

Charge nucléaire effective

LES REGLES DE SLATER

Modèle de Bohr pour les Hydrogéoïdes

$$E_n = - E_0 [Z^2/n^2] \quad R = a_0 [n^2/Z]$$

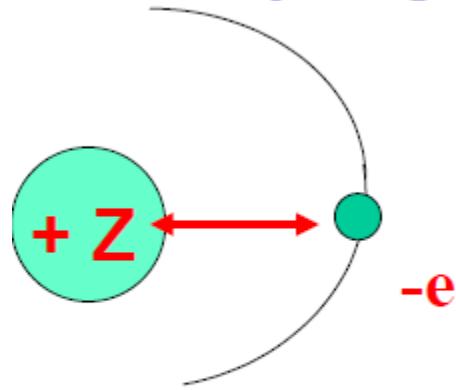
Ces résultats importants ont été obtenus dans le cas des atomes hydrogéoïdes à 1 seul électron.

Pour les atomes polyélectroniques, il faudrait pouvoir tenir compte des interactions supplémentaires électron-électron qui n'existaient pas dans le cas des hydrogéoïdes.

Les règles de Slater permettent d'appliquer tout de même les résultats du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques.

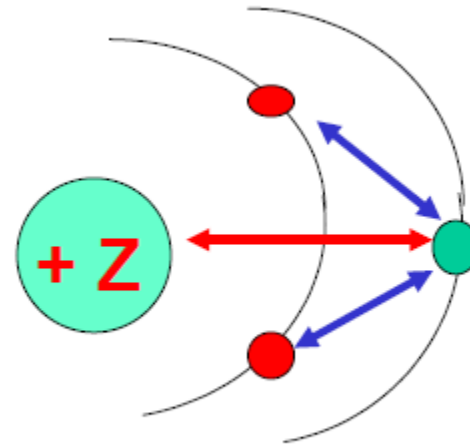
On appelle ces règles les approximations hydrogéoïdes de Slater.

Atome Hydrogénoïde



Attraction

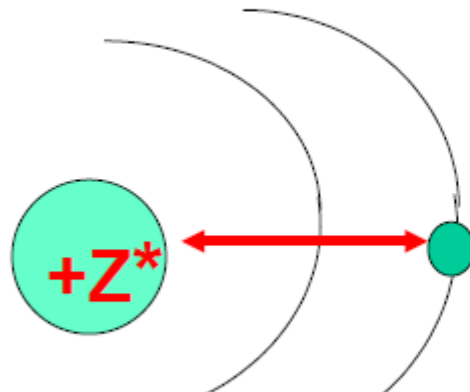
Atome polyélectronique



Attraction et répulsion

Les autres électrons font écran entre le noyau et l'électron étudié

Modèle de Slater



Attraction « corrigée »

La charge réelle Z est remplacée par une charge hypothétique Z^*

La charge nucléaire effective Z^* tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron (effets d'écran).

Calcul de la charge nucléaire effective Z^*

Pour rendre compte de l'effet répulsif des autres électrons on calcule une charge nucléaire hypothétique plus faible que la charge réelle du noyau. Cette charge hypothétique est obtenue en soustrayant du Z réel les effets d'écran des autres électrons :

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

σ = constante d'écran

Slater a énoncé les règles qui permettent d'exprimer ces effets d'écran σ entre électrons.

REGLES de SLATER

1) Ecrire la configuration électronique de l'élément en utilisant les groupes suivants et dans l'ordre suivant :

Groupes de Slater :

[1s] ; [2s , 2p] ; [3s , 3p] [3d] ; [4s , 4p] [4d] [4f] ;
[5s , 5p] [5d] ; [5f]...

