

Activité S2 E.4 : Evolution des rayons atomiques et ioniques (option PC)

Rayons chimiques des atomes

Dans les molécules et dans les cristaux, on peut mesurer à l'aide de méthodes physiques (Rayons X, diffraction des électrons ou des neutrons) des distances interatomiques à partir desquelles on peut définir le rayon chimique d'un atome.

La notion de rayon chimique d'un atome n'a de sens que quand cet atome interagit avec un ou plusieurs atomes pour former une molécule ou un cristal. Cette interaction, appelée liaison est la résultante des attractions et des répulsions électrostatiques entre l'ensemble des particules chargées qui constituent les noyaux et les électrons.

Ces interactions devraient se traiter avec un modèle unique. Dans la pratique, le chimiste utilise deux modèles différents :

- le modèle covalent pour les molécules polyatomiques formées à partir des non-métaux,
- le modèle ionique lorsque la différence d'électronégativité entre les atomes est élevée ($\Delta\chi \geq 1,6$)

Il existe un grand nombre de composés qui occupent une situation intermédiaire par rapport à celles décrites par ces deux modèles. On parle alors de liaison covalente à caractère ionique ou vice versa. La liaison chimique est une, mais l'utilisation des deux modèles que nous venons de citer indique seulement qu'un modèle plus général reste à établir.

Définition de la liaison covalente

L'existence d'atomes libres dans les conditions normales de température et de pression est exceptionnelle sauf pour les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe).

La tendance qu'ont les atomes à donner des molécules simples ou complexes correspond à une diminution de l'énergie du système lors de l'établissement des liaisons chimiques.

On appelle liaison covalente la mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes pour former une liaison. En général il faut que les deux éléments aient des électronégativités assez proches ($\Delta\chi < 1,6$ par exemple deux non-métaux).

En général, chaque atome met en œuvre un électron pour former une paire (ou doublet) de liaison. On la symbolise par un trait entre deux atomes : $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}-\text{H}$.

Les électrons de valence qui ne forment pas des paires de liaison restent sous la forme de paire libre ou d'électron célibataire.

Rayon covalent

Dans le modèle atomique dit des « sphères dures », on modélise l'atome comme un noyau entouré d'un cortège électronique de symétrie sphérique qui s'oppose à l'interpénétration avec celui des atomes voisins. Dans cette optique, un atome est assimilé à une sphère supposée indéformable.

Lors de la représentation de la liaison, on dessine les atomes par des cercles de rayon R_{cov} et tangents en un point ; la distance entre les centres correspond à la longueur de liaison.

Calcul du rayon covalent

Le rayon covalent, noté R_{cov} , est égal à la moitié de la distance entre deux atomes identiques simplement liés, il représente le rayon hypothétique de la « sphère dure » qui représente l'atome.

H 32	Rayon covalent R_{cov} (en pm) (Valeurs expérimentales)					
Li 133	Be 102	B 85	C 75	N 71	O 63	F 64
Na 155	Mg 139	Al 126	Si 116	P 111	S 103	Cl 99
K 196	Ca 171	Ga 124	Ge 122	As 121	Se 116	Br 114
Rb 210	Sr 185	In 142	Sn 140	Sb 140	Te 136	I 133

N.B. :

Dans le cas des métaux, en fait on devrait parler de rayon métallique, car entre deux atomes métalliques il n'y a pas de liaison covalente à proprement parler.

Certaines de ces valeurs sont sujettes à caution si leur liaison simple est instable.

Évolution

- dans une période, R_{cov} diminue quand Z augmente, cette observation peut se justifier par le fait que l'effet attracteur du noyau s'en trouve accru, ce qui produit une contraction du nuage électronique de valence autour du noyau.
- dans une famille, R_{cov} augmente quand Z augmente, cette observation peut se justifier par le fait que le nombre d'électrons de cœur augmente et avec eux leurs répulsions sur les électrons de valence ce qui produit une expansion du nuage électronique de valence (changement de couche).

activité S2 E.4.1 Liaisons covalentes

Les liaisons covalentes Cl–Cl et Br–Br ont respectivement pour longueur 198 et 228 pm.

Quelle est la longueur de la liaison covalente Br–Cl ? Représentez dans le modèle des sphères dures, la molécule de BrCl.

Définition de la liaison ionique

Lorsque deux éléments qui ont des électronégativités très différentes ($\Delta\chi \geq 1,6$ par exemple un métal et un non-métal) sont associés, ils ne vont pas former une liaison covalente par partage de paires d'électrons.

