L'orientation des molécules non polaires par les dipoles

Autor(en): **Weigle, J.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **6 (1933)**

Heft I

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-110264

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

L'orientation des molécules non polaires par les dipoles

par **J. Weigle.**

(5. XII. 32.)

Résumé. L'auteur calcule dans ce travail l'influence du champ électrique d'un dipole sur les molécules non polaires du milieu dans lequel il est dissous. Si les molécules non polaires sont anisotropes, elles sont orientées par le dipole et produisent un moment électrique s'ajoutant à celui du dipole. Ce moment additionnel est de l'ordre de grandeur de 1% de celui du dipole. Si la molécule polaire n'est pas sphérique, la polarisation des molécules avoisinantes produit alors un moment considérable en sens inverse du dipole. Cet effet, dont il faudrait tenir compte dans les mesures des moments électriques, semble expliquer assez bien les variations observées du moment du dipole dans différents solvants.

1. Introduction.

La méthode la plus commode pour déterminer le moment électrique permanent (dipole) des molécules d'une substance consiste à mesurer la constante diélectrique d'une solution de la substance polaire dans un milieu non polaire en fonction de sa concentration. On a toujours supposé jusqu'ici que l'influence du solvent était négligeable et qu'on pouvait considérer les molécules polaires comme libres, car la mesure du moment d'une même molécule dans différents solvants non polaires donne des résultats à peu près constants (voir la table I).

Table 1.[1])

Moments électriques mesurés dans différents solvants.

Molécule	Moment $\times 10^{+18}$ dans		
	Benzène	CS_2	Hexane
Nitrobenzène	3.90	3.89	3.89
Chlorobenzène	1.52	1.52	1.55
Phénol	1.70	1.64	—
Naphtalène	—	0.69	0.72

Cependant, dans un travail récent et très précis, MÜLLER[2]) a pu montrer que la polarisation mesurée P_2 d'une même molécule dissoute dans différents solvants variait avec le solvant.

[1]) WILLIAMS, Chemical Reviews, **6**, 593, 1929.

[2]) MÜLLER, Phys. Zeit., **33**, 731, 1932.

La polarisation P_{12} d'une solution est définie par

$$P_{12} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d} = f_1 P_1 + f_2 P_2 \tag{1}$$

où ε est la constante diélectrique de la solution, d sa densité, M_1 et M_2 les poids moléculaires du solvant et du corps dissous respectivement et

$$f_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad f_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

les concentrations moléculaires, n_1 et n_2 étant respectivement les nombres des molécules du solvant et du corps dissous par unité de volume. P_1 et P_2 sont les polarisations du solvant et du corps dissous et sont définies par

$$P_1 = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad \text{et} \quad P_2 = \frac{4\pi}{3} N\left(\gamma + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{2}$$

N étant le nombre d'Avogadro, α et γ les déformations des deux molécules, μ le moment électrique permanent de la molécule dissoute, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Pratiquement, on mesure α et γ par des méthodes optiques, et l'on calcule d'après P_{12} le coefficient de f_2, c'est-à-dire P_2 (à très petite concentration, de façon à éliminer les phénomènes d'association).

Comme les expériences de MÜLLER[1]) l'ont montré, le P_2 mesuré varie avec le solvant employé. On peut donc se demander quel effet le solvant peut avoir sur le dipole pour produire ces variations. Nous analysons dans ce travail trois influences possibles. La première sera la production d'un moment μ' supplémentaire dans la direction même de μ, par l'orientation des molécules du solvant que produira le champ entourant le dipole. Il faut, pour que cette orientation se produise, que les molécules du solvant soient anisotropes au point de vue électrique. Cette orientation est l'analogue de l'effet électro-optique KERR[2]) et l'on sait que les mesures exactes de la constante de Kerr permettent de déterminer numériquement l'anisotropie des molécules[3]). Si l'orientation produit réellement ce moment μ', on aura alors, au lieu de (2)

$$P_2 = \frac{4\pi}{3} N\left(\gamma + \frac{(\mu + \mu')\mu}{3kT}\right). \tag{3}$$

---

[1]) MÜLLER, loc. cit.

[2]) LANGEVIN, Radium, **7**, 249, 1910.

[3]) STUART, Ergeb. der exakt. Naturw., **10**, 159, 1931.

