

NOTIONS SUR L'ETAT CRISTALLIN

Objectifs

Introduction de l'état solide. Définition d'un ensemble de termes techniques, propres à l'état cristallin et qui sont indispensables à toute approche des liaisons ionique et métallique. Construction des structures compactes par empilement des sphères.

Mots-Clés

amorphe.....لاشكلي، لابلوري
direction cristallographie.....اتجاه بلوري
empilement compact.....منضد متراص
état solide.....حالة صلبة
maille.....سردة، حلقة
périodicité.....دورية
réseau (direct, réciproque).....شبكة (مباشرة، عكسية)
réseau de Bravais.....شبكة برافاي
système cristallin.....نظام بلوري

V.1 DEFINITIONS

L'ensemble des composés ioniques et la plupart des composés métalliques se trouvent à l'état solide. Il est préférable à mon sens de définir tout d'abord les solides et plus précisément l'état cristallin. Ceci permettra une meilleure compréhension des liaisons ionique et métallique.

Les solides qu'ils soient naturels ou artificiels peuvent être schématiquement divisés en deux catégories:

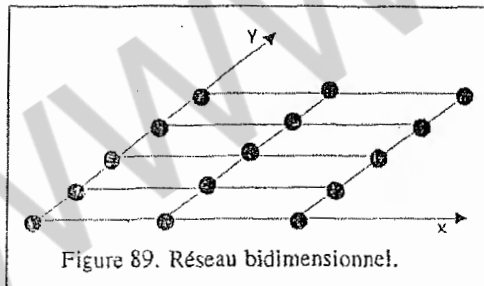
*Le solide amorphe: le verre, les matières plastiques en sont des exemples courants. Un solide amorphe est désordonné, il est comme tout solide, caractérisé par des propriétés physiques et chimiques identiques dans toutes les directions: on dit qu'il est isotrope. Plusieurs techniques permettent de l'identifier: les rayons X (R.X) dont le spectre de diffraction est continu, et l'analyse thermique puisque la température de fusion d'un solide amorphe s'étale sur un large domaine de température.

*Le solide cristallin: comme tout solide, il présente lui aussi des propriétés isotropes mais seulement le long d'une direction. On parle alors d'isotropie directionnelle. Ces propriétés peuvent différer d'une direction à l'autre. Ceci fait du cristal enfin de compte un solide anisotrope. Il peut être caractérisé par R.X dont le spectre est sous forme de raie et par sa température de fusion qui est franche. Mais la caractéristique spécifique d'un cristal est son ordre et sa périodicité dans les trois directions de l'espace. Il se présente sous des formes géométriques bien définies (cubes, hexagones, rhomboèdres...).

La régularité des formes extérieures (présence de faces externes bien définies) ainsi que l'anisotropie des propriétés laissent supposer l'existence d'une certaine régularité interne ou structure ordonnée jusqu'au niveau microscopique ou atomique. C'est cet arrangement régulier des atomes à grande distance qui distingue essentiellement les solides cristallins des solides amorphes.

V.1.1 RESEAU BIDIMENSIONNEL

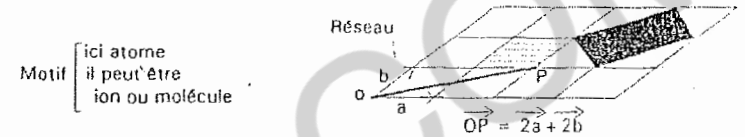
Imaginons un plan xoy dans lequel les atomes sont répartis selon un ordre qui permet de retrouver tout atome à partir de l'origine en effectuant un certain nombre de translation élémentaires selon les axes ox et oy.



spectre de diffraction : طيف الحيود - translation : إزاحة - arrangement : ترتيب
cristallin : بلوري - régularité : انتظام - amorphe : لا بلوري - désordonné : غير مرتب

Ce modèle bidimensionnel peut être défini à l'aide de deux paramètres: le motif et le réseau.

Le réseau et le motif permettent de reconstituer le cristal bidimensionnel dans son intégralité.



Le réseau est défini à l'aide des vecteurs \vec{a} et \vec{b} et de l'angle γ qu'ils font entre eux. Le parallélogramme formé par \vec{a} et \vec{b} est appelé maille élémentaire, dont la répartition constitue le cristal. N'importe quel point d'un motif, appelé noeud, est défini vectoriellement à partir de l'origine par:

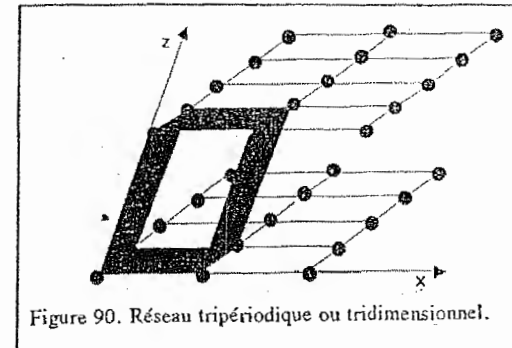
$$\vec{OP} = u \vec{a} + v \vec{b} \quad (207)$$

u et v sont les coordonnées du noeud P.

V.1.2 RESEAU TRIPERIODIQUE

Un cristal est triperiodique. Reprenons le réseau bidimensionnel et reproduisons le à une distance c selon un axe z extérieur au plan xoy.

On peut répéter la même opération plusieurs fois.



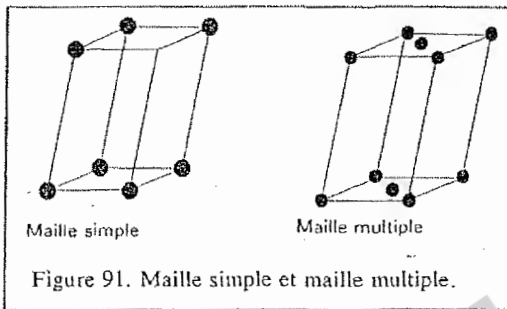
V.1.3 MAILLE

Le réseau est l'assemblage de parallélépipèdes identiques construits sur les vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} mettant des faces en commun. Ils sont appelés mailles.

Une maille est construite sur les vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} qui par définition sont portés respectivement par les axes Ox, Oy et Oz faisant entre eux les angles γ , α et β :

$$\begin{aligned} \gamma &= \text{ox oy} \\ \alpha &= \text{oy oz} \\ \beta &= \text{oz ox} \end{aligned} \quad (208)$$

Les grandeurs a, b, c, α , β et γ sont les six paramètres définissant une maille. Elle est dite simple lorsqu'elle ne possède des noeuds qu'aux sommets. Dans le cas contraire la maille est multiple.



V.2 RESEAU DIRECT ET RESEAU RECIPROQUE

V.2.1 DIRECTION OU RANGÉE CRISTALLOGRAPHIQUE [UV W]

Une direction ou une rangée cristallographique est une droite passant par des noeuds du réseau. L'écriture [u v w] désigne le vecteur périodicité le long de la rangée.

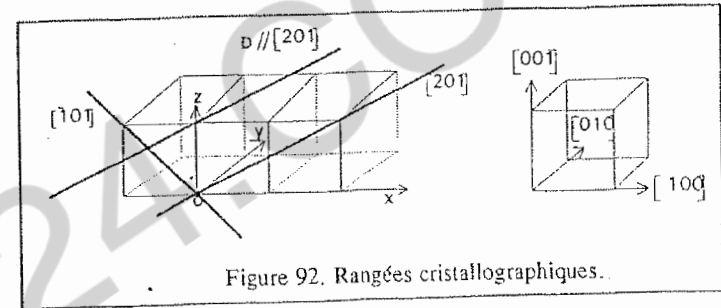
Une rangée quelconque dans une maille peut être déterminée en faisant passer par l'origine une droite qui lui est parallèle. Si celle-ci passe par le noeud de

coordonnées	$\frac{u}{v}$	elle passe nécessairement par les noeuds	$\frac{2u}{2v}$ et $\frac{1/2 u}{1/2 v}$
	$\frac{w}{w}$		$\frac{2w}{2w}$ et $\frac{1/2 w}{1/2 w}$

maille : حلق - assemblage : حشد - parallélépipède : متوازي المستطيلات - vecteur : متجهة
paramètre : وسيط - noeud : عقدة - sommet : قم - angle : زاوية - multiple : مضاعف

La rangée est désignée par le noeud dont les coordonnées sont des entiers premiers entre eux. Ils peuvent être positifs, négatifs ou nuls (le signe négatif est placé au-dessus de la coordonnée correspondante).

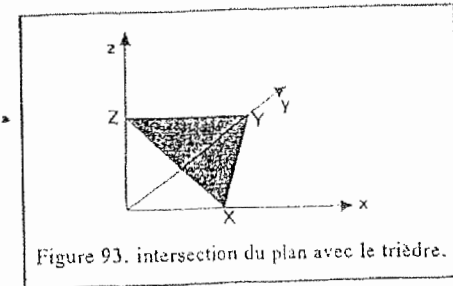
La rangée [u v w] désigne l'ensemble des droites parallèles.



V.2.2 PLANS RETICULAIRES

Trois noeuds non colinéaires définissent un plan. Par suite de la périodicité du réseau, ces noeuds se répètent régulièrement, par translation, donnant naissance à une famille de plans réticulaires. Elle est désignée par les indices de Miller hkl.

Soit un trièdre ox, oy, oz et un plan quelconque qui le coupe aux points X, Y et Z. Il détermine sur les axes les vecteurs \vec{OX} , \vec{OY} et \vec{OZ} . Leur longueur respective sont les inverses des indices h, k et l.



inverse de longueur : معاكس الطول - intersection : تقاطع - parallèle : متوازي
nul : منعدم - colinéaire : استقامة واحدة - premier : صحيح أولي - indice : معامل

D'où: $h = \frac{\bar{a}}{OX}$, $k = \frac{\bar{b}}{OY}$ et $l = \frac{\bar{c}}{OZ}$ (209)

Une famille de plans (hkl) est désignée par les indices entiers positifs, négatifs ou nuls premiers entre eux.

x	\bar{a}	y	\bar{b}	z	\bar{c}	Inverses des longueurs			Indices de Miller hkl		
1/2		1/2		1/2		2	2	2	1	1	1
2		1		1		1/2	1	1	1	2	2
3		-1		1		1/3	-1	1	1	-3	3

Tableau 31: Détermination des indices de Miller (h k l)

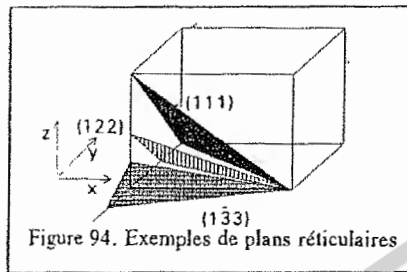


Figure 94. Exemples de plans réticulaires

Si l'un des indices de Miller est nul, l'intersection du plan avec l'axe correspondant du trièdre est rejeté à l'infini. Le plan réticulaire est alors parallèle à l'axe en question.

x	\bar{a}	y	\bar{b}	z	\bar{c}	Inverses des longueurs			Indices hkl			Plan parallèle
1/2		1/2		∞		2	2	0	1	1	0	Oz
2		∞		1		1/2	0	1	1	0	2	Oy
3		∞		∞		1/3	0	0	1	0	0	Plan Oyz

Tableau 32: Déterminations des indices de Miller.

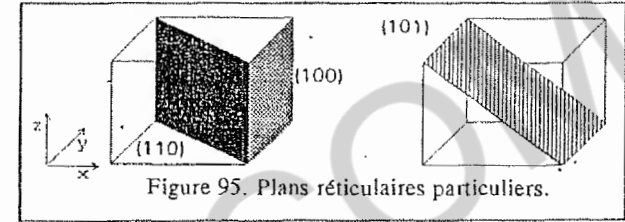


Figure 95. Plans réticulaires particuliers.

V.2.3 RESEAU DIRECT ET RESEAU RECIPROQUE

Le réseau direct est formé par les trois vecteurs $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ portés respectivement par les axes ox, oy et oz définissant, avec l'origine, la périodicité du système.

Le réseau réciproque¹ est un réseau imaginaire dont l'introduction est indispensable à la résolution des structures par radiocristallographie.

Soit un réseau direct de vecteurs périodicités $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$. On peut lui associer un réseau réciproque dont les vecteurs \bar{a}^*, \bar{b}^* , et \bar{c}^* sont définis par les relations:

$$\begin{aligned} \bar{a}^* \cdot \bar{a} &= 1 & \bar{b}^* \cdot \bar{a} &= 0 & \bar{c}^* \cdot \bar{a} &= 0 \\ \bar{a}^* \cdot \bar{b} &= 0 & \bar{b}^* \cdot \bar{b} &= 1 & \bar{c}^* \cdot \bar{b} &= 0 \\ \bar{a}^* \cdot \bar{c} &= 0 & \bar{b}^* \cdot \bar{c} &= 0 & \bar{c}^* \cdot \bar{c} &= 1 \end{aligned} \quad (210)$$

Deux propriétés importantes résultent de cette définition.

toute rangée $[h k l]^$ du réseau réciproque est perpendiculaire à la famille des plans (h k l) du réseau direct.

$$[hkl]^* \perp (hkl) \quad (211)$$

*le module du vecteur périodicité $r^*_{(hkl)}$, de la rangée [hkl], est égal à l'inverse de la distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$, séparant les plans (hkl) du réseau direct.

¹ Tout ce qui se rapporte au réseau réciproque est noté avec un astérisque: $[hkl]^*, (hkl)^*$ etc.

$$|r_{[hkl]}^*| = \frac{1}{d_{(hkl)}} \quad (212)$$

V.3 CLASSIFICATION DES CRISTAUX

L'édifice cristallin est un assemblage de motifs (atome, ions ou molécules). La répartition de ces motifs et la distribution de leurs électrons déterminent la nature du cristal. On peut établir deux classifications des cristaux. La première est basée sur la stéréochimie et concerne donc la symétrie du cristal. La deuxième classification est basée sur la nature des interactions d'origine électrostatique entre atome et entre cortèges électroniques qui assurent les liaisons.

V.3.1 SYSTEMES CRISTALLINS

On peut montrer que seules sept formes parallélépipédiques permettent, par juxtaposition, de remplir totalement l'espace. Ces formes constituent les sept systèmes cristallins possibles.

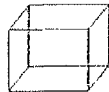
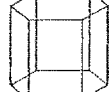





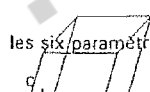
<p>cubique</p>  <p>$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>hexagonal</p>  <p>$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 120^\circ$</p>	
<p>quadratique</p>  <p>$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>orthorhombique</p>  <p>$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>rhomboédrique</p>  <p>$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$</p>
<p>monoclinique</p>  <p>$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>triclinique</p>  <p>$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$</p>	<p>les six paramètres</p>  <p>$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$</p>

Tableau 33. Les sept systèmes cristallins

classification : تصدیف - électrostatique : كهرساكنة - stéréochimie : تجميم - système : نظام
assemblage : حشد - distribution : توزيع - symétrie : تماثل - interaction : تفاعلات

V.3.2 RESEAUX DE BRAVAIS

La symétrie d'un cristal est l'image de la répartition des noeuds (atomes, ions ou molécules) dans un système appelé réseau cristallin.

*Le réseau est simple lorsque les atomes ne se trouvent qu'aux sommets de la maille.

*Le réseau est centré lorsqu'un atome supplémentaire se trouve au centre de la maille.

*Le réseau est à bases centrées lorsqu'en plus des sommets de la maille les centres de deux faces ou bases parallèles sont occupés.

*Le réseau est à faces centrées lorsque, en plus des sommets de la maille, les centres de toutes les faces sont occupés.

Dans la nature, on dénombre 14 réseaux qui portent le nom de réseaux de Bravais.

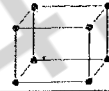
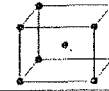
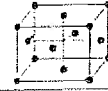
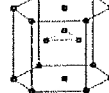
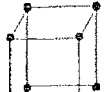
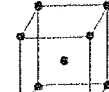

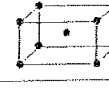

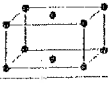




	simple	centré	faces centrées	bases centrées
Cubique				
Hexagonal				
Quadratique				
Orthorhombique				
Rhomboédrique				
Triclinique				
monoclinique				

Tableau 34. Les 14 réseaux de Bravais.

*C'est le seul système qui ne présente pas de maille simple, car dans la nature on ne trouve pas de composé de structure hexagonale compacte.

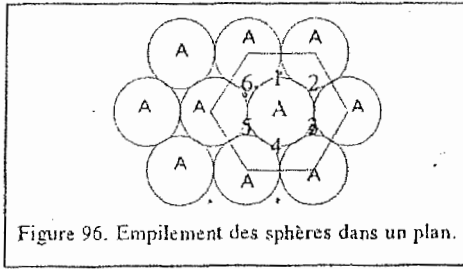
simple : بسيط - centré : مركز - face centrée : وجه مركز - cubique : مكعب
base centrée : قاعدة مركزية - hexagonal : سداسي - maille : حلق

V.4 EMPILEMENT COMPACT DES SPHERES

Dans un cristal, les forces de liaisons sont d'origines électrostatiques. La stabilité d'un motif est fonction du nombre et de la distribution des voisins qui l'entourent.

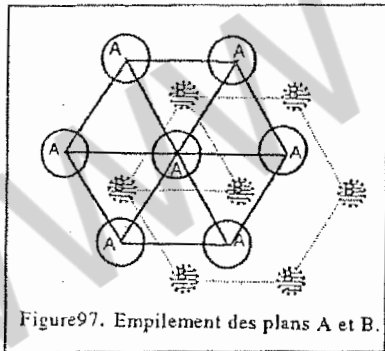
Dans un premier temps on assimilera les atomes à des sphères rigides de rayon identique R et on étudiera les différents arrangements de ces sphères conduisant à un volume minimal.

Réalisons une première couche d'atomes ou de sphères aussi compacte que possible. On trouve qu'une sphère est entourée au maximum de six autres dont les centres forment un hexagone régulier.



