

50376  
1960  
27

50376  
1960  
27

UNIVERSITÉ DE LILLE

Laboratoire de Radioélectricité et d'Electronique  
de la Faculté des Sciences de Lille

---

**DIPLOME D'ÉTUDES SUPÉRIEURES**  
**de Sciences Physiques**

---

1. Réalisation d'un Comparateur d'Impédances
  2. Application à l'Étude des Spectres hertziens  
de l'Hexanol dans l'Octane aux Températures 0°c et + 25°c
- 

**JURY :** Président : M. GABILLARD

Examineurs : M. LEBRUN

M. MORIAMEZ



Présenté à Lille, le 27 Juin 1960

par M. SENEZ Jacques

Licencié ès Sciences

A MA FIANCEE

A Monsieur et Madame DEHORS, ses Parents

Ce travail de recherches a été effectué au Laboratoire de Radioélectricité et Electronique de la Faculté des Sciences de Lille.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur GABILLARD, Directeur de ce Laboratoire, pour la très grande bienveillance et l'intérêt qu'il a bien voulu nous porter.

Nos remerciements vont à Monsieur LEBRUN et à Monsieur MORIAMEZ, qui n'ont cessé de nous conseiller, tant du point de vue pratique que du point de vue théorique, et de nous témoigner une grande compréhension au cours de cette étude.

Nous remercions le personnel technique et plus particulièrement Monsieur LEMESRIE, pour l'aide qu'il nous a apportée.

## INTRODUCTION

---

FARADAY, en 1837, exprimait déjà l'idée fondamentale d'une liaison étroite entre la constante diélectrique (ou permittivité) et la structure de la matière. En effet, l'étude des variations de la permittivité d'une substance en fonction de la fréquence et de la température conduit à interpréter les phénomènes de dispersion et d'absorption hertziens comme résultant de l'orientation des molécules lorsque la matière est soumise à un champ électromagnétique de haute fréquence. On dit quelle se "polarise" sous l'action de ce champ.

Lorsque la fréquence croît progressivement, on rencontre divers mécanismes contribuant à la polarisation du diélectrique ; la courbe, représentant les variations de la polarisation P en fonction de la fréquence, comporte plusieurs paliers (Fig. 1), correspondant à la somme des contributions de un ou plusieurs de ces mécanismes ; chaque fois qu'une nouvelle catégorie d'éléments constitutifs de la matière (noyaux, électrons, atomes, dipôles) ne participe plus à la polarisation, celle-ci décroît et tend vers une nouvelle valeur limite ou palier. Pour des fréquences de l'ordre de  $10^{11}$  HZ, la polarisation par dipôles "ou association de dipôles" permanents Pp est négligeable ; pour des fréquences de l'ordre de  $10^{14}$  HZ, l'influence de la polarisation atomique ou ionique Pa disparaît à son tour et seule subsiste la polarisation électronique Pe (10).

La somme de toutes ces polarisations est la polarisation totale :

$$P = P_e + P_a + P_p$$

Les progrès réalisés dans les mesures (1) permettent d'améliorer constamment la précision de la valeur de la permittivité :  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$  qui caractérise la polarisation Pp.

Le laboratoire poursuivant des recherches sur les propriétés diélectriques des liquides et notamment de liquides "associés" par liaisons hydrogène (7)(17), nous avons contribué à cette étude en déterminant

les spectres hertziens de solutions d'un monoalcool dans un solvant non polaire. Cette recherche rend nécessaire :

- a) la connaissance des méthodes de mesure de  $\xi^*$  (résonance, comparateur d'impédances),
- b) la détermination de  $\xi^*$  dans un large intervalle de fréquences, de concentration et de température.

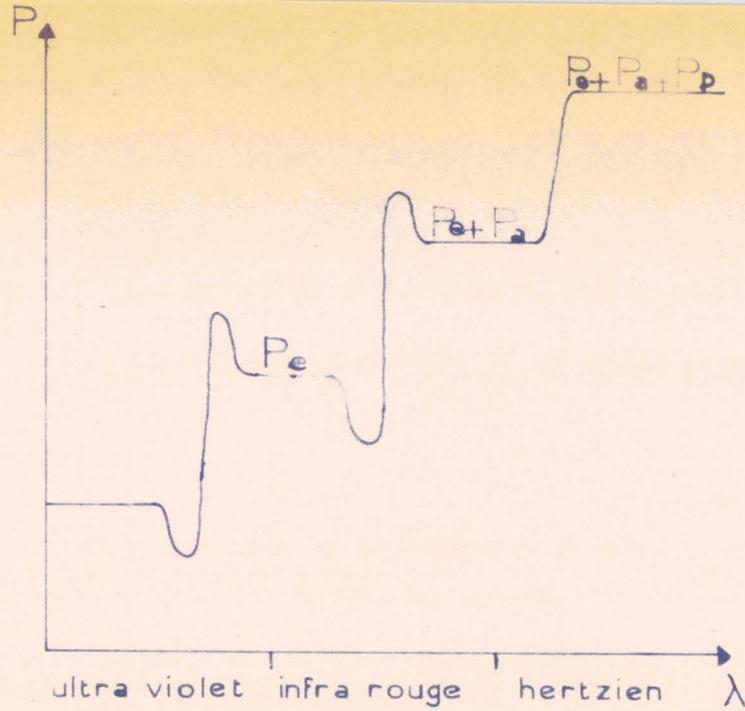
Ces remarques suggèrent le plan de notre travail :

