

50.376  
1959  
4

Exclu du prêt

A

50376  
1959  
4

THESES  
présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE DE LILLE

pour obtenir  
le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE  
Mention : SCIENCES.

par

Robert WEMELLE

-0-0-0-

1<sup>ère</sup> THESE : Corrélations entre les propriétés diélectriques et  
la structure de quelques isomères primaires de  
l'octanol.

2<sup>ème</sup> THESE : Propositions données par la Faculté.



Soutenues le 5 juin  
Mai 1959 devant la Commission d'examen :

MM.

Président.

}  
Examineurs.

A M A F E M M E

A M A F I L L E

-:-:-:-

Dans ce qui suit, nous exposons et discutons les résultats d'un travail expérimental effectué au Laboratoire de Radioélectricité et Electronique de la Faculté des Sciences de Lille, sur des produits préparés au Laboratoire de Recherches de la Société de Produits Chimiques Courrières-Kuhlmann.

Ce travail a été proposé et dirigé par Monsieur le Professeur R. Arnoult dont la bienveillance a été pour nous un puissant encouragement. Nous lui exprimons ici notre plus vive reconnaissance.

Que ses collaborateurs, Messieurs Lebrun et Liebaert, veuillent bien trouver ici l'expression de la gratitude qu'ils se sont acquise en dirigeant nos efforts dans le domaine des techniques de mesure.

La Direction de la Société Courrières-Kuhlmann nous a accordé de larges facilités sans lesquelles nous n'aurions pu accomplir ce travail, et nous l'assurons, en témoignage de remerciement, de notre entier dévouement.

Nos remerciements vont également à nos collègues pour l'intérêt constant qu'ils nous ont témoigné et pour les profitables discussions que nous avons eues avec eux.

Lille )  
Harnes ) Novembre 1955 - Mars 1959.

## I N T R O D U C T I O N

---

Lorsqu'on examine la littérature spécialisée dans l'étude des propriétés diélectriques des composés organiques, on ne peut manquer de remarquer deux faits :

- Une grande partie de cette littérature est consacrée aux alcools, ce qui s'explique par le comportement particulier de ces composés, dû à leur propriétés associatives;
- Les travaux effectués sur les alcools portent surtout sur des chaînes linéaires, les auteurs s'attachant essentiellement à l'étude des variations des propriétés dans une série homologue. Exception faite des alcools isomères en C<sub>4</sub>, on ne rencontre pratiquement pas d'étude systématique d'une chaîne d'indice de carbone donné en fonction de la structure de cette chaîne.

Il nous a semblé intéressant d'aborder une étude de ce genre sur des alcools en C<sub>8</sub>. Le choix de cette chaîne n'est pas arbitraire; il relève, d'une part, du fait que l'octanol normal a été étudié, du point de vue diélectrique, par de nombreux auteurs et, d'autre part, de ce qu'un octanol ramifié, l'éthyl-2 hexanol-1, constitue le terme de référence courant de l'industrie des plastifiants, alors qu'une grande partie de notre activité industrielle est précisément orientée vers les alcools pour plastifiants.

Nous n'avons pas repris l'étude de l'octanol normal, la littérature étant riche en mesures sérieuses effectuées sur ce produit (12) (25 - 28).

Nous avons préparé nous-mêmes les isomères dont nous avons besoin.

P R E M I E R E P A R T I E

---

PREPARATION DES ALCOOLS ET TECHNIQUES DES MESURES

CHAPITRE I

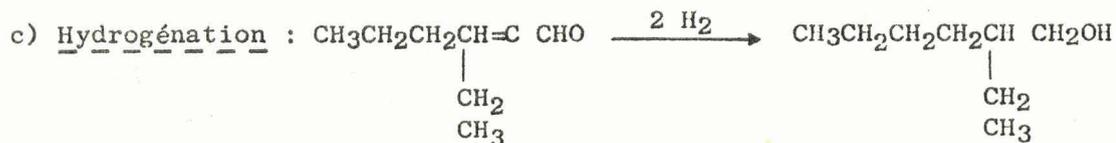
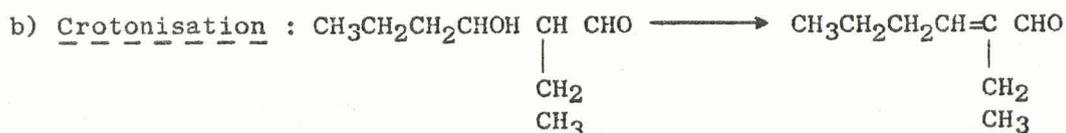
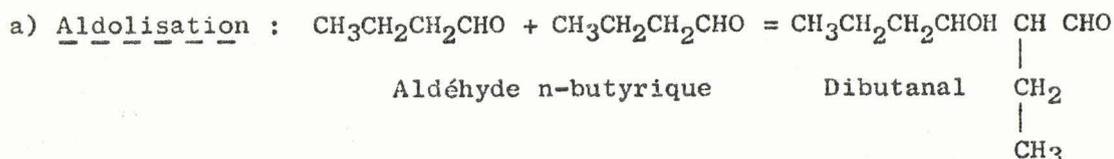
---

PREPARATION DES PRODUITS. -

Nous résumons ici l'essentiel des synthèses effectuées.

1°) Ethyl-2 hexanol 1 -

Cet alcool a été obtenu par la réaction bien connue de duplication de l'aldéhyde n-butyrique, qui s'opère en trois stades :



Généralement, la réaction (a) s'effectue en milieu alcalin et la réaction (b) en milieu acide. Nous avons opéré entièrement en milieu alcalin, avec pH contrôlé, selon une méthode de travail en continu que nous avons déjà publiée par ailleurs (1). Le rendement obtenu est de l'ordre de 95 à 96 % du rendement théorique.

L'aldéhyde éthylénique obtenu, rectifié, a été ensuite soumis à la troisième phase en autoclave rotatif, à 180° C et 150 kg/cm<sup>2</sup>, sur un catalyseur au cobalt.

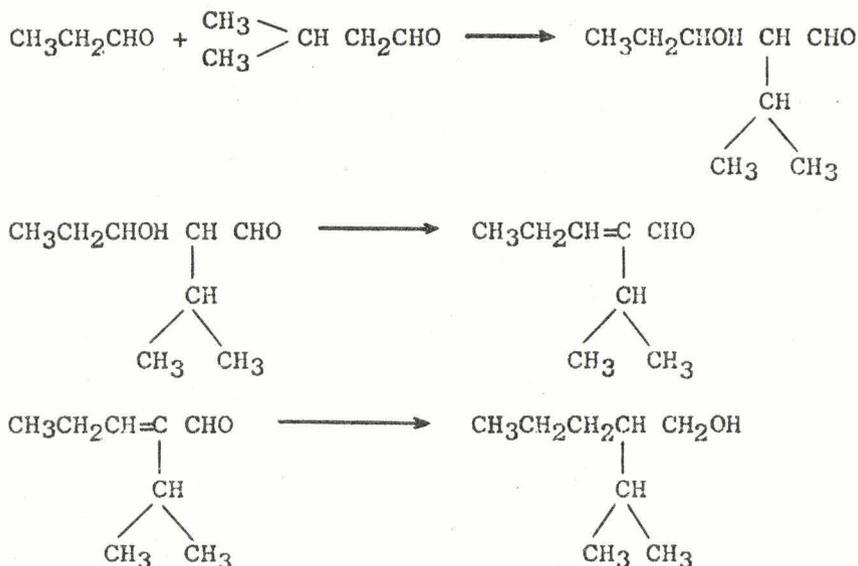
On obtient ainsi un éthylhexanol brut contenant encore des traces d'insaturés et de fonction carbonyle. Une rectification soignée permet d'isoler une fraction de cœur que l'on soumet à une hydrogénation douce sur catalyseur au nickel pendant deux heures, à 45° C. Cette hydrogénation est suivie d'une dernière rectification.

La nouvelle fraction de coeur ainsi préparée, retenue pour les mesures diélectriques, possède les caractéristiques ci-après, en excellent accord avec celles indiquées par différents auteurs (2).

Ebullition (sous 760 mm)	183°5
Point de fusion	- 79°
Indice de réfraction (à 20°) $n_D$	1,4302
Densité (à 20°)	0,834

2°) Iso propyl-2 pentanol-1 -

Le mode de préparation repose également sur le processus d'aldolisation-crotonisation, mais il s'agit ici d'une aldolisation mixte réalisée en milieu alcalin, en discontinu, entre le propanal et l'isopentanal, selon le schéma :



Les différentes phases de préparation et de purification sont identiques à celles décrites précédemment, mais, comme dans la grande majorité des aldolisations mixtes, le rendement en alcool pur est très faible et ne dépasse guère, finalement, 5 à 6 %.

Ebullition (sous 760 mm)	183°
Point de fusion	- 83°
Indice de réfraction (à 20°) $n_D$	1,4294
Densité (à 20°)	0,833

.../.

3°) Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1 -

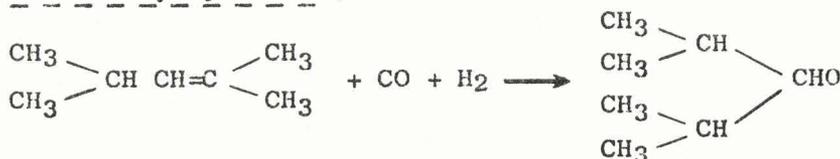
La préparation a été effectuée selon le processus suivant :

a) Déshydratation du di-isopropyl carbinol :



La transformation s'effectue à 300° C en phase gazeuse sur alumine, à la pression atmosphérique, et fournit avec un rendement de 87 % le diméthyl-2-4 pentène-2.

b) Formylation du diméthyl pentène :

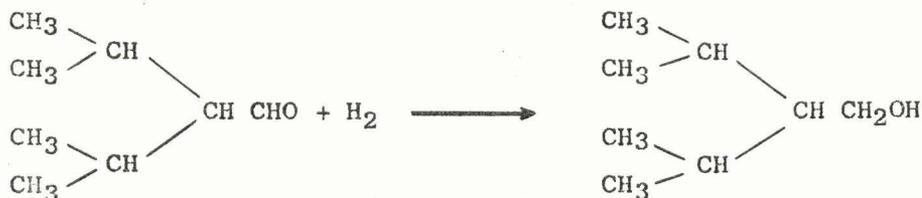


Cette réaction, qui fournit uniquement le méthyl-3 isopropyl-2 butanal-1, réalise la fixation d'oxyde de carbone et d'hydrogène et s'opère en autoclave à 180° sous une pression de 150 kg/cm<sup>2</sup>, en présence d'un catalyseur au cobalt, avec un rendement de 80 %.

Habituellement la réaction de formylation, opérée dans ces conditions, aboutit à la formation d'un mélange d'aldéhydes isomères, d'une part par la fixation de l'oxyde de carbone sur l'un ou l'autre des carbones liés par la double liaison, d'autre part par suite de la migration de la double liaison vers l'intérieur de la chaîne de l'hydrocarbure.

Dans le cas présent, la sélectivité de la réaction est due au fait que l'hydrocarbure éthylénique utilisé possède un carbone quaternaire inapte à fixer l'oxyde de carbone. En outre, en raison de la symétrie de la molécule, la migration de la double liaison ne peut se faire que de part et d'autre du carbone central sans changement de structure de la chaîne.

c) Hydrogénation de l'aldéhyde :



Les conditions d'hydrogénation sont celles indiquées pour les deux isomères précédents, ainsi que le processus de purification de l'alcool.

Les caractéristiques de l'alcool purifié sont :

Ebullition (sous 20 mm)	85,5° C
Point de fusion	-88°
Indice de réfraction (à 20°) $n_D$	1,4290
Densité (à 20°)	0,831

On remarquera que pour ces trois isomères le point de fusion est compris entre -79° et -88° alors que l'octanol normal a un point de fusion de -16°. Cette caractéristique particulière nous a permis d'effectuer, sans difficulté, des mesures jusque -65° sur ces corps à l'état liquide et d'observer ainsi des fréquences critiques peu élevées, comme nous le verrons dans ce qui suit.

CHAPITRE II

TECHNIQUES DES MESURES.-

En raison de la gamme très étendue de fréquences explorée (100 Hz à 9400 MHz) un seul appareil de mesure ne pouvait évidemment suffire et il a fallu faire appel à différentes méthodes adaptées à une ou plusieurs fréquences de travail.

Ces différentes méthodes de mesure ont déjà été abondamment exposées par ailleurs (26) (38) (39) (45) et nous n'en donnerons ici qu'une brève revue.

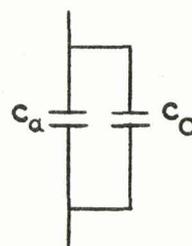
Il convient de signaler que, au cours des trois années qu'a duré ce travail, les méthodes utilisées dans ce laboratoire ont été en voie constante d'amélioration et que nous avons adopté les méthodes les plus appropriées dès leur mise au point. C'est ce qui nous a conduit à citer plusieurs méthodes, pour certaines bandes de fréquences.

Rappelons tout d'abord que les propriétés diélectriques d'un milieu s'expriment par sa permittivité qu'on peut écrire, sous forme complexe :

$$\xi^* = \xi' - j \xi'' \quad (j = \sqrt{-1}) \quad (2 - 1)$$

la partie réelle  $\xi'$  et la partie imaginaire  $\xi''$  correspondant respectivement au "facteur de capacité" et au "facteur de pertes".

Ces deux valeurs peuvent être obtenues à partir d'une "cellule de mesure" dont le circuit équivalent est représenté ci-contre. Le principe de la méthode consiste dans la mesure des variations de capacité et de conductance de la cellule lorsqu'on modifie le milieu diélectrique ou, pour un diélectrique donné, la fréquence du champ appliqué ou la température.



En effet, la cellule vide étant équivalente à deux capacités en parallèle :  $C_o$ , capacité "résiduelle" et  $C_a$ , capacité "active", l'ensemble se comporte comme une admittance ayant pour valeur :

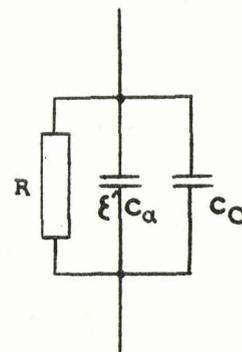
$$Y_V = G_V + j (C_o + C_a) \omega \quad (2 - 2)$$

Lorsque cette même cellule est remplie avec un diélectrique, la capacité totale devient égale à  $C_o + C_a \xi'$  et se trouve associée à une résistance parallèle égale à

$$R = 1/G_R = 1 / (\xi'' \omega C_a + G_V)$$

La nouvelle admittance prend pour valeur :

$$Y_R = G_V + \xi'' C_a \omega + j (C_o + \xi' C_a) \omega \quad (2 - 3)$$



.../.

Par suite, connaissant les différences de capacité et de conductance entre la cellule pleine d'un diélectrique de référence (l'air, dans notre cas) puis de la substance à étudier, on pourra déduire :

$$\varepsilon' = \Delta C / \gamma + 1 \quad (2 - 4)$$

$$\varepsilon'' = \Delta G / \gamma \omega \quad (2 - 5)$$

avec  $\Delta C$  : différence de capacité entre cellule vide et remplie, en farads,

$\gamma$  : capacité active de la cellule, en farads,

$\Delta G$  : différence de conductance entre cellule vide et remplie, en mhos,

$\omega$  : pulsation du champ =  $2\pi f$ .

#### A) Mesures entre 100 Hz et 500 kHz.

Dans cette bande de fréquence, le pont General Radio type 716 C a été utilisé, en méthode de substitution.

Il s'agit d'un pont de Schering, schématisé figure 1, qui permet la mesure d'impédances capacitives entre 30 Hz et 500 kHz au moyen de la capacité  $C_n$  et du facteur de pertes,  $D$ , du circuit, (\*), soit par méthode directe, soit par méthode de substitution.

En méthode directe, les valeurs des composantes séries  $R_x$  et  $C_x$  de l'impédance inconnue sont données par les conditions d'équilibre du pont, desquelles on tire :

$$C_{xs} = C_n (R_a/R_b) \quad (2 - 6)$$

$$D_x = \omega R_x C_x \quad (2 - 7)$$

$$R_{xs} = D_x / (\omega C_{xs}) \quad (2 - 8)$$

Le pont est construit de telle façon que les lectures de  $C_x$  et  $D_x$  soient directes.

Les valeurs intéressantes pour les mesures diélectriques sont celles des composantes parallèles qui s'obtiennent à partir des composantes séries :

$$C_{xp} = C_{xs} / (1 + D_x^2) \quad (2 - 9)$$

$$R_{xp} = R_{xs} (1 + D_x^2) / (D_x^2) = (1 + D_x^2) / (D_x C_{xs}) \omega \quad (2 - 10)$$

Cette méthode directe présente deux inconvénients essentiels :

- Des erreurs systématiques s'introduisent et ne peuvent être corrigées que par le calcul;

.../.

---

(\*)  $D$  est l'équivalent, employé par le constructeur du pont, de la notation française  $\text{tg}\delta$ .

- Les composantes  $C_{xp}$  et  $R_{xp}$  ne peuvent être calculées de manière simple.

C'est pourquoi nos mesures ont été effectuées par la méthode de substitution.

Dans cette méthode, la disposition des éléments du pont est représentée figure 2. On remarque que l'impédance inconnue est placée ici en parallèle sur le condensateur de mesure  $C_n$  et qu'un condensateur d'équilibrage,  $C_p$ , a été introduit dans un bras du pont. Il s'agit pour nos mesures, d'un condensateur au mica de 200 pF.

On procède à l'équilibre du pont, d'abord en l'absence, puis en présence de l'impédance inconnue.

Soient respectivement  $C_0$ ,  $D_0$  et  $C$ ,  $D$ , les éléments du pont pour ces deux équilibres. On a (si l'impédance inconnue a un facteur de pertes inférieur à 0,1) :

$$C_x = C_0 - C = \Delta C \quad (2 - 11)$$

$$D_x = (D - D_0) (C_0 / \Delta C) \quad (2 - 12)$$

Il convient de signaler que le pont peut être accordé sur des fréquences de travail bien déterminées. Dans le cas où la fréquence de mesure est différente de la fréquence sur laquelle le pont a été accordé, la différence  $D - D_0 = \Delta D$  doit être multipliée par le rapport des fréquences  $f/f_0$ .

La résistance parallèle de l'impédance est obtenue à partir de l'équation (2 - 10) ou par :

$$R_{xp} = 1 / \omega C_0 \Delta D \quad (2 - 13)$$

Quand le facteur de pertes de l'impédance inconnue est supérieur à 0,1 alors que le facteur de pertes lu sur le pont est inférieur à cette valeur, les équations (2 - 11) (2 - 12) et (2 - 13) nécessitent quelques termes correctifs et deviennent :

$$C_{xp} = \Delta C \frac{1 - (\Delta D)^2 \frac{C}{\Delta C}}{1 + (\Delta D)^2} \quad (2 - 14)$$

$$R_{xp} = \frac{1 + (\Delta D)^2}{\omega C_0 (\Delta D)} \quad (2 - 15)$$

$\Delta D$  étant toujours multiplié par  $f/f_0$ .

Si le facteur de dissipation de l'impédance inconnue est très grand (égal ou supérieur à 1) la capacitance propre du bras du pont contenant les condensateurs de mesure du facteur de pertes, introduit des erreurs additionnelles et les expressions précédentes doivent être corrigées et se trouvent ainsi transformées en :

.../.

PONT  
GENERAL RADIO  
TYPE 716 C

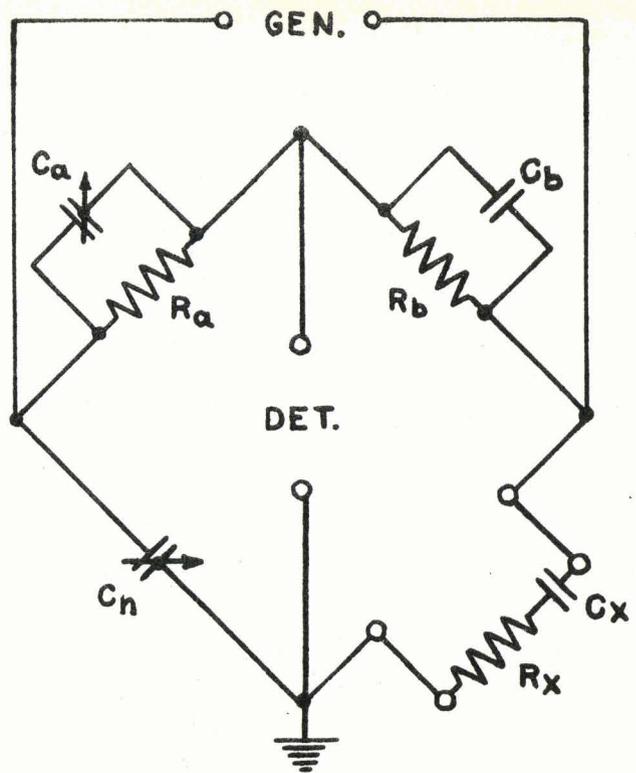


FIGURE 1 METHODE DIRECTE

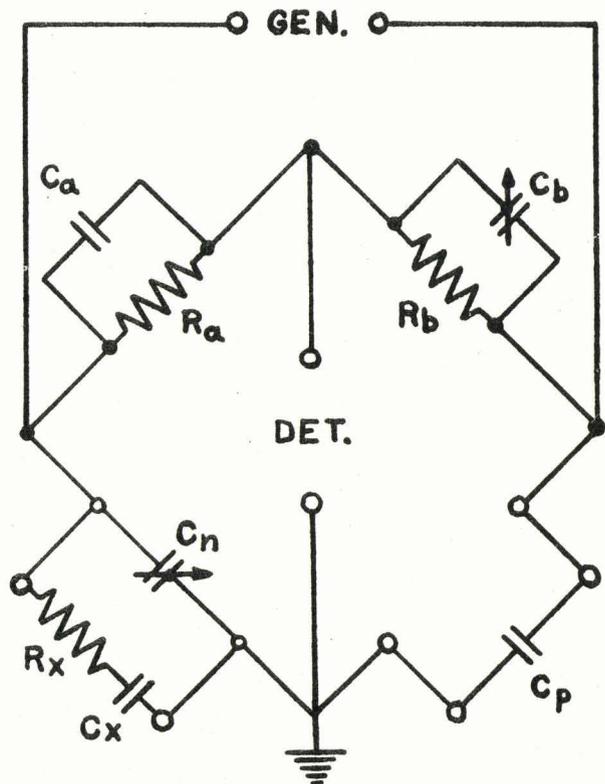


FIGURE 2 METHODE DE SUBSTITUTION

$$C_{xp} = \Delta C \frac{1 + aD}{1 + D^2} \quad (2 - 16)$$

$$R_{xp} = (1 + D^2) / \omega C_0 \Delta D \quad (2 - 17)$$

expressions dans lesquelles  $a = D_1 - (C_0 D) / \Delta C$   
 $D_1 = (D + D')(f/f_0)$

La valeur de  $D'$ , donnée par le constructeur, est égale à  $0,034 (f/f_0) \pm 5 \%$ .

Il ressort de ce qui précède que des mesures préliminaires, jointes à la connaissance des équations du pont et de leurs termes correctifs, permettent, en toutes circonstances correspondant aux limites d'emploi normal du pont, de choisir des cellules de mesures telles que la détermination de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  soit faite avec le maximum possible de précision.

C'est ainsi que dans cette bande de fréquences on peut obtenir une erreur maximum de 1 % sur chacun des termes de la permittivité complexe.

#### B) Mesures entre 0,5 et 50 MHz.

Nous disposons ici de trois méthodes de mesures.

##### a) Méthode du pont double T -

Deux circuits en T sont branchés en parallèle et constituent ainsi un ensemble de deux quadripôles à transmission nulle à l'équilibre (fig. 3a). Pour que cette dernière condition soit remplie, il faut que les courants circulant dans  $Z_1 Z_2 Z_3$  d'une part et  $Z'_1 Z'_2 Z'_3$  d'autre part, soient égaux et de signes contraires et on retrouve donc sensiblement les conditions générales d'équilibre d'un pont. Ainsi les impédances extérieures au pont n'influencent pas sur son fonctionnement et le pont peut être relié directement à la source.

Par ailleurs chaque quadripôle peut être représenté par une impédance de transfert (fig. 3b) donnée par :

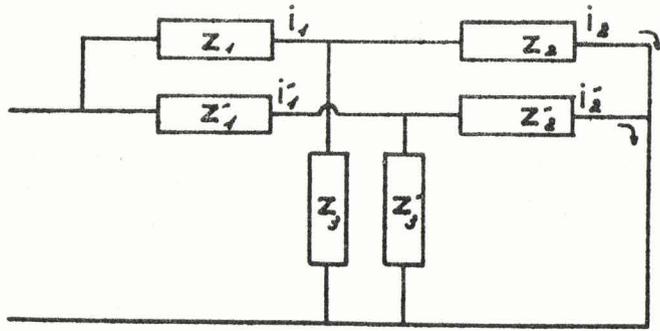
$$Z_T = Z_1 + Z_2 + Z_1 Z_3 / Z_2 \quad (2 - 18)$$

et on conçoit que la condition d'équilibre correspondant à la transmission nulle sera obtenue si :

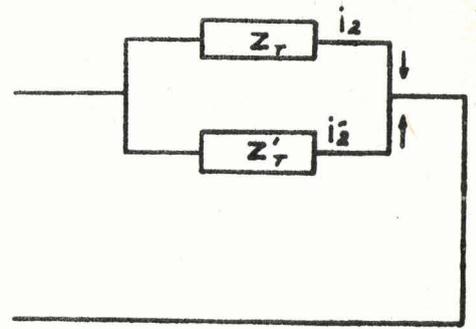
$$i_2 + i'_2 = 0 \text{ soit } 1/Z_T + 1/Z'_T = 0 \text{ c-à-d. } Z_T + Z'_T = 0 \quad (2 - 19)$$

En pratique, le double T a été utilisé sous la forme du pont General Radio 821 A prévu pour mesurer des admittances entre 460 kHz et 40 MHz. Toutefois cette utilisation a été limitée à des mesures préliminaires.

.../.



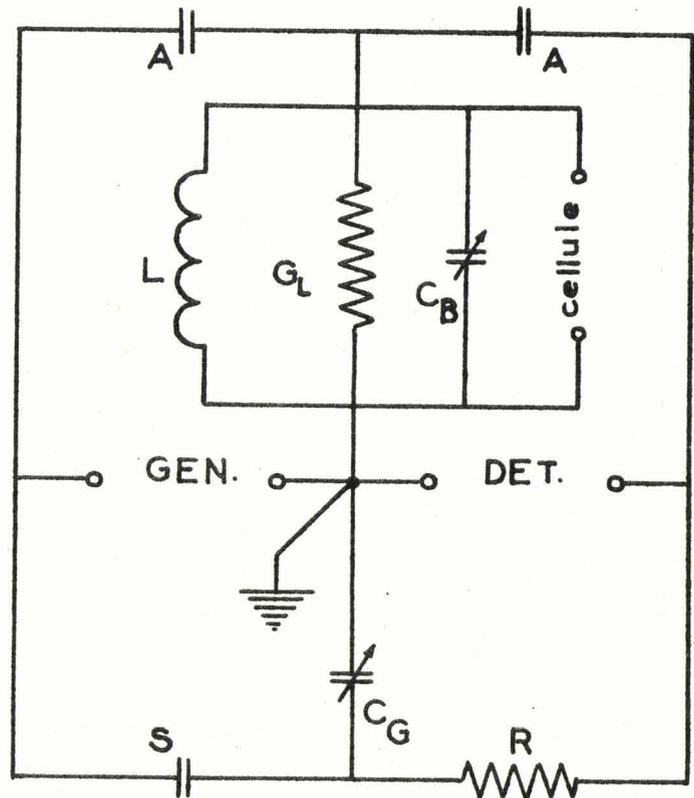
a) double T



b) circuit équivalent

Figure 3

Figure 4  
PONT DOUBLE T  
GENERAL RADIO  
TYPE 821 A



En effet, si ce pont présente l'avantage, très important d'ailleurs, de posséder un point commun de masse pour le générateur, le détecteur, et l'impédance à mesurer, les impédances résiduelles des condensateurs de mesure introduisent des erreurs qui ne sont plus négligeables au-dessus de 8 MHz environ. Le constructeur indique le mode de correction de ces erreurs et fournit les abaques et les feuilles de correction nécessaires, mais les calculs sont longs et au-dessus de 20 MHz, dans certains cas défavorables, on aboutit facilement à des corrections qui sont de l'ordre de grandeur des quantités mesurées.

En outre, comme nous le verrons à la fin de ce chapitre, les basses températures auxquelles nous avons travaillé ont nécessité l'emploi de "joints thermiques" entre cellules et pont. L'impédance présentée par ces joints thermiques, du type coaxial, intervient alors dès la limite inférieure de fréquence du pont, d'où nouvelles corrections à effectuer.

Ces considérations nous ont fait préférer, pour la rapidité des mesures et la facilité des calculs, les deux méthodes décrites ci-après, dès leur mise au point.

b) Mesures par résonance de tension -

Le dispositif basé sur cette méthode est représenté schématiquement figure 5.

Un élément coaxial porte à l'une de ses extrémités la cellule de mesure, elle-même du type coaxial, shuntée par un condensateur micrométrique, coaxial lui aussi. Cette partie de l'appareil est utilisable dans toute la gamme de fréquences considérée.

A l'autre extrémité de l'élément coaxial précité, un système d'embrochage permet l'adaptation de l'ensemble à chaque fréquence de travail choisie par un circuit accordé comprenant une boucle d'excitation (B) reliée au générateur, une self (L) et une capacité ajustable à air (C). Il y a donc autant de circuits accordés que de fréquences de mesure et chacun d'entre eux est monté rigidement dans un boîtier en duralumin.

Pour chaque fréquence, le circuit accordé est préréglé, par un choix et une disposition convenable de ses trois éléments, de façon à obtenir, pour une cellule vide donnée, une amplitude sensiblement constante de la tension détectée.

La détection se fait aux bornes de la cellule, à l'aide d'une diode série; on mesure donc une grandeur proportionnelle à la différence de tension  $V_n - V_m$ .

On relève tout d'abord la valeur de  $C_2$  à la résonance et la largeur  $\Delta C_2$  de la courbe de résonance pour la cellule vide, puis les nouvelles valeurs pour la cellule pleine. Soient  $C_{2v}$ ,  $C_{2r}$ ,  $\Delta C_{2v}$ ,  $\Delta C_{2r}$ , ces valeurs respectives, desquelles on tire :

$$\epsilon' - 1 = (C_{2v} - C_{2r})/\gamma \quad (2 - 20)$$

$$\epsilon'' = (\Delta C_{2r} - \Delta C_{2v})/\gamma \quad (2 - 21)$$

expressions dans lesquelles  $\gamma$  représente la capacité active de la cellule.

.../.

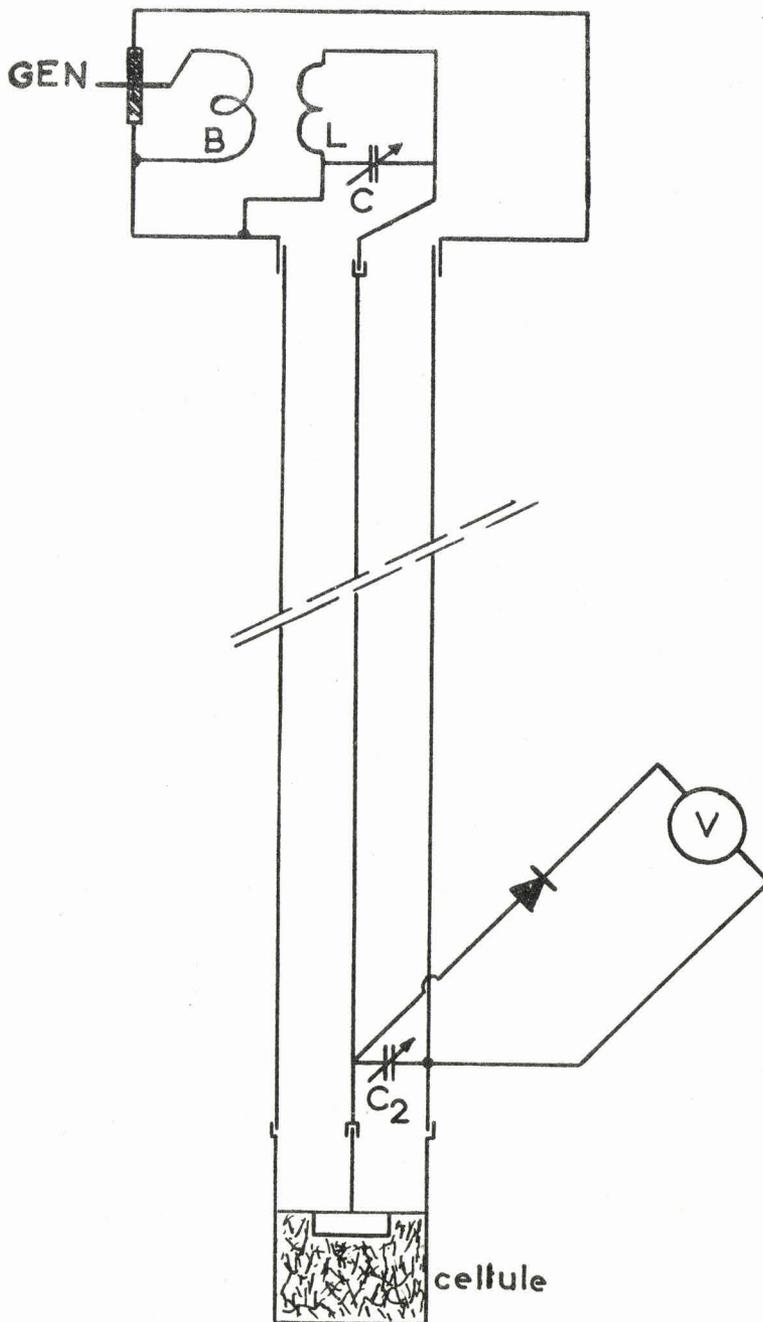


Figure 5

RESONANCE DE TENSION

Si la cellule est placée, non plus auprès du condensateur de mesure, mais à l'extrémité d'un tronçon coaxial additionnel tel qu'un "joint thermique", l'impédance de ce tronçon doit être prise en considération et les équations ci-dessus doivent être corrigées. (17).

c) Pont IR 11 -

Comme le dispositif de résonance de tension décrit précédemment, le pont IR 11 a été réalisé au laboratoire (38).

