

Ornella FICHERA ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Faculté des Sciences, Département de Chimie,
Université de Namur (UNamur), 61 rue de Bruxelles, 5000 Namur,
ornella.fichera@hotmail.com

L'électronégativité, un concept scientifique en perpétuelle évolution

1. Préface

Le terme « électronégativité » fait directement référence auprès des scientifiques au célèbre chimiste et physicien Linus Pauling qui au XX^{ème} siècle a introduit le concept d'électronégativité dans *The Nature Of The Chemical Bond* [1]. Pourtant, derrière ce concept qui a évolué sur près de 200 ans, se dissimulent bien d'autres facettes. Au long de ces quelques pages, l'histoire du concept d'électronégativité sera présenté depuis son origine jusqu'aux améliorations apportées par divers auteurs au fil du temps. L'article ne prétend nullement être exhaustif au regard de l'histoire de la chimie mais se propose simplement de retracer, dans un premier chapitre, les principales étapes qui ont marqué l'évolution du concept d'électronégativité. Par ailleurs, dans l'optique de la transmission des connaissances, il est évident que la maîtrise de tout concept scientifique nécessite non seulement une approche historique mais doit aussi s'accompagner d'une approche didactique. L'enseignement du concept d'électronégativité depuis les années 1970 jusqu'à nos jours sera dès lors évoqué et les difficultés liées à son apprentissage seront abordées dans un second chapitre.

2. Approche Historique : L'émergence et l'évolution du concept d'électronégativité

Il est d'usage de situer la naissance de la science vers le VI^{ème} siècle avant Jésus-Christ en Grèce [2] car cer-

tains philosophes tels que **Thalès (625-547 av. J-C)** et **Anaxagore (500-428 av. J-C)** (caractère indestructible de la matière), **Empédocle (490-435 av. J-C)** et **Aristote (384-322 av. J-C)** (théorie des quatre éléments) ou **Démocrite (460-370 av. J-C)** (conception atomiste) portaient déjà des réflexions sur la nature, ses différentes formes, ses transformations ainsi que sur la matière et sa composition [3, 4]. Ainsi, même si la chimie de la préhistoire et de l'antiquité était essentiellement technique de par la fabrication de peintures, de médicaments, de préparations parfumées, d'armes et d'outils, elle était également très philosophique de par les spéculations intellectuelles de certains philosophes sur la nature [5].

La fin du V^{ème} siècle marqua le commencement d'une nouvelle période de l'histoire qu'est le Moyen Âge et dans laquelle s'inscrivent peu à peu les conceptions alchimistes [l'existence de trois principes (soufre, mercure et sel), la quête de la pierre philosophale, la transmutation des métaux vils en métaux nobles comme l'or et l'argent...] développées d'abord en Egypte, puis dans le monde arabe et enfin en occident [4]. Les alchimistes étaient des personnes à visage multiple qui se disaient à la fois guérisseurs, magiciens et astrologues et qui indépendamment de leurs pratiques mystiques, ont réalisé de nombreuses observations et expérimentations, lesquelles ont permis de contribuer à la mise au point de techniques de fabrication et d'instruments de laboratoire performants [6]. De nombreux questionnements sur l'interaction des entités chimiques et leur affinité se propageaient notam-

ment parmi leurs conceptions, celles-ci faisant place à des conceptions beaucoup plus modernes de la chimie vers le XV^{ème} siècle, époque qui correspond au début de la Renaissance en Europe. Les conceptions alchimistes n'ont donc cessé d'évoluer sur plus de 1000 ans, longue période qui mêle la chimie et l'alchimie qualifiant les chimistes de « *chymistes* » [7]. Le XVII^{ème} siècle fut marqué par deux grands scientifiques, inspirés l'un de l'autre : le physicien et chimiste irlandais **Robert Boyle (1627-1691)** et le scientifique anglais **Isaac Newton (1642-1727)**. Ce dernier publia en 1687 les *Principia* dans lesquels il introduisit l'existence de forces intelligibles agissant à distance dans l'univers [8]. Quelques années plus tard dans *Opticks*, Newton aborda quelques problématiques de la chimie et s'interrogea notamment sur l'affinité : « *Lorsqu'on verse du Sel de Tartre (carbonate de potassium) par défaillance (c.-à-d. liquéfié par absorption d'humidité), sur une dissolution d'un Métal, ce Sel précipite le Métal, et le fait tomber au fond de la Liqueur en forme de limon ; cela ne prouve-t-il pas que les particules acides sont plus fortement attirées par le Sel de Tartre que par le Métal ; et qu'en vertu de cette supériorité d'attraction, elles vont du Métal au Sel de Tartre* » [8, 9]. Ainsi, Newton a eu l'intelligence d'appliquer ses lois sur l'attraction universelle à l'étude des réactions chimiques et a admis que les forces d'attraction existant aussi bien entre les particules microscopiques de matière qu'entre les astres et planètes étaient la cause de la combinaison chimique. Plus l'intensité de cette force d'attraction entre deux particules est grande, plus la tendance naturelle qu'ont ces particules à s'unir ensemble s'accroît [10, 11]. L'idée d'*affinité* trouve là une justification purement mécanique et cette théorie d'attraction universelle va avoir une influence majeure au cours du XVIII^{ème} et au début du XIX^{ème} siècle [12, 13].

Le XVIII^{ème} siècle est un des siècles les plus emblématiques de notre histoire puisqu'il correspond au siècle des Lumières [14]. Ce courant culturel et intellectuel qui a impacté toute l'Europe visait notamment à promouvoir les connaissances et le savoir. Les grands acteurs de ce mouvement étaient entre autres les philosophes anglais **John Locke (1632-1704)** et **David Hume (1711-1776)**, le Français **Denis Diderot (1713-1784)** et l'Allemand

Emmanuel Kant (1724-1804). A cette époque, la science remportait un grand succès et s'est vue morcelée en spécialités : mathématiques, physique, chimie, paléontologie,... [2]. Durant le XVIII^{ème} siècle, se sont constituées les bases de ce qui, au cours du siècle suivant, a produit la chimie contemporaine : d'une part, le XVIII^{ème} marqua l'émergence de la théorie phlogistique, qui a été initialement proposée par le chimiste et médecin allemand **Johann Joachim Becher (1635-1682)** à la fin du siècle précédent et qui en 1717 a été développée par le chimiste et médecin allemand **Goerg Ernst Stahl (1659-1734)** [15].

Ce dernier a été imprégné par les allégories chères aux Anciens et aux alchimistes [16] et a étudié de nombreuses réactions de combustion de manière à trouver un agent commun à toutes celles-ci. Il identifia le « principe du feu » qu'il baptisa phlogistique : tout corps subissant la combustion, brûle en laissant s'échapper ce fameux phlogistique. L'évolution de la science chimique a été aussi fortement influencée par le célèbre chimiste français **Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794)**, considéré comme le père fondateur de la chimie moderne, du moins en territoire français. Mais en réalité, Lavoisier s'est énormément servi des travaux de ses prédécesseurs chimistes (et contemporains) pour construire de nouvelles théories. Cependant, son apport a été déterminant car il a eu la perspicacité de démontrer le rôle de l'oxygène dans la combustion, ce qui causa d'ailleurs l'effondrement de la théorie du phlogistique. D'autre part, le XVIII^{ème} siècle marqua l'élaboration de nouvelles théories sur les « combinaisons » et les « mixtes » [5] ainsi que l'émergence de réflexions concrètes sur le concept d'affinité chimique. L'idée que les corps semblables par nature ont de l'affinité entre eux remonte assurément à l'Antiquité et découle d'un vieux principe : « *Le semblable attire et s'unit à son semblable* ». Des idées qui ont d'abord été défendues par **Albert le Grand (1200-1280)** en passant entre autres par **Girolamo Fracastoro (1478-1553)**, **Jérôme Cardan (1501-1576)**, **Nicolas Lefebvre (1620-1674)** et **Nicolas Lémercy (1645-1715)** [17]. Cependant, dès le XVIII^{ème} siècle, une idée beaucoup plus claire du concept d'affinité chimique s'est répandue grâce aux faiseurs de « Tables d'affinité ». Le chimiste et médecin français **Etienne-François**

Geoffroy (1672-1731) a été le premier à décrire et à construire une « Table d'affinité » (Figure 1). Inspiré par les conceptions newtoniennes et surtout par la littérature alchimiste [18], il publia en 1718 dans les Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de Paris un système singulier : une « Table des différents rapports observés en chimie entre différentes substances » et énonça une loi de l'affinité qui est la suivante : « *Toutes les fois que deux substances qui ont quelque disposition à se joindre l'une avec l'autre, se trouvent unies ensemble, s'il en survient une troisième qui ait plus de rapport avec l'une des deux, elle s'y unit en faisant lâcher prise à l'autre* » [8, 19, 20]. Sa « Table d'affinité » fut construite de manière très empirique au moyen d'observations de différentes réactions chimiques et chaque corps composant la table est représenté par des symboles qui trouvent leurs origines dans les conceptions alchimistes [21]. La première ligne de cette « Table d'affinité » inclut différentes substances utilisées habituellement dans les laboratoires de chimie à cette époque. Sous chacune de ces substances, différents composés sont arrangés en colonne en fonction de leur affinité avec celles-ci. Plus ils sont placés près de la substance en tête de colonne, plus l'affinité est grande. Par exemple, dans la première colonne, les substances en tête sont les esprits acides et ont de l'affinité chimique avec les quatre composés placés en dessous selon un ordre décroissant. Ainsi, les esprits acides ont beaucoup plus d'affinité avec les sels alcalis fixes que les sels alcalis volatils, que les terres absorbantes et enfin que les substances métalliques. Les sels alcalis fixes sont donc les composés qui ont le plus d'affinité avec les esprits acides et aucun autre composé ne pourra les séparer lorsqu'ils sont unis. De la même manière, à chaque fois qu'un des trois composés suivants : sel alcali volatil, terre absorbante ou substance métallique, se combine avec les esprits acides, il abandonne automatiquement sa place en faveur des sels alcalis fixes [22]. Le succès des travaux menés par Geoffroy ont conduit le chimiste et médecin belge **Jean Philippe de Limbourg (1726-1811)** à publier en 1761 le texte de sa dissertation sur les *Affinités chimiques* qui lui valut un prix en 1758 par l'Académie de Rouen.

Au cours de sa dissertation, Limbourg énonça que : « *L'affinité ou le rapport qu'il y a entre les différentes*

substances est le fondement principal des connaissances qu'on peut acquérir sur la miscibilité ou l'union de divers corps et par conséquent sur le résultat de leurs combinaisons et sur les produits que l'on peut en former ou séparer » et proposa une « Table d'affinité » plus complète comprenant trente-trois colonnes dans laquelle la même symbolique que celle présentée par Geoffrey est employée [17]. Un autre faiseur de « Tables d'affinité » est le chimiste suédois **Torbern Bergman (1735-1784)** qui a développé entre 1775 et 1783 ses propres tables en comparant des milliers de réactions effectuées par voie sèche (entre solide ou corps fondus) et par voie humide (en solution) [23, 24]. Dans sa dissertation datant de 1775, il présenta également ses idées sur les attractions chimiques ou affinités au travers de sa théorie des déplacements : « *Une substance C déplace une substance B au sein d'un composé AB pour former le composé AC en raison de sa plus grande attraction avec la substance A* » [25] et a défini l'affinité comme « *une attraction élective qui traduit une tendance à s'unir selon une certaine logique : le plus fort gagne* ». Bien que toutes ces « Tables d'affinité » aient présenté des imperfections (tables qualitatives), elles constituaient néanmoins, à cette époque, des outils très utiles permettant de prévoir une réaction chimique [8].

Elève du célèbre chimiste français **Guillaume François Rouelle (1703-1770)** et membre de l'Académie des Sciences, le chimiste français **Pierre Joseph Macquer (1718-1784)** a rédigé des ouvrages de référence tels que *Eléments de chymie théorique* publié en 1749, *Eléments de chymie pratique* en 1751 et *Dictionnaire de chymie* en 1761 [15, 28]. Macquer a accordé une place croissante au concept d'affinité chimique tout au long de ces derniers. Dans le chapitre II intitulé « *Idée générale des rapports des différentes substances* » de son premier ouvrage, Macquer, inspiré par la théorie de Geoffroy, a défini sept règles sur l'affinité chimique dont voici les cinq premières : « *Premièrement, si une substance a de l'affinité ou du rapport avec une autre substance, elles s'unifient toutes les deux ensemble et forment un composé. Deuxièmement, toutes les substances semblables ont de l'affinité ensemble et sont par conséquent disposées à se joindre, comme l'eau à l'eau, la terre à la terre. Troisièmement, les substances qui s'unissent ensemble perdent une partie de leurs propriétés.*

↻	>⊖	>⊕	>⊕	▽	⊖	⊕	SM	△	♀	♁	♀	☾	♂	♁	▽
⊖	♁	♂	△	>⊕	>⊕	>⊕	>⊖	⊖	☾	♀	♁	♁	♂	♁	▽
⊕	♁	♀	⊖	>⊕	>⊕	>⊕	>⊕	♂	☾	♀	PC	♀	♁	♁	⊖
▽	♀	♁	⊕	>⊖	>⊖	>⊖	>⊖	♀	♁						
SM	☾	♀	▽		⊕		⊕	♁	♀						
	♀	☾	♂		△			☾	♁						
			♀					♁	♁						
			☾					♀							
	☾							⊖							

↻ Esprits acides. ▽ Terre absorbante ♀ Cuivre ♁ Soufre minéral
 >⊖ Acide du sel marin SM Substances métalliques ♂ Fer ♁ Principe huileux ou Soufre principe
 >⊕ Acide nitreux ♀ Mercure ♁ Plomb ⊕ Esprit de vinaigre
 >⊕ Acide vitriolique ♁ Régule d'Antimoine ♁ Étain ▽ Eau
 ⊖ Sel alcali fixe ☾ Or ♁ Zinc ⊖ Sel
 ⊕ Sel alcali volatil ☾ Argent PC Pierre Calaminaire ▽ Esprit de vin et Esprits ardents

Figure 1 : Table des rapports observés entre différentes substances publiée par Etienne-François Geoffroy en 1718 dans les Mémoires de l'Académie Royale des Sciences [26] d'après A. Dumont et R. Luft [27]

