

# Liaison(s) chimique(s)

## Forces ou énergie ? En tout cas, électrostatique !

Patrick Chaquin, Claudine Gutlé et Peter Reinhardt

### Résumé

La liaison chimique est habituellement définie en privilégiant l'un des points de vue : énergie, « échange » (ou « mise en commun ») d'électrons, forces moléculaires. Dans cet article, ces trois aspects sont d'abord examinés pour le prototype  $H_2$ . Les diverses composantes de l'énergie de liaison sont discutées et la notion ambiguë d'« échange » est analysée. Il est montré que les forces agissant sur les noyaux peuvent – au moins en théorie – être calculées par la théorie électrostatique classique, ce qui permet la délimitation de zones où les électrons exercent sur ceux-ci des forces plus ou moins attractives (liantes) ou répulsives (antiliantes). Divers types de liaisons (covalente, ionique, van der Waals) sont ensuite examinés pour souligner leur origine physique commune : l'attraction des noyaux par les électrons, compensant exactement la répulsion internucléaire. Ceci amène à privilégier la notion de force pour définir la liaison chimique dans son sens le plus général.

### Mots-clés

**Liaison chimique, énergie de liaison, forces de liaison, liaison covalente, ionique, van der Waals.**

### Abstract

**Chemical bond(s): force or energy? In any case, electrostatic!**

The chemical bond is usually defined by focusing on one of its aspects: energy, “exchange” (or “sharing”) of electrons, molecular forces. In this article, these three points of view are first examined for the  $H_2$  prototype. The different components of the bonding energy are discussed and the ambiguous concept of “exchange” is analyzed. It is shown that the forces acting on nuclei can be computed (at least theoretically) from classical electrostatic theory. It allows for marking out areas where electrons exert more or less strongly binding/antibinding forces on nuclei. Secondly, various types of bonds (covalent, ionic, van der Waals) are considered to finally emphasize their common physical origin: the attraction of nuclei by electrons, exactly compensating the nuclear repulsion. This leads to prefer the concept of force for a most general definition of the chemical bond.

### Keywords

**Chemical bond, bonding energy, binding forces, covalent bond, ionic bond, van der Waals.**

Il en va de la liaison chimique comme du temps pour Augustin [1] : on sait ce que c'est... tant qu'on ne nous le demande pas. Une courte promenade sur Internet suffit à s'en persuader. La liaison chimique y est définie essentiellement de trois façons :

- selon la structure électronique : « *phénomène liant les atomes par partage (ou échange) d'électrons* » ;
- selon un critère énergétique : « *interaction de deux atomes se traduisant par une stabilisation (diminution d'énergie)* » ;
- selon une notion de force : « *processus responsable d'interactions attractives entre des atomes* ».

Ces définitions sont généralement suivies de l'énumération de divers types de liaisons : covalente « pure », ionocovalente, ionique, dative, pour les liaisons « fortes » ; puis liaisons de van der Waals (déclinées en forces de Debye, de Keesom et de London), liaison hydrogène, etc., pour les liaisons « faibles ».

Nous souhaitons ici rappeler et illustrer le fait que toutes les liaisons chimiques, sous une apparente diversité, ont une origine physique unique : une interaction électrostatique attractive des noyaux par les électrons, compensant exactement la répulsion nucléaire. Cette origine justifie la définition basée sur la notion de force adoptée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Pour cela, nous analyserons la liaison de  $H_2$  suivant divers points de vue évoqués par les définitions précédentes, puis nous examinerons les caractéristiques de

certains types de liaisons : covalente, ionique, dative, van der Waals, pour en faire ressortir l'unité profonde.

### Exemple de $H_2$ : les différents points de vue

#### Le point de vue de l'énergie

La courbe bien connue  $E(R)$  d'énergie potentielle (c'est-à-dire dans l'approximation de Born-Oppenheimer des noyaux immobiles) du système constitué de deux atomes d'hydrogène en fonction de la distance internucléaire  $R$  est présentée en *figure 1*. Quand les noyaux s'approchent depuis l'infini, l'énergie décroît jusqu'à un minimum pour  $R = R_e$ , distance d'équilibre, pour laquelle on dit qu'il existe une liaison entre les deux atomes [2]. Pour rompre cette liaison, il faut fournir au système l'énergie de dissociation  $D_e$ . L'énergie  $E(R)$  est la somme de  $T(R)$ , énergie cinétique des électrons, et de  $V(R)$ , énergie potentielle électrostatique totale, incluant elle-même les interactions noyaux-noyaux  $V_{NN}$ , noyaux-électrons  $V_{Ne}$  et électrons-électrons  $V_{ee}$  :

$$E(R) = V(R) + T(R)$$

$$V(R) = V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}$$

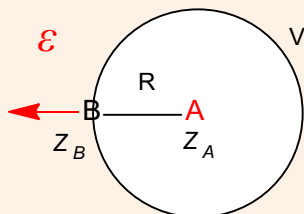
Afin de préciser les rôles de ces divers termes dans la liaison dans la molécule  $H_2$  [3], nous utiliserons le théorème

## Encadré 1

## Comportement électrostatique d'un atome neutre

Un atome neutre A est constitué d'un noyau de charge  $Z_A$  et de  $Z_A$  électrons avec une distribution sphérique de leur densité  $\rho$ . La force exercée sur un autre noyau  $Z_B$  à une distance  $R$  se décompose en :

- un effet *répulsif* noyau-noyau  $F_{NN}$  ;
- un effet *attracteur*  $F_{Ne}$  des électrons de A ; en effet, ces électrons exercent sur leur propre noyau  $Z_A$  une force nulle par symétrie et une force attractrice sur  $Z_B$ .



Le bilan de ces forces est néanmoins *répulsif*, quel que soit  $R$ . En effet, d'après le théorème de Gauss, le flux  $\Phi$  du champ électrique  $\epsilon$  exercé par l'atome A, sortant de la sphère de rayon  $R$  à travers la surface d'aire  $4\pi R^2$ , est égal à la somme des charges contenues dans cette sphère de volume  $V$ , divisée par  $\epsilon_0$  (en unités SI). Compte tenu qu'en unités atomiques  $1/4\pi\epsilon_0 = 1$  :

$$\Phi = \epsilon \cdot R^2 = Z_A - \iiint_V \rho \, dv$$

Comme la densité électronique  $\rho$  ne s'annule qu'à l'infini, la somme des charges électroniques y est toujours inférieure à  $Z_A$  : le champ est orienté de A vers B, donc répulsif vis-à-vis du noyau B. Ceci a trois conséquences notables :

- À grande distance, la déformation mutuelle des atomes pouvant être considérée comme négligeable, chaque atome est équivalent à une charge ponctuelle *positive* ; l'énergie électrostatique d'interaction est positive (cf. § « Le point de vue de l'énergie », p. 29).
- À « moyenne » distance (de l'ordre des complexes de van der Waals), la densité électronique de B est légèrement déformée en donnant lieu à la force de London ou dispersion (cf. § « Forces de Fermi », p. 35).
- À distance de liaison  $R_e$ , en particulier, une densité électronique *sphérique* autour de chaque noyau ne peut compenser leur répulsion. La liaison chimique nécessite donc une réorganisation de la densité par rapport à celle des atomes isolés.

