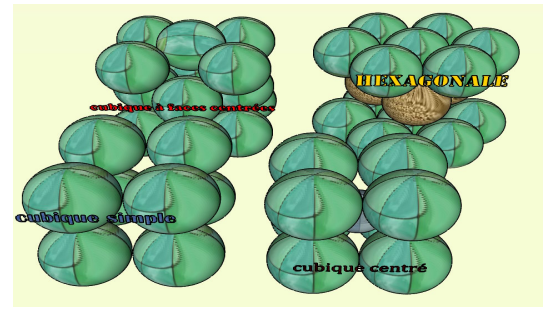


3.1 Plusieurs caractéristiques des réseaux cristallins ne peuvent être appréciés complètement qu'à l'examen d'un modèle tridimensionnel de la structure. On peut construire des modèles de réseaux cristallins pratiques et peu coûteux à partir de boules de gomme et de cure-dents. Construire les modèles des structures cristallines montrées dans ce chapitre.

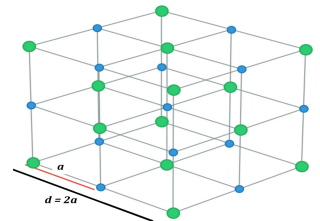
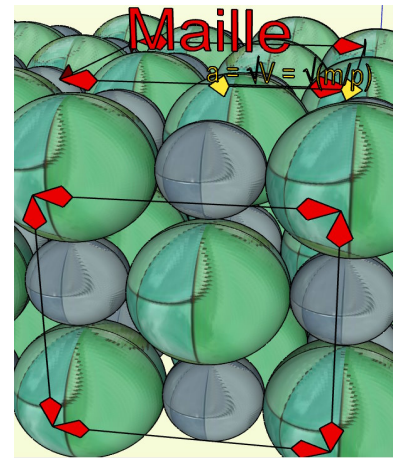


3.2 La densité du chlorure de sodium solide est de 2,165 g / cm³, et le poids de sa mole 58,448 g. Quelles sont les dimensions d'un cube contenant une mole de NaCl solide ? Si la distance entre le centre d'ions Na⁺ et Cl⁻ adjacents est de 2,819 × 10⁻⁸ cm, combien y a-t-il d'ions de chaque charge le long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

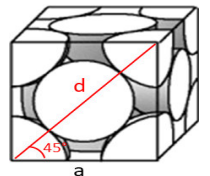
On peut calculer le nombre d'atome d'une sorte en employant la maille élémentaire du réseau. L'unité de la maille est telle que chaque arête comporte un couple de NaCl, donc 2 distances interatomiques. En prenant le Na au centre de l'arête, dans chaque maille, il y a 12 atomes dans les angles et un atome central, chaque Na est partagé entre 4 mailles donc le volume de chaque Na appartenant à la maille est de 1/4, donc le nombre de Na = 1/4 × 12 + 1 = 4. Donc chaque maille comporte 4 atomes de sodium ou chlore et l'arête de la maille (d) est de 2 distances interatom. (2a). Pour obtenir le nombre d'atome, on élève au cube le nombre d'atome par ligne de maille, au total 4x (L/2a) au cube. La longueur du côté étant donné par la racine cubique du volume calculé à partir de la masse molaire et de la densité. Donc on obtient :

$$V = \frac{m}{\rho} = 26.99[\text{cm}^3] \Rightarrow L = V^{1/3} = 2.99[\text{cm}] \quad d = 2a \iff 1\text{Na ou Cl}$$

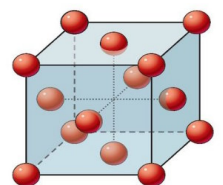
$$\mathcal{N}_a = 4 * \text{Nb at. linéaire}^3 = 4 * \left(\frac{L}{d}\right)_{Na}^3 = 4 * \left(\frac{L}{2\delta_{i-at}}\right)_{Na}^3 = 6.0255 * 10^{23}$$



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 des 14 sphères à 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) :



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

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

$$\text{d'atome par rapport au volume de la maille: } f_{r_{vol}} = \frac{4 * \frac{4}{3}\pi R^3}{16\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

