

– Chapitre I –

Les différents états de la matière et leur structure atomique

Les physiciens ont très tôt distingué trois états de la matière : solide, liquide, et gaz. Ces trois états se distinguent de par leur compressibilité et leur déformabilité :

	Compressibilité	Déformabilité
Solide	faible (densité élevée)	faible
Liquide	faible (densité élevée)	élevée
Gaz	élevée (densité faible)	élevée

Cette classification de la matière en trois états cache en réalité une grande diversité de structures atomiques, plus ou moins *ordonnées* :

- Une structure atomique peut présenter un **ordre de position**. Dans ce cas, la position d'un atome donné dépend de la position d'au moins un autre atome de la structure.
- Une structure basée sur l'assemblage d'objets non sphériques (molécules par exemple) peut présenter un **ordre orientationnel**. Dans ce cas, l'orientation d'une molécule constituante dépend de l'orientation d'au moins une autre molécule de la structure.

Les ordres de position et orientationnel peuvent être soit inexistants, soit à courte portée, ou bien encore à longue portée.

Dans ce chapitre, nous passons en revue les différents types de structures atomiques qui existent autour de nous, en les différenciant par leur degré d'ordre.

I. L'état gazeux

Un gaz est un ensemble d'atomes ou de molécules ([Figure 1](#)) quasi-indépendants. A basse pression, la plupart des gaz sont correctement décrits par le modèle des gaz parfaits, qui repose sur 2 hypothèses :

- 1) La distance moyenne séparant les différentes particules du gaz est très grande devant la taille de ces particules.
- 2) Du fait de leur éloignement, les constituants du gaz peuvent être supposés sans interactions, hormis toutefois lorsqu'ils entrent en collision.

Un gaz est une **phase diluée** de la matière, dans laquelle l'absence d'interaction entre particules explique la forte compressibilité observée : les forces qui s'opposent au rapprochement des atomes/molécules sont nulles ou très faibles (gaz réels).

A l'échelle microscopique, la trajectoire des constituants du gaz parfait peut se modéliser par un mouvement brownien. Entre deux collisions, les particules sont animées d'un mouvement rectiligne et uniforme, dont la vitesse moyenne croît avec la température. Les mouvements aléatoires générés par les collisions des atomes/molécules du gaz lui permettent d'occuper entièrement l'espace clos qui le contient (déformabilité parfaite).

A un instant donné, la **distribution des positions des particules de gaz est parfaitement aléatoire**. La structure du gaz ne présente donc aucun ordre de position. Dans les gaz constitués de particules à symétrie non sphérique (molécules), des degrés de liberté supplémentaires apparaissent en rotation. En l'absence d'interactions, l'orientation des molécules reste aléatoire : il n'y a pas d'ordre orientationnel.

Dans un gaz parfait, l'équation d'état reliant la pression P , la température T , et le volume V s'écrit $PV = Nk_B T$, où N est le nombre de particules constituant le gaz et k_B la constante de Boltzmann. Cette équation d'état est indépendante du type de particules constituant le gaz. Il est donc intéressant d'estimer le volume molaire V_m d'un gaz quelconque dans les conditions normales de température et de pression ($P_0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$) :

$$V_m = \frac{N_A k_B T_0}{P_0} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273.15}{1.013 \times 10^5} \text{ (USI)}$$

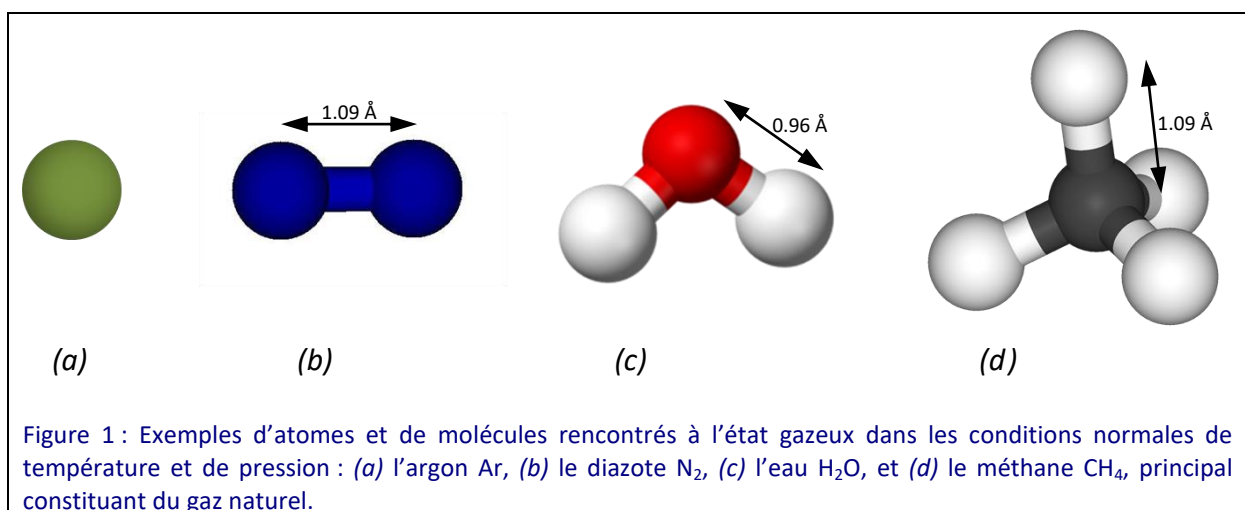
$$V_m = 0.0224 \text{ m}^3 = \mathbf{22.4 \text{ L/mol.}}$$

Le volume libre autour de chaque particule du gaz, v , est donc :

$$v = \frac{V_m}{N_A} = \frac{0.0224}{6.02 \times 10^{23}}$$

$$v = 3.72 \times 10^{-26} \text{ m}^3 = 37.2 \text{ nm}^3$$

La racine cubique de v donne alors une estimation de la distance moyenne entre deux particules d'un gaz : $d = 3.33 \text{ nm}$. La distance d se trouve être environ 10 fois supérieure à la taille des atomes et des petites molécules formant les gaz que nous observons en conditions normales de température et de pression (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2 , Ne , Ar ...) [Figure 1].



II. L'état liquide

Les atomes/molécules au sein d'un liquide sont en interaction attractive faible. A l'instar des gaz, le liquide reste donc parfaitement déformable.