La seconde influence possible du solvant sur la mesure du dipole serait un changement produit sur la déformabilité moyenne α des molécules sous l'influence d'un champ électrique extérieur, par l'orientation que le dipole leur a fait subir. On pourrait donc écrire qu'à chaque dipole correspond un changement et obtenir pour P_2 une expression semblable à

$$P_2 = \frac{4\pi}{3}\left(\gamma + \gamma' + \frac{\mu(\mu + \mu')}{3\,kT}\right). \tag{4}$$

La troisième influence sera due à la forme de la molécule possédant le dipole. Nous verrons qu'un dipole placé dans une molécule asymétrique produit par polarisation dans les molécules avoisinantes (et non plus par orientation) un moment additionnel μ'' qui pourra, dans certains cas, atteindre une valeur $\mu/10$.

2. Moment électrique résultant de l'orientation des molécules du solvant.

Nous supposerons qu'on peut représenter les déformations électriques des molécules non polaires du solvant par des ellipsoïdes de révolution. Les trois axes de ces ellipsoïdes seront α_1, α_2, α_2, où α est définie par le moment m que prend la molécule sous l'influence d'un champ électrique d'intensité E suivant la relation

$$\vec{m} = \alpha \vec{E}.$$

On sait que les α sont de l'ordre de grandeur de 10^{-23} cm^3.

Si une molécule est placée dans un champ électrique d'intensité E faisant avec l'axe α_1 un angle ϑ, le moment induit dans la molécule sera

$$\vec{m} = \vec{\alpha_1} E \cos\vartheta + \vec{\alpha_2} E \sin\vartheta .$$

L'énergie ε de la molécule dans le champ est alors

$$\varepsilon = -\frac{1}{2}\vec{m}\cdot\vec{E} = -\frac{\alpha_2}{2}E^2 - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2}E^2\cos^2\vartheta .$$

Le théorème de Boltzmann nous dit alors que le nombre dN des molécules dont l'axe α_1 est contenu dans un angle solide $d\Omega$ faisant avec E l'angle ϑ est

$$dN = C'e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d\Omega = Ce^{\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2\,kT}E^2\cos^2\vartheta}d\Omega \tag{5}$$

où la constante C est déterminée par la condition

$$\int C e^{\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2\,kT} E^2 \cos^2 \vartheta} d\Omega = N$$

N étant le nombre de molécules considéré.

Voyons alors quel sera l'ordre de grandeur de l'orientation produite par le champ E du dipole contre l'agitation thermique. Pour cela, il faut calculer le rapport entre $\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} E^2$, c'est-à-dire

