

Chapitre 3. Les propriétés des solides. Ex 3.2-3.11

3.2 La densité du chlorure de sodium solide est de 2,165 g / cm³, et le poids de sa mole 58,448 g. Quelles sont les dimensions d'un cube contenant une mole de NaCl solide ? Si la distance entre le centre d'ions Na⁺ et Cl⁻ adjacents est de $2,819 \times 10^{-8}$ cm, combien y a-t-il d'ions de chaque charge le long de chaque arête du cube ? Calculer le nombre d'Avogadro à partir de ces données.

Solution

A partir de la densité du cube et de sa masse, on en détermine le volume. Considérons 1 mole de sel cubique, connaissant la distance adjacente inter-ionique et sachant que la longueur d'une arête est la racine cubique du volume calculé, on peut déterminer le nombre d'ions. Le rapport de la longueur par la distance inter-ionique nous donne le nombre d'intervalles ; le nombre total d'ions est égale au nombre d'intervalle plus un, si ce nombre est pair, le nombre de chaque ion en représente la moitié, sinon la moitié de ce nombre plus ou moins.

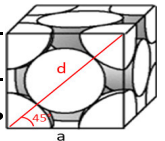
$$V = \rho * m = 2.165 \left[\frac{g}{cm^3} \right] * 58.448[g] = 126.54[cm^3] \quad a = V^{1/3} = 5.02[cm]$$

$$Nb_{interv} = arrond\left(\frac{a}{dist \text{ int-at}}\right) = arrond\left(\frac{5.0204485}{2.819 * 10^{-8}}\right) = 178093243 \quad \text{nombre impair} \Rightarrow$$

$$N_{ionNa/CL} = \begin{cases} \frac{178093243-1}{2} = 89046621 [\text{Na ou Cl}] \\ \frac{178093243+1}{2} = 89046622 [\text{Cl ou Na}] \end{cases}$$

différents résultats obtenus

3.3 Considérer un réseau cubique à faces centrées formé de sphères rigides et identiques de rayon R. Quelles seraient les dimensions d'un cube dont les faces renferment les centres les 14 sphères la figure 3.23 ? Quel est le volume de ce cube ? Calculer la fraction de ce volume que les sphères occupent réellement.



Solution

Une des caractéristiques du cube à face centrée qui nous intéresse est la longueur d'une diagonale. En effet, dans le modèle compact représenté ci-joint, on voit que le rayon de sphère représentant l'atome ne nous permet pas de calculer directement la longueur de l'arête du cube, deux sphères sur le même plan ne se touchent pas. Par contre, la diagonale est égale à deux rayons plus un diamètre, donc 4R. On obtient (Pythagore) :

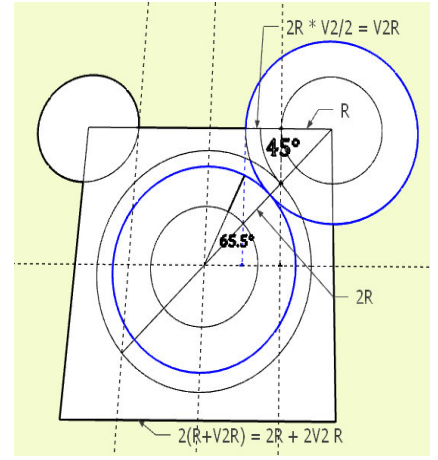
$$2a^2 = d^2 \Rightarrow a^2 = \frac{d^2}{2} = \frac{(4R)^2}{2} = 8R^2 \Rightarrow a = 2\sqrt{2}R \Rightarrow V_{maille} = a^3 = (2\sqrt{2}R)^3 = \underline{16\sqrt{2}R^3}$$

Le volume occupé par les atomes correspond à la somme de 6 demie-sphères centrées au centre des diagonales plus huit huitième de sphères dans les coins, c'est-à-dire 3 plus 1 sphères. Ce qui permet de calculer le rapport du volume effectif d'atome par rapport au volume de la maille :

$$fr_{vol} = \frac{4 * \frac{4}{3}\pi R^3}{16\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = \underline{0.74}$$

Rép. (manuel) $\underline{V = 8(1 + \sqrt{2})^3 R^3} \quad (\Rightarrow \underline{a = 2R + 2R\sqrt{2}}), \quad \underline{fr_{vol} = 0.546}$

Pour obtenir ce résultat, l'arête a été considérée comme la somme de $2R$ et de l'espace entre les deux atomes qui est égal à la projection d'une diagonale de sphère, dont la projection est $2R\sqrt{2}$. Or aucune sphère tangente ne vérifie cette condition avec une projection de la diagonale à 45° , nécessairement égale à $\frac{\sqrt{2}}{2}2R = R\sqrt{2} < 2R\sqrt{2}$. Seule la projection d'une diagonale à un angle supérieur correspondrait à ce segment, (v. sph. bleues). 1 autre possibilité consisterait en un réseau de sphères égales mais non tangentes (sph de ray. R), dans ce cas il y a 1 possibilité de sorte que la projection équivaut à la projection $2R\sqrt{2}$ attendue, donc par exemple $2R$ correspondant à la projection de la diagonale de la petite sphère plus 1 espace $R(2\sqrt{2}-2)$, (la somme des deux = $2R\sqrt{2}$.)



