

La cohésion de la matière

Une approche historique

Alain Dumon et Aytekin Cokelez

Résumé L'enseignement de la cohésion de la matière, liaisons covalentes intraparticulaires et interactions ioniques et moléculaires, débute au lycée en classe de seconde et se poursuit en première. Plusieurs siècles ont été nécessaires pour l'élaboration des différents concepts mis en jeu. Il a fallu pour cela quitter le monde perceptible de la matière et se construire des représentations allant bien au-delà de ce monde. Cette approche historique a pour objectif de faire apparaître qu'une idée nouvelle met du temps à s'enraciner dans les esprits pour devenir opérationnelle. Elle bute sur des incompréhensions, des idées bien arrêtées, etc. Sans vouloir établir un lien étroit entre la construction historique de ces modèles abstraits et leur construction par les élèves, on peut faire l'hypothèse que ces derniers vont également rencontrer des difficultés et mettre du temps pour les assimiler.

Mots-clés Histoire, atome, molécule, liaison, cohésion.

Abstract **Mater cohesion: a historic approach**
The teaching of mater cohesion (covalent bond, ionic and molecular interactions) makes one's first appearance, in France, in grade 10 and continues in grade 11. Number of centuries have been necessary for working out the different concepts involved. It has been required for this to quit the perceptible material world and to elaborate representations placed on the other side of this world. The objective of this historic approach is to make in evidence that a new idea put a long time before to implant in the mind and become operational. She comes up again a lack of understanding, very decided views, etc. If a strong link can not be established between a historic elaboration of these abstract concepts and their constructions by students (contexts are different), we can imagine that students could encounter difficulties and take time to assimilate them.

Keywords History, atom, molecule, bond, cohesion.

En fin de classe de première, les élèves doivent être capables de faire la différence entre l'énergie de cohésion de solides ou de liquides composés de molécules et l'énergie de liaison des atomes dans une molécule. Cette distinction a mis des siècles à s'établir. Il a fallu pour cela distinguer le mélange du corps pur, construire la notion de substance chimique, différencier l'atome de la molécule et reconnaître que les atomes sont les constituants des molécules. Ce passage du monde sensible au monde imperceptible a donné lieu à débats et controverses. Il a vu l'émergence de différents modèles particuliers et la formulation de différentes hypothèses sur la nature des interactions entre les particules constitutives des corps.

La cohésion des substances chimiques sera successivement expliquée par l'existence de crochets, de forces de contact, d'équilibre entre forces répulsives à très courtes distances et de force attractive qui « *décroit plus vite que le carré de celle-ci* », d'attraction électrique entre espèces de charges opposées. La notion de liaison entre atomes, qui semble si évidente aujourd'hui, est apparue, avec un sens toutefois différent du sens actuel, dans la deuxième moitié du XIX^e siècle. Mais l'affinité restera jusqu'à la fin du XIX^e siècle la cause de l'union entre les constituants d'un corps chimique. Ce n'est qu'au cours du premier tiers du XX^e siècle, après la mise en évidence de la présence d'électrons dans l'atome, que le mystère de cette affinité d'union sera résolu.

L'étude qui est présentée ici vise à donner des indices explicatifs sur le processus impliquant l'évolution des concepts liés à la cohésion de la matière. Elle peut permettre aux enseignants de mieux comprendre l'origine des difficultés rencontrées par les élèves lors de leur construction de ces concepts.

Des « atomes crochus » aux forces d'attraction

Leucippe (- 495) et Démocrite (- 462) fondent la philosophie atomiste, qui sera reprise par Epicure (- 342) puis Lucrèce (- 95). Pour eux, tout objet observable n'est qu'un amas de particules ultimes : les atomes (insécables en grec). Ces ultimes particules sont formées d'une matière inaltérable, solide, dépourvue d'espace vide intérieur, sans qualité secondaire. Elles sont de plus impérissables et éternelles. Bien qu'elles soient imperceptiblement petites, elles sont caractérisées par une certaine figure, une certaine taille, et sont l'objet d'un mouvement continu dans le vide. Enfin, lorsqu'elles constituent quelque chose d'un ordre supérieur, leur agglutination est facilitée par la multiplicité des formes des atomes : polis, rugueux, ronds, pointus, en forme d'hameçons, recourbés, crochus.

Après un long temps d'oubli, pour des raisons philosophico-religieuses, ces conceptions atomistes seront reprises par quelques scientifiques à partir du XVI^e siècle.

Pour Fracastoro (1546), c'est la « sympathie » qui s'établit entre des choses semblables qui permet leur union [1] ; cette tendance à l'union, cette sympathie ou attraction, s'effectue grâce aux « effluves d'atomes ». Vers 1637, Gassendi introduira le néologisme de « molécule » (du latin *mole*, masse) pour désigner les « parties intégrantes » qui sont des complexes secondaires d'atomes, principes matériels des choses qui se meuvent dans le vide, qui ne peuvent être séparés qu'avec peine [2]. Pour expliquer la cohésion et la formation des différentes substances que nous observons, Descartes (1677) ne fait intervenir que des **interactions par contact**. Pour former la matière, ces particules se lient, s'entrelacent, s'enchevêtrent, se glissent, s'attachent, rampent et volent. Pour lui, la figure et le mouvement des particules suffisent à rendre raison des phénomènes observés. Boyle (1627-1691) qui, comme le souligne Metzger [3], « a tenté de réduire tous les phénomènes présentés par ses expériences de chimie à des actions purement mécaniques de corpuscules très petits », fait la différence en 1661, dans *The sceptical chymist* [4], entre les mélanges pour lesquels chaque constituant garde sa nature propre et qui peuvent être régénérés « par le feu » et les mixtes qui conduisent à la formation de nouveaux composés. Dans les écrits de Boyle, apparaît de plus l'idée intéressante du degré d'intensité dans l'union réalisée au niveau des particules initiales : les interactions corpusculaires sont plus ou moins fortes suivant la nature de l'union dans laquelle les corpuscules sont engagés.

