

CHAPITRE 4

ENERGIE DE COHESION DES SOLIDES

Pr. A. Belayachi
Université Mohammed V - Agdal Faculté
des Sciences Rabat
Département de Physique - L.P.M
belayach@fsr.ac.ma

1. Introduction

L'énergie de cohésion d'un solide est l'énergie nécessaire pour le **désassembler** en ses **parties constituantes** (ions, atomes, molécules). L'importance de **l'énergie de cohésion** réside dans le fait qu'elle représente **l'énergie de l'état fondamental**, son signe permet de savoir si le solide est stable ou non. Sa généralisation aux températures non nulles, en plus de l'énergie libre d'Helmoltz, si elle est connue en fonction du volume et de la température, donnent toutes les informations concernant l'équilibre thermodynamique. Les principaux types de cristaux étudiés dans ce cours sont les cristaux :

- ioniques; moléculaires; covalents; métalliques;
- à liaison hydrogène.

Les cristaux ioniques sont constitués d'un élément métallique et un élément non métallique. Ils possèdent des distributions de charge électronique qui sont hautement concentrées au voisinage des cœurs ioniques. Un cristal ionique peut être modélisé par des sphères chargées et impénétrables.

Parmi les cristaux ioniques on peut citer les halogénures alcalins **I-VII** qui cristallisent tous, dans les conditions normales, dans la structure **cubique à faces centrées** du chlorure de sodium excepté **CsCl**, **CsBr** et **CsI** qui sont plus stable dans la structure **cubique simple**.

L'image d'un halogénure alcalin comme ensemble d'ions sphériques de rayons r_i , appelés **rayons ioniques**, tassés les uns contre les autres est confirmée par la distribution de charge électronique obtenue par diffraction des rayons X. Ce résultat est confirmé par le **calcul de structures de bandes d'énergie**. Les cristaux ioniques **II–VI**, mis à part les composés du béryllium et MgTe, adoptent aussi la structure du chlorure de sodium. Il est à noter que dans les composés **II–VI**, de structures à **coordinance tétraédrique** telles que les structures **blende** et **würtzite**, les solides ont tendance à avoir des liaisons de **valence**, ils présentent alors un caractère plutôt **covalent** qu'ionique.

Les cristaux moléculaires sont composés d'entités (atomes ou molécules), peu différentes des molécules individuelles isolées, occupant les nœuds du réseau. La **configuration électronique est du type couche complète stable**, qui est un peu déformée dans le solide. A l'intérieur de ces molécules la liaison est covalente, de telle manière que la distribution électronique dans tout le cristal a une structure mixte, **moléculaire et covalente**. Ce sont généralement des isolants. Cependant, on connaît des cristaux moléculaires **semi-conducteurs** et même depuis quelques années **supraconducteurs** (mais à très basse température).

Dans les cristaux covalents la distribution électronique dans la région interstitielle est localisée dans certaines directions privilégiées conduisant à ce qu'on appelle en chimie des « liaisons ». Cette densité interstitielle est la propriété caractéristique qui distingue les cristaux covalents des deux autres types les cristaux ioniques et moléculaires. En effet les cristaux covalents ne sont pas d'aussi bons isolants que les cristaux ioniques; ceci est compatible avec la délocalisation de la charge dans la liaison covalente.

2. Energie de cohésion des cristaux ioniques

La principale contribution à l'énergie de liaison des cristaux ioniques est d'origine électrostatique; on l'appelle **énergie de Madelung**.

2.1 Energie Madelung

L'interaction prédominante à longue distance est **l'interaction électrostatique** qui est assurée par la force électrostatique entre les sphères de charges opposées. Elle est de la forme:

$$\pm \frac{q^2}{r}$$

Le signe **–** pour les interactions **attractives** et le signe **+** pour les interactions **répulsives**.

En plus de l'interaction électrostatique il existe une deuxième **interaction répulsive** entre les nuages électroniques des ions. La **répulsion électronique** qui empêche l'**impénétrabilité des nuages électroniques** est une conséquence du **principe d'exclusion de Pauli** et des configurations stables de couches complètes d'ions.

En effet, lorsque deux ions sont amenés l'un près de l'autre au point que leur distribution de charge électronique commencent à se recouvrir le principe d'exclusion de Pauli requiert que l'excès de charge introduit dans le voisinage de chaque ion par l'autre soit placé dans les niveaux inoccupés.

Cependant, la **configuration électronique** des ions positifs et négatifs est du type de la couche complète **ns^2np^6** , ce qui signifie qu'il existe une large bande interdite entre les niveaux inoccupés les plus bas et les niveaux occupés. En conséquence, il faut beaucoup d'énergie pour forcer les distributions de charge à se recouvrir; autrement dit, **il existe une force répulsive entre les ions**, chaque fois qu'ils sont proches l'un de l'autre.

Soit U_{ij} l'énergie d'interaction entre les ions i et j .

$$U_{ij} = \pm \frac{q^2}{r_{ij}} + \lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right)$$

λ et ρ sont des constantes **déterminées expérimentalement.**

$$\lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right)$$

est appelé potentiel de **Born-Mayer**.

L'énergie d'interaction d'un ion i avec tous les autres ions s'écrit:

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij}$$

La plupart des cristaux ioniques cristallisent dans une **structure C.F.C** apparentée à celle du chlorure de sodium. Dans ce cas la valeur de U_i sera la même que l'ion de référence soit un anion ou un cation.

L'énergie réticulaire d'un cristal composé de N molécules soit $2N$ ions est définie par:

$$U_{tot} = N \cdot U_i$$

Soit R la séparation atomique dans le cristal, c'est-à-dire la distance entre les premiers proches voisins, toutes les autres distances peuvent être exprimées en fonction de R . On pose:

$$r_{ij} = p_{ij} \times R$$

Ce qui donne:

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{q^2}{R} & \text{(proches voisins)} \\ \pm \frac{q^2}{p_{ij}R} & \text{(les autres ions)} \end{cases}$$

$$U_{tot}(R) = N. \left(z. \exp \left(-\frac{R}{\rho} \right) - \left(\sum_j \pm \frac{1}{p_{ij}} \right) \cdot \frac{q^2}{R} \right)$$

z la **coordinnence** de l'ion de référence (**6** dans le cas d'un remplissage des sites octaédriques). On pose:

$$\alpha = \sum_j \pm \frac{1}{p_{ij}}$$

α est appelée **constante de Madelung**.

$$U_{tot}(R) = N. \left(z. \exp \left(-\frac{R}{\rho} \right) - \frac{\alpha q^2}{R} \right)$$

A l'équilibre la distance $R = R_0$ est déduite à partir du paramètre du réseau. De plus l'énergie totale est minimale:

$$\left(\frac{dU_{tot}}{dR} \right)_{R=R_0} = 0$$

$$N \left(\frac{dU_i}{dR} \right)_{R=R_0} = 0$$

Ce qui donne:

$$-\frac{Nz\lambda}{\rho} \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) + \frac{N\alpha q^2}{R_0^2} = 0$$

$$R_0^2 \cdot \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) = \frac{\rho\alpha q^2}{z\lambda}$$

A l'équilibre l'énergie totale s'écrit:

$$U_{tot}(R_0) = N. \left(z. \exp \left(-\frac{R_0}{\rho} \right) - \frac{\alpha q^2}{R_0} \right)$$
$$U_{tot}(R_0) = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

En pratique, la connaissance de α (§ 2.2) et de ρ (§ 2.3) permet de calculer l'énergie de cohésion du cristal.

