

UNE NOUVELLE ÉCHELLE DE FORCE DES ACIDES DE LEWIS

Josik PORTIER*
Guy CAMPET*
Jean ETOURNEAU*
Bernard TANGUY*

■ **RESUME:** Y. Zhang a proposé une échelle de forces des acides de Lewis calculée sur la base de l'équation:

$$Z = Z/r_1^2 - 7,7 X_2 + 0,0$$

où Z est la charge cationique; r_1 , le rayon ionique; et X_2 , l'électronégativité. On montre que cette loi n'est pas vérifiée pour les ions de rayon ionique faible et de charge élevée. On présente une nouvelle échelle obtenue à partir de la relation:

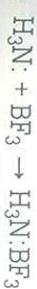
$$FA = \ln(Z/r_1^2) - 3,36 X_2 + 3,37$$

Quelques applications de cette échelle sont exposées.

■ **MOTS-CLÉS:** Liaison chimique; électronégativité; force des acides de Lewis.

Introduction

Selon Lewis, un acide est une entité susceptible d'accepter une paire d'électrons, une base, une entité susceptible de donner une paire d'électrons.¹ L'exemple classique illustrant ce concept est la formation de $BF_3 \cdot NH_3$:



Cette définition, assez générale en chimie organique ou en chimie de coordination, est un peu limitative en chimie inorganique. En effet, dans une réaction d'oxydo-réduction, par exemple, un seul électron peut être mis en jeu. Usanovitch² a proposé un

* Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 - TALENCE CEDEX - France.

concept plus général: un acide est une espèce chimique qui se combine avec des anions ou qui accepte des électrons; inversement, une base est une espèce chimique qui se combine avec des cations ou donne des électrons. Un acide et une base ont, bien entendu, tendance à se combiner. C'est ce dernier concept que nous adopterons dans la suite de ce travail. Dans la pratique, le terme acide concernera essentiellement les cations.

Pearson³ a proposé de classer les acides et les bases en fonction de leur force. Des combinaisons stables s'établiront entre un acide fort et une base forte. A titre d'exemple, ce sera le cas dans la réaction:



Si^{4+} est un acide fort, O^{2-} une base forte, et donc SiO_2 un oxyde stable, cette stabilité s'exprimant, par exemple, par une forte enthalpie de formation. Au contraire, la réaction:



mettant en jeu un acide faible, Ag^+ , et une base forte, O^{2-} , donnera naissance à un composé instable, instabilité caractérisée par la faible enthalpie de formation de la combinaison résultante. Un acide faible et une base faible donneront également naissance à une combinaison stable: ce sera le cas de l'iodeure d'argent, résultant de la combinaison d'un acide faible et d'une base faible.

Pearson établit ainsi une classification empirique des ions qualifiés de "hard", "soft" ou "borderline" (Tableau. 1).

Tableau 1 - Classification des acides selon Pearson

Hard	Soft
$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ $\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ $\text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{La}^{3+}$ $\text{Si}^{4+}, \text{Tl}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Tl}^+, \text{Hg}^+$ $\text{Pd}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ Tl^{3+} $\text{Ta}^{4+}, \text{Pt}^{4+}$
Borderline	
$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	

Cette classification restait qualitative. Il a semblé intéressant à Zhang⁴ de donner une échelle numérique de la force acide des cations.

Échelle des forces des acides de Lewis selon Zhang

Le but d'une telle échelle est de permettre la prévision des propriétés des combinaisons d'un acide (cation) avec une base (anion). Ces propriétés pourront être thermochimiques (enthalpie de formation, point de fusion etc.), chimiques (solubilité, stabilité vis à vis d'un réactif etc.), physiques (dureté, indice de réfraction etc.). Toutes ces propriétés dépendront, bien entendu, de la nature de la liaison établie entre l'acide et la base.

Dans le cas de la plupart des composés inorganiques, cette liaison est dite iono-covalente. Ce qualificatif exprime que cette liaison mettra en jeu à la fois des forces électrostatiques (partie ionique) et des forces résultant de la combinaison des orbitales des ions impliqués. Pour exprimer cette dualité, Zhang⁴ propose de tenir compte du pouvoir polarisant pour la partie ionique et de l'électronégativité pour la partie covalente.

Le pouvoir polarisant est égal à Z/r_1^2 , où Z est la charge du cation et r_1 son rayon ionique. Il correspond aux forces électrostatiques exercées par le noyau sur les électrons du contre-anion.

La notion d'électronégativité a été introduite par Pauling:⁵ "the power of an atom in a molecule to attract electrons to itself". L'auteur établit une échelle, allant de 4 eV pour le fluor, l'atome le plus électro-négatif, à 0,7 pour le césium, l'atome le moins électro-négatif.

Cette échelle a été déterminée sur une base thermochimique. Prenons l'exemple du monofluorure de chlore ClF^6 . L'énergie de la liaison Cl-F est de 255 kJ mol⁻¹. Elle est plus grande que la moyenne (198 kJ mol⁻¹) des énergies des liaisons Cl-Cl dans Cl_2 (242 kJ mol⁻¹) et F-F dans F_2 (153 kJ mol⁻¹). Pauling suggère que ce supplément d'énergie résulte d'une résonance entre les trois situations possibles:



Il définit alors la différence d'électronégativité entre le chlore et le fluor comme la racine carrée de cette énergie de résonance.

