

## La liaison ionique

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 30/03/2020

*Merci à Pierre Dedieu pour sa précieuse aide.*

**Mots-clés** : liaison ionique, degré d'ionicté, rayon ionique, énergie réticulaire, équation de Born-Landé, cycle de Born-Haber.

**Niveau** : L3

**Pré-requis** :

- Atomistique : électronégativité de Pauling [L1]
- Cristallographie : structures classiques des solides ioniques [L1]
- Electrostatique : force de Coulomb [L2]
- Mathématiques : séries convergentes [L2]
- Thermodynamique : grandeurs de réaction [L2]

**Bibliographie** :

- Définition IUPAC de la liaison ionique (*ionic bond*) [Niveau : ★ ]
- Burrows, *Chimie*<sup>3</sup> [Niveau : ★★ ]
- Housecroft, *Chimie inorganique* [Niveau : ★★★ ]

## Plan proposé

<b>I - Le solide ionique</b>	<b>1</b>
A/ La liaison ionique . . . . .	1
B/ Le rayon ionique . . . . .	2
C/ Prédiction de la structure du solide ionique . . . . .	2
<b>II - Cohésion du solide ionique</b>	<b>3</b>
A/ Energie réticulaire . . . . .	3
B/ Modèle électrostatique . . . . .	3
C/ Limites de l'équation de Born-Landé . . . . .	4
D/ Cycle de Born-Haber . . . . .	4

## Introduction pédagogique

Bien que les pré-requis de cette leçon la rendent accessible en L2, elle est placée en L3 car elle nécessite un peu de recul sur les notions qui ont été vues en L2. Ce cours est le pendant de celui sur la liaison métallique. Les élèves ont ainsi une vision panoramique de ce que peut être la liaison chimique.

### Difficultés :

- comprendre la nature non absolue des liaisons : une liaison chimique n'est pas strictement covalente ou ionique, c'est un mélange des deux dicté par l'électro-négativité des entités liées ;
- calculatoires pour le modèle électrostatique de l'énergie réticulaire.

### Exemples de TD :

- Calcul de degré d'ionité ;
- Prédiction de structures cristallines à partir des rayons ioniques ;
- Calcul de l'énergie réticulaire à partir d'un cycle de Born-Haber.

## Introduction

La liaison covalente décrit les molécules ainsi que les solides métalliques. Cependant, c'est un autre type de liaison qui décrit les solides ioniques : la liaison ionique. Elle provient des interactions électrostatiques entre les ions qui composent le solide ionique.

**Objectifs** – Utiliser le degré d'ionité pour déterminer si une liaison est plutôt ionique ou covalente.

Savoir calculer une énergie réticulaire à partir d'un cycle de Born-Haber.

## I - Le solide ionique

### A/ La liaison ionique

**Source** – Définition IUPAC de la liaison ionique (*ionic bond*).

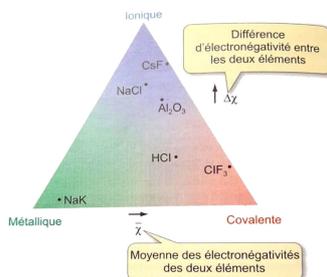
**Définition** – **Liaison ionique** : liaison entre atomes possédant une grande différence d'électronégativité.

Au sens strict, il doit s'agir de l'interaction électrostatique entre un cation et un anion. Toutefois, on se réfère en pratique au degré d'ionité de la liaison pour statuer sur son caractère ionique.

**Définition** – **Degré d'ionité** :  $1 - \exp\left(\frac{-1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2\right)$  pour la liaison entre A et B, avec  $\chi_i$  l'électronégativité de Pauling de l'entité  $i$ .

**Remarque** – La formule dans la définition IUPAC est fautive.

On peut ainsi prédire la nature de la liaison entre deux éléments à partir de leurs électronégativités. Pour cela, on utilise le **triangle de van Arkel Ketelaar**, dont un exemple est donné figure 1.



**Figure 1** – Exemple de triangle de van Arkel Ketelaar.  $\Delta\chi = \chi_A - \chi_B$ ,  $\bar{\chi} = \frac{\chi_A + \chi_B}{2}$  (Source : *Chimie*<sup>3</sup> (p. 258)).