Le problème peut aussi être traité avec un potentiel répulsif sous forme de **fonction puissance**, appelé potentiel de **Born-Landé**, l'énergie d'un ion s'écrit:

$$U_{ij} = \pm \frac{q^2}{r_{ij}} + \frac{B}{r^n}$$

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

Configuration de l'ion	He	Ne	Ar	Kr	Xe
<i>n</i>	5	7	9	10	12

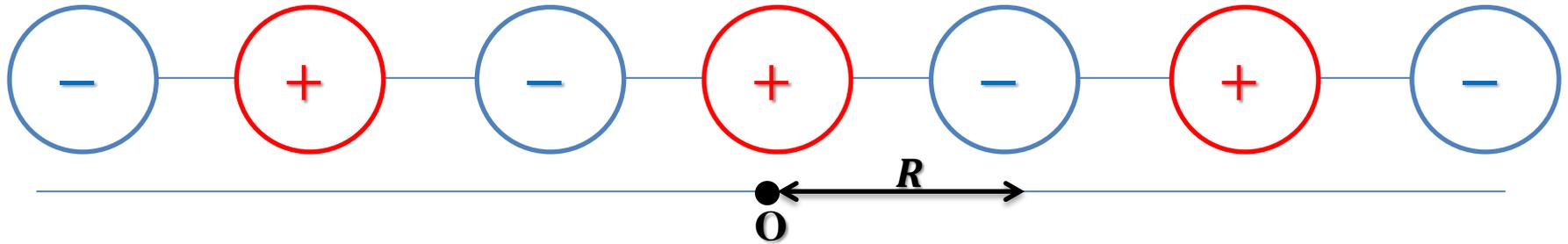
Un calcul analogue au précédent donne pour l'énergie totale l'expression:

$$U_{tot}(R_0) = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Appelée énergie réticulaire de Born-Landé.

2.2 Evaluation de la constante de Madelung α

2.2.1 Cas d'un cristal linéaire



L'ion de référence est pris en **O**, la distance $r_j = jR$.

$$\alpha = \sum_{j \neq 0} \pm \frac{1}{j}$$

$$\alpha = 2 \sum_{j > 0} \pm \frac{1}{j}$$

$$\alpha = 2. \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \dots \right)$$

On rappelle le développement en série de la fonction :

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

Si on remplace x par 1, on a alors:

$$\ln 2 = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \dots \dots = \frac{\alpha}{2}$$

D'où:

$$\alpha = 2 \cdot \ln 2$$

Si on suppose que l'énergie de répulsion est de la forme:

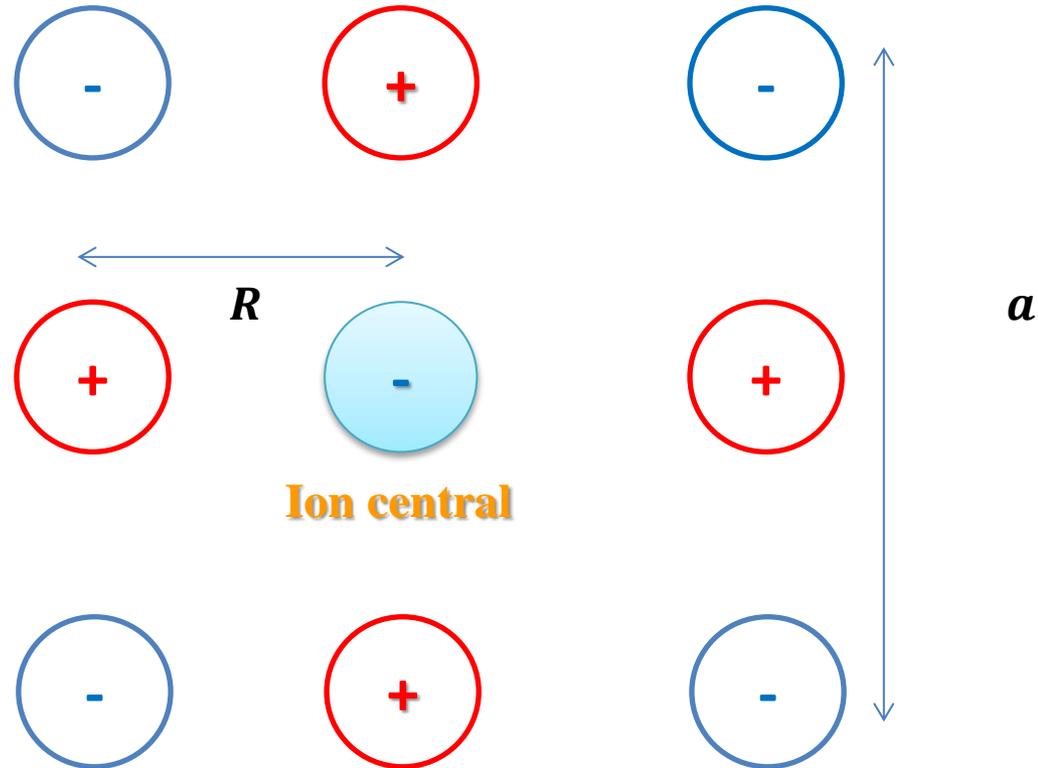
$$U_{\text{répulsion}} = \frac{A}{r^n}$$

Alors l'énergie totale de la chaîne linéaire est:

