

2.21 La variation de la densité électronique le long de l'axe Li-F de LiF. Le point P indique le rayon de Pauling des ions, G le rayon original (1927) de Goldschmidt et S le rayon de Shannon.

la frontière entre les deux ions. Toutefois, comme nous le voyons sur la figure 2.21, la densité électronique passe par un minimum très large, et son emplacement exact peut être très sensible aux incertitudes expérimentales et à la nature des deux voisins. Ceci étant, et dans l'esprit général de la chimie inorganique, il reste probablement plus utile d'exprimer la taille des ions d'une manière auto-cohérente que de chercher à calculer les valeurs des rayons dans certaines combinaisons. Des listes très importantes de valeurs auto-cohérentes, qui ont été rassemblées en analysant des données de diffraction des rayons X sur des milliers de composés, en particulier des oxydes et des fluorures, sont maintenant disponibles ; certaines sont rassemblées dans le tableau 1.5.

Les tendances générales des rayons ioniques sont les mêmes que celles des rayons atomiques. Ainsi :

- 1 Les rayons ioniques augmentent du haut en bas d'un groupe. (La contraction lanthanide, paragraphe 1.8, restreint cette augmentation pour les plus lourds des ions métalliques $5d$).
- 2 Les rayons des ions de même charge diminuent le long d'une période.
- 3 Lorsqu'un ion peut se trouver dans des environnements de coordinences différentes, son rayon augmente avec la coordinence.
- 4 Si un élément peut former des cations de différentes charges, son rayon ionique diminue lorsque la charge augmente pour une coordinence donnée.
- 5 Comme une charge positive indique une diminution du nombre d'électrons, et donc une attraction nucléaire plus importante, les cations sont en général plus petits que les anions des éléments ayant des numéros atomiques similaires.

Les rayons ioniques sont définis d'après le choix d'une espèce d'ion. Les rayons ioniques augmentent du haut en bas d'un groupe, diminuent le long d'une période, augmentent avec la coordinence et diminuent lorsque la charge augmente.

(b) Le rapport des rayons

Un paramètre qui figure universellement dans la littérature de la chimie inorganique, en particulier dans les textes élémentaires est le **rapport ρ des rayons** des ions. Le rapport des rayons est le rapport du rayon de l'ion le plus petit ($r_<$) à celui du plus gros ($r_>$) :

$$\rho = \frac{r_<}{r_>} \quad (1)$$

Dans de nombreux cas, $r_<$ est le rayon du cation et $r_>$ celui de l'anion. On peut calculer alors le rapport des rayons minimum que peut tolérer une coordinence donnée en considérant le problème géométrique de l'empilement de sphères de tailles différentes. Le tableau 2.4 en donne les résultats. Le raisonnement est que, si le rapport des rayons tombe au-dessous du minimum donné, les ions de charge opposée ne seront pas en contact et les ions de même charge se toucheront. Selon un raisonnement électrostatique simple, la coordinence inférieure, pour laquelle le contact des ions de charge opposée est rétabli, devient alors favorable. Plus le rayon de l'ion M^+ augmente, plus le nombre d'anions que l'on peut empiler autour du cation est grand, comme on peut le voir en comparant CsCl, qui a une coordinence (8,8) avec NaCl, dont la coordinence est (6,6).

En pratique, le rapport des rayons est plus fiable lorsque la coordinence du cation est 8, moins fiable pour les cations hexacoordinés et incertain pour les cations tétracoordinés⁸. Les règles du rapport des rayons sont probablement une généralisation exagérée de l'observation qualitative selon laquelle les gros cations ont en général une coordinence élevée.

Le rapport des rayons donne une indication sur la coordinence probable d'un composé : plus ce rapport est grand, plus la coordinence est élevée.