2) Valeurs des constantes d'écran

Électrons du même groupe : $\sigma = 0,35$ (sauf pour 1 s ou $\sigma = 0,3$)

Electron d'un groupe plus externe

(situé à droite du groupe étudié) : $\sigma = 0$

Electrons d'un groupe plus interne

(situé à gauche du groupe étudié)

Deux cas à distinguer :

a) l'électron étudié appartient à un groupe [ns ; np]

- Les électrons du groupe immédiatement inférieur (n-1) ont un effet d'écran de $\sigma = 0,85$

- Les électrons des groupes plus internes (n-2) ; (n-3) etc.... ont un effet d'écran $\sigma = 1$

b) l'électron étudié appartient à un groupe [n d] ou [n f]

- Les électrons de tous les groupes plus internes (n-2) ; (n-3) etc.... ont un effet d'écran $\sigma = 1$

Résumé

Effets d'écran des autres électrons

électron étudié	Groupe interne $n_j < n_i - 1$	Groupe précédant $n_j = n_i - 1$	Même groupe			Groupe externe $n_j > n_i$
			[s , p]	[d]	[f]	
[s , p]	1	0,85	0,35 (1s : 0,3)	0	0	0
[d]	1	1	1	0,35	0	0
[f]	1	1	1	1	0,35	0

Effet d'écran de l'électron j sur l'électron i

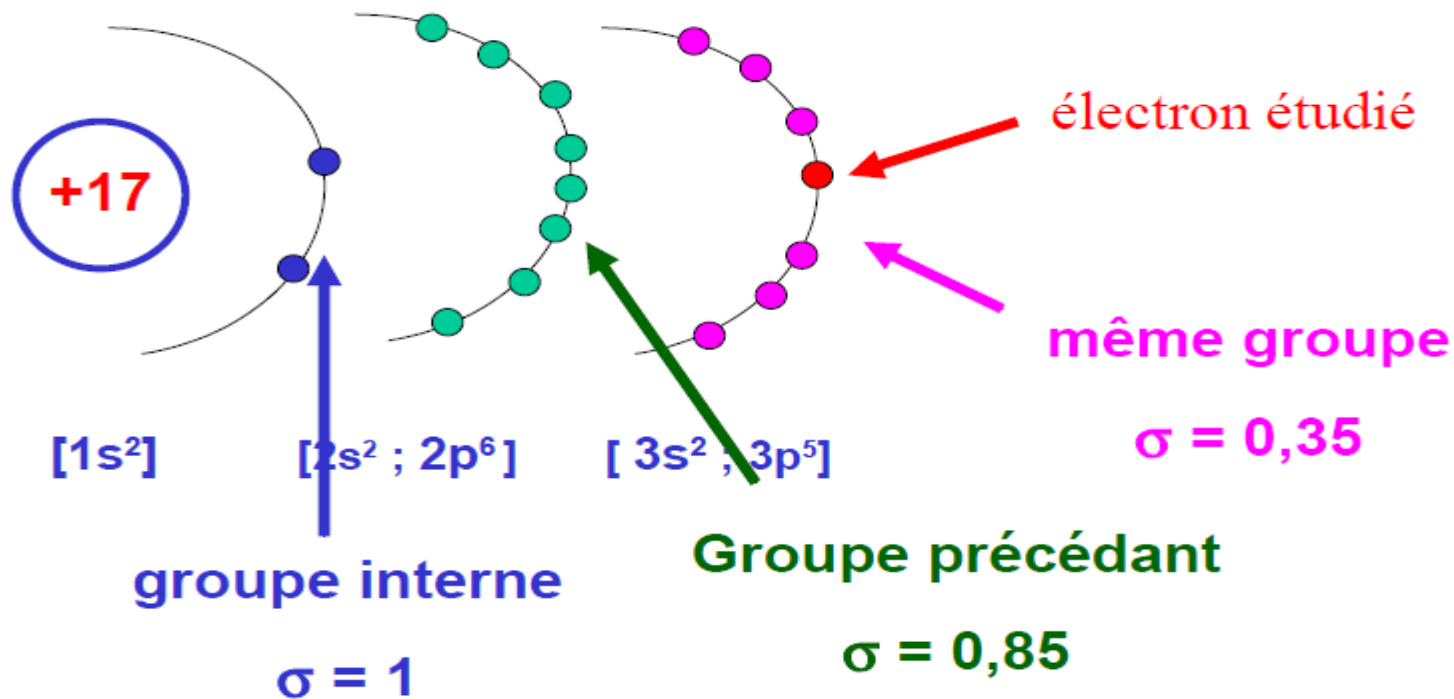
1s	0,3												
2s2p	0,85	0,35											
3s3p	1	0,85	0,35										
3d	1	1	1	0,35									
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35								
4d	1	1	1	1	1	0,35							
4f	1	1	1	1	1	1	0,35						
5s5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35					
5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35				
5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35			
6s6p	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35		



