

Le modèle du cristal ionique parfait et ses limites.

Niveau L2. si thermostat L3 si thermosur laune.

Prérequis: Modèle du cristal métallique parfait
Liaison ionique
Entropie statistique
Diagramme d'Ellingham. ($\Delta_r G = f(T)$).

Introduction:

Par réaction avec O_2 , les métaux conduisent généralement à des oxydes métalliques, dont on a étudié la stabilité thermodynamique dans le diagramme d'Ellingham. De même, les métaux, halogènes, ce qui donne des halogénures métalliques: NaCl réduisent les KCl (mines de potasse Alsace). On connaît aussi d'autres composés de ce type: les sulfures (ZnS), les carbures (Al_4C_3) les nitrures (AlN) les hydrures.

Prop communes:

- bonnes cohésions ie dureté élevée, des T° de fusion $>$ aux métaux
- généralement incolores, isolant (à l'état solide) cond (à l'état liq)
- soluble ds l'eau @ ds solvant organiq.

Dans le modèle ionique, on considère le cristal comme un ensemble d'ions, en état d'interaction électrostat, assimilables à des charges ponctuelles.

I) Energie du modèle ionique

1) Description

modèle sphère dure + pas de touche sur-même charge.

Les anions et cations se disposent en optimisant leurs interact[°] électriques, un ion Na^+ va s'entourer d'un max d'anion et réciproquement. Pourquoi NaCl et CsCl ne ont pas la même structure cristalline?

→ image des 2 structures Shriver Atkins.

On peut l'expliquer avec le rapport des rayons ρ

$$\rho = \frac{r_{\text{petit}}}{r_{\text{grand}}} \approx \frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}} \quad (\text{ds la plupart des cas}).$$

$$\rho_{\text{CsCl}} = \frac{167}{181} = 0,923 \quad \begin{matrix} r_{\text{Cs}^+} = 167 \text{ pm} & r_{\text{Cl}^-} = 95 \text{ pm} & r_{\text{Cs}^-} = 181 \text{ pm} \\ \rho_{\text{NaCl}} = \frac{95}{181} = 0,525 \end{matrix}$$

expliquer les valeurs:
Tableau 2,4 p 50 A Shriver - Atkins immerge mieux ds Bottin p 434 / 436

↓
coordination 8
↓
cfc

↓
coordination 6
↓
cfc

modèle ionique : ion = sphère $\Rightarrow$ charge uniformément répartie $\Rightarrow$ pas de direction privilégiées.
 $\Rightarrow$ L'interaction électrostatique doit être calculée sur tout le cristal, on va montrer que cette énergie constitue l'essentiel de l'énergie cristalline.

④ exp d'un autre que 4A

2) Calcul de l'énergie électrostatique / approche électrostatique

modèle des charges ponctuelles $\Rightarrow E_E = \sum_i q_i V_i$

($\frac{1}{2}$ car facteur redondant ds la Σ)

On peut développer cette somme:

$$E_E = \frac{1}{2} \left[q_1 \sum_{j \neq 1} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{r_{1j}} + q_2 \sum_{j \neq 2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{r_{2j}} + \dots \right]$$

En prenant 1 mole de cristal A^+B^- on a $2N_A$ les termes entre crochet (en négligeant les effets de bord)

$$E_E = \frac{1}{2} 2 N_A q_1 \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{r_{1j}}$$

Donc on choisit un ion 1 et on évalue l'action de tout les autres sur lui

NaCl: Na^+ au centre du cube

→ remettre structure

position $a/2, a/2, a/2$

r = distance entre les 2 ions de charge opp. les + proches

Na^+ choisi a 6 voisins Cl^- à la distance r

12 " Na^+ à la distance $r\sqrt{2}$

8 " Cl^+ à la distance $r\sqrt{3}$

les afficher sur la maille

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

M

Les interactions électrostatiques sont donc décrites par une suite numérique caractéristique du type de réseau qui converge vers une somme que l'on peut calculer. On donne à cette limite le nom de constante de Madelung M

$$E_E = \frac{-N_A e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Si on prend un cube de côté $2a \rightarrow M = 1.752$

