

Opposition et complémentarité des notions d'orbitales moléculaires localisées et délocalisées Quelques aspects pédagogiques

par Roland Lissillour

(Université de Rennes, U.E.R. Structure et propriétés de la matière, Laboratoire de chimie théorique, 148 Av. du Général Leclerc, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cedex).

L'enseignement de la théorie de la liaison chimique pose de nombreux problèmes dans les cours d'initiation. La plupart des ouvrages, traitant de la question, restent souvent confus et il n'est pas toujours aisé de déceler à quel niveau d'approximation se placent les auteurs. La notion d'hybridation, par exemple, n'a pas exactement le même sens dans le cadre des orbitales moléculaires localisées que dans celui des orbitales délocalisées ; l'interprétation des diagrammes d'énergie ne peut se faire de la même façon dans les deux cas... On tente, dans ce qui suit, d'exprimer le plus clairement possible les difficultés pédagogiques de l'exposé et d'en présenter une solution.

Localisation, délocalisation ? Le problème est bien connu des chimistes théoriciens. L'intérêt porté aux séminaires internationaux organisés ces dernières années au C.M.O.A. (1, 2) montre bien que la question ne cesse de passionner le chercheur. Mais, sur le plan pédagogique, les différents aspects de ces deux modes de description ne sont pas toujours bien définis dans les ouvrages d'initiation à la théorie de la liaison chimique. Ainsi voit-on souvent l'étudiant confronté, dans un premier cours, à la notion d'hybridation sp^3 du carbone qui lui confirme clairement la structure tétraédrique du méthane ; puis, dans un cours supérieur, on lui montre d'une façon toute aussi limpide que le méthane tétraédrique doit se plier aux lois du groupe T_d qui interdit, a priori, la formation d'hybrides sp^3 . Il a subi deux langages, apparemment contradictoires, et le plus souvent il risque d'être seul à essayer de faire lui-même la synthèse sinon le bilan de l'enseignement reçu. Cette même notion d'hybridation vient au secours de la plupart des auteurs pour expliquer (?) une inversion de certains niveaux d'énergie d'orbitales moléculaires (OM) des molécules diatomiques. Ces diagrammes d'orbitales moléculaires délocalisées sont aussi utilisés pour les molécules plus importantes conjointement ou en préface de considération d'hybridation à tel point qu'il n'est guère possible qu'un lecteur débutant puisse en retirer un quelconque profit. On peut éviter ce débat si, ignorant la notion d'orbitale, on traite la fonction polyélectronique dans son ensemble comme fonction propre de l'opérateur Hamiltonien total et des opérateurs de symétrie de la molécule. Mais, cette solution n'est pas à la portée d'un étudiant de propédeutique et si elle peut satisfaire le théoricien, elle conduit à des interprétations peu claires aux yeux de l'expérimentateur éventuellement intéressé aux résultats de la chimie théorique.

Aussi, nous nous proposons de rappeler brièvement le double aspect du problème tout en essayant d'en définir quelques notions pédagogiques d'exposé.

1. Liaison localisée et hybridation des orbitales atomiques (OA)

1. a. Recouvrement maximum des OA et nécessité d'hybridation

Si, dans le cas de la covalence, on admet qu'une liaison est la conséquence de la présence simultanée de deux électrons dans un certain volume compris entre les deux atomes concernés, il est facile d'introduire la notion de recouvrement maximum des OA qui décrivent l'un et l'autre électron. Cette notion étant admise, la connaissance de la forme géométrique des OA * (ns , np ...) décrivant les diffé-

* Il s'agit, bien sûr, non pas de la fonction mathématique « orbitale » mais du volume renfermant une certaine probabilité de présence de l'électron, calculée à partir de cette orbitale. Cet abus de langage est classique - encore faut-il le préciser.

rents électrons de liaison permet de prévoir, a priori, les géométries moléculaires qui conduisent à ce recouvrement maximum. On aboutit ainsi à un angle de 90° pour l'angle HOH de la molécule d'eau et à une géométrie irréaliste du méthane.

Cet échec peut s'expliquer par le fait que l'on a transposé directement les solutions atomiques dans le problème moléculaire. Il faut donc envisager différents états de liaison ou états d'hybridation où «l'atome est préparé de façon à ce que ses orbitales puissent former des liaisons aussi localisées que possible avec celles de ses voisins» (3). La conséquence en sera une nouvelle définition des OA, combinaisons linéaires des précédentes, ce changement de base pouvant d'ailleurs se justifier mathématiquement selon le théorème : toute combinaison linéaire de fonctions propres dégénérées (d'un opérateur linéaire) est encore fonction propre du problème avec la même valeur propre. C'est dire que si les OA de base sont d'énergies voisines, toute combinaison linéaire est encore solution du problème avec la même énergie, mais qu'il est tout de même nécessaire que les énergies soient voisines. En fait, ces nouvelles OA hybridées ne seront pas fonctions propres du même opérateur que les fonctions dont elles sont combinaisons linéaires mais s'en rapprocheront d'autant plus que les énergies des OA de départ seront plus voisines. En quelque sorte la «préparation de l'atome» sera d'autant plus facile que l'on «mélanger» des orbitales correspondant à des niveaux énergétiquement voisins. Il est alors commode de négliger les différences.