L'explication apportée par Newton (1722) aux phénomènes de la nature, dans son *Traité d'optique* [5], repose sur la matière, la force et le mouvement. Il attribue aux corpuscules la propriété d'attraction à distance. Il s'éloigne cependant du modèle planétaire en formulant l'hypothèse de l'existence d'attractions à faibles distances : « Il peut y avoir d'autres attractions (que les attractions observables du domaine sensible : gravité, magnétisme, électricité) qui s'entendent à de si petites distances qu'elles ont échappé jusqu'ici à nos observations », et en faisant intervenir des forces de répulsion : « Et comme en algèbre les quantités négatives commencent où les affirmatives disparaissent, ainsi dans la mécanique la vertu repoussante doit paraître où l'attraction vient à cesser. » Enfin, il considère que les forces de cohésion unissent les particules matérielles en agrégats suivant différents degrés de composition (figure 1).

En 1763, Boscovich va transformer les conceptions newtoniennes en adoptant une théorie qui remet en question le contact entre les particules dans un composé et qui conduit à une loi de variation de l'énergie d'interaction entre

les particules plus proche de la nôtre [1, 6] (figure 2) : « Ma théorie [...] admet des forces qui, à de très petites distances ne sont pas positives ou attractives comme Newton le supposait, mais négatives ou répulsives, si bien qu'elles deviennent de plus en plus grandes, indéfiniment, quand les distances diminuent indéfiniment. De là il suit nécessairement que la cohésion n'est pas une conséquence d'un contact immédiat. »

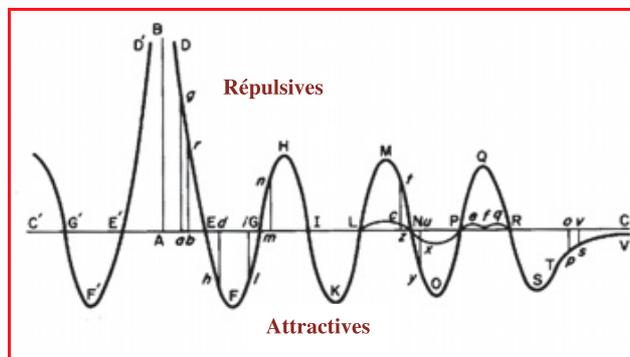


Figure 2 - Représentation de l'évolution des forces d'interaction en fonction de la distance par Boscovich.

En 1771, Fordyce développe une théorie de la constitution des corps [2] selon laquelle les corps sont composés de **particules qui ne se touchent pas** (ce qui est en accord avec les idées de Boscovich) et qui s'attirent l'une et l'autre par l'attraction. Ces particules possèdent deux types de **sphère d'attraction** : chimique et mécanique. Quand deux particules différentes se combinent, la sphère d'action mécanique de chaque particule disparaît et une seule sphère commune se forme. Selon l'exemple qu'il donne (figure 3), une particule d'acide marin (acide chlorhydrique) se combine avec une particule de l'alcali volatil (ammoniac) en formant un corpuscule de sel ammoniac (chlorure d'ammonium), et celui-ci peut se combiner avec une particule du cuivre pour former un corpuscule plus complexe encore. Il symbolise d'une façon originale une combinaison chimique entre certains corps (figure 3). Dans cette figure, le cercle pointillé représente la sphère d'action mécanique de l'ensemble, le cercle qui entoure le « sel ammoniac » représente la « sphère d'action chimique en commun » des deux particules composantes, elle permet l'union chimique au cuivre.

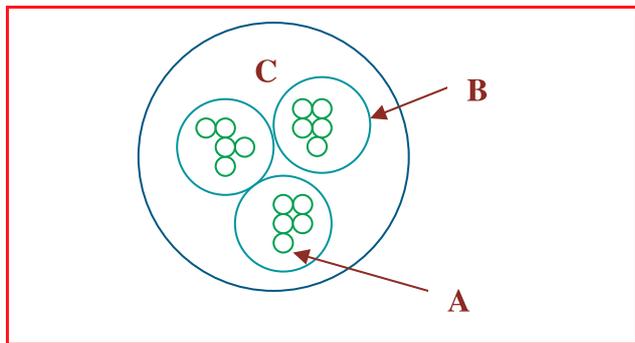


Figure 1 - La matière gigogne de Newton.
A : particules de premier degré de composition ; B : particules de deuxième degré de combinaison ; C : particules de troisième degré de combinaison.

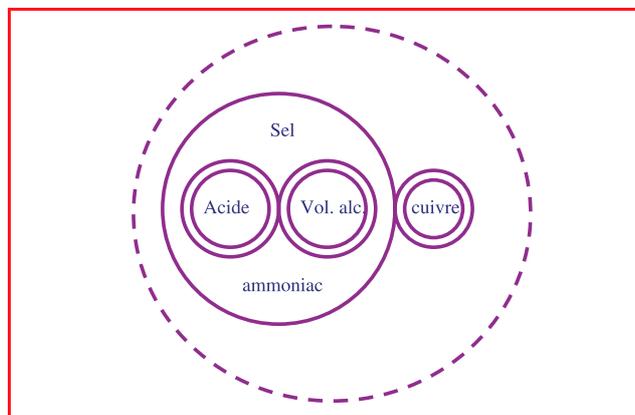


Figure 3 - La combinaison chimique selon Fordyce.

En 1789, William Higgins représente pour la première fois la ligne de force entre les particules ultimes par un trait [7-8] : **P · — a**.

Dans le courant du XVII^e siècle, la tendance à l'union de deux corps va être désignée par le terme « affinité ». « *Affinitas* » était pour Barchusen (1698) ce commun lien de parenté qui existe entre les « éléments » et qui fait qu'ils se recherchent [1]. A partir du XVII^e, l'affinité va représenter, non seulement la tendance à l'union de deux corps, mais aussi, par extension, la cause du maintien des liens assurant la combinaison. L'idée d'affinité-attraction sera dominante chez les chimistes de la fin du XVIII^e siècle qui chercheront à exprimer les lois suivies par les phénomènes naturels. Par exemple, Macquer définira en 1778, dans son *Dictionnaire de chymie* [1], l'affinité en la rattachant à une force : « *La seule définition de l'affinité fait connaître que ce n'est point là un de ces mots vides de sens qui ne représente aucune idée.*

La force avec laquelle les parties du corps tendent à s'unir les unes aux autres, et l'adhérence qu'elles ont entre elles, sont des effets très sensibles et très palpables, puisque cette force ne peut être détruite que par une force tout aussi réelle et plus considérable. » Venel, dans différents articles de l'*Encyclopédie Méthodique* de Diderot et d'Alembert (1751-1780) [1, 5], différencie l'union agrégative (qui réunit les particules de même nature) de l'union mixtive (qui unit les particules de deux corps différents pour former un corps nouveau) en abordant la question de l'affinité-union : « *Les principes de la mixtion ou de la composition des particules sont unis entre eux par un nœud bien différent que celui qui opère l'union agrégative ou le rapport de masse : le premier peut être rompu par les moyens mécaniques, aussi bien que par les moyens chimiques ; le second ne peut l'être que par les derniers, savoir les menstrues et la chaleur ; et dans quelques sujets même ce nœud est indissoluble, du moins par les moyens vulgaires.* » Il utilisera ce terme de nœud ainsi que ceux de lien ou de force à diverses reprises (articles « Menstrues » et « Mixtion »).