En revanche, l'attraction s'exerçant entre les différentes particules assure une cohésion qui n'existe pas dans les gaz : les atomes/molécules du liquide forment une phase condensée, difficilement compressible, dans laquelle les distances entre proches voisins sont de l'ordre de quelques Å.

La cohésion du liquide lui confère une dynamique très différente de celle du gaz. Contrairement aux particules d'un gaz, libres de se déplacer tant qu'elles n'entrent pas en collision, les constituants d'un liquide se trouvent dans un puits de potentiel (Figure 2) : leur mouvement reste localisé autour d'une position d'équilibre bien définie. Des déplacements vers une nouvelle position d'équilibre restent envisageables : ils sont conditionnés par le passage d'une barrière de potentiel, et sont décrits par des processus d'autodiffusion.

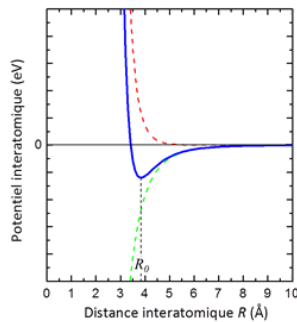


Figure 2 : En bleu, représentation d'un potentiel interatomique, donnant l'énergie d'un atome dans un système en fonction de la distance qui le sépare de son premier atome voisin. Celui-ci s'obtient comme la somme d'un terme d'énergie attractif (gain d'énergie par liaison, pointillés verts) et d'un terme d'énergie répulsif (répulsion entre nuages électroniques des atomes, pointillés rouges). Dans un gaz, seul le terme répulsif possède une valeur significative. Dans les liquides et les solides, l'interaction attractive entre atomes engendre un puits de potentiel, permettant l'établissement d'ordres de position à courte ou longue portée.

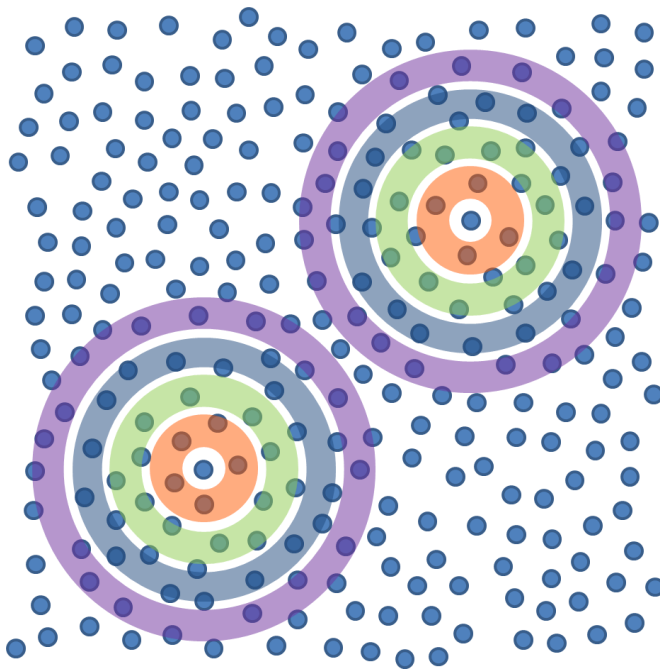


Figure 3 : Représentation schématisée d'un liquide monoatomique, en deux dimensions. Les liquides monoatomiques simples les plus utilisés sont le sodium ($97.8^{\circ}\text{C} < T < 883^{\circ}\text{C}$), utilisé comme fluide caloporteur, et le mercure, qui est le seul métal liquide à température ambiante (photo de droite).

La structure atomique des liquides les plus simples est déterminée par un potentiel d'interaction entre atomes premiers voisins. Dans le cas du liquide monoatomique représenté en Figure 3, la distance entre un atome pris au hasard et ses premiers voisins est bien définie. On dit que les atomes premiers voisins forment une couche autour de l'atome de référence (bande orange sur la Figure 3). Dans l'exemple qui nous intéresse ici, définir des couches atomiques au-delà des premiers voisins devient progressivement impossible : on dit que le liquide présente un **ordre de position à courte portée**.

Lorsque les liquides sont formés de molécules, il faut considérer les degrés de liberté de rotation de celles-ci. Nous avons vu que dans les gaz moléculaires, l'absence d'interaction conduit à l'absence de tout ordre orientationnel. Dans les liquides, les interactions à courte portée peuvent se traduire par une orientation préférentielle des molécules les unes par rapport aux autres. Dans l'eau par exemple, les molécules H_2O se placent de sorte qu'un oxygène soit orienté vers un des 2 hydrogènes d'une molécule voisine (Figure 4). Ainsi, les liquides peuvent présenter un **ordre orientationnel à courte portée**.

