Sur la notion de rayon des atomes

Les nouveaux manuels de seconde, et aussi de quatrième, introduisent la notion de rayon atomique ou ionique. On y voit dessinés des atomes isolés sous forme de boules de différents diamètres suivant l'espèce ; on y trouve des tableaux donnant pour chaque atome, à la fois sa masse et son rayon, ce qui suggère que ces deux grandeurs sont aussi exactement déterminées. Et pourtant, d'un manuel à l'autre, et quelquefois d'une image à l'autre du même livre, les chiffres donnés peuvent varier notablement.

En fait, la notion de rayon atomique est très importante, esentielle pour la compréhension de la structure de la matière, mais elle est bien loin d'être simple. Sa présentation à un niveau élémentaire pose des problèmes, dont l'ampleur n'a peut-être pas été appréciée, et que nous n'aborderons pas ici. Cet article est seulement une mise au point à l'usage des maîtres, dont toute considération pédagogique est exclue.

L'ATOME ISOLE N'A PAS DE « RAYON ».

Considérons l'atome d'hydrogène, le plus simple de tous, et le seul pour lequel on dispose d'une solution rigoureuse des équations de la mécanique quantique. La fonction d'onde de l'état fondamental donne la répartition autour du noyau de la densité d'électricité négative dans l'atome à l'état fondamental, isolé dans le vide. De symétrie sphérique, cette densité ne dépend que de la distance au centre, r : elle décroît de façon monotone suivant l'exponentielle exp $(-2\,r/r_o)$ (fig. 1). Le paramètre qui donne l'échelle de l'extension de la charge est $r_o = 0{,}529$ A, qui est appelé rayon de Bohr (*). A partir de la densité électronique, on calcule que la moitié de la charge est contenue dans la sphère de 0,707 A de rayon, 90 % dans celle de 1,408 A, 99 % pour 2,22 A, 99,9 % pour 2,97 A, etc.

L'atome d'hydrogène n'a donc pas de limite précise : il n'est pas possible de lui assigner un « rayon ».

La probabilité pour l'électron d'être situé à une distance comprise entre r et $r + dr$ du centre est le produit de la den-

(*) Parce que r_o est le rayon de la première orbite de l'électron de l'hydrogène dans l'ancienne théorie de Bohr.

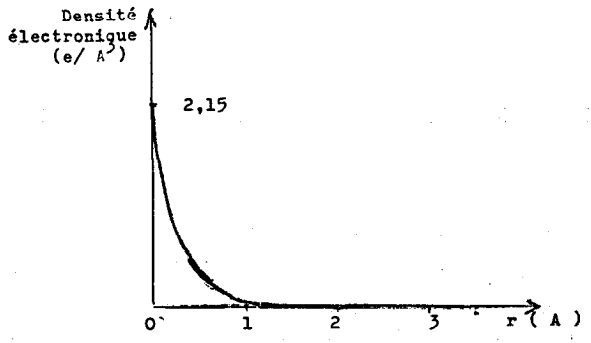


Fig. 1. — Variation de la densité électronique dans l'atome d'hydrogène en fonction de la distance au noyau.

sité électronique par le volume de la coquille sphérique d'épaisseur dr, soit $4\pi r^2 dr$. Elle est nulle au centre et à l'infini : elle passe donc par un maximum. Il se trouve que c'est justement à la distance r_o, le rayon de Bohr. Cela ne signifie certainement pas que l'électron « est à 0,529 A du noyau ». Voici des chiffres : l'électron a la probabilité 1/2 d'être situé à une distance comprise entre 0,17 et 0,72 A du noyau, et seulement 1,3 % d'en être à 0,529 ± 0,005 A.

De même, pour tout autre atome, il est impossible de définir une limite de l'atome isolé : donc, on ne doit pas, à notre avis, donner une sphère matérielle comme modèle de l'atome isolé. D'une part, son rayon ne saurait qu'être arbitraire, et d'autre part, l'image suggère l'idée fausse que la surface de la sphère sépare une partie de l'espace « où il y a quelque chose », du vide. Et on doit encore plus proscrire ces « maquettes » d'atomes remplies de trajectoires d'électrons absolument fantaisistes.

