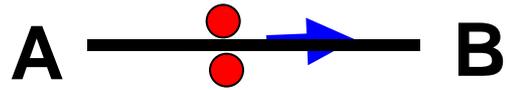


MOMENTS DIPOLAIRES

Cours du Professeur TANGOUR
Bahoueddine

LIAISONS POLARISEES



$$X_A < X_B$$



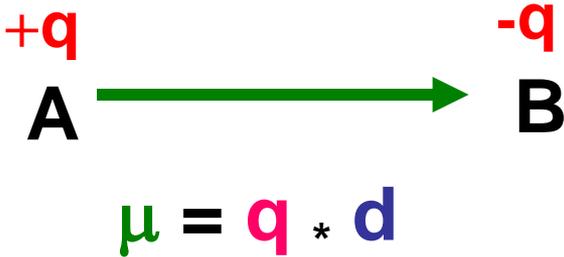
Si l'électronégativité des deux atomes est très différente la liaison va être polarisée.

L'atome le plus électronégatif va attirer le doublet de liaison vers lui.

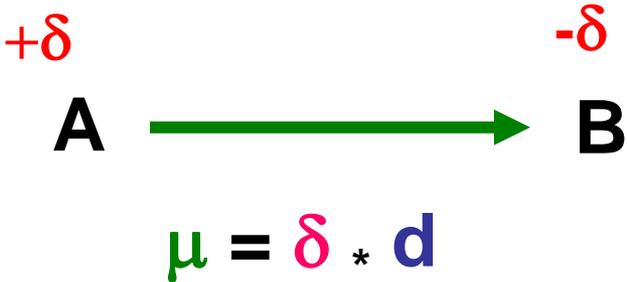
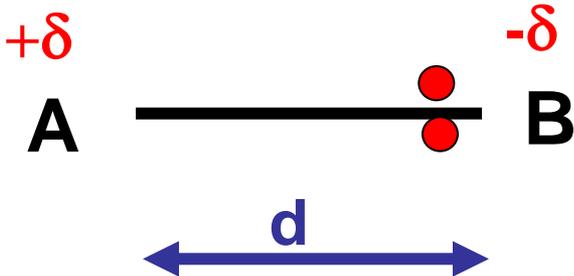
Des charges partielles vont apparaître.