Dans la première partie, nous avons comparé diverses méthodes de mesure de  $\xi^*$  (rapidité, précision, reproductibilité).

Nous avons mis au point un nouveau comparateur d'impédances à cellules de hauteur variable qui permettra la mesure rapide et précise des diélectriques présentant un  $\xi^* \ll 3$  et des pertes faibles, dans une large bande de fréquences (100 à 1500 MHz).

Dans la deuxième partie, nous avons appliqué ces méthodes à l'étude des spectres hertziens (aux températures + 25°C et 0°C) de solutions d'Hexanol dans l'octane pour des concentrations comprises entre 10 % et 100 % d'alcool.

fig.1



### PONT GÉNÉRAL RADIO TYPE 716 C .

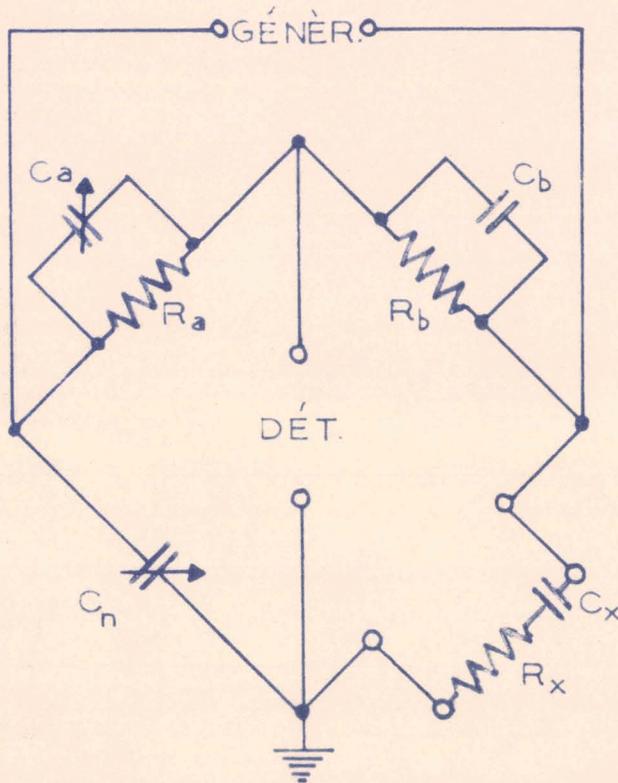


fig. 2a

MÉTHODE DIRECTE .

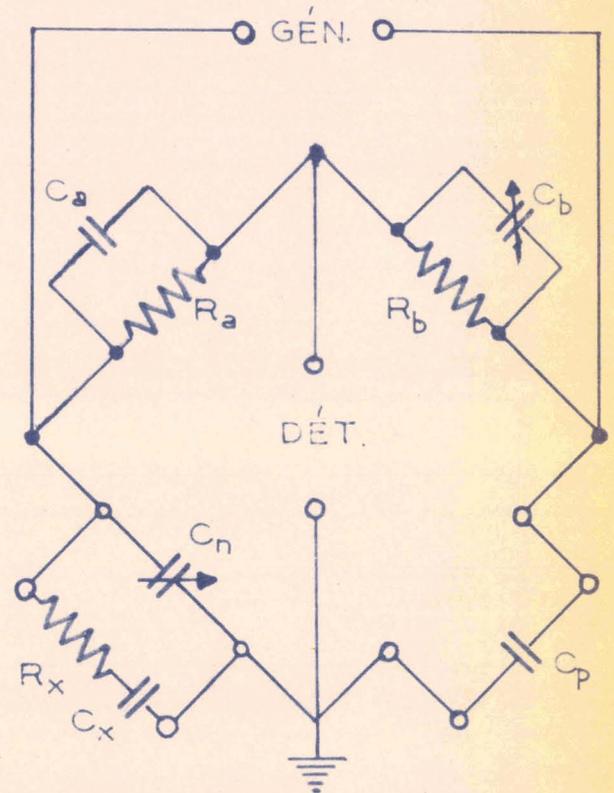


fig. 2b

MÉTHODE DE SUBSTITUTION .

