

**144. Contribution à l'étude de la mésomérie.
Calcul de la répartition électronique de l'éthane,
de l'éthylène et de l'acétylène**

par **O. Klement** et **O. Mäder**

En hommage à M. le Professeur P. KARRER à l'occasion de son 70^e anniversaire

(27 IV 59)

Il y a quelque temps, l'un de nous a indiqué une méthode d'approximation pour le calcul de la répartition électronique, basée sur la technique de la mésomérie. L'essentiel de la méthode consiste à calculer le carré de la fonction d'approximation zéro de la molécule dans le cadre de la méthode développée pour le calcul de l'énergie par HEITLER, RUMER & WEYL¹⁾ et d'attribuer ensuite une partie des électrons aux noyaux et l'autre aux liaisons, ce qui permet de définir deux sortes d'indices: les indices d'atomes et les indices de liaisons, les premiers caractérisant l'atome, les seconds étant responsables de la liaison entre les atomes.

Le grand avantage de cette méthode est que la répartition électronique obtenue pour une molécule est la même quelle que soit la série de dispositions de valences utilisée pour les calculs, ce qui n'était pas le cas dans les tentatives antérieures²⁾. Un autre avantage est celui concernant la symétrie de la molécule: la méthode en question donne au point de vue de la symétrie toujours des résultats conformes à la réalité, même si les dispositions de valences de la série indépendante ne sont pas symétriques.

Cette méthode a été développée tout d'abord pour des systèmes simples, c'est-à-dire pour des systèmes formés d'atomes à un électron³⁾. Dans cette forme elle a été utilisée pour obtenir une première approximation de la répartition électronique d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques. Dans le cas particulier du naphthalène³⁾ le résultat semble même être en accord – au moins qualitativement – avec les mesures expérimentales.

Dans la suite la méthode a été élargie et généralisée⁴⁾ par l'indication des expressions nécessaires pour le calcul de la répartition électronique de la molécule entière. Notons tout de suite que les avantages mentionnés plus haut se retrouvent ici. Par contre il n'a pas été possible jusqu'à ce jour, à cause de la complication des calculs, de confirmer les valeurs du naphthalène par une étude de la molécule entière en tenant compte de ses 48 électrons de valence.

Malgré cette difficulté il nous semble intéressant, vu les avantages indéniables de la méthode, et ne serait-ce que pour illustrer par des exemples numériques le procédé, de calculer les répartitions électroniques dans les cas les plus simples: éthane, éthylène et acétylène, en tenant compte dans chaque cas de tous les électrons de valence. Mais la question qui nous intéresse surtout est de savoir si les portraits

¹⁾ W. HEITLER, Hdb. der Radiologie, Bd. VI/2, 2. Aufl. 1934 (désigné dans la suite par (HRW)).

²⁾ Voir par ex. B. & A. PULLMAN, Les théories électroniques de la chimie organique, Masson & Cie, 1952.

³⁾ O. KLEMENT, Helv. **34**, 1368, 2230 (1951) (désigné par (I)).

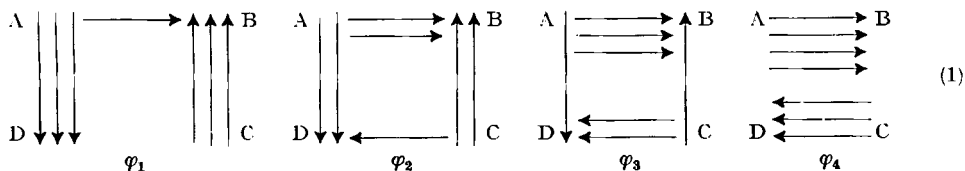
⁴⁾ O. KLEMENT, Helv. **36**, 691 (1953) (désigné par (II)).

électroniques obtenus par cette méthode permettent ou non de distinguer les liaisons simple, double et triple entre deux carbonés. Il va sans dire que la densité électronique entre les deux carbonés, exprimée par l'indice de liaison correspondant, doit être la plus faible pour la simple liaison de l'éthane et la plus forte pour la triple liaison de l'acétylène, tandis que celle de l'éthylène doit avoir une valeur intermédiaire. Or nous allons voir que cela correspond exactement aux résultats que nous avons obtenus par les calculs. Cela permet de considérer ces portraits – croyons nous – comme de bonnes premières approximations de la répartition électronique des molécules entières en question, surtout si l'on considère qu'ils ont été obtenus sans aucune hypothèse étrangère à la méthode.

