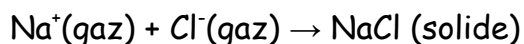


Energie dans les solides ioniques

I. Définition

Dans un composé ionique, la stabilité du réseau est assurée par des forces d'attraction et de répulsion. L'énergie de cohésion ou réticulaire correspond à l'énergie à fournir pour rapprocher des ions de l'infini à une distance de stabilisation.

Ex:



IL a deux méthodes pour calculer cette énergie, soit la méthode de Madlung, soit au moyen du cycle de born-Haber.

II. Expression de l'énergie réticulaire

II.1. Méthode de Madlung

Dans le calcul de l'énergie réticulaire, il faut envisager deux termes

- Un terme lié à l'interaction entre les ions
- Un terme répulsif lié à la répulsion mutuelle des nuages électroniques lorsqu'ils s'interpénètrent

$$\Delta H_{\text{rét}} = Q_{\text{att}} + Q_{\text{rep}}$$

Evaluation du terme d'attraction

Soit deux sphères de charges q_1 et q_2 , placés respectivement en A et en B distants de r . La force coulombienne entre les deux entités est sous la forme suivante

$$F_c = q_1 q_2 / r^2 \text{ (CGS)} \text{ ou } F_c = q_1 q_2 / 4\pi\epsilon \cdot r^2 \text{ (SI)}$$

L'énergie électrostatique mis en jeu est $F_c = q_1 q_2 / r$

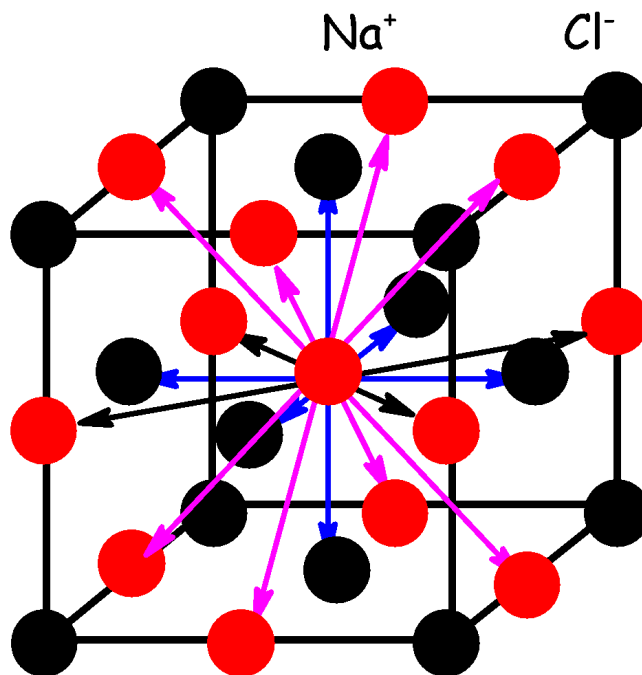
Cette énergie peut s'exprimer en fonction du potentiel électrostatique V_2 (potentiel électrostatique crée en A par la charge q_2 à la distance r)

Dans un cristal, le potentiel exercé par un ensemble de charge q_i situées aux distances r_i s'exprime de la manière suivante:

$$V_{\text{tot}} = \sum V_i = \sum q_i / r_i \quad (i=2 \text{ à } n)$$

Application: cas du NaCl:

On considère l'ion Na^+ du centre de la maille. Nous devons tenir compte de tous les ions autour de cet ion



L'étude de la géométrie de la structure NaCl montre qu'un ion donné, celui du centre est entouré par les ions suivants:

12 Na^+	voisins à la distance $d_1 = a\sqrt{2}/2$
8 Cl^-	voisins à la distance $d_1 = a\sqrt{3}/2$
6 Na^+	voisins à la distance $d_1 = a$
6 Cl^-	voisins à la distance $d_1 = a/2$

.

.