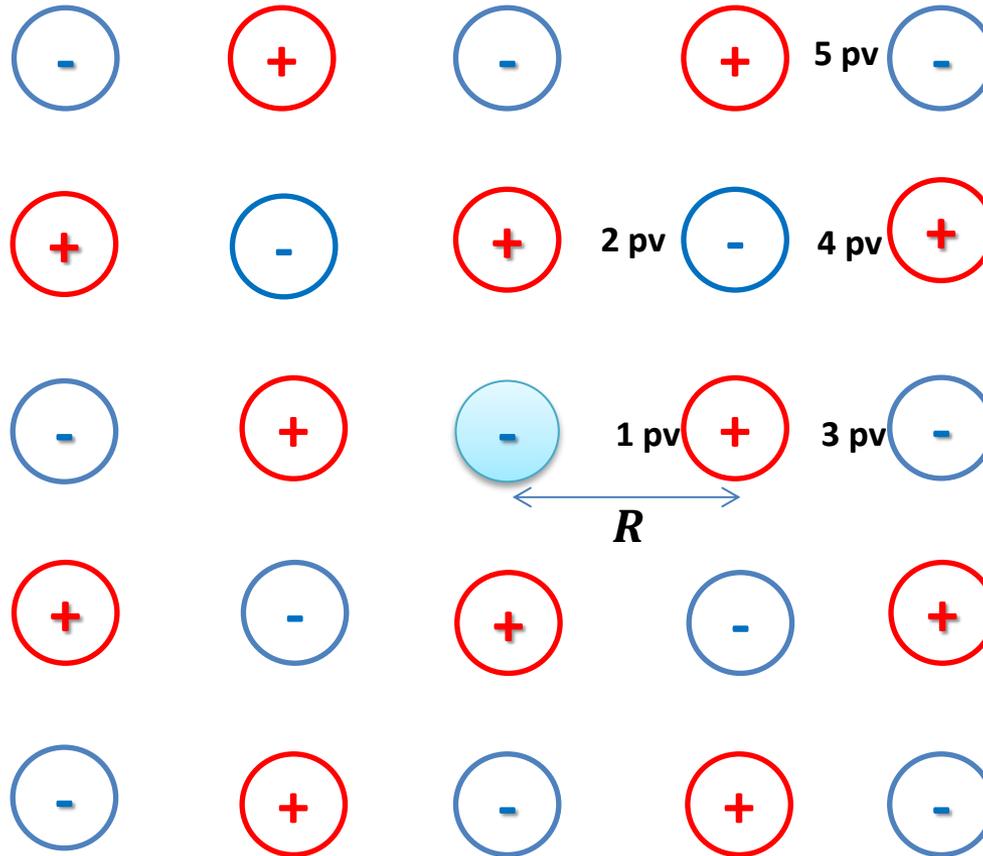
$$U_{\text{totale}} = -\frac{Nq^2 \ln 2}{2\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

2.2.2 Cas d'un cristal bidimensionnel

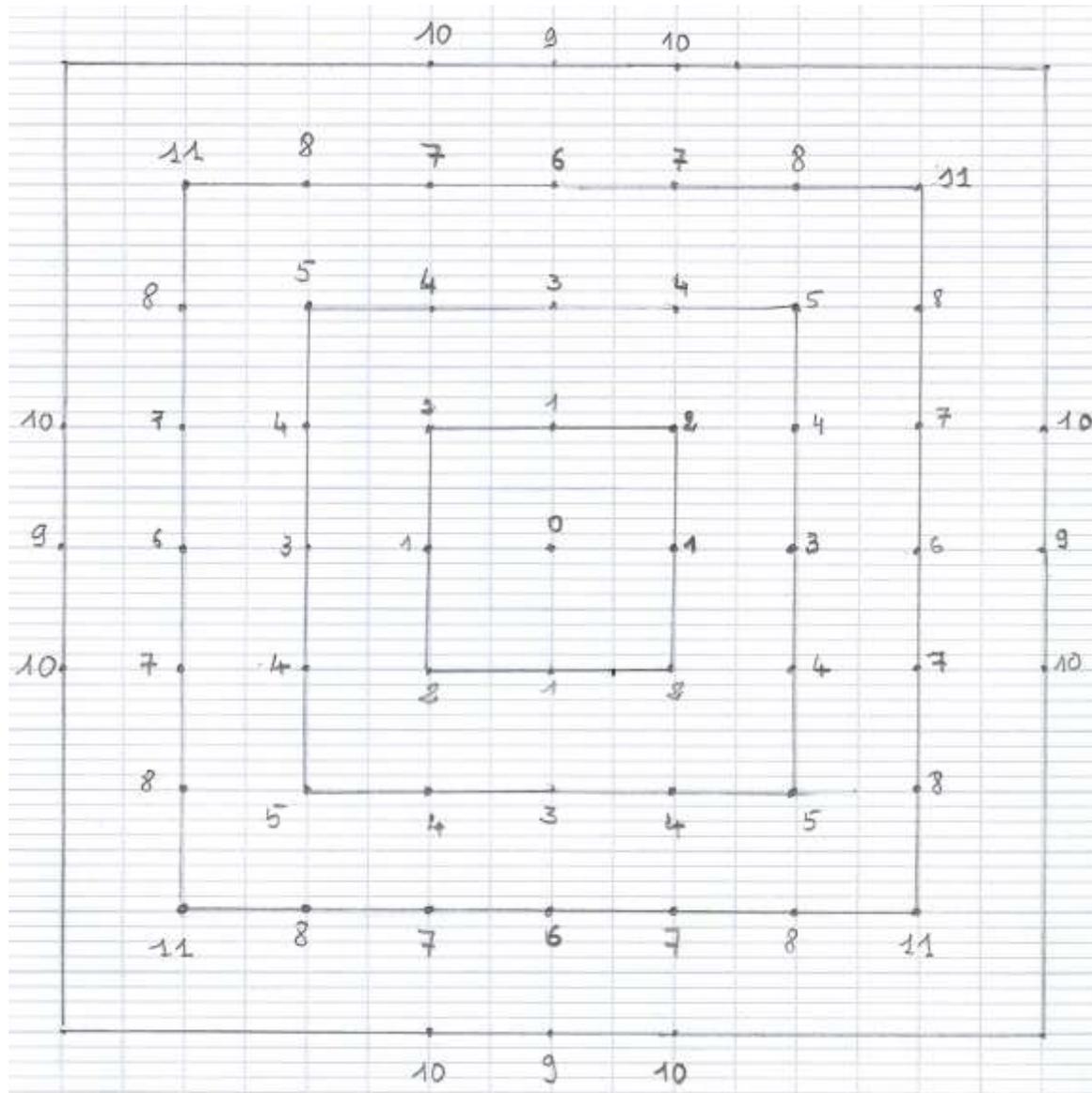
On considère un réseau ionique à deux dimensions dans lequel les ions $+q$ et $-q$ sont distribués de la même manière que sur la face (100) de NaCl.



Calculons la valeur de α en considérant les ions jusqu'au 7^{ème} proches voisins contenus dans les 3 premiers carrés (3^{ème} non représenté).



On appelle R la distance entre les premiers proches voisins.