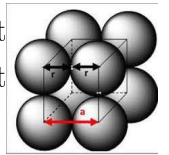
Essayons de trouver la solution au problème avec les conditions de tangence et d'égalité des sphères, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{sphères de même rayon (bleues) : } a = 2R + 2R \cos(\alpha) \\ \text{sphères tangentes (bleues) : } a = 4R * \frac{\sqrt{2}}{2} = 2R\sqrt{2} \end{array} \right\} \Rightarrow \cos(\alpha) = \sqrt{2} - 1$$

Vérifions maintenant ce que l'on obtient pour a : $a = 2R + 2R(\sqrt{2} - 1) = 2R + 2R\sqrt{2} - 2R = \underline{2\sqrt{2}R}$

Ce qui correspond au premier résultat obtenu, avec les conditions posées. En condition de sphères non tangentes, on peut obtenir les résultats du manuel, mais dont les paramètres ne sont ici pas identifiés ?!

3.4 Un réseau cubique simple est constitué de huit sphères identiques de rayon R qui se touchent et se trouvent au sommets d'un cube. Quel serait le volume du cube qui contiendrait ces huit sphères et quelle serait la fraction de ce volume réellement occupé par les sphères ?

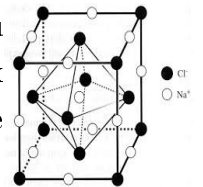


Solution

Dans 1 maille du réseau cubique simple, chacune sphère occupe un huitième de volume de sphère, donc le volume total occupé de 1. Comme les sphères centrées au coins et symétriques par rapport aux plans du réseau se touchent, l'arrête du cube est égal à $2R$. Le rapport des deux volumes nous donne la fraction recherchée :

$$V_{sph} = 8 * \frac{1}{8} * \frac{4\pi R^3}{3} = \frac{4\pi R^3}{3} \quad V_{rés.} = (2R)^3 = 8R^3 \quad \Rightarrow fr = \frac{\frac{4\pi R^3}{3}}{8R^3} = \frac{\pi}{6}$$

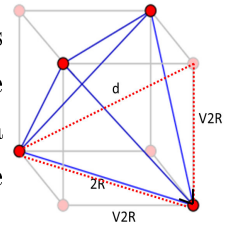
3.5 Les faces du cristal cubique de NaCl de la fig. 3.5(a) sont parallèles à celles du réseau cubique à face centré de la fig. 3.7. En conséquence, chaque plan du réseau parallèle aux faces du cube contient un nombre égal d'ions Na et Cl-. Cela est-il vrai d'un plan parallèle aux faces octaédriques de la figure 3.5(c) ? Pour répondre comparer fig. 3.6 et 3.7.



Solution

Les sommets de l'octaèdre représenté sur le schéma sont occupés par une seule sorte d'atome (ici Cl), en reconstituant un octaèdre à faces parallèle à celui-ci et décalé d'un intervalle ionique, on constate que les sommets sont alors occupés par l'autre sorte de d'atome (Na). Les faces contiennent donc le même nombre d'atomes (6) de même sorte.

3.6 On peut obtenir un interstice tétraédrique dans un réseau de densité maximale en plaçant quatre sphères de rayon R à un coin sur deux dans le cube. Puisque les sphères sont en contact, la longueur d'une diagonale d'une face de ce cube est égal à $2R$. Quelle est la longueur de la diagonale du cube ? Le rayon de l'interstice tétraédrique est égal à la différence entre la moitié de la diagonale du cube et R . Quel est le rayon d'un interstice tétraédrique.



Solution

Connaissant la longueur de la diagonale d'une face, par Pythagore on peut obtenir la longueur de la diagonale du cube, les diagonales faisant toutes 45° avec les arêtes adjacentes. On en déduit le rayon d'un interstice d'après la formule donnée.

$$d^2 = (2R)^2 + (2R \frac{\sqrt{2}}{2})^2 = 6R^2. \Rightarrow d = R\sqrt{6} \Rightarrow$$

$$R_{interst.} = \frac{R\sqrt{6}}{2} - R = \frac{R\sqrt{3} * 2}{\sqrt{2}\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}}R = \frac{R\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}}R = \frac{R\sqrt{3} - \sqrt{2}}{\sqrt{2}}$$

Encore non résolu

3.7 Un atome libre autour d'un point dans un réseau cristallin ressemble en quelque sorte à une masse vibrant au bout d'un ressort. Pour de tels systèmes, la fréquence de vibration augmente lorsque la masse diminue. À partir de cela expliquer pourquoi les cristaux des atomes légers comme C, B et Be ont des capacités calorifiques plus faible que 6 cal./mole à la température ambiante.

Solution

Considérons d'abord la relation entre chaleur massique et température.