Le principe de la méthode est une comparaison d'impédance, illustrée par les figures 6, 7 et 8.

Deux branches du pont sont fixes et sont constituées par les deux demi-secondaires d'un transformateur à point milieu. Les autres bras sont constitués respectivement par l'impédance à mesurer et par une impédance étalon dont les éléments capacitif et résistif sont variables.

La variation de capacité est obtenue par un condensateur coaxial à diélectrique Téflon, commandé par vis micrométrique.

La variation de conductance est basée sur le fait que, à température de cathode constante, la résistance de l'intervalle cathode-plaque d'une triode dépend du potentiel de grille. En pratique, on obtient une variation de 1 à 250 micromhos avec une triode R 242 P alimentée avec une tension anodique de 70 volts et dont on peut ajuster la tension de polarisation avec précision. Cette tension de polarisation est mesurée, puis transformée en conductance à l'aide de courbes d'étalonnage.

La limite des conductances mesurables peut être portée à 1.200 micromhos en mettant en parallèle sur la triode des conductances additionnelles (résistances étalonnées montées sur embouts spéciaux).

Les capacités sont lues à  $\pm 0,1$  pF et la précision sur la conductance dépend de la valeur absolue de celle-ci, en raison de la forme des courbes d'étalonnage qui comportent une échelle logarithmique de conductances.

Le choix d'une cellule convenablement adaptée à chaque mesure et la grande sensibilité de ce pont nous ont permis de réaliser des mesures de  $\epsilon'$  à 0,5 % près et de  $\epsilon''$  entre 0,5 et 1 %.

C) Mesures entre 50 et 4.000 MHz.

Au-delà de 50 MHz, les méthodes précitées ne conviennent plus par suite de l'influence de certains facteurs tels que rayonnement direct du générateur, pertes dans les circuits, etc...

Parmi les méthodes adaptées aux fréquences élevées, celles basées sur les phénomènes de résonance sont particulièrement séduisantes et les impédancemètres coaxiaux que nous avons utilisés dans cette bande de fréquences résultent d'une étude détaillée effectuée par A. LEBRUN. (26).

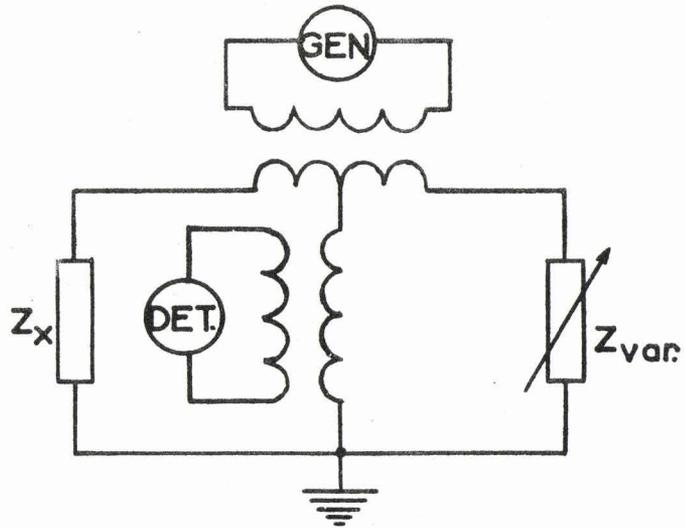


Figure 6.

Schéma de principe

PONT IR 11

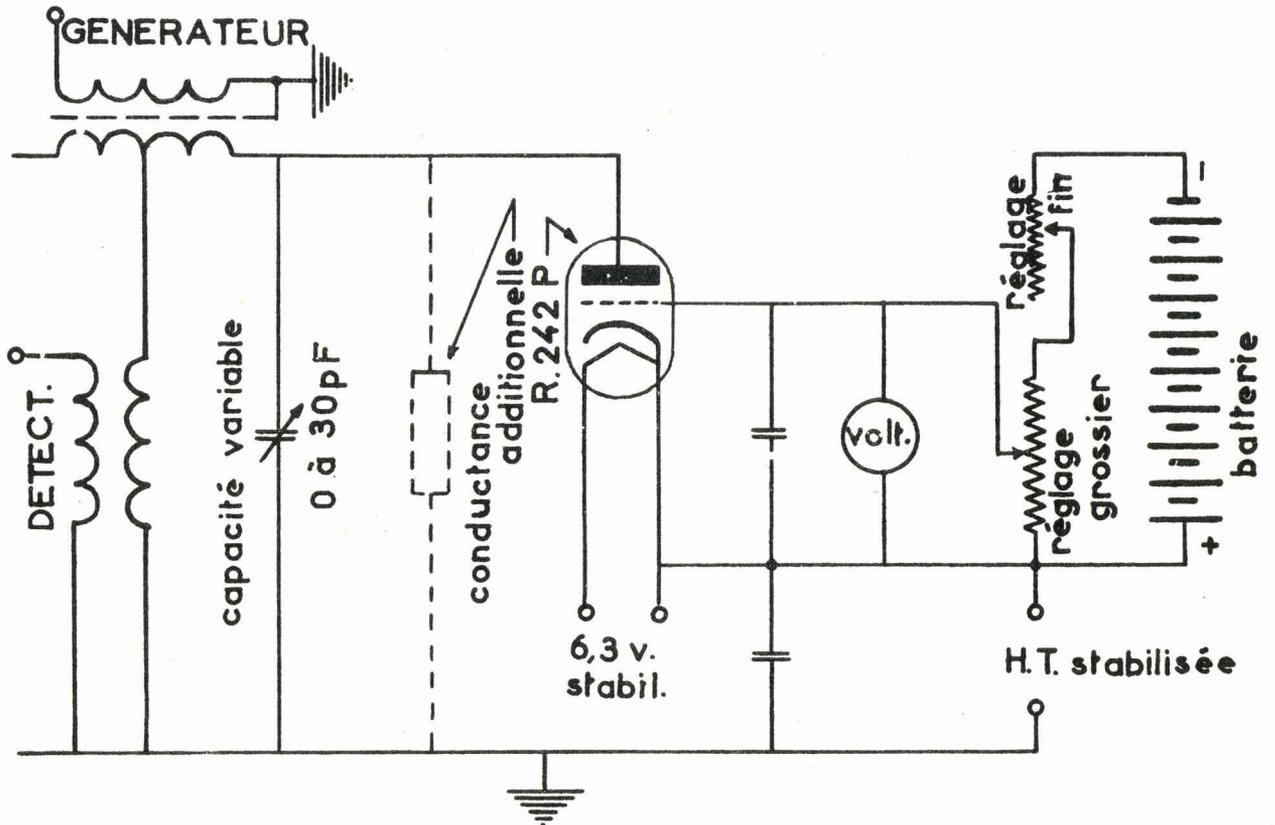


Figure 7

Impédance variable

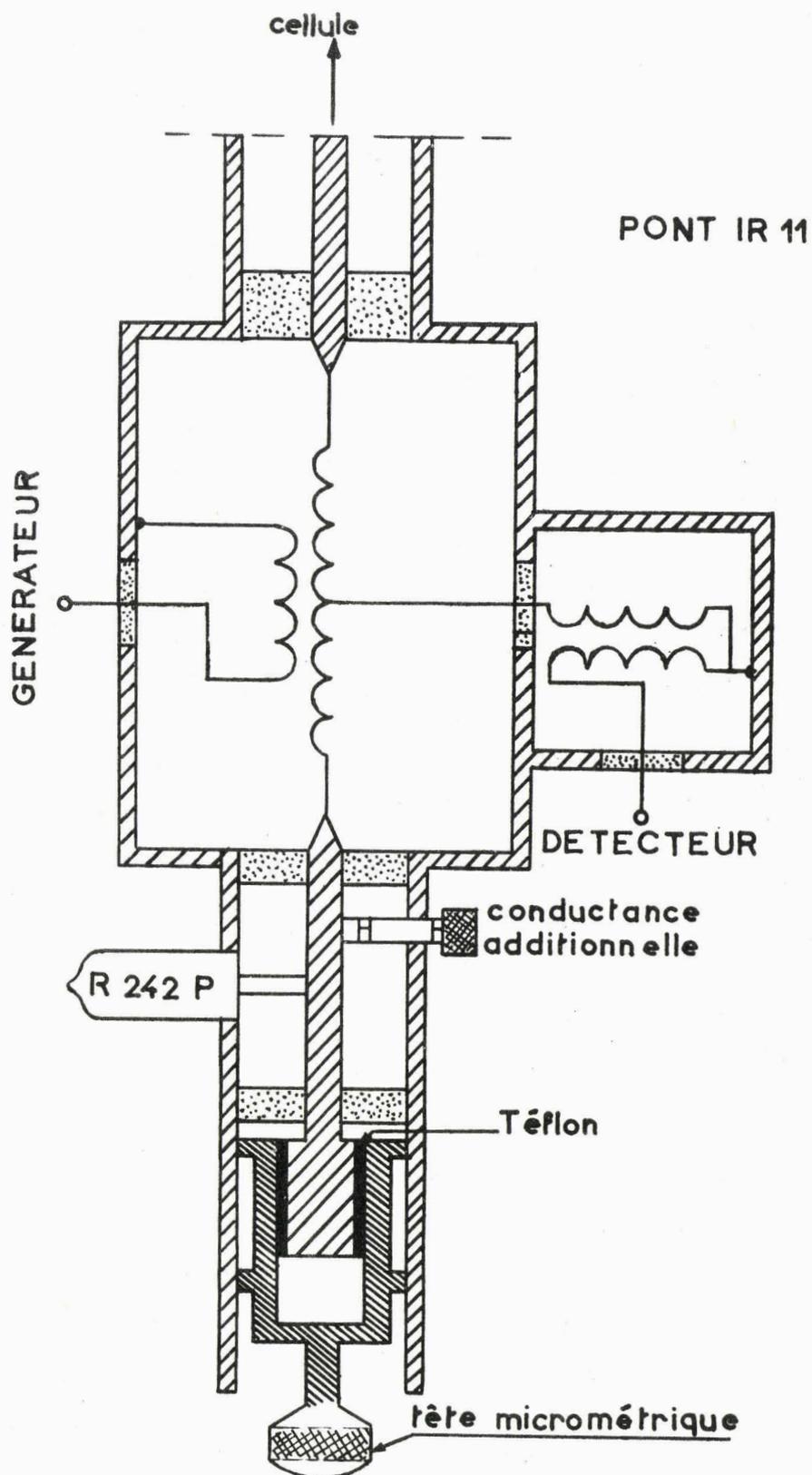


Figure 8  
Réalisation pratique

Chaque impédancemètre, schématisé figure 9, est constitué par un élément de ligne coaxiale de longueur variable  $AB = \ell$  dont l'une des extrémités porte un curseur muni d'une boucle d'excitation et l'autre une impédance constituée par la cellule de mesure.

A l'aide d'une sonde suivie d'un détecteur à cristal on relève une grandeur proportionnelle au carré de la tension  $V$  à la distance  $d$  de B.

- Avec  $Z_c$  : impédance caractéristique du tronçon de ligne,
- $P$  : constante de propagation
- $\alpha, \beta$  : coefficients d'affaiblissement et de déphasage linéiques le long de la ligne,
- $E$  : f-é-m induite en A,
- $Z_1$  : impédance du curseur,
- $Z_3$  : impédance inconnue,

on pose :

$$Z_1/Z_c = \text{th}(u_1 + jv_1) = \text{th } \theta_1 \quad (2 - 22)$$

$$Z_3/Z_c = \text{th}(u_3 + jv_3) = \text{th } \theta_3 \quad (2 - 23)$$

L'élément de ligne équivalent à l'impédancemètre réel (figure 10) donne, d'après la théorie des lignes :

$$V_2 = \frac{E \text{ ch } \theta_1 \text{ sh}(Pd + \theta_3)}{Z_c \text{ sh}(P\ell + \theta_1 + \theta_3)} \quad (2 - 24)$$

$$|V_2|^2 = \frac{|E|^2 [\text{ch}(u_1 + jv_1)]^2 [\text{sh}^2(\alpha d + u_3) + \sin^2(\beta d + v_3)]}{Z_c^2 \text{sh}^2(\alpha \ell + u_1 + u_3) + \sin^2(\beta \ell + u_1 + u_3)} \quad (2 - 25)$$

Les racines de  $\frac{\partial |V_2|^2}{\partial \ell} = 0$  font connaître les maxima et minima de  $V_2$

$$\cos 2(\beta \ell + v_1 + v_3) = \pm \sqrt{1 - (\alpha/\beta)^2 \text{sh}^2 2(\alpha \ell + u_1 + u_3)} \quad (2 - 26)$$

Pour les appareils utilisés :

$$(\alpha/\beta)^2 \leq 10^{-6} \quad \text{sh}^2 2(\alpha \ell + u_1 + u_3) < 1$$

et les maxima de  $V_2$  sont donnés par :

$$\beta \ell - v_1 - v_3 = m\pi \quad (m \text{ entier})$$

$V_3$  est donné par la position d'un maximum  $(AB)_M = \ell_M$  et  $u_3$  se déduit de la largeur  $2\delta$  de la courbe de résonance.

Les éléments de la permittivité se déterminent à partir de ces valeurs. Des exemples détaillés de tels calculs ont été donnés par ailleurs (18) (26).

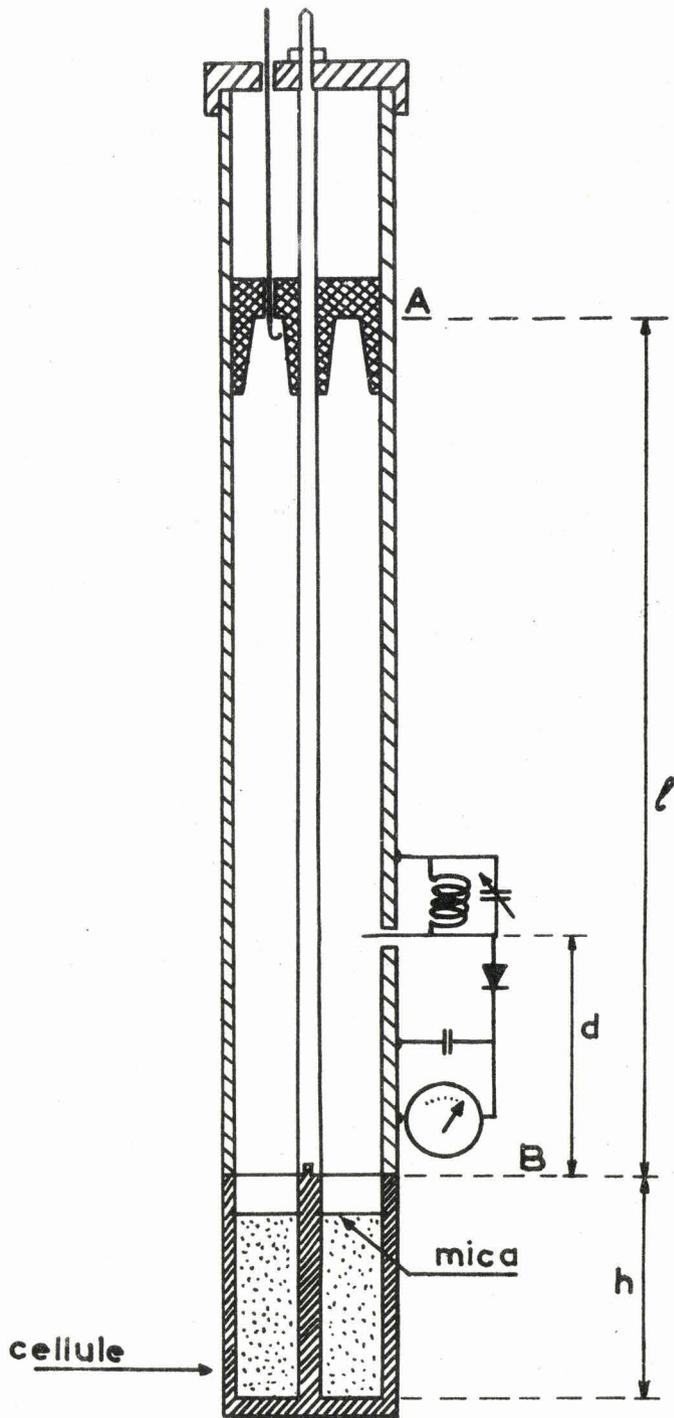


Figure 9

Impédancemètre  
coaxial

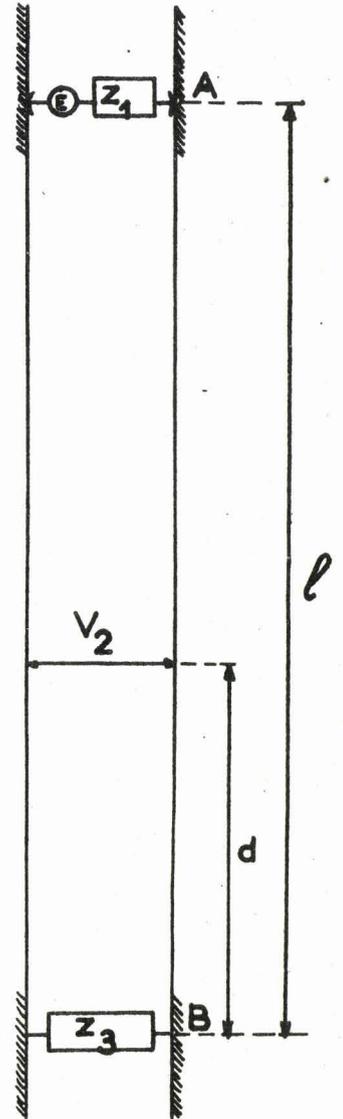


Figure 10

Schéma  
équivalent

D) Mesures à 9,400 MHz.

A cette fréquence, nous avons utilisé la méthode, classique, du taux d'ondes stationnaires, qui permet d'étudier la propagation d'une onde centrimétrique dans un guide terminé par la cellule remplie du diélectrique à étudier.

La mesure se ramène à la détermination de la position d'un minimum de tension et de la largeur de la courbe pour une tension ayant une valeur double de celle du minimum.

Ces déterminations sont faites d'abord avec une cellule vide, puis avec cellule remplie. On remarquera d'ailleurs qu'avec la cellule vide le guide d'ondes se trouve court-circuité. Le taux d'ondes stationnaires est alors infini, ce qui correspond à un minimum et une largeur nuls.

Le choix des caractéristiques dimensionnelles de la cellule est ici particulièrement important et les détails de la méthode ont fait l'objet d'une intéressante étude (19).

E) Cellules de mesure.

D'une manière générale les cellules utilisées comportent un élément de ligne court-circuité et les figures 11 a, b, et c montrent les formes utilisées couramment.

Dans les méthodes de ponts (716 C, Double T, IR 11) ainsi que pour la résonance de tension, seule la capacité active de la cellule (figure 11 a) est prise en considération, son choix étant déterminé à la suite de mesures préliminaires.

Pour les autres méthodes, la figure 9 montre que la cellule fait partie intégrante de l'impédancemètre, si bien que les caractéristiques dimensionnelles et la réalisation de cette cellule ont ici une importance beaucoup plus grande.

Ceci se traduit par l'existence de plusieurs types de cellules dont le choix dépend de la fréquence de travail et des caractéristiques de la substance à étudier. (Figures 11 b et 11 c).

Désignant par  $\gamma$  et  $\gamma_0$  les capacités "active" et "résiduelle" de la cellule, nous décrirons brièvement le passage de l'admittance de la cellule aux éléments de la permittivité, dans le cas d'une mesure effectuée avec l'impédancemètre coaxial. (26).

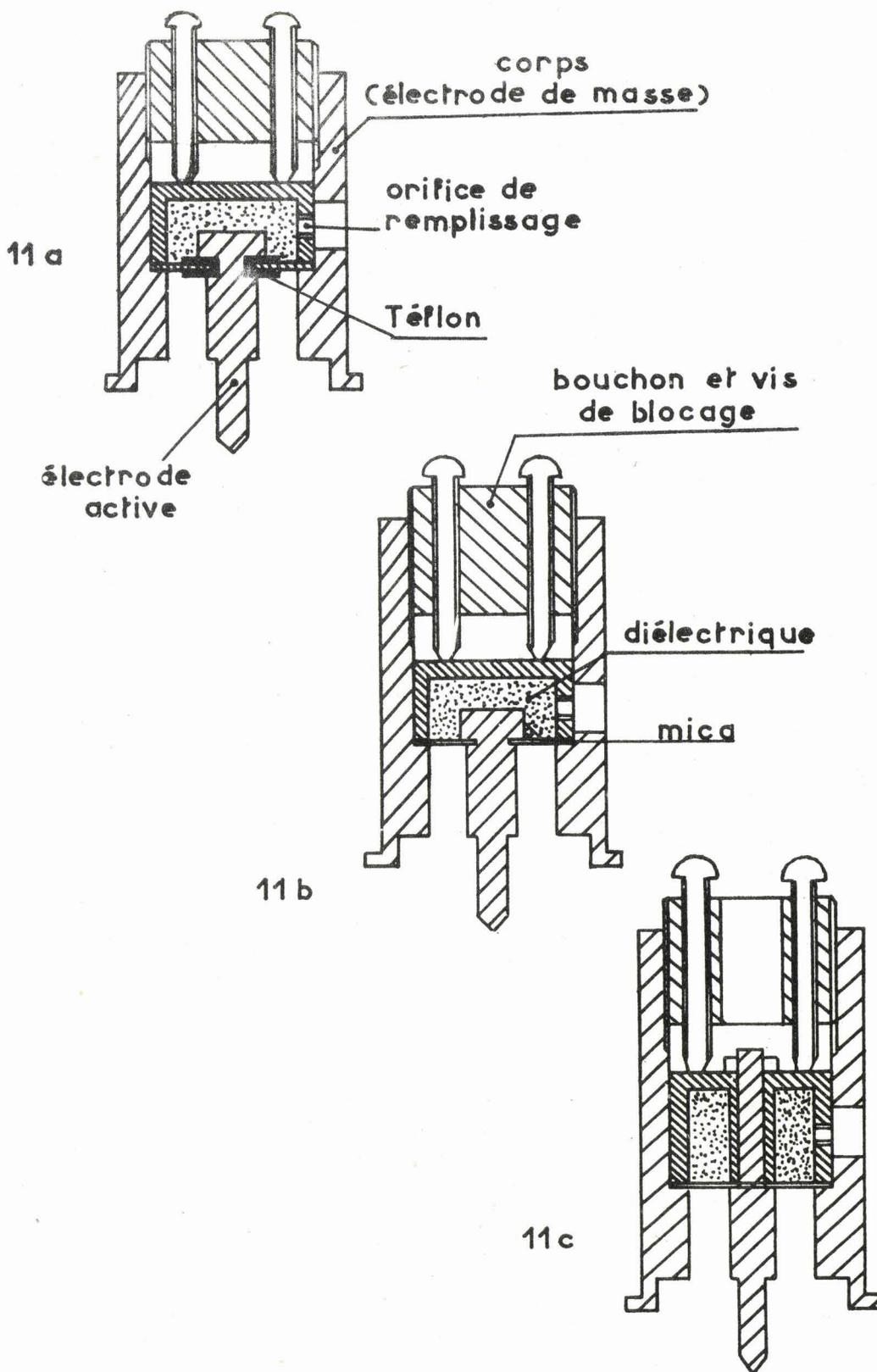
La cellule vide présente une admittance  $\coth(u_v + jv_v) = g_v - jbv_v$  dans laquelle, pour des pertes négligeables, la susceptance est donnée par :

$$bv_v = -Z_c \omega (\gamma + \gamma_0) = \cotg v_v \quad (2 - 27)$$

L'admittance de la cellule remplie est :

$$g_r - jb_r = \coth(u_r + jv_r) = Z_c \omega \epsilon'' \gamma - j \left[ -\omega Z_c (\epsilon' \gamma + \gamma_0) \right] \quad (2 - 28)$$

.../.



CELLULES

Les valeurs de  $v$  et  $u$  ayant été déterminées comme indiqué page 17 dans l'étude de l'impédancemètre, on tire :

$$\epsilon' - 1 = \frac{(b_r - b_v)}{Z_c \gamma \omega} \quad (2 - 29) \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon_r}{Z_c \gamma \omega} \quad (2 - 30)$$

#### F) Générateurs et détecteurs.

Il en est des générateurs et des détecteurs comme des méthodes, c'est-à-dire que nous avons utilisé différents types d'appareillage suivant les acquisitions et les réalisations effectuées au laboratoire.

##### a) De 100 Hz à 500 kHz -

-1) Générateur à points fixes : 100, 200, 500 Hz, 1, 2, 5, 10, 20, 50 et 100 kHz.

-2) Générateur à points fixes : 100, 200, 300 et 500 kHz piloté par quartz et dont la partie amplificatrice est séparée des étages d'oscillation par un étage à charge cathodique. Niveau de sortie variable par dosage de la tension d'injection à l'entrée du tube amplificateur.

Dans cette même bande de fréquences, les détecteurs étaient :

-1) Détecteur General Radio, type 1231 BRFA, avec son filtre à points fixes.

-2) Détecteur Marconi (à partir de 100 kHz).

##### b) De 1 à 50 MHz -

-1) Générateur General Radio à variation continue de fréquence jusque 30 MHz, suivi d'un amplificateur HF de manière à obtenir une tension de sortie de l'ordre de 10 volts.

-2) Générateurs à points fixes : 1, 2, 3, 5, 6, 10, 16, 21, 33 et 48 MHz pilotés par quartz.

-3) Bloc oscillateur General Radio à variation continue de fréquence (5 à 50 MHz).

A ces générateurs étaient associés :

-1) Le récepteur Marconi précité, jusque 18 MHz.

-2) Un bloc de réception Oréga "Atlas" jusque 30 MHz.

-3) Un récepteur à points fixes correspondant à l'un des générateurs précités (b2°), soit 10, 16, 21, 33 et 48 MHz.

.../.

c) De 50 à 4.000 MHz -

-1) Générateurs à points fixes : 96, 162, 265 et 500 MHz, pilotés par quartz.

-2) Blocs oscillateurs General Radio 1209 B et 1218 A, couvrant respectivement les gammes 250 - 920 et 900 - 2.000 MHz.

-3) Générateur Férisol type OS 401, de 2.000 à 4.300 MHz.

-4) Magnétron M.16 délivrant une tension de fréquence 1.390 MHz.

-5) Klystron réflexe, à 3.300 MHz.

Pour toutes ces fréquences, utilisées en méthodes de résonance avec détection par cristal ou par diode, l'appareil indicateur était un galvanomètre A.O.I.P., d'une sensibilité de  $10^{-9}$  A./mm de déviation.

Le même indicateur était également utilisé pour la résonance de tension entre 50 et 4.000 MHz.

d) A 9.400 MHz -

Klystron réflexe avec le même indicateur que dans la gamme précédente.

G) Dispositifs thermiques.

a) Températures supérieures à 0° C -

Les températures que nous avons adoptées au dessus de zéro étaient 25 et 45°. De nombreux auteurs ont expérimenté à 20°, mais notre choix s'est fixé à 25° pour nous conformer à une tendance actuellement très générale chez les thermodynamiciens.

Ces températures ont été obtenues à l'aide d'un thermostat Prolabo, contrôlé par thermomètre à contact réglable, du type Vertex, gradué au dixième de degré. Nous pouvons donc considérer les températures comme définies avec cette précision.

b) Températures inférieures à 0° C. -

Si aux environs de zéro on peut encore utiliser des dispositifs comportant une circulation d'un liquide frigorifique, l'obtention de basses températures pose, à partir de -10°, de sérieux problèmes de grippage des organes rotatifs des pompes de laboratoire, de givrage des liaisons, de durcissement de ces liaisons, etc....

Ces difficultés nous ont conduit à adopter un système de refroidissement entièrement statique que représente la figure 12.

Un bloc de laiton, dans lequel est ménagé un logement au diamètre des cellules, est solidaire d'une plaque de même métal qui forme la face inférieure du couvercle d'un vase Dewar, la face supérieure étant en matériau thermiquement non conducteur.

En outre le couvercle laisse passer des "plongeurs", en nombre variable et réglables en hauteur.

Ces plongeurs, constitués par des barres de laiton ou de cuivre, se trouvent ainsi plus ou moins immergés dans le mélange acétone -glace carbonique que contient le Dewar, et transmettent le froid au bloc porte-cellule dont la température dépend alors du nombre de plongeurs et de leur hauteur d'immersion.

Pour régler la température avec plus de souplesse, on ménage, entre le logement de cellule et la partie métallique du couvercle, un évidement dans lequel on introduit un élément chauffant alimenté à partir d'un transformateur à rapport variable, type Ferrix ou Variac.

On règle les plongeurs de façon à apporter un léger excès de froid et on ajuste à la valeur désirée en réglant la puissance fournie à l'élément chauffant.

La température est mesurée par un thermomètre à alcool gradué en degrés; la précision est donc beaucoup moins bonne que pour les températures supérieures à zéro. Toutefois la souplesse et la stabilité du système sont telles que nous pouvons affirmer une fidélité de reproduction meilleure que 0,5 degré.

### c) Joints thermiques -

Des mesures à des températures aussi basses que  $-65^{\circ}$  conduisent à poser un problème de protection thermique des éléments du pont ou de l'impédancemètre. Pratiquement, les risques de modifications des valeurs des éléments, de condensations, de déformations, existent dès  $0^{\circ}$  et il convient donc de maintenir les éléments sensibles à une température aussi voisine que possible de l'ambiante.

Dans ce but, les cellules de mesures ne sont pas reliées directement aux ponts, mais par l'intermédiaire de "joints thermiques".

Ces joints thermiques se présentent sous la forme de tronçons coaxiaux dont seules les extrémités sont des pièces métalliques massives. (Fig. 13). Les parties qui déterminent la longueur de l'ensemble sont en bakélite ou en toute matière ne transmettant pas les variations thermiques et, point essentiel, ne présentant pas de phénomène diélectrique aux fréquences utilisées.

.../.

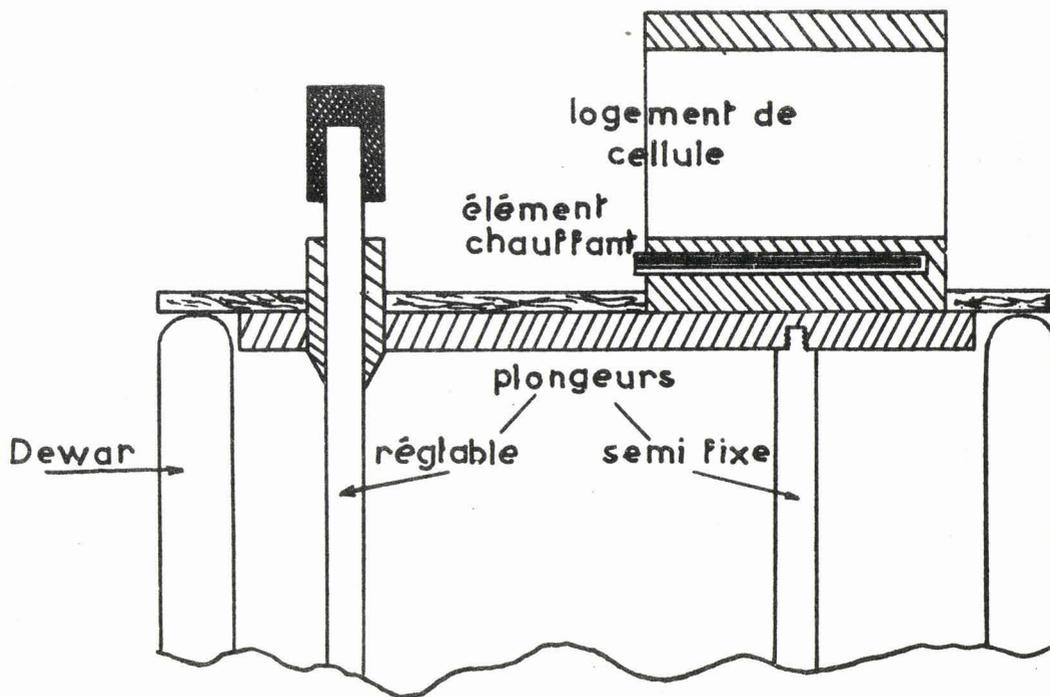


Figure 12 TETE DE REFROIDISSEMENT

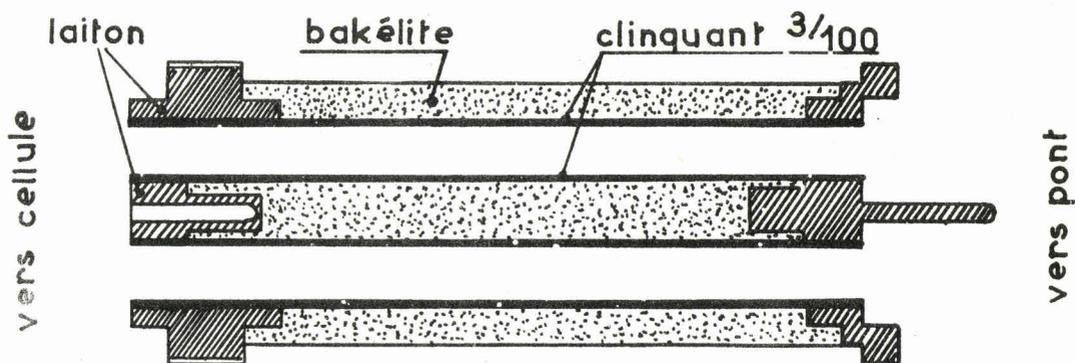


Figure 13 JOINT THERMIQUE

La conduction électrique est assurée par une feuille de clinquant très fin (environ 0,03 mm) tapissant la face interne du conducteur extérieur et la face externe du conducteur central. La nécessité d'assurer un bon contact électrique avec les pièces d'extrémités constitue d'ailleurs un des points délicats de la réalisation.

