LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

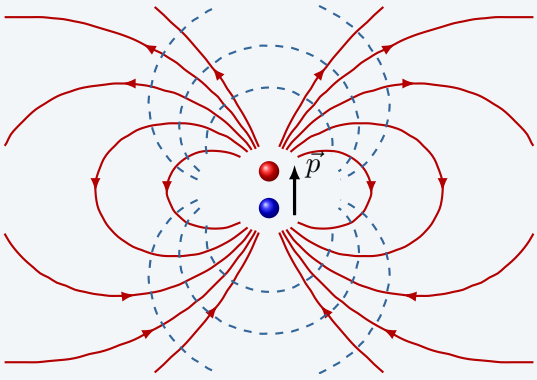
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

EM2

ÉLECTROMAGNÉTISME

Dipôle électrostatique

Moment dipolaire — Approximation dipolaire — Champ et potentiel à grande distance — Actions d'un champ extérieur — Molécules polaires



> *Rien n'est trop merveilleux pour être vrai, si cela est conforme aux lois de la nature.*
>
> — Michael Faraday, journal de laboratoire (1849)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Dipôle électrostatique »

EM2 — Dipôle électrostatique

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Définir le moment dipolaire d'une distribution de charge totale nulle ; connaître les ordres de grandeur moléculaires.
- Établir le potentiel et le champ d'un dipôle dans l'approximation dipolaire ; utiliser la forme intrinsèque.
- Tracer et interpréter la carte des lignes de champ et des équipotentielles d'un dipôle.
- Exprimer la résultante, le moment et l'énergie potentielle d'un dipôle rigide dans un champ extérieur ; discuter la stabilité.
- Interpréter les interactions ion–dipôle et dipôle–dipôle, la solvatation et la polarité des molécules.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Dipôle électrostatique » affiche la carte du champ d'un doublet et permet de comparer le champ exact à l'approximation dipolaire.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Le dipôle électrostatique . . . 3
I.1 Définition et moment dipolaire . . . 3
II Potentiel et champ à grande distance . . . 4
II.1 Cadre d'étude et symétries . . . 4
II.2 Potentiel créé par le dipôle . . . 5
II.3 Champ créé par le dipôle . . . 5
III Topographie du champ dipolaire . . . 7
III.1 Équipotentielles et lignes de champ . . . 7
IV Dipôle rigide dans un champ extérieur . . . 8
IV.1 Énergie potentielle d'interaction . . . 8
IV.2 Champ uniforme : un couple . . . 8
IV.3 Champ non uniforme : une force . . . 9
V Lien avec la chimie : interactions moléculaires . . . 10
V.1 Moments de liaison et charges partielles . . . 10
V.2 Interactions ion–dipôle et dipôle–dipôle . . . 10
VI Synthèse . . . 11
VII Exercices d'approfondissement . . . 12
VIII Classiques des concours . . . 13

I Le dipôle électrostatique

I.1 Définition et moment dipolaire

De nombreux systèmes sont globalement neutres sans que leurs charges positives et négatives soient au même endroit : une molécule d'eau, un atome placé dans un champ, une antenne. Vus de loin, ils ne créent pas un champ nul, mais un champ qui décroît plus vite que celui d'une charge. Le modèle le plus simple de cette situation est le doublet.

Définition — Dipôle et moment dipolaire R

Un **dipôle électrostatique** est une distribution de charge totale nulle dont les barycentres N des charges négatives et P des charges positives sont distincts. On le modélise par un **doublet rigide** : une charge $-q$ en N et une charge $+q$ en P ($q > 0$), à la distance fixe $a = NP$. Son **moment dipolaire** est

$$\vec{p} = q\,\overrightarrow{NP} \qquad (\mathrm{C\cdot m})$$

Il est orienté de la charge négative vers la charge positive.

Moment dipolaire d'une distribution quelconque R D

Pour un ensemble de charges q_i placées en P_i, de charge totale $Q = \sum_i q_i$ nulle, le moment dipolaire

$$\vec{p} = \sum_i q_i\,\overrightarrow{OP_i}$$

ne dépend pas du point O choisi. En effet, pour un autre point O' : $\sum_i q_i\overrightarrow{O'P_i} = \sum_i q_i\overrightarrow{O'O} + \sum_i q_i\overrightarrow{OP_i} = Q\,\overrightarrow{O'O} + \vec{p} = \vec{p}$. Pour le doublet, on retrouve $\vec{p} = q\overrightarrow{OP} - q\overrightarrow{ON} = q\overrightarrow{NP}$.

Ordres de grandeur

L'unité adaptée à l'échelle moléculaire est le **debye** : $1\,\mathrm{D} = 3{,}34\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$. Une charge élémentaire séparée de $0{,}1\,\mathrm{nm}$ donne $1{,}6\times10^{-29}\,\mathrm{C\cdot m} \approx 5\,\mathrm{D}$: les moments moléculaires réels sont plus faibles car les charges ne sont que partiellement séparées.

Molécule	H_2O	NH_3	HCl	CO	CO_2, CH_4
p (D)	$1,85$	$1,47$	$1,08$	$0,11$	0

Remarque

Les molécules CO_2 (linéaire) et CH_4 (tétraédrique) ont des liaisons polarisées, mais leur géométrie symétrique rend nul le moment total : ce sont des molécules **apolaires**. La géométrie de la molécule décide de sa polarité (chapitre AT2).

☞ **Exercices d'application**

EXERCICE 1 — Moment d'une distribution de trois charges

On place $-2q$ à l'origine O, $+q$ en $A(a,0,0)$ et $+q$ en $B(0,a,0)$.

Q-1) Calculer le moment dipolaire $\vec{p}$ de cette distribution, sa norme et sa direction.

Q-2) Recalculer $\vec{p}$ en prenant A comme origine. Conclure.

Q-3) Proposer un doublet équivalent.

