

7 MOMENT DIPOLAIRE INTERACTIONS INTERMOLÉCULAIRES

Exercice 7.1

- Le tableau suivant reporte le moment dipolaire et la distance interatomique dans les halogénures d'hydrogène HX (avec X= F, Cl, Br et I). Calculer le pourcentage de caractère ionique de la liaison H-X.

HX	μ_{exp} (D)	d (nm)
HF	1,98	0,092
HCl	1,03	0,127
HBr	0,79	0,141
HI	0,38	0,161

Dans la série de molécules considérées, l'halogène X est plus électronégatif que l'hydrogène. L'atome X est donc en moyenne chargé négativement ($+\delta$), et l'atome H est chargé positivement ($-\delta$). Le moment dipolaire de la molécule $H^{+\delta}-X^{-\delta}$ est donné par l'expression $\mu = \delta ed$, avec e la charge de l'électron et d la distance interatomique. La différence de charge δ entre les deux atomes est comprise entre 0 (dans le cas d'une liaison purement covalente) et 1 (dans le cas d'une liaison purement ionique). Le paramètre δ est donc directement lié au pourcentage de caractère ionique de la liaison H-X.

Dans le cas de la liaison HF, le pourcentage de caractère ionique est égal à 44,8% :

$$\delta = \frac{\mu}{ed} = \frac{1,98 \times 3,335 \cdot 10^{-30}}{1,6022 \cdot 10^{-19} \times 0,092 \cdot 10^{-9}} = 0,448$$

Le caractère ionique des liaisons HX diminue lorsque X varie de F à Cl, Br et I, en raison de diminution de l'électronégativité de l'halogène :

HX	% ionique
HF	44,8
HCl	16,9
HBr	11,7
HI	4,9

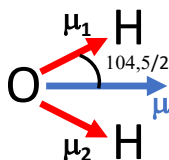
- La molécule LiF a un moment dipolaire égal à 6,33 D. Sachant que la distance interatomique est 0,152 nm, calculer les charges partielles portées par ces deux atomes. Comment peut-on appeler une telle liaison ?

$$\delta = \frac{\mu}{ed} = \frac{6,33 \times 3,335 \cdot 10^{-30}}{1,6022 \cdot 10^{-19} \times 0,152 \cdot 10^{-9}} = 0,87$$

La liaison LiF est une liaison ionique, car son caractère ionique (87%) est très largement dominant.

Exercice 7.2

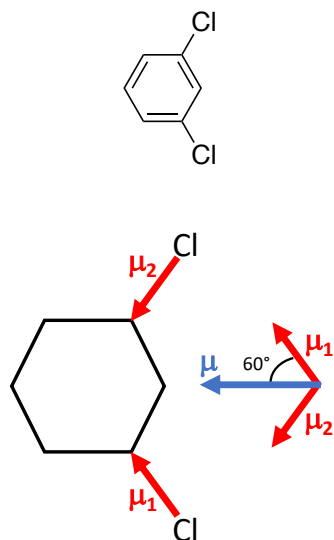
- Le moment dipolaire d'une liaison OH vaut $\mu_{OH} = 1,51$ D. L'angle de valence de la molécule d'eau est de $104,5^\circ$. Calculer le moment dipolaire de la molécule.



Le dipôle total de la molécule (en bleu sur le schéma) est la résultante des dipôles de liaison : $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$, avec $\|\vec{\mu}_1\| = \|\vec{\mu}_2\| = \mu_{OH}$. Par projection sur l'axe du dipôle total, on obtient :

$$\mu = 2\mu_{OH} \cos\left(\frac{104,5}{2}\right) = 1,85 \text{ D}$$

2. Le moment dipolaire résultant du méta-dichlorobenzène, schématisée ci-dessous, vaut $\mu = 1,5 \text{ D}$. En supposant que tous les angles de valence sont de 120° , calculer le moment dipolaire μ_{C-Cl} des liaisons C-Cl (on ne tiendra pas compte de la polarisation des liaisons C-H).



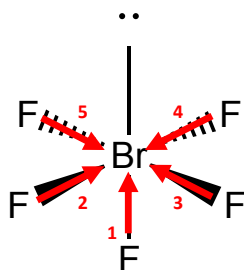
Le dipôle total de la molécule (en bleu sur le schéma) est la résultante des dipôles des liaisons C-Cl : $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$, avec $\|\vec{\mu}_1\| = \|\vec{\mu}_2\| = \mu_{C-Cl}$. Par projection sur l'axe du dipôle total, on obtient :

$$\mu = 2\mu_{C-Cl} \cos(60)$$

$$\mu_{C-Cl} = \frac{\mu}{2 \cos(60)} = \mu = 1,5 \text{ D}$$

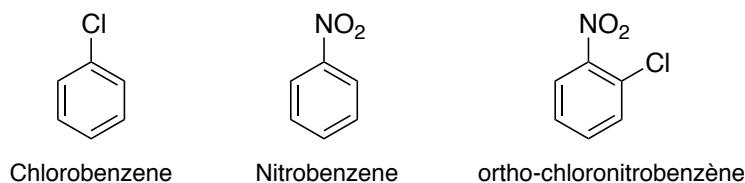
3. La molécule BrF_5 possède-t-elle un moment dipolaire ?