Cependant, les électrons des orbitales atomiques internes, localisés suffisamment près du noyau pour être presque entièrement contenus dans la sphère de rayon  $R_e$ , constituent un « écran presque total » vis-à-vis des autres noyaux. C'est pourquoi la liaison chimique peut, en première approximation, être attribuée aux seuls électrons de la couche de valence.

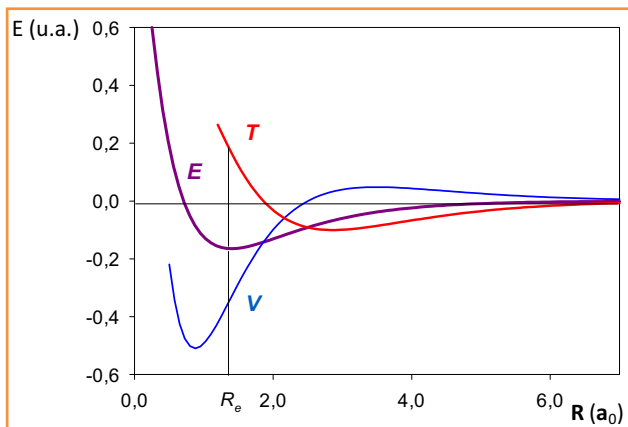


Figure 1 - Variation de  $E$ ,  $T$  et  $V$  en fonction de  $R$  pour le système  $H + H$ , en unités atomiques ( $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  ; 1 u.a. d'énergie = 2 622,95 kJ/mol).

du viriel [4]. Dans le cas d'un système diatomique (défini par la seule variable géométrique  $R$ ), il relie l'énergie cinétique des électrons  $T(R)$  et l'énergie potentielle  $V(R)$  à l'énergie totale  $E(R)$  selon les relations :

$$T(R) = -E(R) - R \frac{dE(R)}{dR}$$

$$V(R) = 2E(R) + R \frac{dE(R)}{dR}$$

En outre,  $E(R)$  est bien représenté par une courbe de Morse :

$$E(R) = D_e [1 - \exp(-\beta(R - R_e))]^2 - D_e$$

où les paramètres  $D_e$ ,  $R_e$  et  $\beta \approx 0,1 \text{ a}_0^{-1}$  sont déterminés empiriquement. À partir de ces relations, on peut tracer  $E$ ,  $T$  et  $V$  en fonction de  $R$ , l'origine des énergies étant celle des atomes à  $R$  infini.

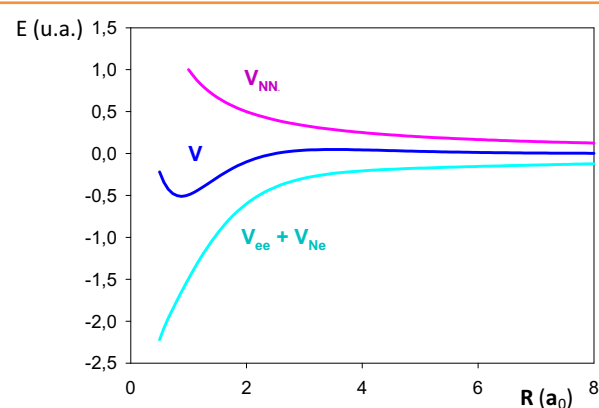


Figure 2 - Décomposition de  $V$  en  $V_{NN}$  et  $V - V_{NN} = V_{ee} + V_{Ne}$ .

À grande distance, l'énergie potentielle  $V$  est positive : le système  $H + H$  est *répulsif* du point de vue électrostatique. En effet, chaque atome se comporte comme une charge ponctuelle égale à la charge du noyau écrant par un électron, cet écran étant inférieur à 1 (voir encadré 1). Quand  $R$  décroît, elle passe par un maximum vers  $3,5 \text{ a}_0$ , puis décroît lorsque la liaison commence à se former, passe par un minimum vers  $0,9 \text{ a}_0$ , puis augmente rapidement sous l'effet de  $V_{NN} = 1/R$  (en u.a.) [5]. Dans la figure 2,  $V$  est décomposé en  $V_{NN}$  et  $V_{Ne} + V_{ee}$ . Bien que  $V_{ee}$  doive augmenter quand  $R$  décroît (puisque les électrons se rapprochent),  $V_{ee} + V_{Ne}$  continue à décroître pour tendre vers une limite, sa valeur dans l'atome d'hélium (« l'atome unitaire »), quand  $R = 0$  ( $-5,80 \text{ u.a.}$ ).

L'énergie cinétique, au contraire, diminue quand  $R$  décroît à partir de l'infini et stabilise donc globalement le système. Selon une image de la physique classique, on peut dire que chaque électron est légèrement attiré par le système antagoniste, et

sa vitesse moyenne, qui l'empêche de « tomber » sur son noyau, diminue. Lorsque  $R$  devient proche de  $R_e$ , au contraire, les attractions nucléaires s'ajoutent et leur vitesse doit augmenter. Elle tend vers la limite de l'atome d'hélium (2,90 u.a.) quand  $R = 0$ .

On peut aussi noter qu'à l'équilibre,  $dE/dR = 0$  entraîne  $V = -2T$ , forme du théorème du viriel qui s'applique aussi aux atomes, systèmes de potentiel central en  $r^{-1}$ . Par ailleurs, la même relation entre  $T$  et  $V$  gouverne également la mécanique céleste.

De l'ensemble de ces résultats, deux faits importants émergent :

- C'est l'augmentation de l'énergie cinétique qui impose au système la distance d'équilibre  $R_e = 1,40 a_0$ , non celle de l'énergie potentielle  $V$ , malgré la répulsion des noyaux  $V_{NN}$ , cette dernière ne devenant prédominante qu'à plus faible  $R$  :  $V$  passe par un minimum pour  $R \approx 0,9 a_0$  (figures 2 et 3).
- La stabilisation globale de la molécule provient uniquement du terme d'interaction noyau-électrons  $V_{Ne}$ . En effet, à la distance d'équilibre, par rapport à l'infini :  $V_{NN}$ ,  $T$  et  $V_{ee}$  (nul à l'infini dans ce cas particulier) ont tous augmenté ; seul  $V_{Ne}$  a diminué.