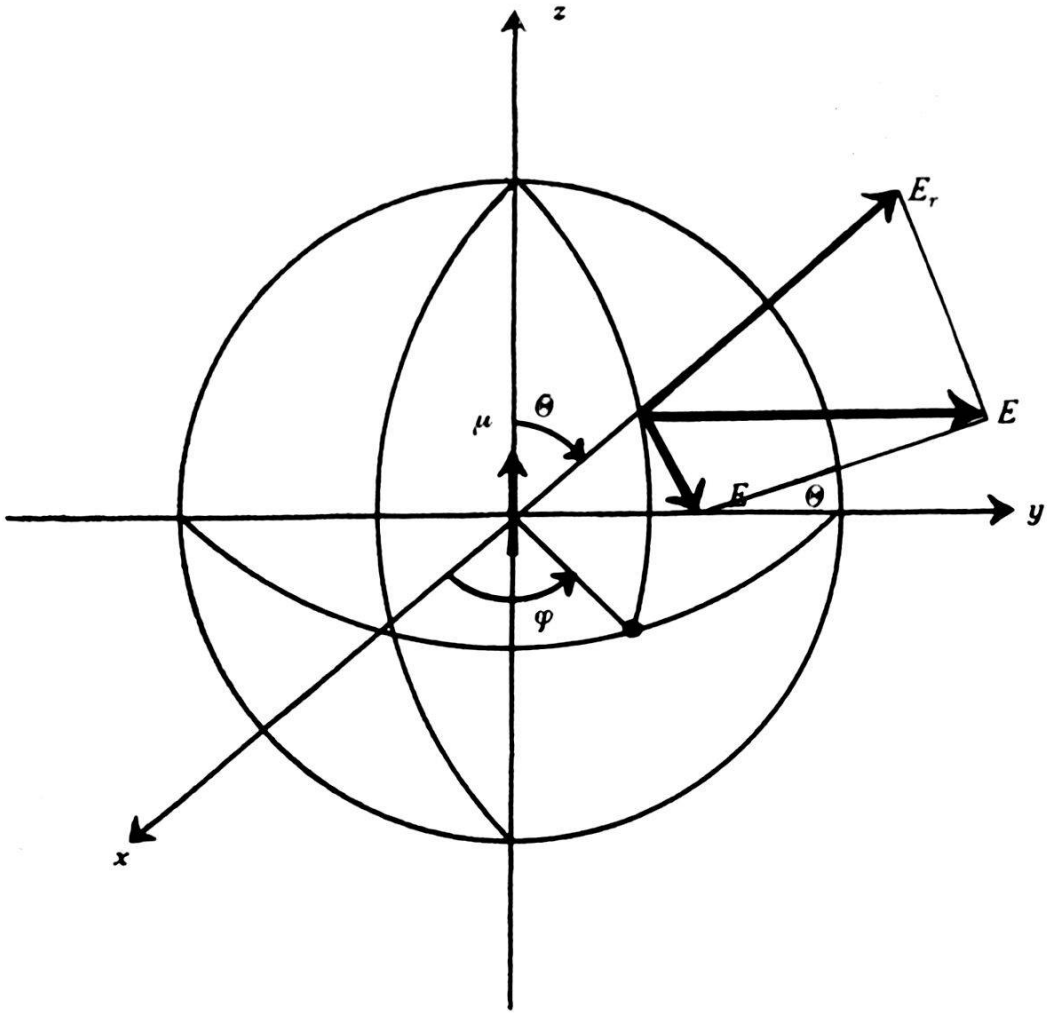

Fig. 1.

l'énergie d'orientation et kT l'énergie d'agitation thermique. En prenant $\mu = 2 \times 10^{-18}$, on trouve pour E à une distance de $6{,}10^{-8}$ cm. une valeur d'environ 10^4 (u.e.s). Si l'on prend $T = 300^0$ et $\alpha_1 - \alpha_2 = 10^{-23}$, on trouve

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2\,kT} E^2 \sim \frac{1}{82}$$

ce qui montre que, malgré le champ E considérable ($3{,}10^6$ volt/cm.)

les molécules du solvant ne seront pas fixement orientées puisque leur énergie d'agitation thermique est environ 82 fois plus grande que l'énergie d'orientation dans le champ. Cependant ces molécules pourront être suffisamment dirigées pour que leurs propriétés anisotropiques se fassent sentir.

Supposons maintenant le dipole placé à l'origine d'un système de coordonnées et dirigé suivant z (figure 1).

Calculons E et ses cosinus directeurs $\alpha_E \beta_E \gamma_E$. En un point dont les coordonnées polaires sphériques sont r, Θ, φ, le potentiel V dû au dipole est

$$V = \frac{\mu \cos \Theta}{r^2}$$

et par conséquent

$$E_r = \frac{2\,\mu \cos \Theta}{r^3} \quad \text{et} \quad E_\Theta = \frac{\mu \sin \Theta}{r^3}\,.$$

On a donc

$$E = \sqrt{E_r^2 + E_\Theta^2} = \frac{\mu}{r^3}\sqrt{3 \cos^2 \Theta + 1}\,. \tag{6}$$

Les cosinus directeurs de E_r et E_Θ étant respectivement

$$\begin{aligned} &\sin \Theta \cos \varphi, \sin \Theta \sin \varphi, \\ &\cos \Theta, \cos \Theta \cos \varphi, \\ &\cos \Theta \sin \varphi, -\sin \Theta \end{aligned}$$

on trouve facilement pour les cosinus directeurs de E

$$\alpha_E = \cos \varphi \frac{3 \cos \Theta \sin \Theta}{\sqrt{3 \cos^2 \Theta + 1}}\,, \quad \beta_E = \sin \varphi \frac{3 \cos \Theta \sin \Theta}{\sqrt{3 \cos^2 \Theta + 1}}\,,$$

$$\gamma_E = \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{\sqrt{3 \cos^2 \Theta + 1}}\,. \tag{7}$$

Les molécules placées en r, Θ, φ sont polarisées et orientées par le champ E. Par raison de symétrie, le moment résultant de toutes ces molécules[1]) sera dirigé selon E. Calculons ce moment moyen $\overline{m}$ par molécule.

---

[1]) En réalité, il n'y a pas plusieurs molécules placées en r, Θ, φ et la moyenne que nous calculons est une moyenne pour chacune des molécules placées en r, Θ, φ pour chacun des dipoles de la solution.