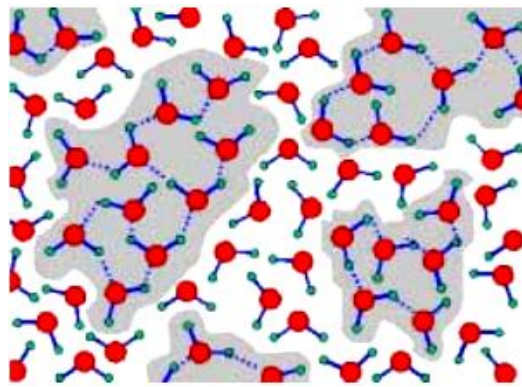
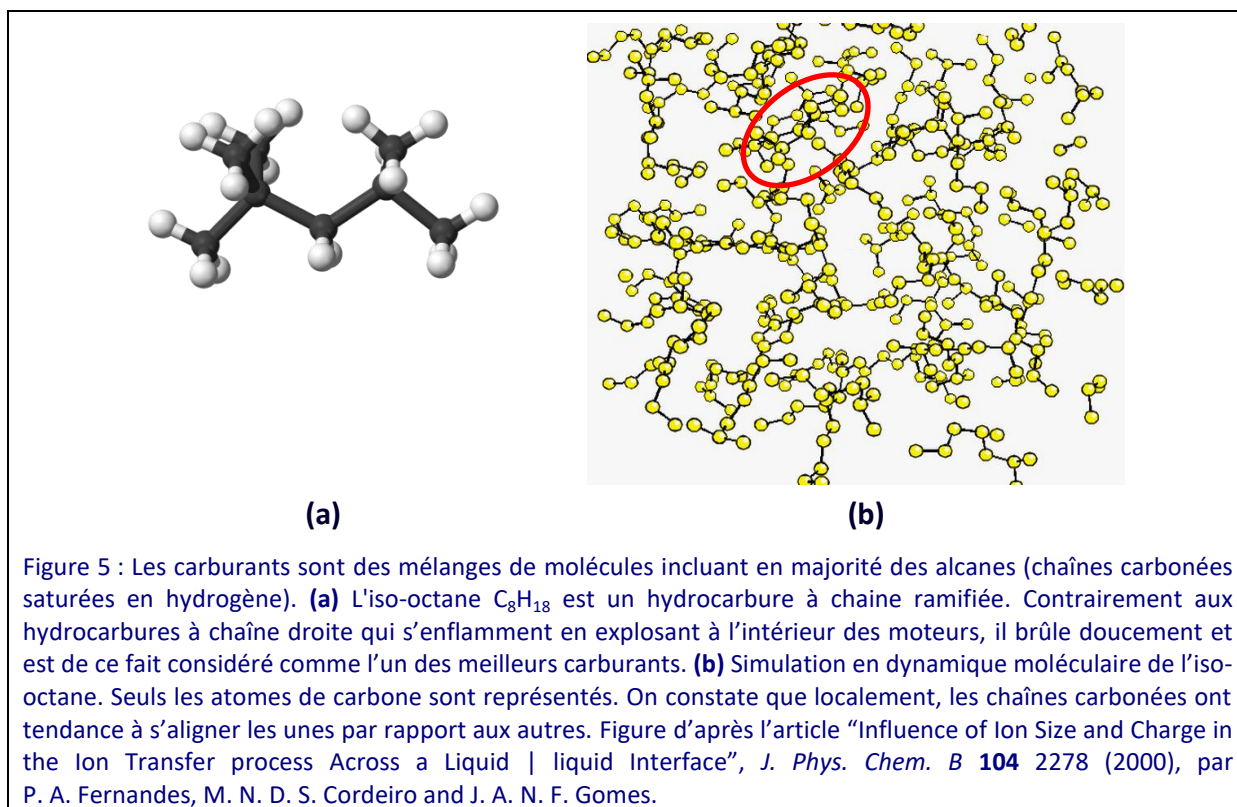


Figure 4 : Représentation de la structure de l'eau liquide en deux dimensions. L'orientation relative de deux molécules d'eau voisines n'est pas aléatoire, mais déterminée par l'établissement de liaisons faibles (type Van der Waals) entre oxygènes et hydrogènes de molécules voisines. Ces liaisons sont représentées en lignes pointillées.

Figure extraite d'un cours de Gérard Copin-Montégut, « Physique et Chimie Marines ».

Les liquides observés dans les conditions normales de température et de pression peuvent être formés de molécules de grande taille. On peut citer notamment les alcanes liquides (du pentane C_5H_{12} à l'hexadécane $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), constitués de chaînes carbonées saturées en hydrogène, que l'on trouve dans le pétrole brut (Figure 5). Dans ces liquides, l'interaction entre molécules conduit à un alignement local des chaînes carbonées : comme dans le cas de l'eau, on observe un ordre orientationnel à courte portée.



Les liquides présentant un ordre de position à courte portée et un ordre orientationnel absent ou à courte portée sont dits **isotropes** : leur structure comme leur propriétés physiques ne dépendent pas de la direction d'observation. Dans ce cas, la portée de l'ordre de position peut être quantifiée en traçant la **fonction de distribution de paires** $g(r)$, définie par :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$$

Dans cette expression, $\rho(r)$ désigne la densité atomique observée à la distance r d'un atome placé à l'origine, et $\rho_0 = \frac{N}{V}$ la densité atomique qui serait observée dans le cas d'un placement aléatoire des N atomes dans le volume V . La construction de la fonction de distribution de paires est schématisée en Figure 6(a) dans le cas d'un liquide monoatomique. La Figure 6(b) présente la fonction de distribution de paires du lithium liquide, telle que déduite d'une mesure de diffraction des rayons X à 197°C [Chap. V]. L'atome placé à l'origine ne possède pas de voisins en-deçà de la distance minimale d'approche $r_{min} = 2.2 \text{ \AA}$, déterminée essentiellement par la répulsion entre les nuages électroniques des atomes.

Au-delà de r_{min} , la fonction de distribution de paires oscille autour de 1. Les maxima de la fonction désignent des zones de densité atomique élevée aux distances $R_1, R_2, \dots, R_5$ de l'atome central, formant les couches d'atomes voisins évoquées précédemment. La fonction de distribution de paires du lithium liquide tend finalement vers 1 au-delà de $r \sim L$. On vérifie alors $\rho(r \geq L) = \rho_0$: au-delà de la distance L , les atomes se placent aléatoirement par rapport à l'atome central. L'ordre de position est donc bien à courte portée dans le lithium liquide, d'extension $L \sim 15 \text{ \AA}$ seulement.

