

L'énergie dans le sel

Résumé

Les cristaux ioniques forment une grande classe de cristaux. Ces cristaux sont formés d'une assemblée d'ions de charge alternée. Le comportement de tels systèmes peut être décrit à partir d'un modèle énergétique particulièrement simple basé sur l'interaction de Coulomb d'un ensemble de charges situées aux noeuds d'un réseau périodique. Nous verrons cependant que malgré la simplicité apparente d'un tel modèle se cache une difficulté liée à la complexité mathématique des séries alternées.

1 Structure des cristaux ioniques

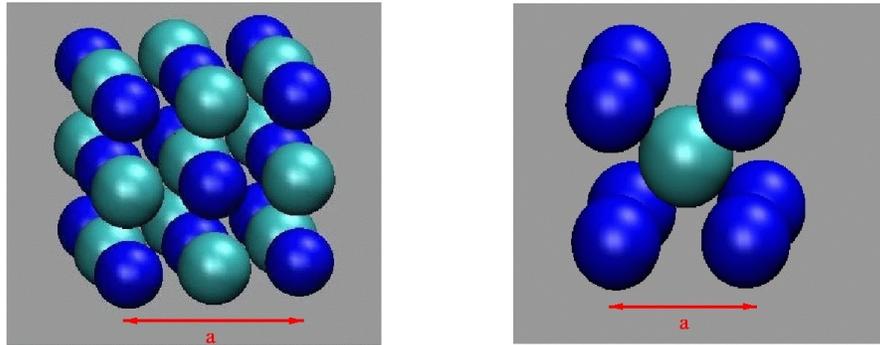


FIGURE 1 – Structure cristallographique de NaCl et CsCl <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>

Question no 1 : Maille élémentaire et motif des structures NaCl et CsCl. Montrez que la structure NaCl peut être décrite par une maille oblique à deux atomes et une maille cubique à 8 atomes.

2 Energie des cristaux ioniques

Les atomes sont dans état ionisé :

Na⁺ : charge + q_e Cl⁻ charge - q_e
 Cs⁺ : charge + q_e Cl⁻ charge - q_e

L'énergie d'interaction entre deux ions comporte un terme Coulombien à longue portée en $1/R$ auquel il faut rajouter un terme répulsif à très courte portée en $1/R^n$ avec $n > 1$ ou bien $\exp(-R/\rho)$:

Interaction Coulombienne	Répulsion
$\pm \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$	a) $\frac{\lambda}{R^n}$ b) $\lambda \exp(-R/\rho)$

Question no 2 : On considère $2N$ ions (N de charge $+q_e$, N de charge $-q_e$). Montrez que l'énergie coulombienne par ion E_c/N peut se mettre sous la forme d'une série infinie (quand $N \rightarrow \infty$) alternée.

$$E_c/N = e^2 \left(-\frac{n_1}{r} + \frac{n_2}{r_2} + \dots \right) \quad ; \quad e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$r_1 = r$ étant la plus petite distance possible entre deux ions, r_i et n_i étant respectivement la distance au i ème voisin et le nombre d'ions à cette distance. Calculez r_i , et n_i pour $i = 1, 2, 3, 4$ dans le cas de NaCl.

3 Constante de Madelung et Convergence

On écrit $r_i = \alpha_i r$, l'énergie coulombienne prend alors la forme

$$E_c/N = -\frac{e^2}{r} M \quad ; \quad M = \sum_i \pm \frac{n_i}{\alpha_i}$$

Question no 3 : Montrez que M peut aussi s'écrire dans le cas de NaCl :

$$M = \sum_{n,m,p} \frac{(-1)^{n+m+p}}{\sqrt{n^2 + m^2 + p^2}}$$

Calculez les quatre "premiers termes" (par ordre de distance au centre croissante) de la somme de Madelung. Que constatez vous ?

Cette série converge très lentement et **surtout** dépend du découpage par couches successives choisi pour effectuer la somme. Nous illustrons ce problème dans le cas bidimensionnel ci dessous.