Quatrièmement, plus les substances sont simples, plus leurs affinités sont sensibles et considérables. Cinquièmement, si on présente à un composé de deux substances un troisième corps qui a du rapport avec l'une des deux substances du composé, alors il se fait une décomposition et une nouvelle union, c'est-à-dire que le troisième corps sépare ces deux substances l'une de l'autre et s'unit avec celle avec laquelle il a de l'affinité » [15, 29-31]. Parallèlement, le chimiste français **Guyton de Morveau (1737-1816)**, reconnu essentiellement pour ses travaux sur la nomenclature chimique, est entré à l'Académie des Sciences où il a commencé à étudier les théories chimiques dans les ouvrages de Macquer. Après avoir critiqué en 1776 l'emploi du terme *affinité*, il a publié en 1786 le premier volume du *Dictionnaire Chimique de l'Encyclopédie Méthodique* dans lequel il donna l'exposé le plus important de l'époque et qui était consacré aux affinités chimiques : « On nomme ainsi en chimie la force avec laquelle des corps de nature différente tendent à s'unir » [32]. Guyton de Morveau a aussi été l'un des premiers à tenter de quantifier l'affinité

chimique et à proposer les premières valeurs numériques d'affinité en prenant pour base la force d'adhésion mesurée par la résistance à la séparation. En pratique, il a mesuré à l'aide d'une balance les forces nécessaires pour détacher des disques de différents métaux flottant sur du mercure et a pu déterminer des « poids mesurés en grains » de certains métaux comme pour l'or (446), l'argent (429), le plomb (397), le zinc (204) et le cuivre (142). Il remarqua par la suite que l'ordre établi était le même que celui des affinités ou des « solubilités » des métaux pour le mercure [32]. Un autre grand chimiste français, **Antoine François Fourcroy (1755-1809)**, publia en 1782 son premier ouvrage *Eléments d'Histoire Naturelle et de Chimie* dans lequel il évoqua une toute autre définition de l'affinité chimique qu'il dit s'établir non plus entre des substances semblables comme l'avait prédit Macquer mais plutôt entre des corps de différente nature amenant à la formation d'une substance dont les propriétés diffèrent de celles des corps séparés [33]. Stahl dont les études se sont aussi portées sur la « mixtion » et sur les affinités chimiques, a

observé que de nombreux corps s'unissaient alors que rien ne semblait les y prédisposer et arriva donc aux mêmes conclusions que Fourcroy : le concept d'affinité chimique ne semble pas obéir au célèbre principe « *qui se ressemble s'assemble* » [17, 23]. La fin du XVIII^{ème} siècle fut marquée par la première révolution chimique (1770-1790) correspondant à la naissance de la science chimique moderne [34, 35] initiée certes par Lavoisier, Stahl, Macquer, Guyton de Morveau et Fourcroy mais également par d'autres scientifiques révolutionnaires tels que **Herman Boerhaave (1668-1738)**, **Pierre Bayen (1725-1798)**, **Joseph Black (1728-1799)**, **Henry Cavendish (1731-1830)**, **Joseph Priestley (1733-1804)**, **Carl Wilhelm Scheele (1742-1786)**, **John Dalton (1766-1844)** et **Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850)** [36].

Le début du XIX^{ème} siècle en France a été caractérisé par de profonds changements politiques et économiques. Après la révolution française de 1789-1799, la monarchie a pris fin et a laissé place à la première République Française. En 1800, un nouveau régime politique qu'est le Consulat a été instauré par **Napoléon Bonaparte (1769-1821)** [37]. C'est dans cette période de grandes réorganisations et réformes que la question des affinités chimiques a continué à être modulée. Les travaux du chimiste français **Claude-Louis Berthollet (1748-1822)** ont constitué un tournant décisif dans l'évolution du concept d'affinité chimique car ils ont définitivement ruiné les « Tables d'affinité » en démontrant que celles-ci ne permettaient pas de déterminer les différences de degré des affinités mais plutôt les différences de « solubilité » ou de « volatilité » des substances considérées.

Publié sous le titre la *Recherche sur les lois des affinités chimiques*, *L'Essai de statistique chimique* parut en 1803 et a radicalement marqué l'apogée du succès de l'affinité chimique en tant que terme et concept. Dans cet ouvrage, Berthollet exposa ses théories sur l'affinité chimique : « *La tendance d'un corps à se combiner avec un autre décroît proportionnellement au degré de combinaison déjà réalisé. La tendance à réagir, dès lors, n'est pas purement chimique mais est fonction de la concentration des réactifs* » [8, 38]. Comme Guyton de Morveau, il entreprit de quantifier l'affinité chimique, en se servant des réactions entre acides et bases comme modèle [17]. Il réussit à chiffrer les

affinités par l'intermédiaire d'une grandeur nommée capacité de saturation : « *La saturation réciproque des acides et des bases est un effet immédiat de leur affinité réciproque, elle est considérée comme la mesure de leur affinité, si on prend en compte les quantités respectives qui sont nécessaires pour produire cet effet* » [39]. A noter que la capacité de saturation ne fait intervenir que la nature de la substance. Or, comme le résultat d'une réaction dépend aussi de la masse en réactif, Berthollet a introduit la notion de *masse chimique* qui est la faculté de produire une saturation : « *Un acide est d'autant plus puissant, qu'à poids égal, il peut saturer une plus grande quantité de base* » [38]. Pendant le même temps, et plus précisément en 1800, l'invention de la pile par le physicien italien **Alessandro Volta (1745-1827)** est intervenue. Même si les phénomènes électriques étaient connus depuis l'antiquité, cette découverte a fourni un moyen pour séparer et faire circuler des charges [40]. Le point de départ de sa théorie reposait sur « *le contact de deux métaux de nature différente, contact qui les rend non seulement conducteurs, mais encore excitateurs ou moteurs du fluide électrique* » [41]. Au moyen d'un électromètre à paille, Volta a pu observer des degrés d'électricité positive autour du métal A (Ex : zinc) et négative autour du métal B (Ex : argent ou cuivre) lorsque ces métaux sont directement mis en contact ou par l'intermédiaire de tissu humide [42]. Par la suite, Volta a établi une échelle de comparaison entre les métaux. Ses travaux ont mis en évidence le fait que l'électricité puisse avoir un effet chimique, ce qui a conduit les scientifiques à s'interroger sur la nature de la liaison au sein d'un composé. Dès lors, de nouvelles conceptions sur la liaison chimique comme étant de nature électrique se sont établies. En 1809, le physicien et chimiste italien **Amedeo Avogadro (1776-1856)**, fasciné par les découvertes de son compatriote Volta, présenta dans *Idées sur l'acidité et l'alcalinité* une théorie qui reposait sur l'antagonisme, principe à l'origine de la combinaison ou de l'affinité de deux substances : « *Si une substance A se combine avec une substance B, c'est que l'une joue le rôle d'acide et l'autre celui de base* » [43]. Fortement inspiré par la théorie de Lavoisier sur les acides (tous les acides sont composés d'oxygène) et par les travaux de Berthollet, il proposa une échelle universelle d'oxygénicité ou dite d'acidité permettant de classer des substances simples en fonction de leur tendance à réagir avec d'autres substances au moyen de l'oxygène comme élément de référence [44].

Plus la substance est acide plus elle est située vers le haut de l'échelle, soit près de l'oxygène, on dit qu'elle est oxygénique (Figure 2). Il définit l'oxygénicité comme la propriété par laquelle un corps possède l'antagonisme acide par rapport à un nombre plus ou moins grand d'autres corps. Plus la séparation entre deux substances sur l'échelle d'oxygénicité est grande plus leur affinité chimique sera importante. Afin de déterminer les valeurs d'oxygénicité des différentes substances, Avogadro s'est appuyé sur les expériences de contact d'électrification de Volta et du scientifique anglais **Humphry Davy (1778-1829)**. Lorsque deux corps sont électrisés par contact, l'un des deux corps devient électrisé positivement et l'autre négativement ; on parle d'hétérogénéité électrique. Le corps acide prend l'électricité négative alors que le corps basique prend l'électricité positive.

La différence de potentiel qui s'établit entre les deux corps représente l'antagonisme ou l'affinité chimique entre ces deux corps. Une corrélation est observée entre la neutralisation qui a lieu entre un acide et une base et la neutralisation entre une charge électrique positive et une négative. Avogadro aboutit à la conclusion que l'affinité chimique est déterminée par des forces de nature électrique et considère son échelle comme un moyen précieux pour « mesurer » l'affinité chimique [45]. Toutefois, il a laissé un rôle central à l'oxygène qu'il a considéré comme principe générateur d'acidité alors que l'existence même de substances acides non oxygénées telles que les hydracides avait été démontrée par Davy dans un même temps. La théorie d'Avogadro (et anciennement celle de Lavoisier) sur les acides s'est donc révélée erronée et totalement dépassée [8, 46].

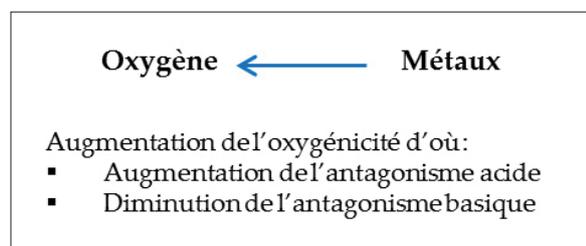


Figure 2 : Version moderne de l'échelle d'oxygénicité d'Avogadro et sa corrélation avec l'acidité et la basicité des substances (image adaptée de W.B. Jensen [46])

La découverte de la pile Volta citée précédemment a provoqué le croisement entre les sciences

chimiques et physiques et a donc marqué l'avènement de l'électrochimie proprement dite, nouvelle discipline qui va fortement contribuer à la naissance de la chimie moderne grâce à d'autres scientifiques (Faraday, Daniell, Arrhenius, Ostwald...) et qui tout au long des XIX^{ème} et du XX^{ème} siècles a connu des approches et interprétations tantôt physiques, tantôt chimiques mais qui a fini par relever totalement du domaine de la chimie [41]. Les nombreuses études réalisées en électrochimie ont poussé les chimistes suédois **Jöns Jacob Berzelius (1779-1848)** et **Wilhelm Hisinger (1766-1852)** à travailler en collaboration sur l'action de la pile électrochimique sur les solutions salines [47]. Ces travaux, publiés en 1803, ont dans les années 1810 conduit Berzelius à mettre en évidence la « *théorie dualistique* », défendue initialement par Lavoisier et qui part du principe que la combinaison chimique se fait entre deux constituants : les acides = radical + oxygène, les bases = métal + oxygène et les sels = acide + base [48]. Berzelius, très intéressé par le phénomène de combinaison chimique a décrit l'affinité chimique comme une manifestation de l'attraction électrique c'est-à-dire qu'elle n'est rien d'autre que l'action de la polarité électrique des particules [48, 49].

Il a imaginé que chaque atome d'un corps présente deux pôles et que l'électricité est distribuée entre ces deux pôles mais est répartie en différentes proportions en fonction de la nature des corps. Par exemple, l'oxygène possède une quantité négative importante et une petite quantité positive et va donc être collecté au pôle positif lors de l'électrolyse alors que le potassium présente une grande quantité positive et est donc collecté au pôle négatif [50, 51]. Ses travaux sur l'électrolyse ont montré que les sels dissous étaient décomposés sous l'action d'un courant électrique en base (allant au pôle -) et en acide (allant au pôle +). Il en est donc arrivé à la conclusion que les bases étaient des oxydes électropositifs et les acides, des oxydes électronégatifs. C'est à partir de ces expériences que Berzelius a entrepris un classement des différents corps en fonction de leur polarité électrique et les a triés en éléments « électropositifs » et « électronégatifs » [52]. Dès 1811, le terme électronégativité apparaît pour la première fois dans les ouvrages de Berzelius [53]. Dès lors, l'échelle d'oxygénicité d'Avogadro devient en 1836 l'échelle d'électronégativité de Berzelius (Figure 3)

[54]. Les corps ne sont plus dit *acides* ou *basiques* en fonction de leur position sur l'échelle d'acidité mais sont plutôt classés comme *électronégatifs* (acides et métalloïdes) ou *électropositifs* (bases et métaux) toujours par rapport à l'oxygène, élément de référence [55]. Au sein de ces deux catégories, les éléments chimiques sont placés selon un ordre décroissant d'électronégativité. Dans la catégorie des électronégatifs, l'oxygène est l'élément le plus électronégatif alors que l'hydrogène est le moins. Dans la catégorie des électropositifs, l'or est l'élément le moins électropositif alors que le potassium est le plus. Berzelius admet cependant que le caractère électrique d'un corps est relatif ; par exemple, le soufre peut être électronégatif par rapport à un métal ou électropositif par rapport à l'oxygène.

Electrochemische Theorie.	
Sauerstoff,	Palladium,
Schwefel,	Quecksilber,
Stickstoff,	Silber,
Fluor,	Kupfer,
Chlor,	Uran,
Brom,	Wismuth,
Jod,	Zinn,
Selen,	Blei,
Phosphor,	Cadmium,
Arsenik,	Kobalt,
Chrom,	Nickel,
Vanadium,	Eisen,
Molybdän,	Zink,
Wolfram,	Mangan,
Bor,	Cerium,
Kohlenstoff,	Thorium,
Antimon,	Zirconium,
Tellur,	Aluminium,
Tantal,	Yttrium,
Titan,	Beryllium,
Kiesel,	Magnesium,
Wasserstoff.	Calcium,
	Strontium,
Gold,	Barium,
Osmium,	Lithium,
Iridium,	Natrium,
Platin,	Kalium.
Rhodium,	

La théorie dualistique établie par Berzelius a très bien fonctionné pour des composés inorganiques simples et a eu du succès lors de leur application en chimie organique dans la période 1820-1839 mais a été remise en cause dans la période 1840-1860 car d'une part elle était incompatible avec la loi d'électrolyse de Faraday et d'autre part, elle ne pouvait pas s'appliquer aux nouveaux composés organiques complexes. De plus, son échelle d'électronégativité a été uniquement établie sur base expérimentale et reste par conséquent très qualitative [56]. La découverte qui a mis à mal la théorie de Berzelius fut certainement celle de la *substitution* sur des composés organiques, réalisée par les chimistes français **Jean-Baptiste Dumas (1800-1884)** et son élève **Auguste Laurent (1807-1853)** [57]. Le remplacement d'un élément électropositif (Ex : H) par un élément électronégatif (Ex : Cl) dans les composés organiques a remis totalement en question la théorie de Berzelius sur la combinaison chimique [8, 50]. L'élaboration d'une théorie unitaire fonctionnant pour toutes les réactions y compris celles de la chimie organique restait à cette époque un défi majeur à relever.

