

CALCUL DE GRANDEURS ATOMIQUES ET MOLECULAIRES PAR UTILISATION DES REGLES DE SLATER

par Thierry BRIERE
Université de La Réunion
Faculté des Sciences
15 avenue René CASSIN
97715 Saint-Denis messag cedex 9

Cet article propose des formules empiriques permettant le calcul a priori de diverses grandeurs atomiques (rayon de covalence et électronégativité) ou moléculaires (longueurs des liaisons simples ou multiples).

1) Calcul des rayons de covalence des atomes :

Le rayon atomique est une notion vague et difficile à définir clairement. En revanche le rayon de covalence d'un atome est une grandeur facile d'accès : Le rayon de covalence d'un atome A est par définition la moitié de la longueur de la simple liaison A-A. Les rayons de covalence des atomes ont ainsi été déterminés et tabulés à partir des longueurs de liaison simple des molécules de type A-A. L'intérêt d'une telle notion est que ce rayon de covalence est approximativement additif et qu'on peut estimer avec une relative précision la longueur d'une liaison simple quelconque par addition des rayons de covalence des deux atomes concernés.

Il serait intéressant de pouvoir déterminer ce rayon de covalence par utilisation des grandeurs atomiques n et Z^* . On peut montrer que le rayon atomique est sensiblement proportionnel au rapport n^2/Z^* . C'est sur cette base qu'une formule empirique permettant le calcul du rayon de covalence a été recherchée. La formule trouvée est :

$$R (A^\circ) = 0.215 (n^2/Z^*) + 0.148 n^* + 0.225 \quad (\text{formule 1})$$

Z^* est la charge effective ressentie par l'électron le plus externe de « l'atome neutre » calculée par les règles de Slater.

n^* est la valeur corrigée du nombre quantique principal de la couche de valence de l'atome étudié. Avec : $n^* = n$ pour $n = 2$ ou 3 ; $n^* = 3,6$ pour $n=4$ et $n^* = 4$ pour $n = 5$.

Un écart moyen de l'ordre de 3 % entre valeurs calculées et tabulées est obtenu par l'utilisation de cette formule. L'écart maximal étant de 10 % pour l'atome de Rubidium. L'atome d'hydrogène est un cas particulier qui sera envisagé plus loin.

2) Calcul de l'électronégativité d'un élément :

La formule précédente permet d'accéder avec une assez bonne précision au rayon de covalence d'un atome. Or l'échelle d'électronégativité d'Alred et Rochow est basée sur la force d'attraction coulombienne du noyau sur un électron de valence de l'atome. Elle est donc proportionnelle à Z^*/R^2 . Pour que les valeurs obtenues soient comparables à celles obtenues avec l'échelle de Pauling on adopte la forme suivante : $X_{AR} = a (Z^*/R^2) + b$. (a et b sont des coefficients correctifs)

On peut donc déduire à partir de la formule (1) une formule empirique (2) permettant un calcul approché de l'électronégativité de Alred et Rochow.

$$X_{AR} = 0,34 (Z^*/R^2) + 0,7 \quad (\text{formule 2})$$

Un écart moyen de l'ordre de 3 % entre valeurs calculées et tabulées est obtenu par l'utilisation de cette formule. L'écart maximal étant de 9 % pour l'atome de Fluor.

3) Calcul des longueurs de liaisons :

a) Cas des liaisons simples :

La connaissance des rayons de covalence des atomes permet le calcul approximatif des longueurs de liaisons par addition des rayons de covalence.

On peut améliorer sensiblement le résultat obtenu en utilisant la formule suivante :

$$L (A^\circ) = 1.11 L_{\text{calc}} - 0.203 \quad (\text{formule 3})$$

L est la longueur de la liaison A-B en A°

L Calc est la valeur calculée par addition des rayons de covalence $R_A + R_B$

Un écart moyen de l'ordre de 1.5 % entre valeurs calculées et tabulées est obtenu par l'utilisation de cette formule. L'écart maximal étant de 16 % pour la liaison Si-F.

