

Anna phys. chim.
Hommage de l'Université de Bruxelles

INFLUENCE DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE

SUR

LE CARACTÈRE DIPOLAIRE D'ISOMÈRES ÉTHYLÉNIQUES

CALCUL DU MOMENT MOLÉCULAIRE

Par M. J. ERRERA

Université de Bruxelles. Faculté des Sciences appliquées.



EXTRAIT DE

« LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM »

DÉCEMBRE 1925, SÉRIE VI, T. VI, N° 12, pp. 390-396

541.108
Er 78
n° 6



INFLUENCE DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE SUR LE CARACTÈRE DIPOLAIRE D'ISOMÈRES ÉTHYLÉNIQUES. CALCUL DU MOMENT MOLÉCULAIRE.

par M. J. ERRERA.

Université de Bruxelles. Faculté des Sciences appliquées.

Sommaire. — Les milieux matériels semblent pouvoir se ramener, au point de vue de leurs propriétés diélectriques, à des éléments dipolaires : soit que ces dipôles ne préexistent pas et se forment sous l'influence d'un champ (*dipôles non permanents*) soit qu'ils aient un caractère permanent (*dipôles permanents*). L'étude expérimentale du pouvoir inducteur spécifique et de ses variations nous fournit un moyen de distinguer les diverses espèces de dipôles constituant chaque milieu matériel. Nous étudions l'influence de la structure moléculaire sur la valeur du pouvoir inducteur spécifique en soumettant à l'expérience des dérivés éthyléniques portant deux groupements positifs et deux groupements négatifs; les divers isomères correspondent à des positions différentes de ces groupements. Il ressort de nos mesures de pouvoir inducteur spécifique et de l'influence de la température sur leur valeur que les dérivés *cis* possèdent des dipôles permanents tandis que les dérivés *trans* ne possèdent que des dipôles non permanents; cette conclusion s'est trouvée fortement confirmée par le fait suivant : grâce à une congélation préalable du dérivé *cis*, nous avons en effet éliminé l'influence des dipôles permanents de cet isomère et retrouvé le pouvoir inducteur spécifique du dérivé *trans*. En utilisant les formules de Langevin-Debye et en partant de solutions diluées, nous avons calculé les moments moléculaires des dérivés à dipôles permanents et trouvé les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{CHCl} = \text{CHCl} & 1,89 \times 10^{-18}; & \text{CHCl} = \text{CHBr} & 1,55 \times 10^{-18}; \\ \text{CHBr} = \text{CHBr} & 1,35 \times 10^{-18}; & \text{CHI} = \text{CHI} & 0,71 \times 10^{-18}. \end{array}$$

1. — Dans des travaux antérieurs⁽¹⁾, nous avons fait ressortir expérimentalement que le pouvoir inducteur spécifique d'un milieu trouvait son origine dans la polarisation des éléments constitutifs : électrons, atomes ou ions, molécules et groupes de molécules. Les milieux matériels semblent donc pouvoir se ramener, au point de vue de leurs propriétés électriques, à des éléments dipolaires : soit que ces dipôles ne préexistent pas et se forment sous l'influence d'un champ (*dipôles non permanents*) qui correspondent en particulier à la conception de la sphère de Mossotti, soit qu'ils aient un caractère permanent (*dipôles permanents*)⁽²⁾.

L'étude des courbes de dispersion des solides dans le domaine hertzien permet, par exemple, de distinguer dans une valeur du pouvoir inducteur spécifique la partie due surtout aux mouvements électroniques (*dipôles non permanents*) de celle due à la polarisation particulière (*dipôles permanents*).

