

La liaison chimique

Comment faire de la chimie sans parler de liaison ? Ou plutôt de liaisons, car il en existe de nombreuses sortes. La formalisation du concept n'a toutefois pas plus de cent ans. Chimistes et physiciens s'appliquent encore à la mise au point de modèles qui soient à la fois rigoureux et utilisables pour prévoir ou expliquer les réactions.

A quoi sert la liaison chimique ?

Sans la liaison chimique, nous n'existerions pas. Les atomes qui nous composent resteraient solitaires, au lieu de former les assemblages qui donnent naissance à presque toute la matière que nous connaissons, et notamment la matière vivante. De la liaison chimique découlent les propriétés de cette matière : le graphite et le diamant sont tous deux formés des mêmes atomes de carbone, et seule la manière dont ceux-ci sont liés en explique les différences de dureté et d'aspect (donc de prix !). Les chimistes font constamment appel à la notion de liaison pour expliquer et prévoir les réactions. De façon élémentaire, elle a été définie comme la force qui relie les atomes entre eux dans les molécules. Mais dans un solide ionique ou métallique, c'est aussi cette liaison qui maintient la cohésion des atomes. Et la solidité des matières plastiques, la structure de la glace ou la forme en hélice de l'ADN sont aussi dues à des liaisons chimiques, quoique de types différents.

Pourquoi les chimistes ont-ils forgé la notion de liaison ?

Dès que la notion d'atome a été proposée, la question a surgi : comment tiennent-ils ensemble ? Le Grec Démocrite, « inventeur » de l'atome à la fin du Ve et au début du IVe siècle avant notre ère, les munissait de petits crochets. Au début du XIXe siècle, une controverse a opposé le Suédois Jöns Jacob Berzélius, qui soutenait un lien électrostatique entre pôles électriques de signe opposé, au Français Jean-Baptiste Dumas, qui soutenait que les atomes perdaient leur individualité au sein de la molécule. Cette controverse entre liaison localisée et molécule formant un tout a changé de forme, mais elle subsiste encore en partie aujourd'hui. Avec les progrès de la chimie expérimentale, la complexité de la liaison chimique est apparue plus clairement : ce ne sont pas n'importe quels atomes qui se lient entre eux, ni qui réagissent. Les réactions chimiques suivaient des règles générales. Par exemple, les réactifs réagissent dans des proportions bien définies : lorsque l'on mélange de l'oxygène et de l'hydrogène et que l'on

approche une flamme, un volume du premier réagit avec deux volumes du second. Ce type d'observations a conduit les chimistes à décrire les molécules selon la formalisation désormais classique : des atomes reliés par des segments de droite, les liaisons. Il s'agit avant tout d'une représentation : la matérialité des liaisons n'est pas vraiment une question. La classification périodique des éléments de Mendeleïev, qui rassemble dans des colonnes les atomes possédant des propriétés comparables, a également eu un rôle important dans l'émergence de la notion de liaison chimique (voit le tableau ci-contre). Les atomes d'une même colonne forment le même nombre de liaisons : c'est leur valence. Cette propriété de l'atome est conservée dans la molécule. Elle justifie l'utilisation d'un trait entre deux atomes pour symboliser une liaison : à partir du carbone, de valence 4, on trace quatre liaisons, tandis que l'oxygène de valence 2 est à l'origine de deux traits seulement.

Qui a le premier tenté d'expliquer la liaison chimique ?