électron i

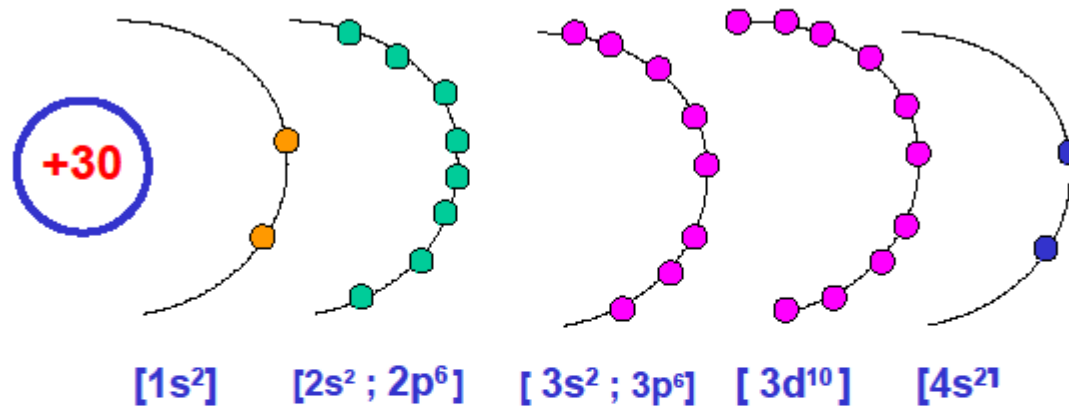
électron j

- Exemples de calcul de Z^*



$$Z^* = 17 - (6 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1$$

Zn : Z = 30 : [1s²] ; [2s² ; 2p⁶] ; [3s² ; 3p⁶] ; [3d¹⁰] ; [4s²]



$$Z^*_{4s} = 30 - (1 \cdot 0,35) - (18 \cdot 0,85) - (10 \cdot 1) = 4,35$$

$$Z^*_{3d} = 30 - (9 \cdot 0,35) - (18 \cdot 1) = 8,85$$

$$Z^*_{3s;3p} = 30 - (7 \cdot 0,35) - (8 \cdot 0,85) - (2 \cdot 1) = 18,75$$

Valeurs de Z^* pour un électron de valence des éléments des blocs s et p

H 1							He 1,7
Li 1,3	Be 1,95	B 2,6	C 3,25	N 3,9	O 4,55	F 5,2	Ne 5,85
Na 2,2	Mg 2,85	Al 3,5	Si 4,15	P 4,8	S 5,45	Cl 6,1	Ar 6,75
K 2,2	Ca 2,85	Ga 5	Ge 5,65	As 6,3	Se 6,95	Br 7,6	Kr 8,25
Rb 2,2	Sr 2,85	In 5	Sn 5,65	Sb 6,3	Te 6,95	I 7,6	Xe 8,25

Variation de Z^*

Sur une ligne de la classification, Z^* augmente régulièrement de la gauche vers la droite

Pour les lignes 2 et 3, en l'absence d'électrons d ou f, il est facile de prévoir simplement cette évolution

Pour passer d'un élément au suivant, on ajoute un proton dans le noyau et un électron sur la couche de Valence.

L'électron ajouté fait partie du même groupe de Slater et son effet d'écran est donc de $\sigma = 0,35$

Z augmente de 1 (ajout d'un proton)

$\Sigma \sigma$ augmente de 0,35 (ajout d'un électron dans le même groupe)