Le terme d'affinité va ensuite devenir un véritable paradigme permettant d'interpréter, jusqu'à la fin du XIX^e siècle, la formation des corps composés à partir de leurs particules initiales.

Combinaison chimique et attraction électrique

La distinction entre atome et molécule

Au début du XIX^e siècle, suite aux travaux de Wenzel (1777), Richter (1792) introduit la notion de « *stœchiométrie* » et la loi dite des « *nombres proportionnels* », et Proust (entre 1799 et 1806), la loi des « *proportions définies* » [6]. A la suite de ces travaux, les chimistes, malgré l'opposition de Berthollet qui défendait l'idée d'une variation continue de la composition [9], acquièrent la conviction qu'il est possible d'attribuer à chaque « élément » un coefficient tel que dans tout composé, le rapport des poids des « éléments » combinés sera égal au rapport de leurs coefficients ou à un multiple simple de ce rapport. Il s'agit là, d'un point de vue épistémologique, d'une étape indispensable pour écrire des

formules qui ne soient plus seulement représentatives de la composition du corps du point de vue de la qualité de ses constituants, mais qui puissent faire apparaître les proportions de ses différents constituants.

En 1808, Dalton fait l'hypothèse que la fixité des proportions en masse mise en évidence par Richter est due à l'existence de particules sphériques indestructibles et inaltérables, les atomes, qui sont caractéristiques pour chaque élément [2, 6, 10]. La particule ultime d'un corps composé (que Dalton appelle aussi atome) est constituée par l'assemblage d'un nombre défini d'atomes de chacun des corps simples dont il est formé (*figure 4*). Sa masse est égale à la somme des masses des atomes constituants. Avec Dalton, les atomes, sphères dures, deviennent d'authentiques individus matériels. Ce sont les particularités de ces atomes qui communiquent à notre échelle leur spécificité aux corps.

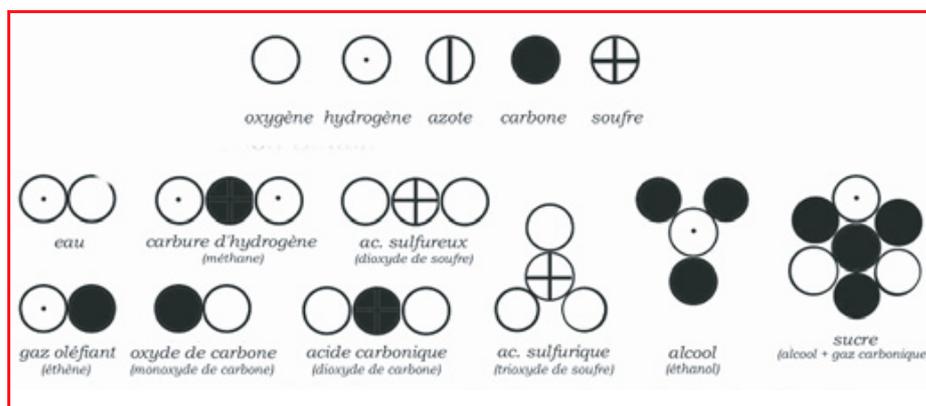


Figure 4 - La représentation des atomes et des corps composés de Dalton.

Mais, comme le souligne Vidal [7], Dalton ne laissera rien de marquant sur le problème de la liaison. A côté d'une attraction d'agrégation, ou d'affinité, il considère, dans l'esprit du XVIII^e siècle, qu'il existe une force de répulsion due à une atmosphère de chaleur qui entoure toute particule et peut de ce fait empêcher le contact, donc la liaison. En outre, le fait que Dalton, à l'image des chimistes de son époque, ne fasse pas la distinction entre l'atome et la molécule – il est en effet impensable que les particules ultimes des gaz (assimilées à des atomes) puissent se couper – va le conduire à engager une controverse avec Gay-Lussac et sa loi des combinaisons gazeuses qui va être préjudiciable à l'avancement de la chimie.

Cependant, des hypothèses qui auraient permis de concilier les travaux de Dalton et Gay-Lussac seront publiées mais ne recevront qu'un accueil limité. La distinction entre atome et molécule sera initiée par Avogadro (1811). Il différencie les « *molécules constituantes* » (atomes), les « *molécules intégrantes* » (corps simples) et les « *molécules composées* » (corps composés) [11]. Chevreul (1818), dans son *Dictionnaire de sciences naturelles*, établit la relation entre corps simple - élément - atome - corps composé et propose une interprétation de l'individualité chimique des corps basée sur la théorie atomique [12] : « *Dans un corps simple, il n'y a que des atomes de même nature. Dans un corps composé, on en compte autant de nature différente qu'il y a d'éléments. On conçoit les atomes des corps simples et composés comme unis par groupes, qui paraissent assujettis à une forme déterminée.* Ces

groupes sont appelés particules. Ces particules des corps composés ont été ainsi nommées molécules intégrantes. » En 1835, Ampère fait une distinction importante entre les forces interparticulaires et les forces internes à la molécule et envisage la possibilité de division des molécules des corps simples [1] : « Les forces mécaniques ne peuvent que séparer les particules ; la force qui résulte des vibrations des atomes peut séparer la molécule plus composée d'un corps solide en molécules plus simples, telles qu'elles sont dans un liquide ou dans un gaz, les forces chimiques peuvent seules partager ultérieurement ces dernières molécules. Par exemple dans la détonation d'un mélange d'un volume d'oxygène et de deux volumes d'hydrogène d'où résulte deux volumes de vapeur d'eau, chaque molécule d'oxygène est partagée en deux, et les atomes de ces moitiés s'unissent avec les atomes d'une molécule d'hydrogène pour former une molécule d'eau. »

