Sur un travail de Kossel (1916) concernant la formation des molécules

par Bernard Vidal

(Laboratoire de physicochimie des états excités et des radicaux libres, U.E.R. de chimie, B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

La découverte de l'électron à la fin du XIXe siècle et l'étude de ses principales caractéristiques, par Thomson notamment (1, 2), vint compliquer le modèle atomique simple que les chimistes étaient parvenus à élaborer au cours du siècle en se basant sur des données expérimentales macroscopiques. Ceux-ci comprirent alors que la réponse aux nombreuses questions qui pouvaient se poser concernant l'architecture moléculaire gisait peut-être dans l'architecture de l'unité de base. Aussi certains d'entre eux suivaient-ils avec intérêt les progrès de la physique. Cette attention permit d'appliquer rapidement les nouvelles idées concernant l'édifice atomique à la résolution des problèmes posés par la liaison. Les chimistes essayèrent d'intégrer l'électron, composant universel, qui se manifestait si aisément dans de nombreuses expériences de physique, à leur vision de la matière.

Les premiers modèles de l'atome (1, 2) ne furent pas en eux-mêmes d'un grand secours pour la compréhension des phénomènes chimiques. L'atome planétaire de Rutherford (3) constitué d'un noyau central entouré d'électrons, suggéra que c'était cette dernière particule qui jouait un rôle primordial. En effet les électrons ne constituent-ils pas l'« extérieur » de l'atome, c'est-à-dire ce qui peut entrer le plus facilement en interaction avec d'autres atomes ? Lorsque Bohr (4) quantifia les modifications énergétiques dans l'atome, et disciplina les électrons en leur supposant des orbites stables, les chimistes eurent à leur disposition un modèle qu'ils pouvaient utiliser dans leurs problèmes de liaison. Il paraissait donc logique de supposer que c'étaient les électrons les plus éloignés du noyau, moins retenus, donc dans une position plus vulnérable, qui intervenaient dans l'établissement des liaisons.

Les notions électroniques avaient ainsi, dès le début du siècle pénétré les méthodes de pensée des chimistes. W. Kossel (5), pour ce qui est de l'Allemagne, G. N. Lewis (6), en Amérique, proposèrent des types de liaison basés sur la stabilité exceptionnelle des couches externes à huit électrons. C'était la configuration électronique des gaz rares dont l'inertie chimique est très grande. Ces auteurs pensèrent que, puisque tout système tend vers l'état de stabilité maximale compatible avec sa cohérence, les atomes, dans la formation d'une liaison, devaient tendre à acquérir la configuration électronique du gaz rare le plus voisin. Ces notions sont devenues depuis familières à tous les chimistes débutants.

Lewis introduisit un système géométrique assez artificiel basé sur une répartition des électrons aux coins de cubes pour justifier la tendance à un environnement à huit électrons. Moins imagées, mais peut-être plus riches et plus prudentes, paraissent les hypothèses de Kossel. Il publia en 1916, la même année que Lewis, un très long article intitulé : « La formation de la molécule, une question de structure atomique » dans la revue *Annalen der Physik*. Compte tenu de l'importance de ce travail dans le cadre de la pensée chimique il nous a paru intéressant de proposer ici une traduction de quelques courts passages de cette œuvre. Nous avons isolé ce qui nous paraissait le plus significatif pour les lecteurs de *L'actualité chimique* bien que la totalité de ce travail mérite un examen approfondi.

Walther Kossel naquit à Berlin le 4 janvier 1888. Il fut assistant en physique à Heidelberg en 1910, puis à Munich en 1913. Il devint professeur de physique théorique à Kiel en 1921 et à Tubingen en 1947. Il mourut à Cassel le 22 mai 1956.

Le nombre d'électrons disponibles dans l'atome et les conditions qui fixent leur départ de celui-ci seront les facteurs qui déterminent son comportement chimique. En ce qui concerne le nombre total d'électrons dans l'atome, nous acceptons l'hypothèse de Van den Broek qui l'estime égal au numéro d'ordre des éléments dans le tableau périodique. Cette hypothèse paraît nécessaire pour rendre compte des résultats obtenus dans les études sur la diffrac-