Nous allons illustrer les calculs de l'énergie et de la répartition électronique par l'exemple de l'éthane.

Le calcul de l'énergie de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène avec tous leurs électrons de valence a été fait dernièrement par HEITLER⁵⁾ sur la base d'une équation – appelée parfois équation de liaison – équivalente, mais non identique, à l'équation séculaire utilisée habituellement. Par rapport à cette dernière, l'équation de liaison présente certains avantages dans la mesure où l'on s'intéresse uniquement à l'énergie, et surtout dans l'étude des molécules simples où toutes les dispositions de valences de la série indépendante peuvent entrer dans les calculs. Dans ce cas, en effet, la détermination de certains produits scalaires, que nous verrons dans la suite, devient inutile; d'autre part, parmi les éléments du déterminant à résoudre un nombre plus ou moins grand sont nuls, ce qui facilite évidemment les calculs. Cependant, dans la mésomérie, l'emploi de l'équation séculaire est d'un usage plus courant et la détermination des produits scalaires est indispensable pour le calcul de la répartition électronique; voilà pourquoi nous avons préféré calculer à nouveau les énergies des trois molécules au moyen de cette équation.

La marche des opérations dans l'exemple de l'éthane se présente ainsi: En négligeant les deux électrons de la couche interne de chaque carbone, on obtient un système de 14 électrons de valence ou plus exactement de deux atomes à quatre électrons et six atomes à un seul électron chacun. Le nombre total des dispositions de valence et par suite des fonctions correspondantes que l'on peut construire est 215. Selon la règle bien connue de RUMER, qui reste valable ici, ce nombre se réduit à 20, ensemble qui représente la série indépendante de l'éthane. On a pu montrer cependant (HRW) que dans le cas particulier qui nous intéresse, le modèle indiqué peut être remplacé, à cause de l'équivalence des hydrogènes, par un autre modèle plus simple formé de deux atomes à quatre électrons et de deux atomes à trois électrons; les résultats ne sont pas modifiés de manière appréciable pour autant que l'on tienne compte de l'interaction des hydrogènes. La série indépendante que nous utilisons sera représentée alors par les quatre dispositions:



⁵⁾ W. HEITLER, Helv. 38, 5 (1955).

Ici A et B représentent les atomes de carbone, C et D trois atomes d'hydrogène chacun. Les expressions algébriques des fonctions de spin correspondantes seront les suivantes:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= [AB] [AD]^3 [CB]^3, & \varphi_3 &= [AB]^3 [AD] [CB] [CD]^2, \\ \varphi_2 &= [AB]^2 [AD]^2 [CB]^2 [CD], & \varphi_4 &= [AB]^4 [CD]^3.\end{aligned}\quad (2)$$

A partir de ces fonctions nous avons calculé les éléments M_{ik} du déterminant séculaire en utilisant l'expression

$$M_{ik} = C(\varphi_i \varphi_k) - \Sigma (AB) (\varphi_i t_{ab} \varphi_k) - \varepsilon(\varphi_i \varphi_k), \quad (3)$$

où C est l'intégrale de COULOMB, (AB) l'intégrale d'échange, $(\varphi_i \varphi_k)$ le produit scalaire des fonctions de spin, t_{ab} l'opérateur d'échange agissant sur la fonction de spin et ε l'énergie. La sommation s'étend sur chaque paire d'atomes.

On commence par calculer l'action des opérateurs t_{ab} , t_{bc} , t_{ad} sur les fonctions de spin φ_k . Nous considérons ici uniquement les interactions entre les deux carbones A et B, entre le carbone A et les hydrogènes D, entre le carbone B et les hydrogènes C, auxquelles correspondent les opérateurs mentionnés. Des calculs analogues ont été indiqués d'une façon détaillée dans (I) pour des atomes à un seul électron. Ici les opérations restent en principe les mêmes pour autant que l'on étende l'action des opérateurs à tous les électrons des atomes considérés. Le résultat obtenu comprend des fonctions φ_i appartenant à la série indépendante, et d'autres fonctions φ_i qui ne font pas partie de la série utilisée. On ramène ces dernières aux fonctions de la série indépendante en utilisant la relation bien connue

$$\begin{array}{ccccccc} A & \longrightarrow & B & & A & & B \\ & & & + & & \diagdown & / \\ & & & & D & & C \\ & & & & & \diagup & \diagdown \\ D & \longleftarrow & C & & D & & C \\ & & & + & & \downarrow & \downarrow \\ & & & & & & C \end{array} = 0 \quad (4)$$

