

Energie libre d'un diélectrique

Etablir les relations qui gouvernent la thermodynamique d'un diélectrique mérite quelque soin dans la définition des états et dans les transformations qu'ils subissent . On exploitera ici les notions vues dans le cours de thermodynamique de licence ; ce paragraphe en est une application .

On partira des relations classiques :

$$\begin{aligned}dU &= \delta W + TdS = \delta W + TdS \\dF &= d(U-TS) = \delta W - SdT\end{aligned}$$

Comme toujours , reste à exprimer le travail effectué . Dans ce chapitre on opérera à température constante , de sorte que l'on exprimera l'énergie libre par la formule :

$$dF = \delta W$$

= expression de l'énergie libre totale d'un diélectrique

On considère le système suivant : dans un volume fermé (V) de surface extérieure (S) coexistent, une électrode placée au potentiel V constant par rapport à une référence située à l'infini , de surface (S') et de volume (V') et un morceau de diélectrique , entourant l'électrode et remplissant complètement (V) . Le diélectrique est parfait : il ne contient pas de charge libre ; il est en position fixe entre les électrodes .

La charge libre totale de l'électrode est

$$Q = \int_{(S')} \sigma \, ds$$

Supposons que l'on impose une variation $\delta\sigma$ de la charge en chacun des points de l'électrode métallique. Pour parvenir à ce nouvel état le seul travail effectué est celui qui consiste à prendre ces charges à l'infini en les amenant au potentiel V , constant , de l'électrode ; c'est pourquoi on peut sortir V de l'intégrale qui exprime ce même travail :

$$\delta W = V \int_{(S')} \delta\sigma \, ds = V\delta Q$$

Pour un système clos , c'est à dire pour un système qui comprend dans son volume tous les points où la charge est modifiée (ici , les électrodes) ce travail est égal à l'accroissement d'énergie interne (température constante , pas d'échange de chaleur , transformation quasi statique)

Or , à l'interface électrode-diélectrique la discontinuité de \mathbf{D} est reliée à la charge superficielle libre ; pour une normale orientée du métal vers le diélectrique :

$$\delta(\mathbf{D} \cdot \mathbf{n}) = \delta\sigma$$

$$\delta W = \int_{(S')} \delta(\mathbf{D} \cdot \mathbf{n} V) \, ds = \text{flux}_{\text{entrant dans } S'} (V \delta\mathbf{D})$$

et parce que c'est le flux entrant , en utilisant le théorème sur la divergence :

$$\delta W = - \int_{(V-V')} \text{div}(\mathbf{V} \delta \mathbf{D}) dv$$

div (\mathbf{D}) étant nul dans le diélectrique quel soit l'état (pas de charge libre) on aboutit à :

$$\delta W = - \int_{(V-V')} \delta \mathbf{D} \cdot \nabla V dv$$

$$\delta F = \int_{(V-V')} \delta \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} dv$$

C'est la variation infinitésimale d'énergie libre totale du diélectrique ; c'est aussi le travail infinitésimal effectué par la pile pour parvenir à cet état ; c'est enfin la variation infinitésimale d'énergie interne du diélectrique , y compris celle du champ dans lequel il est plongé .

Par unité de volume on aurait :

$$\delta f = \delta \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}$$

Ce résultat est sans ambiguïté ; la difficulté survient lorsque l'on essaye de séparer cette énergie en contributions distinctes attribuées à telle ou telle partie du système : le champ électrique , le diélectrique

- travail à « charges constantes »

Supposons que l'état de référence précédent étant atteint les charges libres sur les électrodes soient fixes : les électrodes sont isolées . On considère maintenant un deuxième état : celui où **en l'absence de diélectrique , ces mêmes charges produiraient un champ \mathbf{E}_0 ; pour parvenir à cet état en prenant les charges à l'infini , il aurait fallu fournir un travail :**

$$\delta F_0 = \int_{(V-V')} \delta \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{E}_0 dv$$

