

LC 9 : Le modèle du cristal ionique parfait et ses limites

Niveau : L2

- Prérequis :
- Cristallographie : mailles, motif, coordonnée, compacité, site O_h et T_d (L2)
 - Définition d'un cristal (L2)
 - Modèle des sphères dures (L2)
 - Énergie électrostatique, potentiel de répulsion (L1)
 - Classification périodique : évolution de χ , des rayons et de la polarisabilité (L1)
 - Thermochimie : loi de Hess, ΔH° , énergie de dissociation, EI et AE (L2)

Intro péda : → États de la matière vu en L1 mais sa description de l'état cristallin n'est approfondie qu'en L2.

→ dans un module sur sa description des solides.

Avant : solide métallique et cristaux

Après : solides covalent et moléculaire.

→ choix : on se limite à l'état de cristaux diatomiques

→ Prérequis : -

→ Difficulté : visualisation dans l'espace ⇒ utilisation de modèle moléculaire et de logiciel (Vesta)

Objectif : introduction à la cristallographie + étude des limites d'un modèle.

TD : étude de structure avec calcul du paramètre de maille ou de compacité

Approche documentaire sur le calcul de la constante de Madelung.

Intro: → Etat solide: 2 états: cristal et amorphe.

→ On a vu juste avant sa description du solide métallique.

→ certains solide sont dit ionique: assemblage neutre de cations et d'anion placé dans un réseau.

Objectifs: - Appréhender le modèle du cristal ionique
- Connaître les limites et appréhender des faits expérimentaux.

1 - le modèle du cristal ionique parfait

A) Description de la structure.

→ Interaction de nature coulombienne:

⇒ + et - s'attirent

FOSSET PCS1 p. 696

⇒ +/+ ou -/- se repoussent

+ exclusion de pauli: les atomes se repousse à faible distance (modèle des sphères dures)

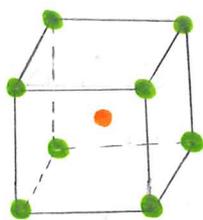
→ Stabilisation si les ions s'entourent d'un maximum d'ions de signes opposés en établissant un contact.

⇒ les cations s'entourent d'anions

→ la coordonnée varie en fonction du rapport r_+/r_- .

⇒ tableau structure en fonction de r_+/r_- .

→ Détermination des valeurs limites: CsCl



• Cs⁺

• Cl⁻

- contact anion / cation ⇒ $r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

- non tangence des anions

⇒ $2r_- < a$

Donc $\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{3} - 1 = 0,73$

- compacité: $C = \frac{4\pi}{3a^3} (r_+^3 + r_-^3)$

AN: $a = \frac{2}{\sqrt{3}} (r_+ + r_-) = 402 \text{ pm}$ et $C = 0,63$

limite: $C_{\text{lim}} = 0,73$

→ Structure de NaCl

$$a = 2(r_+ + r_-) \text{ et } a\sqrt{2} > 4r_- \Rightarrow \frac{r_+}{r_-} > 0,41$$

$$\text{Compacité : } C = \frac{16\pi}{3a^3} (r_+^3 + r_-^3)$$

$$\text{NaCl : } a = 566 \text{ pm et } C = 0,65, C_{\text{lim}} = 0,79$$

Tr: La structure sous forme de réseau est à l'origine des propriétés des cristaux ioniques.

B) Propriétés des cristaux ioniques.

→ électrons localisés car espèce chargées \Rightarrow isolants

→ empilement de charge + et -



→ interaction électrostatique très forte ($\sim 600 \text{ kJ/mol}$)
 $\Rightarrow T_{\text{fus}}$ élevée (NaCl : 801°C)

Tr: Les modèles sont basés sur des considérations énergétiques

II - Considérations énergétiques

A) calcul théorique de l'énergie de réseau

→ Interaction coulombienne : $U = \frac{-Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$ mais plein d'ion

$$\Rightarrow U = \frac{-Az_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

CHIMIE³
p. 253

→ répulsion à courte distance : $U \propto \frac{1}{r^n}$

$A =$ coté de Madelung

→ Courbe $E = f(r)$

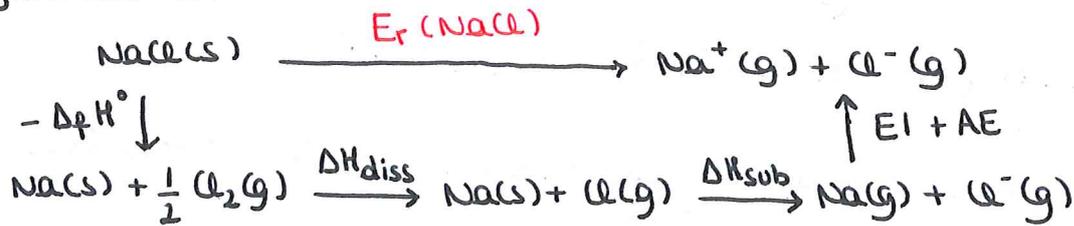
→ Energie de réseau : $R_0 = \frac{Az_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$ Born-Landé

$$\text{Pour NaCl : } R_0 = 754,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tr: Les énergies peuvent être calculées expérimentalement.

b) Calcul des énergies réticulaires : vers la limite du modèle.

→ Cycle de Born-Haber :



CHIMIE³
p. 251

⇒ $E_r = 787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: valeur proche de E_0

→ Pour AgI : $E_0 \approx 200 + E_r \Rightarrow$ grand écart au modèle car prise en compte de la covalence

Pourcentage d'ionicté : $I = 100 \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta X}{4}\right) \right)^2$

Tr: Première limite au modèle, mais il existe aussi une deuxième limite : les défauts

III - Défauts de périodicité

→ Origine thermique :

- défavorable enthalpique
 - favorable entropique
- } = favorisé à HT (BOTTIN p. 457)

→ Défaut de Schottky : lacune anionique + cationique

Défaut de Frenkel : passe dans un site interstitiel

→ Défaut ⇒ conduction.

Conclusion : → Modèle valable pour ΔX élevé

→ Périodicité rompue par des défauts (par tous les cristaux)

Ouverture : cristaux moléculaire + triange de Van Ketelaar.

Biblio : - FOSSET PCS1

- BOTTIN 2

- CHIMIE³