On peut faire des calculs + précis en utilisant des ordi
 ~~$M = 1.465$~~ (donné par Bottin)

$$E_E = \frac{-6,0221408 \times 10^{23} \times (1,6021766 \times 10^{-19})^2}{4\pi \times 8,8541878 \times 10^{-12} \times (102+181) \times 10^{-12}} \times 1,456$$
$$= \text{très très} -717 \text{ kJ/mol} \quad -863$$

~~$E_{\text{eq}} = 768,4 \text{ kJ/mol}$~~ énergie cristalline
 ~~E_E~~ énergie principale
il manque une partie de l'énergie cristalline.

→ Imprimer la partie en + ou -

Approche Thermo

3) ~~Energie reticulaire~~

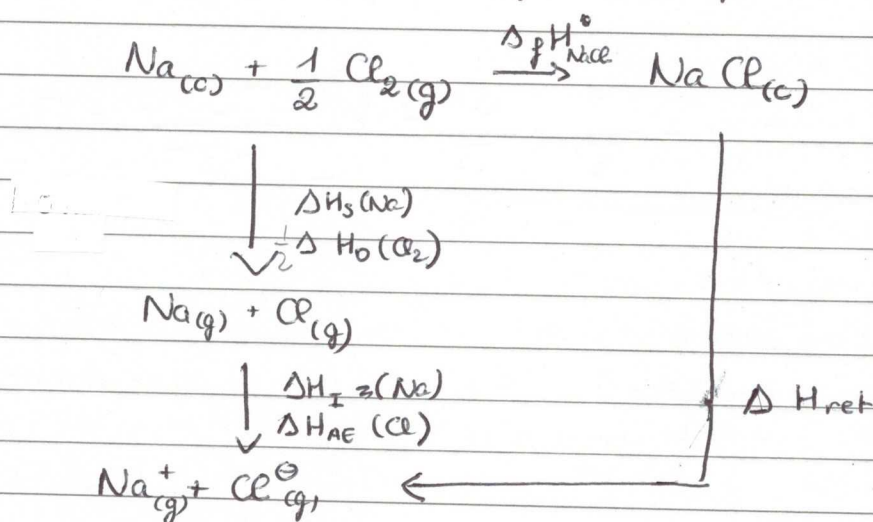
Pour le calcul d'energie il faut aussi tenir

Energie qui tient en compte du mov des ions, mov de vibrat° autour de leur posit° d'eq et de de la T° et des energie electroniques.

energie reticulaire : variation d'energie interne liee a la separat° a 0K d'une mole de cristal en ses ions infiniment separe (gazew)

C'est une grandeur > 0 car format° cristal s'accompagne d'une diminut° d'energie interne)

Purement exp car calculee ac grandeur exp.



$\Delta_f H^\circ_{\text{NaCl}}$ enthalpie de formation de $\text{NaCl}_{(cs)} = -411,2 \text{ kJ}$

ΔH_s enthalpie de sublimat° de Na = 107,3 kJ

ΔH_D " de dissociat° du Cl_2 = 243 kJ

$\Delta H_{Iz}(\text{Na})$ enthalpie de ionisat° de Na = 491 kJ

$\Delta H_{AE}(\text{Cl})$ " de capture electroniq de Cl = -348 kJ

les pV
se
compensent

$\Delta H_{Iz} - \Delta H_{AE}$

$$\Delta H_{\text{ret}} = -\Delta_f H^\circ + \Delta H_s + \frac{1}{2} \Delta H_D + \Delta H_{Iz} + \Delta H_{AE}$$
$$= 783 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les deux approches donnent des valeurs similaires (au signe pres.
normale.