Si l'on fait la somme de toutes les contributions, nous aurons ($r=a/2$):

$$Q_{\text{att}} = e[12e/r\sqrt{2} - 8e/r\sqrt{3} + 6e/2r \dots\dots]$$

L'énergie d'attraction est toujours négative, le terme coulombien de l'énergie s'exprime alors comme le suivant:

$$E = -e^2 M / r \quad M \text{ est une valeur entière qui exprime la convergence de la valeur entre parenthèse, elle est propre à la structure de NaCl}$$

D'une manière générale, l'énergie d'attraction est de la forme suivante:

$$E = (Z^+ Z^- e^2 M) / r$$

M est une valeur entière qui ne dépend que de la structure

Ex: NaCl	1.75
CsCl	1.76
ZnS	1.64
CaF ₂	5.06

Evaluation de l'énergie répulsive

Cette énergie est évaluée empiriquement, deux formulations sont utilisées

- L'expression de Born mayer, $E_{rep} = B \cdot \exp(-r/\rho)$
 ρ = cst dépendant du coefficient de compressibilité
- L'expression de born landé, $E_{rep} = B/r^n$
 n cst qui ne dépend que de la structure, il varie de 8 à 12

Pour évaluer la valeur de la constante B, nous cherchons tout simplement le minimum de l'énergie totale (la distance est exprimé en fonction de r).

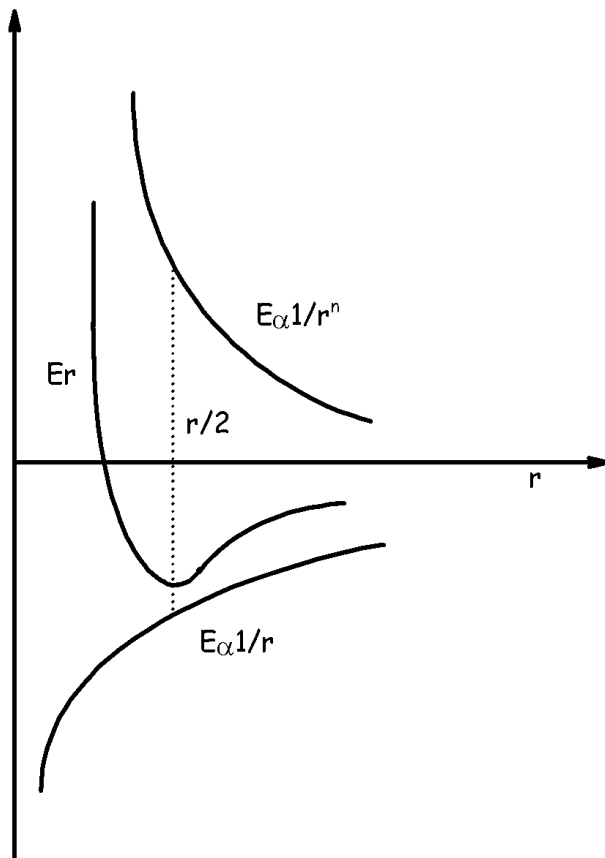
1^{er} cas: $E_{rep} = B/r^n$

A l'équilibre, l'énergie réticulaire passe par un minimum quand $r = a/2$

$$\partial E_{ret} / \partial r = 0 \quad (r = r_0); \quad (Z^+ Z^- e^2 M) / r_0^2 - nB / r_0^{n+1} = 0 \quad B = (Z^+ Z^- e^2 M / r_0^2) \cdot r_0^{n+1} / n$$

donc pour une mole,

$$E_{ret} = N \frac{-Z^+ Z^- e^2 M}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$



2^{ème} cas : $E_{rep} = B \exp(-R/\rho)$

$$E_{ret} = N \frac{-Z^+ Z^- e^2 M}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