Un dipôle électrique a été créé

Un dipôle électrique est caractérisé par son moment dipolaire



Il en va de même pour une liaison polarisée

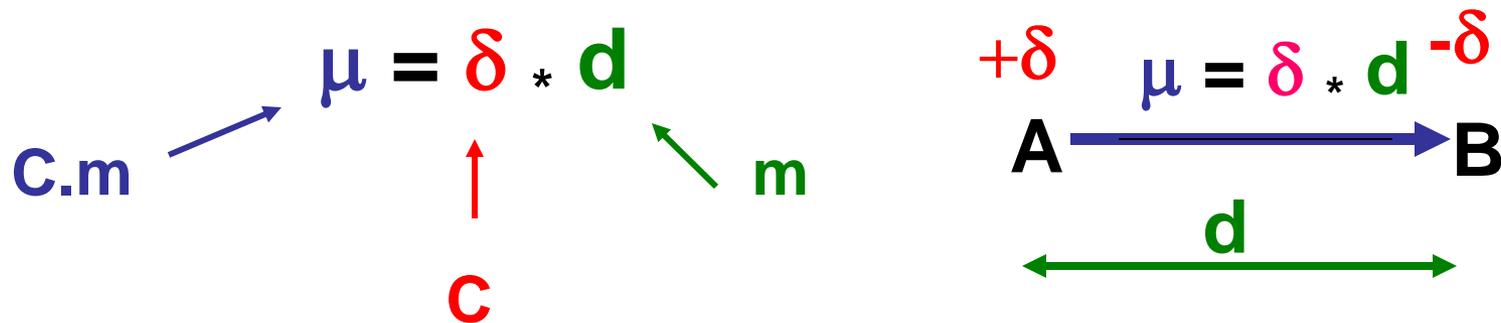


Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle

Direction : celle de la liaison

Sens : En chimie du pôle + vers le pôle -

Module ou intensité : $\mu = \delta \cdot d$

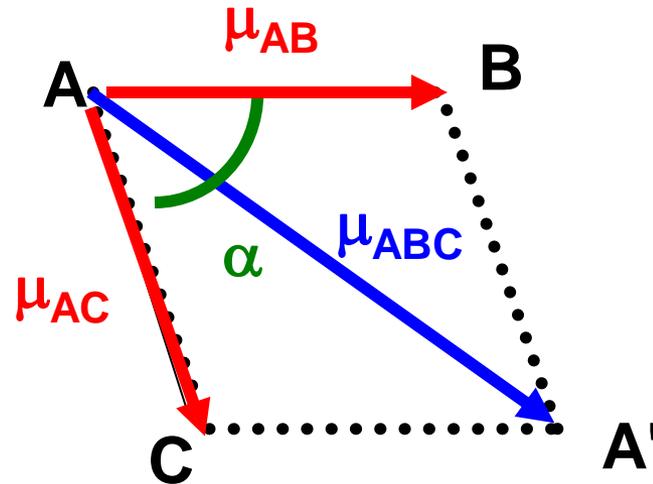


En pratique on utilise une unité mieux adaptée :

Le Debye : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

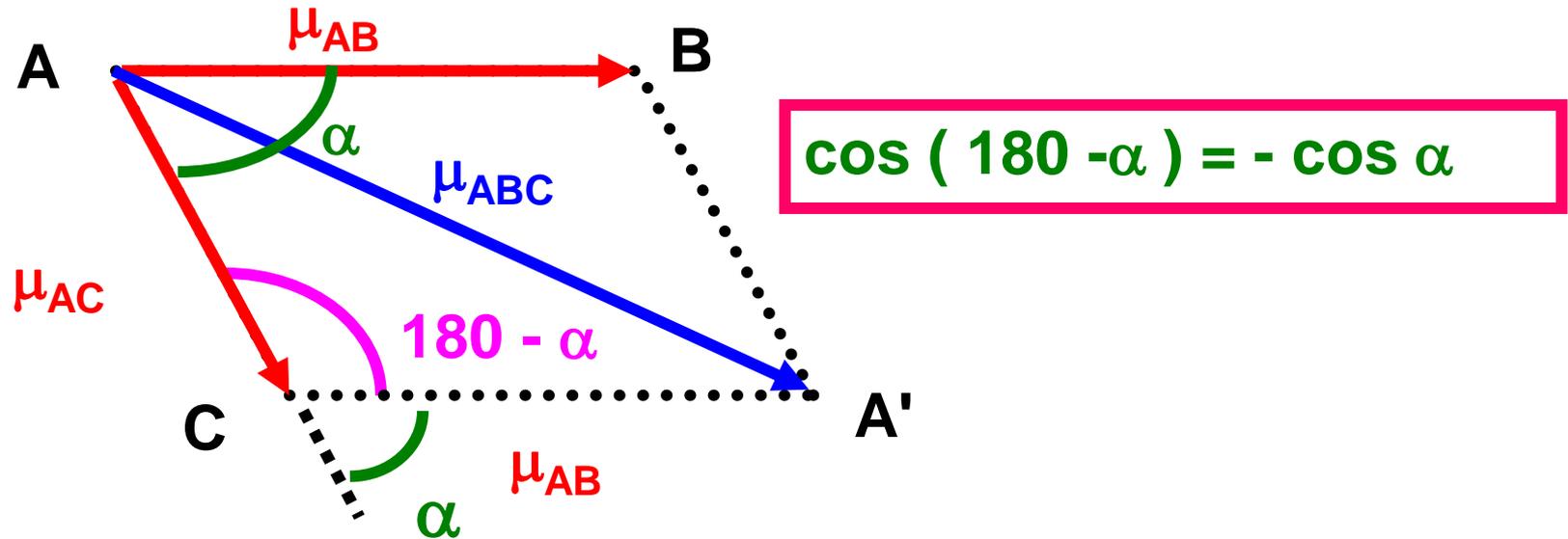
Molécules polyatomiques

Les moments dipolaires de chaque liaison s'ajoutent vectoriellement.