Correction

Q-1) $\vec{p} = q\overrightarrow{OA} + q\overrightarrow{OB} = qa(\vec{u}_x + \vec{u}_y)$, de norme $\sqrt{2}\,qa$, dirigé selon la bissectrice de (Ox, Oy), de O vers le milieu I de $[AB]$.

Q-2) $\vec{p} = -2q\overrightarrow{AO} + q\overrightarrow{AB} = 2qa\vec{u}_x + qa(-\vec{u}_x + \vec{u}_y) = qa(\vec{u}_x + \vec{u}_y)$: même résultat, car la charge totale est nulle.

Q-3) Le barycentre des charges positives est I ; celui des charges négatives est O : le doublet $-2q$ en O et $+2q$ en I a pour moment $2q\overrightarrow{OI} = qa(\vec{u}_x + \vec{u}_y)$. C'est le modèle de la molécule d'eau (atome d'oxygène en O, hydrogènes en A et B).

EXERCICE 2 — Cercle à densité de charge variable

Un cercle de centre O et de rayon R, dans le plan (Oxy), porte la densité linéique $\lambda(\theta) = \lambda_0 \sin\theta$, où θ est l'angle polaire mesuré depuis Ox.

Q-1) Préciser l'unité de λ_0 et montrer que la charge totale est nulle.

Q-2) Calculer la charge Q_+ portée par le demi-cercle supérieur et la position de son barycentre G_+.

Q-3) En déduire le moment dipolaire de la distribution ; le retrouver par $\vec{p} = \int \overrightarrow{OP}\,\mathrm{d}q$.

Correction

Q-1) λ_0 est en $\mathrm{C}\cdot\mathrm{m}^{-1}$; $Q = \int_0^{2\pi} \lambda_0 \sin\theta\, R\,\mathrm{d}\theta = 0$.

Q-2) $Q_+ = \int_0^{\pi} \lambda_0 R\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = 2\lambda_0 R$. Par symétrie par rapport à Oy, G_+ est sur Oy : $y_{G_+} = \frac{1}{Q_+}\int_0^{\pi} R\sin\theta\,\lambda_0 R\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = \frac{\pi R}{4}$. Par antisymétrie, G_- est le symétrique de G_+ par rapport à O.

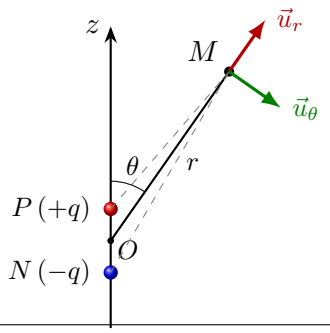
Q-3) $\vec{p} = Q_+\overrightarrow{G_-G_+} = 2\lambda_0 R \times \frac{\pi R}{2}\vec{u}_y = \pi\lambda_0 R^2\,\vec{u}_y$. Directement : $\vec{p} = \lambda_0 R^2 \int_0^{2\pi} \sin\theta(\cos\theta\,\vec{u}_x + \sin\theta\,\vec{u}_y)\,\mathrm{d}\theta = \pi\lambda_0 R^2\,\vec{u}_y$.

II Potentiel et champ à grande distance

II.1 Cadre d'étude et symétries

On place l'origine O au milieu de $[NP]$, l'axe Oz selon $\vec{p}$, et on repère M par ses coordonnées sphériques (r, θ, φ).

- La distribution est invariante par rotation autour de Oz : V et les composantes de $\vec{E}$ ne dépendent que de r et θ.
- Tout plan contenant Oz et M est plan de symétrie : $\vec{E}$ est dans le plan méridien, $E_\varphi = 0$.



- Le plan médiateur $z = 0$ est plan d'antisymétrie : $V = 0$ en tout point de ce plan.

Définition — Approximation dipolaire R

On se place à grande distance du dipôle : $r \gg a$. On ne garde, dans les développements, que le terme d'ordre le plus bas en a/r non nul.

II.2 Potentiel créé par le dipôle

Potentiel dipolaire R D

Dans l'approximation dipolaire,

$$V(M) = \frac{p\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\, r^2} = \frac{\vec{p}\cdot\vec{u}_r}{4\pi\varepsilon_0\, r^2} = \frac{\vec{p}\cdot\overrightarrow{OM}}{4\pi\varepsilon_0\, r^3}$$

Démonstration. Par superposition, $V(M) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{PM} - \frac{1}{NM}\right)$. Avec $\overrightarrow{PM} = \overrightarrow{OM} - \frac{a}{2}\vec{u}_z$:

$$PM^2 = r^2 - ar\cos\theta + \frac{a^2}{4} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{PM} = \frac{1}{r}\left(1 - \frac{a}{r}\cos\theta + \frac{a^2}{4r^2}\right)^{-1/2} \approx \frac{1}{r}\left(1 + \frac{a\cos\theta}{2r}\right).$$

De même $\frac{1}{NM} \approx \frac{1}{r}\left(1 - \frac{a\cos\theta}{2r}\right)$. La différence vaut $\frac{a\cos\theta}{r^2}$, d'où le résultat avec $p = qa$. Les termes d'ordre zéro (en $\frac{1}{r}$) se sont compensés : c'est la neutralité du dipôle.

II.3 Champ créé par le dipôle

Champ dipolaire R D

$$E_r = \frac{2p\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\, r^3} \qquad E_\theta = \frac{p\sin\theta}{4\pi\varepsilon_0\, r^3} \qquad E_\varphi = 0$$

Sous forme intrinsèque (indépendante de tout repère) :

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

Démonstration. $E_r = -\frac{\partial V}{\partial r}$ et $E_\theta = -\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial \theta}$ donnent les composantes. Pour la forme intrinsèque, on décompose $\vec{p} = p\cos\theta\,\vec{u}_r - p\sin\theta\,\vec{u}_\theta$, d'où $2p\cos\theta\,\vec{u}_r + p\sin\theta\,\vec{u}_\theta = 3p\cos\theta\,\vec{u}_r - \vec{p}$.

