

LC1 : RAYON ATOMIQUE

Bibliographie

1. Fosset PCSI

Introduction pédagogique

Niveau : L2

Prérequis :

1. Atomistique : hydrogène, atomistique [L1]
2. Cristallographie : maille, structure, coordinence [L1]

Objectifs :

1. Comprendre la nécessité de la charge effective
2. Comprendre la pluralité de la notion de rayon atomique

Difficultés :

1. Utilisation du modèle de Slater
2. Nommer correctement les rayons atomiques

TD :

1. Comparer les résultats
2. Calcul de la charge effective

1 Leçon

Nouveau cycle d'atomistique. En première intuition, le rayon atomique devrait augmenter avec le numéro atomique mais ce n'est pas le cas : si il augmente quand on descend dans une colonne, il diminue quand on avance dans une ligne.

1.1 Rayon atomique théorique

$$\rho = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad (1)$$

Avec a_0 le rayon de Bohr, rayon de l'atome d'hydrogène. Cas particulier des lanthanides, le rayon est à peu près constant **OK pour les atomes** : notre modèle ne marche pas.

1.1.1 Charge effective

$$Z^* = Z - \sigma \quad (2)$$

Avec σ la constante d'écran. Calcul de sigma et de la charge effective pour le chlore.

1.1.2 rayon atomique

$$\rho_{Cl} = \frac{n^2}{Z^*} a_0 = 77,6 pm \quad (3)$$

$$\rho_{Na} = 214.9 pm \quad (4)$$

$$\rho_{Cs} = 298 pm \quad (5)$$

1.1.3 Rayon ionique

ρ diminue quand Z^* augmente :

- Quand on forme un anion : σ augmente, Z^* diminue et ρ augmente
- Quand on forme un cation : σ diminue, Z^* augmente et ρ diminue

1.2 Rayon atomique réel

DRX : mesure la distance entre les atomes dans un crystal.

1.2.1 Rayon métallique

Na : maille cristalline en structure cubique centrée

$$4\rho = a\sqrt{3} \quad (6)$$

$$a_{Na} = 560 pm \quad (7)$$

$$\rho_{metallique} = 242 pm \quad (8)$$

Cuivre : structure cubique face centrée

$$4\rho = a\sqrt{2} \quad (9)$$

1.2.2 rayon ionique

Rayon dans un solide ionique. Ex : NaCl Par cristallographie :

$$\rho_{Na} + \rho_{Cl} = \frac{a}{2} \quad (10)$$

$$\frac{\rho_{Na}}{\rho_{Cl}} = 0.54 \quad (11)$$

$$\rho_{Na} = 183 pm \quad (12)$$

$$\rho_{Cl} = 98 pm \quad (13)$$

1.3 Rayon covalent

Rayon d'un atome lié de manière covalente à l'autre. Dans Cl_2 le rayon du chlore est de 99 pm pour une longueur de 198 pm.

1.3.1 Conclusion

Le rayon dépend de la structure chimique dans laquelle on l'évalue.

2 Question et remarques

- Pourquoi insister sur la charge effective pour la suite de la séquence
- Pourquoi le rayon augmentera-t-il avec Z
- Notion de rayon atomique uniquement théorique
- Problématique : associer une taille à un atome : penser à varier le vocabulaire : taille, dimension
- Comment obtient-t-on la formule du rayon pour l'hydrogène ? De l'expression de la partie radiale de la fonction d'onde
- Contraction des lanthanides ?
- Comment Slater a-t-il déterminé les charges effectives : pour ajuster les données spectroscopiques.
- Constante d'écran obtenue par calcul Hartree-Fock
- Na pas un bon exemple car on change de n entre Na et Na^+
- Un atome n'a pas de frontière
- Utilisation de l'éq de VdW pour calculer le rayon de gaz noble