On peut alors introduire les nouvelles OA hybridées et les géométries qu'elles engendrent selon le degré d'hybridation sp , sp^2 ou sp^3 (pour ne citer que celles-là). Le tableau 1 résume les résultats obtenus dans le cas d'hybridations symétriques (OA hybrides équivalentes) pour la forme géométrique des différentes densités de probabilité calculées à partir de ces différentes OA. (Le signe se rapporte aux fonctions orbitales elles-mêmes).

Tableau 1.
Différents types d'hybridation.

type d'hybridation	forme mathématique	axes de révolution des hybrides
sp digonale	$di_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(ns + np_{\Delta_i})$ $i = 1, 2$	180° Δ_2 — Δ_1
sp^2 trigonale	$tr_i = \frac{1}{\sqrt{3}}(ns + \sqrt{2} np_{\Delta_i})$ $i = 1, 2, 3$	120° Δ_2 Δ_1 Δ_3
sp^3 tétraédrique	$te_i = \frac{1}{2}(ns + \sqrt{3} np_{\Delta_i})$ $i = 1, \dots, 4$	109°28' Δ_1 Δ_2 Δ_3 Δ_4

1. b. Recouvrement σ ou π . Liaison σ ou π .

Configuration électronique selon les différents états d'hybridation.

On peut définir, a priori, deux types de recouvrement des OA :

- un recouvrement axial contenant l'axe interatomique A-B ou recouvrement σ ,
- un recouvrement latéral qui ne contient pas l'axe A-B ou recouvrement π .

La forme géométrique des orbitales hybrides augmente fortement la densité de probabilité dans une direction. Ainsi, le recouvrement entre deux OA hybridées sera plus important que celui initialement prévu à partir de simples OA, et pourra donner lieu à un fort recouvrement σ . Une fois ce premier recouvrement réalisé, il ne reste de

possibilité de recouvrement latéral, de moindre importance, (Figure 1) qu'entre les OA non hybridées.

Cette distinction permet de différencier les électrons célibataires de valence σ ou π selon qu'ils sont décrits par une OA hybridée (ou σ) ou par une OA pure (ou π). Ces deux «types» d'électrons peuvent

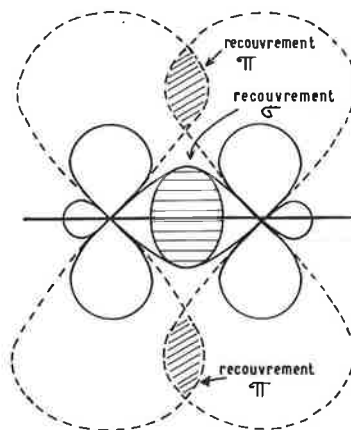


Figure 1.

Recouvrement σ et π (les traits pleins figurent les zones à plus forte densité de probabilité que les traits pointillés).

Tableau 2.

Configurations électroniques pour les différents états d'hybridation.

${}_6\text{C}$ ($1s^2$) $2s^2$ $2p^2$	N_σ	N_π
sp di_1^1 di_2^1 $2p_x^1$ $2p_y^1$	2	2
sp^2 tr_1^1 tr_2^1 tr_3^1 $2p_z^1$	3	1
sp^3 te_1^1 te_2^1 te_3^1 te_4^1	4	0

${}_7\text{N}$ ($1s^2$) $2s^2$ $2p^3$	N_σ	N_π
sp di_1^2 di_2^1 $2p_x^1$ $2p_y^1$	1	2
di_1^1 di_2^2 $2p_x^2$ $2p_y^1$	2	1
sp^2 tr_1^2 tr_2^1 tr_3^1 $2p_z^1$	2	1
tr_1^1 tr_2^2 tr_3^2 $2p_z^2$	3	0
sp^3 te_1^2 te_2^1 te_3^1 te_4^1	3	0

${}_8\text{O}$ ($1s^2$) $2s^2$ $2p^4$	N_σ	N_π
sp $(di_1^2$ di_2^2 $2p_x^1$ $2p_y^1$)	0	2
di_1^1 di_2^3 $2p_x^3$ $2p_y^2$	2	0
di_1^2 di_2^1 $2p_x^2$ $2p_y^1$	1	1
sp^2 tr_1^2 tr_2^2 tr_3^1 $2p_z^1$	1	1
tr_1^2 tr_2^1 tr_3^2 $2p_z^2$	2	0
sp^3 te_1^2 te_2^2 te_3^1 te_4^1	2	0

alors «participer» à des liaisons σ ou π selon que le recouvrement des OA concernées sera de type σ ou π . Il est alors possible d'écrire la configuration électronique d'un atome dans ses différents états d'hybridation et de prévoir, a priori, le nombre de liaisons σ ou π auxquelles il peut participer. Nous donnons dans le tableau 2 les exemples * du carbone, de l'azote, de l'oxygène.