Le premier vrai modèle de la liaison chimique a été proposé à partir de 1916 par le chimiste américain Gilbert Lewis. Il découle de la découverte de l'électron quelques années auparavant. Ce modèle est très utile pour les chimistes, car il permet de prédire le nombre de liaisons que forme chaque atome, et il explique la composition des molécules à partir de règles simples et efficaces. Il répartit les électrons d'un atome en deux catégories : ceux de cœur, chimiquement inactifs, et ceux de valence, dont le nombre est égal au numéro de la colonne de la classification périodique où est situé l'élément. Ainsi, l'hydrogène ou le sodium possèdent-ils un électron de valence, tandis que le carbone en détient quatre, et le chlore sept. Comme presque toutes les molécules stables connues à l'époque comportent un nombre pair d'électrons de valence, Lewis postule l'existence de paires électroniques. Les liaisons sont assurées par des paires liantes, mais il existe aussi des « paires libres », qui n'interviennent pas directement. Pour les former, les atomes mettent en commun, donnent ou reçoivent des électrons. Le but, pour chaque atome, est d'être entouré de huit électrons (sauf l'hydrogène et l'hélium, auxquels deux électrons suffisent) : c'est la règle de l'octet, introduite en 1904 par l'Allemand Richard Abegg. Ainsi, dans la molécule d'eau, formée d'un atome d'oxygène et de deux d'hydrogène, l'oxygène, qui possède au départ six électrons de valence, partage un électron avec chaque atome d'hydrogène. Il se retrouve ainsi avec huit électrons de valence, tandis que chaque atome d'hydrogène, avec deux électrons de valence, atteint également son « quota ». Pourtant, ce modèle n'est

pas totalement satisfaisant, d'abord parce qu'il est limité aux molécules ne possédant que des électrons appariés. Ainsi, il n'explique pas pourquoi la molécule de dioxygène (que nous respirons) possède deux électrons célibataires. De plus, s'il rend compte du nombre de liaisons dans la molécule, il n'explique pas la forme de celle-ci. En outre, s'il décrit comment les liaisons se forment, il n'en explique pas la nature profonde. Il repose sur des règles empiriques dont les fondements physiques semblent pour le moins contestables. Ainsi, comment des électrons portant des charges électriques identiques forment-ils des paires ? Les lois de l'électrostatique indiquent qu'ils devraient plutôt se repousser. Le Canadien Ronald Gillespie a proposé une amélioration de la théorie de Lewis permettant de prévoir la forme de la plupart des molécules: éloigner les paires électroniques le plus possible les unes des autres.

Quels sont les différents types de liaisons ?

La liaison la plus connue, la « covalente », relie les atomes entre eux dans les molécules. La liaison covalente « pure » joint deux atomes identiques, par exemple deux d'hydrogène dans la molécule de dihydrogène. Chaque atome apporte un électron pour former la liaison (contrairement à la liaison dative, où un atome apporte les deux électrons). Les électrons ont la même probabilité de se trouver près d'un atome que près de l'autre. A l'opposé, dans le chlorure de sodium (le sel de cuisine), on considère que le sodium a perdu un électron au profit du chlore : c'est la liaison ionique, qui structure tous les sels. Entre ces deux extrêmes, deux atomes différents sont généralement liés par une liaison covalente polaire : les électrons sont mis en commun mais se trouvent en moyenne plus proches d'un atome que de l'autre. L'un des atomes est donc légèrement chargé négativement, l'autre légèrement chargé positivement. Cette attirance plus ou moins grande des atomes vis-à-vis des électrons est nommée l'électronégativité. Elle est quantifiable. En connaissant l'électronégativité des atomes engagés dans une liaison, on peut prévoir le caractère plus ou moins ionique ou covalent de celle-ci. Dans un solide métallique, enfin, on considère que tous les atomes, identiques les uns aux autres, mettent en commun leurs électrons de valence : la liaison métallique est délocalisée dans tout le cristal.

Qu'est-ce que la liaison hydrogène ?

Dans la molécule d'eau, l'oxygène, plus électronégatif, est entouré d'un petit excès de charge négative qui compense exactement les deux petits excès de charge positive qui entourent les atomes d'hydrogène : la molécule d'eau n'est pas électriquement homogène. Lorsque deux molécules

sont assez proches l'une de l'autre, l'atome d'oxygène de l'une a donc tendance à attirer un atome d'hydrogène de l'autre, pour de simples raisons électrostatiques. Dans l'eau liquide ou solide, la plupart des molécules sont ainsi reliées les unes aux autres par de telles « liaisons hydrogène ». Elles sont beaucoup moins solides que les liaisons covalente ou ionique. Elles détiennent pourtant un rôle clé dans de nombreux processus chimiques, notamment ceux concernant les molécules biologiques. Enfin, il existe des forces encore plus faibles, les forces de Van der Waals *, qui attirent très légèrement les molécules non polaires.