Remarque : On peut éviter de passer par l'intermédiaire des rayons de covalence en utilisant la formule : $L = 0,239 \Sigma(n^2/Z^*) + 0,164 \Sigma(n^*) + 0,297$ (formule 4)

La précision obtenue sera sensiblement du même ordre de grandeur.

b) Cas de l'atome d'Hydrogène :

La formule (1) ne permet pas de calculer le rayon de covalence de l'atome d'hydrogène. Si on se base sur la molécule H₂ ($d_{H-H} = 0.74 A^\circ$) le rayon de covalence de H devrait être de 0.37 A°, mais cette valeur ne permet pas d'obtenir de bonnes approximations des longueurs des liaisons impliquant l'atome d'hydrogène. Des valeurs correctes seront obtenues avec la formule (3) si on attribue un rayon de covalence de 0.346 A° à l'atome d'hydrogène. De même la formule (2) ne permet pas de calculer correctement l'électronégativité de l'hydrogène, la valeur 2,2 lui sera attribuée.

c) Cas des liaisons multiples :

La longueur de liaison décroît quand l'indice de liaison augmente, les liaisons doubles et triples ont donc des longueurs plus faibles que les liaisons simples correspondantes. Un calcul très simple permet néanmoins de calculer la longueur des liaisons doubles et triples à partir de la valeur trouvée pour la liaison simple par la formule (3). Il existe en effet un rapport quasi constant entre les longueurs de ces liaisons, la longueur de la double liaison est simplement égale à 86 % de celle de la simple, celle de la triple liaison étant de 78 % de la simple. Un écart moyen de l'ordre de 2 % entre valeurs calculées et tabulées est obtenu par l'utilisation de ces formules. L'écart maximal étant de 6 % pour la liaison double O-O.

Annexe : Genèse et justification des formules utilisées

Les approximations hydrogénoïdes de Slater prévoient que le rayon atomique est calculable par n^2/Z^* . Si on utilise directement cette approximation on constate en effet qu'elle permet de classer les atomes par « ordre de taille » (avec néanmoins quelques inversions) mais elle ne donne pas une valeur « absolue » du rayon atomique et ne permet qu'un classement relatif. Plutôt que d'utiliser le rayon atomique difficile à définir j'ai préféré utiliser la notion de rayon de covalence plus concrète. J'ai donc cherché à corrélérer la valeur expérimentale tabulée de ce rayon de covalence avec la grandeur n^2/Z^* . Si on porte graphiquement $R = f(n^2/Z^*)$ on constate qu'une bonne corrélation linéaire est obtenue pour chaque ligne de la classification (pour les éléments des blocs s et p).

Pour une ligne on a donc : $R = a(n^2/Z^*) + b$

Variation de la pente a :

Si on compare les corrélations obtenues ligne par ligne on s'aperçoit que les pentes respectives sont proches les unes des autres. Il est de plus très facile de les rendre quasiment constantes en utilisant une valeur corrigée n^* au lieu de n . En choisissant bien les valeurs de n^* on arrive à rendre les valeurs de a quasiment identiques entre elles ($a = 0.215$).

Variation de l'ordonnée à l'origine b :

Si on corrèle les valeurs de b obtenues pour chaque ligne avec n on constate qu'une très bonne corrélation linéaire est obtenue : $b = 0.144 n + 0.226$

Formule globale :

On a donc :

$$R = a(n^{*2}/Z^*) + b \quad \text{avec } a = 0.215 \text{ et } b = 0.144 n + 0.226$$