Avec un tel dispositif, pour une température de cellule de  $-65^{\circ}$ , nous n'avons jamais observé de condensation aux bornes des ponts, bien que les déperditions de froid par le bloc porte-cellule aient été complètement annulées par un calorifugeage en mousse de polystyrène. (Dow Chemical Co).

DEUXIEME PARTIE

=====

RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE III

-----

MODES DE PRESENTATION ET D'INTERPRETATION DES RESULTATS.-

Pour une température donnée, les éléments de la permittivité complexe, tels qu'ils ont été définis au chapitre II, page 6, ne sont pas des constantes, mais varient en fonction de la fréquence de mesure. Le terme réel,  $\epsilon'$ , varie d'une valeur,  $\epsilon'_0$ , mesurée aux fréquences basses, à une valeur plus faible,  $\epsilon'_\infty$ , mesurée aux fréquences élevées. Le terme imaginaire,  $\epsilon''$ , varie de zéro aux fréquences basses à une valeur maximum pour une fréquence,  $\nu_c$ , dite "fréquence critique", puis décroît et tend à s'annuler.

En outre, l'amplitude des variations et leur position sur l'échelle des fréquences sont elles-mêmes variables d'un diélectrique à l'autre.

Un phénomène d'absorption diélectrique est donc caractérisé par les valeurs de  $\epsilon'_0$ ,  $\epsilon'_\infty$ ,  $\epsilon''$  maximum et de  $\nu_c$ .

1°) Représentation directe.-

L'examen des propriétés diélectriques d'une substance donnée dans une large bande de fréquences constitue donc une véritable spectroscopie, dite "spectroscopie hertzienne" et, à ce titre, le mode d'expression des résultats expérimentaux qui s'impose immédiatement à l'esprit est la représentation en fonction de la fréquence (ou de la longueur d'onde). (Figure 14).

Les ordonnées peuvent être exprimées en valeurs absolues ou en valeurs "réduites" :

$$\frac{\epsilon' - \epsilon'_\infty}{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty} = \varphi(\nu) \quad (\text{ou } \varphi(\lambda)) \quad \frac{\epsilon''}{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty} = \varphi(\nu) \quad (\text{ou } \varphi(\lambda))$$

La précision est faible, la détermination de  $\epsilon'_\infty$  est malaisée, l'existence éventuelle de plusieurs phénomènes, successifs ou simultanés, ne peut être mise en évidence et la méthode n'est guère utilisable que pour comparer les positions et les amplitudes relatives des domaines de dispersion de différentes substances. D'où la recherche de représentations mieux adaptés.

2°) Diagrammes de Cole et Cole.-

K.S. Cole et R.H. Cole (35) ont montré que les deux termes de la permittivité complexe sont liés, dans la théorie de Debye, par la relation :

$$\left( \epsilon' - \frac{\epsilon'_0 + \epsilon'_\infty}{2} \right)^2 + \epsilon''^2 = \left( \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{2} \right)^2 \quad (3 - 1)$$

équation d'un cercle dont le centre est sur l'axe des abscisses du diagramme  $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$ , à la distance

$$\frac{\epsilon'_0 + \epsilon'_\infty}{2} \quad \text{de l'origine.}$$

La condition du centre du cercle sur l'axe des abscisses n'est remplie que dans le cas d'un domaine de dispersion sans distribution de temps de relaxation.

On peut alors représenter le domaine de dispersion par les équations :

$$\epsilon' = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + (\nu/\nu_c)^2} \quad (3 - 2)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + (\nu/\nu_c)^2} \cdot \frac{\nu}{\nu_c} \quad (3 - 3)$$

Lorsque le domaine de dispersion présente une distribution de temps de relaxation, le diagramme  $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  se réduit à un arc de cercle dont le centre se trouve en dessous de l'axe des abscisses.

Les mêmes auteurs ont montré que l'équation :

$$\epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon^* = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (3 - 4)$$

peut alors être remplacée par :

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (3 - 5)$$

et que le diamètre passant par  $\epsilon'_\infty$  fait avec l'axe des abscisses un angle  $\alpha\pi/2$ . Ainsi,  $\alpha$ , qui peut être déterminé graphiquement à partir de l'arc de cercle, caractérise la distribution des temps de relaxation et, par conséquent, l'importance de l'écart avec la théorie de Debye, dont nous rappellerons les points essentiels au chapitre V.

.../.

L'analyse du domaine de dispersion ne peut plus se faire à l'aide des équations 3 - 2 et 3 - 3 auxquelles il faut substituer des équations comportant un terme correctif en  $(1 - \alpha)$ . Cole et Cole proposent :

$$\frac{u}{v} = \left( \frac{\lambda_c}{\lambda} \right)^{1 - \alpha} \quad (3 - 6)$$

$u$  étant la distance mesurée sur le diagramme entre  $\epsilon'_0$  et le point expérimental  $(\epsilon'_\lambda, \epsilon''_\lambda)$  à la longueur d'onde  $\lambda$  considérée,  $v$  étant la distance entre ce même point expérimental et  $\epsilon'_\infty$ .

Les figures 15 a et 15 b illustrent les deux types de diagrammes de Cole et Cole.

Par ce mode de représentation, on peut atteindre les valeurs de  $\epsilon'_0$  et  $\epsilon'_\infty$ , éventuellement celle de  $\alpha$ , mais la détermination de la fréquence critique reste assez imprécise; c'est pourquoi d'autres modes de représentation ont été proposés.

### 3°) Diagrammes linéaires. - (36)

L'équation 3 - 4 multipliée par  $1 + j\omega\tau$  fournit après identification des parties réelles et imaginaires :

$$\epsilon' = \epsilon'_0 - \tau (\omega \epsilon'') \quad (3 - 7)$$

$$\text{et} \quad \epsilon' = \epsilon'_\infty + \frac{1}{\tau} (\epsilon'' / \omega) \quad (3 - 8)$$

Ce sont là deux expressions linéaires qui, par la représentation graphique de  $\epsilon'$  en fonction de  $\nu \epsilon''$  (ou de  $\epsilon'' / \nu$ ), donneront des droites de pente  $1/\nu_c$  (ou  $\nu_c$ ). En outre, la première a pour ordonnée à l'origine  $\epsilon'_0$  et la seconde  $\epsilon'_\infty$ .

Ici encore cette représentation n'est possible qu'en l'absence de distribution de temps de relaxation; dans le cas contraire, les courbes ne sont plus linéaires.

On peut néanmoins obtenir des relations sensiblement linéaires à partir de l'équation 3 - 6 en portant  $\log u/v$  en fonction de  $\log \lambda$ ; on obtient alors des droites de pente  $(1 - \alpha)$ . (9).

### 4°) Séparation des différents domaines. -

Il ressort de ce qui précède qu'un seul type de diagramme ne peut rendre compte parfaitement d'un phénomène d'absorption diélectrique, mais que les différents modes de représentation se complètent et permettent la détermination des différents paramètres caractéristiques d'un domaine.

Lorsque le spectre hertzien comporte plusieurs domaines d'absorption, on constate que la représentation des résultats expérimentaux ne suit pas entièrement les diagrammes semi-circulaires, ni les diagrammes linéaires. Les écarts se manifestent, au-delà de la fréquence critique, par des  $\mathcal{E}'$  inférieurs et des  $\mathcal{E}''$  supérieurs à ceux prévus par les équations.

Il faut alors, à partir de ces équations et des valeurs expérimentales en accord avec elles, calculer les valeurs théoriques correspondant aux points qui s'écartent des diagrammes, puis soustraire ces valeurs calculées des valeurs expérimentales brutes.

Les valeurs expérimentales ainsi corrigées permettent alors de faire apparaître le domaine suivant qui peut, à son tour, être analysé de façon analogue, et ainsi de suite.

Il convient de remarquer que cette manière de procéder suppose que les phénomènes responsables des différents domaines sont additifs et nous verrons par la suite que cette hypothèse simplificatrice est loin d'être toujours vérifiée.

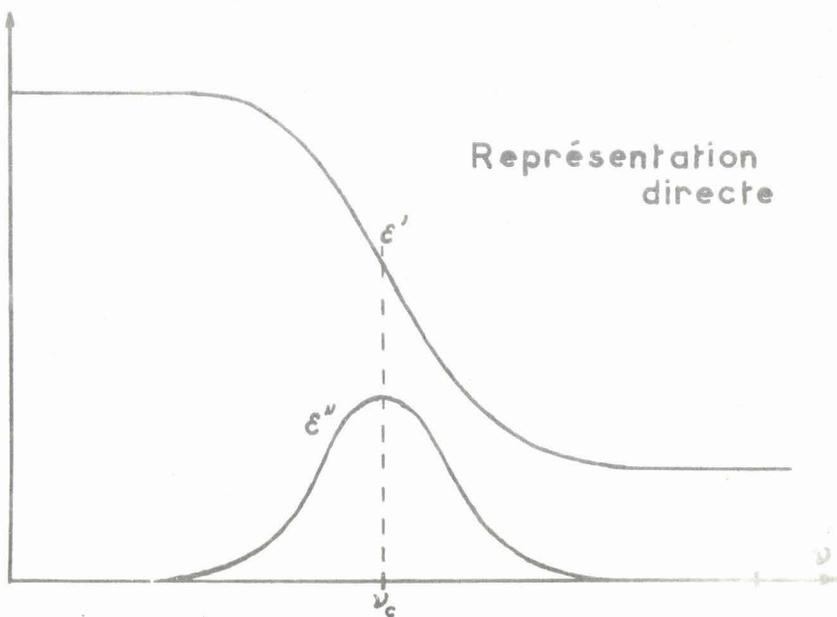


Figure 14

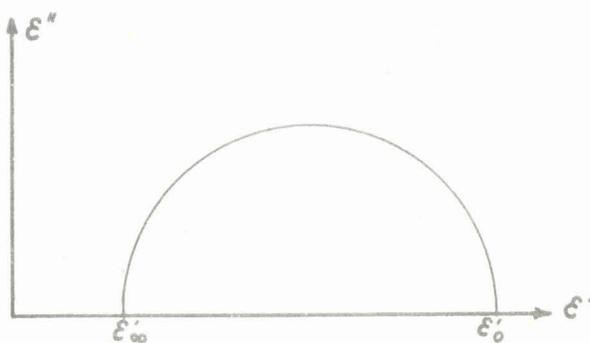


Figure 15 a

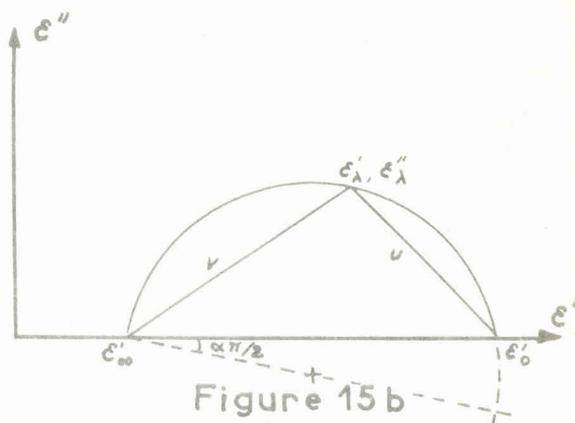


Figure 15 b

CHAPITRE IV  
-----

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LEUR ANALYSE. -

Dans ce chapitre nous présentons, pour chaque alcool examiné, tout d'abord un tableau récapitulatif des résultats expérimentaux bruts, puis leur analyse en différents domaines de dispersion selon les méthodes exposées dans le chapitre précédent.

1°) Ethyl-2 hexanol-1 (21) -

A) Voir tableau I ci-après.

B) 1er domaine :

Le graphique n° 16 représente les valeurs de  $\epsilon'$  en fonction de  $\nu \epsilon''$  et le graphique n° 17 fait apparaître ces mêmes valeurs en fonction de  $\epsilon''/\nu$ . Le fait que ces relations soient linéaires indique l'absence d'une distribution des temps de relaxation et permet de calculer la fréquence critique pour chaque température en déterminant la pente des droites obtenues : pente égale à  $1/\nu_c$  dans le 1er cas et à  $\nu_c$  dans le second cas. Cette seconde représentation a en outre l'avantage de permettre la détermination graphique de  $\epsilon'_{\infty,1}$  au point d'intersection de la droite tracée avec l'axe des  $\epsilon'$ .

Tel qu'il est présenté ici, le graphique n° 16 est à une échelle trop réduite pour fournir correctement les valeurs de  $\nu_c$  données plus loin et qui ont été obtenues à partir des graphiques plus dilatés. Sous cette forme, cependant, il permet de faire deux constatations :

a) Pour une température donnée on n'obtient pas une seule droite, mais deux ou trois segments de pentes différentes et ceci indique l'existence de plusieurs domaines de dispersion.

b) Ces segments de droites sont reliés par des arcs de raccordement, ce qui montre que les domaines de dispersion successifs ne sont pas complètement séparés, mais empiètent les uns sur les autres.

Le graphique n° 17 montre que les droites relatives aux différentes températures tendent toutes vers un point d'intersection commun avec l'axe des  $\epsilon'$ , point ayant pour valeur  $\epsilon'_{\infty,1} = 3,10 \pm 0,03$ .

Le graphique n° 18 représente les arcs de Cole et Cole qui sont, pour ce premier domaine, des demi-cercles dont les centres sont situés sur l'axe des  $\epsilon'$ . Là encore les écarts des points expérimentaux par rapport à l'extrémité gauche de ces demi-cercles annoncent l'existence des domaines suivants.

.../.

TABLEAU I : Ethyl-2 hexanol-1

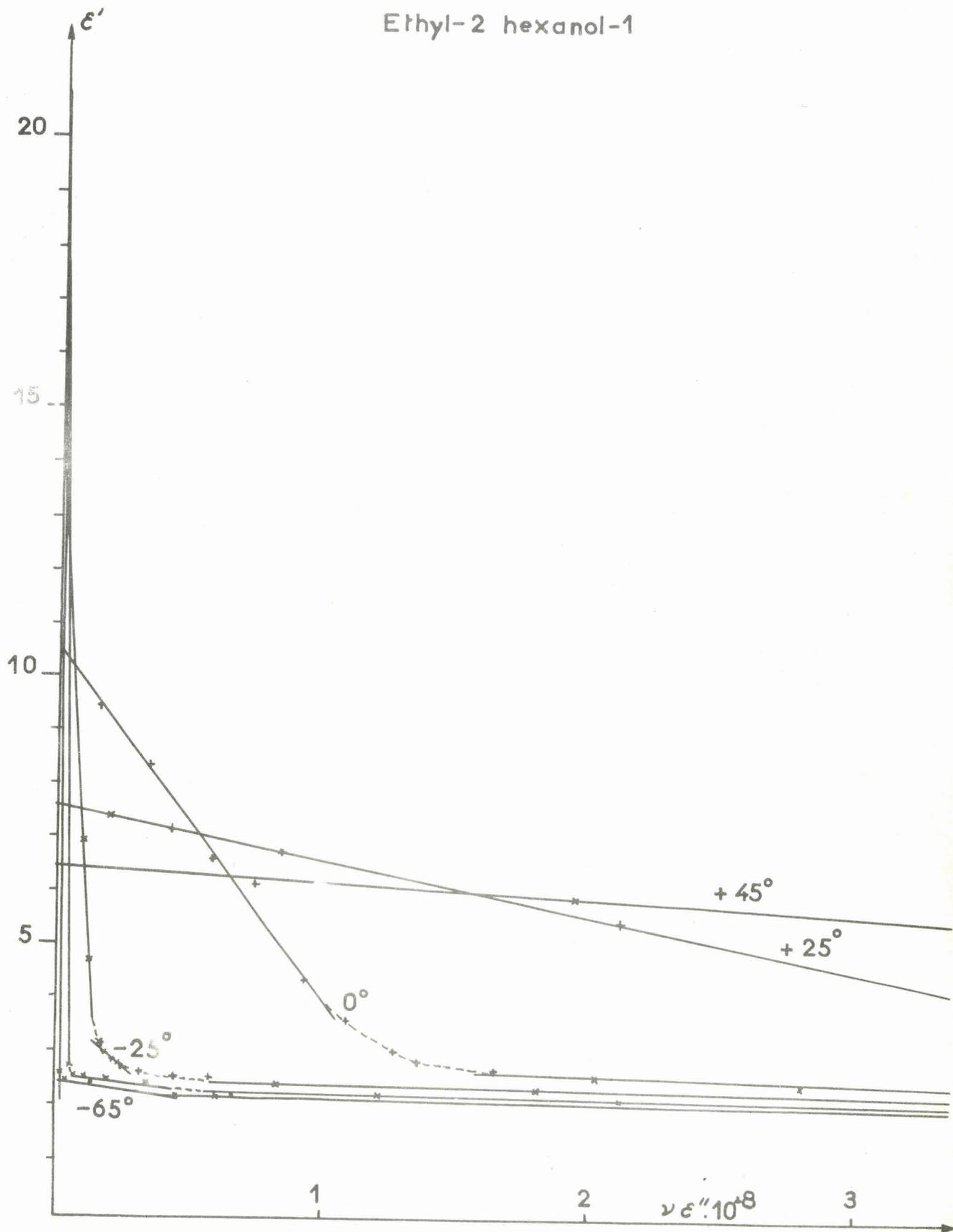
Fréquence	- 65°		- 45°		- 25°		0°		+ 25°		+ 45°	
	ε'	ε''	ε'	ε''								
100 Hz	20,89	0,11										
500 -	20,96	1,07										
1 kHz	20,86	1,075	17,73	0								
5 -	19,23	4,93	17,80	0,30								
10 -	16,20	7,98	17,77	0,92	14,37	0,085						
12 -	14,82	8,515										
15 -	12,98	8,95										
20 -	10,44	8,59										
50 -	5,03	5,36	16,52	4,42	14,45	0,41						
100 -	3,74	2,88	13,46	6,80	14,47	0,79	10,44	0,05				
150 -			10,67	7,28								
200 -	3,23	1,58	8,70	7,04								
300 -	3,155	1,24										
500 -	3,08	0,87	4,54	4,16	13,08	3,57	10,45	0,24				
1 MHz	2,92	0,56	3,44	2,36	10,71	5,31	10,40	0,45				
2 -	2,79	0,38	3,11	1,34	6,89	5,33	10,30	0,94	7,57	0,10		
3,5 -			2,96	0,87	4,70	3,93	10,10	1,55	7,58	0,13		
6 -	2,645	0,20	2,87	0,595	3,63	2,685	9,48	2,50	7,61	0,27		
8 -											6,44	0,05
10 -	2,605	0,15	2,775	0,415	3,20	1,74	8,33	3,37	7,58	0,33	6,45	0,17
14 -												
16 -	2,56	0,115	2,75	0,37	3,01	1,165	6,67	3,65				
21 -												
32 -	2,52	0,085	2,61	0,23	2,84	0,70	4,41	2,91	7,36	0,90	6,43	0,32
48 -	2,49	0,08	2,57	0,18	2,765	0,53	3,64	2,27	7,19	1,27	6,41	0,42
96 -	2,45	0,08	2,53	0,11	2,66	0,34	3,11	1,32	6,79	1,75	6,15	0,78
162 -	2,45	0,08	2,51	0,09	2,60	0,28	2,92	0,88	5,54	2,20	5,94	1,20
265 -	2,44	0,10	2,49	0,075	2,535	0,22	2,81	0,62	4,52	2,10	5,55	1,54
285 -												
500 -	2,36	0,09	2,44	0,07	2,48	0,17	2,69	0,41	3,52	1,28	4,38	1,60
1390 -	2,24	0,03	2,30	0,09	2,41	0,13	2,575	0,20	3,23	1,00	3,15	1,00
3333 -	2,21	0,02	2,25	0,065	2,35	0,105	2,51	0,114	2,86	0,555	3,10	0,59
9400 -							2,475	0,058	2,80	0,38	2,95	0,40

(a): Pont General Radio  
716 C(b): Résonance de  
tension(c): Lignes  
résonnantes

(d): Guide d'ondes

Figure 16:  $\epsilon' = f(\nu \epsilon'')$

Ethyl-2 hexanol-1



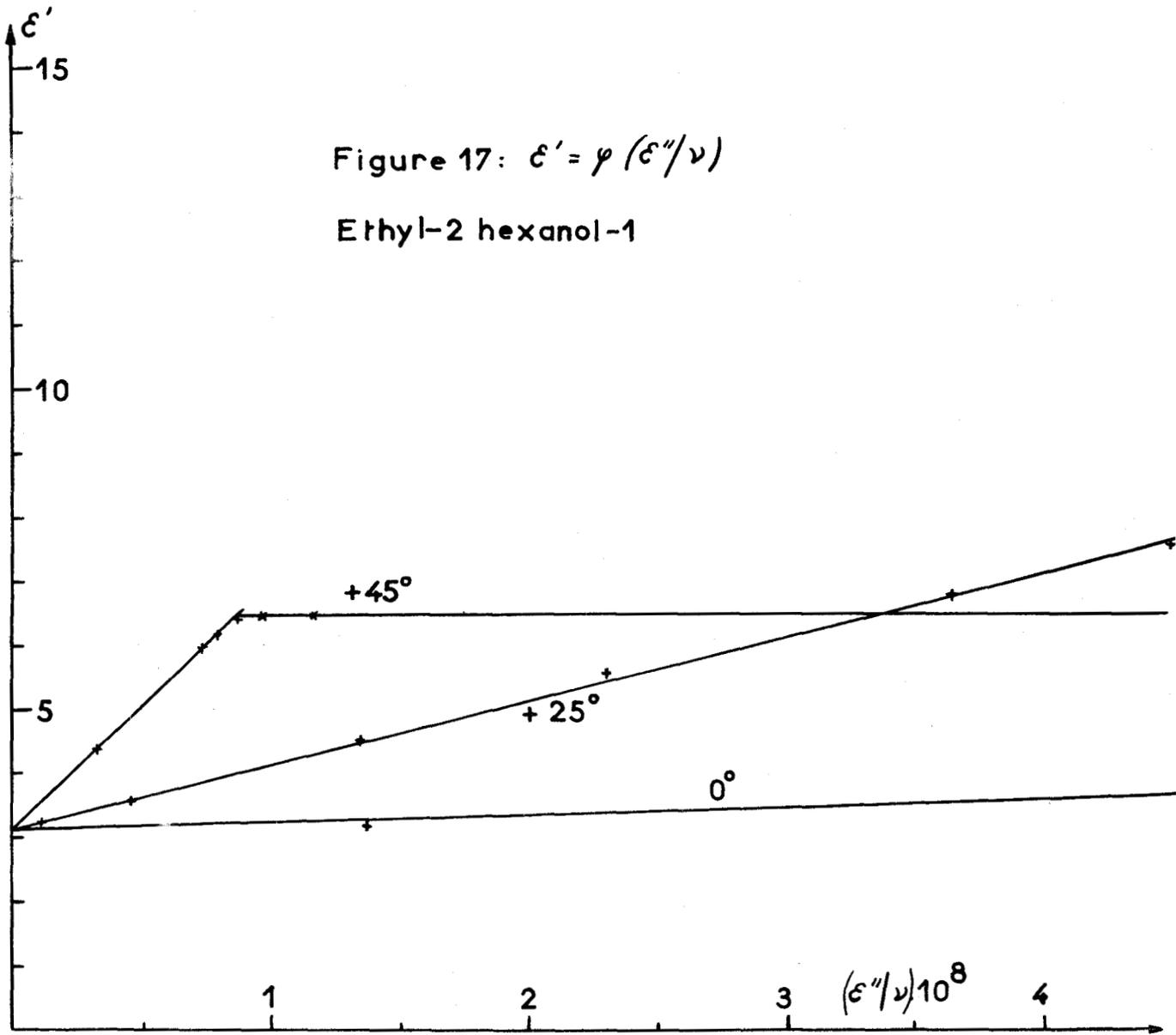
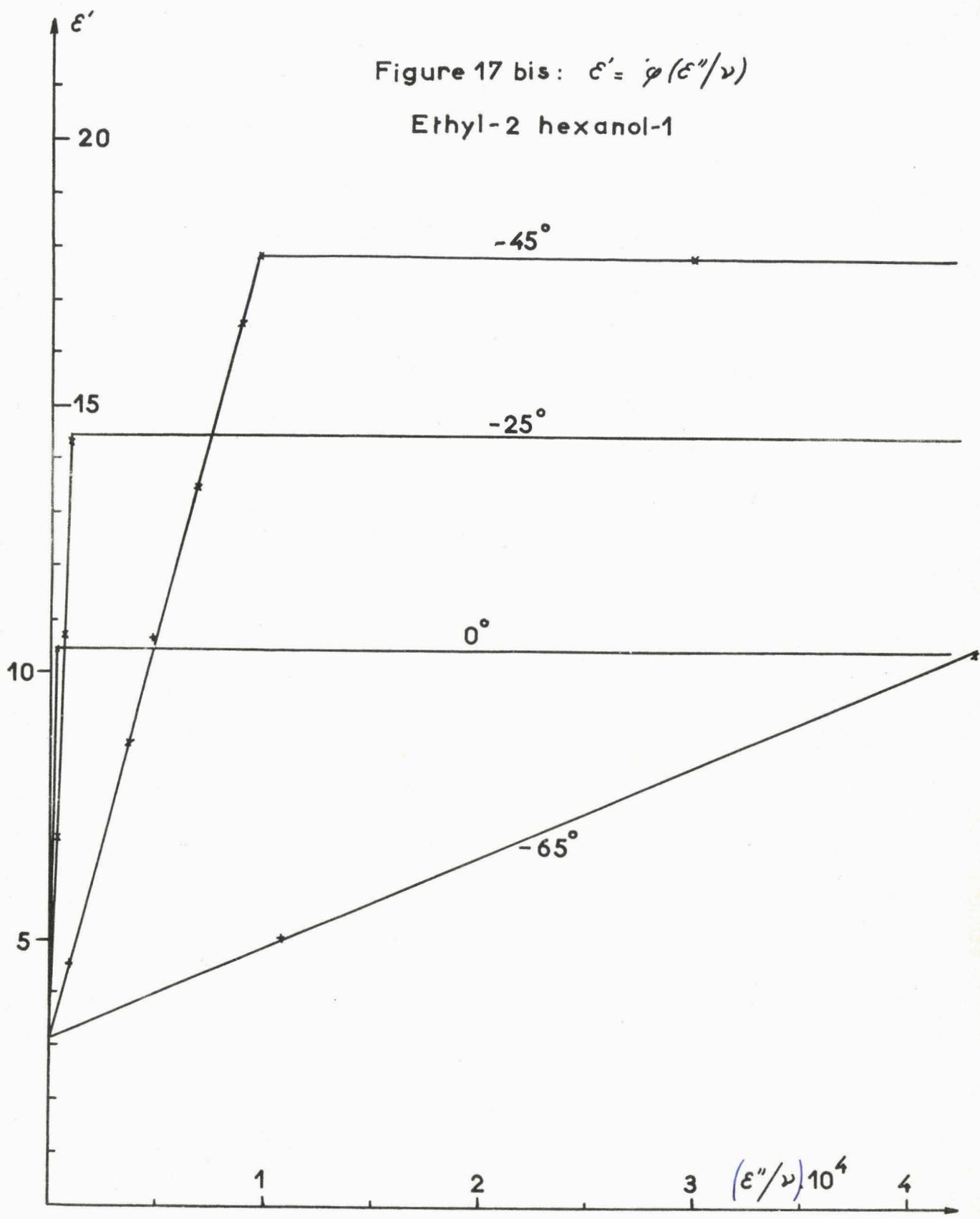


Figure 17 bis:  $\epsilon' = \varphi(\epsilon''/\nu)$

Ethyl-2 hexanol-1



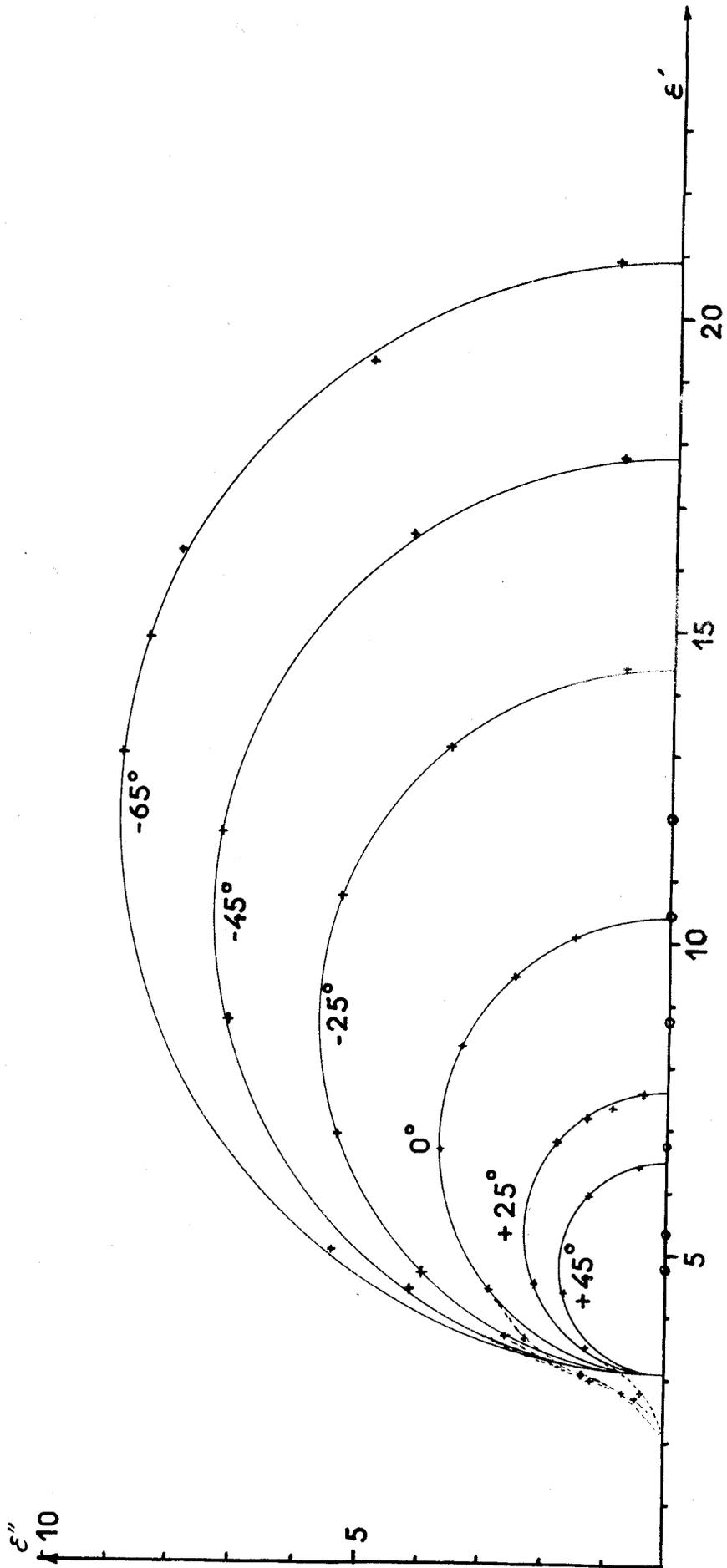


Figure 18

$\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  - 1<sup>er</sup> Domaine  
Ethyl-2 hexanol-1

A l'aide de ces trois graphiques, on peut établir le tableau récapitulatif suivant :

TABLEAU II

Température	$\epsilon'_{0,1}$	$\nu_{c,1}$ (MHz)	$\epsilon'_{\infty,1}$
+ 45° C	6,44 ± 0,09	310	3,10 ± 0,03
+ 25°	7,58 ± 0,08	100	3,10 -
0°	10,44 ± 0,1	15,5	3,10 -
- 25°	14,45 ± 0,1	1,40	3,10 -
- 45°	17,80 ± 0,15	0,155	3,10 -
- 65°	20,90 ± 0,2	0,016	3,10 -

C) 2ème domaine :

A partir des données du tableau précédent on peut, pour chaque fréquence, calculer les valeurs théoriques de  $\epsilon'_1$  et  $\epsilon''_1$  par les formules de Debye.

Les valeurs expérimentales, diminuées de ces valeurs théoriques, laissent un reliquat qui ne se prête pas aux représentations linéaires et donnent, dans le plan complexe, des arcs de Cole et Cole montrant une distribution non négligeable des temps de relaxation.

La limite d'erreur expérimentale se reporte sur les valeurs restantes précitées dont la zone d'imprécision est ainsi augmentée. On remarquera toutefois sur le graphique n° 19 qu'il est possible de tracer des arcs passant sensiblement par le centre des zones d'erreur. On peut donc utiliser ces points pour le calcul des fréquences critiques  $\nu_{c,2}$  à partir de l'équation (3 - 6).

