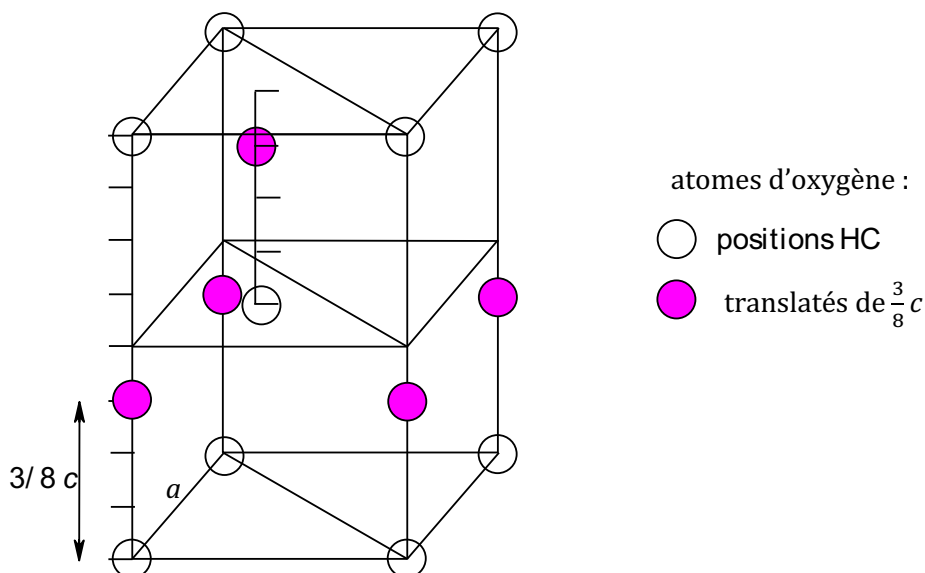


Corrigé exercice 7

LA GLACE I-H

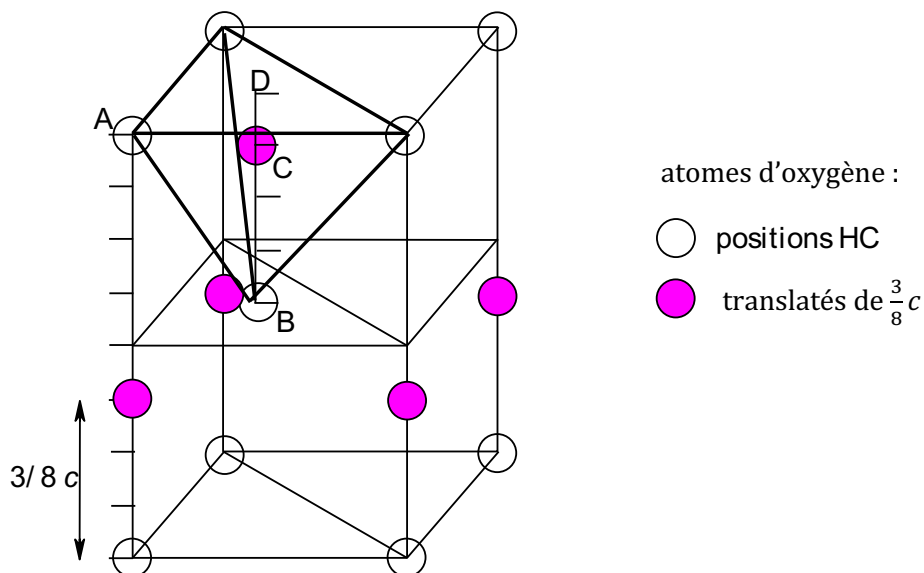
1) La glace étant un cristal covalent, elle n'a rien d'une structure compacte ; cependant, comme certains atomes occupent les mêmes positions que dans la structure HC, on se sert de cette structure comme d'une base pour la description. On reprend donc la maille fournie dans l'exercice sur le magnésium, où les atomes occupent les positions notées en blanc ci-dessous. Et on ajoute les positions en rose :



2) On se souvient que les plans de base du prisme ainsi que le plan intermédiaire (contenant les atomes blancs sur le schéma) constituent les plans d'empilement compacts du réseau HC (plans ABA). Les atomes translatés (en rose) étant situés entre ces plans, ils occupent a priori des positions correspondant à des sites interstitiels du réseau HC. Comme les atomes translatés sont situés à l'aplomb d'un atome blanc, ils occupent des emplacements correspondant aux

sites tétraédriques du réseau HC.

On se souvient en effet que les sphères d'une couche sont empilées sur trois sphères de la couche voisine pour constituer des tétraèdres réguliers, comme on le voit ci-dessous pour le site intégralement contenu dans la maille :



Les quatre autres atomes colorés en rose, qui sont situés sur des arêtes, sont aussi aux positions des interstices tétraédriques, mais dont seulement $\frac{1}{4}$ est contenu dans la maille.