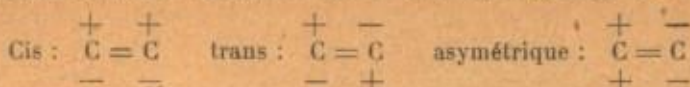
Il était intéressant d'étudier l'influence de la structure moléculaire, sur la valeur du pouvoir inducteur spécifique. Certains isomères éthyléniques sont à ce point de vue tout indiqués : ce sont ceux ayant, sur les carbones doublement liés, deux groupements positifs et deux groupements négatifs. Il y a trois isomères possibles : le *cis*, le *trans* et l'asymétrique. D'une façon générale, si nous indiquons simplement la charge des radicaux liés aux car-

(1) J. ERRERA, *J. Phys.*, t. 4 (1923), p. 225 ; t. 5 (1924), p. 304. — *Bull. Acad. Belg.*, (1925), p. 153 ; en collaboration avec M. M. Lepingle, *idem*, p. 150.

(2) Nous tenons à remercier tout spécialement M. Th. De Donder qui a bien voulu s'intéresser à notre travail et nous faire profiter de ses connaissances si approfondies en physique théorique.



bones, les schémas suivants représenteront les diverses isoméries d'un même corps :



La seule différence entre ces formes réside dans la position des groupements positifs et négatifs par rapport à la double soudure. Les formes cis et asymétrique semblent posséder comme élément de symétrie un plan ; la forme trans, un centre. Il apparaît tout de suite à l'examen des schémas que les formes cis et asymétrique doivent avoir un caractère dipolaire permanent, tandis que la forme trans pourrait être neutre. D'autre part, l'on sait que les milieux à dipôles permanents sont caractérisés par l'exaltation de leur pouvoir inducteur spécifique.

Pour rendre compte de la polarisation diélectrique d'un milieu, au lieu d'exprimer directement la valeur du pouvoir inducteur spécifique (ϵ) trouvé, nous avons calculé la polarisation molaire (P). Si nous étudions un milieu isotrope ou à symétrie cubique et si nous posons le pouvoir inducteur spécifique du vide égal à 1, la polarisation molaire est reliée au pouvoir inducteur spécifique par la relation

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d},$$

où M est la masse molaire, et d , la densité du milieu considéré. Cette notation permet entr'autres (²) de différencier la partie de la polarisation due surtout aux mouvements électroniques (P_E) de celle provoquée principalement par les divers mouvements de polarisation des atomes et des radicaux (P_A) ou par orientation de molécules entières (P_P) (dipôles permanents). Ecrivons que P nous donne l'ensemble des effets de polarisation :

$$P = P_E + P_A + P_P.$$

P_E , en général, se confond avec la réfraction molaire ($R_{m\lambda}$) que nous pouvons établir par la formule de Lorentz-Lorenz en partant de l'indice mesuré pour la raie rouge de l'hydrogène :

$$P_A = R_{m\lambda} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}.$$

$P - P_E$ nous donnera donc la valeur de la polarisation $P_A + P_P$. En d'autres termes, lorsque le carré de l'indice (n^2) est différent du pouvoir inducteur spécifique, il faut en rechercher la cause dans la polarisation atomique et surtout dans l'existence de dipôles permanents dans le milieu. Plus le rôle des dipôles permanents d'un corps est accentué, plus la valeur de la polarisation P_P est élevée. Il faut évidemment tenir compte, comme l'a fait remarquer Ebert, du fait suivant : l'exaltation due à P_P qui devrait avoir lieu à l'état liquide, et que l'on retrouve en général à l'état gazeux, est diminuée et par les phénomènes d'association des dipôles permanents qui sont fonction de leurs moments, et par la distribution géométrique de ces dipôles dans la molécule.

Nous donnons ci-après un tableau (tab. I) indiquant, pour une série d'isomères, le résultat de nos mesures : 1° de pouvoir inducteur spécifique ; 2° de densités ; 3° d'indices de réfraction ; et les valeurs calculées ; 4° de la réfraction molaire ; 5° de la polarisation molaire, et 6° de la somme de la polarisation atomique et de celle due aux dipôles permanents. La configuration de ces divers individus chimiques étudiés est déjà établie de façon certaine par des arguments d'ordre chimique.

Il ressort de ces nombres que la valeur du pouvoir inducteur spécifique et de $P_A + P_P$ est beaucoup plus élevée pour les formes cis que trans. Pour les quatre premiers couples, l'effet est d'autant plus marqué, les groupements positifs étant toujours les mêmes (hydrogène), que les groupements négatifs sont plus électro-négatifs et ce, donc, dans le sens $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Le chlorobromure d'éthylène vient se placer entre le dichloro et le dibrométhylène.

