

Maîtrise de Chimie
Liaison Chimique dans le Solide
Cours de Mr M. HENRY

Les questions peuvent être traitées dans n'importe quel ordre.

Le composé NaNO_2 est un composé ferroélectrique stable en dessous de 163°C (groupe spatial $\text{Im}2\text{m}$) avec les coordonnées atomiques suivantes: $\text{Na}(0, 0.58814, 0)$; $\text{N}(0, 0.12244, 0)$ et $\text{O}(0, 0, 0.19620)$. Au dessus de 166°C le composé devient paraélectrique avec un groupe spatial Immm . Les phases ferroélectrique et paraélectrique appartiennent-elles au même système cristallin? Les deux groupes ont-ils le même ordre? Identifiez tous les éléments de symétrie du groupe $\text{Im}2\text{m}$ et donnez leurs expressions analytiques. En déduire le symbole complet du groupe. Trouver la nature, le nombre et la multiplicité de toutes les positions particulières et en déduire le nombre de motifs NaNO_2 par maille élémentaire. Donnez la distance N-O en Å et l'angle O-N-O en degré sachant que $a = 3.518 \text{ \AA}$, $b = 5.535 \text{ \AA}$ et $c = 5.382 \text{ \AA}$. Analysez le diagramme d'OM de l'ion nitrite à partir de sa structure de Lewis. Discutez de l'origine des bandes centrées sur -10 eV , -7 eV , -1 eV , $+3 \text{ eV}$ et $+10 \text{ eV}$. Identifiez les bandes provenant du recouvrement π entre les orbitales p de l'oxygène et de l'azote. Pour quelle raison les bandes situées en dessous du niveau de Fermi sont-elles très peu dispersées? Identifiez les bandes provenant des atomes de sodium et précisez la nature des orbitales utilisées pour le calcul. Pour ce qui concerne la conduction du courant électrique NaNO_2 aura-t-il un comportement métallique, semi-conducteur ou isolant? Quelle sera la couleur d'un monocristal de NaNO_2 ?

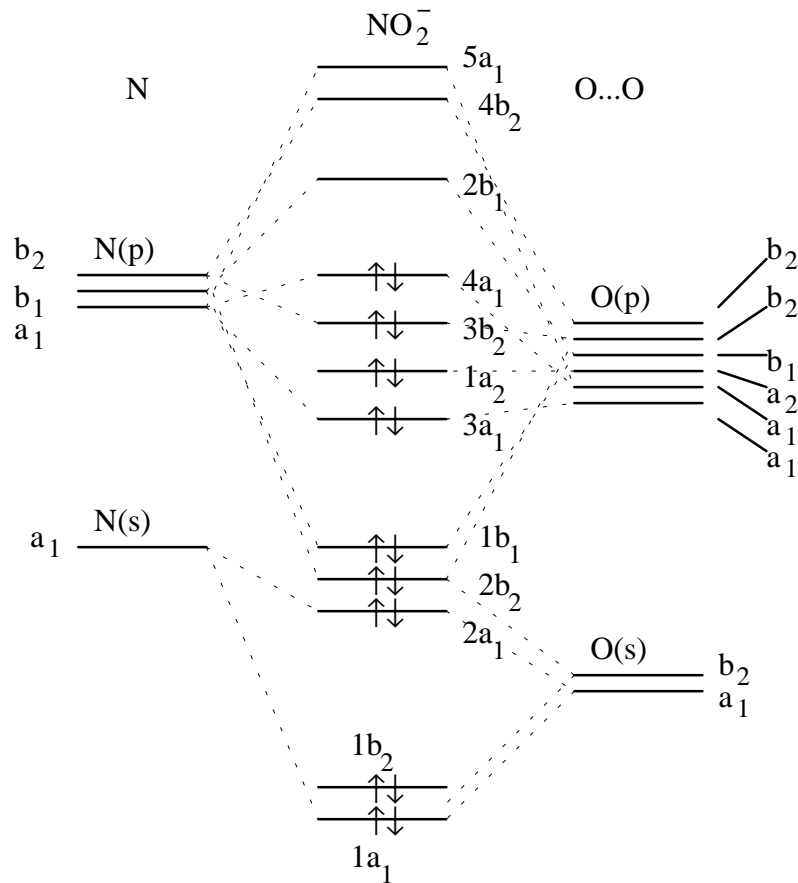
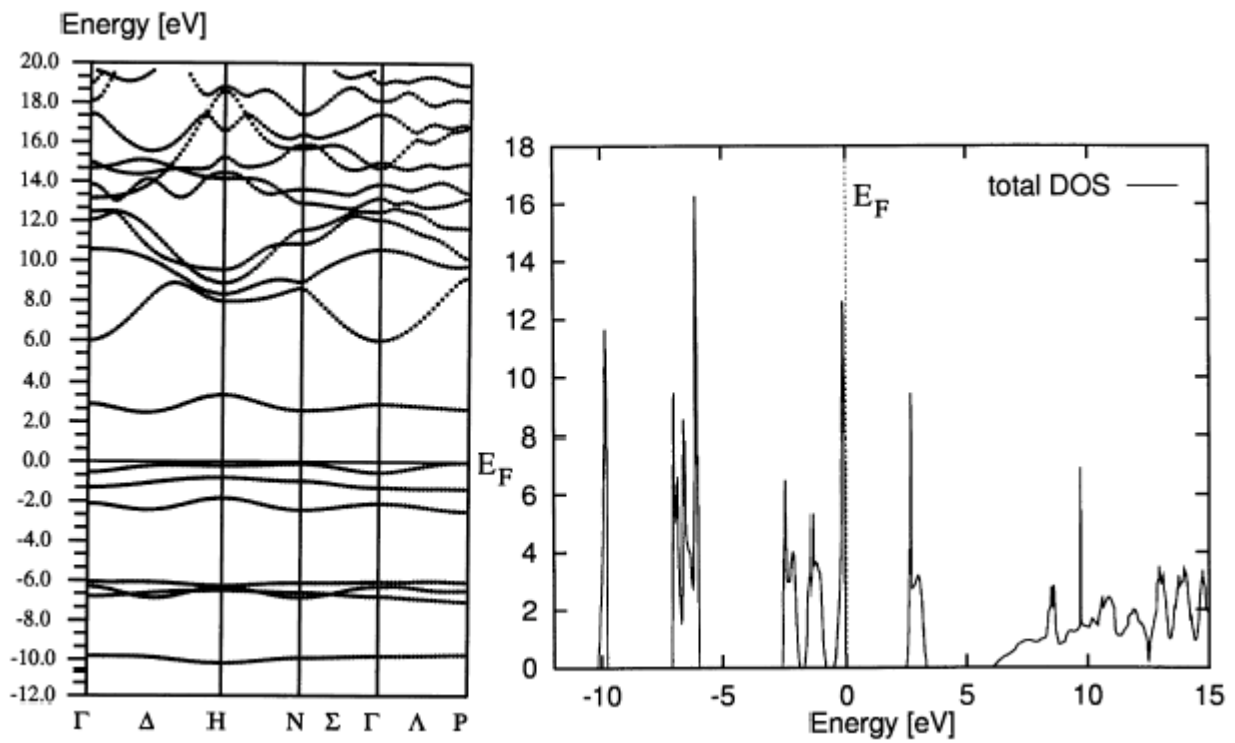


