Zeitschrift: Bulletin / Vereinigung der Schweizerischen Hochschuldozierenden = Association Suisse des Enseignant-e-s d'Université

Herausgeber: Vereinigung der Schweizerischen Hochschuldozierenden

Band: 37 (2011)

Heft: 1

Artikel: La liaison chimique, entre chimie, physique et épistémologie

Autor: Lacki, Jan

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-893909

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

La liaison chimique, entre chimie, physique et épistémologie

Jan Lacki*

Cet article se veut avant tout une réflexion historique sur les étapes et les circonstances qui ont conduit à concevoir, utiliser, et finalement questionner la notion de liaison chimique. Prenant acte du débat, caractéristique de la chimie quantique du XXe, sur la réalité de la liaison et sur l'intérêt qu'il y aurait à dépasser ce concept à la lumière des résultats récents de la théorie des orbitales moléculaires, je termine cependant ma contribution avec des considérations plus épistémologiques sur le rapport, dans la science d'aujourd'hui, entre la connaissance «exacte», celle des solutions des équations fondamentales, et la connaissance «approchée» obtenue à partir des innombrables schémas d'approximation qu'elle utilise.

Si la chimie est la science des combinaisons de substances «simples» pour obtenir des composés, si elle est science par excellence de la matière dans ses multiples combinaisons, la connaissance de ses ingrédients de base et des principes présidant aux combinaisons n'avança pas au même rythme au cours de l'histoire de son développement. L'idée d'élément est, on le sait, aussi vieille que la conception rationnelle de la nature, et nous avons tous en mémoire les tentatives des penseurs grecs d'identifier la permanence de substances simples sous l'apparence de la diversité sans cesse changeante. L'influence majeure de Platon et d'Aristote sur la pensée médiévale propagera l'idée de quatre éléments, Terre, Eau, Air et Feu distribués de manière hiérarchique au sein du Cosmos: un cinquième élément sera parfois évoqué pour satisfaire le mysticisme mathématique platonicien qui se devait de prendre acte de l'existence de cinq et non quatre polyèdres réguliers. Les éléments grecs prétendent saisir, en les incarnant, les tendances fondamentales de la matière dans ses multiples manifestations. Ils ont une valeur métaphysique affirmée que reprendront les conceptions médiévales, et qui se retrouvera encore à la modernité. C'est l'un de titres de gloire d'Antoine Lavoisier (1743–1794) et de sa révolution chimique que d'avoir résolument remplacé cette conception métaphysique par une conception plus «positive», ancrée dans la pratique du chimiste: un élément n'est qu'une substance qui, jusqu'à nouvel ordre, résiste à toute procédure de décomposition connue de la chimie. La modernité de cette conception, qui tranche avec tout ce que l'alchimie du Moyen Âge avait pu laisser comme influence sur la chimie d'avant les Lumières, laisse la porte ouverte aux progrès futurs de l'analyse chimique et n'accorde à la notion d'élément qu'une valeur purement opératoire. Les études consécutives seront marquées par la tension qui s'exercera désormais entre les deux pôles de la notion d'élément, l'opératoire de Lavoisier et le métaphysique hérité des grecs. Les études récentes ont montré combien l'avènement de la classification périodique devait, du moins chez un Mendeleïev, à la conception métaphysique. Cela ne devrait pas nous étonner: le caractère élémentaire d'une substance, chez Lavoisier provisoire et suspendu au progrès futurs des techniques d'analyse, ne pouvait satisfaire ceux qui cherchaient à remonter aux raisons ultimes.

L'évocation des conceptions grecques et de leurs avatars se doit d'autre part d'évoquer la tradition atomistique qui a traversé à sa manière les siècles pour finir par triompher au XXe. Ce n'est qu'avec l'apport de la théorie atomique quantique que l'on finira par établir les règles qui président à l'individuation des véritables éléments, règles qui désormais fixent leur caractère et leur nombre. Mais la distance est grande entre les intuitions grecques et nos conceptions actuelles. Les atomes de Leucippe, Démocrite et Epicure sont, comme la plupart des conceptions grecques, plus le résultat d'une exigence de rationalité face au spectacle du divers, que la conclusion d'une enquête basée sur l'empirie. Cette exigence de rationalité prend cependant avec les atomes une tournure radicale. Les atomes incarnent mieux que toute autre conception le désir de ramener la diversité de la nature à un substrat immuable fait d'entités premières, inanalysables car ne possédant pas de structure, mais seulement une forme et un mouvement. Leurs aspérités permettent déjà de rendre compte de certaines propriétés de la matière, et quand, comme chez Lucrèce, on les munira de «crochets», leurs assemblages pour former les corps recevront une explication.

On peut considérer la quête de la chimie à identifier les entités de base dont se sert la nature pour constituer la diversité comme la part la plus emblématique de son activité, en ce qui concerne du moins

* Université de Genève, Faculté des Sciences, Ecole de Physique, Quai Ernest Ansermet 24, CH-1211 Genève 4.

E-mail: *jan.lacki@unige.ch*

Jan Lacki, Dr. Sc., est Professeur Titulaire à l'unité Histoire et Philosophie de la Faculté des sciences de l'Université de Genève depuis 2007. Physicien de formation, il a étudié à l'Université de Genève et à l'Institute for Advanced Studies de Princeton (USA).

son aspect théorique. Pourtant, dès que la question de l'identité des substances simples fut posée, une autre préoccupation ne pouvait manquer tôt ou tard, de surgir: qu'est ce qui fait tenir les substances simples au sein de leurs composés? Les premières conceptions éludent la question et ne font état que d'assemblages, de juxtapositions, exception faite des conceptions atomistiques qui osent une explication. Cela ne pouvait pas être à la longue satisfaisant. Les composés ont des propriétés manifestement différentes de leurs ingrédients: comment donc ces derniers finissent-ils par être masqués au sein de leurs composés? La question réciproque surgit aussi: comment les éléments gardent-ils leur permanence au sein des composés puisqu'ils peuvent être retrouvés à la suite du processus inverse de l'analyse? Ainsi, conjointement au problème de l'analyse, la chimie ne pouvait pas manquer de se poser le problème des mécanismes présidant à la synthèse.

