

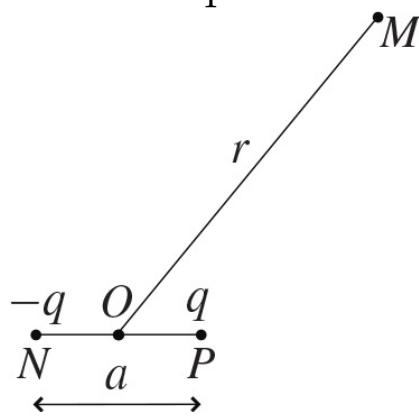
EM4 – Dipôle électrostatique

5.3.2 Exemples de champs électrostatiques		
Dipôle électrostatique. Moment dipolaire.	Citer les conditions de l'approximation dipolaire.	
Potentiel et champ créés par un dipôle.	Établir l'expression du potentiel électrostatique. Comparer la décroissance du champ et du potentiel avec la distance dans le cas d'une charge ponctuelle et dans le cas d'un dipôle. Tracer l'allure des lignes de champ électrostatique engendrées par un dipôle.	Pour une charge ponctuelle le potentiel décroît en $1/r$, pour le dipôle en $1/r^2$.
Actions subies par un dipôle placé dans un champ électrostatique d'origine extérieure : résultante et moment	Utiliser les expressions fournies de la résultante et du moment des actions subies par un dipôle placé dans un champ électrostatique d'origine extérieure.	
Énergie potentielle d'un dipôle rigide dans un champ électrostatique d'origine extérieure	Utiliser l'expression fournie de l'énergie potentielle d'un dipôle rigide dans un champ électrostatique d'origine extérieure. Prévoir qualitativement l'évolution d'un dipôle rigide dans un champ électrostatique d'origine extérieure.	
Énergie potentielle d'un dipôle rigide dans un champ électrostatique d'origine extérieure	Utiliser l'expression fournie de l'énergie potentielle d'un dipôle rigide dans un champ électrostatique d'origine extérieure. Prévoir qualitativement l'évolution d'un dipôle rigide dans un champ électrostatique d'origine extérieure.	
Interactions ion-molécule et molécule-molécule.	Expliquer qualitativement la solvatation des ions dans un solvant polaire.	
Dipôle induit. Polarisabilité.	Associer la polarisabilité et le volume de l'atome en ordre de grandeur.	

I – Potentiel et champ créés

I-1) Moment dipolaire

Un dipôle est un ensemble de deux charges électriques opposées $+q$ placée en P et $-q$ placée en N séparées d'une distance $NP = a$.

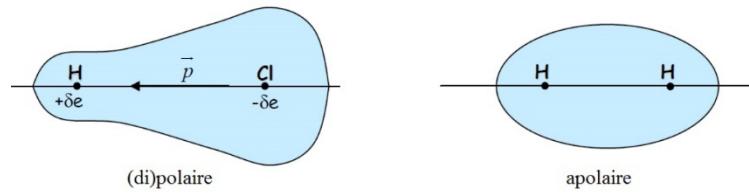


Le moment dipolaire électrique d'un dipôle est le vecteur, dirigé de N vers P :

$$\vec{p} = q \overline{NP}$$

Cm

On peut généraliser cette définition à une distribution de charges dont la somme est nulle. Dans ce cas N est le barycentre des charges négatives et P le barycentre de charges positives. On retrouve la notion de moment dipolaire en chimie.

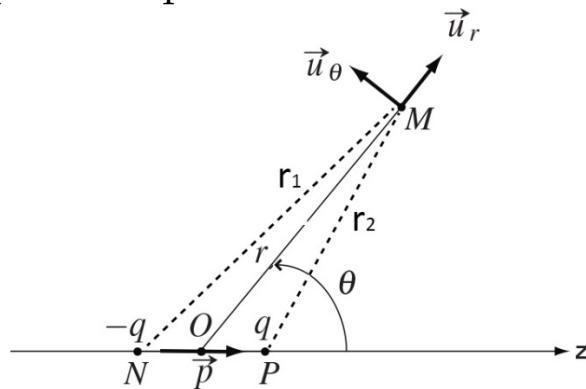


Il existe des molécules dites polaires ($\vec{p} \neq \vec{0}$), comme la molécule HCl et des molécules apolaires ($\vec{p} = \vec{0}$).

