

Propriétés diélectriques des mélanges

par Régis DAVID
Université Pierre et Marie Curie, Paris VI

et François HENRY
CNRS, 94320 Thiais

Connaissant les paramètres diélectriques de deux corps purs et leur titre volumique dans un mélange, peut-on calculer les paramètres diélectriques du mélange ? Telle est la question à laquelle nous allons tenter de répondre.

Nous allons exposer de façon aussi simple que possible les principales lois de mélange dans le cas de la permittivité diélectrique et nous étendrons ces lois à d'autres grandeurs (indice de réfraction, viscosité).

Certaines lois ont une base physique (lois de Wiener, Maxwell - Wagner, Bruggeman - Hanaï) tandis que d'autres sont tout purement phénoménologiques (Loi de Looyenga). Suivant les cas, l'une ou l'autre de ces lois est plus proche des valeurs expérimentales. En règle générale, pour les mélanges dilués, les lois de Wiener ou de Maxwell - Wagner sont suffisantes ; pour les mélanges plus concentrés où il faut tenir compte des interactions, la loi de Bruggeman - Hanaï est plus appropriée.

Nous n'exposerons que quatre lois (qui peuvent être démontrées à titre d'exercice en Mathématiques Spéciales) choisies parmi les plus utilisées ; notre but est en définitive de montrer leur extension possible à d'autres grandeurs que la permittivité et de faire comprendre quelques applications plus ou moins bien connues et pourtant très utilisées.

Le lecteur qui souhaite approfondir ce domaine de la physique pourra lire avec profit les références citées à la fin de l'article [1], [2], [3].

THÉORIE DE WIENER

Wiener modélise un milieu hétérogène par un ensemble de condensateurs en série ou en parallèle.

Notons respectivement ε_p , ε , ε_m et ϕ les permittivités de la phase dispersée (particules), de la phase continue, du mélange et le titre volumique de la phase dispersée.

On distingue deux cas limites :

– condensateurs en parallèle : $\frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{\phi}{\varepsilon_p} + \frac{1-\phi}{\varepsilon}$,

– condensateurs en série : $\varepsilon_m = \phi \varepsilon_p + (1-\phi) \varepsilon$.

Ces deux cas limites peuvent être inclus dans la formule :

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m + K \varepsilon} = \phi \frac{\varepsilon_p - \varepsilon}{\varepsilon_p + K \varepsilon}$$

K étant un paramètre qui varie entre zéro et l'infini ; en donnant respectivement à K les valeurs 0 et 1, on retrouve les formules limites précédentes .

Les formules de Wiener ne sont valables que pour les mélanges très dilués car elles ne tiennent pas compte des interactions entre la phase continue et la phase dispersée.

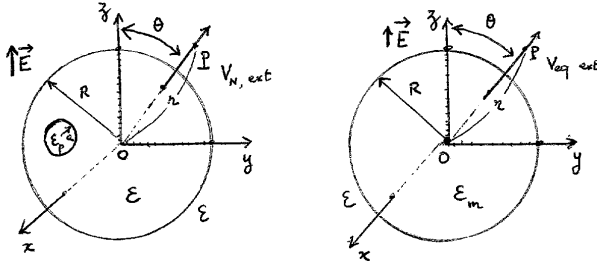
THÉORIE DE MAXWELL - WAGNER

A) Cas de sphères homogènes

Dans cette théorie, on remplace un ensemble de N sphères diélectriques de rayon $\underline{a}$ et de permittivité ε_p , plongées dans un continuum de permittivité ε (l'ensemble étant situé à l'intérieur d'une sphère de rayon R), par une sphère diélectrique unique de rayon R et de permittivité ε_m .

L'équivalence des deux systèmes est établie en postulant qu'au point P extérieur, les potentiels sont les mêmes lorsqu'ils sont produits par l'un ou l'autre système centré au même point, en présence du champ polarisant $\vec{E}$.

a) Toutes les sphères sont identiques



Considérons N sphères de rayons a à l'intérieur d'une sphère de rayon R et supposons que, pour un point P extérieur, de coordonnées sphériques r, θ, ϕ cette distribution de petites sphères soit équivalente à une sphère homogène, de rayon R et de permittivité ϵ_m . Nous supposerons connu le calcul du moment dipolaire d'une sphère (sinon se reporter à de bons ouvrages actuels [4]).