La loi de Dulong et Petit déduite des mesures faites par les auteurs essentiellement sur les métaux stipule que le produit de la chaleur spécifique (massique) et de la masse molaire (atomique), c'est-à-dire la capacité calorifique (thermique), approxime une constante. (chap 1, $C_p = C_m * M_m$). En effet, la chaleur massique considérée en qualité de propriété macroscopique de la matière est l'énergie nécessaire pour élever la température d'une unité de masse de matière d'un degré et les expériences en thermophysique classique (Joule), montrent que la variation de l'énergie thermique est linéairement dépendant de la variation de la température et que ce facteur de proportionnalité est a priori constante. Or à basse température ($< 200^\circ K$) ce constat n'est plus valable pour certains métaux. Lorsque l'on développe ce rapport en tenant compte de la statistique quantique (voir images du développement cours ci-dessous) et du principe d'énergie quantifiée, on constate que ce postulat est vrai lorsque la température est très grande; dans les formules en remplaçant des variables par des séries, on arrive par approximation à ce résultat qui est donc en fait un cas particulier (éq 3.4 et suivantes). **A basse température, ce rapport varie et devient nulle lorsque l'on s'approche de zéro degré. La pente de la courbe ($E=f(T)$) représentée sur la figue 3.39 est nulle. Pour arriver à cette conclusion, on dérive l'énergie par rapport à la température T lorsque T tend vers zéro, et l'on obtient effectivement zéro (voir développement cours et démonstration ci-dessous), donc on a bien un rapport constant (positif), c'est-à-dire une capacité calorifique constante qui varie (diminue) vers les basses températures (de manière exponentielle) jusqu'à zéro, ainsi elle passe en dessous des 6 cal/mole attendue.**

Il y a déjà des dislocations coin et vis dans les échantillons de métaux normaux. La figure 3.37 montre comment une dislocation coin facilite le glissement d'un plan sur l'autre. Parce qu'une seule rangée d'atomes doit se déplacer à la fois et que la rangée qui bouge est déjà déformée et dans une position énergétiquement instable, il suffit d'une force moindre pour réaliser le déchirement.

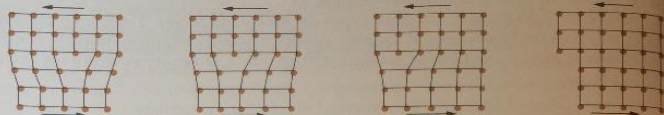


FIG. 3.37

Le mouvement de dislocation de bord sous l'effet d'un cisaillement.

On peut durcir et renforcer les métaux par l'inclusion d'atomes étrangers. Les atomes étrangers dont la taille diffère de celle de leurs hôtes ont tendance à se loger dans les dislocations, ou auprès, lorsqu'ils peuvent aisément trouver asile dans le réseau déformé. Il devient alors plus difficile d'accentuer la dislocation sous l'effet d'une tension extérieure, car il est énergétiquement plus favorable pour le défaut de demeurer là où le réseau est déformé par des atomes étrangers. L'efficacité des différentes impuretés à renforcer un métal de cette façon est directement reliée à leurs dimensions. Ainsi, alors que l'addition de 10% de zinc accroît la force du cuivre de 30%, l'addition de la même quantité de béryllium, un atome beaucoup plus petit, rend le cuivre trois fois plus fort.

Comme nous l'avons signalé à la section 3.1, les solides ont souvent une structure microcristalline et l'interface entre deux microcristaux différemment orientés est un exemple de défaut plan ou de surface. Puisque les plans du réseau dans deux microcristaux voisins de cette nature auront tendance à s'orienter au hasard, les atomes à l'interface des deux cristallites ne coïncideront plus. Par conséquent, il y aura entre les cristallites une région de transition où la distance interatomique sera irrégulière. Dans l'entourage de ces joints de grain, les atomes sont moins stables et tendent donc à être plus réactifs. Voilà pourquoi on peut connaître la structure microcristalline d'un métal par l'attaque à l'eau-forte: les atomes aux alentours des joints de grain se dissolvent de préférence aux autres, et les microcristaux restants présentent des structures en relief.

PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES SOLIDES

D'après la loi de Dulong et Petit, la capacité calorifique d'un atome-gramme d'un élément solide est approximativement 6.3 cal/°C. Nous avons vu que l'application de cette règle n'est pas limitée aux éléments, car des expériences montrent que les capacités calorifiques de plusieurs solides, éléments ou composés, est de 6 cal/°C par mole d'atomes. Bien sûr, il y a des exceptions à cette loi. À la température

ambiante, la capacité calorifique de plusieurs substances est beaucoup plus faible que celle qui est prévue par la loi. Ces substances exceptionnelles sont des cristaux durs à point de fusion élevé, formés d'atomes légers comme ceux du bore, du carbone et du béryllium. De plus, la loi de Dulong et Petit ne s'applique pas aux substances lorsque la capacité calorifique est mesurée à basse température. Ce qui veut dire que la capacité calorifique d'un solide n'est pas constante, mais dépend de la température de la façon qui est illustrée à la figure 3.38. Au zéro absolu, la capacité calorifique de toutes les substances est zéro. À mesure qu'on élève la température, la capacité calorifique augmente, mais à des vitesses différentes selon les substances. Finalement, à très haute température, la capacité calorifique de tous les solides est de 6.3 cal/°C par mole d'atomes.

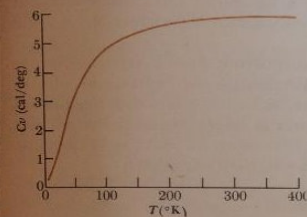


FIG. 3.38

Capacité calorifique de l'argent à volume constant, C_v .