Pour une molécule dont l'axe α, fait avec E un angle ϑ, le moment induit $\overline{m}$ projeté sur le champ inducteur a pour valeur

$$m = \alpha_1 E \cos^2 \vartheta + \alpha_2 E \sin^2 \vartheta = E\,[\alpha_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) \cos^2 \vartheta]\,.$$

D'autre part, la distribution des molécules suivant ϑ est donnée par (5). On a donc

$$\overline{m} = E \frac{\int_0^\pi [\alpha_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) \cos^2 \vartheta]\, e^{\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2\,kT} E^2 \cos^2 \vartheta} \sin \vartheta \, d\vartheta}{\int_0^\pi e^{\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2\,kT} E^2 \cos^2 \vartheta} \sin \vartheta \, d\vartheta}$$

ou, en effectuant les calculs

$$\overline{m} = E \left[\frac{\alpha_1 + 2\,\alpha_2}{3} + \frac{4}{45} \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{2\,kT} E^2 \right]. \tag{8}$$

Le premier terme de la parenthèse correspond à la déformation moyenne α des molécules non orientées, tandis que le second constitue la correction à apporter à cette première valeur du fait de l'orientation.

Calculons maintenant la résultante μ' des moments induits dans toutes les molécules entourant le dipole μ. Par raison de symétrie ce moment total sera dans la direction de μ. Il suffira donc de calculer la somme des projections des $\overline{m}$ pour toutes les molécules. On a donc

$$\mu' = n \int \overline{m}\, \gamma_E\, 2\,\pi r^2 \sin \Theta \, d\Theta \, dr$$

n étant le nombre de molécules du solvant contenues dans l'unité de volume du solvant pur.

L'intégration s'étendra à tout le volume v entourant le dipole que nous supposerons être au centre d'une molécule polaire sphérique de rayon a. Pour effectuer l'intégration, il faut remplacer $\overline{m}$ par sa valeur (8), E par (6) et γ_E par (7). On obtient

$$\mu' = \frac{16\,\pi\, n}{675} \frac{\mu^3}{a^6} \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{kT}\,. \tag{9}$$

Ce moment résultant n'est pas négligeable par rapport à μ. On a en effet

$$\frac{\mu'}{\mu} = \frac{16\,\pi n}{675} \frac{\mu^2}{a^6} \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{kT} \sim 0{,}01$$

avec $(\alpha_1 - \alpha_2) = 10^{-23}\,\mathrm{cm}^3$ $\quad n = 6.15\;10^{21}$ $\quad a = 2.5\;10^{-8}$ cm. $T = 300^0$ et $\mu = 1.5\;10^{-18}$ (u.e.s).

On voit donc que le moment induit par le dipole dans le milieu avoisinant n'est pas négligeable et que si, dans les mesures du moment, on ne tient pas compte de cet effet, des erreurs de l'ordre de 1% peuvent venir fausser les résultats.

3. Moment induit par un champ extérieur dans les molécules orientées par le dipole.

Nous supposerons le champ extérieur F suffisamment petit pour qu'on n'ait pas à tenir compte de l'orientation (des molé-