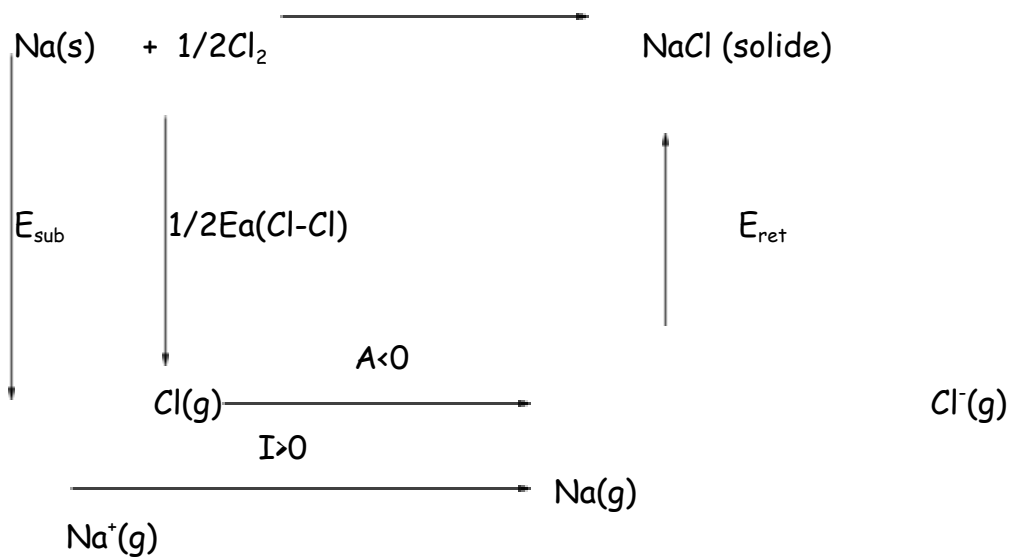
les énergie sont exprimés en UCGS

II.2. Cycle de Born Haber

Cette méthode est basée sur l'application de la méthode de Hees (premier principe de la thermodynamique)

$$E_{ret} - E_f + E_{sub}(\text{Na}) + 1/2 E_a(\text{Cl}_2) + I(\text{Na}(g)) + A(\text{Cl}(g)) = 0$$

$$E_{ret} = E_f - (E_{sub}(\text{Na}) + 1/2 E_a(\text{Cl}_2) + I(\text{Na}(g)) + A(\text{Cl}(g)))$$



Exemple

NaCl: $r_0 = a/2 = 5.62/2 \text{ \AA}$, $n = 11$, $M = 1.748$

1 J = 107 erg

1. Cas de Born landé

$$E_r = \frac{-1 * 1 * (4.802 * 10^{-10})^2 * 1.748 * 6.02 * 10^{23}}{(5.62/2) * 10^{-8}} (1 - 1/11)$$

$$= -7.85 * 10^{12} \text{ erg/mol} = -187.61 \text{ Kcal/mol}$$

2. Cycle Born Haber

$E_f = -410.4 \text{ KJ/mol}$, $E_{\text{sub}}(\text{Na}_s) = 108.2 \text{ KJ/mol}$, $E_d(\text{Cl}_2) = 242.4 \text{ KJ/mol}$,
 $I(\text{Na}_g) = 5.14 \text{ eV}$, $A(\text{Cl}_g) = -3.62 \text{ eV}$

1 eV = $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, 1 J = 1/4.18 cal

$I(\text{Na}_g) = 5.14 * (1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}) * 6.02 \cdot 10^{23} * (1/4.18) * 10^{-3} = 118.4 \text{ Kcal/mol}$

$A_{\text{Cl}} = -1.96 \cdot 10^{-6} \text{ Kcal/mol}$

$E_d = -98.18 \text{ Kcal/mol}$

$E_{\text{sub}}(\text{Na}_s) = -98.18 \text{ Kcal/mol}$

$$E_{\text{ret}} = -98.18 - (25.88 + 57.99/2 + 118.4 - 8.34) = -188.06 \text{ Kcal/mol}$$