Les molécules polaires présentent une dissymétrie du nuage électronique. Les électrons de la liaison sont attirés par l'atome de chlore plus électronégatif que celui d'hydrogène. La liaison est ainsi polarisée avec une charge δe en P et $-\delta e$ en N.

En chimie, le moment dipolaire est souvent exprimé en Debye avec : $1D = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$.

I-2) Potentiel créé par le dipôle



Approximation dipolaire :

On calcule le potentiel dans le cas où $r \gg a$ où $a = NP$

La distribution de charge est invariante par rotation autour de l'axe du dipôle, donc le champ électrostatique et le potentiel ne dépendent pas de l'angle ϕ :

$$\vec{E} = \vec{E}(r, \theta) \text{ et } V = V(r, \theta)$$

Le plan qui contient le point M où on cherche le champ et l'axe (Oz) est un plan de symétrie de la distribution de charges :

$$\vec{E} = E_r(r, \theta) \vec{u}_r + E_\theta(r, \theta) \vec{u}_\theta$$

Soit :

$$V(M) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

$$\text{Or : } \begin{cases} r_2^2 = (\overrightarrow{PO} + \overrightarrow{OM})^2 = \frac{a^2}{4} + r^2 + 2\overrightarrow{PO} \cdot \overrightarrow{OM} \\ r_1^2 = (\overrightarrow{NO} + \overrightarrow{OM})^2 = \frac{a^2}{4} + r^2 + 2\overrightarrow{NO} \cdot \overrightarrow{OM} \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} r_2^2 = \frac{a^2}{4} + r^2 - 2\overrightarrow{OP} \cdot \overrightarrow{OM} = \frac{a^2}{4} + r^2 - ar \cos\theta \\ r_1^2 = \frac{a^2}{4} + r^2 + 2\frac{a}{2}r \cos\theta = \frac{a^2}{4} + r^2 + ar \cos\theta \end{cases}$$

Ce résultat est connu sous le nom de théorème d'Al-Kashi.

Par un développement limité en a/r , on obtient :

$$\begin{cases} \frac{1}{r_2} = \frac{1}{r} \left(1 + \frac{a^2}{4r^2} - \frac{a}{r} \cos\theta \right)^{-1/2} \sim \frac{1}{r} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{a}{r} \cos\theta \right) \\ \frac{1}{r_1} = \frac{1}{r} \left(1 + \frac{a^2}{4r^2} + \frac{a}{r} \cos\theta \right)^{-1/2} \sim \frac{1}{r} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{a}{r} \cos\theta \right) \end{cases}$$

D'où :

$$\begin{aligned} V(M) &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{a}{r} \cos\theta - 1 - \frac{1}{2} \frac{a}{r} \cos\theta \right) \\ \Leftrightarrow V(M) &= \frac{q a \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{p \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\vec{p} \cdot \vec{u}_r}{4\pi\epsilon_0 r^2} \end{aligned}$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire le potentiel du dipôle électrostatique s'écrit :

$$V(M) = \frac{q a \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\vec{p} \cdot \vec{u}_r}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Le potentiel varie en $\frac{1}{r^2}$ au lieu de $\frac{1}{r}$ pour une charge ponctuelle.

La décroissance est donc beaucoup plus rapide avec la distance.

I-3) Champ créé par le dipôle

Soit : $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V$

$$\Rightarrow \begin{cases} E_r = -\frac{\partial V}{\partial r} = 2 \frac{q \cos \theta}{4\pi \varepsilon_0 r^3} = \frac{q \cos \theta}{2\pi \varepsilon_0 r^3} \\ E_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} = \frac{q \sin \theta}{4\pi \varepsilon_0 r^3} \\ E_\phi = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial V}{\partial \phi} = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \vec{E}(M) = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 r^3} (2p \cos \theta \vec{u}_r + p \sin \theta \vec{u}_\theta)$$

$$\text{Or : } \begin{cases} \vec{p} \cdot \vec{u}_r = p \cos \theta \\ \vec{p} \cdot \vec{u}_\theta = -p \sin \theta \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 2p \cos \theta \vec{u}_r = 2(\vec{p} \cdot \vec{u}_r) \vec{u}_r \\ p \sin \theta \vec{u}_\theta = -(\vec{p} \cdot \vec{u}_\theta) \vec{u}_\theta \end{cases}$$

