Université Mohammed V — *Année universitaire 2015-2016*
Faculté des Sciences -Rabat — *Sciences de la Matière Physique*
Département de Physique — *Semestre 5*

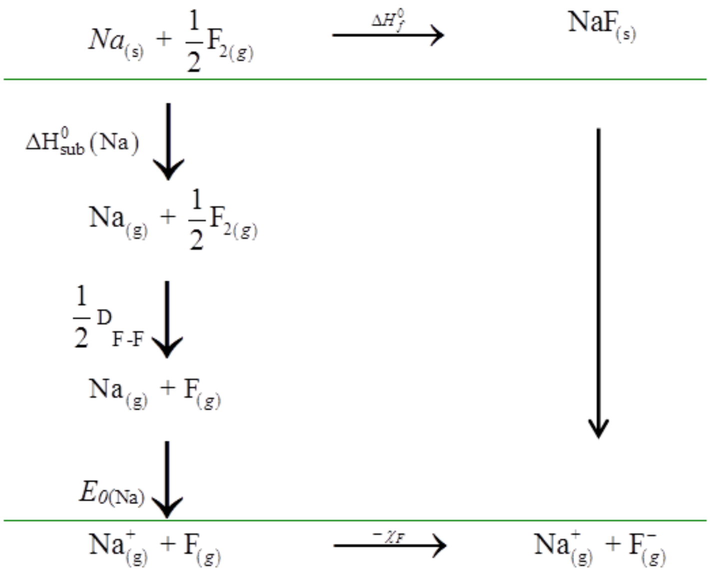
Module 30 - Physique des Matériaux I
Série 5 : Energie de cohésion
Correction du devoir 5

Exercice 3 : Energie de cohésion d'un cristal ionique : le fluorure de sodium NaF (Devoir 5)

1. Le fluorure de sodium cristallise dans le réseau c.f.c, les ions Na^+ occupent les sommets et les centres des faces les ions F^- occupent les milieux des arrêtes et le centre du cube soit tous les sites octaédriques coordinance (6/6).
2. Les solides ioniques sont des isolants (Chapitre 8: Théorie de Drude pour les métaux) les couches externes sont complètes, il n y a pas d'électrons libres.
3. Le paramètre de maille peut être calculé à partir de la formule:

$$a = \left(\frac{4 \times M}{d \times \rho_{eau} \times N_A}\right)^{\frac{1}{3}} = 463 \text{ pm}$$

4. Le cycle de Born-Haber (cours de thermochimie) est donné par :



$$E_c = -\Delta H_f^0(NaF) + \Delta H_s^0(Na) + \frac{1}{2}D_{F-F} + E_0(Na) - \chi_F$$

$$E_c = 569{,}0 + 109{,}0 + 76{,}5 + 496 - 332 = 918 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5.a.

$$U_{ij} = \lambda exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

Le signe + pour les charges de même signe et le signe − pour les charges de signes contraires.
5.b. La répulsion électronique étant limitée aux premiers voisins (de nombre z), l'énergie d'interaction d'un ion *i* avec tous les autres ions du cristal s'écrit :

$$U_i = z.\lambda.exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) + \sum_{j\neq i} \pm \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q^2}{p_{ij}R}$$

$$U_{totale} = NU_i = Nz\lambda.exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) + \left(\sum_{j\neq i} \pm \frac{1}{p_{ij}}\right)\frac{Nq^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

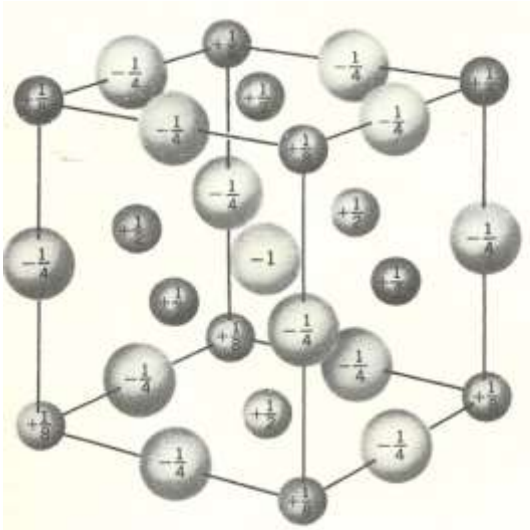
$$U_{totale} = Nz\lambda.exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \left(\sum_{j\neq i} \mp\frac{1}{p_{ij}}\right)\frac{Nq^2}{4\pi\varepsilon_0 R} = N\left[z\lambda exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q^2}{R}\right]$$

