

Constantes de force et énergies de dissociation des molécules diatomiques : explication de leur évolution associée à une augmentation de la distance d'équilibre

par Paul Blaise, Abdelghani Krallafa et Olivier Henri-Rousseau

(Institut des Sciences Exactes, Département de chimie, Université d'Oran ES-SENIA, Algérie)

Introduction

Une utilisation élémentaire de la méthode des orbitales moléculaires (OM) permet de présenter un modèle de la liaison chimique dans les molécules diatomiques (1). L'introduction du paramètre « indice de liaison » fournit un moyen, maintenant classique, d'explication qualitative des variations d'un certain nombre des propriétés : longueur de liaison, énergie de dissociation, constante de force, relatives aux molécules homonucléaires diatomiques composées d'atomes appartenant à une même ligne de la classification périodique ; les exemples des molécules et ions moléculaires O_2 et O_2^+ , N_2 et N_2^+ sont tout à fait convaincant de l'efficacité de la méthode des orbitales moléculaires.

Ce niveau d'utilisation de la méthode n'est cependant pas suffisant pour expliquer les variations observées lorsqu'on se déplace à l'intérieur d'une même colonne de la classification périodique. En effet l'indice de liaison demeure le même alors que la longueur de la liaison augmente et que l'énergie de liaison et la constante de force diminuent. Cette évolution est particulièrement manifeste dans le cas

Tableau I. Distance internucléaire à l'équilibre, énergie de dissociation et constante de force de plusieurs molécules diatomiques :

a) liaison simple

	H ₂	F ₂	B ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	Li ₂	Na ₂	K ₂
R_e (Å)	0,74	1,43	1,59	1,99	2,28	2,66	2,67	3,07	3,92
D_0 (ev)	4,48	1,58	3,04	2,47	1,97	1,54	1,03	0,75	0,55
$\frac{k_e}{10^5}$ dyn. cm ⁻¹	5,73	4,45	3,50	3,28	2,45	1,72	0,25	0,17	0,10

b) liaison double

	O ₂	C ₂	S ₂	Se ₂
R_e (Å)	1,21	1,31	1,89	2,15
D_0 (ev)	5,08	6,25	4,36	3,41
$\frac{k_e}{10^5}$ dyn. cm ⁻¹	11,89	9,52	4,96	3,61

c) liaison triple

	N ₂	CO	SiO	CS	P ₂
R_e (Å)	1,09	1,13	1,51	1,53	1,89
D_0 (ev)	9,76	11,11	8,02	7,20	5,03
$\frac{k_e}{10^5}$ dyn. cm ⁻¹	22,40	18,70	9,25	8,50	5,56

du tableau I où les seules exceptions sont F₂ (indice de liaison 1), C₂ (indice de liaison 2) et CO (indice de liaison 3).

D'une manière générale, on peut dire que, pour un indice de liaison donné, l'énergie de dissociation et la constante de force décroissent toutes deux quand la distance internucléaire augmente. Ce phénomène qui peut être illustré par la figure 1 est très général et se retrouve également au niveau des molécules polyatomiques (voir tableau II).

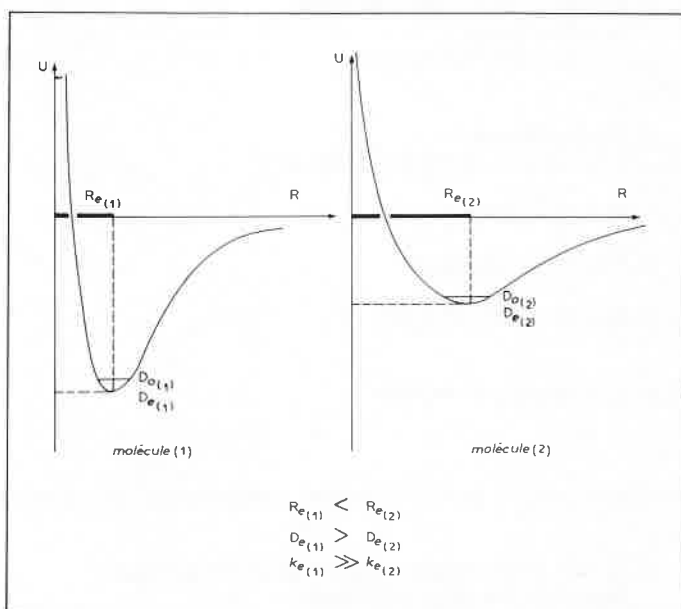


Figure 1. Courbes de Morse de deux molécules dont l'indice de liaison est le même. D'une manière générale lorsque R_e augmente D_e et k_e diminuent.

