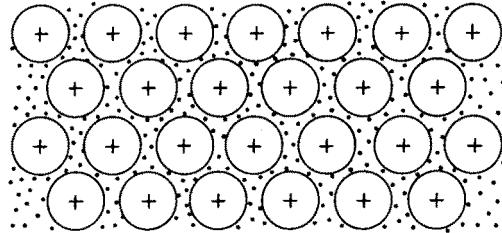


Structure et organisation de la matière condensée**LES DIFFERENTS EDIFICES CRISTALLINS PARFAITS****I - EDIFICES METALLIQUES****1. GENERALITES**

Représentation schématique de la structure électronique d'un métal :

+: Ions positifs (cations).

∴ Les points représentent les électrons libres (négatifs).

Les **cristaux métalliques** sont constitués de cations métalliques **noyés** dans un « **gaz d'électrons** » (électrons libres). Les électrons libres sont les électrons périphériques (externes) perdus par les atomes du métal.

Ces électrons libres assurent la **cohésion** du cristal. Le « **gaz d'électrons** » unit ainsi les cations métalliques dans une sorte de **liaison communautaire** appelée **LIAISON MÉTALLIQUE**.

**MODELE DE LIAISON METALLIQUE**

La liaison métallique consiste en la **mise en commun** des électrons externes entre **TOUS** les atomes de l'édifice métallique (électrons **délocalisés** sur l'ensemble des atomes du métal).

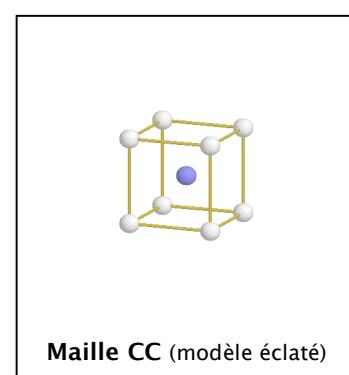
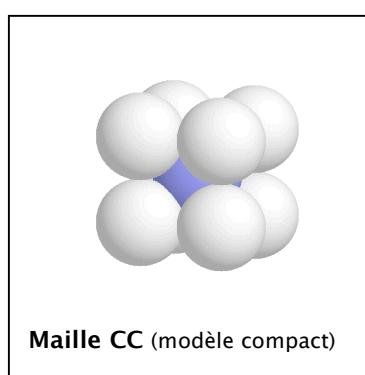
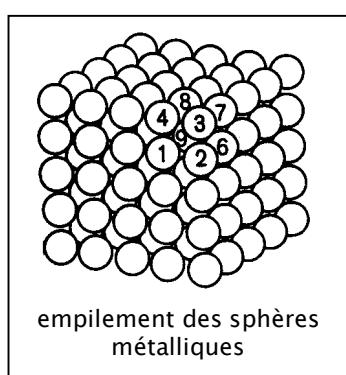
**2 MAILLES DES METAUX PURS****2.1. Modèle de la sphère métallique**

On admet que les cristaux métalliques sont constitués par un **empilement compact** de **sphères indéformables identiques** (ces sphères ne sont ni des ions, ni des atomes : ce sont des **modèles**). Le rayon de ces sphères  $r$  est appelé **rayon métallique**.

Les **MAILLES** des métaux sont le plus souvent du type **CUBIQUE** ou **HEXAGONAL COMPACT**.

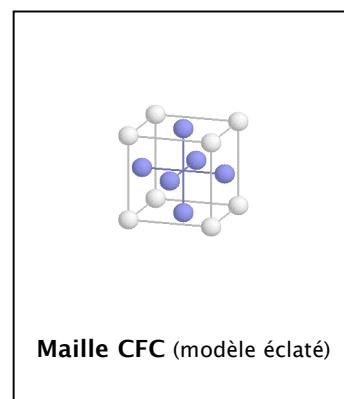
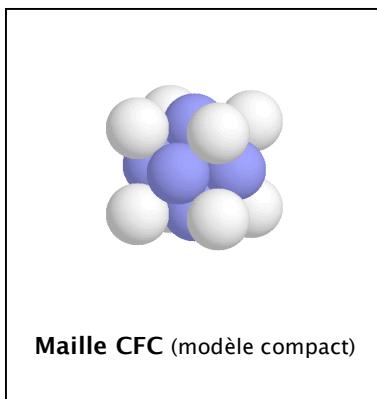
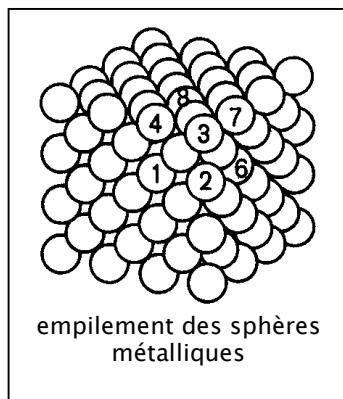
**2.2. Réseau cubique centré (CC)**

C'est le cas du **fer  $\alpha$**  (stable en dessous de  $910^{\circ}\text{C}$ ), du sodium, du chrome, etc.



### 2.3. Réseau cubique à faces centrées (CFC)

C'est le cas du **fer  $\beta$**  (stable entre 910 et 1 400°C), de l'aluminium, du cuivre, etc.

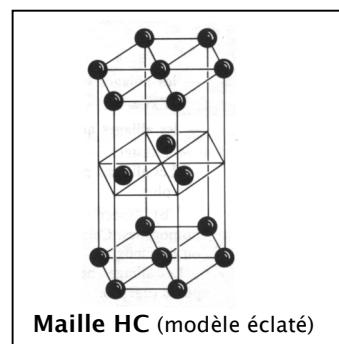
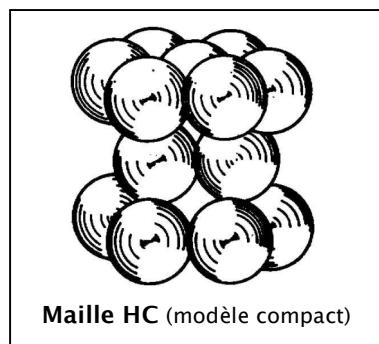


Les variétés  $\alpha$  et  $\beta$  sont dites **variétés allotropiques**. Un corps pur peut donc exister à l'état solide sous plusieurs variétés cristallines. On retrouve ce phénomène dans tous les types de cristaux :

- Cristaux métalliques : fer  $\alpha$ , fer  $\gamma$ , fer  $\delta$ .
- Cristaux ioniques : diverses variétés de ZnS (blende ou sulfure de zinc).
- Cristaux covalents : carbone graphique ou diamant.
- Cristaux moléculaires : de nombreuses variétés de glace selon les conditions de température et de pression.

### 2.4. Réseau hexagonal compact (HC)

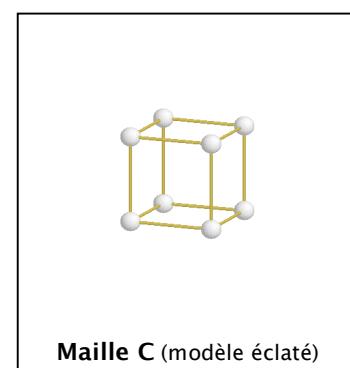
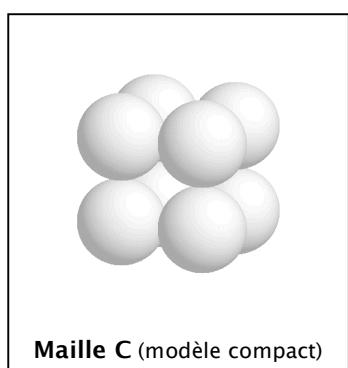
C'est le cas du magnésium, du zinc, du cadmium, etc.