On obtient ainsi le tableau ci-dessous :

TABLEAU III

Température	$\epsilon'_{0,2}$	$\nu_{c,2}$ (MHz)	$\epsilon'_{\infty,2}$	$\alpha$
0°	3,10	254,7 ± 2	2,470	0,295
- 25°	3,13	36,3 ± 0,5	2,470	0,32
- 45°	3,285	5 ± 0,7	2,460	0,375
- 65°	3,64	0,5 ± 0,01	2,485	0,385

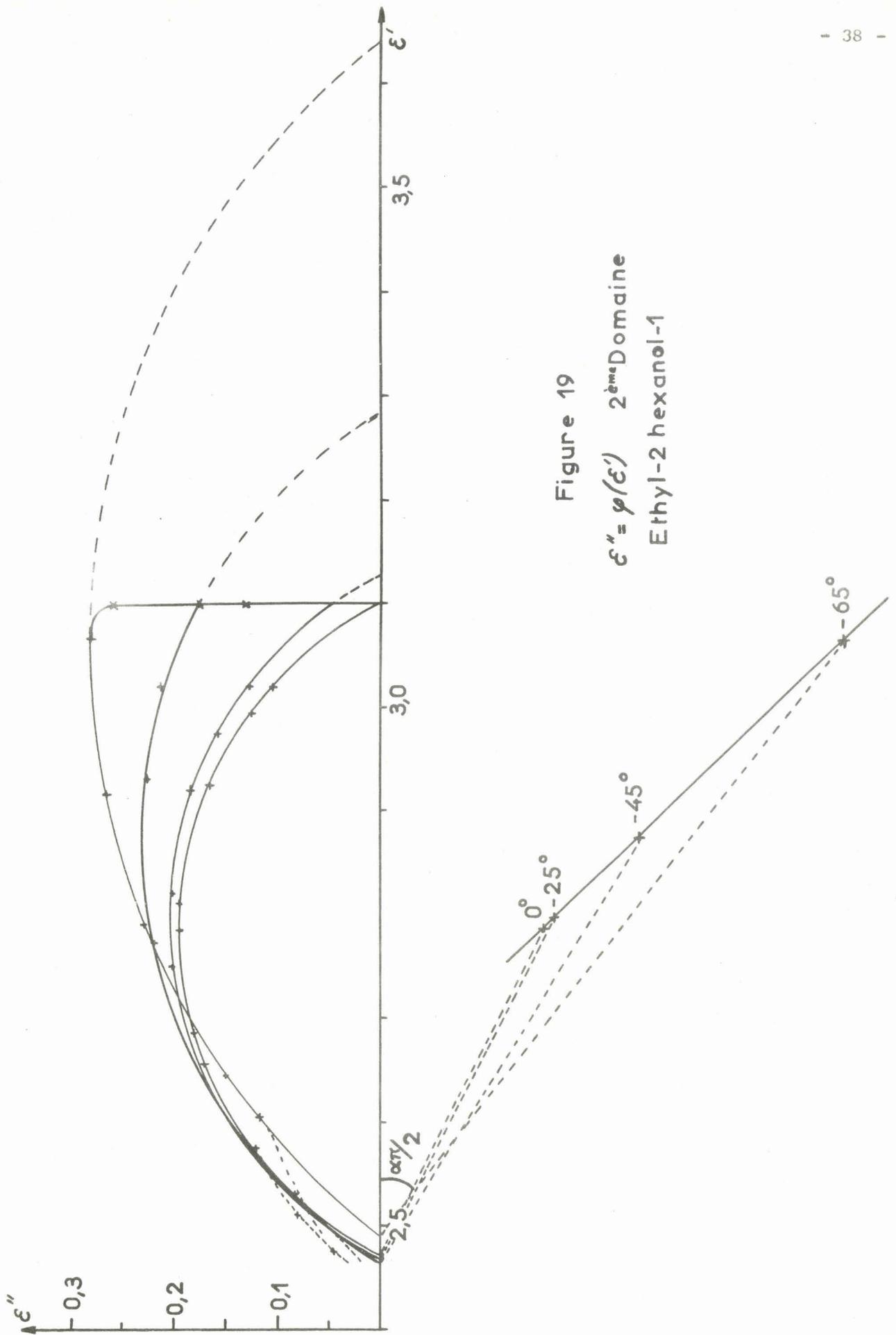


Figure 19  
 $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  2<sup>ème</sup> Domaine  
 Ethyl-2 hexanol-1

La dispersion de  $\epsilon'_{0,2}$  est évidente, mais elle n'excède pas pratiquement 1 % et reste donc inférieure aux limites d'erreur théorique. Il semble raisonnable, par conséquent, d'affecter les valeurs de  $\epsilon'_{0,2}$  du même pourcentage d'erreur.

Mais le fait le plus important réside en ce que la soustraction du premier domaine théorique des valeurs expérimentales donne, aux températures inférieures à 0°, des arcs incomplets qui ne peuvent être tracés entièrement qu'en attribuant à  $\epsilon'_{0,2}$  des valeurs supérieures à  $\epsilon'_{0,1}$ , les écarts étant nettement supérieurs aux limites d'erreurs, et d'autant plus importants que la température est plus basse. Il semble donc qu'on puisse affirmer avec Brot (12) que les différents domaines de dispersion diélectrique ne sont pas directement additifs comme on le considère généralement.

On remarquera également sur le graphique n° 19 que les centres des cercles relatifs aux différentes températures s'alignent sensiblement sur une droite. Un tel alignement a déjà été constaté pour le premier domaine de dispersion d'une autre chaîne en C 8, l'octanol-2. (22).

Dans ce qui précède, il n'est pas fait mention du second domaine à + 25° et + 45°, deux ou trois points seulement étant disponibles et ne permettant la détermination du second domaine avec une précision suffisante.

#### D) 3ème domaine :

Les contributions des deux premiers domaines ne représentent pas la totalité des valeurs expérimentales qui, après déduction de ces contributions, font apparaître un troisième domaine de dispersion, perceptible déjà à 0°.

Il faut toutefois atteindre - 25° pour que les points de mesures disponibles deviennent exploitables.

On obtient alors de nouveaux diagrammes de Cole et Cole, représentés sur le graphique n° 20. L'étendue de ces domaines est très faible et la distribution des temps de relaxation y devient importante.

L'influence des erreurs expérimentales se fait sentir beaucoup plus encore que dans le second domaine et, si on peut effectivement faire passer les arcs de cercles sensiblement par le centre des zones d'erreurs, la précision de détermination des fréquences critiques est de 10 %. Cette influence des erreurs expérimentales est d'ailleurs mise en évidence par le chevauchement des arcs à - 25° et - 45°.

Comme pour le domaine précédent, le diagramme à - 65° montre que la soustraction pure et simple du second domaine masque près de la moitié du troisième domaine et que cette soustraction, totalement arbitraire, ne correspond pas, par conséquent, à une interprétation correcte des faits.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs caractéristiques obtenues par l'exploitation des diagrammes.

.../.

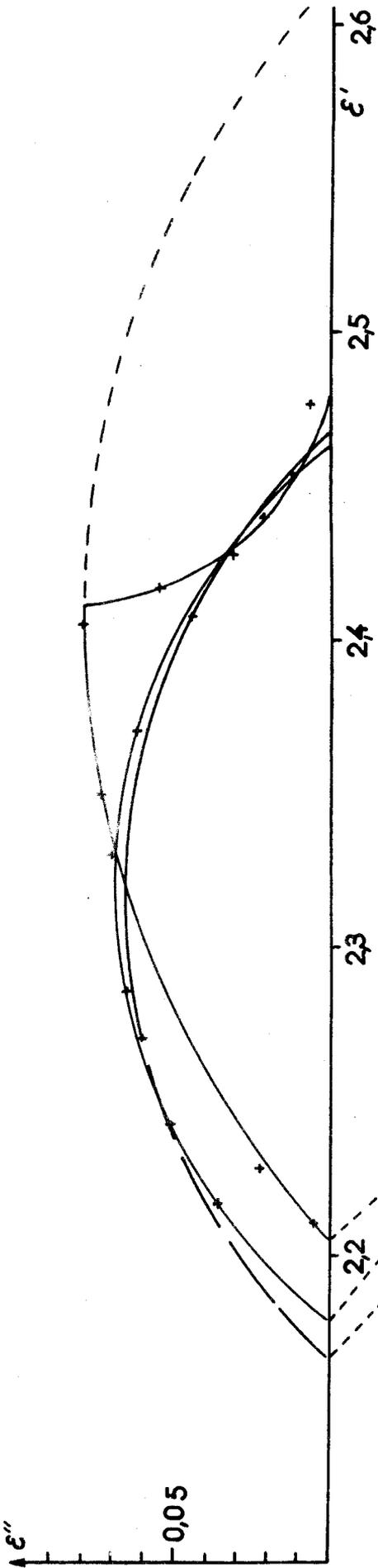


Figure 20  
 $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  3 Domaine  
 Ethyl-2 hexanol-1

TABLEAU IV

Température	$\epsilon'_{0,3}$	$\nu_{c3}$ (MHz)	$\epsilon'_{\infty,3}$	$\alpha$
- 25°	2,470	3.500	2,165	0,475
- 45°	2,460	935	2,18	0,425
- 65°	2,615	240	2,205	0,530

2°) Iso Propyl-2 pentanol-1 (23) -

A) Voir tableau V ci-après.

B) 1er domaine :

Comme précédemment, on peut, à partir des mesures en basse fréquence, établir des diagrammes (n° 21 et 22) qui font apparaître un premier domaine de dispersion à temps de relaxation unique. Au-delà de ce domaine les écarts des points expérimentaux annoncent l'existence d'autres domaines.

Le graphique n° 22 montre que les droites  $\epsilon' = \varphi(\epsilon''/\nu)$  tendent vers un point commun de l'axe des  $\epsilon'$  dans un intervalle de températures assez large (+ 45 à - 25°), ce point ayant pour valeur  $\epsilon'_{\infty,1} = 3,10 \pm 0,03$ . Pour les températures inférieures à - 25°, on constate une variation non négligeable de  $\epsilon'_{\infty,1}$ .

Le graphique n° 23 représente les arcs de Cole et Cole qui sont, pour ce premier domaine, des demi-cercles et confirme donc l'absence de distribution des temps de relaxation.

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques du premier domaine en fonction de la température.

TABLEAU VI

Température	$\epsilon'_{0,1}$	$\nu_{c1}$ (MHz)	$\epsilon'_{\infty,1}$
+ 45° C	6,88 ± 0,09	340	3,10 ± 0,03
+ 25°	8,50 ± 0,08	102	3,10 -
0°	10,71 ± 0,1	18	3,10 -
- 25°	13,22 ± 0,1	2,1	3,10 -
- 45°	15,34 ± 0,15	0,295	3,27 -
- 65°	17,36 ± 0,15	0,0245	3,75 -

TABLEAU V : Isopropyl-2 pentanol-1

Fréquence		- 65°		-45°		- 25°		0°		+ 25°		+ 45°	
		$\epsilon'$	$\epsilon''$										
100 Hz	a	17,36	0,05										
200 -		17,36	0,11										
500 -		17,36	0,28										
1 kHz		17,36	0,52										
2 -		17,30	1,11	15,34	0,09								
5 -		16,80	2,65	15,34	0,20								
10 -		15,44	4,78	15,34	0,41								
20 -		12,00	6,64	15,30	0,80	13,22	0,10						
50 -		6,35	5,35	15,00	2,00	13,22	0,24						
100 -		4,48	3,27	14,10	3,65	13,22	0,47	10,71	0,04				
200 -		3,84	1,92	11,52	5,70	13,15	0,95	10,71	0,08				
500 -		3,515	0,995	6,38	5,30	12,70	2,20	10,71	0,20				
1 MHz	b	3,33	0,69	4,19	3,36	11,40	3,85	10,70	0,42				
2 -		3,115	0,545	3,435	1,87	8,45	5,06	10,62	0,82	8,50	0,10		
3 -		2,99	0,47	3,255	1,345	6,47	4,75	10,55	1,22				
5 -		2,87	0,355	3,115	0,935	4,61	3,60	10,18	1,95	8,50	0,26	6,88	0,06
7 -		2,825	0,315	3,03	0,75	3,93	2,91	9,70	2,58				
10 -		2,77	0,267	2,96	0,62	3,485	2,15	8,90	3,20	8,46	0,52	6,87	0,11
13 -		2,715	0,233	2,885	0,54	3,30	1,74	8,10	3,59	8,40	0,68		
15 -		2,71	0,233	2,85	0,50	3,21	1,535	7,60	3,75	8,40	0,78	6,88	0,16
23 -		2,655	0,189	2,75	0,41	3,06	1,12	6,00	3,70	8,26	1,15	6,87	0,26
33 -		2,63	0,166	2,69	0,335	2,96	0,86	4,86	3,20	8,00	1,59	6,84	0,36
48 -		2,595	0,146	2,62	0,30	2,895	0,68	3,975	2,595	7,50	2,10	6,79	0,53
90 -	c	2,56	0,133	2,555	0,21	2,72	0,405	3,305	1,665	6,15	2,65	6,66	0,95
153 -		2,525	0,127	2,50	0,16	2,575	0,36	3,02	1,015	4,60	2,40	6,17	1,46
340 -										3,46	1,52	4,97	1,92
450 -		2,435	0,135	2,445	0,12	2,435	0,211	2,77	0,685				
500 -										3,20	1,215	4,30	1,77
800 -										3,00	0,875	3,67	1,36
970 -		2,36	0,116	2,395	0,110	2,385	0,139	2,59	0,37	2,95	0,775	3,51	1,20
1400 -		2,33	0,106	2,365	0,103	2,365	0,116	2,42	0,225	2,85	0,625	3,27	0,87
1880 -		2,31	0,092	2,345	0,103	2,35	0,107	2,40	0,160	2,77	0,510	2,87	0,74
3000 -		2,27	0,061	2,31	0,093	2,32	0,089	2,335	0,100	2,67	0,41	2,565	0,515
4200 -		2,245	0,036	2,29	0,086	2,305	0,086	2,29	0,070	2,60	0,343	2,44	0,41
9400 -	d									2,50	0,207	2,29	0,24

(a): Pont General Radio  
716 C

(b): Pont IR 11

(c): Lignes  
résonantes

(d): Guide d'ondes

Figure 21  $\epsilon' = \varphi(\nu\epsilon'')$   
Isopropyl-2 pentanol-1

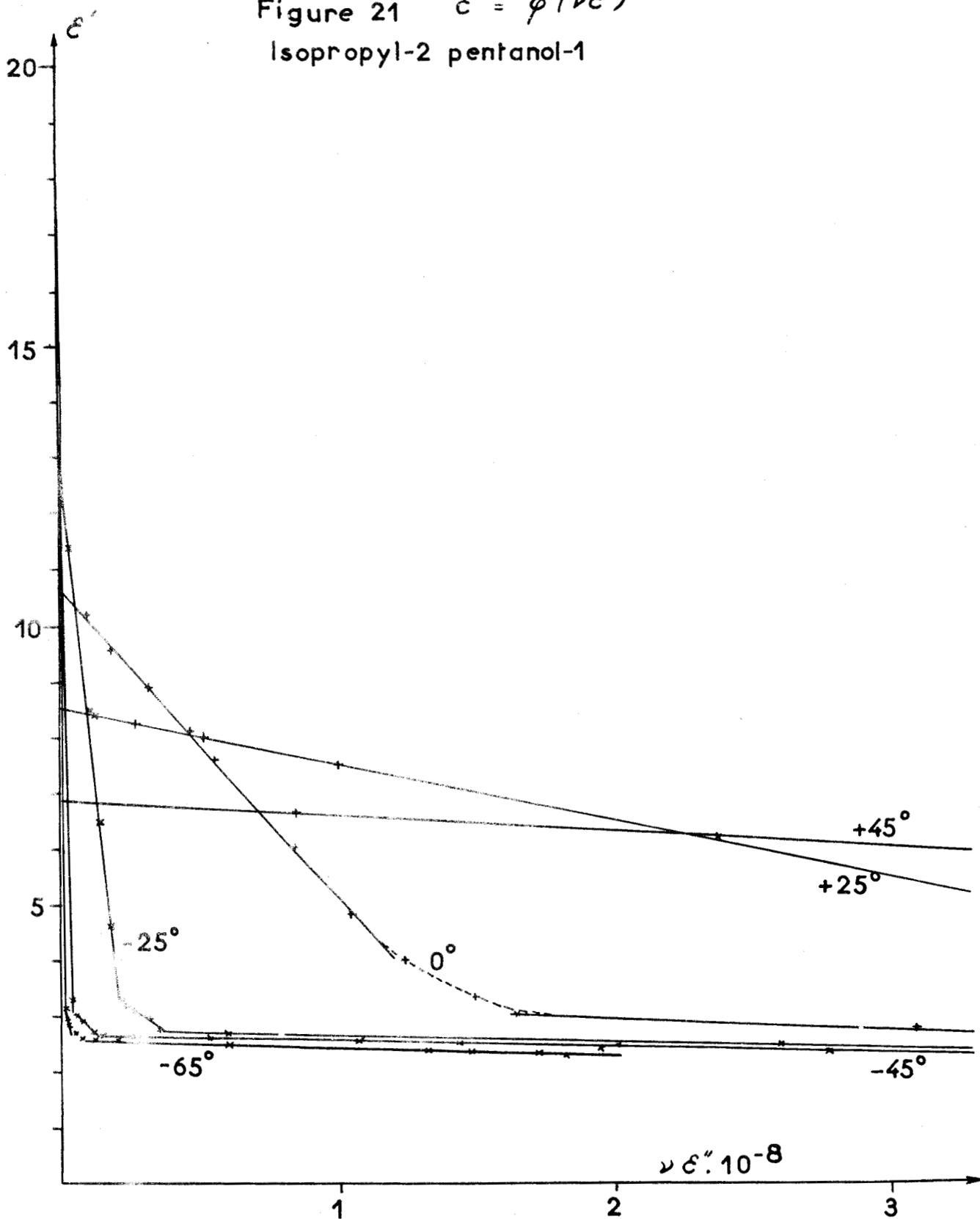


Figure 22 :  $\epsilon' = \varphi (\epsilon''/\nu)$

Isopropyl-2 pentanol-1

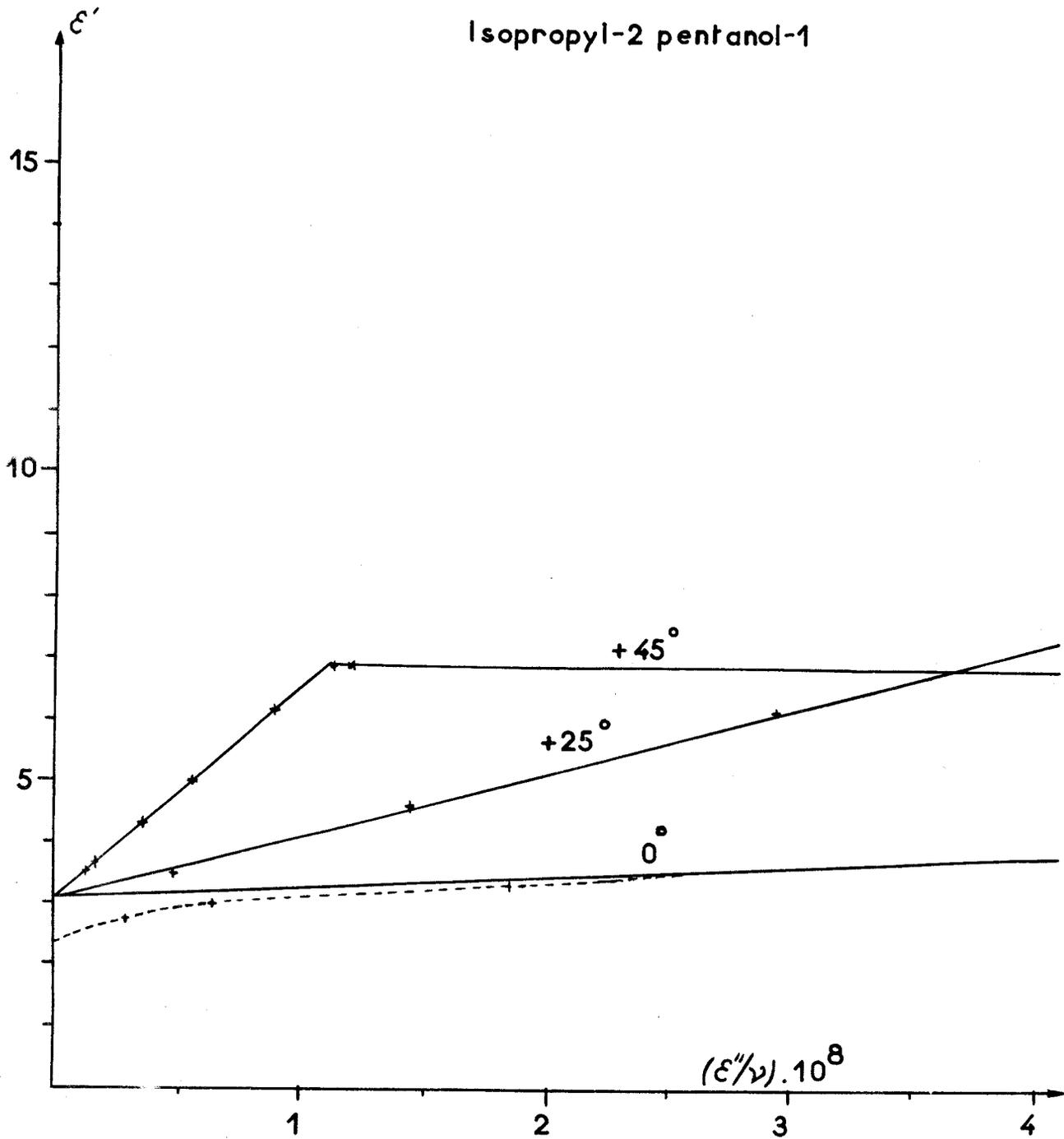


Figure 22 bis :  $\epsilon' = \varphi(\epsilon''/\nu)$

Isopropyl-2 pentanol-1

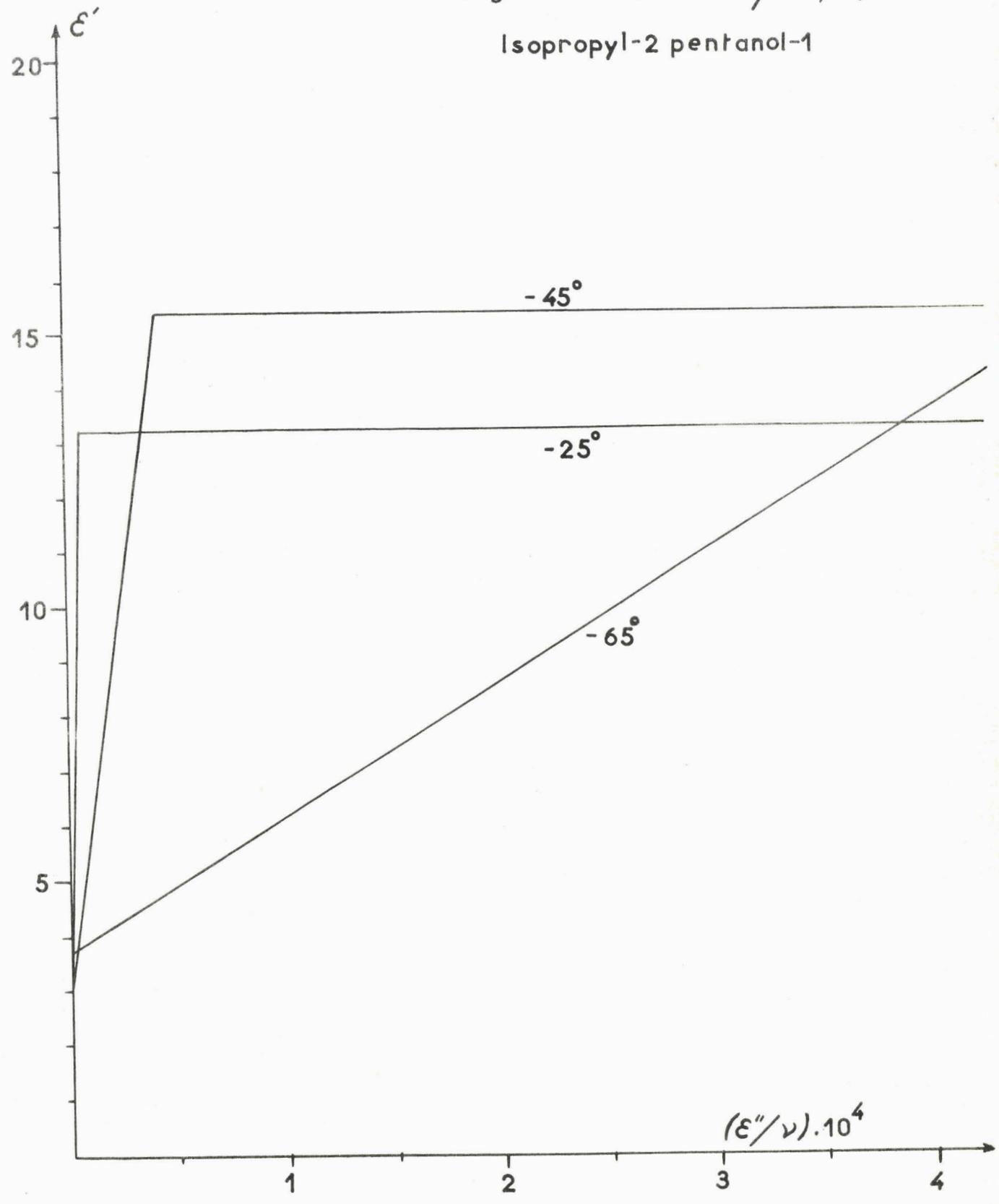
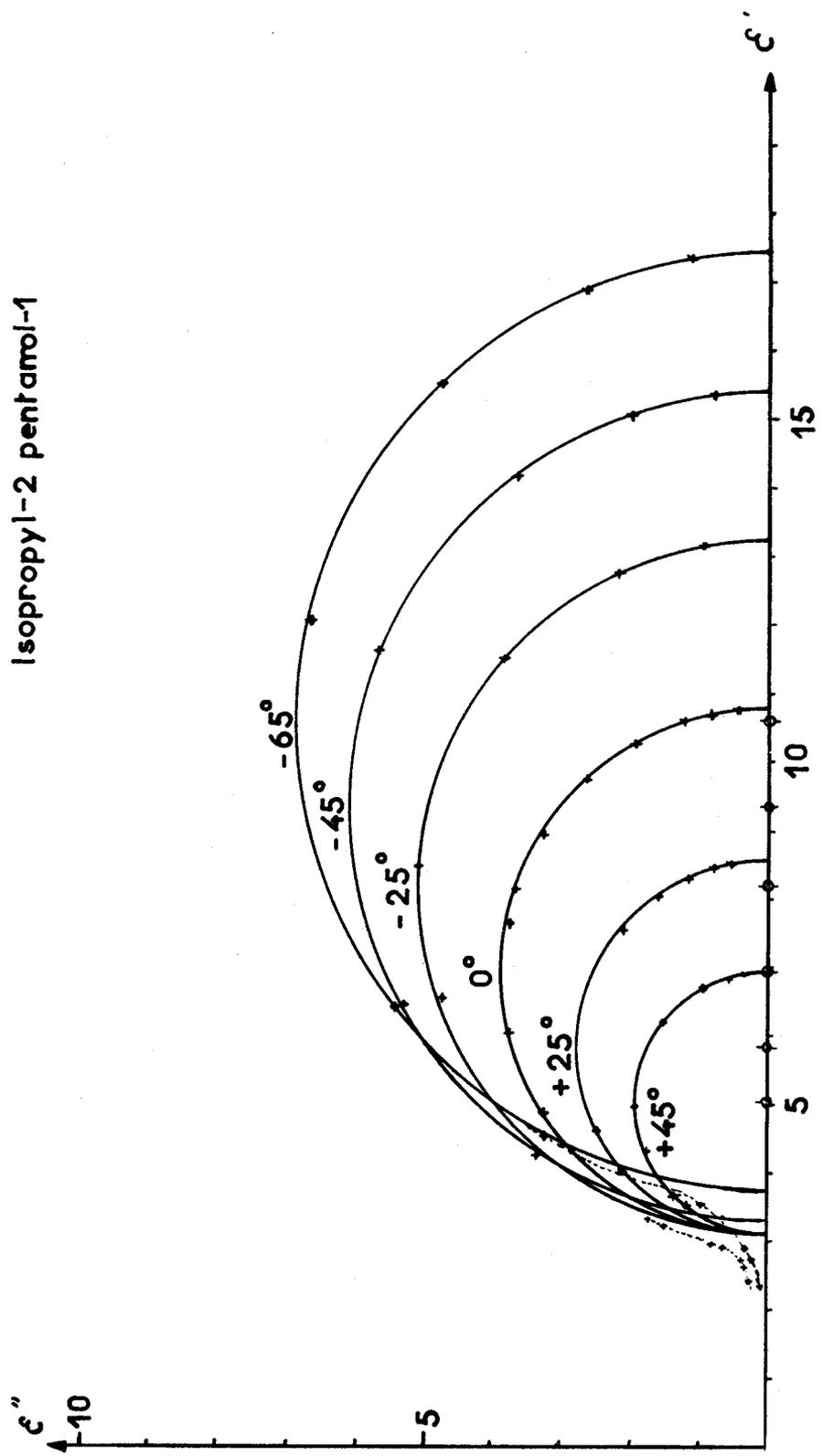


Figure 23  
 $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  - 1<sup>er</sup> Domaine  
Isopropyl-2 pentanol-1



C) 2ème domaine :

L'application des formules de Debye aux données du tableau précédent permet de calculer les valeurs théoriques de la permittivité pour toute l'étendue du premier domaine.

Les résultats expérimentaux, diminués de ces valeurs théoriques, font apparaître un second domaine de dispersion dont les éléments ne satisfont plus aux relations linéaires et la construction des arcs de Cole et Cole permet alors de déterminer l'importance de la distribution des temps de relaxation. (Fig. 24).

Le tableau VII rassemble les renseignements apportés par ces constructions.

TABLEAU VII

Température	$\epsilon'_{0,2}$	$\nu_{c2}$ (MHz)	$\epsilon'_{\infty,2}$	$\alpha$
+ 45° C	3,10	6.000 ± 240	2,33	0,22
+ 25°	3,10	1,985 ± 60	2,34	0,22
0°	3,10	511 ± 15	2,34	0,225
- 25°	3,10	75 ± 2	2,37	0,23
- 45°	3,27	13,8 ± 0,3	2,47	0,24
- 65°	3,75	1,6 ± 0,03	2,60	0,26

Deux particularités distinguent, dans ce second domaine, l'isomère considéré de l'éthylhexanol :

- le second domaine peut être observé jusqu'à + 45°;

- on ne rencontre pas de chevauchement entre le premier et le second domaine : il n'y a pas de disparition partielle des arcs de Cole et Cole et les valeurs de  $\epsilon'_{0,2}$  sont celles de  $\epsilon'_{\infty,1}$ .

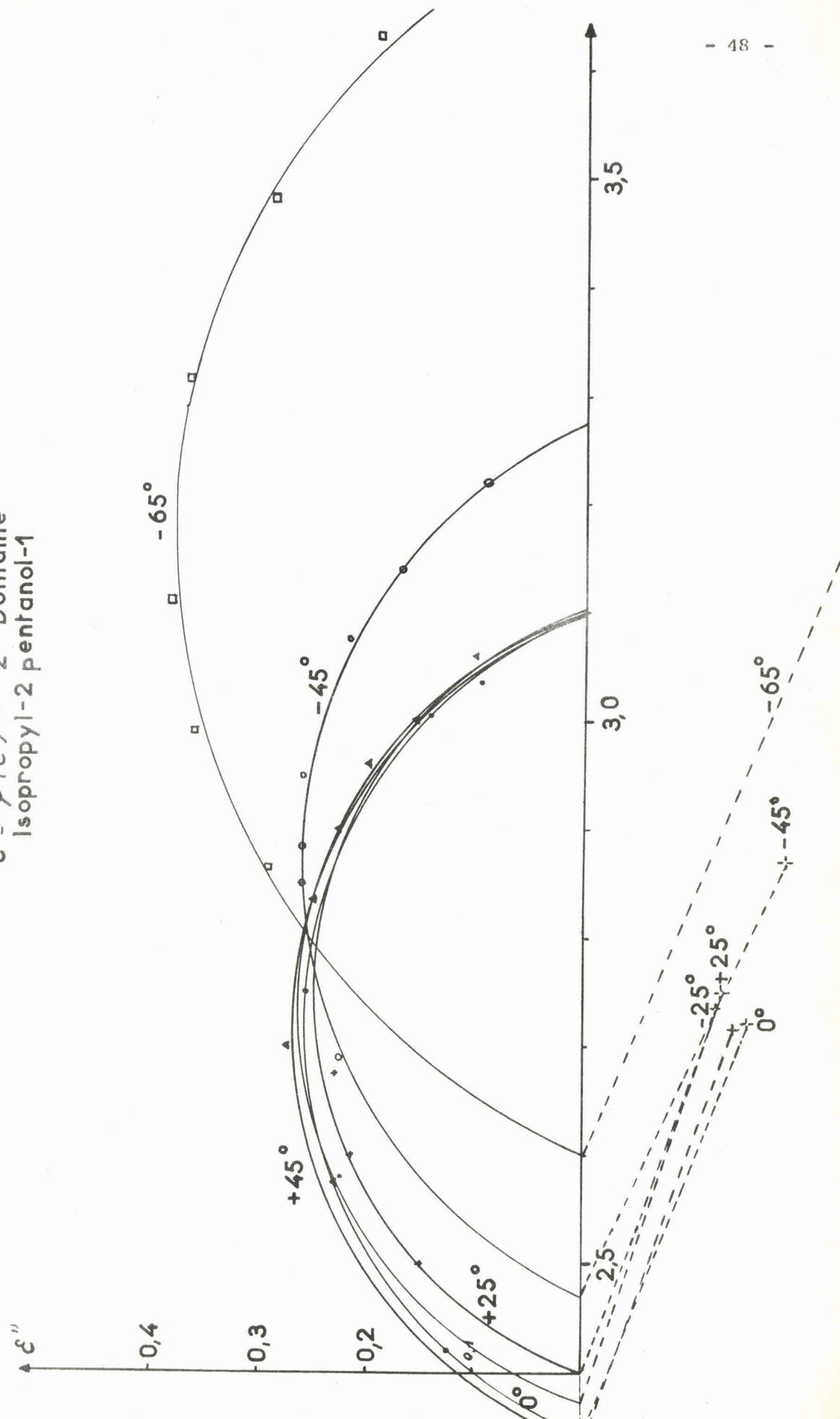
D) 3ème domaine :

Un troisième domaine apparaît en soustrayant des valeurs expérimentales les contributions des domaines précédents.

