

# Fiche 1

## La liaison ionique

### Ressources utilisées

- BONARDET, l'indispensable en liaison chimique
- BOTTIN, MALLET, tome 2
- Fiche de M. LECONTE sur la liaison ionique
- Voir HOUSECROFT, p. 171, pour une approche de l'énergie réticulaire
- FLEMING pour la définition du degré d'ionicité

### Introduction

**Pédagogie** Leçon placée en niveau L3 car elle nécessite d'avoir un certain recul sur les notions vues en L1 de solides ioniques et les notions de L2 sur les complexes (de métaux de transition).

Les pré-requis sont les suivants :

- Liaison dans les solides métalliques
- Propriétés des solides (métallique, ionique)
- Complexes de métaux de transition
- Électromagnétisme

Au cours de votre cursus, vous avez rencontré différents types de liaison. La première liaison à laquelle le chimiste pense est la liaison covalente : elle semble régir la cohésion des molécules et la cohésion de certains solides, notamment les solides métalliques. Cependant, vous savez déjà que la liaison covalente n'est initialement définie qu'entre deux atomes identiques, donc avec une différence d'électro-négativité nulle. Pourtant, ce n'est pas le cas le plus fréquent, et la différence d'électro-négativité entre deux atomes amène à prendre en compte les interactions électrostatiques qui peuvent exister entre les atomes, voire ions...

Aujourd'hui, nous allons revenir sur le caractère ionique d'une liaison en chimie du solide (solides ioniques). Il s'agit d'abord de décrire la limite opposée à la liaison covalente : la liaison ionique comme interaction entre deux ions.

## 1.1 La liaison ionique

### 1.1.1 Définition et cadre d'étude

Une liaison ionique (IUPAC) est une liaison entre atomes possédant une grande différence d'électro-négativité. Au sens strict, il s'agit de l'interaction électrostatique entre un cation et un anion.

**Exemple** *tiré du* BONARDET, si l'on plonge un petit morceau de sodium enflammé dans du chlore gazeux, il y a formation de fumée blanche constituée de très fines particules de chlorure de sodium.

L'électro-négativité du sodium est de 0.9, contre 3.1 pour le chlore ; la différence d'électro-négativité est donc de 2.2, elle est forte. Dans ce cas, comme pour d'autres, le sodium perd donc facilement l'électron de sa couche 3s, pour donner un cation  $\text{Na}^+$  (donc à sous-couche 3s vide) et le chlore capte facilement un électron pour former l'anion  $\text{Cl}^-$  pour lequel la sous-couche 3p est entièrement remplie. La couche externe des ions est alors analogue à celle des gaz rares et possède une densité électronique à symétrie sphérique.

**Remarque** Typiquement, on parlera de liaison ionique dans les solides lorsque la différence d'électro-négativité sera supérieure à 1.5/1.7.

Par ailleurs, les ions possédant une densité électronique sphérique, la liaison est adirectionnelle, contrairement à une liaison covalente (liaison par recouvrement).

### 1.1.2 Modèle limite et réalité chimique

En réalité, une liaison est rarement totalement ionique, le modèle présenté précédemment est un cas limite, mais qui décrit correctement la liaison dans de nombreux cas, en particulier quand la différence d'électro-négativité est forte.

Dans le domaine de la chimie du solide, il est alors intéressant de quantifier le caractère ionique et le caractère covalent de la liaison en jeu dans l'étude. Cela se fait à l'aide du degré d'ionicté :

$$\%_i = 1 - \exp\left(-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}\right). \quad (1.1)$$

**Remarque** La quantification du caractère ionique est un enjeu dans plusieurs domaines de la chimie ; on pourra par exemple s'y intéresser aussi dans le cadre de l'étude des complexes de métaux de transition.

En effet, lorsqu'on étudie l'approche des ligands et du cation métallique, la liaison, décrite dans la théorie du champ de ligands par les orbitales moléculaires, n'est ni purement covalente ni purement ionique.

On la décrit ainsi par le coefficient néphélauxétique  $\beta$  :

$$\beta = \frac{B}{B_0}, \quad (1.2)$$

où  $B$  et  $B_0$  sont les paramètres de RACAH associés à la répulsion électronique considérée respectivement pour le complexe étudié et pour l'ion libre.

