

Solides cristallins

SAVOIR-FAIRE

Savoir-faire 1 - Établir les caractéristiques de la maille cubique face centrée

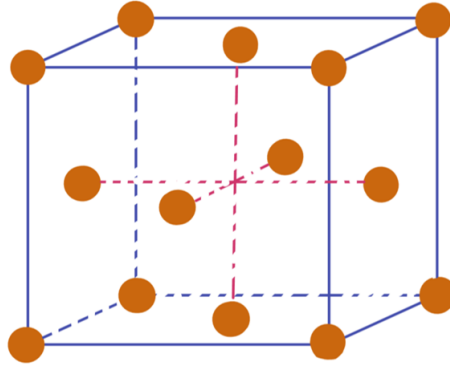


FIGURE 1 : Maille cubique à faces centrées

Une maille CFC possède 8 atomes à ses sommets comptant chacun pour $1/8$ et 6 atomes sur ses faces comptant chacun pour $1/2$, ce qui donne une multiplicité de :

$$Z = \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$$

La coordinence d'un atome est le nombre de ses plus proches voisins.

Considérons un atome sur une face de la maille. Ses plus proches voisins sont situés sur les sommets de cette face ainsi que les atomes au centre des 8 faces encadrant l'atome considéré. Tout cela donne une coordinence de 12.

Tous les atomes d'une telle structure sont équivalents de ce point de vue là, la coordinence de la maille est donc de 12.

La masse volumique de l'espèce est donnée par :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \times m_{\text{motif}}}{a^3}$$

avec m_{maille} la masse d'une maille, V_{maille} le volume de la maille, m_{motif} la masse d'un motif et a le paramètre de la maille.

On sait que $m_{\text{motif}} = \frac{M}{\mathcal{N}_A}$ avec M la masse molaire de l'espèce considérée et \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro.

Ainsi :

$$\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3}$$

La compacité d'une structure est donnée par :

$$C = \frac{V_{\text{matière}}}{V_{\text{maille}}}$$

Avec $V_{\text{matière}}$ le volume de matière dans une maille soit, en notant r le rayon d'un motif :

$$C = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

Or, dans une CFC, la tangence se fait sur la diagonale d'une face du cube.

Ainsi, la longueur d'une diagonale étant de $\sqrt{2}a$, et la diagonale accueillant 4 rayons, on peut en déduire la relation suivante :

$$4r = \sqrt{2}a$$

La compacité est donc de

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi}{16\sqrt{2}} = 0,74$$

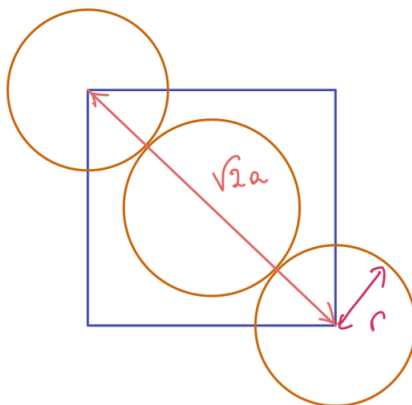


FIGURE 2 : Condition de tangence sur une structure CFC

Les sites octaédriques sont situés au milieu des arêtes du cube et au centre du cube. Il y a donc un site au centre et 12 comptant pour 1/4, soit 4 sites en tout. Étant donnée la condition de tangence sur les faces, on peut en déduire que le site octaédrique est contraint ainsi :

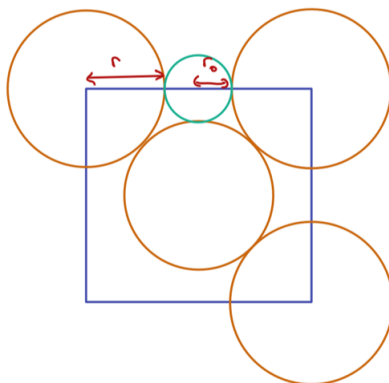


FIGURE 3 : Construction donnant la contrainte sur le rayon r_o

On en déduit donc que : $2r + 2r_o = a$. On a toujours la relation liant r et a : $2\sqrt{2}r = a$. Ainsi :

$$r_o = \sqrt{2}r - r \quad \text{soit} \quad r_o = (\sqrt{2} - 1)r$$

Les sites tétraédriques sont situés aux centres des cubes obtenus par la division en 8 sous-cubes de la maille initiale. Il y a donc 8 sites en tout. Étant donnée la condition de tangence sur les faces, on peut en déduire que le site tétraédrique est contraint ainsi : On en déduit donc, sur la diagonale d'un petit cube : $2r + 2r_t = \sqrt{3}a/2$.