Il est intéressant de comparer cette énergie avec celle de l'état de référence où il aurait fallu amener ces mêmes charges de l'infini , mais en présence du diélectrique; c'est justement δF . Il est donc naturel de séparer la partie attribuée au champ sans diélectrique : δF_0 de l'autre attribuée au diélectrique en interaction avec le champ ; on écrit :

$$\delta F = \delta F_0 + \delta F_{\text{diel}}$$

$$\begin{aligned}\delta F_{\text{diel}} &= \int_{(V-V')} (\delta \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} - \delta \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{E}_0) dv \\ &= \int_{(V-V')} [(\delta \mathbf{D} - \delta \mathbf{D}_0) \cdot \mathbf{E} - (\mathbf{D} - \mathbf{D}_0) \cdot \delta \mathbf{E}_0 - \mathbf{P} \cdot \delta \mathbf{E}_0] dv\end{aligned}$$

Or les deux premiers termes du crochet s'annulent puisque l'on travaille à charge totale constante ; finalement :

$$\delta F_{\text{diel}} = \int_{(V-V')} [-\mathbf{P} \cdot \delta \mathbf{E}_0] dv$$

Cette quantité est bien le travail mécanique fourni au diélectrique lorsqu'on l'amène depuis l'infini, où le champ est nul, jusque dans la région où le champ valait \mathbf{E}_0 en son absence. Mais ce résultat algébrique est compliqué dans la mesure où il faut d'abord exprimer \mathbf{E}_0 puis \mathbf{E} en présence du diélectrique et enfin \mathbf{P} et relier les deux quantités définies dans des états différents !. L'énergie libre du diélectrique est donc :

$$F_{\text{diel}}(\mathbf{E}_0) = \int_0^{\mathbf{E}_0} dF_{\text{diel}} = - \int_0^{\mathbf{E}_0} [\mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}_0] dv$$

- énergie libre d'un diélectrique à « potentiel constant »

Même raisonnement : en l'absence de diélectrique, les potentiels fixés créent un champ \mathbf{E}_1 ; ce champ n'a rien à voir avec \mathbf{E}_0 puisque, lorsque l'on retire le diélectrique, cette fois-ci les piles débitent du courant pour modifier la répartition des charges sur les électrodes en fournissant un travail électrique. L'énergie du champ sans diélectrique est ici :

$$\int_{(V-V')} \delta \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{E}_1 dv$$

le travail reçu par le seul diélectrique est donc

$$\delta F_{\text{diel}} = \int_{(V-V')} \delta \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} dv - \int_{(V-V')} \delta \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{E}_1 dv$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{(V-V')} [\delta \mathbf{D} \cdot (\mathbf{E} - \mathbf{E}_1) + \mathbf{D}_1 \cdot (\delta \mathbf{E} - \delta \mathbf{E}_1) + \delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_1] dv \\
&= \int_{(V-V')} [\delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_1] dv
\end{aligned}$$

L'énergie libre correspondante est :

$$F_{\text{diel}}(\mathbf{P}) = \int_0^{\mathbf{P}} dF_{\text{diel}} = \int_0^{\mathbf{P}} \int_{(V-V')} [d\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_1(\mathbf{P})] dv$$

En réalité il y a une différence qualitative entre les deux manières d'évaluer l'énergie du diélectrique car dans le deuxième cas (potentiel fixe), pour amener le diélectrique depuis l'infini, là où la polarisation était nulle, les piles ont dû travailler ; ce travail est :

$$\delta W = V(\delta Q - \delta Q_1) = \int_{(V-V')} (\delta \mathbf{D} - \delta \mathbf{D}_1) \cdot \mathbf{E}_1 = \int_{(V-V')} \delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_1 dv$$

$$W = \int_0^{\mathbf{P}} dW = \int_0^{\mathbf{P}} \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_1$$

dans ces conditions la « vraie » énergie libre du diélectrique est :

$$-W + F_{\text{diel}}(\mathbf{P}) = - \int_0^{\mathbf{E}_1} \int_{(V-V')} [\mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}_1(\mathbf{P})] dv$$

C'est formellement le même résultat qu'à charge constante, mais le calcul n'est pas semblable ; on va appliquer ces raisonnements au cas d'un condensateur .

