

## L'atome, l'électron et la chimie

**Résumé** Nous nous intéresserons dans cet article aux rôles joués par les électrons en chimie. Comment ont-ils permis d'élaborer un modèle de l'atome en accord avec le tableau périodique des éléments de Mendeleïev ? Comment ce modèle a permis d'interpréter la valence variable des éléments et d'expliquer les liaisons entre atomes ? Cet article aborde également l'évolution des modes de représentation de la répartition des électrons dans les orbitales atomiques.

**Mots-clés** Atomes, électrons, tableau périodique, liaison chimique, orbitales atomiques et moléculaires.

**Abstract** Atom, electron and chemistry

We will focus in this paper on the roles played by electrons in chemistry. How did they make it possible to develop a model of the atom in accordance with Mendeleev's periodic table of elements? How did this model make it possible to interpret the variable valence of the elements and to explain the bonds between atoms? We will also discuss the evolution of modes of representation of electron distribution in atomic orbitals.

**Keywords** Atoms, electrons, periodic table, chemical bond, atomic and molecular orbitals.

Avec la découverte de l'électron, les chimistes vont pouvoir utiliser un modèle de l'atome, en accord avec le tableau périodique de Dmitri Mendeleïev, pour interpréter la valence variable des éléments, leurs propriétés chimiques et les liaisons entre les atomes. Ce sont les électrons des couches externes, dont les orbitales atomiques ne peuvent contenir que deux électrons à spins antiparallèles, qu'il faudra faire intervenir. En ce qui concerne le lien chimique, Gilbert N. Lewis (1875-1946) proposera de le représenter par un doublet d'électrons. Mais comment se peut-il que deux particules chargées négativement puissent coexister entre deux noyaux positifs ? La mécanique quantique apportera une réponse à cette énigme.

### Un modèle « en couches » pour les chimistes

En 1914, considérant que l'atome possède des cercles de révolution stables pour les électrons, définis par la résultante des énergies d'attraction radiale et de répulsion électronique, et en formulant un certain nombre d'hypothèses *ad hoc*, Joseph John Thomson (1856-1940) propose une répartition des électrons en couches s'accordant avec la loi périodique. Il envisage en outre d'autres types de liaison que la liaison électrostatique : l'association de dipôles par polarisation mutuelle des atomes, association pouvant conduire à la dissociation ionique, et la liaison dans les molécules non polaires (aujourd'hui : liaison covalente). À partir de 1916, en s'appuyant sur le modèle en couches des électrons de Thomson, sur l'hypothèse du noyau central positif d'Ernest Rutherford (1871-1937) et sur le modèle des orbites stationnaires de Niels Bohr (1885-1962), les chimistes vont s'attacher à élaborer un modèle de l'atome en accord avec le tableau périodique de Mendeleïev, capable d'interpréter la valence variable des éléments et les liaisons entre les atomes. C'est la recherche de l'arrangement des électrons dans l'atome qui va commencer.

En 1916, un étudiant d'Arnold Johannes Sommerfeld (1868-1951), Walther Kossel (1888-1956), et un chimiste de l'Université de Berkeley, Gilbert Newton Lewis (1875-1946), vont,

de façons indépendantes, poser les premières bases de la relation entre la structure atomique et le comportement chimique des atomes :

- le numéro atomique, traduisant la position de chaque élément dans la classification périodique de Mendeleïev, n'est autre que le nombre d'électrons de l'atome correspondant à cet élément et est égal au nombre de charges positives du noyau ;

- chaque élément successif dans le tableau a donc un électron de plus que son prédécesseur et le changement périodique de valence traduit le remplissage successif des couches ;

- sur la couche externe, remplie de manière incomplète sauf dans le cas des gaz rares, se trouvent les « *électrons de valence* » qui déterminent les propriétés de l'atome ;

- les atomes de gaz rares ont une couche externe complète qui correspond à un état de stabilité maximum pour la période, donc seule sera stable une combinaison permettant aux atomes impliqués de compléter leur couche périphérique.

Sur ces bases, ils construisent un modèle de l'atome où la première couche est complète à deux électrons, la deuxième à huit et la troisième encore à huit. Kossel interprète le mécanisme de l'ionisation par perte ou gain d'électrons de façon à acquérir la configuration similaire à celle du gaz rare « le plus proche » dans la classification. La liaison chimique est alors envisagée en termes d'attractions électrostatiques entre les ions ainsi formés. Lewis publie son modèle pour interpréter la distinction entre liaisons polaire et non polaire. Dans une molécule non polaire, les électrons subissent une contrainte qui les empêche de quitter leur « *position normale* » ; dans une molécule polaire, ils sont mobiles et peuvent « *séparer la molécule en une partie positive et une partie négative* » [1]. Pour Lewis, deux couches périphériques peuvent s'interpénétrer, ce qui permet à chaque atome de « *saturer* » sa couche par partage d'électrons. Une liaison chimique résulte alors de la mise en commun de deux électrons. Enfin, Lewis propose de représenter chaque atome d'un composé en utilisant le symbole de l'élément pour représenter le cœur, et de représenter les électrons situés sur l'enveloppe extérieure par des points, ou plutôt par des paires

