

Moment dipolaire des molécules et forces intermoléculaires

1 Série 1

1.1 Problème 1

$ClF_3, O_3, H_2O_2, SO_3, SF_4$ sont polaires. Seules XeF_4 est non-polaires.

1.2 Problème 2

Les moments dipolaires des liaisons $C - O$ et $C - F$ sont respectivement égaux à $1,2 D$ et $1,4 D$. Comme $R_{CO} = 143 pm \simeq R_{CF} = 141 pm$, le fait que $\mu_{CO} = 1,2 D < \mu_{CF} = 1,4 D$ indiquent que les charges partielles sont, en valeur absolue, plus grandes dans CF que dans CO , $|\delta_{CO}| < |\delta_{CF}|$. Ceci reflète fidèlement la différence d'électronégativité entre O et F .

Dans les deux cas, le moment dipolaire s'orientera de $X = O$ ou F à C .

1.3 Problème 3

En prenant la valeur du moment dipolaire du toluène (1-méthylbenzène), $0,4 D$ comme étant celle de la liaison $C - Me$, soit

$$\mu_{C-Me} = 0,4 D$$

et en supposant que cette valeur reste inchangée d'une molécule à l'autre, on peut évaluer les moments dipolaires des trois formes de xylène soient: para (p-) xylène (1,4-diméthylbenzène) où les deux liaisons $C - Me$ forment un angle $\theta = 180^\circ$, ortho (o-) xylène (1,2-diméthylbenzène) où $\theta = 60^\circ$ et meta (m-) xylène (1,3-diméthylbenzène) où $\theta = 120^\circ$.

On utilise l'expression suivante pour la grandeur du moment total¹:

$$\mu_{tot} = 2\mu_{C-Me} \cos(\theta/2)$$

pour trouver

- pour p-xylène,

$$\theta = \pi, \mu_{tot} = 0$$

- pour o-xylène,

$$\theta = \frac{\pi}{3}, \mu_{tot} = 0.693 D$$

- pour m-xylène,

$$\theta = \frac{2\pi}{3}, \mu_{tot} = 0.4 D$$

On peut être sûr de la réponse pour p-xylène car, dans ce cas, peu importe la réelle valeur de μ_{C-Me} , on a toujours deux dipôles de liaison équivalents en opposition, donnant un résultant nul. La réponse dans les autres cas dépend de la valeur utilisée pour μ_{C-Me} .

1.4 Problème 4

La somme de 2 moments $\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$, a comme longueur

$$\mu_{tot}^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta$$

où θ est l'angle formé par les deux moments individuels $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2$. Ici, on a $\mu_1 = 1,5 D$, $\mu_2 = 0,80 D$ et $\theta = 109,5^\circ$. Donc

applications numériques:

¹la somme de 2 moments $\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$, a comme longueur

$$\mu_{tot}^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta$$

où θ est l'angle formé par les deux moments individuels $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2$. Dans le cas où ces deux moments ont même longueur $\mu_1 = \mu_2 = \mu$, ceci donne

$$\mu_{tot} = 2\mu \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

$$\mu_{tot}^2 = (1,5 D)^2 + (0,8 D)^2 + 2(0,8 D)(1,5 D) \cos(109,5^\circ) = 2,09 D^2$$

donc

$$\mu_{tot} = 1,44 D$$

1.5 Problème 5

Il y a au moins 2 méthodes de calcul:

- **Méthode 1:**

On décompose l'ensemble de charges en 2 dipôles. L'un, $\vec{\mu}_1$ constitué de la charge $-e$ à $(0,32 \text{ nm}, 0)$, et d'une charge $+e$ à l'origine. L'autre, $\vec{\mu}_2$, constitué de la charge $-2e$ à $([0,23 \text{ nm}] \cos(20^\circ), [0,23 \text{ nm}] \sin(20^\circ))$, et d'une charge $+2e$ à l'origine:

$$\vec{\mu}_1 = -[(e) \cdot (3,2 \text{ \AA})] \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -(3,2)(4,8 D) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -(15,36 D) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

(on utilisé le fait que $(1e)(1 \text{ \AA}) = 4,8 D$)

$$\vec{\mu}_2 = -[(2e) \cdot (2,3 \text{ \AA})] \begin{pmatrix} \cos(20^\circ) \\ \sin(20^\circ) \end{pmatrix} = -(22,08 D) \begin{pmatrix} \cos(20^\circ) \\ \sin(20^\circ) \end{pmatrix}$$

On a alors

$$\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = -(1 D) \begin{pmatrix} 15,36 + 22,08 \cos(20^\circ) \\ 22,08 \sin(20^\circ) \end{pmatrix} = -(1 D) \begin{pmatrix} 36,11 \\ 7,55 \end{pmatrix}$$