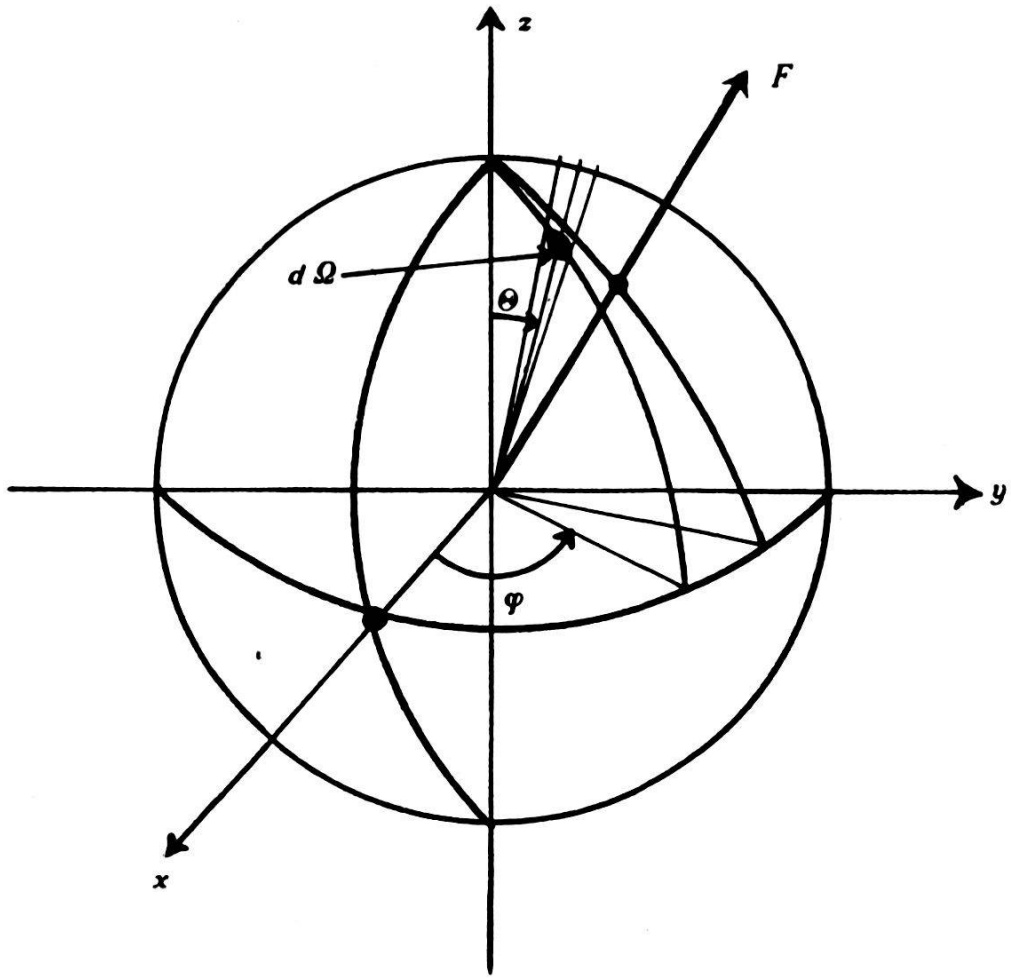

Fig. 2.

cules anisotropes) qu'il pourrait produire. Soient $\alpha'_F\, \beta'_F\, \gamma'_F$ les cosinus directeurs d'un champ extérieur constant d'intensité F, dans un système de coordonnées dont E (champ du dipole) forme l'axe z (fig. 2).

Les cosinus directeurs d'un angle solide $d\Omega$ sont alors

$$\sin\vartheta \cos\varphi \quad \sin\vartheta \sin\varphi \quad \cos\vartheta\,.$$

Le moment induit dans les molécules dont l'axe α_1 est contenu dans $d\Omega$ est

$$\alpha_1 F \cos(\alpha_1, F) \quad \text{dans la direction } \alpha_1$$

et

$$\alpha_2 F \sin(\alpha_1, F) \quad \text{dans une direction perpendiculaire à } \alpha_1$$

et contenue dans le plan formé par F et α_1.

D'autre part

$$\cos(\alpha_1, F) = \alpha'_F \sin\vartheta \cos\varphi + \beta'_F \sin\vartheta \sin\varphi + \gamma'_F \cos\vartheta$$

Projetons ces deux moments sur les axes de coordonnées. On trouve

$$m_x = \alpha_1 F \cos(\alpha_1, F) \sin\vartheta \cos\varphi + \alpha_2 F \sin(\alpha_1, F) \cos(\alpha_2, x)$$
$$m_y = \alpha_1 F \cos(\alpha_1, F) \sin\vartheta \sin\varphi + \alpha_2 F \sin(\alpha_1, F) \cos(\alpha_2, y)$$
$$m_z = \alpha_1 F \cos(\alpha_1, F) \cos\vartheta + \alpha_2 F \sin(\alpha_1, F) \cos(\alpha_2, z) .$$

On trouve facilement pour les cosinus directeurs de la direction perpendiculaire à α_1 et contenue dans le plan formé par F et α_1, les valeurs

$$\cos(\alpha_2, x) = \frac{\alpha'_F - \sin\vartheta \cos\varphi \cos(\alpha_1, F)}{\sin(\alpha_1, F)}$$

$$\cos(\alpha_2, y) = \frac{\beta'_F - \sin\vartheta \sin\varphi \cos(\alpha_1, F)}{\sin(\alpha_1, F)}$$

$$\cos(\alpha_2, z) = \frac{\gamma'_F - \cos\vartheta \cos(\alpha_1, F)}{\sin(\alpha_1, F)}$$