$$\Rightarrow \vec{E}(M) = 3(\vec{p} \cdot \vec{u}_r) \vec{u}_r - ((\vec{p} \cdot \vec{u}_r) \vec{u}_r + (\vec{p} \cdot \vec{u}_\theta) \vec{u}_\theta) = 3(\vec{p} \cdot \vec{u}_r) \vec{u}_r - \vec{p}$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire le champ créé du dipôle électrostatique s'écrit :

$$\vec{E}(M) = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 r^3} (2p \cos \theta \vec{u}_r + p \sin \theta \vec{u}_\theta)$$

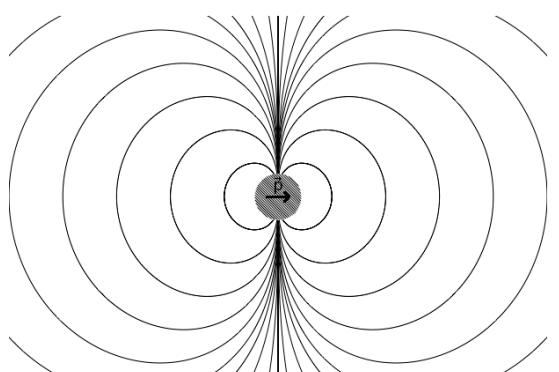
ou $\vec{E}(M) = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 r^3} (3(\vec{p} \cdot \vec{u}_r) \vec{u}_r - \vec{p})$

A nouveau, la décroissance est donc plus rapide avec la distance que pour une charge ponctuelle : le champ varie en $\frac{1}{r^3}$ au lieu de $\frac{1}{r^2}$.

I-4) Allure des lignes de champs et équipotentielles

- L'équation des équipotentialles est :

$$\frac{q \cos \theta}{4\pi \varepsilon_0 r^2} = V_0 = \text{cste} \Leftrightarrow r^2 = K \cos \theta$$



- Les lignes de champ ont pour équation : $r = A \sin^2 \theta$

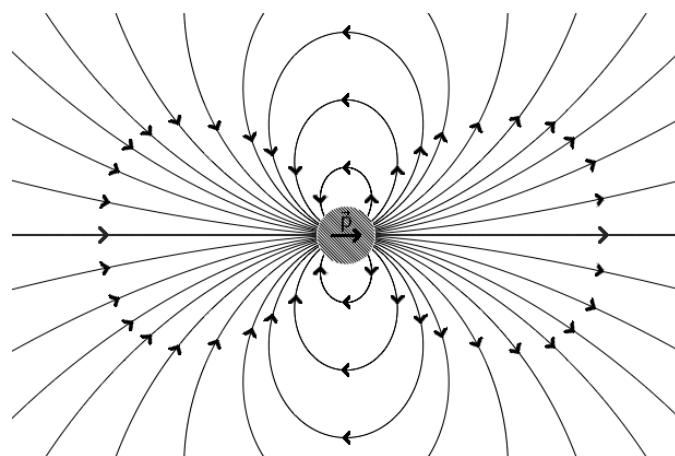
En effet une ligne de champ est telle que :

$$\vec{E} \wedge d\overrightarrow{OM} = \vec{0} \Leftrightarrow \begin{vmatrix} E_r & dr \\ E_\theta & rd\theta \\ 0 & r \sin\theta d\varphi \end{vmatrix} = 0$$

Ce qui donne sur \vec{u}_φ : $E_r rd\theta - dr E_\theta = 0$

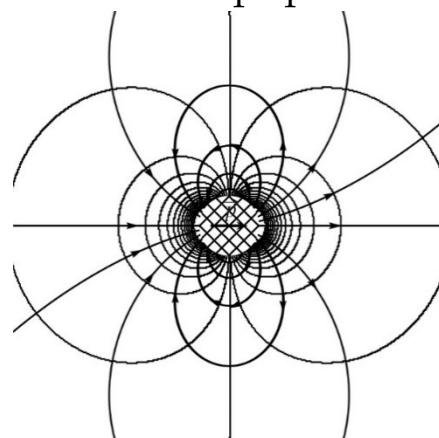
$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \frac{dr}{E_r} + \frac{rd\theta}{E_\theta} = 0 &\Leftrightarrow \frac{2dr}{\cos\theta} = \frac{rd\theta}{\sin\theta} \Leftrightarrow \frac{dr}{r} = \frac{2d(\sin\theta)}{\sin\theta} \\ &\Leftrightarrow d\ln r = 2d\ln(\sin\theta) \\ &\Leftrightarrow d\ln r = d\ln(\sin^2 \theta) \end{aligned}$$

