

Pour un enseignement de la chimie organique sans formules de Lewis ni orbitales hybridées

Serge David* professeur émérite à l'université d'Orsay

Summary : *Teaching organic chemistry without Lewis formulae and hybrid orbitals*

The author examines the historical and theoretical background which still maintains the Pauling theory of hybrid orbitals in the teaching of organic chemistry, while frontier orbitals are somewhat ignored or considered as only useful in the discussion of cycloaddition. He suggests proposals for their introduction at the elementary level.

Mots clés : *Formules de Lewis, orbitales hybridées, orbitales moléculaires, orbitales frontières.*

Key-words : *Lewis formulae, hybrid orbitals, molecular orbitals, frontier orbitals.*

Someone once remarked that « trying to bring change to an institution of higher learning is like moving a graveyard—the residents don't help you very much ».

Anonyme, cité par J. Bristol, *Chem. Eng. News*, 9 mars 1998.

Introduction

La théorie des orbitales moléculaires est vieille de plus de 60 ans. L'article fondamental de Fukui sur les orbitales frontières [1] date de 1952 et son auteur a reçu la distinction mondiale la plus éclatante. Sur cette théorie, on ne manque pas de livres et d'articles pour chimistes non théoriciens mais expérimentateurs compétents [2-8], ou pour enseignants [9, 10]. Mais ici, j'envisage le premier enseignement de la chimie organique après le baccalauréat.

D'une façon générale, la description concurrente d'une molécule organique par les orbitales hybridées sp^3 et sp^2 reste très populaire dans les manuels, les interprétations d'expériences nouvelles et les conversations entre chimistes. Pour ne citer qu'un exemple, les mots « orbitales frontières » ne se trouvent nulle part, ni dans l'index, ni dans les 1 270 pages de texte du traité de chimie organique de niveau deuxième cycle de Vollhardt. Certains auteurs se demandent encore quelles sont les vraies orbitales de l'oxygène des éthers [11]. Il faut bien admettre que, sauf dans le cas d'une étape comportant une réaction concertée, le modèle traditionnel ne gêne pas du tout le chimiste, et que son adoption universelle n'a pas nui aux grands progrès de la synthèse. Mais peut-être que ceux-ci reposent plus sur un effort expérimental intensif. Cependant, on ne peut pas limiter la chimie organique à un livre de recettes, si géniales soient-elles, et la fidélité aux orbitales hybridées creuse alors un fossé qui la sépare du reste de la chimie. L'étudiant de premier cycle

apprend les orbitales sp^3 du méthane pour son examen de chimie organique, mais devra décrire la molécule d'oxygène par les orbitales moléculaires à son examen de chimie minérale. A vrai dire, le fossé passe par le milieu de la discipline organique. Ainsi, pour exposer les règles de Woodward et Hoffmann, que l'on ne peut plus ignorer, les auteurs de manuels sont obligés de remplacer deux liaisons C-C disposées symétriquement dans la molécule par les combinaisons $\sigma^1 + \sigma^2$ et $\sigma^1 - \sigma^2$. Les manuels commencent par « l'explication » (!) de la structure des hydrocarbures saturés par les orbitales sp^3 , mais changent insidieusement de théorie en décrivant ensuite la double liaison par le système $p_z - p_z$ qui est typiquement une orbitale moléculaire. Comme expérimentateur, je suis parfaitement convaincu qu'un certain vague dans les idées ne nuit pas au développement de la recherche, mais je pense aussi que l'enseignement, surtout au début, doit être cohérent. Dans cet article, j'examinerai d'abord les conditions historiques qui ont conduit au présent état des choses, puis la position des théoriciens, avant d'en venir aux conclusions.

Rappels historiques

C'est en 1916 que Lewis publie son célèbre article sur l'interprétation de la liaison covalente par la mise en commun de deux électrons [12]. Peut-être n'a-t-il connu le modèle de Bohr [13] qu'après la rédaction de cet article. Mais dès l'année suivante, en 1917, il exprime son scepticisme sur ce modèle [14]. La mobilité des électrons sur les orbites de Bohr lui semble incompatible avec la permanence de configuration évidente des molécules organiques. Cependant, il cherche une conciliation avec la physique en développement. Dans un article de 1923 [15], il propose de placer au centre de sa théorie de la liaison non plus l'électron, mais l'orbitale entière.