Mais alors, comment se fait-il que chimistes et physiciens se servent si souvent de rayons atomiques, que les cristallographes construisent avec des boules les modèles de cristaux ? C'est que la notion de rayon atomique ne concerne pas de façon intrinsèque l'atome isolé, mais bien l'atome assemblé à d'autres dans les molécules et les cristaux. C'est une notion *expérimentale* qui est ressortie de la comparaison raisonnée d'un grand nombre de structures atomiques. La valeur attribuée au rayon atomique dépend de l'entourage de l'atome, de la nature des liaisons avec ses voisins. Telle est la raison de la complexité de cette question et de valeurs différentes de rayon données à un même atome : il n'y a pas contradiction parce que cela correspond à des définitions différentes. C'est ce que nous allons passer en revue.

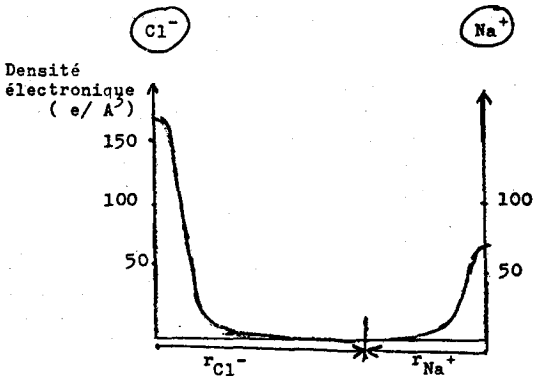


Fig. 2. — Variation de la densité électronique dans un cristal de NaCl le long de la droite joignant les deux ions (G. et J.-P. VIDAL).

LES RAYONS IONIQUES.

Examinons d'abord le cas des cristaux ioniques (type NaCl) : ils sont constitués d'ions de signes opposés alternant régulièrement, de façon que la cohésion est réalisée par des forces attractives électrostatiques entre particules chargées de signes contraires. La structure cubique de NaCl est parfaitement connue : l'expérience montre qu'entre deux ions Na^+ et Cl^- voisins, la distance est 2,814 A. Grâce à des mesures raffinées de diffraction de rayons X, il est actuellement possible, non plus seulement de situer les centres des ions dans le cristal, mais de faire la carte de la répartition des électrons. On trouve qu'ils sont rassemblés autour des noyaux des ions et que la densité électronique s'annule pratiquement entre deux ions : au minimum, elle est égale à moins de 10^{-3} de la densité maximale au centre des ions (fig. 2). On peut expliquer la structure de NaCl par un empilement au contact de deux types de sphères représentant respectivement Na^+ et Cl^- : leurs rayons doivent obéir à la condition $r_{Na^+} + r_{Cl^-} = 2{,}814$ A. Mais la seule structure de NaCl ne permet pas d'attribuer un rayon aux deux ions en présence, car on voit sur la fig. 2 que la séparation entre les ions n'est pas donnée par l'expérience de façon assez précise. C'est la considération de l'ensemble des structures des cristaux ioniques qui a permis d'établir une table des rayons ioniques, telle que la distance interionique dans tous les cristaux connus soit égale à la somme des rayons des ions contigus, à quelques % près. Ce test montre la validité du modèle des sphères dures et aussi rappelle que ce n'est qu'un *modèle approché*. D'ailleurs, on trouve des valeurs différentes dans des ouvrages différents :

si les rayons sont ajustés pour mieux convenir à une catégorie de cristaux (par exemple les oxydes et sulfures), ils sont moins bons pour une autre (par exemple les halogénures).

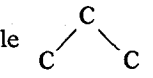
Ce qui est assez étonnant, c'est que ce modèle soit si bon. La distance d'équilibre entre ions de signes opposés résulte de la compensation des forces attractives coulombiennes par des forces répulsives dues à l'impénétrabilité des deux atmosphères électroniques : ceci n'est pas un phénomène explicable classiquement ; c'est à cause du principe de PAULI qu'un nouvel électron ne peut se loger dans un ion dont les couches — ou sous-couches — sont complètes. Or, il se trouve que tout se passe à très peu près comme si chacun des ions était une sphère indéformable de rayon déterminé par l'espèce de ion, l'attraction électrostatique amenant au contact un ion + et un ion —.

