

## LC 8 - Modèle du cristal ionique parfait et ses limites

### Niveau L2 / L3

#### Prerequis

- \* Cristallographie (maille, site interstitiel ...)
- \* Thermodynamique (Enthalpie, G.S)
- \* Enthalpie réaction, Sublimation
- \* Affinité électronique, énergie ionisation
- \* Cycle thermodynamique
- \* Electronegativité
- \* Liaison ionique / covalente
- \* Interaction Coulombienne

#### Bibliographie

- \* Marocco
- \* Casalat
- \* Chimie des matériaux inorga - Dorphy

## Introduction pédagogique

- \* Ce cours se place en fin de L2 au début de L3 car il nécessite un bagage scientifique
- \* Ce cours vient après un cours sur la structure cristalline et sur les métaux / alliages ou on aura abordé les notions classiques de cristallographie et les sites interstitiels
- \* Le but de ce cours va être de montrer qu'en regardant la structure microscopique d'un cristal on peut en déduire des propriétés. On va regarder la cohésion d'un cristal ionique.
- \* On aura besoin que l'élève ait de bonnes connaissances en thermodynamique et qu'il soit familier avec les cycles thermodynamiques et les différentes grandeurs pouvant intervenir, ainsi qu'avec l'interaction coulombienne et la notion de liaison ionique et covalente.
- \* On va amener l'élève à avoir un regard critique sur le modèle qu'on utilise, en se demandant dans quelle mesure chaque hypothèse est valable.
- \* On a choisi de se limiter à des modèles de cristaux binaires simples comme NaCl, ce n'est pas un cours de cristallographie, on fait le choix de ne pas s'attarder sur des considérations géométriques.
- \* On fait le choix de regarder l'énergie de cohésion du cristal et d'en trouver les limites dans le modèle.
- \* On fera une dernière partie sur les défauts dans les cristaux par rapport à l'étude des oxydes dans un prochain cours.
- \* On a fait le choix d'avoir un cours plus théorique en supposant que la partie plus pratique / visualisation dans l'espace est déjà maîtrisée.
- \* La difficulté peut être calculatoire, mais aussi de bien comprendre ce qu'on manipule, on essaiera de détailler les calculs et d'utiliser des illustrations pour bien remonter à ce qu'on cherche.
- \* TD : Calcul d'énergie réticulaire et exploitation de la thermodynamique des défauts.
- \* ~~TD~~ Doc sur les défauts dans les cristaux et leur impact sur les propriétés.

## Introduction

\* Dans les cours précédents on a étudié des Solides cristallins, souvent des métaux, mais aujourd'hui on va s'intéresser à des Solides ioniques.

\* ~~Soit~~ <sup>un</sup> cristal

\* Un ~~Solide~~ ionique c'est un cristal composé d'anions et de cations, on en utilise souvent, c'est le cas de NaCl par exemple

\* Aujourd'hui on va regarder le modèle du cristal parfait et voir quelques limites de ce modèle

Objectif : Comprendre la cohésion d'un solide ionique et avoir un regard critique sur le modèle

Transition : Allons voir le modèle du cristal ionique parfait

## I - Le cristal ionique parfait

### A - Hypothèse du modèle

- \* Comme tout modèle en chimie, le cristal parfait repose sur certaines hypothèses.
- \* Certaines sont les mêmes que par le cours de cristallographie
  - Modèle des sphères dures impenétrables
  - Cristal : enchaînement périodique et infini d'atomes
  - Il y a l'attraction entre atomes de charge opposée
  - L'édifice est globalement neutre
  - La liaison entre atomes est purement ionique
- \* On a posé les bases du modèle, maintenant qu'on sait avec quoi on travaille on peut avancer.
- \* Il faut bien garder à l'esprit que c'est un modèle, et que comme tout modèle il fonctionne bien dans une certaine limite

Transition : On va commencer par regarder les propriétés qu'on peut déduire de ce modèle

## B. Propriété du cristal parfait (Mille ???)

- \* Un cristal ionique est un assemblage d'anions et de cations. Les charges sont très localisées, les électrons ne sont pas libres de se déplacer  $\Rightarrow$  isolant
- \* Comme le contact se fait entre charges opposées on peut facilement calculer certaines grandeurs pour un cristal

\* On va prendre par exemple NaCl: (projo)

↳ il cristallise sous forme: cubique face centrée pour  $\text{Cl}^-$  avec  $\text{Na}^+$  dans tous les sites octaédriques