Mais le courant positiviste, particulièrement virulent dans la chimie française du XIX^e siècle, exige de s'en tenir strictement aux faits. L'atome existe, mais comme il est inaccessible à l'expérience, le chimiste doit refuser de s'en servir pour expliquer le visible macroscopique. Le cas d'un chimiste comme Dumas est représentatif de ce courant de pensée. Initialement plutôt favorable à l'hypothèse des atomes, il deviendra l'un de ses plus ardents pourfendeurs à la suite des divergences entre les prédictions basées sur la théorie atomique et les résultats de ses expériences [13].

La distinction atome/molécule ne deviendra véritablement effective qu'après le congrès de Karlsruhe de 1860, suite aux travaux de Cannizzaro qui propose dans son cours de chimie publié à Gènes en 1858 [5-6], en adoptant le point de vue d'Avogadro et l'échelle des poids atomiques établie par Gerhardt en 1844, des formules de composition des composés minéraux très proches des formules utilisées aujourd'hui. Mais ce sont **l'atome et la molécule chimique** qui se trouvent différenciés. Wurtz définira en 1864 l'atome comme étant « la plus petite masse capable d'exister en combinaison » et la molécule par « la plus petite quantité capable d'exister à l'état libre » [14].

L'interprétation de l'affinité de composition

Avec la découverte de l'électricité galvanique et l'invention de la pile de Volta, les phénomènes électriques vont être au cœur de l'interprétation de l'affinité chimique au début du XIX^e siècle. Berzelius en 1819, dans son *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence de l'électricité* [5], adopte la théorie atomique de Dalton. Pour lui, « Les corps étant formés d'éléments indécomposables, doivent l'être de particules dont la grandeur ne se laisse plus ultérieurement diviser, et que l'on peut appeler **particules, atomes, molécules, équivalents chimiques**, etc. Je choisirai de préférence la dénomination d'atome, parce que mieux qu'aucune autre, elle exprime notre idée. » Et donc, « L'idée d'atome repousse celle d'une pénétration mutuelle des corps. Dans la manière de nous représenter les atomes, que nous appellerons la **théorie corpusculaire**, l'union consiste dans la **juxtaposition des atomes**, laquelle dépend d'une force, qui, entre les atomes hétérogènes produit la combinaison chimique ; et entre les atomes homogènes, la cohésion mécanique. » Berzelius se pose alors la question de la nature de la force qui maintient les corps dans l'état combiné et qui est supérieure à toutes celles qui peuvent produire une séparation mécanique. La polarité des atomes va être la clef de l'explication fournie par Berzelius : « ... en

admettant que les corps sont composés d'atomes, nous pouvons nous représenter que chacun de ces atomes possède une polarité électrique d'où dépendent les phénomènes électrochimiques dans leur réunion, et dont l'inégale intensité est la cause de la différence de force avec laquelle s'exercent leurs affinités. » Les corps sont donc électropositifs ou électronégatifs suivant que c'est le pôle positif ou négatif qui y domine. Il conclut avec une grande prudence : « Si le point de vue électrochimique est juste, il s'ensuit que toute combinaison chimique dépend uniquement de deux forces opposées, l'électricité positive et la négative, et qu'ainsi chaque combinaison doit être composée de deux parties constituantes réunies par l'effet de leur réaction électrochimique, attendu qu'il n'existe pas une troisième force. » Ainsi, toute substance peut être divisée en deux parties, dont l'une est chargée positivement et l'autre négativement. Les idées de Berzelius seront adoptées par un grand nombre de chimistes de la première moitié du XIX^e siècle ; les formules des substances chimiques seront alors représentées sous une forme dualiste : par exemple, (PbO,SO³) pour le sulfate de plomb, (NaO,Az²O⁵) pour l'azotate (le nitrate) de sodium.

La chimie organique et la naissance du concept de liaison chimique

La théorie de Berzelius selon laquelle les substances résultent de l'union de deux entités de charges électriques opposées, corps simples ou radicaux composés, très appréciée à sa publication, ne résout pas le problème de la structure interne des entités polyatomiques moléculaires, plus particulièrement celles isolées par les chimistes qui s'intéressent aux composés tirés des matières végétales et animales. Sa remise en question donnera lieu à de vives controverses entre les chimistes éminents de l'époque : Berzelius et Liebig, partisans de la théorie dualistique, et Dumas et ses élèves, Laurent et Gerhardt, défenseurs d'une théorie unitaire de la chimie. Suite aux travaux menés dans le domaine de la chimie organique par ces derniers, apparaît l'idée que les propriétés d'un composé ne dépendent pas seulement des éléments qui le constituent, mais aussi de la façon dont ceux-ci sont assemblés. De même, l'interprétation du phénomène d'isomérisation va conduire les chimistes à prendre conscience de l'importance du rôle de la structure dans les propriétés d'un composé. Les formules représentatives des composés chimiques vont progressivement se développer avec l'émergence d'une notion nouvelle se dégageant des travaux des partisans de la nouvelle chimie : l'atmicité. Frankland parle le premier (1852), de « la puissance de combinaison de l'élément attirant » qui « ... est toujours satisfaite pour le même nombre d'atomes ». Peu après, Williamson, Kekulé et Wurtz introduisent la notion de « radicaux polybasiques » et Odling (1855) celle de « capacité de substitution des radicaux ». Kekulé généralisera la notion d'atmicité en 1857 dans sa note sur « les radicaux poly atomiques ». L'atmicité y prend le sens de « capacité de saturation d'un atome ». Le terme de valence sera introduit en 1865 par Hofmann.