$Z^* = Z - \Sigma \sigma$ augmente donc de $1 - 0,35 = 0,65$

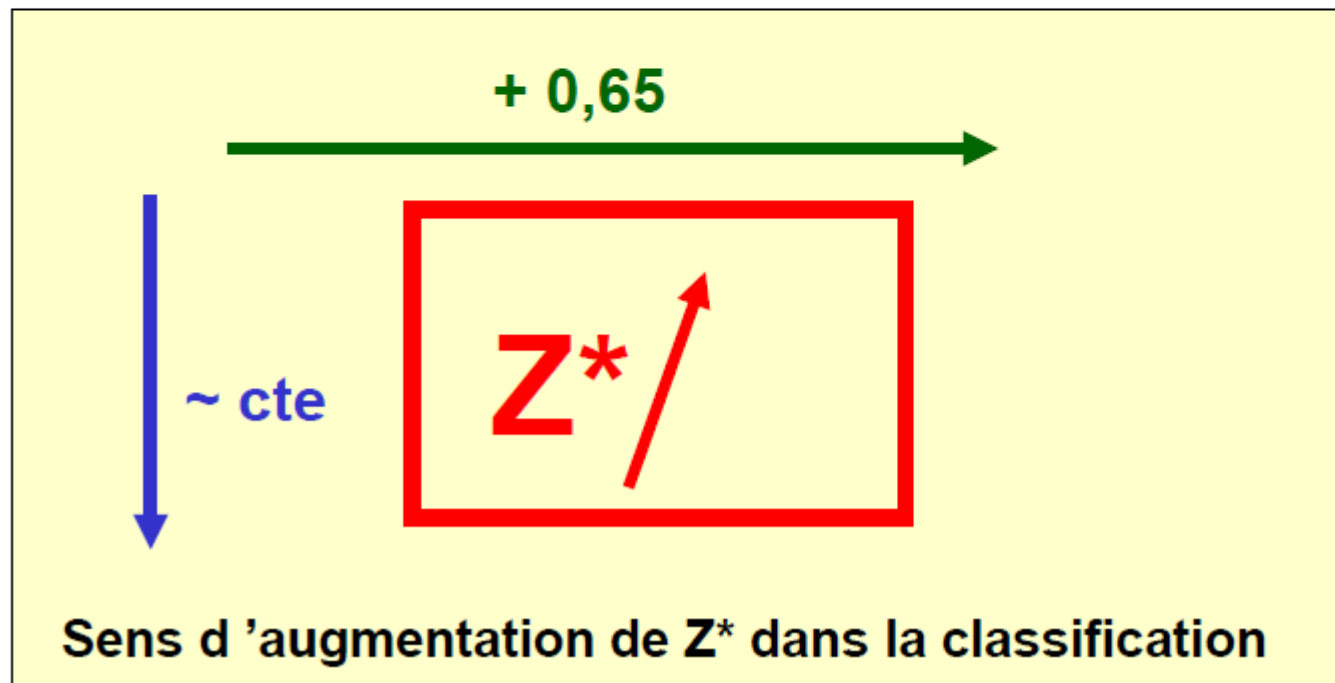
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1,3	1,95	2,6	3,25	3,9	4,55	5,2	5,85


+ 0,65

Sur une même colonne Z^* augmente légèrement, puis devient constant quand on se déplace de haut en bas.

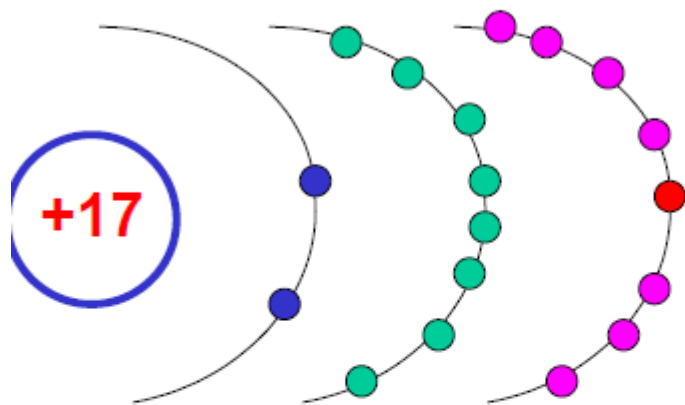
H	Li	Na	K	Rb
1	1,3	2,2	2,2	2,2

Cette variation étant très faible, on pourra en première approximation la négliger.



Calcul de Z^* pour les ions

La connaissance du Z^* des atomes neutres permet le calcul rapide des Z^* des ions sans passer par l'utilisation des règles de Slater