L'histoire *scientifique* de la liaison chimique débute, comme celle de beaucoup d'autres questions physiques et chimiques, avec l'œuvre d'Isaac Newton. Avec sa mécanique et sa théorie de l'attraction universelle, Newton offrait à l'humanité le premier cadre général de l'explication de phénomènes. Si dans ses *Principia*, Newton s'interdit toute spéculation sur l'origine de la gravitation, se contentant d'énoncer sa loi de force et de l'atteler à l'explication de la marche des corps célestes, dans son ouvrage *Optique* (1704), il se permettra de développer quelques conjectures hardies sur une vaste gamme de phénomènes, en particulier la structure et la cohésion de la matière[1]. Dans une vision corpusculaire d'obédience atomistique, Newton pense que les particules de la matière interagissent par le moyen de forces qu'elles exercent à distance selon le modèle de la gravitation universelle. Contrairement cependant à la gravitation qui ne s'exerce que par des forces attractives, Newton imagine des processus plus généraux d'attraction et de répulsion, suivant des lois mathématiques plus générales. Cette vision de la matière et des mécanismes présidant à ses processus était suffisamment riche pour offrir une explication générale du monde. Le XVIIIe siècle, quand le système de Newton aura balayé le cartésianisme en déclin, va effectivement fonder son programme de recherche sur cette conception. Partant de la physique du système solaire (Clairaut, d'Alembert ou Euler), ses savants vont progressivement étendre le cadre explicatif newtonien à tous les phénomènes physico-chimiques connus, de la mécanique à la lumière, en passant par l'électricité, le magnétisme et la chaleur. Sur le terrain de la chimie, l'influence newtonienne sera la plus visible dans la réhabilitation de la vieille et somme toute vague notion d'affinité, qui, abandonnée au profit des strictes conceptions mécanicistes dans la deuxième moitié du XVIIe siècle, retrouvera un cadre de scientificité cette fois-ci en termes des attractions et répulsions newtoniennes. Ainsi, l'industrie des «tables d'affinité», dont la vogue connaîtra son apogée dans la seconde moitié du XVIIIe, est pour une bonne part fondée sur la vision newtonienne, en particulier chez ceux des chimistes qui ambitionnent, tels le Suédois Bergman (1735–1784) ou le Français Guyton de Morveau (1737–1816) d'atteindre le niveau des descriptions quantitatives. Quand, au début du XIXe siècle, le newtonianisme connaîtra un déclin sous les coups de boutoir des conceptions ondulatoires de la lumière et les progrès de la physique des champs, la notion d'affinité survivra encore un peu dans les conceptions de la *Naturphilosophie* allemande et anglo-saxonne, préoccupée par la recherche de l'unité des forces dans les phénomènes. Celles-ci vont s'épanouir en particulier dans le domaine de l'électrolyse.

L'invention de la pile de Volta marque en effet une étape importante dans l'histoire de la liaison chimique. La possibilité de produire des courants stables et non plus seulement des décharges brèves et violentes entre corps chargés n'ouvrit pas uniquement l'ère des études de l'électrodynamique couronnées par les équations de Maxwell. Elle permit aussi la découverte et l'étude systématique de l'électrolyse. Celle-ci rendit à son tour possible la découverte, aux électrodes, d'éléments chimiques nouveaux, et elle ouvrit le chemin vers une autre classification des substances selon leur degré d'électronégativité. Dans sa théorie dite «dualistique» (1814) l'illustre chimiste Suédois Berzelius (1779–1848) associe ainsi à chaque élément des particules ayant une sorte de structure dipolaire avec, «aux extrémités», des charges différentes. Le surcroît de charge à une extrémité permettait de comprendre le caractère électronégatif ou électropositif de l'élément et, partant, la nature de la liaison entre atomes par le mécanisme de l'attraction électrostatique[2]. La théorie de Berzelius lui permettait aussi de concevoir des règles de substitution d'éléments, au sein de composés, par des éléments d'électronégativité semblable. Cette conception, qui fonctionnait bien avec la chimie minérale de l'époque, connut rapidement des problèmes face à la réactivité de certains composés organiques. Quand Gay-Lussac (1778–1850) rapporte en 1815 qu'il a pu obtenir du chlorure de cyanogène CNCl à partir du CNH, ou

1 Les réflexions de Newton sont réunies à la fin de l'*Optique*, dans une suite de *Queries* (questions). C'est la question 31 qui retient ici notre attention.

2 C'est bien plus tard, à la fin du siècle, qu'Arrhenius proposera une théorie de la dissociation en termes d'ions positifs et négatifs.

plus tard quand Faraday (1791–1867) rend compte en 1821 de la substitution inverse du Chlore par de l'Hydrogène, $C_2H_4Cl_2 \rightarrow C_2H_6$, Berzelius ne peut pas inclure ces phénomènes de substitution, communs au sein de la chimie organique, dans sa théorie.