Avec:

$$\alpha = \sum_{j\neq i}\frac{\mp 1}{p_{ij}}$$

est la constante de Madelung du cristal.

6. Calcul de la constante de Madelung.



Dans la structure ci-dessus on prend comme ion de référence l'ion négatif situé au centre du cube, ses plus proches voisins sont six ions positifs situés à $p = 1$, douze ions négatifs à $p = \sqrt{2}$ et huit ions positifs situés à $p = \sqrt{3}$. La contribution du premier cube s'écrit :

$$\alpha_1 = +\frac{6\times\frac{1}{2}}{1} - \frac{12\times\frac{1}{4}}{\sqrt{2}} + \frac{8\times\frac{1}{8}}{\sqrt{3}} = 1{,}456$$

Note: Faites attention aux signes!

b. La contribution du deuxième cube entourant le premier vaut $\alpha_2 = 0{,}295$. On en déduit :

$$\alpha_s = \alpha_1 + \alpha_2 = 1{,}75$$

c. On calcule l'écart relatif :

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = 0{,}14\%$$

On peut conclure que l'essentiel de la contribution à la constante de Madelung provient des deux premiers cubes.

7. D'après la question **5.b** on a :

$$U_{totale} = N\left[z\lambda exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q^2}{R}\right]$$

Soit R_0 la distance à l'équilibre, donc :

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

On calcule la dérivée :

$$\frac{dU_{totale}}{dR} = N\left[-\frac{z\lambda}{\rho}exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) + \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R^2}\right]$$

$$\left(\frac{dU_{totale}}{dR}\right)_{R=R_0} = N\left[-\frac{z\lambda}{\rho}exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) + \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R^2}\right]_{R=R_0} = 0$$

$$-\frac{z\lambda}{\rho}exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right)+\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^2}=0$$
$$\frac{z\lambda}{\rho}exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right)=\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^2}$$
On remplace le terme exponentielle dans l'expression de $U_{totale}(R_0)$ à partir du calcul précédent ce qui donne :
$$U_{totale}(R_0)=N\left[z\lambda exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right)-\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q^2}{R_0}\right]=N\left[\frac{\alpha\rho}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q^2}{R_0^2}-\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q^2}{R_0}\right]=-\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0}\left(1-\frac{\rho}{R_0}\right)$$
Puisque $q = e$;
$$U_{totale}(R_0)=-\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0}\left(1-\frac{\rho}{R_0}\right)$$
La connaissance du rapport $\frac{\rho}{R_0}$ permet de calculer la valeur de l'énergie U_{totale}.