LES RAYONS DES ATOMES METALLIQUES.

On rend compte de la structure observée dans les cristaux métalliques par un assemblage compact de sphères identiques dont le rayon est appelé « rayon de l'atome métallique ». Dans ce cas, puisqu'il n'y a qu'une seule sorte d'atome, la détermination de la valeur du rayon est directe à partir de la maille cristalline : par exemple, du paramètre du cube centré de Sodium, 4,29 A, on déduit un rayon de l'atome de Sodium égal à 1,86 A. Aux nœuds du cristal sont situés les ions Na^+, qui se repoussent électrostatiquement, mais qui sont attirés par l'intermédiaire des électrons libres métalliques : les conditions d'équilibre déterminent la distance entre ions contigus, donc, comme nous venons de le voir, le rayon de l'atome métallique. Mais on voit combien ces conditions sont différentes pour Na^+ dans le métal Sodium et dans NaCl. Il n'est donc pas étonnant que le rayon ionique de Na^+ soit différent du rayon de l'atome métallique. En fait, le rayon métallique est toujours plus grand que le rayon ionique et, dans le cas du Sodium, beaucoup plus grand (1,86 au lieu de 1,0). La validité de la notion de rayon de l'atome métallique apparaît quand un métal existe sous deux formes cristallines. Ainsi de la maille du fer α (cubique centrée), on déduit un rayon atomique de 2,48 A ; si avec un atome de ce rayon on construit un cristal cubique à faces centrées, on prévoit que la maille aura un paramètre de 3,53 A. Or, le fer γ a cette structure et la maille observée est 3,57 A (ramenée à température égale).

LES LIAISONS COVALENTES.

La structure des molécules et cristaux covalents (du type diamant) montre que la distance entre atomes liés par covalence est remarquablement constante pour un couple donné d'atomes,

ainsi que les angles entre liaisons issues d'un même atome. Ainsi la distance C — C est exactement 1,54 A, aussi bien dans le diamant que dans les chaînes aliphatiques, et l'angle  est toujours égal à 109,5°. Etant donné l'anisotropie des directions des liaisons, le modèle qui convient pour les structures n'est plus celui de sphères empilées, mais un modèle fait de segments représentant les liaisons interatomiques dont on connaît les longueurs et les angles qu'elles font entre elles.

Donc, pour ce type de liaison, la notion de rayon atomique ne s'impose plus : à sa place, on peut introduire une « distance de contact covalent » égale à la moitié de la longueur de la liaison entre deux atomes identiques : ce serait pour le carbone 1,54/2, soit 0,77 A. Pour le chlore, la distance Cl — Cl dans la molécule covalente Cl_2 étant 1,99 A, ce serait 1,0 A. La justification de l'introduction de cette grandeur est que la valeur expérimentale de la liaison covalente C — Cl est 1,77 A, soit exactement la somme (0,77 + 1,0). Mais dans d'autres cas, l'accord

