

LC 2  
Rayon atomique

EI : Rayon métallique

---

**Niveau :** L2

**Pré-requis :**

Atomistique (hydrogénoïdes, remplissage électronique, nombre quantique NLM et spdf) (L1)

Cristallographie (maille, structure *CFC, CC*, coordinence) (L1)

**Objectifs :**

Comprendre la nécessité de la charge effective (pourquoi cette notion est plus représentative)

Comprendre la pluralité de la notion de rayon atomique (comprendre qu'il dépend de l'environnement chimique qui le compose)

**Difficultés**

Compréhension de l'utilité et utilisation du modèle de Slater

Nommer correctement les rayons atomiques

**TD :**

Exo pour comparer des résultats de rayons atomiques => Voir qu'il dépend de l'environnement

Exo de calcul de la charge effective (utilisation du modèle de Slater)

**Biblio :**

Fosset

Atkins

Volatron

---

**Introduction :**

Afin de pouvoir réaliser une séparation, on va avoir besoin de tamis moléculaire. Mais il faut savoir la taille du tamis moléculaire qu'il nous faut.

Pour cela, il faut connaître la taille des éléments que l'on veut séparer ou du moins avoir un ODG.

Objectif de la leçon : Connaître la taille d'un atome

Rayon d'un atome : distance moyenne entre le noyau et la frontière du nuage électronique qui l'entoure.

Or il est impossible de mesurer expérimentalement la distance d'un noyau à la frontière d'un nuage électronique, mais on va essayer de voir comment on peut s'en rapprocher.

Pour cela, on va utiliser un modèle, qui nous permettra à partir de calcul théoriques, de donner des valeurs de tailles d'atomes ou d'ions seul en fonction de leur évolution dans le tableau périodique.

On verra que ce modèle nous donne en fait un ODG car la taille des atomes varie avec son environnement.

# **I. Rayon atomique d'un atome ou ion seul**

A partir de la configuration électronique fondamentale d'un atome, il est possible de calculer quelques grandeurs atomiques utiles. Pour cela il est nécessaire d'introduire des approximations.

=> Notion de charge effective

## **1. Charge effective $Z^*$**

Dans les atomes polyelectroniques, les électrons occupent différentes couches (OA), qui comme dans l'atome à un électron, ont un rayon qui croît avec le nombre quantique principal.

Les OA les plus basses en énergie sont les plus contractées, c'est à dire que la densité électronique qui leur ait associé est proche du noyau. Les OA les plus hautes en énergie sont elles plus diffuses.

Les électrons périphériques qui occupent les OA les plus hautes en énergie (électron de valence) sont donc séparés du noyau par ceux qui occupent les OA les plus profondes.

=> L'attraction exercée par le noyau sur les électrons de valence est diminuée (électron de couche inférieure repousse les électrons périphériques)

Tout se passe comme si ils interagissaient avec un noyau de charge inférieure à  $Z$

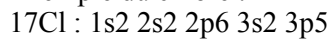
$$Z^* = Z - \sigma$$

$\sigma$  : Constante d'écran : l'effet moyen exercé par les autres électrons

Calcul de la constante d'écran

=> Slide constante de Slater JV p.57

Exemple du chlore :



On va calculer  $\sigma$  dans ce cas là

$$\sigma = 2 \times 1 + 0,85 \times 8 + 0,35 \times 6$$

$$\sigma = 10,9$$

Evolution des propriétés atomiques :

=> Slide TP JV p.58

Sur une ligne donnée, la charge effective  $Z^*$  ressentie par un électron de valence croît avec  $Z$

La charge effective ressentie par les électrons de valence diminue brusquement quand on passe de la fin d'une ligne à la suivante

*Transition : Pourquoi c'est intéressant ? Avec ce la on va pouvoir calculer la taille d'un atome ou ion seul*

## **2. Rayon atomique**

Formule du rayon atomique

$$r = n^2 \cdot a_0 / Z^* \quad (\text{Expression obtenue en prenant une forme simplifiée de la partie radiale de l'OA.})$$

Le rayon dépend à la fois de la charge effective  $Z^*$  ressentie par l'électron et du nombre quantique principal  $n$ , associé à l'orbital.