Durant cette période, on assistera au passage des formules typiques, qui pour Gerhardt ne sont que « des formules de réaction dont la fin est d'exprimer les phénomènes de métamorphose chimique », aux formules de constitution visant à « indiquer les relations qui existent entre les atomes dans une molécule composée », puis à la « structure chimique » de Boutlerov qui « conduit à examiner

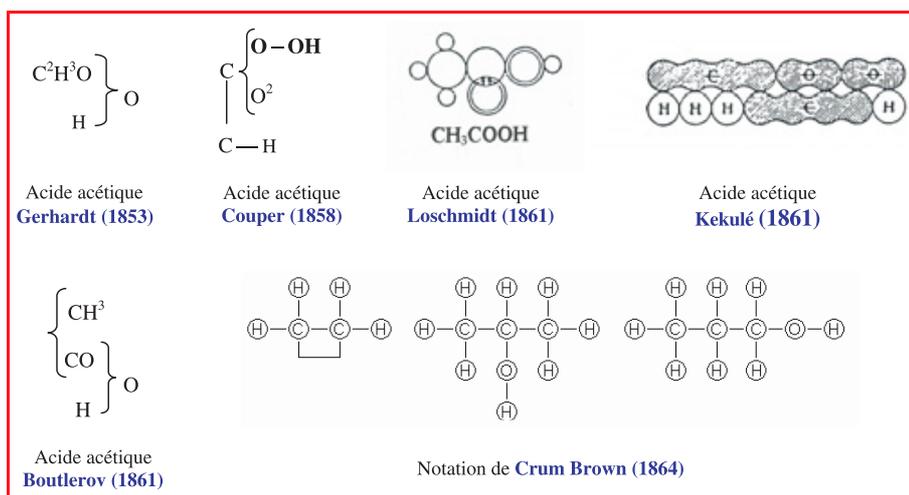


Figure 5 - Évolution de la représentation des substances chimiques.

Pour les chimistes de cette époque, c'est la distribution spatiale des valences ou affinités qui est représentée par le carbone tétraédrique. Aucune hypothèse sur la nature de l'affinité chimique ou sur l'origine de la valence n'est formulée, l'affinité sera généralement vue, jusqu'à la fin du XIX^e siècle, comme « la cause ou la force qui... dans une combinaison retient les différents éléments en présence, c'est à dire celle qui donne aux substances formées un degré spécial de stabilité » [18].

On va voir cependant apparaître des tentatives d'interprétation de la nature de cette affinité faisant intervenir la structure interne des

la manière dont les atomes sont liés entre eux dans les molécules ». C'est en s'appuyant sur le principe de la tétratomicité du carbone, défendue la même année (1858) par Kekulé et Couper, et en ayant le désir d'interpréter les différents cas d'isométrie que cette évolution sera réalisée. Les pionniers en ce domaine seront Couper, Kekulé, Loschmidt, Crum-Brown et Boutlerov. A peu près simultanément, à partir de processus de pensée différents, ils vont aboutir à divers modes d'écriture des formules chimiques tenant compte de l'atomicité des éléments (figure 5).

Pour traduire la relation chimique qui existe entre chacun des atomes et les autres parties constituantes de la molécule, qu'il dénomme en 1864 « **liaison chimique** », Boutlerov choisi d'utiliser « la parenthèse du coté gauche comme indice de l'union des atomes de carbone entre eux. » En 1866, Frankland adoptera le terme de liaison chimique et précisera le sens qu'il lui donne : « Par le terme *liaison* j'entends surtout donner une expression plus concrète que les termes de « une atomicité », « une puissance atomique », ou « une équivalence » [...] Par ce terme je n'entends pas propager l'idée d'une quelconque jonction matérielle, les liaisons en effet qui maintiennent les atomes d'un composé étant probablement plus semblables à celles qui relient les membres du système solaire. » Pour tous ces auteurs, le terme, ou le trait représentatif, de liaison n'était en fait qu'un moyen d'exprimer ou de représenter, « la mise en commun d'une atomicité » ou « l'échange d'une unité de saturation. »

En 1865, en s'inspirant de la notation de Crum-Brown, Hofmann imagine des modèles matériels représentatifs des formules développées planes (figure 6) [15].

Certains chimistes vont ensuite imaginer une représentation des molécules dans l'espace. Dès 1867, Kekulé utilise des modèles en bois dont les valences se dirigent dans l'espace selon une géométrie tétraédrique. Paterno, élève de Cannizzaro, propose en 1869 une représentation spatiale des isomères du 1,2-dibromoéthane (figure 7), qu'il suppose au nombre de trois [16], laissant présager ainsi le carbone tétraédrique. Ce dernier sera introduit en 1874 par Le Bel et Van't Hoff, suite aux travaux de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire [17].

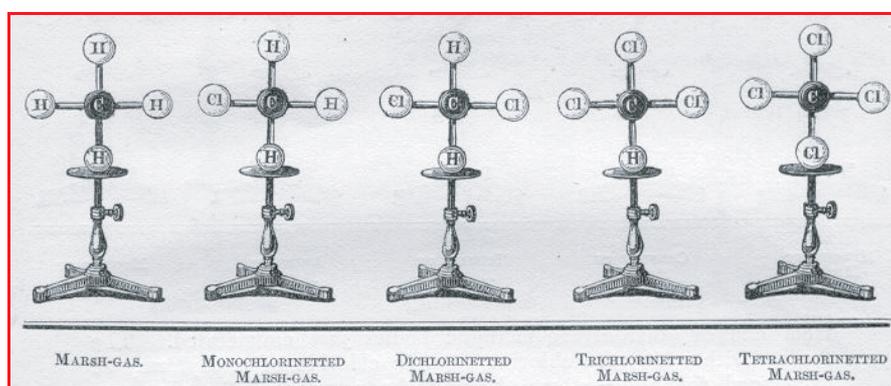


Figure 6 - Modèles de Hoffman.