ms calcul a 0K que ce passe-t-il qd T ↑

II) Limites du modèle parfait

1) Nécessité des défauts

p 616 figure 18.1

(a) Valeur de l'enthalpie et de l'entropie d'un cristal lorsque le nb de défaut aug.

$$G = H - TS \text{ présente un min pr une } c^0 \text{ non nulle de défaut.}$$

$\Rightarrow$ $\exists$ appaît des défauts spontanée.

b) qd $T \uparrow$ $G_{\min}$ se déplace vers une c^0 $\oplus$ gte en défaut.

peut finir le calcul -

2) Défaut ponctuels

Frenkel, Schottky, anti Schottky fig 22.4 Bother p455.

Rem anti Schottky peut être un autre atome (taille qui va bien)

nb de défaut de Frenkel en fct de la T^0 . p85 H prépa

A faire au tableau.

3) Cristaux non stoechiométriques

Exemple de FeO .

oxyde de fer 3 composés binaires

ox de fer II FeO (wüstite)

ox de fer III Fe_2O_3 (hématite)

mélange II & III Fe_3O_4 (magnétite)

sys binaire compliqué

$\rightarrow$ p94 doc 929 H prépa bien décrite

$\mu = 1$ pas appuie de Fe pas FeO

1 bar = aucun des 3 oxydes

FeO stable pr uniquement à $T^0 > 570^{\circ}C$

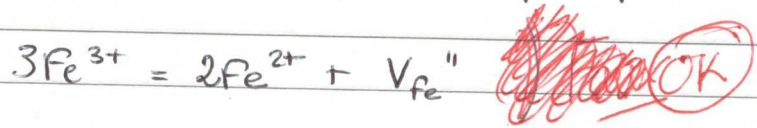
commencer la thermodynamique H et S de la

Tableau p 95. *Mieux expliquée.*

Lacune cationique V_{Fe}'' : défaut de Schottky

Or il faut respecter l'électroneutralité

Fe^{3+} créat° par Fe^{2+} qui capture un trou.



La spécificité de la non stoechiométrie de la wüstite tient au fait que les ions Fe^{3+} et les seules ions M^{3+} indifférent à la sym du champ cristallin : leur ESCC = 0 pr octa (site) d^5 car champs faibles $0e^-$ α tétraédrique tétraédrique

$\Rightarrow Fe^{3+}$ peut migrer vers un site tétraédrique au réseau oxygéné = défaut de Frenkel ss modif énergie

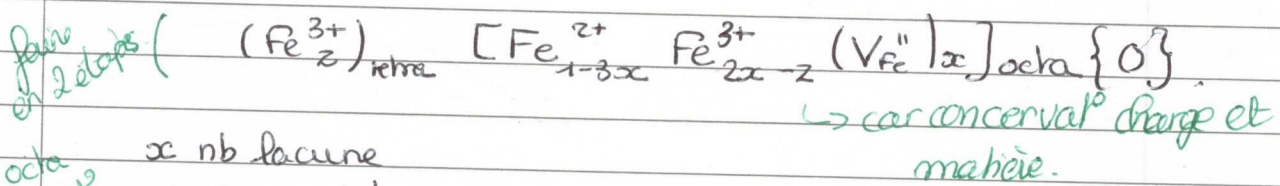
$\Rightarrow Fe^{2+} \oplus$ une partie de Fe^{3+} ds les sites octaédrique du réseau cfc des ions oxydes

image site octaédrique de cfc.

$\Rightarrow$ Reste des Fe^{3+} ds les sites tétraédrique

image

D'où la formulation globale de la wüstite :



- 1) octa
 - 2) migrat° en tétra.
- x nb lacune
 z nb en tétra.

Activité Lacune et H₂ au dessus

Conclusion

$$n_{lacune} = f(P_{P_{O_2}})$$

Non parfait - intéressant car ~~mitre~~ maîtrise des défaut $\Rightarrow$ solide semi-conducteur.

ajouter $1/2$ ajouter des $2/1$ peroxide