= énergie du diélectrique dans un condensateur

- calcul à V= constante

Si le diélectrique occupe tout le volume entre les deux électrodes, les diverses grandeurs \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{P} , seront identiques en tous les points ; on exprimera donc toutes les quantités en densité par unité de volume .

Soit à calculer :

$$- \int_0^{E_1} \int_{(V-V')} [\mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}_1(\mathbf{P})] dv$$

Pour $V = \text{constante}$: $\mathbf{P} + \epsilon_0 \mathbf{E}_1 = \mathbf{D}_1$ $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}_1$

$$F^V_{\text{diel}}(\mathbf{P}) = W - (V-V') \int_0^{E_1} \epsilon_0 \chi \mathbf{E}_1 \cdot d\mathbf{E}_1$$

$$F^V_{\text{diel}}(\mathbf{P}) = W - (V-V') \epsilon_0 \chi \frac{E_1^2}{2}$$

- à charge constante :

$$\mathbf{D}_0 = \mathbf{D} = \epsilon_0 (\chi + 1) \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E}_0$$

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} = \epsilon_0 \frac{\chi}{1+\chi} \mathbf{E}_0$$

$$F^Q_{\text{diel}}(\mathbf{P}) = - (V-V') \int_0^{E_0} d\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{P}$$

$$F^Q_{\text{diel}}(\mathbf{P}) = -(V-V') \epsilon_0 \frac{\chi}{1+\chi} \frac{E_0^2}{2}$$

Thermodynamique d'un diélectrique

L'énergie libre que l'on vient de calculer est bien la différence d'énergie libre du seul corps diélectrique en présence du champ par rapport à celle en l'absence du champ (ou , ce qui est identique , l'énergie libre du diélectrique loin de la zone où règne un champ électrique) ; Loin du champ l'énergie libre ne dépend que des variables thermodynamiques T (température) et V (volume)

$$\delta F = \delta F^0(T, V)$$

Pour un diélectrique inséré entre des électrodes son énergie libre et les coefficients thermodynamiques dépendront d'une troisième grandeur d'état : \mathbf{E} ;

$$\delta F = -S(T, V, \mathbf{E}) \delta T - p(T, V, \mathbf{E}) \delta V - \mathbf{P}(T, V, \mathbf{E}) \cdot \delta \mathbf{E}$$

A ce stade on peut procéder à plusieurs expériences .

= forces mécaniques agissant sur un diélectrique indéformable

Pour calculer ces forces on fait un déplacement virtuel quasi statique du morceau de diélectrique dans le champ $\mathbf{E}(\mathbf{M})$, à température et à volume constant ; comme en électrostatique (voir le déplacement du dipôle dans un champ extérieur, premier chapitre du cours) la variation d'énergie libre est égale au travail d'une « force appliquée » dans le déplacement $\Delta\mathbf{M}$ correspondant ; on écrira :

$$\Delta F = -\Delta \left(\int_0^E \mathbf{P}(T, V, \mathbf{E}) \cdot \delta\mathbf{E} dv \right) = \mathbf{f}_{\text{appliquée}} \cdot \Delta\mathbf{M} = -\mathbf{f}_{\text{exercée}} \cdot \Delta\mathbf{M}$$

Sans approfondir ce calcul, on voit bien par exemple que si on introduit un volume plus grand de diélectrique dans le champ, puisque ΔF est négatif (\mathbf{P} et \mathbf{E} parallèles), cela implique que la « force exercée » par le champ sur le diélectrique a pour effet de l'attirer dans le champ. C'est un comportement général.