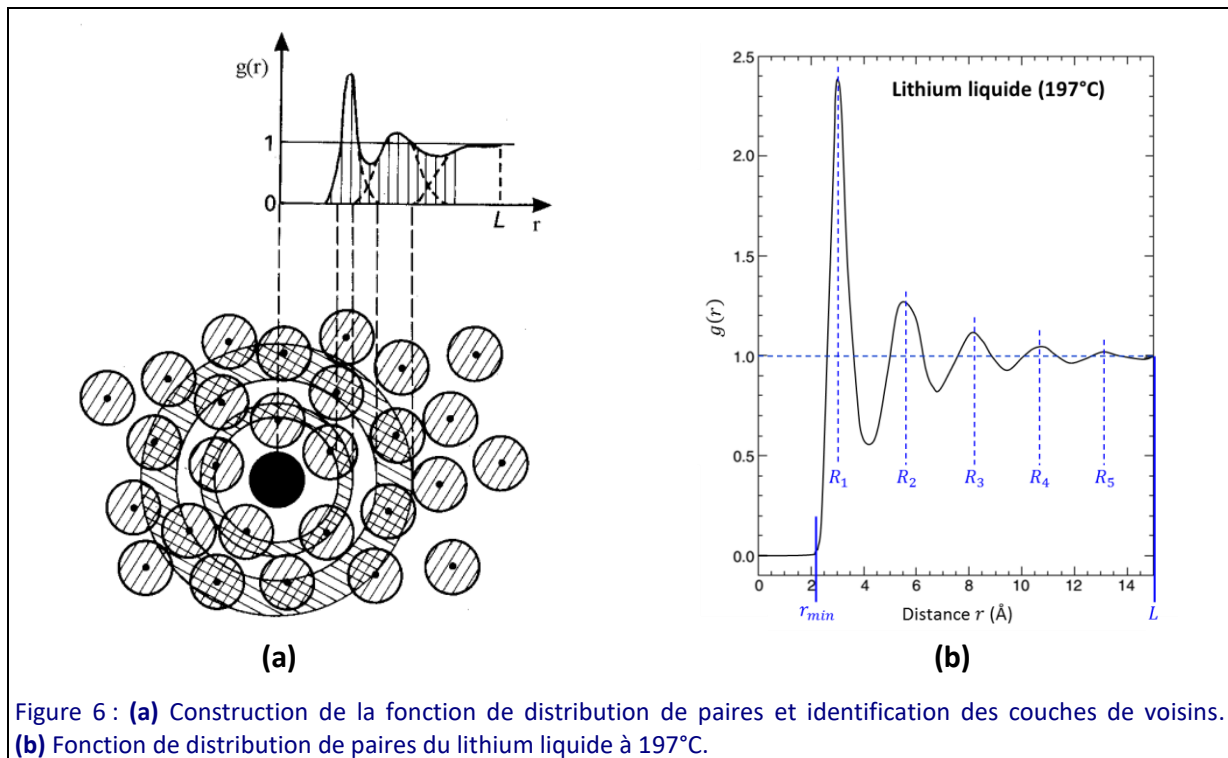


Figure 6 : **(a)** Construction de la fonction de distribution de paires et identification des couches de voisins. **(b)** Fonction de distribution de paires du lithium liquide à 197°C.

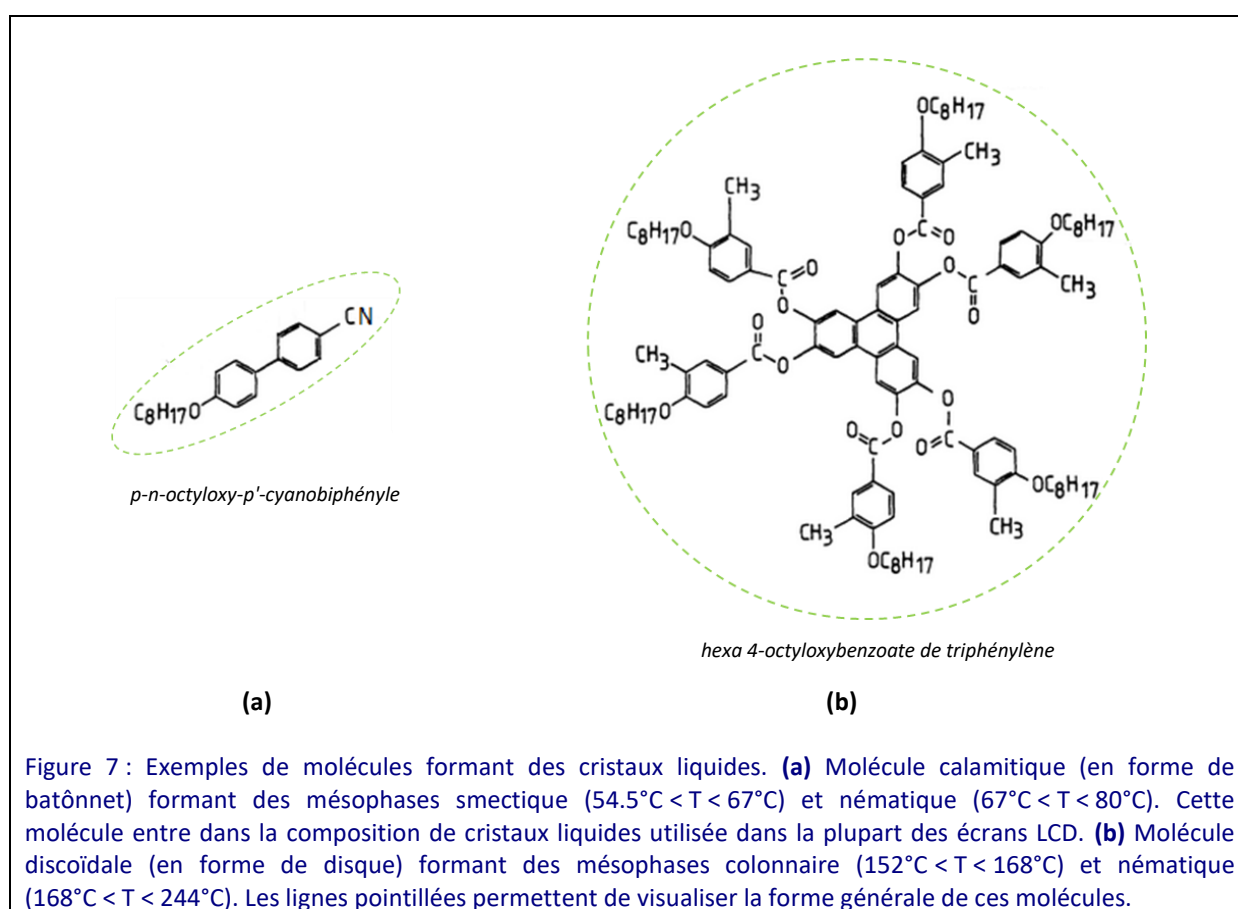
Les cristaux liquides constituent un type particulier de liquides. Ils peuvent présenter des ordres simultanément à courte et longue portée. Les cristaux liquides les plus étudiés et utilisés sont constitués de molécules organiques dotées d'un cœur rigide formé par des cycles aromatiques. Comme illustré sur la [Figure 7](#), ces molécules prennent la forme soit de bâtonnets (molécules dites calamitiques), soit de disques (molécules dites discoïdales).

Les cristaux liquides, baptisés ainsi par leur découvreur allemand Otto Lehmann, présentent des ordres de position et/ou d'orientation intermédiaires entre le cristal et le liquide. On dit également qu'ils forment des **phases mésomorphes** (« de forme intermédiaire » en grec) ou **mésophases**. Il existe trois types de mésophases, qui se distinguent de par l'ordre d'orientation et de position des molécules qui les composent ([Figure 8](#)) :

- Les **mésophases nématiques** présentent un ordre de position à courte portée et un ordre d'orientation à longue portée.
- Les **mésophases smectiques** présentent un ordre de position à longue portée dans une direction spatiale, et un ordre de position à courte portée dans les deux autres. L'ordre orientationnel est, comme dans le cas de la phase nématique, à longue portée. Les mésophases smectiques peuvent être vues comme des empilements réguliers de couches liquides.
- Les **mésophases colonnaires** présentent un ordre de position à longue portée dans deux directions, et un ordre de position à courte portée dans la troisième. L'ordre orientationnel est à longue portée. Les mésophases colonnaires peuvent être vues comme des réseaux bidimensionnels ordonnés de tubes liquides.

