

Ém3. Dipôle électrostatique

1. Potentiel et champ créés par un dipôle

- a) Doublet et dipôle
- b) Calcul du potentiel
- c) Calcul du champ et topographie

Parties traitées en classe

2. Action d'un champ électrostatique sur un dipôle

- a) Action d'un champ uniforme
- b) Action d'un champ non uniforme

c) Énergie potentielle d'un dipôle rigide dans un champ

On considère un dipôle *rigide*, c'est-à-dire dont la norme du moment \vec{p} reste constante, non influencée par le champ extérieur \vec{E} . Dans l'approximation dipolaire, on assimile toujours \overline{NP} à un déplacement élémentaire $d\overline{OM}$.

- Expression de l'énergie potentielle

L'énergie potentielle du dipôle est la somme de celles des deux charges :

$$\epsilon_p = +qV(P) - qV(N) = qdV = q \overline{\text{grad}V} \cdot d\overline{OM} = q \overline{\text{grad}V} \cdot \overline{NP} = -q \vec{E} \cdot \overline{NP} \text{ soit } \boxed{\epsilon_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}}$$

- Lien avec le comportement du dipôle

– Concernant l'orientation du dipôle, en un point où le champ est \vec{E} , si \vec{p} et \vec{E} sont alignés et de même sens, leur produit scalaire est maximal donc l'énergie est minimale ($\epsilon_{p,\min} = -pE$), ce qui correspond bien à l'équilibre stable. Et s'ils sont alignés et de sens contraires, le produit scalaire est minimal, l'énergie maximale ($\epsilon_{p,\max} = +pE$), d'où l'équilibre instable.

– Une fois que \vec{p} et \vec{E} sont alignés et de même sens, le dipôle migre vers la zone de champ plus fort, car cela fait encore diminuer son énergie potentielle.

3. Application aux molécules

a) Interactions entre ions et molécules

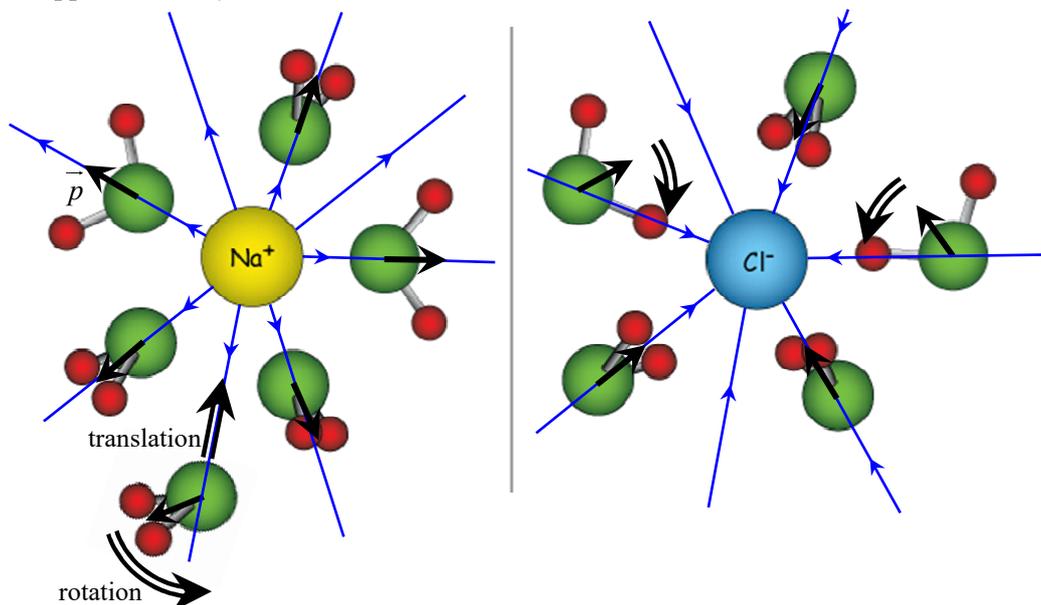
- Nature des distributions de charges

Un *ion* est une distribution de charge totale non nulle, donc de type *monopolaire* : le champ qu'il crée autour de lui est en première approximation celui d'une charge ponctuelle, avec des lignes de champ qui divergent à partir de son centre si c'est un cation, ou qui convergent vers son centre si c'est un anion.

D'autre part une *molécule* d'eau, globalement neutre, est *dipolaire*, puisque le barycentre des deux charges positives $+\delta e$ se trouve au milieu des deux atomes d'hydrogène, tandis que le barycentre de la charge négative $-2\delta e$ se trouve sur l'atome d'oxygène. Le moment dipolaire \vec{p} d'une molécule d'eau est donc orienté de l'oxygène vers les deux hydrogènes.

- Solvation des ions

Lorsqu'un ion est en solution dans l'eau (ou un autre solvant polaire), les molécules dans son voisinage commencent par s'orienter parallèlement aux lignes de champ (effet de rotation), puis se rapprochent de la zone où le champ est le plus fort, c'est-à-dire se rapprochent de l'ion (effet de translation) ; ce mouvement s'arrête lorsque cette attraction est équilibrée par la répulsion entre les nuages électroniques. L'ion est alors entouré par une ou plusieurs couches de molécules de solvant : c'est la *solvation*, appelée aussi *hydratation* dans le cas de l'eau.



b) Interactions entre molécules

• Deux types de molécules

On distingue habituellement :

- les molécules *polaires*, c'est-à-dire ayant un moment dipolaire permanent non nul (il s'agit donc de distributions dipolaires selon le vocabulaire de l'électrostatique), par exemple HCl, H₂O, NH₃ ;
- les molécules *apolaires*, n'ayant pas de moment dipolaire permanent (distributions quadrupolaires, octupolaires...), par exemple CO₂, BF₃, CCl₄.