## B/ Le rayon ionique

| **Source** – *Chimie*<sup>3</sup> (p. 115 et p. 246)

Le **rayon ionique** est défini à partir de la distance internucléaire entre un anion et un cation en contact dans un solide ionique. En effet, cette distance est égale à la somme des rayons anionique et cationique. Elle peut être mesurée par diffraction des rayons X.

Le rayon ionique augmente le long d'une colonne du tableau périodique. Pour des ions isoélectroniques, c'est-à-dire qui possèdent la même configuration électronique, il diminue de gauche à droite du tableau, comme le rayon atomique. Enfin, pour un même élément, le rayon ionique d'un anion est généralement plus grand que le rayon atomique, et celui d'un cation plus petit. Le premier ajoute un ou des électrons à son orbitale de valence et, pour diminuer les répulsions électroniques, voit son nuage électronique s'étendre. Le second retire un ou des électrons à son orbitale de valence, ce qui concentre la densité électronique plus proche du noyau.

## C/ Prédiction de la structure du solide ionique

On modélise les ions par des sphères dures indéformables.

Le solide ionique est une entité stable. Pour cela, il doit maximiser les contacts anion-cation et minimiser les contacts cation-cation ou anion-anion. On considère donc le rapport des rayons ioniques  $\frac{r_+}{r_-}$  que l'on compare au **rapport critique** : rapport de rayons ioniques à partir duquel il ne peut plus y avoir contact dans une structure donnée. On en déduit alors la **règle des rayons ioniques**.

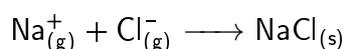
| **Remarque** – Développement mathématique dans *Chimie*<sup>3</sup> (p. 248).

## II - Cohésion du solide ionique

### A/ Energie réticulaire

**Définition** – **Energie réticulaire** : variation d'énergie interne qui accompagne la formation d'une mole de solide ionique à partir des ions le constituant en phase gazeuse à 0 K.

**Exemple** – Pour le chlorure de sodium, il s'agit de l'énergie de la réaction :



**Remarque** – L'énergie réticulaire peut être définie pour la réaction dans le sens de formation du solide, mais aussi pour la réaction inverse qui consomme le solide ionique.

L'énergie réticulaire peut être déterminée par un modèle électrostatique ou par un cycle thermodynamique.

### B/ Modèle électrostatique

On considère un sel de stœchiométrie un pour un MX, par exemple NaCl.

#### 1) Equation de Born-Landé

L'énergie réticulaire du solide ionique peut être calculée en considérant les interactions électrostatique entre les ions et la répulsion due au recouvrement de leurs orbitales atomiques. Le premier terme s'exprime :

$$E_p = -A \frac{|z_+ z_-| e^2 \mathcal{N}_A}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

avec  $A$  la **constante de Madelung**,  $z_+$  la charge des cations,  $z_-$  celle des anions,  $e$  la charge élémentaire,  $\mathcal{N}_A$  la constante d'Avogadro,  $\epsilon_0$  la permittivité électrique du vide et  $r$  la distance entre cation et anion voisins.

La constante de Madelung prend en compte les interactions attractive et répulsive entre un ion et ses voisins (plus ou moins éloignés). Elle est spécifique à une structure cristalline donnée.

Le second terme correspond aux **forces de Born** :

$$E_{rep} = \mathcal{N}_A \frac{B}{r^n} \quad (2)$$

où  $B$  est le **coefficient de répulsion** et  $n$  l'**exposant de Born**. Ce dernier peut être déterminé à partir de la compressibilité du solide ionique. Il est donné dans les tables

pour un ion. Pour déterminer l'exposant de Born du solide ionique, il faut prendre la moyenne des exposants de Born de l'anion et du cation.

Ainsi, l'énergie réticulaire correspond au minimum de la somme de ces deux termes. Elle est définie par l'équation de Born-Landé :

$$E_r = -A \frac{|z_+ z_-| e^2 \mathcal{N}_A}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3)$$

où  $d = r_+ + r_-$  la distance entre cation et anion voisins à l'équilibre.