Comment briser une liaison ?

La réponse varie beaucoup en fonction du type de liaison en jeu. Les liaisons faibles cassent assez facilement. Ainsi, les liaisons hydrogène et les liaisons de Van der Waals, qui existent entre des molécules électriquement homogènes, sont rompues lorsque la matière passe à l'état gazeux. Pourtant, la rupture de ces liaisons nécessite de l'énergie, surtout celle de la liaison hydrogène. C'est pourquoi cette dernière est responsable de l'augmentation de températures de fusion ou de vaporisation de certains éléments. Ainsi, l'eau qui forme des liaisons hydrogène est sous forme liquide à température ambiante, alors qu'une molécule de masse proche, comme le méthane, mais qui n'en forme pas, reste gazeuse. Pour dissocier un cristal ionique, le plus facile est d'utiliser un solvant. Par exemple, lorsque l'on met du sel de cuisine dans l'eau, les ions sodium (positifs) et chlorure (négatifs) se séparent et sont entourés de molécules d'eau. Les liaisons covalentes, quant à elles, ne cassent pas lorsque les molécules changent d'état : elles existent aussi bien à l'état solide, liquide ou gazeux. La rupture d'une liaison covalente, par chauffage, par absorption d'un rayonnement ou lors d'une réaction chimique, modifie la molécule. Les atomes forment généralement d'autres liaisons. Pour la combustion du charbon, par exemple, des liaisons entre atomes de carbone sont rompues, et d'autres liaisons se forment entre ces derniers et des atomes d'oxygène, pour produire des oxydes de carbone. Enfin, il existe un état de la matière dans lequel ne subsiste plus aucune liaison chimique : le plasma. A très haute température, par exemple dans le Soleil, les atomes n'existent plus en tant que tels : seule subsiste une bouillie de noyaux atomiques et d'électrons mêlés.

Une liaison double résiste-t-elle mieux qu'une liaison simple ?

Deux atomes liés partagent en général une seule paire d'électrons. Mais ils peuvent aussi en partager deux, voire trois. On parle alors de liaison double, ou triple. Ces liaisons sont-elles plus solides que les liaisons

simples ? Prenons l'exemple de deux atomes de carbone, qui forment des liaisons simples, doubles ou triples dans les molécules organiques. Lorsqu'ils sont reliés par une liaison multiple, ils sont plus proches l'un de l'autre : c'est le signe d'une liaison plus forte. Pourtant, lorsqu'une molécule simple contient plusieurs atomes de carbone reliés, soit par des liaisons simples, soit par des doubles, ces dernières sont les plus faciles à casser : on les transforme alors en... liaisons simples. La liaison double est en effet plus riche en électrons, et certaines réactions en sont facilitées. C'est pour cela, par exemple, que les graisses dites « insaturées » (comportant des liaisons doubles) sont meilleures pour la santé car elles sont dégradées plus facilement que les « saturées » (sans liaison double).

Comment mesure-t-on une liaison ?

Deux grandeurs physiques caractéristiques des liaisons sont accessibles expérimentalement : leur longueur et leur énergie. L'avènement de la spectroscopie des rayons X, à partir de 1913, a permis de déterminer la distance entre atomes, autrement dit la longueur des liaisons chimiques. Pourquoi était-il nécessaire de disposer de rayons X ? Parce que leur longueur d'onde correspond à la distance entre les atomes : entre 0,1 et 0,2 nanomètre en moyenne pour une liaison covalente ou ionique, davantage pour les liaisons faibles de type hydrogène ou Van der Waals. Le record toutes catégories de la liaison la plus courte est détenu par celle qui forme la molécule de dihydrogène, entre deux atomes d'hydrogène : 0,072 nanomètre. Quant au palmarès de la liaison la plus longue, il est impossible à établir : à partir de quelle distance entre deux atomes peut-on considérer qu'ils sont liés ? Les forces d'attraction entre atomes ont une portée infinie, même si leur intensité décroît rapidement avec la distance. L'énergie d'une liaison est assez simple à définir : c'est l'énergie qu'il faut fournir pour la casser. Dans la pratique, pour accéder à cette donnée, on mesure l'énergie apportée ou libérée lors des réactions chimiques. La connaissance de la longueur et de l'énergie des liaisons chimiques est bien pratique pour les théoriciens : ils peuvent vérifier la pertinence de leurs modèles en comparant les résultats de leurs calculs aux données expérimentales.