(²) L. EBERT, *Zts. f. phys. Chem.*, t. 113 (1924), p. 1 ; t. 114 (1925), p. 430.

TABLEAU I.

		POUVOIR INDUCTEUR SPÉCIFIQUE ⁽⁴⁾		d	n _D	P	R _{mes} = P _R	P _A +P _O	
C ² H ² Cl ²	Cis	24°	8,70	24,8°	1,282	24,6° 1,44366	54,54	19,93 34,61	
	Trans	21°	2,28	20°	1,259	20,1° 1,44234	23,07	20,37 2,70	
	Asym.	16°	4,67	20°	1,218	20° 1,42377	43,81	20,28 23,63	
CHCl = CHBr	Cis	17°	7,31	20°	1,7972	20° 1,49138	53,67	23,88 30,78	
	Trans	17°	2,50	20°	1,7766	20° 1,4919	26,54	23,25 3,29	
CHBr = CHBr	Cis	17°	6,62	20°	2,2846	17° 1,53837 ^(4*)	53,08	25,46 27,62	
	Trans	18°	2,72	20°	2,2667	17° 1,54563 ^(4*)	29,90	25,93 3,95	
CHI = CHI ⁽⁵⁾	Cis	20°	4,46	2,834	—	52,9	{ Val. calc.	16,7	
	Trans	83°	{ 3,19	83°	2,826	—		41,8	36,21 5,6
	(solide)	27°							
CH ² ClC=CHCO ² C ² H ⁵ ⁽⁵⁾	Cis	18°	7,67	17,9°	1,1526	1,45639	91,2	35,06 56,14	
	Trans	18°	4,70	17,9°	1,058	1,45317	77,5	37,89 39,61	

Si nous compliquons la substitution (4° couple) en ajoutant des radicaux différents dans leur caractère électrique et leur masse molaire, mais de façon à avoir toujours deux groupements négatifs et deux positifs, la symétrie sera moins caractéristique, mais la prédominance du caractère dipolaire permanent du composé cis persiste toujours. La forme asymétrique, dans laquelle les deux groupements de même signe se trouvent sur le même carbone semble être un dipole permanent moins prononcé que la forme cis. Cette forme est la moins stable⁽⁴⁾: elle se polymérise très rapidement: les dipôles sont donc déjà probablement fortement associés dans le liquide, ce qui serait la cause de la diminution de l'exaltation de la polarisation. Des mesures en solutions diluées que nous exposerons plus loin confirmeront cette manière de voir.

Il semble que la valeur élevée du pouvoir inducteur spécifique de la forme cis est due à l'arrangement des atomes dans la molécule qui lui donne un caractère de dipole permanent; si donc nous pouvions annihiler l'effet de ces dipôles permanents dans la forme cis, nous devrions retrouver, en mesurant le pouvoir inducteur spécifique de la forme cis ainsi modifiée, le pouvoir inducteur spécifique de la forme trans, ce qui se résumerait ainsi:

Pouvoir induct. spécifique cis — effet dipole permanent = Pouvoir induct. spécifique trans.

A cet effet, nous avons congelé l'isomère cis pour arriver à bloquer les dipôles permanents, les empêcher de contribuer à l'exaltation du pouvoir inducteur spécifique. En effet, nous avons montré, dans un travail précédent, que cette exaltation du pouvoir inducteur spécifique due aux dipôles permanents que l'on trouve pour certains liquides, disparaît lorsqu'on les solidifie. L'on mesure alors le pouvoir inducteur spécifique du solide à une dizaine de degrés en dessous du point de fusion avec un courant de haute fréquence ($\lambda = 700$ m); c'est la valeur ainsi trouvée, provoquée par la polarisation des électrons et des atomes, que nous avons appelée le « pouvoir inducteur spécifique propre du solide ». Nous nous sommes

⁽⁴⁾ Les appareils de mesure de pouvoir inducteur spécifique ont été décrits dans les articles mentionnés dans la note ⁽¹⁾. La longueur d'onde du courant était 700 mètres. Quelques mesures faites avec d'autres semblent indiquer qu'il n'y a pas de dispersion dans le domaine hertzien.

