

LC 21 - Cristaux ioniques, du modèle à la réalité. (L)

Correctrice : L. AMANN

Niveau : Deuxième année de prépa

Prérequis :

- Notions de cristallographie

Introduction

La matière se présente communément sous trois formes : solide, liquide et gazeuse. L'état gazeux :

- n'a pas de forme propre
- occupe la totalité du volume disponible
- ne présente pas d'ordre apparent.

L'état condensé, quant à lui, présente une certaine forme d'ordre :

- liquide : ne possède pas de forme propre
- solide : possède une forme propre.

En ce qui concerne les solides, on peut distinguer deux groupes :

- solides amorphes : forme quelconque
- solides cristallisés : forme polyédrique limitée par des surfaces planes.

Dans la nature, l'état cristallin se présente sous forme d'objets de formes et de dimensions très variées. La forme la plus fréquente est un assemblage compact et désordonné de cristaux de petite taille, inférieure au mm, appelée "forme polycristalline". Un exemple bien connu est la neige.

C'est d'ailleurs la neige qui a conduit Johannes KEPLER, au XVII^e siècle, à l'idée qu'un arrangement régulier de sphères à l'état microscopique pouvait bien décrire les formes cristallines observées macroscopiquement. Au XVIII^e siècle, J.-B. ROMÉ DE LISLE est le premier à étudier plus en détail les cristaux et énonce certaines lois de périodicité des cristaux (1772). Commence alors l'étude systématique des cristaux ; la cristallographie ne naît véritablement qu'au XIX^e avec les travaux mathématiques d'Auguste BRAVAIS. Enfin, au XX^e, les techniques expérimentales (diffraction de rayons X, diffractions d'électrons) permettent d'étudier plus précisément les propriétés géométriques des cristaux.

Tout ceci a finalement mené à distinguer quatre types de modèles du solide cristallin. Ces différents modèles diffèrent de part la nature des liaisons chimiques considérées entre les atomes. On s'intéresse dans cette leçon au cas du cristal ionique.

I. Le cristal ionique et son modèle

I.1. Propriétés physiques des cristaux ioniques

Quels types de solide entrent sous la dénomination de cristaux ioniques? Que ce soit les oxydes métalliques (obtenus par réaction des métaux avec le dioxygène), les halogènes métalliques (obtenus par réduction des halogènes par les métaux), ou encore d'autres composés binaires (comme ZnS, les carbures (Al_4C_3), les nitrures (AlN), ou les hydrures), tous ces composés possèdent en commun un ensemble de propriétés caractéristiques :

- solide bien cristallisé, présentant une bonne cohésion (dureté assez élevée), et une température de fusion assez supérieure à celle des métaux
- en général, ils sont non colorés, et se comportent comme des isolants. A l'état fondu, au contraire, ils conduisent le courant.
- ils sont assez solubles dans l'eau.

Manip : Solubilité et conduction du courant

On va illustrer, par une expérience, à la fois le caractère soluble d'un cristal ionique (le NaCl), et le fait qu'une fois fondu, il conduit le courant.

Microscopiquement, on observe aussi des propriétés communes, rendus observables par l'utilisation de la diffraction. Par exemple :

- Les études structurales révèlent des arrangements très ordonnés
- Les figures de diffraction indiquent que dans l'espace entre les noyaux, il y a une probabilité extrêmement faible de trouver des électrons (caractérisant une absence de recouvrement entre les OA, et donc de liaisons covalentes.)

Toutes ces données expérimentales conduisent à proposer un modèle, le modèle ionique, dans lequel on considère le cristal comme un ensemble d'ions en l'état d'interaction électrostatique. C'est ce modèle que l'on va étudier ici.