On va revenir sur l'étude de la liaison ionique dans les solides pour expliquer la cohésion de solides ioniques et certaines de leurs propriétés. Par ailleurs, on travaillera à décrire quelle réalité chimique colle aux écarts observables par rapport à ce modèle ionique.

## 1.2 La liaison ionique dans les solides

**Remarque** Vérifier les calculs et la méthode à présenter en regardant ces ressources en ligne.

L'objectif de cette partie est de comprendre comment caractériser l'énergie associée à la liaison ionique dans le cas particulier des solides cristallisés dans le modèle ionique.

### 1.2.1 Cohésion dans les solides ioniques

On considère un cristal ionique comme un ensemble d'ions sphériques de charge uniformément répartie (sans direction privilégiée, donc). Pour comprendre la cohésion d'un solide métallique, il faut calculer l'interaction électrostatique sur l'ensemble du cristal.

Cela commence par l'écriture de l'interaction électrostatique d'un ensemble de charges ponctuelles :

$$W_E = \frac{1}{2} \sum_i q_i V_i, \quad (1.3)$$

où  $V_i$  est le potentiel électrique créé par toutes les autres charges au point où est placée la charge  $q_i$ . Cette relation peut alors être développée en choisissant un ion en particulier et en écrivant le potentiel appliqué par tous les autres ; pour une mole d'un cristal  $A^+B^-$ , on trouve  $N$  fois les cations et les anions, et la grande valeur de  $N$  amène à écrire :

$$W_E = \frac{1}{2} 2Nq_1 \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{r_{1j}}. \quad (1.4)$$

L'étape suivante consiste donc, en choisissant un ion (par exemple, le sodium) dans une structure connue (le sel gemme NaCl, cfc), à dénombrer les différents ions  $j$  alentours et la distance avec l'ion choisi au centre, i...

**Exemple** L'ion  $Na^+$  possède 6 voisins  $Cl^-$  à une distance  $r$ , puis 12 ions  $Na^+$  à une distance  $r\sqrt{2}$ , puis 8 ions  $Cl^-$  à une distance  $r\sqrt{3}$ ... et ainsi de suite !

On écrit alors, dans le cas illustratif :

$$W_E = -\frac{2Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[ 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots + \dots \right] \quad (1.5)$$

ainsi de suite... qui amène à une série qui converge vers une constante qu'on appelle constante de MADELUNG telle que :

$$W_E = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0} M \frac{1}{r}. \quad (1.6)$$

**Exemple** Dans le cas de NaCl, la constante de MADELUNG a pour valeur approchée 1.747, qui ne dépend d'ailleurs que de la structure du sel gemme, en cfc.

**Remarque** On peut aisément généraliser ce résultat pour des sels de stœchiométrie différente :

$$W_E = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0} M \frac{1}{r} = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{v}{2} z_+ z_- A \frac{1}{r}, \quad (1.7)$$

où  $v$  est nombre total de moles d'ions par mole de cristal,  $z_{\pm}$  la charge des ions considérés et  $A$  la constante de MADELUNG réduite, quasiment systématiquement autour de 1.7.

Remarquons que l'énergie d'interaction électrostatique est ici totalement attractive ; cela ne suffit donc pas à comprendre la cohésion du cristal, car avec une interaction seulement attractive ne permet pas d'établir l'existence de la liaison ionique et d'une distance d'équilibre associée !

Pour cette raison, il est besoin de rajouter un terme énergétique pour arriver à l'énergie totale, qui remplisse les conditions suivantes :

- c'est une action à courte distance ;
- qui varie fortement avec celle-ci ;
- qu'on peut étudier à partir du coefficient de compressibilité isotherme du cristal (compresser un cristal revient à travailler contre l'énergie de répulsion qu'on considère ici).

**Remarque** Cette répulsion est censée, d'après le BOTTIN, traduire la non interpénétrabilité des orbitales atomiques.

L'une des approches est celle de BORN-MAYER :

$$W_R = \frac{B}{r^n}, \quad (1.8)$$

où  $n$  varie entre 9 et 10.

