b) Structures hexagonales compactes. Arséniure de nickel NiAs

Dans ce composé, le caractère covalent majoritaire (moins de 2 % d'iconicité). Les atomes d'arsenic forment un sous-réseau HC dont tous les sites octaédriques sont occupés par des atomes de nickel formant un sous-réseau hexagonal simple HS (fig. 2.8).

Le nombre de motifs NiAs par maille est: Z = 2

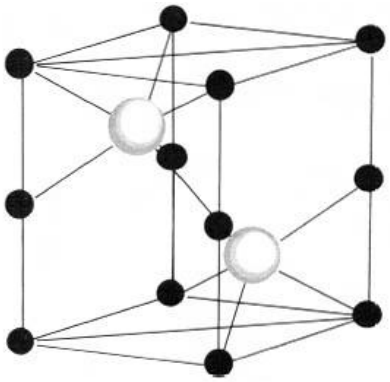
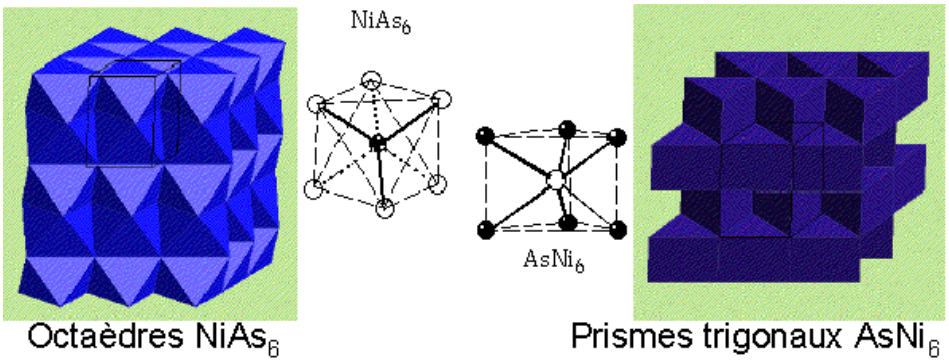


Fig. 2.8 - Structure de 1'arséniure de nickel NiAs

Les coordinences des atomes de nickel et d'arsenic, 1'un par rapport à1'autre, sont les mêmes :

Ni/As = [6] octaèdre

As/Ni = [6] prisme trigonal



La coordinence des atomes de nickel, autorise des liaisons métal-métal le long de 1'axe c du cristal. Ce type de liaison confère des propriétés métalliques aux matériaux qui adoptent cette structure.

3-Structures correspondant à l'occupation des sites tétraédriques (0,225 < ρ < 0,414)

a) Structures cubiques faces centrées. ZnS blende

Le sulfure de zinc ZnS, variété blende (ρ = 0,402). La blende est la forme cubique du sulfure de zinc, qui constitue un important minerai de ce métal. La différence d'électronégativité (0,93) induit un caractère ionique de seulement 21 %.

Les atomes de soufre forment un réseau CFC, tandis que les atomes de Zn vont occuper la moitié des sites tétraédriques (fig. 2.9).

Le nombre de motifs est Z = 4 et la coordinence des atomes est :

Zn/S = S/Zn = [4]

et S/S = Zn/Zn = [12]

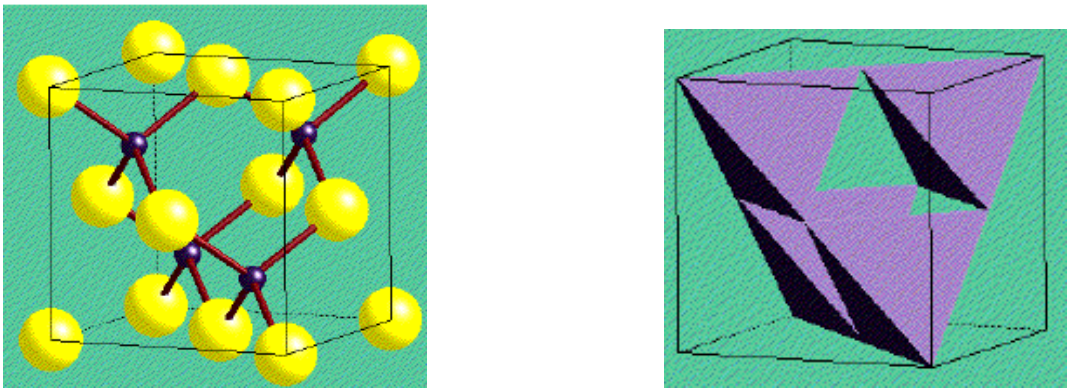


Fig. 2.9- Maille de la blende, variété cubique du sulfure de zinc.

La structure blende est observée pour les composés à faible différence d'électronégativité entre A et B et présentant des caractères semi-conducteurs. C'est le cas des colonnes 14-14 (SiC, SnSi), 12-15 (GaP, InSb), 13-16 (ZnSe).

b) Structures hexagonales compactes. ZnS wurtzite

Le sulfure de zinc, variété wurtzite. Les atomes de soufre forment un sous-réseau HC, tandis que les atomes de Zn occupent la moitié des sites tétraédriques (fig. 2.10).

Le nombre de motifs par maille est Z = 2. Les coordinences sont les mêmes que dans la blende.

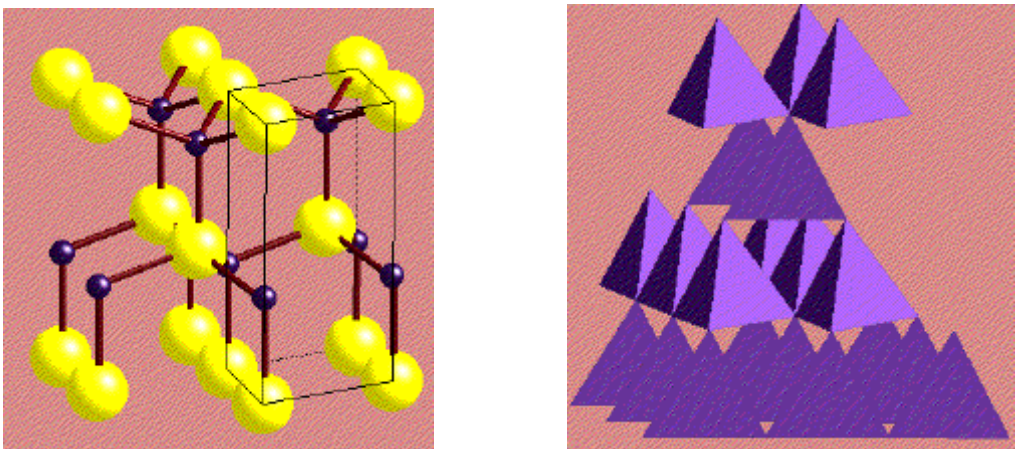


Fig. 2.10- Structure de la wurtzite, variété hexagonale du sulfure de zinc.

