

TD AM2 : Interactions intermoléculaires : structure des molécules et propriétés de la matière

Questions de cours à savoir refaire

1 Quelques molécules usuelles

- La molécule de CO_2 possède une géométrie linéaire, l'oxygène étant plus électronégatif que le carbone. Représenter la molécule en indiquant les barycentres des charges puis le moment dipolaire des liaisons. En déduire le moment dipolaire de la molécule.
- La molécule d'eau possède une géométrie coudée, l'angle entre les deux liaisons O – H vaut environ 105° , la longueur de la liaison OH vaut $d = 95,8 \text{ pm}$ et son pourcentage d'ionicité vaut $\delta = 33\%$. Représenter la molécule, construire son moment dipolaire et calculer sa valeur numérique.
- La molécule de tetrachlorure de carbone CCl_4 est apolaire. Que peut-on en déduire de sa géométrie ?

2 Changements d'états : quelques exemples

Interpréter les propriétés physiques suivantes par l'analyse des interactions intermoléculaires.

- Dans les conditions standard de température et de pression, le difluor et le dichlore sont des gaz, le dibrome un liquide et le diiode un solide.
- Températures de fusion et d'ébullition des gaz rares :

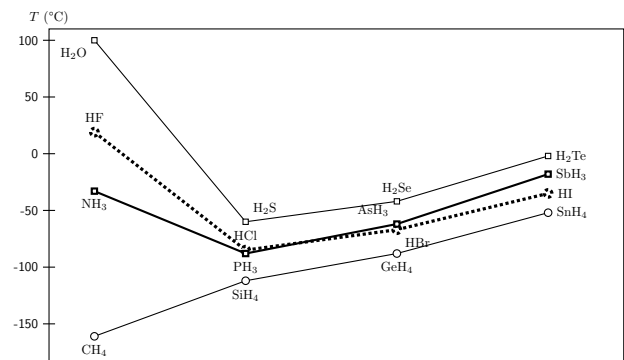
Gaz rare	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$T_{\text{fus}}(\text{K})$	3	24	84	117	161
$T_{\text{vap}}(\text{K})$	4	27	87	120	165

3 Composés hydrogénés

La courbe ci-dessous indique l'évolution de la température d'ébullition $T_{\text{éb}}$ de plusieurs molécules sous 1 atm.

Ces molécules comptent un atome central entouré uniquement d'atomes d'hydrogène et sont classées en fonction de la place de l'atome central dans le tableau périodique, les molécules étant reliées par famille (colonne du tableau périodique).

- Pourquoi est-il nécessaire de préciser "sous 1 atm" ?
- Interpréter l'évolution de $T_{\text{éb}}$ au sein de la colonne 14.
- Interpréter l'évolution de $T_{\text{éb}}$ au sein de la colonne 16, en particulier l'anomalie de l'eau.
- Comment interpréter la différence entre ces deux familles ?



Température d'ébullition $T_{\text{éb}}$ en $^\circ\text{C}$ sous 1 atm de différents composés hydrogénés.

Exercices

4 Énergies potentielles de Keesom, Debye et London (**)

L'énergie potentielle d'interaction de KEESOM vaut : $E_{p,K} = -\frac{(\mu_1 \mu_2)^2}{3(4\pi\epsilon)^2 k_B T r^6} = -\frac{C_K}{r^6}$

- Calculer le coefficient C_K puis l'énergie molaire d'interaction U_K pour deux molécules de moment dipolaire $\mu \simeq 1 \text{ D}$ séparées de $r = 300 \text{ pm}$ à $T = 298 \text{ K}$.

L'énergie potentielle d'interaction de DEBYE vaut : $E_{p,D} = -\frac{\alpha_2 (\mu_1)^2}{(4\pi\epsilon)^2 r^6} = -\frac{C_D}{r^6}$.

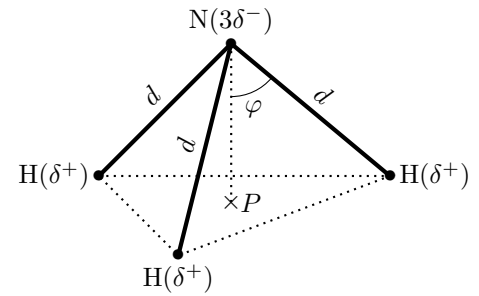
- Calculer le coefficient C_D puis l'énergie molaire d'interaction U_D pour une molécule polaire de moment permanent $\mu \simeq 1 \text{ D}$ et une molécule polarisable de volume de polarisabilité $\alpha'_2 = \frac{\alpha_2}{4\pi\epsilon} = 10^{-29} \text{ m}^3$ séparées de $r = 300 \text{ pm}$.

L'énergie potentielle de LONDON vaut : $E_{p,L} = -\frac{2\alpha'_1 \alpha'_2 E_{i,1} E_{i,2}}{(3(E_{i,1} + E_{i,2})) r^6} = -\frac{C_L}{r^6}$ où E_i est l'énergie de première ionisation.