Remarque :

Les structures **CC**, **CFC** et **HC** représentent environ 90% des métaux.

Mais on trouve aussi quelques autres structures : p. ex la structure **CUBIQUE SIMPLE (C)** :



C'est le cas du manganèse ( $Mn$ ) entre 707°C et 1 088°C.

### 3. PROPRIÉTÉS DES EDIFICES MÉTALLIQUES EN RAPPORT AVEC LEUR STRUCTURE

Ce paragraphe n'est pas au programme de PTSI en sciences physiques. Cependant, vous serez conduit à étudier et à approfondir le contenu de ce dernier dans votre cursus (en cours de SI, en école d'ingénieur...).

#### 3.1. Propriétés mécaniques et thermiques

Les métaux présentent des **duretés** et des **rigidités très diverses**. Les **dilatations thermiques** et les **points de fusion** sont également très divers. Ceci est dû aux **différences que peuvent présenter**, selon les cas, **les forces de liaison métallique**.

En effet, les liaisons métalliques **réelles** sont plus ou moins éloignées du **modèle** de la liaison métallique (ce modèle suppose que tous les électrons assurant la cohésion du cristal sont délocalisés, c'est-à-dire qu'ils n'appartiennent à aucun cation particulier).

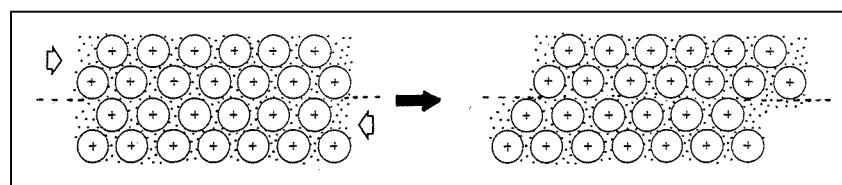
- A la liaison métallique **pure** (c'est-à-dire proche du modèle) correspondent des **forces de cohésion faibles à peu élevées**.
- Lorsque la liaison métallique présente un caractère covalent partiel (c'est-à-dire qu'un certain nombre d'électrons assurant la cohésion du cristal sont engagés dans des liaisons de type covalent entre des cations particuliers : électrons localisés), les **forces de cohésion sont intenses**.

|                      | <b>POTASSIUM K</b><br>liaison métallique pure<br>forces de cohésion faibles | <b>TUNGSTÈNE W</b><br>liaison métallique avec caractère covalent partiel<br>forces de cohésion intenses |
|----------------------|---|---|
| Point de fusion (°C) | 64  | 3 410   |
| Dilatation thermique | <b>K</b> est environ 18 fois plus dilatable que <b>W</b>                    |   |
| Dureté, Rigidité     | faibles (métal mou)   | élevées (métal dur et rigide)   |

#### 3.2. Plasticité des cristaux métalliques

Soumis à des efforts ou sollicitations divers (**forces, chocs**) **UN METAL PEUT SE DEFORMER SANS SE BRISER.**

Un métal est **déformable plastiquement**



La **cohésion** entre les cations est assurée par le « **gaz d'électrons** », fluide. Les plans « atomiques » peuvent glisser les uns sur les autres : le **déplacement ne modifie pas les forces de cohésion** entre les couches : **LE CRISTAL RESTE STABLE**.

### 3.3. Conductibilité électrique et thermique

Les électrons libres assurent la **conductibilité électrique** des métaux. Il existe un rapport direct entre la **transmission de la chaleur** et la **transmission de l'électricité** par l'intermédiaire des électrons libres.

**Un métal bon conducteur de l'électricité est également un bon conducteur de la chaleur**

### 3.4. Propriétés optiques

Ce sont encore les **électrons libres** qui sont responsables du **pouvoir réflecteur** (éclat métallique) et de l'**opacité** des métaux.

### 3.5. Propriétés principales des édifices métalliques (métaux purs)

|                               | Propriétés liées à l' <b>intensité des forces de cohésion</b><br>(variable d'un métal à l'autre) | Propriétés liées au <b>caractère communautaire de la liaison métallique</b><br>(cohésion assurée par le gaz d'électrons) | Propriétés liées à la <b>présence d'électrons libres</b> |
|-------------------------------|--|--|--|
| <b>PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES</b>  | Duretés et rigidités très diverses   | Plasticité   |  |
| <b>PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES</b> |  |  | Bons conducteurs électriques                             |
| <b>PROPRIÉTÉS THERMIQUES</b>  | Dilatations thermiques et points de fusion très divers   |  | Bon conducteurs thermiques                               |
| <b>PROPRIÉTÉS OPTIQUES</b>    |  |  | Pouvoir réflecteur, opacité                              |

Remarque : Les objets métalliques que l'on rencontre quotidiennement et produits par l'industrie ne se trouvent jamais à l'état pur mais sous forme **d'alliages métalliques**. Ce sont des produits obtenus en **incorporant** un ou plusieurs éléments (métalliques ou non) à un métal. Les alliages métalliques sont en général **plus durs** et **plus résistants** à la traction mais moins plastiques que les métaux purs. Ils sont cependant moins conducteurs de l'électricité et de la chaleur.

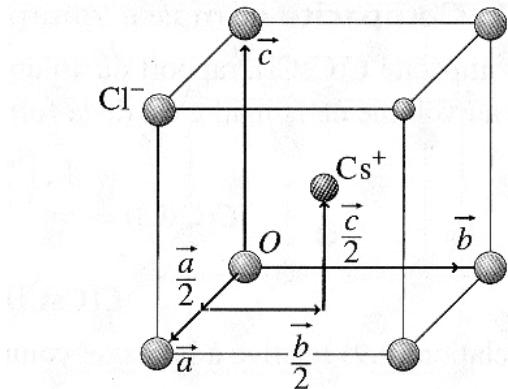
## **II - EDIFICES IONIQUES**

### 1. DEFINITIONS

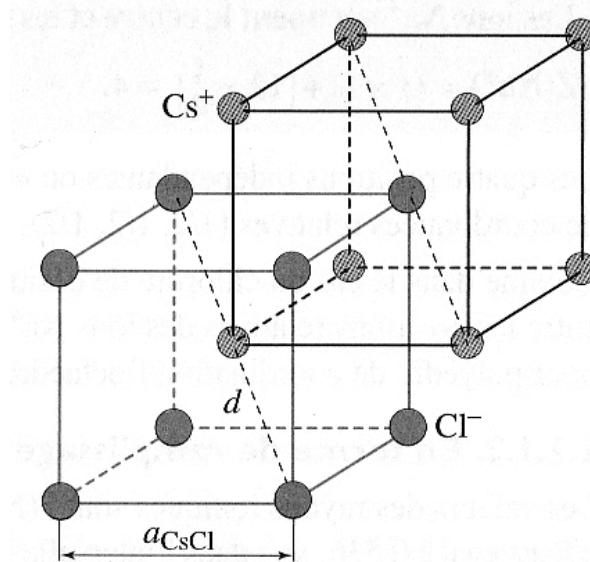
- Ce sont des **assemblages compacts et ordonnés d'ions de signes contraires** dans des proportions correspondant à la **neutralité électrique** de l'ensemble.
- **La liaison ionique** résulte de l'association d'ions positifs et d'ions négatifs.
- On adopte à nouveau le modèle des sphères dures pour les ions. Chaque ion s'entoure du nombre maximal d'ions de signe opposé (contact mixte favorisé par l'interaction coulombienne).