La géométrie de la molécule BrF_5 est une pyramide à base carrée. D'après la figure ci-dessous, les dipôles de liaison se compensent au sein de la base de la pyramide ($\vec{\mu}_2 = -\vec{\mu}_4$ et $\vec{\mu}_3 = -\vec{\mu}_5$). La somme des dipôles de liaison est donc égale à $\vec{\mu}_1$. La molécule est donc polaire.

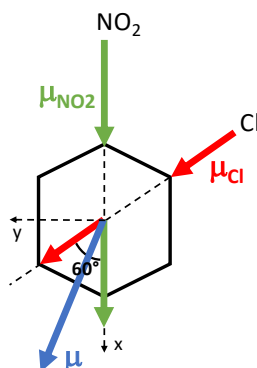


Exercice 7.3

1. Le moment dipolaire du chlorobenzène est égal à $\mu_A = 1,69 \text{ D}$, et celui du nitrobenzène est égal à $\mu_B = 4,22 \text{ D}$. En supposant que tous les angles de valence sont de 120° , calculer le moment dipolaire résultant de la molécule d'ortho-chloronitrobenzène.



En négligeant les dipôles des liaisons C-H, le dipole total de la molécule d'ortho-chloronitrobenzène ($\vec{\mu}$) peut être approximé comme la somme des dipôles des molécules de chlorobenzène et de nitrobenzène, $\vec{\mu} = \vec{\mu}_{Cl} + \vec{\mu}_{NO_2}$, tel que schématisé ci-dessous.



Les composantes des vecteurs $\vec{\mu}_{Cl}$ et $\vec{\mu}_{NO_2}$ dans le repère $\{x0y\}$ sont :

$$\vec{\mu}_{Cl} = \begin{Bmatrix} \mu_{Cl} \cos 60 \\ \mu_{Cl} \sin 60 \end{Bmatrix}$$

$$\vec{\mu}_{NO_2} = \begin{Bmatrix} \mu_{NO_2} \\ 0 \end{Bmatrix}$$

D'où:

$$\vec{\mu} = \begin{Bmatrix} \mu_{NO_2} + \mu_{Cl} \cos 60 \\ \mu_{Cl} \sin 60 \end{Bmatrix}$$

On en déduit la norme du vecteur $\vec{\mu}$:

$$\|\vec{\mu}\| = ((\mu_{NO_2} + \mu_{Cl} \cos 60)^2 + (\mu_{Cl} \sin 60)^2)^{1/2} = 5,27 \text{ D}$$

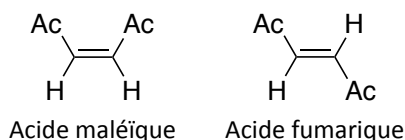
2. Expliquer l'évolution de la température de fusion dans la série de molécules suivantes :

LiF	LiCl	LiBr	LiI
870°C	613°C	547°C	446°C

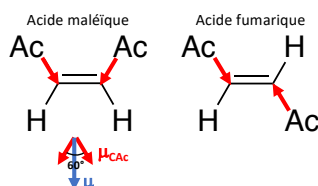
Le long de la série des molécules Li-X avec X = F, Cl, Br, I, l'électronégativité de X diminue, ce qui entraîne la diminution du moment dipolaire le long de la liaison Li-X, et donc des interactions intermoléculaires de Keesom et de Debye. Il faut donc de moins en moins d'énergie pour casser ces interactions afin de passer de la phase solide à la phase liquide, d'où une diminution de la température de fusion.

Exercice 7.4

On considère les deux isomères suivants :



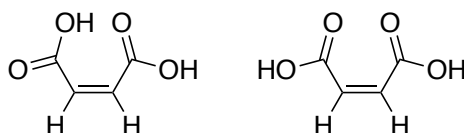
- Sachant que la liaison C-Ac (Ac = fonction acide carboxylique, -COOH) est polarisée et que la polarité des liaisons C-H est négligeable, calculer le moment dipolaire total de chacune de ces molécules. On donne $\mu_{C-Ac} = 1,89$ D. Les angles de liaison sont tous égaux à 120° .



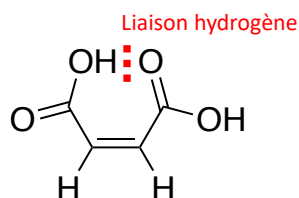
L'acide fumarique est non polaire car les dipôles des deux liaisons C-Ac se compensent. Le dipôle total de l'acide maléïque est la somme des deux dipôles de liaison C-Ac. Par projection sur l'axe du dipôle total, on obtient :

$$\mu = 2\mu_{C-Ac} \cos\left(\frac{60}{2}\right) = 3,27 \text{ D}$$

- Les 2 structures ci-dessous peuvent exister pour la molécule d'acide maléïque. Peut-on prédire quelle sera la forme la plus stable ? Justifier votre réponse.



Dans la forme de gauche il existe une liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupe OH d'une fonction acide et l'oxygène de l'autre. Cette liaison hydrogène stabilise la molécule.



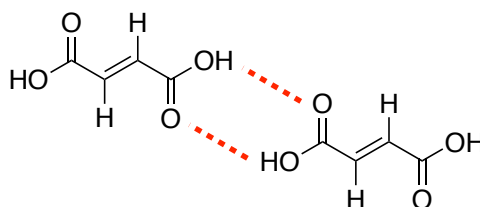
- Les deux substances sont solides à température ambiante. L'acide fumarique possède un point de fusion à 287°C (en tube scellé car à l'air libre il se décompose) alors que le point de fusion de l'acide maléïque est de 130°C . Justifiez cette forte différence entre les deux isomères.