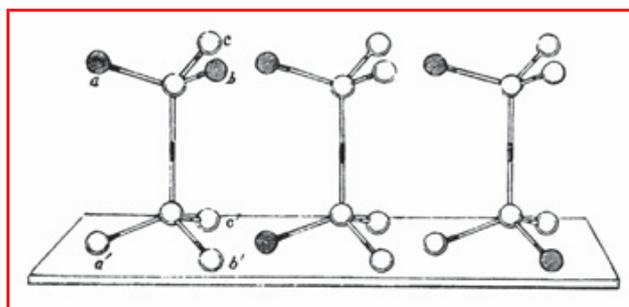


Figure 7 - Représentations spatiales de Paterno.

atomes, et dans cette structure, la présence de charges électriques. Meyer et Riecke proposent en 1888 un modèle (figure 8) selon lequel : « [l'atome] est entouré d'une chape d'éther qui est de forme sphérique dans le cas d'un atome isolé, considéré lui même comme sphérique ; nous considérons l'atome comme le support des affinités spécifiques, la surface de la chape d'éther comme le siège des valences. Nous admettons que chaque valence est conditionnée par la présence de deux pôles électriques, de signe opposé, fixés aux extrémités d'une ligne droite, courte par rapport au diamètre de la sphère d'éther. »

On notera que la schématisation de Meyer suggère, contrairement au point de vue de Berzelius, une interpénétration et non un simple accollement des atomes.

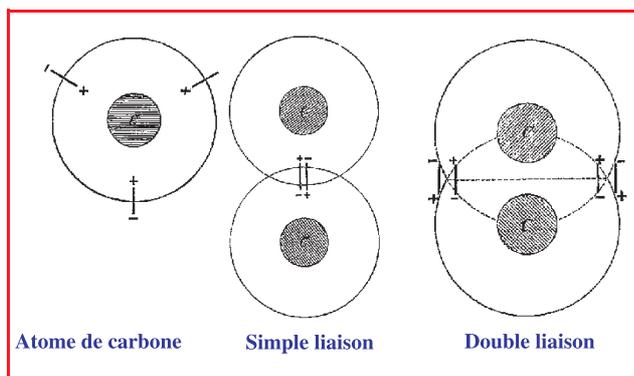


Figure 8 - La représentation des liaisons entre les atomes de carbone de Meyer et Riecke.

Une autre interprétation de la nature de l'affinité sera proposée par Sachse en 1892 : « [une molécule est] un système de très petites particules autour desquelles, ou dans lesquelles, se manifestent des courants solénoïdes [...] une représentation dont la physique moléculaire ne peut se priver à mon avis. Imaginons un tétraèdre régulier dans lequel un grand nombre de points fixes est réparti selon une loi de distribution donnée. Supposons que ces points soient entourés chacun d'une circulation électrique. Alors que la position des points est fixe, les plans de circulation du courant et son sens peuvent varier en fonction de l'interaction des courants, elle-même subordonnée à la loi de distribution des points [...] Si nous nous représentons maintenant le système tétraédrique rempli de particules matérielles, ce système obtient, compte tenu de ce qui précède, la propriété d'exercer un effet répulsif sur les systèmes analogues situés dans un voisinage délimité. »

Épilogue

En cette fin de XIX^e siècle, les chimistes, à l'image de Mendeleïev, s'en tiennent à une conception purement instrumentaliste de l'hypothèse atomique en se réservant sur la question de sa réalité : « L'atome permet de mieux comprendre les phénomènes, mais l'atome en lui-même n'est nullement nécessaire. Il n'y a de nécessaire et de certain que la conception de l'individualité de la matière que constituent les éléments chimiques. »

Cependant, sous l'influence des physiciens qui se préoccupent de la théorie cinétique des gaz (Clausius, 1869 [5] ; Maxwell, 1873 et Boltzmann, 1897 [10]) et suite aux travaux de Perrin (1909 [5], 1913 [19]) sur la détermination du nombre d'Avogadro, l'atome va passer du statut de « plus petite quantité de matière qui entre en combinaison » à celui de « plus petite particule ayant une réalité matérielle. » Pratiquement, au moment même où la réalité des atomes devient difficilement contestable, des découvertes ont lieu qui vont faire évoluer la connaissance des atomes, de l'atome corpusculaire insécable à « l'atome poly corpusculaire ». L'hypothèse spéculative des corpuscules « ultra mondains » (venant d'au-delà du monde sensible) émise en 1758 par Le Sage (maître de philosophie et de mathématiques à Genève) en réponse à une question posée par l'Académie de Rouen demandant de « ... trouver un système physico-mathématique des affinités » [20] recevra, sous une autre forme il est vrai, une confirmation expérimentale.

L'électron et la liaison covalente

Avec la mise en évidence par J.J. Thomson (1904) de la présence d'électron dans l'atome [6], c'est la prise en compte de cette particule subatomique qui va permettre d'interpréter l'origine de la liaison chimique. Cette même année 1904, Abegg et J.J. Thomson proposent 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 » [7]. En 1914, après avoir proposé la répartition des électrons en couches, Thomson envisage d'autres types de liaisons que la liaison électrostatique [6] : 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).

A partir de cette époque, les chimistes vont retenir que, dans l'atome, il y a des électrons internes, les plus fermement liés au noyau, et des électrons externes, caractéristiques de l'atome en question. C'est la grande stabilité des gaz rares, due à leur structure électronique externe saturée à huit électrons, qui va guider leur réflexion. En 1916, Kossel émet l'hypothèse que 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 [6]. Les atomes de gaz rares ayant une couche externe complète, qui correspond à un état de stabilité maximum pour la période, seule sera stable une combinaison permettant aux atomes impliqués de compléter leur couche périphérique. Sur ces bases, 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.

Pour interpréter la **distinction entre liaisons polaire et non polaire**, Lewis publie également en 1916 son modèle [6]. 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. » Les molécules polaires peuvent s'unir pour former des « agrégats ». Les caractéristiques principales de ce modèle sont :

- la tendance d'un atome est d'atteindre huit électrons sur la couche externe ;
- deux couches périphériques peuvent s'interpénétrer, ce qui permet à chaque atome de « saturer » sa couche par partage d'électrons ;
- une liaison chimique résulte de la mise en commun de deux électrons.

Par ailleurs, Lewis a mis en relief l'importance du phénomène d'appariement des électrons du cortège électronique en doublets, qu'ils soient partagés (doublets de liaison) ou non.

En 1919, Langmuir formule la **règle de l'octet** [6]. On lui doit également la création du terme de « **covalence** » et la pratique de l'attribution d'une « **charge formelle** » $\delta+$ ou $\delta-$ aux atomes dans le cas d'une molécule polaire.