Apparemment, le dernier article de Lewis sur la liaison chimique [16] est celui de 1932. On y retrouve les célèbres

* Laboratoire de chimie organique multifonctionnelle, Université de Paris-Sud, bât. 420, 91405 Orsay Cedex.
Tél. : 01.69.15.52.69. Fax : 01.69.15.47.15.
E-mail : Serdavid@icmo.u-psud.fr

formules où deux points remplacent le trait de valence, aujourd'hui encore si populaires dans les travaux dirigés universitaires, mais avec un avertissement. Beaucoup plus remarquable est sa prise de position vigoureuse contre les orbitales sp^3 que venait d'introduire Pauling. On y reconnaît une évolution de sa pensée vers la théorie des orbitales moléculaires. Selon Lewis, la théorie des orbitales hybrides brise la continuité fondamentale qui va depuis le méthane jusqu'au néon. Sa formulation est sans ambiguïté :

« ...the tetrahedral character of methane is not caused by a promotion to a different quantum state from that represented by neon... ».

C'était une prémonition qui devait être confirmée plus tard par la spectroscopie photoélectronique. Peut-être Lewis aurait-il déploré l'usage intensif qui a été fait de sa théorie de 1916. Il est amusant de noter que Pauling a dédié son célèbre livre, *The Chemical Bond*, à Lewis qui n'approuvait pas sa théorie. En bref, Lewis a fondé sa théorie de 1916 sur une division $8 : 4 = 2$. Il aurait pu en conclure que la liaison reposait sur deux unités de charge en moyenne, mais cela aurait contredit la physique de son temps : l'électron ne peut être fragmenté. Par ailleurs, on reconnaît dans ses articles successifs une certaine volonté de s'adapter à l'évolution de la physique.

On ne peut pas en dire autant de Pauling, au moins pour ce qui nous concerne ici. Le traitement des orbitales hybrides, dans l'édition de 1967 de son livre, est une reproduction *verbatim* de celui de l'édition de 1939, parue 28 ans plus tôt. Les grands succès de Pauling dans d'autres domaines, ses connaissances étendues, et une certaine intransigeance ont certainement pesé d'un poids très lourd sur l'adoption de ses idées, et probablement contribué à la marginalisation de Erich Hückel, condamné à une existence précaire presque jusqu'à sa retraite [17].

On peut se demander si la théorie de Pauling aurait vu le jour sans l'introduction préalable de celle de Lewis, dont elle se présente comme un habillage superficiel avec de la physique quantique. En effet, comme nous venons de le voir, Lewis avait remplacé, dès 1923, la paire électronique par l'orbitale entière, qui, dans son esprit, ne pouvait qu'être axée sur le trait de valence. Or, les orbitales atomiques constituent la base d'un espace vectoriel orthonormé : n'importe quelle fonction $f(x,y,z)$ peut être représentée comme un vecteur de cet espace. Dès lors que l'on adoptait la forme générale suggérée par les idées de Lewis, la démarche était aussi banale que le développement d'une fonction en série de Fourier. D'ailleurs, la composition sp^3 , apparemment choisie intuitivement, correspond à une densité électronique dans le méthane assez différente de la réalité, comme on le verra ci-dessous. Le livre *The Chemical Bond* inaugure une ère de laxisme conceptuel et verbal qui dure encore. Les découvreurs de la physique quantique ont forgé le mot orbitale pour désigner une fonction qui décrit le comportement d'un électron soumis à des contraintes déterminées. On doit pouvoir lui associer une énergie. Il aurait été préférable de ne pas employer le mot orbitale pour désigner une fonction qui n'a pas, au moins approximativement, toutes les propriétés des vraies orbitales. Ainsi, il n'est question que de recouvrement dans la théorie de la liaison C-H.

Or, on sait bien que l'efficacité de l'interaction entre deux orbitales ne dépend pas que du recouvrement, mais aussi de la différence des énergies et d'un facteur lié à la symétrie.