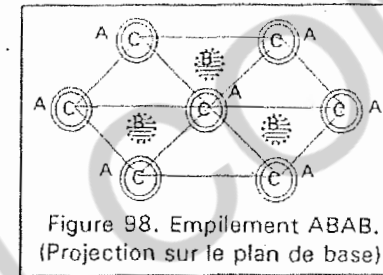
Les centres des sphères forment des triangles équilatéraux de côté 2R. Elles laissent entre elles des vides situés au centre des triangles. Ils sont numérotés de 1 à 6.

Une deuxième couche, notée B, est superposée à la couche A de telle manière que le centre de chacune de ses sphères se trouve au-dessus d'un creux de la couche A afin de minimiser l'espace vide entre les sphères.

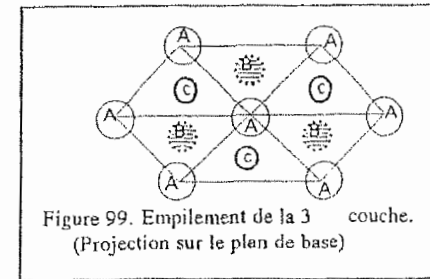


La troisième couche notée C peut être disposée de deux manières différentes:

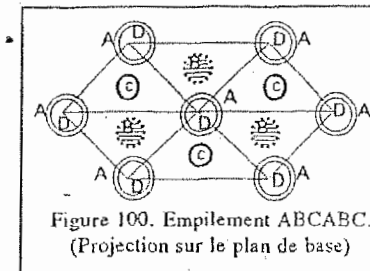
*Les sphères des couches C et A se situent sur la même verticale. On parle alors d'empilement ABAB qui définit la structure hexagonale compacte.

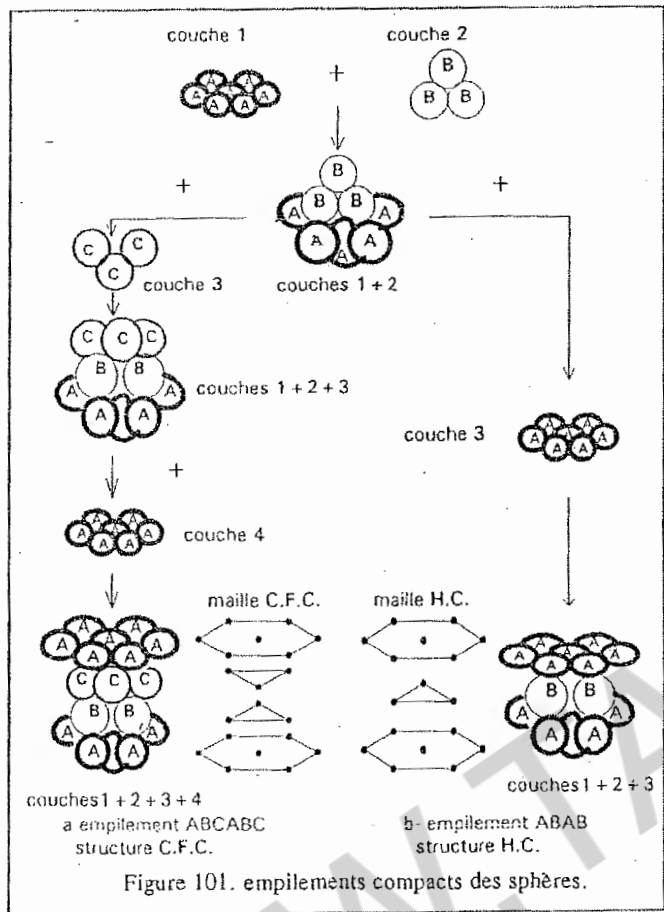


*Les sphères de la couche C se trouvent à la verticale des creux de la couche A non occupés par les sphères B.



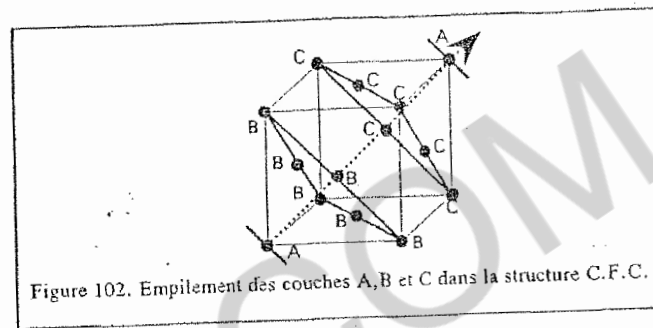
La couche suivante D sera nécessairement identique à la couche A. Ainsi obtient-on l'empilement ABCABC qui correspond à la structure cubique à faces centrées.





Si la structure hexagonale est évidente dans l'empilement ABAB, il n'en va pas de même pour l'empilement ABCABC. Dans ce dernier, l'axe vertical correspond à la rangée [111] de la maille cubique. Le plan de base (couche A) correspond au plan diagonal (111).

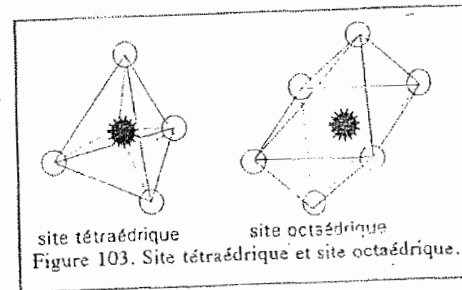
empilement : متراص - maille cubique : حلق مكعب - structure : بنية - hexagonal : سداسي



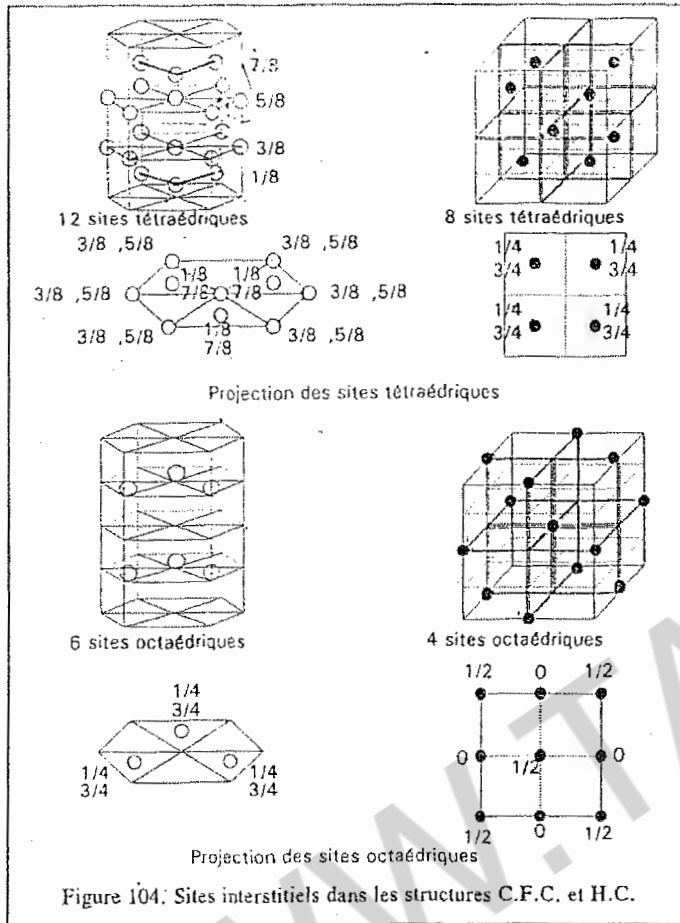
V.4.2 SITES INTERSTITIELS: TETRAEDRIQUE ET OCTAEDRIQUE

Il existe dans ces deux empilements des espaces vides entre sphères, appelés sites, dans lesquels d'autres espèces répondant à certaines conditions, pourront y loger. Ces sites sont de deux types tétraédrique et octaédrique.

Un site est tétraédrique si l'espace vide est délimité par 4 atomes disposés aux sommets d'un tétraèdre. Alors que le site octaédrique est obtenu par arrangement de six atomes équidistants dont les noyaux forment un octaèdre.



tétraédrique : رباعي الأوجه - octaédrique : ثماني الأوجه - équidistant : متساوي المسافة - arrangement : ترتيب - site : موقع



Dans les empilements C.F.C. et H.C. il y a autant de site octaédrique que de motif par maille, tandis que le nombre de site tétraédrique est le double de celui de motif par maille.

Test

I- Soit le repère cristallographique orthogonal $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, Représenter:
1) les directions des rangées: $[001]$, $[111]$, $[210]$ et $[100]$

2) les plans d'indices: (100) , (110) et (111) .

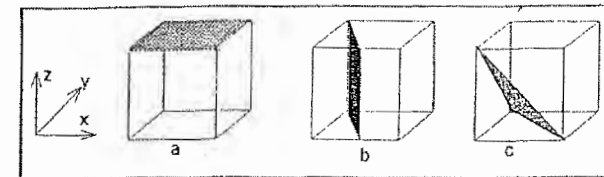
II- 1) Indexer les plans réticulaires qui déterminent respectivement sur les axes ox , oy et oz les segments:

$$\frac{\vec{a}}{2}, \vec{b}, 2\vec{c} ; 3\vec{a}, \vec{b}, \infty\vec{c}$$

$$\frac{\vec{a}}{3}, \vec{b}, \vec{c} \text{ et } 6\vec{a}, 6\vec{b}, 3\vec{c}$$

2) Tracer ces plans.

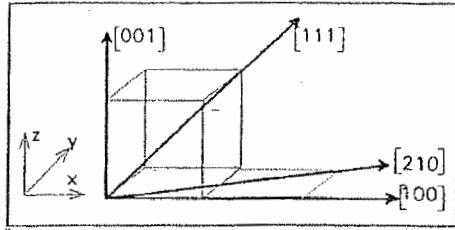
3) Déterminer les indices de Miller des plans suivants:



III- Quels sont les différents systèmes cristallins?

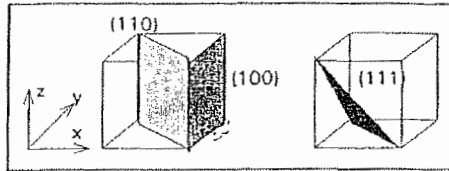
Solutions

I- 1) Par définition une rangée $[uvw]$ est une droite qui passe par l'origine et le point de coordonnées u v w .



2) Un plan (hkl) détermine respectivement sur les axes ox, oy et oz les segments

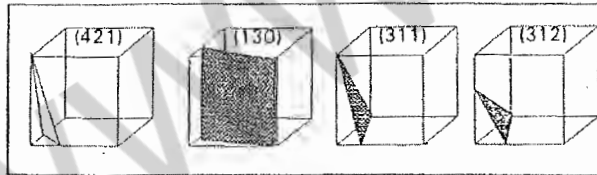
$$\frac{\bar{a}}{h}, \frac{\bar{b}}{k} \text{ et } \frac{\bar{c}}{l}$$



II- 1)

$x \bar{a} y \bar{b} z \bar{c}$	inverse des longueurs			Indices de Miller (hkl)	
1/2 1 2	2	1	1/2	(421)	
3 1 ∞	1/3	1	0	(130)	
1/3 1 1	3	1	1	(311)	
2 6 3	1/2	1/6	1/3	(312)	

2)



3) Il s'agit des plans:

a: (001) b: (120) c: (111)

III- Il existe 7 systèmes cristallins sont:

- | | | |
|---------------------------|-------------------|---|
| 1- système cubique | $a=b=c$ | $\alpha=\beta=\gamma$ |
| 2- système quadratique | $a=b \neq c$ | $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ |
| 3- système orthorhombique | $a \neq b \neq c$ | $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ |
| 4- système rhomboédrique | $a=b=c$ | $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ \text{ et } < 120^\circ$ |
| 5- système monoclinique | $a \neq b \neq c$ | $\alpha=\gamma=90^\circ; \beta \neq 90^\circ$ |
| 6- système triclinique | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |
| 7- système hexagonal | $a=b \neq c$ | $\alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$ |

Exercices

V-1 1) Montrer que tout vecteur du réseau réciproque $\vec{r}_{hkl}^* = h\bar{a} + k\bar{b} + l\bar{c}$ est perpendiculaire aux plans de mêmes (hkl) du réseau direct.

2) Montrer que la distance d_{hkl} entre deux plans consécutifs est inversement proportionnelle à $|\vec{r}_{hkl}^*|$

V-2 Calculer le rapport c/a du réseau hexagonal parfait.

V-3 Déterminer la rangée [uvw] qui passe par les couples de noeuds suivants:
 [uvw] passe par 432 et 120
 [u'v'w'] passe par 321 et 131
 [u''v''w''] passe par 001 et -101

V-4 Montrer pourquoi le mode quadratique à bases centrées ne figure pas parmi les 14 réseaux de Bravais.

VI

STEREOCHIMIE DES COMPOSES IONIQUES

Objectifs

Présentation des structures usuelles.
Caractérisation de ces structures par 4 grandeurs spécifiques: coordinence, rapport des rayons, groupement formulaire et compacité.

Mots-Clés

compacité.....	تماسك.....
coordinence.....	تساند.....
cristaux ioniques.....	بلورات ايونية.....
groupement formulaire.....	مجموعة صيفية.....
sous réseaux.....	شبكة تحتانية.....
stéréochimie.....	تجسيم كيميائي.....

La deuxième classification des cristaux est basée sur la nature des interactions d'origine électrostatique entre les atomes et entre cortèges électroniques qui assurent les liaisons. On peut distinguer autant de catégories que de type de liaisons possibles.

Liaison ionique	↔	cristaux ioniques
Liaison métallique	↔	cristaux métallique
Liaison covalente	↔	cristaux covalents
Liaison moléculaire	↔	cristaux moléculaires

La liaison ionique est la combinaison d'éléments très électropositifs (les alcalins I_A ou les alcalino-terreux II_A) avec des éléments très électronégatifs (les halogènes VII_B ou les chalcogènes VI_B). L'association de ces éléments conduit à un transfert de charge et à la formation d'ions soumis à des forces d'attraction électrostatique. Elles unissent chaque ion à l'ensemble des voisins dans les trois dimensions.

De ce fait et à l'opposé de la liaison covalente, il paraît très difficile de conserver à ce type de liaison un caractère dirigé. Ceci engendre la disparition de la notion de molécules individualisées.

Le modèle ionique permet d'étudier avec une bonne approximation les solides ou les cristaux qui peuvent être considérés comme des assemblages réguliers d'ions positifs et d'ions négatifs. Dans un tel édifice chaque ion a tendance à s'entourer du nombre maximum d'ions de signe opposé pour réaliser une structure stable. Ceci est fonction de la taille des ions ou plus exactement du rapport des rayons ioniques.

Considérons un cation de rayon r_C entouré d'un ensemble d'anions de rayon r_A . La structure est stable lorsque toutes les sphères sont tangentes. Si on substitue maintenant ces anions par d'autres plus volumineux, le cation central devient petit pour le site formé par les anions. La structure est alors instable et les ions évolueront vers une autre structure permettant un meilleur contact pour l'ensemble des sphères. Une telle structure est régie par deux critères fondamentaux: taille des ions et neutralité électrique du cristal.

Ces deux critères sont formulés qualitativement à l'aide de quatre grandeurs importantes qui caractérisent toute structure ionique.

* * *coordinence*: pour un ion, c'est le nombre de plus proche voisins de signe opposé.

* * *rapport r_C/r_A* qui fixe la coordinence théorique des ions (ce rapport est généralement inférieur ou égal à 1).

* * *compacité C*: c'est le rapport entre le volume des sphères dans une maille et le volume de la maille.

La compacité peut être exprimée sous forme d'un taux qui est le pourcentage de

remplissage de la maille Il suffit de multiplier C par 100.

$$C = \frac{\text{Volume des sphères}}{\text{Volume de la maille}} \quad (213)$$

* *groupement formulaire* Z : c'est le nombre de motifs par maille.

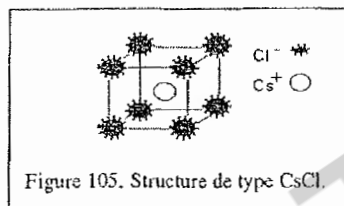
On peut classer les cristaux ioniques d'après leur stoechiométrie: CA , CA_2 , CA_3 Il existe cependant des composés plus complexes qui renferment plusieurs cations différents tels que les oxydes mixtes $C_1C_2O_4$ de structure spinelle ou $CC'O_3$ de structure perovskite.

VI.1. STRUCTURES CUBIQUES

VI.1.1 Composés ioniques CA.

Dans ces composés le nombre de cations est égal au nombre d'anions. Par conséquent ils présenteront tous les deux la même valence C^+A^- ; $C^{2+}A^{2-}$; $C^{n+}A^{n-}$. Ils auront aussi la même coordination.

a) Structure du type CsCl: coordination 8-8



Les ions Cl^- occupent les sommets de la maille de côté a . Ils forment un *réseau cubique simple*.

Considérons l'ion Cl^- situé à l'origine: il appartient à 8 cubes qui ont une arête commune (quatre situés au-dessus et quatre autres au-dessous du plan horizontal). Chaque maille ne contient donc qu'un huitième de cet ion.

Par définition une position atomique revient à placer la totalité d'un ion dans la maille. On écrit la règle générale:

$$\text{Contribution du site } x \text{ nombre de positions équivalentes} = 1 \quad (214)$$

Pour les axes Cl^- , qui occupent les sommets du cube, la contribution est de $1/8$. Les 8 positions sont équivalentes. Elles ont pour *coordonnées réduites*: 000.

stoechiométrie: تناسبية التفاعل - cubique: مكعب - coordonnées réduites: إحداثي مختزل
sommets: قمة - huitième: ثمن - arête: حرف - maille: حلق - valence: تكافؤ

L'ion Cs^+ se trouve au centre du cube. Il a pour coordonnées: $1/2 \ 1/2 \ 1/2$.