ou son équivalent algébrique

$$[AB] [CD] + [AC] [DB] + [AD] [BC] = 0. \quad (5)$$

Les résultats de l'action des trois opérateurs t_{ab} , t_{bc} , t_{ad} sur les fonctions de spin φ_1 , φ_2 , φ_3 , φ_4 sont alors les suivants:

$$\begin{aligned}t_{ab} \varphi_1 &= 8 \varphi_1 - 9 \varphi_2 & t_{ab} \varphi_2 &= 2 \varphi_2 - 4 \varphi_3 \\ t_{bc} \varphi_1 &= -3 \varphi_1 & t_{bc} \varphi_2 &= -2 \varphi_1 \\ t_{ad} \varphi_1 &= -3 \varphi_1 & t_{ad} \varphi_2 &= -2 \varphi_1 \\ t_{ab} \varphi_3 &= -2 \varphi_3 - \varphi_4 & t_{ab} \varphi_4 &= -4 \varphi_4 \\ t_{bc} \varphi_3 &= 5 \varphi_3 - 6 \varphi_2 & t_{bc} \varphi_4 &= 12 \varphi_4 - 12 \varphi_3 \\ t_{ad} \varphi_3 &= 5 \varphi_3 - 6 \varphi_2 & t_{ad} \varphi_4 &= 12 \varphi_4 - 12 \varphi_3\end{aligned}\quad (6)$$

Vient ensuite le calcul des valeurs numériques des produits $(\varphi_i \varphi_k)$. Dans le cas général, qui nous occupe ici, il faut considérer, selon (HRW), outre l'équation (5), la propriété hermitienne des opérateurs, c'est-à-dire

$$\begin{aligned}\varphi_i t_{ab} \varphi_k &= \varphi_k t_{ab} \varphi_i \\ \varphi_i t_{bc} \varphi_k &= \varphi_k t_{bc} \varphi_i \\ \varphi_i t_{ad} \varphi_k &= \varphi_k t_{ad} \varphi_i\end{aligned}$$

Nous avons obtenu ainsi pour les produits scalaires

$$\begin{array}{lll}\varphi_1^2 &= 1 & \varphi_1 \varphi_2 &= 2/3 & \varphi_2 \varphi_3 &= 3/5 \\ \varphi_2^2 &= 2/3 & \varphi_1 \varphi_3 &= 1/2 & \varphi_2 \varphi_4 &= 8/15 \\ \varphi_3^2 &= 11/15 & \varphi_1 \varphi_4 &= 2/5 & \varphi_3 \varphi_4 &= 4/5 \\ \varphi_4^2 &= 8/5 & & & & \end{array}$$

Pour obtenir, à partir du déterminant séculaire, la racine correspondant à l'état fondamental de la molécule, il faudrait connaître encore les valeurs numériques des intégrales de COULOMB et d'échange des liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène. Or ces valeurs sont inconnues et leur calcul n'est pas simple. Dans l'approximation de la molécule par un système formé d'atomes ayant chacun un seul électron, on admet que toutes les intégrales de COULOMB sont égales entre elles et qu'il en est de même des intégrales d'échange; on peut alors calculer le déterminant sans connaître explicitement ces intégrales. Pour tourner la difficulté dans le cas plus général des atomes à plusieurs électrons, HEITLER⁵⁾ propose d'utiliser des valeurs tirées de l'expérience à partir des données de la thermochimie. Il obtient ainsi pour les différentes intégrales: $C_{ab} = 35$, $C_{bc} = 79$, $(AB) = 76$, $(BC) = 54$ kcal. Notons que l'intégrale de COULOMB C correspondant à la molécule entière est décomposée ici en une somme d'intégrales partielles: C_{ab} est l'intégrale de COULOMB entre les deux carbones, C_{bc} entre carbone et hydrogène. Toutes ces intégrales sont considérées comme positives et elles ont été calculées à partir de la valeur 141 kcal pour la chaleur de sublimation du diamant. Avec ces grandeurs nous avons obtenu pour l'énergie $\epsilon = 874,091$. Cette dernière représente la somme de l'énergie de dissociation de l'éthane, l'énergie d'excitation de l'état ³S des carbones et l'énergie d'interaction des hydrogènes. Pour les détails concernant ces grandeurs nous renvoyons à l'article de HEITLER⁵⁾.

