Étude de la force de Van der Waals

Lorsque deux atomes présentant un moment dipolaire électrique sont à distance suffisante, ils interagissent entre eux sous forme d'interaction dipôle / dipôle. Cette partie cherche à expliquer le principe de cette interaction.

Formulaire : en coordonnées sphériques

$$\overrightarrow{\text{grad}}(A) = \frac{\partial A}{\partial r}\overrightarrow{u_r} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial A}{\partial \theta}\overrightarrow{u_\theta} + \frac{1}{r\,\sin(\theta)}\,\frac{\partial A}{\partial \varphi}\overrightarrow{u_\varphi}$$

Données :

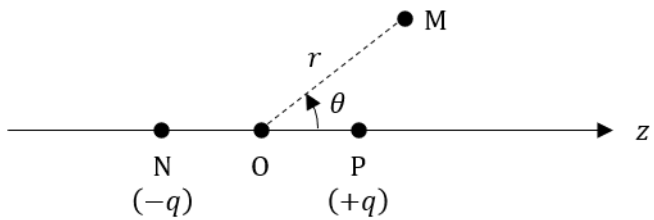
- ∘ Permittivité diélectrique du vide $\varepsilon_0 = 8{,}85 \times 10^{-12}$ F · m^{-1}
- ∘ Charge élémentaire $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C
- ∘ Rayon de Bohr $R_0 = 53 \times 10^{-12}$ m

Généralités sur les dipôles électrostatiques

1) Rappeler la définition d'un dipôle électrostatique et de son moment dipolaire $\overrightarrow{p}$ (il est conseillé de s'appuyer sur un dessin). Donner un exemple de dipôle électrostatique rencontré dans la nature ainsi que l'ordre de grandeur du moment dipolaire de l'exemple choisi.

Correction

Schéma :



Le moment dipolaire :

$$\boxed{\overrightarrow{p} = q\,\overrightarrow{\text{NP}}}$$

La molécule d'eau possède un moment dipolaire permanent de norme : $p \simeq 2$ D $\simeq 10^{-29}$ C · m

2) Montrer que le potentiel électrique d'un dipôle électrostatique placé à l'origine O évalué en un point M situé à grande distance de M s'écrit :

$$V(\text{M}) = \frac{\overrightarrow{p}\cdot\overrightarrow{\text{OM}}}{4\pi\varepsilon_0\,\left\|\overrightarrow{\text{OM}}\right\|^3}$$

Préciser à quelle condition peut-on considérer que « le point M se trouve à grande distance de O » ?

Correction

On rappelle le potentiel créé par une charge ponctuelle :

$$V(\text{M}) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 \times \text{OM}}$$

Donc le potentiel créé par le dipôle NP vaut :

$$V(\text{M}) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{1}{\text{PM}} - \frac{1}{\text{NM}}\right]$$

Or (on pose OP $= a$ pour le calcul),

$$\begin{aligned} \text{PM}^2 &= \overrightarrow{\text{PM}}\cdot\overrightarrow{\text{PM}} \\ &= \left(\overrightarrow{\text{PO}}+\overrightarrow{\text{OM}}\right)\cdot\left(\overrightarrow{\text{PO}}+\overrightarrow{\text{OM}}\right) \\ &= \left(-a\,\overrightarrow{u_z} + r\,\overrightarrow{u_r}\right)\cdot\left(-a\,\overrightarrow{u_z} + r\,\overrightarrow{u_r}\right) \\ &= r^2 + a^2 - 2ra\,\cos(\theta) \end{aligned}$$

Ainsi, pour $r \gg a$, on a au premier ordre :

$$\frac{1}{\text{PM}} = \frac{1}{r}\left[1 - \frac{2a}{r}\,\cos(\theta) + \frac{a^2}{r^2}\right]^{-1/2} \simeq \frac{1}{r}\left[1 + \frac{a}{r}\,\cos(\theta)\right]$$

De même,

$$\begin{aligned} \text{NM}^2 &= \overrightarrow{\text{NM}}\cdot\overrightarrow{\text{NM}} \\ &= \left(\overrightarrow{\text{NO}}+\overrightarrow{\text{OM}}\right)\cdot\left(\overrightarrow{\text{NO}}+\overrightarrow{\text{OM}}\right) \\ &= \left(a\,\overrightarrow{u_z} + r\,\overrightarrow{u_r}\right)\cdot\left(a\,\overrightarrow{u_z} + r\,\overrightarrow{u_r}\right) \\ &= r^2 + a^2 + 2ra\,\cos(\theta) \end{aligned}$$

Ainsi, pour $r \gg a$, on a au premier ordre :

$$\frac{1}{\mathrm{NM}} = \frac{1}{r}\left[1 + \frac{2a}{r}\cos(\theta) + \frac{a^2}{r^2}\right]^{-1/2} \simeq \frac{1}{r}\left[1 - \frac{a}{r}\cos(\theta)\right]$$

Bilan ($\overrightarrow{p} = 2aq\overrightarrow{u_z}$ avec les notations choisies) :

$$\boxed{V(\mathrm{M}) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{2a\cos(\theta)}{r^2} = \frac{\overrightarrow{p}\cdot\overrightarrow{\mathrm{OM}}}{4\pi\varepsilon_0\,\left\|\overrightarrow{\mathrm{OM}}\right\|^3}}$$

3) Déterminer dans le système de coordonnées sphériques le champ électrique créé par le dipôle en un point M en fonction des variables r et θ.