↳ longueur d'arête face:  $a = 2(r^+ + r^-)$

↳ les ions  $\text{Cl}^-$  ne se touchent pas  $\Rightarrow a\sqrt{2} > 4r^-$

$$\left. \begin{array}{l} \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} + 1 = \frac{1}{2} a / r^- \\ \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} > \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{\sqrt{2}} - 1 = \underline{\underline{0,41}} \end{array} \right\}$$

↳ pour  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  on a  $\frac{r^+}{r^-} = \frac{102}{181} = 0,56 > 0,41$  OK

\* On peut même aller plus loin et déduire du rapport des rayons la géométrie possible  $\Rightarrow$  projo

\* On peut calculer la masse volumique et la comparer

$$\mu = \frac{m}{V} = 4 \frac{n_{\text{Na}} + n_{\text{Cl}}}{a^3 \cdot \text{cPa}} = 2,16 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \quad (a = 564 \cdot 10^{-10} \text{ m})$$

$$C = \frac{16\pi}{3a^3} (r^{+3} + r^{-3}) = 0,65$$

\* Les cristaux ioniques sont compacts, assez peu denses, avec des géométries variables, ils sont isolants

800°C pour NaCl

Transition: On peut aussi voir qu'ils ont des températures de fusion très élevées, pour comprendre ça il va falloir regarder l'énergie de cohésion des cristaux ~~projo~~ (projo)

## C - Cohesion du cristal

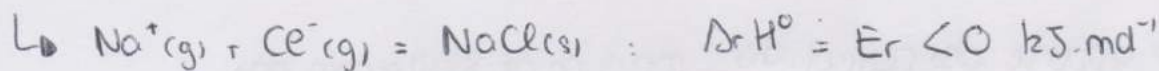
\* Dans le cristal les interactions sont de types Coulombiennes, les charges de signe opposé s'attirent et celle de même signe se repoussent

$$E_{\text{Coulomb}} = - \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

\* Un ion s'entoure donc d'ions de charge opposées, et éloigne les ions de même charge

↳ on a donc une stabilisation de la structure

↳ on appelle l'énergie de stabilisation du réseau l'énergie réticulaire



\* Pour la calculer on regarde les interactions

① avec les plus proches voisins

$$E_1 = - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \times 6 \quad (r = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-})$$

② avec 2<sup>nd</sup> voisins (repulsive)

$$E_2 = + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r \sqrt{2}} \times 12$$

et ainsi de suite, on peut trouver par une méthode

$$E_{\text{Coulomb}} = - \frac{cP_0 e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \left[ 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right] = - \frac{cP_0 e^2}{4\pi \epsilon_0 r} M$$

↳ avec M la constante de Madelung

↳ Elle dépend du cristal, mais  $M/P_0 \approx \text{cte}$  (projo)

\* Si on veut aller un peu plus loin on peut prendre en compte la répulsion entre nuage électronique Q (similaire à Lennard-Jones)

$$E_r = \frac{B}{r^n} \quad (\text{Expression de Londé})$$

$$\Rightarrow E_{\text{retic}} = - \frac{cPa m e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n} \quad (\text{projé})$$

\* Au minimum pour  $r=r_0$  on trouve la valeur de B et l'expression de Born - Londé

$$E_{\text{reticulaire}} = - \frac{cPa m e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

\* On peut encore apporter des corrections, mais on ne s'attarde pas dessus (dipôle dipôle / dipôle quadrupôle / vib) (projé)

\* Les valeurs qu'on obtient sont très grandes  $\Rightarrow$  explique les grands valeurs par les températures de fusion

Transition : On comprend maintenant d'où vient la cohésion d'un cristal ionique parfait, mais on va voir qu'expérimentalement la mesure de l'énergie réticulaire nous montre des limites au modèle

## II - Les limites du modèle

### A - Energie reticulaire experimentale

- \* Pour obtenir l'energie reticulaire experimentalement on peut faire un cycle thermodynamique de Haber. (projo)
- \* D'un cote depuis  $\text{NaCl(s)}$  on obtient  $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$  directement avec l'energie reticulaire
- \* De l'autre on applique d'autres transformations avec des enthalpies connues

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{retic}} &= \Delta_f H^\circ - [\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Na}) + \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2} + I(\text{Na}) + A(\text{Cl})] \\ &= -411 - (108 + \frac{1}{2} \times 242 + 496 - 349) = -786 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- \* Si on compare avec l'energie theor. On trouve quelque chose de tres similaire (projo)
- \* Mais on va chercher d'autres compose (projo)

On a une grosse difference pour  $\text{AgCl}$ , d'ou peut-elle venir ?