D'où : $r = A \sin^2 \theta$



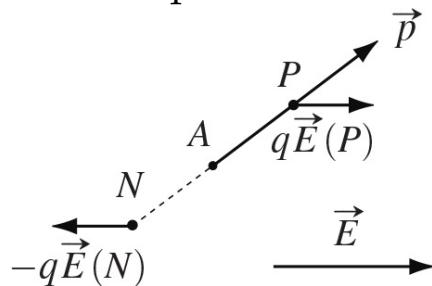
On vérifie les propriétés de \vec{E} envers les symétries :

- \vec{E} est orthogonal au plan de d'antisymétrie : $\theta=90^\circ$.
- \vec{E} appartient aux plans contenant les charges : plans de symétrie.
- En superposant les deux graphes on vérifie que les lignes de champ sont orthogonales aux équipotentielles :



II – Action d'un champ extérieur sur un dipôle

II-1) Force exercée par le champ extérieur \vec{E}



Soit :

$$\vec{F} = q \left(\vec{E}(P) - \vec{E}(N) \right)$$

Calculons F_x dans le cas où le champ varie faiblement au niveau du dipôle :

$$\begin{aligned} \text{D'où } & \begin{cases} E_x(P) = E_x(A) + \frac{\Delta x}{2} \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\Delta y}{2} \frac{\partial E_x}{\partial y} + \frac{\Delta z}{2} \frac{\partial E_x}{\partial z} \\ E_x(N) = E_x(A) - \frac{\Delta x}{2} \frac{\partial E_x}{\partial x} - \frac{\Delta y}{2} \frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\Delta z}{2} \frac{\partial E_x}{\partial z} \end{cases} \\ & \Rightarrow F_x = q \left(\Delta x \frac{\partial E_x}{\partial x} + \Delta y \frac{\partial E_x}{\partial y} + \Delta z \frac{\partial E_x}{\partial z} \right) = \vec{p} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} E_x(A) \end{aligned}$$

Si A constitue le centre du dipôle, un champ électrique extérieur exerce sur le dipôle de moment dipolaire \vec{p} une action de résultante :

$$\vec{F} = (\vec{p} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \overrightarrow{E(A)} \text{ où } \vec{E} = \overrightarrow{E_{ext}}$$

Si le champ est uniforme : $\vec{F} = \vec{0}$

Si le dipôle est rigide on peut écrire :

$$\vec{F} = \overrightarrow{\text{grad}} (\vec{p} \cdot \vec{E})_A$$

II-2) Couple exercée par le champ extérieur \vec{E}

Supposons le champ extérieur faiblement variable au niveau du dipôle :

$$\vec{E}(P) \sim \vec{E}(A) \text{ et } \vec{E}(N) \sim \vec{E}(A)$$

Afin de simplifier le calcul, alors le moment exercé en O point

quelconque est :

$$\begin{aligned}\vec{\Gamma} &= \overrightarrow{OP} \wedge q\vec{E}(P) + \overrightarrow{ON} \wedge (-q\vec{E}(N)) \\ \Leftrightarrow \vec{\Gamma} &= q(\overrightarrow{OP} - \overrightarrow{ON}) \wedge \vec{E}(A) \\ \Leftrightarrow \vec{\Gamma} &= q\overrightarrow{NP} \wedge \vec{E}(A)\end{aligned}$$

Si A constitue le centre du dipôle, un champ électrique extérieur exerce sur le dipôle de moment dipolaire \vec{p} une action de moment en O :

$$\vec{\Gamma} = \vec{p} \wedge \overrightarrow{E(A)} \text{ où } \vec{E} = \vec{E}_{ext}$$