★ À retenir

- Le potentiel d'un dipôle décroît en $\frac{1}{r^2}$ et son champ en $\frac{1}{r^3}$, plus vite que pour une charge ($\frac{1}{r}$ et $\frac{1}{r^2}$) : vus de loin, les effets de $+q$ et $-q$ se compensent presque.
- Sur l'axe ($\theta = 0$), $\vec{E} = \frac{2\vec{p}}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$; dans le plan médiateur ($\theta = \frac{\pi}{2}$), $\vec{E} = -\frac{\vec{p}}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$: à distance égale, le champ est deux fois plus intense sur l'axe.
- Ces expressions sont valables pour **toute** distribution de charge totale nulle et de moment $\vec{p}$, à grande distance.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- θ est mesuré à partir de $\vec{p}$ (et non à partir du plan médiateur).
- Le vecteur $\vec{p}$ va de $-q$ vers $+q$, alors que les lignes de champ, à l'extérieur, vont de $+q$ vers $-q$: dans le plan médiateur, $\vec{E}$ est **opposé** à $\vec{p}$.
- Ne pas utiliser les formules dipolaires à des distances comparables à a : il faut alors revenir à la superposition exacte.

Remarque

Développement multipolaire. Pour une distribution localisée de taille a, le potentiel lointain se développe en puissances de $\frac{a}{r}$:

$$V(M) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{Q}{r} + \frac{\vec{p}\cdot\vec{u}_r}{r^2} + \cdots\right).$$

Le terme **monopolaire** domine si $Q \neq 0$; si $Q = 0$, c'est le terme **dipolaire** ; si $Q = 0$ et $\vec{p} = \vec{0}$ (CO_2), le premier terme non nul est **quadripolaire**, en $\frac{1}{r^3}$ (exercice d'approfondissement).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 Champ d'une molécule d'eau

✦✧✧✧✧

Une molécule d'eau a pour moment $p = 6{,}2 \times 10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$; la distance entre les barycentres des charges est de l'ordre de $0{,}04\,\mathrm{nm}$.

Q-1) Calculer le potentiel et le champ qu'elle crée à $r = 1\,\mathrm{nm}$ sur son axe. L'approximation dipolaire est-elle justifiée ?

Q-2) Comparer au champ d'un ion Na^+ à la même distance.

Correction

Q-1) $V = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = 56\,\mathrm{mV}$ et $E = \frac{2p}{4\pi\varepsilon_0 r^3} = 1{,}1\times10^{8}\,\mathrm{V\cdot m^{-1}}$. On a $a \approx 0{,}04\,\mathrm{nm} \ll r$: l'approximation est justifiée.

Q-2) $E_{\text{ion}} = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = 1{,}4\times10^{9}\,\mathrm{V\cdot m^{-1}}$, plus de dix fois plus, et le rapport augmente avec r (comme r/a).

EXERCICE 4 Validité de l'approximation dipolaire

✦✦✧✧✧

Le doublet est formé de $+q$ en $z = \frac{a}{2}$ et $-q$ en $z = -\frac{a}{2}$.

Q-1) Calculer exactement le potentiel en un point de l'axe de cote $z = r > \frac{a}{2}$.

Q-2) Comparer au potentiel dipolaire. À partir de quelle distance l'écart relatif est-il inférieur à $1\,\%$?

Correction

Q-1) $V = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r-a/2} - \frac{1}{r+a/2}\right) = \frac{qa}{4\pi\varepsilon_0\left(r^2 - \frac{a^2}{4}\right)}$.

Q-2) $V = V_{\text{dip}}\left(1 - \frac{a^2}{4r^2}\right)^{-1} \approx V_{\text{dip}}\left(1 + \frac{a^2}{4r^2}\right)$: l'écart est inférieur à $1\,\%$ dès que $r > 5a$. L'approximation dipolaire est excellente dès quelques fois la taille du dipôle (l'erreur est du second ordre en $\frac{a}{r}$ sur l'axe, par symétrie).

III Topographie du champ dipolaire

III.1 Équipotentielles et lignes de champ

Équations de la carte dipolaire R D

Dans un plan méridien, en coordonnées polaires (r, θ) :

- **équipotentielles** : $V = V_0$ donne $r^2 = k\cos\theta$ avec $k = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0 V_0}$; le plan médiateur est l'équipotentielle $V = 0$;
- **lignes de champ** : $r = K\sin^2\theta$.

Démonstration. Le long d'une ligne de champ, $\mathrm{d}\overrightarrow{OM} = \mathrm{d}r\,\vec{u}_r + r\,\mathrm{d}\theta\,\vec{u}_\theta + r\sin\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\vec{u}_\varphi$ est colinéaire à $\vec{E}$. Comme $E_\varphi = 0$, $\mathrm{d}\varphi = 0$: chaque ligne reste dans un plan méridien. La colinéarité dans ce plan s'écrit

$$\frac{\mathrm{d}r}{E_r} = \frac{r\,\mathrm{d}\theta}{E_\theta} \quad\Rightarrow\quad \frac{\mathrm{d}r}{r} = \frac{2\cos\theta}{\sin\theta}\,\mathrm{d}\theta \quad\Rightarrow\quad \ln r = 2\ln|\sin\theta| + \text{cte}.$$

