

STRUCTURES CRISTALLINES - corrigé des exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Compacité du graphite

1. • Pour tenir compte du décalage des plans successifs, on peut représenter le réseau à partir de mailles hexagonales de hauteur $2d$ (bien que cela ne soit pas nécessaire).

• Le volume d'une maille est $V = 2Sd$ où $S = 6 \cdot \frac{1}{2} a \cdot a \frac{\sqrt{3}}{2}$ est la surface hexagonale (six triangles équilatéraux), c'est-à-dire : $V = 3\sqrt{3}a^2d$.

• Chaque maille contient $1 + \frac{3}{3} + \frac{12}{6} = 4$ atomes (un au centre, trois au milieu d'arêtes latérales et 12 sommets) correspondant à un volume $v = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3$ avec $R = \frac{a}{2}$; ainsi $v = \frac{2}{3}\pi a^3$.

• La compacité est donc : $c = \frac{v}{V} = \frac{2\pi}{9\sqrt{3}} \frac{a}{d} = 0,17$ (nettement inférieure à celle du diamant).

♦ remarque : cette compacité est en fait un peu sous-estimée dans la mesure où le calcul du volume v devrait être effectué avec un rayon intermédiaire entre le rayon atomique et le rayon covalent.

2. • La masse des atomes d'une maille est $m = \frac{4 M(C)}{N_A}$ donc la masse volumique est : $\mu = \frac{m}{V} = \frac{4 M(C)}{V N_A} = 2,29 \text{ g.cm}^{-3}$.

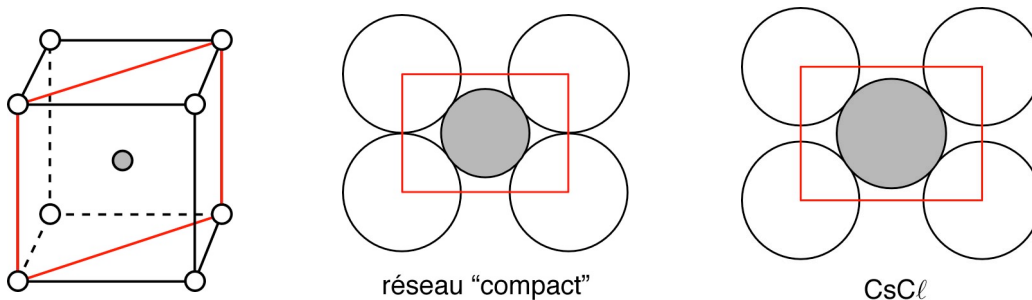
II. Interstices cubiques

• Dans un réseau cfc de Cl^- (les plus gros), il y a autant d'interstices octaédriques que de Cl^- ; la stœchiométrie de CsCl serait donc en accord avec la première hypothèse.

• Dans un réseau c.f.c. compact de Cl^- (les plus gros), le rayon des interstices octaédriques est : $r_o = r(\text{Cl}^-) \cdot (\sqrt{2} - 1) = 75 \text{ pm} < r(\text{Cs}^+)$; la séparation des ions Cl^- par l'insertion des Cs^+ serait donc respectée, ce qui rend possible la première hypothèse.

• L'écartement ainsi obtenu serait toutefois très important, au détriment de la stabilité ; la structure réelle est un réseau cubique simple de Cl^- dont tous les interstices cubiques sont occupés par des Cs^+ .

• En effet, le réseau cubique simple contient des sites cubiques : un interstice cubique au centre de la maille élémentaire unitaire, soit un site par atome ; or, l'écartement est plus faible pour CsCl sous forme d'un réseau cs d'ions Cl^- dont tous les interstices cubiques sont occupés par des ions Cs^+ .



• La taille des interstices peut se calculer en considérant un plan diagonal au cube :

♦ le rectangle diagonal au cube a pour longueur $L = \ell \sqrt{2}$ et pour largeur (hauteur) $\ell = 2R$, distance entre plus proches voisins du réseau cs "compact" (c'est-à-dire ce qu'il serait en l'absence de la séparation imposée par l'occupation des interstices) ;

♦ le rayon des interstices est : $r_c = \frac{D}{2} - R$ avec $D = \ell \sqrt{3}$ et donc : $r_c = R \cdot (\sqrt{3} - 1) \approx 133 \text{ pm}$

pour un réseau cs "compact" d'ions Cl^- ;

♦ on vérifie que les ions Cs^+ sont un peu plus gros, ce qui sépare un peu les ions Cl^- , mais moins que cela ne serait avec un réseau cfc.