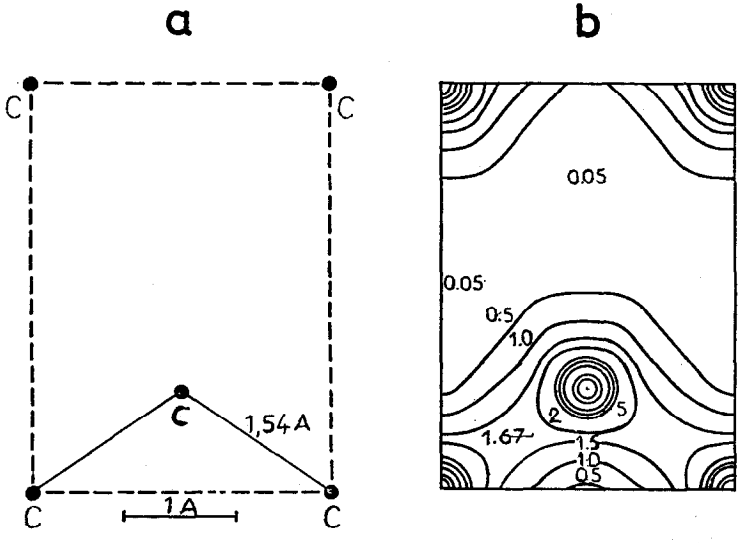


Fig. 3. — Carte de la densité électronique dans le diamant. Dans un plan d'atomes de carbone (schéma *a*), où il y a deux liaisons covalentes C — C, la densité électronique est représentée par ses courbes de niveau (schéma *b*) : sur la liaison C — C, le minimum est 1,67 alors qu'entre deux atomes non liés directement, elle tombe à 0,05 e/A^3 (G. SCHOKNECHT).

est moins bon : ainsi C — H vaut 1,08, alors que la somme des distances de contact de C et de H est 0,77 + 0,37 = 1,14 A.

Comme pour les cristaux ioniques, on a pu déterminer la carte de la répartition des électrons dans le cristal de diamant (fig 3). On trouve que la densité électronique ne s'annule pas entre deux atomes de carbone liés par covalence, comme elle le fait entre deux ions : c'est cette charge négative intercalaire qui assure la liaison covalente. On peut l'évaluer à environ 0,2 électrons : on est bien loin du doublet d'électrons entre atomes par lequel on représente de façon élémentaire la liaison covalente.

LE RAYON DE VAN DER WAALS.

A côté des cristaux, ioniques, métalliques et covalents où l'élément est l'atome (neutre ou ionisé), il y a les cristaux moléculaires formés de molécules, tassées les unes contre les autres par les forces dites de Van der Waals. Ces forces sont d'origine électrostatique, bien que, dans son ensemble, la molécule soit neutre ; elles sont faibles relativement aux autres forces de cohésion atomique (d'où la faible température de fusion des cristaux moléculaires).

Les cristaux moléculaires les plus simples sont les gaz rares à l'état solide : la molécule y est monoatomique. La structure est celle d'un empilement compact de sphères. L'expérience nous donne donc une valeur de rayon atomique pour les atomes de gaz rare : on l'appelle « de Van der Waals » étant donné la nature des forces de liaison. C'est, par exemple, 1,60 A pour le Néon, 2,21 A pour le Xénon).

L'empilement de molécules aux formes complexes n'a pas de solution géométrique simple, comme il en est pour des sphères identiques. Mais des structures connues, on déduit que deux atomes situés dans des molécules voisines, et soumis aux seules forces attractives de Van der Waals, ne s'approchent pas au-dessous d'une certaine limite, comme si l'atome avait un « rayon de garde » : c'est ce qu'on appelle son rayon de Van der Waals. Les sphères dessinées avec ce rayon autour de tous les atomes d'une molécule se recouvrent partiellement à l'intérieur de la molécule mais, à l'extérieur, elles délimitent l'enveloppe de la molécule. Ce sont ces volumes qui viennent au contact dans le cristal moléculaire. La molécule Cl_2 est constituée de deux sphères sécantes de 1,78 A de rayon dont les centres sont à 1,99 A, la distance de contact covalent du chlore étant 1,0 A. L'atome de carbone tétraédrique est représenté par une sphère de 1,80 A de rayon, tronquée par 4 méplats en position tétraédrique à la distance 0,77 A du centre. C'est avec un tel modèle qu'on peut

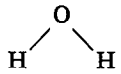
construire les chaînes de carbone dans les carbures saturés. Dans la molécule d'eau, la distance O — H est égale à 0,97 A et l'angle  vaut 104,5°. Les rayons de Van der Waals de O et H sont respectivement 1,36 et 1,17 A ; d'où la coupe par le plan H O H (fig. 4) du modèle de la molécule d'eau, valable quand

Fig. 4. — Coupe du modèle de molécule d'eau par le plan passant par les centres des atomes H, O, H.

elle n'est liée que par des liaisons de Van der Waals aux atomes voisins. Ce n'est pas le cas de la glace, où existe entre deux oxygènes une « liaison hydrogène ». La distance O ... H — O y est de 2,76 A, et non pas 3,50 A, qu'on déduirait du modèle de la fig. 4. Cet exemple montre bien que la notion de rayon atomique ne peut être utiliisée de façon sûre sans une connaissance précise de la nature des liaisons dans le composé considéré.