L'échelle de Pauling est relative à un élément. Elle ne tient pas compte du degré d'oxydation de ce dernier. Il est évident que le manganèse, formellement au degré d'oxydation 7⁺ dans l'ion permanganate (MnO_4^-), aura plus tendance à attirer les électrons de valence que l'ion Mn^{2+} dans MnO . Pour pallier cette lacune, Zhang a proposé une nouvelle échelle d'électronégativité.

Il définit l'électronégativité d'un ion dans un des degrés d'oxydation: "the electrostatic force exerted by the effective nuclear charges on the valence electron". Cette force est proportionnelle à Z^*/r_c^2 , où Z* est la charge effective du noyau et r_c le rayon covalent. La charge effective est calculée selon Slater comme:⁷

$$Z^* = n \left(\frac{1}{2} R_n \right)^{1/2}$$

où n^* est le nombre quantique principal ($n^* = 0,85$ par exemple pour $n = 1$), I_z le potentiel d'ionisation pour les électrons externes, et R_i la constante de Rydberg. Les forces mises en jeu sont alors proportionnelles à $n^*(I_z/R_i)^{1/2}/r^2$.

L'électronégativité est alors obtenue par :

$$X_Z = 0,241 \frac{(n^* (I_z/R_i)^{1/2})}{r^2} + 0,7775$$

Zhang indique que le pouvoir polarisant varierait linéairement avec l'électronégativité suivant la loi :

$$Z/r_i^2 = 7,77X_Z - 8$$

Il définit alors une fonction Z :

$$Z = Z/r_i^2 \cdot 7,77X_Z + 8$$

Z étant caractéristique de la force acide des ions.

Une nouvelle échelle des forces des acides de Lewis

La Figure 1 montre la variation du logarithme népérien de Z/r_i^2 et celle de Z/r_i^2 en fonction de l'électronégativité de Zhang. Les valeurs des rayons ioniques utilisés correspondent aux rayons ioniques effectifs proposés par Shannon⁸, ils ont été calculés pour des rayons anioniques de 1,26 Å pour O^{2-} et 1,19 Å pour F⁻.

On n'observe pas de variation linéaire du pouvoir polarisant comme celle signalé par Zhang qui utilisait des valeurs différentes pour les rayons ioniques. Dans le cas de Si^{4+} , par exemple, l'auteur donne une valeur du pouvoir polarisant égale à 13.717, qui se rapporte à un rayon ionique de 0,54 Å; ce rayon correspond en fait à Si^{4+} en coordination 6 dans l'échelle de Shannon. Si on utilise une valeur $r_{Si^{4+}} = 0,26$ Å, caractéristique de l'ion en coordination 4, coordination la plus courante dans les silicates, on obtient une valeur du pouvoir polarisant de 59.172, incompatible avec le modèle linéaire de Zhang.

En revanche, les points représentatifs pour les divers ions étudiés se placent autour d'une droite d'équation :

$$\ln(Z/r_i^2) = 3,36 X_Z - 3,37$$

Supposons que les points se placent sur des droites d'équation :

$$\ln(Z/r_i^2) = 3,36 X_Z - Y$$

On remarque que les valeurs de Y élevées correspondent à des acides qualifiés de "hard" par Pearson (Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , par exemple). Au contraire, les valeurs de Y faibles correspondent à des acides "soft" (Au^+ , Ag^+ , Tl^+ , par exemple) (Figure 2). Il paraît donc légitime de corréler la force acide d'un ion au terme Y, qui représente la valeur du pouvoir polarisant extrapolé pour une valeur nulle de l'électronégativité. L'équation servant à établir l'échelle de force acide sera alors :

$$FA = \ln(Z/r_i^2) - 3,36 X_Z + 3,37$$

où FA représente la force de l'acide. Les valeurs obtenues sont réunies au Tableau 2.

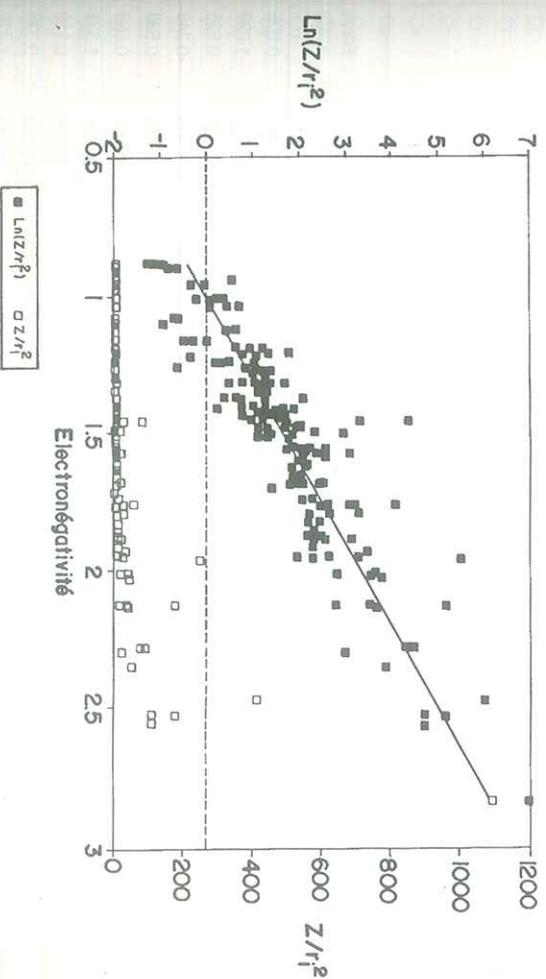


FIGURE 1 - Variation de Z/r_i^2 et de son logarithme népérien en fonction de l'électronégativité pour divers ions caractéristiques.