- Calculer le coefficient C_L puis l'énergie molaire d'interaction U_L pour deux molécules de méthane CH_4 ($E_i = 12 \text{ eV}$ et $\alpha' = 2,6 \text{ \AA}^3$) séparées de $r = 300 \text{ pm}$.

5 Moment dipolaire de l'ammoniac (**)

La molécule d'ammoniac NH_3 forme une pyramide à base triangulaire et possède donc un moment dipolaire de norme $\mu = 1,47 \text{ D}$. On donne $\varphi = 68^\circ$ et $d = 101 \text{ pm}$. Le point P est le projeté orthogonal de N sur le plan formé par les trois hydrogènes.



- Déterminer le moment dipolaire d'une liaison N – H
- En déduire le pourcentage de ionicité de la liaison N – H.

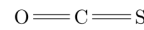
6 Moments dipolaires électriques (*)

Préciser la direction et le sens du moment dipolaire de chacun des édifices chimiques suivants. Pour schématiser la géométrie de la molécule, seuls les doublets liants ont été représentés (représentation de CRAM), en omettant les éventuels doublets non liants et lacunes électroniques.

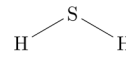
On donne les électronégativités χ de différents élément :

Élément	H	C	N	O	F	S	Cl
χ	2,2	2,6	3,0	3,4	4,0	2,6	3,2

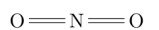
1 - OCS



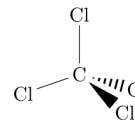
2 - H_2S



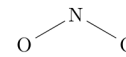
3 - NO_2^+



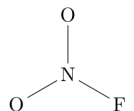
4 - CCl_4



5 - NO_2^-

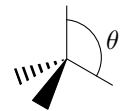


6 - NO_2F



7 Comparaison du fluométhane et du trifluorométhane (**)

Dans un tétraèdre régulier, l'angle θ entre deux directions pointant du centre du tétraèdre vers un sommet est tel que $\cos \theta = -1/3$.



- Calculer les moments dipolaires du fluorométhane CH_3F et du trifluorométhane CHF_3 en supposant une géométrie de tétraèdre régulier pour ces molécules. Commenter.
- Expérimentalement, on mesure $\mu_{\text{CH}_3\text{F}} = 5,97 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ et $\mu_{\text{CHF}_3} = 5,47 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$. Sur quelle(s) hypothèse(s) faut-il revenir ?

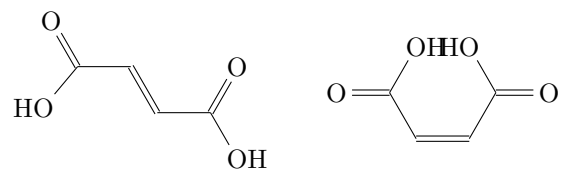
8 Moment dipolaire du protoxyde d'azote (***)

Le protoxyde d'azote N_2O est un gaz anesthésique et antalgique utilisé en chirurgie et possédant un moment dipolaire de norme $\mu = 5,6 \cdot 10^{-31} \text{ C.m}$. La longueur des liaisons est de l'ordre de 120 pm .

- Donner deux formules de Lewis possibles pour N_2O (N est un atome central).
- Expliquer pourquoi la structure de la molécule réelle est représentée par une superposition des deux formes précédentes.

9 Acide fumarique et maléique (*)

On compare les température de fusion de l'acide fumarique (à gauche) $T_{\text{fus}} = 226^\circ\text{C}$ et l'acide maléique (à droite) ($T_{\text{fus}} = 130^\circ\text{C}$). Pourquoi une telle différence ?



10 Solubilité dans l'eau de différents gaz (**)

On indique ci-contre les valeurs de la solubilité s de deux gaz triatomiques dans l'eau, exprimée en mol.L^{-1} , sous la pression atmosphérique.

Gaz	CO_2	SO_2
Solubilité	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,77

- Interpréter cette différence.
- La solubilité est égale à $31,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le cas de l'ammoniac. Comment expliquer une valeur aussi importante comparée aux valeurs précédentes ?

11 Températures de changement d'état (*)

- Interpréter l'évolution constatée des valeurs de températures d'ébullition de composés non polaires :

Composé	H_2	N_2	O_2	F_2	Cl_2	Br_2
$T(\text{K})$	20	77	90	85	238	331

- Étant données les valeurs des moments dipolaires des deux substances ($0,55 \text{ D}$ pour PH_3 et $0,97 \text{ D}$ pour H_2S), interpréter l'évolution constatée des températures d'ébullition de composés polaires de taille comparable :

Composé	PH_3	H_2S
$T(\text{K})$	185	212

- Parmi la liste de substances suivante : hélium He , argon Ar , méthane CH_4 , acide éthanóïque CH_3COOH , identifier la substance possédant la température de fusion la plus haute. Justifier simplement.