Sauf pour les atomes de gaz rares, il n'y a pas de modèles où toutes les sphères de Van der Waals soient juxtaposées, comme c'est le cas pour les sphères ioniques ou métalliques : les atomes d'une molécule, liés par covalence, se rapprochent beaucoup plus que ne le permettraient les sphères de Van der

TABLEAU DES RAYONS IONIQUES ET ATOMIQUES DE QUELQUES ELEMENTS

Elément	Z	Rayon ionique	Rayon de l'atome métallique	Distance de contact covalent	Rayon Van der Waals
H	1			0,37	1,17
Li	3	(Li^+) 0,7	1,52		
C	6			C — C 0,77 C = C 0,67	1,80
O	8	(O^{2-}) 1,4		O — O 0,64 O = O 0,60	1,36
Ne	10				1,60
Na	11	(Na^+) 1,0	1,86		
Cl	17	(Cl^-) 1,81		Cl — Cl 0,99	1,78
Fe	26	(Fe^{2+}) 0,75 (Fe^{3+}) 0,60	1,24		
Cu	29	(Cu^+) 0,96	1,28		
Xe	54				2,21
Cs	55	(Cs^+) 1,7	2,66		
U	92	(U^{4+}) 0,9	1,50		

Waals. Il est bon de noter qu'étant donné leur définition, ces rayons ne sont pas déterminés de façon précise.

CONCLUSION.

Ainsi, le rayon d'un atome est une notion expérimentale venant de l'observation des structures de molécules et de cristaux : elle dépend essentiellement de la nature des liaisons de l'atome avec ses voisins. Dans le cas des liaisons ioniques et métalliques, le modèle simple de l'atome représenté par une sphère dure est une bonne approximation. Pour les liaisons covalentes, ce sont les distances interatomiques et les angles entre liaisons qui sont les données essentielles. Enfin la notion de rayon de Van der Waals dans les cristaux moléculaires est plus floue, moins rigoureuse. *En tout cas, le rayon atomique n'a pas une signification intrinsèque à l'atome, il perd tout sens pour l'atome isolé :* on ne peut donc pas le mettre en parallèle avec la masse de l'atome, très exactement connue et invariable avec l'environnement de l'atome.

Après avoir insisté sur la complexité de la notion de rayon atomique, il est bon d'en signaler l'importance. Donnons d'abord un exemple très simple. On constate que les rayons atomiques varient relativement peu, et d'ailleurs irrégulièrement, avec le nombre atomique de l'élément, Z. Il se trouve par exemple que le lithium (Z = 3) et l'uranium (Z = 92) ont des rayons métalliques presque égaux (1,5 et 1,50 A). Cela vient de ce que, quand le nombre d'électrons augmente, le volume de l'atome s'accroît, mais en même temps, la charge du noyau, + Ze, augmentant, les électrons sont plus fortement attirés vers le centre : en fait, les deux effets se compensent à peu près. Comme la masse de l'atome, d'autre part, augmente régulièrement avec Z, la masse volumique de l'atome, et partant du métal, augmente en moyenne, avec Z. C'est pour cela qu'il y a des éléments « légers » à faible Z et « lourds », à grand Z (fig. 5). Certes, il y a des métaux qui s'écartent de la courbe moyenne : il est amusant de constater que le plomb, traditionnellement réputé pour sa « lourdeur », est en fait presque deux fois plus léger qu'il ne devrait l'être s'il obéissait à la loi moyenne.

L'intérêt véritable des rayons atomiques, c'est qu'on peut construire des modèles matériels des molécules et cristaux avec des boules, pleines ou tronquées. Cela permet d'expliquer bien des propriétés, chimiques et physiques. Ainsi la spécificité de l'action de certaines enzymes vient de ce qu'une molécule, et non un autre, peut atteindre à cause de sa forme un point sensible réactif : c'est l'image de la « clef dans la serrure ».