L'étendue de ce domaine est faible et la distribution des temps de relaxation y est légèrement supérieure à celle du second domaine.

A -65° on retrouve une valeur de  $\epsilon'_{0,3}$  très légèrement supérieure à la valeur de  $\epsilon'_{\infty,2}$  correspondante, mais il convient de remarquer que l'écart constaté est beaucoup moindre que la limite d'erreur, importante dans le troisième domaine. On peut donc considérer que, là encore, il y a une nette séparation entre le second et le troisième domaine.

Figure 24  
 $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  - 2<sup>ème</sup> Domaine  
 Isopropyl-2 pentanol-1



L'examen du graphique n° 25 permet d'établir le tableau récapitulatif ci-après.

TABLEAU VIII

Température	$\epsilon'_{0,3}$	$\nu_{c3}$ ( MHz )	$\epsilon'_{\infty,3}$	$\alpha$
- 25°	2,37	5.600 $\pm$ 560	2,20	0,27
- 45°	2,47	1.940 $\pm$ 160	2,20	0,30
- 65°	2,62	500 $\pm$ 25	2,22	0,33

3°) Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1 (24) -

A) Voir tableau IX ci-après.

B) 1er domaine :

Les résultats expérimentaux ci-dessus, traduits sous la forme  $\epsilon'$  fonction de  $\nu\epsilon''$  et  $\epsilon''/\nu$ , font apparaître, vers les basses fréquences, les droites caractéristiques d'un premier domaine à temps de relaxation unique. (Graphiques n° 26 et 27).

Le graphique n° 27 montre en outre que, pour toutes les températures utilisées, les droites, en fonction de  $\epsilon''/\nu$ , tendent vers un point commun d'intersection avec l'axe des  $\epsilon'$ , ayant pour valeur  $\epsilon'_{\infty,1} = 3,60 \pm 0,05$ .

Le graphique n° 28 représente les arcs de Cole et Cole auxquels l'absence de distribution des temps de relaxation confère la forme de demi-cercles parfaits, centrés sur l'axe des abscisses.

Tant dans les diagrammes linéaires que dans les arcs de Cole et Cole, les écarts des points expérimentaux annoncent l'existence des domaines suivants.

La variation, en fonction de la température, des paramètres caractérisant ce domaine apparaît dans le tableau X.

TABLEAU X

Température	$\epsilon'_{0,1}$	$\nu_{c1}$ ( MHz )	$\epsilon'_{\infty,1}$
+ 45° C	8,78 $\pm$ 0,08	253	3,60 $\pm$ 0,05
+ 25°	9,83 $\pm$ 0,10	93	3,60 -
0°	12,20 $\pm$ 0,10	23,4	3,60 -
- 25°	15,25 $\pm$ 0,15	4,1	3,60 -
- 45°	17,80 $\pm$ 0,15	0,675	3,60 -
- 65°	20,24 $\pm$ 0,15	0,102	3,60 -

.../.

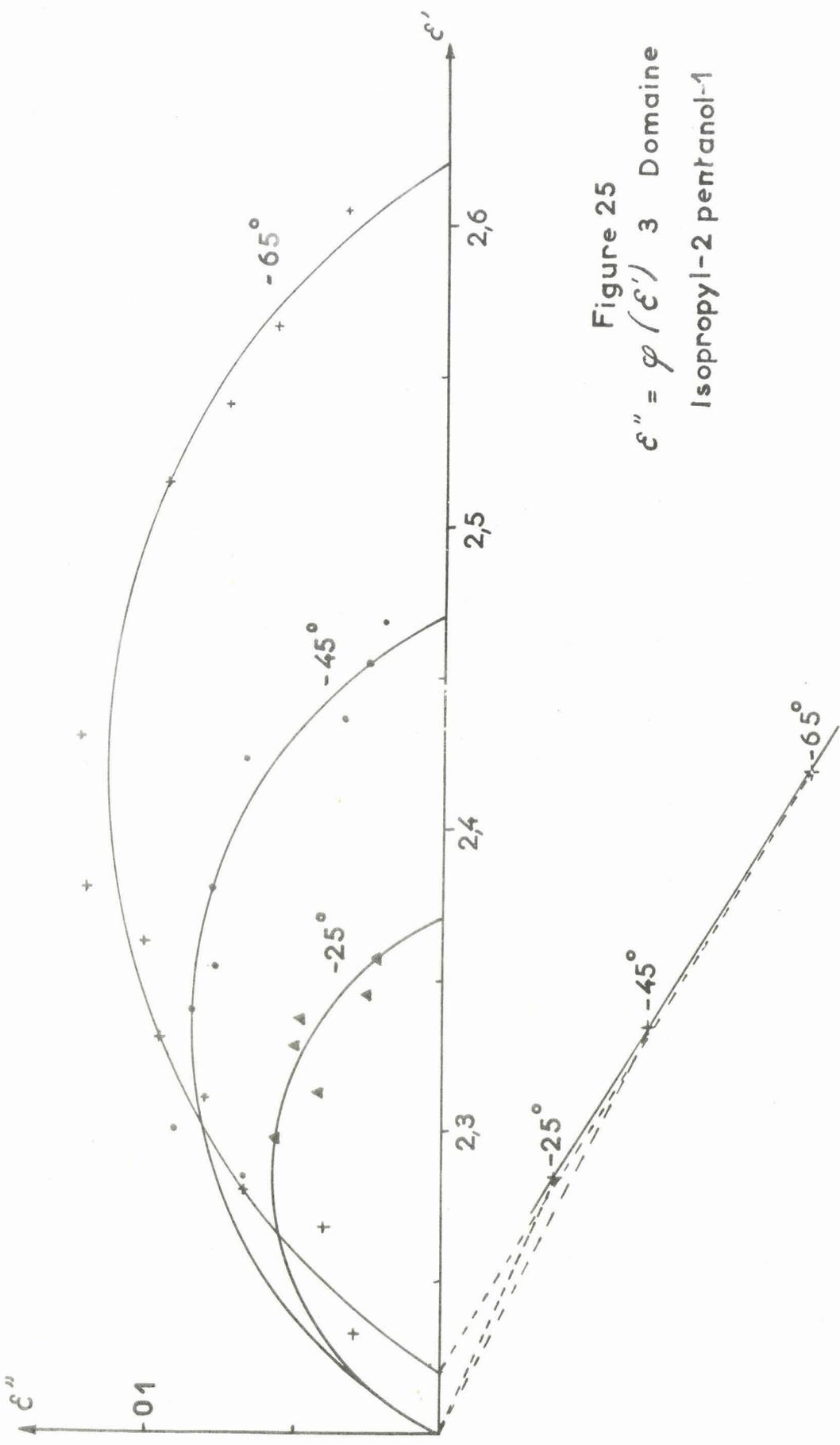


Figure 25  
 $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  3 Domaine  
Isopropyl-2 pentanol-1

TABLEAU IX : Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1

Fréquence		- 65°		- 45°		-25°		0°		+ 25°		+ 45°	
		$\epsilon'$	$\epsilon''$										
500 Hz	a	20,26											
1 kHz		20,20	0,05	17,80	0,02								
5 -		20,26	0,89	17,80	0,10								
10 -		20,06	1,64	17,80	0,20								
20 -		19,53	3,19	17,79	0,41								
50 -		16,86	6,66	17,75	1,04	15,26	0,10						
100 -		12,13	8,40	17,50	2,02	15,20	0,34						
200 -				16,66	3,90								
500 -		4,27	3,50	12,73	6,79	15,13	1,36	12,20					
1 MHz	b	3,76	1,87	8,07	6,59	14,59	2,66	12,20	0,38				
2 -		3,54	1,12	5,00	4,39	13,02	4,58	12,15	0,74				
3,5-		3,395	0,82	4,09	2,76	10,18	5,70	12,04	1,24				
6 -		3,23	0,68	3,735	0,76	7,37	5,51	11,65	2,08	9,83	0,417		
10 -		3,05	0,58	3,53	1,19	5,27	4,19	10,96	3,05	9,78	0,65	8,78	0,17
16 -		2,91	0,485	3,42	0,91	4,27	2,92	9,47	3,88	9,68	1,00	8,78	0,36
32 -		2,73	0,345	3,29	0,68	3,70	1,66	6,59	4,16	9,17	1,93	8,70	0,58
48 -		2,65	0,295	3,10	0,60	3,56	1,22	5,23	3,47	8,55	2,58	8,60	0,99
96 -	c	2,57	0,20	2,88	0,48	3,34	0,81	4,00	2,13	6,55	3,07	8,19	0,73
162 -		2,52	0,167	2,74	0,38	3,32	0,68	3,65	1,39	5,20	2,67	7,28	2,37
265 -		2,52	0,154	2,63	0,315	3,03	0,58	3,53	1,00	4,23	2,05	6,05	2,61
500 -		2,40	0,136	2,56	0,23	2,88	0,47	3,35	0,72	3,73	1,27	4,67	2,08
1390 -		2,33	0,12	2,44	0,16	2,605	0,31	3,04	0,55	3,45	0,68	3,35	1,31
3333 -		2,29	0,09	2,37	0,14	2,475	0,221	2,76	0,39	3,20	0,54	2,97	0,786
9400 -	d									2,88	0,45	2,825	0,447

(a): Pont General Radio  
716 C

(b): Résonance de  
tension

(c): Lignes  
résonantes

(d): Guide d'ondes

Figure 26 -  $\epsilon' = \varphi(\nu \epsilon'')$   
Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1

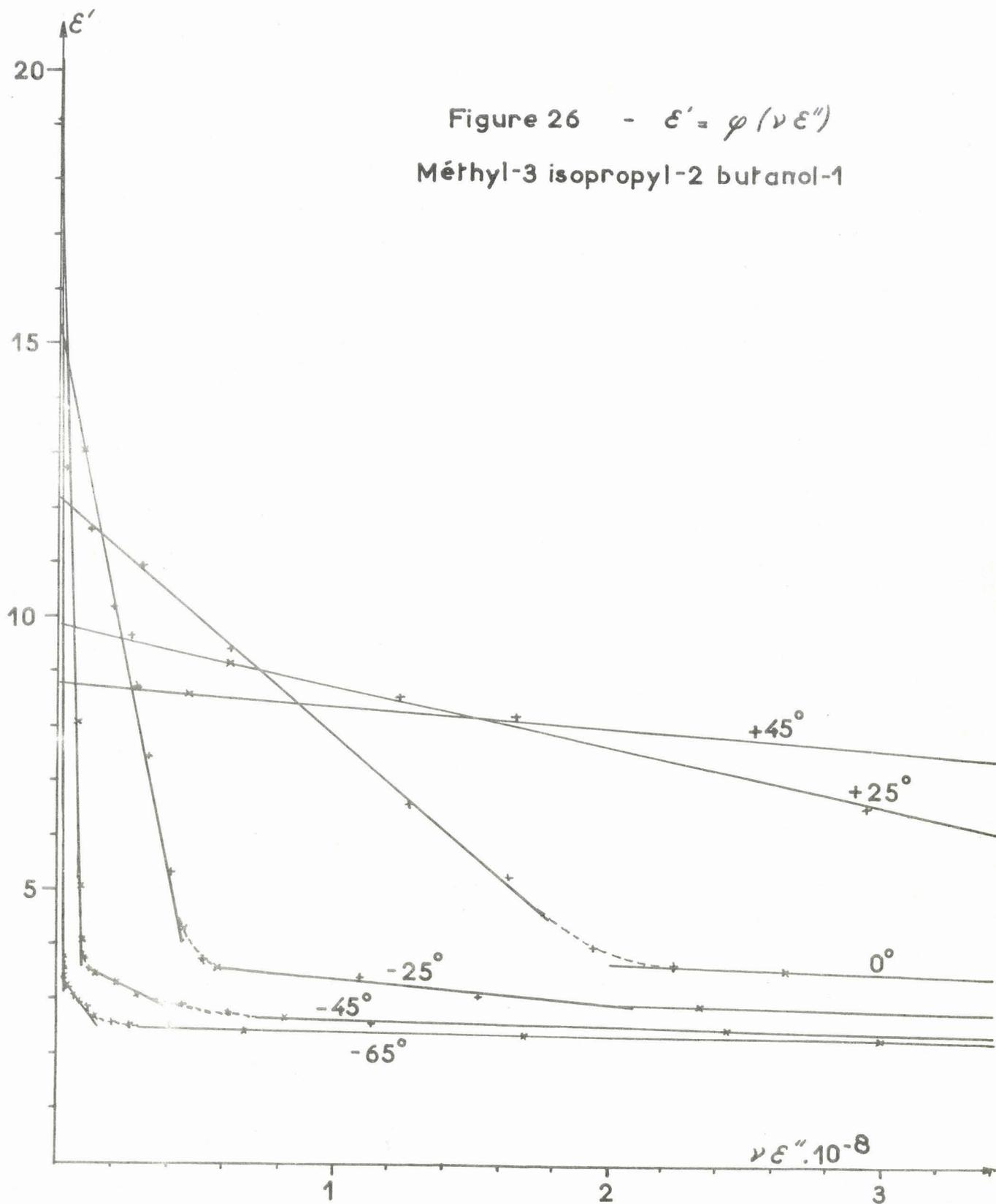
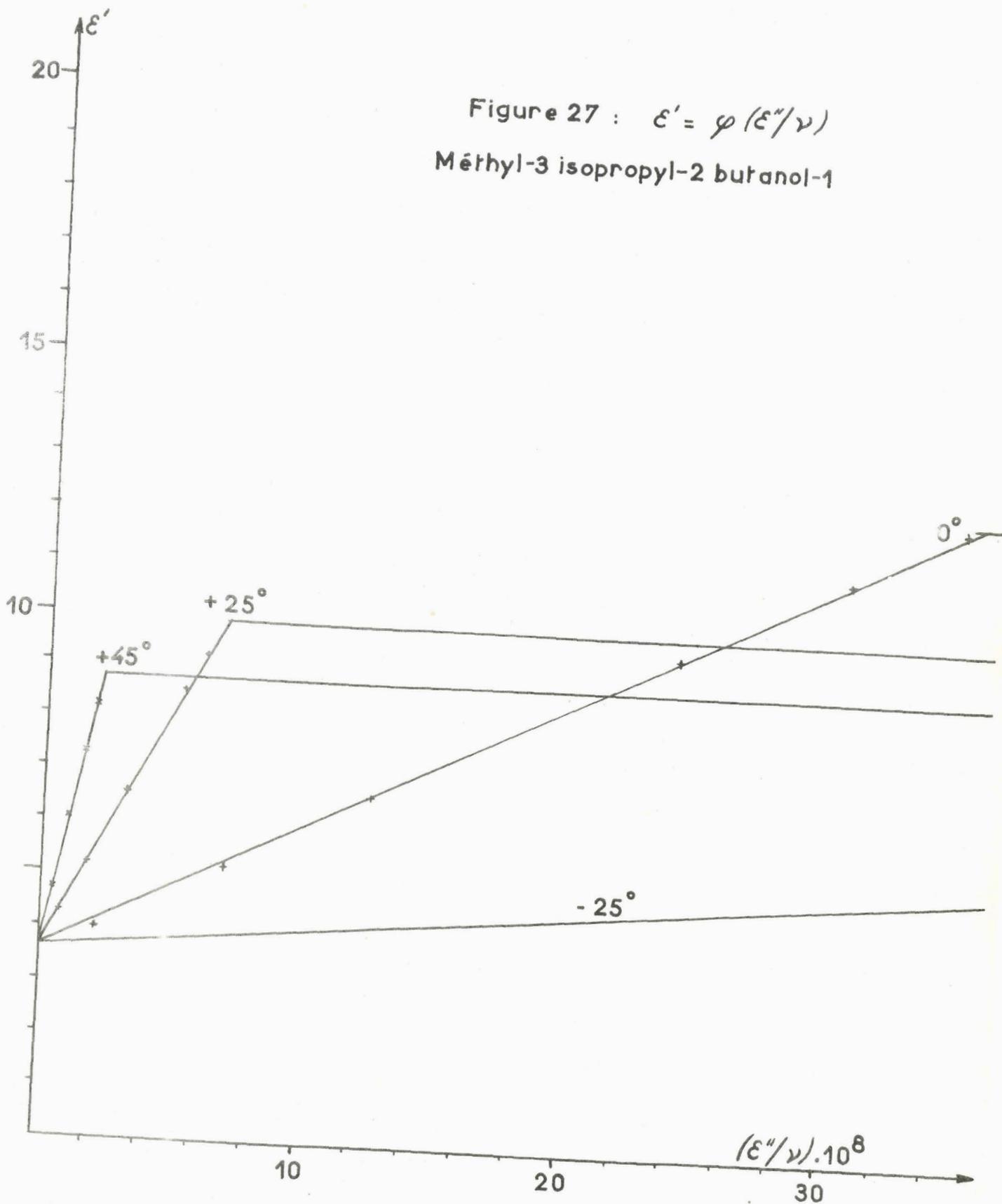


Figure 27 :  $\epsilon' = \varphi(\epsilon''/\nu)$   
Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1



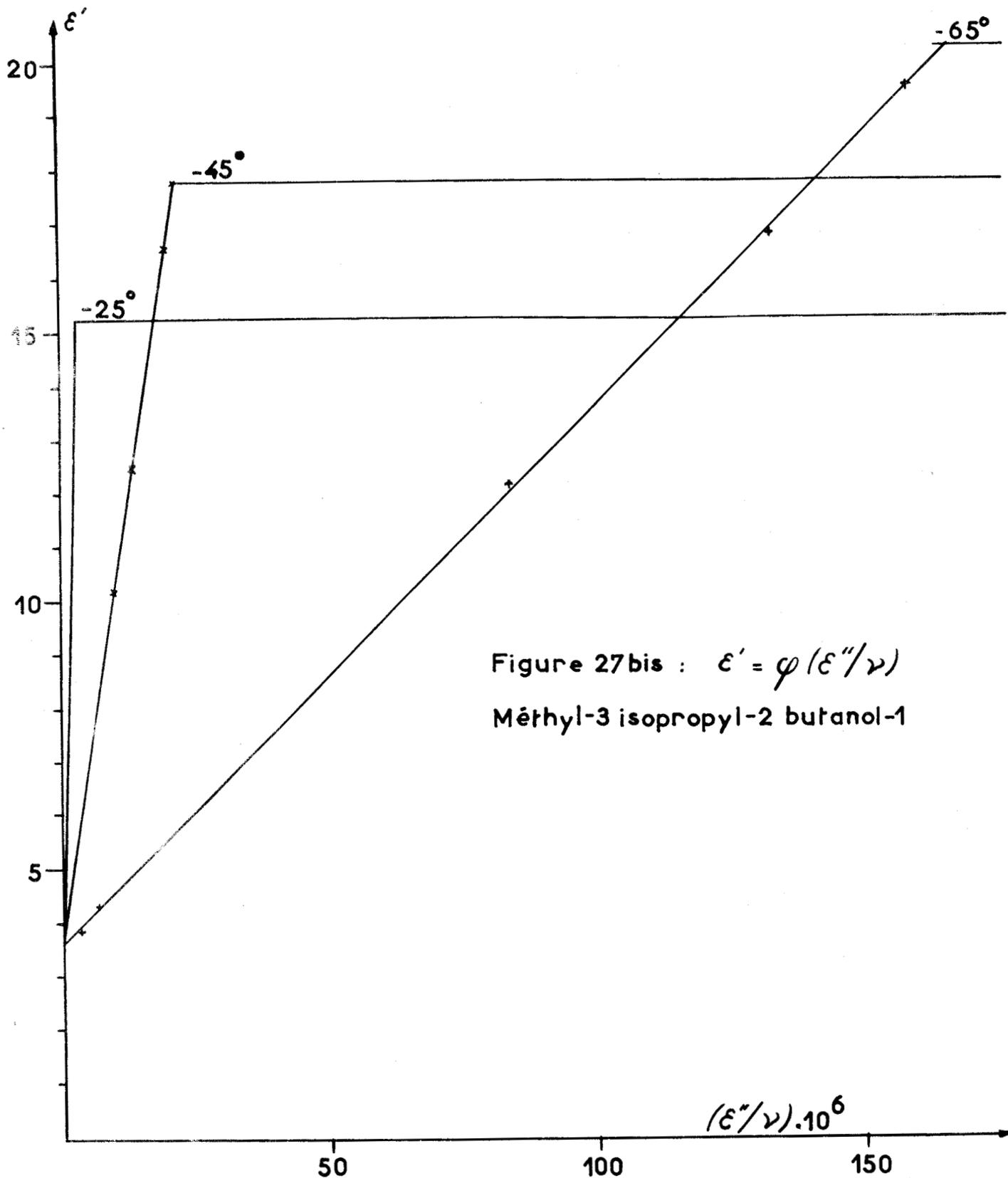


Figure 27bis :  $\epsilon' = \varphi(\epsilon''/\nu)$   
Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1

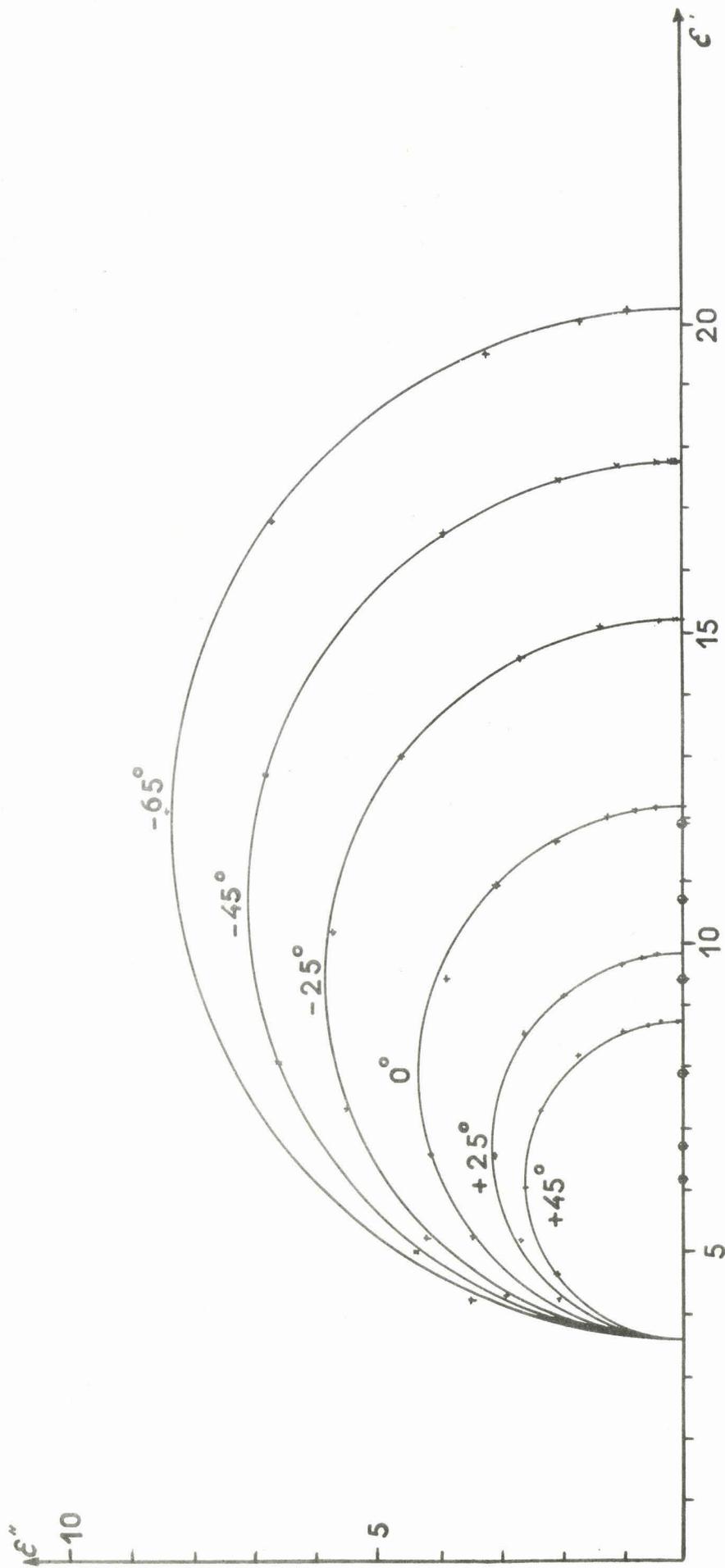


Figure 28

$$\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$$

Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1

C) 2ème domaine :

Comme pour les deux premiers isomères, les valeurs expérimentales, diminuées des valeurs théoriques calculées à partir du tableau X, mettent en évidence un second domaine de dispersion où les temps de relaxation sont nettement distribués, comme le montre le tableau XI, déduit du graphique n° 29.

TABLEAU XI

Température	$\epsilon'_{0,2}$	$\nu_{c2}$ (MHz)	$\epsilon'_{\infty,2}$	$\alpha$
+ 25°	3,60	5.838 ± 240	2,45	0,23
0°	3,60	1.390 ± 45	2,46	0,23
- 25°	3,62	266 ± 7	2,46	0,23
- 45°	3,65	53 ± 2	2,48	0,23
- 65°	3,70	8,5 ± 1,5	2,50	0,23

De ce tableau il ressort que la valeur de  $\alpha$  est, aux erreurs près (expérimentales et graphiques), indépendante de la température. Il semble bien, en fait, que les variations de température n'affectent que très peu l'importance de ce second domaine et qu'elles n'ont pour principale conséquence que le seul déplacement du domaine sur l'échelle des fréquences.

Pas absolument toutefois, puisque les centres des cercles s'alignent sensiblement sur une droite possédant une légère pente. Il en résulte une très faible diminution des  $\epsilon''$  maxima et de  $\epsilon'_{0,2} - \epsilon'_{\infty,2}$ .

Par rapport aux isomères précédentes, on constate un rapport  $\nu_{c2}/\nu_{c1}$  beaucoup plus élevé. En outre, le chevauchement des deux premiers domaines est intermédiaire entre celui de l'éthylhexanol et celui de l'isopropylpentanol.

Dans ce qui précède, il n'est pas fait mention du second domaine à - 45°, 3 points seulement étant disponibles et insuffisants pour caractériser le domaine avec une précision acceptable.

D) 3ème domaine :

La soustraction des deux premiers domaines n'élimine pas toutes les valeurs expérimentales qui laissent ainsi apparaître un troisième domaine, perceptible déjà à 0°. Il faut toutefois descendre à - 45° pour que les points expérimentaux soient en nombre suffisant et permettent une exploitation graphique. Encore ne dispose-t-on, à cette température, que de la moitié de l'arc de Cole et Cole

.../.

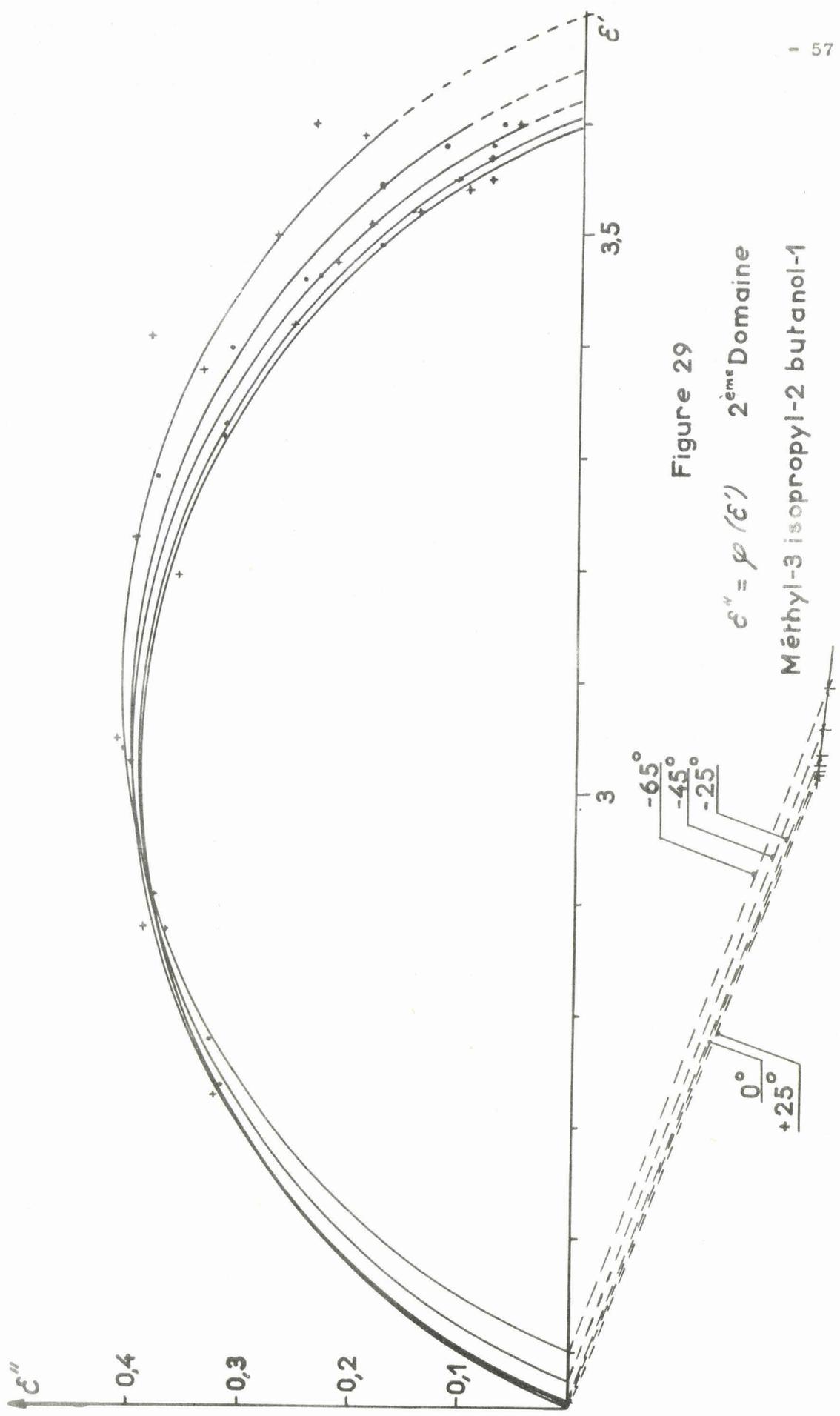


Figure 29

$\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  2<sup>ème</sup> Domaine  
Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1

TABLEAU XII

Température	$\epsilon'_{0,3}$	$\nu_{c3}$ (en MHz)	$\epsilon'_{\infty,3}$	$\alpha$
- 45° C	2,48	4.355 $\pm$ 500	2,20	0,22
- 65°	2,50	1.172 $\pm$ 140	2,20	0,24

On peut constater ici que si le rapport  $\nu_{c2}/\nu_{c1}$  était beaucoup plus élevé que pour les isomères précédents, le rapport  $\nu_{c3}/\nu_{c1}$  reste du même ordre de grandeur pour les trois alcools examinés.

4°) Octanol normal -

Pour cet isomère, que nous n'avons pas examiné personnellement, nous résumons ci-dessous les renseignements tirés des travaux de différents auteurs (12) (25 - 28).

A) 1er domaine :

TABLEAU XIII

Température	$\epsilon'_{0,1}$	$\nu_{c1}$ (MHz)	$\epsilon'_{\infty,1}$	Référence
+ 25° C	9,85	117	3,10	(25)
+ 20°	10,35	90	3,05	(26)
0°	12,2	30,3	3,3	(27)
- 15°	13,6	12,5	3,7	(28)

B) 2ème domaine :

TABLEAU XIV

Température	$\epsilon'_{0,2}$	$\nu_{c2}$ (MHz)	$\epsilon'_{\infty,2}$	Référence
+ 20° C	3,05	4.000	2,35	(26)
0°	3,3	800	2,5	(27)
- 15°	3,7	360	2,5	(28)

.../.