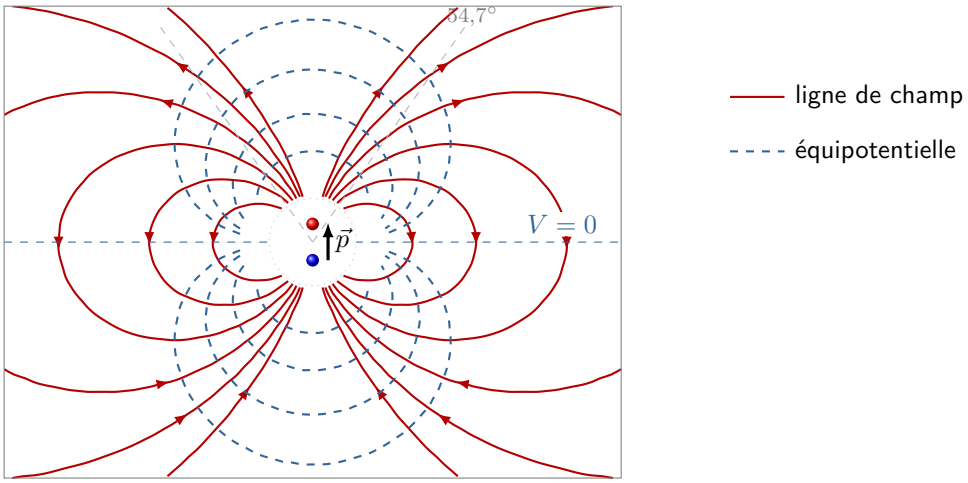


Fig. 1 : Carte du dipôle dans l'approximation dipolaire (zone centrale masquée, où elle n'est pas valable). Sur le cône de demi-angle $54{,}7°$, le champ est perpendiculaire à $\vec{p}$.

☞ Méthode — Exploiter la carte M

- Le champ est **parallèle** à $\vec{p}$ sur l'axe (même sens) et dans le plan médiateur (sens opposé).
- Il est **perpendiculaire** à $\vec{p}$ quand $E_z = E_r\cos\theta - E_\theta\sin\theta \propto 3\cos^2\theta - 1 = 0$, soit $\theta = 54{,}7°$ ou $125{,}3°$.
- L'angle β entre $\vec{E}$ et $\vec{u}_r$ vérifie $\tan\beta = \frac{E_\theta}{E_r} = \frac{\tan\theta}{2}$: utile pour tracer rapidement la direction du champ en un point.
- Près des charges, la carte réelle diffère : les lignes partent de $+q$ et aboutissent à $-q$ (carte (b) du chapitre EM1).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 5 **Orthogonalité des lignes de champ et des équipotentielles** ✦✦✧✧✧

Q-1) Exprimer, pour une ligne de champ $r = K\sin^2\theta$ puis pour une équipotentielle $r^2 = k\cos\theta$, la quantité $\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\theta}$ (tangente de l'angle entre la courbe et $\vec{u}_\theta$).

Q-2) Vérifier que ces courbes se coupent à angle droit.

Q-3) Calculer la distance maximale à l'axe d'une ligne de champ $r = K\sin^2\theta$.

Correction

Q-1) Ligne de champ : $\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\theta} = \frac{2\cos\theta}{\sin\theta}$. Équipotentielle : $2\ln r = \ln\cos\theta + \text{cte}$ donne $\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\theta} = -\frac{\sin\theta}{2\cos\theta}$.

Q-2) Dans la base $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$, les tangentes sont dirigées par $(2\cos\theta, \sin\theta)$ et $(-\sin\theta, 2\cos\theta)$: leur produit scalaire est nul.

Q-3) $x = r\sin\theta = K\sin^3\theta$ est maximal pour $\theta = \frac{\pi}{2}$: $x_{\max} = K$, atteint dans le plan médiateur, où la ligne coupe le plan perpendiculairement.

IV Dipôle rigide dans un champ extérieur

IV.1 Énergie potentielle d'interaction

Énergie potentielle d'un dipôle rigide R D

Un dipôle rigide de moment $\vec{p}$, placé dans un champ extérieur $\vec{E} = -\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,V$ qui varie peu à l'échelle de a, possède l'énergie potentielle

$$E_p = -\vec{p}\cdot\vec{E}$$

Démonstration. $E_p = qV(P) - qV(N)$. Comme P est très proche de N, $V(P) - V(N) \approx \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,V \cdot \overrightarrow{NP}$, d'où $E_p = q\overrightarrow{NP}\cdot\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,V = -\vec{p}\cdot\vec{E}$.

IV.2 Champ uniforme : un couple

Actions d'un champ uniforme R D

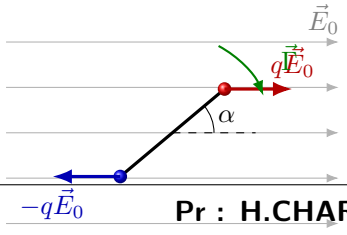
Dans un champ uniforme $\vec{E}_0$, la résultante des forces est nulle et les forces forment un **couple** :

$$\vec{F} = \vec{0} \qquad \vec{\Gamma} = \vec{p}\wedge\vec{E}_0$$

Démonstration. $\vec{F} = q\vec{E}_0 - q\vec{E}_0 = \vec{0}$. Le moment en un point A quelconque vaut $\overrightarrow{AP}\wedge q\vec{E}_0 + \overrightarrow{AN}\wedge(-q\vec{E}_0) = q\overrightarrow{NP}\wedge\vec{E}_0$: il ne dépend pas de A, c'est un couple.

Équilibres. En notant α l'angle $(\vec{E}_0, \vec{p})$, $E_p = -pE_0\cos\alpha$ et le moment selon l'axe de rotation vaut $\Gamma = -pE_0\sin\alpha = -\frac{\mathrm{d}E_p}{\mathrm{d}\alpha}$. Il s'annule pour :

- ▶ $\alpha = 0$: E_p minimale, équilibre **stable** ($\vec{p}$ aligné sur $\vec{E}_0$, de même sens) ;



► $\alpha = \pi$: E_p maximale, équilibre **instable**.

Le couple tend toujours à aligner $\vec{p}$ sur le champ.