Les molécules en forme de bâtonnets (molécules dites calamitiques) produisent généralement les phases nématiques et smectiques, tandis que les molécules en forme de disque (molécules discoïdales) génèrent des phases nématiques et colonnaires.

Toutes les mésophases présentent un ordre orientationnel à longue portée, ce qui les rend **anisotropes** : leurs propriétés physiques dépendent fortement de la direction d'observation. Un cristal liquide est ainsi **biréfringent** : lorsqu'une onde électromagnétique s'y propage, ses composantes de polarisation parallèle et perpendiculaire à l'axe d'alignement des molécules n'évoluent pas à la même vitesse. Cela conduit à une rotation de la polarisation durant la propagation dans le milieu. Les propriétés optiques particulières des cristaux liquides sont à la base de la technologie des écrans LCD¹.



¹ Une introduction au fonctionnement des écrans à cristaux liquides (ou LCD, pour « Liquid Crystal Display » en anglais) est donnée ici : <http://www.youtube.com/watch?v=1CRCKkvkrKU>.

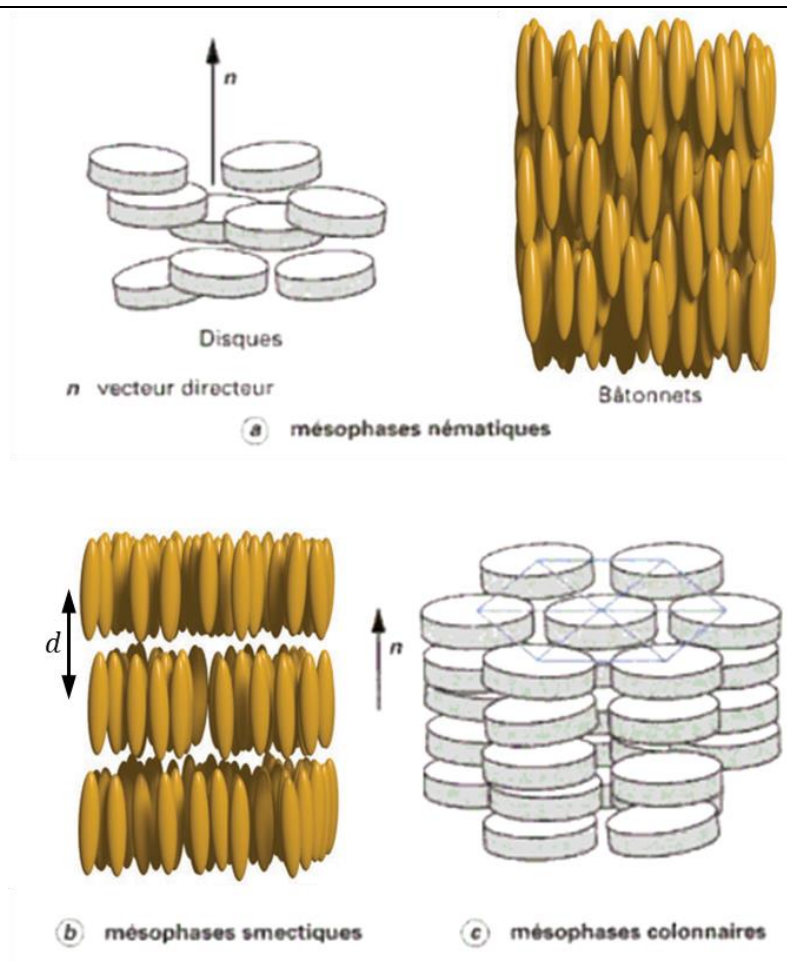


Figure 8 : Mésophases nématiques, smectiques et colonnaires.

Figure réalisée à partir de l'ouvrage « Cristaux Liquides », par Ph. Barois (éd. Techniques de l'Ingénieur), et de l'article « Recent advances in the biomimicry of structural colours », Chem. Soc. Rev. **45**, 6698-6724 (2016).

III. L'état solide

Les atomes au sein d'un solide sont en interaction attractive forte. Un solide est difficilement déformable par l'application d'une contrainte et, par suite, possède une forme propre.

De même que dans les liquides, l'attraction s'exerçant entre les différents atomes assure une cohésion forte. Les atomes du solide forment une phase condensée, difficilement compressible.

Les distances observées entre atomes premiers voisins sont du même ordre de grandeur dans les solides et dans les liquides monoatomiques simples évoqués au paragraphe précédent (quelques Å). Cependant, le puits de potentiel dans lequel se trouve chaque atome d'un solide est beaucoup plus profond que dans le cas d'un liquide : la dynamique des atomes se restreint à des vibrations très localisées autour de la position d'équilibre, les phénomènes de diffusion devenant quasiment inexistantes.

III-1. Cristaux

Certains solides, y compris des solides naturels, se distinguent de par leurs formes géométriques remarquablement régulières (Figure 9). Il est aujourd'hui établi que ces formes résultent de l'assemblage de parallélépipèdes tous identiques, accolés par leurs faces, sans laisser de vides (Figure 10). Une triple périodicité est observée suivant les arêtes de ces parallélépipèdes, appelés **mailles élémentaires**. Ces solides, désignés sous le terme de **cristaux périodiques**, présentent donc un **ordre à longue portée**. La Figure 11 représente la maille élémentaire cubique du diamant, contenant des atomes de carbone en coordination tétraédrique.

La plupart des cristaux périodiques ne se présentent pas sous la forme de polyèdres réguliers de tailles centimétriques. Selon les conditions de synthèse, des tailles de cristaux de quelques nanomètres (nanoparticules) à quelques dizaines de mètres (cristaux géants de la grotte de Naïca, au Mexique²) peuvent être obtenues.

La forme cristalline la plus répandue est en fait le **polycristal**, formé par l'agrégation de petits cristaux (cristallites) d'orientations relatives aléatoires (Figure 12). Les métaux et alliages métalliques en sont l'exemple le plus courant. Leurs propriétés mécaniques vont dépendre de leur structure atomique mais aussi de leur **microstructure**, donnée par la taille des cristallites et la structure aux joints de grains.