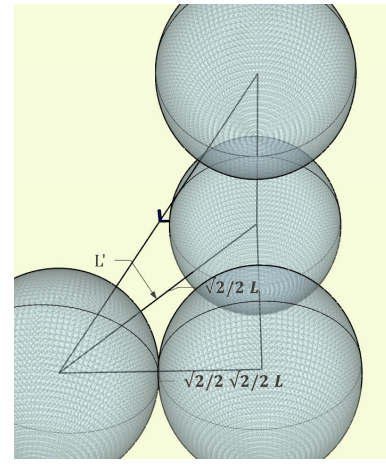
Rép. (manuel) $V = 8(1 + \sqrt{2})^3 R^3 \Rightarrow a = 2R(1 + \sqrt{2}), f_{r_{vol}} = 0.546$

La réponse du manuel semble erronée, en effet, si on pose l pour la diagonale du cube, en employant Pythagore 2 fois on devrait obtenir une diagonale :

$$a = 2R \quad 2a^2 = l'^2 \quad l^2 = l'^2 + a^2 = 3a^2 \Rightarrow l = \sqrt{3a^2} = \sqrt{3 * 4R^2} = 2R\sqrt{3}$$

Avec a erroné on aurait une diagonale de longueur aberrante :

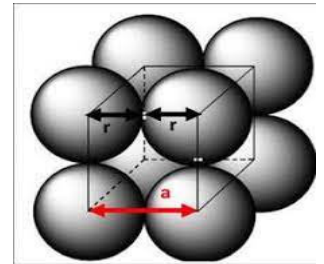
$$l'^2 = 8R^2(1 + \sqrt{2})^2 \quad l^2 = 16R^2(1 + \sqrt{2})^2 \Rightarrow l = \sqrt{16R^2(1 + \sqrt{2})^2} \approx 4R(1 + \sqrt{2})$$



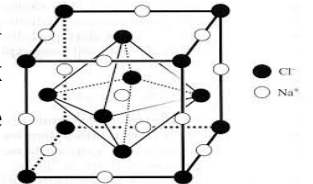
3.4 Un réseau cubique simple est constitué de huit sphères identiques de rayon R qui se touchent et se trouvent au sommets d'un cube. Quel serait le volume du cube qui contiendrait ces huit sphères et quelle serait la fraction de ce volume réellement occupé par les sphères?

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:

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

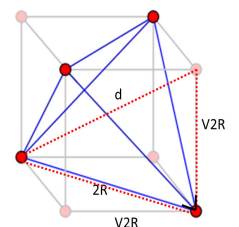


3.5 Les faces du cristal cubique de NaCl de la fig. 3.5(a) sont parallèles à celles du réseau cubique à face centrée de la fig. 3.7. En conséquence, chaque plan du réseau parallèle aux faces du cube contient un nombre égal d'ions Na et Cl-. Cela est-il vrai d'un plan parallèle aux faces octaédriques 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 1 seule sorte d'atome (ici Cl), en reconstituant 1 octaèdre à faces parallèle à celui-ci et décalé d'1 intervalle ionique, on constate que les sommets sont alors occupés par l'autre sorte d'atome (Na). Les faces contiennent donc le même nbre 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.



Connaissant la longueur de la diagonale d'une face, par Pythagore on peut obtenir la longueur de la diagonale du cube. On en déduit le rayon d'un interstice d'après la formule donnée.

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

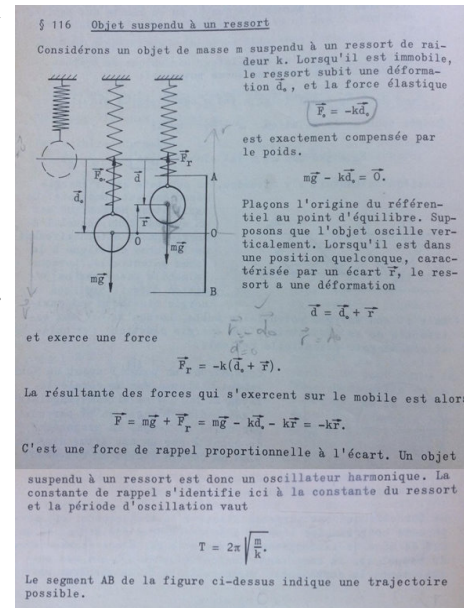
$$R_{interst.} = \frac{R\sqrt{6}}{2} - R = \frac{R\sqrt{3} * 2}{\sqrt{2}\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}}R = \frac{R\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}}R = \frac{R\sqrt{3} - \sqrt{2}}{\sqrt{2}}$$

Encore non résolu 3.7 Un atome vibre 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.