tion des rayons de Röntgen, et en particulier des résultats précis qui ont été obtenus, concernant le nombre relatif d'électrons, à partir de l'interaction de divers types d'atomes lors des phénomènes d'interférences dans les cristaux. A moins qu'une formulation plus achevée de la théorie, qui aujourd'hui est quelque peu incomplète, n'apporte des changements fondamentaux dans les résultats. Puisque, à ce qu'il semble, il n'y a jamais plus de huit unités de valence qui sont actives dans un atome, dans la plupart des cas nous n'avons à faire qu'à l'échange d'une petite partie des électrons présents. Ainsi se pose la question : comment envisager l'ordre des électrons dans l'atome afin d'essayer de comprendre pourquoi seul un nombre nettement déterminé d'entre eux peut intervenir dans un échange ? Il est généralement admis que les forces électrostatiques et les forces électromagnétiques auxquelles ils sont soumis sont modifiées, et cela pour tous les électrons d'un atome, par l'approche d'un autre atome. L'expérience a cependant déjà montré que cette action, considérée du point de vue des fréquences d'émission, est d'un ordre de grandeur tout à fait différent pour les différents électrons. Nous sommes obligés de supposer que les conditions qui déterminent la fréquence de quelques-uns des électrons d'un atome lourd qui entre dans une union moléculaire, ne sont modifiées que de façon insignifiante, tandis que pour les autres, ceux qui émettent les « fréquences optiques », les conditions sont fondamentalement changées. Il est nécessaire de considérer que chaque élément, autant par les propriétés de la valence que par ses caractéristiques d'émission, doit avoir une structure atomique déterminée dont les divers électrons peuvent être atteints par une influence extérieure et sont susceptibles d'être affectés à des degrés divers. La description la plus simple est celle qui consiste à circonscrire à l'intérieur de l'atome ceux des électrons qui ne sont pas affectés ; ceux-là mêmes qui sont à l'origine d'une fréquence élevée due à quelque type de forte interaction liante (quasi élastique ou de qualité quantique) ; les électrons de valence, par contre, et ceux actifs aux fréquences optiques sont retenus plus faiblement et peuvent être affectés, on considère qu'ils sont situés à la surface des atomes.

Nous concevons expressement, pour les raisons que nous venons d'énumérer, que les propriétés de valence sont l'expression du comportement des électrons les plus externes de l'atome. C'est ceux-là que nous examinerons dans l'étude de bout en bout d'une série d'éléments. Selon l'hypothèse de Van den Broek, chaque élément successif contiendra un électron de plus que le précédent et une quantité élémentaire de charge positive de plus... Lorsqu'on suit une évolution régulière, on arrive à des configurations qui répètent le nombre d'électrons capables d'une activité de valence. On peut ainsi en obtenir où pratiquement aucune tendance à l'échange n'existe, c'est, entre autre, le cas des gaz nobles. Afin de nous occuper de plus près des suppositions qui maintenant deviennent nécessaires nous restreindrons notre étude aux deux périodes courtes et à la première des périodes longues : la région de He à Ti. Dans cette région, après huit positions d'élément il y a répétition des mêmes propriétés chimiques et de la même valence maximale. Après addition de huit électrons, nous obtenons une fois de plus le même ordre de surface pour les atomes. La constance avec laquelle les fréquences dans tout le système périodique dépendent du nombre de base (le numéro de l'élément dans le système périodique) montre que la périodicité de la séquence à introduire ne doit pas être étendue à la totalité de la structure électronique, mais est limitée à la surface. Suivons donc l'idée la plus simple qui se puisse concevoir ; l'ordre des électrons internes reste inchangé dans la suite d'éléments. La disposition des électrons internes reste toujours la même dans des éléments qui se suivent. L'arrangement change seulement de taille lors de l'accroissement continuel de la charge ce qui correspond à une croissance analogue des fréquences caractéristiques. Les électrons qui, dans la séquence des poids atomiques, viennent s'ajouter le feront toujours à l'extérieur. Ils s'ordonneront de telle façon que la périodicité observée résultera de cette approche par l'extérieur. Ceci suggère que de tels électrons, qui viennent s'ajouter, sont arrangés en cercles concentriques ou couches, dans lesquelles (peut-être à cause de conditions de stabilité que nous ne préjugerons pas) seul un nombre défini d'électrons, ici huit, peut trouver place. Lorsqu'un anneau, ou couche, a fini de se remplir il doit s'en commencer un nouveau pour l'élément suivant. Le nombre des électrons les plus facilement accessibles se trouvant tout à fait à l'extérieur croît à nouveau d'un élément à un autre et c'est ainsi que se répète le caractère chimique lors de la construction d'une autre couche.

