

2^{ème} partie : Les liaisons chimiques

- Chap. I : La liaison de covalence
Modèle de Lewis de la covalence
- Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR
- Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence
Théorie de l'hybridation
- Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques
- Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

75

Rappels: les différents types de liaisons entre 2 atomes

Différents types de liaisons en fonction de la différence d'électronégativité
($\Delta\chi = \chi_A - \chi_B$)

Lorsque $\chi_A - \chi_B$ est faible ($\leq 1,7$) - éléments proches dans le tableau périodique

- si les éléments sont à droite du tableau, c'est la **liaison covalence**
(ex : H_2 , SO_2) → schéma de Lewis/ géométrie moléculaire
- si les éléments sont à gauche du tableau c'est la **liaison métallique**
(les e^- sont délocalisés dans l'ensemble du métal)
(ex: alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition...)
→ empilements / réseaux CS, CC, HC, CFC...

Lorsque $\chi_A - \chi_B$ est grand ($> 1,7$) - éléments situés aux 2 extrémités du tableau

→ **liaisons ioniques** (Ex : NaCl, Na_2O , CaO)

Ces 3 types de liaisons sont des **liaisons fortes**

76

Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

V.1. La liaison ionique

$\Delta\chi$ entre 2 atomes associés augmente:
→ charges partielles ($-\delta$ et $+\delta$) de plus en plus grandes

Si $\Delta\chi > 2$ on a séparation de charge → $\delta = |e|$

Ex : NaCl $\Delta\chi = 2,1$

→ il y a quasi transfert d'un électron de l'atome de Na vers l'atome de Cl (vérifié expérimentalement)

→ Apparition d'ions Na^+ et d'ions $\text{Cl}^- \Rightarrow \text{r}^+$ et r^- pour les 2 ions

Forces électrostatiques → liaison ionique
(pas une liaison covalente)

L'écriture NaCl (stoechiométrie du cristal ionique) traduit l'électroneutralité du composé ionique (la notion de molécule n'a plus de sens)

La liaison ionique est, comme la liaison de covalence, une liaison forte

Elle se manifeste par des températures de fusion élevées

Ex: NaCl $T_f = 801^\circ\text{C}$

77

Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

La liaison ionique se produit pour des éléments électropositifs (ou faiblement électronégatifs) des colonnes 1 et 2 (énergie d'ionisation faible, donnent facilement des cations) en présence d'éléments très électronégatifs des colonnes 16 et 17 (forte affinité électronique)

La liaison est ionique seulement si les 2 éléments ont une différence d'électronégativité suffisante, condition nécessaire à la formation des ions

78

Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

V.2. Structure des cristaux ioniques

V.2.a. Généralités

Un **cristal ionique** est un **assemblage électriquement neutre** de **cations** (ions positifs) et d'**anions** (ions négatifs), constituant chacun un réseau **régulier**, c'est-à-dire **cristallin**

La formule bilan du **composé ionique** est toujours **électriquement neutre**

Les **forces de cohésion** entre ions:

→ sont dues à l'**attraction électrostatique**

L'arrangement entre les ions est celui qui donne la plus grande énergie électrostatique

S'il y a n anions entourant un cation (n = nombre de coordination ou **coordinance**), l'addition d'un anion supplémentaire produit une attraction supplémentaire entre sa charge et celle du cation mais aussi une répulsion entre cet anion et les n anions précédents:

→ 2 forces opposées: **attraction / répulsion**

79

Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

Structure finale:

→ résulte d'un équilibre entre ces 2 forces attraction/ répulsion

Les répulsions sont minimales si la distribution des ions est la plus symétrique possible

Les composés ioniques sont généralement des solides constitués d'un **réseau régulier d'ions A^+ et B^-** appelé **réseau cristallin**

Le **nombre de coordenance** dans un composé dépend surtout du nombre d'ions les plus volumineux qui peuvent environner un ion plus petit

- Les cations sont plus petits que les atomes correspondants
- Les anions sont plus gros que les atomes correspondants

→ Les **anions** sont en général **plus gros** que les **cations**

→ Les **cations** viennent se placer **dans les sites intersticiels** laissés vacants **par les anions**

→ On peut ainsi calculer les **valeurs limites des rapports r^+/r^-** correspondants aux **différents arrangements**

80

Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

Règles de formation des cristaux ioniques quand $r^+/r^- < 1$:

- Chaque ion s'entoure du **maximum d'ions de signe opposé**
- Selon la valeur du rapport r^+/r^- la **coordination peut être 8, 6, 4, 3, ou 2**

Quand $r^+/r^- \uparrow \rightarrow$ la **coordination \uparrow** (pour un même anion, plus le cation est gros, plus $r^+/r^- \uparrow$, plus le nombre d'anions susceptibles de lui être tangents \uparrow).