### Le point de vue de la force

La force  $F_A$  qui s'exerce sur un noyau A s'exprime à partir de l'énergie :

$$F_A = - \frac{dE}{dR}$$

Elle peut être calculée en appliquant le théorème d'Hellmann-Feynman à l'expression de l'énergie, connaissant la solution  $\Psi$  de l'équation de Schrödinger  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  (encadré 2) :

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dv$$

On obtient alors un résultat tout à fait remarquable : à partir de l'expression quantique de l'énergie, la force s'exerçant sur chaque noyau prend la même forme qu'en électrostatique classique. Ainsi, elle est la somme des forces exercées par l'autre noyau  $F_{NA}$  et par l'ensemble des électrons  $F_{eA}$ . Dans ces conditions, pour deux noyaux A ( $Z_A$ ) et B ( $Z_B$ ), on a simplement :

$$F_{NA} = F_{NB} = \frac{Z_A Z_B}{R^2}$$

Pour  $F_e$ , on ne retient, par raison de symétrie, que la composante selon l'axe nucléaire. Avec les notations de la figure 3, la force  $dF_{eA}$  exercée par la charge électronique  $\rho dv$  sur le noyau A est (en convenant de compter négativement les forces attractives) :

$$dF_{eA} = - \left[ \frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A \right] \rho dv$$

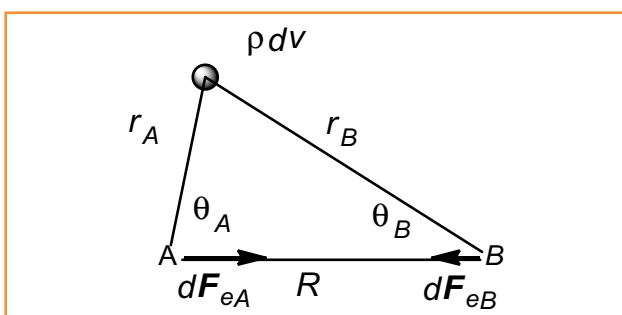


Figure 3 - Notations utilisées.

#### Encadré 2

#### Théorème d'Hellmann-Feynman électrostatique : démonstration simplifiée

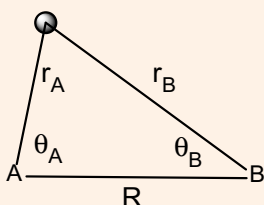
Le théorème d'Hellmann-Feynman indique que si l'énergie  $E$  d'un système dans un état  $\Psi$  normalisé (solution de l'équation de Schrödinger  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ),

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dv$$

dépend d'un paramètre quelconque, comme la distance internucléaire  $R$ , on a :

$$\frac{d}{dR} E = \int \Psi^* \left( \frac{d}{dR} \hat{H} \right) \Psi dv = -F$$

Prenons le cas d'un système de deux noyaux A et B et un électron :



L'hamiltonien s'écrit, en unités atomiques :

$$\hat{H} = \hat{T} + \frac{Z_A Z_B}{R} - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B}$$

$$-F = \int \Psi^* \frac{d}{dR} \left( \hat{T} + \frac{Z_A Z_B}{R} - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right) \Psi dv$$

L'opérateur énergie cinétique des électrons ne dépendant pas de  $R$ , sa dérivée est nulle et on a :

$$-F = \int \Psi^* \left( -\frac{Z_A Z_B}{R^2} + \frac{Z_A}{r_A^2} \frac{\partial r_A}{\partial R} + \frac{Z_B}{r_B^2} \frac{\partial r_B}{\partial R} \right) \Psi dv$$

Si on prend pour  $dR$  le déplacement du noyau A :  $\partial r_A / \partial R = \cos \theta_A$  ;  $r_B$  n'étant pas affecté,  $\partial r_B / \partial R = 0$  ; le terme en  $R^2$  ne dépend pas de la coordonnée électronique d'intégration. On a donc :

$$-F = -\frac{Z_A Z_B}{R^2} \int \Psi^* \Psi dv + \int \left( \frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A \right) \Psi^* \Psi dv$$

$\Psi$  est normalisée et  $\Psi^* \Psi$  est la densité électronique  $\rho$  au point considéré :

$$-F = -\frac{Z_A Z_B}{R^2} + \int \left( \frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A \right) \rho dv$$

Si maintenant on prend pour  $dR$  le déplacement correspondant du noyau B,  $F$  s'exprime par la même relation après substitution de A par B. En ajoutant ces deux expressions membre à membre et en divisant par 2, on a :

$$F = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \frac{1}{2} \int \left( \frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A + \frac{Z_B}{r_B^2} \cos \theta_B \right) \rho dv$$

Cette relation peut se généraliser sans difficulté supplémentaire aux systèmes à plusieurs électrons. L'apparition dans l'hamiltonien de termes de répulsion électronique  $1/r_{12}$  n'est d'aucune conséquence car, la distance entre électrons n'étant pas une fonction de  $R$ , ils disparaissent dans la dérivation par rapport à  $R$ .

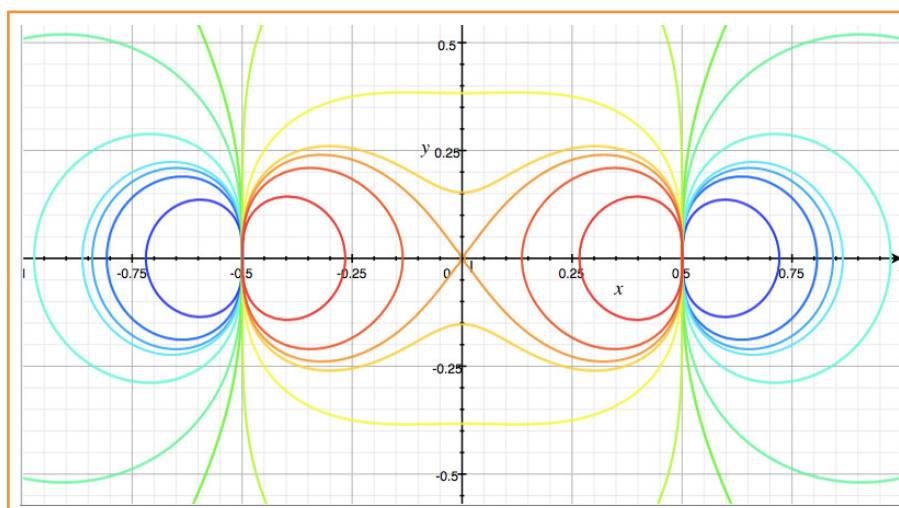


Figure 4 - Diagramme de Berlin : isovaleurs de la fonction de force  $f(x,y,z)$ . De jaune-vert à rouge : caractère liant croissant ( $f > 0$ ) ; de bleu clair à bleu foncé : caractère antiliant croissant ( $f < 0$ ) ; en vert :  $f = 0$ .

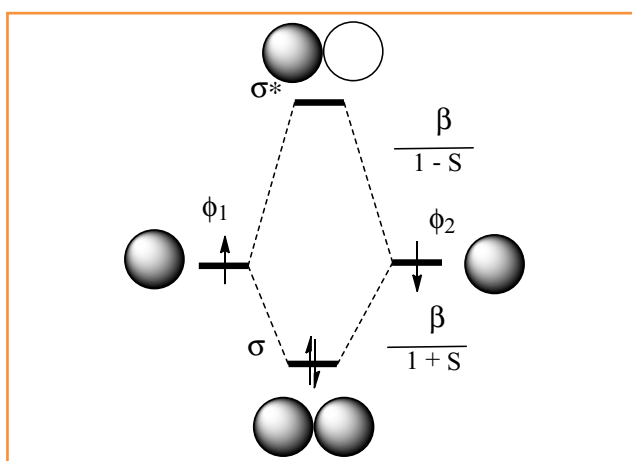


Figure 5 - Schéma de formation d'orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (diagramme orbitalaire). Dans le cas de  $H_2$ , les orbitales atomiques  $\phi_i$  sont les orbitales 1s de chaque atome.