Vérifions ces hypothèses de façon plus précise. Demandons-nous maintenant dans quelles colonnes du tableau périodique on doit chercher les éléments pour lesquels une nouvelle couche commence à se remplir avec un seul électron externe ? Pour l'instant nous n'avons pas à considérer une activité chimique à proprement parler. Les métaux alcalins ont toujours comme caractéristique d'abandonner des électrons très facilement. Ils présentent ainsi une plus grande « émissivité » électronique dans un milieu soumis à une agitation thermique violente. Ceci suggère qu'ils comportent un électron retenu de façon particulièrement lâche et qui se trouve exposé aux influences extérieures. On peut donc supposer à titre d'essai, que dans cette partie du sytème périodique les éléments Na et K ont un premier électron de la nouvelle couche localisée lors de la couche complète. Nous devons alors attribuer logiquement à Ne et Ar, éléments qui les précèdent, une structure atomique comportant une couche, ou un anneau d'électrons qui vient d'être terminé. Par contre, F et Cl, qui précèdent encore, présentent un défaut d'un électron dans leurs couches. Nous savons maintenant que ces derniers, les halogènes, sont des éléments qui cherchent à acquérir des électrons chaque fois que cela est possible ; ils ont, peut-on dire, « une grande affinité pour les électrons libres ». Il apparaît alors que la configuration des électrons externes, atteinte dans les gaz nobles, peut être considérée comme analogue à un état d'équilibre. Non seulement les gaz nobles manquent eux-mêmes d'une inclination à s'emparer d'électrons (« pas d'affinité pour les électrons libres ») ou à les abandonner (ils ont le potentiel d'ionisation le plus élevé mesuré jusqu'alors), mais encore les configurations voisines s'efforcent, en abandonnant ou en acceptant des électrons, de former des systèmes comportant le même nombre total d'électrons que les gaz nobles. Les configurations qu'ils forment sont ainsi non seulement d'une stabilité toute particulière en ce qui les concerne, hostiles à toute modification, mais elles sont encore les prototypes des configurations que les systèmes voisins, qui ont un nombre normal d'électrons très proche du leur, ou qui n'ont que quelques charges positives de différence, constituent de façon préférentielle par échange d'électrons avec l'extérieur. Dans le schéma de constitution des couches que nous utiliserons dans ce qui suit, nous supposerons, et c'est ce qui nous paraît le plus naturel, que l'électron étranger dans un atome d'halogène sert ainsi à terminer une couche presque complète.

En nous appuyant sur l'expérience accumulée à l'occasion des éléments voisins des gaz nobles nous poursuivrons plus loin notre tentative. Nous supposons d'une part que dans un atome les électrons situés à l'extérieur de la dernière couche complète peuvent être beaucoup plus facilement abandonnés que ceux qui appartiennent à cette couche. Nous supposons d'autre part que les atomes dont le nombre d'électrons est proche de celui d'un gaz rare (achèvement d'une couche) ont une tendance à ajouter autant d'électrons étrangers que nécessaire pour atteindre la forme « stable » du gaz noble. Puisque le nombre d'électrons d'un atome neutre coïncide avec la position dans la suite des poids atomiques (déjà connus en partie grâce aux spectres de rayons de Röntgen) nous trouvons que le nombre d'électrons qui peut être accepté ou donné est aussi en relation simple avec cette position. Nous attribuerons aux halogènes, qui sont juste situés avant les gaz nobles, la possibilité d'intégrer un électron ; les éléments qui précèdent encore, ceux de la sixième colonne du système, O et S, par exemple, doivent de façon analogue s'emparer de deux électrons pour atteindre le nombre propre à un gaz noble. Les éléments qui sont encore situés plus avant, N et P, doivent accaparer trois électrons et ainsi de suite. La tendance à une telle addition semble décroître à mesure qu'augmente la distance avec les gaz nobles. On trouve de façon analogue, de l'autre côté des gaz nobles, des atomes ayant la tendance opposée. Les éléments les plus électropositifs, ceux qui perdent le plus facilement leurs électrons, sont les métaux alcalins ; ils sont suivis dans une tendance décroissante à perdre leurs électrons, par les alcalino-terreux qui ont déjà deux électrons de plus que les gaz nobles...

...

Par exemple si un atome d'halogène rencontre un atome de métal alcalin, nous observons pour les deux atomes la réalisation des tendances qu'ils suivent comme atomes libres : le métal alcalin abandonne l'électron le plus externe, ce qui se produit dans une flamme, et l'halogène le prend pour fermer son anneau. Tous deux adhèrent alors l'un à l'autre électrostatiquement, puisque le système halogène forme comme un tout négativement chargé, et l'alcalin un tout positivement chargé. Ces charges apparaîtront séparément si la molé-

cule se trouve portée dans un milieu de constante diélectrique élevée si bien que les forces d'attraction électrostatique élevée se trouvent affaiblies.