Le début du XIXe siècle ne fut pas seulement bénéfique pour les débuts de l'électrochimie. Dans ses considérations, Berzelius s'appuyait sur la théorie atomique dont le grand champion est bien sûr Dalton (1766–1844). En proposant au tout début du siècle sa conception, ce dernier tirait avantage de la connaissance de quelques résultats remarquables qui apportent des informations quantitatives sur le jeu des combinaisons entre éléments au sein des composés. Ainsi, l'Allemand Richter (1762–1807) avait déjà remarqué que les proportions entre les poids des éléments entrant dans la composition d'une quantité donnée de leur composé étaient toujours constantes (1792). Ce qui devint depuis connu comme la loi des proportions définies est, avec le recul que nous possédons aujourd'hui, la manifestation évidente des liaisons qui s'opèrent, toutes pareilles, entre les atomes des éléments mis en jeu: les règles constantes de combinaison des atomes pour former les molécules du composé se traduisent au niveau macroscopique par le rapport constant entre les masses des ingrédients. A l'époque de Dalton, la loi des proportions définies ne peut susciter que perplexité, surtout si l'on est partisan d'une conception continuiste de la matière. C'est un grand mérite de Dalton que d'avoir montré combien l'hypothèse atomique en rendait *naturellement* compte[3].

Dalton ne se contenta pas d'utiliser l'hypothèse atomique comme un modèle explicatif. Croyant à l'existence réelle des atomes, il tenta d'en déterminer les propriétés physiques. Le principe de sa démarche était simple. S'appuyant sur les observations de la constance des proportions d'éléments dans les composés (Richter), et faisant l'hypothèse *la plus simple* qu'ils consistaient en une juxtaposition *d'un atome* de chaque élément constituant, il établit les poids atomiques des divers éléments relativement à celui de l'hydrogène qu'il posa comme unité. Sachant ainsi que l'eau était constituée, selon les connaissances de l'époque, par 85% d'oxygène et de 15% d'hydrogène, Dalton attribuait ainsi à l'oxygène le poids atomique de 5.5. En supposant que la formule chimique de l'eau était HO, Dalton commettait bien sûr une erreur. Il aurait pu la rectifier s'il avait été plus ouvert aux conclusions d'expériences que Gay-Lussac et l'Allemand Humboldt (1769–1859) faisaient à l'époque, parvenant ainsi au constat emblématique de l'eudiométrie que 2 volumes d'hydrogène se combinent avec un volume d'oxygène pour donner un volume d'eau (1806). Gay-Lussac énonçait dans la foulée (1809) sa loi phénoménologique qui affirmait, pour les combinaisons d'éléments gazeux, des rapports entiers entre leurs volumes. Le résultat de la synthèse de l'eau troubla considérablement Dalton qui se refusa à en accepter l'évidence, et cela malgré des expériences qu'il refit lui-même pour la mettre à l'épreuve. Son hypothèse atomique aux formules chimiques trop simples ne pouvait en effet s'en accommoder. Il était foncièrement contraire à la définition de l'atome que les atomes d'oxygène puissent, comme semblait l'indiquer la réaction ci-dessus, se subdiviser en deux dans le cours de la réaction: Dalton fut ainsi incapable d'accepter que *son* atome d'oxygène consistait en fait de la combinaison de deux (véritables) atomes.

Mais revenons vers l'histoire de la liaison chimique. Dalton avait également observé, pour des cas où une même substance pouvait réagir avec une autre en formant des composés différents, que les rapports entre les masses de cette substance entrant dans les différents composés (pour une masse donnée de l'autre) étaient des rapports entre nombre entiers (la loi des proportions multiples). Les travaux du Britannique Frankland (1825–1899) sur le terrain de la chimie minérale lui font conclure en 1852 que le nombre de manières de se lier d'un atome semble ne pas dépendre des atomes avec lesquels il se combine et lui est donc propre: ainsi l'azote ou encore l'arsenic semblent devoir se lier toujours avec trois ou cinq atomes d'un autre élément. C'est le concept d'*atomicité* ou de *basicité*, que l'on désignera à partir des années 1860 par *valence*. Si Frankland n'est pas conduit, à travers ses considérations sur le nombre de combinaisons caractéristiques d'un atome, à formuler une théorie particulière de la liaison[4], le pas sera franchi avec ceux qui introduiront l'idée de valence sur le terrain de la chimie organique. Ainsi Kekulé (1829–1896) pensera les composés organiques comme obtenus par des liaisons entre atomes de carbone ayant échangé des « unités d'affinité », c'est-à-dire de valence (1858). Le succès de la théorie structurale de Kekulé va compter pour beaucoup dans le triomphe, sur le terrain de la chimie organique, de l'atomisme

3 La loi des proportions définies ne peut cependant prouver l'existence des atomes, mais elle est certainement apte à fonder une théorie des poids équivalents purement phénoménologique ; c'est ce que les « équivalentistes » feront ensuite valoir contre les tenants de la théorie atomique de Dalton. Voir à ce sujet le texte éloquent d'un acteur de l'époque, Henri Sainte-Claire Deville, « La théorie atomique et la loi des proportions multiples », *Annales Scientifiques de l'E.N.S.*, vol. 5 (1876), pp. 199–204.

4 Même s'il introduit explicitement le terme de « liaison », Frankland ne pense pas que les atomicités, même s'il les désigne comme des modes de liaison, correspondent à des jonctions matérielles entre atomes.

qu'une partie des chimistes, tenants de la «théorie des équivalents» refusait, et avec lui a fortiori l'idée d'une liaison chimique[5].