Un solide formé de molécules fond d'autant plus difficilement que les liaisons entre les molécules (liaisons intermoléculaires) sont nombreuses et solides. Ces acides donnent lieu à des liaisons hydrogènes entre l'hydrogène d'un groupement carboxyle et l'oxygène doublement lié au carbone d'un autre groupement carboxyle.

Comme vu à la question précédente, dans le cas de l'acide maléïque, les deux groupements

carboxyles d'une même molécule sont favorablement situés dans l'espace pour pouvoir former une liaison hydrogène ; il s'agit d'une liaison intramoléculaire qui ne contribue donc pas à l'élévation du point de fusion.

Pour l'acide fumarique, les groupements carboxyles sont trop éloignés et ne peuvent donner lieu à des liaisons intramoléculaires. Comme schématisé ci-dessous, toutes les liaisons sont intermoléculaires. Ces dernières contribuent à l'élévation du point de fusion.



Exercice 7.5

Les molécules CH_3F et CF_3H sont des molécules polaires dont la structure géométrique est un tétraèdre régulier (voir schémas ci-dessous).



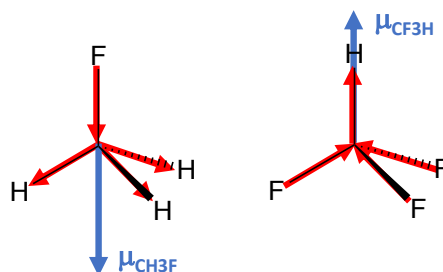
On considère que les angles de liaisons sont tous égaux ($\alpha = \text{FCH} = \text{HCH} = \text{FCF}$). On note respectivement μ_{CH} et μ_{CF} la valeur des moments dipolaires le long des liaisons CH et CF. Les valeurs d'électronégativité χ des atomes H, C et F dans l'échelle de Pauling sont données ci-dessous.

Atome	H	C	F
χ	2,2	2,5	4,1

1. Quelle est la valeur de l'angle α dans ces deux molécules ?

$$\alpha = 109,5^\circ$$

2. Pour chaque molécule, schématiser l'orientation des dipôles de liaison et l'orientation du dipôle total.



3. Etablir l'expression du moment dipolaire total des deux molécules en fonction des moments dipolaires de liaison μ_{CH} et μ_{CF} et de l'angle α .

$$\mu_{\text{CH}_3\text{F}} = \mu_{\text{CF}} + 3\mu_{\text{CH}} \cos(180 - \alpha)$$

$$\mu_{\text{CF}_3\text{H}} = \mu_{\text{CH}} + 3\mu_{\text{CF}} \cos(180 - \alpha)$$

4. En utilisant la valeur numérique de l'angle α , déduire que les molécules CH_3F et CF_3H doivent posséder le même moment dipolaire.

$$\cos(180 - \alpha) = \cos(180 - 109,5) = \cos(70,5) = \frac{1}{3}$$

d'où :

$$\mu_{\text{CH}_3\text{F}} = \mu_{\text{CF}} + \mu_{\text{CH}} = \mu_{\text{CF}_3\text{H}}$$

5. On relie la fraction de charge élémentaire qui apparaît sur les atomes A et B engagés dans une liaison A-B à la différence d'électronégativité ($\Delta\chi = \chi_A - \chi_B > 0$) entre ces deux atomes par l'expression suivante :

$$\delta = 0,16\Delta\chi + 0,035(\Delta\chi)^2$$

Calculer la valeur de δ pour les liaisons CH et CF.

$$\delta_{\text{CH}} = 0,05$$

$$\delta_{\text{CF}} = 0,35$$

6. On donne les distances interatomiques $d_{\text{CH}} = 109$ pm et $d_{\text{CF}} = 140$ pm. Déterminer la valeur des dipôles de liaison μ_{CH} et μ_{CF} (en C.m et en Debye). $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$; $1 \text{ D} = 3,335 \cdot 10^{-30}$ C.m.

Un dipole de liaison est donné par l'expression $\mu = \delta e d$, avec e la charge de l'électron et d la distance interatomique. On en déduit :

$$\mu_{\text{CH}} = 8,93 \cdot 10^{-31} \text{ C.m.} = 0,267 \text{ D}$$

$$\mu_{\text{CF}} = 77,51 \cdot 10^{-31} \text{ C.m.} = 2,324 \text{ D}$$

7. En déduire la valeur du moment dipolaire de la molécule CH_3F .

$$\mu_{\text{CH}_3\text{F}} = \mu_{\text{CF}} + \mu_{\text{CH}} = \mu_{\text{CF}_3\text{H}} = 8,644 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.} = 2,592 \text{ D}$$

8. La valeur du dipôle de la molécule CH_3F est en réalité inférieure à celle déterminée à la question 7. Proposer une explication à ce désaccord.

Plusieurs explications peuvent être invoquées. Tout d'abord, les molécules ne sont pas parfaitement tétraédriques, car toutes les liaisons ne sont pas équivalentes. L'angle α n'est donc pas strictement égal à $109,5^\circ$. Par ailleurs, l'expression liant la fraction de charge élémentaire δ à la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ est très approximative, car elle ne tient pas compte de l'environnement des atomes A et B.