Exercice : on considère un liquide diélectrique incompressible (l'eau) ; sa surface libre est placée dans un champ dont la composante horizontale parallèle à la surface vaut $E_{//}$; la composante perpendiculaire du même champ vaut E_{per} ; on demande de montrer que la pression p qui s'exerce à la surface du liquide est :

$$-p = \frac{1}{2} E_{\text{per}}^2 \frac{\epsilon_0(\epsilon - \epsilon_0)}{\epsilon} + \frac{1}{2} E_{//}^2 (\epsilon - \epsilon_0)$$

- **électrostriction** (voir aussi le TD correspondant associé au cours de thermodynamique)

On part de l'expression connue :

$$\delta F = -S(T, V, \mathbf{D}) \delta T - p(T, V, \mathbf{D}) \delta V + \mathbf{E}(T, V, \mathbf{D}) \cdot \delta\mathbf{D}$$

Comme souvent en thermodynamique, on peut toujours ajouter une quantité différentielle totale au potentiel précédent pour obtenir un nouveau potentiel qui représente mieux les conditions d'une expérience (pour les étudiants plus « formalistes » cela correspond à une transformation dite de Legendre) ; ici on écrit : $G = F + PV - \mathbf{E} \cdot \mathbf{D}$ soit :

$$\delta G = -S(T, p, \mathbf{E}) \delta T + V(T, p, \mathbf{E}) \delta p - \mathbf{D}(T, p, \mathbf{E}) \cdot \delta\mathbf{E}$$

On appelle **coefficient d'électrostriction** le coefficient :

$$\left. \frac{\partial V}{\partial \mathbf{E}} \right|_{T, p} = - \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right|_{T, E} = -E \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right|_{T, E}$$

de manière très générale, le coefficient $\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right|_{T, E}$ est positif : cela vient de ce qu'en comprimant un

corps on augmente le nombre de systèmes polarisables par unités de volume ; le coefficient

d'électrostriction est donc négatif : le volume du diélectrique diminue lorsqu'il est placé dans un champ ; sa variation de volume est :

$$\Delta V = - \Delta \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \right) \frac{1}{\epsilon_r} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial p} \Big|_{T,E}$$

Dissipation d'énergie dans un diélectrique

On appelle diélectrique parfait , un corps où la partie imaginaire de la constante diélectrique est nulle ; ce n'est en général pas le cas , et on voudrait ici montrer que $\chi''(\omega)$ gouverne les pertes irréversibles d'énergie dans le diélectrique imparfait .

Comme on vient de le voir dans le paragraphe précédent , l'énergie libre par unité de volume est :

$$\delta f = \mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D}$$

Lorsque ces deux champs varient on aura :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$

La valeur moyenne dans le temps de cette quantité $\langle \frac{\partial f}{\partial t} \rangle$ est le travail moyen effectué par la source de champ pour parvenir à cet état ; si cette quantité varie dans le temps , la pile doit procurer la même puissance pour préserver cet état . Examinons le cas de champs sinusoïdaux .

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)]$$

En conséquence :

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \{ [1 + \chi(\omega)] \exp(i\omega t) + [1 + \chi^*(\omega)] \exp(-i\omega t) \}$$

Il en résulte que :

$$\langle \frac{\partial f}{\partial t} \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}_0^2 \omega \chi''(\omega)$$

La partie imaginaire de la susceptibilité donne le « coefficient de pertes diélectriques » par unité de temps et volume ; l'usage veut que l'on mesure ces pertes par rapport à l'énergie moyenne dans le temps

$$\langle f \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}_0^2 \chi'(\omega)$$

On nomme Q , comme en électronique, le « facteur de qualité » du diélectrique :

$$Q = \omega \langle f \rangle / \langle \frac{\partial f}{\partial t} \rangle = \frac{\chi'(\omega)}{\chi''(\omega)}$$

Les étudiants pourront faire l'analogie avec le cas d'un circuit résonnant .