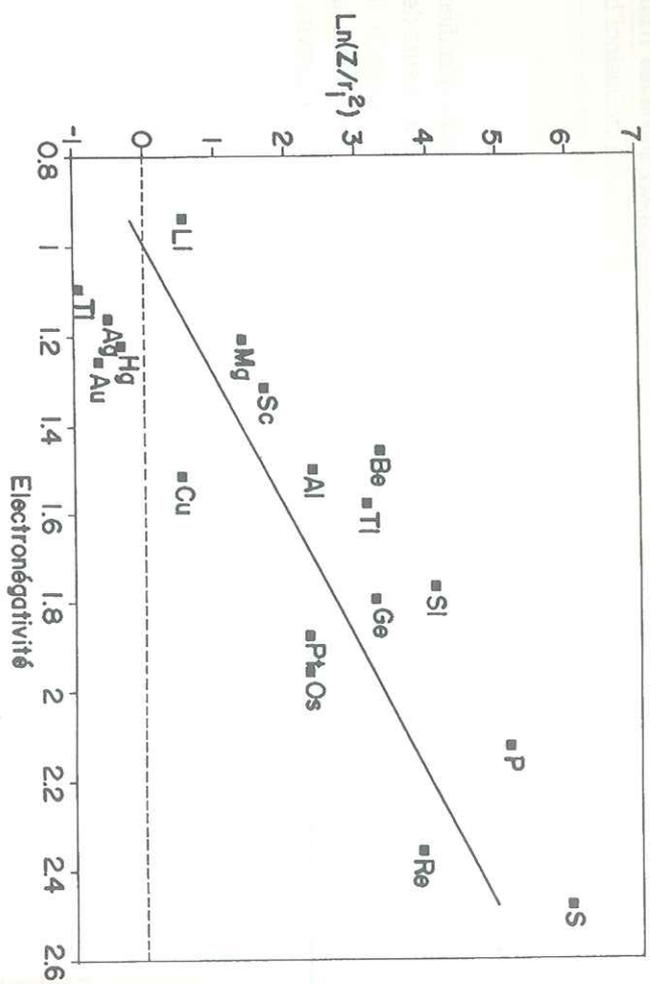


FIGURE 2 - Variation du logarithme du pouvoir polarisant en fonction de l'électronegativité pour quelques acides "hard" ou "soft".

Tableau 2 - Échelle des forces des acides

Ele.	Conf. elec.	Z	Coord.	Rem.	Rayon ionique Å	X	Z/R2	Force acide
Ag	4d10	1	6		1.150	1.161	0.756	-0.805
Ag	4d10	1	8		1.280	1.161	0.610	-1.020
Ag	4d10	1	4	Pl. car.	1.161	1.161	1.000	-0.526
Ag	4d9	2	4	Pl. car.	0.79	1.425	3.205	-0.248
Ag	4d9	2	6		0.94	1.425	2.263	-0.596
Al	2p6	3	6		0.535	1.499	10.481	0.688
Al	2p6	3	4		0.390	1.499	19.724	1.321
Al	4s2	3	6		0.580	1.623	8.918	0.110
As	3d10	5	4		0.335	2.035	44.553	0.335
Au	5d10	1	6		1.370	1.257	0.533	-1.478
Au	5d8	3	6		0.850	1.706	4.152	-0.933
B	1s2	3	4		0.110	1.966	247.934	2.284
Ba	5p6	2	12		1.61	1.005	0.772	-0.261
Ba	5p6	2	8		1.420	1.005	0.992	-0.010
Ba	5p6	2	6		1.35	1.005	1.097	0.091
Be	1s2	2	4		0.270	1.460	27.435	1.782

