

Approche documentaire : « Défauts cristallins dans le chlorure de sodium »

Avertissement : ce document donne des éléments de réponse aux questions posées dans le « Travail demandé » mais n'est pas un corrigé complet. M'envoyer un mail pour toute demande d'explication complémentaire.

1) Maille NaCl

- La maille figure dans le document 6 (mais en retirant les défauts !) et dans le document 16 du polycopié de cours.
- Afficher à l'écran la maille proposée dans le logiciel ChimGéné. Vérifier par la taille des ions que l'origine est bien sur Cl^- (beaucoup plus gros que le cation Na^+).
On pourra remarquer que les ions ne semblent pas bien se toucher sur la maille chargée à partir de la collection. Sachant que R_{Cl^-} est correct, établir $R_{\text{Na}^+} = \frac{a}{2} - R_{\text{Cl}^-} = 101 \text{ pm}$ et modifier...

Populations : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions Cl^- par maille et $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ ions Na^+ par maille. On en déduit qu'il y a donc le même nombre d'ion Cl^- que d'ions Na^+ dans une maille, donc dans le cristal parfait entier, d'où la formule brute : NaCl.

2) Sur la maille du document 6...

- Effacer l'atome correspondant sur l'écran de ChimGéné...
- Une lacune de Na^+ est mentionnée, la population de la maille est donc abaissée à $p = 11 \times \frac{1}{4} + 1 = \frac{15}{4}$ alors qu'il y a toujours 4 Cl^- par maille ! À l'échelle de la maille, ceci donne l'apparence d'une formule brute $\text{Na}_{15}\text{Cl}_{16}$.
Mais une telle formule brute est impossible à l'échelle du cristal, car l'électroneutralité ne serait pas respectée ! La lacune est un défaut cristallin local, ce qui signifie que toutes les mailles ne sont pas identiques à celles-là, le modèle du cristal parfait n'est pas applicable.
De plus, on signale dans le document (page précédente, après « application au chlorure de sodium ») que NaCl a des défauts de Schottky. Ce qui signifie qu'il doit y avoir une lacune de Cl^- dans la maille voisine... si bien qu'il y a autant de Na^+ que de Cl^- dans la totalité du cristal réel : la formule brute macroscopique reste NaCl.

3) Référence au CFC

Cl^- en CFC (cubique faces centrées) avec Na^+ dans les positions des interstices octaédriques (milieu des arêtes et centre du cube).

Coordinance : 6/6 (caractéristique de l'environnement octaédrique) ; à visualiser sur ChimGéné comme dans la figure du document 6 en cliquant droit sur le Na^+ central et en demandant « visualiser les sites ».

Mais attention : on vérifie la **non tangence des anions** : $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 399 \text{ pm} > 2 \times 181 = 362 \text{ pm}$. Les ions Cl^- sont aux mêmes positions que les atomes des métaux en CFC mais ils ne se touchent pas entre eux, ce n'est donc pas un empilement CFC **compact** de Cl^- !

4) Passage de Na⁺ par (2) ou (4)

Passage par (4), de coordonnées $(\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; \frac{1}{2})$; y placer un ion Na⁺, effacer les deux autres en vision 25% et revenir avec vision 100% pour voir qu'il est complètement écrasé.

Avec la fonction « voisins de l'atome », on voit que l'habitabilité de cette position (la taille de l'interstice) n'est que de $199 - 181 = 18$ pm.

Passage par (2), de coordonnées $(\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; \frac{3}{4})$, car ce point correspond à la position d'un interstice tétraédrique de l'empilement CFC (équidistance de quatre ions Cl⁻) : Na⁺ est toujours comprimé, mais moins ! L'habitabilité est ici de $244 - 181 = 63$ pm.

La phrase fait référence aux empilements CFC de la question précédente, mais comme on l'a dit, les ions Cl⁻ ne se touchent pas. Il est donc incorrect de parler d'empilement compact et il y a plus de place dans les interstices tétraédriques qu'en empilement compact !

5) Comparaison conductivités électriques solides ioniques/métaux

- Dans les solides ioniques : les porteurs de charges sont les ions (ce sont en fait les lacunes qui se « déplacent », cf. question précédente) : nécessité de défauts, de teneur très variable mais en forte augmentation quand la température augmente. Conséquence : conductivité plus faible que celle des métaux, mais qui augmente quand la température augmente.

- Dans les métaux : les porteurs de charges sont les électrons libres de la mer d'électrons délocalisés : conductivité bien plus élevée, mais qui baisse quand la température augmente car le déplacement des électrons est gêné par la vibration des atomes du réseau.

6) Formation d'un centre coloré

On utilise les notations présentées au document 4, et les informations du document 5 : le cristal est placé dans une phase vapeur contenant du sodium Na_(g). Il apparaît un défaut F, qui occupe un défaut de Schottky préexistant :



7) Spectre d'absorption

- L'abscisse d'un spectre d'absorption lumineuse peut être gradué en longueur d'onde λ ou bien en énergie des photons correspondant E_{photon} . La relation entre les deux grandeurs est la relation de Planck : $E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda}$.

On rappelle que l'unité de longueur notée Å est l'angström : $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ et l'unité d'énergie notée eV est l'électronvolt : $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

- Pour NaCl avec défauts F, on relève dans le tableau : $\lambda_{\text{max}} = 459 \text{ nm}$, d'où : $E = \frac{hc}{\lambda_{\text{max}}} = 4,3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Il faut diviser par $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{eV}^{-1}$ pour trouver : $E = 2,7 \text{ eV}$, qui est bien la valeur approximativement lue sur le spectre.

- Couleur : absorption dans la couleur complémentaire du jaune orange. Dessiner la roue des couleurs pour montrer qu'il s'agit du violet/bleu... vers 450 nm, c'est cohérent

8) Lien avec les alliages métalliques

Il s'agit seulement de trouver les défauts correspondant dans le document 2.

Les alliages d'insertion, comme l'acier, correspondent à des « défauts interstitiels » d'atomes de carbone ; les alliages de substitution à des défauts « atomes en substitution ».