Posons l'équation de Newton pour le système masse ressort et déterminons la fréquence vibratoire. Le système considéré est soumis à la seule force non conservatrice de rappel du ressort, donc l'équation est assez simple, en notant que l'horaire de l'atome considéré comme une masse oscillante peut être représenté par un mouvement sinusoïdal, on montre la relation entre sa fréquence d'oscillation et sa masse:

$\bar{F} = -k\bar{x} = m\bar{a} = m \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = m \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial t^2}$ avec $\bar{x} = A \sin(\theta) = A \sin(\omega t) \Rightarrow$
l'angle θ étant donné par le produit du temps et d'un rapport de perturbation par unité de temps, c'est à dire de fréquence ciculaire (pulsation), on peut aussi montrer que la fréquence oscillatoire est inversement proportionnelle à la masse comme mentionné dans l'énoncé:

$$-Am\omega^2 \sin(\omega t) = -kA \sin(\omega t) \Rightarrow \omega^2 = \frac{k}{m} \Rightarrow \omega = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{k}{m}} \Rightarrow \nu = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \rightarrow \nu \propto \frac{1}{m}$$



Il faut maintenant montrer que la capacité caloridique est plus faible que 6 cal./mole pour les petits atomes à Tamb. 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, $C_p = C_m * M_m$). 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. Etant donné que la masse molaire est une constante indépendante de la température, la seule variable liée à la capacité calorifique est la chaleur massique. Lorsque l'on développe le rapport de la variation de l'énergie par unité de température, mise en équation de la capacité calorifique même, en tenant compte de la statistique de Plank (v images du développement du cours ci-dessous) et du principe d'énergie quantifiée, on constate que ce postulat est vrai lorsque la température est très grande, mais non à basse température; dans les formules en remplaçant des variables par des séries, on arrive par approximation à ces résultats.

Pour les basses températures, 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 (v. développ. 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.

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

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

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.

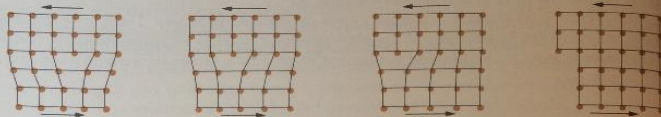


FIG. 3.37 Le mouvement de dislocation de bord sous l'effet d'un cisaillement.

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. A 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. A 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.

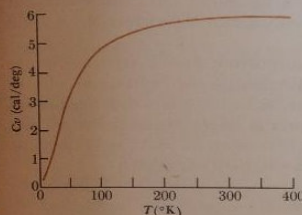


FIG. 3.38 Capacité calorifique de l'argent à volume constant, C_v .

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

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

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.

A 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

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

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

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

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:

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

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

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-n h \nu / kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n h \nu / kT}}. \quad (3.3)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n h \nu / kT} &= \sum_{n=0}^{\infty} y^n = 1 + y + y^2 + y^3 + \dots \\ &= \frac{1}{1-y}. \end{aligned}$$

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):

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

Une fois de plus, cette dernière étape peut se vérifier par une division algébrique. L'équation (3.3) devient maintenant

