

PHY2301P - Molécules et Cristaux - Chapitre 3

Exercice 1 : Structure cristalline du plomb

Le plomb ($M_{\text{Pb}} = 207, 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (CFC) de paramètre de maille $a = 495 \text{ pm}$. Les atomes occupent les sommets et le centre des faces d'une maille cubique.

1. Quel type de liaison est mis en jeu ? Donner les caractéristiques d'une telle liaison ?
2. Calculer le rayon métallique R_{Pb} du plomb, c'est-à-dire la moitié de la distance entre deux atomes de Pb les plus proches.
3. Définir et calculer la compacité C de la structure cubique à faces centrées.
4. Calculer la masse volumique ρ .

Réponse :

1. Liaison mis en jeu :

Pour un métal, les électrons de valence des atomes de métal sont délocalisés. Ils ont assez d'électrons sur tout le solide donc les noyaux peuvent être vus quasiment comme une structure régulière d'ions $[X]^+$. Donc la liaison est "communautaire" due à l'interaction entre les cations et les électrons (forces coulombienne).

Conséquences :

- électrons délocalisés \rightarrow bonne conduction électrique (et thermique) ; pouvoir réflecteur
- liaison communautaire \rightarrow énergie de cohésion élevée
- liaison forte + structure ordonnée \rightarrow structure compacte et dense \rightarrow métal résiste bien mécaniquement aux déformations
- les métaux donnent facilement des cations

2. Dans une structure cubique à faces centrées, les atomes (assimilés à des boules de rayon identique) se touchent par la diagonale d'une face.

$$\text{Donc, } 4r_{\text{Pb}} = a\sqrt{2}, \quad r_{\text{Pb}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$\text{A.N. } r_{\text{Pb}} = \frac{495\sqrt{2}}{4}, \quad r_{\text{Pb}} = 175 \text{ pm}$$

3. La compacité est la proportion du volume de la maille réellement occupé par la matière. Dans le cas de la structure CFC,

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{16\pi}{3} \times \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 = 0,74$$

4. $\rho_0 = \frac{4M}{N_A a^3}$

$$\rho = 1,14 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$



Exercice 2 : Structure de type de blende

La structure de la blende, variété allotropique du sulfure de zinc ZnS , est constituée d'un empilement d'anions, les cations occupent certains sites interstitiels. La géométrie de la maille est cubique. La masse molaire de ZnS est $M(\text{ZnS}) = 97,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. On donne $R(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$ et $R(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$. Montrer que le réseau des anions est de type CFC, dont les cations occupent une partie des sites tétraédriques.

Pour respecter la stœchiométrie, on peut identifier 3 types de structure cubique possibles :

- Cas (a) : anions sur un réseau cubique simple, et 1 cation au centre (site cubique)
- Cas (b) : anions sur un réseau CFC, et cations aux sites octaédriques
- Cas (c) : anions sur un réseau CFC, et cations aux sites tétraédriques (seul 1/2 de sites occupés d'après la formule chimique)

On note R_+ le rayon du cation et R_- celui de l'anion. Supposons $R_+ < R_-$.

- (a) Tangence anion-cation par la diagonale du cube :

$$2(R_+ + R_-) = a\sqrt{3}$$

Or, il faut $2R_- < a$, car les anions ne doivent pas se toucher sur une arête pour satisfaire la stabilité du cristal ionique, donc on obtient :

$$\sqrt{3} - 1 < \frac{R_+}{R_-} < 1$$

- (b) Tangence anion-cation sur une arête du cube :

$$2(R_+ + R_-) = a$$

Or, il faut $4R_- < a\sqrt{2}$, car les anions ne doivent pas se toucher par la diagonale d'une face pour satisfaire la stabilité du cristal ionique, donc on obtient :

$$\sqrt{2} - 1 < \frac{R_+}{R_-} < \sqrt{3} - 1$$

- (c) Tangence anion-cation par la diagonale d'un cube de côté $a/2$:

$$2(R_+ + R_-) = a\sqrt{3}/2$$

Or, il faut $4R_- < a\sqrt{2}$, car les anions ne se touchent pas sur la diagonale d'une face pour satisfaire la stabilité du cristal ionique, donc on obtient :

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 < \frac{R_+}{R_-} < \sqrt{2} - 1$$

Ici, on examine $\frac{R_+}{R_-} = \frac{R(\text{Zn}^{2+})}{R(\text{S}^{2-})} = 0,40$, donc ZnS se cristallise avec la structure (c).

