

## Activité S2 E.2 : La liaison dans les solides

### Les cristaux métalliques

#### Propriétés physiques

Température de fusion assez élevée.  
Malléable (ou ductile) et résistant à la fois.  
Conducteur électrique et thermique.  
Pouvoir réflecteur élevé.

#### Nature du motif

Le motif est constitué d'atomes métalliques décrits comme des sphères dures de rayon  $R$ , on parle de rayon métallique, pour lesquels une partie des électrons de valence sont mobiles dans le réseau.

#### Énergie de cohésion

La liaison métallique résulte de l'interaction coulombienne électrostatique entre les charges négatives des électrons libres et les charges positives des cations métalliques immobiles placés aux nœuds du réseau.

Ce type de liaison est relativement forte mais non dirigée (isotrope) ce qui explique les propriétés du solide. Elles sont maximales lorsqu'il y a contact entre les atomes ( $d_{Me-Me} = 2 R_{Me}$ ).

La conduction électrique et thermique découle de la libre circulation d'une partie des électrons qui est aussi à l'origine du fameux éclat métallique.

### activité S2 E.2.1. Rendement de la récupération de l'argent dans les films photographiques

- On traite  $1000 \text{ m}^2$  de film photographique contenant  $0,50 \text{ g.m}^{-2}$  d'argent.
- Après les traitements chimiques et la fusion, on obtient un lingot de volume  $V = 38,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ .
- L'étude cristallographique par diffraction des rayons X montre que l'argent métallique a une structure cubique à faces centrées de paramètre  $a = 408,5 \text{ pm}$ .

- 1°) Dessiner la maille élémentaire de l'argent. Préciser le nombre d'atomes par maille.
- 2°) Quel sont les positions et les nombres par maille des sites octaédriques et tétraédriques ?
- 3°) Définir et donner la coordinence des atomes d'argent.
- 4°) Justifier la relation entre  $R(\text{Ag})$  et  $a$ . Calculer  $R(\text{Ag})$ .
- 5°) Définir et calculer la compacité dans le cas où la maille est compacte.
- 6°) Calculer la masse volumique de l'argent. En déduire sa densité.
- 7°) Quel est le rendement de la récupération de l'argent ?

**Données :** Masse atomique,  $\text{Ag} = 107,86 \text{ g.mol}^{-1}$  ; Nombre d'Avogadro  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

$$\text{masse argent récupéré} : \eta = \frac{\text{masse argent récupéré}}{\text{masse argent récupérable}} = \frac{m_r}{m_{rp}}$$

## Les cristaux covalents

### **Propriétés physiques**

Température de fusion très élevée.

Cristaux rigides et dur (diamant) ou cassants (graphite).

Mauvais conducteur (diamant) ou bon conducteur (graphite).

### **Nature du motif**

Le motif est constitué d'atomes liés par des liaisons covalentes ; dans le modèle des sphères dures on retrouve que la longueur d'une liaison simple est égale à deux rayons covalents.

### **Énergie de cohésion**

Un cristal covalent est une macromolécule covalente de taille infinie. La force des liaisons covalentes explique les propriétés physiques précédentes.

L'énergie de cohésion est de l'ordre de plusieurs centaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Par exemple pour le diamant, où chaque atome de carbone fait 4 liaisons simples ( $d_{\text{C-C}} = 2 R_{\text{cov}}(\text{C})$ ) avec ces plus proches voisins dans un environnement tétraédrique, on observe des propriétés de rigidité et de dureté tout à fait remarquables.

### **activité S2 E.2.2. Le diamant**

La structure est cubique à faces centrées avec un atome de carbone à chaque nœud du réseau et un atome dans un site tétraédrique sur deux (en alternance). Le diamant est un cristal covalent.

- 1°) Représenter la maille cristalline du diamant.
- 2°) Définir et calculer la coordinence ; en déduire la nature et l'environnement géométrique des liaisons des atomes de carbone.
- 3°) Calculer le nombre d'atomes de carbone par maille.
- 4°) Donner la relation liant le paramètre de maille noté  $a$  et le rayon  $r = 77 \text{ pm}$  d'un atome de carbone.
- 5°) En déduire la compacité du diamant (la valeur numérique devra être calculée).
- 6°) Calculer la masse volumique du diamant.  $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## Les cristaux moléculaires

### Propriétés physiques

Température de fusion faible.

Cristaux friables.

Isolant électrique et thermique.

### Nature du motif

Le motif est constitué de molécule.

### Énergie de cohésion

Il s'agit de forces de cohésion faibles qui peuvent être de deux types :

- les forces de Van der Waals qui sont des interactions entre dipôles induits ou permanents, leur énergie de cohésion est de l'ordre de 1 à 10  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- les liaisons hydrogènes qui sont des interactions « coulombiennes » entre atomes d'hydrogènes ( $\delta +$ ) de liaison O–H polaires et des doublets libres d'atomes électronégatifs O ( $\delta -$ ), c'est le cas de l'eau à l'état liquide et solide. Dans ce type d'interaction les trois atomes O–H–O sont quasi-alignés. L'énergie de cohésion est de l'ordre de 25  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans le cas de deux molécules d'eau.

### activité S2 E.2.3. La liaison hydrogène dans une structure cristalline de la glace

De la pression atmosphérique normale et jusqu'à des pressions de l'ordre de 2000 bars, les molécules d'eau de la glace ordinaire, appelée glace  $1_h$ , forment une structure cristalline suivant un réseau hexagonal.