La découverte de l'électron en 1897 et peu de temps après les débuts de la théorie quantique vont ouvrir le dernier chapitre de l'histoire de la liaison chimique. Avec l'électron, la science identifiait l'atome de l'électricité et ainsi l'acteur principal de processus connus depuis longtemps mais en attente encore d'une explication unifiée. La théorie quantique ouvrait d'autre part la porte de la compréhension de la structure atomique avec, à terme, l'explication de la valence en termes de l'occupation électronique de la couche la plus externe de l'atome. C'est en 1913 que le Danois Niels Bohr (1885–1962) proposa, en s'inspirant de la découverte des quanta par Planck (1858–1947) en 1900, son modèle de l'atome d'hydrogène aux orbites électroniques discrètes. Le succès de ce modèle à rendre compte des résultats spectroscopiques, à commencer par la fameuse loi du Suisse Balmer (1825–1898) pour la série d'Ångström (1814–1844) lui permit de s'imposer malgré de graves violations des canons de la physique de l'époque. La généralisation des conceptions de Bohr à la structure des atomes d'autres éléments prit à peine quelques années ; les pionniers de la physique atomique furent ici aidés par le riche corpus de méthodes mathématiques de la mécanique céleste des mathématiciens et astronomes du XIXe siècle[6]. Dès 1918, Bohr, Sommerfeld (1868–1951) et leurs pairs étaient en mesure de proposer un principe général de la reconstruction de la structure de la matière et donc des régularités à la base de la classification périodique de Mendeleïev. A peu près à la même époque, l'Américain Lewis (1875–1946) et indépendamment l'Allemand Kossel (1888–1956) proposent une théorie de la liaison chimique en termes de l'électron. Selon leur vision de la liaison «covalente», la plus fréquente dans les composés de carbone, celle-ci résulte de la mise en commun de deux électrons formant un «doublet». Cette conception sera reprise plus tard par Robinson (1886–1975) et Ingold (1893–1970) pour donner une théorie électronique des mécanismes de réaction dans le champ de la chimie organique.

C'était une chose que d'identifier l'électron comme la particule mise en jeu dans la liaison chimique, c'en était une autre que de donner de celle-ci une description susceptible d'apporter de résultats quantitatifs et de surcroît conforme aux nouvelles exigences de la théorie quantique. Il fallait d'abord que cette dernière atteigne une maturité suffisante.

A la fin des années 1910, la généralisation de la théorie de Bohr à des systèmes atomiques plus complexes que l'Hydrogène avait ainsi remporté des succès indéniables. Elle connaissait aussi des insuffisances qui allaient, à terme, conduire à son dépassement. La base de cette théorie que les historiens désignent aujourd'hui comme la «vieille théorie quantique» reposait sur l'application de règles de quantification, les règles de Bohr-Sommerfeld, à des systèmes mécaniques particuliers, les systèmes multiplement périodiques, avec lesquels on décrivait les atomes comme autant de minuscules systèmes planétaires. En fait, c'était tout le bagage formel de la mécanique céleste que les physiciens atomiques du début du XXe siècle avaient ainsi détourné pour décrire les atomes. Bien que riche de tout l'arsenal de méthodes classiques permettant de décrire de situations complexes à partir de cas solubles, et malgré des efforts acharnés, la vieille théorie ne permettait pourtant pas la solution de deux problèmes: le splitting complexe des lignes spectrales atomiques sous l'effet d'un champ magnétique, dit l'effet Zeeman «anomal»[7], et la structure complexe du spectre de l'hélium, pourtant l'élément chimique le plus simple après l'hydrogène[8]. Avec le recul, l'échec de la vieille théorie se comprend aisément. Dans le premier cas, c'est le spin de l'électron qui se manifeste, spin que les méthodes au fond classiques de la vieille théorie ne pouvaient «simuler» efficacement en termes d'une rotation intrinsèque de l'électron. Pour l'hélium, le problème provenait de la présence de deux électrons que l'on ne peut pas traiter comme des particules classiques. Pauli avait certes énoncé en 1925 son principe d'exclusion, mais il fallut attendre l'avènement d'une véritable mécanique quantique pour tirer toutes les conséquences de la nature fermionique de ces particules.

Les insuffisances de la vieille théorie n'étaient pas liées qu'à son impuissance à rendre compte de l'effet Zeeman et de la structure du spectre de l'Hélium. Sa base théorique même, mélange hétérogène et improbable de mécanique classique et de règles quantiques ad hoc, ne pouvait qu'heurter le sens «esthétique» de tout savant qui cherche à construire des théories unitaires sur les principes les plus fondamentaux. Le dépassement de la vieille théorie survint avec l'avènement de la mécanique matricielle grâce aux contributions fondamentales de Heisenberg, Born et Jordan en 1925. Prenant appui sur le pur formalisme de la vieille théorie, et en rejetant les notions classiques de position et de trajectoire au profit de données spec-

5 Voir la note 3.

6 C'est l'origine de la comparaison de l'atome à un minuscule système planétaire.

7 Contrairement à l'effet Zeeman « normal » dont Lorentz, un des pères de la théorie de l'électron, avait déjà fourni une explication classique satisfaisante.

8 Le problème de la présence, dans le spectre de l'Hélium, de deux systèmes des raies autonomes, entre lesquels aucune transition n'était observée : on parlait ainsi du *Parahélium* et de l'*Orthohélium*.

