

Sur l'article de R. J. Gillespie concernant la prévision de la géométrie moléculaire

Paris, le 8 octobre 1973

Monsieur le Rédacteur en Chef,

Dans le numéro 4 de L'Actualité Chimique, M. Gillespie présente un certain nombre de règles permettant, selon lui, de prédire la forme des molécules et déclare que sa théorie, dite « V.S.E.P.R. », est supérieure à celles actuellement en usage. Nous ne discuterons pas ici des exemples auxquels il est fait appel pour étayer cette affirmation, ni des contre-exemples qui ont été signalés par ailleurs; nous renvoyons pour cela aux deux articles suivants: L. S. Bartell, J. Chem. Educ., 1968, 45, 754; R. S. Drago, J. Chem. Educ., 1973, 50, 244. Mais nous voudrions faire remarquer que la description des molécules ainsi obtenue n'est pas conceptuellement différente de celles que fournissent des méthodes plus classiques, telle la théorie de l'hybridation de Pauling, à condition d'en appliquer les principes jusqu'au bout.

La prédiction des structures moléculaires à l'aide de la théorie de l'hybridation se fait en deux étapes: la première consiste à « préparer » l'atome central de façon à ce que ses orbitales puissent former des liaisons aussi localisées que possible avec celles de ses voisins; la seconde est l'emploi d'un critère énergétique disant que la conformation la plus stable est réalisée quand l'énergie du système de liaisons ainsi formées est minimale. Pour assurer cette minimisation, on fait appel soit à des raisonnements qualitatifs, soit à des calculs quantiques, approchés ou rigoureux. Le principe du recouvrement maximum, souvent utilisé comme argument qualitatif, est plus souple que ne le voudrait l'image d'hybrides pointant exactement l'une vers l'autre, d'où la possibilité de traiter des molécules à cycle tendu ou à paires libres: G. Del Re, Theoret. Chim. Acta, 1963, 1, 188; 1966, 6, 36. Quant à l'évaluation de l'énergie, la tendance actuelle est d'employer des méthodes de calcul non empiriques « ab initio », mais l'approximation du couplage parfait, « perfect pairing » utilisée anciennement associait déjà l'existence d'une conformation privilégiée à l'interaction des électrons appartenant à des paires différentes.

Le mode d'emploi de la théorie V.S.E.P.R. comprend aussi deux étapes. Dans la première, on dispose autour de l'atome central un certain nombre de points sur une

sphère selon un principe de répulsion maximum, lesquels simulent des orbitales porteurs de paires d'électrons (cf. Gillespie, *Actualité Chimique*, page 28). Or, une telle opération peut être identifiée à l'application d'une transformation unitaire sur la fonction d'onde, de manière à faire apparaître des orbitales de liaison localisées : W. England, L. S. Salmon et K. Ruedenberg, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 1971, 23, 31. Dans la seconde étape, on invoque un principe énergétique selon lequel l'énergie d'interaction de deux doublets d'électrons dépend de leur nature (paires libres ou doublets de liaison), et ce point joue un rôle essentiel dans la théorie V.S.E.P.R. car c'est lui qui en assure les succès dans le domaine des variations angulaires de géométrie.

On peut sans doute accepter le principe d'une classification des interactions entre doublets d'électrons, mais celui-ci s'appliquerait tout aussi bien à un système de liaisons localisées construit à partir d'orbitales hybrides. Par ailleurs, il est maintenant bien établi que la description d'une molécule par un modèle de liaisons localisées peut être remplacée par une description délocalisée équivalente, et ceci est également vrai d'un modèle où les paires d'électrons sont figurées par des boules rigides : H. B. Thomson,

Inorg. Chem., 1968, 7, 605. La preuve est ainsi faite, selon nous, de l'isomorphisme des différentes théories, en tant que description qualitative de la structure électronique et géométrique des molécules.

Enfin, nous nous permettons de dire que, contrairement à ce que pense M. Gillespie, la structure de la molécule d'eau n'est pas « un problème que les chimistes théoriciens avec l'aide des plus gros ordinateurs n'ont pas encore résolu ». Voici les résultats d'un calcul non empirique récent dû à P. Pulay, *Mol. Phys.*, 1971, 21, 329 :

$$r_{\text{O-H}} = 0,963 \text{ \AA} \text{ (exp. } 0,9572\text{)}; \widehat{\text{HOH}} = 103,7^\circ \text{ (exp. } 104,52^\circ\text{)}.$$

Il existe bien d'autres données sur l'eau que les calculs de chimie quantique ont pu prédire ou reproduire avec une bonne précision ; on consultera pour cela D. Neumann et J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, 2056, ainsi que K. Thomsen et P. Swanstrom, *J. Mol. Phys.*, 1973, 26, 751.

G. Berthier J. Serre
Directeur de recherches et Professeur
C.N.R.S. à l'E.N.S.J.F.