soit finalement : $R = 0.215(n^{*2}/Z^*) + 0.144 n + 0.226$

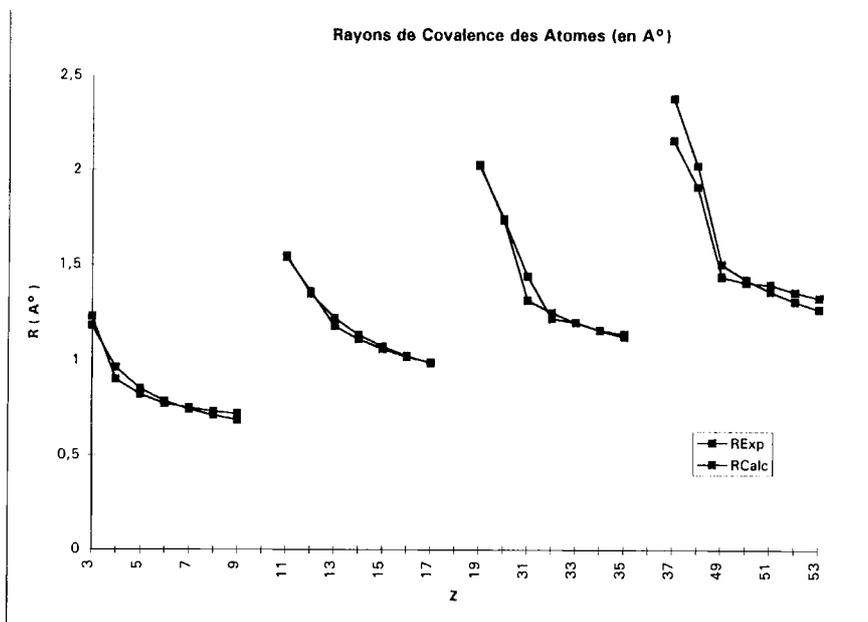
Une fois cette formule obtenue on a cherché à minimiser les écarts entre valeurs tabulées et calculées pour les rayons de covalence en optimisant les valeurs des différents coefficients numériques. On s'aperçoit qu'on améliore sensiblement ces écarts en utilisant uniquement n^* , ce qui de plus homogénéise la formule. La formule (1) est le résultat final obtenu après minimalisation des écarts entre valeurs calculées et tabulées.

Les formules (2) et (3) ont ensuite été obtenues par corrélation linéaire entre valeurs expérimentales et valeurs calculées par la formule (1) on a cherché là-aussi à minimiser les écarts entre valeurs calculées et tabulées. La formule (4) est obtenu par simple remplacement de L_{calc} par son expression en fonction des n^* et Z^* des deux atomes considérés.

Origine des valeurs tabulées : Handbook of Chemistry pour les longueurs des liaisons - Divers ouvrages d'enseignement supérieur pour les rayons de covalence et l'électronégativité

Rayons de Covalence des atomes des blocs s et p

	Z	n	n*	Z*	n*2/Z*	Z	R = 0,215 (n*2/Z*) + 0,148 n + 0,225				
							RExp	RCalc	Ecart%	Ligne	Global
Li	3	2	2	1,3	3,08	3	1,23	1,18	3,86	3,60	2,86
Be	4	2	2	1,95	2,05	4	0,9	0,96	6,89		
B	5	2	2	2,6	1,54	5	0,82	0,85	3,87		
C	6	2	2	3,25	1,23	6	0,77	0,79	2,03		
N	7	2	2	3,9	1,03	7	0,75	0,74	1,13		
O	8	2	2	4,55	0,88	8	0,73	0,71	2,74		
F	9	2	2	5,2	0,77	9	0,72	0,69	4,67		
Na	11	3	3	2,2	4,09	11	1,54	1,55	0,55	1,31	
Mg	12	3	3	2,85	3,16	12	1,36	1,35	0,89		
Al	13	3	3	3,5	2,57	13	1,18	1,22	3,55		
Si	14	3	3	4,15	2,17	14	1,11	1,14	2,28		
P	15	3	3	4,8	1,88	15	1,06	1,07	1,14		
S	16	3	3	5,45	1,65	16	1,02	1,02	0,40		
Cl	17	3	3	6,1	1,48	17	0,99	0,99	0,38		
K	19	4	3,6	2,2	5,89	19	2,03	2,02	0,28	1,89	
Ca	20	4	3,6	2,85	4,55	20	1,74	1,74	0,26		
Ga	31	4	3,6	5	2,59	31	1,44	1,32	8,68		
Ge	32	4	3,6	5,65	2,29	32	1,22	1,25	2,54		
As	33	4	3,6	6,3	2,06	33	1,2	1,20	0,01		
Se	34	4	3,6	6,95	1,86	34	1,16	1,16	0,11		
Br	35	4	3,6	7,6	1,71	35	1,14	1,12	1,37		
Rb	37	5	4	2,2	7,27	37	2,16	2,38	10,21	4,65	
Sr	38	5	4	2,85	5,61	38	1,91	2,02	5,97		
In	49	5	4	5	3,20	49	1,44	1,51	4,51		
Sn	50	5	4	5,65	2,83	50	1,41	1,43	1,12		
Sb	51	5	4	6,3	2,54	51	1,4	1,36	2,64		
Te	52	5	4	6,95	2,30	52	1,36	1,31	3,53		
I	53	5	4	7,6	2,11	53	1,33	1,27	4,54		