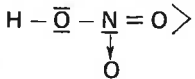
Pour le carbone, problème à 4 électrons célibataires, on voit que chaque mode d'hybridation mène à une possibilité de liaison différente. La présence de doublets pour N et O conduit à proposer plusieurs solutions pour un même type d'hybridation, la description de ces doublets par une OA hybridée ou non permettant d'interpréter le schéma de liaison covalente dative. Enfin, la première solution trouvée pour l'oxygène sp n'est, bien sûr, qu'une hypothèse d'école qui conduirait à envisager deux liaisons π en l'absence de toute liaison σ .

1. c. Hybridation et géométrie moléculaire

L'établissement des tableaux précédents, lié à ce que l'on connaît d'une chimie plus classique (formule de Lewis, doublet de liaison, règle de l'octet...) va permettre d'atteindre les géométries moléculaires. Ainsi, pour le méthane où il est nécessaire de prévoir 4 électrons σ pour le carbone, la seule hybridation possible est sp^3 ce qui implique un méthane tétraédrique. L'exemple est trivial car le tétraèdre est ici la seule distribution spatiale logique, mais la cohérence entre géométrie expérimentale et théorique déduite de simples notions d'hybridation peut s'étendre à des systèmes plus complexes. Ainsi, la molécule $H-C\equiv N$ ne peut qu'être linéaire car le carbone central doit participer aux liaisons, pour 2 électrons σ et 2 électrons π ce qui nécessite une hybridation sp de ses orbitales.

● La molécule d'eau $H-O-H$ ou l'oxygène (2 électrons σ , 2 doublets non liants) peut être hybridé en sp , sp^2 ou sp^3 . Il faut alors donner un rôle physique (d'interaction électrostatique) aux doublets non liants vis-à-vis des doublets de liaison et la solution énergétique la plus favorable, de moindre interaction, conduit à choisir sp^3 . L'hybridation n'étant pas symétrique (les 4 hybrides, deux à deux, ne jouant pas le même rôle) l'angle théorique $H\ddot{O}H$ doit être voisin de 109° bien que différent.

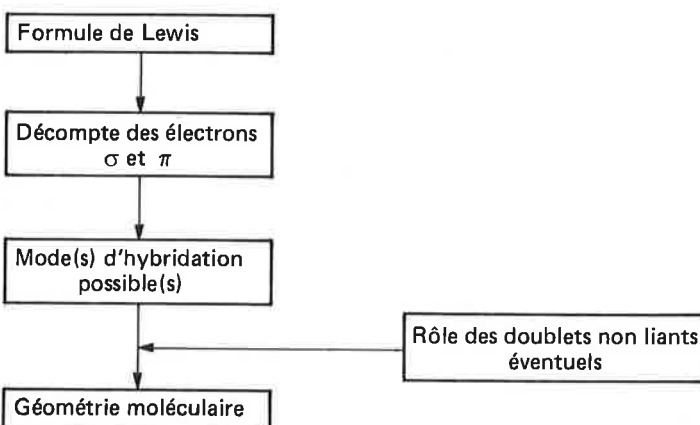
● La formule de Lewis de l'acide nitrique



où l'azote se trouve doublement lié avec un oxygène, simplement lié au second et forme une liaison dative avec le troisième, conduit nécessairement à une hybridation sp^2 de l'azote, le doublet étant décrit par l'une des OA hybridées. Un tel mode d'hybridation prévoit que les quatre atomes principaux sont dans un même plan et que les angles $\ddot{O}N\ddot{O}$ sont voisins de 120° (expérimentalement 138° et 111°).

En résumé, la géométrie moléculaire peut se déduire de la notion d'hybridation selon l'organigramme suivant :

Tableau 3



* Les OA hybridées supposées de même énergie que les OA ns , np de base, il faut appliquer la règle de Hundt.

2. Orbitales moléculaires (OM) localisées et hybridation

2. a. Généralités

Si l'on veut décrire la liaison entre deux centres en langage d'orbitale, il suffit de pouvoir exprimer la probabilité de présence électronique au travers du carré $|\Phi|^2$ d'une fonction moléculaire Φ . En s'appuyant sur les résultats de l'atome, une telle fonction ou orbitale moléculaire (OM) se conçoit naturellement comme combinaison linéaire d'OA. φ_A et φ_B centrés respectivement sur les atomes A et B :

$$\Phi = C_A \varphi_A + C_B \varphi_B$$

Un simple calcul de variation appliqué à l'énergie de cette OM détermine les coefficients C_A et C_B et conduit à deux solutions relativement à une OM liante Φ d'énergie plus stable (que celles des OA de base) et à une OM Φ^* antiliante d'énergie plus élevée. Ces résultats sont résumés dans la figure 2.