♦ remarque : le réseau des Cs^+ est aussi cs, avec les Cl^- dans ses sites cubiques, mais cette interprétation ne justifie pas la relation entre les rayons (les gros ions sont toujours plus gros que les interstices entre les petits ions).

III. Interstices cubiques

• Dans un réseau c.f.c. de Ca^{2+} , il y a deux fois plus d'interstices tétraédriques que de Ca^{2+} ; la stœchiométrie de CaF_2 serait donc en accord avec la première hypothèse.

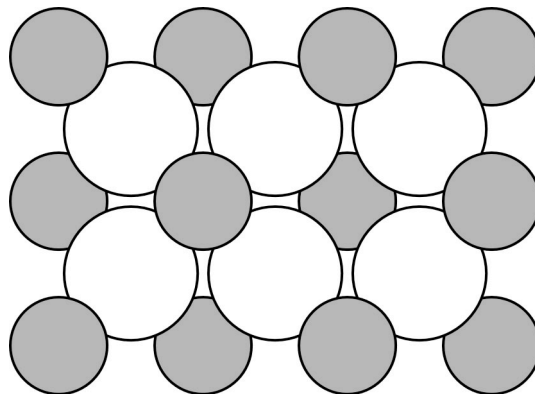
• Dans un réseau c.s. de F^- , il y a autant d'interstices cubiques que de F^- ; la stœchiométrie de CaF_2 serait donc aussi en accord avec la deuxième hypothèse.

• Dans un réseau c.f.c. compact d'ions Ca^{2+} (les plus petits), le rayon des interstices tétraédriques est $r_t = r(\text{Ca}^{2+}) \cdot \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 22 \text{ pm} \ll r(\text{F}^-)$; la séparation des ions Ca^{2+} par l'insertion des F^- serait donc respectée (comme on pouvait s'y attendre), ce qui rend possible la première hypothèse.

• Dans un réseau c.s. "compact" de F^- (les plus gros), le rayon des interstices cubiques est par contre $r_c = r(\text{F}^-) \cdot (\sqrt{3} - 1) = 99 \text{ pm} \approx r(\text{Ca}^{2+})$; la séparation des ions F^- par l'insertion des Ca^{2+} serait donc à peu près respectée (aux incertitudes près), ce qui rend éventuellement possible la seconde hypothèse.

• L'écartement obtenu dans la première hypothèse semble très important, et on peut se demander si ce n'est pas au détriment de la stabilité ; mais cela n'est pas une "bonne question" car l'écartement semble toujours important quand on cherche à insérer les gros ions entre les petits.

• Au contraire, il est intéressant de remarquer que les deux hypothèses envisagées correspondent exactement à la même structure : cela montre bien l'importance, pour obtenir un raisonnement correct, du choix de l'ordre dans lequel on considère les deux types d'ions.



B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

IV. Compacité de la glace

1.a. • Le modèle de Slater donne pour rayons atomiques : $r(\text{H}) = 52,9 \text{ pm}$ et $r(\text{O}) = 46,5 \text{ pm}$. La somme des rayons atomiques est : $r(\text{H}) + r(\text{O}) = 99,4 \text{ pm}$ comparable à la longueur de liaison $d(\text{O-H}) = 99 \text{ pm}$.

1.b. • Le modèle de Slater donne pour rayons ioniques : $r(\text{H}^+) \approx 0$ (il n'y a pas d'électron et la taille du noyau est négligeable) et $r(\text{O}^{2-}) = 55 \text{ pm}$. La somme des rayons atomiques est visiblement incompatible avec la longueur de liaison ; bien que la liaison soit polarisée et que le modèle de Slater soit approximatif, on peut en conclure que le modèle ionique est probablement peu approprié.

1.c. • La somme des rayons covalents est : $r(\text{H}) + r(\text{O}) = 114 \text{ pm}$, supérieure à la longueur de liaison $d(\text{O-H}) = 99 \text{ pm}$. Compte tenu du fait que les “rayons” covalents tiennent compte du recouvrement des orbitales lors de la mise en commun des électrons formant les liaisons, cela suggère que le recouvrement est plus important dans les liaisons O-H que dans les liaisons H-H et O-O.

1.d. • La polarisation “complète” donnerait : $p' = 2 |q_e| d(\text{O-H}) \cos(52,5^\circ) = 19,3 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ donc la proportion de polarisation est environ : $\frac{p}{p'} \approx 0,32$.

1.e. • .

2. • .