Calculons maintenant la moyenne de ces composantes m_x, m_y, m_z pour toutes les orientations possibles de la molécule autour de E données par (5). On a alors

$$m_x = F \frac{\int [\alpha_2 \alpha'_F + (\alpha_1 - \alpha_2) \cos(\alpha_1, F) \sin\vartheta \cos\varphi] e^{\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2kT} E^2 \cos^2\vartheta} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}{\int e^{\frac{\alpha_2 - \alpha_2}{2kT} E^2 \cos^2\vartheta} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}$$

et deux expressions semblables pour $\overline{m}_y$ et $\overline{m}_z$. On obtient donc finalement

$$\overline{m}_x = F\alpha'_F\left[\frac{\alpha_1 + 2\,\alpha_2}{3} - \frac{1}{45}\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{kT}E^2\right]$$

$$\overline{m}_y = F\beta'_F\left[\frac{\alpha_1 + 2\,\alpha_2}{3} - \frac{1}{45}\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{kT}E^2\right]$$

$$\overline{m}_z = F\gamma'_F\left[\frac{\alpha_1 + 2\,\alpha_2}{3} - \frac{1}{45}\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{kT}E^2\right] + F\gamma'_F\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{15\,kT}E^2.$$

On voit que le vecteur $\overline{m}$ peut se décomposer en deux vecteurs: $\overline{m}_F$ dans la direction de F

$$\overline{m}_F = F\left[\frac{\alpha_1 + 2\,\alpha_2}{3} - \frac{1}{45}\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{kT}E^2\right] \tag{10}$$

et un autre vecteur $\overline{m}_E$ dans la direction de E

$$\overline{m}_E = F\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{15\,kT}\cos(F, E)\,E^2 \tag{11}$$

où l'on a posé

$$\gamma'_F = \cos(F, E)$$

Calculons alors la somme M_F des moments $\overline{m}_F$ pour toutes les molécules entourant le dipole, c'est-à-dire les molécules comprises entre la sphère de rayon a et une autre sphère de rayon b. On a

$$M_F = Fn\int\left[\frac{\alpha_1 + 2\,\alpha_2}{3} - \frac{1}{45}\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{kT}\frac{\mu^2}{r^6}(3\cos^2\Theta + 1)\right]r^2\sin\Theta\,d\Theta\,d\varphi\,dr$$

ce qui donne

$$M_F = Fn\left[\frac{\alpha_1 + 2\,\alpha_2}{3}\frac{4\pi}{3}(b^3 - a^3) - \frac{8\pi}{135}\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{kT}\mu^2\frac{b^3 - a^3}{a^3 b^3}\right].$$

Le premier terme de la parenthèse correspond au moment induit par le champ F dans $\frac{4\pi}{3}(b^3 - a^3)n$ molécules désorientées. Le second terme seul correspond à l'effet d'orientation du dipole. Si $b \gg a$, on a pour ce second moment

$$M'_F = -Fn\frac{8\pi}{135}\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{kT}\frac{\mu^2}{a^3}. \tag{12}$$

Pour calculer la somme des moments (11), M_E, il faut tenir compte

du fait qu'ils sont dirigés selon E, donc variables en direction. On aura donc

$$M_{Ex} = F n \int \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{15\, k T} \cos(F, E)\, \alpha_E \frac{\mu^2}{r^6} (3 \cos^2 \Theta + 1)\, r^2 \sin \Theta\, d\Theta\, d\varphi\, dr$$

et deux expressions semblables pour M_{Ey} et M_{Ez}, où

$$\cos(F, E) = \alpha_F \alpha_E + \beta_F \beta_E + \gamma_F \gamma_E$$

et les $\alpha_E \beta_E \gamma_E$ sont donnés par (7). On trouve, en effectuant l'intégration

$$M_{Ex} = F n \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{75\, k T} \mu^2 \alpha_F \frac{4\pi}{a^3}$$

$$M_{Ey} = F n \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{75\, k T} \mu^2 \beta_F \frac{4\pi}{a^3}$$

$$M_{Ez} = F n \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{75\, k T} \mu^2 \gamma_F \frac{4\pi}{a^3} + F n \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{75\, k T} \gamma_F \frac{1}{3} \mu^2 \frac{4\pi}{a^3}.$$

On voit ici encore que ce vecteur M_E est composé d'un vecteur M_E'

$$M_E' = F n \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{75\, k T} \mu^2 \frac{4\pi}{a^3} \tag{13}$$

dirigé le long de F et d'un autre vecteur

$$F n \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{75\, k T} \mu^2 \gamma_F \frac{1}{3} \frac{4\pi}{a^3} \tag{14}$$

dirigé dans la direction de μ.