- En général le rayon ionique  $r_-$  est supérieur au rayon cationique  $r_+$ . Le réseau des anions est alors dit **réseau hôte** et les cations vont ensuite se placer dans **les sites**.
- Le remplissage limite est alors atteint pour un type de structure ionique quand existent simultanément **un contact mixte** (anion – cation) et **un contact anionique limite** (anion – anion).

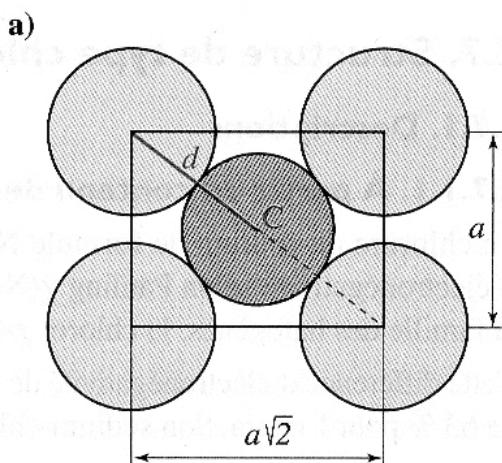
## 2. STRUCTURE DU TYPE *CsCl* (chlorure de césium)



**Doc. 12.** Structure du chlorure de césium  $\text{CsCl}$  (modèle éclaté).



**Doc. 14.** Description de  $\text{CsCl}$  à partir de deux sous-réseaux d'ions  $\text{Cl}^-$  et d'ions  $\text{Cs}^+$ .



**Doc. 13.** Plan et ligne de contact anion-cation.

### 2.1. Description à partir du contenu de la maille (doc.12)

Le chlorure de césium cristallise dans le système cubique avec un motif  $\text{CsCl}$  par maille  $N(\text{CsCl}) = 1$ .

→ Les ions  $\text{Cl}^-$  sont situés aux sommets de la maille  $N(\text{Cl}^-) = 8 \times \frac{1}{8}$ .

→ L'ion  $\text{Cs}^+$  occupe le centre du cube  $N(\text{Cs}^+) = 1 \times 1$ .

### 2.2. Description en terme de remplissage de sites d'une structure hôte (doc.13)

on a  $r(\text{Cs}^+) = 169 \text{ pm}$  et  $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$ .

$$2R(Cl^-) < a \text{ et } r(Cs^+) + R(Cl^-) = a \frac{\sqrt{3}}{2} .$$

$$a(CsCl) = 412 \text{ pm (valeur expérimentale).}$$

Le doc.14 montre qu'il existe une forte analogie structurale entre les positions relatives des deux ions  $Cs^+$  et  $Cl^-$ . **La coordinence vaut 8** avec pour polyèdre de coordination un cube.

### 2.3. Description en terme de deux sous-réseaux décalés (doc.14)

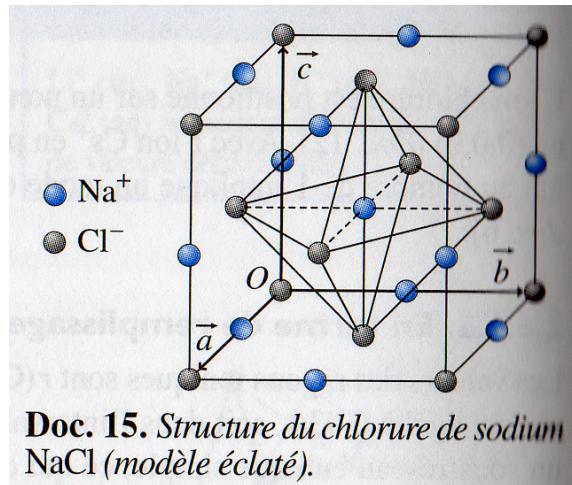
Les deux ions sont dans des **assemblages cubiques simples (CC)**, décalés d'une demi-diagonale de cube selon quatre directions équivalentes, les diagonales du cube.

### 2.4. Compacité et masse volumique

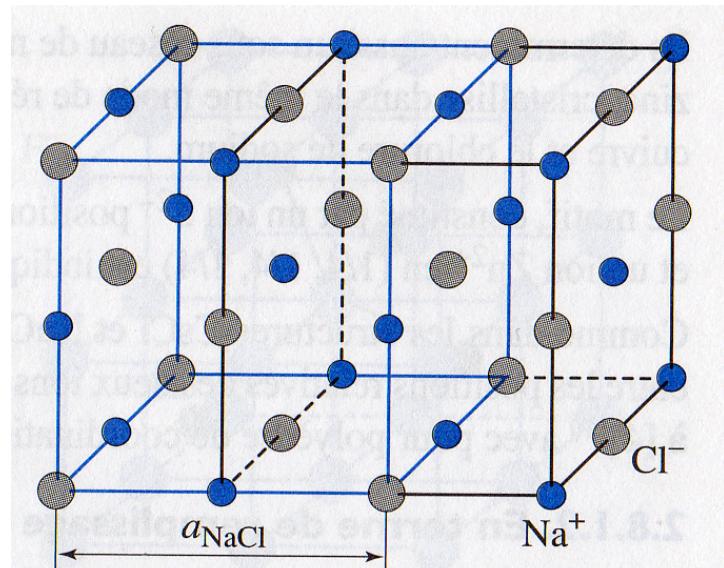
$$C(CsCl) = \frac{1 \times \left( \frac{4\pi}{3} R^3 + \frac{4\pi}{3} r^3 \right)}{a^3} \quad [C(CsCl) = 0.683]$$

$$\rho(CsCl) = \frac{N M}{N_a V_{maille}} = \frac{1 \times (132,90 + 35,45) \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \times (412 \cdot 10^{-12})^3} \quad [\rho(CsCl) = 3,99 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}]$$

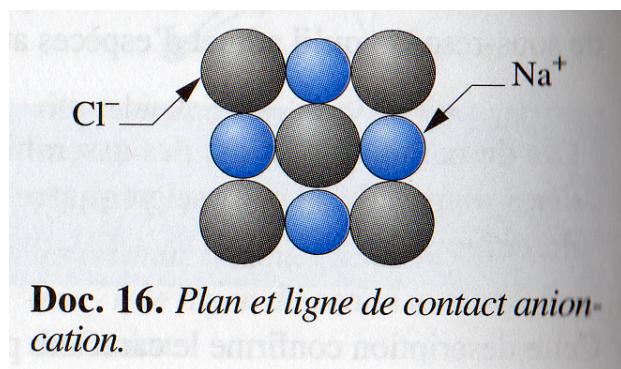
### 3. STRUCTURE DU TYPE $NaCl$ (chlorure de sodium)



**Doc. 15.** Structure du chlorure de sodium  $NaCl$  (modèle éclaté).



**Doc. 17.** Description de  $NaCl$  à partir de deux sous-réseaux d'ions  $Na^+$  et d'ions  $Cl^-$ .



**Doc. 16.** Plan et ligne de contact anion-cation.

### 3.1. Description à partir du contenu de la maille (doc.15)

Le chlorure de sodium cristallise dans le système cubique avec 4 motifs  $NaCl$  par maille,  $N(NaCl) = 4$ .