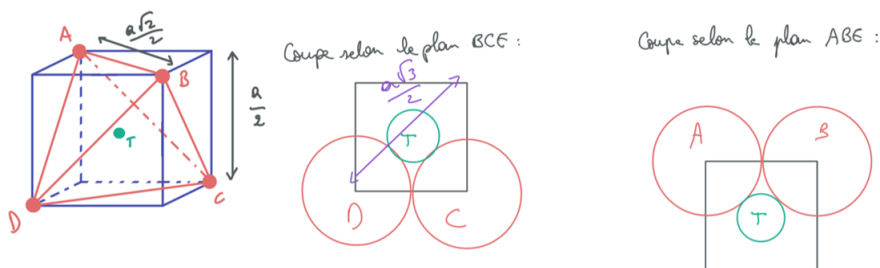


FIGURE 4 : Construction donnant la contrainte sur le rayon r_t

On a toujours la relation liant r et a : $r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$. Ainsi :

$$r_t = \frac{a\sqrt{3}}{2} - r \quad \text{soit} \quad r_t = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) r$$

Savoir-faire 2 - Établir les caractéristiques de la maille cubique centrée

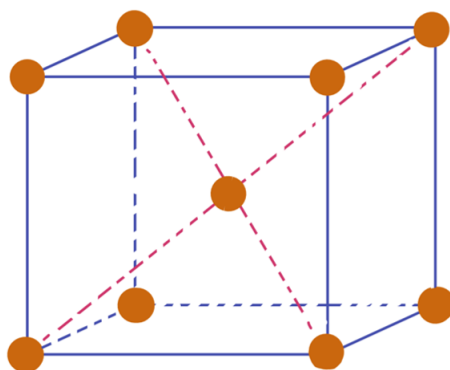


FIGURE 5 : Maille cubique centrée

Une maille CC possède 8 atomes à ses sommets comptant chacun pour 1/8 et 1 atome en son centre (comptant pour 1), ce qui donne une multiplicité de :

$$Z = \frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$$

La coordinence d'un motif est le nombre de ses plus proches voisins.

Considérons le motif du centre du cube. Ses plus proches voisins sont situés sur les sommets du cube à une distance $\frac{\sqrt{3}}{2}a$, soit la moitié de la grande diagonale du cube. En effet, les motifs situés aux centres des autres mailles, sont situés plus loin, à une distance de a . On en déduit ainsi une coordinence de 8.

Les motifs aux sommets sont également plus proches des motifs aux centres des cubes et sont entourés de 8 également, la coordinence de la maille est donc de 8.

La masse volumique de l'espèce est donnée par :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \times m_{\text{motif}}}{a^3}$$

avec m_{maille} la masse d'une maille, V_{maille} le volume de la maille, m_{motif} la masse d'un motif et a le paramètre de la maille.

On sait que $m_{\text{motif}} = \frac{M}{N_A}$ avec M la masse molaire de l'espèce considérée et N_A le nombre d'Avogadro.

Ainsi :

$$\rho = \frac{2M}{N_A a^3}$$

La compacité d'une structure est donnée par :

$$C = \frac{V_{\text{matière}}}{V_{\text{maille}}}$$

Avec $V_{\text{matière}}$ le volume de matière dans une maille soit, en notant r le rayon d'un motif :

$$C = \frac{Z \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3}$$

Or, dans une CC, la tangence se fait (entre plus proches voisins) sur la grande diagonale du cube.

Ainsi, la longueur de la grande diagonale étant de $\sqrt{3}a$, et cette diagonale accueillant 4 rayons, on peut en déduire la relation suivante :

$$4r = \sqrt{3}a$$

La compacité est donc de

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi \times 64}{3\sqrt{3}} = 0,68$$

La valeur de la compacité n'étant pas de 0,74, la structure n'est pas compacte !