Cependant toutes les molécules sont *polarisables*, c'est-à-dire qu'elles peuvent acquérir un moment dipolaire instantané, variable, sous l'effet d'un champ extérieur (qui attire les électrons dans un sens et les noyaux en sens contraire). Pour une molécule polaire, ce moment variable s'ajoute à son moment permanent.

• Trois types d'interactions

Les interactions entre molécules, dues à leurs moments dipolaires, sont appelés globalement *interactions de Van der Waals*. On en distingue trois types :

- interaction de Keesom entre paires de dipôles permanents ;
- interaction de Debye entre dipôles permanents et dipôles instantanés ;
- interaction de London entre paires de dipôles instantanés.

Le calcul de l'énergie moyenne d'interaction est différent pour chacun des trois cas.

• Énergie moyenne d'interaction de Keesom

Lorsqu'une molécule de moment dipolaire \overline{p}_2 est soumise au champ électrostatique \overline{E}_1 créé par une autre molécule de moment \overline{p}_1 , ce champ étant en $1/r^3$, l'énergie potentielle d'interaction $\epsilon_p = -\overline{p}_2 \cdot \overline{E}_1$, à un instant donné, est donc aussi en $1/r^3$. Cependant les orientations des deux dipôles fluctuent aléatoirement par agitation thermique. Ainsi, pour un calcul de l'énergie *moyenne* d'interaction, on doit tenir compte de la probabilité des différentes orientations, qui dépend elle-même de ϵ_p , et le calcul donne finalement une expression en $1/r^6$.

• Interaction de Debye : polarisabilité et énergie d'interaction

Considérons une molécule polaire (1) de moment dipolaire \overline{p}_1 , et une molécule apolaire (2) placée dans son voisinage.

Sous l'effet du champ électrostatique \overline{E}_1 créé par la première molécule, la seconde acquiert un moment dipolaire *induit*, proportionnel à \overline{E}_1 , que l'on note $\overline{p}_2 = \epsilon_0 \alpha \overline{E}_1$, où α est la *polarisabilité* de la molécule 2 ; l'analyse dimensionnelle montre que α a la dimension d'un volume (d'où son autre nom de *volume de polarisabilité*).

On peut donner une évaluation simple de l'ordre de grandeur de α avec le modèle de Thomson, ou modèle de l'électron élastiquement lié : celui-ci consiste à modéliser un atome ou une molécule comme une boule de rayon R , de charge positive $+Ze$ uniformément répartie dans son volume, dans laquelle les électrons peuvent se déplacer. (Ce modèle est antérieur au modèle de Bohr, lui-même antérieur au modèle quantique de l'atome ; il ne donne donc pas des valeurs précises, mais permet quand même de trouver les bons ordres de grandeur, dans le cadre d'une théorie classique.)

Le champ électrique propre créé par la boule positive (molécule 2) est $\overline{E}_2 = \frac{\rho}{3\epsilon_0} \overline{O_2M} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 R^3} \overline{O_2M}$ (voir chapitre Ém2).

Les Z électrons subissent la force électrique interne $\overline{F}_2 = -Ze\overline{E}_2 = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \overline{O_2M}$ (où M est leur barycentre), ainsi que

celle due au champ de l'autre molécule $\overline{F}_1 = -Ze\overline{E}_1$. À l'équilibre, $\overline{F}_1 + \overline{F}_2 = \vec{0}$ d'où $\overline{E}_1 + \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 R^3} \overline{O_2M} = \vec{0}$. Le moment

dipolaire de la molécule 2 est alors : $\overline{p}_2 = Q\overline{NP} = Ze\overline{MO}_2 = -Ze\overline{O_2M} = 4\pi\epsilon_0 R^3 \overline{E}_1$, ce qui donne $\alpha = 4\pi R^3$.

Ainsi, *la polarisabilité est du même ordre de grandeur que le volume de la molécule* (c'est-à-dire de son nuage électronique) : les molécules les plus grosses ont tendance à être plus polarisables, donc à subir plus fortement les interactions de Debye, ainsi que celles de London.

L'énergie d'interaction entre les deux molécules est de la forme $\epsilon_p = -\frac{1}{2} \overline{p}_2 \cdot \overline{E}_1 = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \alpha E_1^2$, où le champ \overline{E}_1 est en $1/r^3$, donc l'énergie moyenne est en $1/r^6$ comme celle de Keesom (ici il n'y a pas l'effet d'orientation aléatoire des dipôles, puisque \overline{p}_2 est aligné sur \overline{E}_1).

• Énergie moyenne d'interaction de London

Dans le cas de deux molécules apolaires, ce sont les fluctuations aléatoires des électrons dans une molécule qui créent un dipôle instantané variable, lui-même créant un champ pouvant polariser une autre molécule. Le calcul de l'énergie moyenne d'interaction donne encore, dans ce cas, une expression en $1/r^6$.