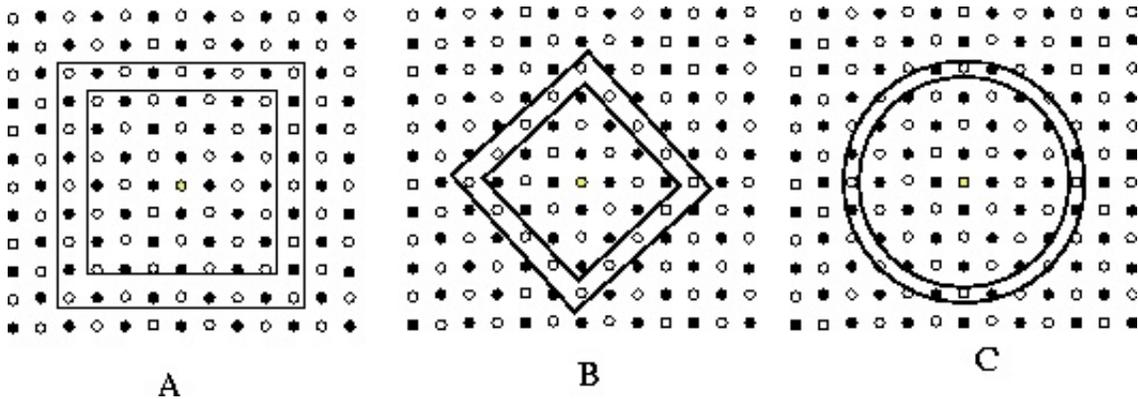


FIGURE 2 – différents "découpage" pour effectuer la sommation de Madelung

Le bon découpage (le seul qui conduit à la bonne valeur) correspond à la situation A pour laquelle chaque couche est globalement et localement neutre. Le découpage à 3D correspondant à des sphères concentriques (comme celui des questions 2 et 3) ne converge pas, seul le découpage en cubes concentriques globalement neutre permet d'obtenir la constante de Madelung. Par contre à 2D un petit miracle fait que A et C convergent vers une valeur identique.

Cette règle de découpage correspond à une règle de minimisation d'énergie du cristal qui a une conséquence directe sur la forme d'équilibre des cristaux comme le montre les images suivantes :

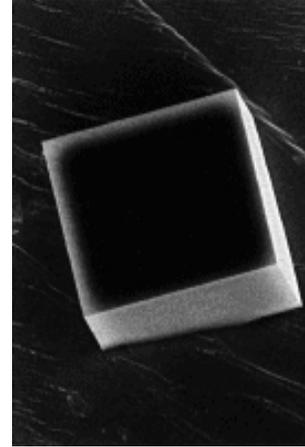


FIGURE 3 – Cristal de NaCl

Question no 4 : Montrez que les trois premiers termes de la somme de Madelung correspondent à la première couche cubique. Évaluez M .

Dans la pratique on utilise une technique de sommation proposée par Ewald qui accélère grandement la convergence et conduit au bon résultat (le seul physiquement correct). On trouve $M = 1.747$ pour NaCl et $M = 1.762$ pour CsCl.

4 Énergie totale et paramètre d'équilibre

Question no 5 : Écrire l'énergie totale E_{tot} du cristal de NaCl en limitant l'interaction répulsive aux premiers voisins. Déterminez la distance d'équilibre r_0 en fonction de n (ou ρ), λ , M , e et Z le nombre de premiers voisins. Montrez que l'énergie totale (par ion) à l'équilibre E_{tot}^0/N s'écrit :

$$\text{a) } E_{tot}^0/N = -\frac{Me^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \text{b) } E_{tot}^0/N = -\frac{Me^2}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

5 Compressibilité/rigidité

On définit le module de rigidité (inverse du module de compressibilité) comme la dérivée seconde de l'énergie par rapport au volume :

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V=V_0}$$

Question no 6 : Montrez que dans le cas de NaCl, B s'écrit sous la forme

$$\text{a) } B = \frac{Me^2(n-1)}{18r_0^4} \quad \text{b) } B = \frac{Me^2}{18r_0^4} \left(\frac{\rho}{r_0} - 2 \right)$$

6 Ordres de grandeur

Experimentalement on connaît l'énergie de liaison $E_l = E_{tot}^0/N$. Pour NaCl : $E_l = -7.9\text{eV}$ et la distance d'équilibre est $r_0 = 2.81\text{\AA}$

Question no 7 : Montrez que $8 < n < 9$ et $\rho = 0.1r_0$ sont des bonnes approximation pour le terme répulsif.