Ele.	Conf. elec.	Z	Coord.	Rem.	Rayon ionique Å	X	Z/R2	Force acide
Be	1s2	2	3		0.160	1.460	78.125	2.828
Bi	6s2	3	8		1.170	1.398	2.192	-0.537
Bi	6s2	3	6		1.030	1.398	2.828	-0.282
Bi	6d10	5	6		0.760	1.698	8.657	-0.171
Br	3d10	7	4		0.250	2.529	112.000	-0.402
C	1s2	4	4		0.150	2.536	177.778	0.036
Ca	3p6	2	12		1.340	1.032	1.114	0.015
Ca	3p6	2	8		1.120	1.032	1.594	0.374
Ca	3p6	2	6		1.000	1.032	2.000	0.600
Cd	4d10	2	8		1.100	1.318	1.653	-0.551
Cd	4d10	2	6		0.950	1.318	2.216	-0.257
Ce	6s1	3	6		1.010	1.248	2.941	0.261
Ce	6s1	3	8		1.143	1.412	2.296	-0.538
Ce	5p6	4	6		0.870	1.412	5.285	0.296
Ce	5p6	4	8		0.970	1.412	4.251	0.078
Cl	2p6	7	4		0.080	2.835	1.093.750	0.849
Co	3d7	2	4		0.580	1.467	5.945	0.229
Co	3d7	2	6		0.745	1.467	3.603	-0.272
Co	3d6	3	6		0.545	1.745	10.100	-0.175
Co	3d6	3	6	HS	0.610	1.745	8.062	-0.400
Cr	3d3	3	6		0.615	1.661	7.932	-0.134
Cr	3d4	2	6		0.730	1.402	3.753	-0.013
Cr	3d2	4	6		0.550	1.891	13.223	-0.396
Cr	3p6	6	4		0.260	2.290	88.757	0.168
Cr	3d2	4	4		0.410	1.891	23.795	0.192
Cs	5p6	1	12		1.880	0.886	0.283	-0.865
Cs	5p6	1	8		1.740	0.886	0.330	-0.710
Cu	3d10	1	6		0.770	1.233	1.687	-0.245
Cu	3d9	2	6		0.730	1.517	3.753	-0.399
Cu	3d9	2	4	Pl. car.	0.570	1.517	6.156	0.096
Dy	4f9	3	8		1.027	1.314	2.844	0.006
Dy	4f9	3	6		0.912	1.314	3.607	0.243
Er	4f11	3	8		1.004	1.328	2.976	0.004
Er	4f11	3	6		0.890	1.328	3.787	0.245
Eu	4f7	2	8		1.250	1.412	1.280	-1.122
Eu	4f6	3	8		1.066	1.190	2.640	0.347
Eu	4f6	3	6		0.947	1.190	3.345	0.584
Fe	3d5	3	6		0.645	1.687	7.211	-0.317
Fe	3d6	2	6		0.610	1.438	5.375	0.225
Re	3d4	4	6		0.585	1.687	11.688	0.166
Re	3d5	3	4		0.490	1.687	12.495	0.233
Ga	3d10	3	6		0.620	1.562	7.804	0.182
Ga	3d10	3	4		0.470	1.562	13.581	0.736
Gd	4f7	3	8		1.053	1.272	2.706	0.097
Gd	4f7	3	6		0.938	1.272	3.410	0.328

Ele.	Conf. elec.	Z	Coord.	Rem.	Rayon ionique Å	X	Z/R2	Force acide
Ge	4s2	2	6		0.730	1.380	3.753	0.061
Ge	3d10	4	6		0.530	1.799	14.240	-0.013
Ge	3d10	4	4		0.390	1.799	26.298	0.601
Hf	4f14	4	8		0.830	1.568	5.806	-0.134
Hf	4f14	4	6		0.710	1.568	7.935	0.178
Hg	5d10	2	8		1.140	1.370	1.539	-0.797
Hg	6s1	1	6		1.190	1.219	0.706	-1.069
Hg	5d10	2	4		0.960	1.370	2.170	-0.453
Hg	5d10	2	6		1.020	1.370	1.922	-0.574
Ho	4f10	3	8		1.015	1.320	2.912	0.009
Ho	4f10	3	6		0.901	1.320	3.695	0.247
I	4d10	7	4		0.420	2.142	39.683	-0.140
In	5s2	1	6		1.370	1.079	0.533	-0.880
In	5s2	1	8	ext.	1.440	1.079	0.482	-0.980
In	4d10	3	6		0.800	1.445	4.687	0.065
In	4d10	3	8		0.920	1.445	3.544	-0.214
Ir	5d6	3	6		0.685	1.698	6.394	-0.474
Ir	5d5	4	6		0.625	1.913	10.240	-0.725
K	3p6	1	8		1.510	0.897	0.439	-0.463
K	3p6	1	6		1.380	0.897	0.525	-0.283
La	4d10	3	8		1.160	1.212	2.229	0.105
La	4d10	3	6		1.032	1.212	2.817	0.338
Li	1s2	1	6		0.760	0.943	1.731	0.755
Lu	4f14	3	8		0.977	1.313	3.143	0.109
Lu	4f14	3	6		0.861	1.313	4.047	0.361
Mg	2p6	2	6		0.720	1.208	3.858	0.666
Mg	2p6	2	4		0.570	1.208	6.156	1.134
Mn	3d3	4	6		0.530	1.953	14.240	-0.530
Mn	3d3	4	4		0.390	1.953	26.298	0.084
Mn	3p6	7	4		0.250	2.573	112.000	-0.550
Mn	3d5	2	6	LS	0.670	1.426	4.455	0.078
Mn	3d5	2	6	HS	0.830	1.426	2.903	-0.350
Mn	3d5	2	4		0.800	1.426	3.125	-0.277
Mn	3d3	3	4	HS	0.645	1.953	7.211	-1.210
Mn	3d4	3	6	LS	0.580	1.570	8.918	0.288
Mo	4d2	4	6		0.650	1.805	9.467	-0.441
Mo	4p6	6	6		0.590	2.025	17.236	-0.581
Mo	4p6	6	4		0.410	2.025	35.693	0.147
Na	2p6	1	8		1.180	0.956	0.718	-0.168
Na	2p6	1	6		1.020	0.956	0.961	0.123
Nb	4d1	4	6		0.680	1.642	8.651	0.016
Nb	4p6	5	6		0.640	1.771	12.207	-0.073
Nb	4p6	5	4		0.480	1.771	21.701	0.503
Nd	4f3	3	6		0.983	1.272	3.105	0.234
Ni	3d8	2	6		0.690	1.502	4.201	-0.236