II-3) Energie potentielle

Soit :

$$\begin{aligned}E_p &= qV(P) - qV(N) = q \int_N^P dV = q \int_N^P \overrightarrow{grad} V \cdot d\overrightarrow{OM} \\ \Leftrightarrow E_p &= \int_N^P -q\vec{E} \cdot d\overrightarrow{OM}\end{aligned}$$

Supposons une nouvelle fois \vec{E} faiblement variable à l'échelle du dipôle d'où : $E_p = -q\overrightarrow{E(A)} \cdot (\overrightarrow{OP} - \overrightarrow{ON}) = -q\overrightarrow{NP} \cdot \overrightarrow{E(A)}$

L'énergie potentielle d'un dipôle électrostatique situé en A dans un champ extérieur est :

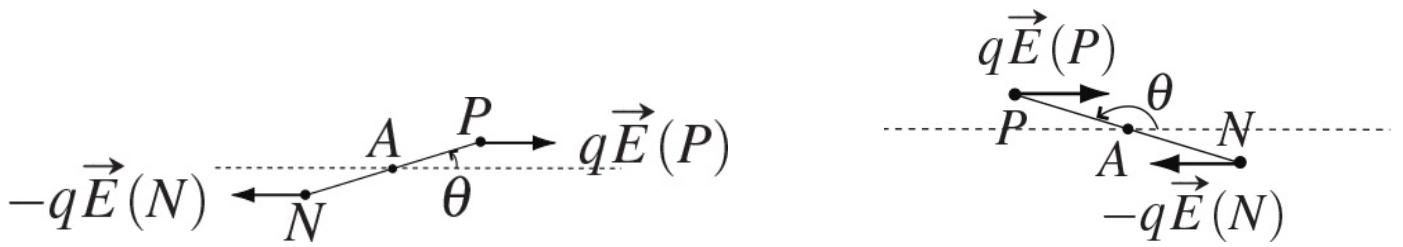
$$E_p = -\vec{p} \cdot \overrightarrow{E(A)} \text{ où } \vec{E} = \vec{E}_{ext}$$

Dans le cas d'un dipôle rigide on vérifie : $\vec{F} = -\overrightarrow{grad} E_p$

II-4) Conséquences des actions subies

$$On a : \begin{cases} E_p = -pE \cos \theta \\ \frac{dE_p}{d\theta} = pE \sin \theta \end{cases}$$

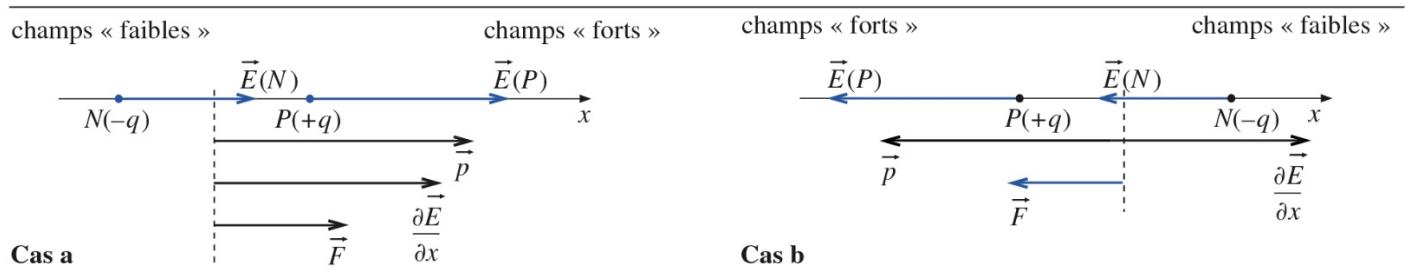
Par conséquent les positions d'équilibre sont $\theta=0$ [π].



On remarque que la position $\theta=0$ est stable et que la position $\theta=\pi$ est instable par la présence du couple. En effet :

$$\frac{\partial^2 E_p}{\partial \theta^2} = +pE \cos \theta \begin{cases} > 0 \text{ si } \theta = 0 \\ < 0 \text{ si } \theta = \pi \end{cases}$$

Si le champ est non uniforme, une force s'exerce sur le dipôle telle que :



On retiendra l'effet qualitatif : il apparaît un couple qui tend à aligner le dipôle avec le champ extérieur et une résultante qui entraîne le dipôle vers les zones de fort champ (si le champ est non-uniforme).

