

Structure cristalline ionique, constante de Madelung et énergie réticulaire



Patrick Gredin

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée
Université Pierre et Marie Curie*

La matière est la substance qui compose les corps ayant une réalité tangible. Elle est constituée d'atomes ou de molécules qui sont des associations d'atomes. Dans notre environnement quotidien, elle se présente sous trois états principaux : sous forme gazeuse, liquide ou solide. Focalisons notre attention sur la matière solide : la majorité des solides est constituée d'un groupement d'atomes appelé *motif* qui se répète de manière ordonnée par de simples translations dans les trois directions de l'espace. On parle alors de solide cristallisé en opposition au solide amorphe pour lequel cet ordre à longue distance n'existe pas.

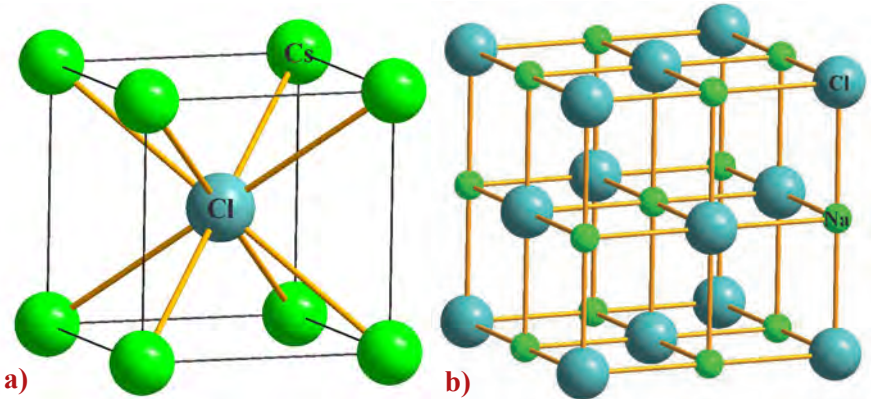
On distingue quatre types principaux de solides cristallisés : les solides moléculaires, les solides métalliques, les solides covalents et les solides ioniques. Dans les solides moléculaires, la cohésion entre les molécules est assurée par des liaisons faibles alors que pour les autres types de solides (métalliques, covalents ou ioniques) la cohésion est assurée par des liaisons fortes entre atomes.

Essayons maintenant de comprendre quelle est l'origine des liaisons fortes entre atomes. D'une manière simple, on peut dire que des liaisons fortes entre atomes font toujours intervenir des échanges d'électrons entre atomes liés. D'une certaine manière, cet échange d'électrons a pour objectif de faire tendre chaque élément vers une configuration électronique la plus stable possible c'est-à-dire celle du gaz rare le plus proche dans le tableau périodique des éléments.

Intéressons-nous aux solides ioniques.

La liaison ionique est un type d'interaction électrostatique entre éléments très différents du point de vue de leurs électronégativités. L'électronégativité d'un élément est sa capacité à attirer les électrons de liaison chimique dans laquelle il est engagé avec un autre élément. L'atome de l'élément le plus électronégatif devient un anion et celui de l'élément le plus électropositif un cation. La cohésion du solide ionique est assurée par la force électrostatique entre cations de charge électrique $+$ et anions de charge électrique $-$, contrebalancée par les répulsions entre ions possédant des charges électriques de même signe mais aussi par une répul-

sion liée à la non-pénétrabilité des atomes (la distance entre cation et anion ne peut pas décroître en dessous d'une limite dépendante de la taille des atomes). L'image la plus simple que l'on puisse se faire serait de considérer les cations et les anions comme des billes chargées positivement ou négativement. On imagine bien que les premiers voisins d'un cation seront des anions et inversement. Néanmoins tout en respectant cette hypothèse, l'organisation des cations et des anions dans l'espace peut varier. Le proche environnement d'un cation peut ainsi être constitué par exemple de 4, 6 ou 8 anions.



Deux types structuraux simples adoptés par des solides ioniques de type AB (un cation - un anion). a) Structure de type chlorure de césium (CsCl). Chaque cation est entouré de 8 anions et vice-versa. b) Structure de type chlorure de sodium (NaCl). Chaque cation est entouré de 6 anions et vice-versa. Ces deux structures appartiennent au système cristallin cubique et le paramètre de maille a correspond à la longueur de l'arête du cube.