Les ions  $Cl^-$  sont situés aux sommets de la maille et au centre des faces :  $N(Cl^-) = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$

selon un réseau CFC.

Les ions  $Na^+$  occupent le centre et les milieux des arêtes de la maille cubique :

$$N(Na^+) = \left(1 \times 1\right) + \left(12 \times \frac{1}{4}\right) = 4.$$

### 3.2. Description en terme de remplissage de sites d'une structure hôte (doc.16)

on a  $r(Na^+) = 97$  pm et  $R(Cl^-) = 181$  pm.

$$2R(Cl^-) < a \frac{\sqrt{2}}{2} \text{ et } r(Na^+) + R(Cl^-) = \frac{a}{2}$$
$$a(NaCl) = 564 \text{ pm (valeur expérimentale)}$$

Il existe une forte analogie structurale entre les positions relatives des deux ions  $Na^+$  et  $Cl^-$ . La **coordinence vaut 6** avec pour polyèdre de coordination un octaèdre (doc.15).

### 3.3. Description en terme de deux sous-réseaux décalés (doc.17)

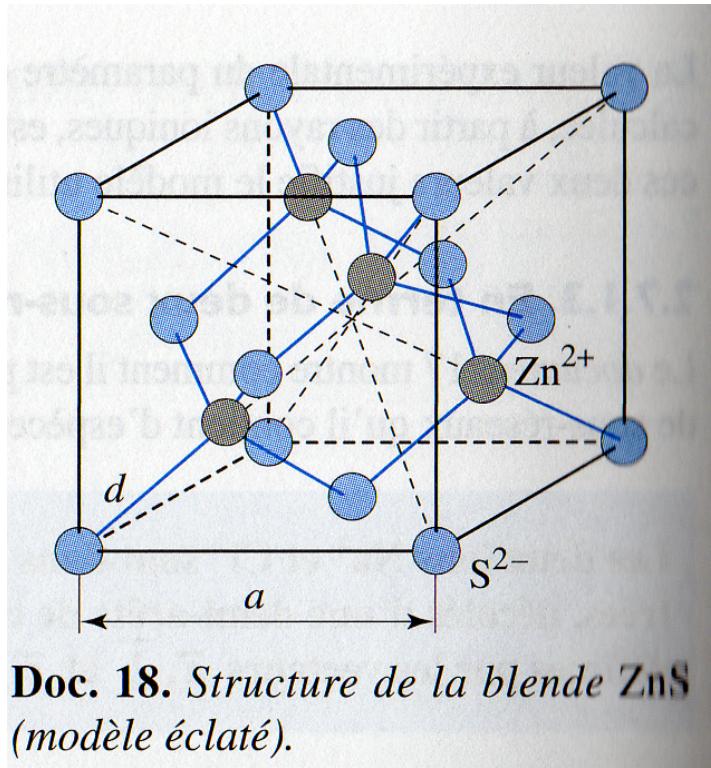
Les deux ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  sont dans des **assemblages cubiques à faces centrées (CFC)**, décalés d'une demi-arête de cube selon trois directions équivalentes définies par les vecteurs diagonaux du cube  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ .

### 3.4. Compacité et masse volumique

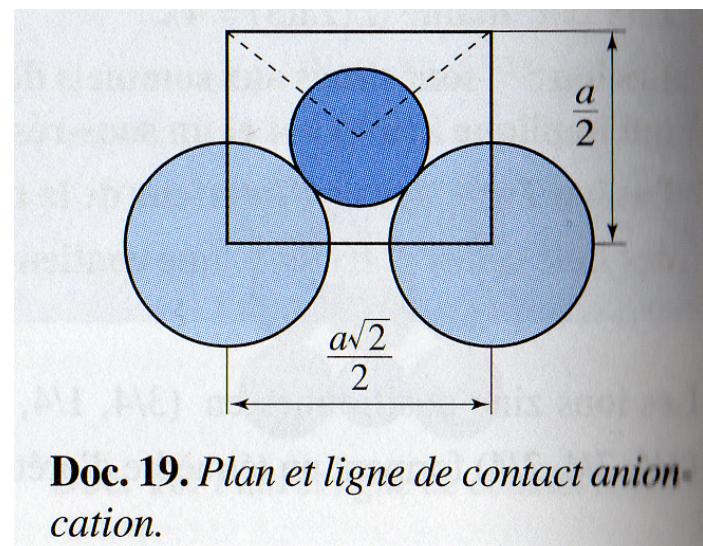
$$C(NaCl) = \frac{4 \times \left( \frac{4\pi}{3} R^3 + \frac{4\pi}{3} r^3 \right)}{a^3}$$
$$C(NaCl) = 0.667$$

$$\rho(NaCl) = \frac{N M}{N_a V_{maille}} = \frac{4 \times (22,99 + 35,45) \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \times (564 \cdot 10^{-12})^3}$$
$$\rho(NaCl) = 2,16 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

## 4. STRUCTURE DU TYPE ZnS (sulfure de zinc ou blende)



**Doc. 18.** Structure de la blende ZnS (modèle éclaté).



**Doc. 19.** Plan et ligne de contact anion-cation.

### 4.1. Description à partir du contenu de la maille (doc.18)

Le sulfure de zinc cristallise dans le système cubique avec 4 motifs ZnS par maille :  $N(\text{ZnS}) = 4$ .

Les ions  $S^{2-}$  sont situés aux sommets de la maille et au centre des faces :  

$$N(S^{2-}) = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$
 selon un réseau CFC.

### 4.2. Description en terme de remplissage de sites d'une structure hôte (doc.19)

on a  $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$  et  $R(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$

$$2R(\text{S}^{2-}) < a \frac{\sqrt{2}}{2} \text{ et } r(\text{Zn}^{2+}) + R(\text{S}^{2-}) = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

$a(\text{ZnS}) = 541 \text{ pm}$  (valeur expérimentale)

Il existe une forte analogie structurale entre les positions relatives des deux ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{S}^{2-}$ . La **coordinence vaut 4** avec pour polyèdre de coordination un tétraèdre (doc.18).

### 4.3. Description en terme de deux sous-réseaux décalés (doc.18)

Il est possible de décrire la structure de la blende à partir de deux sous-réseaux **cubiques à faces centrées (CFC)** d'ions zinc et sulfure décalés d'un quart de diagonale de cube.