Exemple de Cl⁻

Calcul par les règles de Slater

$$Z^* = 17 - (7 \cdot 0,35) - (8 \cdot 0,85 - (2 \cdot 1)) = 5,75$$

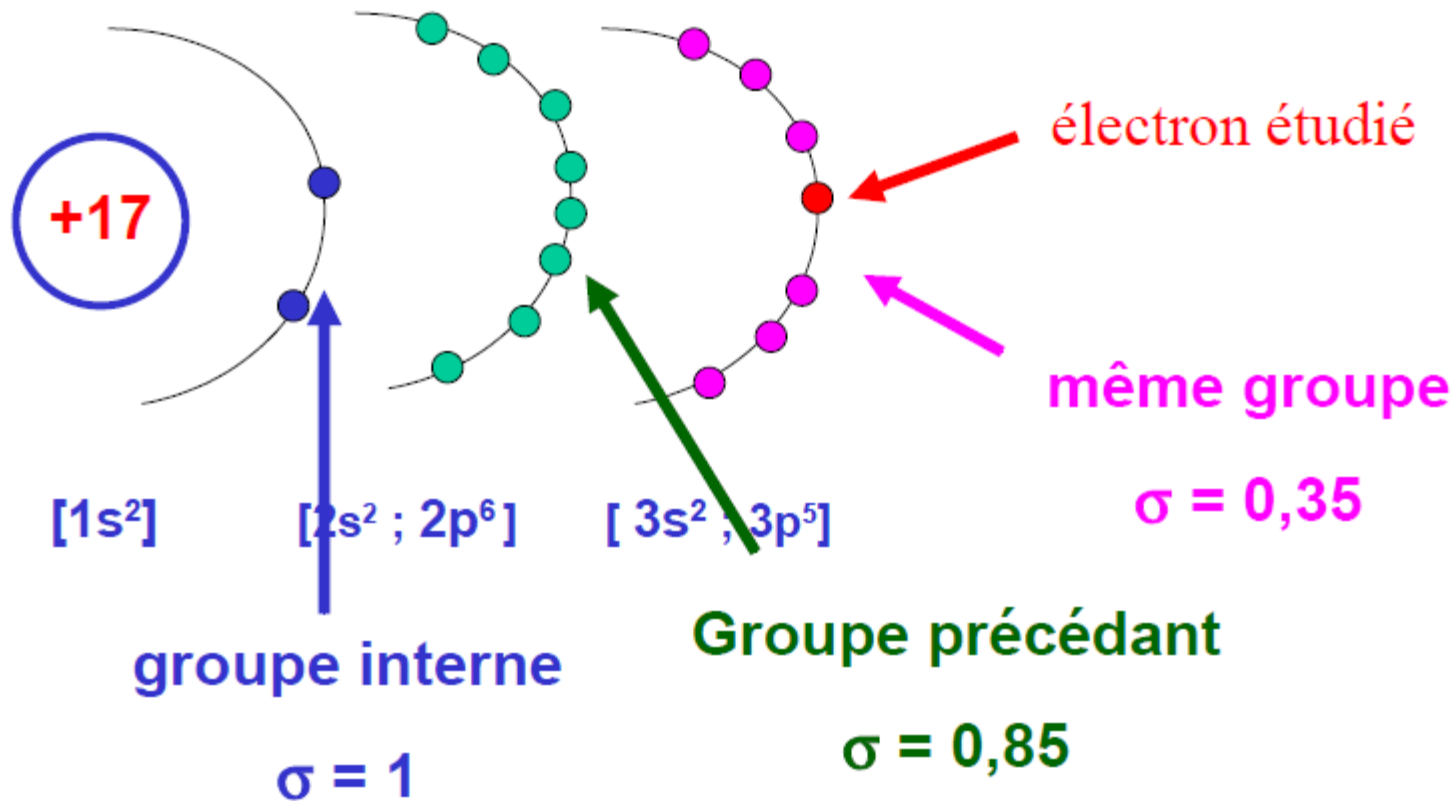


Calcul rapide

Si Z^* de Ar est connu ($Z^*_{Ar} = 6,75$) on peut déterminer Z^* de Cl⁻ car Cl⁻ est iso-électronique de Ar et ne diffère de lui que par 1 proton de moins dans le noyau d'où $Z^*_{Cl^-} = Z^*_{Ar} - 1 = 6,75 - 1 = 5,75$

De même : $Z^*_{Na^+} = Z^*_{Ne} + 1$; $Z^*_{N^{3-}} = Z^*_{Ne} - 3$ etc

- Exemple de calcul de Z^*



$$Z^* = 17 - (6 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1$$

Energies d'ionisation successives

Il s'agit des énergies associées aux réactions suivantes :



.....



Ces énergies sont toujours positives car il faut fournir de l'énergie pour arracher l'électron à l'attraction, du noyau.