Cl^- 0 0 0 8 positions équivalentes

Cs^+ $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 1 position

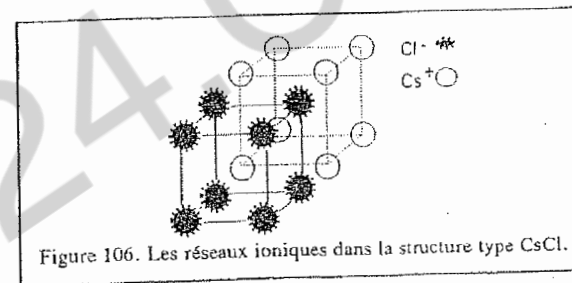
Pour déterminer le réseau cationique, on effectue un changement d'origine de telle manière qu'elle se trouve sur un cation Cs^+ . Pour cela on opère une translation d'un

vecteur $\frac{1}{2} \vec{a} + \frac{1}{2} \vec{b} + \frac{1}{2} \vec{c}$ sur l'ensemble des ions de la maille. Les

coordonnées deviennent:

Cl^- : $1/2 \ 1/2 \ 1/2$

Cs^+ : $1 \ 1 \ 1 \equiv 0 \ 0 \ 0$ (par suite de la périodicité)



Les ions Cs^+ forment à leur tour un réseau cubique simple décalé du réseau anionique de $a \frac{\sqrt{3}}{2}$ le long de la diagonale du cube. Le composé $CsCl$ cristallise dans le *réseau cubique centré*.

coordination

Le cation Cs^+ situé au centre du cube est entouré de huit Cl^- situés aux sommets. Sa coordination est égale à huit. Il en est de même pour les ions Cl^- . La coordination est (8-8) pour la structure de type $CsCl$.

Groupement formulaire

On a un ion Cs^+ et 8 ions Cl^- qui ont une contribution de $1/8$ chacun, ce qui conduit à **1 groupement formulaire $CsCl$ par maille**: $Z=1$.

Le groupement formulaire peut être déterminé expérimentalement par simple mesure de la masse volumique.

réseau: شبكة - translation: إزاحة - diagonale: قطر - cubique centré: مكعب مركز
cationique: كاتيونيكي - groupement formulaire: مجموعة صيغية

$$\rho = \frac{M}{V} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (215)$$

Pour une maille on peut écrire:

$$\rho = \frac{\text{masse des ions}}{\text{volume de la maille}} = \frac{Z \cdot m_{CA}}{a^3}$$

avec la masse molaire: $M_{CA} = N m_{CA}$ (où N est le nombre d'Avogadro)

$$\text{D'où: } Z = \frac{\rho N V}{M} \quad (216)$$

$$\text{Pour une maille cubique } Z = \frac{\rho N a^3}{M} \quad (217)$$

V : volume de la maille (en cm^3) et M : masse molaire du groupement formulaire (eng)

Rapport des rayons ioniques r_C/r_A
Considérons le plan diagonal ABCD du cube.

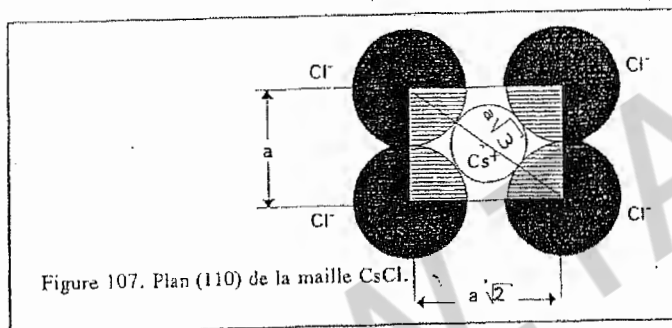


Figure 107. Plan (110) de la maille CsCl.

Cations et anions sont tangents selon les diagonales AC et BD. Par contre les côtés sont généralement supérieurs (ou égaux dans le cas limite) à la somme des rayons ioniques. Nous avons donc les relations:

$$a\sqrt{3} = 2(r_C + r_A) \quad (218)$$

$$2r_A \leq a$$

Elle permettent le calculer de la valeur critique du rapport r_C/r_A .

moltaire : مولوية - valeur critique : قيمة حرجية - diagonal : قطري - tangent : ممس

$$\frac{r_C}{r_A} \geq \sqrt{3} - 1 \quad (219)$$

En règle générale un cation est moins volumineux qu'un anion.

$$\frac{r_C}{r_A} \leq 1 \quad (220)$$

$$\text{D'où: } \sqrt{3} - 1 \leq \frac{r_C}{r_A} \leq 1 \text{ ou } 0,732 \leq \frac{r_C}{r_A} \leq 1 \quad (221)$$

C'est la condition théorique que devront satisfaire les rayons ioniques pour que le composé CA cristallise dans une structure de type CsCl.

Cristal ionique	CsCl	CsBr	TlCl	CsI	TlBr
r_C (Å)	1,69	1,69	1,50	1,69	1,50
r_A (Å)	1,81	1,95	1,81	2,16	1,95
$R = r_C/r_A$	0,93	0,87	0,83	0,78	0,77

Tableau 35: Valeurs du rapport des rayons pour quelques cristaux ioniques du structure type CsCl.

Compacité C

par définition c'est le rapport entre le volume des ions d'une maille et le volume de la maille.

$$C = \frac{4}{3} \pi \frac{[r_C^3 + r_A^3]}{a^3} \quad (222)$$

Appelons le rapport r_C/r_A . La relation (218) peut s'écrire:

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} r_A (1 + R) \quad (223)$$

Ce qui conduit à:

$$C = \frac{4}{3} \pi \frac{1}{\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^3} \frac{(1 + R)^3}{(1 + R)^3} \frac{r_C^3 + r_A^3}{r_A^3}$$

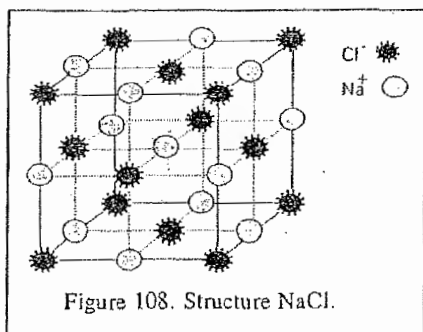
شعاع ايوني : rayon ionique - تماسكية : compacité - يتبلور : cristallise

$$C = \frac{\sqrt{3}}{2} \pi \frac{1 + R^3}{(1 + R)^3} \quad (224)$$

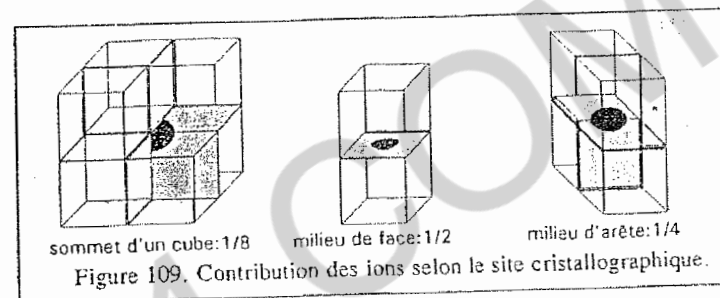
Cristal ionique	CsCl	CsBr	TlBr	CsI	TlBr	Cas limite
R	0,93	0,97	0,83	0,78	0,77	0,73
C	0,68	0,69	0,70	0,71	0,71	0,73

Tableau 36. Compacité de quelques composés de type CsCl.

b) Structure de type NaCl: coordination 6-6



Les ions Cl^- occupent les sommets du cube et le centre des faces, formant ainsi un réseau C.F.C. La contribution d'un sommet est d'un huitième. Le centre d'une face est commun à deux cubes. La contribution de l'atome occupant cette position est donc d'un demi. Ceci implique deux positions équivalentes pour le milieu d'une face.



Les cations Na^+ occupent le milieu des arêtes et le centre du cube. Une arête est commune à quatre cubes impliquant donc une contribution d'un quart et l'existence de quatre positions équivalentes. Coordonnées réduites des ions :

0 0 0	sommets du cube	1/2 1/2 1/2	centre du cube
Cl^- 1/2 1/2 0		Na^+ 1/2 0 0	
1/2 0 1/2	milieu des faces	0 1/2 0	milieu des arêtes
0 1/2		0 0 1/2	

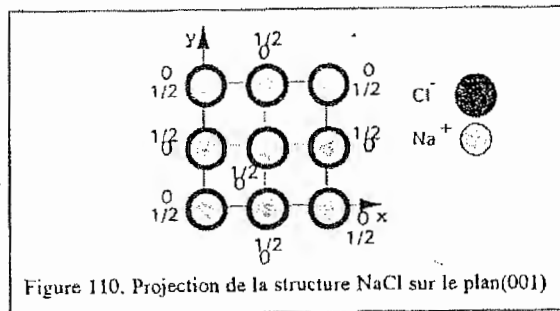
On peut opérer comme dans le cas de CsCl, une translation de vecteur $\frac{1}{2} \vec{a} + \frac{1}{2} \vec{b} + \frac{1}{2} \vec{c}$ sur l'ensemble des noeuds. La nouvelle origine est ainsi sur un cation Na^+ et les coordonnées deviennent:

Cl^- 1/2 1/2 1/2	centre du cube	Na^+ 1 1 1	$\equiv 0 0 0$	sommets du cube
1 1 1/2	$\equiv 0 0 1/2$	1 1/2 1/2	$\equiv 0 1/2 1/2$	milieu des faces
1 1/2 1	$\equiv 0 1/2 0$	1/2 1 1/2	$\equiv 1/2 0 0$	
1/2 1 1/2	$\equiv 1/2 0 0$	1/2 1/2 1	$\equiv 1/2 1/2 0$	

Les cations Na^+ forment à leur tour un réseau C.F.C. La structure NaCl est constituée de deux sous réseaux ioniques C.F.C. imbriqués l'un dans l'autre.

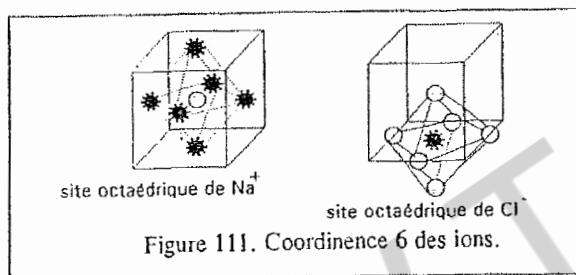
centre des faces : مركز الأوجه - équivalentes : متكافئة - arête : حرف - sommet : قمة

milieu : وسط - noeuds : عقد - structure : بنية - vecteur : متجهة - face : وجه - arête : حرف
translation : إزاحة - réduit : مختزل - position : موضع - cube : مكعب - coordination : تساند



Coordination

Le centre du cube est occupé par un cation Na^+ entouré de six Cl^- situés à une distance $a/2$. Quatre d'entre eux sont coplanaires avec le cation Na^+ et situés au milieu des faces, les deux autres sont de part et d'autre de ce plan. L'ion sodium a une coordination 6 et il occupe un site octaédrique.



Considérons l'ion Cl^- situé au centre de la face inférieure. Il est entouré de quatre ions Na^+ situés au milieu des arêtes de cette face et de deux autres ions Na^+ l'un occupant le centre du cube considéré, et l'autre le centre du cube situé au-dessous. Ils sont tous à une distance $a/2$. L'ion Cl^- a donc lui aussi une coordination 6. Le composé NaCl est de coordination 6-6.

Groupelement formulaire

Les ions Cl^- occupant les sommets du cube comptent pour un huitième, alors que les 6 Cl^- des centres des faces comptent pour un demi.

$$8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ Cl}^-/\text{maille} \quad (225)$$

coplanaire : مستوأي - octaédrique : ثماني الأوجه - groupelement formulaire : مجموعة صيغة

La contribution de chacun ions situé au milieu des arêtes est d'un quart, celle du noeud central est d'un, ce qui conduit également à un total de 4.

$$12 \times 1/4 + 1 \times 1 = 4 \text{ Na}^+/\text{maille}. \quad (226)$$

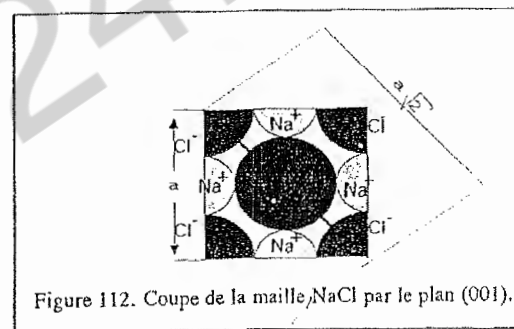
On dénombre donc 4 groupelements formulairee NaCl par maille: $Z=4$.
La masse volumique est donnée par la relation:

$$\rho = \frac{Z M}{N a^3} \quad (227)$$

avec $Z=4$.

Rapport des rayons ioniques r_C/r_A .

Considérons une des faces du cube.



Cations et anions sont tangents selon le côté a . Par contre il n'y a contact le long de la diagonale de longueur $a\sqrt{2}$ que dans le cas limite. D'où les relations:

$$a = 2 (r_A + r_C) \quad (228) \quad r^+$$

$$a\sqrt{2} \geq 4 r_A$$

Ce qui conduit pour le rapport des rayons ioniques à:

$$R = \frac{r_C}{r_A} \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414 \quad (229) \quad r^-$$

masse volumique : كثافة حجمية - diagonale : قطر - tangent : مماس

Par ailleurs le rapport doit être inférieur à $(\sqrt{3} - 1)$ si non le cristal va évoluer vers une structure de type CsCl.

$$\sqrt{2} - 1 \leq R \leq \sqrt{3} - 1 \text{ ou } 0,414 \leq R \leq 0,732 \quad (231)$$

Cristal ionique	LiF	NaF	NaCl	KCl	NaBr	KBr	KI
r_C (Å)	0,60	0,98	0,95	1,33	0,98	1,33	1,33
r_A (Å)	1,33	1,33	1,81	1,81	1,95	1,95	2,16
R	0,45	0,73	0,52	0,73	0,50	0,68	0,62
C	0,76	0,56	0,66	0,56	0,70	0,58	0,61

Tableau 37: Rapport des rayons et compacité des composés de structure type NaCl.

Compacité C.

On peut écrire: $a = 2 (r_A + r_C)$ (228)

$$C = \frac{4}{3} \pi * 4 \left[\frac{r_C^3 + r_A^3}{a^3} \right] \quad (231)$$

Ou encore $C = 2 \frac{\pi}{3} \frac{1+R^3}{(1+R)^3}$ (232)

La structure de type NaCl est très fréquente dans les composés CA, en particuliers dans les halogénures alcalins (à l'exception de CsCl, CsI et CsBr), les halogénures de mercure, les fluorures, chlorure et bromure d'argent, les oxydes, sulfures, séléniures et tellures alcalino-terreux et des métaux de transition tels que MnO, MnS, MnSe, MnTe, FeO, CoO, NiO, CdO, PbS, SnS, SeN....

C) Structure blende: coordination 4-4

Le sulfure de zinc ZnS peut cristalliser, selon les conditions opératoires, dans deux structures différentes: *blende (cubique)* et *würtzite (hexagonale)*.

La maille de la structure blende est cubique. Les ions S^{2-} occupent les mêmes positions que les ions Cl⁻ dans la structure NaCl. Ils forment un réseau C.F.C.

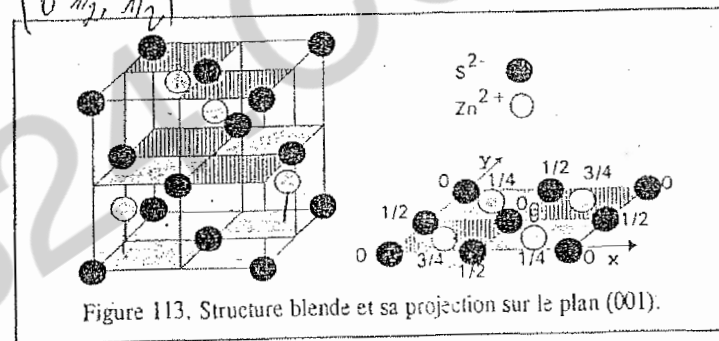
Le cube de côté a peut être divisé en 8 petits cubes d'arête a/2. Les ions Zn^{2+} occupent le centre de la moitié de ces petits cubes. La distance entre les cations est

crystal: بلور - cube: مكعب - centre: مركز - structure: بنية

maximale afin de minimiser leurs répulsions. Les ions Zn^{2+} se trouvent alors sur deux diagonales opposées, de longueur $a \frac{\sqrt{2}}{2}$, à $z = 1/4$ et $z = 3/4$ respectivement.