#### 4.4. Compacité et masse volumique

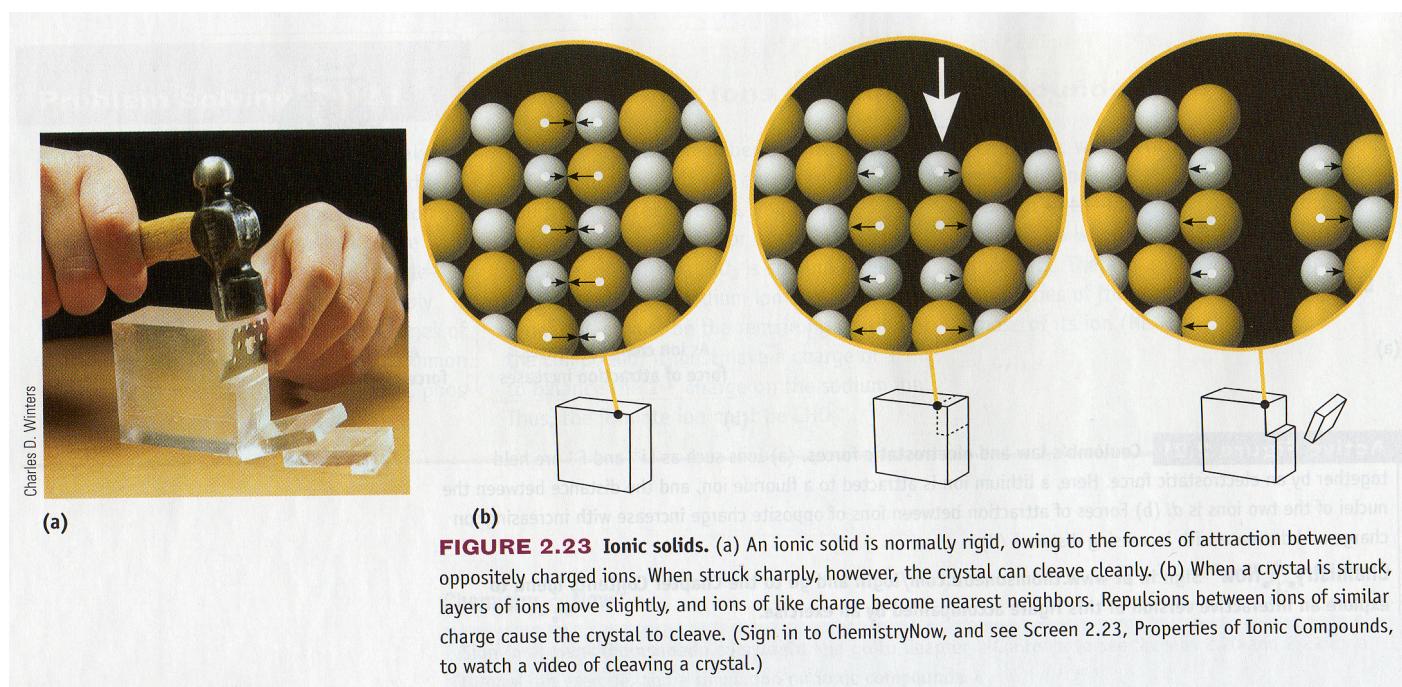
$$C(ZnS) = \frac{4 \times \left( \frac{4\pi}{3} R^3 + \frac{4\pi}{3} r^3 \right)}{a^3}$$

$$C(ZnS) = 0.702$$

$$\rho(ZnS) = \frac{N M}{N_a V_{maille}} = \frac{4 \times (65,37 + 32,06) \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \times (541 \cdot 10^{-12})^3}$$

$$\rho(ZnS) = 4,10 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Pour terminer cette partie sur les édifices ioniques, regardons la figure ci-dessous. Elle explique pourquoi les cristaux ioniques sont faciles à cliver. Il suffit de mettre en contact des ions de même charge (grâce à une petite frappe avec un marteau adapté) pour que la répulsion électrostatique entre ces ions finisse par cliver le cristal de façon très « propre ».



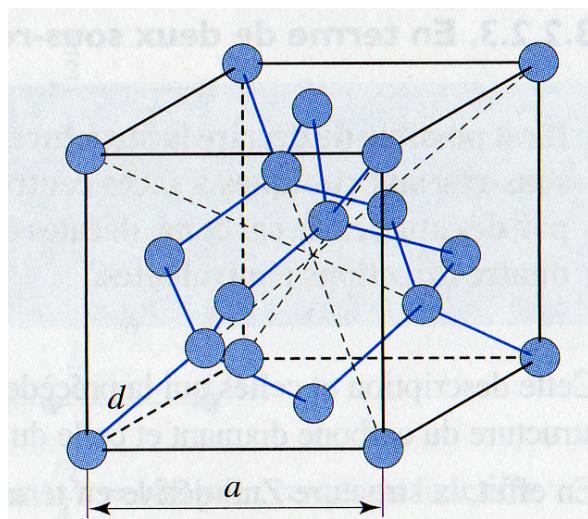
**FIGURE 2.23 Ionic solids.** (a) An ionic solid is normally rigid, owing to the forces of attraction between oppositely charged ions. When struck sharply, however, the crystal can cleave cleanly. (b) When a crystal is struck, layers of ions move slightly, and ions of like charge become nearest neighbors. Repulsions between ions of similar charge cause the crystal to cleave. (Sign in to ChemistryNow, and see Screen 2.23, Properties of Ionic Compounds, to watch a video of cleaving a crystal.)

### III – EDIFICES COVALENTS

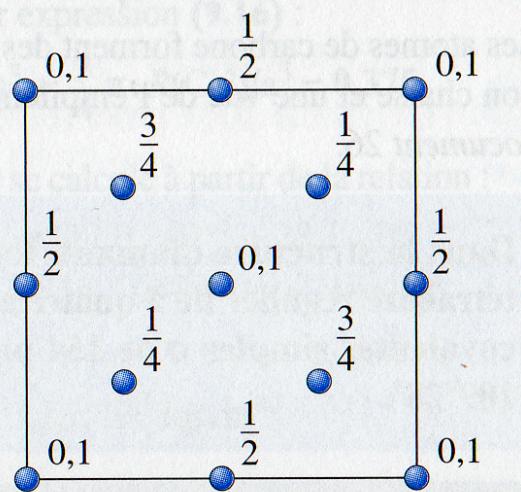
#### 1. DEFINITIONS

Ce sont des édifices cristallins dont la **charpente** est constituée par des **enchaînements covalents d'atomes**. Ces enchaînements, étendus indéfiniment à l'échelle atomique, constituent des **molécules géantes ou macromolécules**. Les enchaînements covalents peuvent être **tridimensionnels, bidimensionnels ou unidimensionnels**.

## 2. EDIFICE COVALENT TRIDIMENSIONNEL: EXEMPLE DU DIAMANT



**Doc. 24.** Structure du carbone diamant (modèle éclaté).



**Doc. 25.** Vue projetée sur une face. La cote est reportée en valeur relative.

Il ne fait intervenir **que des liaisons covalentes entre les atomes**. L'enchaînement covalent se développe selon les **trois dimensions de l'espace** et forme une macromolécule tridimensionnelle.