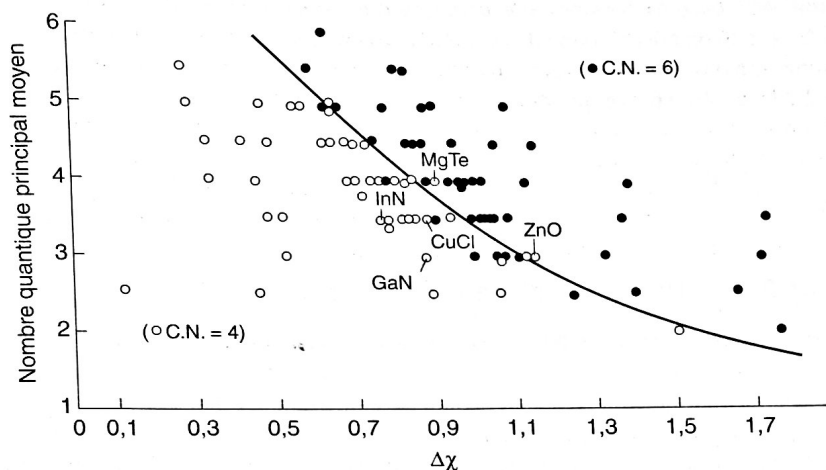
(c) Cartes de structure

Ayant admis que l'utilisation du rapport des rayons est incertaine, il reste possible de progresser dans la rationalisation des structures en collectant empiriquement suffisamment d'informations et en y cherchant des corrélations. Cette attitude a motivé

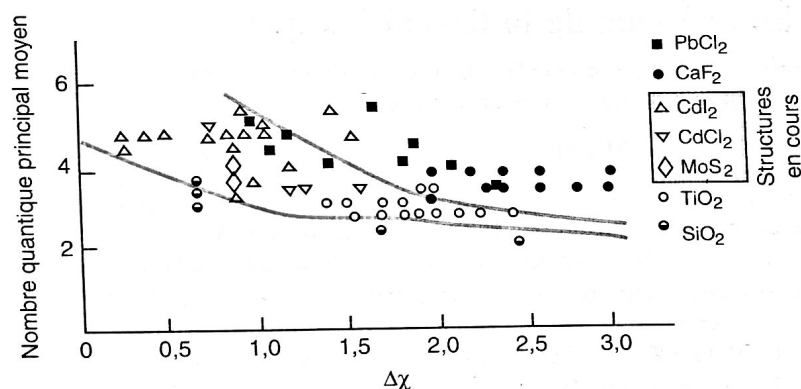
Tableau 2.4 La règle du rapport des rayons

Coordinence	Rapport des rayons	Schéma
8	> 0,7	
6	0,4 - 0,7	
4	0,2 - 0,4	
3	0,1 - 0,2	

⁸ L.C. Nathan, *J. Chem. Educ.* **62**, 215 (1985).



2.22 Carte de structure des composés de formule MX. Un point est défini par la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre l'anion et le cation et le nombre quantique principal moyen n . Sa position sur la carte indique la coordination prévue pour ce couple de propriétés. D'après E. Mooser et W.B. Pearson, *Acta Crystallogr.* **12**, 1015 (1959).



2.23 Carte de structure pour les composés de formule MX_2 . D'après E. Mooser et W.B. Pearson, *Acta Crystallogr.* **12**, 1015 (1959).

l'établissement de **cartes de structure**. Une carte de structure est une carte empirique qui décrit la façon dont la structure cristalline dépend de la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ (paragraphe 1.8d) entre les éléments impliqués, et du nombre quantique principal moyen des couches de valence des deux atomes⁹.

Le caractère ionique d'une liaison augmente avec $\Delta\chi$, donc le déplacement de gauche à droite selon l'axe horizontal d'une carte de structure correspond à une augmentation du caractère ionique de la liaison. Le nombre quantique principal est une indication du rayon de l'ion, et le déplacement selon l'axe vertical correspond donc à une augmentation du rayon moyen des ions. Comme les niveaux d'énergie atomiques se rapprochent lorsque l'atome se dilate, la polarisabilité de l'atome augmente aussi (paragraphe 1.8e). En conséquence, l'axe vertical d'une carte de structure correspond à l'augmentation de la taille et de la polarisabilité des atomes liés.

La figure 2.22 est la carte de structure des composés MX et la figure 2.23 celle des composés MX_2 . Nous voyons sur la première que les structures que nous avons étudiées tombent dans deux régions distinctes de la carte. Les éléments qui ont de grands $\Delta\chi$ ont

⁹ E. Mooser et W.B. Pearson, *Acta Crystallogr.* **12**, 1015 (1959).