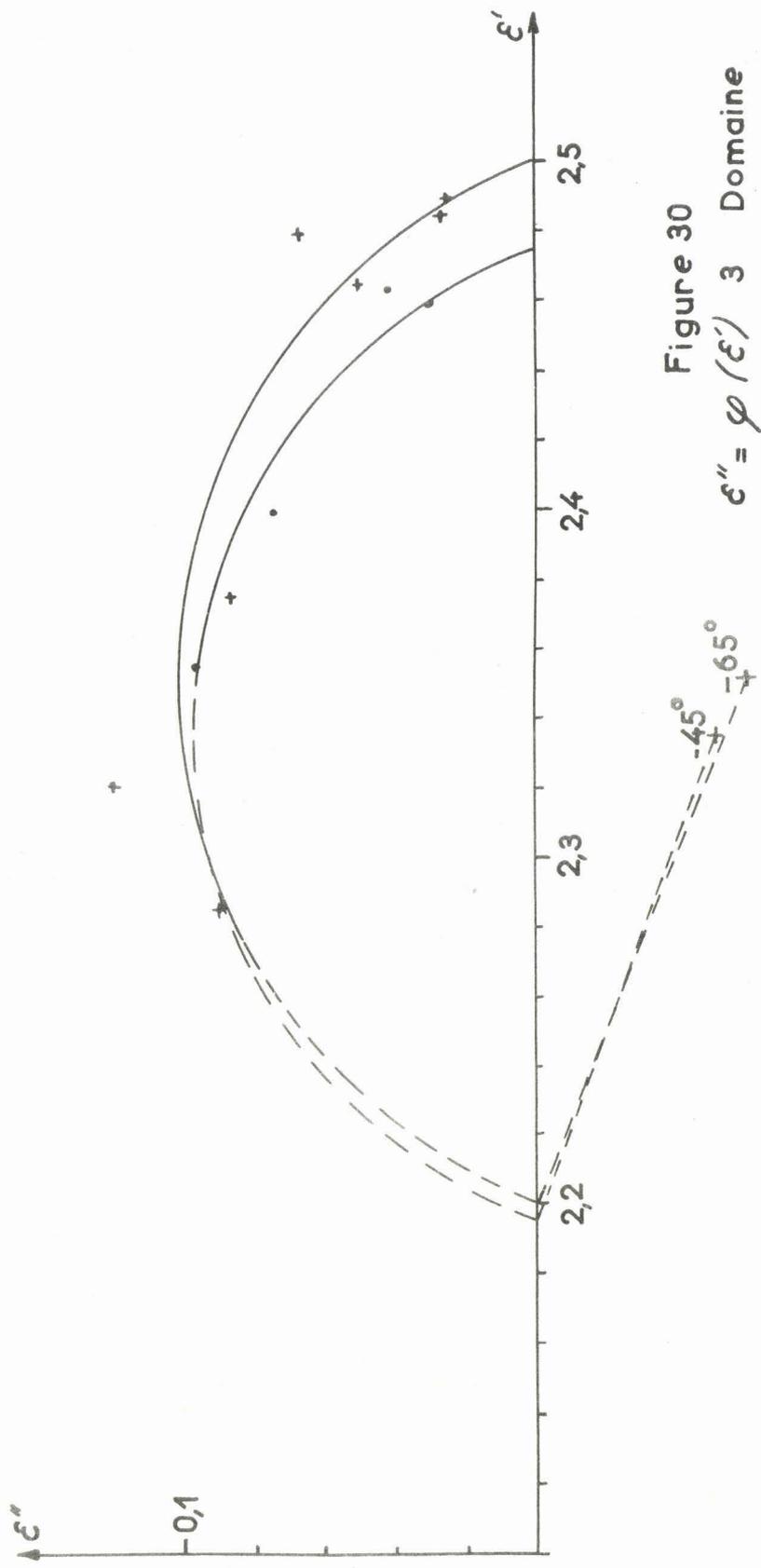


Figure 30  
 $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  3 Domaine  
Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1

C) 3ème domaine :

TABLEAU XV

Température	$\epsilon'_{0,3}$	$\nu_{c3}$ (MHz)	$\epsilon'_{\infty,3}$	Référence
+ 20° C	2,52	60.000	2,21	(12)
0°	2,48	43.000	2,24	(12)
- 15°	2,46	33.000	2,30	(12)

TROISIEME PARTIE

DISCUSSION GENERALE DES RESULTATS

CHAPITRE V

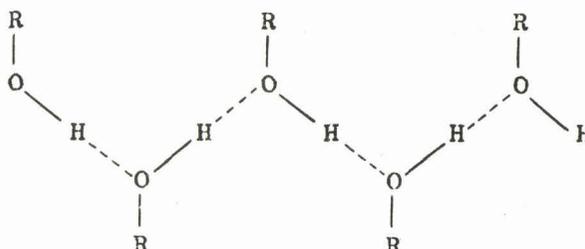
RAPPEL DES THEORIES PROPOSEES.

Le premier domaine de dispersion des alcools primaires, à l'état liquide, est connu depuis fort longtemps puisque Drude (3) le signalait déjà en 1897 puis, après lui, Eckert en 1913 (4) et Errera en 1924 (5).

L'interprétation de ce premier domaine a d'abord été basée sur les conceptions de Debye (orientation de dipôles moléculaires indépendants) jusqu'aux travaux de Girard et Abadie (6) qui, reprenant les travaux antérieurs avec des techniques mieux adaptées, mirent en évidence un second domaine de dispersion. De ces travaux naquit l'hypothèse que les molécules devaient être considérées comme des ellipsoïdes de révolution dont le moment dipolaire n'était pas parallèle au grand axe, d'où deux temps de relaxation différents : l'un pour la rotation autour du grand axe, l'autre pour la rotation autour du petit axe.

Cette hypothèse, étudiée quantitativement par Perrin (7) n'a pu être retenue, les calculs aboutissant à un rapport des axes beaucoup trop élevé. (20 fois trop grand pour l'octanol, 50 fois pour le méthanol).

C'est alors que Bauer (8) émit l'idée qu'il fallait attribuer le premier domaine, généralement situé dans les fréquences relativement basses, non à la molécule d'alcool isolée, mais aux édifices microcristallins labiles formés par l'association des molécules monomères par ponts hydrogène, selon le schéma :



Cette interprétation, appliquée avec succès aux phénomènes de dispersion de l'eau liquide (9) (10) (11) a servi de point de départ à une étude de Brot (12) qui relie le premier temps de relaxation à la durée de vie moyenne des liaisons hydrogène, le second domaine à la relaxation des dipôles situés à l'intérieur d'un "polymère" et le troisième domaine à la relaxation des dipôles libres : monomères et "bouts de chaîne", cette dernière interprétation étant basée sur des considérations d'ordre cinétique.

.../.

Il semble que cette conception soit le reflet sensiblement exact de la réalité, au moins pour les alcools normaux qu'elle considère, et pour les phénomènes attribués à chaque domaine. Toutefois, la transposition aux alcools ramifiés que nous avons examinés des éléments cinétiques avancés par Brot ne nous a pas permis de retrouver les conclusions quantitatives de cet auteur.

C'est pourquoi nous nous proposons d'interpréter nos propres résultats en nous appuyant sur des considérations d'ordre structural.

Dans la théorie de Bauer, les phénomènes de dispersion diélectrique correspondent au passage des dipôles d'un état à un autre (par exemple : de l'état "polymérisé" à l'état libre), ce passage se faisant, comme une réaction chimique, avec une vitesse finie. On peut alors, par analogie, lui appliquer la théorie des vitesses de réaction d'Eyring (37); d'où :

$$v = \frac{kT}{h} e^{\frac{-\mathcal{F}}{kT}} = \frac{kT}{h} e^{\frac{S}{k} - \frac{E}{kT}}$$

puisque l'énergie libre d'activation  $\mathcal{F}$  est égale à  $E - TS$ ,  $S$  étant l'entropie d'activation, et  $E$  la hauteur de la barrière de potentiel ou énergie d'activation correspondant au changement d'état.

La combinaison de la formule ci-dessus et des équations de Debye conduit alors à :

$$\nu_c = A e^{-\frac{E}{kT}}$$

Dans ces conditions, la courbe  $\text{Log } \nu_c = \varphi(1/T)$  est une droite dont la pente permet de déterminer la valeur de  $E$ .

Il convient de souligner que, dans ce qui précède, le terme "polymère" doit être pris dans un sens très large. Il ne s'agit là que d'une forme commode de langage, n'impliquant pas de similitude avec un véritable polymère, obtenu par réaction de condensation, macromolécule à haut poids moléculaire.

## CHAPITRE VI

-----

### ETUDE ET COMPARAISON DES MODELES MOLECULAIRES.-

Dans le problème qui nous occupe, la comparaison des structures moléculaires ne peut avoir de sens que si elle se réfère à des valeurs géométriques aussi précises que possible et permet de confronter des grandeurs énergétiques. Ceci conduit donc à la fois à la nécessité d'introduire des modèles moléculaires et des moments d'inertie.

Les études effectuées par de nombreux auteurs, tant par l'emploi des rayons X que par diffraction électronique, ont permis de déterminer les distances et les angles entre atomes avec une précision suffisante pour permettre une prévision quantitative de l'arrangement moléculaire dans l'espace. Les moments d'inertie peuvent donc être calculés à partir des dimensions moléculaires et des masses atomiques par les méthodes de la mécanique classique.

#### 1°) Modèles moléculaires -

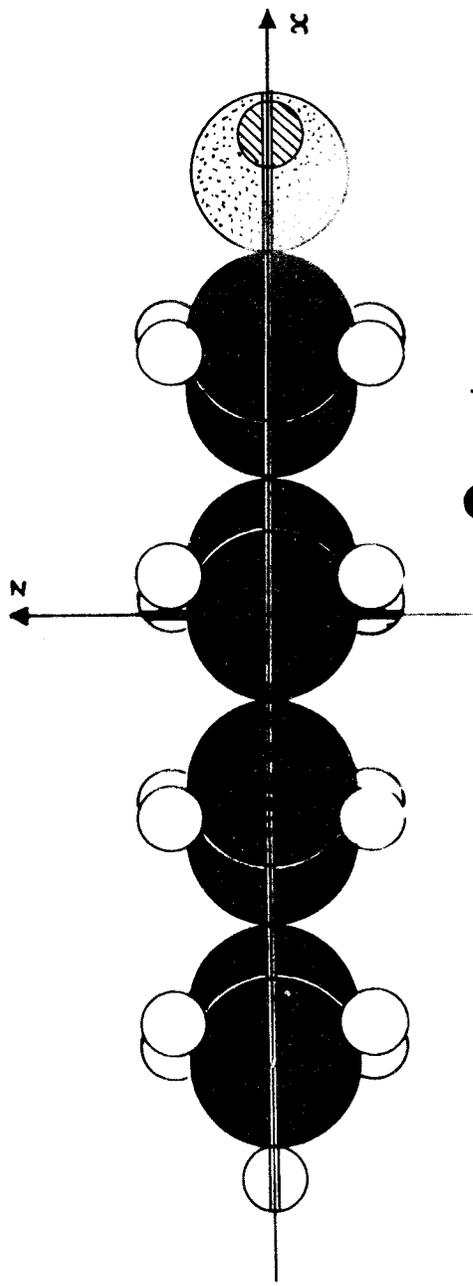
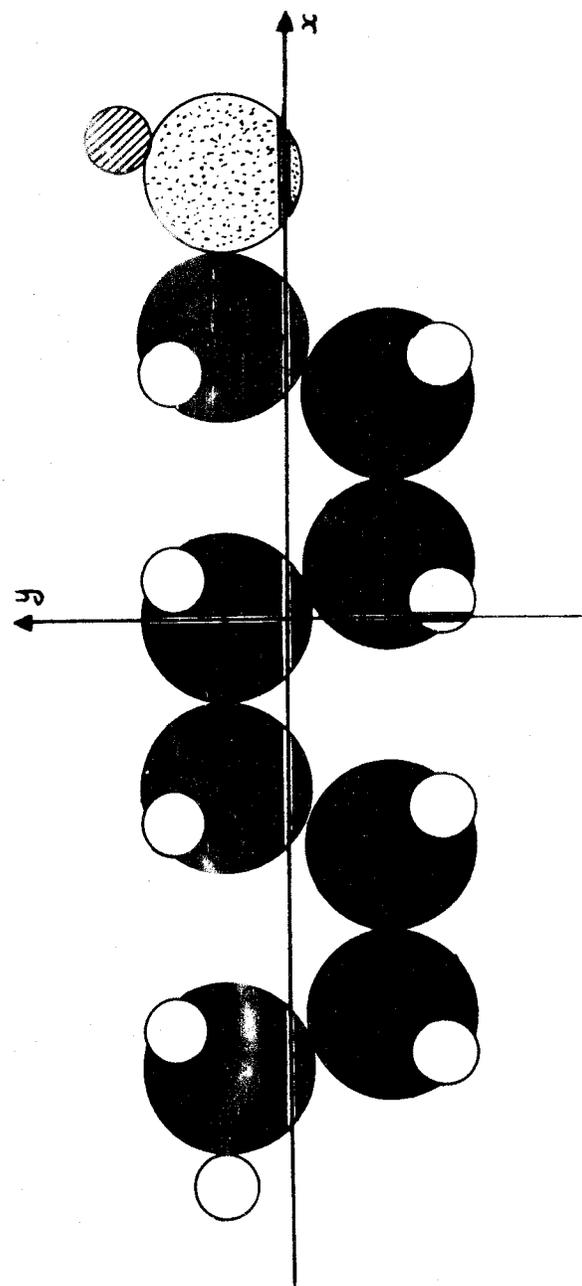
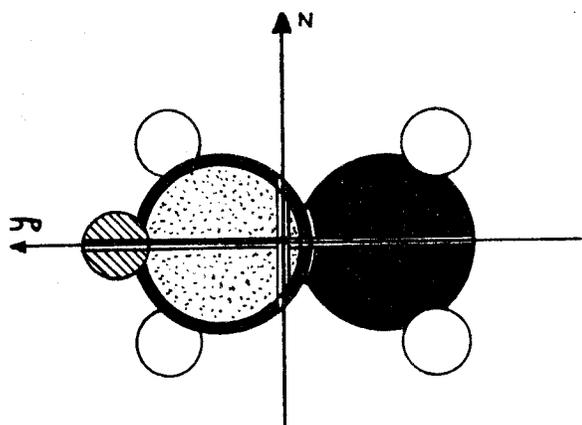
Pour calculer les moments d'inertie nous avons tout d'abord construit, pour chaque isomère, un modèle moléculaire en utilisant les éléments S.A.S.M., équivalents français des modèles de Leybold. Ces modèles nous ont permis d'établir les diagrammes des projections de la molécule dans les trois plans de coordonnées cartésiennes (planches I à IV), diagrammes pour lesquels nous avons adopté les distances internucléaires et les angles interatomiques préconisés par Pauling (13) (14), c'est-à-dire :

<u>Atome</u>	<u>Rayon équivalent</u>	<u>Angle</u>
Carbone à liaison simple	0,77 Angström	Tétraèdre régulier 108° entre liaisons.
Hydrogène	0,30 -	
Oxygène à liaison simple	0,66 -	111° entre liaisons.

Il est évident que, pour des molécules à 8 atomes de carbone comportant des ramifications, diverses configurations sont possibles, dues aux rotations d'atomes ou de groupes d'atomes autour des liaisons. Le passage d'une configuration à une autre affecte peu le produit des trois moments d'inertie et on estime que des résultats satisfaisants sont obtenus en choisissant une configuration aussi linéaire que possible (15). Néanmoins, il est recommandé d'effectuer les calculs pour plusieurs configurations et de prendre le résultat moyen. C'est ce dernier procédé que nous avons adopté pour les molécules ramifiées en établissant deux configurations donnant les positions extrêmes des ramifications et en plaçant dans chaque cas l'origine des coordonnées au centre de gravité apparent de la molécule.

Planche I

n-Octanol

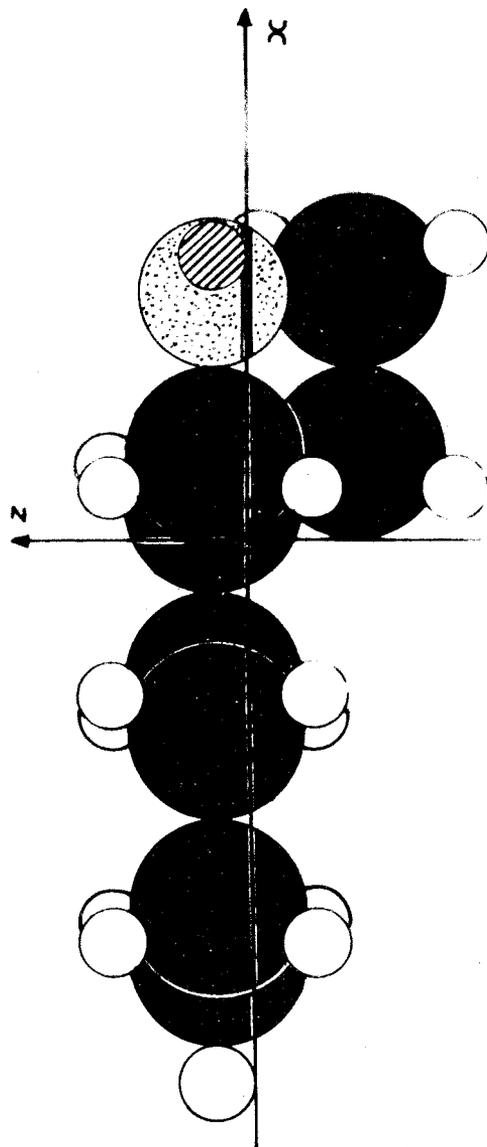
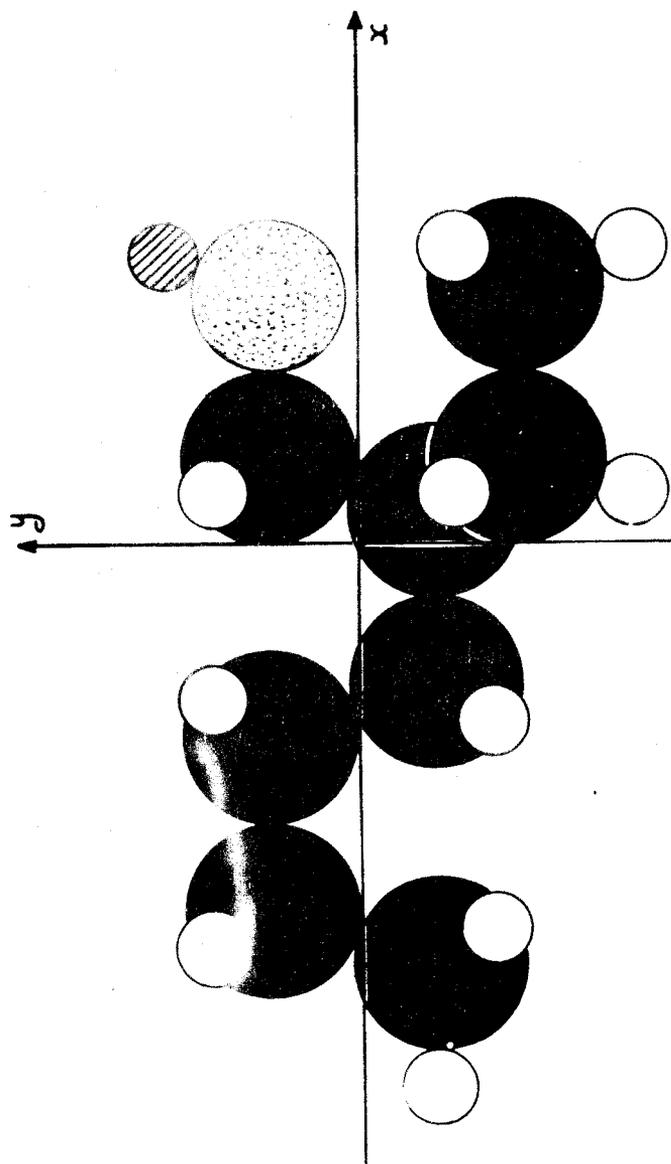
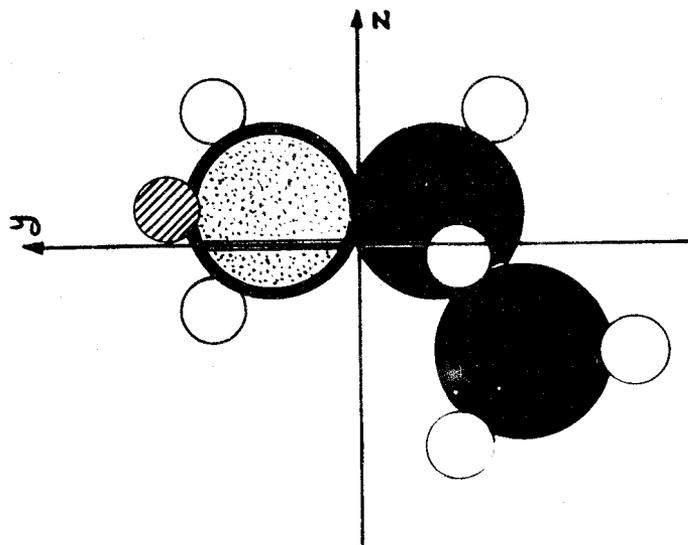


● carbone

● oxygène

● hydrogène fonctionnel

○ hydrogène



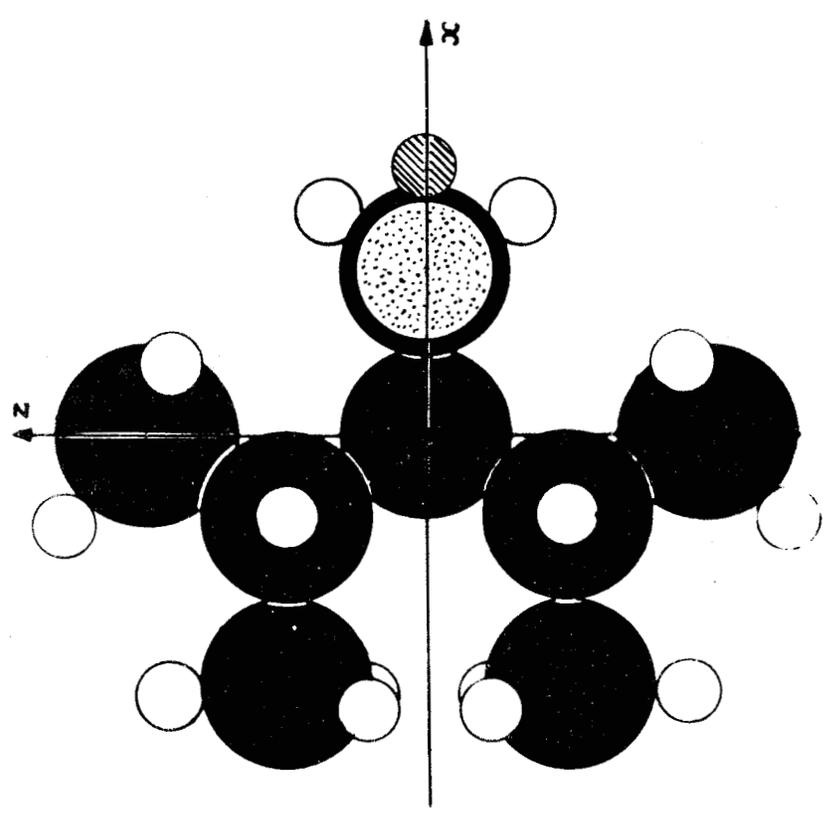
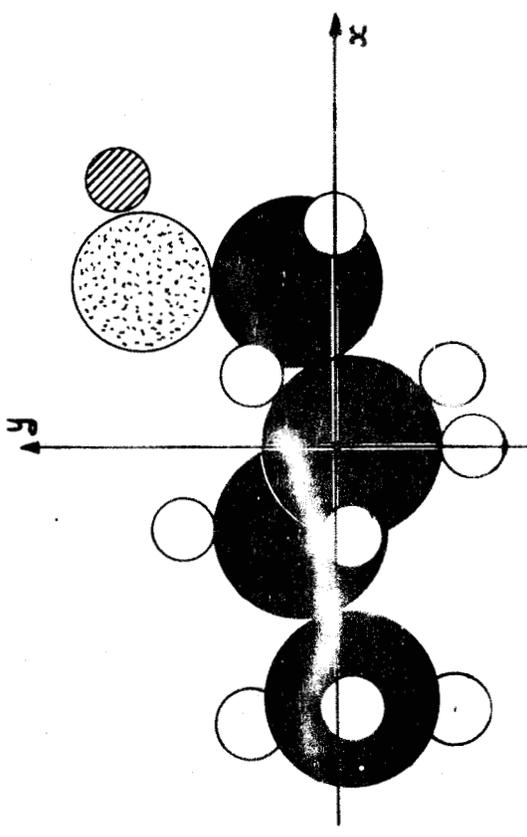
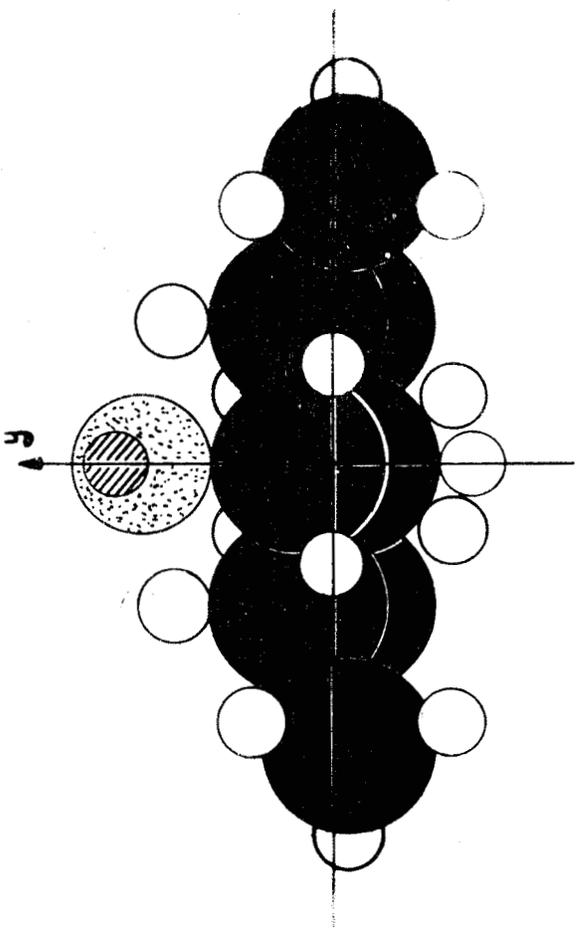
*Planche II*

# Ethyl-2-hexanol-1



Planche IV

Méthyl-3 Isopropyl-2  
Butanol-1



2°) Calcul des moments d'inertie -

A partir des diagrammes précédents les moments d'inertie ont été calculés par la méthode de Hirschfelder (14) (15). Chaque atome étant défini par sa masse et ses coordonnées  $x_i$   $y_i$   $z_i$  ( $i$  désignant un atome particulier), le produit des trois principaux moments d'inertie de la molécule est obtenu par résolution du déterminant :

$$I'_x \ I'_y \ I'_z = \begin{vmatrix} A & -D & -E \\ -D & B & -F \\ -E & -F & C \end{vmatrix} = ABC - AF^2 - CD^2 - 2DEF - BE^2 \quad (6-1)$$

dans lequel :

$$\begin{aligned} A &= \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{m} \left( \sum_i m_i y_i \right)^2 - \frac{1}{m} \left( \sum_i m_i z_i \right)^2 \\ B &= \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{m} \left( \sum_i m_i x_i \right)^2 - \frac{1}{m} \left( \sum_i m_i z_i \right)^2 \\ C &= \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) - \frac{1}{m} \left( \sum_i m_i x_i \right)^2 - \frac{1}{m} \left( \sum_i m_i y_i \right)^2 \end{aligned} \quad (6-2)$$

$$D = \sum_i m_i x_i y_i - \frac{1}{m} \left( \sum_i m_i x_i \right) \left( \sum_i m_i y_i \right)$$

$$E = \sum_i m_i x_i z_i - \frac{1}{m} \left( \sum_i m_i x_i \right) \left( \sum_i m_i z_i \right)$$

$$F = \sum_i m_i y_i z_i - \frac{1}{m} \left( \sum_i m_i y_i \right) \left( \sum_i m_i z_i \right)$$

$$\sum_i m_i = \text{masse par molécule.}$$

Toutes ces équations sont valables pour chaque molécule, mais pour la pratique courante des calculs il est beaucoup plus commode de raisonner sur des molécules-grammes. Les moments d'inertie ainsi calculés deviennent :

$$\begin{aligned} I_x \ I_y \ I_z &= I'_x \ I'_y \ I'_z \quad \left( (6,023 \cdot 10^{23}) (10^8)^2 \right)^3 \\ &= I'_x \ I'_y \ I'_z \quad (218,5 \cdot 10^{117}) \end{aligned}$$

Les pages suivantes donnent, à titre d'exemple, le développement des calculs de coordonnées et de moments d'inertie de l'octanol normal.

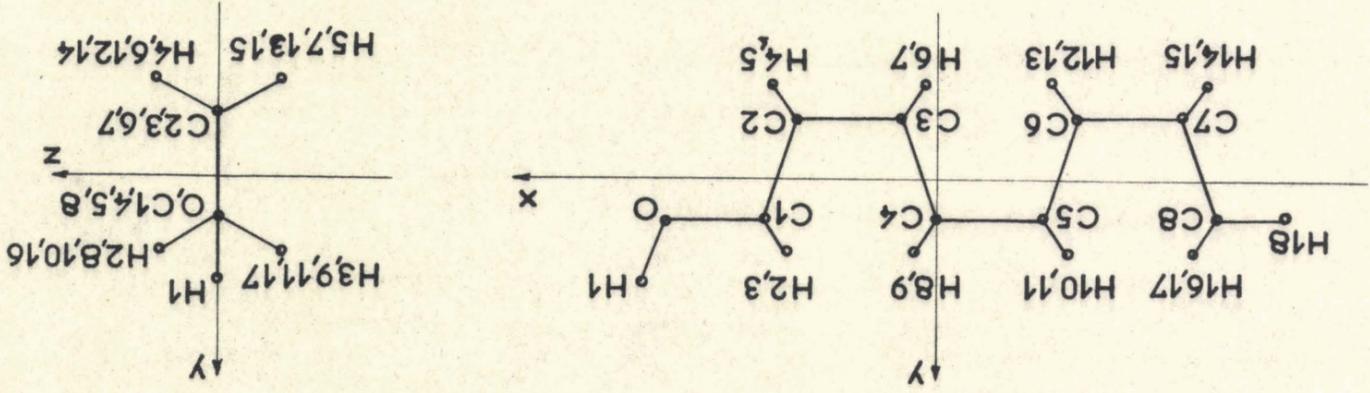
.../.

OCTANOL NORMAL

Calcul des coordonnées

Distances interatomiques : C-C = 1,54 Å C-H = 1,07 Å C-O = 1,43 Å O-H = 0,96 Å  
 Angles de valence : C : 108 degrés O : 111 degrés

Atome	x	y	z
C 1	(1,54 sin 18) + 1,54	= C 4	0,56
C 2	(1,54 sin 18) + 1,54	C1 - (1,54 cos 18)	-0,90
C 3	(1,54 sin 18)	= C 2	-0,90
C 4	0,00	= C 4	0,56
C 5	C4 - 1,54	= C 4	0,56
C 6	-1,54 - (1,54 sin 18)	= C 2	-0,90
C 7	-1,54 - (1,54 sin 18)	= C 2	-0,90
C 8	-1,54 - (1,54 sin 18)	= C 4	0,56
O	C1 + 1,43	= C 4	0,56
H 1	0 + (0,96 sin 21)	0 + 0,96 cos 21	1,45
H 2	C1 - (1,07 sin 18)	(1,07 cos 18 sin 30) + 0,56	1,07
H 3	= H 2	= H 2	1,07
H 4	C2 + (1,07 sin 18)	-(1,07 cos 18 sin 30) - 0,56	-1,41
H 5	= H 4	= H 4	-1,41
H 6	C3 - (1,07 sin 18)	= H 4	-1,41
H 7	= H 6	= H 4	-1,41
H 8	C4 + (1,07 sin 18)	= H 2	1,07
H 9	= H 8	= H 2	1,07
H 10	C5 - (1,07 sin 18)	= H 2	1,07
H 11	= H 10	= H 2	1,07
H 12	C6 + (1,07 sin 18)	= H 4	-1,41
H 13	= H 12	= H 4	-1,41
H 14	C7 - (1,07 sin 18)	= H 4	-1,41
H 15	= H 14	= H 4	-1,41
H 16	C8 + (1,07 sin 18)	= H 2	1,07
H 17	= H 16	= H 2	1,07
H 18	C8 - 1,07	= C 1	0,56



1 cm = 1 Å

OCTANOL NORMAL

Calcul du produit des moments  
d'inertie

$m_c = 12,01$

$m_o = 16,00$

$m_H = 1,00$

$M_{Oct.} = 130,2$

Atome	$m(y^2+z^2)$	$my$	$mz$	$mx$	$m(xy)$	$m(x^2+y^2)$	$m(xz)$	$m(x^2+z^2)$	$m(yz)$
C 1	3,76	6,72	0	29,90	16,75	78,28	0	74,52	0
C 2	9,83	-10,86	0	24,19	-21,89	58,60	0	48,77	0
C 3	9,83	-10,86	0	5,71	-5,17	12,55	0	2,72	0
C 4	3,76	6,72	0	0	0	3,76	0	0	0
C 5	3,76	6,72	0	-18,48	-10,35	32,22	0	28,46	0
C 6	9,83	-10,86	0	-24,19	21,89	58,60	0	48,77	0
C 7	9,83	-10,86	0	-42,67	38,62	161,57	0	151,74	0
C 8	3,76	6,72	0	-48,38	-27,09	198,85	0	195,08	0
O	5,02	8,96	0	62,75	35,14	251,13	0	246,11	0
H 1	2,13	1,46	0	4,30	6,25	20,47	0	14,56	0
H 2	1,93	1,08	0,88	2,18	2,33	5,86	1,92	5,48	0,95
H 3	1,93	1,08	-0,88	2,18	2,33	5,86	-1,92	5,48	-0,95
H 4	2,79	-1,42	0,88	2,36	-3,34	7,57	2,06	6,33	-1,25
H 5	2,79	-1,42	-0,88	2,36	-3,34	7,57	-2,06	6,33	1,25
H 6	2,79	-1,42	0,88	0,14	-0,21	2,04	0,13	0,80	-1,25
H 7	2,79	-1,42	-0,88	0,14	-0,21	2,04	-0,13	0,80	1,25
H 8	1,93	1,08	0,88	0,33	0,36	1,26	0,29	0,89	0,95
H 9	1,93	1,08	-0,88	0,33	0,36	1,26	-0,29	0,89	-0,95
H 10	1,93	1,08	0,88	-1,88	-2,01	4,68	-1,66	4,31	0,95
H 11	1,93	1,08	-0,88	-1,88	-2,01	4,68	1,66	4,31	-0,95
H 12	2,79	-1,42	0,88	-1,70	2,40	4,88	-1,49	3,64	-1,25
H 13	2,79	-1,42	-0,88	-1,70	2,40	4,88	1,49	3,64	1,25
H 14	2,79	-1,42	0,88	-3,92	5,54	17,24	-3,44	16,01	-1,25
H 15	2,79	-1,42	-0,88	-3,92	5,54	17,24	3,44	16,01	1,25
H 16	1,93	1,08	0,88	-3,73	-3,99	14,96	-3,28	14,58	0,95
H 17	1,93	1,08	-0,88	-3,73	-3,99	14,96	3,28	14,58	-0,95
H 18	0,31	0,56	0	-5,14	-2,88	26,55	0	26,24	0
Sommes	99,66	-8,35	0,00	-24,43	43,37	1019,57	0,00	941,10	0,00

$$A = m(y^2+z^2) - \frac{1}{130,2}(my)^2 - \frac{1}{130,2}(mz)^2 = 99,66 - 0,54 - 0 = 99,12$$

$$B = m(x^2+z^2) - \frac{1}{130,2}(mx)^2 - \frac{1}{130,2}(mz)^2 = 941,10 - 4,58 - 0 = 936,52$$

$$C = m(x^2+y^2) - \frac{1}{130,2}(mx)^2 - \frac{1}{130,2}(my)^2 = 1019,57 - 4,58 - 0,54 = 1014,45$$

$$D = m(xy) - \frac{1}{130,2}(mx)(my) = 43,37 - 1,57 = 41,80$$

$$E = m(xz) - \frac{1}{130,2}(mx)(mz) = 0,00$$

$$F = m(yz) - \frac{1}{130,2}(my)(mz) = 0,00$$

$$I_x I_y I_z = \begin{vmatrix} A & -D & -E \\ -D & B & -F \\ -E & -F & C \end{vmatrix} = ABC - AF^2 - CD^2 - 2DEF - BE^2$$

$$= (99,12)(936,52)(1014,45) - 0 - (1014,45)(41,8)(41,8) - 0 - 0$$

$$= 9417 \cdot 10^4 - 177,25 \cdot 10^4$$

$$= \underline{9,24 \cdot 10^7}$$

Appliqués à chaque isomère, ces calculs donnent les valeurs suivantes :

Octanol normal	:	$9,24.10^7$	(gr) (cm) <sup>2</sup>
Ethyl-2 hexanol-1	:	$8,40.10^7$	- -
Isopropyl-2 pentanol-1	:	$6,55.10^7$	- -
Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1	:	$5,75.10^7$	- -

Ce sont ces valeurs que nous confronterons, dans ce qui suit, avec les déterminations de fréquences critiques et d'énergie d'activation.