Les coordonnées des ions sont:

$$\begin{array}{l} S^{2-} \quad 0 \ 0 \ 0 \\ \quad \quad 1/2 \ 1/2 \ 0 \\ \quad \quad 1/2 \ 0 \ 1/2 \\ \quad \quad 1/2 \ 1/2 \ 0 \\ Zn^{2+} \quad 1/4 \ 1/4 \ 3/4 \\ \quad \quad \quad 3/4 \ 3/4 \ 3/4 \\ \quad \quad \quad 1/4 \ 3/4 \ 1/4 \\ \quad \quad \quad 3/4 \ 1/4 \ 1/4 \end{array}$$



Une translation de vecteur $\frac{1}{4} \bar{a} + \frac{1}{4} \bar{b} + \frac{1}{4} \bar{c}$, place l'origine sur un cation Zn^{2+} . les coordonnées réduites deviennent:

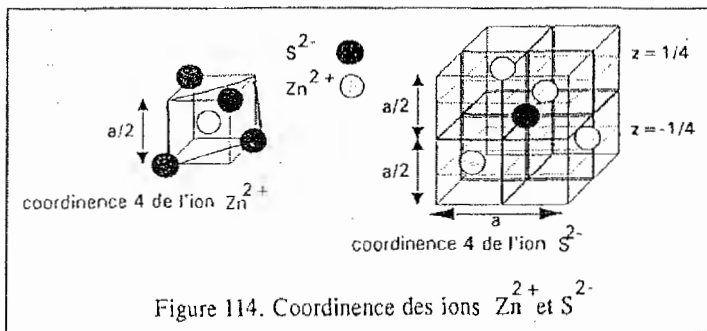
$$\begin{array}{l} S^{2-} \quad 1/4 \ 1/4 \ 3/4 \\ \quad \quad 3/4 \ 3/4 \ 3/4 \\ \quad \quad 1/4 \ 3/4 \ 1/4 \\ \quad \quad 3/4 \ 1/4 \ 1/4 \\ Zn^{2+} \quad 0 \ 0 \ 0 \\ \quad \quad 1/2 \ 1/2 \ 0 \\ \quad \quad 1/2 \ 0 \ 1/2 \\ \quad \quad 1/2 \ 1/2 \ 0 \end{array}$$

Les ions Zn^{2+} forment à leur tour un réseau C.F.C décalé par rapport à celui des ions S^{2-} d'une longueur $a \frac{\sqrt{3}}{4}$ le long de la diagonale du cube.

répulsion: تتأخر - diagonale: قطر - translation: إزاحة - opposé: متعاكس

Coordination

Isolons un petit cube de côté $a/2$ contenant un ion Zn^{2+} en son centre. Ce dernier est entouré de 4 S^{2-} formant un tétraèdre. La coordination¹ de l'ion S^{2-} est également de 4. On voit que l'ion S^{2-} de la face inférieure, par exemple, a deux Zn^{2+} voisins dans le plan $z=1/4$ et deux autres situés au dessous dans le plan $z=-1/4$ (il est équivalent au plan $z=3/4$). Le composé ZnS blende est de coordination 4-4.

Groupelement formulaire.

Les ions S^{2-} forment un réseau C.F.C. il y a donc 4 ions S^{2-} par maille. De même il y a 4 ions Zn^{2+} qui sont tous propre à la maille. Au total on dénombre 4 groupelements formulaires ZnS par maille: $Z=4$.

Calcul du rapport r_C/r_A .

Soit un petit cube d'arête $a/2$. Considérons le plan diagonal ABCD. (figure 114). Nous avons les relations:

$$\text{Selon AB: } a \frac{\sqrt{2}}{2} \geq 2r_A \quad (233)$$

$$\text{Selon BD: } a \frac{\sqrt{3}}{4} = r_C + r_A \quad (234)$$

¹ Dans une structure de type CA, il y a autant d'anions que de cations, et puisque la coordination de Zn^{2+} est de 4, celle de S^{2-} est automatiquement de 4.

tétraédrique : رباعي الأوجه - équivalent : مكافئ - groupelement formulaire : مجموعة صيغية
propre : ذاتي - plan diagonal : مستوى قطري

$$\text{D'où la relation: } \frac{r_C}{r_A} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \quad (235)$$

On obtient les conditions théoriques pour une éventuelle cristallisation dans la structure blende.

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq R \leq \sqrt{2} - 1 \text{ ou } 0,225 \leq R \leq 0,414 \quad (236)$$

Cristal ionique	BeS	BeSe	BeTe	MnSe	ZnSe	CdTe
r_C (Å)	0,31	0,31	0,31	1,80	0,70	1,92
r_A (Å)	1,84	1,98	2,22	1,98	1,98	2,22
R^1	0,17	0,16	0,14	0,40	0,35	0,41
C	0,86	0,88	0,92	0,52	0,57	0,52

Tableau 38. Rapport des rayons et compacité des composés de structure blende.

Compacité C.

$$C = \frac{4}{3} \pi 4 \left[\frac{r_C^3 + r_A^3}{a^3} \right]$$

$$\text{D'après la relation (234): } a \frac{\sqrt{3}}{4} = r_C + r_A$$

$$\text{Ce qui conduit à: } C = \frac{\sqrt{3}}{4} \pi \frac{1 + R^3}{(1 + R)^3} \quad (237)$$

avec $R = r_C/r_A$.

¹ On trouve des valeurs du rapport R en dehors des limites théoriques. Ceci peut provenir d'une éventuelle polarisation de la liaison, ce qui expliquerait les fortes compacités théoriques pour BeS, BeSe et BeTe.

éventuelle cristallisation : إمكانية التبلور

Les composés qui cristallisent dans une structure blende¹ sont nombreux. On peut citer à titre d'exemple les chalcogénures de béryllium BeS, BeSe, BeTe, ou de certains métaux de transition MnS, MnSe, ZnO², ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgTe....

VI.1.2. Composés ioniques CA₂

Dans ces composés le rapport de stoechiométrie est différent de 1. Un nombre d'anions double de celui des cations entraîne un certain nombre de caractéristiques. Pour respecter l'électronéutralité du cristal la charge du cation est le double de celle de l'anion: C²ⁿ⁺; Aⁿ⁻. De même la coordination du cation vaut deux fois celle de l'anion.

a) Structure fluorine CaF₂: coordination 8-4

Les ions F⁻ occupent à la fois le milieu des arêtes, le centre des faces, les sommets et le centre du cube de côté a. On peut également décrire le réseau anionique comme l'agencement de 8 petits cubes d'arête a/2 dont les sommets sont occupés par les ions F⁻. Les cations Ca²⁺ occupent le centre de 4 cubes a/2 diagonaux et alternés. C'est à dire des sites identiques à ceux de Zn²⁺ dans la blende. Les coordonnées réduites sont:

F ⁻	0	0	0	1/2	1/2	1/2				
	1/2	1/2	0	1/2	0	0	Ca ²⁺	1/4	1/4	3/4
	1/2	0	1/2	0	1/2	0		3/4	3/4	3/4
	0	1/2	1/2	0	0	1/2		1/4	3/4	1/4
								3/4	1/4	1/4

Comme dans le cas de ZnS blende, opérons une translation de vecteur

$$\frac{1}{4} \vec{a} + \frac{1}{4} \vec{b} + \frac{1}{4} \vec{c} \text{ et traçons la maille CaF}_2 \text{ avec un cation Ca}^{2+} \text{ à l'origine}$$

(fig b)

F ⁻	1/4	1/4	1/4	3/4	1/4	3/4	Ca ²⁺	1/2	1/2	0
	3/4	3/4	3/4	3/4	1/4	1/4		0	0	0
	1/4	3/4	3/4	1/4	3/4	1/4		1/2	0	1/2
	3/4	3/4	1/4	1/4	1/4	3/4		0	1/2	1/2

¹ Il faut préciser que dans la structure blende les liaisons ont un caractère covalent non négligeable. Le cas limite est observé dans le diamant où les atomes de carbone occupent les positions cationiques et anioniques avec des liaisons complètement covalentes.

² ZnO, comme ZnS, présente aussi la structure wurtzite.

stoechiométrie : تناسبي التفاعل — équilibre : تعادل كهربائي — alterné : متناوب
réseau : شبكة — réseau anionique : شبكة أيونية — diagonaux : قطرية

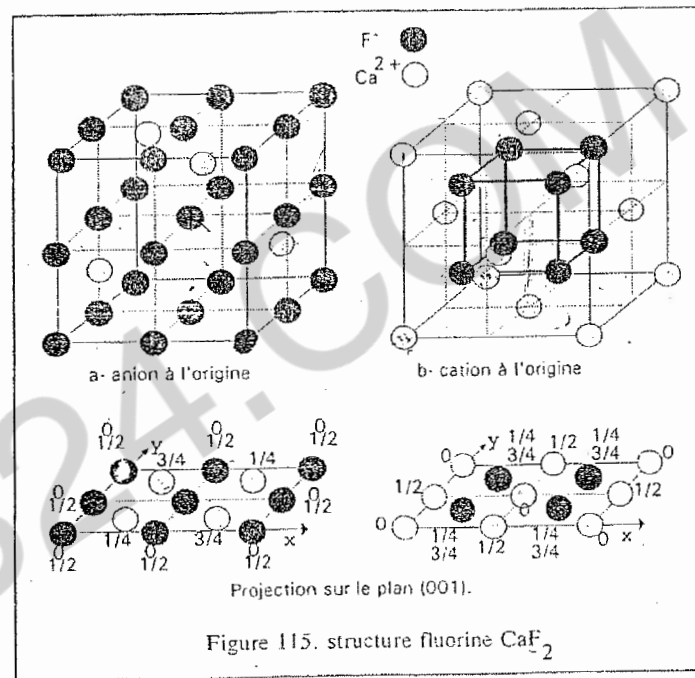


Figure 115. structure fluorine CaF₂

Coordination.

L'ion Ca²⁺ a comme proches voisins 8F⁻ situés aux sommets d'un cube simple d'arête a/2. Considérons maintenant l'anion F⁻ situé au centre du cube. Il est entouré de 4 cations Ca²⁺ qui sont respectivement aux côtes z=1/4 et z=3/4. Il a une coordination 4. La structure CaF₂ est de coordination 8-4.

Groupelement formulaire.

On comptabilise 8 anions F⁻ aux sommets du cube d'arête a ayant chacun une contribution d'un huitième, 6 ions F⁻ au centre des faces ayant une contribution d'un demi, 12 ions F⁻ au milieu des arêtes avec une contribution d'un quart et 1 ion F⁻ au centre. On dénombre au total 8F⁻ dans la maille.

$$8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 12 \times 1/4 + 1 = 8F^-/\text{maille} \quad (238)$$

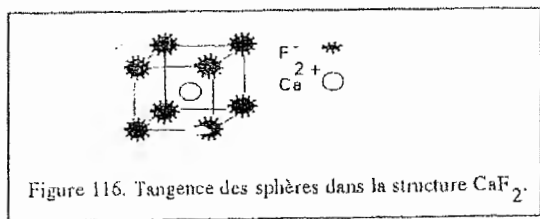
Pour les cations, chacun des 4 Ca²⁺ compte pour un, puisqu'ils sont situés à

مكعب : cube — ثمن : huitième — مجموعة صيفية : groupement formulaire — ربع : quart

l'intérieur de la maille. En définitive, il y a 4 molécules CaF_2 par maille: $Z=4$.
La masse volumique d'un tel composé est donné par la relation:

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{4 M}{N a^3} \quad \text{avec } M \text{ en g et } a \text{ en cm.}$$

Calcul du rapport des rayons r_C/r_A .
Reprenons le petit cube d'arête $a/2$.



Nous pouvons relever les relations:

$$a \frac{\sqrt{3}}{4} = r_C + r_A \quad (239)$$

$$\text{et } 2r_A \leq a/2 \quad (240)$$

On peut écrire:

$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r_C}{r_A} \leq 1 \text{ ou } 0,732 \leq \frac{r_C}{r_A} \leq 1 \quad (221)$$

On retrouve les limites de stabilité de la structure CsCl de coordination 8-8. C'est l'ion de plus grand indice de coordination qui impose la stabilité du cristal.

Cristal ionique	CaF_2	BaF_2	CdF_2	HgF_2	SrCl_2	ThO_2	UO_2
r_C (Å)	0,99	1,35	0,92	1,05	1,13	0,94	0,97
r_A (Å)	1,33	1,33	1,33	1,33	1,81	1,40	1,44
R	0,74	1,01	0,69	0,79	0,85	0,67	0,69
C	0,62	0,51	0,66	0,59	0,56	0,67	0,66

Tableau 39: Rapport des rayons et compacité des composés de structure fluorine.

masse volumique: كتلة حجمية - maille: حلق - stabilité: استقرار - indice: معامل

Compacité C

$$C = \frac{4}{3} \pi \left[\frac{r_C^3 + 2r_A^3}{a^3} \right] \quad (241)$$

$$\text{avec: } a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_C + r_A) \quad (240)$$

$$\text{D'où: } C = \frac{\sqrt{3}}{4} \pi \frac{2 + R^3}{(1 + R)^3} \quad (242)$$

Les composés de structure fluorine sont BaF_2 , CdF_2 , HgF_2 , SnF_2 , SrCl_2 , ThO_2 , UO_2

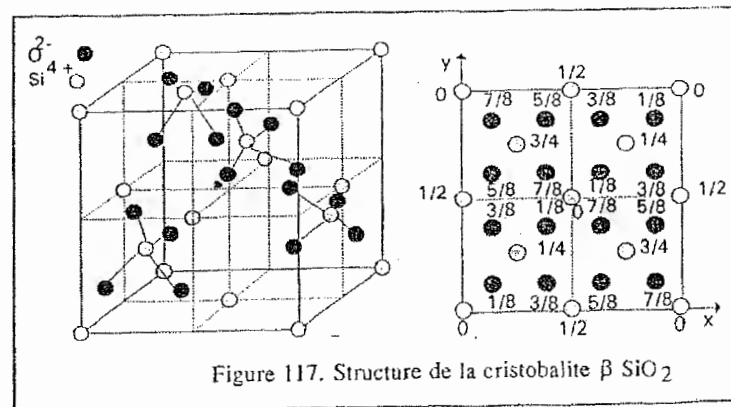
Remarque: Structure antifuorine

Dans certains cristaux, c'est le nombre de cations qui est deux fois celui des anions. Il s'agit de la structure antifuorine. Sa coordination est inversée, elle est de 4-8. Le groupement formulaire est identique à celui de la fluorine, il est de 4. Cependant la compacité C devient:

$$C = \frac{\sqrt{3}}{4} \pi \frac{1 + 2R^3}{(1 + R)^3} \quad (243)$$

Comme composés de structure antifuorine on peut citer les chalcogénures de métaux alcalins: Li_2O , Na_2O , K_2O ..., Li_2S , Na_2S , Li_2Se , Na_2Se ..., Li_2Te , Na_2Te ..., ainsi que certains composés tels que: Mg_2Si , Mg_2Se , Mg_2Sn

b) Structure cristobalite βSiO_2 : Coordination 4-2



inversée: معاكس - cristaux: بلورات - groupement formulaire: مجموعة صيفية

La silice SiO_2 présente une variété allotropique stable à haute température. Les cations Si^{4+} forment à eux seuls une structure blende. Ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a et aussi les centres de quatre petits cubes diagonaux et alternés d'arête $a/2$. Les ions O^{2-} sont situés dans ces derniers à mi-distance du centre et des sommets.

Coordinnence

La figure (118) montre l'entité tétraédrique SiO_4^{4-} . L'ion Si^{4+} a une coordinnence 4. L'ion se trouve au milieu du segment reliant 2Si^{4+} . Il est donc de coordinnence 2. La cristobalite est de coordinnence 4-2.

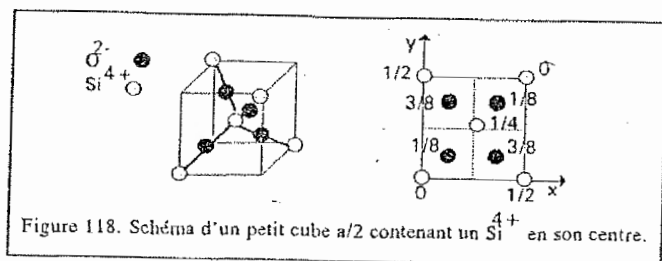


Figure 118. Schéma d'un petit cube $a/2$ contenant un Si^{4+} en son centre.

Groupement formulaire

On dénombre 16 ions O^{2-} à l'intérieur de la maille. Les cations Si^{4+} sont au nombre de 8. 4 d'entre eux forment le réseau C.F.C et les 4 autres sont à l'intérieur de la maille. Au total il y a 8 molécules SiO_2 par maille: $Z=8$.

La masse volumique est: $\rho = \frac{8M}{N a^3}$ (244)

Calcul du rapport des rayons r_C/r_A .

La coordinnence la plus élevée est de 4. C'est elle qui impose les limites du rapport des rayons ioniques:

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r_C}{r_A} \leq \sqrt{2} - 1 \text{ ou } 0,225 \leq R \leq 0,414 \quad (236)$$

Compacité C

$$C = \frac{4}{3} \pi \times 8 \left[\frac{r_C^3}{a^3} + \frac{2r_A^3}{a^3} \right] \quad (245)$$

Selon la diagonale du petit cube:

segment : قطعة - diagonale : قطر - limites : حدود

$$a \frac{\sqrt{3}}{4} = 2(r_C + r_A) \quad (246)$$

D'où la relation: $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \frac{2 + R^3}{(1 + R)^3}$ (247)

$$r_{\text{Si}^{4+}} = 0,41 \text{ \AA} \quad R = 0,29 \quad (248)$$

$$r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA} \quad C = 0,32 \quad (249)$$

Avant d'aborder l'étude de nouvelles structures on peut dresser un tableau récapitulatif des caractéristiques de l'ensemble des mailles cubiques décrites jusqu'à présent.

Structure	Rapport des rayons R	Coordinnence	Groupement Formulaire	Compacité théorique
Type CsCl	$0,732 \leq R \leq 1$	8-8	1	$\frac{\pi\sqrt{3}(1+R^3)}{2(1+R)^3}$
Fluorine	$0,732 \leq R \leq 1$	8-4	4	$\frac{\pi\sqrt{3}(2+R^3)}{4(1+R)^3}$
Type NaCl	$0,414 \leq R \leq 0,732$	6-6	4	$\frac{2\pi(1+R^3)}{3(1+R)^3}$
Blende	$0,225 \leq R \leq 0,414$	4-4	4	$\frac{\pi\sqrt{3}(1+R^3)}{4(1+R)^3}$
Cristobalite	$0,225 \leq R \leq 0,414$	4-2	8	$\frac{\pi\sqrt{3}(2+R^3)}{16(1+R)^3}$

Tableau 40: Caractéristiques des différentes structures cubiques.

Lorsque deux structures sont possibles dans un même domaine de rapport des rayons ioniques, une simple connaissance de la masse volumique permet de déterminer le groupement formulaire Z et d'en déduire la structure réelle. Ainsi on peut différencier la structure type CsCl de la structure fluorine et la structure blende de la structure cristobalite.

VI.2 STRUCTURES HEXAGONALES

VI.2.1 Composés ioniques CA.