L'énergie réticulaire, un moyen pour prévoir la structure cristalline

Peut-on prévoir quel sera effectivement l'environnement des ions et donc la structure cristalline ? Un des critères possibles serait de calculer l'énergie de cohésion ou énergie réticulaire du solide ionique et de considérer que la structure cristalline correspondant à une énergie réticulaire minimale sera la plus probable. E. Madelung a proposé en 1918 un principe de calcul de cette énergie basé sur les forces électrostatiques entre ions et en utilisant un modèle de charges ponctuelles. P. P. Ewald en 1921 et H. M. Evjen en 1932 ont amélioré la méthode de calcul et c'est en 1932 que M. Born et S. Mayer ont introduit un terme de répulsion lié à la non-pénétrabilité des atomes caractérisé par un paramètre k , l'exposant de Born. Finalement, l'énergie réticulaire E_r peut s'exprimer de la manière suivante :

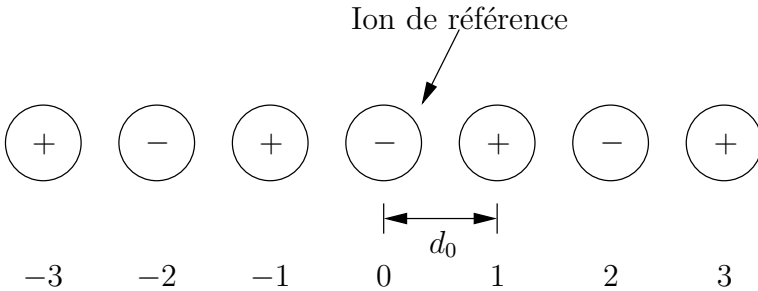
$$E_r = -\frac{e^2 N A}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{1}{k d_0}\right).$$

La charge électrique élémentaire d'un électron e , le nombre d'Avogadro N et la permittivité diélectrique du vide ϵ_0 sont des constantes. La plus courte distance cation-anion d_0 , l'exposant de Born k et la constante de Madelung conventionnelle A sont des paramètres qu'il va nous falloir estimer.

La distance d_0 peut être calculée à partir des paramètres de la maille cristalline, lesquels peuvent être obtenus par l'analyse de la diffraction des rayons X par le solide cristallisé. L'exposant de Born k peut être déduit du coefficient de compressibilité du solide. La constante de Madelung A dépend des charges portées par les ions et de leur disposition géométrique dans l'espace, c'est-à-dire du type structural du cristal considéré :

$$A = \sum_j \pm \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

avec q_i la charge de l'ion pris comme origine, q_j la charge d'un ion à une distance $r_{ij} \times d_0$ de l'ion situé à l'origine. Comme les valeurs absolues des charges et ne changent pas on imagine bien que les valeurs des termes qui composent la somme ci-dessus vont décroître. Il nous faut donc calculer la valeur A vers laquelle tend cette somme et toute l'astuce consiste à construire une suite qui converge le plus rapidement possible. Abordons ce problème par un exemple simple dans un espace unidimensionnel avec une succession alternée de charges électriques $+$ et $-$ équidistantes.



L'anion d'indice 0 est pris comme origine. La symétrie par rapport à cet anion nous permet de ne prendre en compte que les indices positifs et il suffira alors de multiplier par deux cette somme :

$$A = 2 \left(\frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_{02}} + \frac{1}{r_{03}} - \dots \right) = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right).$$

On peut remarquer que la convergence de la somme est d'une lenteur désespérante. On ne se sort de ce mauvais pas que par la comparaison de

la somme avec le développement en série de :

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

dont on déduit que $A = 2 \ln(2) \approx 1,386$.

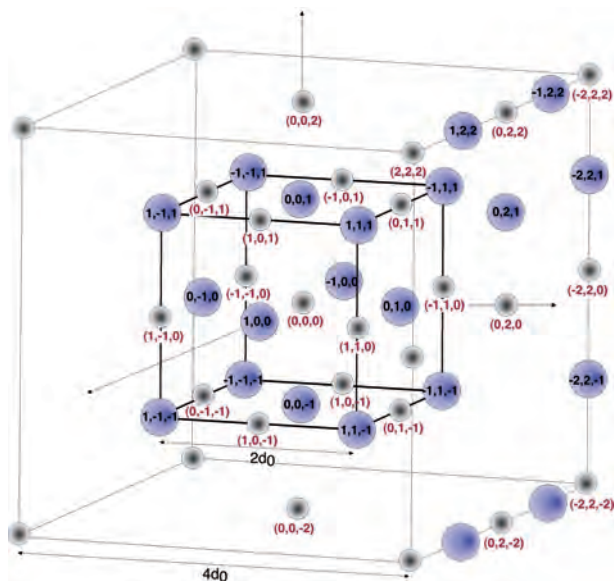
Cette difficulté se retrouve dans le cas tridimensionnel et il va falloir adopter une méthode astucieuse pour accélérer la convergence de la somme.

Le fluorure de sodium NaF, un bon exemple de solide ionique

Prenons maintenant comme exemple le fluorure de sodium NaF qui est un bon exemple de solide ionique puisqu'il associe l'élément le plus électronégatif qui soit, le fluor (F), à un élément très électropositif, le sodium (Na).

La structure cristalline de NaF comprend donc des cations Na^+ et des anions F^- . Les valeurs de charges q attribuées à Na^+ et F^- seront donc respectivement $+1$ et -1 . NaF cristallise dans le type structural NaCl et nous prenons comme origine l'ion situé au centre de la maille. La distance d_0 est reliée au paramètre de maille a par la relation $d_0 = \frac{a}{2}$.