La différence entre ces deux formes vient de leur température de formation : la wurtzite est une variété basse température, tandis que la blende est une forme haute température.
La structure wurtzite est adoptée par certains nitrures comme AlN, GaN ou InN.

II-3-2- Structures des composés AB_2 et dérivés

1-Structures correspondant à l'occupation de sites cubiques ($0{,}732 < \rho < 1$)

La fluorine CaF_2 : $\rho = 0{,}73$, mais, la fluorine possède une structure qui se rapproche plus de celle de NaCl que de celle de CsCl. Les ions fluor (en vert) occupent les sommets, les centres des faces, les milieux des arêtes et le centre de la maille tandis que les ions calcium(en rose) vont occuper seulement la moitié des sites cubique. Le nombre de motifs correspond aussi à $Z = 4$. La coordinence des atomes est alors :
F/F = [6], Ca/Ca = [12], Ca/F = [8] et F/Ca = [4]

Remarque : Dans les sels de formule MX_2, le numéro de coordination de X doit être la moitié de celle de M.

La structure fluorine, représentée sur la figure 2.11, est adoptée par quatre types principaux de composés :

- **les fluorures de gros cations divalents** (Ca, Sr, Ba, Cd, Hg, Pb), ainsi que $SrCl_2$ et $BaCl_2$, et les hydrures de lanthanides.

- **les dioxydes de gros cations quadrivalents** tels que Zr, Hf, Ce, Pr,Tb et les oxyfluorures de cations trivalents MOF, ou M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ho, Pu ;

- **des composés intermétalliques** tels que (Au ou Pt) M_2, ou M = Al, Ga, In, Sb ou Pt.

-**des oxydes et des chalcogénures** (éléments du groupe VIA**) de métaux alcalins** qui possèdent la *structure anti-fluorine.* Ce type de structure correspond à une permutation des sites anioniques et cationiques

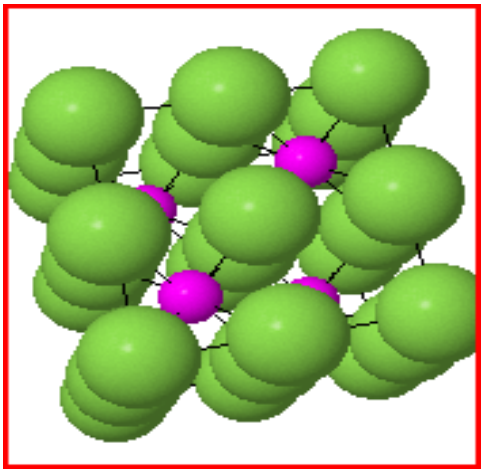


Fig. 2.11 - Structure de la fluorine CaF_2. .

2-Structures correspondant à l'occupation de sites octaédriques

a) Structure rutile TiO_2 (fig. 2.12) La grande différence d'électronégativité, $\Delta\chi$ = l,9, implique 60 % d'ionicité ; ρ = 0,486 a pour conséquence 1'occupation des sites octaédriques du sous-réseau anionique. Les cations occupent les sommets et le centre d'un prisme droit à base carrée. Chaque cation est alors entouré par 6 anions. Le nombre de motifs est Z = 2.

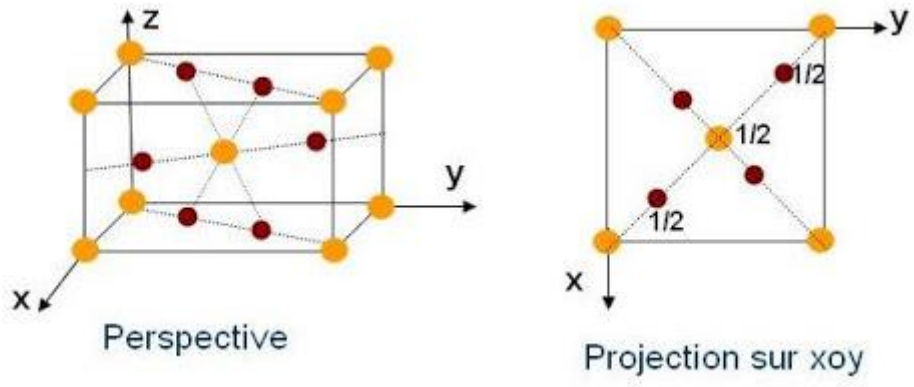


Fig. 2.12 - Structure du dioxyde de titane TiO_2, variété rutile.

De nombreux composés adoptent cette structure :

-presque tous les dioxydes. Comme dans le cas précédent, on peut remplacer un cation tétravalent M(IV) par une combinaison de cations de valences différentes M(III)M(V), tels que $AlSbO_4$, (Cr, Fe)(Nb, Ta, Sb)O_4. On obtient ainsi des **dirutiles.** On peut obtenir également des **trirutiles** de type AB_2O_6 ou A est un cation divalent (Mg, Fe, Co, Ni, Zn) et B un cation pentavalent (Nb, Sb, Ta) ;

-beaucoup de difluorures, exceptés CrF_2 (Cr = d^4) et CuF_2 (Cu = d^9), qui possèdent une structure rutile déformée en raison de 1'effet Jahn-Teller dû à leur structure électronique ;

b) Structure CdI_2 Les atomes d'iode forment un réseau H.C (ρ = 0,432). Les cations occupent une couche sur deux des sites octaédriques de 1'empilement HC formant ainsi des feuillets CdI_2 liés entre eux par des forces de Van der Waals relativement faibles (figure 2.13).