L'énergie étant connue, on peut déterminer la répartition électronique selon les indications faites en (II). Considérons comme point de départ les fonctions antisymétriques moléculaires totales de la forme:

$$\psi_i = \sqrt{\frac{n_a! n_b! \dots}{n!}} \sum \eta_P P u_a(1, 2, \dots, n_a) u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \dots [AB]^{P_{ab}} [BC]^{P_{bc}} \dots$$

où n_a, n_b, \dots indiquent le nombre d'électrons des atomes A, B, ... tandis que n est le nombre total des électrons du système. u_a, u_b, \dots représentent les fonctions propres des atomes A, B, ... avec les électrons 1, 2, 3, ... P désigne les permutations des électrons entre les différents atomes. η_P est égal à +1 ou -1 suivant que la permutation est paire ou impaire. Les $[AB]^{P_{ab}}, [BC]^{P_{bc}}, \dots$ sont les expressions algébriques des fonctions de spin où les exposants indiquent le nombre de traits de valence entre les atomes A et B, etc.

Un ensemble de ces fonctions indépendantes combinées linéairement donne la fonction d'approximation zéro

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_r \psi_r.$$

On sait que selon la théorie de perturbation les coefficients c_i peuvent être calculés si l'on connaît l'énergie. Avec la valeur de l'énergie indiquée précédemment nous avons obtenu pour l'éthane

$$\psi = 0,3328 \psi_1 + \psi_2 + 0,4468 \psi_3 + 0,0249 \psi_4. \tag{7}$$

Les c_i étant connus on peut calculer ψ^2 en tenant compte de la valeur des produits $\psi_i \psi_k$

$$\psi_i \psi_k = K(\varphi_i \varphi_k) - [\delta_{ab}(\varphi_i t_{ab} \varphi_k) + \delta_{bc}(\varphi_i t_{bc} \varphi_k) + \delta_{ad}(\varphi_i t_{ad} \varphi_k)], \tag{8}$$

où les $(\varphi_i \varphi_k)$, $(\varphi_i t_{ab} \varphi_k)$... sont les grandeurs utilisées dans le calcul de l'énergie, tandis que K, δ_{ab}, \dots ont la signification suivante:

$$\begin{aligned} K &= u_a^2(1, 2, \dots, n_a) u_b^2(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \dots \\ \delta_{ab} &= u_a(1, 2, \dots, n_a) u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) u_a(n_a + 1, 2, \dots, n_a) \\ &\quad u_b(1, n_a + 2, \dots, n_a + n_b) u_c^2(n_a + n_b + 1, \dots, n_a + n_b + n_c) \dots \end{aligned}$$

Après avoir introduit dans (8) les valeurs numériques des produits scalaires $(\varphi_i \varphi_k)$ et des produits $(\varphi_i t_{ab} \varphi_k) \dots$ on obtient pour le carré de la fonction d'approximation zéro

$$\psi^2 = a_0 K + a_1 \delta_{ab} + a_2 \delta_{bc} + a_3 \delta_{ad}, \quad (9)$$

où le coefficient a_0 comprend les produits scalaires $(\varphi_i \varphi_k)$ multipliés par les coefficients $c_i c_k$ correspondants, a_1 est le produit $(\varphi_i t_{ab} \varphi_k)$ multiplié par les $c_i c_k$, etc. L'expression correspondante de l'éthane est donnée par

$$\psi^2 = 2,1045 K + 3,9151 \delta_{ab} + 4,3593 \delta_{bc} + 4,3593 \delta_{ad} \quad (9a)$$

L'intégration de (9), dont les détails sont indiqués dans (II), donne la relation intermédiaire (10) à partir de laquelle on obtient sans difficulté les indices d'atomes et les indices de liaisons:

$$\begin{aligned} & a_0(n_a u_a^2 + n_b u_b^2 + n_c u_c^2 + n_d u_d^2) \\ & + a_1(2 u_a u_b \sqrt{A_{ab}} + (n_a - 1) u_a^2 A_{ab} + (n_b - 1) u_b^2 A_{ab} + n_c u_c^2 A_{ab} + n_d u_d^2 A_{ab}) \\ & + a_2(n_a u_a^2 A_{bc} + 2 u_b u_c \sqrt{A_{bc}} + (n_b - 1) u_b^2 A_{bc} + (n_c - 1) u_c^2 A_{bc} + n_d u_d^2 A_{bc}) \\ & + a_3((n_a - 1) u_a^2 A_{ad} + n_b u_b^2 A_{ad} + n_c u_c^2 A_{ad} + (n_d - 1) u_d^2 A_{ad} + 2 u_a u_d \sqrt{A_{ad}}) \end{aligned} \quad (10)$$