La théorie de la liaison de valence bâtit les molécules par interaction d'atomes (c'est-à-dire noyaux atomiques plus électrons). Ceci ne pose pas de problème dans le cas de la molécule d'hydrogène. D'ailleurs, mon article ne se propose pas de critiquer la théorie de la liaison de valence qui tient une place non négligeable dans les recherches théoriques contemporaines. Pour le méthane, il faudrait prendre l'atome de carbone dans son état fondamental. On a écrit, je l'ai enseigné, et bien d'autres aussi, que l'état fondamental du carbone, $2s^22p^2$, ne permettait pas d'expliquer la structure tétraédrale du méthane. A ce stade, il est utile de comparer le diagramme des niveaux d'énergie du méthane avec celui du carbone (figure 1). Ces diagrammes sont strictement vérifiés expérimentalement par la spectroscopie photoélectronique et de rayons X, aussi bien en énergie qu'en occupation d'orbitales. Le méthane apparaît quelque peu stabilisé parce que l'effet des quatre protons nouveaux est plus élevé que celui des quatre nouveaux électrons, mais l'analogie entre le méthane et le carbone est frappante. Il apparaît que la molécule est bâtie sans problème sur les orbitales $2s$ et $2p$ du carbone fondamental, à peine perturbé. Pauling pensait qu'il fallait « préparer » un atome pour la combinaison, et a introduit « l'énergie de promotion », un des électrons $2s$ passant au niveau $2p$. Ceci est parfaitement inutile, et je suggère que le concept d'énergie de promotion disparaisse des cours.

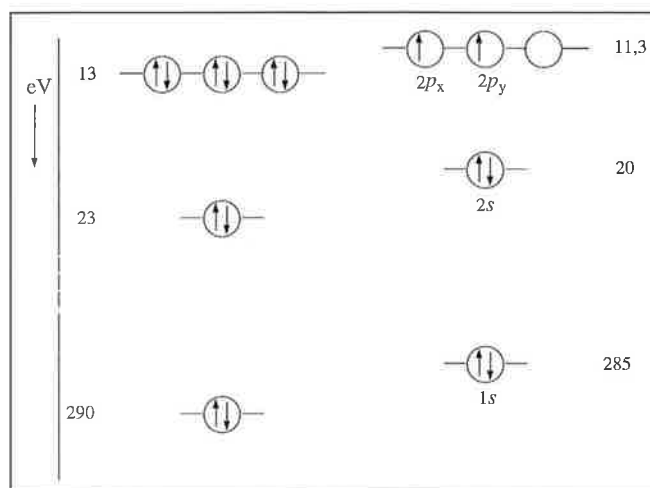


Figure 1 - Comparaison des niveaux d'énergie du méthane (à gauche) et du carbone (à droite).

Ces théories, de Lewis et de Pauling, ont été facilement adoptées par les chimistes dans l'enseignement, on serait presque tenté de dire, avec enthousiasme. Chaque liaison semble autonome : il est naturel d'admettre que le phénomène physique qui assure cette liaison est localisé entre les atomes liés. Remarquons qu'il n'y a rien de nécessaire dans cette hypothèse. Imaginons un solide suspendu au plafond par trois fils de même longueur liés aux trois sommets d'un triangle équilatéral. Nous avons appris au lycée que la résultante des tensions est une force unique passant par la verticale du solide. Nous n'en sommes pas pour autant fondés à dire qu'il y a un fil matériel en ce site. C'est pourtant ce que font les chimistes qui remplacent le trait de valence par une

paire électronique. Bien sûr, la dépendance entre propriétés géométriques et répartition électronique existe, mais elle n'est pas si simple.

Les progrès récents de la spectroscopie de rayons X viennent au renfort de la théorie des orbitales hybrides. On a pu observer les électrons des couches de valence sur un nombre encore limité de molécules. On observe effectivement une accumulation de charge entre atomes, et des paires libres de géométrie sp^3 sur l'oxygène éthéré. On pourrait considérer ceci comme un puissant argument expérimental en faveur des orbitales hybrides. Mais on remarquera que cette technique mesure la densité électronique totale, qui apparaît dans la théorie des orbitales moléculaires comme la somme $2\sum_i \phi_i^2$, fonction dont la distribution calculée est conforme à l'expérience.