Il est difficile de taire, dans un enseignement, ces variations qui ne sont pas liées au simple paramètre d'indice de liaison ; leur ordre de grandeur est en effet souvent supérieur à celui des changements que l'on interprète dans le cadre de variations de ce seul indice.

Or il existe une interprétation de ce phénomène s'appuyant sur le théorème du viriel qui a été proposée par Parr (2) il y a une dizaine d'années ; comme cette explication est simple dans son principe, il nous paraît dommage qu'elle ne soit pas utilisée, conjointement à la méthode des OM, dans l'enseignement des propriétés des molécules diatomiques.

C'est cette explication que nous voudrions reprendre ici en la présentant de manière la plus intuitive possible. Cet exposé se situe dans le cadre d'une tentative d'explication simple et systématique des propriétés des molécules diatomiques (3).

Nouveaux auxiliaires pédagogiques au service de l'enseignement de la chimie

1^{er} et 2^e cycle des Facultés, IUT... PCEM, classes préparatoires,...)

L'enseignement de la chimie peut s'appuyer sur des méthodes modernes : séquences de diapositives, transparents, films super 8,... exercices tests (fichiers « auto-correctifs »), fascicules programmés,...

La qualité du contenu didactique, des graphismes, des vues réelles, etc, vous intéressera

Ces documents sont élaborés avec l'aide de nombreux chimistes de diverses universités

Ensembles multimedias d'enseignement

● Isoméries (ancien titre : Éléments de stéréochimie)	47 pages ou fiches offset 72 diapositives	300 F
● * Analyse conformationnelle	48 pages ou fiches offset 48 diapositives, 22 transparents 1 cassette	300 F
● Démystification :		
I. Les grosses molécules biologiques	9 pages ou fiches offset 36 diapositives	150 F
II. Les stéroïdes	21 pages ou fiches offset 82 diapositives	300 F
● * Orbitales atomiques	11 pages ou fiches offset 33 diapositives	150 F
● Réactions acido-basiques	75 pages ou fiches offset 52 diapositives, 7 transparents 1 film super 8 (4 mn)	300 F
● Les structures cristallines	61 pages ou fiches offset 72 diapositives	300 F

Documents de la série « Initiation élémentaire aux méthodes et techniques de la chimie »

● Mesure de la constante diélectrique et des moments dipolaires. Quelques applications	11 pages ou fiches offset 38 diapositives	150 F
● * Énergie des orbitales et spectroscopie photo-électronique	65 diapositives 1 cassette	200 F
● Radiocristallographie	16 pages ou fiches offset 24 diapositives	150 F
● * La spectrométrie de masse	80 pages ou fiches offset 23 diapositives	150 F
● * Sécurité dans les laboratoires	66 pages ou fiches offset 80 diapositives, 1 cassette	300 F
● Mesure des indices de réfraction et masses volumiques des liquides	Ce module est inclus dans : « Mesure de la constante diélectrique et des moments dipolaires » cf. ci-dessus	
● Mesure du pH	Ce module est inclus dans : « Réactions acido-basiques » cf. ci-dessus	
● Polarimétrie	Ce module est inclus dans : « Isoméries » cf. ci-dessus	

Contenus : La plupart de ces ensembles comportent généralement 3 classes de documents :

- A) les informations indispensables
- B) des exercices « actifs » choisis en vue de l'acquisition par l'étudiant de « savoir faire » limités mais bien définis (objectifs pédagogiques)
- C) des exercices-tests. Les corrigés sont systématiquement donnés pour permettre l'auto-contrôle.

