

Valeurs numériques de deux constantes :

Charge de l'électron $-e$ où $e \approx 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$.

Constante de Boltzmann : $k_B \approx 1.4 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \approx 9 \times 10^9 \text{ SI}$$

Orientation des molécules dipolaires. Susceptibilité orientationnelle

On considère N molécules diluées et **indépendantes** maintenues à l'équilibre thermodynamique dans un volume Ω à la température T . Chaque molécule est composée d'atomes. En raison de la nature partiellement ionique des liaisons chimiques, on admet que chaque atome porte des charges $+q_{i+}$, $1 \leq i \leq p_+$ et des charges $-q_{j-}$, $1 \leq j \leq p_-$. Tant q_{i+} que q_{j-} sont des quantités ≥ 0 . Chaque molécule est neutre:

$$\sum_{i=1}^{p_+} q_{i+} = \sum_{j=1}^{p_-} q_{j-}$$

On note $\vec{r}_{i+}$ ($\vec{r}_{j-}$) les vecteurs position des charges q_{i+} ($-q_{j-}$).

Les molécules sont soumises à un champ électrique $\vec{F}$ constant et homogène.

1) Quel est le potentiel électrostatique $\varphi(\vec{r})$ associé au champ électrique $\vec{F}$?

2) En déduire l'énergie d'interaction $U_{ext}(\vec{F})$ d'une molécule avec le champ électrique $\vec{F}$ et montrez qu'elle peut s'écrire:

$$U_{ext}(\vec{F}) = -\vec{D} \cdot \vec{F}$$

où $\vec{D}$ est le moment dipolaire de la molécule:

$$\vec{D} = \sum_{i=1}^{p_+} q_{i+} \vec{r}_{i+} - \sum_{j=1}^{p_-} q_{j-} \vec{r}_{j-}$$

3) Montrer que $\vec{D}$ est indépendant de l'origine des coordonnées.

L'impossibilité de suivre les positions de tous les atomes de toutes les molécules à chaque instant nous contraint de recourir à une description probabiliste et à considérer que le vecteur $\vec{D}$ a une longueur fixée mais une orientation aléatoire. Nous noterons (θ, φ) , $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ les deux angles nécessaires pour spécifier l'orientation de $\vec{D}$ (voir fig.(1)).

Pour pouvoir utiliser la distribution de Boltzmann, nous devons trouver, outre U_{ext} , les diverses contributions à l'énergie d'une molécule donnée. Elles sont associées à son mouvement (énergie cinétique) ou à l'énergie

potentielle interne due aux divers atomes qui constituent la molécule et participent à la liaison moléculaire.

Considérons les (p_+ + p_-) atomes qui constituent une molécule. Leur énergie cinétique s'écrit:

$$K = \sum_{i=1}^{p_+} \frac{p_{i+}^2}{2m_{i+}} + \sum_{j=1}^{p_-} \frac{p_{j-}^2}{2m_{j-}}$$

Définissons le centre de masse de la molécule $\vec{R}_{CM}$ par:

$$\left(\sum_{i=1}^{p_+} m_{i+} + \sum_{j=1}^{p_-} m_{j-} \right) \vec{R}_{CM} = \sum_{i=1}^{p_+} m_{i+} \vec{r}_{i+} + \sum_{j=1}^{p_-} m_{j-} \vec{r}_{j-}$$

4) Montrer que l'énergie cinétique de la molécule peut s'écrire:

$$K = \frac{P_{CM}^2}{2M} + K_{rel}$$

où K_{rel} représente l'énergie cinétique des atomes qui forment la molécule dans le référentiel du centre de masse. Indication: écrire pour chaque atome que:

$$\vec{r}_{atom} = \vec{R}_{CM} + \vec{r}_{rel}$$

5) L'énergie cinétique du mouvement relatif K_{rel} s'ajoute à l'énergie potentielle entre atomes V_{rel} pour donner naissance à l'énergie de la molécule lorsque son centre de masse est au repos.

$$E_{rel} = K_{rel} + V_{rel}$$

La mécanique quantique associe à cette énergie un opérateur H_{rel} dont les valeurs propres sont les niveaux d'énergie du mouvement relatif. Les niveaux d'énergie les plus bas sont discrets. Notons E_0 l'état fondamental, E_1 le premier état excité etc... de H_r .

Pour une molécule absorbant des photons visibles (par exemple à $h\nu = 2\text{eV}$ où h est la constante de Planck constant et ν la fréquence de l'onde électromagnétique) qui correspondent aux transitions optiques entre l'état fondamental et le premier état excité de H_{rel} , trouver la valeur du rapport entre $h\nu$ et l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ à $T = 300\text{K}$. Qu'en concluez vous ??

Même question si la molécule est sondée par une lumière infrarouge dont la longueur d'onde est $\lambda = 60 \mu\text{m}$.

Dans la suite, nous "oublierons" les degrés de liberté internes de la molécule et poserons $E_0 = 0$.