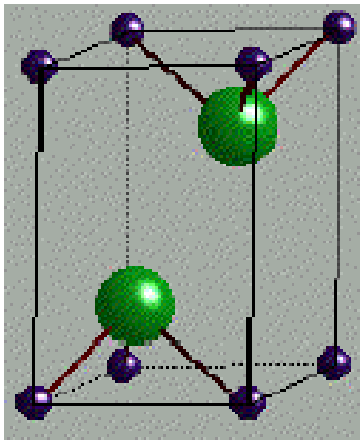


Fig. 2.13- Structure de 1'iodure de cadmium CdI_2.

Cd : (0,0,0)
2I : (2/3,1/3,1/4) ; (1/3,2/3,3/4)

Cette structure est adoptée par :

- les iodures, les bromures de cations modérément polarisables et même les chlorures de cations plus polarisables, tels que Ti^{2+} ou V^{+2}.

- les dichalcogénures (disulfures, diséléniures et ditellurures) de Ti, Zr, Pt, Hf, Sn et MTe_2, ou M = Co, Ni, Pd, Rh et Ir.

- les hydroxydes de nombreux cations divalents.

***c) Structure $CdCl_2$* :** Les atomes de chlore forment un réseau CFC et les atomes de cadmium vont, occuper un plan de sites octaédriques sur deux. Les atomes de Cd et les atomes de Cl forment une maille rhomboédrique représentée sur la figure 2.14.

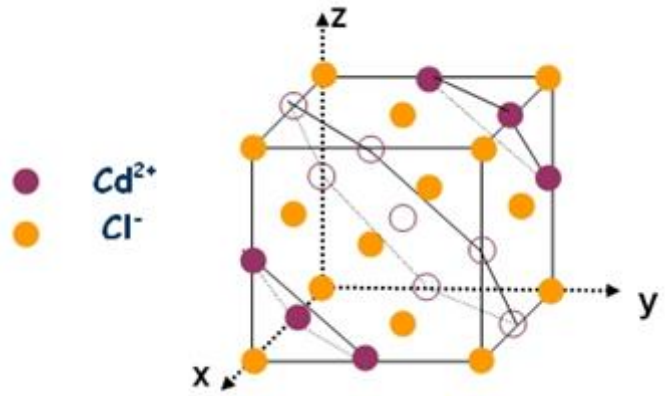


Fig. 2.14 - Structure du dichlorure de cadmium $CdCl_2$.

3-Structures correspondant à l'occupation de sites tétraédriques

La Cristobalite (SiO_2) et silicates Le dioxyde de silicium SiO_2 à 1'état cristallisé présente plusieurs formes polymorphes (quartz α et β, tridymite α et β, cristobalite α et β). Dans toutes ces formes, la petite taille du silicium implique une valeur du rapport des rayons cationique et anionique ρ = 0,29, correspondant à une coordination tétraédrique du silicium. Décrite comme un empilement CFC de Si, dans lequel on insère 4 petits tétraèdres SiO_4 dans 4 sites tétraédriques de l'empilement CFC.

II-3-3- Structures plus complexes

1)M_2O_3 et $MM'O_3$ (Corindon et ilménite)

La structure corindon (α-Al_2O_3) dérive d'un empilement H.C d'atomes d'oxygène dans lequel les atomes d'aluminium occupent deux sites octaédriques sur trois (figure 2.15a). L'ordre entre les lacunes est tel que la symétrie est rhomboédrique. La maille hexagonale possède 18 motifs Al_2O_3. Les coordinences de 1'aluminium en sites octaédriques et de 1'oxygène sont respectivement : A1/O = [6] et 0/A1 = [4]

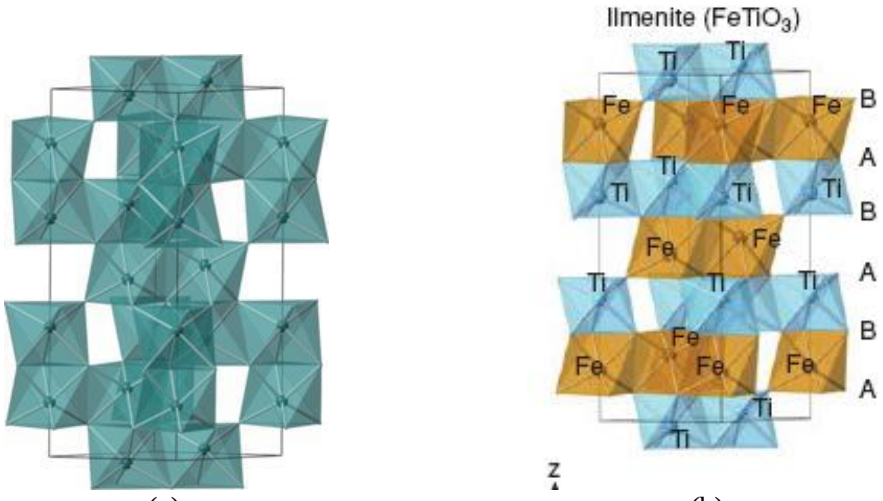
Le pourcentage d'ionicité est voisin de 60 % et induit une forte interaction anion-cation. Le corindon est 1'un des solides les plus durs, puisqu'il atteint le degré 9 sur 1'échelle de Mohs, juste avant le diamant (degré 10).

Remarque : L'échelle de MOHS, est l'échelle la plus utilisée pour classer les pierres précieuses et autres minéraux ou matériaux selon leur dureté, (échelle basée sur 10).

Lorsque le composé comporte deux cations différents, mais de même valence, on aboutit à la structure **ilménite** (figure 2.15b)**,** Fe(III)Ti(III)O_3, dans laquelle on a alternativement un atome de fer et un atome de titane. Si les valences sont différentes, on a la structure du niobate

de lithium Li(I)Nb(V)O_3 avec, selon cette direction, alternativement des rangées de Li et des rangées de Nb. Ce composé possède des propriétés optoélectroniques remarquables.