I.2. Le modèle du cristal ionique

I.2.1. Liaison sans recouvrement

Prenons le cas du NaCl. Les OA des deux ions, $3s(\text{Cl})$ et $3p(\text{Na})$, sont très éloignées en énergie, comme le montre la comparaison de leur potentiel d'ionisation :

- Na : 5,1 eV
- Cl : 13,5 eV

Si on trace le diagramme des OM du NaCl, on réalise que l'on peut considérer pratiquement que l'orbitale liante correspondant à l'OA du Cl, tandis que l'antiliante, à l'OA du Na. Il y a donc bien transfert d'électrons, donc une liaison. Cependant ces orbitales restent des orbitales atomiques. Ainsi, on a affaire ici à une liaison sans recouvrement, et donc, chose importante, à une conservation de la symétrie sphérique des OA.

I.2.2. Rayons ioniques

Les idées précédentes sont à la base du modèle ionique, et sont validées par de nombreuses indications expérimentales. Dans un cristal de type ionique, les ions sont :

- sensiblement sphériques
- de dimension quasi constante
- de dimension dépendante de la nature du partenaire

On peut donc raisonnablement concevoir l'attribution d'un rayon ionique, en posant : $d_0 = r_+ + r_-$, où r_+ est le rayon du cation, tandis que r_- est celui de l'anion. d_0 est alors vu comme la distance d'équilibre entre les deux ions. Remarquons qu'en général, dans les composés ioniques, l'anion est plus gros que le cation, et ainsi $r_+ \leq r_-$ soit aussi $\frac{r_+}{r_-} \leq 1$.

I.2.3. Rayon de PAULING et tables de rayons ioniques

Linus PAULING émet l'hypothèse suivante : le rayon d'un ion est inversement proportionnel au nombre effectif de ses électrons externes, que l'on peut calculer à partir des constantes d'écran de Slater. Si on prend l'exemple du fluorure de sodium, F et Na ont la même configuration (celle du Néon).

- $Z_{\text{eff}}(\text{F}^-) = 9 - 2 \times 0,85 - 7 \times 0,35 = 4,85$
- $Z_{\text{eff}}(\text{Na}^+) = 11 - 2 \times 0,85 - 7 \times 0,35 = 6,855$

d'après Pauling : $\frac{r_{\text{F}^-}}{r_{\text{Na}^+}} = \frac{Z_{\text{eff}}(\text{Na}^+)}{Z_{\text{eff}}(\text{F}^-)} = 1.412$ et en connaissant d_0 (expérimentalement) on remonte à r_{F^-} et r_{Na^+} : $r_{\text{F}^-} = 0,119$ et $r_{\text{Na}^+} = 0,140$. On peut ainsi, de proche en proche, dresser une table des rayons ioniques, appelés "rayons de PAULING".

En fait l'hypothèse de Pauling est trop simple, et les effets d'écran trop rapidement évalués, ce qui donne finalement des résultats moyens. Il existe cependant d'autres tables, par exemple de SHANNON et PRERITT (1998), qui sont à l'heure actuelle les meilleurs rayons ioniques dont on dispose.

Dans des cas pratiques il faut préférer utiliser la distance d_0 expérimentale, pour les calculs usuels : on s'affranchit alors de toute hypothèse discutable. L'utilisation de tables de rayons ioniques est toutefois possible, à condition de prendre, pour un même problème, toutes les valeurs dans la même table, en précisant la nature de l'hypothèse retenue.

I.2.4. Énergétique du modèle ionique

Résumons où en est notre modèle pour le moment : on considère un ensemble d'ions sphériques, uniformément chargé : il n'y a pas de direction privilégiée. L'interaction électrostatique doit donc être calculée sur tout le cristal : elle constitue l'essentiel de l'énergie cristalline.

I.2.4.1. Énergie électrostatique

Soit un ensemble de charges ponctuelles q_i . L'énergie de cet ensemble est :

$$W_E = \frac{1}{2} \sum_i q_i V_i \quad (\text{I.1})$$

où V_i est le potentiel ressenti par la charge q_i , dû à toutes les autres. On peut donc écrire :

$$W_E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}} \quad (\text{I.2})$$

Si on prend une mole de cristal de type A^+B^- on trouve \mathcal{N}_A fois cette expression pour les cations, et autant pour les anions. L'ordre à grande distance, ainsi que le fait que $\mathcal{N} \gg 1$, rend tout ces termes égaux.