6) Dans cette partie $F = 0$.

Donc, avec $E_0 = 0$ de 5), l'hamiltonien de la molécule se réduit aux termes du centre de masse:

$$H = \frac{P_{CM}^2}{2M}$$

H ne dépend pas de $\mathbf{R}_{CM}$. Mais un état classique est déterminé par la donnée de la position et de l'impulsion: $\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{P}_{CM}$.

La loi de Boltzmann nous affirme que la densité de probabilité d'occurrence d'un tel état est:

$$dP = \frac{1}{Z} \frac{d^3 R_{CM} d^3 P_{CM}}{h^3} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right)$$

où $1/Z$ est une constante de normalisation qui assure que P normalisée à 1:

$$\int dP = 1$$

Calculer Z en fonction de Ω, T, M . On donne:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-x^2) = \sqrt{\pi}$$

7) Calculer l'énergie cinétique moyenne $\langle H \rangle$ due à la translation libre du centre de la molécule où:

$$\langle H \rangle = \int H dP$$

8) Supposons que la molécule soit contrainte de se mouvoir sur un plan (mouvement libre bi-dimensionnel). Comment le résultat trouvé en 7) serait-il affecté? Même question si la molécule se déplaçait le long d'un axe.

9) Calculer l'écart quadratique moyen de l'énergie cinétique de la molécule:

$$\Delta H = \sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}$$

Le champ électrique est maintenant différent de zéro : $F \neq 0$.

10) L'hamiltonien moléculaire s'écrit :

$$H(\vec{F}) = \frac{P_{CM}^2}{2M} - \vec{D} \cdot \vec{F}$$

Un état du système est spécifié par la donnée de:

$$\vec{R}_{CM}, \vec{P}_{CM}, \theta, \varphi$$

La densité de probabilité d'occurrence d'un tel état est:

$$dP = \frac{1}{Z} \frac{d^3 R_{CM} d^3 P_{CM}}{h^3} \sin \theta d\theta d\varphi \exp\left(-\frac{H(\vec{F})}{k_B T}\right)$$

11) Montrer que Z peut être factorisée en une contribution Z_{CM} due à la translation du centre de masse par une contribution Z_{dip} due aux variables dipolaires.

12) Par conséquent, montrer que si l'on ne s'intéresse qu'aux variables dipolaires (essentiellement la valeur moyenne de $\mathbf{D}$), on peut éliminer les

degrés de liberté du centre de masse et considérer que la densité de probabilité de trouver le dipole dans un état donné est:

$$dP_{dip} = \frac{1}{Z_{dip}} \sin\theta d\theta d\varphi \exp\left(\frac{DF \cos\theta}{k_B T}\right)$$

13) Evaluer Z_{dip} .

14) On note z la direction du champ électrique. Quelles sont les valeurs moyennes de D_x , D_y ?

15) Montrer que la valeur moyenne de D_z peut s'écrire:

$$\langle D_z \rangle = DL(x) \quad ; \quad L(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x}$$

$$x = \frac{DF}{k_B T}$$

16) Trouver une valeur numérique du paramètre x si $F = 10^7 \text{ V/m}$, $T = 300 \text{ K}$. Soit vous connaissez une valeur de D , soit vous allez devoir imaginer une valeur plausible pour ce paramètre. En déduire que le plus souvent $x \ll 1$.

17) Quel est le comportement de $L(x)$ à petit x (le premier terme non nul de son développement de Taylor)?

18) Les résultats précédents auraient ils été changés si la molécule n'avait pas été électriquement neutre?

Mesures de la polarisabilité moléculaire des composés chlorés de substitution du méthane ($\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$), $n = 0, 1, 2, 3, 4$.

Nous supposons que le champ électrique est petit: $x \ll 1$. Calculer la polarisation $\mathbf{P}$ du milieu (indication: La polarisation $\mathbf{P}$ est le nombre de dipôles par unité de volume). Montrer que $\mathbf{P}$ peut s'écrire:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_{\text{orient}} \vec{F}$$

où ϵ_0 est la perméabilité diélectrique du vide et χ_{orient} est la susceptibilité électrique (un nombre sans dimension). La constante diélectrique statique d'une substance est reliée à sa susceptibilité électrique par:

$$\epsilon_r = 1 + \chi$$

Nous admettons qu'outre χ_{orient} il existe d'autres sources de polarisation qui sont indépendantes de la température.

La Fig.(2) présente $(\epsilon_r - 1)$ en fonction de $1/T$ pour les dérivés chlorés de substitution du méthane dont la formule chimique est $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$.

19) Montrer que ces résultats expérimentaux permettent de déterminer la valeur du dipole D des molécules individuelles.

Commenter la tendance observée pour D en fonction de n dans $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$. Pouvez vous expliquer les valeurs de D pour $n = 0$ et $n = 4$? Vous avez

besoin de connaître et de raisonner sur la géométrie des composés chlorés de substitution du méthane.