L'opto-électronique : s'intéresse aux composants et techniques permettant l'émission ou la réception de signaux lumineux par des systèmes électroniques ;



(a) (b)

Fig. 2.15 -La structure (a) corindon (α-Al_2O_3) dérive d'un empilement HC et (b) ilménite

2)Trioxydes MO_3 (M = Re, W, Mo)

La structure de ces oxydes de cations hexavalents est très simple puisqu'elle est constituée d'un sous-réseau cubique simple cationique, le milieu des arêtes étant occupé par les ions oxygène (figure 2.16). La maille se caractérise par un seul motif MO_3. Le sous-réseau anionique correspond, en fait, a un sous-réseau CFC présentant 25 % de lacunes ordonnées. Les coordinences sont alors : M/O = [6] et O/M = [2]

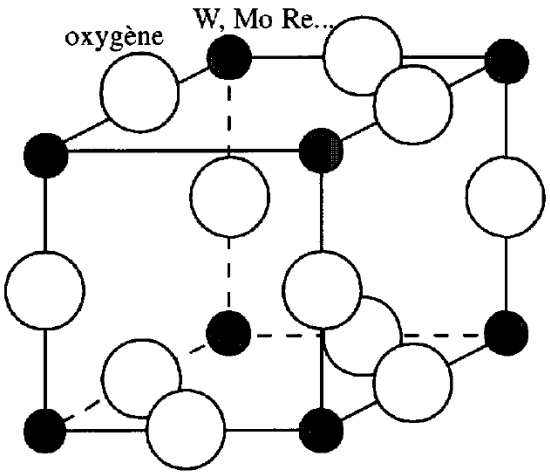


Fig. 2.16 - Structure du trioxyde de tungstène WO_3 adoptée par les trioxydes de molybdène et de rhénium.

3) Structures de type pérovskite ABO_3 (Lev Perovski)

La pérovskite est le titanate de calcium naturel $CaTiO_3$. Un très grand nombre de composés de formule ABO_3 présentent cette structure. La structure pérovskite est caractérisée par l'association de gros cations A, de rayon r_A (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) et de cations de métaux de transition de rayons plus petits r_B. Les cations B occupent les sommets d'un cube tandis que les cations A occupent le centre de ce cube. Les atomes d'oxygène sont placés au milieu des arêtes du cube. Cette structure, caractérisée par Z = 1, un motif ABO_3 par maille, est représentée sur la figure 2.17. Les coordinences relatives de chacun des cations vis-à-vis de 1'oxygène sont:

- pour les cations A, situés au centre de la maille, qui sont équidistants des milieux des arêtes : A/O = [12]
- pour les cations B, placés aux sommets de la maille, qui occupent des sites octaédriques : B/O = [6]

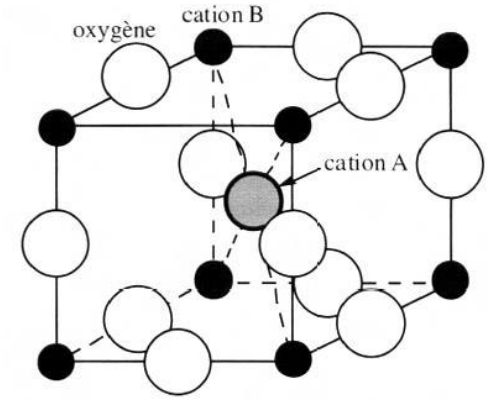


Fig. 2.17 - Arrangement des atomes dans un oxyde de structure Pérovskite ABO_3.

Le simple examen de la maille élémentaire, permet de définir les conditions géométriques pour que cette structure soit observée : $\mathbf{(r_A + r_O) = \sqrt{2}\,(r_B + r_O)}$

C'est, en fait, une condition très stricte et **Goldschmidt** a introduit un **facteur de tolérance t** permettant d'expliquer 1'existence d'une telle structure pour une large gamme de rayons ioniques : $\mathbf{(r_A + r_O) = t\sqrt{2}\,(r_B + r_O)}$

Suivant les valeurs de **t,** on observe des structures cubiques plus ou moins distordues

$t > 1$: distorsion hexagonale (ex : $BaTiO_3$, $NaNbO_3$)

$1 < t < 0,95$: structure cubique (ex : $BaZrO_3$, $LaMnO_3$)

$0,95 > t > 0,9$: distorsion quadratique (ex : $RbTaO_3$, $KNbO_3$)

$0,9 > t > 0,8$: distorsion orthorhombique (ex : $PbTiO_3$, $GdFeO_3$)

II existe des pérovskites « partielles » que sont les **bronzes,** en particulier les bronzes de tungstène de formule M_XWO_3. Dans ces composés, les sites A, normalement vides dans WO_3, sont partiellement occupés par des atomes de Na ou d'autres éléments comme le potassium ou le cuivre. Ils sont donc intermédiaires entre la structure MO_3 et la structure ABO_3 par suite du remplissage progressif du site cubique au centre de la maille. Alors que WO_3 est isolant, les bronzes Na_xWO_3 sont conducteurs métalliques à partir de x = 0,25. Ils présentent des propriétés supraconductrices avec une température critique de 6 K. Leur appellation provient de leur couleur jaune métallique pour x = 0,9. Cette couleur varie avec la composition : orange pour x = 0,8 ; rouge pour x = 0,7 ; violet pour x = 0,5 ; bleu pour x = 0,3.

On remarquera donc que la structure MO_3 précédente est une structure pérovskite sans cation A.

4) Structure spinelle AB_2O_4

Le spinelle est un minéral naturel de formule $MgAl_2O_4$. Les spinelles sont des oxydes de formule générale AB_2O_4 dont la structure est représentée sur la figure 2.18. La structure peut se décrire, comme un arrangement CFC d'anions, dans lequel 50% des sites octaédriques sont occupés par un cation et 1/8 des sites tétraédriques par le deuxième cation. II y a 8 motifs dans la maille.