Le potentiel dû à une seule des petites sphères repérée par l'indice i est, au point P :

$$V_{1, \text{ ext}} = -E_z + E \frac{\epsilon_p - \epsilon}{\epsilon_p + 2\epsilon} \frac{a^3}{r^2} \cos \theta \quad (1)$$

Pour N sphères, les potentiels s'ajoutent (théorème de superposition), le potentiel en P est donc :

$$V_{N, \text{ ext}} = -E_z + E \frac{\epsilon_p - \epsilon}{\epsilon_p + 2\epsilon} N \frac{a^3}{r^2} \cos \theta \quad (2)$$

On peut remplacer $\sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^2}$ par $\frac{N}{r^2}$ à cause de la symétrie du

problème et de l'homogénéité de la solution ; ceci est d'autant plus exact que le point P est éloigné du point O . L'additivité impose seulement que les interactions entre les sphères diélectriques soient négligeables ce qui est le cas des mélanges dilués (par exemple les solutions à faible concentration).

Le potentiel créé au même point par la sphère de rayon R et de permittivité ϵ_m est :

$$V_{eq, ext} = -E_z + E \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon} \frac{R^3}{r^2} \cos \theta \quad (3)$$

Le titre volumique est :

$$\phi = \frac{\text{Volume total des } N \text{ particules}}{\text{Volume de la sphère de rayon } R} = \frac{\frac{4\pi}{3} a^3 N}{\frac{4\pi}{3} R^3} = \frac{a^3 N}{R^3} \quad (4)$$

En identifiant (2) et (3) et tenant compte de (4), on obtient :

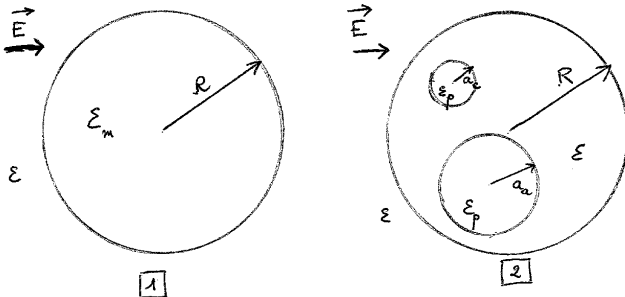
$$\frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon} = \frac{\epsilon_p - \epsilon}{\epsilon_p + 2\epsilon} \phi \quad \text{ou} \quad \epsilon_m = \epsilon \frac{2\epsilon + \epsilon_p - 2\phi(\epsilon - \epsilon_p)}{2\epsilon + \epsilon_p - \phi(\epsilon - \epsilon_p)}$$

C'est la formule de Maxwell. (Cette formule n'est valable que pour les solutions très diluées car elle ne tient pas compte des interactions).

b) Les sphères constituent deux populations

La formule précédente est valable pour un ensemble de sphères de rayon a ; elle peut-être étendue à deux (ou à un ensemble) populations de sphères de rayons différents mais à condition de prendre pour ϕ une valeur égale au titre volumique équivalent aux deux (ou à l'ensemble des) populations.

Prenons par exemple pour milieu diélectrique une solution ionique aqueuse et considérons une sphère de rayon R qui contient à la fois des anions et des cations sphériques de rayons respectifs a_a et a_c en nombres respectifs N_a et N_c de façon que l'électroneutralité de la solution soit respectée.



La sphère (1) «équivalente» au système a pour polarisation (4)

$$P' = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot 3 \epsilon_0 \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2 \epsilon} E \quad (\epsilon_0 \text{ est la permittivité du vide}).$$

La polarisation totale, due aux anions et aux cations est la somme des contributions anionique et cationique. En postulant l'additivité des polarisations (absence d'interactions, donc faibles concentrations), il vient $P_{\text{totale}} = N_a P_a + N_c P_c$