Pour retenir facilement ce résultat, on considère souvent que c'est la valeur de Z^* qui fixe la valeur de $E.I_1$.

En effet si Z^* est grand, l'électron est soumis à une forte attraction du noyau et est donc difficile à arracher d'où une forte valeur de $E.I_1$.

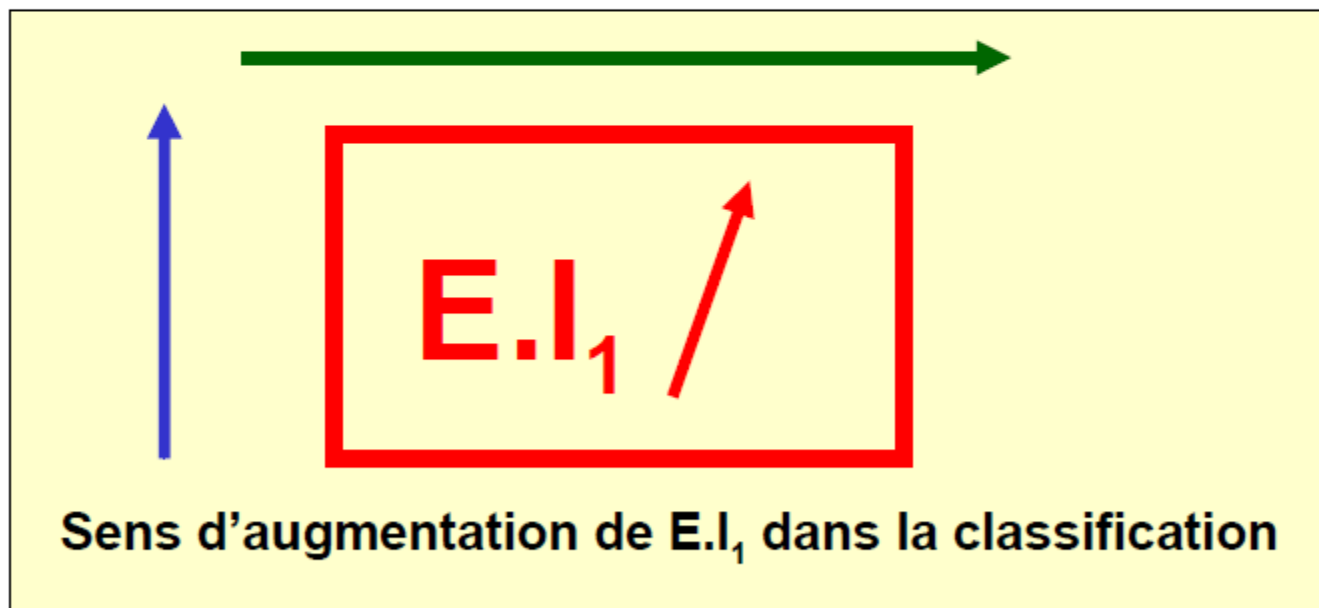
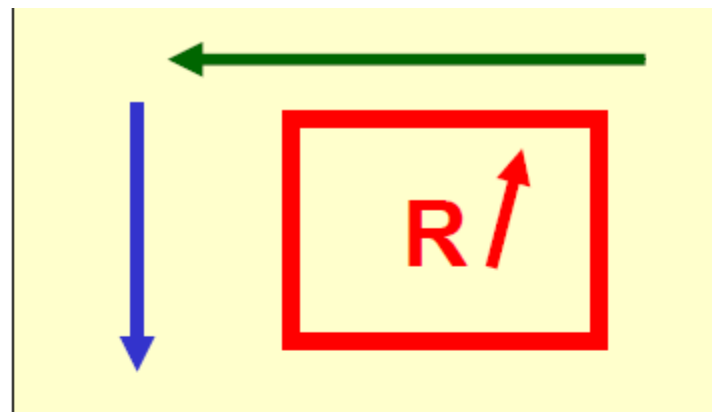
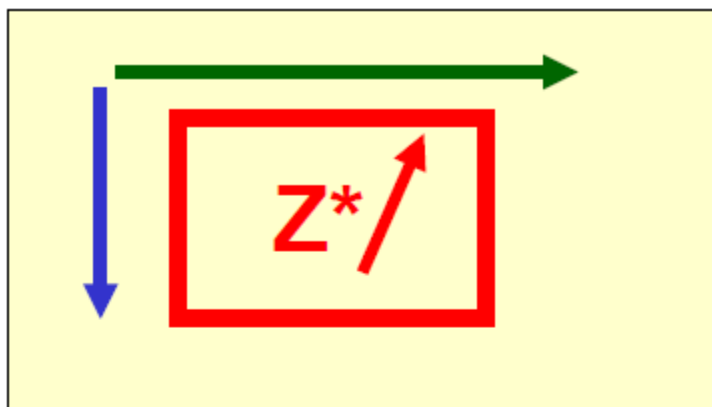
Inversement, si Z^* est petit l'électron est faiblement attiré par le noyau, donc facile à arracher et $E.I_1$ est faible.