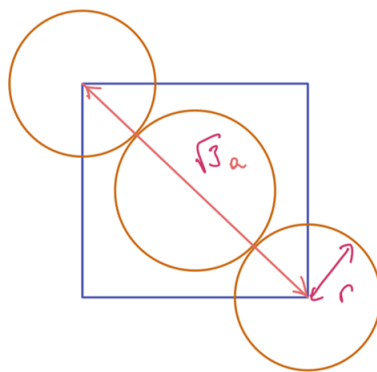


FIGURE 6 : Condition de tangence sur une structure CC

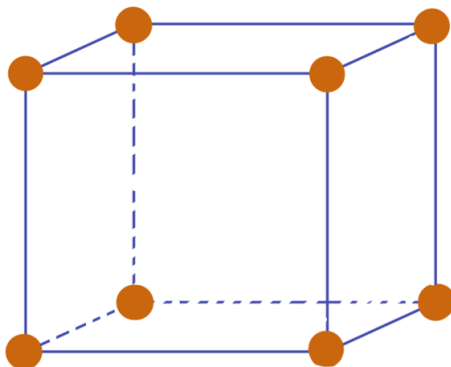


FIGURE 7 : Maille cubique simple

Savoir-faire 3 - Établir les caractéristiques de la maille cubique simple

Une maille CS possède 8 atomes à ses sommets comptant chacun pour 1/8, ce qui donne une multiplicité de :

$$Z = \frac{1}{8} \times 8 = 1$$

La coordinence d'un motif est le nombre de ses plus proches voisins.

Considérons un motif à un sommet. Ses plus proches voisins sont donc les sommets desquels il est séparé par un côté du cube, soit d'une distance a . Un sommet étant le point d'intersection de 6 côtés, on en déduit donc que la coordinence de ce motif est de 6.

Tous les motifs sont équivalents ici, donc la coordinence d'une telle structure est de 6.

La masse volumique de l'espèce est donnée par :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \times m_{\text{motif}}}{a^3}$$

avec m_{maille} la masse d'une maille, V_{maille} le volume de la maille, m_{motif} la masse d'un motif et a le paramètre de la maille.

On sait que $m_{\text{motif}} = \frac{M}{N_A}$ avec M la masse molaire de l'espèce considérée et N_A le nombre d'Avogadro.

Ainsi :

$$\rho = \frac{M}{N_A a^3}$$

La compacité d'une structure est donnée par :

$$C = \frac{V_{\text{matière}}}{V_{\text{maille}}}$$

Avec $V_{\text{matière}}$ le volume de matière dans une maille soit, en notant r le rayon d'un motif :

$$C = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

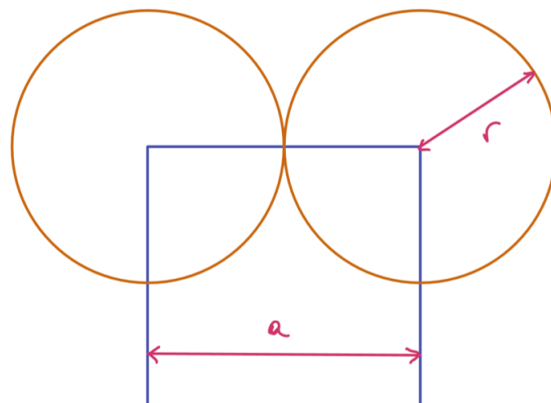


FIGURE 8 : Condition de tangence sur une structure CS

Or, dans une CS, la tangence se fait (entre plus proches voisins) sur un côté du cube. Ainsi, la longueur d'un côté étant de a , et ce côté accueillant 2 rayons, on peut en déduire la relation suivante :

$$2r = a$$

La compacité est donc de

$$C = 4 \times \frac{4}{3}\pi \times r^3 = 0,52$$

La valeur de la compacité n'étant pas de 0,74, la structure n'est pas compacte !