CHAPITRE VII

---

DISCUSSION RELATIVE AU 1er DOMAINE. -

Le graphique n° 31 montre, pour chaque isomère, la variation de (constante diélectrique "statique") en fonction de 1/T. Cette représentation semble plus intéressante que celle, habituelle, en fonction de T. Elle a en effet l'avantage de tendre vers une limite quand T tend vers le point de congélation, annonçant ainsi le changement d'état correspondant, changement que ne permet pas de prévoir la courbe en fonction de T.

Nous calculerons tout d'abord les valeurs de la polarisation et du moment dipolaire à partir de  $\epsilon'_{0,1}$ .

Pour ce calcul, diverses formules peuvent être utilisées, selon qu'on adopte le champ interne de Lorentz-Lorenz ou celui d'Onsager, selon qu'on adopte pour valeur limite de la constante diélectrique la constante diélectrique optique,  $n^2_D$ , ou la valeur de  $\epsilon'_{\infty,1}$ .

Si l'on utilise le champ de Lorentz, la polarisation s'obtient par la formule de Debye (41) :

$$P_D = \frac{\epsilon'_0 - 1}{\epsilon'_0 + 2} \frac{M}{d} = P_{\infty D} + \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT} \quad (7-1)$$

avec

$$P_{\infty D} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \quad (7-2)$$

ou

$$P'_{\infty D} = \frac{\epsilon'_{\infty} - 1}{\epsilon'_{\infty} + 2} \frac{M}{d} \quad (7-3)$$

Si l'on utilise le champ interne d'Onsager, on doit tenir compte de l'association des molécules d'alcool et calculer la polarisation par la formule d'Onsager sous la forme généralisée de Kirkwood (42) :

$$P_O = \frac{(\epsilon'_0 - 1)(2\epsilon'_0 + 1)}{9\epsilon'_0} \frac{M}{d} = P_{\infty O} + \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT} g \quad (7-4)$$

avec

$$P_{\infty O} = \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{9n^2} \frac{M}{d} \quad (7-5)$$

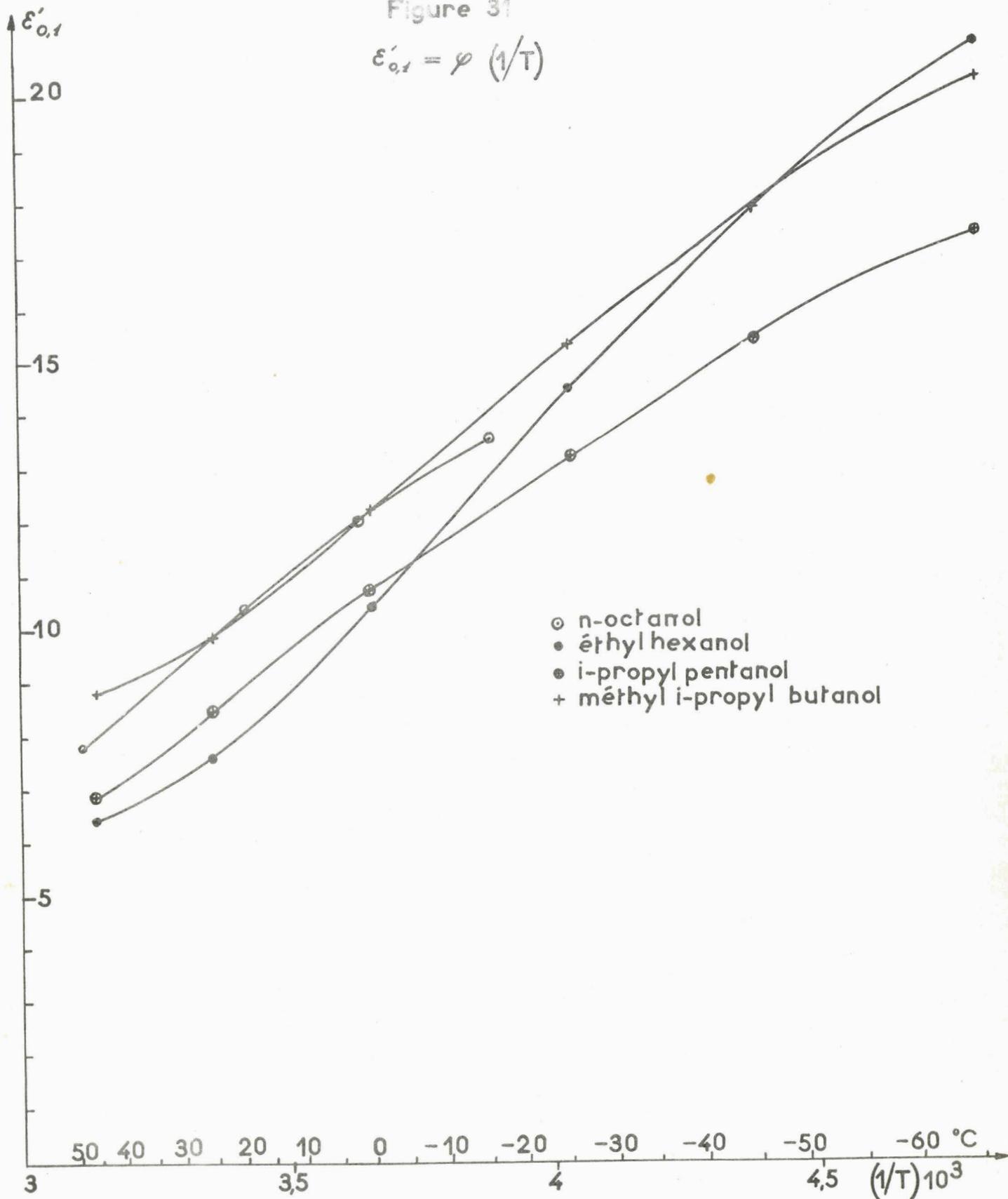
ou

$$P'_{\infty O} = \frac{(\epsilon'_{\infty} - 1)(2\epsilon'_{\infty} + 1)}{9\epsilon'_{\infty}} \frac{M}{d} \quad (7-6)$$

.../.

Figure 31

$$\epsilon'_{0,1} = \varphi(1/T)$$



Dans ces différentes équations,

- M est la masse moléculaire (130,2 pour les octanols),
- d la densité de l'alcool considéré,
- k la constante de Boltzmann,
- $\mu$  le moment dipolaire moléculaire,
- g un paramètre de corrélation,
- N le nombre d'Avogadro,
- $P_{\infty}$  la somme des polarisations électronique et atomique.

On remarquera que la formule de Kirkwood ne permet pas d'atteindre directement la valeur de  $\mu$ , mais celle de  $\mu_0^2$  g,  $\mu_0$  étant donné par la formule d'Onsager (43) :

$$\mu_0 = \frac{2 \epsilon'_0 + 1}{2 \epsilon'_0 + n^2} \frac{n^2 + 2}{3} \mu_v \quad (7-7)$$

qui relie, pour une phase condensée, la constante statique, la constante optique et le moment dipolaire de la molécule dans le vide, soit, en pratique, le moment dipolaire pour l'état gazeux.

A partir de ces formules le tableau XVI rassemble les valeurs de :

- $P_D$  (Equation 7 - 1)
- $\mu$  (Equations 7 - 1 et 7 - 2)
- $\mu'$  (Equations 7 - 1 et 7 - 3)
- $P_0$  (Equation 7 - 4)
- g (Equations 7 - 4 et 7 - 5)
- $\epsilon'$  (Equations 7 - 4 et 7 - 6)

.../.

TABLEAU XVI

Température	$P_D$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$	$\mu'$	$P_O$ (cm <sup>3</sup> )	g	g'
<u>n-Octanol</u>						
49° C	112	1,94	1,60	260	2,61	2,15
25°	118	1,95	1,63	327	3,07	2,65
0°	122	1,91	1,61	396	3,46	3,07
- 15°	123	1,87	1,60	438	3,64	3,27
<u>Ethyl hexanol</u>						
45° C	103	1,78	1,38	210	2,26	1,70
25°	108	1,79	1,42	244	2,43	1,93
0°	117	1,82	1,50	338	2,91	2,52
- 25°	122	1,80	1,50	460	3,66	3,16
- 45°	124	1,75	1,46	561	4,12	3,80
- 65°	124	1,67	1,39	640	4,30	4,00
<u>I. propyl pentanol</u>						
45°	106	1,80	1,44	224	2,14	1,64
25°	112	1,84	1,50	277	2,55	2,09
0°	117	1,82	1,54	349	2,97	2,58
- 25°	119	1,77	1,53	420	3,24	2,92
- 45°	120	1,71	1,45	480	3,40	3,08
- 65°	120	1,65	1,32	500	3,40	3,14
<u>Méthyl i. propyl butanol</u>						
45° C	115	1,90	1,45	292	2,90	2,22
25°	117	1,86	1,45	324	2,99	2,36
0°	121	1,83	1,47	400	3,43	2,89
- 25°	124	1,78	1,48	487	3,76	3,35
- 45°	124	1,71	1,44	560	3,94	3,58
- 65°	124	1,63	1,40	624	3,96	3,58

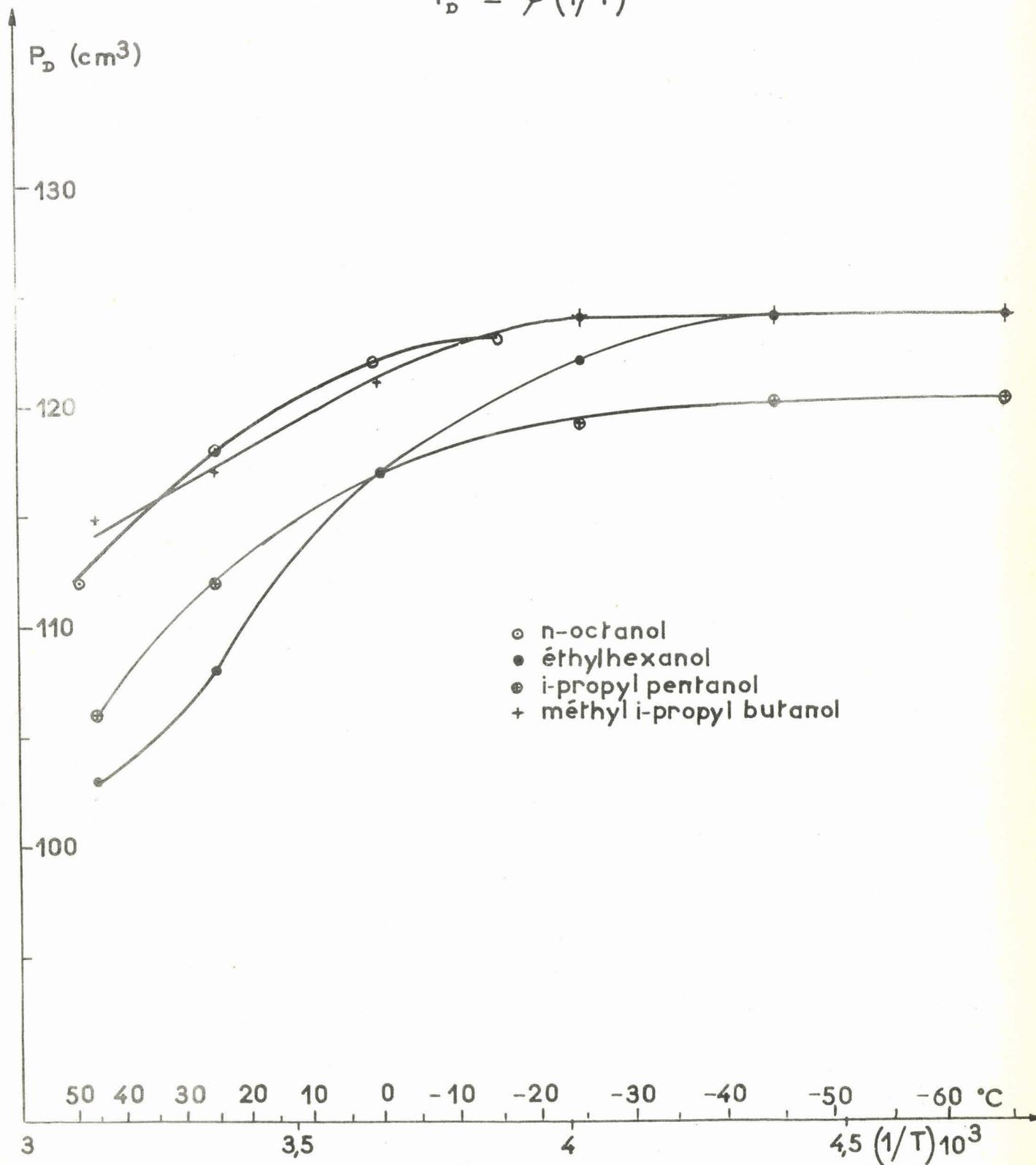
Dans ce tableau, les données relatives à l'octanol normal sont extraites du travail de Mme Dalbert (22) (25).

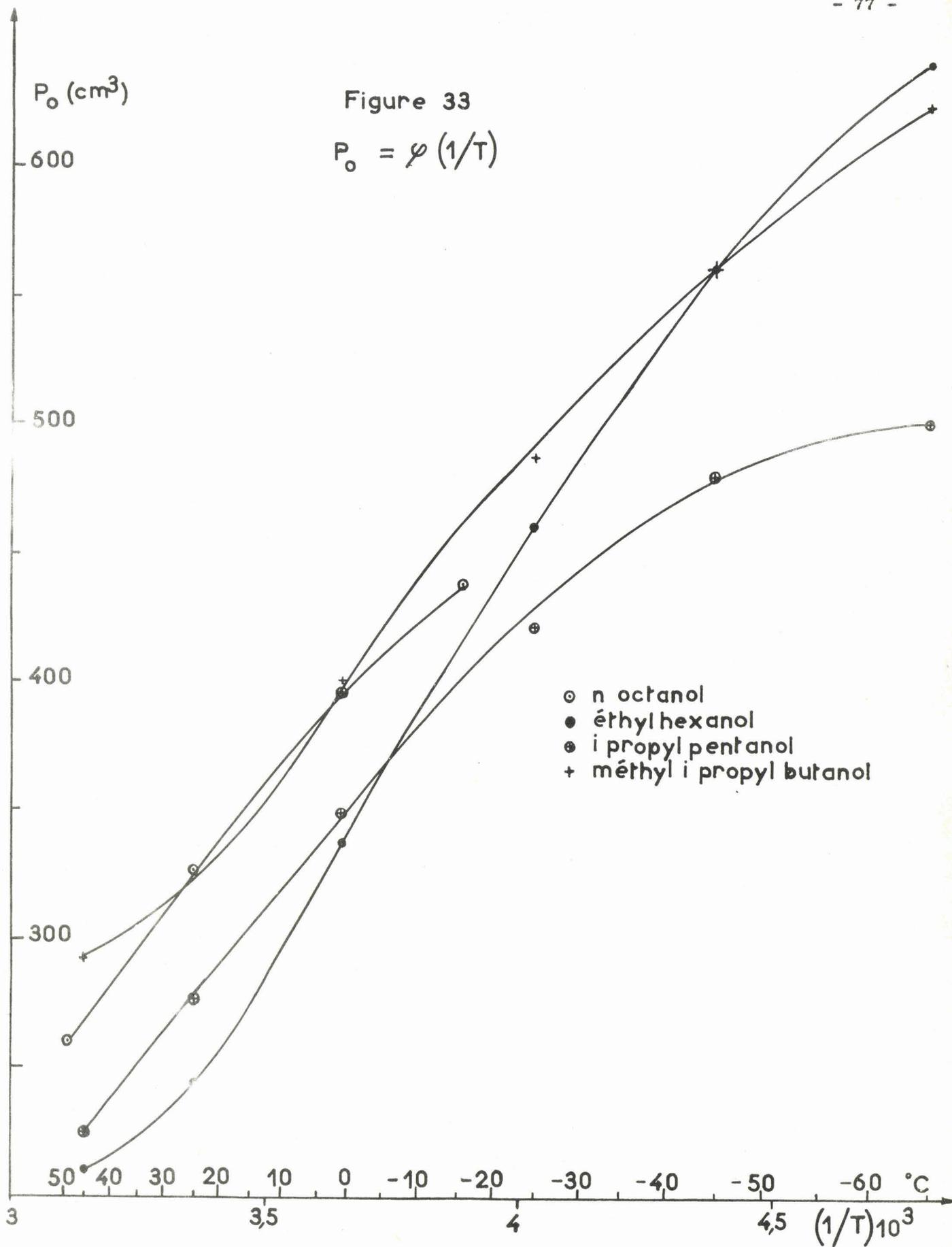
Les polarisations en fonction de  $1/T$  sont traduites par les graphiques n° 32 (Debye) et 33 (Onsager). Il est bien évident que les quatre alcools tendent vers une limite sensiblement commune lorsque la polarisation est calculée par la formule de Debye. Considérée par rapport au point de fusion, cette limite est atteinte beaucoup plus tôt pour les alcools ramifiés que pour l'octanol normal.

.../.

Figure 32

$$P_D = \varphi(1/T)$$





Or ces alcools se solidifient sous forme vitreuse, sans trace aucune d'un système cristallin quelconque, comme l'octanol-2 pour lequel l'absence de polarisation limite avait été attribuée à ce mode de solidification (22) (25). Il semble donc que la corrélation entre les deux phénomènes ne soit pas rigoureuse.

Les polarisations calculées par la formule d'Onsager ne permettent pas de remarque aussi nette, bien que la tendance générale soit la même. Exception doit être faite pour l'iso-propyl pentanol pour lequel l'allure asymptotique de la courbe traduit l'augmentation de  $\epsilon'_{\infty,1}$  vers les basses températures.

Le tableau précité révèle le peu de validité de la formule de Debye pour le calcul du moment dipolaire des alcools ramifiés examinés ici. Lorsque  $P_{\infty}$  est calculé à partir de la constante diélectrique optique, les valeurs de  $\mu_D$ , assez proches de celles obtenues pour l'alcool normal, sont de 4 à 9 % plus élevées que la valeur moyenne de 1,65 D généralement admise pour les alcools étudiés en solution diluée ou à l'état gazeux. On remarquera cependant que c'est vers cette valeur moyenne que tend  $\mu_D$  quand la température décroît.

Lorsque  $P_{\infty}$  est calculé à partir de  $\epsilon'_{\infty,1}$ , les valeurs de  $\mu'_D$  sont, au contraire, beaucoup trop faibles pour les alcools ramifiés alors qu'elles sont sensiblement correctes pour l'octanol normal.

Nous observerons à ce sujet que le calcul du moment dipolaire, par les mêmes moyens, pour l'heptanol et l'hexanol normaux, (22) (25) (44) a conduit également à des valeurs trop basses du même ordre, cependant que le calcul aboutit, pour le décanol normal, à des valeurs correctes.

Ceci a conduit à penser que la formule de Debye utilisée avec  $\epsilon_{\infty}$  n'est valable que pour des alcools de chaîne hydrocarbonée suffisamment longue pour que le groupement OH soit "dilué" dans les groupes  $\text{CH}_2$  (22). Le fait que les octanols ramifiés ont ici un comportement analogue à celui de chaînes plus courtes, n'apporte pas de preuves formelles en faveur de cette hypothèse, mais est en bon accord avec elle. On sait en effet que la ramification d'une chaîne rapproche son comportement physique général (point de fusion, point d'ébullition, densité, solubilité, etc....) de celui de la chaîne droite inférieure.

Il est généralement admis que la valeur du paramètre de corrélation,  $g$ , est plus élevée pour les alcools ramifiés que pour l'alcool normal de même indice de carbone. Le tableau XVI n'apporte de ceci qu'une confirmation assez mince, que  $P_{\infty}$  soit obtenu à partir de  $n^2$  ou de  $\epsilon'_{\infty,1}$ . En effet, le graphique n° 34, qui exprime  $g$  en fonction de  $1/T$ , montre que l'éthyl hexanol et le méthyl iso propyl butanol ont une valeur asymptotique de  $g$ , dans les basses températures, supérieure à celle de l'octanol normal, mais que l'iso propyl pentanol a une valeur asymptotique inférieure.

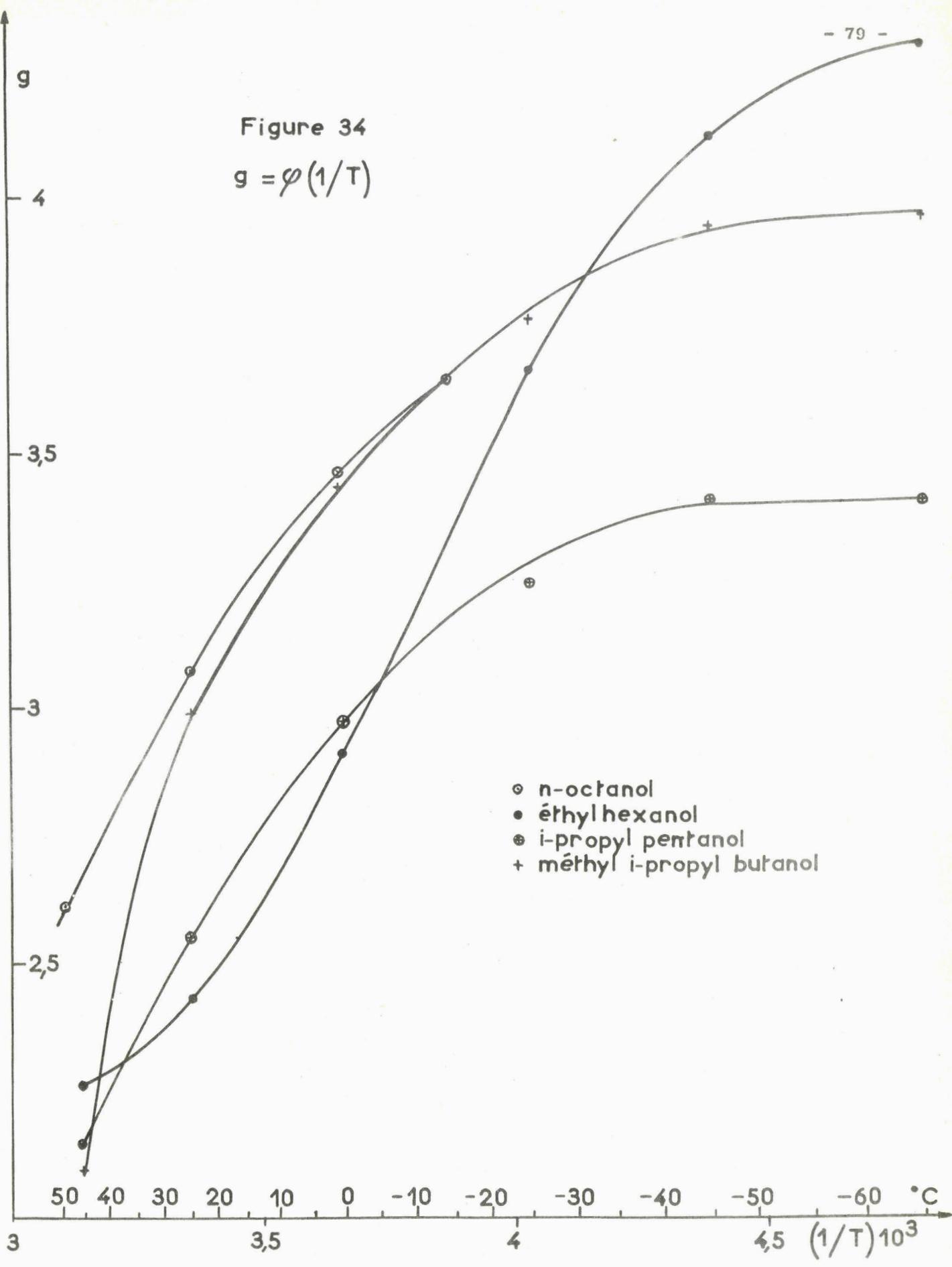
Frölich (33) a également proposé une formule pour relier le moment dipolaire de la molécule, dans le vide, à la constante diélectrique statique.

$$g \mu_{or}^2 = \frac{9kT}{4\pi N} \frac{M}{d} \frac{(2\epsilon'_0 + \epsilon'_{\infty})(\epsilon'_0 + 2)}{3\epsilon'_0(\epsilon'_{\infty} + 2)} \frac{(\epsilon'_0 - 1)(\epsilon'_{\infty} - 1)}{(\epsilon'_0 + 2)(\epsilon'_{\infty} + 2)} \quad (7-8)$$

C'est cette formule que Brot (12) a utilisée pour le calcul de  $g$  en prenant pour valeur de  $\epsilon'_{\infty}$  celle du troisième domaine de dispersion et pour valeur de  $\mu_{or}$ , 1,65 D.

.../.

Figure 34  
 $g = \varphi(1/T)$



- n-octanol
- éthylhexanol
- ⊕ i-propyl pentanol
- + méthyl i-propyl butanol

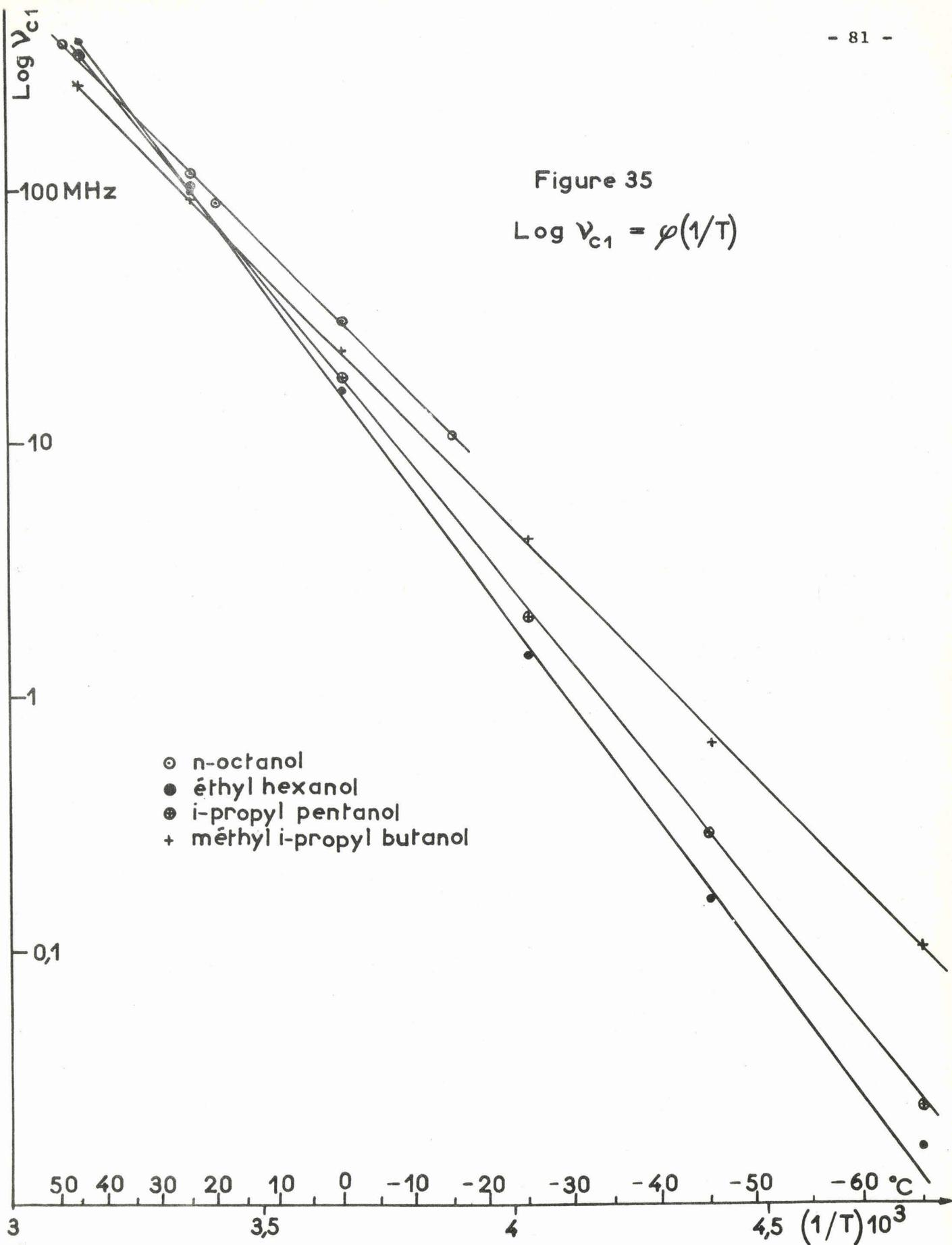
Les renseignements que nous possédons sur le troisième domaine sont peu nombreux, la fréquence critique de ce domaine dépassant très vite notre limite expérimentale de 10.000 MHz dès que la température croît au-dessus de - 25° C. De ce fait nous n'avons pu calculer par la dernière formule citée que quelques rares valeurs de g, suffisantes néanmoins pour apprécier la limite asymptotique pour chaque isomère.

n-Octanol .....	g limite = 3,10	(12)
Ethyl-2 hexanol-1 .....	- = 5,00	
Iso Propyl-2 pentanol-1 .....	- = 4,10	
Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1 .....	- = 4,90	

On confirme ici la prévision d'une valeur de g plus élevée pour les alcools ramifiés, sans qu'on puisse toutefois faire apparaître pour autant une relation avec les caractéristiques dimensionnelles des molécules.

Il en est d'ailleurs de même des énergies d'activation du premier domaine, énergies que les pentes des droites du graphique n° 35 fixent ainsi :

n-Octanol .....	E <sub>1</sub> = 8,85 kcal.
Ethyl-2 hexanol-1 .....	= 12,4 -
Iso Propyl-2 pentanol-1 .....	= 11,4 -
Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1 .....	= 9,3 -



CHAPITRE VIII

INTERPRETATION DU 2ème DOMAINE.-

Les hypothèses formulées pour rendre compte du second domaine se ramènent toutes à une rotation moléculaire, totale ou partielle :

- Rotation de la molécule entière autour d'un axe donné, selon Girard et Abadie (6).
- Orientation, par rotation autour des liaisons OH...O, des dipôles OR situés dans la région centrale d'un polymère (12).
- Orientation de ces mêmes dipôles par changement de sens du triède OH - OR - OH...O. (34).

Dans les deux derniers cas on peut penser que le temps de relaxation est déterminé par la structure du "polymère" auquel appartiennent les dipôles considérés, c'est-à-dire, en fait, principalement par les dimensions de la molécule ou, plus exactement, puisqu'il s'agit d'une énergie de rotation, par les moments d'inertie. Or, ce sont également les moments d'inertie de la molécule qui doivent intervenir dans la rotation totale si on envisage le premier cas.

Les trois cas possibles se rattachant à un critère commun on peut donc, en première approximation, confronter les moments d'inertie, mis sous forme de produits, comme indiqué au chapitre VI, et les énergies d'activation du second domaine.