Dans ces composés il y a autant de cations que d'anions. Il sont de même valence et de même coordinnence.

a) Structure de type NiAs: coordination 6-6

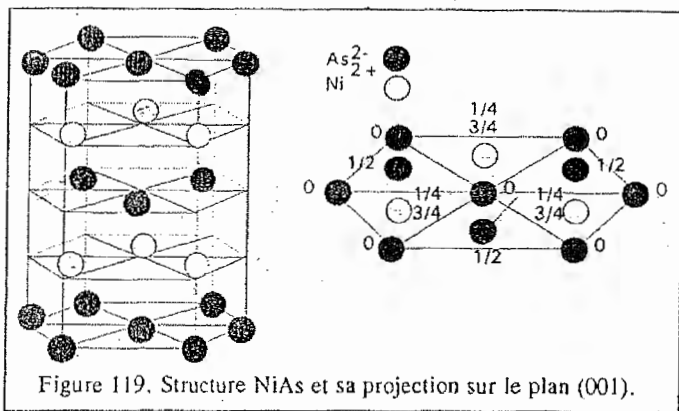


Figure 119. Structure NiAs et sa projection sur le plan (001).

Les anions As^{2-} forment un réseau H.C et les cations Ni^{2+} occupent tous les sites octaédriques de la maille. Ils sont de coordonnées réduites:

As^{2-}	0	0	0	Ni^{2+}	2/3	1/3	1/2
	1/3	2/3	1/2		2/3	1/3	3/4

Coordination

Considérons un anion As^{2-} de la couche B ($z=1/2$), il est entouré deux fois de 3 proches voisins respectivement à z égal $1/4$ et $3/4$. Ils forment un prisme à base triangulaire. Par définition le cation Ni^{2+} occupe un site octaédrique, il est de coordination 6. C'est une structure de coordination 6-6.

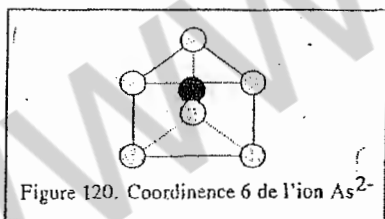


Figure 120. Coordination 6 de l'ion As^{2-}

Groupelement formulaire

prisme : موشور - octaédrique : ثماني الأوجه - réseau : شبكة - cation : كاتيون
base triangulaire : قاعدة ثلاثية - anion : أنيون

La contribution des 12 ions As^{2-} des sommets est de $1/6$, celle des deux anions de milieu des faces est de $1/2$, tandis que les ions As^{2-} de la couche B sont à l'intérieur de la maille. D'où:

$$12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6 \text{ } As^{2-}/\text{maille} \quad (250)$$

Les ions Ni^{2+} sont propres à la maille. D'où un *groupelement formulaire Z* égale à 6. Cette structure est rencontrée généralement dans les composés formés d'un métal de transition comme cation et un anion qui peut être S, Se, Te, Sn, Sb, As ou Bi.

b) Structure würtzite: coordination 4-4

Le sulfure ZnS se présente sous deux variétés allotropiques. La structure où les ions S^{2-} forment un empilement C.F.C et les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques. Le même remplissage est observé dans la deuxième variété ZnS würtzite, la seule différence est la nature du système qui est hexagonal.

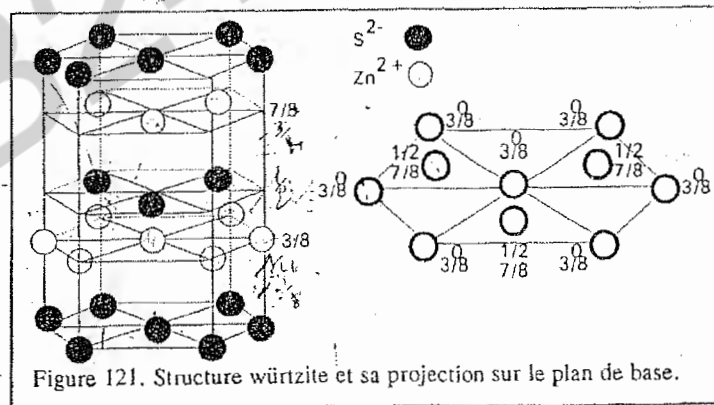


Figure 121. Structure würtzite et sa projection sur le plan de base.

Les coordonnées réduites sont:

S^{2-} :	0	0	0	Zn^{2+} :	0	0	3/8
	1/3	2/3	1/2		1/3	2/3	7/8

On peut opérer une translation vectorielle $\frac{2}{3} \vec{a} + \frac{1}{3} \vec{b} + \frac{1}{8} \vec{c}$ pour un cation

Zn^{2+} à l'origine. Les coordonnées deviennent:

S^{2-} :	2/3	1/3	1/8	Zn^{2+} :	0	0	0
	0	0	5/8		2/3	1/3	1/2

Le sous réseau cationique est H.C.

couche : طبقة - métal de transition : فلز انتقال - sous réseau : شبكة تحتانية - propre : ذاتية
système : نظام - hexagonal : ماسدسي - composé : مركب - vectorielle : متجهة

Coordination

Anions et cations sont de coordination 4, puisqu'ils occupent des sites tétraédriques. La structure würtzite est de coordination 4-4.

Groupement formulaire

Nous avons $6S^{2-}$ par maille. La contribution des $6Zn^{2+}$ de coordonnées $0\ 0\ 3/8$ est de $1/3$ (milieu de l'arête c). Celle des autres cations est égale à 1.

$$6 \times 1/3 + 1 + 3 = 6 Zn^{2+}/\text{maille} \quad (251)$$

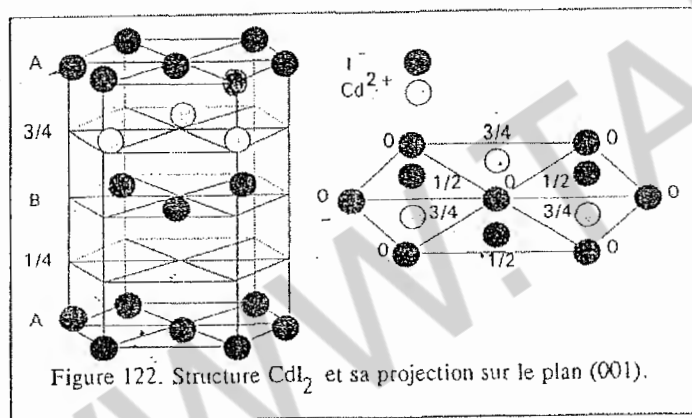
D'où: $Z=6$

Plusieurs composés cristallisent dans la structure würtzite. On peut citer à titre d'exemple BeO , ZnO , AlN , InN , etc...

VI.2.2 Composés ioniques CA_2 Structure CdI_2 : Coordination 6-3

Les iodures forment un réseau hexagonal et les cations Cd^{2+} occupent juste la moitié des sites octaédriques. Ils peuplent un plan cationique sur deux. De ce fait CdI_2 a une structure à feuillet facilement clivable. Les coordonnées réduites des ions sont:

$$I^-: \begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/3 & 2/3 & 1/2 \end{matrix} \quad Cd^{2+}: \begin{matrix} 2/3 & 1/3 & 3/4 \text{ (ou } 2/3 & 1/3 & 1/4) \end{matrix}$$



رباعي الأوجه : tetraédrique - بنية ورقية - structure à feuillet - مستوى كاتيوني : plan cationique
ثمانى الأوجه : octaédrique - ممدسى : hexagonal

Coordination

Les cations Cd^{2+} occupent des sites octaédriques. Ils sont de coordination 6. Comme le nombre de cation est la moitié de celui des anions, alors la coordination des iodures est de 3. C'est une structure de coordination 6-3.

Groupement formulaire

Le réseau anionique est H.C. Il y a 6 ions I^- par maille. Les 3 cations Cd^{2+} se trouvent à l'intérieur de la maille. Il y a en définitive 3 molécules CdI_2 par maille: $Z=3$.

Les composés de structure CdI_2 sont Ml_2 , MBr_2 et $M(OH)_2$ avec M qui peut être Cd, Fe ou Co.

Test

I- 1) Le sodium métallique a une structure cubique centrée. Calculer son volume spécifique ($a=4,28 \text{ \AA}$, $M_{Na}=23 \text{ g}$ et $N=6,02 \cdot 10^{23}$).

2) Quelle est la coordination d'un atome de sodium dans le métal?

3) Quelle est la coordination d'un ion Na^+ dans l'oxyde Na_2O (antifluorine).

4) Quelle est la coordination d'un ion F^- dans la fluorine CaF_2 ?

II- L'or cristallise dans le système cubique à faces centrées avec un paramètre $a=4,08 \text{ \AA}$

1) Quelle est la coordination d'un atome d'or?

2) Calculer le rayon métallique de l'or?

III- L'étude cristallographique du chlorure d'ammonium réalisée à deux températures, 20 et $250^\circ C$, conduit aux résultats suivants:

* $T=20^\circ C$: maille cubique de côté $a=3,88 \text{ \AA}$ et la masse volumique $\rho=1,5 \text{ g/cm}^3$.

* $T=250^\circ C$: maille cubique de côté $a=6,53 \text{ \AA}$ et masse volumique $\rho=1,3 \text{ g/cm}^3$.

En déduire, à chaque température, le nombre d'entités $[NH_4^+, Cl^-]$ dans chaque maille et la nature du réseau correspondant (cubique centré ou à faces centrées).

Données: $M_{NH_4Cl} = 53,5 \text{ g}$ et $N=6,02 \cdot 10^{23}$

IV- Le composé $MnSe$ cristallise dans un système cubique.

1) Déterminer la structure de $MnSe$.

2) Tracer la projection de la maille sur le plan (001).

3) Calculer la plus courte distance $d_{(Mn-Se)}$ dans la maille.
En déduire la paramètre a de la maille.

Données: $r_{Mn^{2+}} = 0,80 \text{ \AA}$ et $r_{Se^{2-}} = 1,98 \text{ \AA}$

Solutions

$$I- \quad 1) \quad \frac{1}{\rho} = \frac{v N}{Z M} = \frac{a^3 N}{Z M}$$

$$= \frac{(4,28 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{2 \cdot 23}$$

$$1/\rho = 1,026 \text{ cm}^3/\text{g}$$

- 2) 8
3) 4
4) 4

II- 1) 12

$$2) \quad a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow r = a \frac{\sqrt{2}}{4} = 1,44 \text{ \AA}$$

III- Dans une maille cubique:

$$\rho = \frac{Z M}{N v} = \frac{Z M}{N a^3}$$

$$D'où: \quad Z = \frac{N \rho a^3}{M}$$

$$A \quad T=20^\circ\text{C} \quad Z = \frac{1,5(3,88 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{53,5}$$

$$Z = 0,99 \approx 1$$

$Z=1$ correspond à un réseau cubique centré (type CsCl).

$$A \quad T=250^\circ\text{C} \quad Z = \frac{1,3(6,53 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{53,5}$$

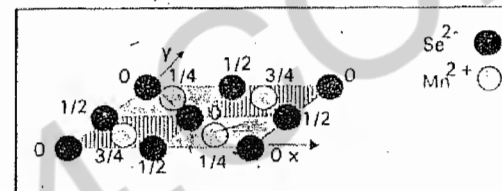
$$Z = 4,07 \approx 4$$

Il s'agit d'un réseau cubique à faces centrées.

$$IV- \quad 1) \quad R = \frac{r_{Mn^{2+}}}{r_{Se^{2-}}} = \frac{0,31}{1,84} = 0,40$$

Le rapport des rayons ioniques R est compris entre 0,225 et 0,44. Par conséquent le composé $MnSe$ cristallise dans une structure blende.

2)



3) Dans un petit cube de côté $a/2$ il y a tangence entre le cation et l'anion.

$$d_{(Mn-Se)} = r_{Mn^{2+}} + r_{Se^{2-}}$$

$$d = 2,78 \text{ \AA}$$

Selon la diagonale OD, on a la relation:

$$a \frac{\sqrt{3}}{4} = d \Rightarrow a = \frac{4d}{\sqrt{3}}$$

$$a = 6,420 \text{ \AA}$$

Exercices

VI-1 La structure du sulfure de potassium est formé d'un réseau atomique S^{2-} cubique à faces centrées (d'arête a), dans lequel les ions K^+ occupent tous les sites tétraédriques.

1) Dessiner la maille de ce composé et déterminer les coordonnées réduites des ions K^+ .

2) Donner la coordinence de chaque ion.

3) Projeter la maille sur le plan (0 0 1).

4) Calculer la masse volumique de ce solide.

Données: $r_{S^{2-}} = 1,84 \text{ \AA}$ $r_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$
 $M_S = 32,064 \text{ g}$ $M_K = 39,102 \text{ g}$

VI-2 1) La maille d'un cristal monoatomique occupe un volume de $67,42 \cdot 10^{-24} \text{cm}^3$. Sachant que le corps simple considéré cristallise dans le système cubique, que sa masse atomique est $197,2 \text{g}$ et sa masse volumique $\rho = 19,32 \text{g/cm}^3$, calculer le nombre Z d'atomes par maille.
En déduire le type de réseau de Bravais (simple, centré ou faces centrées).

2) Calculer le rapport d_1/d_2 dans lequel
 d_1 : densité des atomes sur les plans (100).
 d_2 : densité des atomes sur les plans (110).

VI-3 La structure NaCl est cubique à faces centrées.

- 1) Donner le nombre de groupement formulaires Na^+Cl^- contenu dans la maille.
- 2) Déterminer ce nombre à partir de la masse volumique ρ .
- 3) Dessiner la structure NaCl et sa projection sur le plan (001).
- 4) Connaissant le rayon du cation Na^+ , calculer le rayon ionique du chlore.
- 5) L'étude du composé HCl à l'état gazeux montre que la longueur de liaison est de $1,27 \text{Å}$. Connaissant le rayon de Cl^- pouvons-nous dire que la liaison H-Cl est purement ionique?
Données: $\rho = 2,15 \text{g/cm}^3$; $M_{\text{NaCl}} = 58,45 \text{g}$; $a = 5,52 \text{Å}$
 $r_{\text{Na}^+} = 0,95 \text{Å}$ $N = 6,023 \cdot 10^{23}$

VI-4 Chacun des éléments lithium et argent cristallise avec une maille cubique. Le paramètre de la maille du lithium est $a = 3,509 \text{Å}$ avec une masse volumique $\rho = 0,534 \text{g/cm}^3$, tandis que l'argent $a = 4,086 \text{Å}$ et $\rho = 10,5 \text{g/cm}^3$ ($M_{\text{Li}} = 6,94 \text{g}$; $M_{\text{Ag}} = 107,90 \text{g}$).

i) Calculer les rayons atomiques du lithium et de l'argent.

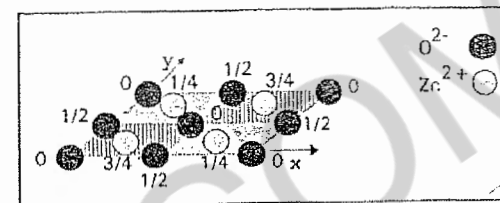
2) Le lithium et l'argent forment un composé de formule LiAg. Il cristallise dans une maille cubique de paramètre $a = 3,168 \text{Å}$ et une masse volumique $\rho = 5,998 \text{g/cm}^3$.

- a) Dans quel type de structure cristallise le composé LiAg?
- b) Quelle condition devrait vérifier le rapport r_C/r_A pour qu'un composé CA cristallise dans ce type de structure?
- c) Calculer la distance LiAg et la comparer aux valeurs trouvées en 1).

3) Le brome attaque le lithium pour former le sel LiBr de structure type NaCl ($a = 5,100 \text{Å}$).

- a) Sachant que le rayon de l'ion Br^- est égal à $4,95 \text{Å}$, calculer celui de l'ion Li^+ .
- b) Interpréter la différence des valeurs des rayons de l'ion Li^+ et de l'atome Li.
- c) Déterminer la relation que devrait vérifier les rayons r_C et r_A pour une telle structure.

4) La projection de la maille cubique du composé ZnO est schématisée sur la figure suivante:



- a) Quel est le type de structure du composé ZnO?
 - b) Déterminer la relation qui existe entre r_C et r_A dans ce type de structure.
- 5) Exprimer sur la même droite l'évolution du rapport r_C/r_A avec la nature de la structure cristalline du composé ionique CA.

VI-5 L'oxyde K_2O cristallise dans une structure de type antifluorine. Les anions O^{2-} forment un sous réseau cubique à faces centrées dont les sites tétraédriques sont occupés par les cations K^+ .

- 1) Dessiner la maille et sa projection sur le plan (001) en prenant l'origine sur un cation.
- 2) Déterminer la coordinence des ions.
- 3) Exprimer en fonction du paramètre "a" du cube les distances K^+-K^+ , $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$ et K^+-O^{2-} .

VI-6 Le fluorure et l'iodure de lithium cristallisent dans le système cubique de type NaCl avec des paramètres respectifs de $3,96$ et $6,00 \text{Å}$.

- 1) Décrire la maille cristallographique de LiF.
- 2) Sachant que $r_{\text{Li}^+} = 0,60 \text{Å}$ et $r_{\text{F}^-} = 1,36 \text{Å}$, retrouver la valeur du paramètre a.
- 3) Représenter la maille LiI et donner les coordonnées réduites des ions.
- 4) Cette structure est conditionnée par des contacts anions-anions et non pas cations-anions. En déduire les limites possibles pour le rayon de I.

VI-7 Soit un composé ionique de système cubique. Il est formé de cations C^{x+} et d'anions A^{y-} dont les rayons sont les suivants: $r_{\text{C}^{x+}} = 1,35 \text{Å}$ $r_{\text{A}^{y-}} = 1,81 \text{Å}$

- 1) Dans quel(s) type(s) de structure ce composé pourrait-il cristalliser?