De même, la force  $dF_{eB}$  exercée sur le noyau B est :

$$dF_{eB} = - \left[ \frac{Z_B}{r_B^2} \cos \theta_B \right] \rho dv$$

Comme les forces totales  $F_{eA}$  et  $F_{eB}$  sont égales, on peut écrire :

$$\begin{aligned} F_{eA} &= F_{eB} = \int dF_{eA} = \int dF_{eB} \\ &= -\frac{1}{2} \left[ \frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A + \frac{Z_B}{r_B^2} \cos \theta_B \right] \rho dv = -\frac{1}{2} \int f(x, y, z) \rho dv \end{aligned}$$

La « fonction de force »  $f(x,y,z)$  indique l'importance et le caractère, liant ( $f > 0$ , force attractrice) ou antiliant ( $f < 0$ , force répulsive), de la force exercée par la présence de densité électronique en un point donné de l'espace. On détermine ainsi une « région liante » et une « région antiliante », séparées par une surface non liante ( $f = 0$ ).

La figure 4 montre la section de ces surfaces d'isovaleur de  $f$  (diagramme de Berlin [6]) dans le cas de  $Z_A = Z_B = 1$  à la

distance d'équilibre (l'unité de longueur est  $R_e$ ). Comme attendu, la région internucléaire est liante, mais le centre de la liaison n'est pas la région la plus liante.

La force totale exercée sur chaque noyau est alors :

$$F = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \frac{1}{2} \int f(x,y,z) \rho dv$$

L'existence d'une liaison à une distance d'équilibre  $R_e$  implique que la densité électronique est répartie de façon à créer une force liante exactement opposée à la force de répulsion nucléaire ( $F = 0$ ). Au cours de la formation de la liaison, la densité des atomes isolés, qui correspond toujours à un bilan de force *répulsif* (voir encadré 1), doit se réarranger en occupant des zones plus liantes (ou moins antiliantes).

Le fait que ni l'énergie cinétique des électrons, ni leur énergie de répulsion  $V_{ee}$  ne soient explicitement considérées ici n'est pas en contradiction avec les conclusions précédentes (§ « Le point de vue de l'énergie »). Ces termes sont intégrés « en amont » dans la fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger, qui détermine la densité en tout point.

### Descriptions approchées

#### Orbitales moléculaires

Selon l'approximation de la combinaison des orbitales atomiques, la liaison se traduit par la formation d'une orbitale moléculaire liante occupée  $\sigma$  de la forme ( $N$  est une constante de normalisation) :

$$\sigma = N(\phi_1 + \phi_2)$$

Cette dernière est stabilisée par rapport aux orbitales atomiques non perturbées  $\phi_1$  et  $\phi_2$  d'une quantité  $\beta/(1+S)$ , où  $S$  est l'intégrale de recouvrement et  $\beta$  est appelée « intégrale d'échange » ou « intégrale de résonance » :

$$\beta = \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 dv$$

Cette intégrale traduit l'interaction énergétique des deux orbitales atomiques. En première approximation, elle est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement [7], ces deux grandeurs apparaissant ainsi comme étroitement liées [8]. Par rapport aux orbitales atomiques, l'orbitale moléculaire occupée  $\sigma$  amène un transfert de la densité de la région antiliante vers la région internucléaire liante. Inversement, l'orbitale  $\sigma^*$  se traduit par un appauvrissement de la région internucléaire, la densité étant transférée dans les zones antiliantes ; son occupation par un électron tendrait à dissocier la molécule (figure 5).

Ces propriétés des orbitales moléculaires peuvent être traduites en termes d'« isoforces », lignes de forces égales attractrices ou dissociatives (figure 6), obtenues en faisant en chaque point le produit de la densité par la fonction de force  $f(x,y,z)$ .

Dans les systèmes plus complexes, chaque orbitale moléculaire participe à la réorganisation de la densité avec un caractère liant, antiliant ou non liant, dont le bilan est évidemment liant. Comme les électrons internes ont souvent un



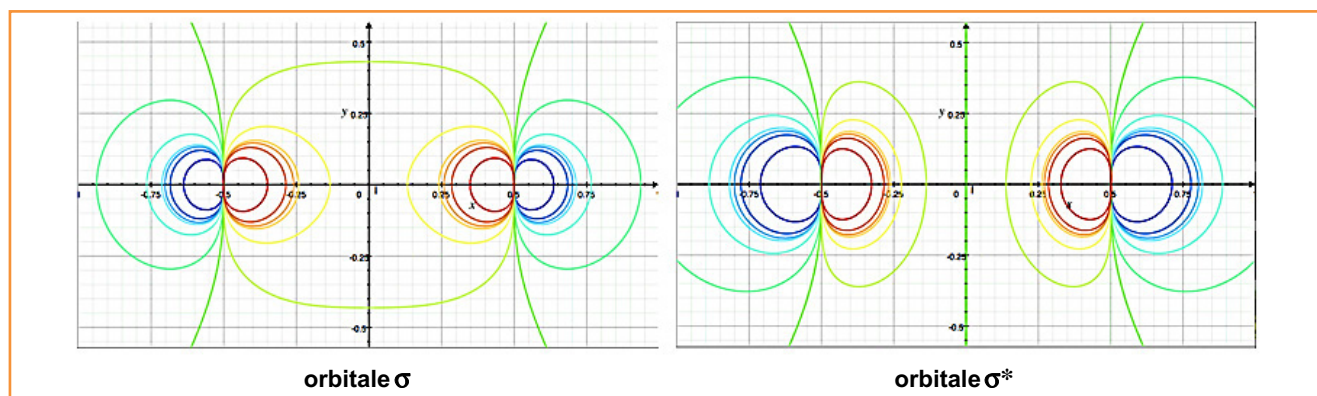


Figure 6 - Lignes de forces égales correspondant à la densité électronique des orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  de  $H_2$ . De rouge foncé à jaune-vert : forces attractives ; de bleu foncé à bleu-vert : forces répulsives ; en vert : force nulle. On note que pour  $\sigma^*$ , le plan médiateur est aussi un plan de force nulle dû à la nullité de  $\rho$ .

bilan faible en termes de forces (cf. encadré 2), cette réorganisation est principalement due aux électrons de la couche de valence.

### Liaisons de valence (VB)

Selon le traitement de Heitler et London (1927), la fonction d'onde moléculaire est prise au contraire comme un produit des orbitales atomiques. Afin de satisfaire à l'indiscernabilité des électrons, cette fonction doit comporter deux termes différant par « l'échange » des coordonnées  $r_1$  et  $r_2$  des deux électrons :

$$\Psi = N[\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) + \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)]$$

Heisenberg, un an auparavant, avait utilisé le terme de « résonance » à propos d'une fonction d'onde analogue de l'atome d'hélium.

### L'« échange », notion problématique

La liaison covalente est souvent définie par un « échange » d'électrons entre deux atomes. On voit que ce terme est très ambigu. Il peut être compris dans son acception du langage ordinaire, c'est-à-dire une « mise en commun » de ces électrons qui ne sont plus localisés à proximité d'un seul noyau. Mais en toute rigueur, la formation d'une molécule à partir de deux atomes (ou plus) se traduit *ipso facto* par une sorte d'échange ou de mise en commun de tous leurs électrons en raison de leur indiscernabilité, et quel que soit le type de liaison. En revanche, le terme d'« échange » renvoie aussi, comme on vient de le voir, à plusieurs grandeurs ou notions apparaissant dans des descriptions mathématiques approchées de la fonction d'onde moléculaire. Il apparaît finalement comme peu pertinent dans la caractérisation de la liaison chimique.