IV.3 Champ non uniforme : une force

Force sur un dipôle rigide R

Dans un champ non uniforme, le dipôle subit en plus une force. À orientation fixée de $\vec{p}$,

$$\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}}\, E_p = \overrightarrow{\text{grad}}\left(\vec{p}\cdot\vec{E}\right)$$

et le couple garde l'expression $\vec{\Gamma} = \vec{p}\wedge\vec{E}$ (évalué au centre du dipôle). Un dipôle aligné sur le champ ($E_p = -pE$) est attiré vers les **zones de champ intense**.

Remarque

Un bâton électrisé attire de petits morceaux de papier neutres : son champ polarise les molécules du papier (dipôles induits alignés sur $\vec{E}$), qui sont alors attirées vers la zone de champ intense, c'est-à-dire vers le bâton. C'est l'**électrisation par influence**.

✗ Attention, erreurs fréquentes

► Dans un champ uniforme, un dipôle tourne mais ne se déplace pas ; c'est la non-uniformité qui crée la force.

► $\vec{F} = \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{p}\cdot\vec{E})$ suppose $\vec{p}$ **constant** pendant la dérivation : on dérive le champ, pas le moment.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 6 — **Oscillations d'un dipôle dans un champ uniforme** ✦✦✧✧✧

Un dipôle rigide de moment p, de moment d'inertie J par rapport à un axe fixe Δ passant par son centre et perpendiculaire à $\vec{p}$, est placé dans un champ uniforme $\vec{E}_0$ perpendiculaire à Δ.

Q-1) Établir l'équation du mouvement en $\alpha = (\vec{E}_0, \vec{p})$ (chapitre M6).

Q-2) En déduire la période des petites oscillations autour de l'équilibre stable. Par quelle analogie mécanique retrouver ce résultat ?

Q-3) Application : molécule d'eau, $p = 6{,}2\times10^{-30}\,\text{C}\cdot\text{m}$, $J = 1{,}9\times10^{-47}\,\text{kg}\cdot\text{m}^2$, $E_0 = 10^6\,\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$.

Correction

Q-1) Théorème du moment cinétique par rapport à Δ : $J\ddot{\alpha} = -pE_0\sin\alpha$.

Q-2) Pour $|\alpha| \ll 1$: $\ddot{\alpha} + \frac{pE_0}{J}\alpha = 0$, d'où $T = 2\pi\sqrt{\frac{J}{pE_0}}$. C'est l'équation du pendule pesant, pE_0 jouant le rôle de mgd.

Q-3) $\omega_0 = \sqrt{pE_0/J} = 5{,}7\times10^{11}\,\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 11\,\text{ps}$ (domaine des micro-ondes ; en réalité, les chocs avec les molécules voisines amortissent très fortement ce mouvement).

EXERCICE 7 Molécule polaire près d'un fil chargé ✦✦✧✧✧

Un fil rectiligne infini porte la charge linéique $\lambda > 0$. Une molécule polaire rigide de moment $\vec{p}$ est à la distance r du fil.

Q-1) Quelle est l'orientation d'équilibre stable de la molécule ?

Q-2) Dans cette orientation, exprimer $E_p(r)$, puis la force subie. Est-elle attractive ?

Q-3) Application : $p = 6{,}2 \times 10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$, $\lambda = 1{,}0 \times 10^{-9}\,\mathrm{C\cdot m^{-1}}$, $r = 1\,\mu\mathrm{m}$.

Correction

Q-1) $\vec{p}$ aligné sur $\vec{E} = \frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_0 r}\vec{u}_r$ (chapitre EM1) : radial, dirigé vers l'extérieur.

Q-2) $E_p = -\frac{p\lambda}{2\pi\varepsilon_0 r}$ et $\vec{F} = -\frac{\mathrm{d}E_p}{\mathrm{d}r}\vec{u}_r = -\frac{p\lambda}{2\pi\varepsilon_0 r^2}\vec{u}_r$: attraction vers le fil, zone de champ intense.

Q-3) $F = 1{,}1 \times 10^{-16}\,\mathrm{N}$: très faible pour une molécule, mais elle s'exerce sur toutes les molécules d'une gouttelette (un filet d'eau est dévié par une règle électrisée).

V Lien avec la chimie : interactions moléculaires

V.1 Moments de liaison et charges partielles

Définition — Charges partielles, caractère ionique R

Dans une liaison A–B de longueur d, où B est plus électronégatif que A, on modélise la répartition électronique par des charges partielles $+\delta e$ sur A et $-\delta e$ sur B ($0 \le \delta \le 1$). Le moment de liaison vaut $p = \delta\, e\, d$; $100\,\delta$ est le **pourcentage de caractère ionique**. Le moment d'une molécule est, en première approximation, la **somme vectorielle** des moments de ses liaisons.

V.2 Interactions ion–dipôle et dipôle–dipôle

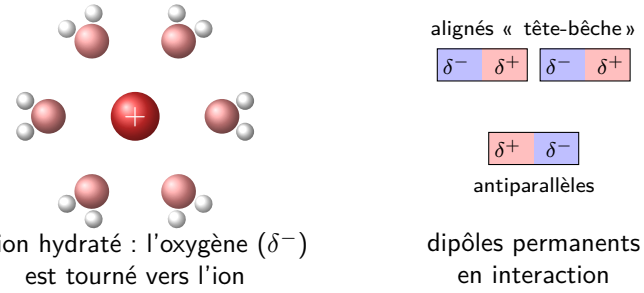


Fig. 2 : Deux situations d'interaction électrostatique entre molécules.