Cependant certains ensembles (ex. orbitales atomiques) sont exclusivement destinés à l'illustration visuelle.

Méthodes : Ces documents peuvent être utilisés au choix, en auto-enseignement, en enseignement dirigé actif, ou en enseignement traditionnel.

Techniques : Ces documents associent (en fonction de la nature des contenus et des objectifs) documents écrits (fiches offset), visuels (diapositives, films 8,8, transparents), et parfois sonores (cassettes magnétiques).

Les documents ci-contre signalés par un astérisque * peuvent éventuellement être exploités aussi au niveau du 2^e cycle. Les autres documents sont limités au niveau 1^{er} cycle.

Fascicules particuliers

- | | | |
|---|--|------|
| ● Règles élémentaires de nomenclature en chimie organique | 21 pages offset | 15 F |
| ● Règles élémentaires de nomenclature en chimie inorganique | 68 pages offset
(dont 30 de « dictionnaire ») | 15 F |

Ces fascicules conçus pour être « manipulés » facilement par l'étudiant, initient progressivement aux exercices nom → formule et formule → nom.

Le 2^e fascicule (inorganique) peut aussi être utilisé comme un simple « dictionnaire » nom ⇔ formule

Ensembles multimedias en cours de préparation

« Handbook » chimie 1^{er} cycle. Atomes, liaisons chimiques. Structures des molécules et ions complexes. Les spectrométries d'émission. Les spectrométries d'absorption. Réactions d'oxydo-réduction. Cinétique chimique. Le soufre et l'acide sulfurique. L'acide nitrique...

Ces documents sont des copies d'originaux réalisés sans but lucratif.

Les prix annoncés correspondent au remboursement des frais moyens de duplication des originaux.

Les bons de commande, au nom du C.U.D.N.M.E., sont acceptés (dans ce dernier cas, les joindre à la lettre de commande).

Un catalogue comportant une description plus détaillée de ces documents peut-être adressé sur demande contre frais d'envoi en timbres français (7,20 F), ou coupons internationaux (contrepartie de 16,50 F).

Centre Universitaire de Diffusion de Nouveaux Medias d'Enseignement (C.U.D.N.M.E.)
Université de Poitiers, Faculté des Sciences, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cédex. Tél. (49) 46.26.30, poste 613.

Le C.U.D.N.M.E. a été créé à titre expérimental (1976) par le Ministère des Universités. (Bureau des Techniques Nouvelles d'Enseignement).

Tableau II. Distance internucléaire à l'équilibre et constante de force de quelques liaisons dans le cas des molécules polyatomiques.

	HF	H ₂ O	NH ₃	CH ₄	HCl	SH ₂	HBr	PH ₃	SeH ₂	SiH ₄	AsH ₃	HI
Liaison	H - F	H - O	H - N	H - C	H - Cl	H - S	H - Br	H - P	H - Se	H - Si	H - As	H - I
R _e (Å)	0,92	0,96	1,01	1,09	1,27	1,33	1,41	1,42	1,46	1,48	1,52	1,61
$\frac{k_e}{10^5}$ dyn.cm ⁻¹	9,67	7,80	6,50	4,85	5,15	4,30	4,11	3,10	3,30	2,90	2,60	3,16

Dans le cas des molécules polyatomiques les constantes de force sont calculées dans le cadre de l'approximation des forces de valence (E. Wilson, J. Decius, P. Cross, Mc Graw Hill New York, 1955, p. 175).

I. Rappel sur le théorème du viriel

Le théorème du viriel relie l'énergie cinétique moyenne $\langle E_K \rangle$ d'un ensemble de particules, à la moyenne du viriel des forces (4) :

$$\left\langle \sum_i \vec{q}_i \vec{F}_i \right\rangle \quad (I)$$

où \vec{q}_i représente les coordonnées de la particule i et \vec{F}_i la force qui s'exerce sur elle :

$$\langle E_K \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i \vec{q}_i \vec{F}_i \right\rangle \quad (II)$$