- Il y a toujours **tangence entre le cation et les anions qui l'entourent** (tangence mixte)
- En général, il n'y a pas tangence entre les anions qui entourent le cation
- Mais **quand ces anions qui entourent le cation sont tangents entre eux**
 \rightarrow **remplissage limite maximum**
 \rightarrow **compacité maximum pour la coordination envisagée**

81

Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

V.2.b. Relation entre la coordination et le rayon ionique

Le rapport r^+/r^- qui correspond au **remplissage limite** pour un type de coordination détermine la valeur limite pour laquelle ce type de coordination (environnement) peut être envisagée.

On peut ainsi remplir le tableau suivant :

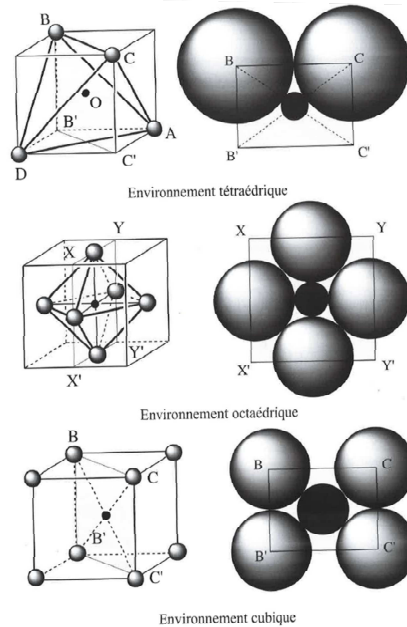
Coordination	Environnement	Limites r^+/r^-
2	Linéaire	$0 < r^+ / r^- < 0,155$
3	Triangulaire	$0,155 < r^+ / r^- < 0,225$
4	Tétraédrique	$0,225 < r^+ / r^- < 0,414$
6	Octaédrique	$0,414 < r^+ / r^- < 0,732$
8	cubique	$0,732 < r^+ / r^- < 1$

Remplissage limite: correspond au cas idéal d'un empilement avec des anions tangents entre eux, les cations se disposant dans les sites, sans déformation, en étant tangents avec les anions

La limite inférieure d'un environnement constitue la limite supérieure de l'environnement précédent. Quand le cation est trop petit \rightarrow structure instable

82

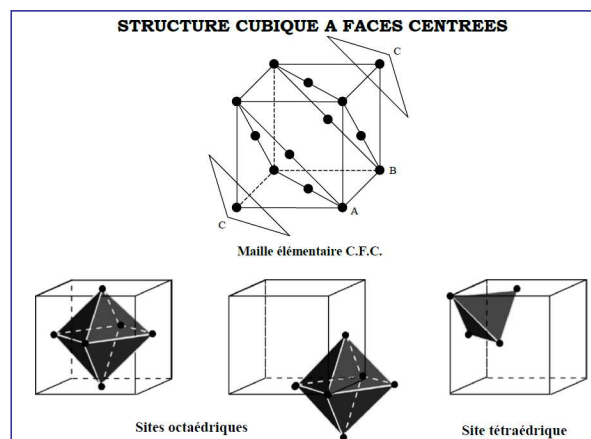
Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques



83

Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

Exemple: sites interstitiels dans un CFC



Sites octaédriques dans un CFC:
 → centre du cube (1)
 → milieux des arêtes ($12/4 = 3$)

Sites tétraédriques dans un CFC:
 → centre des 8 petits cubes
 d'arêtes $a/2$

84

V.3. Étude énergétique - énergie réticulaire

V.3.a. Expression de l'énergie de cohésion du cristal ionique

L'énergie de cohésion : énergie d'attraction U_{att} + énergie de répulsion U_{rep}

U_{att} : forces d'attraction entre les charges de signes contraires

U_{rep} : forces de répulsion entre les charges de même signe

$$U_{att} = -\frac{A|q_1||q_2|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

r : distance entre les 2 charges q_1 et q_2 de signes opposés

A la constante dite de **Madelung** qui tient compte de la géométrie du cristal ionique (ex: $A = 1,747$ pour NaCl)

ϵ_0 : permittivité du vide

$$U_{att} < 0 : \text{énergie d'attraction}$$

85

U_{rep} : énergie de répulsion **déstabilisante** qui provient de la non interpénétration des nuages d'électrons

Elle augmente très vite quand r diminue.

$$U_{rep} = \frac{B}{r^n}$$

B : constante positive

n : valeur supérieure à 1 (ex: $n \sim 9$ pour NaCl)

$$U_{rep} > 0 : \text{énergie répulsive}$$

86

Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

$$E_{\text{tot}} = U_{\text{tot}} = U_{\text{att}} + U_{\text{rep}}$$

E_{tot} passe par un minimum pour $r = r_0$,
distance pour laquelle le système est stable
→ r_0 définit la **longueur de liaison ionique**

$$r_0 = r^+ + r^-$$

La valeur de l'énergie minimale $E_{\text{tot}}(r_0)$ est
appelée **énergie de cohésion** du cristal