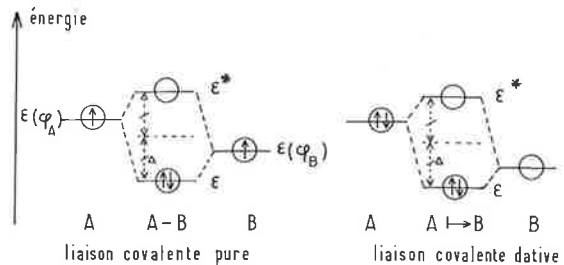


Figure 2.

Diagramme d'énergie d'OM pour une liaison A-B.

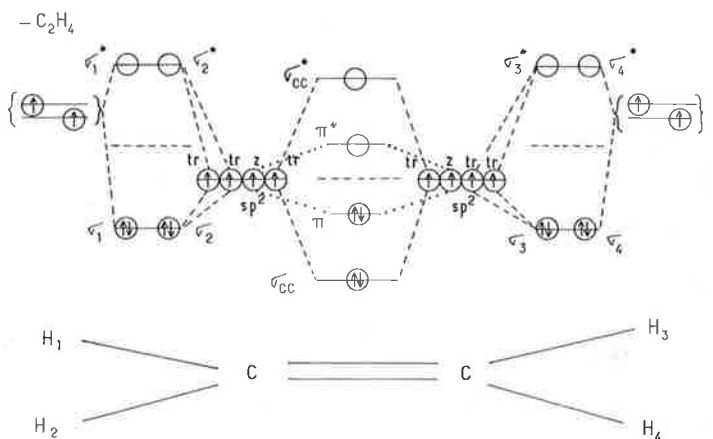
L'application de la règle de Hundt, du principe d'exclusion de Pauli et du principe de stabilité conduisent à placer les deux électrons de liaison sur le niveau liant. On peut remarquer, qu'en langage d'OM, rien ne différencie, in fine, une liaison covalente classique d'une liaison dative.

De plus, on peut montrer que la différence énergétique Δ , donc la stabilité de l'OM liante Φ , varie comme la valeur de l'intégrale de

recouvrement $S = \int \varphi_A \varphi_B dv$. On retrouve ainsi sous sa forme mathématique, le critère de recouvrement maximum des OA introduit précédemment sous une forme géométrique. On pourra alors, selon le type de recouvrement possible, parler d'orbitales moléculaires liantes σ ou π et prévoir que les premières seront d'énergie plus stables que les secondes.

2. b. Molécules polyatomiques-diagrammes d'OM

Les états d'hybridation des atomes étant définis en relation avec la géométrie moléculaire, on peut alors construire les diagrammes d'OM en fonction des différents types de recouvrement entre OA hybridées ou non. Nous donnons quelques exemples :



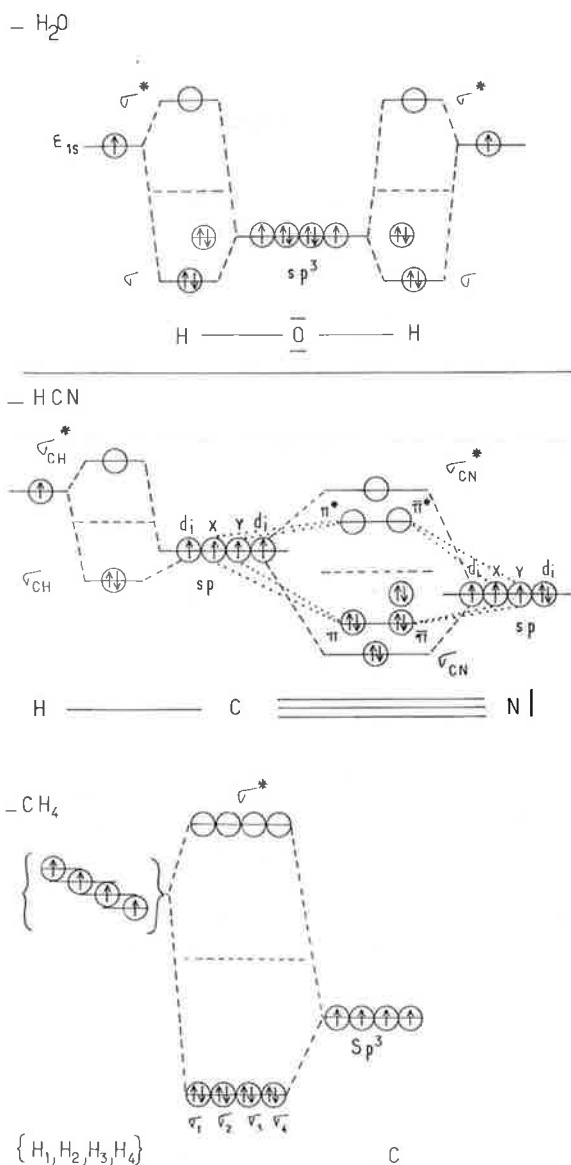


Figure 3.

L'examen de tels diagrammes identifie les notions classiques de liaisons σ , π , de doublets non liants aux notions théoriques d'OM σ ou π liantes ou d'OM non liantes. L'analogie entre chimie classique et concepts plus théoriques, où l'étudiant peut revoir sous un nouvel aspect des notions déjà admises, n'est pas forcément déplaisante sur le plan pédagogique.