La méthode d'Evjen, méthode de calcul qui consiste à appairer les charges en paires neutres, permet une convergence rapide de la suite.



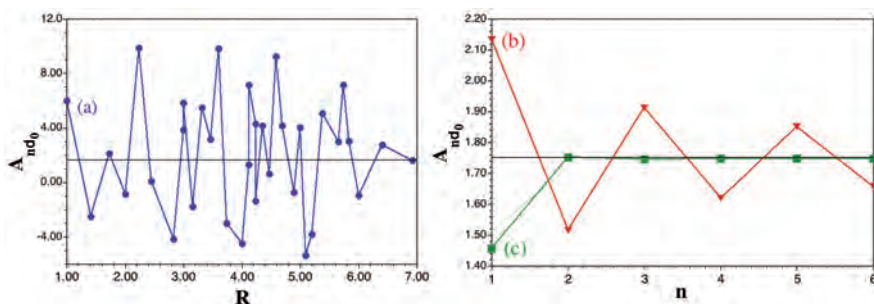
Indexation des ions dans NaF de structure type NaCl. L'origine est située sur l'ion central. Les ions du second cube d'arête $4d_0$ ne sont pas tous représentés pour plus de clarté.

A des cubes d'arêtes nd_0 sont associées des constantes

$$A_{nd_0} = \sum_j \pm C_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

avec $n = 2, 4, 6, \dots$. Les coefficients C_j assurent l'électroneutralité du cube. Ainsi un ion à l'intérieur d'un cube se verra attribuer un coefficient 1, un ion sur une face un coefficient 1/2, un ion sur une arête un coefficient 1/4 et un ion sur un sommet un coefficient 1/8.

La valeur de la constante de Madelung A est obtenue par la somme des constantes A_{nd_0} . La somme converge alors très rapidement. En utilisant trois cubes d'arête $2d_0$, $4d_0$ et $6d_0$, on obtient une valeur de 1,747 pour une valeur de constante de Madelung de l'ordre de 1,74756.



La convergence de la somme des interactions électrostatiques dépend fortement de la méthode de calcul utilisée. Exemple de NaF de structure type NaCl.

- (a) Les interactions entre tous les ions inclus dans une sphère de rayon R sont additionnées. La somme ne converge pas vers une limite lorsque l'on augmente le rayon R .
- (b) Le principe de calcul est analogue mais les volumes utilisés sont des cubes d'arêtes nd_0 . Lorsque n augmente c'est-à-dire quand le volume augmente, la somme converge vers la constante de Madelung.
- (c) Le fait de rendre électriquement neutre les cubes en attribuant des coefficients C_j aux ions en fonction de leurs positions améliore nettement la vitesse de convergence de la somme.

Il est maintenant possible de calculer l'énergie réticulaire de NaF cristallisant dans le type structural NaCl ; on obtient alors la valeur -917 kJ par mole. Telle quelle cette valeur ne signifie pas grand-chose, il faut la comparer à l'énergie réticulaire obtenue en émettant l'hypothèse que NaF peut cristalliser selon d'autres types structuraux.

Imaginons par exemple que le fluorure de sodium NaF cristallise selon le type structural CsCl. La constante de Madelung A dans ce type structural vaut 1,76267 et l'énergie réticulaire -858 kJ par mole. Si on considère le seul critère énergétique, c'est la structure cristalline qui engendre

la plus faible énergie réticulaire qui est la plus probable et c'est bien le type NaCl qui est confirmé par l'analyse par diffraction de rayons X du solide NaF.

En conclusion

Le calcul de l'énergie réticulaire est donc un outil prédictif puissant. Néanmoins, il a ses limites comme tout outil. En particulier, il ne fonctionne correctement que pour des structures cristallines très ioniques.

Les charges électriques attribuées aux ions sont formelles (par exemple $1+$ pour Na et $1-$ pour F dans NaF). Il faut en effet prendre en compte la part de covalence (partage d'électrons entre atomes) de la liaison chimique entre les deux ions. De ce fait, les charges électriques peuvent être plus faibles et ce d'autant plus que la part de la covalence augmente. Dans ces conditions, la notion d'énergie réticulaire basée sur les forces électrostatiques perd de son sens.

P. G.

Pour en savoir (un peu) plus

- **J. Angenault** : *Symétrie & Structure - Cristallochimie du solide*
2001, Vuibert, pp. 289 - 380

- **C. Kittel** : *Physique de l'état solide*
1983, Dunod Université, pp. 85-92

- **N. Capron** : *Chimie des solides : Du cristal parfait au cristal réel*
http://www.chimietheorique.org/asp/..%5Cpublic%5Cfoto%5Csolid_pft-real_WinXP_NathCapron_7798.pdf