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

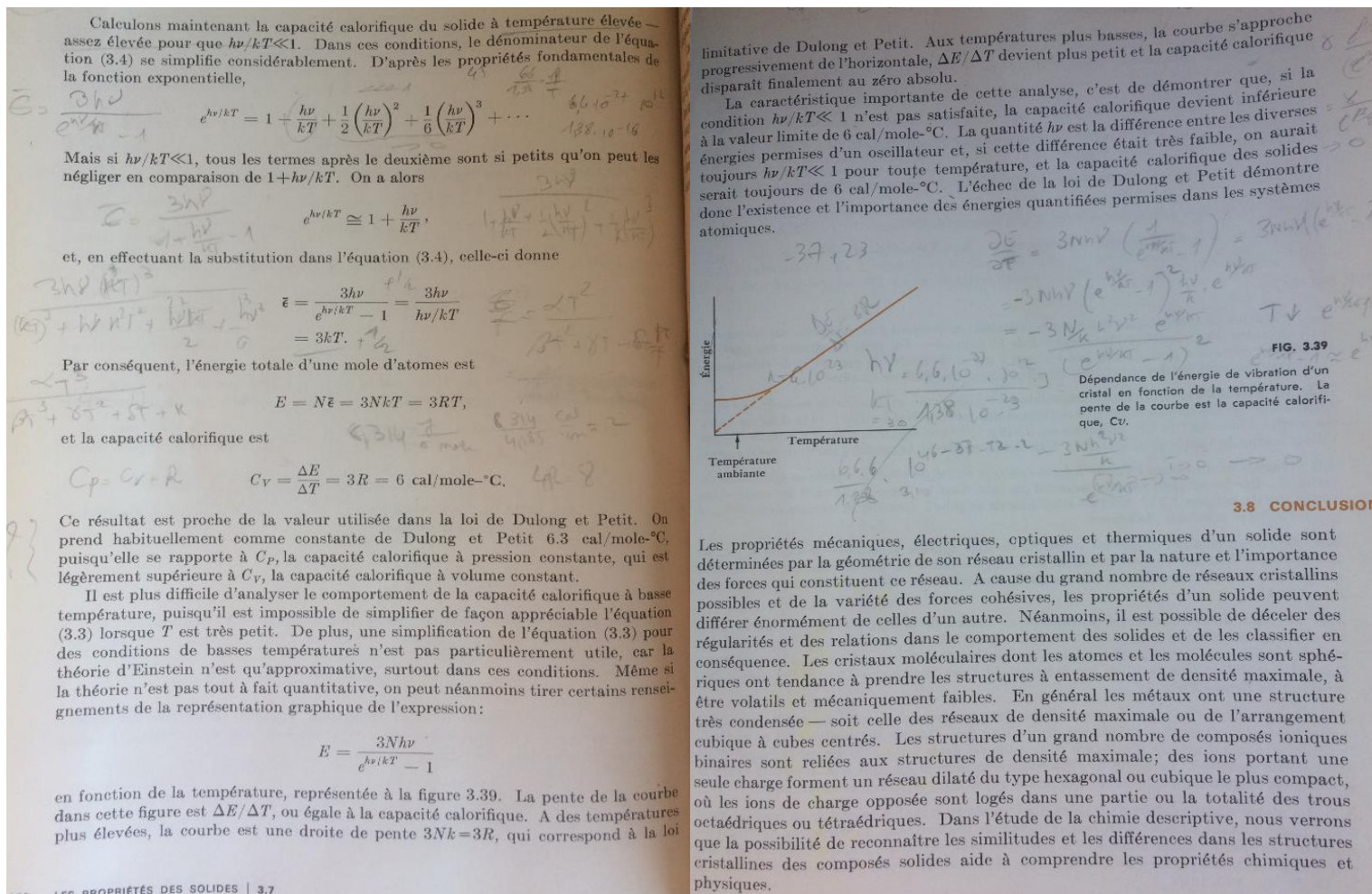
La multiplication du numérateur et du dénominateur par $e^{h\nu/kT}$ donne

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

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.



$$\begin{aligned}
 & \lim_{T \rightarrow 0} T^2 e^{\beta^2 T^{-2}} e^{-\beta T^{-1}} = \lim_{T \rightarrow 0} T^2 e^{\frac{\beta^2}{T^2}} e^{-\frac{\beta}{T}} = \lim_{T \rightarrow 0} T^2 \left(1 + \frac{\beta^2}{T^2} + \frac{\beta^4}{2T^4} + \frac{\beta^8}{6T^8} + \frac{\beta^{16}}{24T^{16}} + \frac{\beta^{32}}{120T^{32}} \dots \right) \\
 & * \left(1 - \frac{\beta}{T} + \frac{\beta^2}{2T^2} - \frac{\beta^3}{6T^3} + \frac{\beta^4}{24T^4} - \frac{\beta^5}{120T^5} \dots \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(T^2 + \beta^2 + \sum \frac{\beta_i}{T} \dots \right) \left(1 - \sum \frac{\beta_j}{T^j} \dots \right) \\
 & \approx (\kappa \pm \infty) = \pm \infty \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{T^2}{e^{\beta T^{-1}}} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{T^2}{\frac{\beta}{eT}} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{T^2}{\frac{\beta}{eT}} = \frac{0}{\frac{\beta}{e0}} \rightarrow \frac{0}{\infty} = 0
 \end{aligned}$$

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 $\approx 0^\circ\text{K}$ 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 a montré plus haut que la fréquence est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse. 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. $\nu = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \propto \frac{1}{\sqrt{m}} \Rightarrow m \searrow \Rightarrow \nu \nearrow$ 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 :