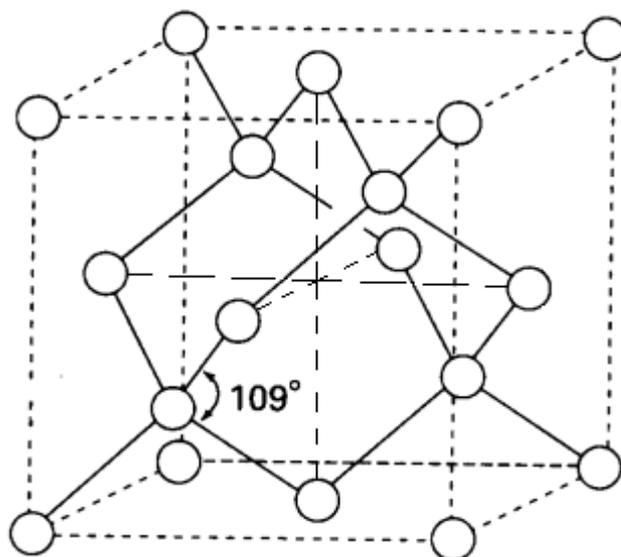
Néanmoins, la glace peut adopter d'autres structures cristallines. C'est ainsi qu'on rencontre aussi de la glace  $1_c$  à structure cubique à faces centrées.

Pour la glace  $1_c$  les molécules d'eau s'agencent suivant une maille cubique à faces centrées dans laquelle certains sites interstitiels tétraédriques sont aussi occupés (cf. figure ci-contre, où ne sont représentés que les atomes d'oxygène).

Le paramètre de maille est :  $a = 637 \text{ pm}$ .

Entre deux atomes d'oxygène voisins, on trouve un atome d'hydrogène non représenté sur ce dessin.

Celui-ci n'est pas situé au milieu de ces deux atomes d'oxygène.

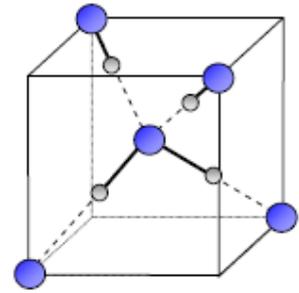
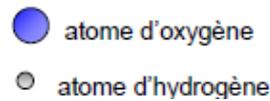


La distance entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène peut ainsi prendre deux valeurs notées  $d_1$  et  $d_2$  avec  $d_1 < d_2$ .

1°) Dessiner la représentation de Lewis et la géométrie de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette molécule est-elle polaire ? Préciser par un schéma le sens et la direction du moment dipolaire éventuel  $\vec{p}$ .

2°) Combien y a-t-il d'atomes d'oxygène et d'atomes d'hydrogène **par maille** de côté  $a$  ?

3°) Dans la figure ci-contre on a représenté une partie de la maille (**cube d'arête  $a/2$** ) qui correspond à l'occupation d'un site tétraédrique. Quelle relation existe-t-il entre  $d_1$ ,  $d_2$  et  $a$  ?



Application numérique : Déterminer  $d_2$ .

**N.B.** : la plus petite distance O–H pour la glace  $1_c$  :  $d_1 = 98$  pm.

4°) On trouve donc deux types de liaisons O–H. Qualifier chacune de ces liaisons et préciser celle qui correspond à la distance  $d_1$  et celle qui correspond à la distance  $d_2$ .

## Les cristaux ioniques

### Propriétés physiques

Température de fusion assez élevée.

Cristaux peu déformables, durs (zircon) ou fragiles (chlorure de sodium).

Mauvais conducteur électrique et thermique.

Existence d'espèce ionique à l'état solide.

### Nature du motif

Le motif est constitué de cations et d'anions stables.

### Énergie de cohésion

La liaison ionique résulte de l'attraction coulombienne entre les ions de charge opposée au contact et les répulsions entre les ions de même charge non-tangents. Les charges étant importantes, la cohésion est forte, mais la structure est fragile, car la liaison ionique n'est ni rigide ni localisée.

Les solides ioniques sont de mauvais conducteurs, car les ions sont volumineux et leur position est figée ; au contraire, à l'état fondu ou dissout (électrolytes) ils sont de très bons conducteurs.

### activité S2 E.2.4. Structure de l'uranite

1°) On considère un réseau cubique à faces centrées (CFC) dont les nœuds sont occupés par des atomes de rayon  $R$ . Rappeler la position, le nombre de sites tétraédriques par maille et la dimension de ces sites (exprimée en fonction de  $R$ ).

2°) L'uranite  $\text{UO}_2$  est un cristal ionique constitué d'ions  $\text{U}^{4+}$  (de rayon 114 pm) et d'ions oxydes  $\text{O}^{2-}$  (de rayon 124 pm). Les ions  $\text{U}^{4+}$  forment un réseau CFC et les ions  $\text{O}^{2-}$  occupent la totalité des sites tétraédriques du réseau précédent.

a°) Vérifier que la structure cristalline respecte la formule brute de l'uranite.

b°) Déterminer l'arête de la maille et la coordinence de chacun des ions dans cette structure.

c°) Calculer les plus courtes distances  $d_{\text{U-U}}$  et  $d_{\text{O-O}}$ . Conclure.

d°) Calculer la masse volumique de l'uranite.  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{U}) = 238,0 \text{ g.mol}^{-1}$