Distribution des 11 premiers proches voisins

- ◆ quatre 1pv situé à la distance $d_1 = 1. R;$
- ◆ quatre 2pv situé à la distance $d_2 = \sqrt{2}. R = 1,4R;$
- ◆ quatre 3pv situé à la distance $d_3 = 2. R;$
- ◆ huit 4pv situé à la distance $d_4 = \sqrt{5}. R = 2,2R;$
- ◆ quatre 5pv situé à la distance $d_5 = \sqrt{8}. R = 2,8R;$
- ◆ quatre 6pv situé à la distance $d_6 = 3. R;$
- ◆ huit 7pv situé à la distance $d_7 = \sqrt{10}. R = 3,2R$
- ◆ huit 8pv situé à la distance $d_8 = \sqrt{13}R = 3,6R$
- ◆ quatre 9pv situé à la distance $d_9 = 4. R$
- ◆ huit 10pv situé à la distance $d_{10} = \sqrt{17}R = 4,1R$
- ◆ quatre 11pv situé à la distance $d_{11} = \sqrt{18}R = 4,2R$

1^{ère} méthode: Calcul direct de α

On somme sur les sept premiers proches voisins:

$$\alpha_{1 \rightarrow 7} = \sum_j \pm \frac{1}{p_{ij}} = \frac{4}{1} - \frac{4}{\sqrt{2}} - \frac{4}{2} + \frac{8}{\sqrt{5}} - \frac{4}{\sqrt{8}} + \frac{4}{3} - \frac{8}{\sqrt{10}} + \dots$$

$$\alpha_{1 \rightarrow 7} = 0,139 + \dots \dots \dots$$

On remarque que:

- En tenant compte des 3 premiers proches voisins, α est négative ce qui signifie qu'il y a répulsion, ce qui n'est pas cohérent avec l'existence du cristal

$$\alpha_{1 \rightarrow 3} = -0,8284$$

- La contribution des six premiers voisins est :

$$\alpha_{1 \rightarrow 6} = 2,668$$

- La contribution des septièmes proches voisins seuls est:

$$\alpha_7 = -2,530$$

- Les deux contributions sont comparables $\alpha_{1 \rightarrow 6} \approx \alpha_7$. La série ne converge pas rapidement.

2^{ème} méthode: Méthode d'Evjen et Frank

Cette méthode une a été développée par **Evjen⁽¹⁾** et **Frank⁽²⁾**. Elle consiste à calculer la contribution d'ensembles d'ions neutres entourant l'ion de référence en assignant à chaque ion une charge fractionnaire.

On considère le même bloc d'ions utilisé dans la méthode de calcul direct. On attribue à chaque ion sa charge fractionnaire comme le montre la figure ci-dessous.

(1) H.M. Evjen Physical Review Volume 39 (1952) page 675.

(2) F.C. Frank, Philosophical Magazine vol 41 (1950) page 1287.

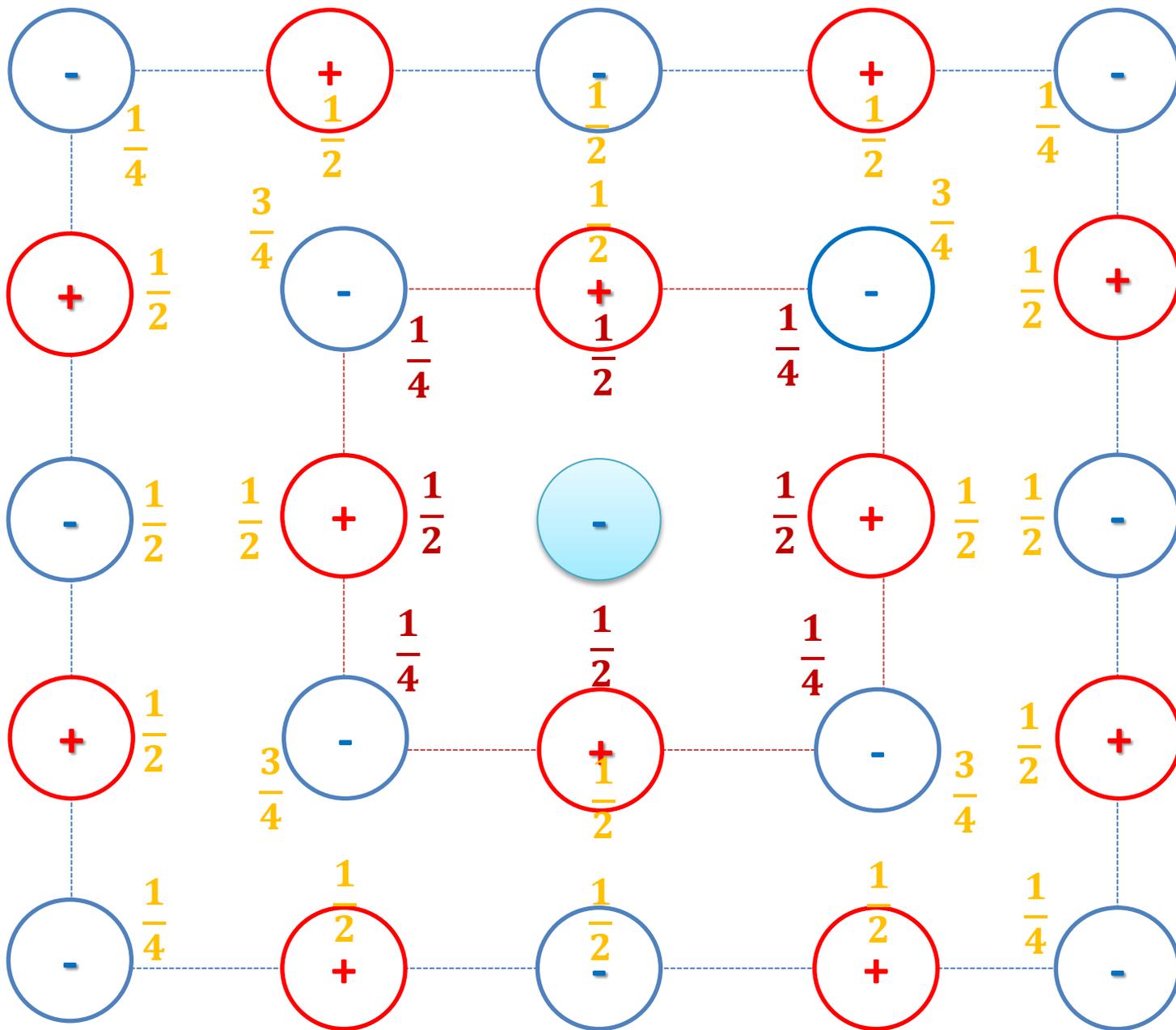


Figure 2: Charges fractionnaires dans les deux premiers carrés 24

La constante de Madelung totale peut s'écrire:

$$\alpha = \alpha_{1^{\text{er}} \text{ carré}} + \alpha_{2^{\text{ème}} \text{ carré}} + \alpha_{3^{\text{ème}} \text{ carré}} + \dots$$

La contribution des charges à l'intérieur du premier carré autour de l'ion au centre:

- il y a 4 ions positifs aux milieux des arêtes situés à la distance $1R$ et portant une charge $\frac{1}{2}$.
- il y a 4 ions négatifs aux sommets situés à la distance $\sqrt{2}R$ et portant une charge $\frac{1}{4}$.

$$\alpha_{1^{\text{er}} \text{ carré}} = \frac{4 \times \frac{1}{2}}{1} - \frac{4 \times \frac{1}{4}}{\sqrt{2}} = 1,293$$

La contribution des charges comprises entre le premier et le deuxième carré autour de l'ion au centre:

- il y a 4 ions situés à la distance $1R$ et portant une charge $\frac{1}{2}$.
- il y a 4 ions négatifs situés à la distance $\sqrt{2}R$ et portant une charge $\frac{3}{4}$.
- il y a 4 ions négatifs situés à la distance $2R$ et portant une charge $\frac{1}{2}$.
- il y a 8 ions positifs situés à la distance $\sqrt{5}R$ et portant une charge $\frac{1}{2}$.