34 1922 N. BOHR

	1 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub> 2 <sub>2</sub>	3 <sub>1</sub> 3 <sub>2</sub> 3 <sub>3</sub>	4 <sub>1</sub> 4 <sub>2</sub> 4 <sub>3</sub> 4 <sub>4</sub>	5 <sub>1</sub> 5 <sub>2</sub> 5 <sub>3</sub> 5 <sub>4</sub> 5 <sub>5</sub>	6 <sub>1</sub> 6 <sub>2</sub> 6 <sub>3</sub> 6 <sub>4</sub> 6 <sub>5</sub> 6 <sub>6</sub>	7 <sub>1</sub> 7 <sub>2</sub>
1 H	1						
2 He	2						
3 Li	2	1					
4 Be	2	2					
5 B	2	2 (1)					
10 Ne	2	4 4					
11 Na	2	4 4	1				
12 Mg	2	4 4	2				
13 Al	2	4 4	2 1				
18 A	2	4 4	4 4				
19 K	2	4 4	4 4	1			
20 Ca	2	4 4	4 4	2			
21 Sc	2	4 4	4 4 1	(2)			
22 Ti	2	4 4	4 4 2	(2)			
29 Cu	2	4 4	6 6 6	1			
30 Zn	2	4 4	6 6 6	2			
31 Ga	2	4 4	6 6 6	2 1			
36 Kr	2	4 4	6 6 6	4 4			
37 Rb	2	4 4	6 6 6	4 4	1		
38 Sr	2	4 4	6 6 6	4 4	2		
39 Y	2	4 4	6 6 6	4 4 1	(2)		
40 Zr	2	4 4	6 6 6	4 4 2	(2)		
-	-	-	-	-	-		



Figure 1 - Un extrait du tableau de répartition des électrons de Bohr.

de points. C'est ainsi qu'il schématise H<sub>2</sub>O et HI par :



En 1919, Irving Langmuir (1881-1957) propose une extension du modèle de Lewis. Les évolutions principales en sont les suivantes :

- « Chaque couche sphérique est divisée en cellules occupant une égale surface sur leurs sphères respectives [...] La première couche contient 2 cellules, la seconde 8, la troisième 18 et la quatrième 32 ;

- Chaque cellule de la première couche peut contenir seulement un électron, mais chaque autre cellule peut en contenir un ou deux ; toutes les couches inertes doivent avoir leur quota entier d'électrons avant que la couche externe ne puisse en contenir. Aucune cellule de la couche externe ne peut contenir deux électrons sans que toutes les autres cellules de la couche n'en contiennent au moins un » [2].

Bohr s'est également intéressé au problème de la structure électronique des atomes en vue d'interpréter la distribution dans la classification périodique. C'est ainsi qu'en 1921 il écrit : « [...] il est naturel d'adopter une division des électrons de l'atome en groupes distincts, chacun contenant un nombre d'électrons égal au nombre d'éléments contenus dans une période, organisés en accord avec l'accroissement du nombre atomique »<sup>(1)</sup> [3-4]. Il propose la séquence 2<sub>1</sub> 8<sub>2</sub> 18<sub>3</sub> 32<sub>4</sub>, les indices 1, 2, 3, 4 correspondant aux nombres quantiques principaux de l'orbite considérée. Bohr énonce le « principe de construction » selon lequel « la configuration électronique des atomes s'obtient par un remplissage progressif des niveaux disponibles dans l'ordre

de leur énergie croissante » et il propose en 1922 un tableau donnant la répartition des électrons sur les orbites des atomes des éléments (figure 1). Dans ce tableau, chaque orbite est représentée par la valeur de son nombre quantique principal et son nombre quantique subordonné (en indice).

En 1923, Bohr formule, en collaboration avec Dirk Coster (1889-1950), un postulat d'invariance et de permanence des nombres quantiques indiquant que les nombres quantiques des électrons déjà présents dans un atome ne sont pas perturbés par l'adjonction d'un électron supplémentaire. Mais les critères précisant le mode de répartition sur les différentes couches n'étant pas clairs, des incorrections sur les structures électroniques des atomes et par conséquent des discussions vont en découler. La même année (en 1921), Bohr et Charles Rugely Bury (1890-1968) s'interrogent sur le mode de remplissage des couches par suite des similarités des propriétés chimiques présentées par les éléments de transition ainsi que par ceux des terres rares. Ils envisagent de relier ces propriétés à l'existence d'un groupe particulier d'électrons internes dans l'atome.