Le spinelle normal ou direct : le cation trivalent est en site octaédrique. La formule est alors : $[A^{2+}]_T\,[(B^{3+})_2]_OO_4$

II existe une autre distribution des cations A et B, qui correspond à 1'occupation du site T par B, tandis que A ira partager les sites O avec le deuxième cation B, c'est-a-dire que l'on a une répartition du type $[B]_T\,[AB]_OO_4$. Un tel spinelle est dit **inverse.**

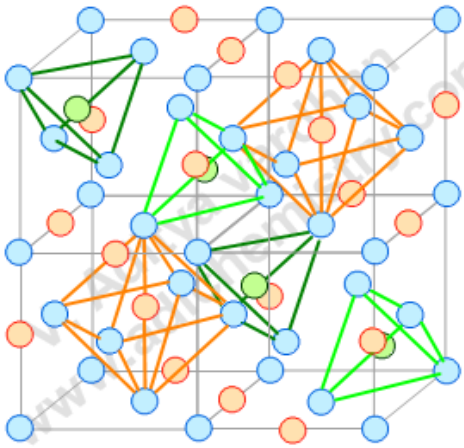


Fig. 2.18 - Structure du spinelle.

Pour expliquer la répartition des cations sur les sites T et O, on estime que seules des considérations électrostatiques doivent être prises en compte. En particulier, dans le cas des éléments de transition, la stabilisation par le champ cristallin joue un rôle primordial.

Un certain nombre de spinelles ont une structure intermédiaire dans laquelle les cations A et B se partagent les sites T et O. Pour les décrire, on définit un paramètre γ qui est la fraction de cations A sur les sites O.

Dans les spinelles normaux, $\gamma = 0$; pour les spinelles inverses, $\gamma = 1$ et pour une répartition aléatoire, on a $\gamma = 0{,}67$. Lorsque l'on ne tient pas compte du champ cristallin, les spinelles de type $A^{2+}(B^{3+})_2O_4$ devraient être normaux tandis que ceux de type $A^{4+}(B^{2+})_2O_4$ devraient être inverses. Cependant, ces tendances sont modifiées par 1'intervention du champ cristallin, comme le montre le paramètre γ de quelques spinelles $A^{2+}(B^{3+})_2O_4$.

Les spinelles ont habituellement une symétrie cubique. Mais ceux contenant des ions Cu^{2+} subissent une distorsion quadratique en raison de 1'effet Jahn-Teller lié à ce cation. C'est le cas de $CuCr_2O_4$ normal et de $CuFe_2O_4$ inverse. Les spinelles ont une grande importance technologique en raison de leurs propriétés magnétiques.

5) Structures A_2BO_4 , Olivine et K_2NiF_4

- Mg_2SiO_4 : Dans ce composé, appelé foresterie, les atomes d'oxygène constituent pratiquement une structure HC dans laquelle les ions Mg^{2+} occupent les sites octaédriques et les atomes de silicium se trouvent sur des sites tétraédriques. C'est le premier des orthosilicates associant le quartz à différents groupements, FeO, BeO, $A1_2O_3$. Avec FeO, on

obtient la fayalite Fe_2SiO_4 qui forme des solutions solides avec Mg_2SiO_4 pour donner 1'olivine, constituant de base des roches basaltiques.

- K_2NiF_4 : Cette structure est représentée sur la figure 2.19. On y voit une association de cubes dont les sommets et les centres sont occupés alternativement par des atomes de nickel et de potassium. Les atomes de fluor se situent alternativement aux milieux des arêtes des cubes et aux milieux des faces. Cette structure est celle de la phase supraconductrice La_{2-x} Sr_xCuO_4.

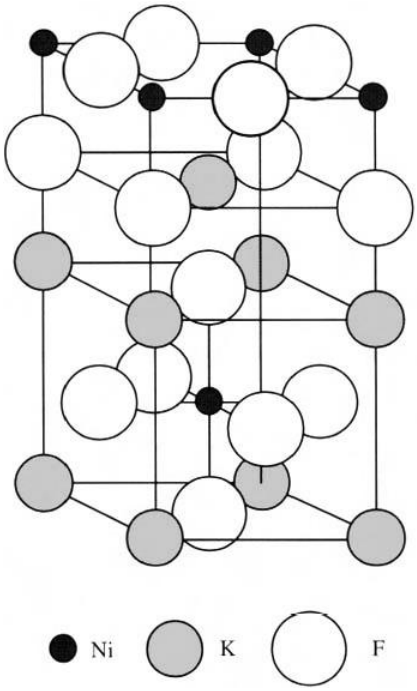


Fig. 2.19 - Structure de K_2NiF_4

6) Structure de la phase supraconductrice $YBa_2Cu_3O_7$

Cette structure, représentée sur la figure 2.20, est constituée par 1'association, selon 1'axe c, de trois mailles pérovskites lacunaires en anions pour former une nouvelle maille. La maille élémentaire est ainsi formée d'un cube, dont le centre est occupé par un atome d'yttrium, entouré de 2 cubes dont les centres sont occupés par les atomes de baryum. Les sommets des 3 cubes forment les sites cuivre. La structure résultante est une structure orthorhombique.

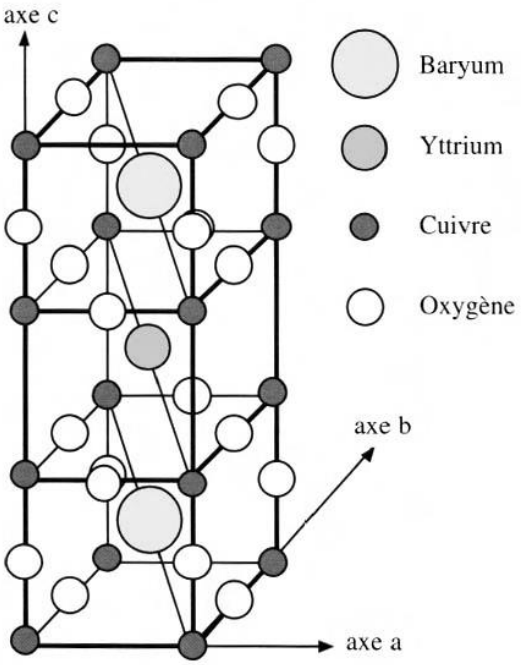


Fig. 2.20 - Structure de l'oxyde supraconducteur $YBa_2Cu_3O_7$ (forme orthorhombique).