- 2) Dessiner clairement la (ou les) maille(s) correspondante(s), en prenant l'origine sur un anion.
- 3) Quel est le paramètre de la maille?
- 4) Sachant que le composé a une masse moléculaire de 172,793 g est une masse volumique de 2,952 g/cm³; déterminer la structure réelle du composé.
- 5) Dessiner clairement la projection de la maille sur le plan cristallographique (001).
- 6) Quelle est la relation qui existe entre les charges nettes x et y .

VI-8 Le solide ZnO est de structure blende.

- 1) Dessiner clairement la structure de l'oxyde ZnO
 - 2) Que est le type des réseaux ioniques?
 - 3) Déterminer le domaine d'existence du rapport des rayons r_C/r_A pour cette structure.
 - 4) Déterminer la paramètre a de la maille et la masse volumique du composé ZnO
- Données: $r_{Zn^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$ $M_{Zn} = 65,37 \text{ g}$
 $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$ $M_O = 15,9994 \text{ g}$

VI-9 Les coordonnées réduites des ions de cuivre et d'oxygène dans un solide de maille cubique sont:

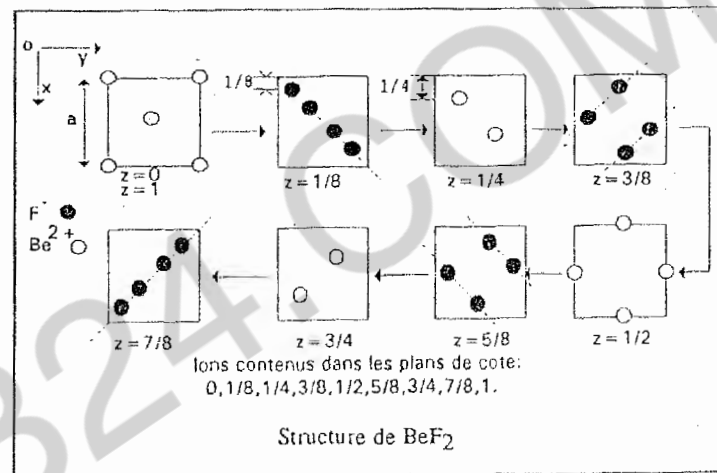
	1/4	1/4	3/4			
cation	3/4	3/4	3/4	anion:	0	0
	1/4	3/4	1/4		1/2	1/2
	3/4	1/4	1/4			

- 1) Dessiner la maille de ce solide.
 - 2) Donner la coordinence des ions.
 - 3) En déduire la formule de cet oxyde et la charge du cation.
 - 4) Exprimer sa compacité en fonction du rapport des rayons $R (=r_C/r_A)$.
- A.N: $R = 0,686$.

VI-10 La structure de la variété haute température de BeF_2 a une symétrie cubique. Elle est isotype de la variété cristobalite SiO_2 . Les cations Be^{2+} occupent les sites du silicium et les fluorures occupent les positions de l'oxygène.

- 1) A partir des dessins, de la figure ci-dessous, qui représentent chacun la position des cations Be^{2+} et des anions F^- pour des plans de différentes côtes Z comprises entre

- 0 et 1. Indiquer la coordinence des ions Be^{2+} et F^- .
- 2) En supposant que l'ion F^- et Be^{2+} soient tangents entre eux, calculer la paramètre "a" de la maille cubique de BeF_2 en fonction des rayons $r_{Be^{2+}}$ et r_{F^-} (raisonner sur



un petit cube égal à 1/8 de la maille élémentaire).

- 3) Calculer le nombre de groupements formulaires BeF_2 contenus dans une maille.
 - 4) Calculer la masse volumique de BeF_2
- Données: $r_{F^-} = 1,36 \text{ \AA}$ $r_{Be^{2+}} = 0,31 \text{ \AA}$ $M_{BeF_2} = 47 \text{ g}$

VII

THEORIE DE LA LIAISON IONIQUE

Objectifs

Mise en évidence de l'existence des ions à l'état solide dans ces composés.
Détermination des rayons ioniques.
Confortation de modèle théorique par la détermination expérimentale de l'énergie réticulaire basée sur le principe ionique.

Mots-Clés

constante de Madelung..... ثابتة مادلونك
cycle de Born-Haber..... حلقة بورن-هابر
énergie de liaison..... طاقة الربط
énergie de répulsion..... طاقة التنافر
rayon ionique..... شعاع أيوني

VII.1 EXISTENCE DES IONS

Les composés ioniques sont des assemblages d'ions de signes opposés. Les interactions électrostatiques assurent la cohésion du réseau. Les lois de la théorie électrostatique classique peuvent expliquer la stabilité du cristal sans avoir recours à l'équation de Schrödinger. Cependant il faudra prouver l'existence réelle ou physique des ions qui sont à la base de cette théorie.

*Preuves indirectes

Certains composés ioniques fondus conduisent l'électricité. Ceci suppose l'existence d'ions chargés positivement et négativement sans pour autant démontrer leur existence à l'état solide.

Une autre preuve indirecte a été apportée par le calcul de l'énergie de liaison dans l'hypothèse d'un modèle ionique. Les résultats expérimentaux concordent avec les résultats du calcul justifiant ainsi l'hypothèse faite a priori.

*Preuve directe

C'est le développement de la radiocristallographie qui a apporté une preuve directe de l'existence des ions dans ces solides. En effet l'analyse des cristaux ioniques à l'aide des R.X a permis de tracer les cartes de densité électronique de différents plans réticulaires.

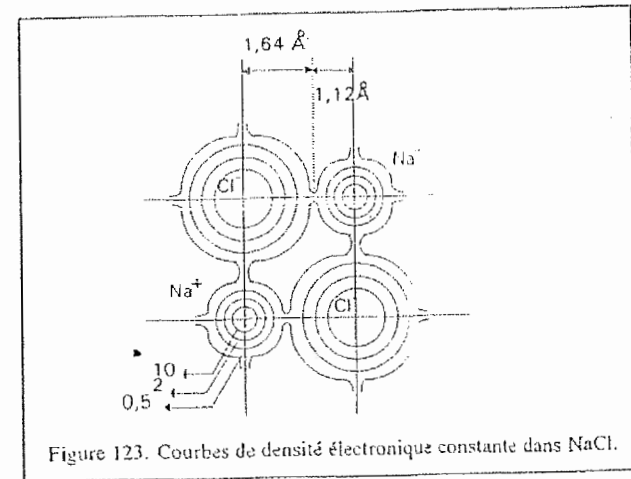
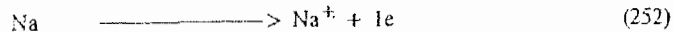


Figure 123. Courbes de densité électronique constante dans NaCl.

assemblage : حشد - électrostatique : كهرباء ساكنة - fondus : مذاب - carte : خريطة
densité : كثافة - R.X : أشعة سينية

Considérons le plan de base (001) de la structure NaCl. Il a été possible de déterminer par mesure des intensités des spectres de diffraction *les lignes de densité électronique constante*.

Par intégration de ces densités nous pouvons accéder au nombre total d'électrons entourant chacun des noyaux. Ainsi on trouve que le noyau de sodium est entouré de 10,05 électrons alors que le noyau du chlore est entouré de 17,70 électrons. Ces valeurs comparées aux numéros atomiques du sodium et du chlore qui sont respectivement 11 et 17, montrent qu'il y a un transfert électronique entre ces deux atomes lors de la formation du cristal NaCl.



VII.2 NOTION DE RAYON IONIQUE

Les expériences de diffraction permettent de mesurer la distance d_i séparant deux noyaux, appelée *distance interionique*. On a déjà assimilé les ions à des sphères rigides. Ceci suppose que le cortège électronique soit indéformable. Dans ces conditions la tangence entre ion conduit à l'égalité.

$$d_i = r_C + r_A \quad (254)$$

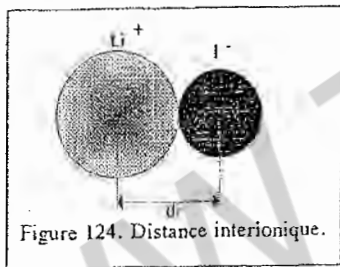


Figure 124. Distance interionique.

Ainsi on trouve:

$$d_{\text{NaCl}} = 2,76 \text{ \AA} \text{ et } d_{\text{NaF}} = 2,31 \text{ \AA} \quad (255)$$

VII.2.1 Méthode de Landé

Landé avait considéré des composés formés d'un anion beaucoup plus volumineux que le cation. La tangence est régie par les anions qui délimitent alors un site interstitiel très vaste pour le cation de petite taille. La relation (254) n'est plus vérifiée, car la

spectre de diffraction : طيف الحيود - intégration : تكامل - indéformable : غير مشوه
tangence : تماس - interionique : بين الأيونات - volumineux : حجمي - intensité : شدة

distance devient supérieure à la somme des rayons ioniques. Mais elle permet de déterminer le rayon de l'ion le plus volumineux.

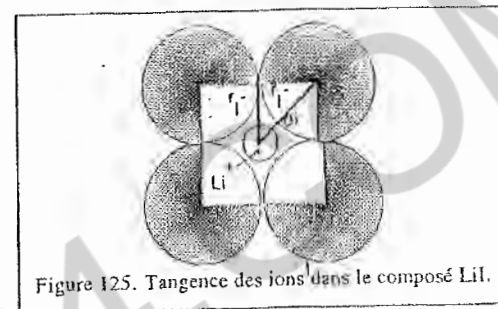


Figure 125. Tangence des ions dans le composé LiI.

L'iodure de lithium illustre parfaitement cette situation. Sa distance interionique est de 3,00 Å. Le rayon de l'anion I⁻ est:

$$r_{I^-} = \frac{d_i}{\sqrt{2}} = 2,12 \text{ \AA} \quad (256)$$

VII.2.2 Méthode de Pauling

Pauling a admis que le rayon d'un atome ou d'un ion est la distance entre le noyau et les électrons les plus externes. Leur distribution est surtout fonction de l'interaction nucléaire; plus la charge nucléaire est élevée plus le rayon est petit. Pauling a proposé une méthode semi-empirique selon laquelle le rayon ionique est inversement proportionnel à la charge nucléaire effective Z_i^* :

$$r_i = \frac{C_n}{Z_i - \sigma} \quad \text{ou} \quad r_i = \frac{C_n}{Z_i^*} \quad (257)$$

σ est la constante d'écran correspondant à l'effet écran des électrons des couches qui se trouvent entre le noyau et les électrons externes; C_n est une constante qui dépend du nombre quantique principal n des électrons périphériques. Elle a la même valeur pour l'ensemble des ions ayant la configuration d'un même gaz rare. Ainsi $C_n(\text{Na}^+)$ est égal à $C_n(\text{F}^-)$. D'où le rapport:

$$\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{F}^-}} = \frac{Z_{\text{F}^-}^*}{Z_{\text{Na}^+}^*} = \frac{4,48}{6,48} = 0,69 \quad (258)$$

distribution : توزيع - semi-empirique : شبه أولية - inversement proportionnel : متناسب عكسيا
configuration : نظام - effective : فعلية

Sachant que:

$$d_i = r_{Na^+} + r_{F^-} = 2,31 \text{ \AA}$$

On obtient finalement:

$$r_{Na^+} = 0,95 \text{ \AA} \quad r_{F^-} = 1,36 \text{ \AA} \quad (259)$$

Le problème qui se pose est comment traiter la constante C_n lorsque les ions ont des configurations de gaz rares différents. La difficulté peut être surmontée si le rayon ionique reste pratiquement constant. Pour le vérifier il suffit de comparer la différence des rayons dans des cristaux contenant un même ion.

Exemples:

$$d_{(KF)} - d_{(NaF)} = r_{K^+} + r_{Na^+} = 0,35 \text{ \AA}$$

$$d_{(KCl)} - d_{(NaCl)} = r_{K^+} + r_{Na^+} = 0,34 \text{ \AA}$$

$$d_{(KBr)} - d_{(NaBr)} = r_{K^+} + r_{Na^+} = 0,33 \text{ \AA}$$

et

$$d_{(LiCl)} - d_{(LiF)} = r_{Cl^-} + r_{F^-} = 0,43 \text{ \AA}$$

$$d_{(NaCl)} - d_{(NaF)} = r_{Cl^-} + r_{F^-} = 0,45 \text{ \AA}$$

$$d_{(KCl)} - d_{(KF)} = r_{Cl^-} + r_{F^-} = 0,44 \text{ \AA}$$

Ainsi les valeurs des rayons ioniques obtenues, dans les composés présentant des ions de même constante C_n , peuvent être réutilisées pour d'autres composés.

Le rayon ionique est indépendant de la nature des ions voisins, mais dépend de leur nombre. Les rayons ioniques déterminés pour l'état monovalent et la coordinence 6 sont pris comme référence. Pour les autres coordinences une correction s'impose. Le rayon d'un ion en coordinence 8 croît en moyenne de 3% par rapport à la référence, tandis qu'une diminution de l'ordre de 5% est observée en coordinence 4.

Pour les ions polyvalents le rayon ionique est relié à la référence par la relation:

$$r_{i \text{ polyvalent}} = \frac{r_{i \text{ monovalent}}}{Z^2(n-1)} \quad (260)$$

Les valeurs des rayons pour différents ions sont reportées au tableau (260).

VII.2.3 Méthode directe

Reprenons la figure 123. En se déplaçant du noyau de sodium à celui du chlore, la densité électronique atteint les valeurs les plus importantes au voisinage du noyau de chlore. L'évolution de la densité ρ en fonction de la distance présente un minimum (figure 126).

évolution : تطور - densité électronique : كثافة إلكترونية - gaz rare : غاز نادر
 monovalent : أحادي التكافؤ - polyvalent : بولي التكافؤ - référence : مرجع

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ku	Ha													

Tableau 41. Valeurs des rayons ioniques (D'après Pauling)

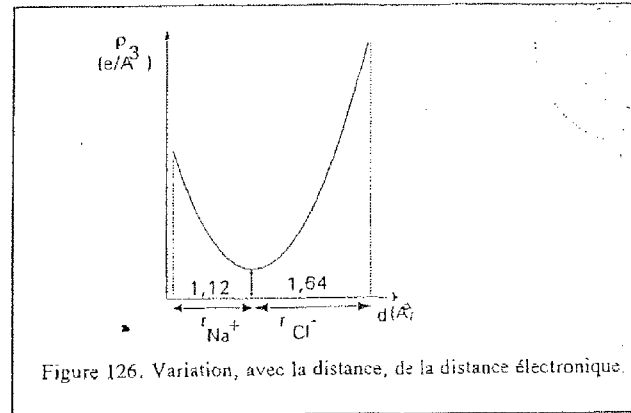


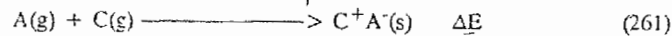
Figure 126. Variation, avec la distance, de la densité électronique.

Il est possible de déduire la distance interionique séparant les deux noyaux. Le minimum de la densité marque la limite d'attraction de chacun des noyaux sur les électrons externes. La distance de ce point au noyau est caractéristique de chaque ion: c'est le rayon ionique.

Les valeurs obtenues par cette technique expérimentale conduisent toujours à des rayons cationiques plus élevés et des rayons anioniques plus faibles que ceux déterminés par la méthode de Pauling qui est néanmoins encore utilisée actuellement.

VII.3 ENERGIE DE LA LIAISON IONIQUE

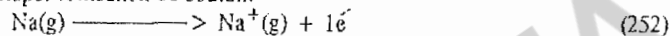
L'énergie de la liaison ionique est l'énergie de formation d'une molécule électrovalente à partir d'atomes à l'état gazeux initialement sans interactions selon la réaction:



ΔE : énergie de la liaison ionique.

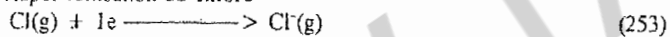
Considérons le cristal ionique NaCl. Le processus de sa formation peut être divisé en plusieurs étapes.

*1^{ère} étape: ionisation de sodium



$I_{(Na)} = +497 \text{ KJ/mole d'atome}$

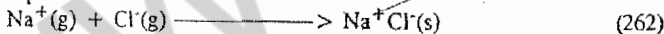
*2^{ème} étape: ionisation du chlore



$A_{(Cl)} = -364 \text{ K J/mole d'atome}$

Le bilan énergétique des deux premières étapes ($497-364=133 \text{ KJ/mole d'atomes}$) montre que la formation des ions Na^+ et Cl^- , à l'état gazeux nécessite un apport d'énergie. Les ions $Cl^-(g)$ et $Na^+(g)$ sont moins stables que les atomes gazeux correspondant.

*3^{ème} étape



$E_{rét} = -177 \text{ KJ/mole}$

Cette réaction libère une énergie considérable qui compense l'énergie nécessaire aux deux premières étapes et favorise la formation d'un solide ionique. $E_{rét}$ est appelée

énergie réticulaire ou énergie cristalline. Elle est toujours négative: $E_{rét} < 0$.

VII.3.1 Calcul de l'énergie réticulaire

L'énergie réticulaire est d'origine électrostatique. Elle est due à l'interaction entre ions. Son expression comprend deux termes: l'énergie d'interactions coulombiennes E_{coul} entre les ions chargés, et l'énergie de répulsion $E_{rép}$ entre cortèges électroniques par suite du rapprochement des ions dans le cristal.

$$E_{rét} = E_{coul} + E_{rép} \quad (263)$$

a) Energie coulombienne

La composante E_{coul} peut être calculée à l'aide des lois classiques de l'électrostatique. Soit un cation de charge $(+Ze)$ à une distance d'un anion de charge $(-Ze)$. Le cation est soumis au champ électrique créé par l'anion. Son énergie coulombienne est de la forme:

$$E_{coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} * \frac{Z^+ Z^- e^2}{d_i} \quad (S.I.) \quad (264)$$

$$\text{ou encore} \quad E_{coul} = \frac{Z^+ Z^- e^2}{d_i} \quad (C.G.S.) \quad (264bis)$$

Dans un cristal, un ion est soumis à l'interaction de l'ensemble des autres ions. Considérons un cristal de chlorure de sodium et essayons de calculer l'énergie coulombienne de sodium Na^+ de milieu du cube.