Correction

À l'aide du formulaire :

$$\overrightarrow{E} = -\overrightarrow{\mathrm{grad}}(V) = -\frac{\partial V}{\partial r}\overrightarrow{u_r} - \frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial \theta}\overrightarrow{u_\theta} \quad \text{avec :} \quad V = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{\cos(\theta)}{r^2}$$

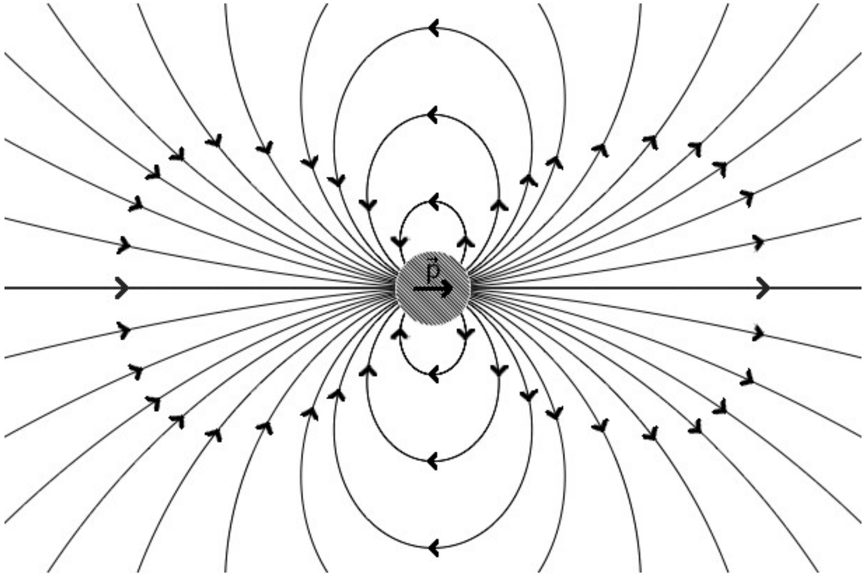
On en déduit :

$$\boxed{\overrightarrow{E} = \frac{2p}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{\cos(\theta)}{r^3}\overrightarrow{u_r} + \frac{p}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{\sin(\theta)}{r^3}\overrightarrow{u_\theta}}$$

4) Tracer schématiquement sans démonstration les lignes de champ électrostatique associées au dipôle.

Correction

Lignes de champ :



Polarisabilité d'un atome

Lorsqu'un atome est soumis à un champ électrique extérieur $\overrightarrow{E}_{ext}$ uniforme à l'échelle de l'atome on constate qu'il acquiert alors un moment dipolaire $\overrightarrow{p}_{ind}$, dit moment dipolaire induit vérifiant :

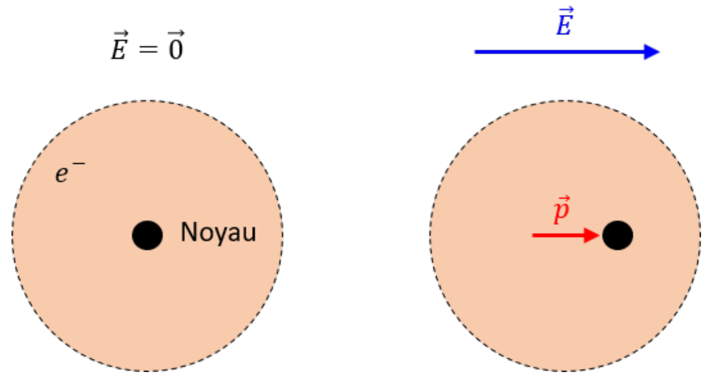
$$\overrightarrow{p}_{ind} = \alpha\varepsilon_0\overrightarrow{E}_{ext}$$

où α s'appelle la polarisabilité de l'atome.

5) Justifier qualitativement la relation et donner l'unité de α dans le système international d'unités. Justifier que α est une grandeur positive.

Correction

Lorsqu'un champ extérieur est appliqué, il déplace le noyau et les électrons dans des directions opposées, créant ainsi un dipôle électrostatique. Pour des champs pas trop intenses et de fréquences pas trop élevées, le déplacement des charges est proportionnel au champ, et ainsi le moment dipolaire l'est également.



