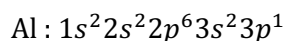
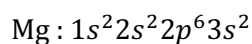
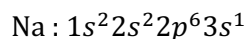


## Corrigé exercice 10

### ÉTUDE COMPARATIVE DE QUELQUES STRUCTURES CRISTALLINES

1) Le sodium, le magnésium et l'aluminium sont les trois premiers éléments de la troisième période de la classification périodique. Leurs configurations électroniques sont donc :

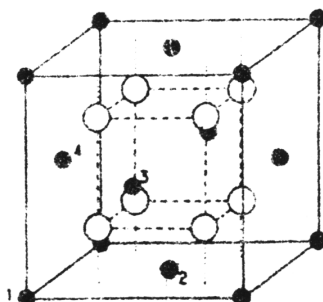


Après leur avoir retiré respectivement les 1, 2 ou 3 électrons de valence, on s'aperçoit que :

les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  ont la même configuration électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6$  ; on dit qu'ils sont **isoélectroniques**.

La seule différence entre ces trois entités est donc la charge du noyau : le numéro atomique  $Z$  augmente en effet à chaque fois d'une unité lorsqu'on passe de Na à Mg puis à Al. Les électrons externes ressentent ainsi la même répulsion de la part des autres électrons, mais une attraction de plus en plus forte de la part du noyau... d'où la diminution de rayon observée.

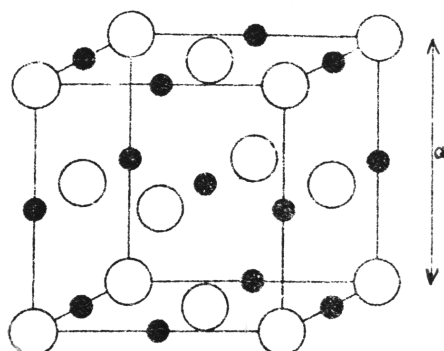
2)  $\text{Na}_2\text{O}$  : voir schéma ci-dessous, où **les points noirs sont les ions  $\text{O}^{2-}$  et les blancs les ions  $\text{Na}^+$**  :



Les ions  $\text{Na}^+$  sont dans les interstices tétraédriques du réseau CFC des  $\text{O}^{2-}$ . Les interstices tétraédriques sont formés par un sommet du cube et chacun des trois centres de faces voisins ; ils sont donc **au centre de chacun des huit « petits cubes » (huitièmes du cube)**. Il y a donc 8 ions  $\text{Na}^+$  par maille. Comme les ions  $\text{O}^{2-}$  sont aux nœuds d'un réseau CFC, il y en a 4 par maille. On retrouve donc bien une stœchiométrie  $\text{Na}_2\text{O}$  pour l'oxyde de sodium.

Si on se réfère à la structure de la fluorine ( $\text{CaF}_2$ ), que l'on trouve dans le document sur les cristaux ioniques, on voit que c'est la même, à condition **d'inverser le rôle de l'anion et du cation**. C'est pourquoi on parle de structure antifluorine pour  $\text{Na}_2\text{O}$ .

3)  $\text{MgO}$  : Structure type NaCl ; on reproduit donc le dessin du document et on change la légende... En blanc, les anions  $\text{O}^{2-}$  ; en noir, les cations  $\text{Mg}^{2+}$  :



4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : les ions  $\text{O}^{2-}$  sont prétendus former un réseau hexagonal compact. Attention à bien voir ce que cela signifie : comme il s'agit d'anions, il n'y a pas contact entre eux, puisque le modèle ionique prévoit une tangence entre anions et cations. On comprendra donc la description comme : « les ions  $\text{O}^{2-}$  se trouvent aux mêmes positions que s'ils formaient un empilement hexagonal compact. » On retrouve ces positions dans l'exercice sur le magnésium.

La maille élémentaire des  $\text{O}^{2-}$  est donc :