Entre 1922 et 1924, de nombreux travaux vont être publiés sur le dénombrement des sous-niveaux d'énergie associés aux niveaux d'énergie K, L, M, N... des spectres des rayons X ; on peut signaler les publications de Bohr (en 1922 et 1923), Alfred Landé (1888-1976), Sommerfeld, Harold Robinson (1889-1955), Maurice de Broglie (1875-1960) et Alexandre Dauvillier (1892-1976). L'analyse de ces différents travaux effectuée en 1924 par un élève de Rutherford, Edmund Clifton Stoner (1899-1968), l'amène à retenir qu'il existe trois sous-niveaux L voisins, cinq sous-niveaux M et sept sous-niveaux N, chaque sous-niveau étant caractérisé par les nombres quantiques n (principal), k (azimutal) et j (interne) ; k et j étant ≤ n. Les règles

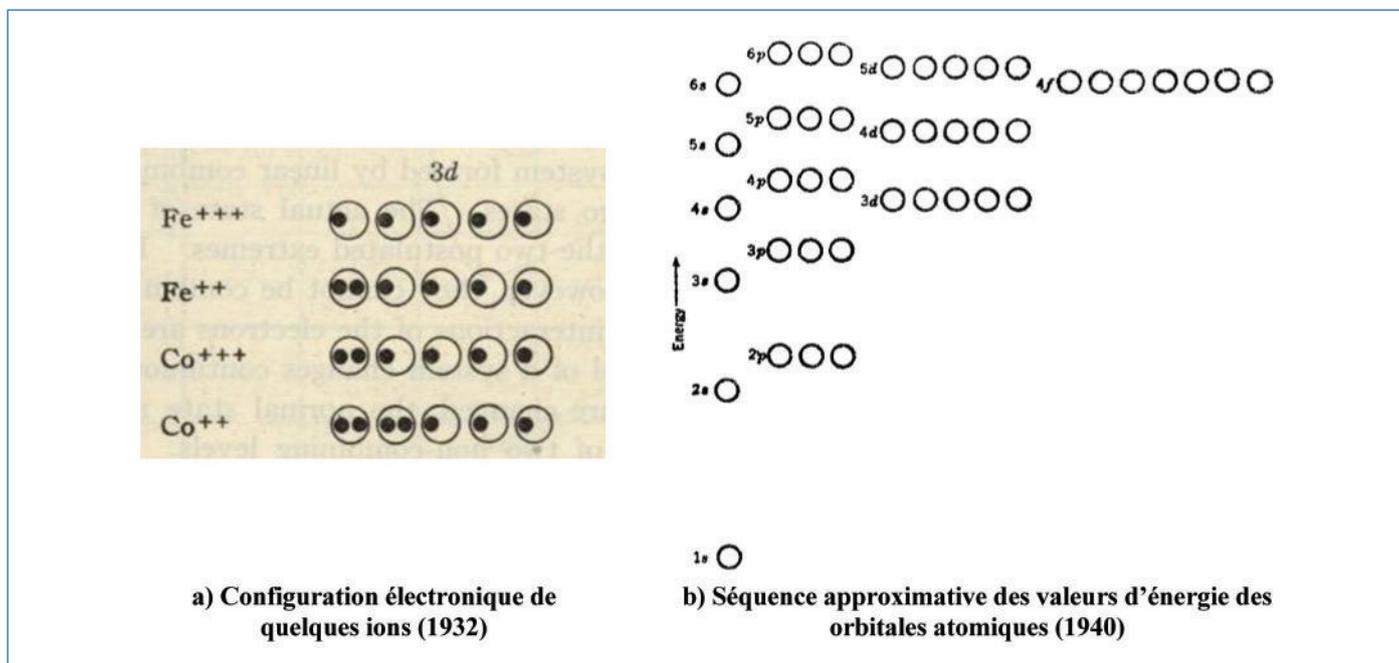


Figure 2 - Représentation par Pauling des orbitales atomiques par un cercle.

de sélection adoptées et l'hypothèse formulée pour expliquer le dédoublement des raies des métaux alcalins (un seul électron externe), à savoir qu'il y a 2 j états possibles pour un électron de nombre quantique j (ces 2 j états résultant de « l'orientation par rapport au champ magnétique ») le conduisent à proposer les distributions électroniques (complètes) suivantes pour les raies K, L, M: (2), (2,2,4) et (2,2,4,4,6). Wolfgang Pauli (1900-1958) propose en 1925, à partir de l'analyse de spectres d'atomes placés dans un champ magnétique, le quatrième nombre quantique s, et présente ce qui deviendra son « principe d'exclusion »: « deux électrons d'un atome ne peuvent être caractérisés par un ensemble identique de nombres quantiques » [5].

En cette fin du premier quart du XX<sup>e</sup> siècle, le développement du modèle de Bohr a donc multiplié les variables quantifiées dont dépend l'état des électrons dans les atomes. Avec les quatre nombres quantiques n, l, m, s, il devient possible d'établir la structure électronique de la totalité des éléments du tableau de Mendeleïev, éléments qui peuvent être décrits en termes de couches, sous-couches et cases quantiques.