## Liaison ionique et liaison covalente, liaison dative

### Liaison covalente et liaison ionique

D'après ce qui précède, sur quelles bases peut-on établir des différences entre la liaison covalente et la liaison ionique ? Une première différence est claire : si on a affaire à une molécule AB non symétrique, les centres de charges positifs et négatifs ne coïncident pas en général. Les électrons

sont davantage attirés par le noyau de l'élément le plus électronégatif. On dit que la liaison est polarisée et la molécule présente un moment dipolaire. Cette grandeur peut être modélisée (ce n'est qu'un modèle) par deux charges opposées placées sur les noyaux. Ceci fournit une méthode (parmi bien d'autres) de détermination de « charges atomiques » et de « pourcentage ionique » de la liaison covalente, source inépuisable d'exercices de L1.

### L'énergie

Du point de vue de l'énergie, il n'apparaît pas de différence flagrante entre les deux types de liaisons. Les liaisons AB, même fortement polarisées, se dissocient en atomes neutres A et B. La plus faible énergie d'ionisation atomique connue (Cs, 3,89 eV) demeure en effet supérieure à la plus forte affinité électronique connue (Cl, 3,62 eV), de sorte que les atomes Cs et Cl neutres constituent l'état fondamental des fragments de CsCl à l'infini. Les courbes de dissociation sont assimilables à des courbes de Morse et les caractéristiques générales relevées pour la liaison  $H_2$  se retrouvent dans les molécules ioniques.

### La force

Quant à la force qui maintient les noyaux à distance de liaison, elle a toujours la même origine : une répartition adéquate de la densité électronique dans les régions liantes et antiliantes. On peut toutefois relever des différences dans la répartition électronique, qui se révèlent par l'étude topologique de la densité [9] et permettent, dans une certaine mesure, une distinction entre liaisons ioniques et liaisons covalentes. La densité électronique d'une molécule montre « des points singuliers », les extrémums (figure 7). Ainsi, elle présente sur chaque noyau un maximum dans toutes les directions de l'espace : c'est un *attracteur*. Entre deux attracteurs, il existe un « point-selle », appelé *point critique*, qui est un minimum dans la direction z de l'axe nucléaire et un maximum dans les directions perpendiculaires x et y (il se situe au centre de la molécule si celle-ci est homonucléaire). Ce qui se traduit en ce point par :

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial y} = \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} < 0 ; \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} > 0$$

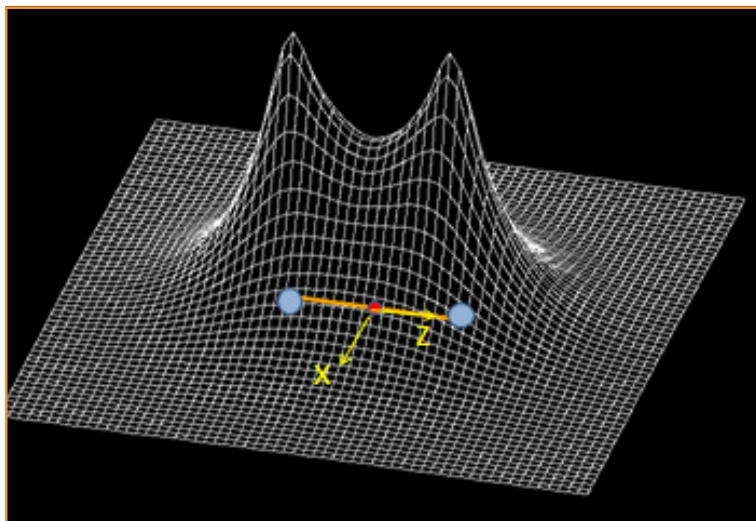


Figure 7 - Représentation 3D de la densité électronique de  $H_2$ . Les attracteurs sont les points bleus ; le point critique, le point rouge.

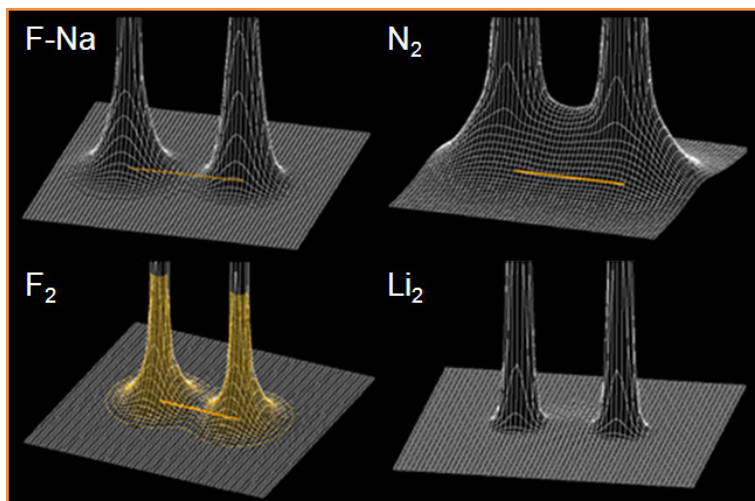


Figure 8 - Représentations 3D de la densité électronique dans quelques molécules diatomiques.

Tableau I - Densité  $\rho_c$ , laplacien  $\Delta\rho_c$  au point critique (unités atomiques) et énergie de dissociation  $D_e$  (kJ/mol) de quelques molécules diatomiques (calcul B3LYP/6-311 + G\*\*).

	$H_2$	$F_2$	$Li_2$	$N_2$	$NaF$	$HF$
$\rho_c$	0,26	0,26	0,01	0,68	0,05	0,38
$\Delta\rho_c$	- 1,08	0,60	0,00	- 0,26	0,14	- 2,52
$D_e$	439,0	208,2	87,8	941,7	359,5	565,0

Les liaisons covalentes se caractérisent généralement par une forte densité  $\rho_c$  au point critique : la formation de la liaison entraîne une accumulation de la charge électronique en ce point. En outre (figure 7), la densité n'y varie que relativement peu selon l'axe  $z$  (courbure positive faible), alors qu'elle diminue rapidement selon les directions perpendiculaires (courbures fortement négatives), d'où un laplacien de la densité négatif :

$$\Delta\rho_c = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} < 0$$

Au contraire (figure 8), les molécules ioniques telles que  $NaF$  ont une faible densité  $\rho_c$  au point critique ; la courbure selon  $z$  est fortement positive, tandis qu'elle n'est que faiblement négative selon  $x$  et  $y$ , d'où  $\Delta\rho_c > 0$ . Ainsi, la densité liante est-elle plutôt localisée dans des zones plus proches des noyaux qu'au centre de la molécule.