Le théorème du viriel est surtout connu des chimistes par l'usage qui en a été fait dans le cas des gaz (5). Dans le cas d'un atome, le viriel des forces équivaut à l'énergie potentielle $\left\langle \sum_i \vec{q}_i \vec{F}_i \right\rangle = \langle E_P \rangle$ et le théorème du viriel prend la forme simplifiée bien connue de ceux qui enseignent l'atome de Bohr :

$$\langle E_K \rangle = -\frac{1}{2} \langle E_P \rangle \quad (III)$$

II. Théorème du viriel et molécules diatomiques

Considérons une molécule diatomique ; si on veut maintenir immobiles les deux noyaux à une distance différente de la distance d'équilibre R_e , il faut soumettre les noyaux à une force opposée à la force de rappel qui dérive du potentiel U . En effet dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, il est possible d'obtenir une relation entre l'énergie moléculaire U et la distance internucléaire R . Si R est supérieur ou inférieur à la distance d'équilibre R_e qui correspond au minimum de la courbe, il apparaît alors une force qui agit sur les noyaux pour les ramener vers leur position d'équilibre :

$$F = -\frac{dU}{dR} \quad (IV)$$

Dans ces conditions il apparaît deux types de forces, les forces internes qui sont coulombiennes et que nous avons déjà rencontrées dans le cas de l'atome, et une force externe qui est opposée à la force de rappel.

Le viriel des forces internes est :

$$\left\langle \sum_i \vec{q}_i \vec{F}_i \right\rangle_{(interne)} = \langle E_P \rangle$$

Le viriel des forces externes est :

$$\left\langle \sum_i \vec{q}_i \vec{F}_i \right\rangle_{(externe)} = +R \frac{dU}{dR}$$

on a donc pour le viriel total des forces :

$$\left\langle \sum_i \vec{q}_i \vec{F}_i \right\rangle_{(Total)} = \langle E_P \rangle + R \frac{dU}{dR} \quad (V)$$

d'où :

$$2\langle E_K \rangle + \langle E_P \rangle + R \frac{dU}{dR} = 0 \quad (VI)$$

On peut exprimer séparément l'énergie cinétique moyenne et l'énergie potentielle moyenne à l'aide du principe de la conservation de l'énergie :

$$\langle E_K \rangle + \langle E_P \rangle = U \quad (VII)$$

En combinant les équations VI et VII on obtient :

$$\langle E_K \rangle = -U - R \frac{dU}{dR} \quad (VIII)$$

$$\langle E_P \rangle = +2U + R \frac{dU}{dR} \quad (IX)$$

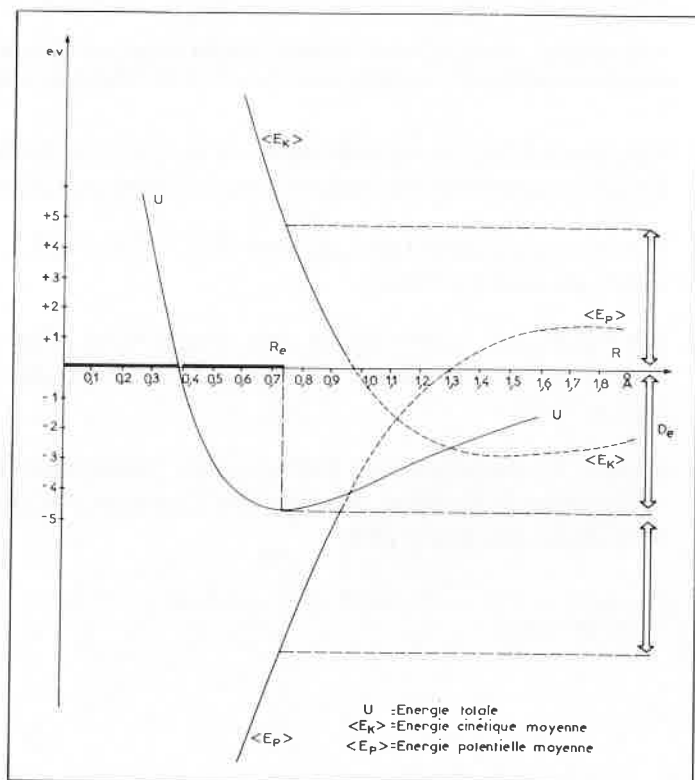


Figure 2. Évolution de U , $\langle E_K \rangle$, $\langle E_P \rangle$ dans le cas de la molécule H₂.