## PREMIERE PARTIE

### METHODES DE MESURE

---

- La détermination de  $\xi^*$  est indirecte : nous mesurons l'impédance d'entrée  $Z_e$  d'une "cellule" ou enceinte enfermant le diélectrique liquide étudié. A partir des valeurs des composantes de  $Z_e$ , des relations convenables permettent le calcul de  $\xi'$  et  $\xi''$ .

- Cependant, le choix des méthodes de mesure utilisées pour déterminer les propriétés diélectriques d'un liquide dépend surtout de la fréquence et de l'amplitude ( $\xi_0 - \xi_\omega$ ) du phénomène de relaxation étudié.

- Toutes les méthodes de mesure d'impédances ou d'admittances sont utilisables, en principe, pour obtenir  $\xi'$  et  $\xi''$  mais le choix de la technique de mesure et de la "cellule" employées détermine la précision de la mesure de  $\xi^*$ .

Nous avons étudié deux méthodes : une méthode de pont et une méthode utilisant la résonance de tension sur lignes coaxiales.

#### A. MESURES D'IMPEDANCES AUX "PONTS"

##### I. PONT GENERAL RADIO 716 C

C'est un pont de Schering (Fig. 2a) qui permet la mesure d'impédances capacitives entre 30 HZ et 500 KHZ, au moyen de la capacité  $C_n$  et du facteur de perte,  $D = \operatorname{tg} \delta$ .

Il existe deux méthodes de mesure; la première, appelée méthode directe, est sujette à des erreurs assez nombreuses, aussi employons-nous de préférence la méthode dite de "substitution", qui élimine les erreurs systématiques (Fig. 2b).

La capacité et la conductance inconnues ont alors pour expression (\*) :

$$C_x = \Delta C - \left\{ 1 - \frac{1 + D_0 (D_0 + \Delta D) \left(\frac{F}{F_0}\right)^2}{1 + \left[ (D + \Delta D) \left(\frac{F}{F_0}\right) \right]^2} \right\} \cdot C_s$$

$$G_x = \frac{\Delta D \cdot \frac{F}{F_0}}{1 + \left[ (\Delta D + D) \frac{F}{F_0} \right]^2} C_s \cdot \omega$$

$D_0 = 0,034$  constante donnée par le constructeur.

$C_s$  est la capacité de substitution.

$F$  est la fréquence de mesure.

$F_0$  est la fréquence lue sur le commutateur "Range Selector".

$\Delta C = C_x - C_0$   
 $\Delta D = D_x - D_0$  }  $C_0$  et  $D_0$  sont les éléments du pont lorsque l'équilibre est réalisé à vide.

$C_x$  et  $D_x$  sont les éléments du pont qui équilibrent l'impédance de charge  $Z_x$ .

Nous avons déterminé que, dans la bande de fréquences 100 HZ-500KHZ, nous pouvons obtenir une erreur maximum de 1 % sur chacun des termes de la permittivité complexe.

## II. PONT I.R.11 (0,5 à 50 MHZ) (\*\*)

Ce comparateur d'impédances a été réalisé au laboratoire. Les deux parties du secondaire d'un transformateur à point milieu constituent deux sources de tensions égales et de signes opposés : c'est la "tête de pont" (Fig. 3). Les autres bras sont constitués respectivement par l'impédance à mesurer et par une impédance étalon variable.

L'impédance variable se compose : d'une capacité variable du type coaxial, dont l'une des armatures se déplace par vis micrométrique ; d'une triode R 242 P<sub>2</sub> qui réalise la variation de conductance de 1 à 250  $\mu$ car, à température de cathode constante, la résistance de l'intervalle cathode-plaque dépend du potentiel de grille.

Cette variation peut être portée à 1.200  $\mu$  en mettant en parallèle sur la triode, des conductances additionnelles (résistances étalonnées, montées sur embouts spéciaux) (Fig. 4). Celles-ci introduisent

(\*) Cf. D.E.S. Journal.

(\*\*) Pour l'étude détaillée, se reporter au D.E.S. Maily.

