

Solides ioniques

* Ce sont des solides dont les éléments constitutifs ont des électronégativités très différentes.

↳ cf fiche "liaisons ioniques"

* Une vision simplificatrice est de dire qu'on a un assemblage d'anions et de cations pour former une structure électriquement neutre

* Contrairement aux métaux les électrons ne sont pas libres de se déplacer \Rightarrow non conducteurs (e^- localisées)

↳ mais à l'état liquide ou en solution les ions sont mobiles \Rightarrow conducteurs

* La cohésion est assurée par les "interactions coulombiennes"

• interaction forte : $E = 400 - 800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

↳ Température de fusion élevée

• Il y a l'alternance entre anions et cations

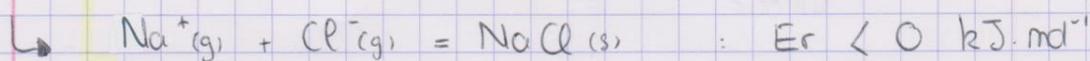
• deux anions ou cations ne se touchent pas

↳ "sites interstitiels" par le cation

* La structure favorise les interactions entre ions de signes opposés, et minimise la répulsion entre les ions de même charge.

• On appelle l'énergie de stabilisation du réseau : énergie réticulaire

• C'est l'énergie dégagée par la formation du cristal



cf Marocco p 96, Casalat p 101

• Pour calculer cet énergie en regard de les intera^s Coulombiennes

① Avec les plus proches voisins (attractive)

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

② avec les second voisins (repulsive)

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

En continuant on trouve, par une mole

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

avec M la constante de Madelung

• Elle dépend du cristal qu'on regarde, mais $M/\rho_{op} = \text{cste}$

↳ cf image = "constante de Madelung"

* Il y a aussi une repulsion entre nuages électroniques à prendre en compte entre anions et cations (interpenetration nuage, similaire Lenard-Jones)

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

↳ n dépend de la période

$$\Rightarrow E_{retic} = - \frac{cP M e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}, \quad \text{minimal par } r = r_0 \Rightarrow \text{trouve } B$$

$$\Rightarrow \text{Born-Landé} : E_{reticulaire} = - \frac{cP M e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

↳ cf "énergie réticulaire NaCl"

* Il existe d'autres expressions comme celle de Born-Mayer, au même des corrections apportées par Van der Waals

* On peut la déterminer expérimentalement par des cycles de Born-Haber (Morocco p 101) (Casalati p 103)
↳ cf "cycle Born-Haber"

* On peut trouver $\Delta_{\text{cri}} H^{\circ} = - \text{Ereticulaire}$