De nombreuses autres molécules peuvent s'étudier ainsi avant d'en arriver - par exemple - au cas du butadiène qui nécessite un traitement séparé des systèmes σ et π . En effet, l'hybridation sp^2 des atomes de carbone obligent les OA pures $2p_z$ à se recouvrir mutuellement toutes les 4 et les OM π doivent alors s'exprimer comme combinaison linéaire de ces 4 OA $2p_z$. On arrive ainsi tout naturellement à la notion de délocalisation des OM π à propos de molécules où le chimiste organicien avait été obligé de l'admettre pour les électrons.

2.c. Cas particulier des molécules diatomiques

La plupart des auteurs traitent des molécules diatomiques en introduction des diagrammes d'OM. Nous préférons nous aborder en conclusion, car il s'agit bien d'un cas particulier où il ne peut y avoir, à l'évidence, de relation entre géométrie moléculaire et mode d'hybridation. De plus, la notion de délocalisation qui ne peut porter dans un problème exclusivement bicentrique, que sur le nombre d'OA employées (et non pas sur le nombre de centres) est plus difficile à appréhender par rapport au modèle localisé. Si l'on reste dans cette

dernière description, deux voies sont possibles pour présenter le problème :

● La première consiste à suivre l'exposé général défini précédemment et résumé dans le tableau 2 : la molécule O₂, par exemple, s'explique par une hybridation sp^2 des OA de l'oxygène alors que pour CO, la formule de Lewis nécessite une hybridation sp des deux atomes. Les diagrammes sont alors :

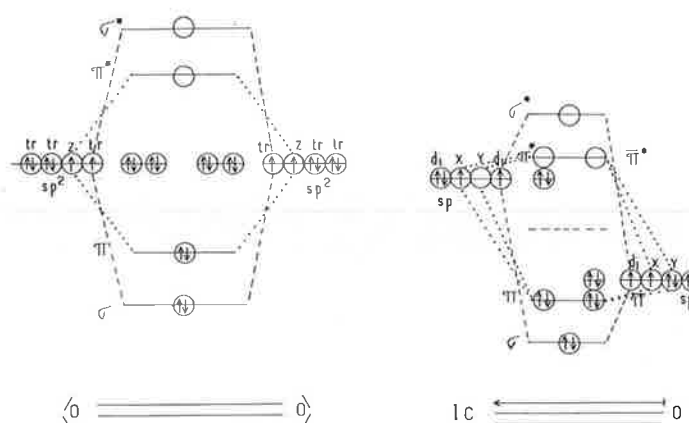


Figure 4.

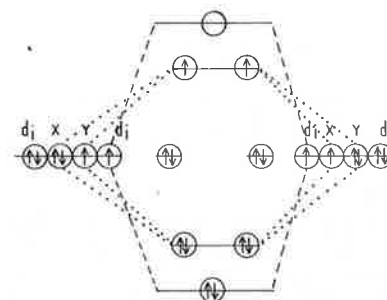
et l'on interprète, en langage d'orbitales, les schémas de Lewis. Notons que l'explicitation de la liaison dative de CO oblige à prévoir des configurations électroniques $di^2 di^1 2p_x^1 2p_y^0$ pour C et $di^2 di^1 2p_x^1 2p_y^2$ pour O qui ne sont pas notées dans les tableaux 2.

● Une deuxième méthode, partant du fait que les considérations de géométrie ne peuvent influencer le mode d'hybridation, consiste à poser le problème différemment : quel est le type d'hybridation qui, quelle que soit la molécule diatomique, donne, a priori, le plus grand degré de liberté de description de la liaison ?

L'hybridation sp^3 des deux atomes ne permet qu'un recouvrement σ et donc une liaison σ . En sp^2 on peut prévoir une liaison σ et une seule liaison π . Enfin, ce n'est que le mode sp qui conduit à la possibilité d'une liaison σ et de deux liaisons π selon le nombre d'électrons provenant des deux atomes. C'est donc l'hybridation sp qui permet de décrire toutes les possibilités de liaison. En fait, il est évident que l'axe internucléaire, axe de symétrie d'une molécule bicentrique est aussi axe de révolution des fonctions ns et d'un seul type de fonctions np . Cette simple constatation de symétrie conduit à choisir un mélange équivalent à une hybridation sp . On obtient alors un nouveau diagramme pour O₂.

Figure 5.

Diagramme d'énergie des OM de l'oxygène (dans le cas d'une hybridation sp des OA).



La deuxième version qui ignore le schéma préliminaire de Lewis, explique le paramagnétisme de l'oxygène ce dont évidemment ne peut rendre compte le premier modèle qui, d'après Lewis, associe les électrons par doublets. Par contre, pour CO, on est toujours conduit à une hybridation sp et le schéma met en évidence la possibilité préférentielle de cession du doublet du C. On peut être tenté de préférer la deuxième voie qui paraît pouvoir mieux interpréter l'expérience, mais il faut noter la rupture pédagogique dans l'exposé : faut-il

vouloir «dépasser» le modèle de Lewis à partir de notions aussi simples ?