Exercice 7.6

1. On donne ci-dessous les énergies d'interactions de Keesom, Debye et London caractéristiques de divers corps (en J.mol^{-1}).

	Ar	CH_4	NH_3	H_2O
Keesom	0	0	2130	12040
Debye	0	0	560	1220
London	550	1500	3570	4190

Expliquer brièvement la nature de ces différentes interactions.

- interaction de Keesom : interaction entre deux dipôles permanents
- interaction de Debye : interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit
- interactions de London : interaction entre un dipôle instantané et un dipôle induit

2. Pourquoi l'argon et le méthane ne développent-ils pas de forces de Keesom et Debye ?

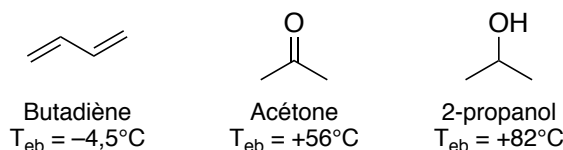
L'argon est un atome, le méthane est une molécule dont la géométrie est tétraédrique. Ces deux espèces sont apolaires, et ne peuvent donc pas générer des interactions de Keesom et Debye.

3. Que peut-on en conclure sur leur température d'ébullition ?

Ar et CH₄ ont une température d'ébullition plus faible que NH₃ et H₂O car la somme des interactions de Van der Waals est plus faible.

Exercice 7.7

On considère les trois composés : butadiène, acétone et 2-propanol.



1. Quelles sont les différentes forces intermoléculaires ?

- interaction de Keesom : interaction entre deux dipôles permanents
- interaction de Debye : interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit
- interactions de London : interaction entre un dipôle instantané et un dipôle induit

2. Justifier les températures d'ébullition (sous une atmosphère) de ces trois composés.

Le butadiène est une molécule non polaire. En phase condensée, elle ne peut développer que des interactions de London avec ses voisines. Sa température d'ébullition est donc la plus basse de la série. L'acétone est une molécule polaire, qui est susceptible de créer non seulement des interactions London, mais également des interactions de Keesom et Debye. Sa température d'ébullition est donc plus élevée que celle du butadiène. Enfin, le 2-propanol est également une molécule polaire, à l'origine d'interactions de Keesom, Debye et London. De plus, en raison de la présence du groupe hydroxyle (OH), les molécules de 2-propanol sont susceptibles de créer des liaisons hydrogène avec leurs voisines. Ce réseau de liaisons hydrogène apporte une stabilisation supplémentaire à la phase liquide. Ainsi, la température d'ébullition du 2-propanol est la plus élevée de la série.

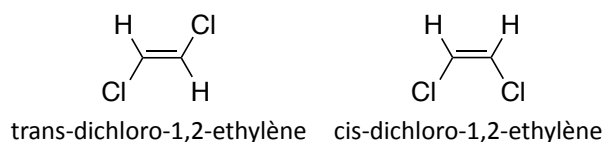
Exercice 7.8

1. Expliquer brièvement la nature des interactions de Keesom, Debye et London.

- interaction de Keesom : interaction entre deux dipôles permanents
- interaction de Debye : interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit
- interactions de London ou de dispersion : interaction entre un dipôle instantané et un dipôle induit

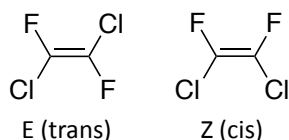
2. Les deux isomères *cis* et *trans* du dichloro-1,2-éthylène ont pour point d'ébullition 47,7°C et 60,3°C. Attribuer à chacun son point d'ébullition, en justifiant votre réponse.

L'isomère *trans* est centro-symétrique, donc apolaire. L'isomère *cis* est polaire. Dans une solution de ce dernier, il existe donc des interactions attractives de type dipôle-dipôle (Keesom) qu'il faut rompre avant d'atteindre l'ébullition. Le point d'ébullition de l'isomère *cis* est donc supérieur à celui de l'isomère *trans*.



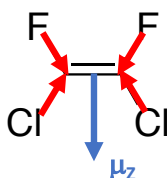
Exercice 7.9

Les isomères Z et E de la molécule de 1,2-dichloro-1,2-difluoroéthylène sont représentés ci-dessous :



- Sachant que le dipôle d'une liaison C-Cl est égal à 1,51 D et que le dipôle d'une liaison C-F est égal à 1,85 D, calculer la norme du dipôle total de ces deux isomères.

La géométrie de l'isomère E possède un centre de symétrie; cette molécule est donc apolaire. L'isomère Z possède un moment dipolaire $\vec{\mu}_Z$ non nul.



La norme du vecteur $\vec{\mu}_Z$ est donnée par :

$$\|\vec{\mu}_Z\| = 2\mu_{C\text{Cl}} \cos 30 - 2\mu_{C\text{F}} \cos 30 = 0,59 \text{ D}$$

- Sachant que la liaison C-Cl a une longueur de 1,74 Å et que la liaison C-F est 1,47 Å, évaluer, en pourcentage, le caractère ionique des deux liaisons.