C'est une manière de dire qu'en négligeant les effets de bord, on rend tous les atomes équivalents. On peut alors montrer que l'ensemble des interactions électrostatique est décrit par une série numérique qui converge vers une somme \mathcal{M} , appelée constante de MADELUNG (qu'il serait long et inutile d'expliquer ici), et que W_E peut s'écrire finalement :

$$W_E = -\frac{\mathcal{N}e\mathcal{M}}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (\text{I.3})$$

où r est la distance entre deux ions de charges opposées les plus proches. \mathcal{M} peut être calculée, par exemple par des moyens informatiques, selon la géométrie du cristal considérée.

I.2.4.2. Energie totale

Le terme trouvé en $1/r$ ne peut décrire le cristal car il ne fait émerger aucune position r_0 correspondant à un minimum d'énergie. Il faut considérer un terme d'énergie potentielle répulsive, traduisant le principe de PAULI, c'est-à-dire la non interpénétrabilité des orbitales atomiques. C'est une action à courte distance, et qui varie très fortement avec elle.

On peut par exemple tenter :

- $W_R = \frac{B}{r^n}$, $n \approx 9 - 10$ (type BORN-MAYER)
- $W_R = B e^{-r/\rho}$, ρ : distance caractéristique

Ecrivons l'énergie totale, par exemple avec la première expression :

$$W_{\text{TOT}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \mathcal{N}\mathcal{M} \frac{e}{r} + \frac{B}{r} \quad (\text{I.4})$$

Le rayon d'équilibre r_0 doit être tel que $\frac{\partial W_{\text{TOT}}}{\partial r}(r = r_0) = 0$, ce qui mène à la relation :

$$r_0^{n-1} = \frac{4\pi\epsilon_0 B n}{\mathcal{N}\mathcal{M}e} \quad (\text{I.5})$$

soit finalement :

$$W_{\text{TOT}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathcal{N}\mathcal{M}e}{r_0} (1 - 1/n) \quad (\text{I.6})$$

I.2.4.3. L'énergie réticulaire

On définit l'énergie réticulaire comme la variation d'énergie interne liée à la séparation, à 0 K, d'une mole de cristal en ses ions infiniment séparés et libres de toute interaction.

Remarques :

- C'est une grandeur positive par définition,
- purement expérimentale ;
- pour passer de 0 K à T, pour un cristal MX_n , il faut prendre en compte la chaleur molaire du cristal C et écrire : $U_T = U_0 + 3/2RT(n + 1) - \int_0^T C dT$.

Manip : Expérience de la variation de température lors de la dissolution de NaCl dans l'eau !!! voir TP chimie cristaux ioniques.

Cycle de BORN-HABER : cette grandeur peut être mesurée expérimentalement et donc être comparée à l'énergie électrostatique (énergie théorique du cristal) calculée dans la partie précédente. Pour ce faire, on peut raisonner sur un cycle de BORN-HABER. Prenons l'exemple du NaCl : sachant que l'énergie réticulaire se ramène ici à calculer la variation d'enthalpie ΔH_{ret} liée à la réaction :



on peut imaginer un autre chemin menant de NaCl_c à $\text{Na}_{(g)}^+ + \text{Cl}_{(g)}^-$, dont chaque étape fait intervenir une différence d'enthalpie accessible expérimentalement :

- $\text{Na}_{(c)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{NaCl}_c$: formation du NaCl, enthalpie de formation : $\Delta_f H^*$
- $\text{Na}_{(c)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{Na}_{(g)} + \text{Cl}_{(g)}$: sublimation du sodium et dissociation du chlore $\Delta H_s + \frac{1}{2}\Delta H_D$
- $\text{Na}_{(g)} + \text{Cl}_{(g)} \rightarrow \text{Na}_{(g)}^+ + \text{Cl}_{(g)}^-$: ionisation du sodium et capture électronique de la part du sodium, enthalpie : $\Delta H_I + \Delta H_{AE}$

Et finalement on trouve : $\Delta H_{\text{ret}} = -\Delta_f H^* + \Delta H_s + \frac{1}{2}\Delta H_D + \Delta H_I + \Delta H_{AE}$. Comme on l'a dit, toutes ces valeurs sont accessibles expérimentalement, et on trouve : $\Delta H_{\text{ret}} = 783 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Si on applique la formule théorique de l'énergie électrostatique au NaCl, en ajustant avec $r_0 = 0,282 \text{nm}$ et $n=9,4$, on trouve :

$$W_{\text{TOT}} = -768,4 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{I.8})$$

ce qui, en valeur absolue, est proche de la valeur expérimentale, à environ 2% près.