- **Ion–dipôle.** Une molécule polaire voisine d'un ion s'oriente (énergie minimale pour $\vec{p}$ aligné sur le champ de l'ion) puis est attirée vers lui. L'énergie d'interaction est en $\frac{1}{r^2}$. C'est l'origine de la **solvatation** des ions par l'eau, qui permet la dissolution des cristaux ioniques (chapitre SA4).
- **Dipôle–dipôle** (interactions de Keesom). Deux molécules polaires s'orientent mutuellement. L'énergie, en $\frac{1}{r^3}$ à orientation fixée, devient en $\frac{1}{r^6}$ après moyenne sur l'agitation thermique.
- **Dipôles induits.** Un champ $\vec{E}$ déforme le nuage électronique d'un atome : il acquiert un moment induit $\vec{p} = \alpha\,\varepsilon_0\vec{E}$, où la **polarisabilité** α est homogène à un volume (de l'ordre de $4\pi R^3$ pour un atome de rayon

R). Les interactions dipôle permanent–dipôle induit (Debye) et dipôle instantané–dipôle induit (London), toutes en $\frac{1}{r^6}$, complètent les interactions de **Van der Waals**, présentes entre toutes les molécules.

Ordres de grandeur

Interaction	loi en r	énergie typique
ion–ion (cristal ionique)	$1/r$	100 à $1000\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$
ion–dipôle (solvatation)	$1/r^2$	10 à $100\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$
liaison hydrogène	—	10 à $40\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$
Van der Waals	$1/r^6$	$0,1$ à $10\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

Repère : l'énergie d'agitation thermique vaut $RT \approx 2{,}5\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ à $300\,\mathrm{K}$.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 8 Caractère ionique des liaisons ✦✦✧✧✧

On donne $1\,\mathrm{D} = 3{,}34\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$.

Q-1) HCl : $p = 1{,}08\,\mathrm{D}$, longueur de liaison $127\,\mathrm{pm}$. Calculer le pourcentage de caractère ionique.

Q-2) H_2O : $p = 1{,}85\,\mathrm{D}$, angle $\widehat{\mathrm{HOH}} = 104{,}5°$, $d_{\mathrm{OH}} = 96\,\mathrm{pm}$. Calculer le moment d'une liaison O–H et la charge partielle de chaque hydrogène.

Q-3) Pourquoi CO_2 est-il apolaire alors que la liaison C=O est polarisée ?

Correction

Q-1) $\delta = \frac{p}{ed} = \frac{3{,}61\times10^{-30}}{1{,}60\times10^{-19}\times1{,}27\times10^{-10}} = 0{,}18$: caractère ionique de $18\,\%$.

Q-2) Les deux moments de liaison, de même norme, font l'angle $104{,}5°$: $p = 2p_{\mathrm{OH}}\cos 52{,}25°$, d'où $p_{\mathrm{OH}} = 5{,}1\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m} = 1{,}5\,\mathrm{D}$ et $\delta = \frac{p_{\mathrm{OH}}}{ed_{\mathrm{OH}}} = 0{,}33$ (l'oxygène porte $-2\delta e$).

Q-3) La molécule est linéaire et symétrique : les deux moments de liaison sont opposés et se compensent.

VI Synthèse

★ À retenir

- $\vec{p} = q\overrightarrow{NP}$ (de $-q$ vers $+q$), et $\vec{p} = \sum_i q_i\overrightarrow{OP_i}$ pour une distribution neutre ; ordre de grandeur moléculaire : le debye, $3{,}34\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$.
- Approximation dipolaire ($r \gg a$) : $V = \frac{\vec{p}\cdot\vec{u}_r}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$; $E_r = \frac{2p\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$, $E_\theta = \frac{p\sin\theta}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$; $\vec{E} = \frac{3(\vec{p}\cdot\vec{u}_r)\vec{u}_r - \vec{p}}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$.
- Carte : équipotentielles $r^2 = k\cos\theta$, lignes de champ $r = K\sin^2\theta$; $V = 0$ dans le plan médiateur.
- Dans un champ extérieur : $E_p = -\vec{p}\cdot\vec{E}$, $\vec{\Gamma} = \vec{p}\wedge\vec{E}$; champ uniforme : $\vec{F} = \vec{0}$; champ non uniforme : $\vec{F} = \overrightarrow{\mathrm{grad}}(\vec{p}\cdot\vec{E})$, attraction vers les champs forts.
- Équilibre stable pour $\vec{p}$ aligné sur $\vec{E}$; solvatation, interactions de Van der Waals.

Pour aller plus loin

Un milieu formé de dipôles orientés est dit **polarisé** ; la polarisation des molécules d'eau explique sa grande permittivité relative ($\varepsilon_r \approx 78$), qui affaiblit les forces entre ions dissous. Le dipôle magnétique,

étudié au chapitre EM4, présente des propriétés très semblables.

VII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 9 Quadripôle linéaire

★★★☆☆

On place $-2q$ en O et $+q$ en $A(0,0,a)$ et $B(0,0,-a)$.

Q-1) Calculer la charge totale et le moment dipolaire de la distribution.

Q-2) À l'aide du développement $\frac{1}{\|\overrightarrow{OM}-a\vec{u}_z\|} \approx \frac{1}{r}\left[1+\frac{a}{r}\cos\theta+\frac{a^2}{2r^2}\left(3\cos^2\theta-1\right)\right]$, valable pour $r \gg a$, établir $V(M)=\dfrac{qa^2\left(3\cos^2\theta-1\right)}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$.

Q-3) Comment le champ décroît-il ? Comparer à une charge et à un dipôle. Quelle molécule peut-on modéliser ainsi ?

Correction

Q-1) $Q=0$ et $\vec{p}=qa\vec{u}_z-qa\vec{u}_z=\vec{0}$.

Q-2) Pour B, on remplace a par $-a$. Les termes en $\frac{1}{r}$ se compensent avec celui de $-2q$, les termes en $\frac{a\cos\theta}{r^2}$ se compensent entre A et B ; il reste $2\times\frac{qa^2(3\cos^2\theta-1)}{2r^3}$, d'où le résultat.