Savoir-faire 4 - Établir les caractéristiques d'un cristal ionique

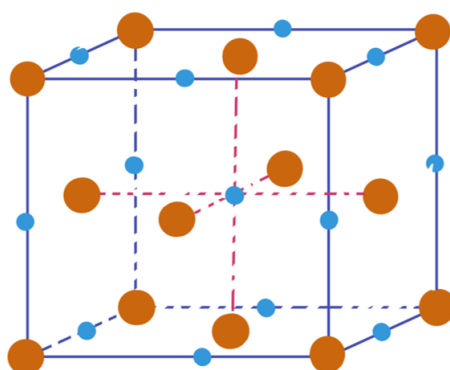


FIGURE 9 : Maille d'un cristal ionique. Les sommets sont occupés par des cations (orange) tandis que les sites octaédriques sont occupés par des anions (bleu).

Les cations cristallisant selon une CFC, on en déduit que la multiplicité des cations est de 4 (le raisonnement est à mener à nouveau mais vous l'avez en SF1).

Les anions sont situés sur les sites octaédriques, il y en a donc 4 aussi (raisonnement identique au SF1 encore une fois).

On remarque qu'il y a autant de cations que d'anions. On en déduit donc que le nombre de charges des anions est le même que celui des cations (on n'a pas 2- et +) pour assurer la neutralité de l'ensemble.

Pour évaluer la coordinence (anions/cations) il faut déterminer le nombre de plus proches voisins de chaque type d'ions. Au vu de la cristallisation, les anions et cations sont tout à fait équivalents car les sites octaédriques d'une CFC forment à leur tour une CFC, donc on peut ne considérer qu'un type d'ion et généraliser.

Considérons un cation placé sur une face. Il est situé à une distance $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ des cations aux sommets et à une distance $\frac{a}{2}$ des anions situés sur les arêtes et au centre du cube. Leurs plus proches voisins sont donc des anions. Chaque cation est entouré par 4 anions sur des arêtes et deux au centre des deux mailles auquel le cation appartient. La coordinence des cations (et donc des anions) est de 6.

On note ainsi la coordinnence de la structure $(6,6)$.

Dans une telle structure, la tangence est faite sur l'arête de la maille (les anions et cations sont plus proches voisins → attention, on n'utilise pas la condition pour une CFC habituelle bêtement) :

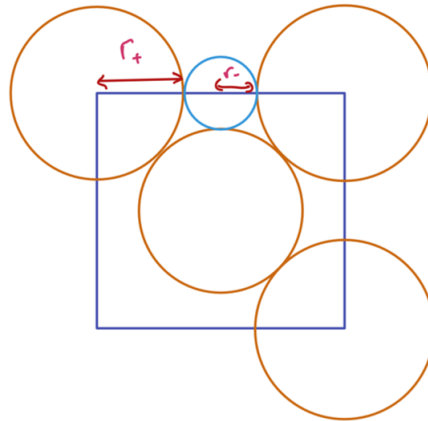


FIGURE 10 : Condition de tangence pour un cristal ionique. Le schéma est un peu erroné car, justement, les cations ne sont pas tangents !

Le schéma ci-dessus nous permet d'écrire que :

$$a = 2r_+ + 2r_-$$

La masse volumique de l'espèce est donnée par :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z_+ \times m_{\text{motif cation}} + Z_- \times m_{\text{motif anion}}}{a^3}$$

avec m_{maille} la masse d'une maille, V_{maille} le volume de la maille, m_{motif} la masse d'un motif et a le paramètre de la maille.

On sait que $m_{\text{motif cation/anion}} = \frac{M_{\pm}}{\mathcal{N}_A}$ avec M_{\pm} la masse molaire de l'anion ou du cation considéré et \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro.

Ainsi :

$$\rho = 4 \frac{M_+ + M_-}{\mathcal{N}_A a^3}$$

La compacité d'une structure est donnée par :

$$C = \frac{V_{\text{matière}}}{V_{\text{maille}}}$$

Avec $V_{\text{matière}}$ le volume de matière dans une maille soit :

$$C = \frac{Z_+ \times \frac{4}{3}\pi r_+^3 + Z_- \times \frac{4}{3}\pi r_-^3}{a^3} = \frac{16}{3} \pi \frac{r_+^3 + r_-^3}{a^3}$$

Il faut connaître les rayons des ions pour conclure car la condition de tangence ici, ne permet pas d'aboutir.