Orbitales localisées

Certains théoriciens amènent du renfort au camp des orbitales hybrides. Il y a peut-être des motivations extrascientifiques, par exemple la peur d'avoir édifié une construction théorique sans rapport avec la réflexion quotidienne des expérimentateurs. Les auteurs de la plupart des ouvrages théoriques généraux ont jugé qu'ils devaient rendre compte de ces efforts et ont consacré quelques pages à la « localisation » des orbitales moléculaires. A vrai dire, le développement du sujet est limité : 3 pages sur 400 dans l'ouvrage de Rivail, 18 pages sur 610 dans celui de Levine [18], 5 pages sur 658 dans celui de Christoffersen [19], 2 pages sur 456 et 2 pages sur 406 dans les deux ouvrages d'Atkins [20, 21], l'un destiné au « grand public » des chimistes. La rubrique « localized orbitals » ne figure plus sur l'index de l'ouvrage en collaboration de Atkins et Friedman, paru en 1997 [22]. Cependant, la localisation a réapparu dans deux articles de revue récents [23, 24] destinés à un public de chimistes non spécialisés et qui, par là même, peuvent avoir un impact non négligeable sur ces lecteurs.

Pour apprécier cette démarche, reprenons les hypothèses au départ : les coordonnées d'un électron particulier (x, y, z , spin) n'interviennent dans la fonction d'onde de la molécule que par l'intermédiaire d'une « orbitale » monoélectronique $\phi_i(x, y, z, \text{spin})$, appelée spinorbitale. Depuis 1929, on représente la fonction d'onde par un déterminant, dit de Slater, dont les termes sont les spinorbitales. La méthode de construction de ce déterminant est telle que la fonction d'onde satisfait au principe de Pauli, grâce aux propriétés bien connues des déterminants (nul pour deux colonnes identiques, etc.). Les formules de récurrence de Hartree-Fock qui permettent le calcul approximatif des ϕ_i supposent au départ que cette forme de déterminant est une expression correcte de la fonction d'onde. La résolution de ces équations donnerait une infinité de jeux d'orbitales moléculaires, chacun solution approximative de l'équation de Schrödinger de la molécule, mais un jeu est privilégié au cours des calculs de récurrence, celui des orbitales dites canoniques. Ayant bâti le déterminant de Slater des orbitales canoniques dont le calcul donne la fonction d'onde sous la forme d'un polynôme en ϕ_i , on observe naturellement que l'on peut, comme avec tous les déterminants faire certaines combinaisons linéaires de

colonnes sans changer le polynôme final, à un facteur près. On a remplacé le déterminant en ϕ_i par un déterminant en $\sum_i a_i \phi_i$. Naturellement, le calcul de ce nouveau déterminant donnerait, après normalisation, le même polynôme en ϕ_i que précédemment, on n'a donc rien changé à sa valeur prédictive. Mais, cette fois-ci, les éléments viennent d'un jeu différent d'orbitales moléculaires. Cette ambiguïté correspond au fait que l'on a négligé des solutions au cours de l'application des formules de récurrence, pour ne retenir que les orbitales canoniques. Il y a en fait une infinité de solutions, et l'expression en orbitales canoniques pourrait n'être qu'une transformation mathématique permettant de mieux suivre certains calculs, par exemple, celui des potentiels d'ionisation. De même, des opérateurs adéquats permettent de calculer les coefficients a_i de façon à ce que les nouvelles orbitales satisfassent à tel ou tel critère de localisation. Voici, par exemple, l'expression de l'une des quatre orbitales censées réaliser la séparation maximale des paires d'électrons dans le méthane, visualisée comme une structure de Lewis :

$$\Psi(\text{C-H1}) = 0,024 1s(\text{C}) + 0,0292 2s(\text{C}) + 0,277 [2p_x(\text{C}) + 2p_y(\text{C}) + 2p_z(\text{C})] + 0,569 1s(\text{H1}) - 0,066 [1s(\text{H2}) + 1s(\text{H3}) + 1s(\text{H4})]$$

La participation - minime - des orbitales $1s$ des trois autres hydrogènes montre qu'elle n'est pas strictement localisée. Négligeant ce détail, on voit que le carbone intervient effectivement par une combinaison linéaire d'une orbitale $2s$ et de trois orbitales $2p$, mais le rapport des populations correspond à $sp^{2,7}$ et non à sp^3 . Remarquons aussi que cette orbitale localisée est encore une orbitale moléculaire, combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Par contre, Pauling voit la promotion à la configuration sp^3 comme une préparation à un calcul par liaison de valence, où c'est l'atome entier qui intervient.