2. Représenter la structure.

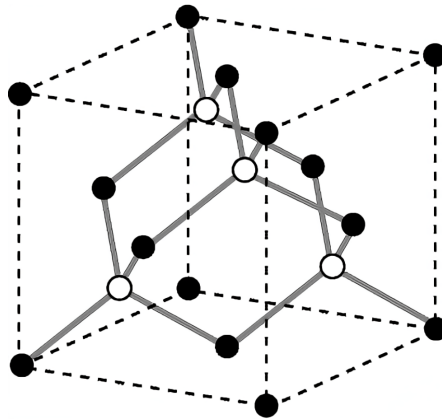


FIGURE 1 – Maille élémentaire de la blende : Zn^{2+} blanc, S^{2-} noir

3. Déterminer le paramètre de maille. Sachant que la masse volumique de la blende est de $4,09 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, calculer le paramètre de maille d'une seconde façon. Commenter.

Le contact anion-cation se fait suivant la diagonale des petits cubes de côté $a/2$:

$$R(\text{Zn}^{2+}) + R(\text{S}^{2-}) = a\sqrt{3}/4$$

$$\text{A.N. } a_{\text{th}} = 596 \text{ pm}$$

$$\text{Or, } \rho = \frac{4M(\text{ZnS})}{N_A a^3} = 4,09 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{On en déduit } a_{\text{réel}} = 541 \text{ pm}$$

Le paramètre de maille réel est plus petit que celui calculé théoriquement avec un modèle ionique, ce qui implique que la liaison entre les anions et les cations est partiellement covalente.

Exercice 3 : Structure et propriétés de la fluorine CaF_2

La maille représentant la fluorine est obtenue de la façon suivante : on place aux sommets et au centre des faces d'un cube les ions Ca^{2+} , et les ions F^- occupent toutes les lacunes tétraédriques.

On donne : $r_{\text{Ca}^{2+}} = 99 \text{ pm}$; $r_{\text{F}^-} = 133 \text{ pm}$; $M_{\text{CaF}_2} = 78,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

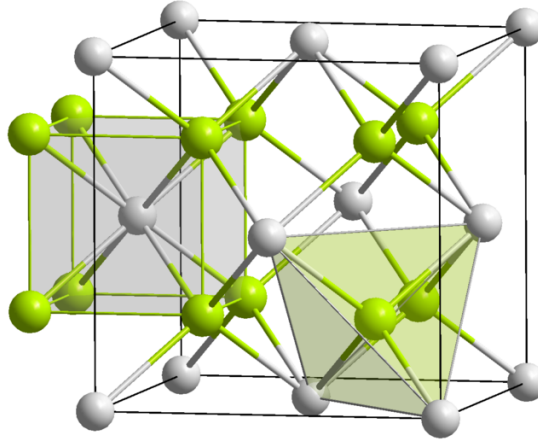


FIGURE 2 – Maille d'un cristal de fluorine : Ca^{2+} blanc, F^- jaune

1. Déterminer la coordinaence des ions du cristal.

La coordinaence d'un ion est le nombre de plus proches voisins.

— Pour F^- : occupations des sites tétraédriques donc coordinaence $N_{\text{F}^-/\text{Ca}^{2+}} = 4$.

— Pour Ca^{2+} : réseau CFC, 1 ion Ca^{2+} touche 8 petits cubes de côté $a/2$, donc coordinaence $N_{\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-} = 8$.

Coordinaence (Ca^{2+}) = 2 Coordinaence (F^-)

C'est en accord avec la formule brute chimique, et l'électroneutralité du cristal.

Aussi, $N_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}} = 12$ et $N_{\text{F}^-/\text{F}^-} = 6$.

2. Calculer la valeur de a , longueur d'arête de la maille dessinée dans la Figure 2.

Le contact entre l'anion et le cation est selon la diagonale des petits cubes de côté $a/2$:

$$R(\text{Ca}^{2+}) + R(\text{F}^-) = a\sqrt{3}/4$$

$$\text{A.N. } a = 536 \text{ pm}$$

3. Calculer la compacité de la structure.

$$C = \frac{\text{Volume occupé par les atomes ou ions}}{\text{Volume de la maille}}$$

Dans une maille élémentaire, on compte : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ Ca}^{2+}$ et 8F^- (8 sites tétraédriques).

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3(\text{Ca}^{2+}) + 8 \times \frac{4}{3}\pi R^3(\text{F}^-)}{a^3}$$

$$\text{A.N. } C = 0,62$$



4. Calculer la masse volumique de la fluorine.

$$\rho = \frac{\text{masse des atomes ou ions}}{\text{Volume de la maille}}$$

Dans une maille, on a 4 CaF_2 donc

$$\rho = \frac{4M(\text{CaF}_2)}{N_A a^3}$$

$$\text{A.N. } \rho = 3,37 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Exercice 4 : L'iodure d'argent

L'iodure d'argent AgI présente à température ambiante deux variétés allotropiques :

- une phase cubique de type Zinc-blende (phase γ) ;
- une phase hexagonale de type Wurtzite (phase β).