- \* Si on regarde les electronegativite

$$\chi(\text{Ag}) = 1.93 \quad \chi(\text{Na}) = 0.93 \quad \chi(\text{Cl}) = 3.16$$

- \* En fait toutes les liaisons ont un caractere ionique et un caractere covalent

On modelise so par le pourcentage d'ionicite  $I$ :  $I = 1$  ionique,  $I = 0$  covalent

$$I = 100 \left( 1 - e^{-\frac{(\Delta\chi)^2}{4}} \right) \Rightarrow \begin{aligned} I_{\text{NaCl}} &= 71\% \text{ plutot ionique} \\ I_{\text{AgCl}} &= 53\% \text{ plutot mixte} \end{aligned}$$

$\Rightarrow$  Une des premiere limite du modele est que la liaison ne sont pas ionique

Si on veut passer plus loin  $\text{TiS}_2$ :  $I = 24\%$  et conducteur

Transition: On a montre une limite dans la liaison mais on peut aussi en avoir dans la structure du cristal

## B. Les défauts dans les cristaux

- \* Dans un cristal parfait, on a une répétition périodique infinie, or dans la vie le cristal n'est pas infini, la surface est en premier défaut, mais on peut en avoir d'autres
- \* Les deux principaux sont les défauts de Schottky et Frenkel
  - Schottky: association d'une paire d'ion qui remonte à la surface (proje)
  - Frenkel: un atome quitte sa place par aller dans un site interstitiel (proje)
- \* En fait ces défauts créent des lacunes qui permettent d'avoir une certaine conductivité par les schides ion:Q ainsi que des propriétés mécaniques
- \* Question est: pourquoi a-t-on des défauts?

↳ nécessité thermodynamique

- \* Former un défaut demande de l'énergie (cf mat inorga p 85): défavorable
- \* Mais augmente l'entropie (favorable)
- ⇒ compromis (proje) (python)

\* On suppose qu'on a  $n_F$  défauts de Frenkel par un cristal avec  $N$  atomes et  $N'$  sites interstitiels

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_{\text{réel}} - H_{\text{parfait}} = n_F \Delta g H^\circ \\ \Delta S &= S_{\text{réel}} - S_{\text{parfait}} = k_B \ln \left( \frac{\Omega_{\text{réel}}}{\Omega_{\text{parfait}} = 1} \right) \\ \Omega_{\text{réel}} &= \Omega_{\text{vac}} \cdot \Omega_{\text{interstitiel}} = \binom{N}{n_F} \cdot \binom{N'}{n_F} = \frac{N!}{(N-n_F)! n_F!} \cdot \frac{N'!}{(N'-n_F)! n_F!}\end{aligned}$$

$$\Delta S = k_B \ln \left( \frac{N! N'!}{(N-n_F)! (N'-n_F)! (n_F!)^2} \right) \approx k_B \left[ N \ln(N) - (N-n_F) \ln(N-n_F) - 2n_F \ln(n_F) + N' \ln(N') - (N'-n_F) \ln(N'-n_F) \right]$$

$$G = H - TS \quad \text{donc comme } G_{\text{réel}} = G_{\text{parfait}} + \Delta G \quad \text{et qu'à l'éq } \frac{\partial G}{\partial n_F} = 0$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_F} = \frac{\partial}{\partial n_F} (\Delta H - T \Delta S) = 0$$

$$= \Delta f H^\circ - k_B T \left( \ln(N - n_F) + \ln(N' - n_F) - 2 \ln(n_F) \right)$$

$$\text{or } n_F \ll N \text{ et } N' \quad \ln \left( \frac{(N - n_F)(N' - n_F)}{n_F^2} \right)$$

$$\Rightarrow n_F = \sqrt{NN'} e^{-\Delta f H^\circ / k_B T} > 0$$

$\Rightarrow$  Thermodynamique  $Q^\pm$  à  $T \neq 0K$  on a forcément des défauts

\* On pourra voir plus en profondeur l'importance de ces défauts dans le prochain cours sur les oxydes

Conclusion : On a vu que le cristal ionique parfait est un modèle qui donne de bons résultats et explique bien certaines propriétés des cristaux :

- Ils sont isolants
- haute  $T_{fus}$

Mais comme tout le modèle il y a des limites, on aura aujourd'hui ~~les def~~ que les différences entre théorie et expérience peuvent provenir de la nature de la liaison ( $\pm$  ionique), mais aussi de défauts de structure, qui ne sont pas de mauvaises choses par nous au contraire, on verra ce point la prochaine fois