La localisation décrite ci-dessous n'a pas un caractère général, elle suppose que la fonction d'onde peut être représentée par un seul déterminant de Slater, donc qu'il s'agit d'un édifice à couches complètes. La fonction d'onde des molécules à couches incomplètes comporte plusieurs déterminants de Slater. La localisation n'est donc pas rigoureusement possible pour les édifices radicalaires et les états excités. Enfin, le déterminant de Slater, vastement utilisé, n'est pas la vraie fonction d'onde, mais seulement une approximation. Est-ce que la forme mathématique de la vraie fonction d'onde se prêterait aux manipulations de localisation ?

Problèmes d'enseignement

On comprend que le praticien de la synthèse organique, confronté à des mathématiques particulièrement abstraites, des calculs bourrés d'approximations, et des conclusions parfois contradictoires, refuse de s'engager. La bonne vieille théorie électronique, complétée, il est vrai, par des vérifications expérimentales impliquant un travail parfois démentiel, suffit à ses besoins - mais, est-ce une « théorie » ou une collection d'excellents procédés mnémotechniques ? Quoi qu'il en soit, l'enseignant, lui, doit présenter un système ayant une cohérence interne, et non contradictoire avec la physique de son temps.

Un théoricien a classé les propriétés chimiques et physicochimiques en deux groupes, selon qu'elles s'interprètent

au mieux avec les orbitales localisées, ou avec les orbitales délocalisées (ce qui signifie ici canoniques).

1) *localized appropriate* : énergies de liaison, constantes de force, longueur de liaison, acidité de Bronsted, théorie VESPR ;

2) *delocalized appropriate* : spectres électroniques, photoionisation, attachement électronique, magnétisme, orbitales de Walsh, potentiels d'oxydoréduction.

Cette classification est très contestable. Je me bornerai à examiner le cas de la théorie VSEPR (valence shell electron pair repulsion) [25] en raison de sa popularité. On dit parfois que son succès est un argument en faveur de la théorie des orbitales localisées. Par exemple, la forme tétraédrique du méthane est celle qui minimise les répulsions entre paires électroniques localisées. Les paires libres, où les électrons occupent des orbitales hybrides, auraient le même effet que les électrons liés. Remarquons qu'il est naturel que la structure d'équilibre d'une molécule corresponde à la minisation des répulsions entre zones de forte densité électronique, sans que pour autant, cela signifie que ces zones correspondent à deux électrons localisés. On peut noter une évolution de la pensée de Gillespie dans cette direction :

« *The basic postulate of the VSEPR model that the geometry of a molecule is determined by the arrangement of pairs that maximizes their separations has to be replaced by the postulate that the most stable geometry of a molecule is that which maximizes the separation between the local charge concentrations. No rigorous proof has yet been given of this basic postulate* » ([25], p. 226).

Par contre, le chimiste s'étonnera de ne pas voir signalée, sous la rubrique *delocalized appropriate*, la théorie des orbitales frontières. Les livres de chimie quantique généraux pour théoriciens se bornent le plus souvent à donner les définitions. On observe aussi une fâcheuse tendance à limiter l'exposé aux règles de Woodward-Hoffman, et à ignorer le caractère général de cette théorie de la réactivité. Bien sûr, j'ai cité, au début, des traités entièrement consacrés aux orbitales frontières, mais ils s'adressent à un public d'organiciens niveau recherche.

Le plus souvent, les arguments en faveur de la localisation sont généralement plutôt vagues. Le plus souvent donné est le désir de ne pas se couper de « l'intuition » des chimistes. Ceci nous amène à nous demander quelle est « l'intuition » des chimistes en cette fin de siècle.

La délocalisation dans les molécules aromatiques ne nous choque plus depuis longtemps, même s'il s'agit de molécules de très grand volume, comme l'heptacène, et même pour un feuillet de graphite. Nous avons du mal à l'accepter pour une chaîne d'hydrocarbure saturé, qui ne présente pas les propriétés habituellement liées à l'aromaticité.