Cette expression est formée uniquement de deux types de fonctions: les fonctions d'atomes u_a^2 , u_b^2 , ... et les fonctions d'interaction des atomes $u_a u_b$, $u_b u_c$, ... Or la fonction u_a^2 par exemple n'est essentiellement différente de zéro que dans le voisinage immédiat de l'atome A tandis que $u_a u_b$ représente un échange de charges responsable de la liaison des deux atomes A et B. L'ensemble des termes contenant u_a^2 donne après intégration l'indice d'atome ϱ (A) tandis que les termes contenant $u_a u_b$ donnent après intégration l'indice de liaison ϱ (AB). Dans le cas de l'éthane, vu la symétrie de la molécule, nous avons deux indices d'atome et deux indices de liaison différents:

$$\begin{aligned} \varrho(A) &= \frac{n}{N} (a_0 n_a + a_1 (n_a - 1) A_{ab} + a_2 n_a A_{bc} + a_3 (n_a - 1) A_{ad}), \\ \varrho(C) &= \frac{n}{N} (a_0 n_c + a_1 n_c A_{ab} + a_2 (n_c - 1) A_{bc} + a_3 n_c A_{ad}), \\ \varrho(AB) &= \frac{2 n a_1 A_{ab}}{N}, \quad \varrho(BC) = \frac{2 n a_2 A_{bc}}{N}. \end{aligned} \quad (11)$$

$\varrho(A)$ représente ici la charge d'un atome de carbone, $\varrho(C)$ est celle des trois atomes d'hydrogènes. $\varrho(AB)$ correspond à la charge de la liaison carbone-carbone et $\varrho(BC)$ à la charge de la liaison du carbone et des trois hydrogènes. Les A , fonctions des distances interatomiques, ont la signification suivante:

$$A_{ab} = \int u_a(1, 2, \dots, n_a) u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) u_a(n_a + 1, 2, \dots, n_a) u_b(1, n_a + 2, \dots, n_a + n_b) d\tau_1 d\tau_{n_a+1}.$$

tandis que N est le facteur de normalisation

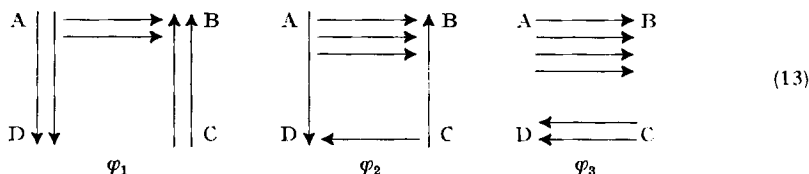
$$N = n(a_0 + a_1 A_{ab} + a_2 A_{bc} + a_3 A_{ad}).$$

En admettant en première approximation que les A_{ab} , A_{bc} , ... sont égales, nous avons obtenu à partir de (11) pour les valeurs numériques des indices de l'éthane

$$\begin{aligned} \varrho(A) &= \frac{4 + 20,081A}{1 + 6,003A}, & \varrho(C) &= \frac{1 + 5,313A}{1 + 6,003A}, \\ \varrho(AB) &= \frac{3,721A}{1 + 6,003A}, & \varrho(BC) &= \frac{1,381A}{1 + 6,003A}. \end{aligned} \quad (12)$$

Ici nous avons exprimé les indices $\varrho(C)$ et $\varrho(BC)$ par rapport à un seul hydrogène, ce qui correspond au modèle primitif de la molécule de l'éthane.

Nous indiquons encore les résultats des calculs de l'éthylène et de l'acétylène. Le modèle complet de l'éthylène, formé de deux atomes à quatre électrons et de quatre atomes à un électron chacun, mène à une série indépendante avec six dispositions de valences. Par suite de l'équivalence des hydrogènes, on peut traiter le problème en utilisant ici encore un modèle réduit formé de deux atomes à quatre électrons et de deux atomes à deux électrons. La série indépendante que nous avons utilisée sera représentée alors par les trois dispositions :