On voit en effet sur le tableau I que des liaisons covalentes fortes ( $H_2$ ,  $N_2$ ) ont à la fois une valeur élevée de  $\rho_c$  et un  $\Delta\rho_c < 0$ , au contraire de  $NaF$ . Mais ces tendances présentent cependant des contre-exemples. Ainsi,  $F_2$ , liaison covalente faible, a une densité  $\rho_c$  relativement élevée, mais un laplacien positif [10]. Cette molécule présente donc une répartition de la densité rappelant celle des liaisons à caractère ionique. Pour  $Li_2$ , liaison covalente très faible,  $\rho_c$  est pratiquement nul, avec un laplacien également nul. Au contraire, dans  $HF$ , la différence d'électronégativité laisserait supposer un fort caractère ionique, alors que les données au point critique sont caractéristiques d'une liaison covalente forte.

Ceci suggère qu'il existe des répartitions diverses de la densité susceptibles d'engendrer la force de liaison, comme la figure 4 le laisse prévoir. Mais si l'on veut obtenir sur ce point des informations comparables d'une molécule à l'autre, il faut tenir compte du fait que ces espèces ont des longueurs de liaison  $R_e$  différentes, des nombres d'électrons  $Z_A + Z_B$  différents et des forces totales de liaison  $Z_A Z_B / R_e^2$  différentes. La figure 9 présente la variation le long de l'axe internucléaire d'une « force normalisée »  $f_n(R)$  qui compare, pour quelques molécules, la contribution relative à la force totale, selon :

$$f_n = \rho(R) f(R) \frac{R_e^2}{Z_A Z_B}$$

En outre, pour chaque molécule on prend  $R_e$  comme unité de longueur.

En se limitant au centre de la liaison ( $R = 0,5$ ), on voit que pour  $Li_2$ , cette région ne contribue pratiquement pas à la force (en accord avec un faible  $\rho_c$ ) ; elle y contribue beaucoup plus fortement pour  $NaF$ , malgré un faible  $\rho_c$  ; très inégalement pour  $F_2$  et  $H_2$ , pourtant de  $\rho_c$  égaux ;  $N_2$  se situe entre ces deux derniers malgré un  $\rho_c$  maximal.

### Descriptions approchées

Des différences apparaissent également dans les descriptions orbitales et des liaisons de valence (VB). Le

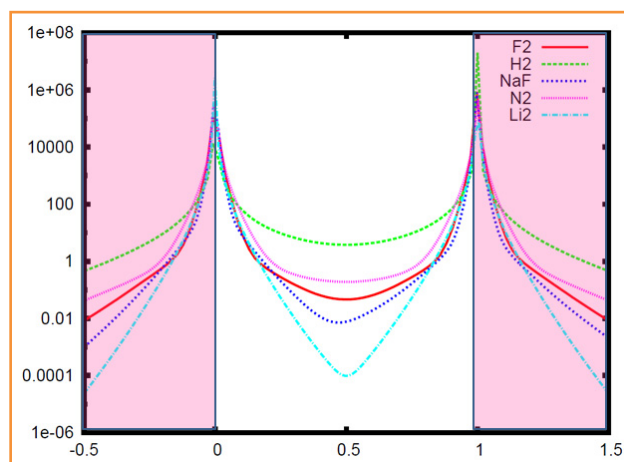


Figure 9 - Variation de la force de liaison normalisée  $f_n$  pour quelques molécules le long de l'axe nucléaire. La zone rouge est répulsive et la zone blanche attractive.

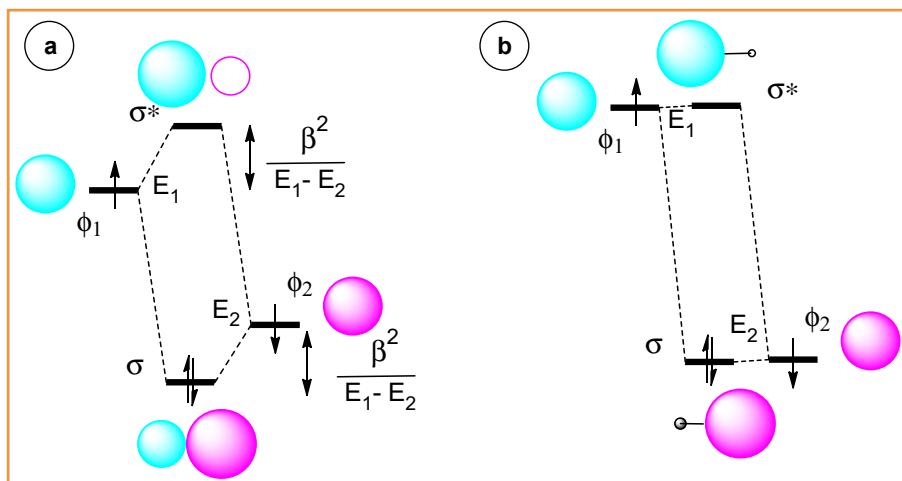
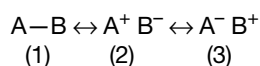


Figure 10 - Diagramme orbitalaire d'une liaison à caractère ionique (a), et cas limite d'une liaison purement ionique (b).

diagramme orbitalaire d'une liaison à caractère ionique se distingue de celui de la figure 5 par le fait que les orbitales atomiques (OA) de valence ont des énergies différentes (figure 10a). En première approximation (perturbation au premier ordre), la stabilisation du niveau liant est inversement proportionnelle à cette différence d'énergie, donc d'autant plus faible que le caractère ionique est prononcé. La stabilisation provient alors essentiellement de celle de l'électron de  $\phi_1$ , transféré dans une orbitale moléculaire (OM) « ressemblant » plus à  $\phi_2$ , ce qui entraîne la polarisation de la liaison.

Dans le cas (limite idéale) d'une liaison ionique pure (figure 10b), l'interaction des OA serait négligeable et la stabilisation proviendrait du transfert intégral d'un électron de  $\phi_1$  vers  $\phi_2$ .

La méthode VB décrit la fonction d'onde du système par une combinaison de fonctions associées à une répartition symétrique des électrons (fonction « covalente ») et des fonctions où un électron a été transféré dans une orbitale d'un autre atome (fonction « ionique »), ce qui peut être symbolisé par un « mélange » de trois formes mésomères :



Une molécule covalente est en général assez bien représentée par la fonction (1), tandis qu'un système ionique est assez bien représenté par l'une des fonctions (2) ou (3). Là encore, on relève aisément des exceptions (cf. [8]).

Remarquons enfin que si un « solide ionique » tel que NaCl peut être modélisé, quant à sa structure et son énergie réticulaire, par un empilement d'anions et cations sphériques en contact, ce modèle est peu satisfaisant pour les molécules correspondantes. Ainsi, la molécule NaCl a une longueur de liaison de 2,36 Å alors que la somme des rayons ioniques de  $Na^+$  et  $Cl^-$  est de 2,8 Å.