Ele.	Conf. elec.	Z	Coord.	Rem.	Rayon ionique Å	X	Z/R2	Force acide
Ni	3d8	2	4		0.550	1.502	6.612	0.218
Os	5d4	4	6		0.630	1.959	10.078	-0.896
Os	5d2	6	6		0.545	2.304	20.200	-1.359
P	2p6	5	4		0.170	2.131	173.010	1.370
Pb	6s2	2	6		1.190	1.241	1.412	-0.449
Pb	6s2	2	8		1.290	1.241	1.202	-0.611
Pb	5d10	4	4		0.650	1.557	9.467	0.392
Pb	5d10	4	6		0.775	1.557	6.660	0.040
Pd	4d8	2	6		0.860	1.452	2.704	-0.508
Pd	4d6	4	6		0.615	1.858	10.576	-0.508
Pr	4f2	3	6		0.990	1.263	3.061	0.250
Pr	4f2	3	8		1.126	1.263	2.366	-0.007
Pr	4f1	4	6		0.850	1.430	5.536	0.282
Pr	4f1	4	8		0.960	1.430	4.340	0.039
Pt	5d8	2	6		0.800	1.513	3.125	-0.569
Pt	5d6	4	6		0.625	1.880	10.240	-0.614
Rb	4p6	1	8		1.610	0.891	0.386	-0.572
Re	5p6	7	4		0.380	2.359	48.476	-0.669
Rh	4d6	3	6		0.665	1.672	6.784	-0.328
Ru	4d5	4	6		0.680	1.634	6.488	-0.245
Ru	2p6	6	4		0.620	1.882	10.406	-0.605
S	3s2	3	6		0.120	2.479	416.667	1.080
Sb	5s2	3	6		0.760	1.439	5.194	0.188
Sb	5s2	3	4	P.V.	0.760	1.439	5.194	0.188
Sb	4d10	5	6		0.600	1.763	13.889	0.083
Sc	3p6	3	8		0.870	1.316	3.964	0.331
Sc	3p6	3	6		0.745	1.316	5.405	0.641
Se	3d10	6	4		0.280	2.289	76.531	0.023
Si	3s2	2	6	ext.	0.500	1.373	8.000	0.841
Si	2p6	4	6		0.400	1.769	25.000	0.651
Sm	4f5	3	6		0.260	1.769	59.172	1.512
Sm	4f5	3	8		1.079	1.275	2.577	0.038
Sn	5s2	2	6		0.950	1.275	3.324	0.292
Sn	4d10	4	6		0.930	1.259	2.312	-0.017
Sn	4d10	4	4		0.680	1.583	8.402	0.185
Sr	4p6	2	8		0.550	1.583	13.223	0.639
Sr	4p6	2	6		1.260	1.004	1.260	0.232
Ta	5p6	5	6		1.180	1.004	1.436	0.364
Ta	5p6	5	8		0.740	1.881	9.131	-0.733
Tb	4f8	3	6		0.640	1.881	12.207	-0.442
Tb	4f8	3	8		0.923	1.301	3.521	0.263
Tb	4f7	4	6		1.040	1.301	2.774	0.024
Tb	4f7	4	8		0.760	1.484	6.925	0.324
Te	4f7	4	8		0.880	1.484	5.165	0.031
Te	5s2	4	4		0.660	1.619	9.183	0.153

Ele.	Conf. elec.	Z	Coord.	Rem.	Rayon ionique Å	X	Z/R2	Force acide
Te	4d10	6	4		0.430	1.936	32.450	0.351
Th	6p6	4	8		1.050	1.418	3.628	-0.100
Th	6p6	4	6		0.940	1.418	4.527	0.121
Ti	3d1	3	6		0.670	1.414	6.683	0.524
Ti	3d2	2	6		0.860	1.224	2.704	0.257
Ti	3p6	4	4		0.420	1.577	22.676	1.198
Ti	3p6	4	6		0.605	1.577	10.928	0.468
Tl	6s2	1	8		1.590	1.096	0.396	-1.235
Tl	5d10	3	8		0.980	1.485	3.124	-0.475
Tl	5d10	3	6		0.885	1.485	3.830	-0.271
Tm	4f13	2	6		1.030	1.180	1.885	0.044
Tm	4f12	3	8		0.994	1.343	3.036	-0.027
Tm	4f12	3	6		0.880	1.343	3.874	0.217
V	3d2	3	6		0.640	1.609	7.324	-0.039
V	3d3	2	6		0.790	1.346	3.205	0.017
V	3d1	4	6		0.580	1.827	11.891	-0.287
V	3p6	5	4		0.355	2.019	39.675	0.273
V	3p6	5	6		0.540	2.019	17.147	-0.566
W	5d2	4	6		0.660	1.832	9.183	-0.562
W	5p6	6	6		0.600	2.132	16.667	-0.974
W	5p6	6	4		0.420	2.132	34.014	-0.260
Y	4p6	3	8		1.019	1.209	2.889	0.374
Y	4p6	3	6		0.900	1.209	3.704	0.622
Yb	4f14	2	6		1.020	1.119	1.922	0.269
Yb	4f14	2	8		1.140	1.119	1.539	0.046
Yb	4f13	3	6		0.868	1.269	3.982	0.493
Yb	4f13	3	8		0.985	1.269	3.092	0.240
Zn	3d10	2	6		0.740	1.428	3.652	-0.127
Zn	3d10	2	4		0.600	1.428	5.556	0.292
Zr	4p6	4	8		0.840	1.476	5.669	0.151
Zr	4p6	4	6		0.720	1.476	7.716	0.459