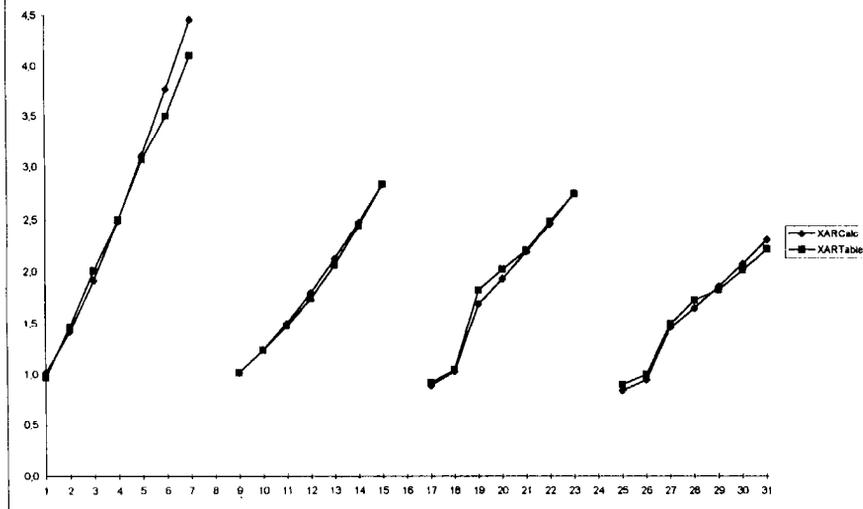


ELECTRONEGATIVITE d'ALRED et ROCHOW

$$XAR = 0,34 \cdot (Z^*/R2) + 0,7$$

	Z	Z*	R	0,34 XARCalc	0,70 XARTable	Ecart (%)	Ligne	Global
Li	3	1,3	1,18	1,0	1,0	4,75	4,42	3,11
Be	4	1,95	0,96	1,4	1,5	3,65		
B	5	2,6	0,85	1,9	2,0	4,55		
C	6	3,25	0,79	2,5	2,5	0,39		
N	7	3,9	0,74	3,1	3,1	1,36		
O	8	4,55	0,71	3,8	3,5	7,68		
F	9	5,2	0,69	4,5	4,1	8,60		
Na	11	2,2	1,55	1,0	1,0	0,19	1,36	
Mg	12	2,85	1,35	1,2	1,2	0,27		
Al	13	3,5	1,22	1,5	1,5	1,84		
Si	14	4,15	1,14	1,8	1,7	3,15		
P	15	4,8	1,07	2,1	2,1	2,90		
S	16	5,45	1,02	2,5	2,4	1,11		
Cl	17	6,1	0,99	2,8	2,8	0,08		
K	19	2,2	2,02	0,9	0,9	3,02	2,63	
Ca	20	2,85	1,74	1,0	1,0	1,76		
Ga	31	5	1,32	1,7	1,8	7,53		
Ge	32	5,65	1,25	1,9	2,0	4,58		
As	33	6,3	1,20	2,2	2,2	0,58		
Se	34	6,95	1,16	2,5	2,5	0,81		
Br	35	7,6	1,12	2,7	2,7	0,14		
Rb	37	2,2	2,38	0,8	0,9	6,52	4,01	
Sr	38	2,85	2,02	0,9	1,0	5,40		
In	49	5	1,51	1,5	1,5	2,65		
Sn	50	5,65	1,43	1,6	1,7	4,37		
Sb	51	6,3	1,36	1,9	1,8	1,81		
Te	52	6,95	1,31	2,1	2,0	3,13		
I	53	7,6	1,27	2,3	2,2	4,21		

Comparaison des électronégativités d'Alred et Rochow calculées et tabulées



Longueur des Liaisons (en Å)