Q-3) $V\propto\frac{1}{r^3}$, donc $E\propto\frac{1}{r^4}$: décroissance plus rapide que pour un dipôle ($\frac{1}{r^3}$) et une charge ($\frac{1}{r^2}$). C'est le modèle de CO_2 ($O^{\delta-}$=$C^{2\delta+}$=$O^{\delta-}$, avec des signes opposés) : apolaire, mais pas sans champ.

EXERCICE 10 Interaction entre deux molécules polaires

★★★☆☆

Deux dipôles de même norme $p=6{,}2\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$ sont distants de $r=0{,}30\,\mathrm{nm}$. On utilise $E_p=-\vec{p}_2\cdot\vec{E}_1(M_2)$.

Q-1) Le dipôle 2 est sur l'axe du dipôle 1 et lui est parallèle, de même sens. Calculer E_p.

Q-2) Le dipôle 2 est dans le plan médiateur de 1 et lui est antiparallèle. Calculer E_p.

Q-3) Le dipôle 2 est sur l'axe de 1 et lui est perpendiculaire. Que vaut E_p ? Quel couple subit-il ?

Q-4) Comparer à k_BT à $300\,\mathrm{K}$ ($k_B=1{,}38\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$). Interpréter la température d'ébullition élevée de l'eau.

Correction

Q-1) Sur l'axe, $\vec{E}_1=\frac{2\vec{p}_1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$: $E_p=-\frac{2p^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}=-2{,}6\times10^{-20}\,\mathrm{J}$.

Q-2) Dans le plan médiateur, $\vec{E}_1=-\frac{\vec{p}_1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$ et $\vec{p}_2=-\vec{p}_1$: $E_p=-\frac{p^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}=-1{,}3\times10^{-20}\,\mathrm{J}$.

Q-3) $E_p=0$; le couple $\vec{p}_2\wedge\vec{E}_1$ a pour norme $\frac{2p^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$ et tend à aligner $\vec{p}_2$ sur $\vec{p}_1$: on retrouve la configuration du
Q-1) , la plus stable.

Q-4) $k_BT=4{,}1\times10^{-21}\,\mathrm{J}$: $|E_p|$ vaut 3 à 6 fois k_BT. Ces interactions résistent en partie à l'agitation thermique ; dans l'eau s'ajoutent les liaisons hydrogène, plus fortes encore : il faut une température élevée pour séparer les molécules.

EXERCICE 11 Atome polarisé par un ion

★★★☆☆

Un atome neutre de polarisabilité α est à la distance r d'un ion de charge Q. Le champ de l'ion lui donne le moment induit $\vec{p} = \alpha\varepsilon_0\vec{E}$. On admet que l'énergie d'interaction d'un dipôle **induit** vaut $E_p = -\frac{1}{2}\alpha\varepsilon_0 E^2$.

Q-1) Exprimer $E_p(r)$ et la force subie par l'atome. Est-elle attractive quel que soit le signe de Q ?

Q-2) Comment la force varie-t-elle avec r ? Comparer à l'interaction ion–dipôle permanent.

Q-3) Application : atome d'argon, $\alpha = 2{,}1\times10^{-29}\,\mathrm{m^3}$, ion Na^+ à $r = 0{,}40\,\mathrm{nm}$. Calculer $|E_p|$ en eV.

Correction

Q-1) $E = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$, d'où $E_p = -\frac{\alpha Q^2}{32\pi^2\varepsilon_0 r^4}$ et $F_r = -\dfrac{\mathrm{d}E_p}{\mathrm{d}r} = -\frac{\alpha Q^2}{8\pi^2\varepsilon_0 r^5} < 0$: attraction, quel que soit le signe de Q (le moment induit est toujours aligné sur le champ).

Q-2) $F \propto \frac{1}{r^5}$: l'interaction décroît plus vite qu'avec un dipôle permanent ($\frac{1}{r^3}$ pour la force).

Q-3) $E = 9{,}0\times10^{9}\,\mathrm{V\cdot m^{-1}}$ et $|E_p| = \frac{1}{2}\alpha\varepsilon_0 E^2 = 7{,}5\times10^{-21}\,\mathrm{J} = 0{,}047\,\mathrm{eV}$, comparable à k_BT : interaction faible.

VIII Classiques des concours

EXERCICE 12 Interaction ion–molécule polaire

★★★★☆

Un ion de charge $Q > 0$ est fixé en O. Une molécule polaire rigide de moment $\vec{p}$ (norme constante) a son centre en M, à la distance r de O ; on note α l'angle entre $\vec{p}$ et $\vec{u}_r = \overrightarrow{OM}/r$.

Q-1) Exprimer l'énergie potentielle d'interaction $E_p(r,\alpha)$.

Q-2) Quelle est l'orientation d'équilibre stable ? L'interpréter pour un cation entouré de molécules d'eau.

Q-3) La molécule étant dans cette orientation, calculer la force qu'elle subit et le couple qu'elle subit si on l'écarte de α. Comment la force varie-t-elle avec r ?

Q-4) Montrer que, la distance r étant fixée, la molécule écartée de sa position d'équilibre oscille ; exprimer la pulsation des petites oscillations (moment d'inertie J).

Q-5) Application : $Q = e$, $p = 6{,}2\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$, $r = 0{,}30\,\mathrm{nm}$, $J = 1{,}9\times10^{-47}\,\mathrm{kg\cdot m^2}$. Calculer $|E_p|$ et le comparer à k_BT à $300\,\mathrm{K}$; calculer la pulsation. Conclure.

Q-6) Le moment dipolaire de la molécule n'est pas ponctuel : sa taille est de l'ordre de $0{,}1\,\mathrm{nm}$. Discuter la validité du calcul.