II. Structure de certains cristaux ioniques

On a vu en première partie les principales caractéristiques propres aux cristaux ioniques, ainsi que le modèle le plus adapté pour leur étude. En découlent plusieurs observations dont on va se servir ici pour présenter des exemples types de cristaux ioniques.

- Les ions les plus gros (les anions en général) se groupent de manière compacte autour des petits ions (les cations en général) pour avoir des contributions coulombiennes stabilisantes.
- La façon dont les ions s'agencent, c'est à dire le type structural adopté par le cristal, dépend en première approximation du rapport r_+/r_- .

II.1. Structures de type MX

r_+/r_-	0.23-0.41	0.41-0.73	0.73-1.37
Figure	Tétraèdre	Octaèdre	Cube
Type	ZnS	NaCl	CsCl

TABLE II.1.: Cristallisation des cristaux en fonction du rapport r_+/r_- .

II.1.1. CsCl

Réseau cubique centré

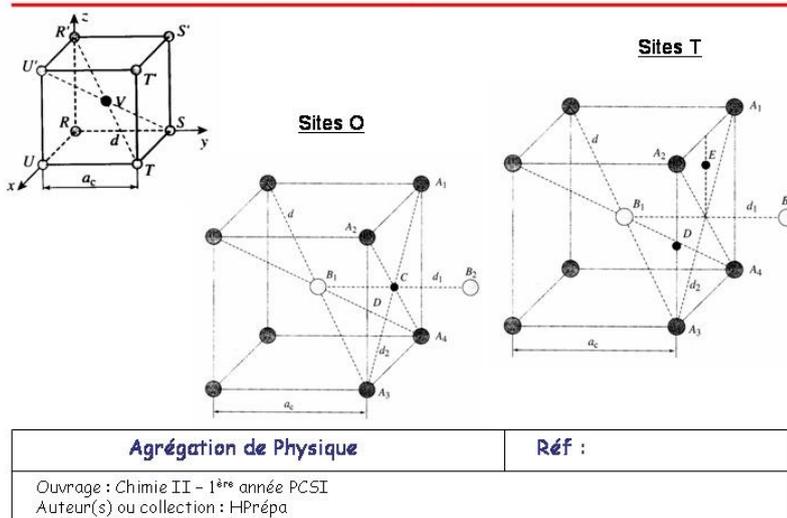


FIGURE II.1.: Cristallisation du CsCl. Transparent disponible sur la base de donnée agrep

Le CsCl est un cristal de réseau cubique simple pour chacun des ions, décalés de $\begin{pmatrix} a/2 \\ a/2 \\ a/2 \end{pmatrix}$.

Sa coordinence est donc de 8/8

Les ions sont considérés comme tangents entre plus proches voisins de signes opposés (cf modèle du cristal ionique). On a donc contact entre les ions le long de la diagonale du cube d'où on tire : $r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

Expérimentalement $a = 0.4123\text{nm}$ ce qui est bien compatible avec le modèle de PAULING qui stipule que $r_{Cs+} = 0.169\text{nm}$ et $r_{Cl-} = 0.181\text{nm}$

II.1.2. NaCl

Le NaCl est un cristal de réseau cubique face centrée pour chacun des ions, décalés de $\begin{pmatrix} a/2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$.

Sa coordinence est donc de 6/6

Les ions, considérés tangents entre plus proches voisins de signes opposés imposent la condition :

$$r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad (\text{II.1})$$

puisque'il y a contact suivant la diagonale d'une face du cube.