20) Dans les résultats expérimentaux $\Omega = 22.4 \times 10^{-3} \text{m}^3$ et N est le nombre d'Avogadro ($N = 6 \times 10^{23}$). En déduire la valeur numérique de D si $n = 1$ (CH_3Cl).

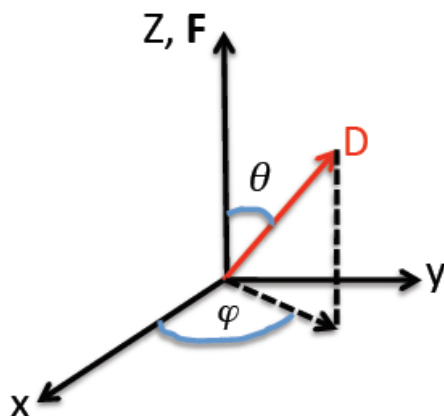


Fig.(1) Definition des angles θ , φ .

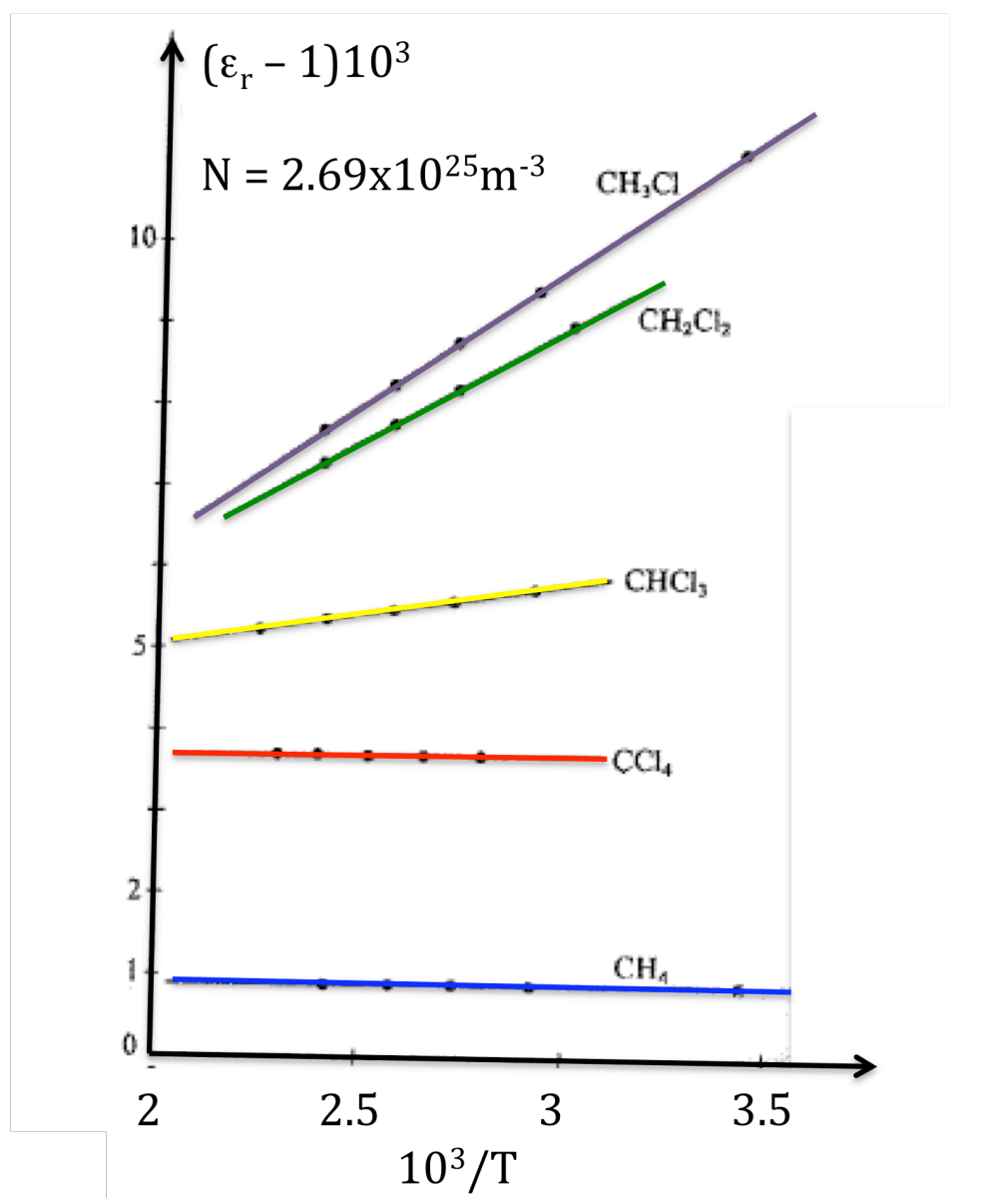


Fig.(2) Constante diélectrique statique en fonction de $10^3/T$ des composés chlorés de substitution du méthane.