En 1905, Einstein expliqua pourquoi les capacités calorifiques des solides dépendent de la température. Ce raisonnement est important, car il a constitué une des premières démonstrations de la validité de l'hypothèse de Planck, à savoir que les systèmes atomiques ne peuvent exister qu'à des niveaux d'énergie bien définis. Avant de refaire en détail le raisonnement d'Einstein, examinons les grandes lignes de son calcul. La capacité calorifique à volume constant est donnée par

$$C_v = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

où ΔE est le changement dans l'énergie totale d'une mole de substance que produit le changement ΔT de température. Nous pouvons calculer ΔE à partir de l'expression

$$\Delta E = N \Delta \bar{\epsilon}$$

où N est le nombre d'atomes dans le cristal et $\Delta \bar{\epsilon}$, le changement dans l'énergie moyenne d'un atome du cristal que produit l'augmentation ΔT de température. Nous devons d'abord trouver une expression qui nous montre comment l'énergie moyenne $\bar{\epsilon}$ dépend de la température.

Imaginons, comme l'a fait Einstein, qu'une mole d'un solide monoatomique soit constituée de N points massifs pouvant osciller avec une fréquence de vibration ν dans les trois directions perpendiculaires. D'après l'hypothèse de l'énergie quantifiée de Planck, un atome oscillant dans une direction ne pourrait avoir qu'une des énergies obtenues par ¹

$$\epsilon_n = nh\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

où h est un facteur de proportionnalité entre la fréquence et l'énergie, connu sous la dénomination de constante de Planck, et n un nombre entier. La constante de Planck a la valeur 6.6×10^{-27} erg-s et la fréquence ν vaut 10^{12} s⁻¹ pour plusieurs solides. Un atome dans un solide est un oscillateur opérant dans les trois dimensions, mais pour plus de simplicité nous continuerons à ne traiter que d'un oscillateur opérant dans une dimension, et nous apporterons ensuite les corrections à cette cause d'erreur.

À l'équilibre thermique, les oscillateurs se distribueront dans le cristal entre les différentes énergies permises d'après la loi de distribution de Boltzmann. Cette situation est analogue à celle qui existe dans les gaz, où les molécules sont distribuées suivant les énergies de translation permises d'après la loi de Maxwell-Boltzmann. La loi de distribution de Boltzmann spécifie que le nombre N_n d'atomes possédant une énergie ϵ_n est relié au nombre N_0 d'énergie $\epsilon_0 = 0$, par l'expression

$$N_n = N_0 e^{-\epsilon_n/kT} = N_0 e^{-nh\nu/kT}. \quad (3.2)$$

Le nombre total de particules N , est égal à la somme de leur nombre dans chaque niveau d'énergie:

$$N = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 + \dots$$

La substitution du facteur de Boltzmann, l'équation (3.2), donne

$$\begin{aligned} N &= N_0 + N_0 e^{-h\nu/kT} + N_0 e^{-2h\nu/kT} + \dots \\ &= N_0 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} \end{aligned}$$

Calculons maintenant l'énergie totale due à l'oscillation des atomes dans cette seule direction. Cela se fait en multipliant chaque énergie ϵ_n par le nombre de particules qui possèdent cette énergie et en additionnant toutes ces quantités:

$$\begin{aligned} E &= \epsilon_0 N_0 + \epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2 + \dots \\ &= 0 N_0 + h\nu N_1 + 2h\nu N_2 + \dots \\ &= 0 + h\nu N_0 e^{-h\nu/kT} + 2h\nu N_0 e^{-2h\nu/kT} + \dots \\ &= N_0 \sum_{n=1}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT} \end{aligned}$$

1. L'hypothèse de Planck était légèrement erronée. Les énergies attribuées à un oscillateur sont données par $\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$, où n est un nombre entier. L'omission de $\frac{1}{2}$ ne change rien au problème que nous étudions.

Nous sommes maintenant en mesure de calculer $\bar{\epsilon}$, l'énergie d'un oscillateur opérant dans une dimension. Elle est simplement

$$\bar{\epsilon} = \frac{E}{N}$$

ou

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}}. \quad (3.3)$$

Pour progresser davantage, il faut évaluer les sommes de ces séries. Le procédé est de beaucoup facilité si nous posons

$$y = e^{-h\nu/kT}, \quad \text{ce qui donne} \quad e^{-nh\nu/kT} = y^n.$$

Alors, pour la série qui est au dénominateur de l'équation (3.3), nous obtenons

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} &= \sum_{n=1}^{\infty} y^n = 1 + y + y^2 + y^3 + \dots \\ &= \frac{1}{1-y}. \end{aligned}$$

Cette dernière étape peut se vérifier par la division algébrique de 1 par $1-y$.

On opère de la même façon pour la série qui est au numérateur de l'équation (3.3):

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nh\nu/kT} &= \sum_{n=1}^{\infty} n y^n = y(1 + 2y + 3y^2 + \dots) \\ &= \frac{y}{(1-y)^2}. \end{aligned}$$

Une fois de plus, cette dernière étape peut se vérifier par une division algébrique.