Échelle de force des acides et covalence

Force acide et électronégativité sont des concepts flous qui doivent être maniés avec précaution. Une certaine ambiguïté peut se faire jour si on essaie de corréler la force acide d'un ion à son aptitude à donner des liaisons ioniques ou covalentes. La Figure 3 montre la variation de la force acide d'une part, de l'électronégativité de Zhang d'autre part, en fonction du numéro atomique, pour les ions formés par les éléments de la troisième période: Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺, P⁵⁺, S⁶⁺. On voit que l'électronégativité augmente du sodium au soufre; cette variation est liée à l'augmentation de

la covalence, covalence marquée pour les éléments de numéro atomique élevés, par la formation d'oxyanions (phosphates, sulfates), alors que les premiers forment des ions (Li⁺, Mg²⁺). Il n'en est pas de même pour la force acide. En effet, celle-ci passe par un maximum pour Si⁴⁺ et décroît pour le phosphore et le soufre. Cette décroissance peut être interprétée comme une diminution de la stabilité de la liaison M-O (Tableau 3),⁹

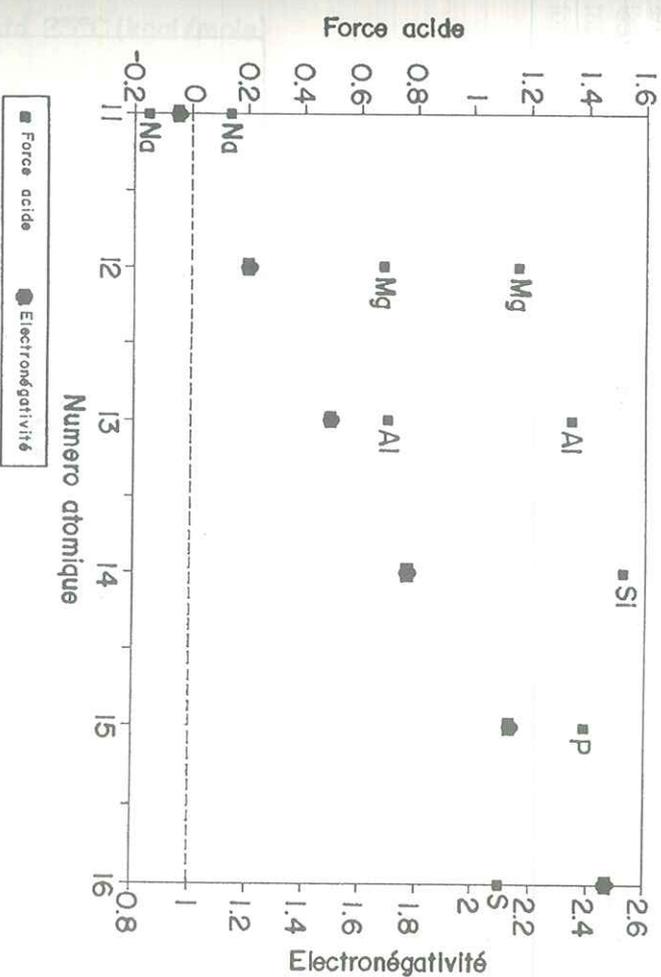


FIGURE 3 - Variation de la force acide et de l'électronégativité en fonction du numéro atomique pour les ions formés par les éléments de la troisième période.

Tableau 3 - Comparaison des énergies de liaison M-O et des forces des acides pour les ions de la troisième période du tableau périodique

M	Énergie de la liaison M-O (kcal mol ⁻¹)	Z	Coord.	Force Acide
Na	61	1	8	-0.168
Mg	79	2	6	0.666
Al	116	3	6	0.688
Si	184	4	4	1.512
P	119	5	4	1.372
S	124	6	4	1.080

La Figure 4 montre également la même variation pour les ions suivants: Li^+ , Mg^{2+} , Sc^{3+} , Zr^{4+} , Ta^{5+} . Cette séquence a été choisie car il est bien connu qu'un élément possède des propriétés voisines de celui situé dans la période et la colonne suivantes (Li et Mg, par exemple). La force acide reflète parfaitement cette périodicité chimique puisqu'on observe une variation quasi linéaire de cette force en fonction du numéro atomique.