### La représentation des orbitales atomiques et le remplissage des cases quantiques

Robert Sanderson Mulliken (1896-1986) introduit en 1932 le terme « orbitale »<sup>(2)</sup>, pour désigner toute fonction propre solution de l'équation de Schrödinger pour un électron dans un atome. Dans son discours Nobel de 1966, Mulliken ajoute à la définition des orbitales atomiques: « Selon une expression pittoresque utilisée par John H. Van Vleck (1899-1980), un ensemble d'orbitales représente un arrangement de « logements ». Une règle très stricte (principe d'exclusion de Pauli) s'applique à chaque orbitale, qu'elle soit atomique ou moléculaire, à savoir que pas plus de deux électrons peuvent l'occuper. En d'autres termes, il peut être vide, ou il peut contenir un électron, ou il peut contenir deux électrons. Chaque électron a un spin... ; s'il y a deux électrons dans une orbitale, leurs spins sont dirigés de façon opposée » [6]. Pauling utilisera en 1932 cette représentation des électrons dans les orbitales (les cases quantiques représentées par un

cercle) pour schématiser la configuration électronique de certains ions [7] (figure 2a), et en 1940, il représentera la séquence approximative des valeurs des énergies des orbitales atomiques par un schéma où chaque orbitale est représentée par un cercle ([8], p. 109) (figure 2b).

La dénomination s, p, d, f... des orbitales atomiques prend son origine dans l'étude des raies spectrales [9]. En effet, entre 1872 et 1880, George Downing Liveing (1827-1924) et James Dewar (1842-1923) avaient publié des articles traitant des spectres de raies des métaux alcalins. En décrivant ces spectres, ils avaient commencé à caractériser qualitativement les différentes raies en termes de leurs deux intensité et définition comme étant soit principale, soit aiguë (« sharp »), soit diffuse, et avaient en outre noté que des lignes d'un type donné apparaissaient en groupes ou en séries. Dans le cas des métaux alcalins, ce travail a été repris en grande partie par l'équipe allemande d'Heinrich Kayser (1853-1940) et Carl Runge (1856-1927), et aussi indépendamment par le spectroscopiste suédois Johannes Rydberg (1854-1919). Leurs travaux ont montré que de nombreuses lignes dans le spectre des métaux alcalins pouvaient être modélisées mathématiquement comme la somme de trois séries indépendantes, que Rydberg, suivant la nomenclature antérieure de Liveing et Dewar, avait nommé « série principale, sharp et diffuse ». En 1907, une quatrième série de lignes était découverte dans le spectre des métaux alcalins par Arno Bergmann (1882-1960) et nommée « série fondamentale » (f). Sommerfeld, en 1922, puis surtout Friedrich Herman Hund (1896-1997), en 1927, ont publié des tableaux présentant la liste des termes d'un spectre alcalin (figure 3); schéma qui se retrouve dans tous les spectres en accord avec la règle suivante: « Les termes s ne se combinent qu'avec des termes p, les termes p seulement avec des termes s et d, les termes d avec seulement des termes p et f » ([10], p. 4-5). En 1925, Max Born (1882-1970) corrige, avec la collaboration de Hund, le tableau indiquant la configuration des électrons de valence de Bohr (1922). Dans le nouveau tableau proposé par Hund en 1927, aux nombres quantiques des couches (1, 2, 3, 4...) du tableau de Bohr sont associés les symboles s, p, d, f... ([10], p. 55) (figure 4).

Tabelle 1.

6 s	6 p	6 d	6 f	..
5 s	5 p	5 d	5 f	..
4 s	4 p	4 d	4 f	
3 s	3 p	3 d		
2 s	2 p			
1 s				

Figure 3 - Termes spectraux se retrouvant dans tous les spectres.

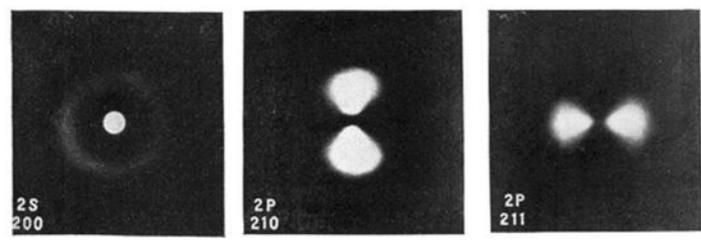


Figure 5 - Représentation donnée par Slater de la distribution de charge pour les orbitales s et p [11].