Pourtant, le modèle délocalisé ne contredit pas du tout notre expérience quotidienne. La notion de fonction, base de la chimie organique, suppose une certaine indépendance entre le groupement fonctionnel et son support que je supposerai saturé. Or, dans la théorie des orbitales moléculaires, les fonctions nucléophiles, -OH, -NR₂, C=C, O-R, etc. correspondent à des orbitales HO, et sont le plus souvent bien localisées sur les atomes réactifs. Les fonctions électrophiles correspondent aux orbitales BV. Ces orbitales n'ont pas de

sens physique, puisqu'elles sont vides, mais ce terme désigne une fonction qui s'introduit tout naturellement dans le calcul de l'interaction entre deux molécules. Elles sont aussi fortement localisées sur les sites électrophiles. D'autre part, nous sommes habitués depuis longtemps à la délocalisation de certaines fonctions, par exemple la fonction énoate, mais alors nous lui donnons d'autres noms, mésomérie ou résonance. Une critique ici de sa représentation traditionnelle nous entraînerait trop loin.

Le refus de la part de certains auteurs de traités théoriques de privilégier les orbitales canoniques (tout en les utilisant presque exclusivement dans leur ouvrage) pose un problème sur le fond. L'existence d'orbitales moléculaires, associées à un ou deux électrons, est une hypothèse fondamentale pour la construction du déterminant de Slater et la dérivation, à partir de ce déterminant, des formules de récurrence de Hartree-Fock. Si nous acceptons, comme les mathématiques l'indiquent au cours de la résolution de ces équations, qu'il y a une infinité de jeux d'orbitales moléculaires, parmi lesquelles nous pouvons faire le choix qui nous convient selon notre fantaisie du moment, cela jette un flou désagréable sur la notion même d'orbitale associée à deux électrons et possédant un niveau d'énergie donné. L'orbitale apparaît comme l'échafaudage que l'on démolit une fois la maison construite. *Qu'est-ce qui est procédé de calcul, et qu'est-ce qui est réalité physique ?* (Cette question est aussi posée par le regain de popularité des calculs fondés sur la théorie de la liaison de valence, que l'on observe actuellement). Par exemple, les calculs de localisation sont-ils une façon commode, visuellement très parlante, de représenter la densité de charge entre atomes liés, ou doivent-ils conduire à la conclusion que le système à deux électrons occupant chaque « orbitale » localisée est aussi valable que le système à deux électrons occupant chaque orbitale moléculaire ? Cette deuxième position est-elle une conséquence des postulats fondamentaux de la physique quantique ? Nous attendons une réponse nette des théoriciens, car dans ce cas, le caractère arbitraire des orbitales devrait figurer dès le premier chapitre du cours de chimie organique, même le plus élémentaire.

On peut certes considérer que l'existence de niveaux d'énergie dans une molécule (ou dans un atome) est une illusion provenant d'une interprétation trop positive de l'effet de « l'opérateur » correspondant à l'expérience sur la fonction d'onde. Par exemple, les potentiels d'ionisation du méthane, égaux à la différence d'énergie entre CH₄ et les différentes configurations de CH₄⁺ apparaissent plus directement dans les calculs si les fonctions d'onde correspondantes sont exprimées au moyen des orbitales canoniques, mais l'existence du spectre de photoionisation ne signifierait pas que la répartition des électrons du méthane en couches ayant les niveaux d'énergie des orbitales canoniques préexistait aux mesures. De même, les orbitales frontières seraient une illusion fortifiée par la forme mathématique de l'interaction entre deux molécules. A ceci, l'expérimentateur répondra que, pour les spécialistes de la spectroscopie atomique, les transitions existent, et même remplissent de volumineux catalogues, et que le principe Aufbau de reconstruction de la classification périodique repose sur les niveaux

d'énergie. Le chimiste accepterait difficilement que la couche de valence d'un atome, qui correspond à la plus haute orbitale occupée d'une molécule, n'ait pas de réalité physique. Pour cette raison, considérant que la théorie des orbitales moléculaires est la plus générale, je propose de l'adopter comme armature théorique de l'exposé des réactions, en supprimant dans l'enseignement de la chimie organique l'exposé des formules de Lewis et la théorie de l'hybridation. On peut garder sp^3 , sp^2 , comme termes de nomenclature, signifiant que telle orbitale moléculaire contient une orbitale s et trois orbitales p , etc. Prendre garde alors à la confusion possible avec la spectroscopie atomique : $2s 2p^3$ est un état excité du carbone qui n'a pas de rapport avec l'orbitale hybride sp^3 . Par contre, évidemment, il faut enseigner la théorie des acides et bases de Lewis, mais avec une modification appropriée du langage.

Propositions pour l'enseignement

Une multitude d'étudiants étudient la chimie en premier cycle parce que certaines connaissances de base dans ce domaine sont présumées utiles dans des professions bien différentes de celle de chimiste. Il y a aussi les futurs techniciens de laboratoire qui n'ont besoin que de l'aspect pratique du métier. C'est une tentation pour les auteurs, éditeurs et enseignants d'adapter leur message à cette masse pour des raisons variées et légitimes. Les propositions qui suivent concernent les étudiants qui se destinent à des études prolongées en sciences exactes. Ces jeunes gens sont sans doute, en moyenne, plus forts en mathématiques que leur homologues américains - trop forts, peut-être, mais les choses étant ce qu'elles sont, autant en profiter. Notons que le dernier programme de chimie des classes préparatoires, valable aussi pour le Deug-2, demande l'introduction de la notion d'orbitale frontière, à propos des alcènes et du carbonyle [10]. La démarche suivante s'inspire de la pratique habituelle des calculs d'orbitales moléculaires sans optimisation.

Remarquons d'abord la grande stabilité, le caractère définitif des découvertes de chimie organique qui s'expriment par une propriété géométrique. Viennent immédiatement à l'esprit l'énantiométrie, l'hexagone benzénique, le carbone tétraédral, la planéité de l'éthylène et la linéarité de l'acétylène, l'état de transition SN_2 , et la conformation du cyclohexane. Bien qu'il ait été possible de retrouver la structure de quelques molécules simples seulement à partir des données atomiques, je propose de considérer à ce niveau la structure géométrique des molécules comme une donnée fondamentale, indépendamment de toute explication. Mais il faut éviter de donner au trait de valence, juste un dessin, une réalité physique autre que purement géométrique. Après le choix d'un repère orthonormé, on positionne les orbitales atomiques sur les atomes et on définit correctement l'orbitale moléculaire comme un vecteur de l'espace vectoriel défini par les orbitales atomiques.

Il s'agit maintenant de regrouper ces orbitales atomiques en orbitales moléculaires avec le moins de calculs possibles. On traitera donc à ce stade le cas de l'interaction de deux

orbitales atomiques. On construit le diagramme correspondant à deux orbitales d'énergie différente. Ce calcul introduit les intégrales de recouvrement, $S = \phi_1\phi_2$ et d'échange $\beta = \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle$. Le diagramme bien connu permet de poser un certain nombre de notions : niveaux d'énergie, orbitales liantes et anti-liantes, répulsion des orbitales pleines, recombinaison radicalaire. Le rôle de la symétrie et de la différence d'énergie des orbitales atomiques composantes apparaîtra dans la discussion de l'équation qui donne l'énergie :

$$(E-E_1)(E-E_2) = (\beta-ES)^2$$

On admettra sans démonstration que les principes dégagés dans cette étude élémentaire ont une valeur générale. Chaque fois que c'est possible, on relie les quantités introduites par le calcul à des données expérimentales comme les potentiels d'ionisation ou les transitions en ultraviolet.

Pour traiter une fonction dans le cours, on prend un représentant simple, par exemple l'éthylène ou le formaldéhyde. On classe les orbitales atomiques en fonction de leurs propriétés de symétrie par rapport à celles de la molécule (par exemple, symétriques ou antisymétriques par rapport au plan de symétrie de la molécule dans le cas de l'éthylène). On combine ensemble les orbitales de même symétrie et on arrive sans peine aux orbitales frontières à partir desquelles on peut classer les réactions. Signaler au passage que la théorie revient à considérer la molécule comme un superatome où l'orbitale la plus haute occupée joue le rôle de la couche de valence d'un atome. De même que la molécule est construite par l'interaction d'orbitales atomiques, l'état du système en début de réaction est construit en utilisant les orbitales moléculaires.

On introduira la réactivité par la forme simplifiée [26, 27] de la variation d'énergie lorsqu'un nucléophile s'approche d'un électrophile, donnée sans démonstration :

$$-\Delta W = 2 \times (\beta c_e c_n)^2 / (E_e - E_n)$$

On peut signaler que, en toute rigueur, le calcul fait apparaître aussi un terme répulsif proportionnel à la somme des charges électroniques totales des atomes des sites réagissant, qui contrarie la réaction, et dans certains cas un terme d'attraction (ou de répulsion) électrostatique qui peut favoriser (contrarier) la réaction. Il ne faut pas donner à l'étudiant l'impression que le calcul va désormais remplacer l'expérimentation. On peut souligner qu'il ne s'applique qu'à des édifices isolés et que, dans la pratique, il faut aussi tenir compte d'un grand nombre de paramètres dont l'effet n'est pas toujours prévisible. L'avantage de cette formule, c'est qu'elle fait apparaître les facteurs de réactivité, et qu'elle permet, en conséquence, classification et discussion qualitative. En plus des conclusions évidentes sur les facteurs favorables à une réaction, $E_e > E_n$, et la différence $E_n - E_e$ pas trop élevée, et une population électronique élevée des orbitales frontières au niveau des atomes en contact, on peut montrer que la présence du facteur β , nul pour des orbitales de symétrie différente, introduit avec clarté le rôle de la symétrie dans les interactions.

J'ai soumis un cours fondé sur ces propositions à des enseignants de mathématiques et de physique du premier cycle, deuxième année, à Orsay, et ils ont jugé qu'il n'y avait aucune notion mathématique de niveau supérieur à ce que doivent savoir leurs élèves.

Références

- [1] Fukui K., Yonezawa Y., Shingu H., *J. Chem. Phys.*, **1952**, 20, p. 722.
- [2] Bigot B., Volatron F., *L'Act. Chim.*, **1984**, p. 43.
- [3] Nguyen Tron Ahn, Bui Tho Thanh, *L'Actualité Chim.*, **1987**, p. 1.
- [4] Ohanessian G., Maitre P., Hiberty P.C., *L'Act. Chim.*, **1989**, p. 33.
- [5] Rivail J.L., *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, InterEdition/CNRS, Paris, **1989**, 426 p.
- [6] Ahn N.T., *Orbitales Frontières*, InterEditions/CNRS Editions, Paris, **1995**, 265 p.
- [7] Flemming I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley & Sons, Londres, **1976**, 247 p.
- [8] Jean Y., Volatron F., *Les orbitales moléculaires en chimie*, McGraw Hill, Paris, **1991**, 343 p.
- [9] Chaquin P., *Bull. Union Phys.*, **1984**, p. 9.
- [10] L'auteur remercie l'un des arbitres de lui avoir signalé la référence [9] et le programme des classes préparatoires.
- [11] Wiberg K.B., Marquez M., Castejon H., *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, p. 6817.
- [12] Lewis G.N., *Science*, **1917**, 46, p. 297.
- [13] Bohr N., *Phil. Mag.*, **1913**, 26, p. 1.
- [14] Lewis G.N., *Science*, **1917**, 46, p. 297.
- [15] Lewis G.N., *Trans. Faraday Soc.*, **1923**, 19, p. 452.
- [16] Lewis G.N., *J. Chem. Phys.*, **1933**, 1, p. 17.
- [17] Berson J.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 2750.
- [18] Levine I.N., *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1991**, 629 p.
- [19] Christofferson R.E., *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics*, Springer-Verlag, New York, **1989**, 573 p.
- [20] Atkins P.W., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, **1983**, 471 p.
- [21] Atkins P.W., *Quanta*, Oxford University Press, Oxford, **1991**, 433 p.
- [22] Atkins P.W., Friedman R.S., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, **1997**, 545 p.
- [23] Burdett J.K., *New J. Chem.*, **1997**, 21, p. 289.
- [24] Kutzelnigg W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 573.
- [25] Gillespie R.J., Hargittai I., *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, **1991**, p. 226.
- [26] Klopman G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, 90, p. 223.
- [27] Salem L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, 90, p. 543 et 553.

- **La sécurité dans les laboratoires**
- **Produits chimiques et danger**
- **Chimie et environnement**

A l'occasion des 15^e Jirec (Besançon, mai 1998), des articles parus dans *L'Actualité Chimique* de 1980 à 1998 ont été sélectionnés et regroupés (317 pages), et sont maintenant disponibles à la SFC au prix de 100 F (+ 30 F de frais de port).

Réalisation : Nicolas Cheymol, Bernard Montfort.

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.
E-mail : sfc@sfc.fr