S'il en était ainsi on devrait avoir une évolution parallèle de Z^* et $E.I_1$. Si cela est vrai sur une ligne, on observe en fait l'inverse sur une colonne

En fait, $E.I_1$ varie en sens inverse du rayon atomique.

Cela est logique si l'on considère que dans un atome petit, les électrons sont près du noyau, donc fortement attirés par celui-ci et difficiles à arracher d'où une forte valeur de $E.I_1$

Raisonnement inverse pour les gros atomes.



L'énergie d'ionisation varie en sens inverse du rayon atomique

Calcul à priori des énergies d'ionisation



$$E.I_1 = E_{A^+} + E_{e^-} - E_A$$

L'énergie de l'électron est nulle puisqu'il y a eu ionisation et que l'électron est à l'infini et n'a plus d'interactions avec le noyau.

$$E.I_1 = E_{A^+} - E_A$$

Si on peut évaluer l'énergie de A et celle de A⁺ on pourra évaluer l'énergie d'ionisation par différence entre les deux.

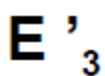
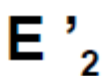
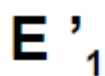
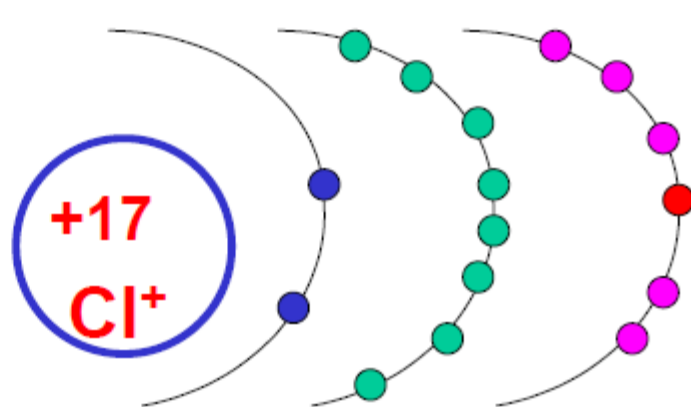
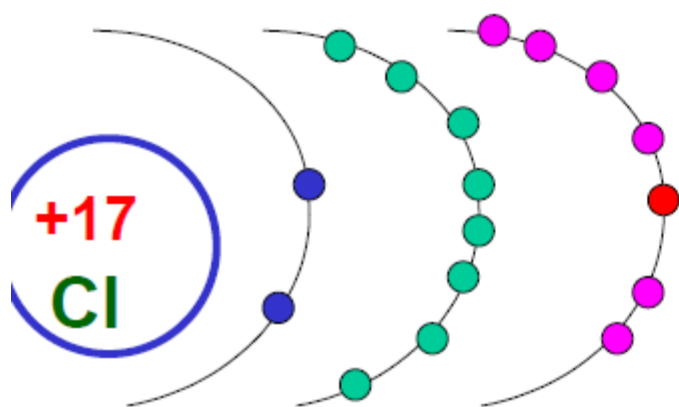
L'énergie totale de l'atome va tout simplement être évaluée par la somme des énergies individuelles de tous ses électrons.