Au-dessus de 147°C , une nouvelle phase apparaît, dite phase α , où les ions I^- forment une structure cubique centrée (CC), tandis que les ions Ag^+ sont relativement délocalisés. Cette dernière phase est particulièrement intéressante, car elle présente une forte conductivité (de l'ordre de $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), liée à la mobilité des ions Ag^+ dans le réseau.

Pour un cristal ionique, on suppose que les ions sont des sphères rigides impénétrables (le nuage électronique est indéformable). Le rayon de la sphère est appelé rayon ionique. Il y a donc tangence entre ions de signes opposés et non tangence entre ions de mêmes signes à cause des forces coulombiennes.

Étude de la phase γ

La maille élémentaire de la phase γ est représentée sur la Figure 3. Dans cette structure,

- les ions Ag^+ constituent un réseau cubique à faces centrées ;
- les ions I^- occupent la moitié des sites tétraédriques en alternance, pour satisfaire l'électroneutralité du réseau.

Pour un cristal ionique, on suppose que les ions sont des sphères rigides impénétrables de rayon ionique (le nuage électronique est indéformable). Il y a donc tangence entre ions de signes opposés et non tangence entre ions de même signes à cause des forces coulombiennes.

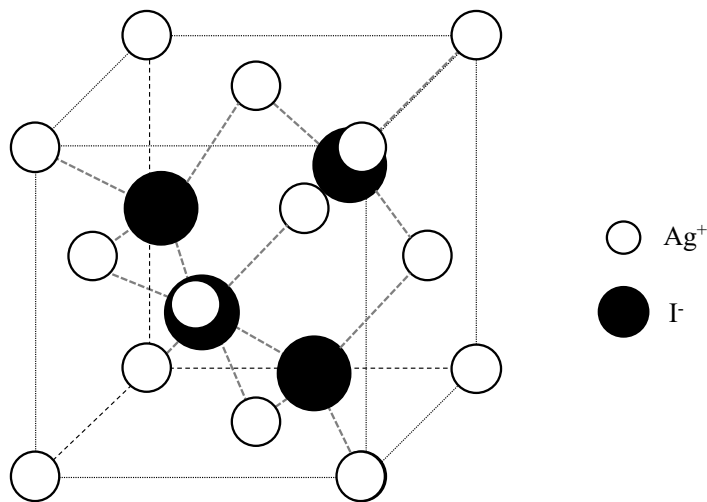


FIGURE 3 – Maille de $\gamma\text{-AgI}$

1. Dans l'hypothèse que la liaison Ag-I est ionique, calculer le paramètre de maille a_γ , puis estimer la masse volumique du cristal.

Si la liaison est ionique, on modélise le cristal par un empilement d'ions Ag^+ de rayons R_{Ag^+} et d'ions I^- de rayons R_{I^-} en tangence.

Cette tangence se fait le long de la grande diagonale du cube, d'arête notée a_γ , on obtient la relation :

$$\frac{a_\gamma \sqrt{3}}{4} = R_{\text{Ag}^+} + R_{\text{I}^-}, \quad a_\gamma = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_{\text{Ag}^+} + R_{\text{I}^-})$$

A.N. $a_\gamma = \frac{4}{\sqrt{3}} (100 + 216)$, $a_\gamma = 730 \text{ pm}$.

La maille contenant $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions Ag^+ et 4 ions I^- , on peut en déduire la masse volumique :

$$\rho = \frac{4M_{Ag} + 4M_I}{N_A a_\gamma^3}$$

A.N. $\rho = 4,01 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

2. La masse volumique expérimentale de l'iodure d'argent est de $5,67 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Commenter sur l'hypothèse de liaison ionique.

La masse volumique expérimentale de AgI est environ 30% plus élevée que ce qu'on vient d'estimer. On en déduit que l'arête du cube doit être plus courte que ce qu'on avait prévu à partir des rayons ioniques. Le modèle ionique parfait des sphères rigides est donc mis en défaut et doit être adapté : les ions sont visiblement interpénétrés, ce qui peut s'expliquer par le fait que la liaison Ag–I possède un caractère covalent important (leurs nuages électroniques sont déformés). Ceci est cohérent avec le fait que Ag et I ne sont pas très éloignés dans le tableau périodique, et donc que leur différence d'électronégativité n'est pas assez grande pour une liaison purement ionique.

Étude de la phase α

La maille élémentaire de la phase α est représentée sur la Figure 4.