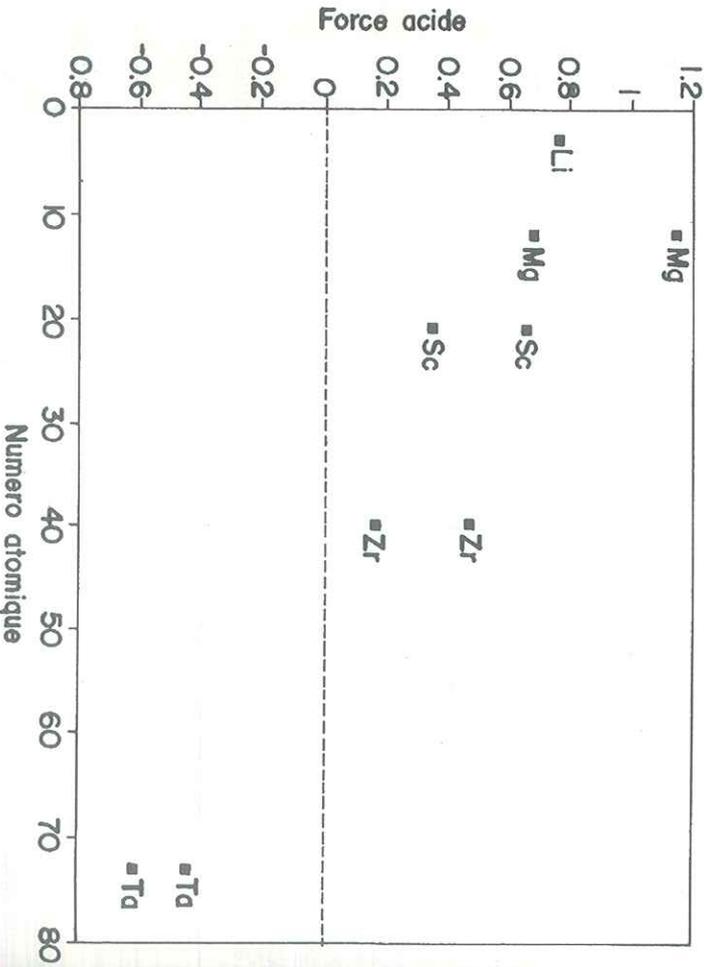


FIGURE 4 - Variation de la force acide pour Li^+ , Mg^{2+} , Sc^{3+} , Zr^{4+} et Ta^{5+} en fonction du numéro atomique pour les coordonnées 6 et 8.

La notion de force des acides est liée à la stabilité thermochimique des combinaisons que les acides établissent avec les bases. Rappelons qu'un cation possédant une force d'acide élevée donnera une combinaison stable avec une base forte. L'ion O^{2-} étant une base forte, on doit donc trouver une corrélation entre l'enthalpie de formation des oxydes et la force acide du cation correspondant. Ce rapport est mis en évidence sur la Figure 5 représentant la variation de l'enthalpie de formation standard à 25°C d'oxydes de cations divalents.

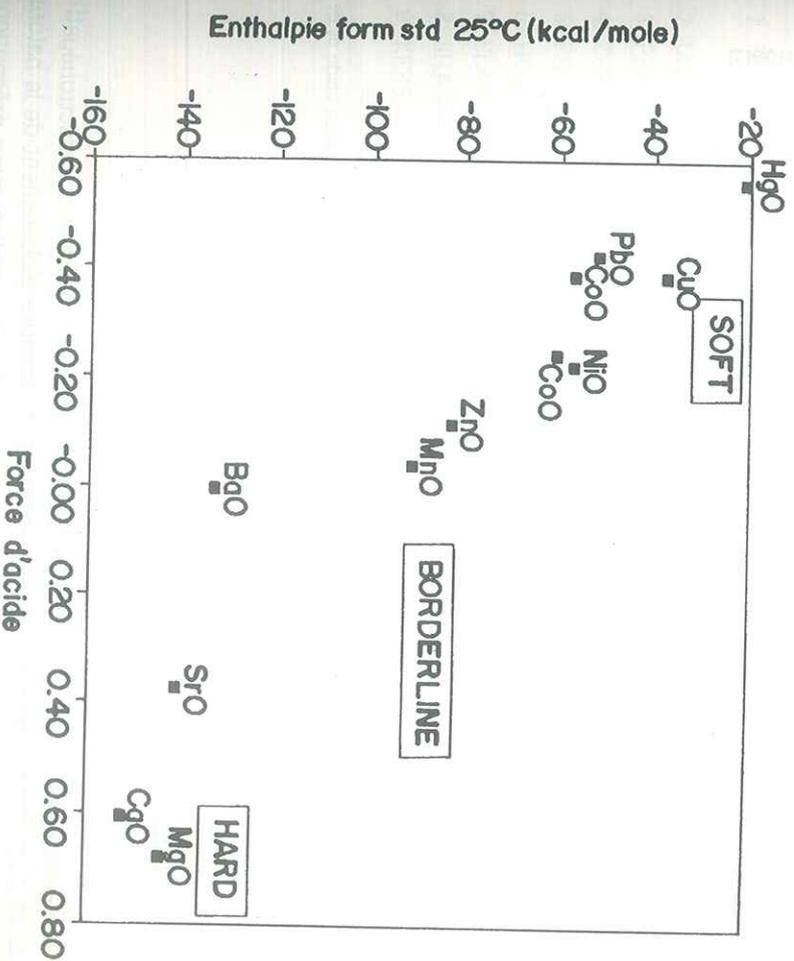


FIGURE 5 - Variation de l'enthalpie de formation standard à 25°C pour quelques monoxydes en fonction de la force acide.