Caractère ionique de la liaison C-Cl :

$$\delta = \frac{\mu}{ed} = \frac{1,51 \times 3,335 \cdot 10^{-30}}{1,6022 \cdot 10^{-19} \times 1,74 \cdot 10^{-10}} = 0,181 = 18,1\%$$

Caractère ionique de la liaison C-F :

$$\delta = \frac{\mu}{ed} = \frac{1,85 \times 3,335 \cdot 10^{-30}}{1,6022 \cdot 10^{-19} \times 1,47 \cdot 10^{-10}} = 0,262 = 26,2\%$$

Exercice 7.10

- Rappeler brièvement les différentes interactions attractives à l'origine des liaisons de Van der Waals.
 - interactions de Keesom (dipôle permanent - dipôle permanent)
 - interactions de Debye (dipôle permanent - dipôle induit)
 - interactions de London ou de dispersion (dipôle instantané - dipôle induit)

2. L'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules A et B apolaires situées à une distance R l'une de l'autre est donnée par l'expression suivante :

$$V(R) = -\frac{3}{2} \left(\frac{EI_A \times EI_B}{EI_A + EI_B} \right) \cdot \frac{\alpha_A \alpha_B}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{R^6}$$

où EI_X est l'énergie d'ionisation de la molécule X et α_X sa polarisabilité.

- (a) Définir la notion de polarisabilité.

La polarisabilité est la capacité du nuage électronique d'un atome ou d'une molécule à se déformer sous l'application d'un champ électrique externe.

- (b) Simplifier l'expression de l'énergie potentielle d'interaction lorsque A=B.

$$\alpha_A = \alpha_B = \alpha; EI_A = EI_B = EI \Rightarrow V(R) = -\frac{3}{4} \frac{EI\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6}$$

- (c) En utilisant les données ci-dessous, calculer l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules de dichlore, et entre deux molécules de tétrachlorométhane.

Composé	Dichlore	Tétrachlorométhane
$\alpha' = \alpha/(4\pi\epsilon_0)$ (m ³)	4,61.10 ⁻³⁰	10,5.10 ⁻³⁰
EI (kJ.mol ⁻¹)	1108	1107
R (pm)	360	300

Dichlore : $V = -8,11$ kJ/mol

Tétrachlorométhane : $V = -125,56$ kJ/mol

3. Le tableau ci-dessous donne les températures de fusion T_f du méthane et de quelques-uns de ses dérivés.

Composé	CH ₄	CF ₄	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ Cl
T_f (°C)	-183	-187	-23	-63	-95	-97

Analyser l'évolution des températures de fusion :

- (a) pour les espèces de formule CX₄ (X = H, F, Cl).

La température de fusion évolue suivant l'ordre CF₄ < CH₄ < CCl₄, de la même façon que le volume de polarisabilité (α') des liaisons C-F, C-H et C-Cl. Plus le volume de polarisabilité augmente, plus les interactions de London entre les molécules sont importantes. Il faut donc fournir plus d'énergie (sous forme de chaleur) pour casser ces interactions, d'où une augmentation de la température de fusion.

- (b) pour les quatre espèces chlorées.

La température de fusion évolue suivant l'ordre CH₃Cl < CH₂Cl₂ < CHCl₃ < CCl₄. La liaison C-Cl étant plus polarisable que la liaison C-H, les interactions de London sont d'autant plus importantes que le nombre de liaisons C-Cl augmente au sein de la molécule. On peut également remarquer que la molécule CCl₄, qui a la température de fusion la plus élevée, est non polaire, alors que les autres molécules sont polaires et peuvent donc induire des interactions de type Keesom et Debye. Le fait que la température de fusion dépende essentiellement de la polarisabilité montre que les interactions de London sont dominantes dans ces différentes molécules.

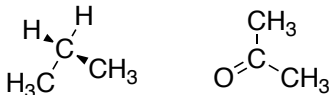
Données : volume de polarisabilité (α') des liaisons C-X :

Liaison	C-H	C-F	C-Cl
$\alpha' = \alpha/(4\pi\epsilon_0)$ (m ³)	0,67.10 ⁻³⁰	0,62.10 ⁻³⁰	2,56.10 ⁻³⁰

Exercice 7.11

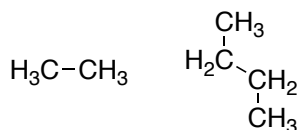
1. Indiquer pour chacun des couples ci-dessous le composé possédant la température d'ébullition la plus élevée. Justifiez votre réponse.

- (a) n-propane et acétone



La molécule de n-propane est apolaire et ne développe que des interactions de London avec les molécules voisines. La molécule d'acétone est polaire et développe, en plus des interactions de London, des interactions de Keesom et Debye avec ses voisines. Sa température d'ébullition est donc plus élevée.

- (b) éthane et n-butane



Ces deux molécules sont apolaires et ne développent que des interactions de London avec leurs voisines. La molécule de n-butane étant plus volumineuse, elle a une polarisabilité supérieure à celle de l'éthane. Les forces de London développées par le n-butane sont donc plus importantes, et sa température d'ébullition est donc plus élevée.

2. Les températures de fusion θ_{fus} des corps composés de l'hydrogène avec les éléments des colonnes 14, 15, 16 et 17 du tableau périodique varient selon le graphe ci-dessous. Commentez :

- (a) la position nettement inférieure des composés de la colonne du carbone par rapport à ceux des autres colonnes.