Il faut encore tenir compte de ce que les dipoles μ ne sont pas fixement orientés par le champ F, mais qu'ils sont distribués autour de F suivant la loi

$$dN = A e^{\frac{\mu F}{kT} \gamma_F} d\Omega$$

où dN est le nombre de dipoles contenus dans un angle solide $d\Omega$ faisant avec F un angle dont le cosinus est γ_F. Donc la moyenne de la projection de ce vecteur sur F pour toutes les orientations possible des dipoles sera

$$M_E'' = \frac{\int F n \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{225\, k T} \mu^2 \gamma_F^2 \frac{4\pi}{a^3} e^{\frac{\mu F}{kT} \gamma_F} d\Omega}{\int e^{\frac{\mu F}{kT} \gamma_F} d\Omega}$$

ou finalement

$$M''_E = Fn \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{225\, k\, T} \mu^2 \frac{4\pi}{a^3} \frac{1}{3} + Fn \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{225\, k\, T} \mu^2 \frac{4\pi}{a^3} \frac{2}{45} \left(\frac{\mu F}{k\, T}\right)^2. \tag{15}$$

Le second terme de cette expression seul nous intéresse puisqu'il résulte d'une orientation des moments μ par le champ électrique F. Effectivement, la somme des moments (12), (13) et (15) redonne bien ce dernier terme. Seule l'organisation produite par le champ F donne un effet. Tout se passe donc comme si la déformabilité des molécules polaires s'était augmentée d'un terme γ' donén par

$$\gamma' = \frac{M'_F + M'_E + M''_E}{F} = n \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{225\, k\, T} \mu^2 \frac{4\pi}{a^3} \frac{2}{45} \left(\frac{\mu F}{k\, T}\right)^2.$$

Cette déformabilité additionnelle a une valeur approximative de $10^{-35} F^2$ (avec les nombres donnés plus haut). Elle est donc absolument négligeable.

4. Effets d'orientation par des molécules polaires non sphériques.

La supposition, plaçant les dipoles au centre d'une molécule sphérique, qui nous a servi de base jusqu'ici est loin d'être réalisée en pratique. En effet, les molécules doivent être fortement dissymétriques pour posséder un moment électrique permanent. Nous allons donc répéter les calculs ci-dessus pour une molécule ayant la forme d'un cône terminé à la base par une surface sphérique de rayon b et au sommet par une calotte sphérique d'ouverture Θ et de rayon a (fig. 3).

Le dipole μ sera placé au centre de la sphère de rayon a. On trouve alors que le moment résultant induit dans les molécules avoisinantes est dans la direction de μ et a la valeur

$$\mu'' = -\frac{2\, n}{675} \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{k\, T} \mu^3 \pi \left[(9 \cos^5 \Theta - 5 \cos \Theta - 4) \frac{b^6 - a^6}{a^6\, b^6} - \frac{8}{b^6}\right]$$
$$+ n \frac{\alpha_1 + 2\, \alpha_2}{3} 2\, \pi \log \frac{b}{a} \mu \cos \Theta \sin^2 \Theta\,. \tag{16}$$

Le premier terme de cette expression est la généralisation de (9); il est du même ordre de grandeur $\left(\frac{\mu}{100}\right)$ et provient donc, lui aussi, de l'anisotropie des molécules. Le second terme est dû à la polarisation (et non plus à l'orientation) des molécules avoisi-

nantes, car il existe même si $\alpha_1 = \alpha_2$. Si l'on pose $b = 3\,a$, on trouve que si $\Theta = 120^0$ $\mu'' = 0{,}22\ 10^{-18}$. C'est là un moment considérable (15% de μ) qui pourrait produire une erreur non négligeable sur la mesure de μ.

Il est facile de voir que ce moment additionnel μ'' mesure en quelque sorte la déviation de la molécule polaire d'une forme