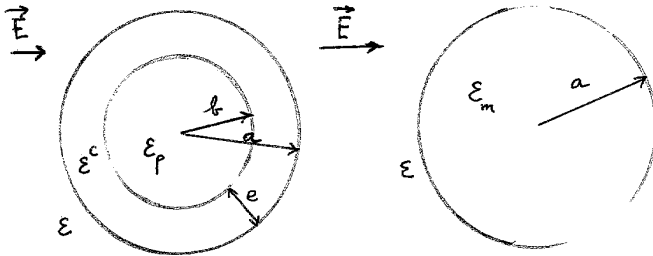
$$P_{\text{totale}} = P_a + P_c = \frac{4}{3} \pi (a_a^3 + a_c^3) \cdot \frac{3 \epsilon_0 (\epsilon_p - \epsilon)}{\epsilon_p + 2 \epsilon} E$$

et en identifiant P_{totale} à P , on obtient :

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2 \epsilon} = \frac{\epsilon_p - \epsilon}{\epsilon_p + 2 \epsilon} \frac{N_a a_a^3 + N_c a_c^3}{R^3} = \frac{\epsilon_p - \epsilon}{\epsilon_p + 2 \epsilon} \phi$$

ϕ étant le titre volumique des ions « secs » (ou cristallographiques), c'est à dire non hydratés, dans la solution.

B) Cas de sphères concentriques



On considère par exemple des ions de rayons b et de permittivité ϵ_p , entourés d'une couche d'hydratation de permittivité ϵ^c plongeant dans un milieu de permittivité ϵ (solvant non perturbé).

Pour établir l'équivalence des deux systèmes, on assimile ces ions hydratés à une sphère de rayons a et de permittivité ϵ_m et on exprime l'identité des effets de polarisation en un point extérieur donné :

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2 \epsilon} = \frac{\epsilon_p - \epsilon^c}{\epsilon_p + 2 \epsilon^c} \phi$$

avec $\phi = \left(\frac{b}{a}\right)^3 = \left(\frac{b}{b+e}\right)^3$, ϕ étant le titre volumique de l'ion sec dans l'ion hydraté et e l'épaisseur de la couche d'hydratation.

THÉORIE DE BRUGGEMAN - HANAÏ

Hanaï considère une suite de n états obtenus progressivement, en ajoutant à chaque fois, à un volume initial V_0 de phase continue (solvant au départ et solution de plus en plus concentrée ensuite) un volume infinitésimal dV_p de phase dispersée pour passer de l'état i à l'état $i + 1$.

Hanaï postule en outre qu'entre deux états infiniment voisins la formule de Maxwell - Wagner s'applique ; ainsi, la méthode de Hanaï tient compte (dans son principe) de l'interaction entre particules.

Lorsqu'on passe de l'état i , où $\phi'_i = \frac{V_p}{V}$ à l'état $i + 1$ où $\phi'_{i+1} = \frac{V_p + dV_p}{V + dV_p}$, le titre volumique de la phase dispersée varie de :

$$d\phi' = \phi'_{i+1} - \phi'_i = \frac{V_p + dV_p}{V + dV_p} - \frac{V_p}{V} = \frac{dV_p}{V + dV_p} \left(1 - \frac{V_p}{V}\right) = \frac{dV_p}{V + dV_p} (1 - \phi') \quad (1)$$

$\frac{dV_p}{V + dV_p} = \phi$ (2) représente le titre volumique du rajout de phase

dispersée. La comparaison de (1) et (2) conduit à $\phi = \frac{d\phi'}{1 - \phi'}$ (3)

Appliquons la formule de Maxwell - Wagner entre les états i et $i + 1$. Avant le rajout, la permittivité de la solution était ϵ^* ; après, elle devient $\epsilon^* + d\epsilon^*$ donc :

$$\frac{(\epsilon^* + d\epsilon^*) - \epsilon^*}{(\epsilon^* + d\epsilon^*) + 2\epsilon^*} = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon^*}{\epsilon_p + 2\epsilon^*} \phi \quad (4)$$

ϵ_p étant la permittivité de la phase dispersée.