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

Le 3ème terme représente le 8 % du 2ème. et 1% de la somme des deux 1er, en négligeant le 3ème terme:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots \approx 1 + \frac{h\nu}{kT} \Rightarrow E = 3N\bar{\epsilon} = \frac{3Nh\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = 3NkT \Rightarrow C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk$$

Avec un calcul rigoureux, on a :

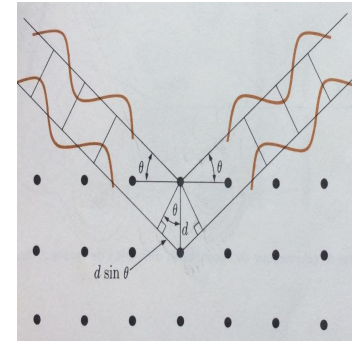
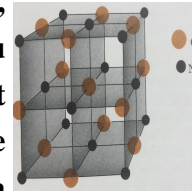
$$(2) C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N \frac{\partial \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}}{\partial T} = \frac{-3Nh\nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} \frac{-h\nu}{kT^2} e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{3Nh^2\nu^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{kT^2 \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} = \frac{3Nh^2\nu^2}{kT^2 \left(e^{\frac{h^2\nu^2}{k^2T^2}} e^{\frac{-h\nu}{kT}} - 2 + e^{\frac{-h\nu}{kT}}\right)}$$

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, tirée de l'éq. de Newton, à partir de la masse molaire, on peut remplacer la fréquence dans (2) :

$$(1) Mm = \frac{m}{n} \stackrel{m = \frac{k}{4\pi^2\nu^2}}{=} \frac{k}{4\pi^2 n \nu^2} \Rightarrow \nu^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{k}{Mn} \quad (1) > (2) \Rightarrow C_v \stackrel{N = N_a}{=} \stackrel{n=1}{=} \frac{3N_a h^2}{4\pi^2 M T^2 \left(e^{\frac{h^2}{4\pi^2 k M T^2}} e^{\frac{-h}{2\pi\sqrt{kMT}}} - 2 + e^{\frac{-h}{2\pi\sqrt{kMT}}} \right)}$$

cette nouvelle équation a l'avantage de montrer la relation effective entre la masse et la capacité calorifique, mais l'inconvénient de ne pas prouver à priori que seules pour de petites masses la capacité s'écarte de la valeur usuelle, puisqu'il y a une continuité. Pour le vérifier, on établit la courbe de fonction entre ces 2 variables en posant par exemple pour $T=300^\circ\text{K}$ et pour $n=1$ mole et $N = N_a$ dans l'équation développée à 3 ordres. Cependant on trouve que le terme entre parenthèse approxime 0 et que elle n'a aucun lien avec la formule approximée ci-haut??

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.



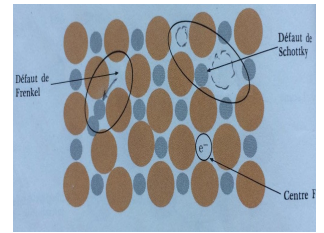
Afin que les ondes diffractées soient constructives et créent des raies intenses, il aurait fallu que le chemins parcourus par deux ondes parallèles soient proportionnels à la longueur d'onde. Comme on peut le constater sur le schéma de droite, lorsque une onde est réfléchiée par l'atome central de la 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 réfléchiée et parcourt $2d \sin(\theta)$, d étant la distance inter-couche, jusqu'à arriver au même niveau que l'onde de la première couche (parallèle). 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 NaCl, la distance entre les noyaux contigus de sodium et chlores est celle de l'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/cm³.



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. a) $\Delta\delta = 0$

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 peut calculer le nombre d'atomes par unité de volume (1cm³ pour simplifier les calculs), puis le taux d'atomes effectivement présent dans cette unité de volume , la nouvelle densité est le rapport de la masse d'atomes effectivement présents par 1 cm³, la différence nous donne la valeur recherchée.