Le schéma ci-dessus explique que $\overrightarrow{p}$ et $\overrightarrow{E}$ sont colinéaires et de même sens, donc $\alpha > 0$.

Unité :

$$[\alpha] = \frac{\mathrm{C}\cdot\mathrm{m}}{(\mathrm{F}\cdot\mathrm{m}^{-1})\times(\mathrm{V}\cdot\mathrm{m}^{-1})} \quad \text{avec :} \quad \mathrm{C} = \mathrm{F}\cdot\mathrm{V} \quad \Rightarrow \quad \boxed{[\alpha] = \mathrm{m}^3}$$

Pour déterminer un ordre de grandeur de α, on peut utiliser le modèle de l'atome d'hydrogène proposé en 1904 par le physicien anglais Sir Joseph John Thomson (1856 - 1940) :

- l'atome est assimilé à une sphère de centre O et de rayon R ;
- la charge positive e de l'atome est répartie uniformément dans le volume intérieur de cette sphère ;
- la sphère est supposée fixe dans un référentiel galiléen propre à l'étude, auquel on associe le repère orthonormé direct $(\mathrm{O}, \overrightarrow{u}_x, \overrightarrow{u}_y, \overrightarrow{u}_z)$;
- l'électron se déplace librement à l'intérieur de la sphère ;
- on néglige l'interaction gravitationnelle devant l'interaction électromagnétique.

6) Quelle est l'expression de la force ressentie par l'électron en fonction des données du problème et de la position de l'électron ? Commenter.

Correction

On se place en coordonnées sphériques $(\mathrm{O}, \overrightarrow{u}_r, \overrightarrow{u}_\theta, \overrightarrow{u}_\varphi)$. Soit un point $\mathrm{M} = (r < R, \theta, \varphi)$ dans la sphère de rayon R.

La distribution de charge est invariante par rotation selon les angles θ et φ. Donc le champ électrique l'est également.

$$\overrightarrow{E}(\mathrm{M}) = \overrightarrow{E}(r)$$

Le plans $(\mathrm{M}, \overrightarrow{u}_r, \overrightarrow{u}_\theta)$ et $(\mathrm{M}, \overrightarrow{u}_r, \overrightarrow{u}_\varphi)$ sont des plans de symétrie de la distribution de charge (en réalité, tous les plans qui contiennent la droite (OM) sont des plans de symétrie). Donc $\overrightarrow{E}(\mathrm{M})$ appartient à l'intersection de ces plans.

$$\overrightarrow{E}(\mathrm{M}) = E(r)\,\overrightarrow{u}_r$$

On prend comme surface de Gauss une sphère de centre O de rayon r. Ainsi, $\overrightarrow{dS} = dS\,\overrightarrow{u}_r$.

Le théorème de Gauss assure que :

$$\oiint \overrightarrow{E}\cdot\overrightarrow{dS} = \frac{Q_{int}}{\varepsilon_0} \quad \Rightarrow \quad E(r) = \frac{Q_{int}}{4\pi r^2\varepsilon_0} \quad \text{avec :} \quad Q_{int}(r \le R) = \frac{4}{3}\pi r^3\rho = e\,\frac{r^3}{R^3}$$

Conclusion :

$$\overrightarrow{E}(\mathrm{M}) = \frac{er}{4\pi R^3\varepsilon_0}\,\overrightarrow{u}_r$$

La forcé subie par l'électron est donc :

$$\boxed{\overrightarrow{F} = -\frac{e^2 r}{4\pi R^3\varepsilon_0}\,\overrightarrow{u}_r = -\frac{e^2}{4\pi R^3\varepsilon_0}\,\overrightarrow{\mathrm{OM}}}$$

Cette force est proportionnelle à $-r\,\overrightarrow{u}_r$. Il s'agit donc d'une force de rappel de raideur $k = \dfrac{e^2}{4\pi R^3\varepsilon_0}$ et de longueur à vide nulle.

7) On ajoute maintenant un champ extérieur $\overrightarrow{E}_{ext}$ supposé uniforme sur la dimension de l'atome. En admettant que l'électron reste dans la sphère de rayon R, déterminer sa position d'équilibre.

Correction

Le PFD à l'électron à l'équilibre donne :

$$\overrightarrow{0} = -\frac{e^2}{4\pi R^3\varepsilon_0}\,\overrightarrow{\mathrm{OM}}_{eq} - e\,\overrightarrow{E}_{ext} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\overrightarrow{\mathrm{OM}}_{eq} = -\frac{4\pi R^3\varepsilon_0}{e}\,\overrightarrow{E}_{ext}}$$

8) En déduire une expression de α dans le cadre de ce modèle et proposer un ordre de grandeur.