### 2.1. Description à partir du contenu de la maille

On a une structure CFC d'atomes de carbone, avec occupation d'un site tétraédrique sur deux par un atome de carbone. Chaque atome de carbone a un environnement tétraédrique de 4 carbones :

$$d_{c-c} = 154 \text{ pm} \text{ et } \widehat{CCC} = 109^\circ 28'.$$

$$N(C) = \left( 8 \times \frac{1}{8} \right) + \left( 6 \times \frac{1}{2} \right) + (4 \times 1) = 8 \text{ atome par maille.}$$

Si l'on considère un huitième de la maille on a :

$$d_{c-c} = 2r_{C_{\text{diamant}}} = a(C_{\text{diamant}}) \frac{\sqrt{3}}{4}$$

$$a(C_{\text{diamant}}) = 356,679 \text{ pm (valeur expérimentale)}$$

La coordinence vaut 4, chaque atome de carbone a un environnement tétraédrique.

### 2.2. Description en terme de deux sous-réseaux décalés (doc.18)

Il est possible de décrire la structure du carbone diamant à partir de deux sous-réseaux cubique à faces centrées (CFC) dont tous les nœuds sont occupés par des atomes de carbone, décalés d'un quart de diagonale de cube selon quatre directions équivalentes.

On voit la **profonde analogie entre la structure du diamant et celle de la blende**. La structure ZnS dérive en terme de filiation structurale de celle du diamant par la simple substitution des deux sous-réseaux des atomes de carbone par ceux des ions  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$ .

#### 4.4. Compacité et masse volumique

$$C = \frac{8 \times \left( \frac{4\pi}{3} r^3 \right)}{a^3} \quad C(\text{diamant}) = 0.34$$

$$\rho = \frac{N M}{N_a V_{\text{maille}}} = \frac{8 \times 12,0 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \times (357 \cdot 10^{-12})^3} \quad \rho(\text{diamant}) = 3,51 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Le diamant est le composé **de plus haute dureté** en corrélation avec la nature covalente des **liaisons de cohésion** cristalline à 3D et non avec une **compacité qui est faible** au regard de celle des métaux et des composés ioniques.

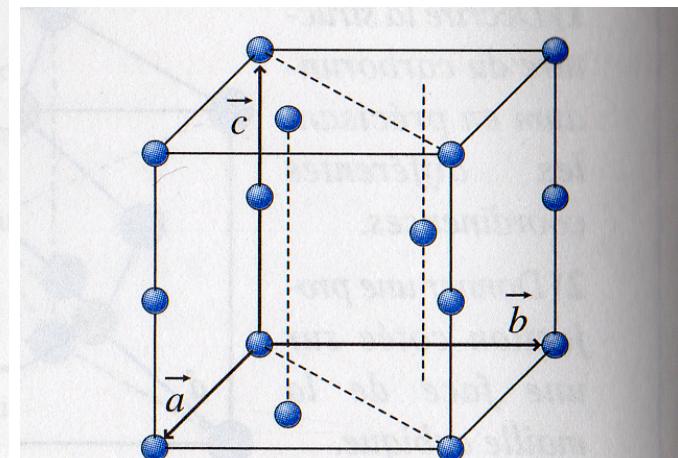
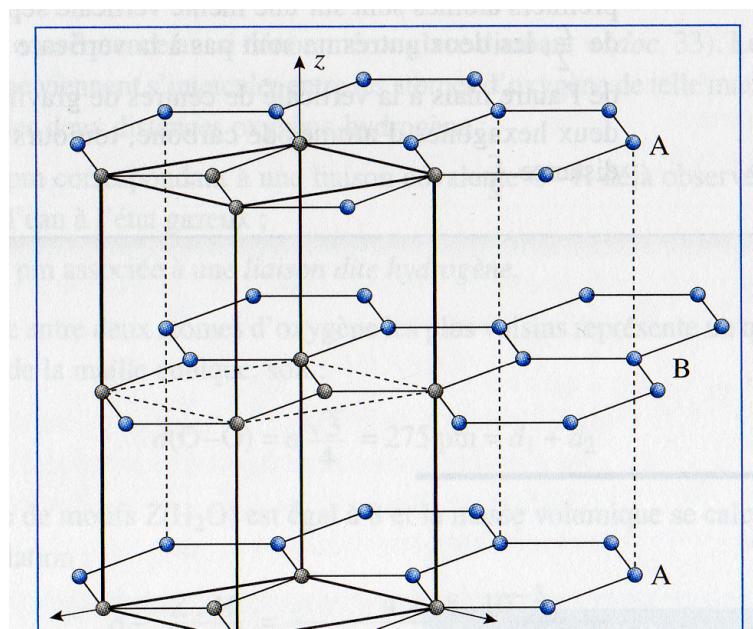
### 3. EDIFICE COVALENT BI ET UNI-DIMENSIONNEL; CRISTAL COVALENT-MOLECULAIRE

Il existe deux types d'édifices :

- Les **édifices en couches** constitués d'un empilement de macromolécules planes comme le carbone graphite (seul cas au programme).
- Les **édifices en lignes** constitués de macromolécules linéaires comme le polyéthylène haute densité PEHD (pas au programme).

La **cohésion** entre les macromolécules constituant les édifices en couches et en lignes est assurée par des **liaisons intermoléculaires** (liaison de Van Der Waals, éventuellement liaisons hydrogène) **beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes**.

#### 3.1. Structure du carbone graphite



**Doc. 29. Maille hexagonale du carbone graphite.**

**Doc. 31. Structure du carbone graphite hexagonal.**

Un **plan graphitique** (plan A ou B sur la figure ci-dessus) est un feuillet plan constitué d'atomes de carbone. A la différence du diamant, les atomes de carbone présentent, dans les plans graphitiques,

une géométrie trigonale avec des angles  $\widehat{CCC} = 120^\circ$ . Il en résulte alors un arrangement selon des hexagones réguliers de longueur de côté de 142 pm représentant la plus courte distance entre deux atomes de carbone.

Le graphite est constitué par un **empilement de feuillets**, les plans graphitiques.  
 Cohésion des atomes de carbone dans un plan graphitique : **liaison covalente**.  
 Cohésion entre les plans graphitiques : **liaison de Van der Waals**.

Le troisième feuillet se positionne à la verticale du premier et selon une nomenclature analogue à celle utilisée pour l'empilement des structures métalliques, l'empilement est du type {ABAB...}.  
 Paramètre de la maille hexagonale (voir figure) :  $a = 245,62$  pm et  $c = 669,43$  pm.

$$N(C_{\text{graphite}}) = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(4 \times \frac{1}{4}\right) + \left(2 \times \frac{1}{2}\right) + \left(1 \times 1\right) = 4$$

$$d = 2r_{C_{\text{graphite}}} = \frac{2}{3} \frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow r_{C_{\text{graphite}}} = 70,90 \text{ pm}$$

Il existe un écart de 10% entre les valeurs des rayons de covalence du carbone,  $r_{C_{\text{graphite}}}$  et  $r_{C_{\text{diamant}}}$ . Cet écart est corrélé à la nature différente des liaisons  $C-C$  dans le graphite et le diamant.