Figure 3 : Table d'électronégativité de Berzelius datant de 1836 avec l'oxygène comme élément de référence, reproduite avec permission à partir de J. Chem. Educ 73, 11 (1996). Copyright (1996) American Chemical Society [46]. La ligne noire est la séparation entre les éléments électronégatifs (en haut) et électropositifs (en bas)

Avec la traduction française des éléments chimiques suivants : Sauerstoff (oxygène), Schwefel (soufre), Stickstoff (azote), Fluor (fluor), Chlor (chlore), Brom (brome), Jod (iode), Selen (sélénium), Phosphor (phosphore), Arsenik (arsenic), Chrom (chrome), Vanadium (vanadium), Molybdän (molybdène), Wolfram (tungstène), Bor (bore), Kohlenstoff (carbone), Antimon (antimoine), Tellur (tellure), Tantal (tantale), Titan (titane), Kiesel (silicium), Wasserstoff (hydrogène), Gold (or), Osmium (osmium), Iridium (iridium), Platin (platine), Rhodium (rhodium), Palladium (palladium), Quecksilber (mercure), Silber (argent), Kupfer (cuivre), Uran (uranium), Wismuth (bismuth), Zinn (étain), Blei (plomb), Cadmium (cadmium), Kobalt (cobalt), Nickel (nickel), Eisen (fer), Zink (zinc), Mangan (manganèse), Cerium (cérium), Thorium (thorium), Zirconium (zirconium), Aluminium (aluminium), Yttrium (yttrium), Beryllium (béryllium), Magnesium (magnésium), Calcium (calcium), Strontium (strontium), Barium (baryum), Lithium (lithium), Natrium (sodium), Kalium (potassium)

C'est en 1870 dans *A Text-Book of Elementary Chemistry* du chimiste américain **George Frederick Barker (1835-1910)** qu'apparaissent trois différentes propriétés atomiques : la masse atomique, la valence atomique et l'électronégativité atomique. La première propriété a été définie comme une mesure de « la quantité de matière » présente. La seconde comme une mesure « du nombre de fois qu'un atome peut se combiner » et la troisième a été définie comme une mesure « de la puissance d'un atome à se combiner ». Barker a également proposé une table des électronégativités relatives (Figure 4), plus complète que celle de Berzelius car elle contient neuf éléments chimiques supplémentaires (Nb, Ru, In, Tl, La, D, Er, Rb et Cs) qui ont été découverts entre-temps [56].

<i>ELECTRO-CHEMICAL SERIES</i>	
<i>Negative End —</i>	
Oxygen.	Uranium.
Sulphur.	Bismuth.
Nitrogen.	Tin.
Fluorine.	Indium.
Chlorine.	Lead.
Bromine.	Cadmium.
Iodine.	Thallium.
Selenium.	Cobalt.
Phosphorus.	Nickel.
Arsenic.	Iron.
Chromium.	Zinc.
Vanadium.	Manganese.
Molybdenum.	Lanthanum.
Tungsten.	Didymium.
Boron.	Cerium.
Carbon.	Thorium.
Antimony.	Zirconium.
Tellurium.	Aluminum.
Tantalum.	Erbium.
Columbium.	Yttrium.
Titanium.	Glucinum.
Silicon.	Magnesium.
Hydrogen.	Calcium.
Gold.	Strontium.
Osmium.	Barium.
Iridium.	Lithium.
Platinum.	Sodium.
Rhodium.	Potassium.
Ruthenium.	Rubidium.
Palladium.	Cæsium.
Mercury.	
Silver.	
Copper.	<i>Positive End +</i>

Dans l'édition de 1888 de *Modern Theories of Chemistry* écrit par le chimiste allemand **Julius Lothar Meyer (1830-1895)**, apparaît l'une des premières classifications périodiques des éléments chimiques illustrant la périodicité de l'électronégativité (Figure 5) [58]. La table de Meyer ne comprend que vingt-huit éléments qui ne sont pas classés en fonction de leur poids atomique, comme a pu le faire le chimiste russe **Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907)** en 1869, mais qui ont été triés en fonction de leur valence grâce aux mesures de potentiel de contact. De plus, une indication sur leur caractère électrochimique est donnée au moyen de flèches qui sont pointées vers les éléments les plus électropositifs (éléments qui ont tendance à céder leurs électrons). De manière générale, l'électronégativité augmente de gauche à droite au travers d'une période, diminue de haut en bas au travers d'une famille des éléments du bloc s et p mais augmente de haut en bas pour les éléments du bloc de transition.

A la fin du XIX^{ème} siècle, plus précisément en 1897, la découverte de l'électron par le physicien anglais **Joseph John Thomson (1856-1940)** a établi définitivement la nature de l'électricité. Les électrons peuvent être liés à un atome et ainsi être engagés au sein de liaisons chimiques ou être « libres » comme porteurs de courant électrique. Cette découverte a eu comme répercussion de conforter toutes les théories précédentes qui avaient mis en évidence la nature électrique des liaisons chimiques [59]. Quelques années plus tard, est apparu un nouveau concept qu'est celui de l'électroaffinité ou affinité électronique, introduit en 1899 par les chimistes allemands **Richard Abegg (1869-1910)** et **Guido Bodländer (1855-1904)** [60, 61]. L'électroaffinité définie comme l'énergie libérée lorsqu'un atome capte un électron en phase gazeuse, est une propriété bien différente de l'électronégativité. Pourtant pendant de nombreuses années, un grand nombre d'auteurs ont utilisé le concept d'électroaffinité comme substitut au concept d'électronégativité [56].

Figure 4 : Table d'électronégativité de Barker datant de 1870 reproduite avec permission à partir de J. Chem. Educ 80, 279 (2003). Copyright (2003) American Chemical Society [56]

Table périodique de Meyer (1888) illustrant la périodicité de l'électronégativité. Les éléments sont disposés en lignes et colonnes, avec des flèches indiquant la direction de l'augmentation de l'électronégativité (vers le haut et vers la droite).

		Li	←	Be	←	B	→	C	←	N	←	O	F	→							
(F)	→	Na	←	Mg	←	Al	←	Si	←	P	←	S	←	Cl	→						
(Cl)	→	K	←	Ca	←	Sc	←	Ti	←	V	←	Cr	→	Mn	←	Fe	←	Co	←	Ni	←
(Ni)	↕	Cu	↕	Zn	←	Ga	↓	—	←	As	←	Se	←	Br	↕	↑	↑	↑	↑	↑	↑
(Br)	→	Rb	←	Sr	←	Y	←	Zr	←	Nb	↓	Mo	↓	—	↓	Ru	←	Rh	→	Pd	→
(Pd)	↕	Ag	↕	Cd	←	In	↓	Sn	←	Sb	↕	Te	←	J	→	—	—	—	—	—	—
(J)	→	Cs	←	Ba	←	La	←	Ce	↕	Ta	↕	W	—	—	—	Os	→	Ir	→	Pt	→
(Pt)	→	Au	→	Hg	→	Tl	←	Pb	←	Bi	↓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	Th	—	—	—	—	—	U	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Figure 5 : Table périodique de Meyer datant de 1888 illustrant la périodicité de l'électronégativité, reproduite avec permission à partir de J. Chem. Educ 80, 279 (2003). Copyright (2003) American Chemical Society [56]. Les flèches pointent vers les éléments les plus électropositifs

Le XX^{ème} siècle marqua à la fois l'aboutissement du concept d'affinité chimique mais également la renaissance du concept d'électronégativité. A la fin du XVIII^{ème} siècle le concept d'affinité chimique est resté très qualitatif car aucune grandeur l'exprimant n'a été définie. Dès 1860, en raison de la naissance de la thermodynamique, les chimistes (Julius Thomsen et Marcellin Berthelot) ont commencé à utiliser des grandeurs pour exprimer l'ancienne idée d'*aptitude à réagir* manifestée par les substances au cours d'une réaction chimique [23, 62].

C'est en 1922, qu'est défini clairement le concept d'affinité chimique par le scientifique belge **Théophile de Donder (1872-1957)** à l'Académie Royale de Belgique. Il a proposé une fonction *affinité* noté $A(t)$ qui découle directement du second principe de la thermodynamique (Principe de Carnot-Clausius) [63] et qui est reliée à l'enthalpie libre G du système à l'instant t et à l'avancement de la réaction ξ . Il a défini l'affinité chimique A par les équations suivantes en introduisant les coefficients stœchiométriques ν_i et les potentiels chimiques μ_i des N constituants (réactifs et produits) du mélange réactionnel [64, 65] :

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad A = - \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i$$

Quant au concept d'électronégativité, il a pris un tout autre tournant dès le début du XX^{ème} siècle, dans un contexte scientifique spécifique dû à l'émergence de la mécanique quantique. Cette théorie

doit ses progrès à de nombreux scientifiques dont les physiciens allemands **Max Planck (1858-1947)** et **Albert Einstein (1879-1955)**, le Néo-Zélandais **Ernest Rutherford (1871-1937)**, le Danois **Niels Bohr (1885-1962)**, le Français **Louis de Broglie (1892-1987)**, l'Allemand **Friedrich Hund (1896-1997)**, les Autrichiens **Erwin Schrödinger (1887-1961)** et **Wolfgang Pauli (1900-1958)**, l'Allemand **Werner Heisenberg (1901-1976)** et l'Anglais **Paul Dirac (1902-1984)** [66, 67]. Cette nouvelle théorie a permis d'élucider de nombreux phénomènes tels que la structure électronique de l'atome, les forces interatomiques et moléculaires et les interactions lumière-matière [59, 68]. Elle a entre autres permis d'éclairer la communauté scientifique sur la nature de la liaison chimique. Ceci a été rendu possible grâce à l'intervention du physicien et chimiste américain **Linus Pauling (1901-1994)**, qui à cette époque cherchait comment prédire la polarité des liaisons chimiques. Il a pu, grâce à cette théorie, comprendre que la polarité dépendait de la combinaison des orbitales et qu'elle était reliée à l'affinité qu'avait un atome pour les électrons d'un autre atome auquel il était lié. Il a alors défini cette affinité comme étant *l'électronégativité* et a remarqué que cette propriété était particulièrement influencée par l'environnement chimique et notamment par l'état de valence (hybridation) et par la charge atomique [69]. Il conclut dès lors que cela n'avait pas de sens de la considérer comme une propriété atomique invariante. En 1932, dans *The Nature of the Chemical Bond IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms*, Pauling

fournit pour la première fois une échelle d'électronégativité quantitative contenant seulement dix éléments non-métalliques [1]. En 1939, inspiré par *The Atom and the Molecule* du physicien et chimiste américain **Gilbert Lewis (1875-1946)**, Pauling publia la première édition de *The Nature of The Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals : An Introduction to Modern Structural Chemistry*, dans lequel il élargit son échelle à trente-trois éléments chimiques [70]. Il reçut d'ailleurs le prix Nobel de chimie en 1954 en récompense de ses recherches portant sur « la nature de la liaison chimique et son application à l'élucidation de la structure des substances complexes ». Dès 1960, dans la deuxième édition de son ouvrage, une échelle plus complète ainsi qu'une réelle définition de l'électronégativité sont présentées [71]. Pauling y a défini l'électronégativité comme étant « la puissance (ou le pouvoir) que possède un atome dans une molécule à attirer les électrons vers lui » et lui a assigné le symbole χ [72]. En pratique, Pauling s'est servi des énergies de dissociation déterminées par des méthodes thermochimiques (à partir des chaleurs de formation et de combustion par calorimétrie [73, 74]) ou spectroscopiques. Il a postulé que les énergies de dissociation d'une molécule covalente diatomique sont des grandeurs additives avec D_{A-B} , D_{A-A} et D_{B-B} étant respectivement les énergies de dissociation des molécules A-B, A-A et B-B [75].

$$D_{A-B} = \frac{1}{2}[D_{A-A} + D_{B-B}]$$

Comme une liaison entre deux atomes A et B n'est jamais parfaitement covalente, Pauling a défini l'énergie de résonance extra ionique notée Δ exprimée en eV. Cette liaison est en général représentée par un mélange de trois « structures » extrêmes : les structures ioniques A^+B^- et A^-B^+ et la structure covalente A-B. Celles-ci permettent d'écrire une fonction d'onde ψ_{A-B} . Si les atomes A et B sont identiques, les contributions ioniques sont négligeables. Si B est plus électro-négatif que A, les contributions à considérer sont A-B et A^+B^- et il en résulte alors une répartition inégale des deux électrons entre les orbitales atomiques ϕ_a et ϕ_b , dans le sens où l'orbitale atomique la plus électro-négative (ϕ_b) gagne en électron. A l'inverse, si A est plus électro-négatif que B, ce sont les contributions A-B et A^-B^+ qui sont uniquement prises en compte [76].



$$\Psi_{A-B} = a\Psi(A-B) + b\Psi(A^+B^-) + c\Psi(A^-B^+)$$

Pour évaluer l'énergie de résonance extra ionique Δ , Pauling a supposé que l'énergie de dissociation d'une liaison reliant deux atomes différents A et B (D_{A-B}) est plus grande que celle des liaisons homopolaires A-A et B-B (D_{A-A}) et (D_{B-B}).

$$\Delta = D_{A-B} - \frac{1}{2}[D_{A-A} + D_{B-B}]$$

$$\Rightarrow D_{A-B} = \frac{1}{2}[D_{A-A} + D_{B-B}] + \Delta$$

De manière empirique, il trouve que la racine carrée de l'énergie de résonance extra ionique Δ est reliée à la différence d'électronégativité des atomes A (χ_a) et B (χ_b), exprimée en (eV)^{1/2} avec 23 kcal/mole comme facteur de conversion.

$$|\chi_a - \chi_b| = \sqrt{\Delta/23} \text{ ou } |\chi_a - \chi_b| = 0,208 \sqrt{\Delta}$$

$$\Delta = 23 (\chi_a - \chi_b)^2$$

Il a donc établi indirectement une relation empirique entre les énergies de dissociation d'une molécule et la différence d'électronégativité entre les atomes présents dans cette molécule.