trales d'intensité et de longueur d'onde des raies, seules observables, Heisenberg (1901–1976), bientôt suivi par Born (1882–1970) et Jordan (1902–1980), mettaient sur pied un schéma calculatoire où les grandeurs physiques étaient représentées par des matrices. La mécanique matricielle était née. Dans les mois qui suivirent, elle put démontrer amplement, par l'étendue des progrès qu'elle permettait de faire, le bien-fondé de son approche. Du point de vue de notre intérêt pour l'histoire de la liaison chimique, c'est pourtant l'épisode immédiatement suivant qu'il faut examiner. Peu après la mécanique matricielle, Schrödinger (1887–1961) proposait un formalisme alternatif de traiter des systèmes quantiques, la mécanique ondulatoire. S'appuyant sur les travaux fondateurs de Broglie (1892–1987), Schrödinger associait à la matière une nature fondamentalement ondulatoire qu'il décrivait avec l'équation qui porte aujourd'hui son nom. Les premiers mois de l'année 1926 sont rocambolesques: deux formalismes aux contenus mathématiques différents, deux manières de penser les situations quantiques, mécanique matricielle et mécanique ondulatoire, vont tant bien que mal cohabiter. La mécanique matricielle insiste sur la nature intrinsèquement discrète des états stationnaires et des sauts quantiques qui s'opèrent entre eux avec émission ou absorption de rayonnement électromagnétique ; la mécanique ondulatoire au formalisme continuiste identifie au contraire la cause des phénomènes quantiques à la nature ondulatoire de la matière qui ne se manifeste qu'à l'échelle atomique. Le résultat de cette confrontation, fascinante pour toute personne qui veut comprendre l'origine de notre mécanique quantique, sera une fusion: grâce à un tour de force aussi bien physique que mathématique, les deux mécaniques seront en fin de compte reconnues comme deux formulations équivalentes d'une seule et même théorie, celle qui deviendra au tournant de l'année 1926 notre mécanique quantique.

Il n'est pas question d'approfondir ici l'histoire et les enjeux de cette histoire. L'élément important pour nous est l'adoption, au sein de la nouvelle mécanique, de l'équation de Schrödinger, qui associe à un système une fonction d'onde représentative de son état. Dans la plupart des situations considérées, on commence par essayer d'exprimer la fonction d'onde totale d'un système composé comme produit des fonctions d'onde de ses constituants. Cela est vrai en particulier des électrons des atomes et des molécules. L'expression de la fonction d'onde de l'atome (abstraction faite du noyau traité dans la plupart des cas classiquement) en termes des fonctions des électrons permit de donner une forme analytique au principe d'exclusion de Pauli (1900–1958) en exigeant, pour tout échange de deux électrons, une expression antisymétrique pour la fonction d'onde totale. Contrairement à la vieille théorie, la mécanique quantique rend possible de tenir compte des statistiques quantiques des particules, par le choix de la symétrie que l'on associe aux solutions de l'équation de Schrödinger, antisymétriques pour les fermions et symétriques pour les bosons.

Grâce aux progrès accomplis au cours de l'année 1926, le problème de l'Hélium fut enfin résolu par Heisenberg: dans le formalisme de la fonction d'onde, il fallait tenir compte de l'indistinguabilité des deux électrons, et ainsi de la possibilité de construire des combinaisons symétriques et antisymétriques de leurs fonctions d'onde spatiales.[9] L'interaction électromagnétique entre les électrons a pour résultat de différencier ces combinaisons en énergie[10] et permet le phénomène de résonance. Le nouveau formalisme n'en était qu'à ses débuts. Bientôt, une foule de nouveaux résultats venait prouver son bien-fondé. Parmi ceux-ci, le traitement quantique de la liaison covalente par Heitler et London est l'un de plus remarquables.

Il convient à ce stade de faire une brève pause dans notre histoire pour examiner le parcours de l'Allemand Fritz London (1900–1954), une des figures notables de l'histoire de la théorie quantique, et qui ne reçut pourtant pas toute la reconnaissance qui lui revenait à juste titre au vu de ses contributions. S'orientant tout d'abord vers une carrière de philosophe[11], London choisit finalement la physique. En 1926 il est à la pointe de la recherche en théorie quantique. L'un de ses articles retient aujourd'hui l'attention. Alors que les liens entre mécanique matricielle et mécanique ondulatoire sont encore obscurs, London a l'intuition d'un schéma formel général qui permet de les réunir. Ses idées ne vont toutefois pas recevoir l'accueil espéré: découragé par ce manque de réception, et conscient qu'il a à faire à forte compétition, London change sa direction de recherche. Plutôt que d'œuvrer sur le terrain de fondements, il s'oriente désormais vers les nombreuses applications que la jeune mécanique quantique rend possibles[12].

9 Pour les combinaisons symétriques, l'antisymétrisation est réalisée au niveau de la contribution spinorielle, et réciproquement.

10 C'est là l'explication de la différence entre le Parahélium et l'Orthohélium.

11 Il obtint son doctorat ès philosophie en 1923.

12 Il y fera des contributions de premier plan: si en chimie la théorie de Heitler-London marque une étape capitale de la chimie computationnelle, l'équation de London pour les supraconducteurs constitue tout autant une pierre angulaire pour les physiciens de l'état solide.

Conjointement à son compatriote Walter Heitler[13], London arrive à Zurich en 1927 pour travailler auprès de Schrödinger. Ils s'intéressent en particulier à la structure de la molécule H_2. L'affaire n'est pas mince. C'est une chose que de disposer d'une équation déterminant les états propres d'énergie, et c'en est une autre que de savoir la résoudre et de pouvoir rendre compte de la liaison entre les deux atomes d'hydrogène. Dans la mesure où il agit d'un problème à trois corps[14], on ne peut espérer une solution exacte de l'équation de Schrödinger: on ne peut avoir recours qu'à une approximation ou un schéma de perturbation.

L'approche de Heitler et London fera date. Contournant le problème mathématique de la résolution directe l'équation de Schrödinger, les deux auteurs posent un *Ansatz* sur la forme attendue de la fonction d'onde, Ansatz qu'il faudra ajuster aux données du problème. Pour ceux qui connaissent la suite, il est tentant voir leur travail directement inspiré par les conceptions de Lewis et l'écho que leur donnera son compatriote Langmuir (1881–1957). Il est vrai que c'est a posteriori une manière de comprendre leur approche: *l'Ansatz* de Heitler et London superpose deux scénarios où, échangeant leur rôle, chaque électron orbite autour d'un seul noyau. En cela, ils participent à parts égales à la liaison, mais celle-ci n'est réalisée que par le mécanisme d'échange dû à leur indiscernabilité, et pas par une véritable mise en commun comme le voudrait la théorie de Lewis. En fait, l'inspiration de Heitler et London vient du travail de Heisenberg sur la structure de l'Hélium que nous venons de mentionner: leur liaison de valence s'inspire du mécanisme de résonance que Heisenberg avait mis en évidence, et dont Pauling fera plus tard un des concepts clés de sa chimie.