² <https://www.youtube.com/watch?v=tsqU4GS5Hbs>

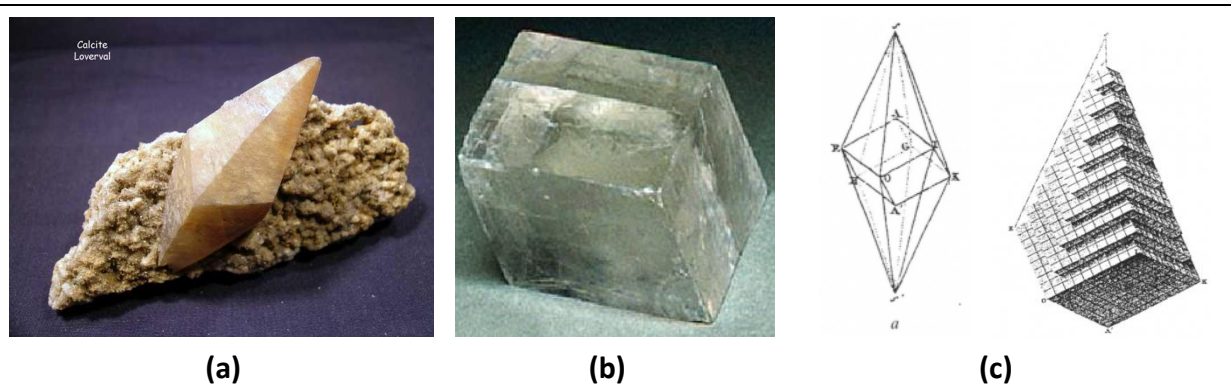


Figure 10 : A l'état naturel, les cristaux de calcite se présentent souvent sous la forme de scalénoèdres **(a)**. Lorsqu'on les clive, tous les cristaux de calcite peuvent prendre la forme d'un rhomboèdre, parallélépipède dont les six faces sont des losanges identiques **(b)**. L'observation de ces clivages conduisit l'abbé René-Just Haüy à établir la première théorie des géométries cristallines, en 1784. Le rhomboèdre, qu'Haüy dénomme forme primitive, peut être divisé en rhomboèdres de plus en plus petits. En supposant une limite à ces divisions successives, on doit admettre l'existence d'un parallélépipède élémentaire qui ne peut être divisé sans décomposition chimique de la substance. Haüy démontra que les cristaux de calcite, qu'ils soient clivés ou naturels, sont des empilements réguliers de ces parallélépipèdes élémentaires **(c)**. Si ceux-ci sont assez petits, les escaliers que constituent les différentes couches sont imperceptibles et les faces apparaissent planes...

Figure **(c)** extraite de R.-J. Haüy, *Traité de minéralogie*, chez Louis, Paris, 1801, t. 5).

La calcite CaCO_3 , sous ses formes issues de l'industrie extractive (calcaire, craie...), a de très grandes applications industrielles : dans la construction (ciment, chaux, pierres d'ornement), et comme fondant dans la verrerie et en métallurgie. Elle fournit des matières premières pour l'industrie chimique, pour la fabrication d'engrais en particulier.

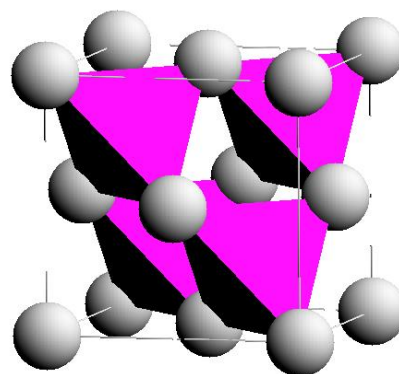
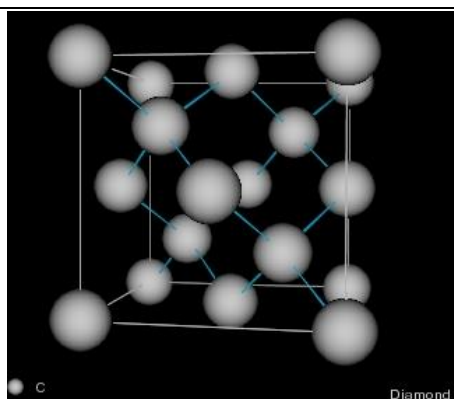


Figure 11 : Structure cristalline du diamant (maille cubique). A droite, mise en évidence de l'environnement tétraédrique des atomes compris dans la maille : les 4 atomes premiers voisins se placent aux 4 sommets d'un tétraèdre régulier. Le tétraèdre est un polyèdre formé à partir de 4 faces triangulaires. Le tétraèdre est dit régulier lorsque les 4 faces sont des triangles équilatéraux identiques. Le diamant est un des matériaux naturels les plus durs.

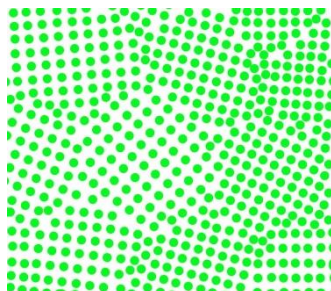


Figure 12 : Désorientation entre cristallites dans un matériau polycristallin. On appelle **joints de grain** les zones d'interface entre deux cristallites.

III-2. *Quasi-cristaux*

Les **quasi-cristaux** présentent un **ordre à longue portée et cependant non périodique**. Contrairement aux cristaux périodiques, au moins deux types de polyèdres (non-parallélépipédiques) sont requis pour paver tout l'espace, comme illustré en deux dimensions sur la [Figure 13](#). Bien qu'aucune périodicité n'apparaisse, une symétrie remarquable peut être observée : le pavage de la figure est invariant par les rotations d'angle $\frac{2\pi}{5}$. Cette symétrie permet de prédire la configuration du pavage aussi loin que l'on veut de l'origine. Nous verrons au chapitre IV que cette symétrie est interdite dans les cristaux périodiques...

La première observation d'un ordre quasi-cristallin date de 1984, dans un alliage $\text{Al}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}$ trempé³. Elle a valu à l'instigateur de l'étude, l'israélien Dan Shechtman, le prix Nobel de chimie en 2011. Les quasi-cristaux furent utilisés industriellement à la fin des années 90 pour leurs propriétés d'anti-adhésion, comme revêtement dans les poêles à frire par exemple. A l'usage cependant, ces revêtements se sont avérés trop poreux et corrodables, entraînant leur dégradation rapide.