La dérivée de $E_{\text{tot}} = f(r)$ s'annule pour $r = r_0$

$$E_{\text{tot}} = -\frac{A}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

$$\text{Donc } \frac{dE_{\text{tot}}}{dr} = \frac{A}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}}$$

$$\text{Pour } r = r_0 \rightarrow \frac{dE_{\text{tot}}}{dr} = 0 \rightarrow B = \frac{A}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{n} r_0^{n-1}$$

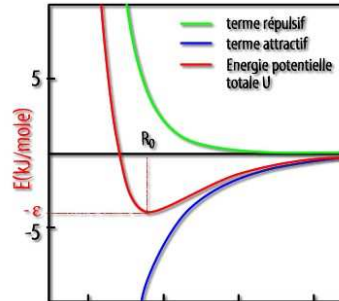
$$\text{soit } E_{\text{tot}} = -\frac{A}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_0} + \frac{A}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{n} \frac{r_0^{n-1}}{r_0^n}$$



$$E_{\text{tot}} \text{ qd } r = r_0 = -\frac{A|q_1||q_2|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right] < 0$$

Rem : Pour obtenir cette énergie pour 1 mol, il suffit de
multiplier cette énergie par le nombre d'Avogadro N .

87



Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

V.3.b. Énergie réticulaire

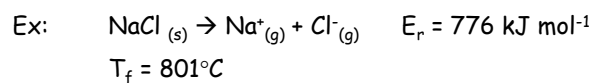
L'énergie réticulaire E_r

→ énergie qu'il faut apporter au cristal ionique pour le casser et le
transformer en 2 ions gazeux infiniment éloignés
(**énergie de dissociation**)

Énergie réticulaire → Inverse de l'énergie de cohésion

$$E_r = -E_{\text{tot}} \text{ quand } r = r_0 \quad (E_r > 0)$$

Plus l'énergie réticulaire est élevée, plus l'édifice cristallin est difficile à détruire

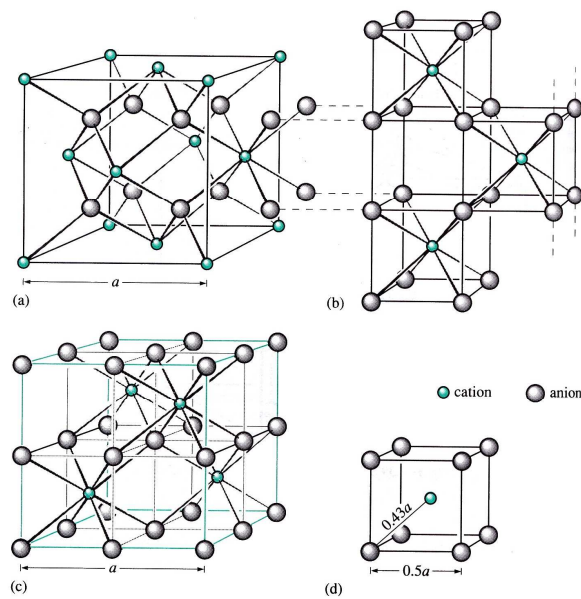


88

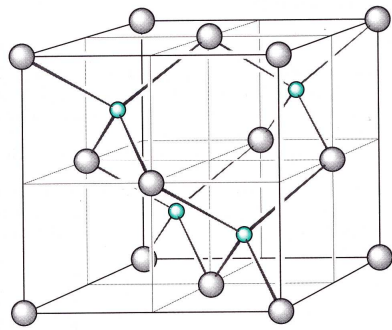
Quelques exemples de structure ionique : CaF_2 , ZnS

89

Structure de la fluorine (CaF_2)



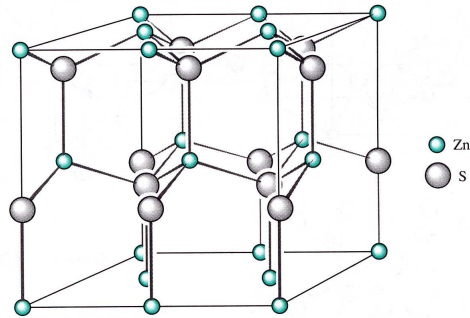
90



Structure cristalline de la variété cubique de **ZnS**, aussi appelée **structure blende**

● Zn (ou S)
● S (ou Zn)

Structure cristalline de la variété hexagonale de **ZnS**, aussi appelée **structure würtzite**



● Zn
● S