Correction

On en déduit donc :

$$\overrightarrow{p}_{ind} = -e\ \overrightarrow{\mathrm{OM}}_{eq} = \underbrace{4\pi R^3}_{=\ \alpha}\varepsilon_0\ \overrightarrow{E}_{ext}$$

En considérant que R est le rayon de Bohr, on obtient pour l'atome d'hydrogène :

$$\boxed{\alpha = 1{,}8 \times 10^{-30}\ \mathrm{m}^3}$$

Interaction avec des atomes de rubidium

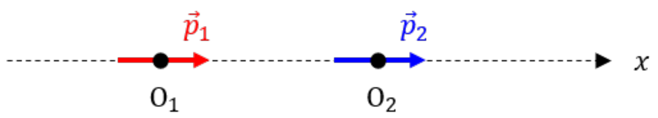
Les atomes de rubidium servant à l'étude des interactions de Van der Waals. On considère un moment dipolaire rigide (permanent) en interaction avec un atome de rubidium. Bien que ce dernier ne possèdent pas de moment dipolaire propre, tout comme l'atome d'hydrogène étudié précédemment, il peut posséder un moment dipolaire induit.

9) Proposer une explication qualitative de ce phénomène. Comment se nomme cette interaction ?

Correction

Le dipôle permanent induit un déplacement de charge dans l'atome de rubidium, et peut donc induire un moment dipolaire. C'est l'interaction de Debye.

Pour modéliser le phénomène, on considère deux dipôles alignés sur un axe $(\mathrm{O}x)$ et espacés d'une distance $x = \mathrm{O_1O_2}$. Le dipôle $\overrightarrow{p_2}$ placé en $\mathrm{O_2}$ est le dipôle rigide ; le dipôle $\overrightarrow{p_1}$ placé en $\mathrm{O_1}$ est le dipôle induit.



On rappelle l'expression de l'énergie potentielle d'un dipôle de moment dipolaire $\overrightarrow{p}$ dans un champ extérieur $\overrightarrow{E}_{ext}$:

$$\mathcal{E}_p = -\overrightarrow{p}\cdot\overrightarrow{E}_{ext}$$

10) Montrer que la force exercée par le premier dipôle sur le second dipôle peut s'écrire sous la forme :

$$\overrightarrow{F}_{1/2} = p_2\ \frac{dE_{1x}}{dx}\overrightarrow{u_x}$$

où E_{1x} est la composante selon $\overrightarrow{u_x}$ du champ électrique créé par le dipôle $\overrightarrow{p_1}$ à l'abscisse x (au niveau de $\overrightarrow{p_2}$).

Correction

Avec la formule donnée, l'énergie du dipôle $\overrightarrow{p_2} = p_2\overrightarrow{u_x}$ dans le champ électrique $\overrightarrow{E_1}$ créé par $\overrightarrow{p_1}$ est :

$$\mathcal{E}_p = -\overrightarrow{p_2}\cdot\overrightarrow{E_1} = -p_2E_{1x} \quad\Rightarrow\quad \boxed{\overrightarrow{F}_{1/2} = -\overrightarrow{\mathrm{grad}}(\mathcal{E}_p) = p_2\ \frac{dE_{1x}}{dx}\overrightarrow{u_x}}$$

11) En déduire que cette force peut se mettre sous la forme

$$\overrightarrow{F}_{1/2} = \frac{K}{x^7}\overrightarrow{u_x}$$

où K est une constante dont on précisera le signe.

Correction

Avec ce qui précède, on a :

$$\overrightarrow{E_1}(\mathrm{O_2}) = \frac{2p_1}{4\pi\varepsilon_0x^3}\overrightarrow{u_x} \quad \text{et} \quad p_1 = \alpha\varepsilon_0E_2(\mathrm{O_1}) = \frac{\alpha 2p_2}{4\pi x^3}$$

On a donc :

$$\boxed{\overrightarrow{F}_{1/2} = p_2\ \frac{d}{dx}\left[\frac{\alpha p_2}{4\pi^2\varepsilon_0x^6}\right]\overrightarrow{u_x} = \underbrace{\frac{-6\alpha p_2^2}{4\pi^2\varepsilon_0x^6}}_{=\ K\ <\ 0}\times\frac{1}{x^7}\overrightarrow{u_x}}$$

12) Cette force est-elle attractive ou répulsive ? Comment pouvait-on prévoir ce résultat sans calcul ?

Correction

L'interaction est attractive. On peut retrouver ce signe sans calcul en décomposant les deux dipôles : lorsque les deux dipôles sont alignés et de même sens, les charges les plus proches sont la charge positive du dipôle 1 et la charge négative du dipôle 2, dont l'interaction est donc prépondérante, et attractive.