^(4*) Mesures de M. H. VAN DE WALLE, *Bull. Acad. Belg.*, 2^e s., t. 7.

⁽⁵⁾ Pour l'origine de ces deux couples et leurs constantes, voir le travail publié en collaboration avec M. M. Lepingle, où nous avons mesuré les pouvoirs inducteurs spécifiques d'autres isomères éthyléniques (cf. note 1).

^(4*) L'instabilité de la forme asymétrique est caractéristique: c'est ce qui nous a empêché soit de préparer, soit, l'ayant préparé, de mesurer les constantes physiques des formes asymétriques des autres corps.

donc demandé si le pouvoir inducteur spécifique du dérivé cis solide serait le même que celui du dérivé trans, ces deux dérivés ne différant que par l'arrangement des atomes dans la molécule. Nous donnons ci-dessous les résultats concluants pour les deux isomères qui congèlent à la température la plus élevée :

CHI = CHI (P. F. — 13°)			CHBr = CHBr (P. F. — 53°)		
pouv. ind. spécif. cis liquide (18°) ...	4,46		pouv. ind. spécif. cis liquide (17°) ...	6,62	
— — — solide (— 30°) ..	3,16		— — — solide (— 72°) ..	2,64	
— — — trans (27°)	3,19		— — — trans (18°)	2,72	

Nous avons mesuré le pouvoir inducteur spécifique du diiodo-éthylène trans à l'état liquide et solide (83° et 27°) : nous n'avons pas trouvé de variation du pouvoir inducteur spécifique, ce qui confirme que la forme trans n'a pas de dipôles permanents. Au contraire, les variations notables du pouvoir inducteur spécifique du dichloro-éthylène cis en fonction de la température accusent le caractère dipolaire permanent de ce dérivé (voir Tableau II). Nous donnons également le produit de la polarisation molaire par la température absolue. Si nous faisons un graphique des valeurs de $P.T.$ en fonction de T , nous voyons que ces points se trouvent sur une droite.

TABLEAU II.

Température absolue.	Pouv. induct. spécif.	$P. T.$
— 32°	11,50	13 440
— 25,5°	11,20	13 793
— 19,5°	10,91	14 117
— 5,8°	10,35	14 864
+ 7°	9,70	15 540
+ 17,5°	9,07	15 966

En résumé, l'un des dérivés cis nous donne un exemple de calcul des divers éléments internes à partir de trois données expérimentales : 1° la polarisation totale molaire $P = P_E + P_A + P_P$, fournie par une mesure de pouvoir inducteur spécifique ; 2° La réfraction molaire P_E fournie par une mesure d'indice ; 3° la somme $P_E + P_A$, fournie par une seconde mesure de pouvoir inducteur spécifique faite sur le dérivé cis solide ou sur le dérivé trans. D'où, séparément, P_E , P_A , P_P .

2. Calcul du moment moléculaire. — Comme il découle de l'exposé récent de Debye (1), avant de pouvoir calculer le moment moléculaire d'une molécule dans un liquide, il faut se rendre compte de son degré d'association. A cet effet, nous avons dilué nos divers dérivés dans un liquide indifférent, à dipôles non permanents, le benzène. Nous avons mesuré les pouvoirs inducteurs spécifiques, les indices et les densités de ces solutions et calculé leur polarisation molaire en établissant la masse molaire fictive du mélange. La figure 1 nous donne les variations du pouvoir inducteur spécifique de certains composés avec la dilution ; le tableau III, les valeurs du pouvoir inducteur spécifique de la polarisation molaire et la réfraction molaire des dichloro-éthylènes ; le tableau IV, les valeurs de la polarisation molaire des divers isomères cis en solution diluée ; la figure 2, la reproduction de certaines des valeurs des tableaux ci-dessus.