De plus la non tangeance des anions impose que :

$$2r_- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad (\text{II.2})$$

soit encore que $2\sqrt{2}r_- \leq a$

II.1.3. ZnS

La Blende ZnS est un cristal de réseau cubique face centrée occupé par les ions sulfure S^{2-} , les ions Zinc occupant un site tétraédrique sur deux.

Sa coordinence est donc de 4/4.

Les ions, considérés tangents entre plus proches voisins de signes opposés imposent la condition :

$$r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (\text{II.3})$$

puisque'il y a contact suivant la diagonale du cube.

De plus la non tangeance des anions impose que :

$$4r_- \leq a\sqrt{2} \quad (\text{II.4})$$

soit encore que $2\sqrt{2}r_- \leq a$

II.2. Structures de type AB_2 : Cas de la fluorine CaF_2

La fluorine CaF_2 cristallise suivant un réseau cubique à face centré pour les cations Ca^{2+} , les anions occupant tous les sites tétraédriques. Cela correspond à une coordinence 8/4 avec neutralité de l'édifice.

La tangeance des ions plus proches voisins, réalisée suivant la diagonale du cube impose que :

$$4(r_+ + r_-) = a\sqrt{3} \quad (\text{II.5})$$

soit puisque on a $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,099\text{nm}$ et $r_{\text{F}^-} = 0,133\text{nm}$ d'après le modèle de PAULING on remonte à $a = 0,5358\text{nm}$

III. Limites du modèle. Cristaux réels

Un des moyens les plus simples pour visualiser les divergences entre modèle théorique et réalité est la mesure de l'énergie réticulaire et la comparaison entre $\Delta_r H^{\text{théorique}}$ et $\Delta_r H^{\text{exp}}$.

III.1. Halogénures métalliques

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
r ₋	0,136 nm	0,181 nm	0,198 nm	0,216 nm
Li ⁺	1027	827	777	713
r ₊ = 0,060nm	1037	852	815	761
	10	25	38	48
Na ⁺	904	760	718	668
r ₊ = 0,095nm	926	786	752	705
	22	26	34	37
K ⁺	789	681	651	611
r ₊ = 0,133nm	821	717	689	649
	32	36	38	38
Pb ²⁺	2460	2229	2169	2086
r ₊ = 0,120nm	2522	2269	2219	2163
	62	40	50	77
Mg ²⁺	2913	2326	2097	1944
r ₊ = 0,065nm	2957	2526	2440	2327
	44	200	343	383

TABLE III.1.: Energie réticulaire en kJ (cf [BOTTIN, MALLET ET FOURNIÉ p 450])

Les halogénures alcalins, pourtant les mieux décrits par le modèle cristallin ionique présentent des écarts significatifs comme le montre le tableau ci dessus.

Cette comparaison permet de d'étudier l'influence de différents paramètres (comme la charge du cation par exemple).

résultats :

$$\star E_{\text{ret}}^{\text{exp}} \geq E_{\text{ret}}^{\text{théorique}}$$

★ les écarts augmentent quand la taille de l'anion croit, si la taille du cation décroît et d'autant plus si le cation est chargé.

Conclusion :

- Le modèle ne décrit pas toutes les interactions responsables de la stabilité du cristal
- Il faut remettre en question le caractère purement électrostatique des liaisons

Comment faire pour décrire au niveau microscopique ces tendances ?

III.2. Pouvoir polarisant. Polarisabilité

On dit que le cation a un fort pouvoir polarisant. La capacité de l'anion à se déformer sous l'effet du champ est la polarisabilité.