Le plus électronégatif des deux va récupérer 1 ou plusieurs électrons pour former un anion (le non-métal) alors que l'autre va perdre 1 ou plusieurs électrons pour former un cation (le métal).

Les deux ions formés s'attirent alors selon une force électrostatique (liaison forte).

Rayon ionique

Il ne peut se définir aussi simplement que le rayon covalent. La distance interatomique ne peut être répartie de façon aussi simple entre deux atomes puisqu'il s'agit d'une liaison entre deux ions de nature et de charges différentes. Ex : Na^+Cl^- . Le rayon ionique caractérise le volume délimité par les électrons les plus externes de l'ion, on continue à modéliser les ions par des « sphères dures ».

Le concept de rayon ionique est utilisé pour exprimer la taille des ions dans un cristal ionique. Le rayon ionique est déterminé à partir de la distance entre cations et anions voisins dans le cristal, en supposant que la distance internucléaire est égale à la somme des rayons de ces ions. En réalité, le rayon ionique n'est pas vraiment une constante, car il dépend de la valence, de la coordinence et de l'état de spin de l'ion considéré. Généralement, sa valeur moyenne pour les cations est calculée à partir des distances mesurées dans plusieurs oxydes, en prenant pour référence le rayon ionique de l'ion oxyde O^{2-} (estimé à 140 pm).

Calcul du rayon ionique

Les valeurs des rayons ioniques données dans le tableau ci-dessous ont été établies par Pauling et correspondent à un état de coordinence égal à 6 dans le cristal. On appelle coordinence d'un ion, dans un cristal ionique, le nombre d'ions de signe opposé qui l'entourent.

Pour déterminer les rayons ioniques Pauling utilise les distances expérimentales entre plus proches voisins, obtenues pour une série de cristaux ioniques ayant une même structure cristalline (celle de NaCl par exemple). Ces valeurs expérimentales sont ensuite ajustées (problème de répartition que nous avons évoqué).

Quelques rayons ioniques (en pm)							
Li^+ 60	Be^{2+} 31	B^{3+} 20	C^{4+} 15	C^{4-} 260	N^{3-} 171	O^{2-} 140	F^- 136
Na^+ 95	Mg^{2+} 65	Al^{3+} 50	Si^{4+} 41	Si^{4-} 271	P^{3-} 212	S^{2-} 184	Cl^- 181
K^+ 133	Ca^{2+} 99	Ga^{3+} 62	Ge^{4+} 53	As^{3+} 58	As^{3-} 222	Se^{2-} 198	Br^- 195
Rb^+ 148	Sr^{2+} 113	In^{3+} 81	Sn^{4+} 71	Sb^{3+} 76	Sb^{3-} 245	Te^{2-} 221	I^- 216
Cs^+ 169	Ba^{2+} 135	La^{3+} 115	Pb^{4+} 84				

Application

À partir des rayons ioniques du tableau, on peut calculer la distance entre les ions plus proches voisins dans un cristal. Pour le cristal de chlorure de sodium (NaCl) on obtient :

$$d_{\text{Na-Cl}} = R(\text{Na}^+) + R(\text{Cl}^-) = 95 + 181 = 276 \text{ pm}$$

La valeur expérimentale déterminée, en phase gazeuse est de 236 pm. Cet écart s'explique, car dans un cristal, un ion donné va interagir non seulement avec son plus proche voisin, mais aussi avec les autres ions voisins du cristal. En phase gazeuse, ces interactions n'existent plus, car l'entité chimique NaCl est isolée, seule demeure l'interaction entre les deux ions.

activité S2 E.4.2 Évolutions des rayons ioniques

1°) Proposez des relations **qualitatives (< ou >)** entre rayon ionique et rayon covalent :

- pour les cations ;
- pour les anions ;
- de manière générale.

2°) Pour les cations, justifiez, quand c'est possible et en utilisant des exemples, le sens d'évolution du rayon ionique.

3°) Même question pour les anions.

activité S2 E.4.3 Liaisons ioniques

1°) Calculer l'écart d'électronégativité des atomes associés dans les liaisons suivantes : Na-Cl ; Na-Br ; Na-I ; K-Cl ; K-Br et K-I. Quelle est la nature de ces liaisons ?

2°) Quelle est la longueur de ces liaisons ? Conclure.

Échelle d'électronégativité

Échelle d'électronégativité						
H 2,2						
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,5	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5