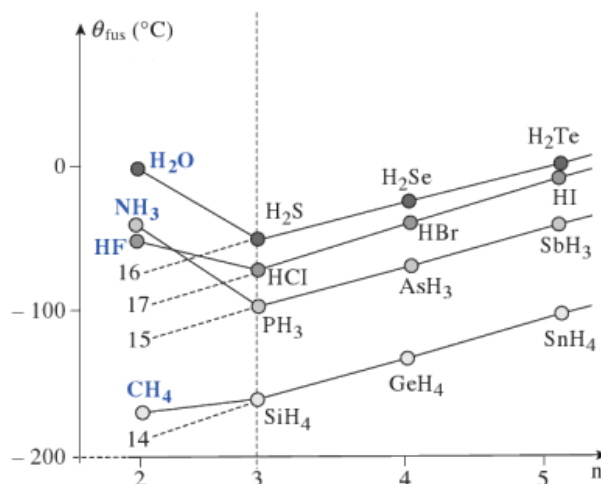
Les composés de la colonne du carbone forment des molécules de type AX_4 dont la géométrie est tétraédrique. A la différence des autres séries, ces molécules sont apolaires, et ne développent que des interactions de London avec leurs voisines. Leur température de fusion est donc inférieure.

- (b) l'augmentation générale de θ_{fus} de $n = 3$ à $n = 5$ pour toutes les colonnes.

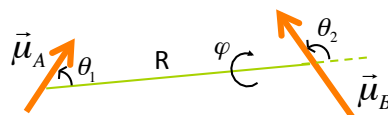
Pour chaque série, le volume du nuage électronique et donc la polarisabilité de la molécule, augmentent de $n = 3$ à $n = 5$. Les interactions de London deviennent donc de plus en plus importantes, ce qui entraîne une augmentation de la température de fusion.

- (c) l'anomalie pour $n = 2$ dans le cas de l'oxygène, l'azote et le fluor.

Les molécules NH_3 , HF et H_2O présentent une anomalie car elles développent des liaisons hydrogènes. Il faut donc fournir plus d'énergie pour provoquer la fusion.



3. On donne ci-dessous l'expression de l'énergie potentielle d'interaction (V_{dd}) de deux dipôles permanents fixes μ_A et μ_B distants de R et d'orientation relative définie par les angles θ_1 , θ_2 et φ (voir schéma).



$$V_{dd}(R) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_A \mu_B}{R^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi)$$

- (a) Soient deux molécules de dioxyde de soufre de moment dipolaire 1,3 D distantes de R . Etablir la structure de Lewis du dioxyde de soufre. En déduire que cette molécule est effectivement polaire.

La molécule SO_2 est de type AX_2E . Sa figure de répulsion est un triangle équilatéral et sa géométrie est coudée, avec un angle de $\sim 120^\circ$. Le dipôle moléculaire total, somme des dipôles des deux liaisons S-O, est donc non nul.

- (b) Calculer (en J) l'énergie potentielle d'interaction entre les deux molécules dans le cas d'une orientation coplanaire ($\varphi = 0^\circ$) et antiparallèle des moments dipolaires μ_A et μ_B (schéma ci-dessous) pour une distance $R_1 = 300$ pm et $R_2 = 600$ pm.



Avec $\varphi = 0^\circ$ et $\mu_A = \mu_B = \mu_{\text{SO}_2}$, on obtient :

$$V_{dd}(R) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_{\text{SO}_2}^2}{R^3}$$

Pour $R_1 = 300$ pm :

$$V_{dd}(300) = -\frac{1}{4\pi \times 8,8542 \cdot 10^{-12}} \frac{(1,3 \times 3,335 \cdot 10^{-30})^2}{(300 \cdot 10^{-12})^3} = 6,26 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

Pour $R_2 = 600$ pm :

$$V_{dd}(600) = \frac{V_{dd}(300)}{8} = -\frac{1}{4\pi \times 8,8542 \cdot 10^{-12}} \frac{(1,3 \times 3,335 \cdot 10^{-30})^2}{(600 \cdot 10^{-12})^3} = 7,82 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

- (c) En déduire dans les deux cas l'énergie d'interaction pour 1 mole de molécules. Conclure.
Pour une mole de molécules :

$$V_{dd}^{mol}(300) = V_{dd}(300) \times N_A = 3768 \text{ J}$$

$$V_{dd}^{mol}(600) = V_{dd}(600) \times N_A = 471 \text{ J}$$

Doubler la distance intermoléculaire revient à réduire d'un facteur 8 l'énergie potentielle d'interaction entre les deux dipôles permanents.

Exercice 7.12

L'énergie totale d'interaction entre deux molécules peut s'exprimer sous la forme d'un potentiel, appelé potentiel de Lennard-Jones :

$$E_{LJ}(R) = 4\epsilon\{(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6\}$$

où R est la distance moyenne entre molécules.

1. Identifier dans l'expression $E_{LJ}(R)$ le terme répulsif et le terme attractif.

Terme répulsif : $4\epsilon(\sigma/R)^{12}$

Terme attractif : $-4\epsilon(\sigma/R)^6$

2. Exprimer la dérivée de $E_{LJ}(R)$ par rapport à R .

$$\frac{dE_{LJ}(R)}{dR} = 4\epsilon\left\{-12\sigma^{12}\frac{1}{R^{13}} + 6\sigma^6\frac{1}{R^7}\right\}$$

3. Donner l'expression du minimum R_0 de $E_{LJ}(R)$ en fonction de σ .

$$-12\sigma^{12}\frac{1}{R_0^{13}} + 6\sigma^6\frac{1}{R_0^7} = 0$$

$$R_0 = 2^{1/6}\sigma = 1,122\sigma$$

4. En déduire ce que représente le paramètre ϵ .

On reporte R_0 dans l'expression de E_{LJ} : $E_{LJ}(R_0) = -\epsilon$

$-\epsilon$ est l'énergie d'interaction intermoléculaire lorsque celle-ci est minimale. ϵ correspond donc à la profondeur du puits de potentiel, ou encore à l'énergie qu'il faut fournir pour compenser les interactions attractives existant entre les atomes.