Diagramme d'OM de l'ion nitrite NO_2^-



Structure de bande (gauche) et densité d'états (droite) du composé NaNO_2 dans sa phase ferroélectrique. La ligne en pointillé indique le niveau de Fermi E_F .

Corrigé de la session d'entraînement

1) $Im2m$ et $Immm \Rightarrow 222 \Rightarrow 3$ éléments d'ordre 2 \Rightarrow système orthorhombique

$$\text{Ordre}(Im2m) = 2(m) \times 2(2) \times 2(I) = 8$$

$$\text{Ordre}(Immm) = 2(m) \times 2(m) \times 2(m) \times 2(I) = 16$$

Identité E ($x,y,z \rightarrow x,y,z$) et Axe 2 // y @ (0,0,0): $x,y,z \rightarrow -x,y,-z$

Miroir m \perp a et miroir m \perp b:

$$x,y,z \rightarrow -x,y,z \Rightarrow m @ 0,y,z$$

$$x,y,z \rightarrow x,y,-z \Rightarrow m @ x,y,0$$

$$I \text{ et } E \Rightarrow t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}): x,y,z \rightarrow \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$$

$$I \text{ et } m \perp a: x,y,z \rightarrow \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z \Rightarrow n(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) @ \frac{1}{4}, y, z$$

$$I \text{ et } 2: x,y,z \rightarrow \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z \Rightarrow 2(0, \frac{1}{2}, 0) @ \frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$$

$$I \text{ et } m \perp c: x,y,z \rightarrow \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z \Rightarrow n(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) @ x, y, \frac{1}{4}$$

Symbole complet: $I.m(n).2(2_1).m(n)$

Quatre positions particulières:

$$\text{Axe } 2: (0,y,0) \rightarrow (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}) \quad \text{multiplicité } 2$$

$$\text{Axe } 2: (0,y,\frac{1}{2}) \rightarrow (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, 0) \quad \text{multiplicité } 2$$

$$\text{Miroir } m: (x,y,0) \rightarrow (-x,y,0) \quad (\frac{1}{2}, +x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}) \quad (\frac{1}{2}, -x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}) \quad \text{multiplicité } 4$$

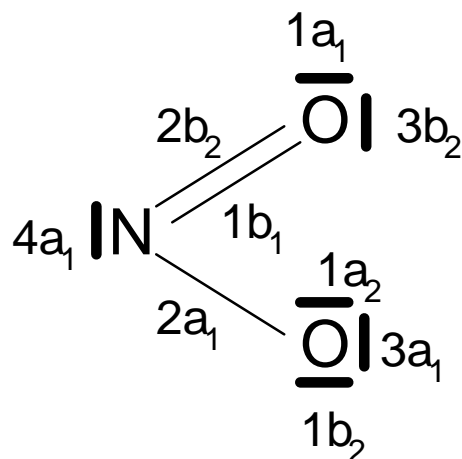
$$\text{Miroir } m: (0,y,z) \rightarrow (0,y,-z) \quad (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z) \quad (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z) \quad \text{multiplicité } 4$$