Energie orbitale de l'électron

$$\text{Bohr : } E_n = -13,6 \cdot [Z^2 / n^2] \quad \text{Slater : } E_n = -13,6 \cdot [Z^{*2} / n^2]$$

Energie de l'atome = somme des énergies orbitales de tous ses électrons

Exemple de Cl



Bohr : $E_n = - 13,6 * [Z^2 / n^2]$

Slater : $E_n = - 13,6 * [Z^{*2} / n^2]$ Energie orbitale de l'électron

$E_{Cl} = 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E_3$ $E_{Cl^+} = 2 E'_1 + 8 E'_2 + 6 E'_3$

L'énergie orbitale d'un électron ne dépend que de Z^* et de n , si ces deux grandeurs sont identiques l'énergie sera la même.

C'est le cas des couches internes qui ne sont pas concernées par l'ionisation.

On a donc : $E_1 = E'_1$ et $E_2 = E'_2$

$$E_{Cl} = 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E_3$$

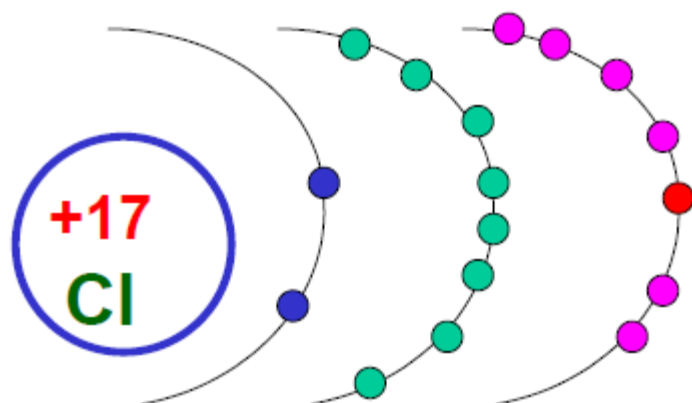
$$E_{Cl^+} = 2 E'_1 + 8 E'_2 + 6 E'_3$$

$$E.I_1 = E_{Cl^+} - E_{Cl} = \cancel{2 E'_1} + \cancel{8 E'_2} + 6 E'_3 - \cancel{2 E_1} - \cancel{8 E_2} - 7 E_3$$

$$E.I_1 = E_{Cl^+} - E_{Cl} = 6 E'_3 - 7 E_3$$

Calcul de E_3

$$E_3 = -13,6 * [Z^{*2}_{E_3} / n^2_{E_3}]$$



$$Z^*_{E_3} = 17 - (6 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1$$

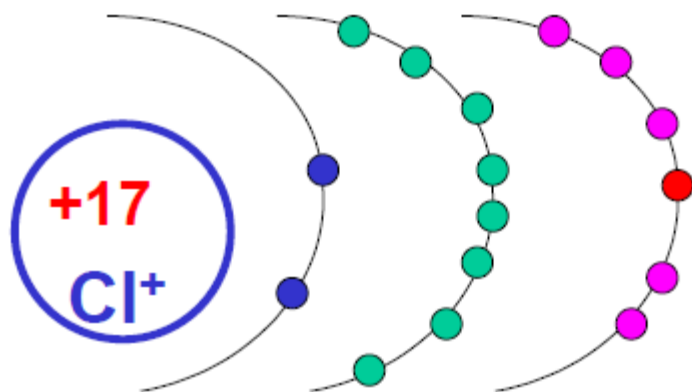
$$Z^*_{E'_3} = 17 - (5 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1 + 0,35 = 6,45$$

$$E_3 = -13,6 * [6,1^2 / 3^2] = - 56,23 \text{ eV}$$

$$E'_3 = -13,6 * [6,45^2 / 3^2] = - 62,87 \text{ eV}$$

Calcul de E'_3

$$E'_3 = -13,6 * [Z^{*2}_{E'_3} / n^2_{E'_3}]$$



$$E_3 = - 56,23 \text{ eV} \quad E'_3 = 62,87 \text{ eV}$$

$$E.I_1 = E_{Cl^+} - E_{Cl} = 6 E'_3 - 7 E_3$$

$$E.I_1 = 6 E'_3 - 7 E_3 = 16,39 \text{ eV}$$

Cette valeur calculée est à comparer à la valeur expérimentale $E.I_1 = 13 \text{ eV}$

Ce modèle permet d'accéder très simplement à l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation d'un atome.

Dans cet exemple, la valeur calculée est sensiblement éloignée de la valeur réelle. Généralement l'accord est bien meilleur.

On peut évaluer de la même manière les autres énergies d'ionisation successives, l'accord obtenu est généralement excellent.