Liaison	L Exp	L	Ecart(%)	Liaison	L Exp	L	Ecart(%)	Global	Légende
H-Cl	1,28	1,28	0,00	CC(1)	1,54	1,56	1,30	1,87	AB(1)
H-Br	1,42	1,42	0,30	CC(2)	1,34	1,34	0,12		AB(2)
C-Cl	1,77	1,78	0,62	CC(3)	1,2	1,22	1,40		AB(3)
I-I	2,66	2,64	0,74	CO(1)	1,43	1,47	2,80		Simple liaison
Cl-Cl	1,99	2,00	0,75	CO(2)	1,23	1,26	2,78		Double liaison
H-N	1,01	1,00	0,75	CO(3)	1,13	1,15	1,47		Triple liaison
C-S	1,81	1,82	0,76	CN(1)	1,48	1,51	2,03		
H-O	0,96	0,97	0,95	CN(2)	1,3	1,30	0,11		
Br-Br	2,29	2,31	1,05	CN(3)	1,16	1,18	1,53		
C-C	1,54	1,56	1,11	OO(2)	1,48	1,39	6,08		
H-I	1,61	1,59	1,20	OO(1)	1,21	1,20	1,21		
C-I	2,13	2,10	1,47	NN(1)	1,46	1,44	1,37		
C-N	1,48	1,51	1,83	NN(2)	1,25	1,24	0,93		
N-C	1,48	1,51	1,83	NN(3)	1,09	1,12	3,05		
Si-Si	2,3	2,34	1,85	PS(2)	1,86	1,88	1,08		
N-F	1,36	1,39	2,55	SO(2)	1,45	1,49	2,76		
N-N	1,46	1,44	1,37						
C-O	1,43	1,47	2,90						
H-F	0,92	0,95	2,93						
H-C	1,09	1,06	2,94						
N-Cl	1,79	1,73	3,30						
C-F	1,38	1,44	4,68						
F-F	1,42	1,33	6,18						
O-O	1,48	1,39	6,37						
Si-Cl	2,03	2,17	7,08						
Si-Br	2,17	2,33	7,29						
B-Br	1,87	2,01	7,51						
B-Cl	1,72	1,86	7,90						
B-O	1,36	1,55	13,70						
Si-F	1,56	1,84	17,78						
B-F	1,29	1,52	17,80						