Remarque :

On peut démontrer que l'atome coloré est bien **au centre** de l'interstice tétraédrique en montrant que la distance AC est également égale à $\frac{3}{8}c$. Pour cela, on établit comme dans l'exercice sur le magnésium le rapport $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$ de la structure hexagonale compacte grâce au triangle ABD rectangle en D, ainsi que la relation $AD = \frac{2}{3}a \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{c}{2\sqrt{2}}$.

Puis dans le triangle ACD rectangle en D on écrit le théorème de Pythagore :

$$AC^2 = AD^2 + DC^2 = \frac{c^2}{8} + \left(\frac{c}{8}\right)^2 = \frac{9c^2}{64}$$

donc $AC = \frac{3}{8}c$... CQFD !

La proportion d'occupation des sites est de 50%.

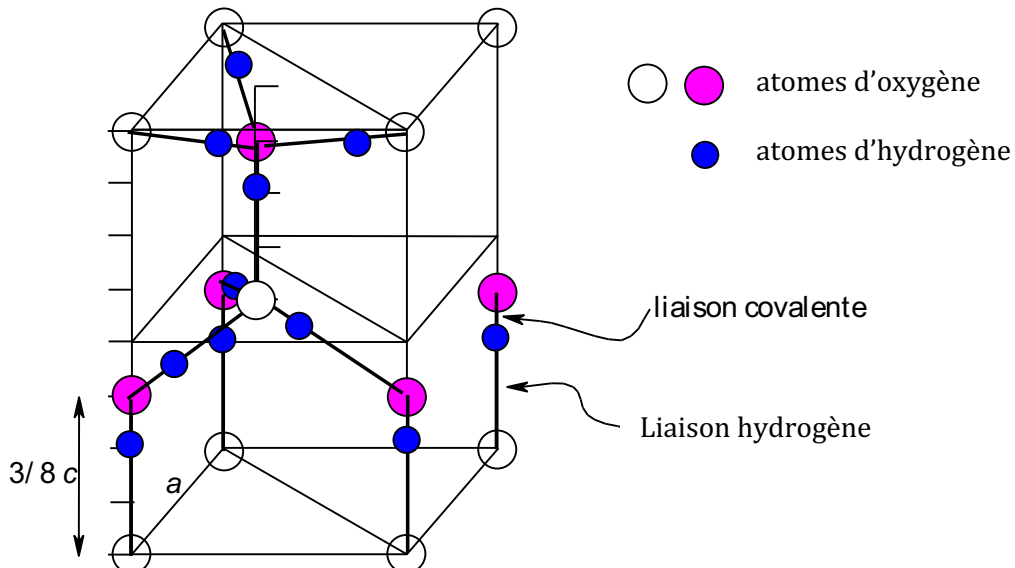
En effet, il y a un site à l'aplomb de chaque atome de la structure HC entre les plans compacts. Les positions aux cotes $\frac{5}{8}c$ sur les arêtes, ainsi qu'à la cote $\frac{1}{8}c$ (en-dessous de B) sont donc des sites tétraédriques vacants.

3) On vient de montrer que chaque atome O était au centre d'un tétraèdre formé par quatre autres atomes O. Les angles OOO (ACB par exemple) sont donc de **109°**. Or l'eau est un cristal moléculaire, on doit donc retrouver la molécule d'eau dans le solide, et justement l'angle HOH de l'eau est de 109° ou presque (type VSEPR AX₂E₂, molécule coudée).

De plus, on sait que la liaison hydrogène tend à aligner les atomes selon H – O – – – H.

On en déduit qu'un atome H est situé sur chaque arête OO de longueur $\frac{3}{8}c$ (dans chaque tétraèdre).

Chaque atome O se retrouve ainsi entouré de 4 atomes H : on veille à ce que deux atomes soient plus proches, correspondant aux deux liaisons covalentes de H₂O et deux plus éloignés, correspondant à deux liaisons hydrogène :



4) On décompte $8 \times \frac{1}{8} + 1 + 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ atomes d'oxygène par maille et $7 + 4 \times \frac{1}{4} = 8$ atomes d'hydrogène par maille, soit :

4 molécules H₂O par maille.

5) On peut citer comme forces intermoléculaires les **forces de van der Waals** : de type dipôle

permanent/dipôle permanent (Keesom) car l'eau est une molécule polaire ; de type dipôle permanent/dipôle induit (Debye) et de type dipôle instantané/dipôle induit (London).

Mais l'interaction principale à citer est la **liaison hydrogène**, de nature électrostatique (entre H chargé $+\delta$ d'une molécule d'eau et le O chargé $-\delta$ de la molécule voisine), avec un léger caractère covalent qui la renforce ($\approx 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et lui donne un caractère directionnel, à l'origine de la structure cristallographique que l'on a étudiée.