Bibliographie

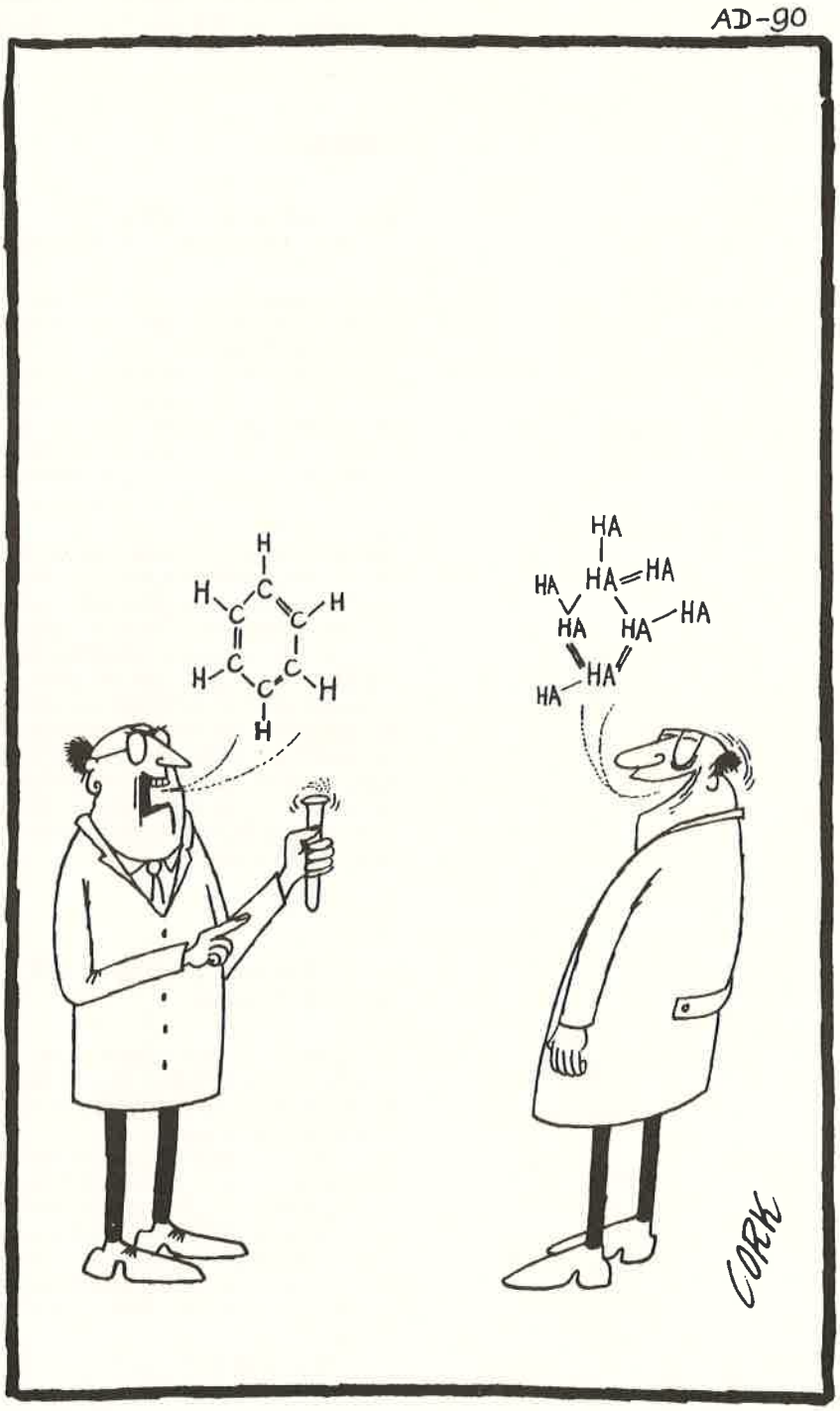
(1) J. R. Partington « A History of Chemistry » édité par McMillan and Co, Londres, 1964, volume 4, p. 929 et seq.

(2) B. Vidal « Évolution des théories sur la structure de la matière » édité par le « Centre de Documentation Sciences Humaines » du C.N.R.S., collection : Cahiers d'Histoire et de Philosophie des Sciences, 1977, p. 59 et seq.

(3) E. Rutherford, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1911, **21,** 669 et 1912, **24,** 453.

(4) N. Bohr, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1913, **26,** 1, 1913, **26,** 476, 1913, **26,** 857.

(5) W. Kossel, *Annalen der Physik*, 1916, **49,** 229.

(6) G. N. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, **38,** 762.

Nous tenons à remercier particulièrement M. Nolte pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée lors de la traduction.