Evolution du rayon atomique

=> Slide JV p.60

Le rayon atomique diminue quand on se déplace de gauche à droite sur une ligne

AN pour le chlore:

$R_{\text{Cl}} = 77,6 \text{ pm}$

Si on avait pas pris en compte la charge effective on aurait obtenue un rayon atomique de ... On a une différence très importante

Il faut bien prendre en compte la charge effective

On va donner d'autres rayons qui vont nous servir plus tard

$R_{\text{Na}} = 215 \text{ pm}$

$R_{\text{Cs}} = 298 \text{ pm}$

*Transition : On peut faire ce calcul pour des ions*

### 3. Rayon ionique

Si on reprend l'expression du rayon atomique

Il diminue quand  $Z^*$  augmente

=> Pour un anion : on ajoute un électron

La constante d'écran va augmenter car on a un électron en plus dans la configuration électronique

Si  $\sigma$  augmente =>  $Z^*$  diminue => rayon ionique augmente

En effet, quand on regarde le rayon de  $\text{Cl}^-$  :  $r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$  => c'est ok

Pour une cation c'est exactement l'inverse :

$R$  va diminuer

*Transition : On ne va plus considérer un seul ion ou atome mais on va maintenant considérer l'environnement qu'il y a au tour de lui.*

## II. Rayon atomique d'un atome ou ion dans un environnement donné

On ne peut pas connaître avec exactitude le rayon d'un atome car on ne peut pas déterminer avec certitude la dimension du nuage électronique. On peut cependant mesurer la distance qui sépare les noyaux de deux atomes donnés.

Exemple de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$

Si on mesure la distance entre les deux chlores du  $\text{Cl}_2$  (g) on peut remonter au rayon atomique en divisant par deux.

$d_{\text{Cl}_2} = 198,8 \text{ pm}$

$r_{\text{Cl}} = 99,4 \text{ pm}$

On peut faire de même avec le dihydrogène.

$d_{\text{H}_2} = 74,14 \text{ pm}$

$r_{\text{H}} = 37,07 \text{ pm}$

Mais si on veut connaître la distance de la liaison  $\text{HCl}$ , il suffit d'additionner les deux rayons de  $\text{Cl}$  et de  $\text{H}$  trouvés juste avant?

Non

L'environnement est à prendre en compte.

## 1. Rayon métallique

Définition : rayon d'un métal est défini comme la demi longueur de la distance entre deux atomes identiques constituant un liaison métallique.

Exemple n°1 :

Le sodium cristallise selon une structure CC  
=> dessiner la maille au tableau

On peut retrouver la valeur du rayon métallique du Na en mesurant la distance entre deux atomes en contact  
 $a\sqrt{3} = 4r$

Exemple n°2 (à voir si on a le temps)

Le cuivre cristallise selon une structure CFC  
=> Dessiner la maille au tableau  
 $a\sqrt{2} = 4r$

Avec  $a = 3,60 \text{ \AA}$   
 $r = 1,27 \text{ \AA}$

## 2. Rayon ionique

Définition : Le rayon ionique d'un élément est sa contribution à la distance entre deux ions voisins d'un solide ionique (solide constitué par une association de cations et d'anions).

=> Ainsi la distance entre les noyaux d'un cation et d'un anion voisins est égale à la somme des deux rayons ioniques

Si on regarde la structure NaCl qui cristallise selon une structure CFC  
=> dessiner la maille au tableau avec différentes couleurs pour Cl et Na  
On peut retrouver la valeur du rayon anionique de Na et Cl en mesurant la distance entre deux ions en contact :

$$r_- + r_+ = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Avec  $a = 5,6401 \text{ \AA}$   
Et distance interatomique :  $d_{\text{ClNa}} = 2,82 \text{ \AA}$

Alors  $r_{\text{Na}^+} = 0,99 \text{ \AA}$   
 $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$

## 3. Rayon covalent

Définition : Le rayon covalent d'un élément est défini comme la demi longueur de la distance entre deux atomes identiques liés par une liaison covalent.

On regarde la structure du diamant composé de carbone  
=> Structure blinde (CFC + 1/2 des sites tétra)

$$2r_c = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Avec  $a = 3,567 \text{ \AA}$

$r_c = 0,77 \text{ \AA}$