Leur résultante est le moment dipolaire global de la molécule.

Relation entre moment dipolaire global et moments des liaisons



Théorème de Pythagore généralisé dans le triangle ACA ' ,

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos(180 - \alpha)$$

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos \alpha$$

$$\mu_g^2 = 2\mu^2 (1 + \cos \alpha)$$

(Si 2 liaisons identiques)

Le moment dipolaire global d'une molécule est une grandeur mesurable expérimentalement.

Les moments de liaisons ne sont réellement mesurables que dans le cas de molécules diatomiques car ils se confondent avec le moment dipolaire global..

Des tables ont été établies donnant les valeurs des moments dipolaires moyens de chaque type de liaison.

On peut donc déterminer la valeur des moments dipolaires globaux à partir des valeurs des moments de liaisons données par ces tables.

Cette méthode est assez approximative.

D'une part, les moments dipolaires de liaisons donnés par les tables ne sont que des valeurs moyennes, d'autre part l'environnement influe sur leur leurs valeurs. Ainsi la présence de doublets libres modifie parfois sensiblement la valeur des moments dipolaires globaux.

Influence de la géométrie moléculaire sur les moments dipolaires globaux :

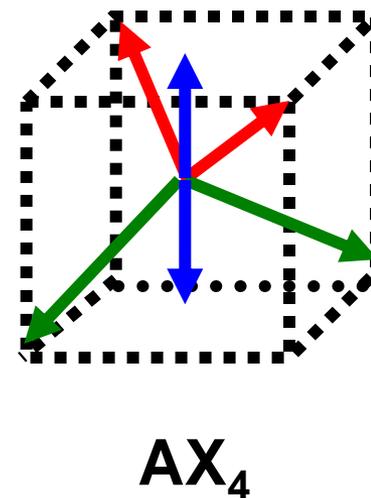
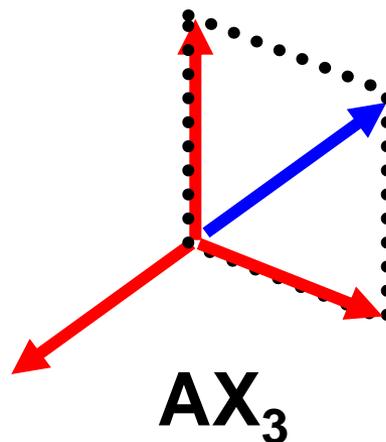
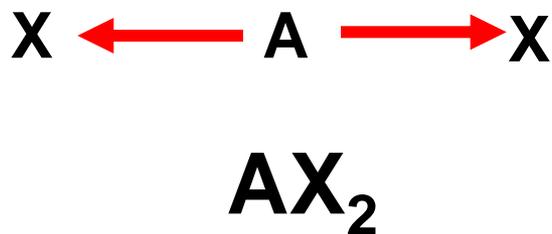
La présence de liaisons polarisées n'implique pas l'existence d'un moment dipolaire global de la molécule, en effet les moments dipolaires des liaisons peuvent s'annuler les uns les autres pour des raisons géométriques.

