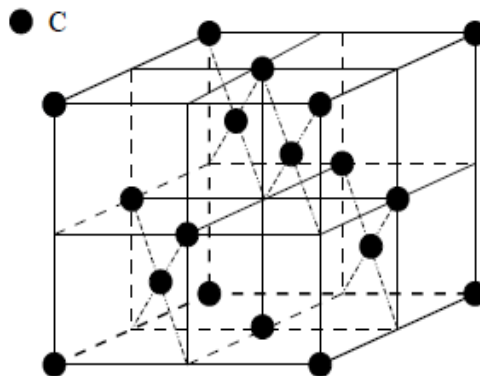


Figure V-1 : Structure du carbone diamant.

Le diamant est un matériau stable sous très hautes pressions (p supérieure à 10^4 bars à température ambiante). Il constitue la variété cubique du carbone. Sa structure est isotype de celle du germanium et du silicium.

***La multiplicité :**

$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) + 4 \cdot 1 = 8 \text{ atomes /maille}$$

-Il y a donc 8 atomes de carbones par maille.

-La distance entre deux atomes de carbone

$d_{\text{C-C}}=154\text{pm}$

-L'angle : $\angle \text{C-C-C}=109^\circ 28'$

-Le rayon de carbone est :

$$r = \frac{d_{c-c}}{2} = \frac{154}{2} = 77 \text{ pm}$$

-Le paramètre de maille :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2d_{c-c} = 4r$$

$$a = \frac{8r}{\sqrt{3}} = 356 \text{ pm}$$

***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{8 \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3\right)}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16}$$

-La compacité C=0.34 ou 34%, le diamant est un matériau très peu dense.

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot V_m} = \frac{8M}{Na \cdot a^3} = 3.55 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

La coordination C/C : 4. Chaque carbone forme des liaisons covalente avec ses 4 plus proches voisins (atomes formant le site tétraédrique dans lequel est inséré l'atome de carbone, cf. Fig. V-1). On dit que l'atome de carbone est tétravalent dans le diamant.

V.2 STRUCTURE DU GRAPHITE

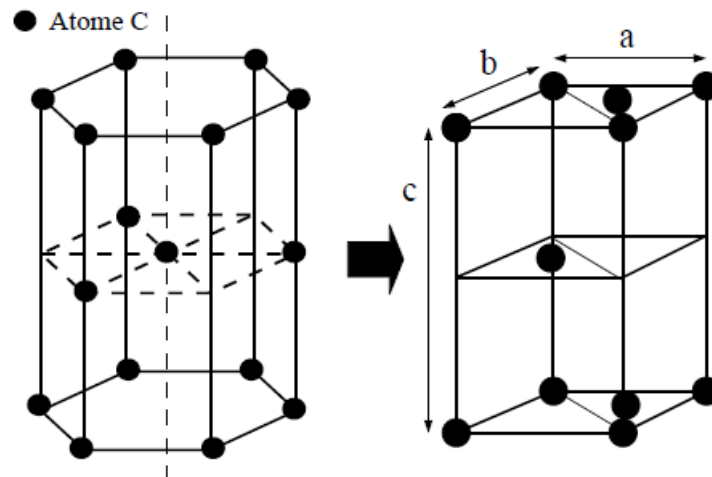


Figure V-2 : La maille élémentaire du graphite.

IL s'agit de la variété hexagonale du carbone (Fig. V-2). Son domaine de stabilité est particulièrement étendu puisque son diagramme présente un point triple [sol↔ liq ↔vap] aux environs de 3800 °C et 130 Kbar. Dans ce cas le carbone est formé de plans de feuillets hexagonaux et ces plans s'empilent les uns sur les autres, suivant l'axe Oz, pour former une symétrie hexagonale.

***La multiplicité :**

-12 atomes aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/6 ; 3 aux milieux des arêtes, chacun comptant pour 1/3 et 1 au centre.

$$N = 12 \cdot \frac{1}{6} + 3 \cdot \frac{1}{3} + 1 = 4 \text{ atomes/maille.}$$

-Dans cette maille il y a donc 4 atomes de carbone.

-La distance entre deux atomes de carbone

$$d_{c-c} = 142 \text{ pm}$$

-Le rayon de carbone est :

$$r = \frac{d_{c-c}}{2} = \frac{142}{2} = 71 \text{ pm}$$

- $d = \frac{2}{3}h$ avec h hauteur du triangle équilatéral correspondant à une demi-base.

$$-h = a \frac{\sqrt{3}}{2} \rightarrow d = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$a = \sqrt{3}d = 246 \text{ pm}$$

-La distance entre deux plans successifs est 335pm

-Le volume de la maille

$$V = (a \wedge b) \cdot c = a^2 c \sin 60 = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \right)}{v_m} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16}$$

-La compacité C=0.17 ou 17%, le graphite est très peu compact.

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{N a \cdot V_m} = \frac{4M}{N a \cdot a^3} = 2.28 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordinence ou Indice de coordination :**

La coordinence du carbone = 3: chaque atome de carbone est entouré par 3 atomes situés dans un même plan (hybridation sp^2), l'angle entre deux liaisons C--C est de 120° .

