

## TD n°3 : Milieux diélectriques

### Exo supp : Polarisation d'orientation dans le modèle de Langevin

(hors programme, faisant appel à la physique statistique)

Un diélectrique homogène de volume  $V$  contient  $N$  molécules polaires identiques ( $n = N/V$ ) de moment électrique  $\vec{p}$ . En l'absence de champ électrique, les orientations sont quelconques à cause de l'agitation thermique et la polarisation résultante est nulle. La présence d'un champ électrique local  $\vec{E}_l$  conduit à un état d'équilibre statistique, où l'intensité du vecteur polarisation est fonction de l'intensité  $E_l$  du champ et de la température  $T$ .

Dans le cadre du modèle de Langevin, on fait les hypothèses suivantes : on néglige les interactions entre dipôles et on ne considère que l'interaction entre le champ local  $\vec{E}_l$  et les moments  $\vec{p}$ ; on adopte la loi de répartition de Boltzmann (la probabilité d'être à l'énergie  $W$  est proportionnelle à  $\exp(-W/kT)$ , où  $k$  est la constante de Boltzmann).

Le champ local  $\vec{E}_l$  est pris uniforme et dirigé suivant l'axe  $Oz$ .

1. Quelle est l'énergie  $W(\theta)$  d'un dipôle dont le moment fait un angle  $\theta$  avec le champ  $\vec{E}_l$  ?
2. Quel est le nombre  $dN$  de dipôles dont l'énergie est comprise entre  $W(\theta)$  et  $W(\theta + d\theta)$  ? On notera  $a = pE_l/kT$ .
3. Calculer la polarisation  $\vec{P}$  du milieu et exprimer son module sous la forme :  $P = np\mathcal{L}(a)$ . Donner l'expression de la fonction de Langevin  $\mathcal{L}(a)$ .
4. Dans le cas  $a \ll 1$ , montrer que la polarisation est proportionnelle au champ local et donner l'expression de la polarisabilité d'orientation  $\alpha$  définie par  $\vec{P} = n\epsilon_0\alpha\vec{E}_l$ .  
Quelle est l'influence de la température sur la polarisabilité ?
5. Le moment dipolaire d'une molécule d'eau vaut  $p = 0.6 \times 10^{-29}$  C.m. Calculer  $a$  et  $\alpha$  à température ambiante pour  $E_l = 10^4$  V/m. Commenter.

# Polarisation d'orientation dans le modèle de Langevin

jusque là : milieux diélectriques constitués de molécules non polaires

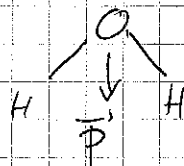
⇒ dipôles induits du fait de la déformation du nuage électronique

⇒ polarisation électronique

ici : milieux diélectr. constitués de molécules polaires

⇒ dipôles permanents

ex. eau



O + électronégatif que H  
⇒ molé. polaire

⇒ polarisation d'orientation

les dipôles s'orientent // le champ local  $\vec{E}_e$

sous l'effet du couple  $\vec{T} = \vec{P} \wedge \vec{E}$

or cette polarisation est très importante que la pol. électronique  
on verra qu'elle est forte car compétition avec l'agitation thermique qui tend à désordonner les moments.

1°) 
$$W(\theta) = -\vec{P} \cdot \vec{E}_e = -PE_e \cos \theta$$

A diagram showing a dipole moment vector  $\vec{P}$  and an electric field vector  $\vec{E}_e$ . The angle between them is  $\theta$ .