- **Méthode 2:**

On obtient exactement le même résultat en écrivant

$$\vec{\mu}_{tot} = \sum_i q_i \vec{r}_i = (+3e) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} + (-e) \begin{pmatrix} 3,2 \\ 0 \text{ \AA} \end{pmatrix} + (-2e) \begin{pmatrix} (2,3 \text{ \AA}) \cos(20^\circ) \\ (2,3 \text{ \AA}) \sin(20^\circ) \end{pmatrix}$$

1.6 Problème 6

Principe de calcul élémentaire:

$$\mu_{induit} = (4\pi\epsilon_0)\alpha' E$$

où α' est le volume de polarisabilité, ϵ_0 est la permittivité du vide, et E est le champ électrique appliqué.

À vous d'effectuer les calculs numériques. Surveillez bien vos unités. Utilisez la donnée:

$$4\pi\epsilon_0 = 1,11265 \times 10^{-10} J^{-1}.C^2.m^{-1}$$

1.7 Problème 7

L'orientation favorable d'une molécule de H_2O ($\mu = 1.82 D$) quand elle s'approche d'un anion est telle que l'énergie (d'interaction) soit minimisée. Rappelons l'énergie d'interaction entre un dipôle $\vec{\mu}$ et un ion de charge q placé à une distance r du centre du dipôle, le vecteur \vec{r} et le dipôle formant un angle de θ :

$$V(r) = -\frac{\mu q}{(4\pi\epsilon_0)r^2} \cos \theta$$

Avec $q < 0$, on voit que $V(r)$ est le plus négatif (pour une valeur de r fixée) quand $\theta = \pi$, c.à.d. quand le dipôle $\vec{\mu}$ prend une orientation antiparallèle à \vec{r} . Ceci correspond à l'approche frontale de la molécule vers l'ion (l'extrémité O de la molécule est dirigée vers l'ion) avec l'axe de symétrie de la molécule aligné dans la direction d'approche (c.à.d. aligné avec \vec{r}).

On obtient, pour un anion de charge $q = -e$ (donnée manquante dans l'énoncé):
(a) pour $r = 1,0 nm$,

$$\begin{aligned} V &= -\frac{(1,82 D)(3.33564 \times 10^{-30} C.m/D)(-1.602 \times 10^{-19} C)}{(1,11265 \times 10^{-10} J^{-1}.C^2.m^{-1})(1.0 \times 10^{-9} m)^2} \cos \pi \\ &= -8,74 \times 10^{-21} J = -5,26 kJ.mole^{-1} \end{aligned}$$

on a utilisé $4\pi\epsilon_0 = 1,11265 \times 10^{-10} J^{-1}.C^2.m^{-1}$.

(b) pour $0,3 nm$.

$$V = -58,5 kJ.mole^{-1}$$

(c) pour $30,0 nm$

$$V = -5,84 \times 10^{-3} kJ.mole^{-1}$$

2 Série 2

Problèmes 8 à 13 tirés et adaptés du Chang (16.7, 16.8, 16.9, 16.14, 16.28, 16.30)

2.1 Problème 8

L'énergie d'interaction moyenne, à la température T , entre deux dipôles $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2$ distantes l'un de l'autre de r est

$$\langle V(r) \rangle = -\frac{C}{r^6}, \quad C = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T}$$

Dans le cas présent, les deux dipôles sont ceux des 2 molécules H_2O ($\mu_1 = \mu_2 = 1.82 D$) et on a, à la température ambiante ($T = 300 K$):

$$C = \frac{2[(1,82 D)(3.33564 \times 10^{-30} C.m/D)]^4}{3(1,11265 \times 10^{-10} J^{-1}.C^2.m^{-1})^2(1.381 \times 10^{-23} J.K^{-1})(300 K)} = 1,77 \times 10^{-77} J.m^6$$

$$\langle V(r = 2,76 \text{ \AA}) \rangle = -\frac{1,77 \times 10^{-77} J.m^6}{(2,76 \times 10^{-10} m)^6} = 3.99 \times 10^{-20} J$$

2.2 Problème 9

1.

$$F = -\frac{d(-1/r^6)}{dr} \propto 1/r^7$$

2. Portez sur un même graphique $f(r) = 1/r^2$, et $g(r) = 1/r^7$, r allant de 0.1 à 2.0 (unités arbitraires; imaginez que ce sont des unités atomiques). Notez comme $1/r^7$ décroît plus rapidement vers zéro que $1/r^2$, quand r augmente, et comment elle diverge plus rapidement aussi que $1/r^2$ quand r tend vers zéro.