La figure 2 permet de se faire une idée de l'évolution des grandeurs $\langle E_K \rangle$ et $\langle E_P \rangle$ en fonction de R (6) :

Pour la distance d'équilibre R_e , l'équation VI prend la forme simplifiée :

$$\langle E_K \rangle = -\frac{1}{2} \langle E_P \rangle \quad (X)$$

soit en utilisant le principe de la conservation de l'énergie (équation VII) :

$$\langle E_K \rangle = -U \quad (XI)$$

Si on prend pour niveau zéro l'énergie des atomes libres, U est alors équivalent à l'énergie de dissociation D_e d'où :

$$D_e = -\langle E_K \rangle \quad (XII)$$

III. Relation entre l'énergie cinétique moyenne et la constante de force

Par différentiation des équations VIII et IX on obtient :

$$\frac{d}{dR} \langle E_K \rangle = -2 \frac{dU}{dR} - R \frac{d^2U}{dR^2} \quad (XIII)$$

$$\frac{d}{dR} \langle E_P \rangle = +3 \frac{dU}{dR} + R \frac{d^2U}{dR^2} \quad (XIV)$$

Pour la distance d'équilibre R_e les équations XIII et XIV donnent :

$$\left[\frac{d}{dR} \langle E_K \rangle \right]_{R=R_e} = - \left[\frac{d}{dR} \langle E_P \rangle \right]_{R=R_e} = -R_e \left[\frac{d^2U}{dR^2} \right]_{R=R_e} \quad (XV)$$

ou la constante de force k_e de la liaison a pour définition :

$$k_e = \left[\frac{d^2U}{dR^2} \right]_{R=R_e} \quad (XVI)$$

Il est donc possible d'obtenir une relation simple entre la constante de force k_e et la dérivée de l'énergie cinétique moyenne :

$$k_e R_e = - \left[\frac{d}{dR} \langle E_K \rangle \right]_{R=R_e} \quad (XVII)$$

Par ailleurs, puisque pour un minimum on a :

$$\frac{d^2U}{dR^2} > 0 \quad (XVIII)$$

la dérivée de $\langle E_K \rangle$ doit être négative alors que la dérivée de $\langle E_P \rangle$ doit être positive. Il s'en suit que près de la distance d'équilibre, lorsque R croît, $\langle E_K \rangle$ diminue tandis que $\langle E_P \rangle$ augmente (voir figure 2), ce qui mène à considérer la distance d'équilibre comme résultant d'un compromis entre une énergie cinétique qui tend à repousser les noyaux et une énergie potentielle qui tend au contraire à les attirer l'un vers l'autre.

IV. Relation approximative entre l'énergie cinétique moyenne $\langle E_K \rangle$ et la distance d'équilibre R_e

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule découle directement des propriétés ondulatoires des électrons et donc de la relation de Louis de Broglie; dans cette relation la longueur d'onde associée λ à une particule est inversement proportionnelle à sa quantité de mouvement p :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (XIX)$$

Or une onde à une dimension, pour être stationnaire, doit satisfaire la condition :

$$n\lambda = 2R \quad (XX)$$

où R est la longueur du segment dans lequel se trouve enfermée la particule et n un nombre entier. Dans ces conditions, si la particule est confinée dans un espace de plus en plus réduit sa longueur d'onde associée diminue et sa quantité de mouvement augmente, ce qui entraîne un accroissement de l'énergie cinétique de la particule; en portant l'équation XIX dans l'équation XX et cette dernière dans l'équation XXI :

$$\langle E_K \rangle = \frac{p^2}{2m} \quad (XXI)$$

on obtient la relation bien connue donnant l'énergie d'une particule de masse m dans un puits de potentiel infini de dimension R :

$$\langle E_K \rangle = \frac{n^2 h^2}{8mR^2} \quad (XXII)$$

Dans ces conditions si nous assimilons R à la distance internucléaire il est alors possible de comprendre pourquoi, près de R_e , l'énergie cinétique moyenne décroît quand R augmente.