5. Le tableau ci-dessous reporte les valeurs de σ et ϵ ainsi que la température d'ébullition des gaz nobles sous une pression de 1 bar. Déterminer le rayon de van der Waals de chacun de ces atomes.

Gaz noble	He	Ne	Ar	Kr	Xe
σ (pm)	256	274	340	356	398
ϵ (10^{-23} J)	14	50	184	260	340
T_{eb} (K)	4	27	87	120	165

Le rayon de van der Waals R_{VdW} est égal à la moitié de la distance intermoléculaire d'équilibre R_0 :

$$R_{VdW} = \frac{R_0}{2} = \frac{1,122\sigma}{2}$$

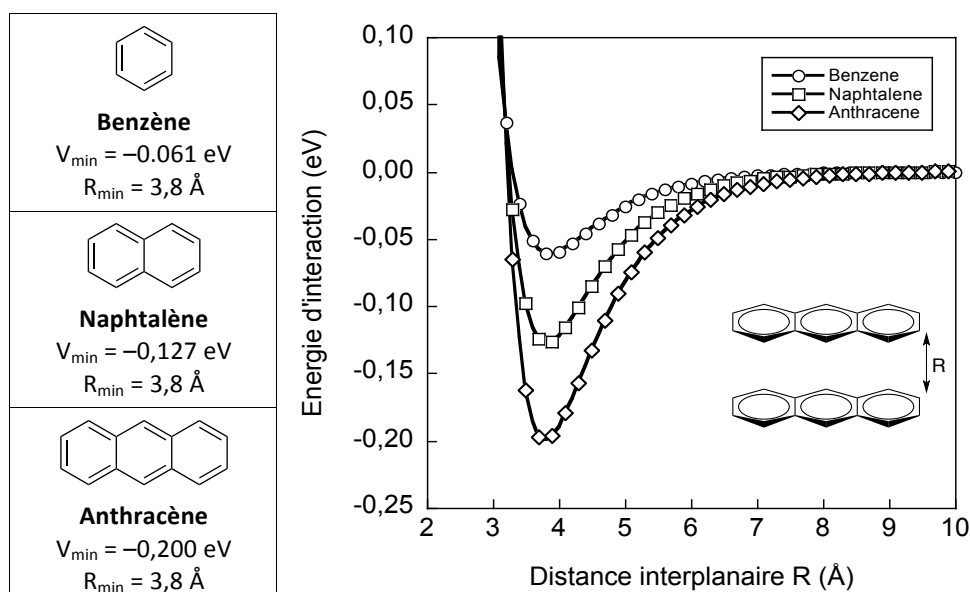
6. Rappeler l'origine des interactions attractives existant entre ces atomes. Les interactions attractives entre les différents atomes sont dues aux forces de dispersion (dites forces de London). Ces interactions sont de nature dipôle instantané-dipôle induit.

7. Justifier l'évolution des températures d'ébullition.

De He à Xe, le volume du nuage électronique, et par conséquent la polarisabilité de l'atome, augmentent. Les interactions de dispersion entre les atomes sont donc de plus en plus importantes, et la valeur de ϵ augmente. Il faut donc fournir de plus en plus d'énergie (sous forme de chaleur) pour séparer les atomes. La température d'ébullition est donc de plus en plus élevée.

Exercice 7.13

On considère les oligoacènes de taille croissante représentés ci-dessous. Le graphe représente la variation de l'énergie d'interaction entre deux molécules identiques en fonction de la distance entre plans moléculaires. Pour chaque molécule, V_{\min} et R_{\min} sont les valeurs des minima d'énergie et des distances correspondantes.



1. Quel type d'interaction est à l'origine de l'existence du puits de potentiel dans les courbes ci-dessus ?

Les molécules considérées sont non polaires. Les seules interactions de Van der Waals intervenant sont donc les interactions de London, également appelées interactions de dispersion.

2. Expliquer la variation de la profondeur du puits de potentiel dans la série.

L'extension spatiale des molécules augmente du benzène au naphthalène et à l'anthracène. Le nuage électronique étant plus volumineux, la polarisabilité augmente, ce qui induit une augmentation des interactions de London. De plus, la surface de contact entre deux molécules augmente, ce qui renforce également les interactions de London. Ces interactions étant attractives, cela se traduit sur les courbes par une augmentation de la profondeur du puits de potentiel.