Sodium et azote en $(0,y,0) \Rightarrow 2Na$ et $2N$, oxygène en $(0,y,z) \Rightarrow 4O \Rightarrow (NaNO_2) \times 2$ soit $Z = 2$

$$d(N-O) = [(0,12244 \times 5,535)^2 + (0,1962 \times 5,382)^2]^{1/2} = 1,2547 \text{ \AA}$$

$$d(O-O) = 2 \times 0,1962 \times 5,382 = 2,1119 \text{ \AA}$$

$$d^2(O-O) = 2 \times d^2(S-O)[1 - \cos \theta(O-S-O)] \Rightarrow \theta(O-S-O) = 114,62^\circ$$



Bande à -10 eV \Rightarrow Niveaux de cœur $1a_1$ et $1b_2$

Bande à -7 eV \Rightarrow 2 Liaisons $\sigma(\text{N-O})$: $2a_1$ et $2b_2$ et 1 liaison $\pi(\text{N-O})$: $1b_1$

Bande à -1 eV \Rightarrow 4 doublets non liants: $3a_1$, $3b_2$, $1a_2$ et $4a_1$

Bande à $+3$ eV \Rightarrow 1 Liaisons $\pi^*(\text{N-O})$: $2b_1$

Bande à $+10$ eV \Rightarrow 2 Liaisons $\sigma^*(\text{N-O})$: $5a_1$ et $4b_2$

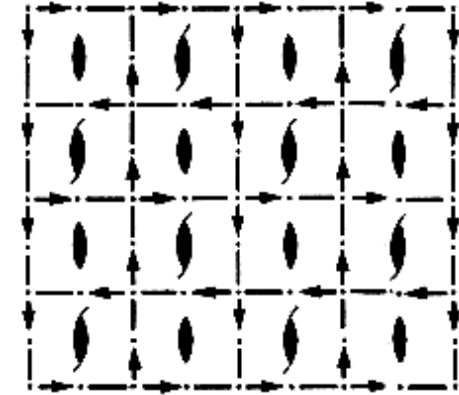
Bandes très peu dispersées \Rightarrow liaison ionique entre Na^+ et NO_2^-

21 bandes visibles = 12 + 9 bandes dispersées (3s, 3p et 3d du sodium)

Gap $\sim +3$ eV \Rightarrow composé incolore mais possibilité de semi-conduction par irradiation UV ou dopage.

Groupe spatial Fdd2 #43 ou Fd.d.2(2₁) et ordre = 16
 (système orthorhombique)

⇒ Générateurs $F \equiv A \oplus B \oplus C \oplus 2$ miroirs diamant:



- * Miroir $d(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \perp a @ 0, y, z \Leftrightarrow -x, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}+z$
- * Miroir $d(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}) \perp b @ x, 0, z \Leftrightarrow \frac{1}{4}+x, -y, \frac{1}{4}+z$
- * $(d \perp a) \oplus (d \perp b) \Rightarrow \frac{1}{4}-x, \frac{3}{4}-y, \frac{1}{2}+z \Leftrightarrow$ axe $2_1 // c @ \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, z$
- * $2_1 \oplus A(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \Rightarrow \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-y, z \Leftrightarrow$ axe $2 // c @ \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, z$
- * $2_1 \oplus B(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \Rightarrow \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}-y, z \Leftrightarrow$ axe $2 // c @ \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, z$
- * $2_1 \oplus C(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \Rightarrow \frac{3}{4}-x, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{2}+z \Leftrightarrow$ axe $2_1 // c @ \frac{3}{8}, \frac{1}{8}, z$
- * $(d \perp a) \oplus A(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \Rightarrow -x, \frac{3}{4}+y, \frac{3}{4}+z \Leftrightarrow$ miroir $d(0, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) \perp a @ 0, y, z$
- * $(d \perp b) \oplus A(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \Rightarrow \frac{1}{4}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}+z \Leftrightarrow$ miroir $d(\frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4}) \perp b @ x, \frac{1}{4}, z$
- * $(d \perp a) \oplus B(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \Rightarrow \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}+y, \frac{3}{4}+z \Leftrightarrow$ miroir $d(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) \perp a @ \frac{1}{4}, y, z$
- * $(d \perp b) \oplus B(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \Rightarrow \frac{3}{4}+x, -y, \frac{3}{4}+z \Leftrightarrow$ miroir $d(\frac{3}{4}, 0, \frac{3}{4}) \perp b @ x, 0, z$
- * $(d \perp a) \oplus C(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \Rightarrow \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}+y, \frac{1}{4}+z \Leftrightarrow$ miroir $d(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) \perp a @ \frac{1}{4}, y, z$
- * $(d \perp b) \oplus C(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \Rightarrow \frac{3}{4}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{4}+z \Leftrightarrow$ miroir $d(\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4}) \perp b @ x, \frac{1}{4}, z$

Une seule position particulière sur l'axe $2 // c$ de multiplicité 8