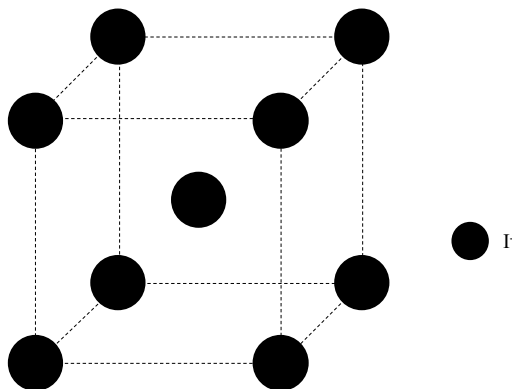


FIGURE 4 – Maille de α -AgI

3. L'arête de la maille est de $a_\alpha = 504 \text{ pm}$. Vérifier que, si on utilise le modèle ionique des sphères rigides, la condition de non tangence des anions est respectée.

La plus courte distance entre ions I^- est celle entre le centre du cube et un sommet, soit :

$$d = \frac{a_\alpha \sqrt{3}}{2} = 436 \text{ pm}. \text{ Or } 2R_{I^-} = 432 \text{ pm} < d = 436 \text{ pm} : \text{ les ions } I^- \text{ ne sont donc pas en tangence.}$$

4. Les cations Ag^+ occupent le plus souvent des sites interstitiels tétraédriques dans le réseau cubique centré des anions I^- . Reproduire la Figure 5 sur la copie et compléter le schéma, de sorte à faire apparaître un de ces sites tétraédriques interstitiels. Indiquer sur la figure les sommets A, B, C et D qui définissent ce site.

On représente sur la Figure 5 par un point vert noté T la position $(0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4})$ indiquée dans l'énoncé.

5. Déterminer la taille théorique de l'interstice tétraédrique, et comparer avec le rayon ionique de Ag^+ . Commenter sur l'hypothèse de liaison ionique pour AgI.

Les points A, H, et T sont de coordonnées $(0; 0; 0)$, $(0; \frac{1}{2}; 0)$, et $(0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4})$ respectivement. On applique le théorème de Pythagore : $AT^2 = AH^2 + HT^2$.

On a donc $(r_T + R_{I^-})^2 = (\frac{a\alpha}{2})^2 + (\frac{a\alpha}{4})^2$.

On en déduit : $r_T = \frac{a\alpha\sqrt{5}}{4} - R_{I^-} = 65,7 \text{ pm}$.

Ce rayon est inférieur au rayon ionique de Ag^+ . Dans le modèle ionique des sphères rigides, le cation Ag^+ ne pourrait pas occuper ces interstices, ce qui est au contraire avec la réalité. On déduit donc à nouveau que le modèle ionique n'est pas très adapté ; les ions sont interpénétrés à cause du caractère covalent des liaisons $\text{Ag}-\text{I}$.

6. Déterminer la proportion de sites tétraédriques occupés dans cette maille afin de satisfaire l'électronéutralité du réseau. Ce résultat permet-il de comprendre la forte conductivité de cette variété allotropique de AgI ?

Il y a quatre interstices tétraédriques équivalents sur chaque face. La population en interstices tétraédriques est donc de $(6 \times 4) \times \frac{1}{2} = 12$ par maille.

La population en ions I^- est de $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ions par maille. Comme la formule brute du cristal est AgI , on en déduit qu'il y a nécessairement également 2 ions Ag^+ par maille.

Les ions Ag^+ occupent donc $\frac{2}{12} = \frac{1}{6}$ des sites tétraédriques disponibles.

Par conséquent, 5/6 des sites tétraédriques sont inoccupés et peuvent être vus comme des « lacunes » de Ag^+ . Sous l'effet d'un champ électrique, les ions Ag^+ peuvent se déplacer d'une lacune à l'autre, ce qui assure la conductivité électrique.

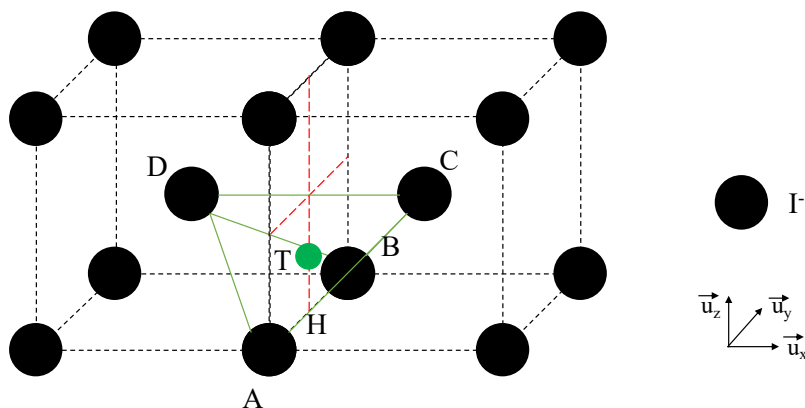


FIGURE 5 – Deux maille consécutives de $\alpha\text{-AgI}$