	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f 5g	6s f
1 H	1					
2 He	2					
2 Li	2	1				
4 Be	2	2				
5 B	2	2 (1)				
6 C	2	2 (2)				
10 Ne	2	8				
11 Na	2	8	1			
12 Mg	2	8	2			
13 Al	2	8	2 1			
14 Si	2	8	2 (2)			
18 A	2	8	8			
19 K	2	8	8	1		
20 Ca	2	8	8	2		
21 Sc	2	8	8 1	(2)		
22 Ti	2	8	8 2	(2)		
29 Cu	2	8	18	1		
30 Zn	2	8	18	2		
31 Ga	2	8	18	2 1		
36 Kr	2	8	18	8		



Figure 4 - Extrait du tableau de la configuration électronique des atomes de Hund.

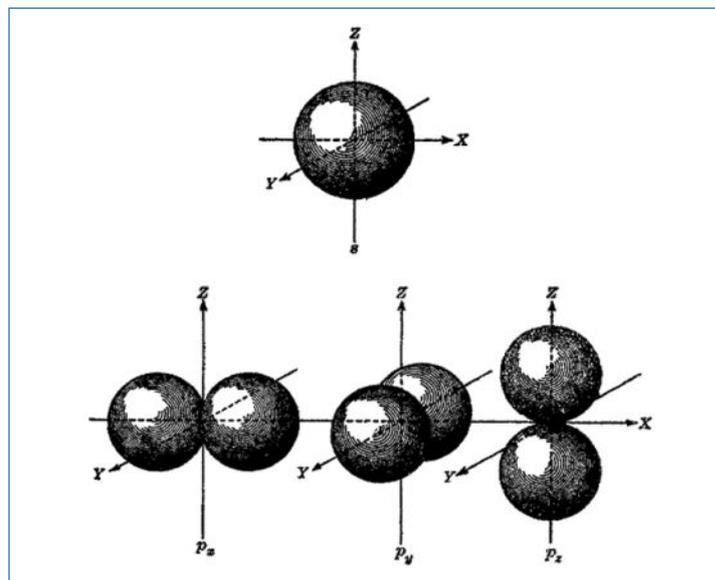


Figure 6 - Représentation par Pauling des amplitudes relatives des dépendances angulaires des orbitales s et p.

En 1931, Linus Pauling (1901-1994) et John Clarke Slater (1900-1976) parlent de fonctions d'ondes s et p. Pauling décrit par exemple la structure électronique de la couche externe de l'atome de carbone sous la forme  $2s^2 2p^3$  et celle de l'oxygène  $2s^2 2p^4$ .

Dans la publication de Slater (1931) sont associées aux orbitales s et p des représentations de la distribution de charges obtenues en tenant compte du fait que le carré de la valeur de la fonction d'onde orbitale à n'importe quel point dans l'espace est proportionnel à la probabilité de trouver l'électron en ce point [11] (figure 5).

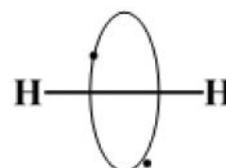
Toujours en 1931 (repris dans [8], p. 77), Pauling donnera les représentations suivantes des dépendances angulaires d'un électron lorsqu'il occupe une orbitale s ou trois orbitales p (figure 6).

### Les électrons et les premières modélisations de la liaison chimique

En 1881, Hermann von Helmholtz (1821-1894) pensait que la liaison chimique devait être envisagée en termes d'interactions entre charges électriques de signes opposés. En 1904,

Thomson envisageait un mécanisme pour la formation de la liaison polaire (aujourd'hui : « liaison ionique ») consistant en une interaction entre des atomes porteurs de charges opposées (des ions), générés par le transfert d'électrons des atomes « électropositifs » vers les atomes « électronégatifs ». Il s'interrogeait cependant sur le bien-fondé de la généralisation de ce modèle de la liaison : « [...] mais le symbole représentant la liaison dans la théorie chimique n'est pas interprété comme ayant une direction, aucune différence n'est faite dans cette théorie entre les deux extrémités de la liaison. Dans la théorie électrique, pourtant, il y a une différence entre les extrémités, l'une correspond à une charge positive, l'autre à une charge négative » [12].

En 1913, Bohr applique son modèle atomique à la liaison chimique dans la molécule de dihydrogène. Les deux noyaux atomiques pourraient être situés sur l'axe de rotation d'une orbite circulaire emprunté par les deux électrons de la liaison, de part et d'autre de cette orbite :



Pour les atomes à plusieurs électrons, Bohr suppose qu'une partie des électrons reste à proximité des noyaux pour constituer un système électrons-noyaux de charge faible, la liaison s'effectuant alors par quelques électrons seulement.

## Les modèles quantiques de la liaison chimique

Dans les années 1920, l'idée émise par Lewis d'associer à un trait de liaison la mise en commun par deux atomes d'une paire d'électrons est admise par les chimistes. Cependant, on ne savait pas pourquoi deux particules de charges négatives cohabitaient entre deux particules porteuses de charges positives pour donner un édifice moléculaire stable. C'est la mécanique quantique qui fournira la réponse à cette interrogation.