$$D_{A-B} = \frac{1}{2}[D_{A-A} + D_{B-B}] + 23 (\chi_a - \chi_b)^2$$

Cependant, le postulat de l'additivité des énergies des liaisons covalentes n'est pas valide dans tous les cas comme, par exemple, pour les hydrures de métaux tels que Li-H, Na-H ou K-H. L'hydrogène forme dans ce cas l'anion (H⁻) alors que le métal alcalin est le cation (M⁺) contrairement aux molécules telles que H-F ou HCl où l'hydrogène se comporte comme un cation (H⁺) et le métal comme un anion (M⁻) [71]. Par conséquent, des différences d'électronégativité inférieures à 0 ($\Delta < 0$) sont obtenues (Figure 6), ce qui est problé-

Bond	$D(A-B)^*$	Δ	$0.208\sqrt{\Delta}$	$ \chi_A - \chi_B _P$
Li-H.....	58.5	-6.9	—	1.1
Na-H.....	48.2	-12.9	—	1.2
K-H.....	43.6	-14.6	—	1.3
Rb-H.....	39.6	-18.2	—	1.3
Cs-H.....	41.9	-15.6	—	1.4
F-H.....	135.0	64.2	1.67	1.9
Cl-H.....	103.1	22.1	0.98	0.9
Br-H.....	87.4	12.3	0.73	0.7
I-H.....	71.4	1.24	0.23	0.3
Li-F.....	136	104	2.12	3.0
Na-F.....	113	85	1.92	3.1
K-F.....	119	94	2.02	3.2
Rb-F.....	119.5	95	2.02	3.2
Cs-F.....	120	96	2.04	3.3
Cl-F.....	61.2	13.4	0.76	1.0
Br-F.....	$\left\{ \begin{array}{l} 50.8^{(a)\dagger} \\ 60.5^{(b)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9.0^{(a)} \\ 18.7^{(b)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.62^{(a)} \\ 0.90^{(b)} \end{array} \right.$	1.2
I-F.....	$\left\{ \begin{array}{l} 46.3^{(a)} \\ 66.8^{(b)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9.5^{(a)} \\ 30.0^{(b)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.64^{(a)} \\ 1.14^{(b)} \end{array} \right.$	1.6
Li-Cl.....	115	73	1.78	2.0
Na-Cl.....	98	60	1.61	2.1
K-Cl.....	102	67	1.70	2.2
Rb-Cl.....	102	67.3	1.71	2.2
Cs-Cl.....	101.7	67.4	1.71	2.3
Br-Cl.....	52.2	0.15	0.08	0.2
I-Cl.....	50.3	3.25	0.37	0.6

Figure 6 : Valeurs des énergies de résonance extra ionique Δ et des différences d'électronégativité dans les molécules diatomiques. Table reproduite avec permission à partir de Chem. Rev 55, 745-786 (1955). Copyright (1955) American Chemical Society [76]

matique et n'a pas de sens. Afin de résoudre ce problème, Pauling a proposé de remplacer la moyenne arithmétique par la moyenne géométrique des énergies D_{A-A} et D_{B-B} (racine du produit des énergies de liaison homopolaires) et a donc défini la quantité Δ' exprimée en unités égales à 30 kcal/mole (1,3 eV).

$$D_{A-B} = \sqrt{[D_{A-A} \cdot D_{B-B}]} + \Delta'$$

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta'/30} \text{ ou } |\chi_A - \chi_B| = 0,18 \sqrt{\Delta'}$$

$$\Delta' = 30 (\chi_A - \chi_B)^2$$

$$D_{A-B} = \sqrt{[D_{A-A} \cdot D_{B-B}]} + 30 (\chi_A - \chi_B)^2$$

Pour beaucoup de composés, la différence entre la moyenne arithmétique Δ et la géométrique Δ' est faible. Par contre, dans le cas des hydrides de métaux alcalins, étant donné que les énergies de dissociation H-H et M-M sont fortement différentes, la différence est beaucoup plus grande [49, 71]. En ce qui concerne les molécules poly-

atomiques de type MX_n (où X est un atome univalent), la méthode de la moyenne géométrique ne peut pas être appliquée. Dans ce cas particulier, c'est la moyenne arithmétique qui est utilisée mais avec l'énergie de liaison moyenne notée \bar{E} et définie comme $1/n$ de l'enthalpie de dissociation de MX_n à l'état fondamental [76].

$$\Delta = \bar{E}(M-X) - \frac{1}{2} [\bar{E}(M-M) + \bar{E}(X-X)]$$

A noter que pour beaucoup de métaux, l'énergie moyenne de liaison $\bar{E}(M-M)$ n'est pas connue et, dans ce cas, l'énergie de résonance extra ionique Δ est calculée approximativement à partir des enthalpies standard de formation de MX_n [75, 76].

$$\Delta = \frac{-Q_f}{n} = \frac{-\Delta H_f^\circ}{n}$$

Les équations précédentes ne donnent accès qu'à la différence d'électronégativité entre deux éléments ;

Pauling a donc dû attribuer conventionnellement à un atome dans une molécule, une valeur précise afin d'obtenir les électronégativités individuelles. Il a fixé arbitrairement la valeur de 2.1 à l'électronégativité de l'hydrogène [76]. Il a ensuite pu établir toutes les valeurs d'électronégativité de la plupart des éléments chimiques en commençant par les hydrures et a ainsi réussi à construire une échelle d'électronégativité quantitative (Figure 7). Puisque toutes ces valeurs numériques ont été fixées arbitrairement, elles deviennent dès lors des nombres sans dimension.

La notion d'électronégativité ne s'est pas arrêtée à la définition de Pauling et s'est métamorphosée au cours du XX^{ème} siècle. L'électronégativité n'est pas une propriété directement mesurable, et n'étant pas observable, ne lui correspond aucun opérateur comme le voudrait la mécanique quantique ; sa mesure s'est donc fondée sur des modèles semi-empiriques intuitifs [77].

Après l'échelle de Pauling, plus d'une douzaine de méthodes ont été conçues pour quantifier l'électronégativité incluant entre autres l'utilisation d'énergie d'ionisation et d'électroaffinité, de charge nucléaire effective et de rayon covalent (potentiel électrique), de moyenne de densité électronique, de propriétés diélectriques et de polarisabilité. En 1934, le chimiste et physicien américain **Robert Mulliken (1896-1986)** a proposé une échelle d'élec-

tronégativité alternative à celle de Pauling [72]. Il a défini l'électronégativité comme une propriété de l'atome isolé [55, 72] et l'a déterminée au moyen de la moyenne arithmétique des énergies d'ionisation et d'électroaffinité exprimées en électronvolt (eV) [78]. L'énergie d'ionisation I_A est l'énergie minimale nécessaire pour éjecter un électron de l'état fondamental en phase gazeuse tandis que l'électroaffinité E_A est l'énergie libérée lorsqu'un électron est capté par un atome en phase gazeuse [79]. L'équation de Mulliken est quelque peu modifiée lorsque les valeurs de son échelle d'électronégativité sont normalisées par rapport à celles de Pauling [80].

$$\chi_A = \frac{1}{2} (I_A + E_A) \text{ ou } \chi_A = 0,336 \left[\frac{I_A + E_A}{2} - 0,615 \right]$$

En 1946, **Walter Gordy (1909-1985)** a développé une échelle d'électronégativité plus physique basée sur le rayon covalent de l'atome r_{cov} et sur la charge nucléaire effective Z_{eff} (charge diminuée de l'effet d'écran ($Z - \sigma$)) [72, 81]. Il a défini l'électronégativité d'un atome A comme le potentiel électrique ressenti par l'un de ses électrons de valence à partir d'une certaine distance de son noyau [55].

$$\chi_A = eZ_{\text{eff}}/r_{\text{cov}}$$

H																
2.1																
Li	Be	B											C	N	O	F
1.0	1.5	2.0											2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5											1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-No										
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3										

Figure 7 : Valeurs d'électronégativité de Linus Pauling pour septante-deux éléments chimiques (image adaptée de L. Pauling [71]).

En 1955, le chimiste américain **Robert Thomas Sanderson (1912-1989)** a abandonné l'idée d'une électronégativité fixe et a pour la première fois défini l'électronégativité comme une propriété dynamique. Son approche se base sur un principe d'égalisation des électronégativités réalisée par un transfert de densité électronique (ρ_A) vers l'atome le plus électro-négatif. Lorsque deux atomes caractérisés par des électronégativités différentes se combinent pour former une molécule stable, ils acquièrent, après réaction chimique, des électronégativités identiques intermédiaires à celles initiales [82]. Il a remarqué que lors de cette combinaison chimique, la charge partielle d'un atome est proportionnelle à la différence entre les électronégativités finale et initiale [72]. Sa méthode n'a jamais été totalement acceptée mais il a pourtant pu l'appliquer avec succès à divers problèmes [80].

En 1958, les chimistes américains **Eugene George Rochow (1909-2002)** et **A. Louis Allred** ont développé comme Gordy une échelle d'électronégativité purement physique basée sur le rayon covalent de l'atome r_{cov} exprimé en picomètre (pm) et sur la charge nucléaire effective Z_{eff} dérivée des règles de Slater [69, 70, 72, 81]. Ils ont défini l'électronégativité comme la force d'attraction exercée entre le noyau d'un atome et l'électron de l'atome adjacent [49, 83]. L'équation d'Allred et Rochow est quelque peu modifiée lorsque les valeurs de leur échelle d'électronégativité sont normalisées par rapport à celle de Pauling.

$$\chi_A = e^2 Z_{\text{eff}} / r_{\text{cov}}^2 \quad \text{ou} \quad \chi_A = (3590 Z_{\text{eff}} / r_{\text{cov}}^2) + 0,744$$

En 1989, le chimiste américain **Leland Cullen Allen (1926-2012)** a proposé une définition de l'électronégativité très théorique comme avait pu le faire Mulliken quelques années plus tôt. Il a défini l'électronégativité comme la moyenne des énergies des électrons de valence d'un atome à l'état isolé. Avec $\varepsilon_{s,p}$, les énergies des électrons dans les orbitales s et p déterminées par spectroscopie et $n_{s,p}$, le nombre d'électrons de valence dans les orbitales s et p [84].

$$\chi_A = \frac{n_s \varepsilon_s + n_p \varepsilon_p}{n_s + n_p}$$

De nombreux scientifiques du XX^{ème} siècle ont ainsi pu faire valoir leur propre définition et échelle d'électronégativité et ont contribué inévitablement au développement de ce concept. Bien que les méthodes qu'ils ont utilisées soient toutes différentes, les classements auxquels elles conduisent dans le tableau périodique sont sensiblement identiques et les valeurs numériques sont similaires en ce qui concerne les éléments des blocs s et p mais ont tendance à s'éloigner pour les éléments du bloc d (métaux de transition) ainsi que pour ceux du bloc f (lanthanides). La Figure 8 montre également que l'électronégativité est une propriété périodique même si quelques anomalies sont observées.

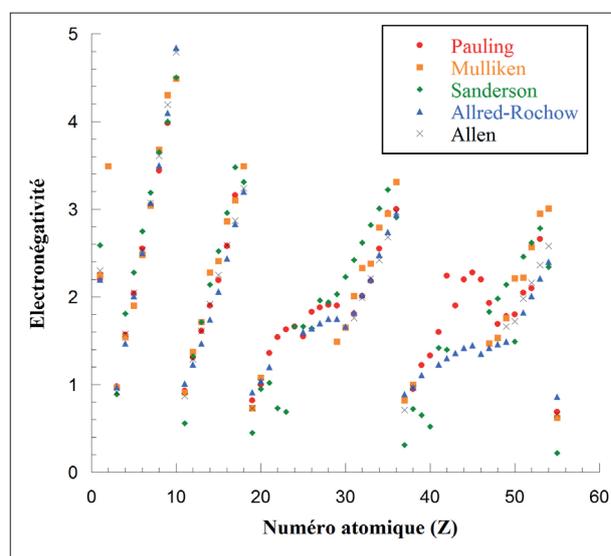


Figure 8 : Evolution de l'électronégativité (des 55 premiers éléments) de Pauling, Mulliken, Sanderson, Allred et Rochow et Allen en fonction du numéro atomique Z [80]. Toutes les valeurs d'électronégativité ont été normalisées par rapport à celles de Pauling [69, 75, 79-81, 84].

Au XXI^{ème} siècle, la version moderne de l'électronégativité a tendance à s'approcher de la vision de Mulliken et à s'éloigner de celle de Pauling. En effet, la définition de ce dernier sur l'électronégativité (« *puissance que possède un atome dans une molécule à attirer les électrons vers lui* ») n'est plus à l'ordre du jour. Le mot *puissance* implique une dimension physique (énergie/temps), le terme *tendance* serait préféré et le mot *atome* devrait être remplacé par le terme *atome ou groupes d'atomes*. Puis, sa définition exclut les gaz rares, qui certes n'ont pas de tendance à « attirer » les électrons car ils sont très stables et saturés sur leur couche périphérique mais par contre les retiennent à

leur noyau. Il serait donc plus correct de parler « d'attirer ou de retenir les électrons » de manière à inclure les gaz rares dans la définition. La définition moderne de l'électronégativité de Pauling serait plutôt : « *La tendance d'un atome ou d'un groupe d'atomes à attirer ou à retenir les électrons vers eux lorsqu'ils se combinent avec d'autres atomes ou groupes d'atomes* » [85]. D'autre part, son hypothèse sur l'additivité des énergies reste approximative et ne s'applique pas dans tous les cas [49]. Son échelle est purement empirique et ne tient pas compte de l'effet de charge ni de la structure électronique [45]. Actuellement, une grande majorité de scientifiques et en particulier les théoriciens préfèrent utiliser la définition de Mulliken qui s'applique aux atomes mais qui peut être aisément généralisée aux groupes d'atomes ou molécules [86]. Pourtant, l'électronégativité selon Pauling est encore très présente dans le langage de la chimie et notamment dans l'enseignement. Il convient toutefois de mentionner que malgré les méthodes ingénieuses inventées dans le but de quantifier l'électronégativité, l'interpréter avec précision et certitude reste un défi majeur à relever puisque cette propriété est « subjective » : elle varie énormément avec l'étage d'oxydation des éléments, leur hybridation ainsi qu'avec leur environnement chimique.

3. Approche didactique : Evolution du concept d'électronégativité dans l'enseignement secondaire et supérieur

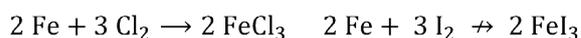
L'historique du concept d'électronégativité a montré la diversité des définitions et des méthodes de quantification de l'électronégativité. Son interprétation précise reste actuellement un sujet très controversé [87]. Il est donc légitime de se demander ce que doivent enseigner les professeurs, par le biais de quels moyens et quelles sont les difficultés auxquelles ils sont confrontés. Quelle définition et échelle présenter ? Serait-il plus adapté de décrire l'électronégativité comme une propriété de l'atome isolé ou d'un atome dans une molécule ? Est-il préférable de l'illustrer au moyen de l'expérimentation ? Faut-il négliger toutes les équations mathématiques derrière lesquelles le concept se construit ?