V. Explication de l'évolution de K_e et de D_e avec R_e

Considérons l'énergie de dissociation d'une molécule diatomique. L'équation XII permet de relier cette énergie à l'énergie cinétique moyenne des électrons dans la molécule pour la distance d'équilibre. Si pour évaluer cette énergie cinétique moyenne on utilise l'équation XXII, on obtient la relation approximative XXIII :

$$D_e = -\frac{\text{cste}}{R_e^2} \quad \text{où } \text{cste} = \frac{n^2 h^2}{8m} \quad (XXIII)$$

Considérons maintenant la constante de force d'une molécule diatomique; l'équation XVII permet de relier cette constante de force à la valeur de la dérivée première de l'énergie cinétique moyenne par rapport à R pour la distance d'équilibre; si on utilise pour expression de l'énergie cinétique moyenne l'équation XXII, on obtient par dérivation de cette équation :

$$\left[\frac{d}{dR} \langle E_K \rangle \right]_{R_e} \simeq -\frac{\text{cste}'}{R_e^3} \quad \text{ou } \text{cste}' = \frac{2n^2 h^2}{R_e^4} \quad (XXIV)$$

d'où pour la constante de force la relation :

$$k_e \simeq \frac{\text{cste}'}{R_e^4} \quad (XXV)$$

Compte tenu des approximations que l'on fait pour évaluer l'énergie cinétique électronique moyenne de liaison (utilisation du modèle du puits de potentiel) il est clair que les équations XXIII et XXV ne peuvent pas être considérées comme exactes. La relation XXIII montre simplement que l'énergie de dissociation décroît quand la distance d'équilibre augmente; quant à l'équation XXV elle montre que la constante de force décroît très rapidement lorsque la distance d'équilibre R_e augmente. Comme il est prouvé que la distance R_e correspond à peu de chose près à la somme des rayons atomiques intervenant dans la molécule (7), les équations XXIII et XXV permettent de relier la décroissance de l'énergie de dissociation et de la constante de force des molécules diatomiques homonucléaires, lorsqu'on se déplace de haut en bas d'une même colonne de la classification périodique, à l'augmentation bien connue du rayon atomique des atomes intervenant dans ces molécules, phénomène qui, nous l'avons vu dans l'introduction, ne peut pas être compris dans le cadre d'une utilisation élémentaire de la méthode des OM puisque l'indice de liaison demeure constant à l'intérieur de la série.

Bien entendu l'approche, par le théorème du viriel, n'explique pas le comportement des molécules F_2 , C_2 et CO qui échappent partiellement à cette évolution.

Conclusion

La conséquence du théorème du viriel et du modèle de la particule dans un puits de potentiel peuvent se résumer de la manière suivante : lorsqu'il y a accroissement de la distance d'équilibre de la molécule, la longueur d'onde associée aux électrons de valence augmente, ce qui entraîne d'une part une décroissance de leur énergie cinétique moyenne et partant une diminution de l'énergie de dissociation de la molécule, et d'autre part un affaiblissement du taux de variation de l'énergie cinétique moyenne et par conséquent une diminution de la constante de force (voir figure 3).