III – Polarisabilité

III-1) Moment dipolaire permanent

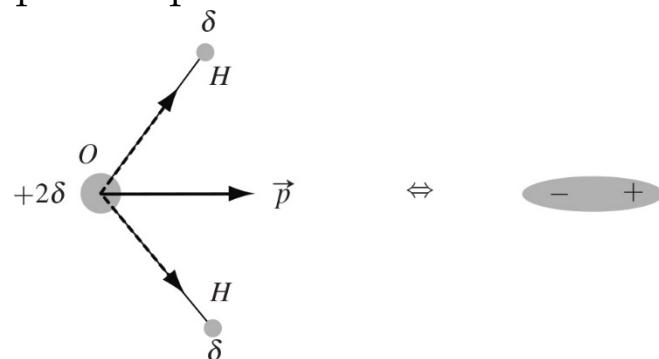
Les molécules, bien que globalement neutres, peuvent présenter un moment dipolaire non nul. En effet, la disposition spatiale des atomes et/ou leur différence de propriétés les rendent dissymétriques : les barycentres des charges positives et des charges négatives

peuvent ne pas être confondus. Dans ce cas, on a une distribution dipolaire. On parle alors de **moment dipolaire permanent**.

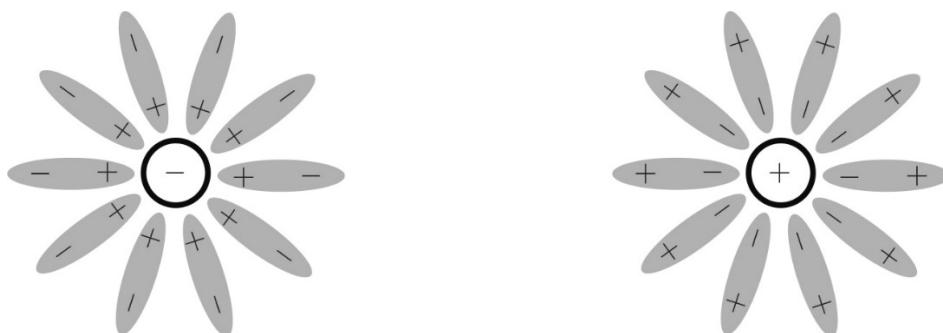
Molécule	Moment dipolaire permanent (D)
chlorure d'hydrogène HCl	1,08
eau H_2O	1,85
monoxyde de carbone CO	0,11
ammoniac NH_3	1,49
acide nitrique HNO_3	2,17
propène CH_3CHCH_2	0,35
éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,70
éthanal CH_3CHO	2,70

III-2) Interaction molécule-ion

L'eau par exemple est un solvant polaire puisque les molécules d'eau ont un moment dipolaire permanent.