3. Orbitales moléculaires délocalisées. Comparaison des résultats

Il est une autre méthode, beaucoup plus générale, qui, au lieu de considérer chaque liaison comme un problème bicentrique isolé, traite globalement de la liaison dans la molécule en exprimant toute OM comme combinaison linéaire de l'ensemble des OA. Ainsi, on pose, pour CH₄, en ne considérant que les électrons de valence

$$\Phi_i = C_{1i}2s_C + C_{2i}2px_C + C_{3i}2py_C + C_{4i}2pz_C + C_{5i}1sH_1 + C_{6i}2sH_2 + C_{7i}1sH_3 + C_{8i}1sH_4$$

La détermination des coefficients C nécessite la résolution d'un déterminant séculaire d'ordre 8. Le problème peut se simplifier à l'aide de la théorie des groupes, mais encore faut-il connaître au moins quelques règles de symétrie. L'ordre des niveaux d'énergie des OM obtenu à la suite de ce calcul est représenté sur la Figure 6.

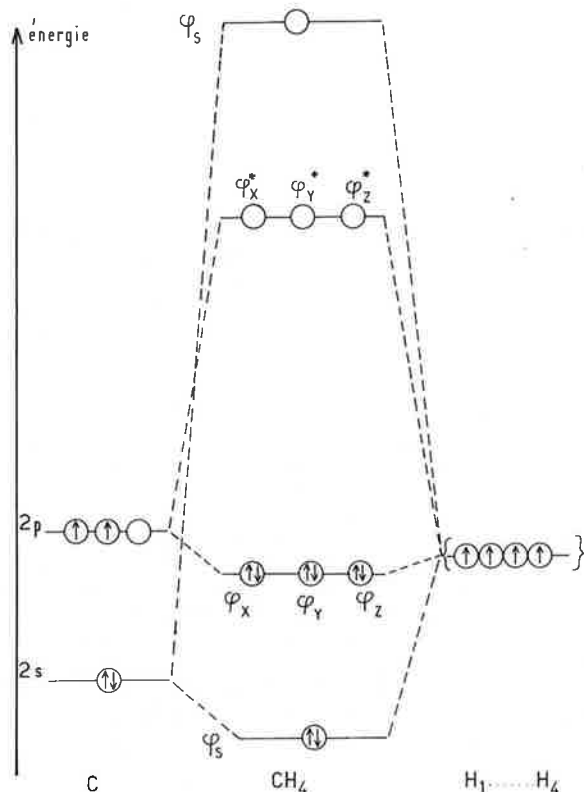


Figure 6.
Diagramme d'énergie des OM (délocalisées) de CH₄.

L'expression des OM liantes s'écrit selon :

$$\Phi_s = 2s_C + a(1sH_1 + 1sH_2 + 1sH_3 + 1sH_4)$$

$$\Phi_z = 2pz_C + b(1sH_1 + 1sH_2 - 1sH_3 - 1sH_4)$$

$$\Phi_x = 2px_C + b(-1sH_1 + 1sH_2 + 1sH_3 - 1sH_4)$$

$$\Phi_y = 2py_C + b(-1sH_1 + 1sH_2 - 1sH_3 + 1sH_4)$$

L'examen du diagramme d'énergie ne permet plus d'associer la notion classique de liaison à celle du niveau d'énergie d'OM. En effet, une telle analogie conduirait à admettre que les quatre liaisons C-H du méthane ne sont pas identiques. Il faut donc considérer ce schéma comme un bilan énergétique global et c'est l'ensemble des niveaux occupés qui représente l'ensemble du processus de liaison dans CH₄. De plus, l'expression mathématique des OM ne fait pas apparaître d'OA de type sp³ du carbone, ce qui est logique pour le groupe T_d de CH₄, les OA ns et (np_x, np_y, np_z) n'appartiennent pas à la même représentation irréductible. L'examen du diagramme d'OM de l'eau (Figure 7) amène les mêmes réflexions. On ne peut associer une OM particulière à une liaison ou à un doublet «non liant» et il n'est plus question de parler d'hybridation sp³ des OA de

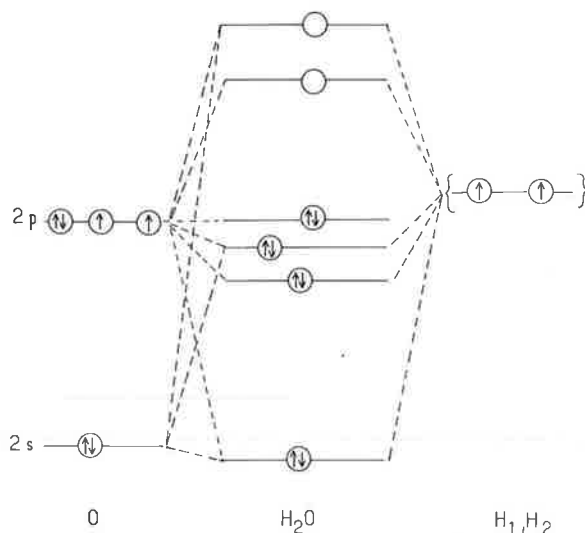


Figure 7.
Diagramme d'énergie des OM (délocalisées) de H₂O.