- il y 4 ions négatifs situés à la distance $\sqrt{8}R$ et portant une charge $\frac{1}{4}$.

$\alpha_{2^{\text{ème}} \text{ carré}}$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{4 \times \frac{1}{2}}{1} - \frac{4 \times \frac{3}{4}}{\sqrt{2}} - \frac{4 \times \frac{1}{2}}{2} + \frac{8 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{5}} - \frac{4 \times \frac{1}{4}}{\sqrt{8}} \\
 &= 0,314
 \end{aligned}$$

$$\alpha_{1^{\text{er}} \text{ carré}} + \alpha_{2^{\text{ème}} \text{ carré}} = 1,607$$

La convergence est plus rapide que dans la méthode directe ($\alpha = 0,139$ au 7 PV), inférieure à $\alpha = 1,607$ obtenue pour le 5 PV. Il s'agit en fait de la même sommation mais effectuée de manière différente.

En effet, la somme algébrique des charges contenues dans les carrés successifs est nulle. Les contributions en $\frac{1}{r}$ sont nulles au premier ordre sauf pour le premier carré. Il ne subsiste que des contributions dipolaires variant en $\frac{1}{r^2}$ associées à des dipôles alternés. On calcule la contribution du troisième carré:

$$\alpha_{3^{\text{ème}} \text{ carré}} = -1 + \frac{4}{\sqrt{5}} - \frac{3}{\sqrt{8}} + \frac{2}{3} - \frac{4}{\sqrt{10}} + \frac{4}{\sqrt{13}} - \frac{1}{\sqrt{18}}$$

$$\alpha_{3^{\text{ème}} \text{ carré}} = 3,6 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha_{1^{\text{er}} \text{ carré}} + \alpha_{2^{\text{ème}} \text{ carré}} + \alpha_{3^{\text{ème}} \text{ carré}} = 1,611$$

L'écart relatif entre les valeurs obtenus lorsqu'on tient compte du troisième carré est:

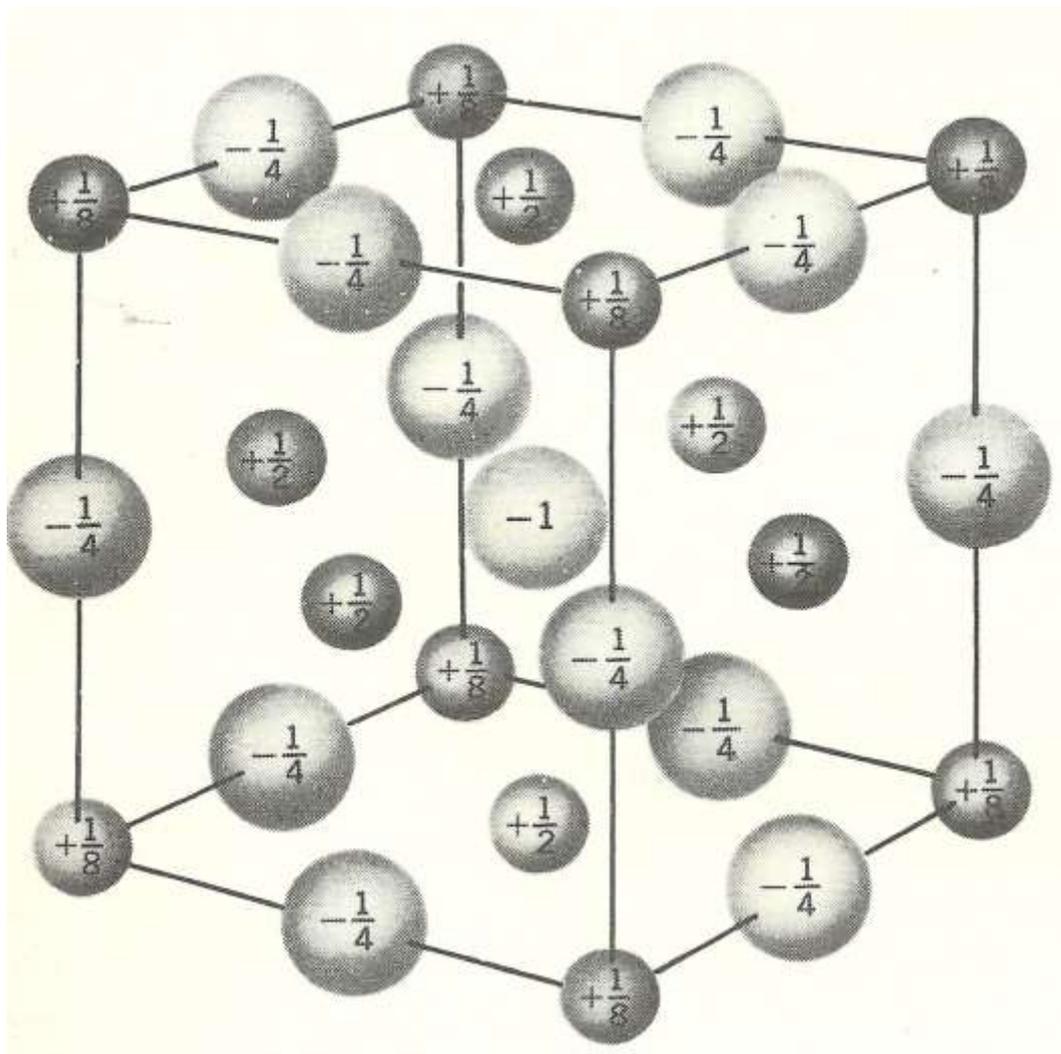
$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{1,611 - 1,607}{1,611} = 0,25\%$$

2.2.3 Cas d'un cristal tridimensionnel

A trois dimensions le calcul est plus difficile, la série:

$$\sum_j \pm \frac{1}{r_{ij}}$$

ne converge pas très rapidement. Là encore, la **méthode** développée par **Evjen** et **Frank**, qui consiste à calculer la contribution d'ensembles d'ions neutres entourant l'ion de référence en assignant à chaque ion une charge fractionnaire permet d'obtenir une convergence plus rapide (**Série de TD N°4**).



Charge fractionnaires dans un cube d'un cristal de NaCl, les atomes de face portent une charge $\frac{1}{2}$, ceux des arêtes $\frac{1}{4}$ et ceux des nœuds $\frac{1}{8}$.

Dans le premier cube **autour de l'ion au centre**:

- il y **6** premiers proches voisins aux centres des faces situés à la distance: $\frac{a}{2} = \mathbf{1R}$ et portant une charge $\frac{1}{2}$.
- il y **12** seconds proches voisins aux milieux des arêtes situés à la distance: $\frac{\sqrt{2}}{2} a = \mathbf{\sqrt{2}R}$ et portant une charge $\frac{1}{4}$.
- il y **8** troisièmes proches voisins aux nœuds situés à la distance: $\frac{\sqrt{3}}{2} a = \mathbf{\sqrt{3}R}$ et portant une charge $\frac{1}{8}$.