La méthode des liaisons de valence, historiquement la plus ancienne, débute en 1927 avec les travaux de Walter Heitler (1904-1981) et Fritz London (1900-1954) sur la formation de la molécule de dihydrogène à partir de deux atomes d'hydrogène. Le traitement quantique de la liaison covalente par Heitler et London repose sur l'hypothèse des doublets de Lewis : « *La théorie (quantique) de la liaison chimique covalente dans les molécules diatomiques [...] est tout à fait équivalente au concept de paire électronique de Lewis : deux électrons libres de valence appartenant à deux atomes différents peuvent, en vertu de leur énergie d'échange, provoquer une attraction entre les atomes* » [13]. C'est cette énergie d'échange qui apporte la plus grande partie de la stabilisation par rapport aux atomes isolés. Le terme d'échange provenait de ce que la résonance, concept introduit par Werner Karl Heisenberg (1901-1976) en 1926 afin d'interpréter l'état quantique de l'atome d'hélium, fait intervenir une sorte d'oscillation entre deux structures extrêmes et suppose une réalité de cette oscillation comme si les électrons échangeaient physiquement leurs positions. La liaison covalente ne met en jeu que deux électrons car il n'existe que deux fonctions de spin pour un électron donné. Pour qu'il y ait stabilisation, et donc formation d'une liaison, il faut que les deux électrons mis en commun aient des états de spin différents : « *S'il n'y avait pas de spin électronique le principe de Pauli ne permettrait que la solution antisymétrique avec répulsion entre les atomes : la liaison covalente ne se produirait pas. Le fait qu'existe une union chimique covalente paraît, en relation avec le principe de Pauli, reposer exclusivement sur l'existence du spin électronique* » [14]. Mais pour qu'il y ait échange, ou résonance, il faut que les électrons occupent un espace privilégié pour échanger : c'est l'espace internucléaire. La liaison chimique apparaît ainsi comme un accroissement de la présence de deux électrons, de spin opposé, entre les noyaux. Cette méthode est ensuite étendue à des systèmes plus complexes par Pauling et Slater. Les deux auteurs vont

développer, de façon indépendante, un traitement du problème en postulant que, sous l'effet d'une perturbation, les fonctions d'onde atomiques se transforment en un nouvel ensemble de fonctions d'onde atomiques intervenant de façon effective dans les liaisons. Ces nouvelles fonctions sont obtenues par combinaisons linéaires des fonctions d'onde de départ. C'est cependant à Pauling que sera attribuée la paternité de ce qui sera appelée « *l'hybridation des orbitales* ». En effet, la présentation qu'il en fait, moins mathématisée que celle de Slater, est plus accessible à des chimistes non théoriciens. Les orbitales hybrides deviendront vite populaires chez les chimistes organiciens car elles permettent d'expliquer la représentation spatiale des composés du carbone. La contribution de Pauling à l'étude de la liaison chimique a été considérable et son ouvrage *The Nature of the Chemical Bond* a connu un énorme succès [7]. On lui doit le traitement des hydrocarbures insaturés par la résonance, le concept de mésomérie qui en découle, l'élaboration d'une échelle d'électronégativité qui permet de prévoir les énergies de liaison... et la notion de pourcentage de liaison ionique. Selon Pauling, les liaisons entre atomes non identiques peuvent être considérées « *comme résonant entre une liaison covalente totale et une liaison ionique totale* » ([7], p. 66) La liaison a de cette façon un caractère partiellement covalent et partiellement ionique.

On peut faire remonter la méthode des orbitales moléculaires à 1927 : traitement quantique de l'ion  $H_2^+$  effectué par le Danois Øyvind Burrau (1896-1979) du Niels Bohr Institut, et celui de la molécule de dihydrogène par l'Américain de l'Université de Berkeley, Edward Condon (1902-1974). L'électron y est considéré comme une particule se mouvant dans le champ de l'ensemble des noyaux. Mais c'est Mulliken [5] et Hund qui en assurèrent conjointement le développement, entre 1927 et 1932<sup>(3)</sup>, à partir de préoccupations liées à la spectroscopie des molécules diatomiques. La méthode repose sur l'idée que tout comme on peut décrire l'électron dans un atome par une fonction d'onde représentant son orbitale atomique<sup>(4)</sup>, on peut décrire un électron dans une molécule par une autre fonction  $\psi$  polycentrique représentant son orbitale moléculaire. Dans sa conférence Nobel donnée le 12 décembre 1966, Mulliken donnera à partir du calcul de la probabilité de présence dans l'espace des électrons (à partir de  $|\Psi^2|$ ) la représentation des liaisons par des contours de densité de charge (figure 7). Cette théorie des orbitales moléculaires fut appliquée par Erich Huckel (1896-1980) aux