L'énergie totale vaut alors :

$$W = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \mathcal{N} M \frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}. \quad (1.9)$$

Il est alors possible de minimiser cette formule par rapport à  $r$  pour trouver la distance d'équilibre et en particulier ensuite l'énergie associée, qui correspond donc à l'énergie cristalline pour le solide ionique :

$$W_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \mathcal{N} \frac{vA}{2} \frac{z_+z_-e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \simeq -\mathcal{K}v \frac{z_+z_-}{r_0}, \quad (1.10)$$

appelée relation de KAPUSTINSKII, où  $\mathcal{K} \simeq 108 \text{ kJ nm mol}^{-1}$

**Exemple** Dans le cas de NaCl,  $r_0 = 0.282 \text{ nm}$ .

Avec la formule de KAPUSTINSKII,  $v = 2$ ,  $z_+z_- = 1$ , on trouve  $W_0 = -766 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Vue la force de la liaison, elle serait à classer dans les liaisons fortes, aux côtés des liaisons covalentes.

**Remarque** Il s'agit d'un raisonnement analogue à celui mené dans l'étude des interactions assurées par les forces de VAN DER WAALS : celles-ci n'étaient qu'attractives, pour expliquer la cohésion de la matière, il est besoin de considérer un terme qui correspond à une répulsion ! Cependant, dans le cas de VAN DER WAALS, il s'agit d'interactions de bien plus faible énergie...

**Exemple** D'autres valeurs :

Cristal	$r_0$ en nm	$W_0$ en $\text{kJ mol}^{-1}$
CaF <sub>2</sub>	0.235	-2757
ZnS	0.258	-3350
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.190	-17000

Enfin, on peut déterminer l'énergie réticulaire, notamment à l'aide du cycle de BORN-HABER, voir fiche de M. LECONTE.

### 1.2.2 Conséquences et limites

En conséquence, on comprend certaines propriétés des solides ioniques comme leur importante température de fusion ou leur dureté.

On peut comparer les valeurs suivantes :

Cristal	Fusion (en °C)
NaF	988
NaCl	801
NaBr	740
NaI	660

On peut noter que pour ces solides, la différence d'électronégativité baisse, la cohésion par l'interaction électrostatique est donc de moins en moins importante et la taille de l'anion entre en jeu.

**Remarque** Par ailleurs, l'anion est de moins en moins électro-négatif et de plus en plus polarisable, donc le modèle ionique s'applique de moins en moins pour plusieurs raisons : la différence d'électronégativité chute et la polarisabilité de l'anion n'est plus négligeable, donc le modèle des sphères ioniques dures plus valable.

Une autre série pour illustrer cette fois la dureté (sur l'échelle de MOHS) :

Cristal	Dureté
MgO	6.5
CaO	4.5
BaO	3.2

ou encore illustrer, toujours sur la dureté, l'importance de maximiser le produit des charges, à  $r_0$  environ constant

Cristal	$r_0$ en nm	Dureté
NaF	0.229	3.2
CaO	0.240	4.5

Remise en cause des hypothèses, même pour les halogénures métalliques, de certaines hypothèses dont celle des charges à symétrie sphérique, sphère dure et sans interaction privilégiées...

Conséquences : caractère covalent plus ou moins marqué, qui renforce l'individualité de petits groupements d'atomes au détriment de l'énergie de l'ensemble. L'édifice macroscopique est moins solide, se rapproche des cristaux moléculaires...

puis conséquences structurales : organisation avec orientation privilégiée et donc sous forme de feuillets...

**Exemple** Cas de  $\text{CdCl}_2$ ..

## Conclusion

Retour sur la liaison ionique : la nécessaire forte différence d'électroaffinité puis la force de la liaison, à l'origine de propriétés des solides ioniques que l'on connaît.

Ouverture sur les écarts au modèle ionique, avec le retour sur le pourcentage d'ionocovalecence pour expliquer certains comportements physico-chimiques ou structurales... Possibilité de comparaison avec le solide covalent et de comparer rayons ionique et covalent.

**Exemple** Fait dans le BOTTIN MALLET avec la série  $\text{AgX}$ , pour la température de fusion, la solubilité dans l'eau et la couleur !