Quelle est la nature profonde de la liaison chimique ?

Dans le cadre de la mécanique quantique, qui décrit les propriétés de la matière à l'échelle microscopique, la notion de liaison chimique localisée, formée par des paires d'électrons, n'a pas plus de sens que celle de la position d'un électron : on ne peut calculer qu'une « densité électronique », la probabilité de présence

d'un électron en un point de l'espace. Les électrons sont délocalisés dans toute la molécule, avec des probabilités plus fortes de se situer à certains endroits. Une molécule est alors simplement un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction, et il n'existe aucun lien privilégié entre certains électrons et un noyau particulier, comme pour les paires électroniques du modèle de Lewis. Du point de vue des physiciens, la liaison chimique serait donc une étrange invention des chimistes, qui seraient les seuls à croire que leur discipline est une science exacte. Problème : la description quantique de la molécule n'est d'aucune aide pour faire de la chimie, car les calculs rigoureux deviennent impossibles dès que la molécule contient plusieurs électrons, ce qui est quasiment toujours le cas.

Peut-on représenter la physique d'une liaison ?

Tous les lycéens apprennent à tracer un trait entre les symboles de deux atomes. Deux traits parallèles représentent une double liaison, trois traits une triple. La molécule de benzène, dans laquelle six atomes de carbone forment un hexagone, pose déjà plus de problèmes. Une représentation classique fait alterner les liaisons simples et les liaisons doubles, mais on sait expérimentalement que les six liaisons sont identiques. Les chimistes s'en sortent en inscrivant un cercle à l'intérieur de l'hexagone. Quant à la liaison hydrogène, elle est représentée par un trait pointillé, semblant indiquer qu'elle n'a pas le statut de « vraie liaison ». Mais ces représentations, dérivées directement du modèle de Lewis, ne laissent pas de place aux liaisons « multicentriques », qui interviennent entre trois atomes ou plus. Pour mieux représenter les liaisons chimiques, le recours à la mécanique quantique est inévitable. A l'image des électrons semblables à des planètes en orbite autour du Soleil, on substitue celle de l'atmosphère autour de la Terre : les molécules d'air sont soumises à l'agitation thermique qui tend à les éloigner les unes des autres, et à l'attraction terrestre qui les attire vers le sol. De même que la pression diminue avec l'altitude, dans l'atome, la densité électronique décroît lorsque l'on s'éloigne du noyau. Mais les électrons se repoussent car ils portent des charges électriques identiques, et pour des raisons quantiques qui interdisent à deux électrons identiques de se situer au même endroit. A l'aide des rayons X, les cristallographes dressent des cartes de densité électronique, semblables à des cartes géographiques, que les théoriciens peuvent d'ailleurs calculer à l'aide de la mécanique quantique. Le noyau d'un atome y correspond à un pic de densité, et toute la zone où les électrons sont attirés préférentiellement par ce noyau est semblable à un bassin versant inversé.

L'ensemble formé par le noyau et la densité électronique dans le bassin définit l'atome dans la molécule. Cette approche topologique a été proposée au début des années 1990 par le Canadien Richard Bader. Plutôt que d'une liaison, on parle alors d'un « chemin de liaison », correspondant à la « ligne de crête » ou à la « ligne de partage des eaux » entre les atomes. Ce chemin n'est d'ailleurs pas toujours une ligne droite entre deux atomes. Au cours d'une réaction chimique où les liaisons se font et se défont, la liaison peut adopter une forme biscornue. Des traitements mathématiques complémentaires, qui prennent en compte par exemple la répulsion entre deux électrons, permettent de retrouver des formes plus proches des représentations habituelles des chimistes (voir le modèle de Lewis ci-dessus).

Cécile Michaut