$\alpha =$ contribution 1^{er} cube + contribution 2^{ème} cube+...

$$\alpha = \frac{6 \times \frac{1}{2}}{1} - \frac{12 \times \frac{1}{4}}{\sqrt{2}} + \frac{8 \times \frac{1}{8}}{\sqrt{3}} + \text{contribution 2^{ème} cube+...}$$

$$\alpha = 1,456 + \text{contribution 2^{ème} cube+...}$$

$$\alpha \approx 1,456 + 0,295 \dots \approx 1,751 \dots$$

$$\alpha_{\text{exacte}} \approx \mathbf{1,747565}$$

Le tableau suivant donne quelques valeurs de la constante de Madelung pour des structures usuelles.

Structure	Coordinnence	Constante de Madelung α
CsCl (C.S)	8/8	1,763
NaCl (C.F.C)	6/6	1,748
ZnS (Blende)	4/4	1,638
ZnS (wurtzite)	4/4	1,641
CaF₂ (Fluorine)	8/4	2,519
TiO₂ (Rutile)	6/3	2,408
Al₂O₃ (Corindon)	6/4	4,172

2.3 Evaluation de ρ

Le paramètre ρ est déterminé à partir des mesures expérimentales du module de compressibilité B défini par:

$$B = -V \frac{dP}{dV}$$

La compressibilité est, par définition, l'inverse du module de compression. Au zéro absolu, l'entropie est constante, donc:

$$dU = -PdV$$

D'où:

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2}$$

Il représente une mesure l'énergie requise pour produire une déformation donnée. Plus le module B est élevé, plus le cristal est rigide.

On doit d'abord calculer:

$$\frac{d^2U}{dV^2}$$

Puisque U est exprimée en fonction de R :

$$U_{tot}(R) = N \cdot \left(z \cdot \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{\alpha q^2}{R} \right)$$

On utilise les propriétés des dérivées des fonctions composées:

$$\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d^2U}{dR^2} \cdot \left(\frac{dR}{dV}\right)^2 + \frac{dU}{dR} \cdot \frac{d^2R}{dV^2}$$

Avec, $V = \frac{1}{4}Na^3 = 2NR^3$, on obtient:

$$\rho = \frac{\alpha q^2 R_0}{18BR_0^4 + 2\alpha q^2}$$

Dans l'équation précédente pour calculer ρ on utilise les valeurs expérimentales de mesure du module de compression B et R_0 qui est lié au paramètre de la maille cristalline et déterminé par diffraction des rayons X. L'énergie totale s'écrit:

$$U_{\text{totale}} = -\frac{\alpha N q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

Le terme $-\frac{\alpha N q^2}{R_0}$ est l'énergie de Madelung, ρ est en général de l'ordre de $0,1 \times R_0$, l'énergie de Madelung est prépondérante dans l'énergie de cohésion. La faible valeur du rapport $\frac{\rho}{R_0}$ signifie que la répulsion a un gradient élevé et qu'elle agit à très courte distance.

Pour le chlorure de potassium KCl, avec trois chiffres significatifs dans le système CGS, on a:

- $B = 1,97 \cdot 10^{11} \text{ dynes.cm}^{-2}$

- $R_0 = 3,14 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

- $\alpha \approx 1,75$

$$\rho = 0,30 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\frac{U_{\text{totale}}}{N} = - \frac{1,75 \times (1,60 \cdot 10^{-19})^2}{3,14 \cdot 10^{-8}} \left(1 - \frac{0,30 \cdot 10^{-8}}{3,14 \cdot 10^{-8}} \right)$$

$$\frac{U_{\text{totale}}}{N} \approx -1,16 \cdot 10^{-11} \text{ erg} \approx -7,26 \text{ eV}$$

La valeur expérimentale pour KCl près de 0 K est $-7,397 \text{ eV}$, soit un écart relatif de l'ordre de 2%.

3. Energie de cohésion des cristaux moléculaires

On ne considère que les **cristaux moléculaires** les plus simples dans lesquels les entités constituantes sont des atomes de **gaz nobles** hormis l'hélium* (pour lequel les effets quantiques jouent un rôle crucial), le cas du **cristal moléculaire de CO₂** sera traité en TD). Les cristaux de gaz nobles sont des isolants transparents et sont faiblement liés. Les couches électroniques externes des atomes sont complètement remplies, et la **distribution** des **charges** électroniques dans l'atome libre a une **symétrie sphérique**.

Les atomes s'empilent de manière très dense leur structures cristallines sont cubiques à faces entrées. Dans leur état solide les atomes sont légèrement déformés par rapport à la configuration stable de couches complètes. Cette déformation comme il s'avère peut-être décrite par les interactions de van der Waals et représentée comme un faible potentiel attractif variant comme l'inverse de la distance interatomique à la puissance 6. C'est cette faible attraction qui assure la cohésion du solide. La répulsion des cœurs ioniques intervient pour déterminer la taille du solide à l'équilibre.

3.1 Energie potentielle d'interaction dans les cristaux de gaz neutres

3.1.1 Moment dipolaire induit

Considérons deux atomes A_1 et A_2 , d'un cristal de gaz neutre, séparés par une distance r . Si la distribution des charges était fixe l'interaction entre les atomes serait nulle et les atomes de gaz inertes ne pourraient manifester aucune cohésion et ne pourraient se condenser **ce qui est contraire à l'expérience**. A cause du mouvement des électrons il y aura à tout instant un moment électrique dipolaire \vec{p}_1 non nul qui produira au centre d'un atome situé à la distance r un champ électrique \vec{E} de valeur:

$$E = \frac{2p_1}{r^3}$$

Ce champ engendrera un moment dipolaire instantané \vec{p}_2 proportionnel au champ électrique \vec{E} qui lui a donné naissance, il existe alors une grandeur α appelée polarisabilité électronique (ou moment dipolaire par unité de champ) tel que:

$$\vec{p}_2 = \alpha \vec{E}$$
$$p_2 = \frac{2\alpha p_1}{r^3}$$



3.1.2 Interaction entre deux moments dipolaires

Le résultat classique de l'électrostatique pour l'énergie d'interaction* de deux dipôles de moments \vec{p}_1 et \vec{p}_2 séparés par la distance r est:

$$U_{at}(r) = \frac{\vec{p}_1 \vec{p}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{p}_1 \vec{r})(\vec{p}_2 \vec{r})}{r^5}$$

Comme les moments induit sont parallèles, on obtient comme énergie potentielle des moments dipolaires:

$$U_{at}(r) = -\frac{2p_1 p_2}{r^3}$$

*Démonstration complète dans le devoir 4

$$U_{at}(r) = -\frac{4\alpha p_1^2}{r^6}$$

Cette interaction est attractive connue sous le nom d'interaction de van der Waals, d'interaction de London, ou d'interaction dipôle-dipôle induite. On l'écrit:

$$U_{at}(r) = -\frac{C}{r^6}$$

C'est la principale interaction attractive dans les cristaux de gaz inertes et dans de nombreux cristaux moléculaires. La dépendance de $U_{at}(r)$ en r^6 entraîne un accroissement rapide de l'interaction aux courtes distances.