3.1. Le concept d'électronégativité dans l'enseignement secondaire en Belgique

Suite aux témoignages de nombreux professeurs de chimie, il apparaît que le concept d'électronégativité était, dans les années 1970, enseigné en 5^{ème} année secondaire et que depuis les années 1990, il est développé en 4^{ème} année secondaire. Actuellement, le concept d'électronégativité est toujours enseigné en 4^{ème} année secondaire mais il semble que dès la rentrée 2016, il serait enseigné en 3^{ème} année.

3.1.1. Evolution des méthodes d'apprentissage du concept d'électronégativité

Les méthodes utilisées pour enseigner le concept d'électronégativité ont énormément évolué au fur et à mesure des années et en particulier dans la manière d'introduire le concept. Dans un ancien manuel scolaire datant des années 1970 [88], les termes *électro-négatif* et *électropositif* apparaissent pour la première fois dans le chapitre des systèmes d'oxydoréduction dans lequel les mots *oxydant* (accepteur d'électron) et *réducteur* (donneur d'électron) sont définis et l'établissement des processus d'oxydation et de réduction sont expliqués. Les pouvoirs oxydant et réducteur sont ensuite reliés à la notion d'électronégativité. « *D'une manière générale, le pouvoir oxydant d'un élément est d'autant plus élevé qu'il est électro-négatif, alors que le pouvoir réducteur augmente avec le caractère électropositif* ». Pour le prouver, une expérience est illustrée : une tige de fer est plongée dans une atmosphère de chlore ou d'iode. Après réaction, on constate un dégagement de fumées brunes de chlorure de fer (III) lorsque la tige est plongée dans le chlore mais aucune fumée n'est observée en présence d'iode. En conclusion, le chlore est plus capable que l'iode à oxyder le fer, il est donc plus oxydant que l'iode et dès lors plus électro-négatif que ce dernier. Inversement, l'iode est moins oxydant et donc plus électropositif. Dans un premier temps, le concept d'électronégativité a donc été enseigné en lien avec les systèmes d'oxydoréduction, ce qui n'est pas étonnant car finalement les termes *électro-négatif* et *électropositif* ont émergé dans l'histoire via la théorie électrochimique de Berzelius.



Dans un manuel datant de 1978 [89], les termes *électropositif* et *électronégatif* ne sont plus associés aux systèmes d'oxydoréduction mais sont reliés au tableau périodique et à la formation des ions. Afin d'être plus stables, les atomes métalliques appartenant aux familles Ia (alcalins), IIa (alcalino-terreux) et IIIa (terreux) ont une propension à perdre un ou plusieurs électrons de leur couche périphérique et à se transformer en ions positifs ; ils sont dits électropositifs. En contrepartie, les atomes non-métalliques appartenant aux familles VIa (sulfurides) et VIIa (halogènes) préfèrent s'adjoindre un ou plusieurs électrons dans leur couche périphérique et se transforment ainsi en ions négatifs ; ils sont dits électro-négatifs (Table 1).

Eléments électropositifs	Eléments électronégatifs
Na → Na ⁺ + 1 e ⁻	F + 1e ⁻ → F ⁻
Ca → Ca ²⁺ + 2 e ⁻	S + 2e ⁻ → S ²⁻
Al → Al ³⁺ + 3 e ⁻	N + 3e ⁻ → N ³⁻

Table 1 : Eléments électropositifs à gauche (Ex : sodium, calcium et aluminium) et éléments électronégatifs à droite (Ex : fluor, soufre et azote).

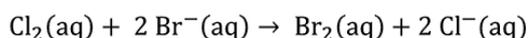
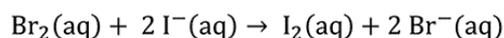
Ce manuel scolaire ne propose aucune définition de l'électronégativité mais évoque « l'affinité » que manifestent les atomes pour les électrons. Lorsqu'un électron se trouve dans le voisinage d'un atome, ce dernier peut exercer sur cet électron étranger une force attractive. L'intensité de cette force est une « mesure » de la *valeur électronégative* de l'atome considéré. Cette *valeur électronégative* est d'autant plus grande que le nombre d'électrons de la couche périphérique de l'atome se rapproche de huit et que le rayon de l'atome est petit. Ce concept de *valeur électronégative* permet d'établir les différents types de liaison chimique. Le manuel distingue la liaison électrovalente (appelée de nos jours liaison ionique) qui s'établit entre un élément électropositif et électronégatif, de la liaison covalente qui s'établit entre des éléments électronégatifs, de la liaison métallique qui s'établit entre des éléments électropositifs.

Dans un manuel de 1997 [90], une évolution dans l'enseignement du concept apparaît nettement. D'une part, une première définition de l'électroné-

gativité est donnée : « Cette tendance d'un atome à prendre un (ou des) électron(s) pour devenir un anion est appelée *électronégativité* (ϵ^-) ». D'autre part, le concept est toujours introduit en lien avec la formation des ions mais il est mis en évidence par le biais de la réactivité des éléments métalliques et non métalliques pour ensuite être utilisé dans le chapitre des liaisons chimiques. Si un morceau de sodium métallique est mis au contact de l'eau, il va réagir violemment avec celle-ci et les atomes de Na vont perdre leur électron externe pour devenir des ions Na⁺: Na_(s) → Na_(aq)⁺ + 1e⁻. La réactivité du sodium vis-à-vis de l'eau est comparée à celle d'autres atomes métalliques et deux conclusions en sont tirées : (1) La tendance des alcalins à perdre un électron décroît dans l'ordre suivant : Potassium (K) > Sodium (Na) > Lithium (Li). (2) La tendance des alcalino-terreux à perdre deux électrons décroît dans l'ordre suivant : Calcium (Ca) > Magnésium (Mg). Puis, le même raisonnement est appliqué aux non-métaux comme les halogènes.

La réactivité des halogènes brome, chlore et iode est comparée en mettant en présence un halogène neutre (Br₂, Cl₂, I₂) avec un halogène porteur d'un électron excédentaire (Br⁻, Cl⁻, I⁻).

Il apparaît que les atomes de Br sont capables de prendre un électron aux ions I⁻ tandis que les atomes de Cl sont capables de prendre un électron aux ions Br⁻ et I⁻. Il est donc possible de classer les trois halogènes selon leur électronégativité décroissante : Chlore (Cl) > Brome (Br) > Iode (I). En définitive, tous les métaux et les non-métaux ne s'ionisent pas avec la même facilité et c'est l'électronégativité qui définit cette tendance à prendre ou à libérer des électrons pour former un ion.



Enfin, le manuel le plus récent datant de 2009 [91], à l'inverse des précédents, n'introduit pas le concept d'électronégativité en préambule à la liaison chimique et ne le décrit qu'à partir du chapitre sur les liaisons covalentes parfaites et polarisées. Afin

d'illustrer le fait que la covalence n'est pas de même nature entre des atomes identiques et différents, une expérience qui met en évidence la polarisation dans les liaisons chimiques est présentée. Le comportement des molécules de H_2 est comparé à celui des molécules de HF lorsqu'elles sont placées entre deux plaques chargées, l'une positivement et l'autre négativement (Figure 9). Il en résulte que les molécules de H_2 s'orientent aléatoirement alors que les molécules de HF s'orientent d'une façon bien particulière : le fluor pointe vers la plaque positive et l'hydrogène s'oriente vers la plaque négative, ce qui indique que le fluor est plutôt chargé négativement tandis que l'hydrogène est plutôt chargé positivement. En conséquence, les électrons de la paire liante n'appartiennent pas de façon équivalente aux deux atomes ; le fluor a plus d'affinité pour eux que l'hydrogène et va en conséquence les attirer plus fortement. C'est le concept d'électronégativité qui permet de comparer l'attraction des atomes envers les électrons de liaison et qui est défini à la manière de Linus Pauling comme : « L'électronégativité (χ) d'un atome est sa tendance à attirer les e^- de liaison ».

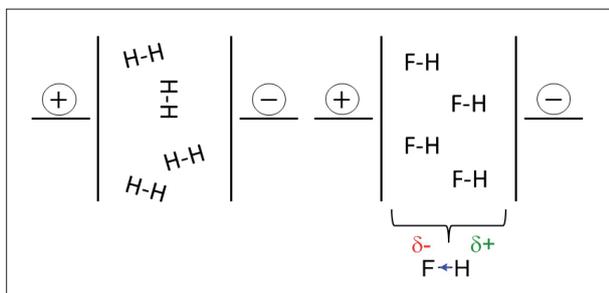


Figure 9 : Comportement des molécules de H_2 et de HF lorsqu'elles sont placées entre des plaques chargées, l'une positivement et l'autre négativement.

3.1.2. Introduction du concept d'électronégativité

A l'heure actuelle, tous les professeurs qui enseignent la chimie en 4^{ème} année secondaire décrivent l'électronégativité comme une propriété périodique et montrent qu'en simplifiant quelque peu, on peut considérer que les valeurs d'électronégativité des éléments chimiques présents dans le tableau périodique, augmentent de gauche à droite au sein d'une période et de bas en haut au sein d'une famille (Figure 10).

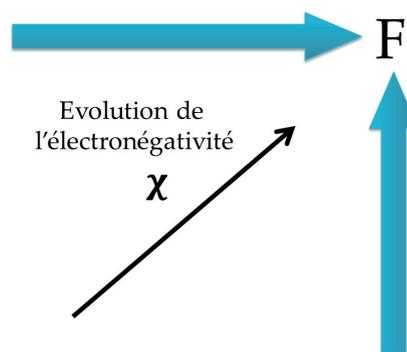


Figure 10 : Evolution de l'électronégativité de gauche à droite au sein d'une période et de bas en haut au sein d'une famille dans le tableau périodique avec le fluor, élément le plus électronégatif.

Par contre, il y a une grande divergence dans la manière d'introduire le concept car ils utilisent deux méthodologies très différentes. La première méthodologie, qui est la plus utilisée, consiste à enseigner l'électronégativité à deux reprises (comme dans le manuel de 1997), d'abord en lien avec la formation des ions (réactivité des atomes) et ensuite en lien avec les liaisons chimiques. La deuxième méthodologie consiste au contraire à introduire le concept directement en lien avec les liaisons chimiques (comme dans le manuel de 2009). L'existence de deux méthodes d'apprentissage pose bien sûr problème d'un point de vue didactique. De plus, la première méthodologie soulève des problèmes qui affectent la définition de l'électronégativité et induit beaucoup plus de confusion. Il est donc préférable pour les élèves d'introduire le concept d'électronégativité seulement à une reprise à partir des liaisons chimiques et non pas à partir de la formation des ions. Même si les manuels manquent parfois cruellement d'homogénéité et certains professeurs d'esprit critique, les savoirs à enseigner et l'ordre avec lequel ils doivent s'enchaîner sont uniquement dictés par les programmes de l'enseignement secondaire général et technique de transition qui imposent l'apprentissage de certains savoirs et l'acquisition de certaines compétences spécifiques. Depuis 2002, durant la 4^{ème} année secondaire, deux chapitres (Modèle ionique et Cohésion de la matière) en lien avec l'électronégativité doivent absolument être enseignés et sont illustrés à la Table 2. Celle-ci montre que le concept d'électronégativité doit être introduit à deux reprises durant la 4^{ème} année secon-

daire. La première fois pour expliquer la formation des ions à partir d'une molécule ou d'un atome et la seconde fois pour déterminer la nature des liaisons chimiques (covalente parfaite, polarisée ou ionique). On comprend donc pourquoi les manuels scolaires ou les professeurs introduisent souvent la notion d'électronégativité à deux reprises.

3.1.3. Définition du concept d'électronégativité

Actuellement, des définitions complètement différentes ont été relevées aussi bien dans les manuels scolaires que dans les cours de chimie du secondaire. L'électronégativité est soit définie comme une « *tendance* à attirer les électrons » (comme dans le manuel de 2009) et fait dans ce cas référence à la polarisation dans les liaisons chimiques, ce qui rejoint la vision de Pauling, soit elle est définie comme une « *tendance* à prendre les électrons » (comme dans le manuel de 1997). Elle fait ainsi référence à la formation d'ions. La pluralité des définitions constitue évidemment un obstacle dans l'apprentissage de ce savoir. Par ailleurs, enseigner l'électronégativité à partir de la formation des ions (1^{ère} méthodologie) conduit inévitablement les enseignants à définir cette propriété comme une tendance à « prendre » les électrons. Si un atome « prend » un électron, il devient un ion. Cette définition est donc très dangereuse car elle s'éloigne du concept même d'électronégativité qui repose sur la polarisation

dans les liaisons chimiques et se rapproche plutôt d'autres concepts que sont les énergies d'ionisation (cation), d'électroaffinité (anion) ou même les potentiels de réduction et d'oxydation. De manière générale, il est important qu'il y ait une certaine homogénéité concernant les définitions d'électronégativité trouvées dans l'ensemble des manuels scolaires et des cours de chimie et il semble plus approprié de définir l'électronégativité comme une tendance à « attirer les électrons » et non comme une tendance à les « prendre ». De plus, une autre différence a été observée dans les définitions rencontrées et concerne le symbole représentant l'électronégativité. Soit, l'électronégativité est représentée par le symbole **Chi (ou Khi) (χ)**, soit, elle est symbolisée par la lettre grecque **Epsilon (ϵ)**. Comment un concept universel qu'est l'électronégativité peut être représenté par des symboles différents ? Le symbole ne devrait-il pas être identique de manière à enlever toute ambiguïté dans l'apprentissage de ce savoir ? D'autant plus que dans le langage scientifique, ces deux symboles correspondent déjà à une propriété électrique. Le symbole ϵ désigne la permittivité alors que le symbole χ désigne la susceptibilité [79].