### 3.2. Compacité et masse volumique

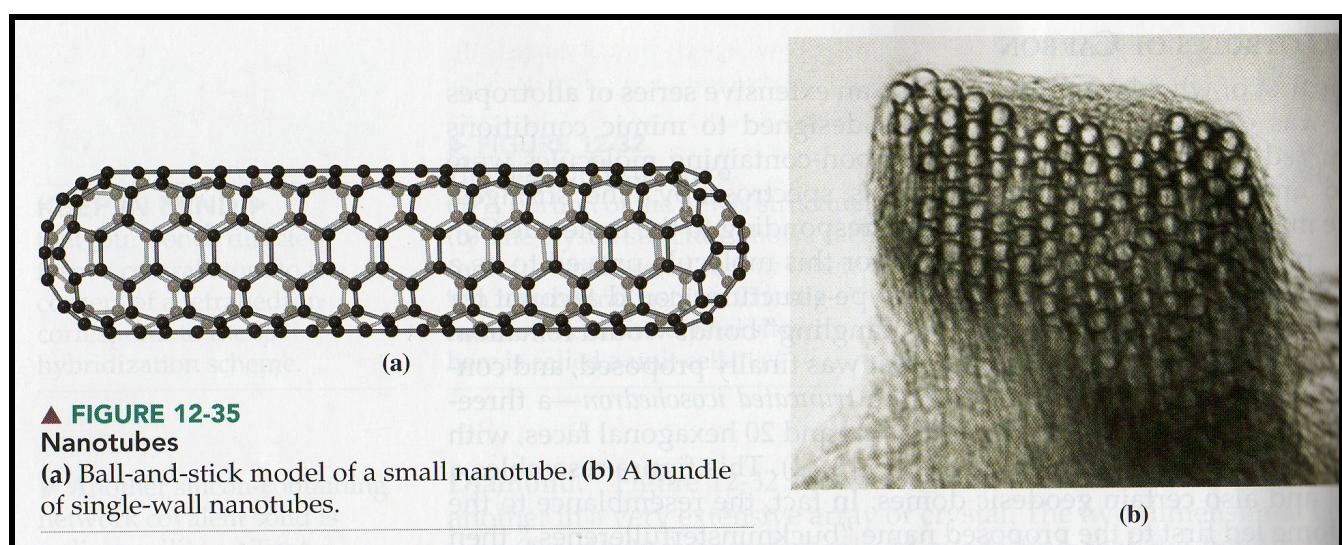
$$C = \frac{4 \times \left( \frac{4\pi}{3} r_{C_{\text{diamant}}}^3 \right)}{a^3 c \frac{\sqrt{3}}{2}} = \frac{4\pi a}{27c} \quad \boxed{C(\text{graphite}) = 0.17}$$

$$\rho = \frac{N M}{N_a V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times 12,0 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 669 \cdot 10^{-12} \times (246 \cdot 10^{-12})^2} \quad \boxed{\rho(\text{graphite}) = 2,27 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$$

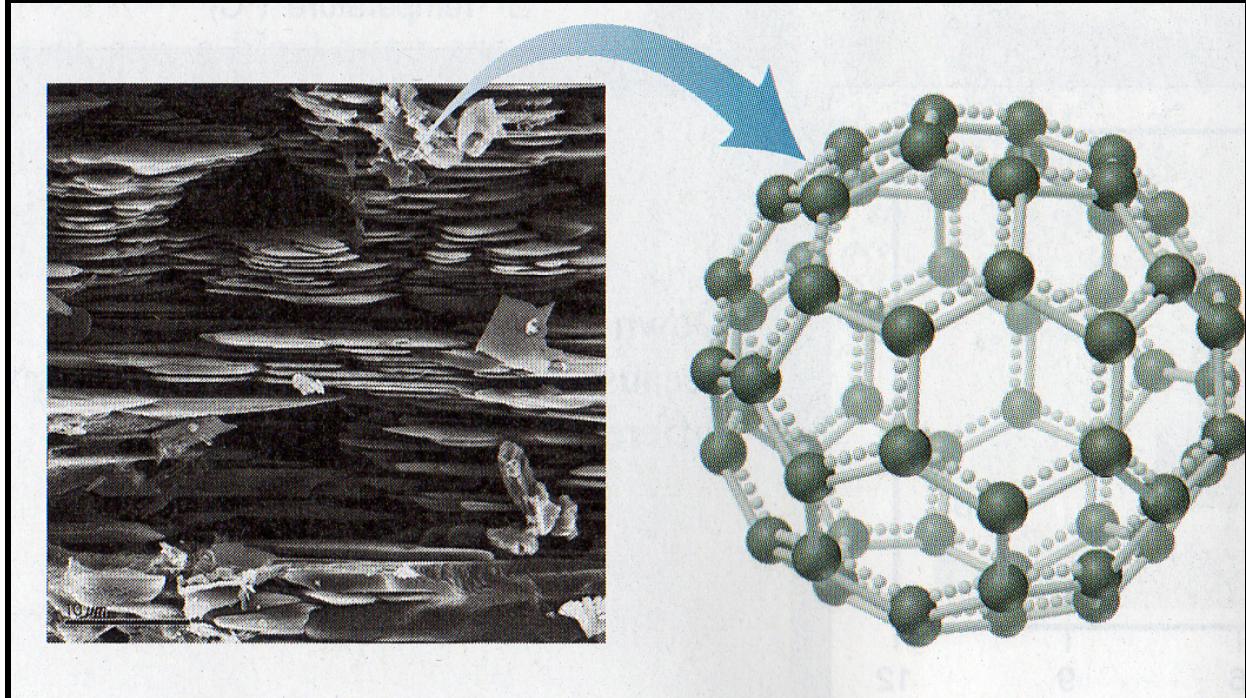
Les figures ci-dessous montrent différentes les différentes variétés allotropiques du carbone solide : Le carbone **diamant**, le carbone **graphique**, les **nanotubes** de carbone et le carbone sous forme de **fullerène** (appelé communément ballon de foot)



▲ **FIGURE 11.57** Network Covalent Atomic Solids (a) In diamond, each carbon atom forms four covalent bonds to four other carbon atoms in a tetrahedral geometry. (b) In graphite, carbon atoms are arranged in sheets. Within each sheet, the atoms are covalently bonded to one another by a network of sigma and pi bonds. Neighboring sheets are held together by dispersion forces.



▲ **FIGURE 12-35**  
**Nanotubes**  
(a) Ball-and-stick model of a small nanotube. (b) A bundle of single-wall nanotubes.