La formule (4) se simplifie en : $\frac{d\varepsilon^*}{3\varepsilon^*} = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon^*}{\varepsilon_p^* + 2\varepsilon^*} \phi$

Soit en remplaçant ϕ par son expression (3)

$$\frac{\varepsilon_p^* + 2\varepsilon^*}{3\varepsilon^*(\varepsilon_p^* - \varepsilon^*)} d\varepsilon^* = \frac{d\phi'}{1 - \phi'}$$

Le premier membre doit être intégré entre la valeur de ε^* pour le solvant et la valeur ε_m^* pour la solution et corrélativement le second membre doit être intégré entre 0 et ϕ .

$$\int \frac{\varepsilon_p^* + 2\varepsilon^*}{3\varepsilon^*(\varepsilon_p^* - \varepsilon^*)} d\varepsilon^* = \int \frac{d\varepsilon^*}{\varepsilon_p^* - \varepsilon^*} + \frac{1}{3} \int \frac{d\varepsilon^*}{\varepsilon^*} = \text{Log} \left(\frac{\varepsilon_m^* - \varepsilon_p^*}{\varepsilon^* - \varepsilon_p^*} \right) + \frac{1}{3} \text{Log} \left(\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_m^*} \right) \quad (5)$$

$$\int \frac{d\phi'}{1 - \phi'} = \text{Log} (1 - \phi) \quad (6)$$

En égalant (5) et (6), on obtient :

$$\left(\frac{\varepsilon_m^* - \varepsilon_p^*}{\varepsilon^* - \varepsilon_p^*} \right) \left(\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_m^*} \right)^{1/3} = 1 - \phi$$

C'est la formule de Bruggeman - Hanaï.

Remarque : Certains ont critiqué cette formule en invoquant qu'à forte concentration, il devait exister un facteur de remplissage liante $\frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74$ pour des particules sphériques identiques. Cette critique n'est pas fondée car l'établissement de la formule de Hanaï n'implique pas la monodispersité de la phase rajoutée, par exemple dans le cas d'une solution ionique, les anions et les cations n'ont pas le même rayon.

La formule de Bruggeman - Hanaï qui prend en compte (de par son établissement) les interactions peut être utilisée pour des solutions assez concentrées ou plus généralement des mélanges dont le titre volumique de l'un des constituants n'est plus négligeable devant les autres.

THÉORIE DE LOOYENGA

Les théories précédentes reposent sur des bases physiques ; on exprime l'équivalence de deux systèmes en écrivant qu'ils produisent le même potentiel en un point situé à la même distance de chacun des systèmes.

Il existe aussi des théories phénoménologiques exprimées par des formules mathématiques.

Nous n'exposerons que la théorie de Looyenga qui conduit en général à des résultats en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux.

On considère une solution (ou une suspension) comme un mélange composé de deux phases de permittivités respectives $\epsilon - \Delta\epsilon$ et $\epsilon + \Delta\epsilon$ dont les titres volumiques sont v' et $1 - v'$

$$\text{On écrira donc } \phi(\epsilon) = v' \phi(\epsilon - \Delta\epsilon) + (1 - v') \phi(\epsilon + \Delta\epsilon) \quad (1)$$

En développant en série de Taylor (limitée au second ordre), on a :

$$\phi(\epsilon \pm \Delta\epsilon) = \phi \pm \frac{d\phi}{d\epsilon} \Delta\epsilon + \frac{1}{2} \frac{d^2\phi}{d\epsilon^2} (\Delta\epsilon)^2$$

En reportant ce développement dans (1) on peut exprimer v' en fonction des dérivées 1^{er} et 2nd de ϕ par rapport à ϵ :

$$v' = \frac{\frac{1}{2} \frac{d^2\phi}{d\epsilon^2} \Delta\epsilon + \frac{d\phi}{d\epsilon}}{2 \frac{d\phi}{d\epsilon}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \Delta\epsilon \frac{\frac{d^2\phi}{d\epsilon^2}}{\frac{d\phi}{d\epsilon}} \quad (2)$$

Par ailleurs la formule de Maxwell - Wagner s'écrit :

$$v' = \frac{\epsilon_p + 2\epsilon}{\epsilon_p - \epsilon} \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon_p}$$

En remplaçant ϵ par $\epsilon + \Delta\epsilon$ et ϵ_p par $\epsilon - \Delta\epsilon$ il vient, après un calcul simple :

$$v' = \frac{3\epsilon + \Delta\epsilon}{2(3\epsilon + 2\Delta\epsilon)} \quad (3)$$

où v' représente le titre volumique actuel de la phase dispersée.