3.1.4. Utilisation du concept d'électronégativité

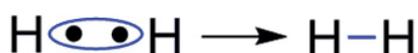
Il est impossible de faire de la chimie sans parler de liaison, c'est pourquoi le concept d'électronégativité

MODELE IONIQUE			
Compétences spécifiques	Savoirs	3 ^{ème}	4 ^{ème}
❖ Expliquer comment se forme un ion à partir d'un atome, d'une molécule.	❖ Concept d'électronégativité. ❖ Cations, anions. ❖ Rôle et importance des ions dans divers domaines.		X X X
COHESION DE LA MATIERE			
Compétences spécifiques	Savoirs	3 ^{ème}	4 ^{ème}
❖ Distinguer une liaison ionique d'une liaison covalente et expliquer la relation entre les propriétés physiques et la structure.	❖ Modèles de la liaison chimique en relation avec la notion d'électronégativité. ❖ Liaisons intermoléculaires et états de la matière.		X X

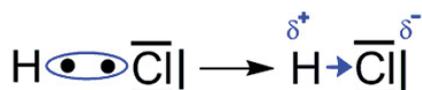
Table 2 : Extrait du programme de l'enseignement secondaire général et technique de transition pour le cours de chimie en 4^{ème} année secondaire en application depuis 2002-2003 (image adaptée du programme établi par la Fédération Wallonie-Bruxelles [92])

à une place capitale dans cette science. Dans l'enseignement secondaire, le concept est utilisé comme un outil permettant de différencier les différents types de liaisons chimiques. Grâce à ce concept très utile, les étudiants sont alors capables de distinguer une liaison covalente parfaite d'une liaison covalente polarisée et d'une liaison ionique.

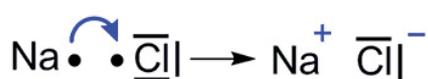
Une liaison covalente parfaite résulte de la mise en commun de deux électrons célibataires entre deux atomes de même électronégativité. Les électrons partagés se positionnent entre les deux atomes qui les partagent. Cette liaison est symbolisée par une barre entre les atomes (Ex : H_2 avec $\chi_H = 2,1$).



Une liaison covalente polarisée résulte de la mise en commun de deux électrons célibataires entre deux atomes d'électronégativité différente. Les électrons partagés se positionnent entre les deux atomes qui les partagent, avec une plus grande probabilité de se trouver près de l'atome le plus électronégatif. Cette polarisation est représentée par une flèche dirigée vers l'atome le plus électronégatif et un signe représentant la charge partielle sur chaque atome (δ^+ et δ^-) (Ex : HCl avec $\chi_H = 2,1$ et $\chi_{Cl} = 3,0$).



Une liaison ionique résulte de la libération et de la capture d'un ou de plusieurs électrons entre des atomes d'électronégativité différente de manière à acquérir la configuration électronique du gaz rare. L'atome qui capture l'électron devient un ion chargé négativement (anion) tandis que l'atome qui a cédé son électron devient un ion chargé positivement (cation) (Ex : NaCl avec $\chi_{Na} = 0,93$ et $\chi_{Cl} = 3,0$).



Dans le but de faciliter l'utilisation du concept d'électronégativité, ce sont les différences d'électronégativité entre les deux atomes qui sont calculées

et des « fourchettes » d'électronégativité ont été établies : lorsque la différence d'électronégativité est inférieure à 0,4 ($\Delta\chi < 0,4$), la liaison est une covalente parfaite. Lorsque la différence d'électronégativité est comprise entre 0,4 et 1,7 ($0,4 < \Delta\chi < 1,7$), la liaison est une covalente polarisée tandis que lorsque la différence d'électronégativité est supérieure à 1,7 ($\Delta\chi > 1,7$), la liaison est dite ionique.

3.2. L'enseignement du concept d'électronégativité dans le Supérieur en Belgique

L'électronégativité est un concept enseigné en première année de baccalauréat en chimie, biologie, physique, pharmacie, médecine, vétérinaire, biomédical et diététique. Il est aussi enseigné en première année dans les hautes écoles de chimie et d'ingénieur. Les méthodes d'apprentissage sont très différentes entre l'enseignement secondaire et supérieur, que ce soit dans la manière d'introduire le concept, de le définir ou de l'utiliser.

3.2.1. Introduction et enseignement du concept d'électronégativité

Le concept d'électronégativité est aussi rencontré en préambule à la liaison chimique. Toutefois, il est introduit ici de façon très peu formelle, généralement en lien avec la périodicité des éléments du tableau périodique et rarement à partir de la formation des ions. Dans l'enseignement supérieur, de nouveaux concepts sont enseignés comme celui d'orbitale atomique. Celle-ci est définie comme une fonction mathématique permettant de décrire le comportement des électrons. Elle est considérée comme une zone de l'espace dans laquelle il y a une certaine probabilité de trouver l'électron. Ce dernier est ainsi décrit par une densité de probabilité de présence qui est le carré de la norme de la fonction d'onde ($(\Psi(\vec{r},t))^2 = dP(\vec{r},t)/d\vec{r}$). De nouvelles théories sont ensuite présentées comme celle de la théorie des orbitales moléculaires qui a été développée grâce aux travaux menés par les physiciens Friedrich Hund et Robert Mulliken. Cette nouvelle théorie repose sur l'approche LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) ou combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) de manière à former des orbi-

tales moléculaires (OM) [87]. La notion d'orbitale ainsi définie, les professeurs se permettent de décrire l'électronégativité, certes comme une propriété périodique, mais qui est étroitement dépendante des orbitales : « *Dans une série d'atomes pris de gauche à droite d'une ligne du tableau périodique, les orbitales sont de plus en plus compactes, les atomes sont de plus en plus petits, les niveaux d'énergie des orbitales sont de plus en plus bas, les atomes sont de plus en plus électroaffinitifs* » [93].

Comme dans l'enseignement secondaire, le concept d'électronégativité est considéré par les professeurs du Supérieur comme facile à enseigner, et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, des mots simples sont utilisés et généralement une seule équation mathématique est présentée, voire aucune. Ensuite, le concept a déjà été enseigné dans l'enseignement secondaire ; il ne doit en principe pas poser de problème de compréhension pour un élève universitaire. Et enfin, d'autres propriétés semblent beaucoup plus complexes à expliquer et à comprendre car elles suscitent plus de questions de la part des étudiants telles que la notion d'hybridation, les propriétés colligatives ou les mélanges tampons. Par contre, les étudiants ont tendance à confondre l'électronégativité avec l'électroaffinité. Il arrive que certains professeurs ne mettent pas assez bien en évidence la différence entre ces deux concepts.

Pour éviter toute confusion, les enseignants se doivent absolument d'enseigner l'électroaffinité comme l'énergie libérée lorsqu'un atome en phase gazeuse capte un électron (propriété d'un atome à l'état isolé) et l'électronégativité comme la tendance de cet atome à attirer les électrons vers lui lorsqu'il est engagé dans une liaison chimique (propriété d'un atome dans un édifice moléculaire). Cette confusion est également retrouvée indirectement dans certains manuels scolaires du secondaire et trouve sûrement son origine dans l'histoire du concept d'électronégativité où il a été mentionné qu'en 1899, le concept d'électroaffinité, introduit par les chimistes allemands Richard Abegg et Guido Bodländer, était utilisé à mauvais escient à la place du concept d'électronégativité.

3.2.2. Définition du concept d'électronégativité

Les définitions recueillies dans des livres de référence de chimie se rapprochent toutes de la défini-

tion de Pauling car elles décrivent l'électronégativité comme « *une tendance à attirer les électrons dans une molécule* » contrairement aux définitions trouvées dans les manuels scolaires du secondaire. L'électronégativité est donc toujours considérée comme une propriété de l'atome dans un édifice moléculaire et ces ouvrages de référence symbolisent tous l'électronégativité par la lettre grecque χ . A titre d'exemple, voici quelques définitions répertoriées dans des ouvrages de référence :

« *L'électronégativité est une grandeur unique caractéristique d'un atome qui traduit sa tendance à conserver ses propres électrons et à en attirer vers lui* » [94].

« *L'électronégativité est une mesure de la tendance d'un atome dans une molécule à attirer vers lui les électrons des liaisons covalentes qu'il contracte avec d'autres atomes* » [95].

« *L'électronégativité est le pouvoir attracteur d'un atome appartenant à une molécule* » [96].

« *On définit l'électronégativité comme la tendance relative d'un élément à attirer vers lui les électrons partagés d'une liaison covalente* » [97].

« *L'électronégativité caractérise pour chaque élément cette double tendance à retenir les électrons internes et attirer les électrons externes* » [98].

La communauté scientifique accorde une préférence à la définition de Mulliken qui est plus générale que celle de Pauling car elle n'est pas utilisée uniquement pour les atomes mais s'applique aussi facilement aux groupes d'atomes et molécules. Pourtant, les travaux de Pauling sont encore très présents dans la chimie actuelle de par l'enseignement de la théorie de la liaison de valence. Celle-ci a dans un premier temps été défendue par Lewis qui a suggéré que la formation d'une liaison était justifiée par le partage d'un doublet électronique entre deux atomes et qui a été à l'origine des structures de Lewis et de la règle de l'octet. En 1927, W. Heitler et F. London

ont proposé de traiter la molécule d'hydrogène par le biais de la mécanique quantique [87].

Par la suite, la théorie a été développée par J.C. Slater et a été complétée par Pauling qui a introduit de nouveaux concepts clés comme celui de la résonance ou de l'hybridation [80]. Il n'est donc pas si étonnant de constater que c'est la définition et l'échelle de Pauling qui restent les plus enseignées actuellement. D'autant plus que son échelle d'électronégativité a été historiquement la première échelle quantitative à être développée et est donc la plus universelle. On peut remarquer aussi que dans l'enseignement supérieur, les théoriciens préfèrent utiliser la définition de Mulliken pour décrire l'électronégativité et certains iront même jusqu'à l'enseigner comme une propriété moléculaire. Cependant, pour l'ensemble des professeurs, il n'existe pas une seule définition ou échelle plus fiable ou plus correcte qu'une autre. Toutes les définitions ou échelles sont correctes selon leur domaine d'application. Les chimistes ont toujours eu pour habitude d'utiliser différents modèles pour expliquer certains phénomènes et vont admettre l'existence de plusieurs modèles d'électronégativité de manière à utiliser celui qui est le plus approprié en fonction de la propriété ou du phénomène étudié. Par exemple, dans l'étude de la polarité des liaisons ou des forces de liaison entre deux atomes, l'échelle de Pauling sera préférée, mais par contre dans l'étude de la réactivité d'un atome, radical, ion ou molécule, la méthode de Mulliken sera plus adaptée [99].

3.2.3. Utilisation du concept d'électronégativité

Dans l'enseignement supérieur, le concept d'électronégativité est également utilisé en tant qu'outil permettant de différencier les liaisons chimiques mais présente en plus un large éventail d'applications. Il est un concept transversal car il intervient à différents moments du cours de chimie générale ou dans différents cours de chimie (chimie organique, chimie inorganique, chimie quantique...) dans le but d'expliquer toutes une série de propriétés dans lesquelles il se manifeste.

• Electronégativité et la polarité dans les liaisons chimiques

Le moment dipolaire est une propriété physique qui est fonction de la différence d'électronégativité entre des atomes unis au sein d'une molécule. Cette différence d'électronégativité induit une polarisation dans la liaison, soit une charge partielle positive sur l'atome plus électropositif et une charge partielle négative sur l'atome le plus électronégatif. Cette séparation de charge constitue un dipôle qui est orienté vers l'atome le plus électronégatif. Il est dès lors possible de mesurer expérimentalement le moment dipolaire (μ) des molécules. Dans la série des halogènes, le moment dipolaire exprimé en Debye (D) est d'autant plus élevé que l'électronégativité de l'halogène est importante (Table 3) [79, 97].

	HF	HCl	HBr	HI
μ (D)	1,91	1,08	0,80	0,42

Table 3 : Moments dipolaires en Debye des halogénures d'hydrogène

• Electronégativité et réactivité chimique

Le concept d'électronégativité permet aussi d'expliquer la réactivité particulière de certains composés en chimie organique comme par exemple la réactivité des carbonyles. Les additions nucléophiles sur les carbonyles sont justifiées par l'électronégativité de l'atome d'oxygène qui, étant plus élevée que celle du carbone, polarise la liaison C=O.

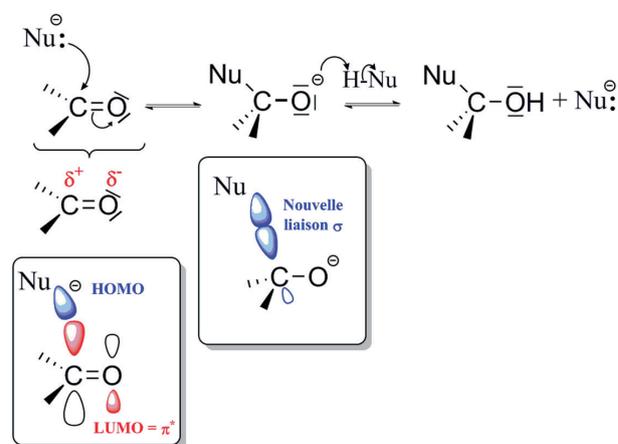


Figure 11 : Addition nucléophile sur un composé carbonyle (acétone)

En conséquence, le carbone rendu beaucoup plus électrophile attire les nucléophiles et encourage la réaction (Figure 11). En réalité, l'électronégativité influence les niveaux d'énergie des orbitales. L'orbitale π^* anti-liante de la liaison C=O (LUMO) est de faible énergie en raison de la grande électronégativité de l'oxygène, elle devient un bon accepteur d'électron. Ainsi, lors de l'approche du nucléophile près de l'atome de carbone, les électrons se déplacent facilement de la HOMO du nucléophile vers la LUMO du carbonyl. L'interaction HOMO-LUMO brise la liaison π et forme une nouvelle liaison σ [100, 101].

• Electronégativité et acido-basicité

L'électronégativité influence par ailleurs le caractère acide de certains composés chimiques. Dans une série de différentes molécules simples, plus l'électronégativité du non métal est importante ($\chi_F > \chi_O > \chi_N > \chi_C$), plus la liaison H-X est polarisée, ce qui rend le proton plus facilement libérable. Le composé présentera donc un caractère plus acide soit un pK_a plus faible (Table 4) [101].

	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
pK_a	48	38	15,7	3,2

Table 4 : Acidité des différentes molécules simples

De la même manière, l'électronégativité a aussi un impact sur le caractère basique de certains composés comme par exemple sur les composés azotés (amine aliphatique, pyridine et nitrile). Dans ce cas, l'électronégativité de l'azote est fonction de l'hybridation (sp^3 : $X_N = 3,68, \%_s = 25$; sp^2 : $X_N = 4,13, \%_s = 33$; sp : $X_N = 5,07, \%_s = 50$). Plus le caractère s est important, plus l'électronégativité de l'azote est élevée, moins l'azote a tendance à partager les électrons de sa paire libre, plus la basicité est faible (Figure 12) [80].