L'équation (3.3) devient maintenant

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu y}{1-y} = \frac{h\nu e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}.$$

La multiplication du numérateur et du dénominateur par $e^{h\nu/kT}$ donne

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Ceci est l'énergie moyenne d'un oscillateur opérant dans une dimension. L'énergie moyenne d'un atome dans un cristal est trois fois cette valeur, puisque les atomes vibrent dans trois directions. Ainsi,

$$\bar{\epsilon}_{\text{atome}} = \frac{3h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (3.4)$$

est l'énergie moyenne d'un oscillateur atomique opérant dans les trois dimensions.

Calculons maintenant la capacité calorifique du solide à température élevée — assez élevée pour que $h\nu/kT \ll 1$. Dans ces conditions, le dénominateur de l'équation (3.4) se simplifie considérablement. D'après les propriétés fondamentales de la fonction exponentielle,

$$e^{h\nu/kT} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^3 + \dots$$

Mais si $h\nu/kT \ll 1$, tous les termes après le deuxième sont si petits qu'on peut les négliger en comparaison de $1 + h\nu/kT$. On a alors

$$e^{h\nu/kT} \cong 1 + \frac{h\nu}{kT},$$

et, en effectuant la substitution dans l'équation (3.4), celle-ci donne

$$\bar{\epsilon} = \frac{3h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \cong \frac{3h\nu}{h\nu/kT} = 3kT.$$

Par conséquent, l'énergie totale d'une mole d'atomes est

$$E = N\bar{\epsilon} = 3NkT = 3RT,$$

et la capacité calorifique est

$$C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T} = 3R = 6 \text{ cal/mole}^\circ\text{C}.$$

Ce résultat est proche de la valeur utilisée dans la loi de Dulong et Petit. On prend habituellement comme constante de Dulong et Petit $6.3 \text{ cal/mole}^\circ\text{C}$, puisqu'elle se rapporte à C_P , la capacité calorifique à pression constante, qui est légèrement supérieure à C_V , la capacité calorifique à volume constant.

Il est plus difficile d'analyser le comportement de la capacité calorifique à basse température, puisqu'il est impossible de simplifier de façon appréciable l'équation (3.3) lorsque T est très petit. De plus, une simplification de l'équation (3.3) pour des conditions de basses températures n'est pas particulièrement utile, car la théorie d'Einstein n'est qu'approximative, surtout dans ces conditions. Même si la théorie n'est pas tout à fait quantitative, on peut néanmoins tirer certains renseignements de la représentation graphique de l'expression:

$$E = \frac{3Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

en fonction de la température, représentée à la figure 3.39. La pente de la courbe dans cette figure est $\Delta E/\Delta T$, ou égale à la capacité calorifique. A des températures plus élevées, la courbe est une droite de pente $3Nk = 3R$, qui correspond à la loi

limitative de Dulong et Petit. Aux températures plus basses, la courbe s'approche progressivement de l'horizontale, $\Delta E/\Delta T$ devient plus petit et la capacité calorifique disparaît finalement au zéro absolu.

La caractéristique importante de cette analyse, c'est de démontrer que, si la condition $h\nu/kT \ll 1$ n'est pas satisfaite, la capacité calorifique devient inférieure à la valeur limite de $6 \text{ cal/mole}^\circ\text{C}$. La quantité $h\nu$ est la différence entre les diverses énergies permises d'un oscillateur et, si cette différence était très faible, on aurait toujours $h\nu/kT \ll 1$ pour toute température, et la capacité calorifique des solides serait toujours de $6 \text{ cal/mole}^\circ\text{C}$. L'échec de la loi de Dulong et Petit démontre donc l'existence et l'importance des énergies quantifiées permises dans les systèmes atomiques.

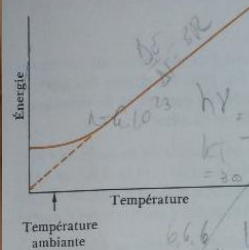


FIG. 3.39
Dépendance de l'énergie de vibration d'un cristal en fonction de la température. La pente de la courbe est la capacité calorifique, C_V .

3.8 CONCLUSION

Les propriétés mécaniques, électriques, optiques et thermiques d'un solide sont déterminées par la géométrie de son réseau cristallin et par la nature et l'importance des forces qui constituent ce réseau. A cause du grand nombre de réseaux cristallins possibles et de la variété des forces cohésives, les propriétés d'un solide peuvent différer énormément de celles d'un autre. Néanmoins, il est possible de déceler des régularités et des relations dans le comportement des solides et de les classer en conséquence. Les cristaux moléculaires dont les atomes et les molécules sont sphériques ont tendance à prendre les structures à entassement de densité maximale, à être volatils et mécaniquement faibles. En général les métaux ont une structure très condensée — soit celle des réseaux de densité maximale ou de l'arrangement cubique à cubes centrés. Les structures d'un grand nombre de composés ioniques binaires sont reliées aux structures de densité maximale; des ions portant une seule charge forment un réseau dilaté du type hexagonal ou cubique le plus compact, où les ions de charge opposée sont logés dans une partie ou la totalité des trous octaédriques ou tétraédriques. Dans l'étude de la chimie descriptive, nous verrons que la possibilité de reconnaître les similitudes et les différences dans les structures cristallines des composés solides aide à comprendre les propriétés chimiques et physiques.