En égalant (2) et (3), on a :

$$(3\varepsilon + 2\Delta\varepsilon) \frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2} + 2 \frac{d\phi}{d\varepsilon} = 0$$

Si $\Delta\varepsilon \ll \varepsilon$, on a :

$$3\varepsilon \frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2} + 2 \frac{d\phi}{d\varepsilon} = 0$$

qui, compte tenu des conditions aux limites, pour $\phi = 0$ $\varepsilon = \varepsilon$, pour $\phi = 1$ $\varepsilon = \varepsilon_p$,

donne

$$\varepsilon_m = \left[\varepsilon^{1/3} + \phi \left(\varepsilon_p^{1/3} - \varepsilon^{1/3} \right) \right]^3$$

C'est la formule de Looyenga ; elle est valable pour des solutions concentrées car elle tient compte des interactions.

EXTENSIONS POSSIBLES

a) Indice de réfraction : L'indice de réfraction d'une solution saline peu concentrée peut se calculer en utilisant la formule de Wiener dans laquelle on remplace la permittivité par le carré de l'indice de réfraction haute fréquence

$\varepsilon = \varepsilon_1 \phi_1 + \varepsilon_2 (1 - \phi_1)$ devient $n^2 = n_1^2 \phi_1 + n_2^2 (1 - \phi_1)$ n_1 et n_2 étant, par exemple, les indices de réfraction du NaCl et de l'eau et ϕ_1 le titre volumique de NaCl. L'introduction d'un sel dans l'eau (par dissolution) élève l'indice de réfraction.

Pour les solutions plus concentrées, par exemple les mélanges eau-alcool, il faudrait utiliser les lois de Haïna ou de Looyenga. Le résultat n'est qu'approximatif lorsqu'on utilise la loi de Wiener.

b) Viscosité : La permittivité se comporte comme la fluidité (inverse de la viscosité). Diverses analogies conduisent à remplacer ε par $(-\log \eta)$ où η est le coefficient de viscosité.

On trouve des lois de viscosité en général satisfaisantes ; il est ainsi possible de prévoir, à une température donnée, la viscosité d'un mélange d'huiles.

c) Conductibilité : L'introduction de charges minérales dans une matrice organique rend celle-ci conductrice de la chaleur et de l'électricité ; une telle propriété est utilisée dans la fabrication des pneus d'auto ou d'avion.

Un autre exemple, plus connu peut-être, est le cambouis utilisé pour évacuer la chaleur produite par frottement de pièces en mouvement rapide l'une par rapport à l'autre. Il existe un titre volumique minimal de graphite dans l'huile pour que le cambouis joue son rôle : on dit qu'on atteint le seuil de percolation.

Remarque : les lois de mélange diélectrique sont valables tant que le seuil de percolation n'est pas atteint, ce qui explique l'importance de la connaissance des propriétés diélectriques des mélanges.

Un mélange de fine poudre de cuivre et de graisse à vide permet, aux basses températures, d'avoir un bon contact thermique avec un cryostat.

Il est bien connu que certaines peintures (dites «laques à l'argent») utilisées pour faire des contacts électriques sont à peu près isolantes à l'état liquide mais deviennent conductrices après évaporation de la partie volatile du liant : la conduction est très bonne bien qu'il n'y ait pas continuité entre les grains ; ce phénomène relève aussi de la percolation qui fait actuellement l'objet d'études théoriques et expérimentales très importantes du fait de son intérêt pratique.

Nous espérons avoir persuadé le lecteur de l'intérêt des lois de mélange dont la connaissance est nécessaire pour comprendre un certain nombre d'applications qui tendent à se développer, citons :

- la fabrication de «matériaux nouveaux» (polymères chargés, polymères conducteurs, matériaux composites, etc.)
- la physicochimie des émulsions (qui vont depuis la mayonnaise alimentaire jusqu'à la récupération du pétrole en passant par les crèmes cosmétiques).

RÉFÉRENCES

- [1] L.H. VAN BEEK, Prog. Dielectr., 7, 69 (1977).
- [2] W.R. TINGA, J. Appl. Phys., 44, 3897 (1973).
- [3] C. GROSS et J.L. GREFFE, J. Chim. Phys., 76, 305 (1979).
- [4] ANNEQUIN ET BOUTIGNY, Électricité vol II, p. 294 (ed. Vuibert)
GIÉ et SARMANT, Électricité vol II, p 172 (ed. Baillères).