3.1.3 Interaction répulsive

Lorsque les deux atomes se rapprochent, leurs nuages électronique se chevauchent progressivement ce qui modifie l'énergie électrostatique du système. Pour des **distances** suffisamment **faibles** ($0,5 \text{ \AA} - 5 \text{ \AA}$) cette énergie est répulsive à cause du principe d'exclusion de Pauli. Les résultats expérimentaux pour les gaz inertes peuvent être représentés par un potentiel de répulsion empirique de la forme:

$$U_{ré} = \frac{D}{r_{12}^{12}}$$

3.1.4 Interaction totale

L'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes peut s'écrire:

$$U_T(r) = \frac{D}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

Cette expression est généralement écrite sous la forme:

$$U_T(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

σ et ε deux paramètres définis par:

$$4\varepsilon\sigma^6 = C$$
$$4\varepsilon\sigma^{12} = D$$

$U_T(r)$ est appelé potentiel de **Lennards-Jones**.

3.2 Paramètres du réseau à l'équilibre

On choisit un atome de référence i , on appelle R la distance entre atomes premiers voisins. On néglige l'énergie cinétique des atomes de gaz neutre, l'énergie de cohésion pour un cristal contenant N atomes:

$$U_{tot} = \frac{1}{2} \times N \times 4\varepsilon \times \left[\sum_{j>0} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \sum_{j>0} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$$U_{tot}(R)$$

$$= \frac{1}{2} \times N \times 4\varepsilon \times \left[\sum_{j>0} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_{j>0} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right]$$

Le terme $\frac{1}{2}$ a été introduit pour éviter de compter deux fois chaque paire d'atomes.

Pour la structure C.F.C on a:

$$\sum_{j>0} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{12} = 12,13188$$

$$\sum_{j>0} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^6 = 14,45392$$

Soit R_0 la distance à l'équilibre entre premiers proches voisins qui peut être déduite du paramètre de la maille C.F.C, on a:

$$\left(\frac{dU_{tot}}{dR} \right)_{R=R_0} = 0$$

Ce qui donne:

$$\frac{R_0}{\sigma} = 1,09$$

Ce rapport est **identique** pour tous les éléments possédant une structure **C.F.C.** Les valeurs expérimentales observées pour ce rapport dans le cas des gaz inertes sont:

Elément	Ne	Ar	Kr	Xe
$\frac{R_0}{\sigma}$	1,14	1,11	1,10	1,09

L'écart entre la valeur prévue de 1,09 et les valeurs expérimentales n'excède pas **4,6%** et peut être expliqué par des effets quantiques. On obtient l'énergie de cohésion des cristaux de gaz neutres au zéro absolu et à pression nulle:

$$U_{tot}(R) = 2N\varepsilon \left[12,13188 \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - 14,45392 \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right]$$

Pour $R = R_0$, on remplace le rapport $\frac{\sigma}{R_0}$ par $\frac{1}{1,09}$ ce qui donne:

$$U_{tot}(R_0) = -8,6N\varepsilon$$

Identique pour tous les gaz neutres lorsque l'énergie cinétique est supposée nulle. Les corrections quantiques y compris la contribution de l'énergie cinétique ont pour effet de réduire la valeur $U_{tot}(R_0)$ de 28%, 10%, 6% et 4% pour Ne, Ar, Kr et Xe respectivement.

4. Energie de cohésion des cristaux covalents et des métaux

- Les cristaux **covalents** et les **métaux** sont caractérisés par des distributions des électrons de valence considérablement différentes que ce soit dans les atomes isolés ou dans les ions isolés. Pour calculer l'énergie de cohésion on ne peut se limiter au calcul de l'énergie potentielle classique d'un ensemble d'atomes ou d'ions rangés dans une structure appropriée. En plus, le calcul doit prendre en compte la détermination des niveaux d'énergie des électrons de valence en présence du potentiel périodique des cœurs ioniques c'est-à-dire qu'il doit inclure le calcul de leur **structure de bandes d'énergie**.

● La liaison covalente est la classique paire d'électrons ou liaison homopolaire de la chimie* et tout particulièrement la chimie organique. C'est une liaison **forte** et très directionnelle. Par exemple la liaison entre deux atomes de carbone dans le diamant rapportée aux atomes neutres est 7,3 eV comparable en intensité à la liaison ionique, bien qu'elle agisse entre deux atomes neutres. Les électrons participant à la liaison ont des spins antiparallèles et tendent à être partiellement localisés entre les atomes liés. Le principe d'exclusion de Pauli, prévoit une répulsion entre atomes de couches complètes.

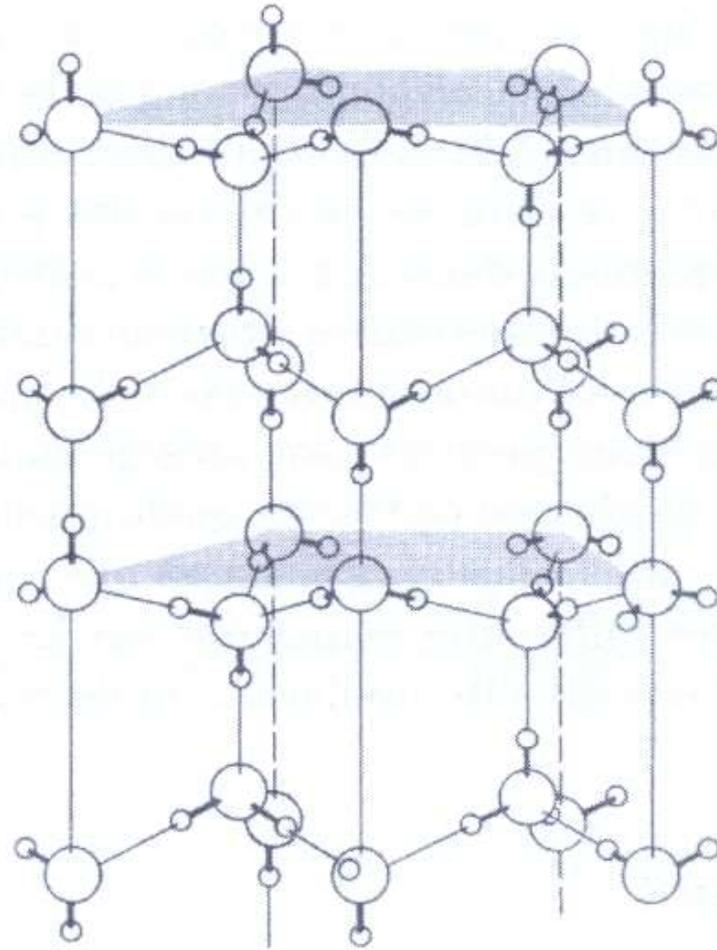
L. Pauling, the nature of chemical Bonds, 3è ed. Cornell university Press, Ithaca, New York, 1960.