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, $12 * 1/4$ atomes , $1/2 * 6$ atomes et 1 atome central, puisqu'un huitième d'atome de chacun des huit atomes des coins se trouve dans la maille , 12 quarts d'atomes au centres des arrêtes, 6 demi-atomes sur les centres des faces et un atome central, donc on a 8 atomes par maille. Le nombre d'atome dans l'unité de volume est donc 8 X le rapport du volume de référence (1cm³) par le volume d'une maille cubique dont l'arrête a été calculée dans l'ex. précédent:

$$n_{at} = \frac{8V}{v_m} = \frac{8V}{(2d)^3} = \frac{8 * 10^{-6}[m^3]}{1.63.10^{-28}[\frac{m^3}{at.}]} = 4.9.10^{22}[at.]$$

Le Nbr d'atomes présent est déduite du Nbr totale; $n_{Fr1/1000} = n_{at} - \frac{1}{1000} * n_{at} = \frac{999}{1000} * n_{at} = 4.8987.10^{22}$

La différence des 2 valeurs donne le nombre d'atome manquant. On doit maintenant calculer la masse moyenne de l'unité d'atome, on calcule la masse molaire moyenne que l'on divise par le nombre d 'Avogadro. La différence des produits de la masse unitaire par le volume unitaire nous donne la différence de densité;

$$M_{moy} = \frac{M_{Cl} + M_{Na}}{2} = 29.22[\frac{g}{mole}] \quad d_{Mat} = \frac{M_{moy}}{\mathcal{N}_a} \frac{\Delta_{Nat}}{V_u} = \frac{29.22[\frac{g}{mole}]}{6.022 * 10^{23}[\frac{at.}{mole}]} * 4.9.10^{19}[\frac{at.}{cm^3}] = 0.00238[\frac{g}{cm^3}]$$

Mais on voit que ces calculs étaient en fait inutiles, étant donné que le nombres 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 présent par la densité du réseau sans défaut. La différence entre les densité est alors simplement calculé. $d_{Fr1/1000} = \frac{999}{1000} * d_0 = 2.163[g/cm^3] \Rightarrow \underline{\Delta_d = 2.165 - 2.163835[g/cm^3] = 0.002165[g/cm^3]}$

REM: La différence entre les 2 valeurs obtenues par les 2 méthodes est de l'ordre de 10 %. Dans les deux méthodes , on a calculé la différence de densité du cristal sur la moyenne des masses atomiques, donc le traitement pour les 2 est équivalent, dans la seconde méthode le rapport de défaut concerne le nombre d'atome, mais s'applique à une masse volumique, donc à la masse moyenne entre Cl et Na. Si la formulation de la 1ère méthode est correcte, cette différence ne s'exlique pas avec évidence. L'auteur indique pour valeur 0.002.

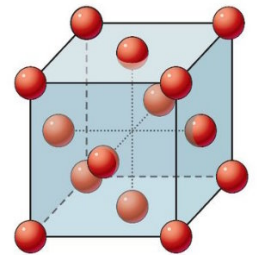
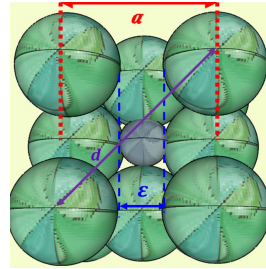
3.10 On trouve qu'un échantillon de sulfure de cuivre a la composition de $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$, à cause de la présence de Cu^{++} dans le réseau. Quel est le rapport de Cu^{++} à Cu^+ dans ce cristal?

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^{++} , eu égard à la neutralité électrique et le rapport moyen inférieur à 2 entre les 2 atomes. 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 avec des lacunes dans les positions de Cu^+ , entraînant un défaut de charge positive qui est compensée par effet de distribution de charges égales par l'oxydation de certains atomes en Cu^{2+} .

Par unité de S on a un manque de 0.08 Cu relativement à un réseau Cu_2S ne contenant que des Cu^+ , donc 1.92 Cu. Mais sur cette quantité moyenne il y a une part de Cu^{2+} , c'est la part manquante à l'équation stoechiométrique, donc une présence en Cu^{++} de 0.08. Le rapport est donc simplement :

$$r_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+} = \frac{0.08}{1.92 - 0.08} = 0.0434 \quad \text{ou} \quad 4.34[\%]$$

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 horizontal 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.

$$\begin{cases} d_{\text{face}} = 4R = \sqrt{a^2 + a^2} = \sqrt{2a^2} = a\sqrt{2} \Rightarrow R = a\frac{\sqrt{2}}{4} = 1.27\text{\AA} \\ \epsilon_{\text{centre}} = a - 2R = a - 2a\frac{\sqrt{2}}{4} = a - a\frac{\sqrt{2}}{2} = a(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}) = a\frac{2-\sqrt{2}}{2} = 1.057\text{\AA} \end{cases}$$

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

Bien que l'espace diagonal d'une face soit égal à $2R$, l'espace disponible à un atome central est bien plus petit, limité par les atomes centraux des faces.