3. L'énergie d'interaction entre deux molécules peut s'exprimer sous la forme d'un potentiel de Lennard-Jones :

$$V(R) = 4\epsilon\left\{(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6\right\}$$

- (a) Etablir l'expression de la dérivée de $V(R)$ en fonction de R .

$$\frac{dV(R)}{dR} = 4\epsilon\left\{-12\sigma^{12}\frac{1}{R^{13}} + 6\sigma^6\frac{1}{R^7}\right\}$$

- (b) Donner l'expression de la distance R_{min} correspondant au minimum d'énergie en fonction de σ . En déduire la valeur de σ pour chaque molécule.

$$-12\sigma^{12} \frac{1}{R_{min}^{13}} + 6\sigma^6 \frac{1}{R_{min}^7} = 0$$

$$R_{min} = 2^{1/6} \sigma = 1,122\sigma$$

- (c) Etablir l'expression de V_{min} en fonction de ϵ . En déduire la valeur de ϵ pour chaque molécule.

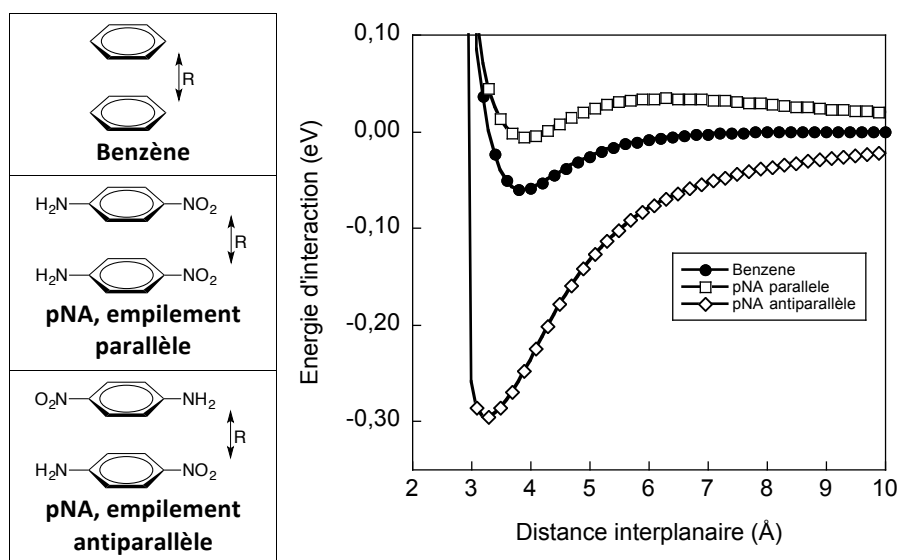
En reportant R_{min} dans l'expression de V , on obtient $V(R_{min}) = -\epsilon$. On en déduit la valeur de ϵ pour chaque molécule :

Benzène : $\epsilon = 0,061$ eV

Naphtalène : $\epsilon = 0,127$ eV

Anthracène : $\epsilon = 0,200$ eV

4. La molécule de para-nitroaniline (pNA) est constituée d'un cœur benzénique substitué par un groupe amine (NH_2) donneur d'électrons, et un groupe nitro (NO_2) accepteur d'électron. La variation de l'énergie d'interaction entre deux molécules de pNA en fonction de la distance inter-plan est représentée ci-dessous, dans le cas d'empilements parallèles et antiparallèles.



- (a) Expliquer la position relative des profils énergétiques des empilements parallèles et antiparallèles des molécules de pNA.

Le groupe NH_2 étant donneur d'électrons, il est chargé positivement; le groupe NO_2 étant électro-accepteur, il est chargé négativement. La molécule de pNA est donc polaire. Un empilement antiparallèle de deux molécules pNA correspond à un agencement particulièrement stable en raison des interactions attractives entre pôles \oplus et pôles \ominus . Au contraire, dans un empilement parallèle, les répulsions \oplus/\oplus et \ominus/\ominus entraînent une augmentation de l'énergie potentielle d'interaction.

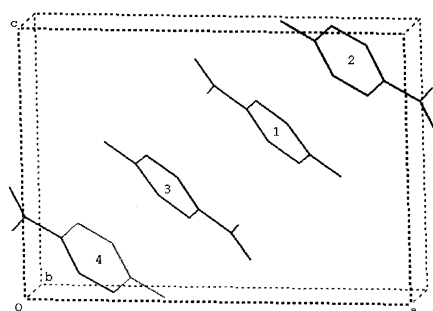
- (b) Dans le cas d'un empilement parallèle de molécules de pNA, l'énergie d'interaction présente un puits de potentiel dont le minimum d'énergie est de $-0,006$ eV. Proposer une explication pour cette valeur très faible.

Dans le cas d'un empilement parallèle, les interactions répulsives entre pôles de même signe s'opposent aux interactions attractives de London. Le bilan est plutôt neutre et l'agencement parallèle très peu stabilisant.

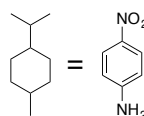
- (c) Expliquer la position intermédiaire de la courbe relative à l'interaction entre deux molécules de benzène.

La courbe relative à l'interaction entre molécules de benzène occupe une position intermédiaire car seules sont présentes les interactions de London.

5. Le cristal de *para*-nitroaniline est constitué d'un empilement tridimensionnel de motifs périodiques, dans lesquels les molécules s'orientent selon le schéma ci-dessous. Commenter la structure cristalline en vous basant sur les données de la question 4.



Unit cell of the *para*-nitroaniline crystal. The hydrogen atoms have been omitted for sake of clarity.
From R. Malagoli and R. W. Munn,
The Journal of Chemical Physics,
2000, 112, 6749.



Dans la structure cristalline, les molécules de pNA adoptent un agencement antiparallèle, qui correspond à la configuration la plus stable.