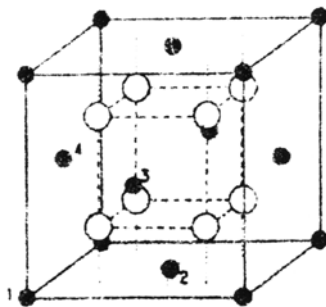


Corrigé exercice 10

ÉTUDE COMPARATIVE DE QUELQUES STRUCTURES CRISTALLINES

1) Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6$ pour tous les ions de la série. Les effets électroniques sont donc les mêmes et seule varie la charge du noyau, qui augmente avec Z . Le rayon ionique diminue donc nettement de Na^+ à Al^{3+} , car les électrons ressentent une attraction plus forte de la part du noyau.

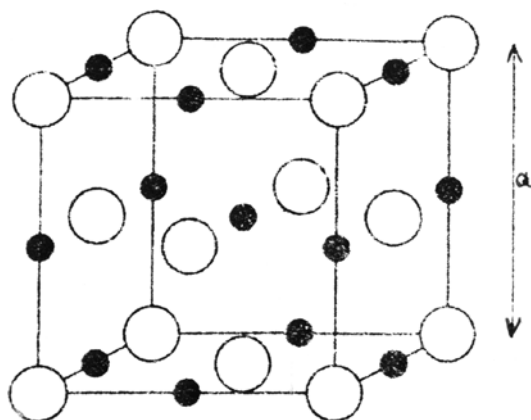
2) Na_2O : voir schéma ci-dessous, où **les points noirs sont les ions O^{2-} et les blancs les ions Na^+** :



Les ions Na^+ sont dans les interstices tétraédriques du réseau CFC des 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 Na^+ par maille. Comme les ions O^{2-} sont aux nœuds d'un réseau CFC, il y en a 4 par maille. On retrouve donc bien une stœchiométrie Na_2O pour l'oxyde de sodium.

Si on se réfère à la fluorine (CaF_2), on voit que la structure est la même, à condition d'inverser le rôle de l'anion et du cation. C'est pourquoi on parle de structure antifluorine pour Na_2O .

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



4) Al_2O_3 : les ions 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 (et le bon sens !) prévoit une tangence entre anions et cations. On comprendra donc la description comme : « les ions 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 O^{2-} est donc :

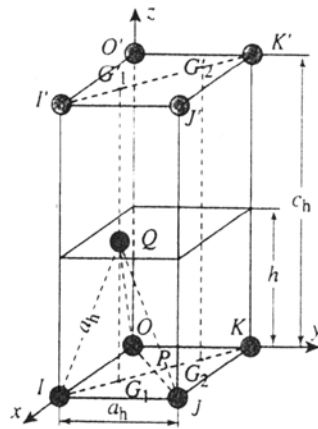
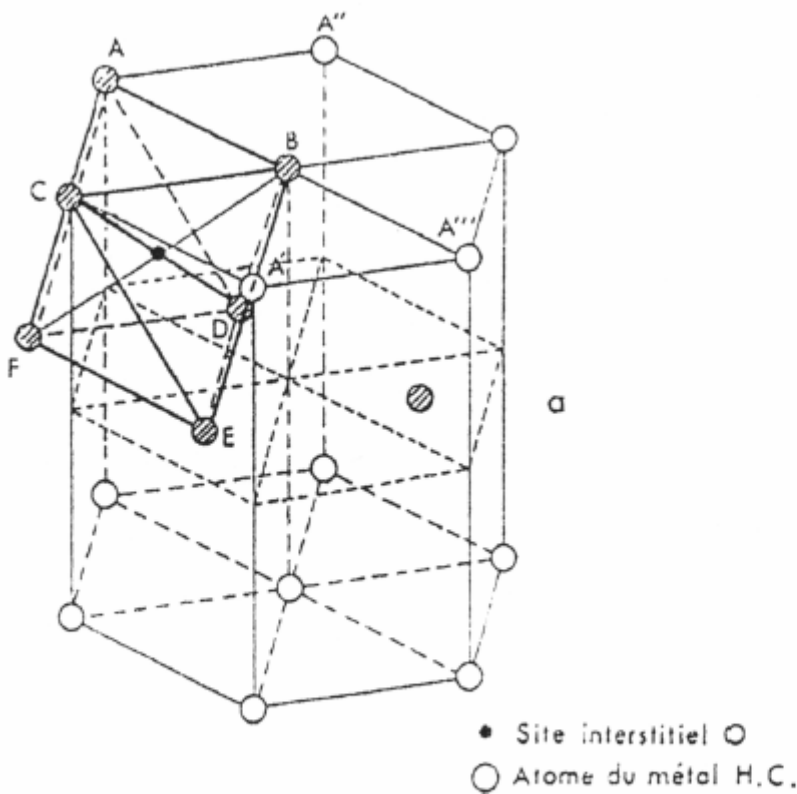


Figure : position des ions O^{2-}

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

Comme il y a 2 ions O^{2-} par maille, le rapport des stœchiométries O/Al est de $2/(4/3)$ soit $3/2$, d'où la formule Al_2O_3 .

5) Dans Na_2O : $c_{O^{2-}} = 8$;

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

et dans Al_2O_3 : $c_{O^{2-}} = 4$. En effet, dans ce dernier cas, un ion 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 Al^{3+} .

6) Dans Na_2O , la tangence se fait selon la grande diagonale puisque Na^+ est au centre d'un petit cube. Donc $\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_{\text{Na}^+} + R_1$. Le rayon de O^{2-} vaut donc :

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

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

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

Pour Al_2O_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 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** ; 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 O^{2-} , ce qui a pour effet de rendre les liaisons plus directionnelles, plus covalentes. Le caractère ionique diminue donc dans la série Na_2O , MgO , Al_2O_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 est la solubilité dans l'eau : Na_2O y est très soluble, MgO très peu soluble, Al_2O_3 quasi insoluble.