S'il n'y avait pas d'association, nous devrions avoir dans la figure 2 des droites pour représenter les variations de P . C'est le cas pour les dérivés trans. Pour le dérivé asymétrique, nous avons des irrégularités et dans la courbe des pouvoirs inducteurs spécifiques (fig. 1) et dans celle des P (fig. 3), qui représentent le comportement instable de cette molécule. Les variations de $R_m = P_E$ avec la dilution sont, au contraire, linéaires et normales pour ce même dérivé. Pour les dérivés cis, nous avons l'allure caractéristique régulière des courbes des liquides à dipôles permanents associés. Cette association est la plus forte pour le dérivé chloré et diminue régulièrement jusqu'au dérivé iodé dont la variation de P est pour ainsi dire une droite.

(1) *Handbuch der Radiologie*, t. 6 (1925), p. 597.

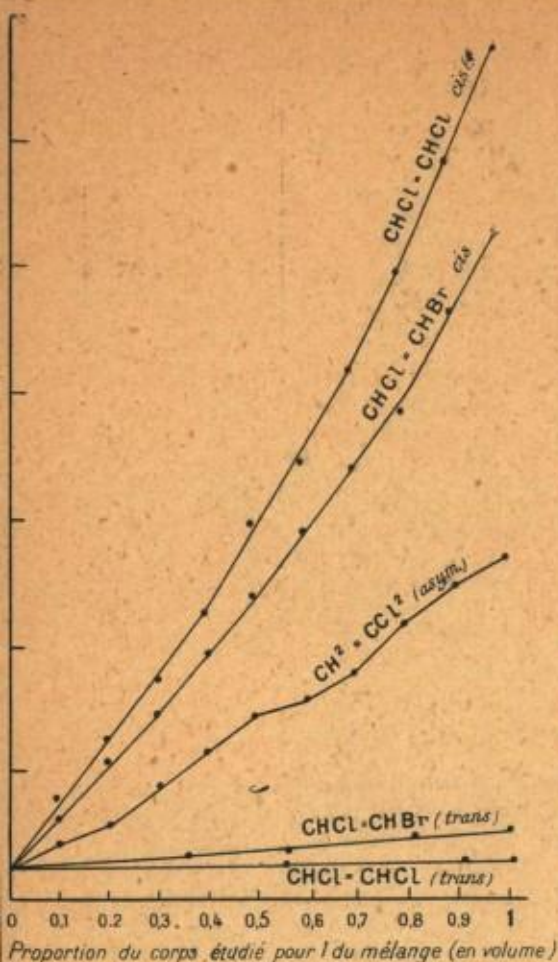


Fig. 1. — Variation du pouvoir inducteur spécifique en fonction de la dilution.