$$C_V = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial E}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \left(\frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right)}{\partial T} = \alpha \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial ((e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^{-1})}{\partial T} = \alpha \frac{\beta e^{\beta T^{-1}}}{(e^{\beta T^{-1}} - 1)^2} \cdot \left(\frac{1}{T^2} \right) \Bigg|_{T \rightarrow 0} \quad k = \alpha \cdot \beta$$

$$\frac{k * e^{\beta T^{-1}}}{T^2 (e^{\beta T^{-1}} + 1 + 2 * e^{\beta T^{-1}})} \Bigg|_{T \rightarrow 0} = \frac{k}{T^2 e^{\beta T^{-1}} + \frac{T^2}{e^{\beta T^{-1}}} + 2T^2} \Bigg|_{T \rightarrow 0} = \frac{k}{\infty + 0 + 2 * 0} = 0 \quad \text{figure 3.39}$$

$$\begin{cases} \lim_{T \rightarrow 0} T^2 e^{\beta T^{-1}} = \lim_{T \rightarrow 0} T^2 e^{\frac{\beta}{T}} = \lim_{T \rightarrow 0} T^2 \left(1 + \frac{\beta}{T} + \frac{\beta^2}{2T^2} + \frac{\beta^3}{6T^3} + \frac{\beta^4}{24T^4} + \frac{\beta^5}{120T^5} \dots \right) = \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left(T^2 + \beta T + \beta' + \frac{\beta''}{T} + \frac{\beta'''}{T^2} \dots \right) \rightarrow (0 + \beta' + \infty) = \infty \\ \lim_{T \rightarrow 0} \frac{T^2}{e^{\beta T^{-1}}} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{T^2}{e^{\frac{\beta}{T}}} = \frac{0}{\frac{\beta}{0}} \rightarrow \frac{0}{\infty} = 0 \end{cases}$$

Revenons à notre problème. Ici l'on doit considérer la capacité calorifique à température ambiante, donc constante en relation avec la fréquence de vibration propre de l'atome qui est en rapport inverse avec sa masse. On peut effectivement assimiler la vibration de translation d'un atome due à l'énergie thermique qu'il reçoit (à $^\circ\text{K}$ l'atome est figé) à un système de masse ressort lié à un référentiel fixe. Pour schématiser et simplifier on considère la vibration dans une seule direction, répulsion et attraction inter-atomiques étant ici représentées par la gravité et la force de rappel. On a une oscillation harmonique avec une période d'oscillation proportionnelle

à la masse. On montre effectivement que la fréquence est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse, en se référant au cours de mécanique (v. ci-dess. Monard), en posant l'équation de Newton appliquée au système considéré. On l'introduit ainsi dans l'équation de Dulong et Petit par le biais de la masse molaire. On développe également la relation entre la chaleur massique et la fréquence d'oscillation en examinant l'équation qui la lie à l'énergie et la température.

$$\Rightarrow \nu = \frac{1}{T} = \sqrt{\frac{4\pi^2 k}{m}} \propto \frac{1}{\sqrt{m}} \longrightarrow m \searrow \Rightarrow \nu \nearrow$$

§ 116 Objet suspendu à un ressort

Considérons un objet de masse m suspendu à un ressort de raideur k . Lorsqu'il est immobile, le ressort subit une déformation $\vec{d}_0$, et la force élastique

$$\vec{F}_e = -k\vec{d}_0$$

est exactement compensée par le poids.

$$m\vec{g} - k\vec{d}_0 = \vec{0}.$$

Plaçons l'origine du référentiel au point d'équilibre. Supposons que l'objet oscille verticalement. Lorsqu'il est dans une position quelconque, caractérisée par un écart $\vec{r}$, le ressort a une déformation

$$\vec{d} = \vec{d}_0 + \vec{r}$$

et exerce une force

$$\vec{F}_r = -k(\vec{d}_0 + \vec{r}).$$

La résultante des forces qui s'exercent sur le mobile est alors

$$\vec{F} = m\vec{g} + \vec{F}_r = m\vec{g} - k\vec{d}_0 - k\vec{r} = -k\vec{r}.$$

C'est une force de rappel proportionnelle à l'écart. Un objet suspendu à un ressort est donc un oscillateur harmonique. La constante de rappel s'identifie ici à la constante du ressort et la période d'oscillation vaut

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}.$$

Le segment AB de la figure ci-dessus indique une trajectoire possible.