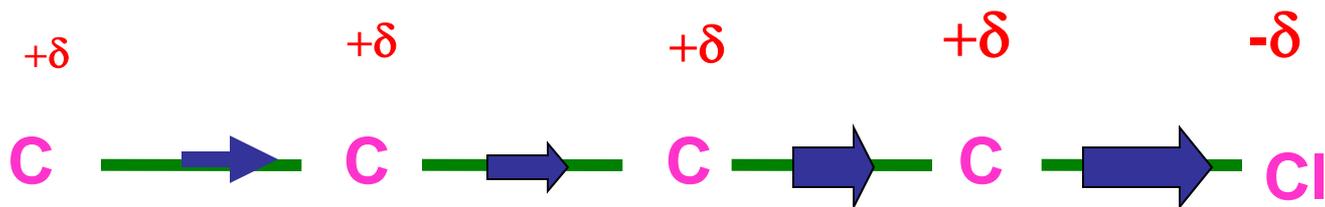
Par exemple :

- Les molécules linéaires symétriques de type AX_2 ne posséderont pas de moment dipolaire puisque les moments des liaisons s'annulent mutuellement.
- Il en sera de même pour les molécules symétriques de type AX_3 ou AX_4

On peut assez facilement le voir graphiquement.

On peut aussi le vérifier par le calcul.





Effet Inductif :

La présence d'une liaison polarisée dans une molécule polyatomique a des effets qui se manifestent à assez longue distance.

Cet effet de propagation de la polarisation est appelé **effet inductif** et est très utilisé en chimie organique pour expliquer certaines propriétés des molécules.

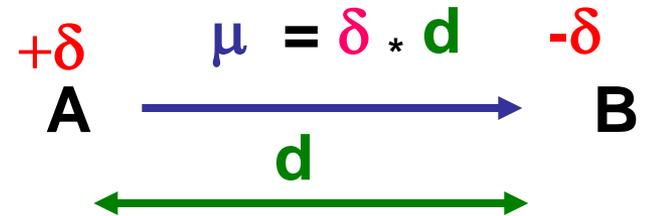
Cet effet inductif se manifeste jusqu'à deux ou trois liaisons plus loin en s'atténuant avec la distance.

IONICITE DES LIAISONS

On exprime l'ionicité d'une liaison par son **pourcentage d'ionicité**.

Sa détermination nécessite la connaissance du moment dipolaire de liaison et de la longueur de celle-ci.

$$\mu = \delta * d \quad \text{soit} \quad \delta = \mu / d$$



Si $\delta = 0$ la liaison est purement covalente.

Si $\delta = e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ la liaison est purement ionique.

Le rapport δ / e mesure directement le pourcentage d'ionicité de la liaison, par exemple si $\delta / e = 0,5$ on dira que la liaison est ionique à 50 %.

$$\%I_{AB} = 100 * \delta / e = 100 \mu / de$$

$$\%I_{AB} = 100 * \mu (\text{C.m}) / d (\text{m}) / e (\text{C})$$

ou avec les unités courantes :

$$\%I_{AB} = 20,8 * \mu (\text{D}) / d (\text{\AA})$$

Ce pourcentage d'ionicté est fortement corrélé avec la différence d'électronégativité des deux atomes.

Des formules théoriques ou empiriques ont été proposées pour relier le pourcentage d'ionicté à l'écart des électronégativités :

Formule empirique de Hannay Smith :

$$\%I_{AB} = 16 \Delta X + 3,5 (\Delta X)^2$$

Formule théorique de Pauling :

$$\%I_{AB} = 100 (1 - \exp(- (\Delta X)^2/4))$$

La formule empirique de Hannay-Smith donne des résultats en assez bon accord avec les valeurs obtenues à partir des moments dipolaires et des longueurs de liaisons.

Pourcentages d'ionicté calculés

| Liaison | d_{AB} (Å) | μ (D) | ΔX | μ et d | Hanay-Smith | Pauling |
|---------|--------------|-----------|------------|--------------|-------------|---------|
| H - I | 1,61 | 0,38 | 0,4 | 5 | 7 | 4 |
| H - Br | 1,41 | 0,79 | 0,7 | 12 | 13 | 12 |
| H - N | 1,01 | 1,31 | 0,9 | 27 | 17 | 18 |
| H - Cl | 1,27 | 1,07 | 0,9 | 18 | 17 | 18 |
| H - O | 0,96 | 1,51 | 1,4 | 33 | 29 | 39 |
| H - F | 0,92 | 1,82 | 1,9 | 41 | 43 | 59 |