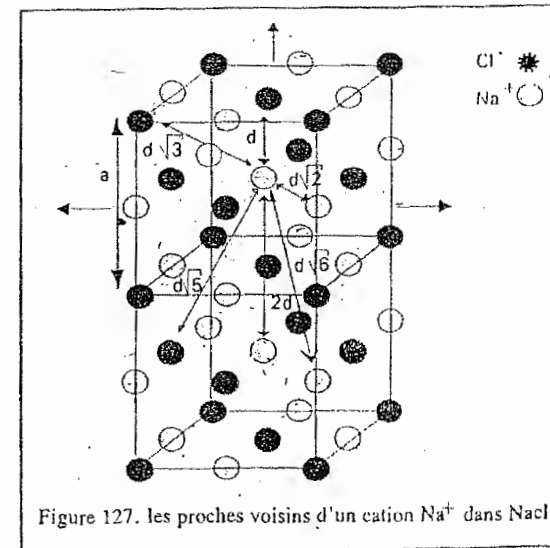


Figure 127. les proches voisins d'un cation Na^+ dans NaCl

attraction : تجاذب - gaz : غاز - molécule électrovalente : جزيئية تساهمية - bilan : حصيلية
solide : صلب - liaison ionique : رابطة أيونية - ionisation : تأيين

composante : مركبة - terme : حد - champ électrique : خقل كهربائي - loi : قانون

Cet ion a comme voisins:

6 Cl ⁻	des centres des faces à une distance d
12 Na ⁺	des milieux des arêtes à une distance d/√2
8 Cl ⁻	des sommets du cube à une distance d/√3
6 Na ⁺	des centres des 6 cubes à une distance 2d (= d/√4)
24 Cl ⁻	des centres des faces des 6 cubes voisins à une distance d/√5
24 Na ⁺	des milieux des arêtes des 6 cubes à une distance d/√6
etc.	

d est la plus petite distance séparant un anion d'un cation. Elle correspond à la distance internucléaire. Elle est égale à la moitié du paramètre a du cube. Finalement nous avons:

$$E_{Coul_{Na^+}} = -\frac{6Z^+Z^-e^2}{d} + \frac{12Z^+Z^+e^2}{d\sqrt{2}} - \frac{8Z^+Z^-e^2}{d\sqrt{3}} + \frac{6Z^+Z^+e^2}{d\sqrt{4}} - \frac{24Z^+Z^-e^2}{d\sqrt{5}} + \frac{24Z^+Z^+e^2}{d\sqrt{6}} + \dots$$

$$E_{Coul_{Na^+}} = -\frac{Z^+Z^-e^2}{d} \left[6 - \frac{12Z^+}{\sqrt{2}Z^-} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{3Z^+}{Z^-} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24Z^+}{\sqrt{6}Z^-} + \dots \right] \quad (265)$$

Dans les composés de formule CA, le nombre de cation est égal au nombre d'anions. Par conséquent la charge nette est la même pour les deux espèces et le rapport Z⁺/Z⁻ est égal à 1. D'où:

$$E_{Coul_{Na^+}} = -\frac{Z^+Z^-e^2}{d} \left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - 3 + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} + \dots \right] \quad (266)$$

La somme des termes¹ placés entre crochets et appelée constante de Madelung et notée M. Pour la structure de type NaCl, sa valeur est de 1,747558.

On peut écrire de façon générale.

$$E_{Coul_{Na^+}} = -\frac{Z^+Z^-e^2 M}{d} \quad (C.G.S.) \quad (267)$$

Dans la structure NaCl, les anions Cl⁻ forment un réseau C.F.C. analogue à celui des cations. Chaque Cl⁻ est entouré par le même nombre de voisins et son énergie coulombienne est:

$$E_{Coul_{Cl^-}} = -\frac{Z^+Z^-e^2 M}{d}$$

L'énergie d'une molécule NaCl est¹:

$$E_{Coul(NaCl)} = \frac{1}{2} [E_{Coul(Na^+)} + E_{Coul(Cl^-)}] \quad (268)$$

L'énergie coulombienne d'un cristal contenant une mole de NaCl est obtenue par multiplication de la quantité précédente par le nombre d'Avogadro N.

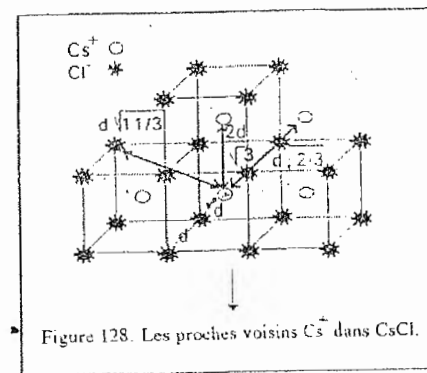
$$E_{Coul} = -\frac{Z^+Z^-e^2 M N}{d} \quad (269)$$

b) Constante de Madelung

On a déjà déterminé la constante de Madelung du composé NaCl. On se contentera de trouver son expression dans le cas des structures CsCl et blende. Il faut reconnaître que le calcul de cette constante est très complexe même dans le cas des structures usuelles.

Constante de Madelung de la structure CsCl

Considérons le cation Cs⁺ du centre du cube, il est entouré de:



¹La convergence de la série est faible. Nous pouvons l'accroître en tenant compte de la contribution réelle des ions situés sur l'ensemble des cubes autour de l'ion de référence: 1/8 pour un sommet, 1/4 pour un milieu d'une arête et 1/2 pour un centre de face.

centre : مركز - milieu : وسط - sommet : قمة - arête : حرف - cubique : مكعب
paramètre : وسيط - constante : ثابتة - internucléaire : بين النويات

¹On introduit le facteur 1/2 puisque la même interaction est comptabilisée deux fois: avec le cation Na⁺ et avec l'anion Cl⁻.

analogue : مماثل - mole : مول - complexe : معقد - expression : تعبير - réseau : شبكة
structure : بنية - convergence : تجمع

8 Cl⁻ à une distance d

6 Cs⁺ à une distance $\frac{d2}{\sqrt{3}}$

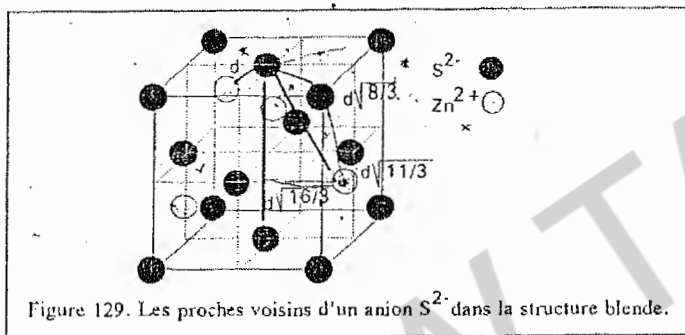
24 Cl⁻ à une distance $d\sqrt{\frac{11}{3}}$

8 Cs⁺ à une distance $d2\sqrt{\frac{2}{3}}$

etc

D'où:
$$M = 8 - 6\frac{\sqrt{3}}{2} + 24\sqrt{\frac{4}{11}} - \frac{8}{2}\sqrt{\frac{3}{2}} + \dots \quad (270)$$

Constante de Madelung de la structure blende.



Si considère l'anion S²⁻ du centre d'une face, il est entouré de:

4 Zn²⁺ à une distance d

12 S²⁻ à une distance $d\sqrt{\frac{8}{3}}$

12 Zn²⁺ à une distance $d\sqrt{\frac{11}{3}}$

6 S²⁻ à une distance $d\sqrt{\frac{16}{3}}$

12 Zn²⁺ à une distance $d\sqrt{\frac{19}{3}}$

24 S²⁻ à une distance $d\sqrt{8}$

4 Zn²⁺ à une distance $d\sqrt{9}$

12 S²⁻ à une distance $d\sqrt{\frac{32}{3}}$

8 S²⁻ à une distance $d\sqrt{16}$

D'où:
$$M = 4 - 12\sqrt{\frac{3}{8}} + 12\sqrt{\frac{3}{11}} - 6\sqrt{\frac{3}{16}} + 12\sqrt{\frac{3}{19}} - 24\sqrt{\frac{1}{8}} + 4\sqrt{\frac{1}{9}} - 12\sqrt{\frac{3}{32}} + 8\sqrt{\frac{1}{16}} \dots \quad (271)$$

Pour augmenter la convergence de cette sommation, on peut faire intervenir la contribution réelle de chaque site.

$$M = 4 - 12\sqrt{\frac{3}{8}} + 12\sqrt{\frac{3}{11}} - 6 * \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{16}} + 12\sqrt{\frac{3}{19}} - 24 * \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{8}} + 4\sqrt{\frac{1}{9}} - 12 * \frac{1}{4}\sqrt{\frac{3}{32}} + 8 * \frac{1}{8}\sqrt{\frac{1}{16}} \dots \quad (272)$$

La constante de Madelung est fonction du nombre de voisins et de leur distance. En résumé la constante M est fonction uniquement de la géométrie du cristal. Elle aura la même valeur pour l'ensemble des composés de même structure cristalline.

Composés	Structure	Coordinnce	Constante de Madelung
CA	CsCl	8 - 8	1,762670
	NaCl	6 - 6	1,747558
	Blende	4 - 4	1,63806
	würzite	4 - 4	1,64132
CA ₂	Fluorine	8 - 8	5,03878
	Cristobalite	4 - 2	4,439

Tableau 42: Constante de Madelung des structures usuelles.

c) Energie répulsive

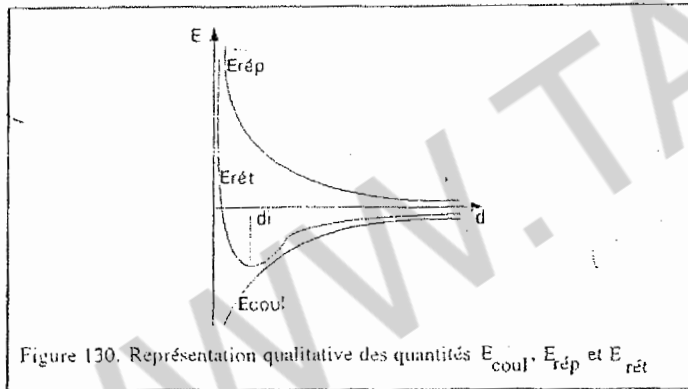
Les nuages électroniques des ions se repoussent mutuellement. Cette répulsion est d'autant plus importante que la distance d séparant les noyaux est faible.

Born et Landé l'ont supposée être inversement proportionnelle à d^n :

$$E_{rép} = \frac{B}{d^n} \quad (273)$$

où B et n sont des constantes caractéristiques de la nature des ions du cristal. Finalement, l'énergie réticulaire est de la forme:

$$E_{rép} = -\frac{Z^+ Z^- e^2 M N}{d_i} + \frac{B}{d^n} \quad (274)$$

Figure 130. Représentation qualitative des quantités E_{coul} , $E_{rép}$ et $E_{rét}$

L'énergie coulombienne est toujours négative alors que l'énergie de répulsion est

potentiel : جهد - énergie : طاقة - inversement proportionnel : عكسيا متناسب
puissante : ليس - répulsion : تنافر

positive et croît rapidement lorsque la distance r diminue. La courbe $E_{rét} = f(d)$ montre un minimum d'énergie qui correspond à la distance interionique d_i . Sa dérivée en ce point est nulle.

$$\frac{dE}{d(d)}_{d=d_i} = 0 \Leftrightarrow + \frac{Z^+ Z^- e^2 M N}{d_i^2} - \frac{nB}{d_i^{n+1}} = 0 \quad (275)$$

$$D'où: B = \frac{Z^+ Z^- e^2 M N d_i^{n-1}}{n} \quad (276)$$

L'expression de l'énergie réticulaire d'après Born et Landé est :

$$E_{rép} = -\frac{Z^+ Z^- e^2 M N}{d} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (277)$$

Born et Mayer ont attribué à l'énergie répulsive une forme exponentielle:

$$E_{rép} = B e^{-Kd} \quad (278)$$

De la même façon l'annulation de la dérivée pour la distance d'équilibre d_i conduit à une autre expression de l'énergie réticulaire:

$$E_{rép} = -\frac{Z^+ Z^- e^2 M N}{d_i} \left(1 - \frac{1}{Kd_i}\right) \quad (279)$$

La constante n de la relation (277) et la quantité Kd_i de la relation (279) peuvent être déterminées par mesure de la compressibilité des cristaux. En effet c'est la répulsion entre nuages électroniques des ions qui rend les cristaux incompressibles.

Le coefficient de compressibilité χ s'écrit:

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, C, n} \quad (280)$$

D'autre part, à température constante, on peut relier χ à l'énergie interne U du système et au volume V par l'expression:

$$dU = dE_{rét} = -PdV \quad (281)$$

D'où la relation:

$$\frac{d^2 E}{dV^2} = -\frac{dP}{dV} = + \frac{1}{\chi V} \quad (282)$$

Le volume V est exprimé directement en fonction de la distance interionique d_i .

$$V = m N d_i^3 \quad (283)$$

m est fonction de la géométrie de la maille et du nombre du groupement formulaire.

constante : ثابتة - variation : تغيير - équilibre : توازن - minimum : أدنى

N est le nombre d'Avogadro.

Nous avons:

$$\frac{dE}{d(d)} = \frac{dE}{dV} \times \frac{dV}{d(d)} \quad (284)$$

La dérivée seconde est:

$$\frac{d^2E}{d(d^2)} = \frac{d^2E}{dV^2} \left(\frac{dV}{d(d)} \right)^2 + \frac{dE}{dV} \frac{d^2V}{d(d^2)} \quad (285)$$

Le 2^{ème} terme de cette dérivée est nul puisque au minimum d'énergie $dE/dV = 0$,

car $\frac{dE}{d(d)} = 0$. En définitive au point d_i on trouve:

$$\begin{aligned} \frac{d^2E}{d(d^2)} &= \frac{d^2E}{dV^2} \left(\frac{dV}{d(d)} \right)^2 \\ &= \frac{1}{\chi V} 9m^2 N^2 d_i^4 \\ \frac{d^2E}{d(d^2)} &= \frac{9mN d_i}{\chi} \end{aligned} \quad (286)$$

D'après l'équation de Born-Mayer:

$$\left(\frac{d^2E}{d(d^2)} \right)_{d=d_i} = \frac{Z^+ Z^- e^2 M N}{d_i^2} \left(1 - \frac{2}{K d_i} \right) \quad (287)$$

En combinant les relations (286) et (287) on accède à χ :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{Z^+ Z^- e^2 M}{9 d_i^3 m} \left(1 - \frac{2}{K d_i} \right) \quad (288)$$

Expérimentalement la quantité $K d_i$ de Born-Mayer et de la même façon la constante n de Born-Londé, prennent pour les ions ayant la configuration du gaz rare correspondant les valeurs suivantes:

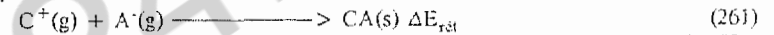
gaz rare	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$K d_i$	5	7	9	10	12
n	5	7	9	10	12

Tableau 43: Valeurs expérimentales de $K d_i$ et n .

Ces valeurs ne sont valables que pour des cristaux formés d'ions isoelectroniques.

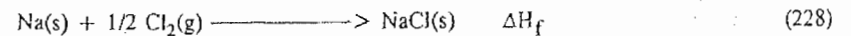
VII.3.2 Détermination expérimentale de l'énergie réticulaire: cycle de Born-Haber.

La détermination expérimentale de l'énergie réticulaire revient à la mesure de l'enthalpie de la réaction qui fait passer les ions gazeux $C^+(g)$ et $A^-(g)$ à l'état solide $CA(s)$.



Techniquement, une telle mesure demeure impossible, mais on peut accéder à $\Delta H_{\text{ré}}$ d'une manière indirecte. D'après la loi de Heiss, l'énergie échangée au cours d'un ensemble de transformation est indépendante de l'ordre suivi, elle n'est fonction que de l'état final et l'état initial. Lorsque ces deux états sont identiques, on a un cycle dont le bilan énergétique est nul. Dans ces conditions il suffit d'imaginer un cycle contenant la réaction (261) dont l'énergie serait la seule inconnue.

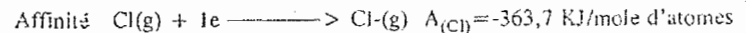
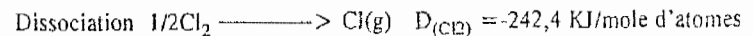
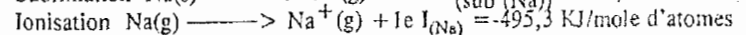
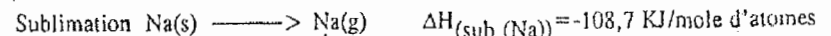
Considérons le chlorure de sodium $NaCl$. Il cristallise à partir du sodium qui est solide à l'état naturel et du chlorure gazeux.



$$\Delta H_f = -410,5 \text{ KJ/mole}$$

L'énergie libérée par la réaction est l'enthalpie de formation du solide. Elle est facile à mesurer et peut être calculée à partir des tables thermodynamique. On peut décomposer cette transformation en plusieurs étapes: sublimation et ionisation du sodium, dissociation de la molécule de chlore et formation de l'ion $Cl^-(g)$.

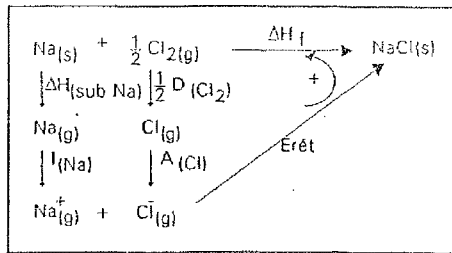
A chacune de ces réactions correspond naturellement une énergie spécifique.