Vérifions si à Tamb (300°K) l'équation d'énergie d'oscillation peut être simplifiée pour la fréquence donnée de 10 puissance 12 (valable pour plusieurs solides) ; calculons les 2ème et 3ème terme de la série, on a :

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{6.6262 \cdot 10^{-34} 10^{12}}{1.3807 \cdot 10^{-23} 300} [J] = 0.16 [J] \quad \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 = \frac{1}{2} (0.16)^2 [J] = 0.0128 [J]$$

Le 3ème terme représente le 8 % du 2ème. et 1% de la somme des deux 1er, donc on peut conclure que :

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \dots \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

Comme développé dans le cours :

$$C_v = N \frac{\Delta E}{\Delta T} = N \frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = N \frac{3h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = N \frac{3h\nu}{\frac{h\nu}{kT}} = 3NkT$$

Si l'on prend pour fréquence le double de la valeur usuelle (la plupart des solides), le 3ème terme représente le 16 % du 2ème. et 4% de la somme des deux 1er. Donc le troisième terme ne peut être négligé. On obtient :

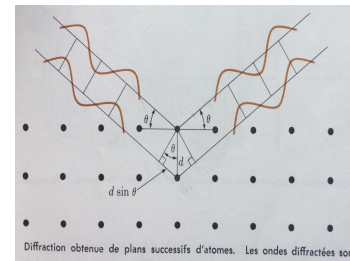
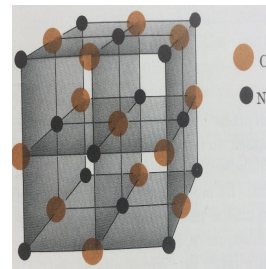
$$C_v = N \frac{\Delta E}{\Delta T} = N \frac{3h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2}(\frac{h\nu}{kT})^2 + \dots} = N \frac{3}{\frac{1}{h\nu} + \frac{1}{kT} + \frac{1}{2} \frac{h\nu}{k^2 T^2} + \dots}$$

Il devient difficile d'interpréter l'influence de la fréquence sur la capacité calorifique. De plus par cette voie directe, on ne montre pas la relation entre la masse et la fréquence. Prenons le produit de la chaleur massique et de la masse moléculaire, la chaleur massique est comme on a vu, l'énergie nécessaire à l'élévation d'un degré par unité de masse, donc, elle est indépendante de la masse, par conséquent de la fréquence, par contre on a déjà la relation entre la masse et la fréquence, selon la théorie du système oscillant des atomes, pour la masse molaire, on obtient :

$$Mm = \frac{m}{n} \stackrel{m=\frac{4k\pi^2}{\nu^2}}{=} \frac{4k\pi^2}{n\nu^2} = \frac{k'}{\nu^2}$$

cette équation a l'avantage de montrer la relation effective entre la masse et la fréquence, mais l'inconvénient de ne pas prouver que seul pour de petites masse la fréquence s'écarte de la valeur usuelle, puisqu'il y a une continuité. Donc considérer que la chaleur massique est indépendante de la masse et de la fréquence, et n'intervient pas dans la relation entre la masse et la fréquence est à priori une fausse hypothèse.

3.8 Lorsqu'on examine un cristal NaCl avec des rayons X de longueur d'onde $0,568 \text{ \AA}$, la première diffractions de Bragg se produit à $\theta = 5^\circ 58'$, et est causée par les plans d'ions qui sont parallèles à la face du réseau cubique à faces centrées. Calculer la distance entre ses plans. Quelle est la plus courte distance entre les noyaux de sodium et de chlore dans le cristal ? Quelle est la plus faible distance entre les noyaux de chlore. La figure 3.7 peut aider à résoudre ce problème.



Solution

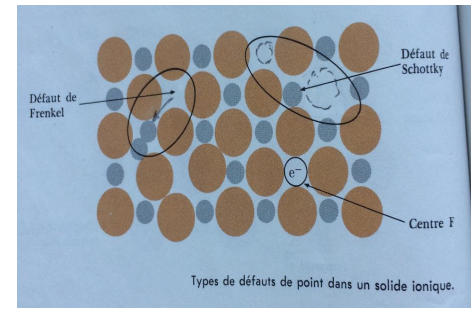
Afin que les ondes diffractées soient constructives, est créent des raies intenses, il fallait que le chemins parcourus par deux ondes parallèles soient proportionnels à la longueur d'onde. Comme on peut le constater sur le schéma de droite, lorsque une onde est réfléchié par l'atome central de la première couche avec un angle d'incidence téta, elle repart avec un même angle. Au point de départ de cet atome, l'onde parallèle pénètre dans la matière et est également réfléchié et parcourt $2d \sin(\text{téta})$, d étant la distance inter-couche, jusqu'à arriver au même niveau que l'onde de la première couche. En posant que cette distance est un multiple de la longueur d'onde, on obtient la relation entre la distance inter-couches, l'angle de réfraction /reflection et la longueur d'onde. On pose pour entier 1. Les autres entiers correspondent aux décalages de 2,3,4 couches. Comme on peut le voir sur le réseau NaI, la distance entre les noyaux contigus de sodium et chlores est la distance inter-couche et la plus faible distance entre les atomes de chlores est la distance diagonale, admettant que le réseau est parfaitement cubique, on la détermine par Pythagore.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \Rightarrow d = d_{Na-Cl} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} = \frac{0.568 \cdot 10^{-10}}{2 \sin(5.966)} = 2.73 \cdot 10^{-10} [m]$$

Valeurs calculées (autres méthodes) et observées : $2.76 \cdot 10^{-10} [m]$ $2.81 \cdot 10^{-10} [m]$

$$d_{Cl-Cl} = \sqrt{d^2 + d^2} = \sqrt{2d^2} = 3.86 \cdot 10^{-10} [m]$$

3.9 en première approximation, les défauts de Schottky et de Frenkel se produisent sans changer le volume d'un cristal. En supposant qu'un cristal de chlorure de sodium, ait la fraction 10^{-3} des atomes (a) de Frenkel et (b) de défauts de Schottky, calculer le changement de densité pour les deux cas à partir de la densité idéale de 2.165 g/cm^3 .