II-3 ENERGIE RETICULAIRE

Une structure ionique idéale consiste en une distribution spatiale ordonnée d'ions positifs et négatifs. Ces ions sont assimilés à des sphères dures portant des charges entières. Les structures des solides favorisent les interactions attractives entre ions de charges opposées et minimisent les effets répulsifs entre ions de même signe. Un tel modèle permet de calculer 1'énergie des réseaux cristallins en prenant en compte uniquement 1'interaction électrostatique entre espèces chargées, sans faire appel à la mécanique quantique.

L'énergie globale d'un réseau cristallin **AX**, ou **énergie réticulaire Ur,** peut être définie comme 1'énergie dégagée lorsqu'on forme le cristal à partir des ions A^+ et X^- gazeux, situés à 1'infini**:** $\mathbf{A^+(gaz) + X^-(gaz) \rightarrow AX\ (cristal)}$ $\mathbf{Ur < 0}$

II-3-1- Calcul de l'énergie réticulaire. Constante de Madelung

La théorie des forces de liaisons dans un cristal ionique a été établie par Born ; elle est fondée sur l'énergie d'attraction (négative) entre deux espèces de charges opposées et 1'énergie de répulsion (positive) entre deux ions portant des charges de même signe. L'énergie d'interaction électrostatique entre charge positive q_+ et charge négative q_- distantes de r, est donnée par la loi de Coulomb :

$$E_c = \frac{q_+ q_-}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Où ε_0 est la permittivité du vide égale à 8,85 10^{-12} C^2. $J^{-1}.m^{-1}$.

On pose $q_+ = z_+ |e| > 0$ et $q_- = z_- |e| < 0$ avec $|e| = 1{,}6\ 10^{-19}$ coulomb.

Les ions plus proches voisins sont distants de r et 1'énergie de formation du cristal est, en première approximation, la somme de deux termes :

- une énergie électrostatique coulombienne entre les ions chargés ;
- une énergie de répulsion électronique.

a) **L'énergie d'interaction coulombienne** entre deux ions de charges z_+e et z_-e distants de r est alors :

$$\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Pour déterminer 1'énergie coulombienne d'un cristal, prenons, par exemple, un cristal de NaCl et choisissons un cation Na^+ comme ion de référence. Un tel cristal est représenté sur la figure 2.21. Ce cation Na^+ subit les interactions suivantes :

1) attraction de la part de ses 6 plus proches voisins anioniques :

$$E_1 = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \times 6$$

ou r est la distance anion-cation ($r = r_{Na} + r_{Cl}$)

2) répulsion de la part des 12 seconds voisins cationiques distants de $r\sqrt{2}$:

$$E_2 = +\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r\sqrt{2}} \times 12$$

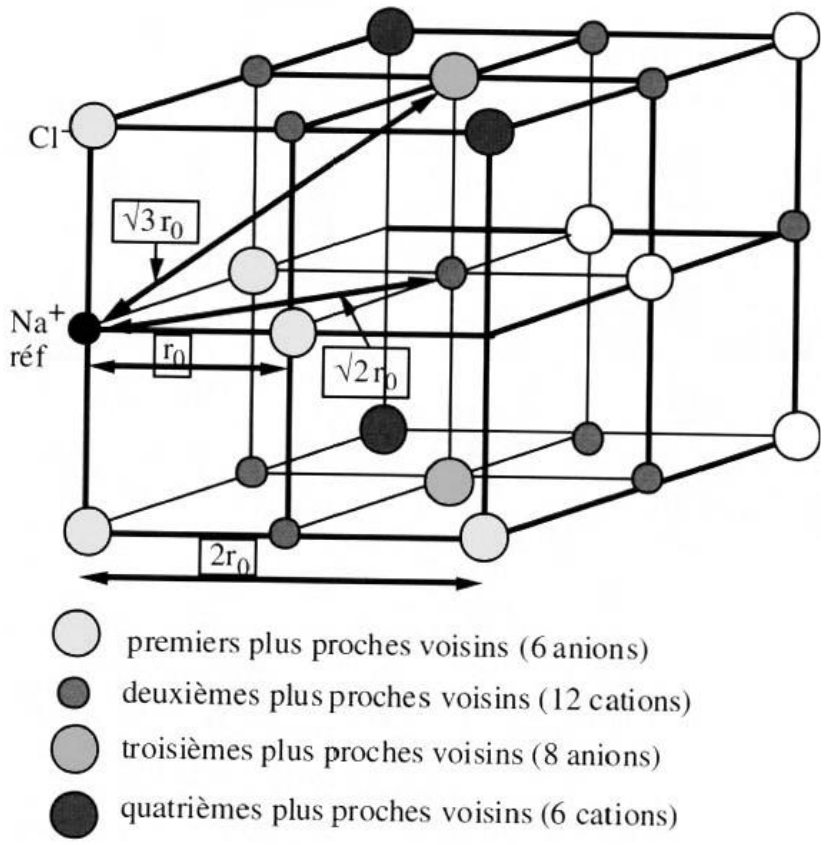


Fig. 2.21 - Disposition des plus proches voisins anioniques et cationiques autour d'un ion $Na^{+}_{réf}$ de référence dans la structure NaCl.

3) attraction par les 8 troisièmes voisins distants de $r\sqrt{3}$:

$$E_3 = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r\sqrt{3}} \times 8$$

4) répulsion de la part des 6 quatrièmes voisins distants de 2r :

$$E_4 = +\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 2r} \times 6 \quad \text{etc.}$$

L'énergie d'interaction coulombienne entre ce cation et tous les autres ions est alors la somme des différentes contributions attractives et répulsives :

$$E_c = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \ldots\right]$$

Si 1'on considère maintenant une *mole* de NaCl, l'interaction devient:

$$E_c = -\frac{Ne^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \ldots\right]$$

où N est le nombre d'Avogadro.