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 était 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. Deux voies de description de la molécule vont apparaître. Une voie « localisée » connue sous le nom de « *méthode des liaisons de valence* » (Heitler et London, 1927 ; Slater et Pauling, entre 1928 et 1931 [4]), et une voie « délocalisée », celle correspondant à la « *méthode des orbitales moléculaires* » (Mulliken et Hund, entre 1928 et 1932 [4]). La première méthode amènera Pauling à introduire la notion d'hybridation des orbitales en 1931 [4]. Le calcul de la probabilité de présence dans l'espace des électrons prenant en compte l'interprétation probabilistique de Born (1926) (à partir de $|\Psi|^2$) conduira à la représentation des liaisons par des contours de densité de charge ou par le modèle du « *nuage électronique* ».

C'est Pauling (1932) qui introduira le concept d'énergie de liaison et ses relations avec la « chaleur de formation » des composés chimiques et la différence d'électronégativité des atomes liés [6].

Les interactions moléculaires

L'origine de l'affinité d'agrégation va se préciser grâce à l'élucidation de la nature des interactions entre particules (atomes, molécules, ions) constitutives des corps purs dans leurs différents états.

Les interactions moléculaires, du type de celles proposées pour la première fois par van der Waals (1894) dans le cas des gaz, seront développées pour les phases condensées (liquides et cristaux moléculaires) par Keesom (1910) [21] dans le cas des molécules polaires, par Debye (1920) [6] pour les interactions entre molécules polaires et polarisables, puis par London (1930) [21] dans le cas des molécules non polaires mais polarisables. Les liaisons hydrogènes, rencontrées dans le cas des molécules qui présentent des liaisons fortement polarisées, seront introduites par Huggins en 1919 [22].

Suite aux travaux de Kossel (1916) et de Lewis (1916), les notions respectives de cristaux ioniques et covalents vont émerger. L'énergie de cohésion dans les cristaux ioniques s'exprime à partir de la loi de Coulomb appliquée aux ions de charges opposées dont est constitué le cristal. Des calculs seront effectués par Madelung (1918) [21] et Born et Landé (1918) [2] pour déterminer l'énergie potentielle d'interaction de l'ensemble du cristal. En 1919, Born et Haber [2] proposeront un mode de calcul de l'énergie réticulaire des cristaux salins utilisant les grandeurs expérimentales énergie de formation de la combinaison saline, énergie de sublimation (vaporisation), énergie de dissociation, affinité électronique, énergie d'ionisation. Les liaisons dans les cristaux atomiques covalents typiques (tels que le diamant) seront interprétées par Pauling (1939) [23] en utilisant sa théorie de l'hybridation.

Un autre type de liaison apparaît pour les solides : la liaison métallique. Pour interpréter les conductibilités électriques et thermiques des métaux, Drude (1902) [2] élabore un modèle selon lequel les métaux sont constitués de particules positives (les ions), occupant des positions stables, et d'un « gaz d'électrons » libres auquel il applique la théorie cinétique des gaz. Lorentz améliorera ce modèle (1905) [5] en introduisant la notion de libre parcours moyen résultant des chocs entre les électrons et les « ions » du métal. Le traitement de la liaison métallique dans le cadre de la mécanique quantique sera réalisé en 1928 par

Sommerfeld (les électrons sont parfaitement libres) et par Bloch (le potentiel électrostatique produit par les ions positifs est pris en compte) [21]. Le modèle de Bloch conduira à la théorie des bandes de conduction que Brillouin perfectionnera en 1930.

Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence la lente évolution de la construction des modèles relatifs à la constitution de la matière. Adhérence, juxtaposition, accollement, coalition, agrégation sont des termes qui ont longtemps été utilisés pour décrire la formation de « *particules composées* » à partir des « *particules ultimes* ». Cette réunion résultait de l'existence de forces ou d'affinités entre ces particules. Deux points de vue s'opposaient. Pour certains, les propriétés particulières d'un corps constitué de particules sont contenues dans les particules constitutives ; pour d'autres, ce sont les arrangements particuliers des particules ultimes qui confèrent à la matière sa spécificité.

Il a fallu attendre 1808 pour qu'une espèce chimique soit décrite par une association (un accollement) d'atomes, puis 1860 pour que la différenciation entre l'atome (chimique) et la molécule soit définitivement admise par la communauté des chimistes. Les premières représentations de l'enchaînement des atomes ont alors pu être proposées, mais les traits entre les atomes représentaient les lignes de force ou la mise en commun d'affinités. Lorsque l'idée de liaison chimique a été explicitement formulée (1864), c'est avec un sens différent de celui d'aujourd'hui. Elle traduisait la relation chimique entre atomes dans une molécule. L'interpénétrabilité des atomes lors de la formation des molécules n'a été rendue possible que suite à l'adoption du modèle de Lewis (1916).

La distinction entre la cohésion chimique et la cohésion physique n'est devenue explicite que vers les années 1780 et la nature des interactions entre ces particules n'a été élucidée qu'au début du XX^e siècle : liaisons covalentes, ioniques et métalliques, interactions moléculaires.

Sans vouloir établir un parallélisme étroit entre la construction du savoir par les scientifiques et la construction du savoir par les élèves, les contextes sont différents ; on peut relever chez ces derniers des conceptions voisines de celles qui sont apparues au cours de l'histoire et des difficultés qui ont mis plusieurs siècles à être résolues (voir par exemple [24-26]).

Pour les élèves débutants, la matière est constituée de particules assez vastes (un grain, une goutte, une poussière) dans un système continu, sans espace vide entre les particules. L'atome et la molécule sont souvent considérés comme étant la plus petite portion que l'on peut obtenir par division d'une substance. Les particules sont la substance, avec ses caractéristiques macroscopiques : l'atome de cuivre possède les propriétés du métal, conduit l'électricité, à une couleur rouge ; les molécules d'eau peuvent se contracter, grossir, fondre lors des changements d'état.

Plusieurs recherches montrent que les élèves (de niveau collège, lycée ou futurs enseignants du primaire) ont des difficultés à différencier l'atome de la molécule. Cette confusion conduit certains d'entre eux à avoir une conception additive de la molécule. Par exemple, l'écriture H₂O est interprétée comme l'association de H₂ et O. Cette combinaison d'« atomes » pour former les molécules est schématisée par des accollements de cercles ou de sphères.