Le défaut de Frenkel est un défaut de position d'un cation dans un interstice, il n'influence pas la masse total, donc la densité du cristal. Le défaut de Schottky correspond à l'absence d'une paire d'anion et cation, le taux de défaut donné est de 1 sur 1000, connaissant la structure du réseau centré de NaCl avec la distance entre deux plans, on calcule le nombre d'atome par unité de volume (1 cm^3 pour simplifier les calculs), puis le taux d'atome effectivement présent dans cette unité de volume, la nouvelle densité qui est le rapport de la fraction massique effectivement présente d'atome de la masse du réseau sans défaut par 1 cm^3 .

En effet, on a trouvé dans le problème précédent cette distance. On sait par ailleurs qu'une maille du réseau contient $1/8 * 8$ atomes, puisqu'un huitième d'atome de chacun des huit atomes des coins se trouve dans la maille, donc on a un atome par maille. Le nombre d'atome dans l'unité de volume est donc simplement le rapport du volume de référence (1 cm^3) par le volume d'une maille cubique :

$$n_{at} = \frac{V}{v_m} = \frac{V}{d^3} = \frac{1 \cdot 10^{-6} [\text{m}^3]}{2.039 \cdot 10^{-29} [\text{m}^3/\text{at.}]} = 4.9 \cdot 10^{22} [\text{at.}]$$

Le Nbr d'atomes présent est déduite du Nbr totale; $n_{Fr1/1000} = n_{at} - \frac{1}{1000} * n_{at} = \frac{999}{1000} * n_{at} = 4.898 \cdot 10^{22}$

Le rapport des deux masses par la densité donne la densité du réseau avec défaut. Mais on voit que ces calculs étaient en fait inutiles, étant donné que le nombre d'atomes est proportionnel au volume de maille (1 : 1) et que chaque volume de maille contient un atome de masse moyenne de Na et Cl, la densité du réseau avec le défaut de Schottky est simplement le rapport d'atome présente par la densité du réseau sans défaut.

$$d_{Fr1/1000} = \frac{999}{1000} * d_0 = 2.163 [\text{g/cm}^3] \Rightarrow \text{la différence de densité} = 0.002 [\text{g/cm}^3]$$

$$(a) = 0 \quad (b) = 0.002 [\text{g/cm}^3]$$

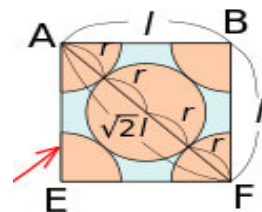
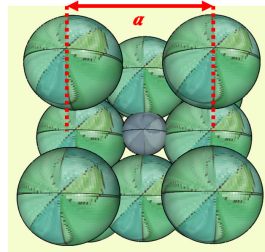
3.10 On trouve qu'un échantillon de sulfure de cuivre a la composition de $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$, à cause de la présence de Cu^{++} dans le réseau. Quel est le rapport de Cu^{++} à Cu^{+} dans ce cristal ?

D'après les données du problème, on a un réseau formé de Cu^{+} et S^{2-} dans lequel le défaut stoechiométrique de Cu^{+} a conduit à une oxydation de certains atome de Cu^{+} en Cu^{++} . Par le principe de neutralité, le réseau est à priori nécessairement formé de mailles contenant 2 atomes de Cu^{+} pour 1 de S^{2-} , mais il y a des lacunes dans les positions de Cu^{+} , entraînant par effet de distribution de charges égales à l'oxydation de certains atomes

de Cu. Par unité de S on a un manque de 0.08 Cu, donc une présence en Cu++ de 0.08. Le rapport est donc simplement :

$$r_{Cu^{++}/Cu^+} = \frac{0.08}{0.92} = 0.08695 \quad \text{ou} \quad 8.7[\%]$$

3.11. Le cuivre a une structure cubique à faces centrées. La longueur du côté de sa maille élémentaire est de 3.61 Å. Quelle est la grosseur de l'atome le plus volumineux qui pourrait se loger dans les interstices du cuivre sans le déformer ?



L'espace disponible au centre de la maille correspond à la longueur du côté déduit de 2 fois le rayon de l'atome de cuivre, puisque une demi-sphère de celui-ci occupe l'intérieur de chaque côté. Par ailleurs, la diagonale sur chaque face est de $4R$. Ces deux relations nous permettent de trouver le diamètre de l'atome que l'on peut intercaler dans la cavité.

$$\begin{cases} d_{face} = 4R = \sqrt{a^2 + a^2} = \sqrt{2a^2} = a\sqrt{2} \Rightarrow R = a\frac{\sqrt{2}}{4} \\ \epsilon_{centre} = a - 2R = a - 2a\frac{\sqrt{2}}{4} = a - a\frac{\sqrt{2}}{2} = a(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}) = a\frac{2-\sqrt{2}}{2} = 1.057\text{\AA} \end{cases}$$

$$r_{\text{atome inclus}} = \frac{\epsilon_{centre}}{2} = 0.528\text{\AA}$$
