

Moments dipolaires Polarisabilité des molécules et systèmes d'unités

POLARISABILITE DES MOLECULES ET SYSTEMES D'UNITES

Les avantages du système international d'unités sont trop évidents et ses inconvénients trop mineurs pour qu'il soit nécessaire de revenir sur son emploi.

Nous voudrions cependant montrer que les certitudes les plus criantes ne nous dispensent pas de réfléchir pour construire notre enseignement, à défaut de quoi, nous risquons de compliquer bien inutilement les notions les plus simples et d'embrouiller sans raison les idées les plus limpides.

Nous prendrons l'exemple de l'écriture de la polarisabilité des molécules indépendamment de tout mécanisme microscopique.

L'examen des ouvrages classiques révèle l'existence de deux groupes de présentation. L'un majoritaire écrivant $\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc}$ (Cours de BERKELEY, KITTEL, OMAR, SOLYMAR, ANNEQUIN,...).

Pour l'autre, très minoritaire $\vec{p} = \epsilon_0 \alpha \vec{E}_{loc}$ (FEYNMANN,...).

Ne parlons pas de la recherche où, dans le Handbook of Chemistry and Physics, nous lisons (E 51) à propos des moments dipolaires.

I. MOMENTS DIPOLAIRES.

« Values of the dipole moments are expressed in the cgs system of units, since is the system universally used by workers in the field. The numerical values in debye units : D (1 D = 10^{-18} electrostatic units of charge \times centimeters). The conversion factor to the system international is 1 D = $3,33564 \cdot 10^{-30}$ coulomb-meter ».

Nous savons bien que le chercheur ne se préoccupe guère de pédagogie mais ce que souhaitent nos étudiants, c'est d'abord comprendre ce qui permet de retrouver au lieu d'apprendre.

Rappelons comment, sans étudier les systèmes d'unités, exprimer simplement le coulomb mètre en u.e.s. c.g.s. de moment dipolaire : deux charges ponctuelles de 1 coulomb placées

dans le vide à 1 mètre de distance exercent l'une sur l'autre une force F en S.I. :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r^2} = 9 \cdot 10^9 \text{ N}$$

$$F_1 = M_1 \gamma_1 \text{ S.I.}$$

$$1 \text{ N} = 10^5 \text{ dynes}$$

$$F_2 = M_2 \gamma_2 \text{ c. g. s.}$$

$$F = 9 \cdot 10^{14} \text{ dynes}$$

en u. e. s. c. g. s. :

$$F = \frac{x^2}{r^2} \quad x = 3 \cdot 10^9 \quad \text{u. e. s. c. g. s. de charge pour 1 coulomb (*).}$$

D'où l'u.e.s.c.g.s. de moment dipolaire $3,33 \cdot 10^{-12}$ C. m. et $1 \text{ D} = 10^{-18} \times 3,33 \cdot 10^{-12} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ C. m., ce qui nous donne le facteur de conversion du Debye en S.I.

II. POLARISABILITE.

Essayons de comprendre pourquoi les théoriciens sont aussi conservateurs. Suivons-les dans leur logique.

Ecrire en u. e. s. c. g. s. $\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc}$, s'impose car \vec{E}_{loc} a les dimensions du champ macroscopique moyen puisqu'il s'écrit :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{4\pi\vec{P}}{3}$$

Or, la définition du champ électrique \vec{E} et la loi de Coulomb entre charges ponctuelles dans le vide conduisent à :

$$\vec{F} = \frac{q_1 q_2}{r^2} \vec{u} = q \vec{E} \quad (\vec{u} : \text{vecteur unité})$$

E a pour dimension QL^{-2} , donc $\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc}$ correspond à $QL = [\alpha] QL^{-2} [\alpha] = L^3$.

La polarisabilité en u. e. s. c. g. s. a les dimensions d'un volume et l'unité choisie sera un sous-multiple du cm^3 , par exemple 10^{-18} cm^3 car le principe d'économie ou de simplicité consiste à caractériser une propriété physique par un nombre compris entre 0 et 10. L'expérience impose donc la définition du Debye.

(*) Est-il besoin de rappeler qu'une u.e.s.c.g.s. ponctuelle de charge placée, dans le vide, à 1 cm de son égale, la repousse avec une force de une dyne (constante de Coulomb égale à 1).

En S.I., écrire $\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc}$ conduit pour α aux dimensions suivantes :

$$QL = [\alpha] VL^{-1} [\alpha] = QL^2 V^{-1}$$

et nous lirons dans Purcell (Cours de BERKELEY) :

α est noté en Coulomb \times mètre carré volt⁻¹ ou puisque $Q = CV$, nous trouverons dans OMAR α exprimé en Farad mètre carré, ce qui n'arrange rien.

Il est pourtant très simple et plus naturel de retrouver les conclusions précédentes. La méthode pédagogique consiste à accorder les écritures traduisant en S.I., les résultats macroscopiques et microscopiques.

En effet, la polarisation macroscopique, \vec{P} se définit à partir du champ macroscopique moyen \vec{E} par l'intermédiaire de la susceptibilité diélectrique χ :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}.$$

La liaison avec les dipôles moléculaires \vec{P} est immédiate $\vec{P} = N \vec{p}$ (N : nombre de dipôles par unité de volume, ces dipôles étant tous de même nature).

A l'échelle microscopique, écrivons donc par analogie :

$$\vec{p} = \epsilon_0 \alpha \vec{E}_{loc}.$$

Nous référant aux dimensions de ces grandeurs, nous utilisons le théorème de Coulomb $\vec{E} = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \vec{n}$, (\vec{n} : vecteur normal unité)

qui nous permet de grouper $\epsilon_0 \vec{E} = \sigma \vec{n}$ (densité superficielle de charge) dont les dimensions sont :

$$QL^{-2}$$

d'où : $QL = QL^{-2} [\alpha]$

et : $[\alpha] = L^3$

ce qui, naturellement, est indépendant du système d'unités, l'unité retenue sera, à l'échelle moléculaire, 10^{-30} m^3 .

On le retrouve d'ailleurs dans l'écriture de la formule de Clausius MOSSOTTI qui, dans cette hypothèse, devient :

$$\frac{N \alpha}{3} = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}$$

la dimension de chaque membre de l'égalité étant zéro, celle de N : L^{-3} , celle de α devient L^3 .

Enfin, on accède simplement à la signification moléculaire de χ par les égalités immédiates :

$$\vec{P} = \vec{N} p = \epsilon_0 N \alpha \vec{E}_{loc} = \epsilon_0 N \alpha \left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3 \epsilon_0} \right) = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

soit :

$$\vec{P} = \frac{\epsilon_0 N \alpha \vec{E}}{1 - \frac{N \alpha}{3}} \quad \text{et} \quad \chi = \frac{N \alpha}{1 - \frac{N \alpha}{3}}$$

$\chi \rightarrow N \alpha$ dans les gaz, lorsque les interactions moléculaires sont faibles, ce qui permet d'assimiler \vec{E} à \vec{E}_{local} , mais nécessite des précautions de présentation. Dans ce cas seulement, χ apparaît en effet à l'échelle macroscopique comme la somme étendue à l'unité de volume des polarisabilités moléculaires.

J. FLECHON, F. MACHIZAUD,

*Laboratoire de Physique
de Dépôts Métalliques,
(Université de Nancy I).*