

## LC 2 : La liaison ionique

Élément imposé : Constante de Madelung, ionicité de la liaison

Biblio : L'indispensable en liaison chimique Fiche 16, Housecroft, Shriver, Hprépa PC, Schott, Fosset PCSI

Niveau : L2 pour la thermo

Prérequis : Interaction électrostatique, thermodynamique : grandeur de réaction, cycle thermodynamique, premier principe, Électronégativité de Pauling, liaison covalente, base de cristallographie.

Intro pédagogique : Exemple fil conducteur : NaCl

### Introduction

On a vu liaison covalente. Autre modèle de liaison qui décrit l'interaction entre ion et caractérise les solides ioniques. La liaison ionique provient des interactions électrostatiques entre les ions.

## I. Propriétés de la liaison ionique

### A. Définition de la liaison ionique

*Liaison ionique* : liaison entre atomes possédant une grande différence d'électronégativité. IUPAC L'atome de plus faible électronégativité donne un ou plusieurs électrons à celui de plus forte électronégativité. Formation d'anion et cation.

Exemple : NaCl : L'indispensable, schéma, dif electro<0

Donc au sens strict : interaction entre anion et cation

Liaison non dirigée, isotrope car purement électrostatique.

*Rayon ionique* : distance internucléaire entre un anion et un cation en contact dans un solide ionique En eet, cette distance est égale à la somme des rayons anionique et cationique. Schéma Hprépa p274 Peut être mesurée par diffraction des rayons X.

Évolution dans le tableau périodique : Hprépa p274, Housecroftp163, Chimie3p246-115

### B. Degré d'ionicité

Mais liaison non purement ionique. Notion de degré d'ionicité

*Degré d'ionicité* :  $1 - \exp(-1/4 (\chi_A - \chi_B)^2)$  pour la liaison entre A et B, avec  $\chi$  l'électronégativité de Pauling.

Exemple :  $I(\text{NaCl}) = 71\%$

### C. Solide ionique

Les ions se disposent selon arrangement régulier dans les 3D de façon à minimiser l'énergie du système.

Le réseau cristallin dépend de la taille relative des ions. Ions = sphères dures indéformables. Le solide ionique est une entité stable. Maximise contacts anion-cation et minimise contacts cation-cation ou anion-anion. On considère donc le rapport des rayons ioniques  $r^+/r^-$  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 -> règle des rayons ioniques Chimie3 p248

Exemple NaCl, [http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/06-Etat\\_solide/deug/nacl.html](http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/06-Etat_solide/deug/nacl.html)

Propriétés : mauvais conducteurs (réseau cristallin rigide),  $T_{\text{fus}}$  élevée, dureté forte. Fosset PCSI p 658Schott p404

## II. Cohésion des solides ioniques

### A. Énergie réticulaire

*Énergie 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. L'indispensable

Exemple : Pour NaCl :  $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{s})$  à 0K

L'énergie dépend :

- de la charge des ions
- de la polarisabilité des ions

Tableau valeur l'indispensable

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

### **B. Modèle électrostatique**

Shriver p 93, Housecroft p 171, Chimie<sup>3</sup>p254

Equation de Born-Landé Housecroft p 173

Décomposition en deux termes :

Attractive : interaction électrostatique entre les ions, constante de Madelung Tableau valeur

Housecroft p 173, Chimie<sup>3</sup> p254, Fosset PCSI

Répulsive : Pénétration des nuages électroniques

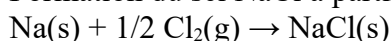
Pour aller plus loin : Equation de Born Mayer et Kaputinskii Housecroft/Shriver

### **C. Cycle de Born-Haber**

Détermination de l'énergie réticulaire par un cycle thermodynamique.

Exemple pour NaCl : Chimie<sup>3</sup>p 251, Wikipédia

Formation du sel NaCl à partir du sodium solide et du dichlore gazeux :



Décompose en plusieurs étapes : Schéma cycle.

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