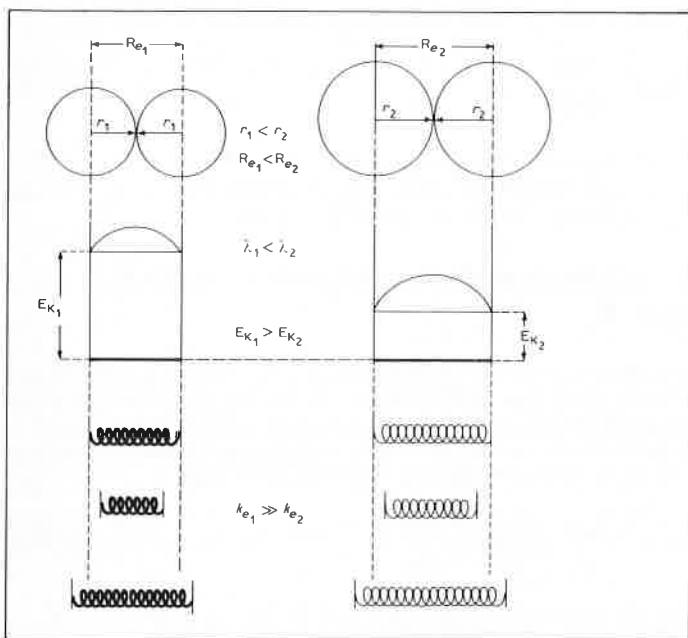


Figure 3. Propriétés des molécules diatomiques et énergie cinétique d'une particule dans un puits de potentiel.

Bibliographie

- (1) G.C. Pimentel and R.D. Spratley, « Chemical Bonding Clarified Through Quantum Mechanics », Holden Day, San Francisco, 1969, p. 67.
 - (2) R. Borkman and R. Parr, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 1167 et 1968, **49**, 1055. R. Parr, G. Simons and R. Borkman, *ibid.*, 1969, **50**, 58. Pour une approche récente des constantes de force, voir R. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 4869.
 - (3) O. Henri-Rousseau et B. Boulil, *J. Chem. Educ.*, 1978, **55**, 571.
 - (4) J. Goodisman, « Diatomic Interaction Potential Theory » Academic Press, New York, 1973, Vol I, p. 195.
 - (5) Le théorème du viriel s'applique aussi bien en mécanique quantique qu'en mécanique classique; la valeur moyenne correspond du point de vue classique à une moyenne sur le temps et en mécanique quantique à une moyenne sur la fonction d'onde exacte d'un état stationnaire.
- Depuis Clausius le théorème du viriel est surtout connu des chimistes par ses applications dans le domaine des propriétés des gaz réels. L'énergie cinétique moyenne de \mathcal{N} molécules d'un gaz est donnée

par la relation :

$$\langle E_K \rangle = \frac{3}{2} \mathcal{N} kT$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue. L'équation du viriel (2) devient par suite :

$$\mathcal{N} kT = -\frac{1}{3} \left\langle \sum_i \vec{q}_i \vec{F}_i \right\rangle$$

Les composantes de F agissant sur les molécules sont de deux sortes : celles s'exerçant sur les molécules par l'intermédiaire de la surface du récipient qui contient le gaz, et celles dues aux interactions moléculaires.

On peut montrer que le viriel des forces agissant sur la paroi du récipient est égale à $-3PV$ où P et V sont respectivement la pression et le volume. L'équation précédente devient :

$$\mathcal{N} kT = -\frac{1}{3} \left\langle \sum_i \vec{q}_i \vec{F}_i \right\rangle + PV$$

où $\left\langle \sum_i \vec{q}_i \vec{F}_i \right\rangle$ est le viriel des forces dues aux interactions moléculaires. Le théorème du viriel est d'un usage qui pourrait être très général en chimie.

(6) J. Slater, « Quantum Theory of Matter », Mc Graw Hill, New York, 1968, J. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids » Vol. I, Appendix 3, Mc Graw Hill, New York.

(7) J.A. Campbell, « Chemical Systems, Energetics, dynamics, structure » W.H. Freeman and Company, tableaux p. 119 et 313.

German Chemical Engineering

Published under the auspices of the German Chemical Society, DECHEMA and the Society for Process Engineering and Chemical Engineering (VDI-GVC)

German Chemical Engineering provides information on the most important topical research work in chemical and process engineering carried out at German universities and industrial companies. The field of German chemical engineering has won wide international acclaim for its quality and achievements but most of the investigations reading to these developments are published in the German language. This journal has been designed to improve this situation.

1980. Volume 3. Published bi-monthly. Annual subscription rate DM 198,— plus postage and handling. Sample copies are available upon request.



P.O. Box 1260/1280, D-6940 Weinheim

Weinheim - New York