### Liaison dative

Le terme de liaison dative est utilisé lorsqu'une paire liante provient d'une seule des entités liées. C'est aussi une liaison de type acide-base de Lewis. Un exemple typique est celui de la liaison B-N de l'ammoniac-borane  $H_3B-NH_3$ . Tant du point de vue de la force que de celui de l'énergie, elle ne constitue pas un type de liaison particulier. Elle se caractérise plutôt par un type de dissociation en deux molécules,  $BH_3$  et  $NH_3$ ,

et non en deux radicaux,  $BH_3^-$  et  $NH_3^+$ . Comme dans le cas de la liaison ionique, cela résulte du fait que la séparation d'une entité neutre en deux ions est toujours plus coûteuse en énergie que sa dissociation en deux entités neutres. Du point de vue orbitalaire, l'orbitale liante, avec sa localisation dissymétrique, ressemble à celle des liaisons à caractère ionique. Elle résulte en effet de l'interaction de deux orbitales d'énergies très différentes : la « paire libre » de  $NH_3$  et l'orbitale vacante de  $BH_3$ . De fait, la densité au point critique de la liaison B-N est 0,10, avec un laplacien de 0,42 pour une énergie de liaison de 130 kJ/mol.

### Forces de Fermi

Les forces de Fermi sont des forces répulsives entre électrons de même spin, indépendamment de leur charge. Elles ont pour origine le principe d'exclusion de Pauli selon lequel deux électrons de même spin ne peuvent être dans le même état et doivent donc occuper des régions différentes de l'espace.

Selon la description orbitalaire, lors de l'approche de deux atomes d'hélium, les quatre électrons ne peuvent occuper l'orbitale  $\sigma$  (figure 5), mais doivent adopter la configuration électronique  $\sigma^2\sigma^{*2}$ . Or la déstabilisation de  $\sigma$  est supérieure à la stabilisation de  $\sigma$ , de sorte que le bilan énergétique est déstabilisant. En raison de la présence de 1 - S au dénominateur de l'énergie de  $\sigma^*$  (alors que  $\beta$  reste fini), il devient de plus en plus déstabilisant quand le recouvrement augmente. La répulsion de Fermi domine ainsi rapidement les forces de van der Waals quand  $R$  diminue. Ces « interactions à quatre électrons » sont à l'origine de l'effet stérique et plus généralement de l'impénétrabilité de la matière. Elles s'interprètent également en termes de densité par le déplacement de celle-ci dans les régions antiliantes (correspondant à l'occupation de  $\sigma^*$ ), extérieures au segment internucléaire [9].

Nulles dans la molécule  $H_2$ , ces forces contribuent dans les autres systèmes à la détermination des distances internucléaires d'équilibre. Ainsi, les liaisons fortes se produisent lorsqu'il existe une possibilité de « contournement » partiel des forces de Fermi. Dans la liaison entre deux radicaux, les deux électrons célibataires adoptant des spins opposés peuvent occuper la même région liante entre les deux noyaux. De même, dans la liaison dative, il existe au voisinage d'un noyau (celui de l'accepteur) un « espace libre » qui permet aussi l'occupation d'une région internucléaire. C'est une situation rare avec les éléments du groupe principal, qui se rencontre principalement avec le bore (cf. § « Liaison dative ») et de façon spectaculaire avec les liaisons pontées  $B...H...B$  de  $B_2H_6$  (entre autres). Dans ce cas, l'hydrogène, riche en électrons, les partage entre deux lacunes de deux bores.

Quand on a en présence deux molécules à couches complètes, les espaces internucléaires sont saturés et ne subsistent plus que des possibilités de liaisons faibles de van der Waals.

### Liaisons de van der Waals

Les interactions faibles ou liaisons de van der Waals sont difficiles à décrire par les méthodes quantiques en ce qu'elles nécessitent un niveau de calcul élevé. Certaines sont cependant traitées de façon satisfaisante par des modèles relevant



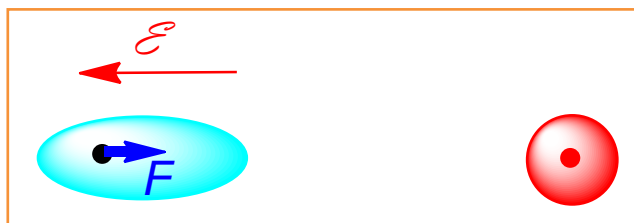


Figure 11 - Origine des forces de dispersion : l'atome de droite crée un champ électrique  $\epsilon$  au niveau de son partenaire, déformant sa densité électronique qui exerce alors la force  $F$ .

de la physique classique : interaction dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit etc. Mais sur le principe, leur origine ne diffère pas de celle des liaisons fortes : une densité électronique liante maintient certains noyaux à une certaine distance d'équilibre, malgré leur répulsion mutuelle.

La force de dispersion, ou force de London, qui s'exerce entre des entités même neutres et non polaires, est la plus difficile à comprendre et donc à enseigner. On invoque généralement des « dipôles instantanés » induisant à leur tour des dipôles sur les autres molécules, ce qui laisse supposer qu'elle nécessiterait un traitement dynamique, avec l'apparition d'un paramètre temporel. Or, un raisonnement sur la déformation de la densité électronique peut expliquer, de façon purement statique, l'origine de cette force [11].

Soit l'exemple simple de deux atomes de gaz rare, ne présentant donc qu'une interaction de London (figure 11). Nous avons vu qu'à grande distance, un atome neutre se comporte comme une charge positive (noyau incomplètement écranté, voir encadré 1). Ceci crée au niveau de l'autre atome un champ électrique  $\epsilon$  qui déforme sa densité en l'augmentant dans sa région liante (voir figure 4). L'effet de cette déformation sur le premier atome est négligeable, mais le second atome subit ainsi une force attractrice  $F$  sous l'effet de ses propres électrons, comme Feynman l'avait avancé il y a plus de 70 ans [12]. Bien entendu, un effet symétrique se produit sur le premier atome.

Toutes les interactions de van der Waals s'interprètent selon le même processus, dont la liaison hydrogène présente un cas particulièrement favorable. Un hydrogène « chargé positivement », c'est-à-dire au noyau faiblement écranté, crée un champ électrique relativement élevé au niveau du partenaire, et d'autant plus qu'il pourra s'en approcher. La densité électronique de celui-ci doit donc être idéalement assez « contractée » pour permettre cette approche en retardant la prévalence des forces de Fermi, mais aussi être assez polarisable pour que la liaison s'établisse. Ces deux caractères (polarisable et contracté) sont antagonistes et s'optimisent avec les « paires libres » d'atomes électronégatifs comme F, O, N. Dans certains cas, comme F-H-F<sup>-</sup>, la déformation de la densité est telle que la liaison hydrogène se rapproche de la covalence.

## Conclusion

La liaison chimique peut se définir en privilégiant l'une des grandeurs physiques qui lui sont inhérentes : énergie ou force. Pour distinguer ces deux points de vue, Berlin avait introduit les deux notions de *bonding* (liaison « par l'énergie ») et *binding* (liaison « par les forces ») [6].

La formation de liaison s'accompagne habituellement d'une stabilisation lors du rapprochement de deux atomes initialement à distance infinie. Il existe cependant de rares

exceptions : l'énergie de dissociation peut être *négative*, la molécule étant alors *métastable*. L'exemple le plus simple est fourni par l'ion moléculaire He<sub>2</sub><sup>2+</sup>, dont la longueur de liaison (0,702 Å) est la plus courte connue, mais dont la dissociation est *exothermique* de 836 kJ/mol, après le franchissement d'une barrière énergétique d'environ 140 kJ/mol.