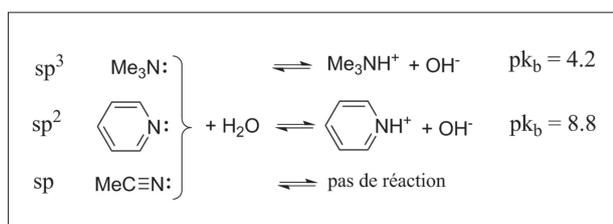


Figure 12 : Influence de l'électronégativité et de l'hybridation sur la basicité des composés azotés (amine aliphatique, pyridine et nitrile)

• Electronégativité et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

L'électronégativité a également un rôle non négligeable dans l'une des techniques de caractérisation les plus puissantes qu'est la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (ou RMN) qui permet d'identifier un composé organique. Les déplacements chimiques de certains signaux dans les spectres RMN sont notamment expliqués par les électronégativités des atomes présents dans la molécule à analyser. Par exemple en RMN proton, plus l'électronégativité de l'hétéroatome présent dans la molécule est élevée, plus les protons portés par le groupement méthyle seront déblindés, c'est-à-dire déplacés vers des valeurs de déplacements chimiques plus élevées (Table 5) [100].

	CH ₃ F	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₃ SiMe ₃
δ (ppm)	4,27	3,50	2,40	0,0

Table 5 : Déplacements chimiques (ppm) de différentes molécules simples

3.3. Les transpositions didactiques du concept d'électronégativité qui s'opèrent dans l'enseignement secondaire et supérieur

Suite à l'analyse des méthodes utilisées dans l'enseignement secondaire et supérieur, les transpositions didactiques (Figure 13) qui s'opèrent lors de l'enseignement du concept d'électronégativité ont pu être décrites. Le **savoir savant** (savoir validé par la communauté scientifique) est transformé en **savoir à enseigner** (savoir décrit par les programmes) qui est lui-même modifié en **savoir enseigné** (savoir transmis par les professeurs) et est finalement converti en **savoir appris** (savoir acquis par les élèves).

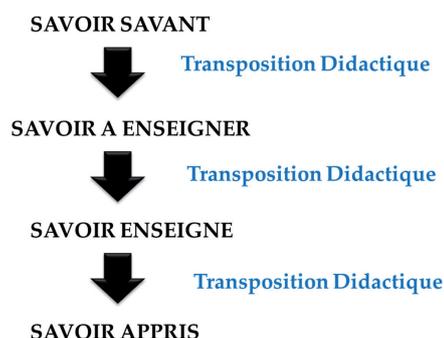


Figure 13 : Transpositions didactiques qui s'effectuent lors de l'enseignement d'un savoir

Le savoir savant est le concept d'électronégativité tel qu'il a été décrit par Pauling. En effet, l'IUPAC qui est l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée définit le concept d'électronégativité comme il a été défini par Pauling dans ses ouvrages portant sur la nature des liaisons chimiques. Dans l'enseignement secondaire, le savoir savant a été énormément modifié pour le transformer en savoir à enseigner. Effectivement, il a été largement simplifié par rapport aux écrits de Pauling et a été exempté de toute considération mathématique (postulat d'additivité) de manière à le rendre plus accessible. En plus, il a été fortement déstructuré puisque les programmes de l'enseignement secondaire du 2^{ème} degré préconisent l'introduction du concept d'électronégativité en lien avec la formation des ions. Or, les travaux de Pauling se basent essentiellement sur des molécules. La transposition didactique du passage du savoir à enseigner au savoir enseigné est très complexe. Certes, il est important que les professeurs se détachent quelque peu de ce qui est dicté dans les programmes pour que chacun d'eux puisse trouver sa propre méthode d'enseignement mais ils ont tendance à prendre beaucoup trop de libertés dans leur manière d'introduire et d'expliquer le concept d'électronégativité. Chacun d'eux en fait sa propre interprétation car ils ont tous des conceptions d'apprentissage différentes et sont soumis à différentes contraintes de travail. Par conséquent, certains professeurs enseignent le concept à partir de la réactivité des atomes métalliques et non métalliques et d'autres directement à partir des liaisons chimiques. Il n'y a donc plus aucune homogénéité ni cohérence dans l'enseignement de ce concept.

Quant à la transposition didactique qui s'effectue entre le savoir enseigné et le savoir appris, elle est généralement tout aussi complexe à réaliser. Le concept d'électronégativité n'est pas perçu par les professeurs comme un concept difficile à expliquer mais en interrogeant les élèves, on constate qu'il est jugé difficile à assimiler. Afin de comprendre la complexité dans l'apprentissage de ce concept, il est nécessaire d'introduire *les conceptions préalables*. La construction du savoir repose toujours sur des conceptions antérieures qu'ont déjà acquises les élèves. Ainsi, avant l'apprentissage de nouvelles connaissances, certains adolescents

se sont déjà construits des représentations de ce qu'est le monde grâce à leur expérience et leur vécu [102]. Ces représentations sont des modèles explicatifs, organisés, simples, logiques qui sont souvent utilisés par analogie mais qui leur permettent d'interpréter leur environnement [103]. Ces représentations initiales ou conceptions préalables ne sont pas inutiles. Au contraire, elles sont nécessaires à l'apprentissage de nouvelles connaissances car elles permettent de déterminer d'une certaine façon les choix des processus didactiques. L'enseignant doit d'abord s'assurer de l'état de connaissance actuel de l'élève et peut éventuellement trouver des stratégies qui amèneront l'élève à abandonner ses conceptions préalables. Toutefois, comme à l'heure actuelle l'apprenant est « maître » de la construction de son savoir, c'est lui qui a la tâche la plus difficile à relever. Il doit pouvoir se trouver en situation de changer de représentation et de s'ouvrir à de nouvelles conceptions du monde et de la nature. Un exemple de conception préalable concernant le concept d'électronégativité est le suivant : beaucoup d'élèves ont tendance à croire que l'électronégativité d'un atome dépend de son nombre de protons. Ils considèrent donc que l'iode (53 protons) est plus électronégatif que le fluor (9 protons). On peut se demander d'où vient cette idée préconçue ? Dès les premiers cours de physique, les élèves apprennent machinalement que deux charges de signes contraires s'attirent alors que deux charges de signes opposés se repoussent. Ils acquièrent donc leurs premières connaissances dans le domaine de la physique et ces connaissances constituent d'une certaine façon des conceptions préalables pour la suite de leur apprentissage. Ainsi, dans l'esprit d'un adolescent, un atome qui possède plus de charge positive (plus de protons) aura tendance à « attirer » plus fortement les électrons, qui sont des charges négatives, qu'un atome pauvre en charge positive. L'existence des conceptions préalables est l'une des explications de la difficulté à transposer le savoir enseigné en savoir appris. Une autre explication réside dans le concept d'électronégativité proprement dit. L'électronégativité est une propriété qui n'est pas visible à l'œil nu, qui n'engendre aucune sensation et qui n'est pas mesurable directement. Elle est, de surcroît, reliée à la notion d'électron qui est elle aussi complexe à assimiler pour les mêmes raisons.

Alors que d'autres propriétés sont assimilées plus facilement car les élèves sont en mesure de les relier à des objets ou à des phénomènes de la vie quotidienne, c'est le cas par exemple de l'acidité qui peut se mesurer à l'aide de papier pH ou d'une électrode. Ce qui permet aux professeurs de réaliser des petites expériences sur le sujet en présence de substances diverses (coca-cola, eau, vinaigre, jus de citron, shampoing, aspirine) et de rendre l'apprentissage plus ludique.

Dans l'enseignement supérieur, les mêmes transpositions didactiques que dans l'enseignement secondaire sont effectuées mais elles ne se réalisent pas de la même façon. Dans l'enseignement supérieur, le savoir savant est un peu moins dénaturé et se rapproche beaucoup plus du savoir enseigné puisque ce sont les académiques eux-mêmes qui organisent les programmes au travers d'un cahier des charges imposé par le département. De plus, ils se réfèrent énormément aux mêmes ouvrages et livres de référence de chimie. Il y a donc une certaine cohérence et homogénéité qui n'existent pas dans l'enseignement secondaire. Par ailleurs, la transposition didactique du savoir enseigné au savoir appris est moins complexe à réaliser. Les connaissances humaines se développent au fur et à mesure du temps et un élève de 14-15 ans ne possède pas les mêmes structures cognitives qu'un étudiant de 18-19 ans [104, 105]. A ce stade, l'adolescent est devenu adulte, il a une plus grande aptitude à l'écoute, à la compréhension et à la mémorisation et est parfaitement capable de faire des raisonnements hypothético-déductifs et d'établir des relations abstraites alors qu'un étudiant de 14-15 ans se situe selon le psychologue Jean Piaget dans le stade des opérations formelles (stade 4) et commence seulement à établir de manière systématique ce genre de relation et de raisonnement [106-108]. Ensuite, les fameuses conceptions préalables citées précédemment ne sont à ce stade plus empiriques. L'étudiant a dès lors pu remplacer ses représentations initiales par des connaissances solides et concrètes en chimie. Il a pris, par exemple, connaissance du modèle de Schrödinger et conçoit donc la notion d'orbitale et de densité électronique. Ce qui contribue certainement à une meilleure compréhension du concept d'électronégativité.

4. Conclusions générales

Pour résumer l'approche historique, l'idée d'*affinité* remontait déjà à l'Antiquité alors que le concept a plutôt émergé vers le XVII^{ème} siècle, notamment dans les travaux du célèbre scientifique Isaac Newton. Ce n'est qu'à l'aube du XVIII^{ème} siècle que le concept d'affinité chimique proprement dit est apparu et ce grâce aux faiseurs de « Tables d'affinité » qui se sont énormément inspirés des travaux portant sur la gravitation universelle. Ces « Tables d'affinité » ont été les premiers outils de la chimie des réactions et sont d'une certaine manière les « ancêtres » de nos actuelles échelles d'électronégativité. D'autres scientifiques tels que Guyton de Morveau, Macquer, Fourcroy, Berthollet et Avogadro ont également contribué à l'amélioration du concept d'affinité chimique mais c'est sa définition mathématique donnée par De Donder dans le premier quart du XX^{ème} siècle qui a mis un point final à son évolution. Actuellement, l'affinité chimique est un concept scientifique bien défini, représenté par une grandeur thermodynamique mesurable et qui permet de prévoir le sens de l'évolution d'une réaction. Le concept d'affinité chimique est considéré comme un « pré-concept » à la notion d'électronégativité puisqu'il a émergé dans le langage de la chimie avant ce dernier et que les nombreuses études portées sur l'affinité chimique ont conduit involontairement les chimistes à s'intéresser à l'électrochimie et à étudier la nature électrique des composés. C'est ainsi qu'au XIX^{ème} siècle est né le concept d'électronégativité au travers de la théorie dualistique de Berzelius.

Dès le XX^{ème} siècle, ce concept a pris un nouvel essor de par l'émergence de la mécanique quantique qui a permis à la communauté scientifique d'acquérir les connaissances modernes sur la structure électronique et électrique de l'atome. Le chimiste et physicien à l'origine de ce renouveau est le célèbre Linus Pauling qui a radicalement marqué la séparation entre le concept d'affinité chimique (affinité d'un atome pour un autre atome) et le concept d'électronégativité (affinité d'un atome pour un électron). Il a été le premier à fournir une échelle d'électronégativité quantitative, suivi par d'autres scientifiques à la même époque tels que Mulliken, Sanderson ou Allred et Rochow. Le concept d'électronégativité a considérablement évolué au cours de l'histoire des sciences mais il a également évolué dans l'enseignement. Dans un

premier temps, il a été introduit en lien avec les systèmes d'oxydoréduction puis avec la formation des ions (via la réactivité des éléments métalliques et non métalliques) et enfin, à partir de la nature de la liaison chimique. Dans les années 1970, aucune définition de l'électronégativité n'apparaissait clairement dans les manuels scolaires et, ce n'est que plus tard que sa définition a été évoquée. Le concept d'électronégativité est reconnu comme un concept indispensable au chimiste, qu'il soit chercheur, enseignant ou étudiant vu qu'il a été développé dans le but de comprendre, de prévoir et d'expliquer toute une série de phénomènes comme la polarité dans les liaisons chimiques, la réactivité en chimie organique, les propriétés acide-base et d'oxydoréduction des composés mais aussi les déplacements chimiques en spectroscopie de résonance nucléaire magnétique, infrarouge ou Raman. Vu l'utilité et l'importance de ce concept, des méthodes et des situations d'apprentissage qui soient de véritables outils pédagogiques efficaces doivent être mises en place. D'autant plus que plusieurs failles dans l'enseignement du concept d'électronégativité ont été détectées : d'une part, deux méthodes d'enseignement distinctes ont été relevées et d'autre part, des définitions et symboles différents ont été observés, ce qui provoque inévitablement de la confusion. Par contre, les professeurs de l'enseignement supérieur utilisent des méthodes d'apprentissage similaires entre elles et les définitions sont en général beaucoup plus homogènes puisqu'elles décrivent toutes l'électronégativité comme une propriété de l'atome dans un édifice moléculaire. L'apprentissage du concept d'électronégativité part donc essentiellement de la définition de Pauling mais celle de Mulliken est parfois préférée car elle a l'avantage de s'appliquer aussi bien aux atomes, aux groupes d'atomes ou aux molécules. L'historique a également montré l'existence de nombreuses interprétations et définitions de l'électronégativité au cours du XX^{ème} siècle et du début du XXI^{ème} siècle. Cette pluralité peut évidemment poser problème aux étudiants comme aux enseignants car elle a des retombées sur la façon dont le concept est assimilé mais elle ne remet en aucun cas en cause la validité du concept étant donné que les différents modèles d'électronégativité sont tous corrects en fonction de l'application voulue ou de la propriété étudiée ; il est donc au contraire intéressant pour un chimiste chercheur de disposer de cette diversité.