A l'exception du beryllium, un bon accord est obtenu également entre la force acide et la température de fusion des oxydes de formule MO (M = Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Ba, Cd, Pb), celles-ci variant linéairement avec FA (Figure 6). On peut noter que cette variation est beaucoup plus régulière avec la force acide qu'avec l'électronégativité.

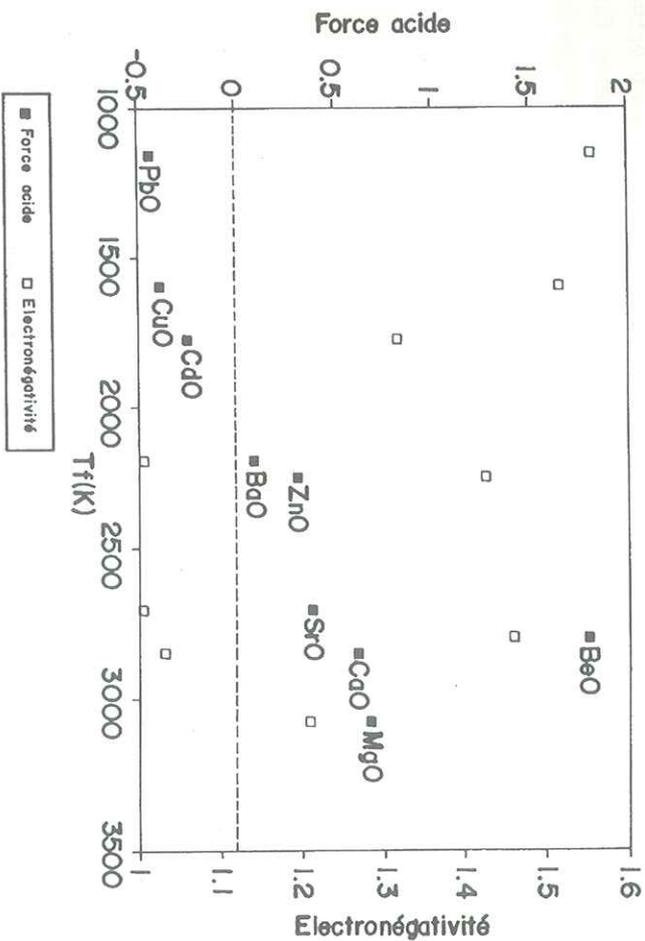


FIGURE 6 - Evolution des températures de fusion de quelques monoxydes en fonction de la force acide et de l'électronégativité.

Conclusion

La force acide des cations est un paramètre complémentaire de l'électronégativité et du pouvoir polarisant. Il permet de rendre compte globalement de la nature iono-covalente de la liaison. Il doit, bien entendu, être utilisé avec précaution. Néanmoins, dans certains cas (température de fusion, par exemple), il permet des corrélations cohérentes que ne permettent pas les autres paramètres. Dans un prochain mémoire, nous montrerons la puissance de ce concept pour l'interprétation de certaines propriétés électroniques telles que les propriétés de transport, le magnétisme et les propriétés optiques.

PORTIER, J. et al. Uma nova escala de forças dos ácidos de Lewis. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 17, p. 63-77, 1992.

RESUMO: Zhang propôs uma escala de forças dos ácidos de Lewis calculada a partir da equação:

$$Z = Z/r^2 - 7,7 X_2 + 8,0$$

onde Z é a carga do cátion; R_f o raio iônico e X_2 a eletronegatividade. Neste trabalho, demonstramos que esta lei não é verificada para os íons de raio pequeno e carga elevada, e apresentamos uma nova escala obtida a partir da relação:

$$FA = \ln(Z/r^2) - 3,36 X_2 + 3,37$$

Algumas aplicações desta escala são mostradas.

UNTERMOS: Ligação química; eletronegatividade; força dos ácidos de Lewis.

References

- LEWIS, G. N. "Valence and the structure of molecules." The Chemical Catalogue Co., New York, 1923.
- USANOVITICH, M. Zhur. *Obschei Khim.*, v. 9, p. 182, 1939.
- PEARSON, R. G. *J. Chem. Educ.*, v. 45, p. 581, 1968.
- ZHANG, Y. *Inorg. Chem.*, v. 21, p. 3886, 1982.
- PAULING, L. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 54, p. 3570, 1932.
- HUHEEY, J. E. *Inorganic Chemistry*. New York: Harper & Row, p. 144, 1938.
- SLATER, J. C. *Phys. Rev.*, v. 36, p. 57, 1930.
- SHANNON, R. D. *Acta Cryst.*, v. A32, p. 751, 1976.
- KERR, J. A.; PARSONAGE, M. J., TROTMAN-DICKENSON, A. F. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 1974, F-215.

Recebido em 9.1.1992.

Aceito em 25.3.1992.