L'article de Heitler et London fut plus que la première contribution de la mécanique quantique à la compréhension de la liaison covalente. De fait, il fondait une nouvelle branche de la chimie, la chimie quantique ou encore chimie théorique, distincte en cela de la chimie physique plus ancienne, celle de Ostwald (1853–1932), Arrhenius (1859–1927), ou encore Duhem (1861–1916) pour ne citer qu'eux. L'histoire de cette branche de la chimie fut rapidement enrichie par les contributions de Slater et surtout de Pauling dont les prouesses théoriques dans la théorie de la structure des molécules rivalisaient avec ses capacités à fournir divers comptes rendus, plus ou moins vulgarisés, de son champ. L'Ansatz pour la fonction d'onde de Heitler et London semblait ouvrir la porte à une véritable théorie chimique des molécules polyatomiques (théorie de la liaison de valence, VB). En 1929, Slater (1900–1976) exposait sa méthode de déterminants et deux ans plus tard il généralisait l'approche de Heitler et London à des systèmes avec *n* électrons. Pauling (1901–1994) pour sa part contribuait à la nouvelle approche tout aussi bien en innovant sur le plan formel qu'en explicitant comment celle-ci réalisait, dans le cadre de la nouvelle mécanique quantique, les idées antérieures de la théorie chimique de Lewis. Après avoir repris la théorie de la liaison covalente en complétant l'Ansatz de Heitler-London par l'ajout des termes ioniques, Pauling introduisit la notion d'hybridation et considéra la géométrie des molécules. Il n'est pas possible de discuter ici de tous les apports que le chimiste américain fit à la nouvelle discipline dont il est un des indiscutables fondateurs. Qu'il suffise de rappeler combien la suite d'articles qu'il publia dans le *Journal of the American Chemical Society* sous le titre commun de « The Nature of the Chemical Bond » a été déterminante pour promouvoir la théorie de la liaison de valence. On ne peut qu'être frappé, encore aujourd'hui, par le fait que la monographie de Pauling dédicacée à Lewis, *The Nature of the chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, publiée en 1939, était, en 1989, encore au sommet des listes du *Citation Index*, alors que d'autres approches, et surtout la théorie des orbitales moléculaires (MO) ont depuis vu le jour et ont prospéré au point de supplanter aux yeux de nombreux chimistes, dans les années 1960, la théorie de Lewis et Pauling.

La théorie VB nous a permis d'évoquer une belle filiation intellectuelle qui va des travaux pionniers de Heisenberg à ceux de Pauling. Ni London, ni Heitler n'ont été les élèves directs de Heisenberg qui depuis 1927 était le plus jeune professeur de physique titulaire d'une chaire de physique théorique d'Allemagne. Un des collègues les plus notables de Heisenberg à Leipzig était Friedrich Hund (1896–1997). Contrairement à nombre de ses pairs, la tragédie du nazisme ne l'obligera pas à fuir sa patrie: encore avant le deuxième conflit mondial, Hund contribuera à une autre manière de concevoir et décrire les molécules. En 1928, il n'est pas le seul à s'interroger sur leurs niveaux énergétiques. Aux Etats-Unis, il y a Mulliken (1896–1986) et en Angleterre Lennard-Jones (1894–1954). Il n'est pas aisé de préciser en quelques mots et sans déborder du cadre de cet article ce que leurs contributions vont amener

13 Walter Heitler (1904–1981) a effectué ses études à Karlsruhe et Berlin avant de rejoindre Munich pour parfaire ses connaissances avec Sommerfeld et Herzfeld et y décrocher sa thèse. Après l'accession au pouvoir de Hitler, il s'expatria en Angleterre, puis Irlande, avant de revenir sur le continent à Zurich pour y tenir la chaire de physique théorique de l'Université jusqu'en 1974.

14 En ayant déjà négligé la dynamique des deux noyaux.

comme nouveauté[15]. L'affaire est d'autant plus délicate que nous touchons là à un clivage parmi les plus profonds que la chimie quantique a connu depuis sa naissance, un clivage qui est révélateur de sa base identitaire.

L'Ansatz de Heitler-London exploite au plus près la connaissance physico-chimique des propriétés que la molécule H_2 peut avoir (ou du moins celles que la science de l'époque lui attribue). Ces informations se retrouvent dans la forme de l'Ansatz et inspirent, tout en la restreignant, sa forme. Les travaux de Hund, Mulliken, ainsi que de Hückel (1896–1980) vont conduire à considérer la molécule comme un système basique dont les niveaux d'énergie ne sont pas constructibles a priori et exclusivement à partir des combinaisons d'orbitales atomiques implémentant le lien VB suivant l'idéologie de Pauling. Selon leur approche, il s'agît de construire les fonctions d'onde multiélectroniques de la molécule à partir de la combinaison antisymétrique des orbitales moléculaires[16]. Des telles combinaisons forment une base de l'espace des états de la molécule et toutes ses fonctions d'onde doivent donc pouvoir s'exprimer comme leurs combinaisons linéaires. La difficulté à ce stade est que le nombre de fonctions de base qui interviennent dans la combinaison est en principe infini. Dans le cadre de cette approche et de ses avatars, on a donc proposé des procédures pour réduire cette somme à un nombre fini de termes. Des nombreux schémas d'approximation où seules certaines contributions sont retenues (et la vaste majorité des autres sont tronquées), ont été ainsi proposés. De ce point de vue, la théorie VB ne constitue, a posteriori, qu'un schéma de troncation parmi d'autres, mais un schéma qui reflète l'information ou l'intuition que l'on a *par ailleurs* de la molécule.