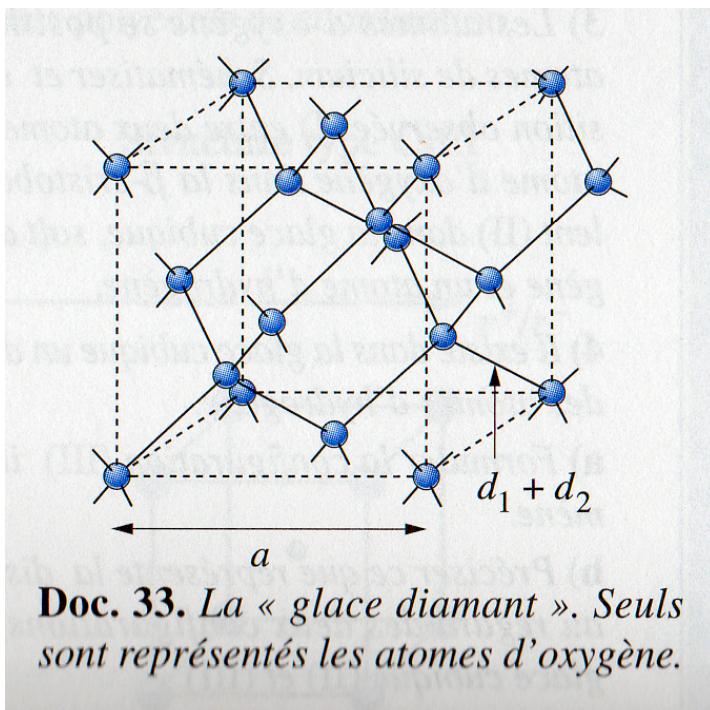


## IV - EDIFICES MOLECULAIRES

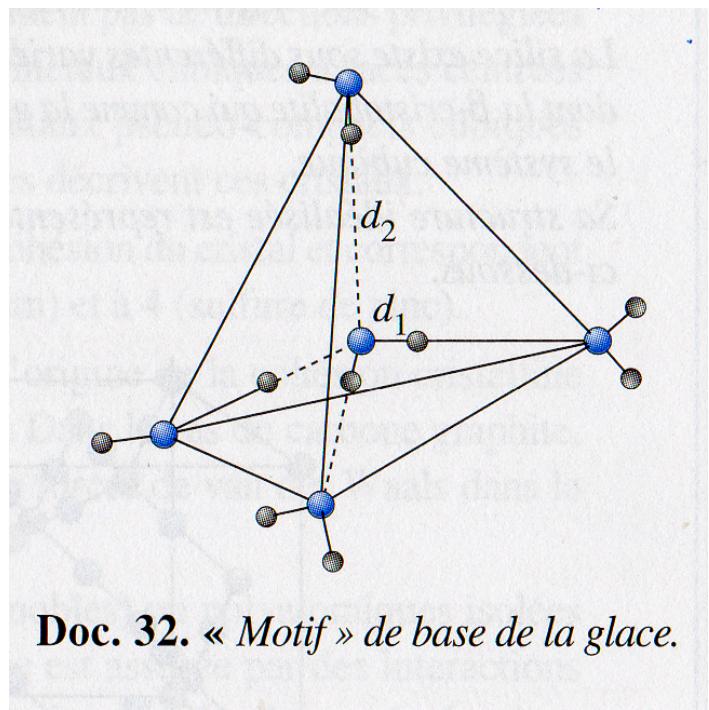
### 1. DEFINITIONS

Le motif des cristaux moléculaires est constitué par des **molécules mono ou polyatomiques**. Dans les cristaux moléculaires, les molécules sont liées par des **interactions de faible énergie** (interaction de Van der Waals ou liaison hydrogène). Les gaz nobles, de dioxygène, le dioxyde de carbone et le diiode doivent leur cohésion, à l'état solide, à des **interactions de Van der Waals**. Dans la glace, des **liaisons hydrogènes** se superposent aux interactions de Van der Waals.

### 2. LA GLACE



**Doc. 33.** La « glace diamant ». Seuls sont représentés les atomes d'oxygène.



**Doc. 32.** « Motif » de base de la glace.

La glace présente en fonction de la température et de la pression un polymorphisme remarquable. Pas moins de treize variétés cristallines et de trois formes amorphes sont connues à l'heure actuelle.

Dans toutes ces espèces, un **même motif** se développe en un réseau 3D ordonné ou pas. Ce motif de base (voir figure) résulte de l'association d'une molécule  $H_2O$  avec quatre autres molécules.

**Un atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont aussi occupés par des atomes d'oxygène** ; ce qui implique l'existence de deux distances oxygène-hydrogène différentes :  $d_1$  et  $d_2$ .

A très faible pression et dans l'intervalle de température 148–188 K, il existe une variété de **glace cubique**.

Le paramètre de maille cubique  $a$  est égal à 635 pm et les positions occupées par les atomes d'oxygène correspondent à celles des atomes de carbone de la structure de diamant : on parle de « **glace diamant** ».

Il y a deux distances oxygène-hydrogène :

- $d_1 = 98$  pm, liaison covalente  $O-H$  déjà observée pour la molécule d'eau gazeuse.
- $d_2 = 177$  pm, liaison hydrogène.

La distance entre deux atomes d'oxygène les plus voisins représente un quart de la diagonale de la maille cubique, soit :

$$d(O-O) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 275 \text{ pm} = d_1 + d_2.$$

$N(H_2O) = 8$  (comme pour le diamant).

$$\rho = \frac{N M}{N_a V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times 18 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} (635 \cdot 10^{-12})^3}$$

$$\rho(H_2O) = 931 \text{ kg.m}^{-3}$$

## IV - BILAN: STRUCTURE ET PROPRIETES DES SOLIDES SOLIDE

Le tableau suivant récapitule les différents types de solides que nous avons rencontrés ainsi que leurs principales caractéristiques (caractéristiques qui ne sont pas au programme).

TABLEAU 8.7 Les structures des différents types de solides

| Types       | Composants   | Exemples   | Forces mises en jeu  | Propriétés caractéristiques   |
|-------------|--|--|--|---|
| Métallique  | Atomes de métal (ions métalliques positifs et électrons délocalisés)       | Fer, argent, cuivre, les alliages métalliques  | Liaison métallique ; attraction électrostatique entre les cations métalliques et les électrons | Malléables, ductiles, bons conducteurs électriques [(s) et (l)], bons conducteurs de la chaleur, vaste gamme de dureté et de points de fusion |
| Ionique     | Cations et anions, pas de molécules individuelles                          | $\text{NaCl}$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$ , $\text{CaCl}_2$ , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$   | Liaison ionique ; attraction électrostatique entre les cations et les anions                   | Durs, cassants, points de fusion élevés, mauvais conducteurs électriques (s), bons conducteurs électriques (l), souvent solubles dans l'eau   |
| Moléculaire | Molécules  | $\text{H}_2$ (s), $\text{O}_2$ (s), $\text{I}_2$ , glace, neige carbonique $\text{CO}_2$ (s), $\text{CH}_4$ (s), $\text{CH}_3\text{OH}$ (s), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (s), la plupart des composés organiques solides | Forces de Van der Waals, liaisons hydrogène parfois  | Points de fusion et d'ébullition de bas à modérés, mauvais conducteurs électriques [(s) et (l)]   |
| Covalent    | Atomes liés par covalence dans un réseau bidimensionnel ou tridimensionnel | Graphite, diamant, quartz, feldspath, mica   | Liaisons covalentes ; liaisons directionnelles par doublet d'électrons                         | Vaste gamme de dureté et de points de fusion ( $3D > 2D$ ), mauvais conducteurs électriques à quelques exceptions près                        |
| Amorphe     | Réseau covalent sans répétition régulière de motifs                        | Verre, polyéthylène, nylon   | Liaisons covalentes ; liaisons directionnelles par doublets d'électrons                        | Vaste gamme de points de fusion, mauvais conducteurs électriques à quelques exceptions près   |