Les anions sont les plus susceptibles de se polariser (à cause de leur richesse en électrons et leur volume). On distingue deux types d'anions :

- Les anions "durs" qui correspondent à des anions sphériques et indéformables (ex : F^-)
- Les anions "mous" qui sont les moins bien décrit par le modèle ionique (ex : I^-)

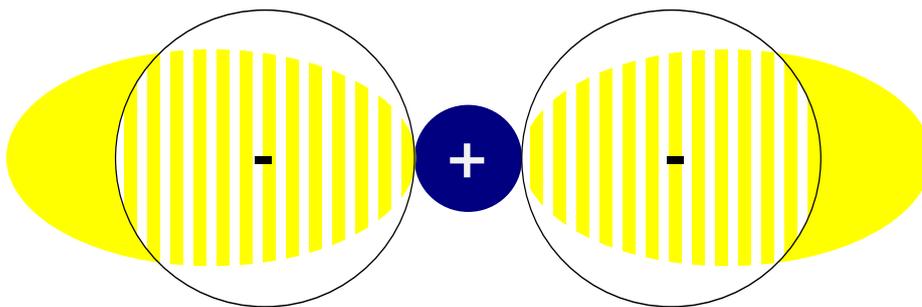


FIGURE III.1.: Effet de la polarisabilité des anions. Les anions sous l'effet du cation petit et chargé, donc de distribution surfacique de charge σ_c grande, se déforment et sont aplatis (en jaune) contrairement à la forme sphérique prévue par le modèle ionique

III.3. Conséquences physiques et chimiques

Quelles sont les conséquences du passage d'un modèle purement ionique (structure électrostatique) à un modèle partiellement covalent ?

Principalement on retiendra :

- Une baisse de la température de fusion T_{fus} avec une forte tendance à la sublimation
- De nombreux composés sont colorés ce qui est typique du caractère covalent
- Les cristaux, fondus, ne sont pas de bons conducteurs
- La solubilité dans l'eau diminue fortement

III.4. Conséquences structurales et défauts

Les cristaux ioniques cristallisent dans de nombreux types de réseaux. La mise en défaut du caractère ionique du cristal se traduit par une anisotropie du cristal, qui peut par exemple s'organiser en feuillets.

De plus les cristaux réels, lors de leur formation peuvent présenter des accidents de répartitions des différents atomes (par exemple un atome peut être déplacé, enlevé ou ajouté par rapport à sa position théorique dans le réseau). C'est ce qu'on va qualifier de défaut. On n'en fait pas d'étude précise mais il faut garder à l'esprit qu'ils ne sont évidemment pas décrits par le modèle ionique malgré leur présence abondante dans les cristaux réels.

Questions

- Vous venez de nous parler des cristaux ioniques. En existe-t-il d'autres et pouvez vous nous décrire exactement les différences entre chacun des modèles ? cf Livres
- Avez vous des exemples de cristaux non ioniques dans la vie de tous les jours ? La glace, la neige sont des empilements réguliers de sphères
- Quelle différence faites vous entre des cristaux covalents et moléculaires cf Livres, il semblerait que ça n'ait pas été assez explicite dans la leçon...

- Comment sont déterminés ΔH^{exp} et $\Delta H^{\text{théorique}}$? cf bouquins et leçon (on a corrigé ce qui été faux lors de la présentation)

Commentaires

- Le plan peut être fait comme ça. Attention cependant car il est complet et plutôt ambitieux. Il est clair que les bases ne sont pas maîtrisées.
- C'est une bonne chose que d'utiliser les modèles moléculaires
- Il fait passer plus de temps sur l'aspect énergétique et parler de la constante de MADELUNG.
- La différence entre la valeur calculée et les enthalpies du calcul de BORN-HABER montre la limite du modèle. Si les deux ne collent pas c'est qu'il faut en plus tenir compte d'une liaison covalente en définissant le pourcentage de chacune en proportion.

Impressions du binôme préparateur

Leçon un peu ambitieuse à condition de maîtriser les bases... Ce n'était pas le cas ce que la correctrice a sauvagement fait remarquer. Le BOTTIN est une vrai mine d'or, compact et complet. Quasiment tout a été repris dedans sauf l'introduction. Tous les chapitres de cristallos valent le coup d'être lus pour préparer aux questions. Se préparer également sur les questions à propos des cristaux liquides.

Bibliographie

- Cours de Chimie Tome 2, éditions Dunod Université, J. BOTTIN, J.C. MALLET ET R. FOURNIÉ
- Chimie tout-en-un PC·PC*, éditions Dunod, B. FOSSET, J.B. BAUDIN, F. LAHITÈTE ET V. PRÉVOST