2.3 Problème 10

Même principe que pour le problème 6. Ici, le champ électrique doit être calculé à partir de

$$|E(r)| = \left| -\frac{dV(r)}{dr} \right| = \left| \left(-\frac{q}{(4\pi\epsilon_0)} \right) \left(-\frac{d(1/r)}{dr} \right) \right| = \frac{q}{(4\pi\epsilon_0)r^2}$$

q étant la charge de l'ion Na^+ , (ce qui est désigné par $Z_{Na}e$ dans l'énoncé).

Applications numériques:

$$\begin{aligned}\alpha' &= 12.5 \times 10^{-30} \text{ m}^3, \\ q &= +e = +1,602 \times 10^{-19} \text{ C}, \quad r = 5,0 \text{ \AA}, \\ (4\pi\epsilon_0) &= 1,11265 \times 10^{-10} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E(r = 5,0 \text{ \AA}) &= \frac{(+1,602 \times 10^{-19} \text{ C})}{(1,11265 \times 10^{-10} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1})(5.0 \times 10^{-10} \text{ m})^2} \\ &= 5,76 \times 10^9 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = 5,76 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}\end{aligned}$$

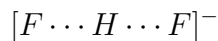
$$\begin{aligned}\mu_{induit} &= (4\pi\epsilon_0)\alpha' E \\ &= (1,11265 \times 10^{-10} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1})(12.5 \times 10^{-30} \text{ m}^3)(5,76 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}) \\ &= 8,011 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 2.40 \text{ D} \quad (1)\end{aligned}$$

2.4 Problème 11

Si la molécule H_2O était linéaire, elle ne serait plus polaire mais elle serait toujours capable de former des liaisons H avec d'autres molécules: elle continuerait à jouer le rôle d'une base de Lewis, via les doublets libres portés par l'oxygène, et elle continuerait à contribuer ses 2 hydrogènes dans les liaisons H avec d'autres bases de Lewis.

2.5 Problème 12

Comme dans le cas de HF , dans



les OA $2s_F$ n'interagiraient presque pas avec l'orbitale $1s_H$ de l'hydrogène. Celle-ci ne peut donc interagir qu'avec les $2p_{z,F}$, via leur combinaison de symétrie (paire ou "g") ($2p_{z,F1} - 2p_{z,F2}$). Cette interaction donne 2 OM, l'une liante, l'autre antiliante:

$$\begin{aligned}\sigma_g &= (2p_{z,F1} - 2p_{z,F2}) + c(1s_H) \\ \sigma_g^* &= (1s_H) - c(2p_{z,F1} - 2p_{z,F2})\end{aligned}$$

Les quatre OA $2p_{x,F(i)}$ et $2p_{y,F(i)}$ $i = 1, 2$, restantes sur les 2 F seront des OM non-liantes, ainsi que la combinaison de symétrie "u" des $2p_{z,F(i)}$,

$$\sigma_u = 2p_{z,F1} + 2p_{z,F2}$$

En tout, il y aura donc 7 OM non-liantes, dont l'occupation double (pour un total de 14 électrons) correspond à 3 et demi doublets libres sur chacun des 2 F. Deux électrons iront dans l'OM liante σ_g donnant une liaison à 3 centres [F-H-F] (liaison H symétrique).

2.6 Problème 13

1. La configuration électronique de He_2 dans son état fondamental est

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$$

et son ordre de liaison est nul! Le potentiel $V(r)$ donné dans l'énoncé représente donc les interactions (faibles) de Van der Waals entre les deux atomes d'hélium.

2. À $r = R_e$, on doit avoir

$$\left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=R_e} = - \left[13 \frac{B}{R_e^{14}} - 6 \frac{C}{R_e^7} \right] = - \frac{1}{R_e^7} \left[13 \frac{B}{R_e^7} - 6C \right] = 0$$

d'où

$$R_e = \left(\frac{13B}{6C} \right)^{1/7}$$

L'énergie de dissociation est simplement

$$D_e = V(r \rightarrow \infty) - V(r = R_e) = -V(r = R_e)$$

Applications numériques:

avec $B = 9.29 \times 10^4 \text{ kJ}\text{\AA}^{13}.\text{mole}^{-1}$ et $C = 97,7 \text{ kJ}\text{\AA}^6.\text{mole}^{-1}$ on trouve:

$$R_e = 2.97 \text{ \AA}$$

$$D_e = - \left[\frac{B}{R_e^{13}} - \frac{C}{R_e^6} \right] = 7,59 \times 10^{-2} \text{ kJ.mole}^{-1}$$

3. $N_0 k_B T = RT = 2.5 \text{ kJ.mole}^{-1}$ est largement supérieur à D_e du dimère. Les excitations thermiques suffiront donc à briser le dimère à la température ambiante. Le dimère sera donc instable à cette température.