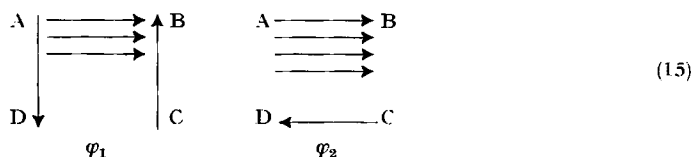
Le déterminant séculaire donne $\epsilon = 702,118$. La fonction d'approximation zéro est

$$\psi = \psi_1 + 0,8862 \psi_2 + 0,0738 \psi_3.$$

Pour la répartition électronique nous avons obtenu

$$\begin{aligned} \varrho(A) &= \frac{4 + 18,194A}{1 + 5,537A}, & \varrho(C) &= \frac{1 + 4,745A}{1 + 5,537A}, \\ \varrho(AB) &= \frac{4,739A}{1 + 5,537A}, & \varrho(BC) &= \frac{1,583A}{1 + 5,537A}. \end{aligned} \tag{14}$$

Les indices $\varrho(C)$ et $\varrho(BC)$ sont exprimés ici aussi par rapport à un seul hydrogène. Pour l'acétylène nous avons utilisé la série indépendante



à laquelle correspondent $\epsilon = 524,458$ et la fonction d'approximation zéro

$$\psi = \psi_1 + 0,1654 \psi_2.$$

La répartition électronique est alors la suivante :

$$\begin{aligned} \varrho(A) &= \frac{4 + 15,546A}{1 + 4,882A}, & \varrho(C) &= \frac{1 + 3,982A}{1 + 4,882A}, \\ \varrho(AB) &= \frac{6,166A}{1 + 4,882A}, & \varrho(BC) &= \frac{1,799A}{1 + 4,882A}. \end{aligned} \tag{16}$$

La distribution électronique obtenue à partir de ψ^2 représente primitivement la répartition continue des électrons; leur séparation en deux classes: indice d'atome et indice de liaison, peut sembler arbitraire. Il ne faut pas perdre de vue cependant que dans (10) nous avons uniquement deux types de fonctions: les fonctions d'atomes u_a, u_b, \dots et les fonctions $u_a u_b, \dots$ responsables de la liaison. Il s'ensuit qu'une répartition des électrons en deux classes, en vue d'obtenir les indices d'atomes et les indices de liaisons, n'est possible que d'une seule manière: en mettant tous les

termes des fonctions d'atomes dans une première et les fonctions d'échange dans une deuxième classe. On obtient ainsi pour chaque cas une répartition univoque, en sorte que les valeurs obtenues pour les différentes molécules peuvent être comparées entre elles.

Il est clair que la densité électronique doit être la plus faible pour la simple liaison de l'éthane et la plus forte pour la triple liaison de l'acétylène. Or les résultats montrent que même avec des A indéterminées la densité de charge (indice de liaison) entre les carbones augmente de l'éthane à l'acétylène.

$$\text{Ethane: } \varrho(\text{AB}) = \frac{3,721A}{1 + 6,003A}$$

$$\text{Éthylène: } \varrho(\text{AB}) = \frac{4,739A}{1 + 5,537A}$$

$$\text{Acétylène: } \varrho(\text{AB}) = \frac{6,166A}{1 + 4,882A}$$

Il nous semble intéressant de remarquer que ces différences d'indices sont dues essentiellement à la nature des dispositions de valence (1), (13), (15) utilisées dans les calculs, le nombre d'électrons des carbones étant le même dans les trois modèles considérés. En ce qui concerne les valeurs des autres indices, une conclusion définitive est prématurée; un matériel plus abondant serait nécessaire pour pouvoir les interpréter, en particulier sous l'angle de la réactivité chimique.

Dans la mésomérie, le calcul de l'énergie et de la répartition électronique a été fait dans la grande majorité des cas pour des systèmes d'atomes ayant chacun un seul électron, les autres électrons, qui n'entrent pas dans les calculs, correspondant à des liaisons localisées. Ce qui précède montre que notre point de vue est différent: on considère la molécule avec tous les électrons de valence de ses atomes, ou plus exactement un système formé d'atomes à un ou plusieurs électrons dont *toutes les liaisons sont délocalisées*. L'approximation concernant les liaisons localisées est ainsi éliminée, ce qui évidemment est encore un avantage de la méthode.

RÉSUMÉ

La méthode de calcul de la répartition électronique, valable pour des systèmes formés d'atomes à plusieurs électrons, a été appliquée numériquement au cas de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène, en tenant compte de tous les électrons de valence. Les répartitions électroniques obtenues accusent les différences qui existent entre la simple, la double et la triple liaison.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg
