

Quelques considérations sur la théorie de la constante diélectrique statique

Autor(en): **Mandel, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **11 (1958)**

Heft 7: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738839>

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.

Quelques considérations sur la théorie de la constante diélectrique statique

par M. MANDEL

Faculté des Sciences, Université de Bruxelles.

On ne dispose pas encore à l'heure actuelle d'une théorie de la constante diélectrique qui soit à la fois rigoureuse et susceptible d'applications pratiques. Ceci tient entre autres au fait que la théorie statistique ne relie la constante diélectrique qu'à des grandeurs moléculaires *moyennes* et qu'il n'est pas facile de rattacher ces dernières à des paramètres intéressants par des relations simples. Il faut souvent avoir recours à des développements en série dont la convergence ne justifie pas toujours une limitation aux premiers termes. En effet, les forces électrostatiques qui déterminent l'interaction des dipôles sont à longue portée et peuvent entraîner des effets s'étendant sur l'ensemble des molécules et dépendant même de la forme de l'échantillon considéré. Ces développements en série nécessitent la connaissance explicite des fonctions de distribution moléculaires réduites d'ordre de plus en plus élevé, ce qui est particulièrement catastrophique dans le cas des liquides polaires. On peut dire que plus une théorie se voudra rigoureuse, plus son domaine d'application du point de vue pratique se rétrécira.

On est donc amené à recourir à des approximations assez sévères si l'on désire obtenir des résultats qui permettent effectivement d'obtenir des relations entre la constante diélectrique mesurable et les paramètres moléculaires les plus intéressants, tels que le moment dipolaire permanent ou la polarisabilité. C'est notamment le cas des théories de Debye [1], Onsager [2], Kirkwood [3] et Fröhlich [4] qui sont actuellement d'un emploi courant pour l'interprétation de la constante diélectrique des fluides polaires.

Il devient dès lors intéressant de confronter ces tentatives avec des théories plus rigoureuses, afin de vérifier dans quelle mesure les principes généraux qui se dégagent de ces dernières sont encore respectés dans les traitements simplifiés.

En collaboration avec P. Mazur (Leyde), nous avons élaboré récemment une théorie moléculaire de la polarisation diélectrique [5] basée sur

un nombre d'hypothèses de départ aussi petit que possible. En fait, celles-ci se réduisent uniquement d'une part à considérer un système de particules dont l'énergie potentielle peut être séparée en deux parties, l'une ne dépendant que des forces dipolaires, l'autre que des forces à courte portée, et, d'autre part, à négliger les effets de saturation. Pour des raisons de commodité, et sans pour cela introduire des simplifications de principes, la théorie a été limitée à des systèmes de polarisation uniforme constitués de particules sphériques, à dipôles ponctuels, de polarisabilité constante et scalaire. A part ces restrictions, le système peut être tout à fait quelconque.

On trouve dans ces conditions que la polarisation moyenne du système peut se diviser en deux termes dont l'un est indépendant du moment permanent (et correspond à l'expression que l'on obtient pour des molécules non polaires) et l'autre montre une interférence entre la polarisation d'orientation et la polarisation de déformation. (Cette interférence disparaît explicitement si l'on se limite à un système sphérique.) D'autre part, on voit également que pour évaluer rigoureusement les valeurs moyennes, il faut connaître toutes les fonctions de distribution réduites et que l'on ne peut nullement se limiter à la fonction de distribution paire. Cette dernière n'est suffisante que pour le cas tout à fait particulier d'un système composé de molécules polaires *non déformables*.

Il apparaît que le développement statistique de la théorie de Kirkwood et Fröhlich n'est valable que pour autant que l'on puisse négliger les fluctuations dans la valeur absolue du moment dipolaire en absence de champ, aussi bien en ce qui concerne le calcul du moment total que pour l'énergie potentielle du système. De plus, le remplacement d'une partie des particules par un milieu continu de constante diélectrique macroscopique définie, tel qu'il est nécessaire à la fois dans les théories de Kirkwood-Fröhlich et Onsager, exige encore d'autres approximations plus subtiles qui feront l'objet d'un travail ultérieur.

L'examen de l'expression statistique de la polarisation montre, d'autre part, une nouvelle possibilité de développer une théorie approchée. En effet, les moyennes qui y figurent peuvent s'effectuer en deux étapes séparées: d'abord sur toutes les orientations de tous les dipôles, ensuite sur les positions. Or le moment moyen d'une particule, pris sur toutes les orientations de tous les dipôles, peut se mettre sous la forme d'un produit d'une polarisabilité effective (qui tient compte de l'interférence entre polarisation d'orientation et de déformation) et d'un champ électrique local. La moyenne de ce produit sur toutes les positions des dipôles fournit l'expression exacte

pour la polarisation. Cette expression se simplifie considérablement si l'on néglige certaines corrélations entre les positions des particules et si l'on écrit donc la polarisation comme le produit de la moyenne de la polarisabilité effective sur toutes les positions des particules et un champ local moyen dû à tous les moments moyens. En effet, pour les gaz non polaires, elle conduit directement à la relation de Clausius-Mossotti, pour les gaz formés de dipôles non déformables à une expression dont la formule de Debye-Langevin constitue la première approximation. Il serait certainement intéressant de vérifier si l'approximation de l'absence de « fluctuations de translation », dont la validité se justifie en une certaine mesure pour les liquides, combinée à d'autres hypothèses dont le sens physique est simple, ne peut pas fournir une théorie maniable de la constante diélectrique des liquides polaires.

BIBLIOGRAPHIE

1. DEBYE, P., *Polar Molecules*. Dover, New-York.
 2. ONSAGER, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486 (1936).
BÖTTCHER, C. J. F., *Theory of Electric Polarization*. Elsevier, Amsterdam.
 3. KIRKWOOD, J. G., *J. Chem. Phys.*, 7, 911 (1939).
 4. FRÖHLICH, H., *Theory of Dielectrics*. Clarendon, Oxford.
 5. MANDEL, M. et P. MAZUR, *Physica*, 24, 116 (1958).
-