$E_e$  = champ appliqué + champ créé par dipôles voisins

deux spléniques

on néglige les int. entre dipôles ⇒ peu l'int. avec  $\vec{E}_e$

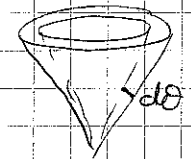
2°) D'après la loi de répartition de Boltzmann (ens. canonique)

Probab. qu'un dipôle soit à  $(\theta, \varphi)$  à  $d\theta, d\varphi$  près  
$$= C e^{-\frac{W(\theta)}{kT}} d\Omega \quad \text{avec } d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$

comme  $N$  ne dépend que de  $\theta$

$$dP = \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} C e^{-\frac{W(\theta)}{kT}} d\Omega = 2\pi C e^{-\frac{W(\theta)}{kT}} \sin\theta d\theta$$

= proba que le dipôle soit à  $\theta$  à  $d\theta$  près



coïncide les 2 cônes

$\Rightarrow dP = \frac{dN}{N}$  si syst. macros

où  $dN$  = nbr de dipôles à  $\theta$  à  $d\theta$  près  
 d'énergie égale à  $W(\theta)$  à  $dW$  près

$$\Rightarrow dN = 2\pi N C e^{-\frac{W(\theta)}{kT}} \sin\theta d\theta$$

$C$  def. par cond. de normalisation.

$\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} dP = 1$  qui veut dire que proba de trouver le dipôle dans l'espace = 1

$$\Leftrightarrow 2\pi C \int_0^{\pi} e^{-a \cos\theta} \sin\theta d\theta = 1 \text{ avec } a = \frac{pEl}{kT}$$

$$= -\frac{1}{a} \left[ e^{-a \cos\theta} \right]_0^{\pi} = -\frac{e^{-a} - e^a}{a} = \frac{2 \operatorname{sh} a}{a}$$

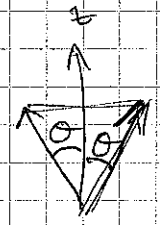
$\Leftrightarrow 4\pi C \frac{\operatorname{sh} a}{a} = 1 \Leftrightarrow C = \frac{a}{4\pi \operatorname{sh} a}$

3°)  $\vec{P} = \text{vect. polarisation} = \frac{d\vec{p}}{d\Omega} = \text{mom. dipolaire / u de vol.}$

$\Rightarrow \vec{P} = \frac{\int dN(\theta) \vec{p}(\theta)}{V} = \frac{N}{V} \int dP \vec{p}(\theta)$

d'après les sym,  $\int dP \vec{p}(\theta)$  sera sur Oz

$\Rightarrow \vec{P} = P \vec{u}_z$  avec  $P = n \int dP \vec{p}(\theta) \cdot \vec{u}_z = p \langle \cos\theta \rangle$



comme on a un très grand nbr de moments  $\int d\theta$

$$\Rightarrow P = 2\pi n C_p \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \omega \theta d\theta$$

nr. p.p.  $u = \cos \theta \quad du = -\sin \theta d\theta$

$$dv = e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta \quad v = -\frac{1}{a} e^{a \cos \theta}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \int &= \left[ -\frac{1}{a} e^{a \cos \theta} \right]_0^\pi - \frac{1}{a} \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta \\ &= -\frac{1}{a} [e^{-a} - e^a] + \frac{1}{a^2} (e^{-a} - e^a) \\ &= \frac{e \operatorname{cha}}{a} - \frac{2 \operatorname{sha}}{a^2} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{P} = \frac{2\pi n p}{4\pi \operatorname{sha}} \left[ \frac{2 \operatorname{cha}}{a} - \frac{2 \operatorname{sha}}{a^2} \right]$$