Correction

Q-1) L'ion crée $\vec{E} = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\vec{u}_r$, d'où $E_p = -\vec{p}\cdot\vec{E} = -\frac{Qp\cos\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$.

Q-2) E_p est minimale pour $\alpha = 0$: $\vec{p}$ dirigé selon $\vec{u}_r$, c'est-à-dire pôle négatif (oxygène) tourné vers le cation et hydrogènes vers l'extérieur.

Q-3) $\vec{F} = -\frac{\partial E_p}{\partial r}\vec{u}_r = -\frac{2Qp}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\vec{u}_r$: attraction en $\frac{1}{r^3}$. Le couple vaut $\Gamma = -\frac{\partial E_p}{\partial\alpha} = -\frac{Qp\sin\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$: il ramène $\vec{p}$ vers $\vec{u}_r$.

Q-4) Théorème du moment cinétique : $J\ddot{\alpha} = -\frac{Qp}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\sin\alpha \approx -\frac{Qp}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\alpha$, d'où $\omega = \sqrt{\frac{Qp}{4\pi\varepsilon_0 r^2 J}}$.

Q-5) $|E_p| = 9{,}9 \times 10^{-20}\,\mathrm{J} \approx 24\,k_BT$: l'agitation thermique ne détruit pas l'orientation, la couche de solvatation est stable. $\omega = \sqrt{9{,}9 \times 10^{-20}/1{,}9 \times 10^{-47}} = 7{,}2 \times 10^{13}\,\mathrm{rad \cdot s^{-1}}$ (domaine infrarouge).

Q-6) $r = 0{,}3\,\mathrm{nm}$ n'est que trois fois la taille de la molécule : l'approximation dipolaire n'est pas rigoureuse (exercice sur sa validité : écart de l'ordre de $\frac{a^2}{4r^2}$, soit quelques pour cent sur l'axe). Les ordres de grandeur restent corrects.

EXERCICE 13 Pourquoi l'eau dissout-elle les sels ?

★★★★☆

On assimile la molécule d'eau à un dipôle rigide de moment $p = 6{,}2 \times 10^{-30}\,\mathrm{C \cdot m}$. On donne $k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$, $T = 300\,\mathrm{K}$, $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$, masse molaire $M = 18\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

A. Eau dans un champ uniforme faible

Q-1) À l'équilibre thermique, on admet que $\langle \cos\alpha \rangle = \frac{pE}{3k_BT}$ lorsque $pE \ll k_BT$ (loi de Langevin, conséquence du facteur de Boltzmann). Calculer $\langle \cos\alpha \rangle$ pour $E = 10^6\,\mathrm{V \cdot m^{-1}}$ et commenter.

Q-2) Le moment dipolaire moyen par unité de volume est $P = n\,p\langle \cos\alpha \rangle$, avec n le nombre de molécules par unité de volume. Calculer n pour l'eau liquide, puis $\frac{P}{\varepsilon_0 E}$. On admet $\varepsilon_r \approx 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}$: comparer à la valeur mesurée, $\varepsilon_r = 78$.

B. Eau au voisinage d'un ion

Q-3) Un ion Na^+ est entouré de molécules d'eau dont les centres sont à $r = 0{,}24\,\mathrm{nm}$. Calculer le champ de l'ion à cette distance, puis $\frac{pE}{k_BT}$. Comment les molécules s'orientent-elles ?

Q-4) Estimer l'énergie libérée lorsque six molécules d'eau orientées entourent l'ion, en kJ par mole d'ions. Comparer à l'enthalpie d'hydratation de Na^+, voisine de $-400\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$. Quelles sont les limites du calcul ?

Q-5) Deux ions Na^+ et Cl^- distants de r dans l'eau s'attirent avec une force divisée par ε_r. Calculer, pour $r = 0{,}28\,\mathrm{nm}$, l'énergie d'interaction dans le vide et dans l'eau, et la comparer à k_BT. Pourquoi un cristal ionique se dissout-il dans l'eau et pas dans un solvant apolaire ?

Correction

Q-1) $\langle \cos\alpha \rangle = \frac{6{,}2\times10^{-30}\times10^{6}}{3\times4{,}14\times10^{-21}} = 5 \times 10^{-4}$: l'orientation est infime, l'agitation thermique désordonne presque complètement les dipôles.

Q-2) $n = \frac{\rho N_A}{M} = 3{,}3 \times 10^{28}\,\mathrm{m^{-3}}$ et $\frac{P}{\varepsilon_0 E} = \frac{np^2}{3\varepsilon_0 k_BT} \approx 12$. Le modèle des dipôles indépendants donne le bon ordre de grandeur mais sous-estime ε_r : liées par des liaisons hydrogène, les molécules voisines s'orientent collectivement.

Q-3) $E = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = 2{,}5 \times 10^{10}\,\mathrm{V \cdot m^{-1}}$ et $\frac{pE}{k_BT} \approx 37$: l'orientation est presque parfaite, oxygène tourné vers l'ion.

Q-4) Chaque molécule orientée a l'énergie $-pE = -1{,}55 \times 10^{-19}\,\mathrm{J}$; pour six molécules et une mole d'ions : $6pEN_A \approx 560\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$, du bon ordre de grandeur. Limites : r n'est pas grand devant la taille de la molécule (approximation dipolaire grossière), les molécules se repoussent entre elles, et la structure de l'eau autour de la couche est perturbée.

Q-5) Dans le vide : $|E_p| = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = 8{,}2 \times 10^{-19}\,\mathrm{J} \approx 200\,k_BT$; dans l'eau : $1{,}1 \times 10^{-20}\,\mathrm{J} \approx 2{,}5\,k_BT$. Dans l'eau, l'agitation thermique suffit presque à séparer les ions ; de plus, l'énergie d'hydratation compense l'énergie de dissociation du cristal. Un solvant apolaire n'offre ni solvatation ni grande permittivité.