Le terme entre crochets forme une limite lentement convergente. C'est un terme constant, pour une structure donnée, appelé **constante de Madelung** A_M, et caractéristique du réseau cristallin auquel appartient le solide. Cette constante a été calculée pour différentes structures. Les différentes valeurs sont reportées dans le tableau 2.1, ainsi que les valeurs du rapport A_M/n, ou n est le nombre d'atomes dans la formule chimique du composé.

Tab. 2.1 - Valeurs des constantes de Madelung des principales structures.

structure	coordination	A_M	A_M/n
CsCl	8 : 8	1,763	0,88
NaCl	6 : 6	1,748	0,87
ZnS (blende/ wurtzite)	4 : 4	1,638/1,641	0,82
fluorine CaF_2	8 : 4	2,519	0,84
rutile TiO_2	6 : 3	2,408	0,80
corindon Al_2O_3	6 : 4	4,172	0,83

Remarquons déjà que la valeur de A_M/n est approximativement constante.

b) Energie de répulsion Lorsque les noyaux se rapprochent suffisamment, les nuages électroniques s'interpénètrent et se repoussent, si bien qu'il s'établit un équilibre entre 1'attraction électrostatique des ions de charges opposées et la répulsion des nuages électroniques. II est plus difficile d'estimer 1'énergie Er de répulsion entre nuages électroniques. Cette énergie croit très vite au voisinage du noyau et deux expressions ont été proposées pour la représenter :

- Expression de Born-Landé :

$$\mathbf{E}_r = \frac{B}{r^n}$$

où B est une constante et n un exposant dont la valeur est ajustée sur celle attribuée au gaz rare appartenant à la période de 1'élément considéré. Les valeurs de n sont les suivantes :

Ion configuration	He	Ne	Ar, Cu^+	Kr, Ag^+	Xe, Au^+
n	5	7	9	10	12

L'énergie totale est donc la somme de ces deux termes :

$$U_R = E_c + E_r = -\frac{NA_M z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n}$$

Ces énergies, ainsi que leur résultante, sont reportées sur la figure 2.22.

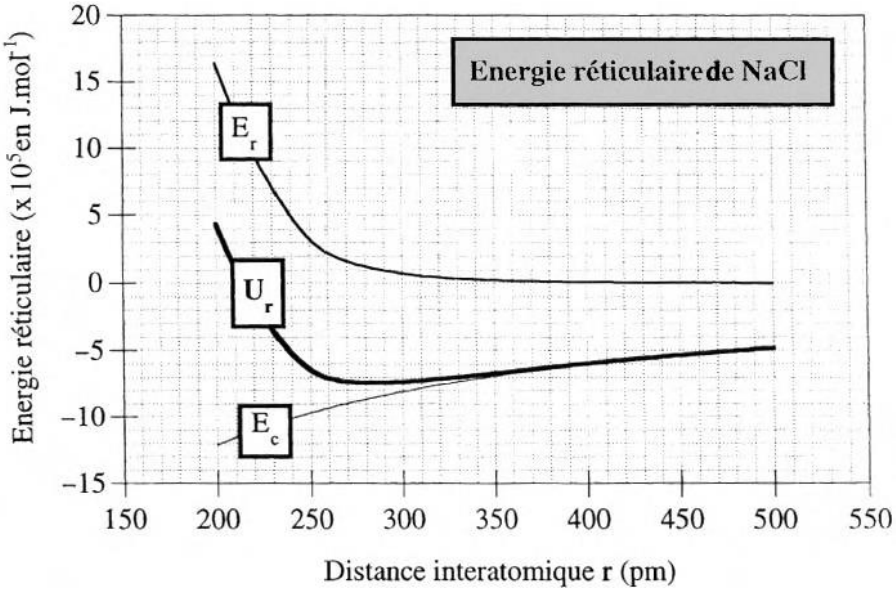


Fig. 2.22 - Energie réticulaire U_R de NaCl

On constate que 1'énergie résultante passe par un minimum pour r = r_0, ce qui correspond à un état d'équilibre. Ceci permet d'obtenir la valeur de B, en posant $dU_R/dr = 0$. On obtient alors 1'expression de 1'énergie réticulaire de Born-Landé :

$$U_R = -\frac{NA_M z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left[1 - \frac{1}{n}\right]$$

- Expression de Born-Mayer.

Ultérieurement, Born et Mayer ont proposé une autre expression de 1'énergie de répulsion, de la forme :

$E_r = B \exp(-r/\rho)$

En opérant comme précédemment, on obtient une autre forme de 1'énergie réticulaire :

$$U_R = -\frac{NA_M z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left[1 - \frac{\rho}{r_0}\right]$$

On prend ρ voisin de 34,5 pour les halogénures alcalins.

En fait, pour calculer plus précisément 1'énergie de réseau, il faut tenir compte des deux termes supplémentaires suivants :

c) Energie de Van der Waals Les ions, dans un cristal, vibrent autour de leur position d'équilibre, ce qui produit des fluctuations transitoires de leur densité électronique et entraine leur polarisation. Ces fluctuations créent des moments dipolaires instantanés qui interagissent entre eux par l'intermédiaire de forces de Van der Waals, de type dipôle-dipôle et dipôle quadripôle. London a montré que ces forces donnent naissance à une énergie d'attraction qui dépend de la polarisabilité des ions α_p, elle-même reliée à la constante diélectrique ε du cristal. L'énergie de dispersion ou de London comprend deux termes, liés aux interactions dipôle-dipôle et dipôle-quadripôle qui ont respectivement pour expression :

$$E_{dd} = -\frac{Nc}{r_0^6} \quad \text{et} \quad E_{dq} = -\frac{Nc'}{r_0^8}$$

où c et c' sont des constantes qui dépendent des ions considérés.

d) Energie résiduelle ou de point zéro II existe aussi une énergie résiduelle de vibration liée à la fréquence de vibration ν_0 de 1'état énergétique le plus élevé. Cette énergie E_{vib} est égale à 2,25 $h\nu_0$, où h est la constante de Planck.

L'énergie réticulaire est donc la somme de 5 termes dont les valeurs sont très différentes, comme on peut le voir dans le tableau 2.2, où les énergies sont exprimées en $kJ.mol^{-1}$.

On constate que les termes de Van der Waals et de point zéro, de signes opposés, se compensent relativement, si bien qu'ils deviennent négligeables dans la plupart des cas. Par contre, pour les halogénures de césium, métal fortement polarisable, ces valeurs ne sont plus négligeables.

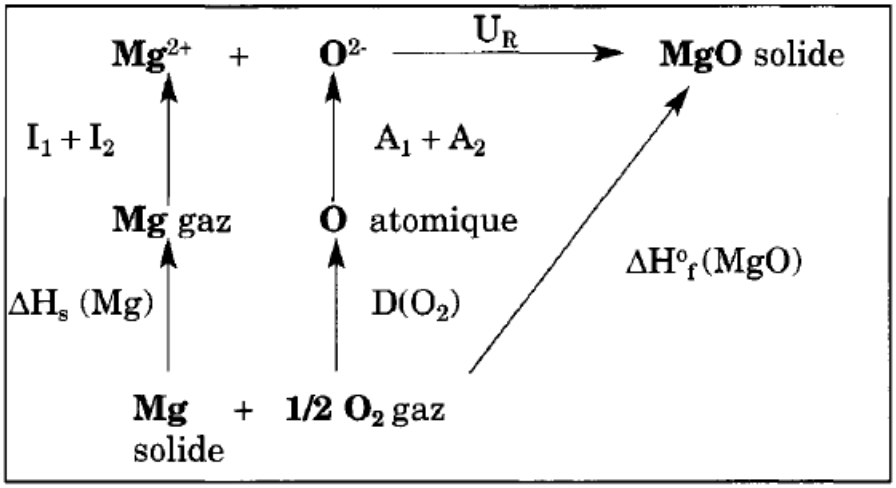
Tab. 2.2 - Energie réticulaire.

	E_c	E_r	E_{dd}	E_{dq}	E_{vib}	U_R	U expérimental
NaCl	–860	100	21	3	–6	–778	–786
CsI	–618	68	46	6	–1	–601	–620
MgO	–4 631	698	18,4	–	–6,3	–3 795	–3 791

II-3-2- Détermination de l'énergie réticulaire à partir d'un cycle de Born-Haber

II est possible de calculer 1'énergie réticulaire d'un composé à partir de son enthalpie standard de formation AH°f, de 1'enthalpie de sublimation et des potentiels d'ionisation des cations ainsi que de 1'énergie de dissociation et de 1'affinité électronique des anions par l'intermédiaire d'un cycle de **Born-Haber.**

On peut, par exemple, calculer 1'énergie réticulaire de 1'oxyde MgO à 1'aide du cycle suivant:



où :

- AH_S(Mg) est 1'enthalpie de sublimation du magnésium ;
- $I_1 + I_2$ sont les deux premières énergies d'ionisation du métal ;
- $D(O_2)$ est 1'énergie de dissociation de la molécule d'oxygène ;
- $A_1 + A_2$ sont les affinités électroniques de 1'atome d'oxygène ;
- $AH°_f$ (MgO) est 1'enthalpie standard de formation de 1'oxyde à partir des éléments dans leur état standard, Mg solide et O_2 gaz.

En appliquant alors le premier principe de la thermodynamique, il vient :

$$\Delta H_f^\circ (MgO) = \Delta H_s\ (Mg) + I_1 + I_2 + 1/2D(O_2) + A_1 + A_2 + U_R$$

D'où 1'on déduit la valeur de U_R.

On peut alors comparer les valeurs obtenues par calcul direct à partir des relations de Born-Landé ou Born - Mayer, d'une part, et par le cycle thermochimique, d'autre part (tableau 2.3).

Tab. 2.3 - Comparaison des énergies du réseau, calculée et expérimentale.

	U_R (kJ.mol^{-1})	U_R (kJ.mol^{-1}) expérimentale mesurée à partir d'un cycle de Born-Haber
NaCl	–778	–786
AgCl	–707	–915
MgO	–3 921	–3 886

II est remarquable de constater que, dans le cas de NaCl et MgO, les valeurs obtenues par les deux méthodes sont très proches, indiquant que le modèle ionique est plausible. Par contre, dans le cas de AgCl, la valeur obtenue en supposant 1'existence d'ions Ag^+ et Cl^- est fort différente de la valeur « expérimentale », indiquant un caractère covalent de la liaison.

Energie réticulaire des composés d'éléments de transition

Dans une période, lorsque le nombre d'électrons d augmente, Les rayons ioniques diminuent. Cette évolution continue est perturbée par 1'éclatement des orbitales d en niveaux e_g et t_{2g}. La répulsion électronique qui produit les effets de champ cristallin a une incidence directe sur les rayons ioniques de ces éléments. Ainsi, l'énergie réticulaire peut se mettre sous la forme générale $\mathbf{U_{M\text{-}Cl} = k/r_{M\text{-}Cl}}$, ou $r_{M\text{-}Cl}$ est la somme des rayons ioniques du chlore et du métal.

Relation de Kapustinskii

Le chimiste russe Kapustinskii est 1'un des premiers à avoir remarqué que les constantes de Madelung des différentes structures, divisées par le nombre d'ions contenus dans la formule, avaient une même valeur, proche de 0,8. De plus, le rayon ionique d'un élément augmente avec son nombre de coordination.

Toutes ces considérations laissent à penser que la variation de A_M/n, d'une structure à 1'autre, est faible. Il a ainsi proposé 1'existence d'une structure NaCl hypothétique, possédant une énergie de réseau de type Born-Meyer. Cette énergie de réseau a pour expression :

$$U_R = \frac{-121000 n z_+ z_-}{r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) (\text{kJ.mol}^{-1})$$

z_+ et z- sont les charges des ions, n le nombre d'ions, ρ vaut 34,5 pm.

Kapustinskii a vérifié la validité de sa formule sur prés d'une centaine de composés.

Cette équation de Kapustinskii est très utile pour calculer les rayons ioniques des ions complexes (sulfates, phosphates, perchlorates, nitrates...).