Cette énergie est inférieure à celle des ions libres ce qui justifie la stabilité du solide ionique.

| **Remarque** – Développement mathématique complet dans le Housecroft (p. 171).

## C/ Limites de l'équation de Born-Landé

Les énergies réticulaires déterminées par l'équation de Born-Landé sont cependant assez éloignées de celles mesurées. L'équation peut être améliorée, notamment, en corrigeant le terme de répulsion :

$$E'_{rep} = \mathcal{N}_A B e^{-r/\rho} \quad (4)$$

où  $\rho$  est une constante que l'on peut déterminer à partir de la compressibilité du solide.

Il en résulte l'équation de Born-Mayer :

$$E'_r = -A \frac{|z_+ z_-| e^2 \mathcal{N}_A}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{\rho}{d}\right) \quad (5)$$

En outre, ces deux formules ne sont valables que pour les solides ioniques de stœchiométrie MX (et également MX<sub>2</sub>). A partir des évolutions des constantes de Madelung pour différentes stœchiométries, une dernière équation générale a pu être établie, l'équation de Kapustinskii :

$$E_r = -\frac{(1,07 \times 10^5) \nu |z_+ z_-|}{d} \quad (6)$$

avec  $\nu$  le nombre d'ions dans la formule du sel (2 pour NaCl).

Cependant, malgré ces corrections, ce modèle électrostatique peut être éloigné de la réalité si le sel étudié n'a pas un haut degré d'ionité. Il ne prend pas en compte la polarisabilité des ions.

## D/ Cycle de Born-Haber

Une autre méthode consiste à élaborer un cycle thermodynamique, appelé **cycle de Born-Haber**.

Pour cela, on considère l'exemple de la formation du sel NaCl à partir du sodium solide et du dichlore gazeux :  $\text{Na}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow \text{NaCl}_{(s)}$ .

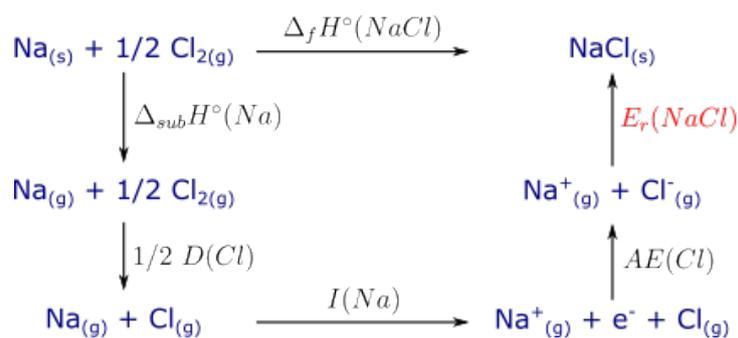


Figure 2 – Cycle de Born-Haber pour le chlorure de sodium.

On décompose cette réaction en plusieurs étapes afin de faire apparaître l'énergie réticulaire (figure 2).

La mesure de l'enthalpie de formation du chlorure de sodium ( $\Delta_f H^\circ(\text{NaCl})$ ) permet d'accéder à la valeur de l'énergie réticulaire à partir de données tabulées (enthalpie de sublimation  $\Delta_{sub} H$ , enthalpie de dissociation de liaison  $D$ , enthalpie de 1<sup>re</sup> ionisation  $I$  et affinité électronique  $AE$ ).

## Conclusion

La liaison ionique est le fruit d'interactions électrostatiques entre les ions d'un solide ionique. Cependant, il n'existe pas de liaison purement ionique. Le degré d'ionité permet de conclure du caractère dominant ionique (> 50%) ou covalent (< 50%) d'une liaison.

L'énergie réticulaire correspond à l'énergie de cohésion du solide ionique. Elle peut être calculée théoriquement grâce à un modèle électrostatique qui aboutit à l'équation de Born-Landé (il existe d'autres équations intégrant des corrections du modèle). Elle peut également être mesurée expérimentalement grâce à un cycle de Born-Haber. Par ailleurs, l'énergie réticulaire peut être utilisée pour déterminer certaines des énergies apparaissant dans le cycle (affinité électronique, ionisation, ...). On utilise alors la valeur théorique de l'énergie réticulaire pour ce faire.