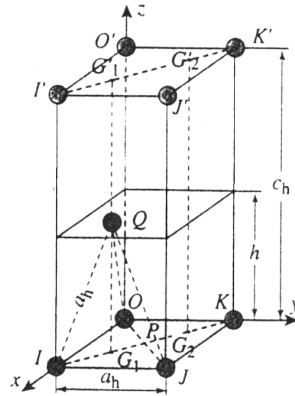
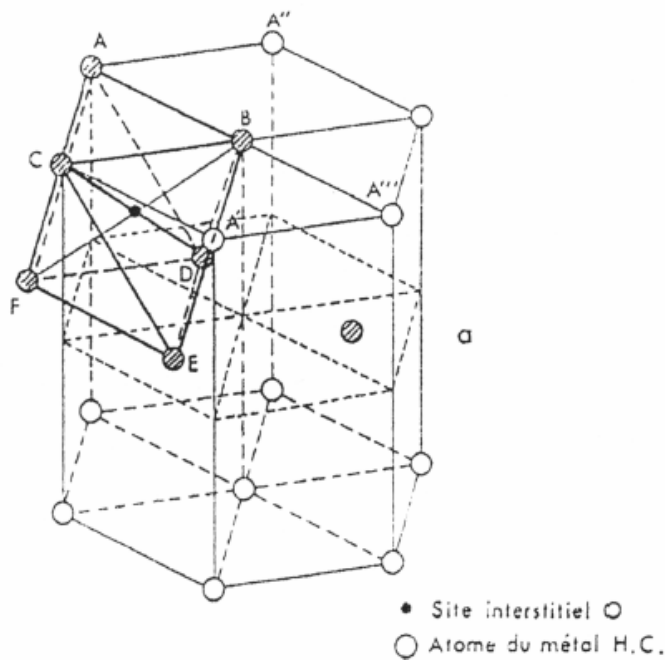


Figure : position des ions  $\text{O}^{2-}$

Les interstices octaédriques se trouvent entre les couches A et B de l'empilement compact, au-dessus des dépressions formées par trois atomes et non surmontées d'un atome :



Maille HC ; site interstitiel octaédrique.

Dans la maille prisme droit à base losange, il y en a **deux**, situés sur la droite  $G_2G'_2$  aux cotes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ . Les sphères OJK forment en effet une dépression « non occupée » de la couche A.

Les deux tiers des sites octaédriques sont occupés, soit  $\frac{2}{3} \times 2 = \frac{4}{3}$  d'ions  $\text{Al}^{3+}$  par maille.

Comme il y a 2 ions  $\text{O}^{2-}$  par maille, le rapport des stœchiométries O/Al est de  $2/(4/3)$  soit  $3/2$ , d'où la formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

5) Dans  $\text{Na}_2\text{O}$  :  $c_{\text{O}^{2-}} = 8$  ;

dans  $\text{MgO}$  :  $c_{\text{O}^{2-}} = 6$  ;

et dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $c_{\text{O}^{2-}} = 4$ . En effet, dans ce dernier cas, un ion  $\text{O}^{2-}$  est en contact avec le centre de six sites octaédriques (trois au-dessus et trois au-dessous de sa couche) mais seulement  $2/3$  sont occupés

par des  $\text{Al}^{3+}$ .

6) Dans  $\text{Na}_2\text{O}$ , la tangence se fait selon la grande diagonale puisque  $\text{Na}^+$  est au centre d'un petit cube. Donc  $\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_{\text{Na}^+} + R_1$ . Le rayon de  $\text{O}^{2-}$  vaut donc :

$$R_1 = 128 \text{ pm}$$

Dans  $\text{MgO}$ , la tangence se fait selon une arête, donc  $\frac{a}{2} = R_{\text{Mg}^{2+}} + R_2$ . Le rayon de  $\text{O}^{2-}$  vaut donc :

$$R_2 = 126 \text{ pm}$$

Pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'énoncé donne la longueur de l'arête du losange de base, c'est-à-dire la distance  $a = \text{OK} = \text{OQ}$ .

Soit R le point translaté de Q tel que  $\overline{\text{QR}} = \overline{\text{OK}}$ . OKRQ est un carré d'arête  $a$  dont le centre est le centre de l'interstice octaédrique. La tangence anion-cation s'exprime donc par :  $\frac{a\sqrt{2}}{2} = R_{\text{Al}^{3+}} + R_3$ . Le rayon de  $\text{O}^{2-}$  vaut donc :

$$R_3 = 124 \text{ pm}$$

Les rayons observés sont proches mais pas identiques. Le rayon d'un ion dépend de sa coordinence. Plus la coordinence est faible, plus les liaisons sont **directionnelles** ; on peut alors penser qu'elles possèdent alors davantage de caractère covalent, d'où l'interpénétration des nuages électroniques et la diminution du rayon.

7) Plus le cation est petit, plus il est polarisant, plus il déforme le nuage électronique de  $\text{O}^{2-}$ , ce qui a pour effet de rendre les liaisons plus directionnelles, plus covalentes. Le caractère ionique diminue donc dans la série  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ceci est compatible avec la baisse de la différence d'électronégativité  $\chi(\text{O}) - \chi(\text{M})$  dans cette série.

Une manifestation expérimentale de l'évolution du caractère ionique vs. caractère covalent est la solubilité dans l'eau :  $\text{Na}_2\text{O}$  y est très soluble,  $\text{MgO}$  très peu soluble,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  quasi insoluble.