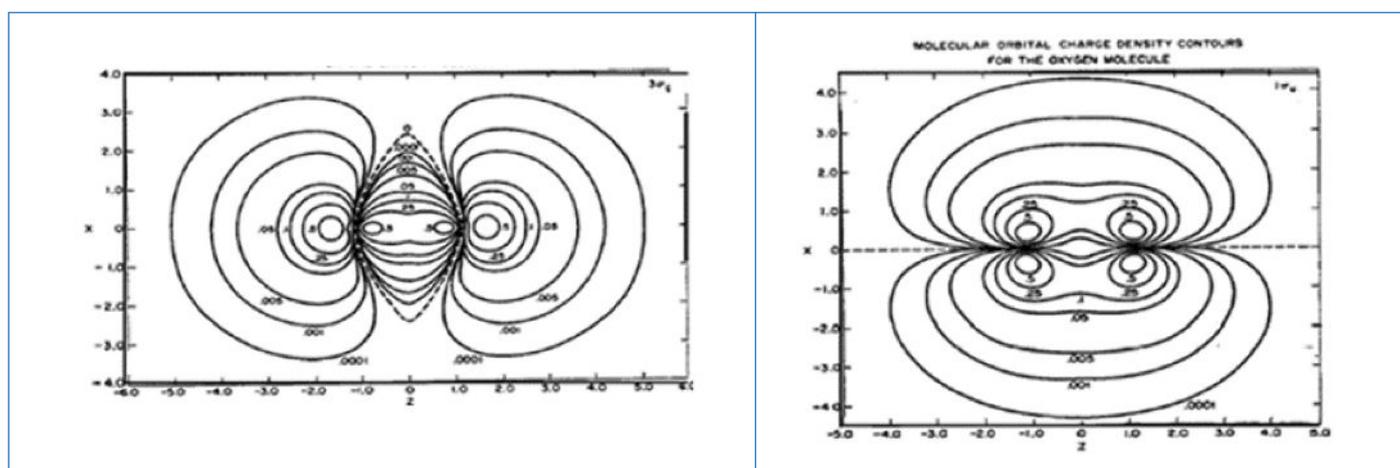


Figure 7 - Représentations données par Mulliken dans sa conférence Nobel.

molécules polyatomiques, et en particulier aux systèmes insaturés : benzène et polyènes cycliques conjugués. Huckel a introduit une approximation supplémentaire consistant à négliger toutes les interactions inter-électroniques, ce qui allégeait considérablement les calculs. Comme le signale B. Vidal [15], c'est grâce à lui que la théorie des orbitales moléculaires s'est largement répandue, en étant bien entendu l'objet d'améliorations, pour décrire les propriétés moléculaires.

Les orbitales moléculaires sont des entités tout à fait indépendantes des orbitales atomiques. Cependant pour la détermination des fonctions d'onde moléculaires, l'approximation proposée par John Edward Lennard-Jones (1894-1954) en 1929, consistant à effectuer une combinaison linéaire des orbitales atomiques, sera utilisée. Mulliken donnera à cette méthode d'approximation la dénomination de méthode LCAO (« linear combination of atomic orbitals »).

La recherche du processus de construction de la structure moléculaire a conduit Mulliken et Hund à introduire une nomenclature encore en usage aujourd'hui. Pour caractériser les états électroniques moléculaires, les lettres grecques majuscules proposées par Hund ( $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ) seront utilisées. Les valeurs du nombre quantique 0, 1, 2... lié aux différentes projections possibles sur l'axe internucléaire du moment angulaire orbital d'un électron seront représentées par  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ... par analogie avec la nomenclature s, p, d... utilisée pour les atomes. En 1931, Hund étend la nomenclature  $\sigma$ ,  $\pi$  aux liaisons mêmes. Une liaison simple est une liaison  $\sigma$ , une liaison double résulte d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$ , et une triple liaison d'une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$ .

Ce qui différencie les deux méthodes, c'est que dans la méthode des orbitales moléculaires l'électron n'appartient pas spécifiquement aux atomes dont on utilise les orbitales atomiques, alors que dans la méthode des orbitales de valence l'électron appartient à l'atome et l'orbitale atomique est utilisée pour créer une entité de niveau supérieure. La première méthode conduit à des « orbitales délocalisées » et permet d'accéder aux niveaux d'énergie orbitaire et à leurs grandeurs associées : énergies de transitions électroniques et potentiels d'ionisation. La deuxième conduit à des « orbitales localisées » entre les atomes et permet de retrouver la direction des liaisons entre les atomes et les énergies de liaison.

Au cours du premier tiers du XX<sup>e</sup> siècle, la réalité s'est transformée. Avec Antonius van den Broek (1870-1926), Henry Moseley (1887-1915) et Bohr, le concept d'élément a profondément évolué. On est passé de l'élément substance de Mendeleïev, caractérisé par le poids atomique de l'atome et dont l'individualité résulte de ses propriétés chimiques spécifiques, à l'élément arithmétique, caractérisé par son numéro atomique et dont les propriétés sont liées à des électrons décrits par quatre nombres quantiques. Gaston Bachelard (1884-1962) décrit ainsi dans *La philosophie du non* ce passage du réalisme matérialiste au réalisme mathématique : « Un élément n'est pas une hétérogénéité condensée. C'est une hétérogénéité dispersée, Son caractère élémentaire est démontré par la cohérence rationnelle qui résulte d'une distribution régulière de ses états possibles. L'élément est donc une harmonie mathématique, une harmonie rationnelle, car ce qui distribue les états possibles est une équation mathématique » ([16], p. 89).