Lorsque la matière est considérée comme un système de particules, les élèves (et les étudiants) ont des difficultés à raisonner en terme de comportement collectif des particules

et à envisager le mouvement intrinsèque des particules. L'origine de ces difficultés découle d'une quasi absence de connaissance ou d'une faible compréhension des interactions entre les particules constituant la matière. Les interactions entre atomes ne sont ni covalentes, ni ioniques, ni métalliques, simplement une force. La structure interne d'un cristal ionique résulte d'un assemblage de particules (petites portions du cristal) ou d'atomes de sel, ou de molécules de sel. En ce qui concerne le changement d'état d'une substance, de nombreux élèves (de 17-18 ans) pensent que ce sont les liaisons covalentes qui sont rompues. En outre, pour certains élèves, il n'y a aucune liaison entre les molécules dans les phases condensées. Pour ce qui est du mécanisme de la dissolution, une proportion importante d'élèves ne comprend pas le rôle joué par l'eau et ils sont nombreux à penser qu'au cours de la dissolution, les liaisons covalente (HCl) ou ionique (interne à la « paire d'ion » Na-Cl) ne sont pas affectées.

Notes et références

Une analyse historique plus détaillée est présentée dans un ouvrage à paraître : *Le mariage des atomes – Évolution historique de la représentation des atomes, de la molécule et de la liaison chimique*, A. Dumon (ed.), Belin, 2006.

La liste complète des références relatives aux auteurs cités est disponible auprès d'Alain Dumon.

Seules seront données ici les références d'ouvrages ayant été consultés pour la rédaction de l'article et les adresses électroniques des sites où les publications sont accessibles en ligne.

- [1] Goupil M., *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*, Édition du Comité des Travaux Scientifiques et Historiques, Paris, 1991.
- [2] Kubbinga H., *L'histoire du concept de molécules*, trois tomes, Springer Verlag, Paris, 2002.
- [3] Metzger H., *Les doctrines chimiques en France du début du XVII^e à la fin du XVIII^e siècle*, nouveau tirage de l'édition de 1922, Blanchard, Paris, 1969.
- [4] SCETI : <http://oldsite.library.upenn.edu/etext/collections/science/index.html>
- [5] Gallica : <http://gallica.bnf.fr>
- [6] Giunta : <http://webserver.lemoyne.edu/faculty/giunta/>
- [7] Vidal B., *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Vrin, Paris, 1989.
- [8] Wurtz A., *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, Hachette, Paris, 1869, (Gallica).
- [9] Berthollet C.L., *Essai de statique chimique*, Firmin Didot, Paris, 1803, (Gallica).
- [10] Bensaude-Vincent B., Kounelis C., *Les atomes : une anthologie historique*, Presses Pocket, Paris, 1991.
- [11] *Molécules, atomes et notations chimiques*, coll. Les classiques de la Science, Armand Colin, Paris, 1922.
- [12] Bensaude-Vincent B., *Les pièges de l'élémentaire : contribution à l'histoire de l'élément chimique*, thèse de l'Université de Paris 1, 1981.

- [13] Dumas J.-B., *Leçons sur la philosophie chimique*, réédition de l'édition de 1839, Culture et Civilisation, Bruxelles, 1972, (Librairie Blanchard, Paris).
- [14] Wurtz A., *Leçons de philosophie chimique*, Hachette, Paris, 1864.
- [15] Hofmann A.W., *Sur la force de combinaison des atomes*, leçon faite à l'Institution Royale de Londres en 1865, traduction française, Gauthier Villars, Paris, 1868.
- [16] <http://classes.yale.edu/chem125a/history/index.htm>
- [17] Pasteur L., Van't Hoff J.H., Werner A., *Sur la dissymétrie moléculaire*, Ch. Bourgeois, Paris, 1886.
- [18] Mendeleïev D.I., *Les Principes de la Chimie*, traduit de la 5^e édition russe, 1^{ère} édition française, Bernard Tignol, Paris, 1895.
- [19] Perrin J., *Les atomes*, rédaction nouvelle, F. Alcan, Paris, 1936.
- [20] Daumas M., *L'acte chimique*, Éditions du Sablon, Bruxelles-Paris, 1946.
- [21] Mathieu J.P., *Histoire de la physique, tome 2*, Technique et Documentation, Paris, 1991.
- [22] Huggins est cité comme étant le promoteur de l'idée de la liaison hydrogène par Latimer et Rodebush (1920) (Giunta), à qui l'on attribue souvent la paternité de cette liaison.
- [23] Pauling L., *The nature of chemical bond*, Ithaca, Cornell University Press, 1939.
- [24] Cokolez A., Dumon A., Atom and molecule: upper secondary school French students' representations in long term memory, *Chemistry Education: Research and Practice*, vol. 6, n° 3, 2005, p. 1-12.
- [25] Cokolez A. et Dumon A., La liaison chimique : du savoir de référence au savoir appris au lycée, *Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et Chimie*, octobre 2005, 99, p. 1.
- [26] Cokolez A., Dumon A., Liaisons inter et intra moléculaires et les transformations de la matière : le point de vue des élèves, *Actes des Quatrièmes rencontres de l'ARDIST*, INRP éditions, Lyon, octobre 2005, p. 85-92.



A. Dumon

Alain Dumon

est professeur de chimie à l'IUFM d'Aquitaine*.

Aytekin Cokolez

est docteur en didactique des sciences et maître de conférence à l'Université Ondokuz Mayıs**.



A. Cokolez

* Laboratoire DAEST, Université de Bordeaux 2 et IUFM d'Aquitaine.

IUFM d'Aquitaine, Antenne de PAU, 44 boulevard du recteur J. Sarrailh, 64000 Pau.

Tél. : 05 59 13 12 64. Fax : 05 59 13 12 73.

Courriel : alain.dumon@aquitaine.iufm.fr

** Ondokuz Mayıs University, Faculty of Education, Departement of Secondary Science and Mathematics Education, 55200 Atakum Samsun (Turquie).

Courriel : acokolez@omu.edu.tr

Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France



Expérience, la différence

www.edif.fr

PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
ÉDITION
FINANCEMENT

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles,...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

Editions D'Ile de France

102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00 - e-mail : editon@edif.fr

Régisseur exclusif
de l'Annuaire de la Revue
l'ACTUALITE CHIMIQUE