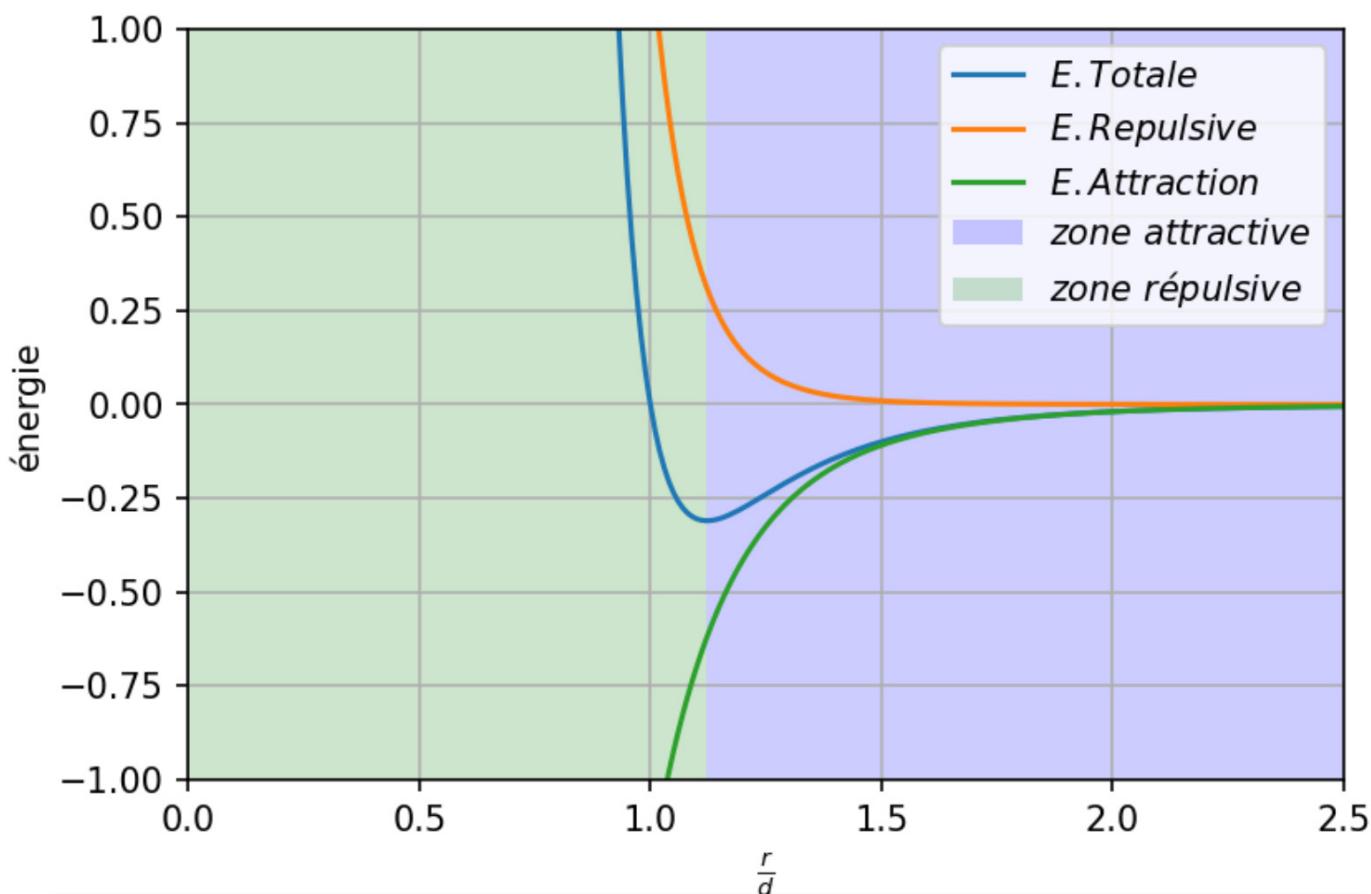
Un ion dans une solution aqueuse crée dans son environnement un champ identique à celui d'une charge ponctuelle. Le champ créé par l'ion va avoir tendance à orienter les dipôles des molécules d'eau selon ces lignes de champ et à les attirer vers lui, zone où le champ est le plus intense. Il s'agit du phénomène de solvatation. L'ion est alors entouré de molécules de solvant.



III-3) Interaction intermoléculaires

Les interactions intermoléculaires ne peuvent être décrites que dans le cadre d'un cours de mécanique quantique avancée. À cause de la répulsion électrostatique entre les nuages électroniques, elles sont répulsives à très courte distance. À longue distance au contraire elles sont attractives et sont appelées forces de Van Der Waals. Jusqu'à une distance de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, elles dérivent d'une énergie potentielle.

$$E_p \sim \frac{1}{r^6} \text{ si } r \gtrsim 10\text{nm.}$$



L'énergie d'interaction entre deux molécules, moyennée sur toutes les orientations possibles des dipôles, varie comme $\frac{1}{r_6}$. (La force en $\frac{1}{r_7}$)

III-4) Moment dipolaire induit

De par leur symétrie, les atomes ne possèdent pas de moment dipolaire permanent ; il en va de même pour les molécules apolaires (comme NH_3), dans lesquelles les barycentres des charges positives et négatives sont confondus.

Cependant, sous l'action d'un champ électrique extérieur (par exemple créé par une molécule polaire), ces atomes peuvent acquérir un moment dipolaire, dit induit, car les charges positives et négatives sont déplacées en sens opposés, ce qui déforme le nuage électronique.