8.a Le module de compression extrapolé au zéro absolu est donné par :
$$B=\left(V\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V=V_0}=V_0\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V=V_0}$$
Effectuons une analyse dimensionnelle du module de compression :
$$[B]=M.L^{-1}T^{-2}$$
Le module de compression est homogène à une pression. L'énergie est une fonction de R, pour calculer la dérivée il faut utiliser les fonctions composées. Le volume du cristal est :
$$V=2NR^3$$
En effet :
Le volume d'un cube es a^3 dans lequel il y a 4 groupements NaF. Dans la maille élémentaire il y un seul NaF qui occupe le volume $\frac{a^3}{4}$, puisqu'on a N molécules NaF, le volume total est:
$$V=N\frac{a^3}{4}=N.\frac{1}{4}(2R)^3=2NR^3$$
$$R=\left(\frac{V}{2N}\right)^{\frac{1}{3}}$$
On calcule d'abord :
$$\frac{dU}{dV}=\left(\frac{dU}{dR}\right)\times\left(\frac{dR}{dV}\right)$$
$$\frac{d^2U}{dV^2}=\frac{d}{dV}\left(\frac{dU}{dR}\times\frac{dR}{dV}\right)$$
$$\frac{d^2U}{dV^2}=\frac{d^2U}{dR^2}\times\left(\frac{dR}{dV}\right)^2+\frac{dU}{dR}\times\frac{d^2R}{dV^2}$$
Au zéro absolu, le cristal est en équilibre c'est-à-dire R = R_0,
$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V=V_0}=\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R=R_0}\times\left(\frac{dR}{dV}\right)^2_{R=R_0}+\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R=R_0}\times\left(\frac{d^2R}{dV^2}\right)_{R=R_0}$$
$$\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R=R_0}=0$$
On calcule chaque terme séparément:
$$U_{totale}=N\left[z\lambda exp\left(-\frac{R}{\rho}\right)-\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q^2}{R}\right]$$
$$\frac{dU_{totale}}{dR}=N\left[-\frac{z\lambda}{\rho}exp\left(-\frac{R}{\rho}\right)+\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R^2}\right]$$

$$\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right) = N\left[\frac{z\lambda}{\rho^2}exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{2\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R^3}\right]$$

$$\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R=R_0} = N\left[\frac{z\lambda}{\rho^2}exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) - \frac{2\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^3}\right]$$

$$\frac{z\lambda}{\rho}exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) = \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^2}$$

$$\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R=R_0} = N\left[\frac{1}{\rho}\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^2} - \frac{2\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^3}\right] = N\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^3}\left[\frac{R_0}{\rho} - 2\right]$$

$$R = \left(\frac{V}{2N}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad \frac{dR}{dV} = \frac{1}{6NR^2}$$

$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V=V_0} = \left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R=R_0} \times \left(\frac{dR}{dV}\right)^2_{R=R_0}$$

$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V=V_0} = N\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^3}\left[\frac{R_0}{\rho} - 2\right] \times \frac{1}{36N^2R_0^4}$$

$$(V)_{R=R_0} = V_0 = 2NR_0^3$$

$$q = e$$

On remplace chaque terme par sa valeur:

$$B = V_0\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V=V_0} = \frac{1}{18}\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^4}\left(\frac{R_0}{\rho} \ - 2\right)$$

b. On a B= 4,65 10^{11} dynes.cm^{-2}

$$\frac{R_0}{\rho} = 4\pi\varepsilon_0\frac{18R_0^4 B}{\alpha q^2} \ + 2$$

Remarque: 1 dyne.cm^{-2} = 0,1 pascal

$$\frac{R_0}{\rho} = \frac{1}{8{,}99\ 10^9}\ \frac{18 \times (2{,}315\ 10^{-10})^4 \times 4{,}65\ 10^{10}}{1{,}747565 \times (1{,}60\ 10^{-19})^2} + 2$$

On peut alors déduire la valeur du rapport:

$$\frac{R_0}{\rho} = 7{,}98$$

c. Calcul de U_{totale}.

$$U_{totale}(R_0) = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0}\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

$$U_{totale}(R_0) = -8{,}99\ 10^9 \times \frac{6{,}02\ 10^{23} \times 1{,}747565 \times (1{,}60\ 10^{-19})^2}{2{,}315\ 10^{-10}} \times \left(1 - \frac{1}{7{,}98}\right)$$

$$U_{totale}(R_0) = -915\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$$

L'énergie de cohésion est :

$$E_{cohésion} = -U_{totale} = 915\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$$

9. La valeur expérimentale est :

$$E_{expérimentale} = 216\ \mathrm{kcal.mol^{-1}} = 903\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{915 - 903}{903} = 1{,}3\%$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{918 - 903}{903} = 1{,}7\%$$

Les résultats obtenus confirment sans ambiguïté la validité du modèle.