Liaisons Simples

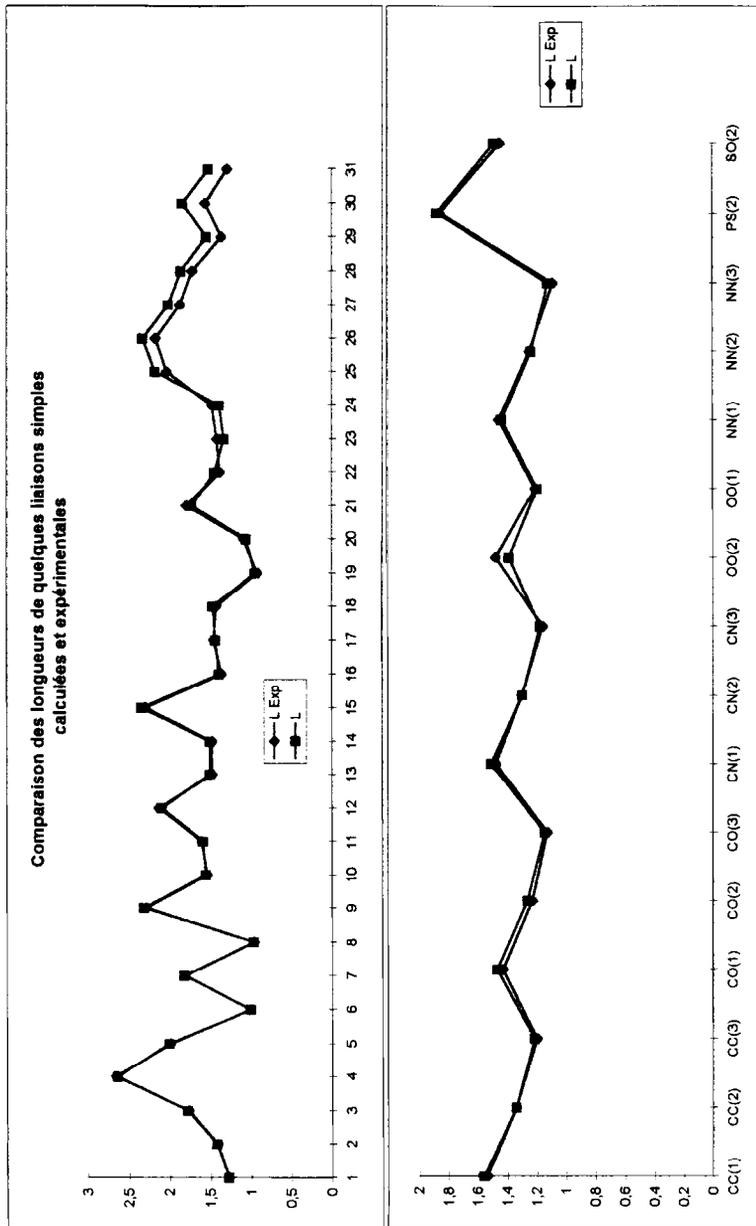
$$L = 1,11 * L_{Calc} - 0,203$$

L_{Calc} = Longueur calculée par addition des rayons de covalence

Liaisons Multiples

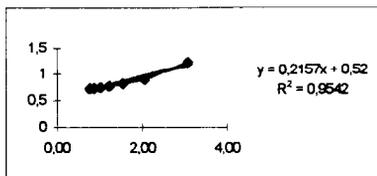
Double = 86 % de la simple

Triple = 78 % de la simple

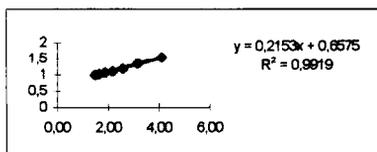


Recherche d'une corrélation entre le rayon de covalence et (n^2/Z^*)

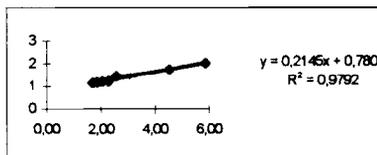
	Z	n	n*	Z*	n^2/Z^*	RExp
Li	3	2	2	1,3	3,08	1,23
Be	4	2	2	1,95	2,05	0,9
B	5	2	2	2,6	1,54	0,82
C	6	2	2	3,25	1,23	0,77
N	7	2	2	3,9	1,03	0,75
O	8	2	2	4,55	0,88	0,73
F	9	2	2	5,2	0,77	0,72



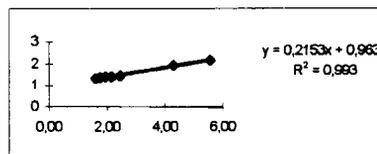
Na	11	3	3	2,2	4,09	1,54
Mg	12	3	3	2,85	3,16	1,36
Al	13	3	3	3,5	2,57	1,18
Si	14	3	3	4,15	2,17	1,11
P	15	3	3	4,8	1,88	1,06
S	16	3	3	5,45	1,65	1,02
Cl	17	3	3	6,1	1,48	0,99



K	19	4	3,59	2,2	5,86	2,03
Ca	20	4	3,59	2,85	4,52	1,74
Ga	31	4	3,59	5	2,58	1,44
Ge	32	4	3,59	5,65	2,28	1,22
As	33	4	3,59	6,3	2,05	1,2
Se	34	4	3,59	6,95	1,85	1,16
Br	35	4	3,59	7,6	1,70	1,14



Rb	37	5	3,5	2,2	5,57	2,16
Sr	38	5	3,5	2,85	4,30	1,91
In	49	5	3,5	5	2,45	1,44
Sn	50	5	3,5	5,65	2,17	1,41
Sb	51	5	3,5	6,3	1,94	1,4
Te	52	5	3,5	6,95	1,78	1,36
I	53	5	3,5	7,6	1,61	1,33



Pour une ligne : $R = a(n^2/Z^*) + b$

n	b	a
2	0,52	0,215
3	0,66	0,215
4	0,78	0,215
5	0,96	0,215

$b = 0,144n + 0,226$
 $a = 0,215$

Formule générale :

$$R = 0,215(n^2/Z^*) + 0,144n + 0,226$$