Sous l'effet d'un champ extérieur \vec{E} , il peut apparaître sur un atome un moment dipolaire induit tel que :

$$\overrightarrow{p_{ind}} = \alpha \varepsilon_0 \vec{E} \text{ où } [\alpha] = m^3$$

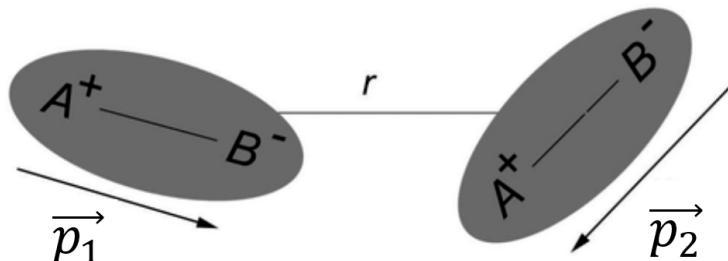
où α la polarisabilité électronique de l'atome.

Dimension de α :

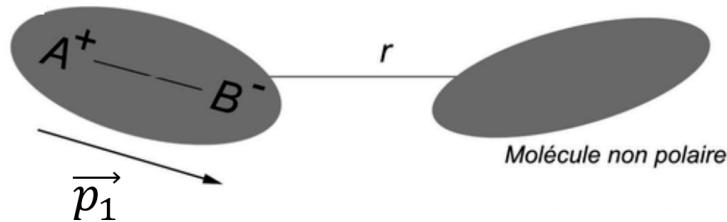
$$[p] = [q]L \text{ et } E = \frac{[q]}{\varepsilon_0 L^2} \Rightarrow [\alpha] = \frac{[p]}{[\varepsilon_0 E]} = L^3$$

III-5) Les différentes interactions

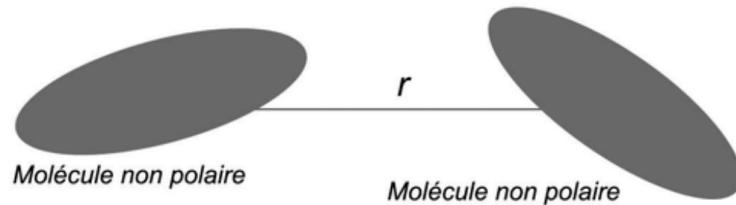
- Keesom : interaction entre deux dipôles permanents c'est-à-dire entre deux molécules polaires tel que $E_p \sim \frac{1}{r^6}$.



- Debye : interaction entre un dipôle permanent et une molécule non polaire (moment dipolaire induit) tel que $E_p \sim \frac{1}{r^6}$.



- London : interaction entre deux molécule non polaires tel que $E_p \sim \frac{1}{r^6}$.



L'énergie d'interaction de Van der Waals dans tous les cas, varie en $\frac{1}{r^6}$.

III-6) Modèle de Thomson

En 1904, le physicien anglais Sir Joseph-John Thomson propose le modèle suivant de l'atome :

- La charge positive $Q=Ze$ de l'atome est répartie uniformément dans une sphère de rayon a ,
- Les électrons, assimilés à des points matériels, se déplacent librement à l'intérieur de cette sphère.

Le champ créé par le noyau à l'intérieur de celui-ci est :

$$\vec{E} = \frac{Zer}{4\pi\epsilon_0 R^3} \vec{u}_r$$

Ajoutons un champ électrostatique extérieur uniforme \vec{E}_0 . La position d'équilibre de l'électron est donc solution de l'équation :

$$q\vec{E} + q\vec{E}_0 = \vec{0} \Leftrightarrow \frac{Zer_{eq}}{4\pi\epsilon_0 R^3} = -E_0$$

Le moment dipolaire de l'atome est : $\overrightarrow{p_{ind}} = -Ze \vec{r}_{eq}$ en effet le moment dipolaire est dirigé de la charge négative vers la charge positive). D'où :

$$\overrightarrow{p_{ind}} = -Ze \times \frac{4\pi\epsilon_0 R^3}{Ze} (-E_0) \vec{u}_r = 4\pi\epsilon_0 R^3 \overrightarrow{E_0}$$

La polarisabilité de l'atome d'hydrogène donnée par le modèle de Thomson est :

$$\alpha = 4\pi R^3 = 3V_{sphère}$$

L'expression est bien homogène à un volume. De plus dans le cas de l'atome d'hydrogène on obtient :

$$\alpha = 4\pi R^3 = 1,8 \cdot 10^{-30} m^3$$

Expérimentalement, on retrouve cet ordre de grandeur.