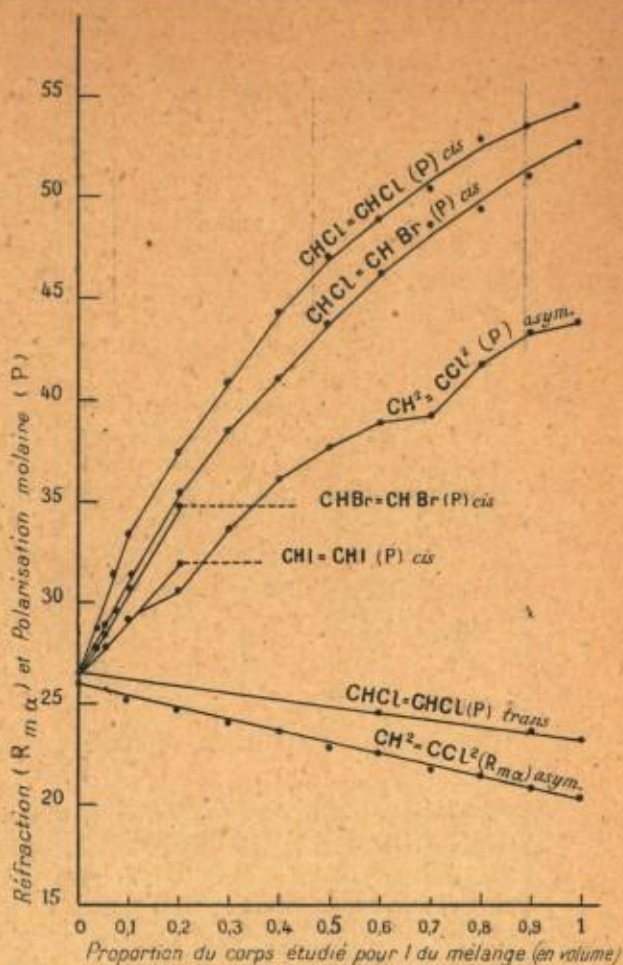


Fig. 2. — Variation de la réfraction et de la polarisation molaire avec la dilution.

TABLEAU III.

CONCENTRATION p. 100	POUVOIR INDUCTEUR SPÉCIFIQUE			P			$R_{m\alpha} = P_E$		
	Cis	Trans	Asym.	Cis	Trans	Asym.	Cis	Trans	Asym.
	24,6°	21,5°	21°				24,6°	20°	20°
100	8,70	2,29	4,67	54,54	23,07	43,81	19,93	20,37	20,28
90	7,80	2,29	4,43	53,60	23,67	43,20	20,71	20,9	20,83
80	6,91		4,16	52,83		41,74	21,62		21,32
70	6,18		3,78	50,44		39,04			21,77
60	5,46	2,29	3,59	48,70	24,70	38,87	22,35	22,13	22,67
50	4,96		3,47	47,03		37,69			22,80
40	4,28		3,19	44,25		36,02	23,87		23,64
30	3,77		2,93	40,89		33,64			24,12
20	3,28		2,63	37,41		30,69	24,69		24,85
10	3,82		2,49	33,39		29,12			25,24
Benzène		2,29			26,61			25,90	

TABLEAU IV.

CONCENTRATION p. 100	CHCl = CHCl	CHCl = CHBr	CHBr = CHBr	CHI = CHI
20	37,43	35,39	34,86	31,84
10	33,39	31,35	30,89	29,08
7	31,23	29,74		
5		29,09	28,50	27,70
3,5	28,65		27,82	
Benzène	26,61	26,61	26,61	26,61

Pour trouver le moment, Debye recommande, dans le cas de liquides associés, de calculer la valeur de la polarisation molaire du corps pur (à dipôles permanents) à partir des mesures faites en solution diluée, là où il n'y a donc pas encore d'association et où les effets de champ moléculaires sont faibles. Ayant cette nouvelle valeur de la polarisation molaire, nous appliquons la formule de Debye ⁽⁸⁾ :

$$P = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3KT} \right)$$

ou encore

$$PT = a + bT.$$

Si on pose

$$a = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3K} \quad \text{et} \quad b = \frac{4\pi}{3} N \gamma',$$

formule dans laquelle T est la température absolue à laquelle la mesure du pouvoir inducteur spécifique a été faite ; N , la constante d'Avogadro ; $K = 1,37 \cdot 10^{-16}$; γ' , un facteur dû à la mobilité des charges dans la molécule (dipole non permanent), et μ , le moment moléculaire. Debye ajoute que le terme b est en rapport avec les propriétés optiques et atomiques ; dans son esprit, il serait donc égal à la somme de $P_E + P_A$; nous avons considéré, pour nos cas d'isomérisie, que l'on pouvait l'égaliser, pour le dérivé cis, à la polarisation molaire du dérivé trans. Le terme a représente l'effet dû aux dipôles permanents, donc notre P_p .

Nous trouvons les valeurs suivantes des moments des molécules des dérivés cis.