l'oxygène. On arrive ici au cœur du débat : dans le langage des orbitales localisées, la notion d'hybridation conduit à une géométrie et la connaissance de cette même géométrie (les molécules diatomiques ou linéaires mises à part) interdit - en version délocalisée - l'existence de cette hybridation. La confusion, sinon l'incompréhension, est d'autant plus grande que l'on voit traiter, dans la plupart des ouvrages de vulgarisation, le problème de l'hybridation des OA à la suite ou en introduction d'un diagramme d'OM délocalisées.

La confusion se renforce encore au niveau des molécules diatomiques. En effet, il est de coutume de présenter deux diagrammes selon qu'il existe ou non une «hybridation sp», ce qui conduit aux deux schémas : (Figure 8).

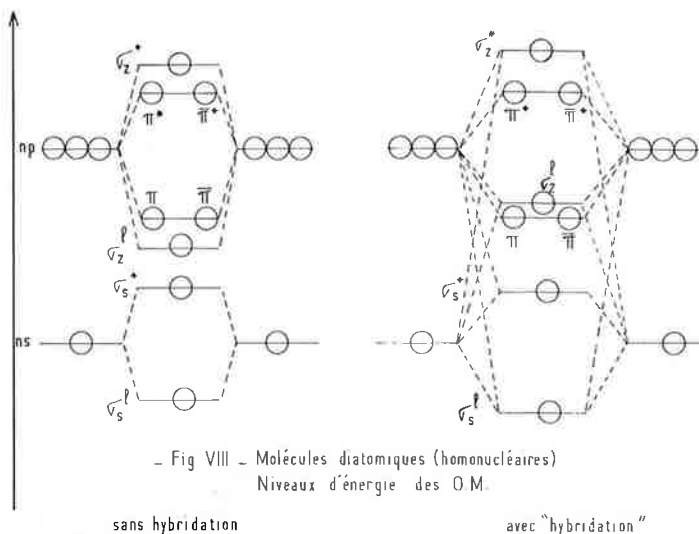


Figure 8.
Molécules diatomiques (homonucléaires)
Niveaux d'énergie des OM
sans hybridation avec «hybridation»

Le passage d'un schéma à l'autre se justifiant par des phrases du genre «la stabilisation des sigma_s¹ et sigma_s^{*} provenant d'une telle hybridation sp s'accompagne d'une déstabilisation correspondante de sigma_z¹ et sigma_z^{*}» [4], la notation sigma_z ou sigma_s n'ayant d'ailleurs plus aucun sens dans le cas du second schéma.

Alors que le premier diagramme concerne un modèle localisé où les OA sont prises 2 à 2 selon leur recouvrement et leur énergie réciproques, le second est le résultat d'un calcul en OM délocalisées où le groupe de symétrie C_{∞v} de la molécule impose un mélange sp des OA.

Ainsi le schéma en OM délocalisées se trouve situé entre deux « formes limites » de raisonnement en OM localisées selon que l'on considère ou non une hybridation sp possible (Figure 9).

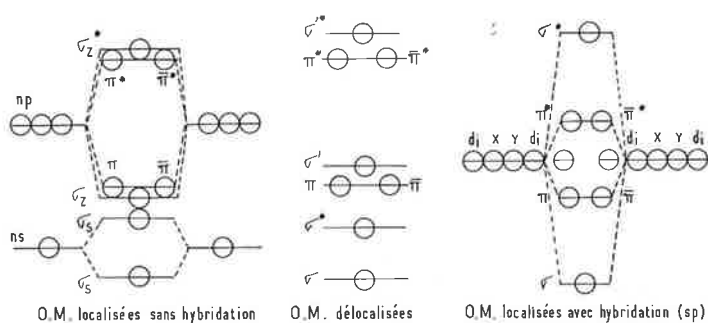


Figure 9.

Différentes possibilités de diagrammes d'énergie d'OM pour les molécules diatomiques.

C'est ce dernier résultat d'un calcul plus ou moins compliqué, que l'on doit évidemment considérer comme l'image la plus proche de la réalité mais, encore une fois, il ne faut pas l'interpréter en identifiant chaque niveau d'énergie à une liaison au sens classique. Il faudrait éviter à l'étudiant la lecture de phrase du type : « Nous désirons souligner ici que l'orbitale de niveau énergétique le plus élevé de la molécule d'azote N_2 est σ_z ce qui contredit l'idée généralement répandue que π_{xy} est le niveau le plus élevé » [5] laissant croire qu'un tel diagramme tend à montrer qu'une liaison σ (au sens classique) pourrait être moins stable qu'une liaison π .