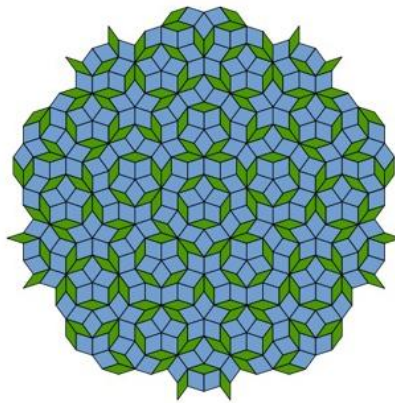


Figure 13 : Pavage à deux dimensions imaginé par le mathématicien et physicien anglais Penrose, en 1974.

³ D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).

III-3. *Solides amorphes*

Un nombre non négligeable de solides présente un ordre à courte portée seulement, à l'instar des liquides : on les dénomme **solides amorphes** ou **verres**. Ces solides sont généralement obtenus par un refroidissement rapide à partir de la phase liquide correspondante. Lors de ce processus appelé « trempe », la viscosité du corps est brusquement réduite et les atomes restent figés aux positions occupées à l'état liquide : on parle alors de **transition vitreuse**.

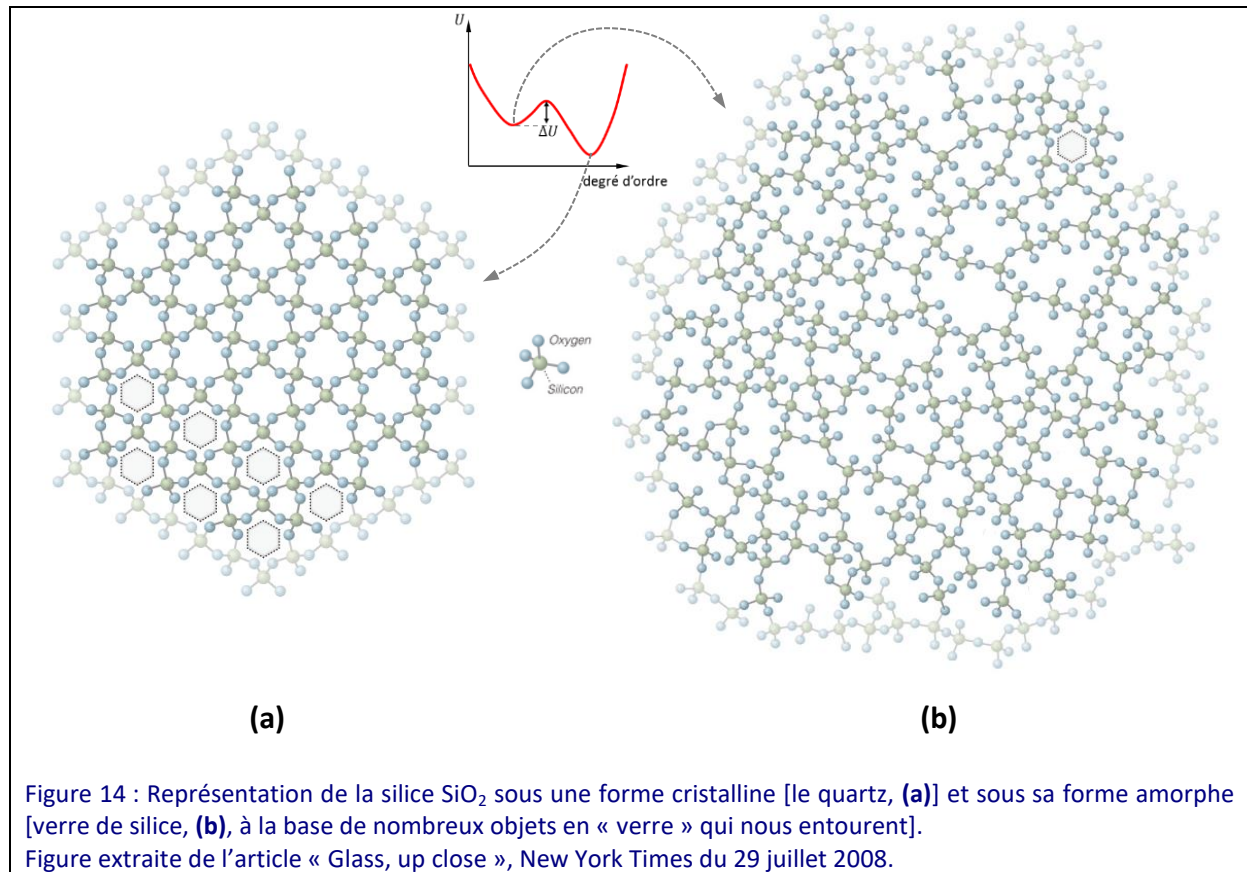
Les phases thermodynamiquement stables à basses températures sont en général des formes cristallines. Les solides amorphes correspondent à des phases **métastables**, stabilisées par l'application de cinétiques de refroidissement rapides. A titre d'exemple, la [Figure 14](#) présente deux formes de la silice SiO_2 : la forme cristalline (quartz), obtenue lors d'un refroidissement lent, et la forme amorphe (verre), obtenue lors d'un refroidissement rapide.

La structure atomique du verre de silice est constituée de tétraèdres SiO_4 tous identiques, reliés par leurs sommets. Les distances entre atomes de Si premiers voisins se trouvent donc dans un intervalle de valeurs bien défini. En revanche, le nombre de tétraèdres voisins autour d'un tétraèdre donné, ainsi que leur répartition angulaire, ne sont pas uniformes à travers la structure. Aussi devient-il difficile de prédire la distance entre un atome de Si donné et ses 2^e, 3^e, ..., n^{e} voisins. Le verre est donc bien ordonné à courte portée seulement.

La configuration des tétraèdres minimisant l'énergie interne dans la silice correspond à celle du quartz. Dans le liquide à haute température, d'autres configurations moins favorables énergétiquement apparaissent localement du fait de l'agitation thermique. Ces configurations locales sont figées par trempe dans le solide amorphe. La structure du verre de silice ne minimise donc pas l'énergie interne et correspond à un état métastable. La structure amorphe perdure cependant dans le temps car l'activation thermique n'est pas suffisante pour passer la barrière de potentiel ΔU qui sépare l'état métastable (verre) de l'état stable (quartz) [voir insert de la [Figure 14](#)].