تأليف: combination - مشتق ثانوي: dérivée seconde - نظام: configuration - أدنى: minimum

تفكك: dissociation - أولية: initial - حصىلة: bilan - علم الحرارة: thermodynamique
تألف: affinité - تأيين: ionisation - تسامي: sublimation - تحولات: transformations

On peut rassembler ces transformations dans un cycle appelé cycle de Born-Haber.



En fixant un sens arbitraire à ces transformations, on obtient:

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) + I_{\text{Na}} + 1/2 D_{\text{Cl}_2} + A_{\text{Cl}} + \Delta E_{\text{rét}} - \Delta H_f = 0$$

D'où l'on peut tirer la valeur de l'énergie réticulaire:

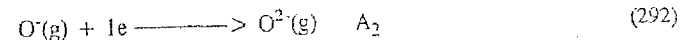
$$\Delta E_{\text{rét}} = -772,0 \text{ KJ/mole}$$

composé ionique	LiF	LiCl	LiBr	LiI	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KF	KCl	KBr	KI
$\Delta H_{\text{rét}}$ calculée	-1036,6	-816,0	-794,2	-755,7	-898,7	-772,0	-731,5	-685,3	-806,7	-685,5	-640,4	-627,0
$\Delta H_{\text{rét}}$ Born-Hab	-1031,6	-813,6	-806,7	-893,7	-752,3	-766,3	-712,7	-646,6	-812,2	-707,7	-676,3	-640,3

Tableau 44: Energies réticulaires calculées et expérimentales, exprimées en KJ/mole de quelques halogénures alcalins.

D'après le tableau 44, on peut noter un bon accord entre les valeurs calculées à l'aide de la théorie de Born-Landé (277) et celles déduites du cycle de Born-Haber. Ceci conforte le modèle ionique. Lorsque l'écart entre les valeurs déterminées par les deux méthodes devient important, on ne peut plus considérer la liaison comme étant totalement ionique. Il faudra tenir compte du pourcentage de covalence ainsi que de la polarisabilité de la liaison.

Pour certains composés, le cycle de Born-Haber peut être utilisé pour déterminer un autre paramètre, s'il est inaccessible expérimentalement, en s'appuyant dans ce cas sur la valeur calculée de l'énergie réticulaire. C'est ainsi qu'il a été possible de calculer la deuxième affinité de l'oxygène qui correspond à la réaction:



$$A_2 = + 877,8 \text{ KJ/mole d'atome.}$$

Remarque: la fixation du premier électron sur l'atome d'oxygène est exothermique.



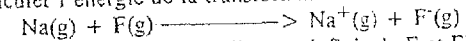
La fixation du deuxième électron est en partie exothermique. Mais la répulsion entre les charges négatives de O^- et l'électron supplémentaire constitue une composante endothermique.

Cette deuxième chaleur de réaction est plus forte que la première et au total la fixation du 2^{ème} électrons sur l'atome d'oxygène est une réaction endothermique.

Test

I- Quelles sont les différentes interactions prises en compte dans le calcul de l'énergie réticulaire par la formule de Born-Landé?

II- 1) Calculer l'énergie de la transformation.



Na et Na^+ sont supposés être à une distance infinie de F et F^- .

2) Les deux ions sont rapprochés progressivement. A partir de quelle distance la réaction est-elle exothermique? Conclusion.

Données: $I_{\text{Na}} = 5,14 \text{ eV}$ $A_{\text{F}} = -3,34 \text{ eV}$
 $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

III- On alligne des ions K^+ et Cl^- . Ils sont rangés en alternant régulièrement cation et anion.

1) Montrer que l'énergie coulombienne d'un ion K^+ (ou Cl^-) est donnée par l'expression:

$$E_{\text{Coul}} = -\frac{z^+ z^- e^2 M}{4\pi\epsilon_0 d_i}$$

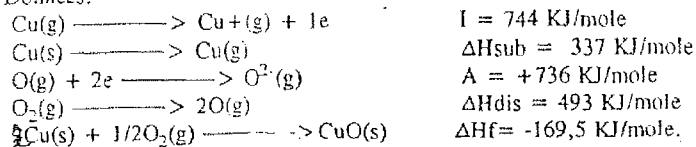
avec $d_i = r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-}$

2) Donner la valeur numérique de M.

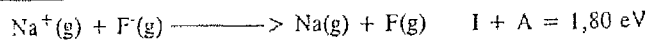
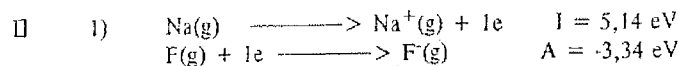
cycle: حلقة - arbitraire: اعتباطي - polarisabilité: قابلية الاستقطاب - affinité: تألف
 covalence: تساهمية - paramètre: وسيط

IV- Calculer l'énergie réticulaire $E_{rét}$ de l'oxyde cuivreux.

Données:



Solutions



2) Lorsque la distance diminue l'énergie d'attraction entre les deux ions devient de plus en plus importante. Pour une certaine distance critique d_C ; elle compense l'énergie de la transformation calculée en (1).

$$E_{\text{attra}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_C} \quad (\text{S.I.})$$

$$d_C = \left| \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 E_{\text{att}}} \right| = \left| \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 (I+A)} \right|$$

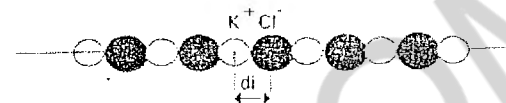
$$I + A = 1,80 \text{ eV} = 2,88 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$d_C = \frac{(1,60 \cdot 10^{-19})^2 4\pi \cdot 9 \cdot 10^9}{4\pi \cdot 2,88 \cdot 10^{-19}} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$d_C = 8 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Pour une distance inférieure à 8 \AA ; deux atomes de Na et de F passeront spontanément sous la forme Na^+ et F^- .

III 1)



L'ion K^+ admet comme voisins:

- 2 Cl^- à une distance d_i
- 2 K^+ à une distance $2d_i$
- 2 Cl^- à une distance $3d_i$
- 2 K^+ à une distance $4d_i$

$$E_{\text{Coul}} = -\frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{2}{d_i} - \frac{2}{2d_i} + \frac{2}{3d_i} - \frac{2}{4d_i} + \frac{2}{5d_i} + \dots \right]$$

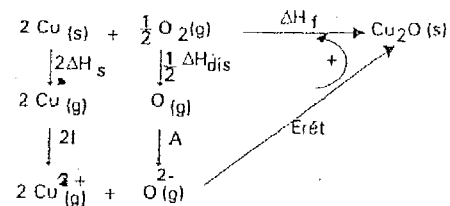
$$E_{\text{Coul}} = -\frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left[2 - \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \frac{2}{4} + \frac{2}{5} + \dots \right]$$

M: constante de Madelung

$$E_{\text{Coul}} = -\frac{Z^+ Z^- e^2 M}{4\pi\epsilon_0 d_i}$$

$$\begin{aligned} 2) \quad M &= 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \dots + (-1)^{(n+1)} \frac{1}{n} \right] \\ &= 2 \ln 2 \\ M &= 2 \ln 2 \end{aligned}$$

III Soit le Cycle de Born Haber



$$-\Delta H_f + 2\Delta H_{\text{sub}} + 2I + 1/2\Delta H_{\text{dis}} + A + E_{\text{rét}} = 0$$

$$E_{\text{rét}} = \Delta H_f - 2\Delta H_{\text{sub}} - 2I - 1/2\Delta H_{\text{dis}} - A$$

$$E_{\text{rét}} = -169,5 - 2 \times 337 - 2 \times 744 - 1/2 \times 439 - 878$$

$$E_{\text{rét}} = -3456 \text{ KJ/mole}$$

Exercices

VII-1 1) Trouver les ions dont Z est compris entre 7, et 14 et ayant la configuration de l'élément Néon. Leurs rayons ioniques sont respectivement: 1,7 Å; 1,4 Å; 1,36 Å; 1,12 Å; 0,95 Å; 0,65 Å; 0,50 Å et 0,42 Å. Justifier cette variation en fonction de Z.

2) On donne les distances interioniques suivantes:

KF: 2,66 Å; KCl: 3,14 Å; KBr: 3,29 Å; KI: 3,53 Å; NaCl: 2,81 Å.

Sachant que le rayon de K^+ est égale à 1,33 Å, calculer les rayons ioniques de Na^+ et des ions halogénures. Commenter les valeurs obtenues.

χ VII-2 1) Calculer les rayons ioniques Na^+ et Cl^- selon la méthode de Pauling.

2) L'étude cristallographique de ce solide a conduit aux valeurs de densité électronique et au paramètre de la maille $a = 5,52 \text{ Å}$.

a) Calculer la valeur du paramètre "a" à partir de la densité expérimentale de composé $d = 2,2$.

b) Tracer la courbe $\log \rho(r) = f(r)$.

c) Déterminer les rayons ioniques Na^+ et Cl^- . Comparer aux valeurs trouvées en 1).

Données: $M_{Na} = 23 \text{ g}$ $M_{Cl} = 35,5 \text{ g}$ $N = 6,02 \cdot 10^{23}$

$$\sigma_{F^-} = 4,15 \quad \sigma_{K^+} = 11,45$$

r^* (Å)	0,10	0,16	0,25	0,36	0,48	0,60	0,71	0,81	0,91	1,05	1,25
$\rho(r)$ (électr/Å ³)	60	50	25	10	5	2	1	0,5	0,2	0,1	0,063

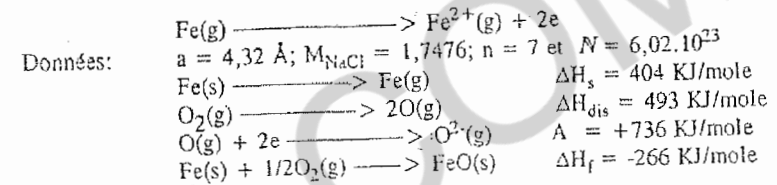
r^* (Å)	1,35	1,81	1,98	2,12	2,31	2,36	3,41	2,64	2,76
$\rho(r)$	0,1	0,5	1	2	5	10	45	100	1,70

* r est la distance séparant les lignes de densité électroniques supposées circulaire. Le noyau de sodium est pris comme origine.

VII-3 L'oxyde FeO et le sel NaCl sont isostructuraux.

1) Calculer l'énergie réticulaire du composé FeO.

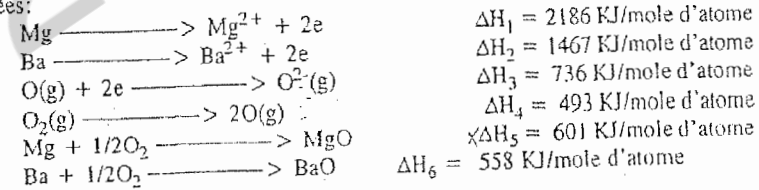
2) Déterminer l'énergie d'ionisation I du fer correspondant à la réaction:



VII-4 1) Calculer l'énergie réticulaire de la magnésie MgO et celle de la baryte BaO.

2) A partir des valeurs obtenues, serait-il possible de prévoir lequel de l'ion Mg^{2+} ou Ba^{2+} est le plus gros? Ce résultat est-il en accord avec la position des éléments correspondants dans le tableau périodique?

Données:



VII-5 La structure réelle du solide de KCl est de type NaCl.

1) Donner l'expression de l'énergie réticulaire de KCl selon Born-Mayer et selon Born-Landé.

2) Calculer cette énergie en KJ/mole.

3) Kapustinskii avait proposé une autre expression pour l'énergie réticulaire:

$$E_{\text{rét}} = -108 V \frac{Z^+ Z^-}{d_i}$$

où V: nombre d'ion dans le motif et d_i : exprimée en mm. Recalculer l'énergie réticulaire du système KCl. Conclusion.

Données: $M = 1,748$ $n = 9$
 $r_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$ $r_{Cl^-} = 1,81$

VII-6 Born et Mayer ont proposé, pour l'énergie de répulsion, la quantité $B \cdot Kd$
 1) Calculer la constante B et exprimer l'énergie réticulaire en fonction de d_i (d_i : distance interionique à l'équilibre)

2) Déterminer les énergies réticulaires, par la méthode de Born-Mayer et à l'aide d'un cycle de Born-Haber, pour:

- a) le composé LiF(s)
- b) le composé LiI(s).

Données:

<u>LiF</u>	<u>Les énergies en KJ/mole</u>	<u>LiI</u>
$a_{LiF} = 3,92 \text{ \AA}$		$a_{LiI(s)} = 5,44 \text{ \AA}$
$F_2(g) \longrightarrow 2F(g) \quad \Delta H_D = 155,4$		$I_2(s) \longrightarrow I_2(g) \quad \Delta H'_S = 62,2$
$F^-(g) + 1e \longrightarrow F(g) \quad A = -343,2$		$I_2(g) \longrightarrow 2I(g) \quad \Delta H'_D = 151,0$
		$I(g) + 1e \longrightarrow I^-(g) \quad A' = -310,2$

$Li(s) + 1/2F_2(g) \longrightarrow LiF(s) \quad \Delta H_f = -609,0$ $Li(s) + 1/2I_2(s) \longrightarrow LiI(s) \quad \Delta H_f = -329,4$

$Li(s) \longrightarrow Li(g) \quad \Delta H_S = 160,5$
 $Li(g) \longrightarrow Li^+(g) + 1e \quad I = 519,6$
 $M = 1,748$ et $K = 3,22 (\text{\AA}^{-1})$.

VII-7 1) Représenter la maille élémentaire de CaF_2 en choisissant l'origine d'abord sur un anion, puis sur un cation.

2) Donner les coordonnées réduites dans les deux représentations. Comment passer d'une représentation à l'autre.

3) Calculer la plus courte distance $d(Ca-F)$.

4) Calculer l'énergie réticulaire de $CaF_2(s)$ dans l'hypothèse de Born-Landé.

5) Utiliser le cycle de Born-Haber pour déterminer l'enthalpie de formation de $CaF_2(s)$.

6) Comparer cette valeur à celle du composé hypothétique $\ll Ca^+F^- \gg$ dont l'énergie réticulaire serait égale à celle du composé isotype KF. Quelle serait la réaction thermodynamique prévisible?

Données $a = 5,40 \text{ \AA}$ $M_{CaF_2} = 2,59$ et $n = 8$
 $F^-(g) \longrightarrow F(g) + 1e \quad |\Delta H_1| = 343,2 \text{ KJ/mole}$
 $Ca(g) \longrightarrow Ca^+(g) + 1e \quad |\Delta H_2| = 595,2 \text{ KJ/mole}$

$Ca^+(g) \longrightarrow Ca^{++}(g) + 1e \quad |\Delta H_3| = 1157,0 \text{ KJ/mole}$
 $Ca(s) \longrightarrow Ca(g) \quad |\Delta H_4| = 167,4 \text{ KJ/mole}$
 $1/2F_2(g) \longrightarrow F(g) \quad |\Delta H_5| = 77,7 \text{ KJ/mole}$
 $|\Delta H_{rd(KF)}| = 812,2 \text{ KJ/mole}$

$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ $\frac{1}{4\pi \epsilon_0} = 9 \cdot 10^9 \text{ (M.K.S.A)}$

$N = 6,02 \cdot 10^{23}$

VII-8 1) Calculer (en KJ/mole) l'énergie réticulaire (E_{rd}) de l'oxyde MgO à partir des données suivantes:

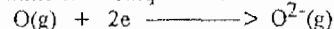
$r_{Mg^{2+}} = 0,65 \text{ \AA}$ et $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$

$M = 1,748$ $n = 7$ $e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ (C.G.S)}$

2) Construire le cycle de Born-Haber relatif au composé MgO.

$\Delta H_{sub}(Mg) = 150 \text{ KJ/mole d'atome}$ $Mg(s) \longrightarrow Mg(g)$
 $I_1(Mg) = 732 \text{ KJ/mole d'atome}$ $Mg(g) \longrightarrow Mg^+(g) + 1e$
 $I_2(Mg) = 1442 \text{ KJ/mole d'atome}$ $Mg^+(g) \longrightarrow Mg^{2+}(g) + 1e$
 $\Delta H_{dis}(O_2) = 492 \text{ KJ/mole d'atome}$ $O_2(g) \longrightarrow 2O(g)$
 $\Delta H_f(MgO) = -611 \text{ KJ/mole d'atome}$ $Mg(s) + O(s) \longrightarrow MgO(g)$

3) Déduire l'infinité électronique A relative à la réaction:



VII-9 Soient les caractéristiques d'une série d'halogénures alcalins qui cristallisent dans une structure de type NaCl.

Composé	LiF	LiCl	KF	KCl	KBr	KI
E_{rd} (KJ/mole)	-103,2	-845,6	-812,2	-707,7	-676,3	-640,8
d_i (\AA)	1,69	2,41	2,69	3,14	3,28	3,45

avec d_i : distance interionique.

1) Tracer la courbe $|E_{rd}| = f(1/d_i)$. Conclusion.

2) On considère que le terme répulsif est négligeable ($1/n = 0$). Donner, dans cette approximation, l'expression de l'énergie selon Born Landé.

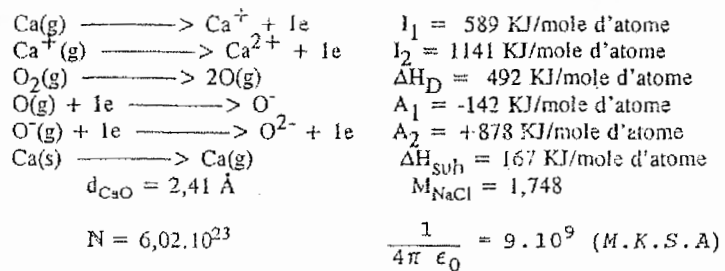
3) Calculer dans cette hypothèse, l'énergie réticulaire de l'oxyde CaO en considérant que les ions sont:

a) monovalents

b) bivalents.

4) Dans le cristal CaO, quel est le degré de valence des ions?

Données:



WWW.TALIB24.COM