Substances.	Moments moléculaires.
CHCl = CHCl	$1,89 \cdot 10^{-18}$
CHCl = CHBr	$1,55 \cdot 10^{-18}$
CHBr = CHBr	$1,35 \cdot 10^{-18}$
CHI = CHI	$0,71 \cdot 10^{-18}$

Le moment du dibromure est environ 71 p. 100 de celui du bichlorure, et celui du diiodure, 37 p. 100 de celui du dibromure. Il est intéressant de rapprocher ces valeurs de celles des moments obtenus pour d'autres molécules ⁽⁹⁾. On sait, par exemple d'après Zahn, Smyth, Ebert, etc., que le moment électrique est ⁽¹⁰⁾ :

pour HCl	vapeur	$1,034 \cdot 10^{-18}$
— HBr	—	$0,79 \cdot 10^{-18}$
— HI	—	$0,382 \cdot 10^{-18}$

⁽⁸⁾ cf. note (7). — p. 619 (Notre P est le P_0 employé par Debye).

⁽⁹⁾ Comme nous l'a fait remarquer M. Victor Henri, dans une note verbale, auquel nous avons communiqué nos résultats.

⁽¹⁰⁾ VICTOR HENRI, Structure des Molécules, Paris, Hermann, 1925, p. 19.

De même, pour CHCl_3 liquide, on a : $p = 1,26 \cdot 10^{-18}$;

— CHBr_3 — — — $0,97 \cdot 10^{-18}$;

— CH_2Cl_2 — — — $1,73 \cdot 10^{-18}$.

Pour le chlorobenzène liquide, on a : $p = 1,42 \cdot 10^{-18}$;

— bromobenzène — — — $1,29 \cdot 10^{-18}$.

On voit donc que, dans tous les cas étudiés jusqu'ici, le dérivé chloré a un moment plus élevé que le dérivé bromé et ce dernier est plus grand que celui du dérivé iodé. Nous retrouvons la même différence pour les dérivés éthyléniques dihalogénés cis. La valeur même du moment moléculaire du dichloroéthylène cis ($1,89 \cdot 10^{-18}$) est élevée : elle est comparable à celle de la vapeur d'eau ($1,87 \cdot 10^{-18}$ à 100°) et à celles des alcools méthylique ($1,86 \cdot 10^{-18}$ vapeur à 93°) et éthylique ($1,85 \cdot 10^{-18}$ vapeur).

Le caractère de dipôle de la molécule des dihalogénés cis est provoqué par les deux paires d'atomes de l'halogène et de l'hydrogène : il est donc indiqué de comparer la moitié du moment de la molécule des composés dihalogénés avec le moment de l'hydracide correspondant :

				Rapport.
$\frac{1}{2} \mu \text{ CHCl} = \text{CHCl}$	$0,945 \cdot 10^{-18}$	$\mu \text{ HCl}$	$1,034 \cdot 10^{-18}$	0,91
$\frac{1}{2} \mu \text{ CHBr} = \text{CHBr}$	$0,775 \cdot 10^{-18}$	$\mu \text{ HBr}$	$0,79 \cdot 10^{-18}$	0,98
$\frac{1}{2} \mu \text{ CHI} = \text{CHI}$	$0,355 \cdot 10^{-18}$	$\mu \text{ HI}$	$0,382 \cdot 10^{-18}$	0,93

On voit que le rapport est voisin de 0,95.

Ces résultats donnent des indications sur la structure des molécules des dihalogénés cis : on peut, en effet, en conclure que, dans ces molécules, la distance entre l'atome de l'halogène et de l'hydrogène est légèrement inférieure à cette même distance dans les hydracides. Or, d'après les mesures de Bell ⁽¹¹⁾ faites d'après les spectres d'absorption infra-rouge, la distance entre H et l'halogène est :

pour	HCl	1,27 Å
—	HBr	1,37 Å

Par conséquent, on peut supposer que la distance pour les dihalogénés cis est :

pour	$\text{CHCl} = \text{CHCl}$	1,1 Å
—	$\text{CHBr} = \text{CHBr}$	1,1 Å

Pour avoir les autres dimensions de ces molécules, nous comptons étudier leur spectre d'absorption surtout dans l'infra-rouge soit à l'état de vapeur soit dans un solvant neutre, tel que le tétrachlorure de carbone.

⁽¹¹⁾ BELL, *Phil. Mag.*, t. 47 (1924), p. 549.