Nous sommes là au cœur du problème qui subsiste, bien que dans une moindre mesure aujourd'hui que dans les années 60, au sein de la communauté des chimistes quantiques. Nombreux sont ceux qui se sont interrogés, avec les progrès de la théorie MO, sur l'intérêt qu'il y avait encore à maintenir, dans le champ de la chimie computationnelle du moins, le concept de la liaison chimique. Encouragés par les résultats de la théorie MO[17], conquis par son style de démarche par excellence *ab initio*, et surtout déçus peut-être par la stagnation de la théorie VB depuis les années 1950[18], ils ont été sensibles à l'argumentation de ceux qui comme Mulliken ou Coulson, ont souligné combien la liaison chimique était difficile à expliciter si on traitait la molécule chimique sans a priori, comme une entité fondamentale composée de noyaux et d'électrons et décrite par le formalisme de la mécanique quantique[19]. Selon cette vision, la liaison chimique, du moins au sens de ce sur quoi Pauling avait basé sa chimie, ne découle de la théorie MO que dans la mesure où l'on adjoint à son traitement *ab initio* des schémas d'approximation où cette liaison est, de facto, «introduite à la main»: elle n'en est pas une conséquence automatique. On ne la retrouve ainsi comme une clé de lecture de la structure de la molécule, que dans la mesure où elle a été introduite dans l'analyse de manière jugée, dans le contexte de la théorie MO, arbitraire et artificielle: il y a lieu de s'interroger en conséquence sur son existence en tant que réalité propre à la molécule. La critique s'exprime (ou du moins s'exprima[20]) aussi sur le plan méthodologique: dans la mesure où les avatars de la théorie MO peuvent non seulement «retrouver» (si on les y oriente) la liaison de valence, mais peuvent aussi la dépasser et atteindre de fait, selon leurs avocats, une description meilleure et quantitativement plus précise de la molécule, pourquoi faudrait-il alors continuer à faire de la liaison de valence un paradigme pour penser la chimie? Pour les plus radicaux, la liaison n'existe simplement pas, elle n'est qu'un artefact des démarches complexes qui, à partir de la mécanique quantique et à travers un certain schéma d'approximation, mais qui est loin d'être le seul, permettent de retrouver l'intuition des chimistes. En fait, il se pourrait bien que le concept de liaison et toute l'idée de la structure moléculaire qui va avec ne s'avèrent, au vu des progrès dans le champ de la spectroscopie de haute précision ou de l'étude des états très excités, comme non seulement des chimères mais en plus des obstacles à une juste compréhension des nouvelles réalités mises en évidence par ces techniques[21].

On n'aura pas manqué de déceler dans ce débat l'ombre d'un autre, renvoyant aux réalités discipli-

15 Je renvoie à une série d'articles de Sason Shaik ainsi que Philippe Hiberty, qui présentent de manière particulièrement lucide les deux approches et leur rivalité, par exemple dans leur article de revue «Valence Bond Theory, its History, Fundamentals,and Applications. A Primer», *Reviews in Computational Chemistry*, à paraître.

16 On utilise ici l'approximation de Hartree-Fock.

17 Voir la discussion détaillée dans Shaik et Hiberty, *op. cit.*

18 *Ibid.*

19 Voir à ce sujet les déclarations de Mulliken, p. 650, et Coulson, p. 651, citées et commentées dans l'excellent article de Brian Sutcliffe, «The development of the idea of a chemical bond», *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 58 (1996), pp. 645–655.

20 La rivalité entre VB et MO est aujourd'hui vue avec passablement de recul, voir à ce sujet Shaik et Hiberty, *op. cit.* Cependant, la division des chimistes quantiques en deux groupes, les «fameux» groupes I et II tels que publicisés par Coulson semble encore d'actualité, voir Sutcliffe, *op. cit.*

21 C'est l'avis de Sutcliffe, *ibid.*, mais il faut souligner que cet auteur défend par ailleurs l'intérêt de maintenir le concept de liaison chimique, du moins dans la gamme des phénomènes où celui-ci est manifestement *adéquat*.

naires et institutionnelles de la science, et en cela plus délicat à négocier car échappant aux strictes raisons scientifiques. Dans une certaine mesure, la confrontation entre les théories VB et MO amène à s'interroger sur les liens entre la chimie et la physique. La liaison chimique ne serait, pour le camp où l'on retrouvera en particulier les partisans d'une réduction de la chimie à la physique quantique, qu'un archaïsme reflétant les croyances d'une chimie antérieure à la mécanique quantique et aux nouvelles vues que celle-ci a apporté sur la structure de la matière. Pour les autres, le concept de liaison chimique reste essentiel à la compréhension des processus dont s'occupe en propre la chimie, et en cela il fait partie de l'ensemble de ses concepts et théories identitaires qui en assurent l'originalité et l'*autonomie*[22].

Il n'appartient pas à cet article de se prononcer sur un débat qui concerne en propre la communauté des chimistes quantiques, et cela d'autant plus que l'auteur ne peut se prévaloir que de son expérience d'historien et philosophe des sciences physiques. A ce titre cependant, je pense utile d'apporter ici, en guise de conclusion, un éclairage particulier sur le débat opposant les théories VB et MO à propos de la liaison chimique, un éclairage visant à le situer sur le plan plus large des enjeux épistémologiques concernant toute notre science.