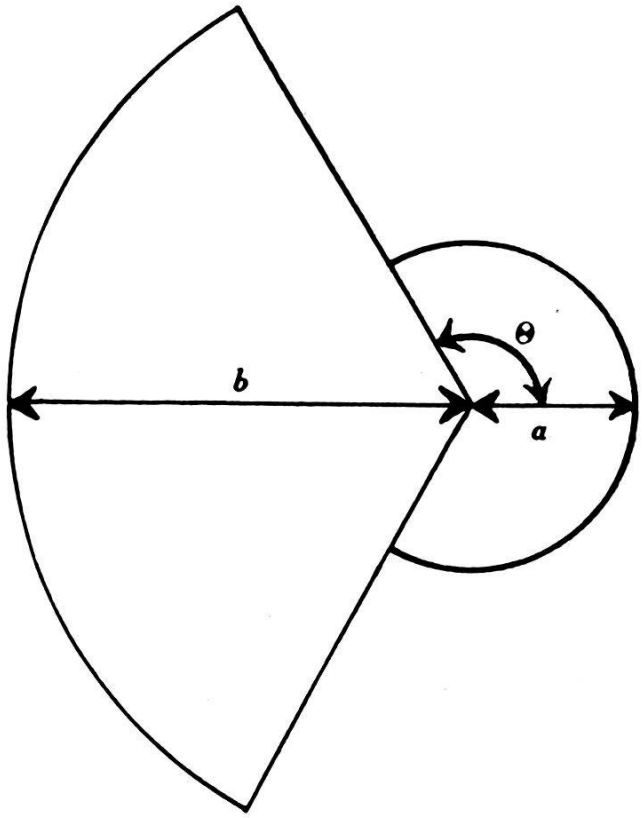

Fig. 3.

sphérique. On trouve en effet que, pour une molécule sphérique, même si le dipole μ n'est pas placé au centre de la molécule mais en un endroit quelconque de celle-ci, sa direction étant celle du rayon de la sphère, la partie de polarisation du moment μ'' est nulle.

Table II.

Solvant	P	P-P$_0$	A	B		
				c = 60	c = 70	c = 100
Sulfure de carbone . . .	76	46	0,267	– 0,84	– 1,28	– 2,02
Tétrachloréthylène	79,5	49,5	0,179	– 0,98	– 1,63	– 2,82
Tétrachlorure de carbone .	82	52	0,205	– 0,64	– 1,25	– 2,34
Benzène	82	52	0,219	– 0,61	– 1,17	– 2,20
Cyclohexane	83	53	0,192	– 0,61	– 1,27	– 2,44
Hexane	86,5	56,5	0,173	– 0,34	– 1,12	– 2,52

On peut du reste comparer les résultats prévus par (16) avec les mesures de MÜLLER[1]). Nous laisserons de côté parmi ceux-ci la décaline dont nous n'avons pas pu trouver l'indice de réfraction. On trouve dans la première colonne de la table II les polarisation P du chlorobenzène dans différents solvants.

On trouvera dans la première colonne de la table II la polarisation totale

$$P = \frac{4\pi}{3} N\gamma + \frac{4\pi}{3} N(\mu + \mu') \frac{\mu}{3kT}$$

$$= P_0 + \frac{4\pi}{3} N(\mu + \mu') \frac{\mu}{3kT}$$

mesurée par MÜLLER. La seconde colonne contient $P - P_0$ (nous avons pris la valeur 30 cm³ pour P_0 qu'on connait par des mesures d'indice de réfraction). La troisième colonne contient les valeurs de

$$n\pi \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} = A$$

qui interviennent dans la formule (16). Nous avons calculé celles-ci par

$$\frac{3}{4} \frac{r^2 - 1}{r^2 + 2} = n\pi \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3}$$

où r est l'indice de réfraction. Les trois dernières colonnes contiennent les valeurs de

$$B = 2 \log \frac{b}{a} \cos \Theta \sin^2 \Theta$$

calculées par

$$B = \frac{\frac{P - P_0}{c} - 1}{A}$$

qu'on obtient de (16) en posant

$$C = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} .$$

Pour calculer B, nous avons posé $C = 60, 70, 100$. On voit que pour $C = 70$ les valeurs de B sont approximativement constantes (sauf pour le tétrachloréthylène qui semble avoir des propriétés spéciales).

---

[1]) MÜLLER, loc. cit.

Avec cette valeur de C, on obtient

$$\mu = 1{,}8\ 10^{-18}.$$

Cette valeur diffère considérablement de $1{,}55\ 10^{-18}$ qui est la valeur acceptée pour le chlorobenzène. Cette grande différence peut être due à la forme particulière de la molécule que nous avons supposée et qui ne rappelle que très vaguement la forme connue de la molécule de chlorobenzène.

D'autre part, en prenant $-1{,}20$ pour B, on obtient $\frac{b}{a} = 5$ en faisant $\Theta = 120^0$.

Ces résultats sont évidemment très approximatifs car nous n'avons pas tenu compte de la diminution de l'intensité du champ du dipole due à la présence du diélectrique; en plus nous avons traité ce diélectrique comme un milieu continu alors que la forme de ses molécules doit avoir une influence importante.

Institut de Physique, Université de Genève.