Le graphique n° 36 montre la variation de la fréquence critique du second domaine en fonction de 1/T pour chaque isomère. De ce graphique on déduit les énergies d'activation suivantes :

n-Octanol .....	10,2 kcal/mole
Ethyl-2 hexanol-1 .....	10,8 -
Iso Propyl-2 pentanol-1 .....	9,8 -
Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1 .....	9,0 -

Pour établir une interprétation reposant sur ces notions d'énergie et de moments d'inertie, nous ferons appel aux données thermodynamiques et rechercherons si nous pouvons, par cette voie, sinon retrouver les mêmes équations, au moins développer des formules analogues.

Sur la base de la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann, Hougen et Watson (14) ont montré que le nombre de molécules  $N_b$  ayant un niveau d'énergie donné  $E_b$  est donné par l'expression :

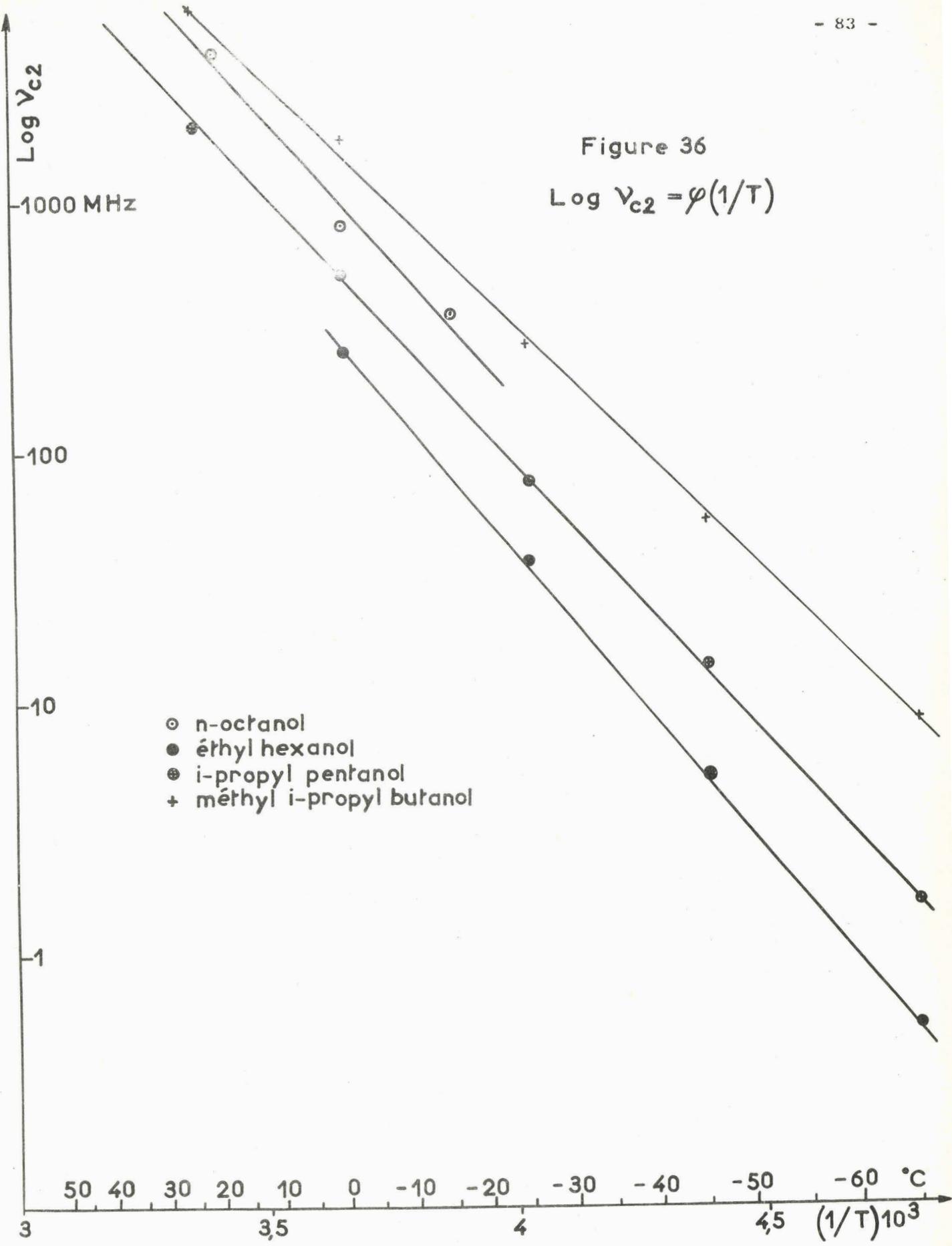
$$N_b = \frac{g_b \exp (- E_b/kT)}{Q} \quad (8-1)$$

où

$$Q = \tau_0 + g_a \exp (- a/kT) + g_b \exp (- E_b/kT) + g_c \exp (- E_c/kT) \dots$$

$$= \sum_i g_i \exp (- E_i/kT) \quad (8-2)$$

.../.



expressions dans lesquelles Q est appelé fonction de partition et  $g_b$  "poids statistique" ou "poids quantique" du niveau d'énergie b, le terme  $\exp(-E_b/kT)$  étant le facteur de Boltzmann de ce niveau.

Les contributions des propriétés thermodynamiques résultant de formes d'énergie autres que la translation peuvent donc être exprimées en termes de leurs fonctions de partition individuelles, c'est-à-dire qu'il est possible d'établir des fonctions de partition pour les énergies de rotation externes, de rotation interne, de vibration, etc...

On admet généralement, du point de vue thermodynamique, que pour toutes les molécules complexes au-dessus de 50° K les différents niveaux d'énergie sont suffisamment voisins pour qu'ils soient traités comme une distribution continue et, sur cette base, il a été montré (14) que la fonction de partition de rotation externe d'une molécule non linéaire, au-dessus de 50° K, ayant des moments d'inertie  $I_x I_y I_z$ , peut être représentée approximativement par :

$$Q_{re} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2} \frac{6,94 \cdot 10^{57} (T^{3/2}) (I_{xyz})^{1/2}}{\sigma} \quad (8-3)$$

$I_{xyz}$  désignant le produit des trois moments d'inertie.

Dans cette expression  $\sigma$  est un nombre de symétrie définissant le nombre de positions différentes dans lesquelles une molécule peut être retournée sans modifier son aspect d'un point de vue quelconque. Les alcools objets de ce travail étant de configurations asymétriques nous avons  $\sigma = 1$ .

En mettant la fonction de partition sous sa forme logarithmique, la contribution rotationnelle prend la forme :

$$E/T = k (- 3/2 \text{ Log } T - 1/2 \text{ Log } I_{xyz} - 133,18) \quad (8-4)$$

$E_2$  et  $I_{xyz}$  étant connus, cette équation peut donc nous permettre de vérifier si le second domaine correspond ou non à une rotation moléculaire libre. Dans ce but, pour chaque isomère et à chaque température utilisée, on détermine d'une part  $E_2/T$  et, d'autre part,  $\text{Log } Q_{re}$ . Si l'hypothèse formulée était exacte, le rapport des deux termes serait constant et égal à l'unité; mais il ne peut en être ainsi puisque pour une variation de T dans un sens déterminé les deux membres de l'équation proposée varient en sens inverse et que nous faisons  $E_2 =$  constante pour un alcool donné.

En revanche, si toute les molécules du milieu étudié ne sont pas dans le même état rotationnel, ce rapport diffèrera de l'unité et variera avec la température, traduisant ainsi la contribution à l'énergie d'activation des radicaux - OR différemment engagés dans les "polymères".

C'est cette dernière possibilité que confirme le calcul,  $k \text{Log } Q_{re}$  étant toujours supérieur à  $E/T$ . Ceci nous conduit à remplacer l'équation (8-4) par :

$$E/T = k \text{Log} \left( \frac{\emptyset}{Q_{re}} \right) \quad (8-5)$$

Il nous a paru intéressant de comparer dans le tableau ci-après les valeurs de  $\emptyset$  et celles correspondantes de  $\alpha$ , caractérisant la distribution des temps de relaxation du second domaine. ....

TABLEAU XVII

Isomère	- 65° C		- 45°		- 25°		- 15°		0°		+ 20°		+ 25°		+ 45°		+ 50°		
	ø	α	ø	α	ø	α	ø	α	ø	α	ø	α	ø	α	ø	α	ø	α	
n-Octan.							0,30		0,29		0,27							0,26	
Ethyl hexanol	0,40	0,39	0,37	0,37	0,33	0,32			0,30	0,30									
I-propyl pentanol	0,28	0,26	0,25	0,24	0,23	0,23			0,22	0,23			0,21	0,22	0,21	0,22			
Méthyl i-propyl butanol	0,26	0,23	0,24	0,23	0,23	0,23			0,22	0,23			0,21	0,23					

Il est évident que les deux paramètres varient dans le même sens et peuvent être pratiquement confondus. La comparaison peut être regardée comme très satisfaisante si on tient compte du fait que la précision sur  $\alpha$  est, en principe, de l'ordre de 15 % et que la plupart des écarts entre  $\varnothing$  et  $\alpha$  se situent très en-dessous de cette limite.

Cette constatation ne manque pas d'intérêt, car elle confère à  $\alpha$ , qui n'apparaissait que comme un paramètre plus ou moins arbitraire de distribution, une signification énergétique liée aux dimensions moléculaires.

Par là même une justification est apportée au calcul d'une énergie à partir des temps de relaxation, puisqu'un même coefficient intervient dans leurs distributions respectives.

CHAPITRE IX  
-----

INTERPRETATION DU 3ème DOMAINE.-

Le troisième domaine n'étant connu qu'après soustraction des contributions théoriques des deux premiers, c'est sa détermination qui présente la plus grande imprécision par suite du report successif des erreurs expérimentales.

Il convient cependant de remarquer que ces erreurs affectent surtout l'amplitude et la distribution du domaine, mais beaucoup moins la détermination de la fréquence critique et, par conséquent, de l'énergie d'activation. C'est donc uniquement sur cette dernière notion que nous nous appuyerons pour l'interprétation.

Toutefois, nous insistons sur le fait que, contrairement aux constatations de Brot (12) pour les alcools normaux, l'amplitude des troisièmes domaines que nous avons rencontrés diminue lorsque la température croît. Le sens de cette variation est ici indiscutable puisque, d'une part, systématiquement rencontré pour les trois isomères ramifiés et, d'autre part, inchangé lorsque les mesures sont effectuées, non plus sur les produits purs, mais sur des solutions des mêmes alcools dans un solvant non polaire, ainsi qu'il a été constaté par M. Moriamez dans le cas de l'éthylhexanol (15).

Le graphique n° 37 montre pour chaque isomère la variation de la fréquence critique en fonction de 1/T, variation à partir de laquelle on détermine l'énergie d'activation comme indiqué précédemment. On voit que les trois isomères ramifiés constituent un groupe bien distinct de l'alcool normal puisque les énergies sont les suivantes :

n-Octanol .....	2,3 kcal/mole
Ethyl-2 hexanol-1 .....	6,9 -
Iso-Propyl-2 pentanol-1 .....	6,17 -
Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1 .....	6,22 -

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le second domaine pouvait être attribué à une rotation moléculaire externe. Parmi les phénomènes que nous avons envisagés initialement il ne nous reste plus, comme cas possible, que la rotation moléculaire interne, c'est-à-dire, principalement, la relation du dipôle OH par rapport au radical de la molécule.

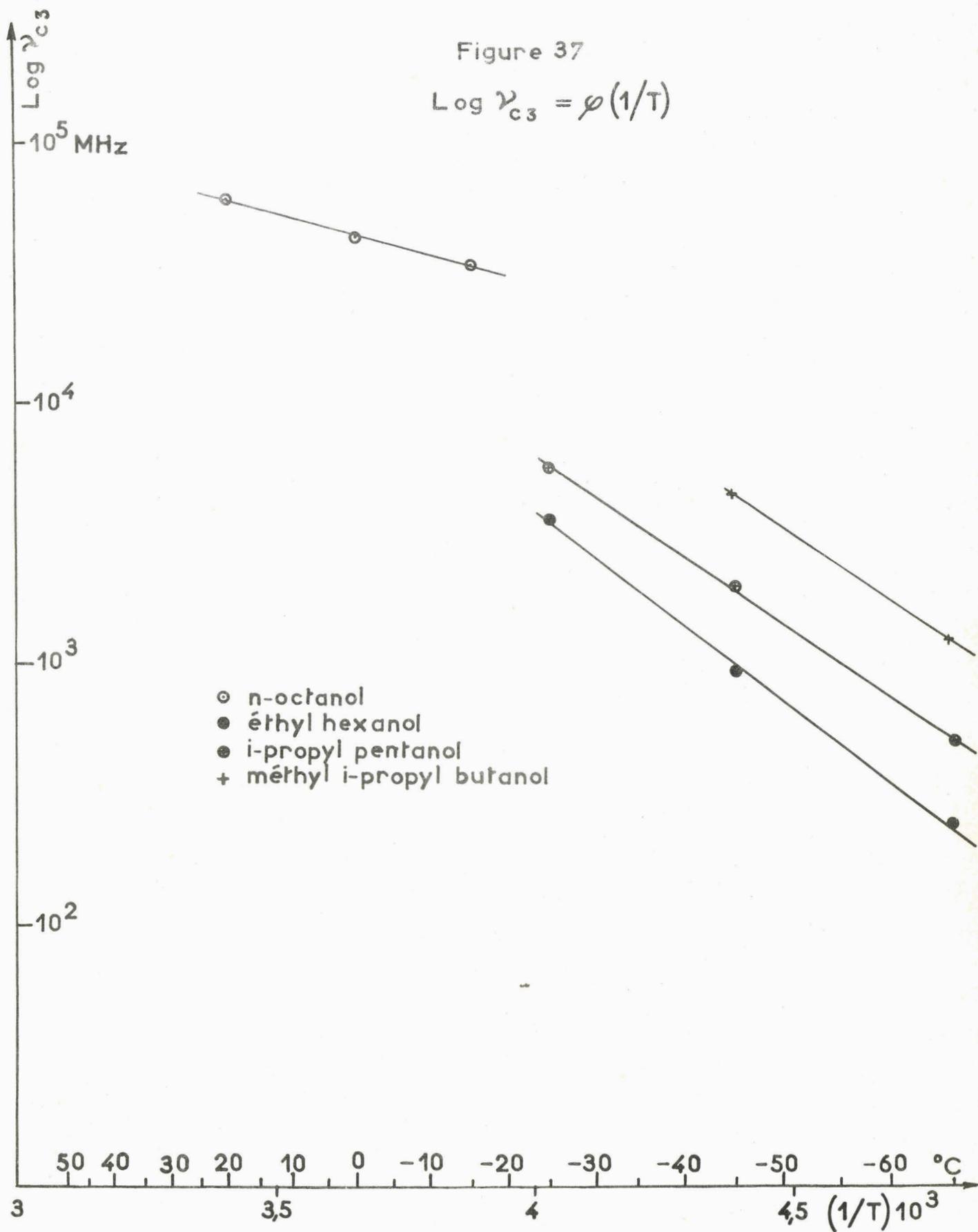
Cette hypothèse rejoint celle de Brot qui a attribué le troisième domaine à la relaxation des dipôles OH monomères ou situés à l'extrémité d'un "polymère". Nous ferons cependant, à propos de l'hypothèse de Brot, deux remarques :

- Cet auteur estime que si l'orientation du dipôle OH se faisait par rotation interne, la fréquence critique ne dépendrait pas de la longueur du radical. Or si l'on considère que, par définition, l'énergie d'activation est tributaire de la hauteur de certaines barrières de potentiel, il n'est pas interdit de penser que la longueur et, de façon plus générale, les caractéristiques géométriques du radical, peuvent avoir une répercussion sur la rotation du dipôle OH, donc sur la fréquence critique.

.../.

Figure 37

$$\text{Log } \nu_{c_3} = \varphi(1/T)$$



- Si, toujours selon ce même auteur, le troisième domaine peut être attribué indifféremment aux dipôles monomères et aux dipôles situés en bout de chaîne s'orientant par rotation de la molécule entière autour de son grand axe, ceci revient à admettre que l'énergie d'activation de cette orientation ne dépend pas, ou très peu, ni de la forme du radical, ni du "polymère" dans lequel la molécule peut éventuellement être engagée. Il nous paraît beaucoup plus vraisemblable que, là encore, la faculté d'orientation du dipôle OH dépende de son voisinage immédiat, c'est-à-dire, en premier lieu, du radical de la molécule s'il s'agit d'une barrière de rotation interne, ou du "polymère" s'il s'agit d'une rotation externe de molécule en bout de chaîne.

C'est à la rotation interne du dipôle OH, sans entraînement de la molécule entière, que nous accorderons notre préférence en nous basant sur la considération suivante.

S'il s'agit effectivement d'un phénomène de rotation interne, il doit exister, entre les énergies d'activation du troisième domaine et le rapport des caractéristiques dimensionnelles du radical alkyl et du groupement OH, une relation analogue à celles utilisées par les thermodynamiciens pour le calcul des contributions rotationnelles aux différentes propriétés thermodynamiques.

Ces contributions sont calculées à partir de fonctions de rotation dans lesquelles est introduite la notion de moment d'inertie réduit (14) (29) (30) :

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{I_R} + \frac{1}{I_{OH}} \quad (9-1)$$

Nous substituerons à  $I_R$  et  $I_{OH}$  les valeurs dont nous disposons, c'est-à-dire les valeurs correspondantes des produits  $I_x I_y I_z$  définis au chapitre VI.

La fonction de rotation, pour la rotation libre, est définie par :

$$Q_{ri} = \frac{(8\pi^3 J kT)^{1/2}}{h \sigma} \quad (9-2)$$

où  $k$  = Constante de Boltzmann  
 $h$  = Constante de Planck  
 $T$  = Température absolue  
 $\sigma$  = Nombre de symétrie de rotation interne, nombre de points d'attraction maximum existant par révolution entre les atomes ou groupes d'atomes des groupes en rotation.

$J$  étant ici un produit, cette expression devient :

$$Q_{ri} = \frac{2,79 (T \cdot 10^{38})^{1/2} J^{3/2}}{\sigma} \quad (9-3)$$

.../.

En considérant comme points d'attraction maximum les carbones "vus" directement par le groupement OH au cours d'une rotation,  $\sigma$  prend pour chaque isomère les valeurs suivantes :

n-Octanol .....	1	(carbone porteur du groupe (CH <sub>2</sub> OH (carbone n° 2)
Ethyl-2 hexanol-1 .....	3	(Carbone n° 2 plus deux carbones (de ramification.
Iso Propyl-2 pentanol-1 .....	4	(Carbone n° 2 plus 3 carbones (de ramification.
Méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1 .....	5	(Carbone n° 2 plus 4 carbones (de ramification (4 extrémités).

Ces valeurs, combinées à celles de  $\bar{J}$ , permettent le calcul de  $Q_{ri}$  selon l'équation (9-3).

Les calculs thermodynamiques introduisent  $Q_{ri}$  dans la contribution rotationnelle interne par :

$$E/T = -k \log Q_{ri} \quad (9-4)$$

Suivant un raisonnement analogue à celui tenu pour le second domaine, nous devons retrouver, en faisant varier T, un rapport déterminé entre les deux membres de l'équation. En particulier, ce rapport sera variable si les dipôles OH n'ont pas les mêmes facilités de rotation. Ce sera le cas, par exemple, de la présence simultanée de dipôles de molécules libres et de dipôles situés en fin de chaînes de polymères.

Le tableau XVIII rassemble les valeurs du rapport ainsi calculé et celles du coefficient  $\alpha$  du troisième domaine.

TABLEAU XVIII

Isomère	- 65° C		- 45°		- 25°		- 15°		0°		+ 20°	
	$\phi$	$\alpha$	$\phi$	$\alpha$	$\phi$	$\alpha$	$\phi$	$\alpha$	$\phi$	$\alpha$	$\phi$	$\alpha$
n-Octan.							0,19		0,18		0,16	
Ethyl hexanol	0,63	0,53	0,57	0,50	0,53	0,43						
I-Propyl pentanol	0,30	0,33	0,30	0,30	0,28	0,27						
Méthyl i-propyl butanol	0,27	0,24	0,24	0,22								

.../.

Comme pour le second domaine, la corrélation entre  $\delta$  et  $\alpha$  frappante.

On remarquera également que  $\alpha$  semble d'autant plus grand que le moment d'inertie réduit est lui-même plus grand et que l'énergie d'activation varie dans le même sens, ainsi que le montre le graphique n° 38 qui exprime  $E_g$  en fonction de  $J$ , en échelle semi-logarithmique.

Tant pour le second domaine que pour le troisième, l'allure des variations de  $\alpha$  (ou de  $\delta$ ) en fonction de la température laisse supposer que, au-delà des températures auxquelles nous avons expérimenté, le degré moyen de "polymérisation" ne décroît que très lentement. Il semblerait ainsi que les phénomènes d'association existent encore au-delà du point d'ébullition, c'est-à-dire dans le diélectrique à l'état gazeux.

Cette constatation, pour surprenante qu'elle soit, a cependant reçu une confirmation en ce qui concerne le méthanol. Des mesures effectuées en infrarouge ont en effet montré que la vapeur du premier terme de la série des alcools contenait encore des "dimères" et des "tétramères" (de structure cyclique) à l'exclusion des trimères (20).

Des mesures analogues sur des alcools d'indice de carbone de l'ordre de C<sub>8</sub> ne manqueraient pas d'intérêt, mais la faible tension de vapeur de tels alcools doit probablement entraîner des complications du mode opératoire.

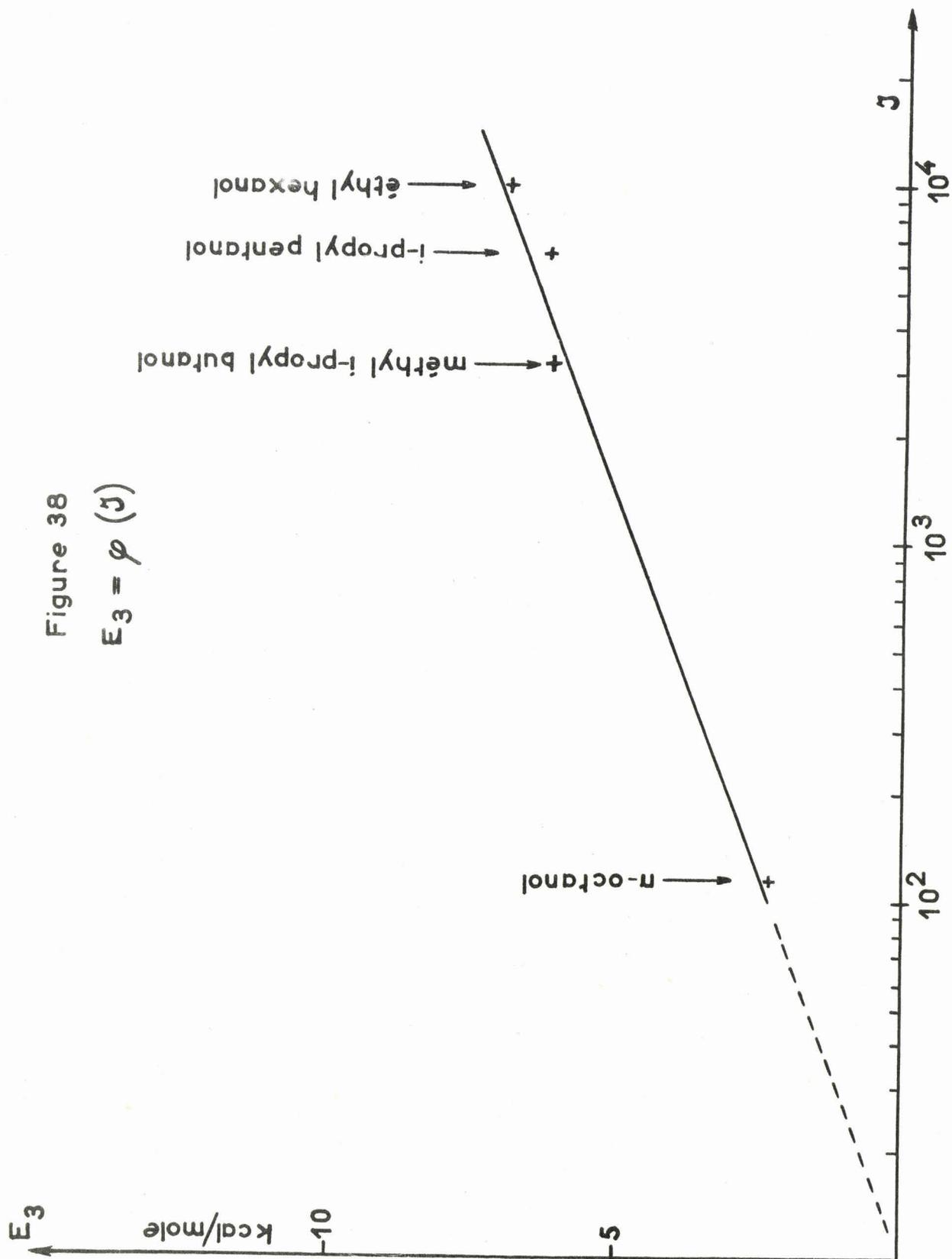


Figure 38  
 $E_3 = \varphi (J)$

## RESUME

-----

Au cours de ce travail, nous avons examiné les propriétés diélectriques de trois isomères de l'octanol normal, à chaînes ramifiées et à fonction alcool primaire.

L'examen a porté sur un intervalle de températures de  $-65$  à  $+45^{\circ}\text{C}$ , dans une gamme de fréquences comprise entre 100 Hz et 10.000 MHz.

Les résultats expérimentaux ont été analysés par les formules classiques de Debye et de Cole et Cole. Cette analyse fait apparaître, pour chaque isomère, trois domaines de dispersion.

Le premier domaine correspond à un temps de relaxation unique, alors que le second et le troisième représentent une distribution très marquée. Pour deux des isomères, l'éthyl-2 hexanol-1 et le méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1, on constate une interpénétration importante de chaque domaine sur le suivant.

L'énergie d'activation du processus de relaxation, déterminée selon les concepts de Glasstone et Eyring, est beaucoup plus importante pour les alcools ramifiés que pour l'alcool normal, sauf en ce qui concerne le second domaine.

A partir de modèles moléculaires les moments d'inertie, ou, plus exactement, le produit des trois moments d'inertie de chaque molécule, a été déterminé par la méthode de Hirschfelder et confronté avec les résultats des mesures diélectriques, en vue d'une interprétation basée sur des données d'ordre structural.

Les résultats relatifs au premier domaine ne se prêtent pas à une telle interprétation et confirment le peu de validité des formules classiques de calcul de moment dipolaire lorsque celles-ci sont appliquées aux alcools considérés à l'état liquide pur. Il semble bien toutefois que les alcools ramifiés soient dans un état associé de degré plus élevé que celui des alcools normaux correspondants.

L'interprétation du second domaine fait apparaître la possibilité d'utilisation des équations thermodynamiques qui prévoient l'ordre de grandeur des contributions rotationnelles externes aux énergies d'activation. La comparaison de ces prévisions et des résultats expérimentaux aboutit à la détermination d'un coefficient de distribution du même ordre de grandeur que le paramètre de distribution des temps de relaxation.

L'interprétation du troisième domaine conduit à des conclusions analogues à celles relatives au second domaine, mais en faisant intervenir les contributions de rotation interne.

Nous sommes amenés, en conclusion, à attribuer le premier domaine de dispersion à la durée de vie moyenne des édifices microcristallins dus aux liaisons hydrogène dans les alcools, le second domaine à la relaxation des dipôles engagés dans ces édifices, et le troisième domaine à la relaxation des dipôles situés aux extrémités de ces mêmes édifices.

## BIBLIOGRAPHIE

- |                           |  |              |      |      |
|---------------------------|--|--------------|------|------|
| (1) R.WEMELLE             | XIV° Congrès Chimie pure et appliquée Zürich, 1955                   |              |      |      |
| (2) LANGE                 | Handbook of Chemistry Handbook Publishers<br>Sandusky, 1946          |              |      |      |
| KIRK-OTHMER               | Encyclopedia of chemical technology, Vol.I<br>Interscience N.Y, 1947 |              |      |      |
| (3) DRUDE                 | Z. Phys. Chem.   | <u>23</u>    | 309  | 1897 |
| (4) ECKERT                | Ber. Dtsch. Phys. Ges.   | <u>15</u>    | 307  | 1913 |
| (5) ERRERA                | J. de Phys.  | <u>5</u>     | 304  | 1924 |
| (6) GIRARD & ABADIE       | Trans. Paraday Soc.  | <u>42A</u>   | 40   | 1946 |
|                           |  | <u>42A</u>   | 143  | 1946 |
| (7) F.PERRIN              | J. de Phys.  | <u>5</u>     | 497  | 1934 |
| (8) E.BAUER               | Cahiers de Physique  | <u>n° 20</u> | 1    | 1944 |
|                           |  | <u>n° 21</u> | 21   | 1944 |
| (9) M.MAGAT               | J. Chim. Phys.   | <u>45</u>    | 95   | 1948 |
| (10) G.H.HAGGIS & coll.   | J. Chim. Phys.   | <u>20</u>    | 1452 | 1952 |
| (11) J.B.HASTED           | J. Chim. Phys.   | <u>50</u>    | C35  | 1953 |
| (12) P.C.BROT             | Thèse, Paris, Juin 1956  |              |      |      |
| (13) PAULING              | Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.  | <u>18</u>    | 293  | 1932 |
| (14) O.HOUGEN & K.WATSON  | Chemical principles Vol.II<br>(J. Willey - Londres 1948)             |              |      |      |
| (15) J.O.HIRSCHFELDER     | J. Chem. Phys.   | <u>8</u>     | 431  | 1940 |
| (16) M.MORIAMEZ           | Résultats en cours de publication                                    |              |      |      |
| (17) A.LEBRUN             | Colloque A.M.P.E.R.E. Paris 1954                                     |              |      |      |
| (18) R.WEMELLE            | Diplôme d'études supérieures Lille 1955                              |              |      |      |
| (19) R.ARNOULT & A.LEBRUN | Onde Electrique  | <u>338</u>   | 448  | 1955 |
| (20) INSKEEP & Coll.      | J. Chem. Phys.   | <u>28</u>    | 1033 | 1958 |
| (21) R.WEMELLE            | Comptes Rendus Paris   | <u>244</u>   | 775  | 1957 |
| (22) Mme DALBERT          | J. Chim. Phys.   | <u>50</u>    | 329  | 1953 |
| (23) R. WEMELLE           | Comptes Rendus Paris en cours de publication                         |              |      |      |
| (24) R. WEMELLE           | Comptes Rendus Paris   | <u>246</u>   | 3232 | 1958 |
| (25) Mme DALBERT          | Thèse, Paris, 1952   |              |      |      |
| (26) A.LEBRUN             | Thèse, Lille, 1953 - An. Phys. Paris 1954                            |              |      |      |
| (27) A.LEBRUN             | Cahiers de Physique  | <u>n° 60</u> | 11   | 1955 |
| (28) A.LEBRUN             | Résultats non encore publiés   |              |      |      |

(29) K.S.PITZER	J. Chem. Phys.	<u>5</u>	752	1937
(30) K.S.PITZER & W.GWINN	J. Chem. Phys.	<u>10</u>	428	1942
(31) J.W.SMITH	Electric dipole moments (Butterworths Publ. Londres 1955)			
(32) C.P.SMYTH	Dielectric behavior and structure (Mc Graw Hill N.Y. 1955)			
(33) FROHLICH	Theory of dielectrics (Oxford Press 1949)			
(34) R.H.COLE & F.X.HASSION	J. Chem. Phys.	<u>23</u>	1756	1955
(35) R.H.COLE & K.S.COLE	J. Chem. Phys.	<u>9</u>	341	1941
(36) R.H. COLE	J. Chem. Phys.	<u>23</u>	493	1955
(37) GLASSTONE & EYRING	Theorie of rate process (Mc Graw Hill 1941)			
(38) A.TONNERRE	Diplôme d'études supérieures Lille 1957			
(39) J.C.MAILLY	Diplôme d'études supérieures Lille 1958			
(40) A.LEBRUN	Comptes Rendus Paris	<u>234</u>	518	1952
(41) P.DEBYE	Polar Molecule (Dover Public. 1929)			
(42) J.G.KIRKWOOD	J. Chem. Phys.	<u>7</u>	911	1939
(43) L.ONSAGER	J. Amer. Chem. Soc.	<u>58</u>	1486	1936
(44) C.OPPENHEIM	J. Chim. Phys.	<u>48</u>	377	1951

TABLE DES MATIERES

-----

	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION.</u> -	
Exposé du problème	1
<u>PREMIERE PARTIE.</u> -	
Travail expérimental -	
Chapitre I : Préparation des produits	2
Chapitre II : Techniques des mesures	6
<u>DEUXIEME PARTIE.</u> -	
Résultats expérimentaux -	
Chapitre III : Modes de présentation et d'inter- prétation des résultats	26
Chapitre IV : Résultats expérimentaux et leur analyse	31
<u>TROISIEME PARTIE.</u> -	
Discussion générale des résultats -	
Chapitre V : Rappel des théories proposées	61
Chapitre VI : Etude et comparaison des modèles moléculaires	63
Chapitre VII : Discussion relative au premier domaine	72
Chapitre VIII : Interprétation du second domaine	82
Chapitre IX : Interprétation du troisième domaine	87
<u>RESUME ET CONCLUSIONS.</u> -	93
<u>BIBLIOGRAPHIE.</u> -	94



DEUXIEME THESE

-----

Propositions données par la Faculté :

CHROMATOGRAPHIE PREPARATIVE EN PHASE VAPEUR.-



Vu et approuvé :

Lille, le 23 Avril 1959

Le Doyen de la Faculté  
des Sciences,



Vu et permis de publier :

Le Recteur de l'Académie de Lille,