Si on écoute ses protagonistes, on peut ramener l'essence du débat, quelque peu schématiquement j'en conviens, à ce que la liaison ne peut émerger de l'analyse de la molécule que dans la mesure où elle y a été introduite (au préalable) comme artefact d'une approximation venant restreindre la généralité d'une démarche a priori basée sur la seule équation de Schrödinger, une démarche qui de surcroît n'en a pas besoin pour atteindre la précision maximale . Cette manière de voir la situation me semble illustrer, sur le terrain de la chimie quantique, un problème plus général, celui du rapport entre les équations fondamentales que nous posons aux racines de nos disciplines, et les nombreux schémas de perturbation et autres approximations dont nous nous servons dès que la complexité de la situation à traiter rend impossible l'obtention d'une solution exacte des équations fondamentales censées la gouverner. Pour des raisons qui demandent encore à être analysées, aussi bien aux plans historiographique qu'épistémologique, notre science a pris, depuis très longtemps, le pli d'opposer la «pureté» des équations fondamentales à la bien moins resplendissante «cuisine» des techniques d'approximation: quand ces dernières interviennent dans nos déductions formelles, elles sont perçues comme des pis-aller en l'absence de solutions exactes qui seules bénéficient du sceau de la *connaissance exacte*. Celle acquise grâce à l'intervention des techniques d'approximation n'est ainsi perçue, par opposition, que comme une connaissance *ersatz*, une connaissance *approchée*, une connaissance *imparfaite*.

De multiples raisons, basées en particulier sur une analyse fine des résultats de notre science du XXe siècle, montrent toute l'inadéquation de ce point de vue qui contraste indûment, en les faisant s'opposer, la connaissance issue des solutions des équations fondamentales, et celle obtenue à partir des schémas d'approximation. On oublie en effet que les équations fondamentales ne sont «vraies», dans la mesure où justement elles sont fondamentales, d'aucun objet ou processus qui fait la réalité concrète de notre monde. Il faut souvent une cascade d'approximations et d'autres procédures de particularisation des équations fondamentales de départ pour rendre compte des lois phénoménologiques qui elles ont cette vertu de «capter» le réel.[23]. A la lumière de ce constat, on peut s'interroger alors sur la pertinence de maintenir encore, dans nos analyses, la hiérarchisation de la connaissance en deux strates de valeurs inégales, celle de la connaissance apportée par les solutions exactes, et celle obtenue par l'intervention des schémas d'approximation. Les solutions exactes décrivent des situations idéales que l'on ne rencontre pas dans les situations concrètes. L'idéalisation n'est ainsi pas dans les schémas d'approximation, mais dans les points de départ, les équations fondamentales. C'est grâce aux schémas d'approximation que nous réussissons à nous rapprocher de la phénoménologie. Il me semble dès lors intéressant de reconsidérer le rapport entre la connaissance exacte et la connaissance approchée. Au lieu de voir cette dernière comme un pis-aller résultant du recours aux schémas d'approximation en l'absence des solutions exactes des équations fondamentales, il me semble approprié de considérer ces schémas plutôt comme autant de moyens *réglés* et *contrôlés* de s'éloigner de l'idéalité inhérente aux équations exactes, idéalité des situations en dehors desquelles ces équations n'auraient certes pas été trouvées, mais qui, pour ces mêmes raisons, les rend stériles quand il s'agit de rendre compte des lois phénoménologiques efficaces sur le terrain de la description des phénomènes réels. Dans la manière de voir les choses que je suggère, ce

22 Pauling laisse ainsi clairement entendre combien il souhaite s'appuyer sur les résultats de la mécanique quantique pour, plus que fonder, valider les intuitions des chimistes, voir Nye, *op. cit.*

23 Je renvoie ici aux analyses de Nancy Cartwright qui, dans son recueil *How the laws of physics lie*, Oxford: Clarendon Press, 1999, montre, avec beaucoup de pertinence et de détails, la distance formelle qui sépare une loi fondamentale de la loi phénoménologique qu'elle est censée expliquer.

qui vient de l'approximation ne peut plus être considéré comme un artefact, alors que ce qui résulte des solutions exactes des équations fondamentales a l'exclusivité de représenter les véritables réalités du monde. Au contraire, le recours à l'approximation est reconnu dans cette vision comme le moyen de se rapprocher du phénomène dans sa complexité, ou dans ses paramètres essentiels, et en cela la connaissance que permet ce recours n'est pas subordonnée à, ou n'est pas de moindre valeur que la connaissance «exacte»: elle est plutôt le deuxième temps obligé de la démarche scientifique qui, commençant par l'idéalisation et les équations fondamentales, s'en éloigne ensuite *délibérément* par le recours aux schémas d'approximation. Suivant cette vision, il ne faudrait d'ailleurs plus appeler ces derniers comme tels, mais plutôt comme des schémas, pour utiliser ce néologisme, de «désidéalisation».

Si nous appliquons ces réflexions au problème de la structure des molécules, et plus largement à tous les problèmes de structure d'entités formées à partir d'entités plus fondamentales (atomes à partir des noyaux et électrons, noyaux à partir des protons et neutrons, hadrons à partir des quarks, etc.) où des problèmes similaires se posent, nous ne pouvons qu'être conduits à reconnaître aux conclusions des multiples schémas d'approximation un même contenu de réalité que celui attribué aux contenus des solutions exactes. La «réalité» de la liaison chimique ne fait plus, de ce point de vue, problème. Non seulement ce concept a prouvé son efficacité pour structurer la démarche de la chimie depuis plus d'un siècle et demi, mais encore la liaison chimique «existe» en tant que résultat d'un schéma d'approximation de la chimie théorique au même titre qu'existe l'atome du physicien formé des protons, neutrons et électrons, particules dont seules les approximations peuvent faire des «atomes». ■