Il semble alors que la notion de force constitue le critère le plus général de leur définition, commun à tous les types de liaisons chimiques. Cette force est celle exercée par la densité électronique sur les noyaux, qui les maintient à une distance d'équilibre en s'opposant exactement à leur répulsion mutuelle. Elle nécessite une réorganisation plus ou moins importante de la densité électronique des atomes isolés. Contrairement à la notion d'énergie, elle permet de définir la liaison dans les entités chimiques de façon intrinsèque, *sans évoquer sa dissociation*. Elle met aussi en évidence le fait que *toutes les liaisons sont de nature électrostatique*. Elles ne se distinguent guère que par les régions liantes occupées dans l'espace moléculaire : fréquemment le centre pour les covalentes, plus près des noyaux pour les ioniques et les datives, encore plus près pour les interactions faibles. L'énergie de dissociation est alors un des paramètres caractéristiques de la liaison, à côté de la distance internucléaire, etc.

C'est en effet la force qui a été retenue dans la définition de l'IUPAC de la liaison chimique : « *Quand des forces agissant sur deux atomes ou groupes d'atomes conduisent à la formation d'une entité stable et indépendante, on considère qu'il existe une liaison chimique entre ces deux atomes ou ces groupes* » [13].

Ainsi, les multiples catégories de liaisons chimiques se réfèrent non à des différences d'origine physique, mais à divers aspects expérimentaux ou pratiques :

- liaison forte/faible ;
- liaison non polarisée/polarisée ;
- types d'entités à l'origine de liaisons : liaison dative, liaison hydrogène, liaison halogène, etc. ;
- modèles classiques utilisables : cation-anion pour la liaison ionique ; dipôle-dipôle, ion-dipôle, etc. pour les interactions de van der Waals.

Les auteurs remercient François Volatron et Julien Toulouse pour la lecture de ce texte et les fructueuses discussions qui s'ensuivent.

## Notes et références

- [1] « *Quid est ergo tempus ? Si nemo ex me quaerat, scio ; si quaerenti explicare velim, nescio* », Augustin, *Confessions* XI, 14 : « *Qu'est-ce donc que le temps ? Si personne ne me le demande, je le sais ; si à qui me le demande je voulais l'expliquer, je ne le sais pas.* »
- [2] Selon l'usage, et faute d'une terminologie plus appropriée, on dira que dans une molécule, il y a des « liaisons entre des atomes », bien qu'en toute rigueur, une molécule ne contienne plus d'atomes, mais leurs constituants, noyaux et électrons.
- [3] Rioux F., The covalent bond examined using the virial theorem, *Chem. Educator*, **2003**, 8, p. 10 ; Bouil B., Bouil K., Rafa B., Sur l'origine de la liaison chimique, *Le Bup*, **2010**, 929(2), p. 31.
- [4] Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., *Mécanique Quantique*, Hermann, **1973**, p. 1179 et suivantes.
- [5] Rappelons qu'en unités atomiques,  $e$  est l'unité de charge et  $1/4\pi\epsilon_0 = 1$ .
- [6] Berlin T., Binding regions in diatomic molecules, *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, p. 208.
- [7] Dans la méthode de Hückel généralisée (« extended Hückel »), ces intégrales d'échange sont évaluées à partir du recouvrement  $S_{ij}$  par la formule de Wolfsberg-Helmholtz :  $\beta_{ij} = k(E_i + E_j)S_{ij}$  (où  $E_i$  et  $E_j$  sont les énergies des orbitales des atomes).
- [8] Une autre « intégrale d'échange » apparaît dans le calcul Hartree-Fock ; elle résulte de l'antisymétrisation de la fonction d'onde.
- [9] Les études topologiques de la densité, connues sous le sigle AIM (« atoms in molecules »), ont été essentiellement développées par



R. Bader. Voir par exemple : *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, **1990**. D'autres fonctions sont susceptibles d'une étude topologique ; cf. Chevreau H., Fuster F., Silvi B., La liaison chimique : mythe ou réalité. Les méthodes topologiques de description de la liaison, *L'Act. Chim.*, mars **2001**, p. 15.

- [10] On a proposé le terme particulier de « charge-shift bond » pour ce genre de liaison ; cf. Shaik S., Danovitch D., Wu W., Hiberty P., New concepts in chemical bonding: Charge-shift bonding and its manifestations in chemistry, *Nature Chemistry*, **2009**, 1, p. 443.  
 [11] Fernández Rico J., López R., Ema I., Ramírez G., Chemical forces in terms of the electron density, *Theor. Chem. Account*, **2007**, 118, p. 709.  
 [12] Feynman R.P., Forces in molecules, *Phys. Rev.*, **1939**, 56, p. 340.  
 [13] *IUPAC Gold Book* (<http://goldbook.iupac.org/CT07009.html>).



P. Chaquin



P. Reinhardt



C. Gutlé

**Patrick Chaquin** (*auteur correspondant*) est professeur émérite et **Peter Reinhardt**, maître de conférences, au Laboratoire de Chimie Théorique (LCT), Université Pierre et Marie Curie\*.

**Claudine Gutlé** est maître de conférences à l'Université Paris-Diderot (Paris 7)\*\*.

\* UPMC Université Paris 6, UMR 7616, CNRS/Sorbonne Universités, Laboratoire de Chimie Théorique, Case courrier 137, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05. Courriels : [patrick.chaquin@lct.jussieu.fr](mailto:patrick.chaquin@lct.jussieu.fr) ; [peter.reinhardt@upmc.fr](mailto:peter.reinhardt@upmc.fr)

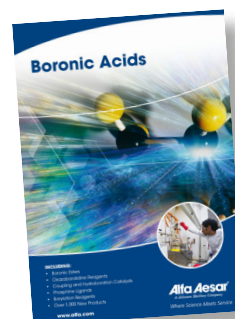
\*\* Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes atmosphériques (LISA), Universités Paris 7 - Paris 12 - CNRS, UMR 7583, 61 avenue du Général de Gaulle, F-94010 Créteil Cedex. Courriel : [gutle@lisa.univ-paris12.fr](mailto:gutle@lisa.univ-paris12.fr)



## Mise à jour du catalogue Acides boroniques

Alfa Aesar, a Johnson Matthey Company, publie un nouveau catalogue et support technique de 188 pages qui expose les propriétés chimiques des acides boroniques et composés apparentés et met en évidence leurs principales utilisations en synthèse.

Les composés organo-borés jouent un rôle essentiel dans la chimie moderne. Les acides boroniques en ont émergé pour occuper une position de premier plan. Impliqués dans la découverte d'une profusion de nouvelles réactions chimiques, en particulier la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, et forts de leur accessibilité et leur facilité de manipulation, les acides boroniques et les boronates sont aujourd'hui reconnus comme des intermédiaires d'une valeur et d'un potentiel d'utilisation considérables. Les applications abondent dans les domaines de la synthèse, de la catalyse, de la chimie analytique et des systèmes biologiques.



**Demandez votre catalogue** [www.alfa.com](http://www.alfa.com)

[www.alfa.com](http://www.alfa.com)

**Alfa Aesar®**  
A Johnson Matthey Company