Avec la mécanique quantique, les deux particules constituant le doublet électronique de Lewis ne peuvent être décrites de façon identique. Les doublets sont alors remplacés par des orbitales moléculaires permettant de calculer la probabilité de présence des électrons de liaison : elle est maximale entre les noyaux. Parallèlement, la force de liaison sera remplacée par l'énergie. Si une liaison chimique entre deux atomes existe, c'est parce que l'état énergétique du système constitué des deux atomes liés est inférieur à celui des deux atomes isolés. La liaison chimique stabilise le système.

[1] C'est van den Broek puis H. Moseley qui ont introduit la notion de nombre atomique ; voir [4], p. 90-106.

[2] Il convient de noter qu'en 1949, dans la traduction française de la seconde édition, le terme orbitale a été traduit par orbite. Par contre dans l'ouvrage d'André Julg (1926-2003) en 1950 (*La liaison chimique*, collection Que sais-je, PUF), on retrouve le terme orbitale.

[3] Pour plus de détails, voir [15] et [17].

[4] Le terme orbitale a en fait été introduit par Mulliken en 1932 pour désigner la fonction d'onde et éviter la confusion avec l'orbite qui représente une trajectoire.

[1] G.N. Lewis, The atom and the molecule, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1916**, 38, p. 762-786 (<https://babel.hathitrust.org>).

[2] I. Langmuir, The arrangement of electrons in atoms and molecules, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1919**, 41, p. 868 et *Proceedings of the National Academy of Science*, vol. V, p. 252 ([chemteam.info/Chem-History](http://chemteam.info/Chem-History)).

[3] N. Bohr, Atomic structure, *Nature*, mars **1921** ([chemteam.info/Chem-History](http://chemteam.info/Chem-History)) ; N. Bohr, The structure of the atom, *Nobel Lecture*, 11 déc. **1922**, et Der Bau der Atome und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente, *Zeitschrift für Physik*, **1922**, 9, p. 1-67.

[4] R. McLeod, R.G. Egdell, E. Bruton (eds), *For Science, King & Country: The Life and Legacy of Henry Moseley*, **2018**, Unicorn Publishing Group, Londres.

[5] W. Pauli, On the connexion between the completion of electron groups in an atom with the complex structure of spectra, *Zeitschrift für Physik*, **1925**, 31, p. 765 ([chemteam.info/Chem-History](http://chemteam.info/Chem-History)).

[6] R.S. Mulliken, Electronic structures of polyatomic molecules and valence. II. General considerations, *Phys. Rev.*, **1932**, 41(1), p. 49-71 ; R.S. Mulliken, Spectroscopy, molecular orbitals, and chemical bonding, *Nobel Lecture*, **1966**.

[7] L. Pauling, The nature of the chemical bond. III. The transition from one extreme bond type to another, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1932**, 54, p. 988-1003.

[8] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2<sup>nd</sup> ed., **1940**, Cornell University Press, (3<sup>rd</sup> ed., 1960, [archive.org](http://archive.org)).

[9] W.B. Jensen, The origin of the s, p, d, f orbital labels, *J. Chem. Educ.*, **2007**, 84(5), p. 757-758.

[10] F. Hund, *Linienpektren und periodisches System der Elemente*, Springer, Berlin, **1927** (<https://books.google.com/books/about/Linienpektren.html>).

[11] J.C. Slater, Directed valence in polyatomic molecules, *Phys. Rev.*, **1931**, 37, p. 481-489.

[12] J.J. Thomson, On the structure of the atom, *Philosophical Magazine*, **1904**, série 6, vol. 7, 39, p. 237-266 ([chemteam.info/Chem-History](http://chemteam.info/Chem-History)) et ([archive.org](http://archive.org)).

[13] Cité par [15], p. 120 ; W. Heitler, F. London, Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik, *Zeitschrift für Physik*, **1927**, 44, p. 455.

[14] F. London, *Zeitschrift für Physik*, **1927**, 46, p. 455-477 (cité par [15], p. 121 et [17]).

[15] B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, **1989**, Vrin, Paris.

[16] G. Bachelard, *La philosophie du non*, 3<sup>e</sup> éd., **1962**, Presses universitaires de France, Paris.

[17] S. Esposito, A. Nadeo, The genesis of the quantum theory of the chemical bond, *Advances in Historical Studies*, **2014**, 3, p. 229-257.

**Alain DUMON**,  
Professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

\* [alain.dumon@neuf.fr](mailto:alain.dumon@neuf.fr)