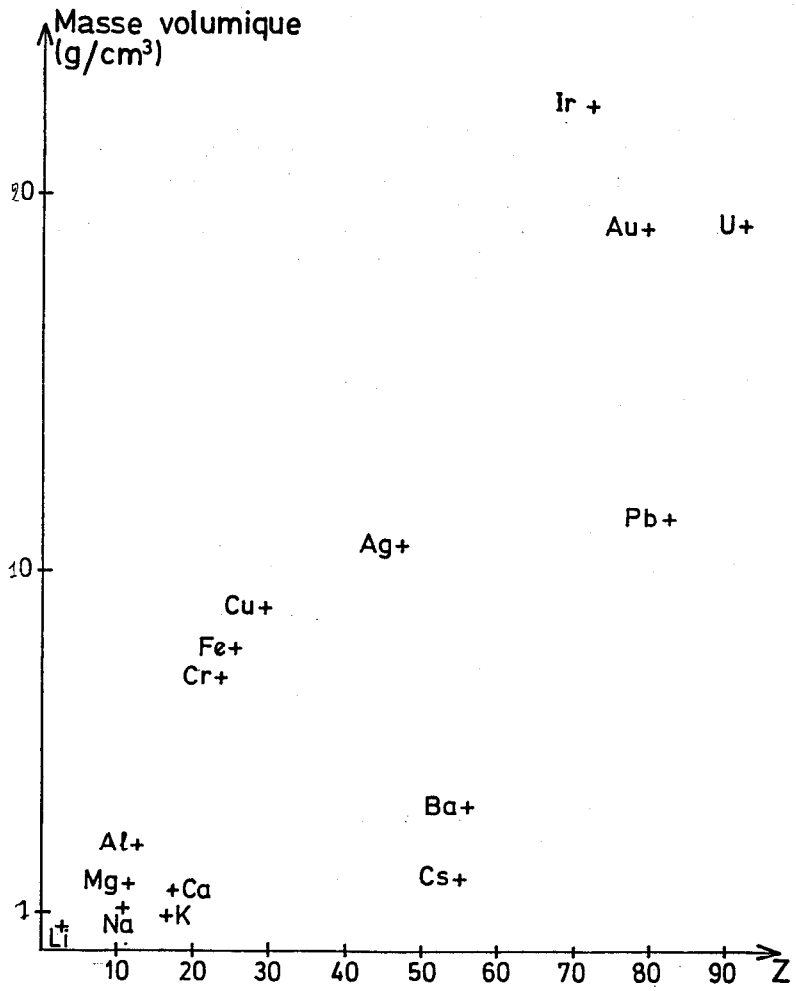


Fig. 5. — Masse volumique des métaux en fonction de leur nombre atomique.

Il était donc bien naturel de vouloir introduire la notion de rayon atomique dans l'enseignement élémentaire. Or, le fait est qu'il s'agit d'une question complexe. Comment alors la faire passer au niveau visé, sans la déformer dans ses bases mêmes ? C'est la grande difficulté à laquelle se heurtent les rédacteurs

de manuels, ici comme à l'occasion d'autres innovations des programmes.

Disons franchement que le spécialiste éprouve quelquefois un malaise devant certaines des solutions adoptées. Certes, ce spécialiste n'a pas à critiquer le contenu des programmes, car il n'est pas à même de le faire. La forme pédagogique n'est pas de sa compétence : il admet parfaitement que tel ou tel sujet soit complètement omis, ou traité de manière vague. Par contre, *il est injustifiable qu'une information donnée dans un manuel soit à la fois précise et inexacte* (*), je veux dire en contradiction formelle avec de grandes idées de la physique et chimie actuelles. Sur ce principe, on ne peut être que très ferme ; car, une fois la borne franchie, comme l'on sait, il n'y a plus de limites...

A. GUINIER,

(*Université Paris-Sud - Orsay*).

(*) Un exemple entre bien d'autres : « Le diamètre de l'atome [d'hydrogène] (1,06 A) est très petit... L'électron tourne à une distance relativement grande du noyau puisqu'elle est égale à 12 000 fois le diamètre de celui-ci »... Dessin : un cercle autour d'une boule avec, sur ce cercle, une boule un peu plus petite et, en légende : « la sphère décrite par l'électron est symbolisée par un cercle ».

Un manuel de 4me.