● Si les couches ne sont pas remplies, l'interpénétration des nuages électroniques ne nécessite pas l'excitation d'électrons vers des niveaux d'énergie élevée. Par exemple aux éléments carbone C, silicium Si et germanium Ge il manque quatre électrons pour remplir leur couches externes, et, par conséquent, ces éléments peuvent subir une attraction accompagnée d'interpénétration des nuages électroniques. Il existe une suite continue de cristaux entre les limites ioniques et covalentes. En règle générale les atomes à couche presque complète (I,VII) et (II,VI) forment des cristaux ioniques tandis que les éléments des colonnes III, IV et V, forment des cristaux covalents.

● **Les métaux sont caractérisés par le fait que leurs électrons de conduction (électrons libres: un à deux électrons par atome) sont libres de se déplacer. L'interaction entre les atomes ionisés et les électrons de conduction, appelée liaison métalliques, fournit une grande part de l'énergie de liaison. L'énergie d'un cristal de métal alcalin est considérablement plus faible que celle d'un halogénure alcalin du fait que la liaison due à un électron de conduction pratiquement libre n'est pas très forte. Dans les métaux de transition, il peut y avoir des effets additionnels dus aux interactions entre les couches électroniques internes et de l'interaction de Van der Waals entre les ions.**

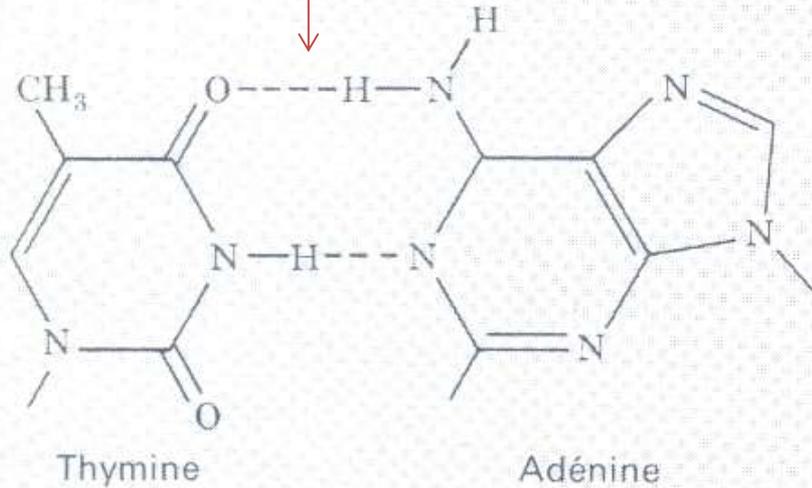
5. Cristaux à liaison hydrogène

Ils sont classés comme une **catégorie d'isolants**. L'hydrogène peut jouer un rôle différent de tout autre élément dans les structures cristallines à cause de son grand potentiel d'ionisation. Il peut être attiré fortement par deux atomes à la fois formant la liaison hydrogène entre ces atomes. Cette liaison est à caractère ionique car on ne la trouve qu'entre atomes électronégatifs. La liaison hydrogène est une part importante de l'interaction entre les molécules de H_2O et explique, conjointement à l'attraction électrostatique des dipôles électriques, les propriétés étonnantes de l'eau et de la glace.

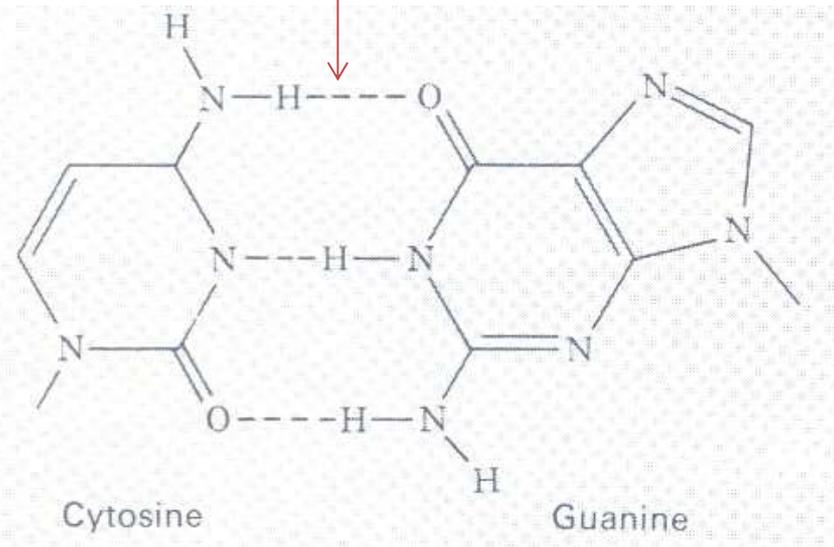


Structure cristalline de l'une des nombreuses phases de la glace. La glace est un exemple de solide où la liaison hydrogène joue un rôle crucial.

Liaison hydrogène



Liaison hydrogène



Molécules d'acides aminés avec liaison hydrogène

6. Rayons atomiques et ioniques

6.1 Rayon atomique

Le rayon atomique r_A peut-être défini comme correspondant à la distance du noyau à laquelle la probabilité de présence des électrons de valence est maximale. Le rayon r_A augmente dans une colonne avec le numéro atomique Z . Par contre, il diminue dans une même période, car la force d'attraction exercée par le noyau sur les électrons de valence augmente. Lorsque l'atome est lié à un autre atome, la disposition du nuage électronique est fortement modifiée par la liaison. Suivant la nature de celle-ci, on définit un rayon covalent, ionique ou métallique, plus à même d'expliquer ou de prévoir l'évolution des **distances interatomiques** et **l'énergie de liaison**.

6.2 Rayon ionique

Le nuage électronique entourant un atome n'a pas pour limite une sphère rigide. Par exemple la taille d'un atome sodium n'est pas la même s'il est libre, s'il est dans un métal, ou dans un cristal ionique.

Les distances entre les atomes dans les cristaux peuvent être mesurées avec une grande précision (cinq chiffres significatifs) par les méthodes de diffraction des rayons X. Dans un cristal ionique, les rayons ioniques sont définies de manière à ce que leurs sommes représentent les distances interatomiques dans les cristaux à la température ambiante.

6.3 Rayon covalent

Le rayon covalent est défini comme la demi-distance d'une liaison covalente entre deux éléments identiques au sein d'une molécule. Il s'agit ici du rayon impliqué dans les liaisons covalentes simples.

On observe dans le tableau de la classification périodique les mêmes périodicités que pour le rayon atomique, à savoir la décroissance des valeurs au niveau de chaque période ainsi qu'une augmentation relative lors du passage d'une période à une autre. On observe également un tassement des valeurs pour les éléments de transition.

6.4 Rayon de Van der Waals

Il s'agit du rayon qui détermine la position la plus favorable d'un atome par rapport à un autre, la distance adéquate où les potentiels répulsifs et attractifs des atomes s'équilibrent. Il est particulièrement utilisé pour modéliser comment les molécules organiques "s'approchent" les unes des autres.

<http://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/>