$$= n p \left( \operatorname{cotha} - \frac{1}{a} \right)$$

$Z(a) = \operatorname{cotha} - \frac{1}{a} =$  fonc de Langevin

•  $Z(b) = \frac{\operatorname{cha}}{\operatorname{sha}} - \frac{1}{a}$

si  $a \ll 1$

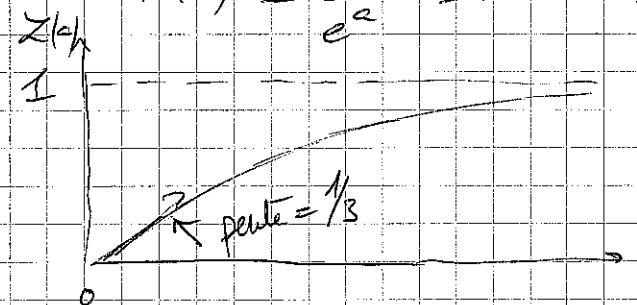
$$\begin{aligned} \operatorname{cha} &\approx 1 + \frac{a^2}{2} \\ \operatorname{sha} &= a + \frac{a^3}{6} \end{aligned} \Rightarrow \frac{\operatorname{cha}}{\operatorname{sha}} \approx \frac{1}{a} \left( \frac{1 + \frac{a^2}{2}}{1 + \frac{a^2}{6}} \right)$$

$$\approx \frac{1}{a} \left( 1 + \frac{2a^2}{6} \right)$$

$$\approx \frac{1}{a} \left( 1 + \frac{a^2}{3} \right)$$

$\Rightarrow Z(a) \approx \frac{a}{3} \xrightarrow{a \rightarrow 0} 0$

si  $a \rightarrow +\infty \quad \operatorname{coth}(a) \approx \frac{e^a}{e^a} \approx 1 \Rightarrow Z(a) \xrightarrow{a \rightarrow +\infty} 1$



$a = \frac{pEL}{kT}$

•  $a \rightarrow +\infty$  : champ fort et BT  $P \approx n p \bar{u}_z$   
 l'interaction ne porte sur l'ag. l'at. thermique  
 $\Rightarrow$  tous les dipôles st // à  $\vec{E}$

•  $a \rightarrow 0$  champ faible, HT  $\vec{P} = \vec{0}$

l'adaptation thermique l'emporte

$\Rightarrow$  les dipôles sont désordonnés  
orientés aléatoirement

4°) Cas  $a \ll 1$ :

$$\chi(a) \approx \frac{a}{3} \Rightarrow \vec{P} \approx n p \frac{a}{3} \vec{u}_z$$

$$\vec{P} \approx \frac{n p^2}{3 k T} \vec{E}_L \approx n \epsilon_0 \alpha \vec{E}_L$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{p^2}{3 \epsilon k T} \text{ polarisabilité d'orientation}$$

•  $\alpha$  dépend de T (c'est  $\neq$  pol. électronique et pol. atomique)

+ T est gde, +  $\alpha$  est petit, + P est petit, + les dipôles sont désordonnés

ce qui est normal

5°)  $p = 0,6 \times 10^{-29} \text{ m}$  ( $p \approx e r \approx 1,6 \times 10^{-19} \times 0,3 \times 10^{-10} \approx 0,5 \times 10^{-29} \text{ m}$ )  
= dist. interatom

$$a = \frac{p E_L}{k T} \approx \frac{0,6 \times 10^{-29} \times 10^4}{1,38 \times 10^{-23} \times 300} \approx \underline{\underline{1,4 \times 10^{-5} \ll 1}}$$

$\hookrightarrow$  bien de cas  $a \ll 1$

$$\underline{\underline{\alpha}} = \frac{p^2}{3 \epsilon k T} = \frac{(0,6 \times 10^{-29})^2 \times 96 \pi \times 10^9}{3 \times 1,38 \times 10^{-23} \times 300} \approx \underline{\underline{3,3 \times 10^{-28} \text{ m}^{-3}}}$$

$\hookrightarrow$  car  $[n \alpha] = 1$

$\alpha$  très faible: l'adaptation thermique l'emporte sur l'interaction dipôles  
 $\vec{u}_i \approx \vec{u}_j$  l'aléatoire  
 $\vec{u}_i$  si on prend  $\text{chp } E_L + \text{gd} \approx 10^6 \text{ V.m}^{-1}$

malgré tout polarisation d'orientation + importante que pol. électronique

$\hookrightarrow$  elle masque toutes les autres causes de polarisation