5. Remerciements

L'auteur tient à remercier tout particulièrement Benoît Champagne pour l'intérêt porté à son travail et pour lui avoir donné l'opportunité de le publier dans cette revue ; Bernard Mahieu pour avoir également cru en cet article ainsi que pour sa relecture finale ; Brigitte Van Tiggelen, docteur en sciences et historienne, qui a été d'une aide très précieuse par sa lecture critique du manuscrit et les nombreuses améliorations qu'elle y a apportées. Par la même occasion, l'auteur témoigne sa gratitude à Bertrand Hespel pour ses commentaires constructifs et remercie les professeurs W.B Jensen et H.O Pritchard pour avoir autorisé la reproduction de leurs figures.

Références

- [1] L. Pauling, The nature of the chemical bond. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms, *Journal of the American Chemical Society*, 54 (1932) 3570-3582.
- [2] B. Jarrosson, Invitation à la philosophie des sciences, (1992) 234.
- [3] I. Asimov, A short history of chemistry, (1965) 429.
- [4] O. Lafont, D'Aristote à Lavoisier: les étapes de la naissance d'une science, (1994) 144.
- [5] J. Rosmorduc, Une histoire de la physique et de la chimie de Thalès à Einstein, Vol. 47 (1985) 254.
- [6] V. Bernard, Evolution de la pensée chimique : des philosophes grecs aux débuts des temps modernes, *BupDoc*, n°573 (1975) 835-847.
- [7] A. Laugier, De l'alchimie de l'antiquité à la chimie moderne, *BupDoc*, n°756 (1993) 1095-1116.
- [8] B. Bensaude-Vincent, I. Stengers, *Histoire de la chimie*, (2013) 360.
- [9] I. Newton, *Opticks: or a treatise of the reflexions, refractions, inflexions and colours of light*, (1704).
- [10] B.J.T. Dobbs, The foundations of Newton's alchemy, (1983) 301.
- [11] R.S. Westfall, *Never at rest: a biography of Isaac Newton*, (1983) 910.
- [12] G.D. Goehring, Isaac Newton's theory of matter. A program for chemistry, *Journal of Chemical Education*, 53 (1976) 423.
- [13] B. Vidal, *Histoire des Sciences. L'atomisme : Des atomes crochus aux ondes - corpuscules*, Le Bup-Doc, n°609 (1978) 343-356.
- [14] L. Réau, *L'Europe française au siècle des Lumières*, (1971) 434.
- [15] C. Viel, L'influence de Pierre Joseph Macquer sur les chimistes français de son temps, *BupDoc*, n°746 (1992) 1111-1132.
- [16] F. Aftalion, *Histoire de la chimie*, (1988) 384.
- [17] M. Goupil, Du flou au clair?: histoire de l'affinité chimique de Cardan à Prigogine, (1991) 348.
- [18] B. Joly, Etienne-François Geoffroy, entre la Royal Society et l'Académie royale des sciences: ni Newton, ni Descartes, *Methodos. Savoirs et textes*, (2012).
- [19] P. Dorveaux, Apothicaires membres de l'Académie Royale des Sciences: IV. Gilles-François Boulduc; V. Etienne-François Geoffroy, *Revue d'histoire de la pharmacie*, Vol. 19 (1931) 113-126.
- [20] R. Marcard, *Petite histoire de la chimie et de l'alchimie*, (1938) 236.
- [21] B.B. Vincent, *Lavoisier: mémoires d'une révolution*, (1993) 469.
- [22] H.M. Leicester, H.S. Klickstein, *A Source Book in Chemistry*, 1400-1900, 1 (1951).
- [23] M. Padeloup, A. Laugier, Le concept de réaction chimique en gestation: entre les affinités électives et l'attraction universelle, (1994).
- [24] T. Bergman, *Traité des affinités chimiques, ou Attractions électives*, (1788).
- [25] W.A. Smeaton, Torbern Olof Bergman: from natural history to quantitative chemistry, *Endeavour*, 8 (1984) 71-74.
- [26] www.decitre.fr/media/pdf/feuilleter/9/7/8/2/7/5/9/8/9782759803491.pdf.
- [27] A. Dumon, R. Luft, Naissance de la chimie structurale, *EDP sciences*, (2008) 252.

- [28] C. Viel, Le Dictionnaire de chimie de Pierre-Joseph Macquer, premier en date des dictionnaires de chimie. Importance et éditions successives, *Revue d'histoire de la pharmacie*, 92 (2004) 261-276.
- [29] P. Macquer, *Elements of the Theory and Practice of Chemistry*, Vol. 1 (1764) 12.
- [30] A.M. Duncan, Some theoretical aspects of eighteenth-century tables of affinity—I, *Annals of Science*, 18 (1962) 177-194.
- [31] P.J. Macquer, *Elements de chimie-théorique*, (1753).
- [32] W. Smeaton, The contributions of P.-J. Macquer, TO Bergman and LB Guyton de Morveau to the reform of chemical nomenclature, *Annals of Science*, 10 (1954) 87-106.
- [33] A. Fourcroy, *Elements of Chemistry and Natural History* Elliot and Kay : London Vol. 1 (1790) 43-45 and 52-56.
- [34] G. Borvon, 1789, dans Le Laboratoire de Lavoisier, *Le Bup-Doc*, n°720 (1990) 39-55
- [35] W.B. Jensen, Logic, History, and the Teaching of Chemistry: Part III. One Chemical Revolution or Three?, *Journal of Chemical Education*, 75 (1998) 961.
- [36] D. Fauque, Lavoisier et la naissance de la chimie moderne, (2003) 230.
- [37] A.-C. Thibaudeau, Le consulat et l'Empire, ou Histoire de la France et de Napoléon Bonaparte de 1799 à 1815, Vol. 3 (1835) 536.
- [38] C.-L. Berthollet, *Essai de statique chimique*, Vol. 2 (1803) 566.
- [39] C.-L. Berthollet, *Essai de statique chimique*, 2 (1803).
- [40] P. Scharlin, R. Battino, The voltaic pile: A stimulating general chemistry experiment, *Journal of chemical education*, 68 (1991) 665.
- [41] P. Bianco, De la Pile de Volta a la Conquete de l'Espace Deux Siecles d'Electrochimie (1799–1999), *Annales de Chimie Science des Matériaux*, Vol. 25 (2000) 266.
- [42] J. Rosmorduc, Aperçu sur l'histoire de l'électricité et du magnétisme, *Le Bup-Doc*, n°696 (1987) 815-832.
- [43] M. Ciardi, Amedeo Avogadro's concept of the atom: Some new remarks, *Ambix*, 48 (2001) 17-24.
- [44] A. Avogadro, Idées sur l'acidité et l'alcalinité, *Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts*, Tome, 69 (1809) 142-148.
- [45] J. Chen, Theory and applications of fluctuating-charge models, (2009) 236.
- [46] W.B. Jensen, Electronegativity from Avogadro to Pauling: Part I. Origins of the Electronegativity Concept, *Journal of chemical education*, 73 (1996) 11.
- [47] J. Wisniak, Jöns Jacob Berzelius a guide to the perplexed chemist, *The Chemical Educator*, 5 (2000) 343-350.
- [48] B. Bensaude, La naissance de deux théories chimiques, *Union des Professeurs de Physique et de Chimie (Bup)*, N°619 (1979) 377-382.
- [49] G. Lévy, Evolution du concept d'électronégativité, *BupDoc*, n°688 (1986) 1473-1489.
- [50] W.G. Palmer, A History of the Concept of Valency to 1930, (2010) 188.
- [51] H. Kubbinga, L'Histoire du concept de molécule, Vol. 3 (2001) 499.
- [52] C.A. Russell, The electrochemical theory of Berzelius: Part II. An electrochemical view of matter, *Annals of science*, 19 (1963) 127-145.
- [53] L.R. Murphy, T.L. Meek, A.L. Allred, L.C. Allen, Evaluation and test of Pauling's electronegativity scale, *The Journal of Physical Chemistry A*, 104 (2000) 5867-5871.
- [54] J.J. Berzelius, *Lehrbuch der chemie*, 4th ed, Vol. 5 (1856) 1266.
- [55] A. Haghi, *Modern Trends in Chemistry and Chemical Engineering*, (2011) 167.
- [56] W.B. Jensen, Electronegativity from Avogadro to Pauling: Part II. Late Nineteenth- and Early Twentieth-Century Developments, *Journal of chemical education*, 80 (2003) 279.
- [57] C. Demilt, Auguste Laurent—Guide and inspiration of Gerhardt, *Journal of Chemical Education*, Vol. 28 (1951) 198.
- [58] L. Meyer, *Modern Theories of Chemistry*, Longmans, Green & Co: London, (1888) 146-150, 349-350, 511-564.
- [59] C. Gruber, P.-A. Martin, De l'atome antique à l'atome quantique, (2013) 325.
- [60] R. Abegg, G. Bodländer, Electro-affinity as a Basis for the Systematization of Inorganic Compounds, *Journal of the American Chemical Society*, (1906) 220-228.
- [61] W.B. Jensen, Abegg, Lewis, Langmuir, and the octet rule, *Journal of Chemical Education*, 61 (1984) 191.
- [62] F. Bourion, L'affinité chimique, *Le Bup-Doc*, n°186 (1925) 13.
- [63] H. Gié, L'affinité chimique, *Le Bup-Doc*, n°508 (1968) 9.
- [64] I. Prigogine, Le domaine de validité de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, *Physica*, 15 (1949) 272-284.
- [65] P. Van Rysselberghe, Reaction rates and affinities, *The Journal of Chemical Physics*, 29 (1958) 640-642.
- [66] J.-L. Basdevant, J. Dalibard, M. Joffré, *Mécanique quantique*, (2002).
- [67] C. Piron, *Mécanique quantique: Bases et applications*, (1998).
- [68] L. Pauling, The nature of the chemical bond—1992, *Journal of Chemical Education*, 69 (1992) 519.
- [69] A. Allred, E.G. Rochow, A scale of electronegativity based on electrostatic force, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 5 (1958) 264-268.
- [70] W.B. Jensen, The quantification of electronegativity: Some precursors, *Journal of Chemical Education*, 89 (2011) 94-96.
- [71] L. Pauling, The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry, 18 (1960) 644.
- [72] M.R. Leach, Concerning electronegativity as a basic elemental property and why the periodic table is usually represented in its medium form, *Foundations of Chemistry*, 15 (2013) 13-29.
- [73] S.J. Blanksby, G.B. Ellison, Bond dissociation energies of organic molecules, *Accounts of Chemical Research*, 36 (2003) 255-263.
- [74] D.R. Reed, S.R. Kass, Experimental determination of the α and β C—H bond dissociation energies in naphthalene, *Journal of mass spectrometry*, 35 (2000) 534-539.
- [75] A. Allred, Electronegativity values from thermochemical data, *Journal of inorganic and nuclear chemistry*, 17 (1961) 215-221.
- [76] H. Pritchard, H. Skinner, The concept of electronegativity, *Chemical Reviews*, 55 (1955) 745-786.
- [77] D.C. Ghosh, T. Chakraborty, Gordy's electrostatic scale of electronegativity revisited, *Journal of Molecular Structure*, 906 (2009) 87-93.
- [78] D.R. Herrick, Connecting Pauling and Mulliken Electronegativities, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1 (2005) 255-260.
- [79] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry* (2002) 972.
- [80] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, O.K. Medhi, *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, (2006) 808.
- [81] R.P. Iczkowski, J.L. Margrave, Electronegativity, *Journal of the American Chemical Society*, 83 (1961) 3547-3551.
- [82] R. Sanderson, Electronegativities in inorganic chemistry, *Journal of Chemical Education*, 29 (1952) 539.
- [83] R. Madan, S. Prakash, *Modern inorganic chemistry*, (1987).
- [84] L.C. Allen, Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms, *Journal of the American Chemical Society*, 111 (1989) 9003-9014.
- [85] S.G. Bratsch, Revised Mulliken electronegativities: II. Applications and limitations, *Journal of Chemical Education*, 65 (1988) 223.
- [86] R. Sanderson, *Principles of electronegativity Part I. General nature*, *Journal of Chemical Education*, 65 (1988) 112.
- [87] D.F. Shriver, M.P.W. Atkins, *Chimie inorganique*, (2001).
- [88] M.L. Willems, J. , *Chimie* 3, (1970).
- [89] A.I.C. André Delaruelle, *Chimie minérale*, (1978).
- [90] P. Piron, H. Bordet, C. Martin, *Chimie: science expérimentale: 4e, sciences 4 périodes*, (1997).
- [91] P. Piron, Van Elsuwe, R., Bordet, H., Castin, D., *Chimie* 3 e/4 e, (2002).
- [92] C. Française, *Enseignement Secondaire Général et Technique de Transition du Deuxième Degré. Programme D'étude du Cours de Chimie*, Ministère de la Communauté Française, Administration Générale de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique, (2001).
- [93] P. Hiberty, N.T. Anh, *Introduction à la chimie quantique*, (2008).
- [94] J. Wouters, *Concentré de Chimie*, (2014) 398.
- [95] E.B.G. Donald McQuarrie, Peter A. Rock, *Chimie générale*, (2012).
- [96] P.W. Atkins, L. Jones, *Principes de chimie*, (2014) 1120.
- [97] T.G. Solomons, C.B. Fryhle, N. Voyer, T. Joubarne, N. Liao, A. Royal, *Chimie organique*, (2000) 1184.
- [98] M. Griffé, *Chimie*, (1998) 547.
- [99] R.G. Pearson, Electronegativity scales, *Accounts of Chemical Research*, 23 (1990) 1-2.
- [100] J. Clayden, S. Warren, N. Greeves, P. Wothers, *Chimie organique*, (2002).
- [101] T.G. Solomons, C.B. Fryhle, N. Voyer, T. Joubarne, N. Liao, A. Royal, *Chimie organique*, (2000).
- [102] A. Giordan, Y. Girault, P. Clément, *Conceptions et connaissances*, (1994) 319.
- [103] A. Giordan, G. De Vecchi, Les origines du savoir: des conceptions des apprenants aux concepts scientifiques, (1987) 212.
- [104] J.-M. Dolle, *Pour comprendre Jean Piaget*, Vol. 11 (1974) 227.
- [105] H. Aebli, *Didactique psychologique: application à la didactique de la psychologie de Jean Piaget*, (1951) 163.
- [106] J. Piaget, A. Nicolas, *Jean Piaget*, (1976).
- [107] J. Piaget, Le langage et la pensée du point de vue génétique, *Acta Psychologica*, 10 (1954) 51-60.
- [108] R.S. Siegler, *Enfant et raisonnement: le développement cognitif de l'enfant*, (2001).