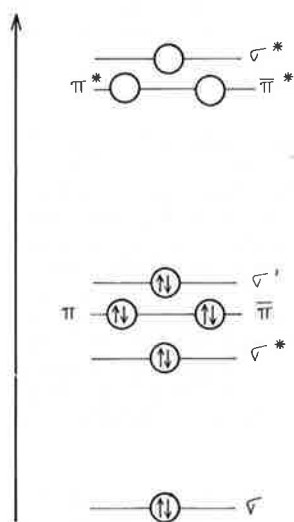


Figure 10.

Niveaux d'énergie des OM délocalisées de N_2 .

4. Conclusion

Le modèle des liaisons localisées conduit naturellement à la notion d'hybridation. En fait, il s'agit d'une version quantifiée d'un modèle de Lewis qui, grâce au concept de l'hybridation, apporte des renseignements complémentaires sur la géométrie moléculaire et les énergies de liaisons. Mais il ne faut pas vouloir en demander trop (en particulier vis-à-vis des propriétés magnétiques, des niveaux moléculaires excités...) à un schéma de réflexion qui a le mérite de pouvoir se conduire qualitativement. De même qu'il est évident que la relation entre hybridation théorique et géométrie expérimentale n'est pas une loi générale et qu'il existe des contre-exemples.

On a vu que l'interprétation en OM délocalisées ne retrouve pas l'expression des OA hybridées. En fait, le calcul en OM localisées n'est, encore une fois, qu'une forme limite de raisonnement et on peut

montrer (6) qu'à une transformation près, les OA hybrides du C apparaissent dans l'expression des OM délocalisées du méthane. En règle générale, les résultats des deux méthodes peuvent se déduire l'une de l'autre par transformation unitaire ; le problème n'est donc pas d'ordre théorique mais se pose uniquement sur le plan pédagogique.

Faut-il abandonner le schéma localisé et partant, la notion d'hybridation si chère au chimiste-organicien ? Peut-on passer sous silence les résultats en OM délocalisées que citent plus souvent les minéralistes ? La plupart des auteurs éludent la question et entretiennent les confusions citées plus haut.

En fait, les deux approches, placées à des degrés d'approximation différents sont nécessaires à la compréhension de l'ensemble mais, il ne paraît pas évident de vouloir les enseigner simultanément. Ainsi, dans une première approximation, peut-on travailler uniquement en orbitales localisées ; les avantages pédagogiques peuvent se résumer ainsi :

- forme uniquement qualitative de l'exposé. Le principe de la méthode LCAO MO (seul développement mathématique) se fait sur la base de 2 OA ;
- développement possible : à partir de la signification physique des coefficients linéaires (charges globales, charges nettes), on peut introduire les notions de caractère polaire d'une liaison covalente, de moment dipolaire... ; la liaison ionique pouvant se traiter comme une limite de la liaison covalente ;
- identification du niveau d'énergie d'OM à la notion de liaison chimique ;
- introduction logique de l'idée même de délocalisation des orbitales au moment de l'étude des molécules conjuguées : la méthode de Hückel peut apparaître à ce niveau.

L'approximation au second degré peut alors intervenir efficacement mais elle nécessite un développement mathématique plus rigoureux - déterminant séculaire d'ordre n - introduction d'éléments de théorie des groupes. Si l'on prend soin de prévenir l'étudiant qu'il s'agit d'une nouvelle approche du même problème en traitant un exemple simple - celui du méthane semble inévitable - qui met en évidence la correspondance existant entre les différents types d'OM, il est facile de faire admettre que les diagrammes d'OM sont différents et qu'on ne peut les interpréter de la même façon. Il faut tout particulièrement insister sur l'impossibilité d'associer une OM quelconque à une liaison donnée et qu'une telle interprétation, en termes de liaisons, ne peut se faire que par une analyse de population électronique au travers des coefficients du développement des OM sur la base des OA. La méthode de Hückel, avec les simplifications de calcul qu'elle apporte, peut, ici encore, servir d'introduction à l'étude des diagrammes de charges, indices de liaison, niveaux moléculaires excités, règles de sélection, interprétation des spectres UV...

Remerciements

Ces quelques réflexions sont, en grande partie, le résultat de la mise au point d'un cours de propédeutique par une équipe d'enseignants de l'Université de Rennes. Je remercie tout particulièrement MM. Guerillot et Corre pour les nombreuses et fructueuses discussions et les corrections apportées à ce texte.

Bibliographie

- (1) O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner et J.P. Malrieu, Localisation and Delocalisation in Quantum Chemistry, Volume I D. Reidel, Holland, 1975.
- (2) O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner et J.P. Malrieu, Localisation and Delocalisation in Quantum Chemistry, Volume II D. Reidel, Holland, 1976.
- (3) G. Berthier et J. Serre, *Actu. Chim.*, (1973), 6 46.
- (4) H.B. Gray. Les électrons et la liaison chimique, Ediscience, Paris, 1969, p. 62.
- (5) H.B. Gray et G.P. Haight. Principes de chimie, Ediscience, Paris, 1973, p. 221.
- (6) R. Daudel. Structure électronique des molécules, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 112-113.