Certaines propriétés physiques dépendent de façon cruciale de la structure atomique. Ainsi, le quartz cristallin est un matériau *piézoélectrique* : l'application d'une contrainte mécanique dans ce cristal provoque l'apparition d'une polarisation macroscopique, et inversement⁴. Nous démontrerons au [Chap. IV](#) que le verre de silice, bien que de même formule chimique que le quartz, ne peut pas être piézoélectrique du fait de son caractère amorphe...

⁴ Cette propriété du quartz est très utilisée pour la fabrication de circuits résonnants, à la base du fonctionnement des horloges et générateurs de signaux.



III-4. *Polymères*

Le mot « polymère » vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » signifiant parties ou unités. Un matériau polymère est constitué de molécules de grande dimension contenant jusqu'à quelques milliers d'atomes. Ces **macromolécules** sont formées par polymérisation (adjonction de petites unités les unes aux autres).

La structure de l'unité de répétition est la caractéristique la plus importante pour définir un polymère. Celle-ci conditionne en effet les interactions inter- et intra- moléculaires, et par voie de conséquence les propriétés physiques du matériau (résistance mécanique, constante diélectrique...).

Le [Tableau 1](#) donne la structure de quelques polymères de synthèse usuels, ainsi qu'un aperçu de leurs applications. Dans leur très grande majorité, les polymères de synthèse sont formés par l'enchaînement de petites molécules toutes identiques, appelées monomères.

On peut également citer quelques polymères naturels ([Tableau 2](#)).

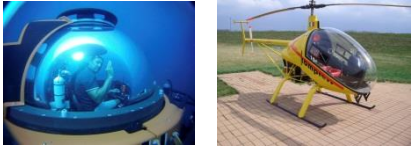
Monomère	Polymère	Applications
Éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polyéthylène $\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	Objets moulés, films, isolement électrique 
Styrène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	Polystyrène (PS) $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Objets moulés, transparent. Forme une mousse avec le pentane (PS expansé) 
Méthacrylate de méthyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	Poly(méthyle méthacrylate) $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right)_n$	Plaques et tubes transparents, légers et résistants (plexiglas) 

Tableau 1 : Formule chimique et applications de quelques polymères usuels.

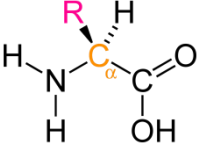
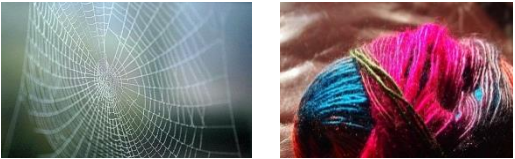
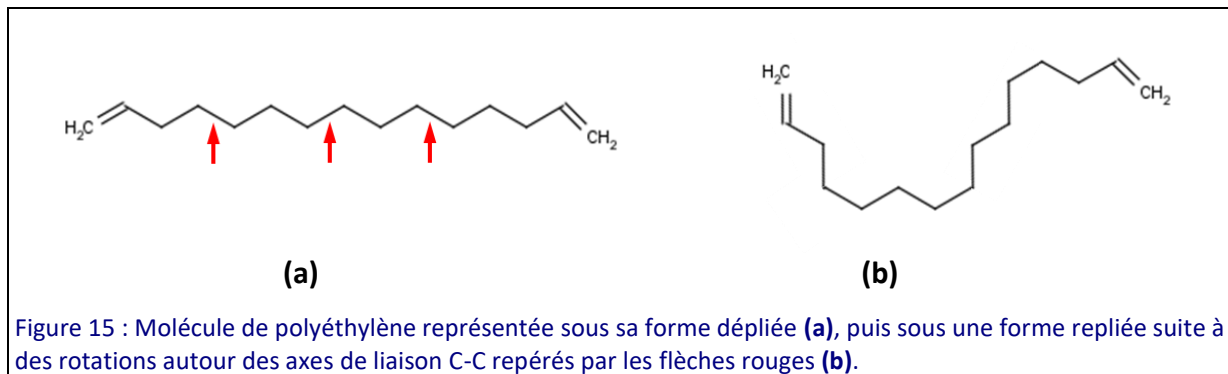
Unités de base	Macromolécule	Exemple
Acides aminés  (20 types d'acides aminés différant suivant le radical R)	Protéines	Fil de soie, laine 
Oses $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$	Polysaccharides (« sucres »)	Cellulose (principal constituant du bois) 
Isoprène $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	Poly-isoprène	Caoutchouc naturel 

Tableau 2 : Formule chimique de quelques polymères naturels.

Les chaînes polymères ne sont pas forcément rectilignes, et peuvent adopter diverses dispositions stériques (disposition des monomères les uns par rapport aux autres). Dans le cas du polyéthylène (C_2H_4)_n par exemple, la double liaison des monomères $CH_2=CH_2$ s'ouvre et forme une macromolécule dont le corps est constitué de liaisons C-C simples (Figure 15(a)). Or, les groupements autour d'une liaison C-C peuvent tourner d'un angle arbitraire (Figure 15(b)). Cela donne lieu à un nombre de dispositions stériques d'autant plus grand que le nombre de monomères n augmente.



Les polymères solides peuvent se présenter sous une forme **amorphe** ou **semi-cristalline** :

- Les polymères amorphes peuvent être représentés schématiquement par une structure dite de pelote statistique (Figure 16(a)). Dans ce cas, il n'existe pas d'ordre à longue distance dans l'architecture globale du polymère. Comme dans le cas des verres, on peut définir pour les polymères amorphes une température de transition vitreuse correspondant au changement d'état entre un matériau dit caoutchoutique (mou et visqueux à haute température car le glissement les uns par rapport aux autres des chaînes macromoléculaires liées par des liaisons faibles est facile) et un matériau dit vitreux (dur et cassant à basse température).
- A première vue, le nombre important de disposition stériques dans une molécule de polymère semble interdire toute cristallisation. Cependant, dans certains cas où la symétrie des chaînes macromoléculaires par rapport à leur axe est importante, et lorsque les liaisons entre les chaînes sont assez fortes, les polymères peuvent présenter une **structure semi-cristalline**. On observe alors des cristallites d'orientations relatives plus ou moins aléatoires, pris dans une matrice de matériau amorphe (voir Figure 16, (b) et (c)). Les degrés de cristallisation d'un polymère ne dépassent généralement pas 80 ou 90%.