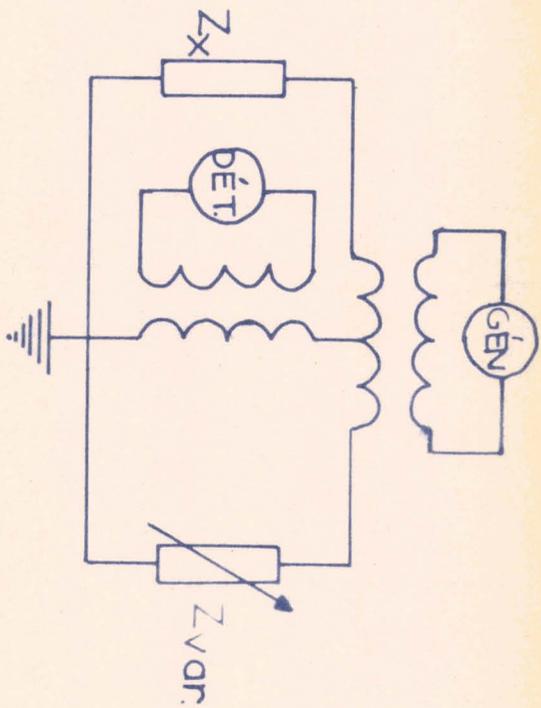


Fig. 3

Schéma de principe.

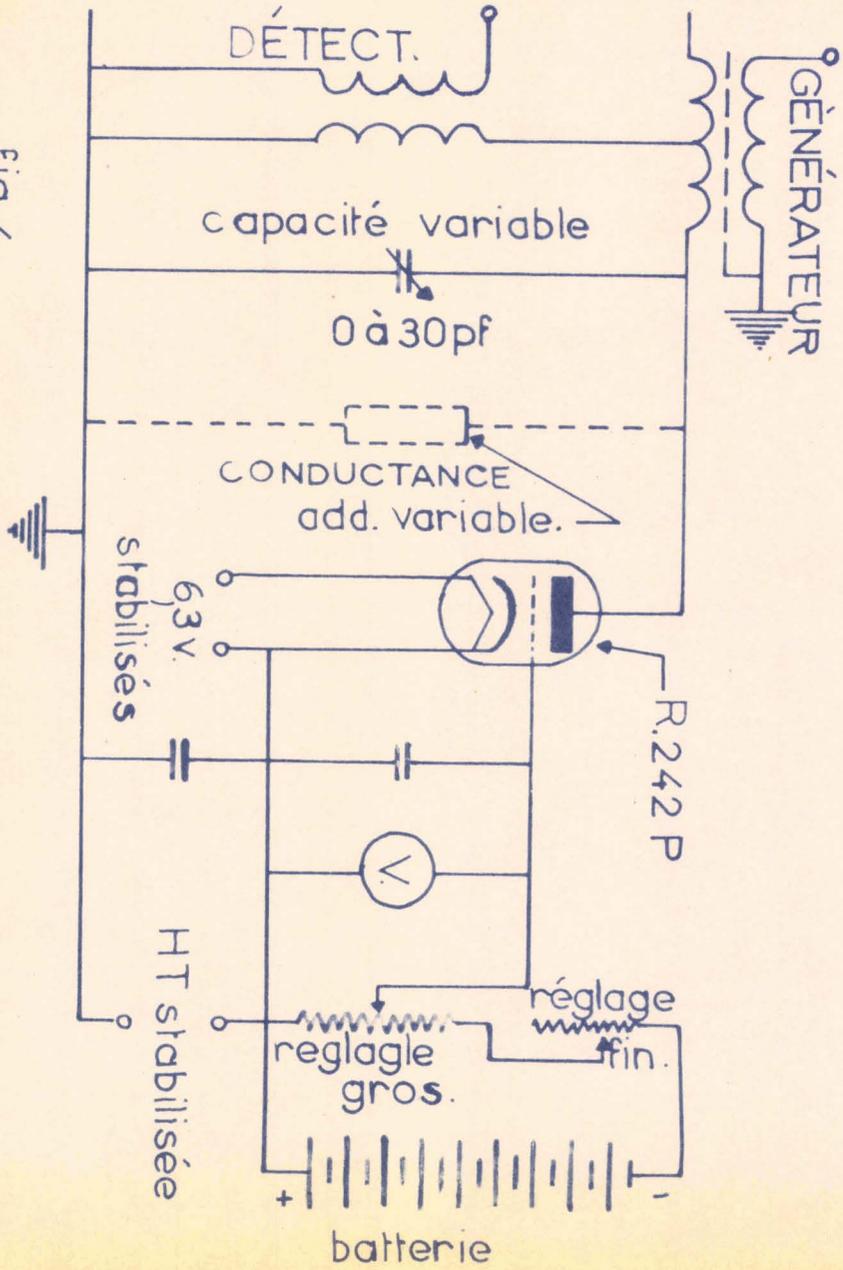


Fig. 4

Impédance variable.

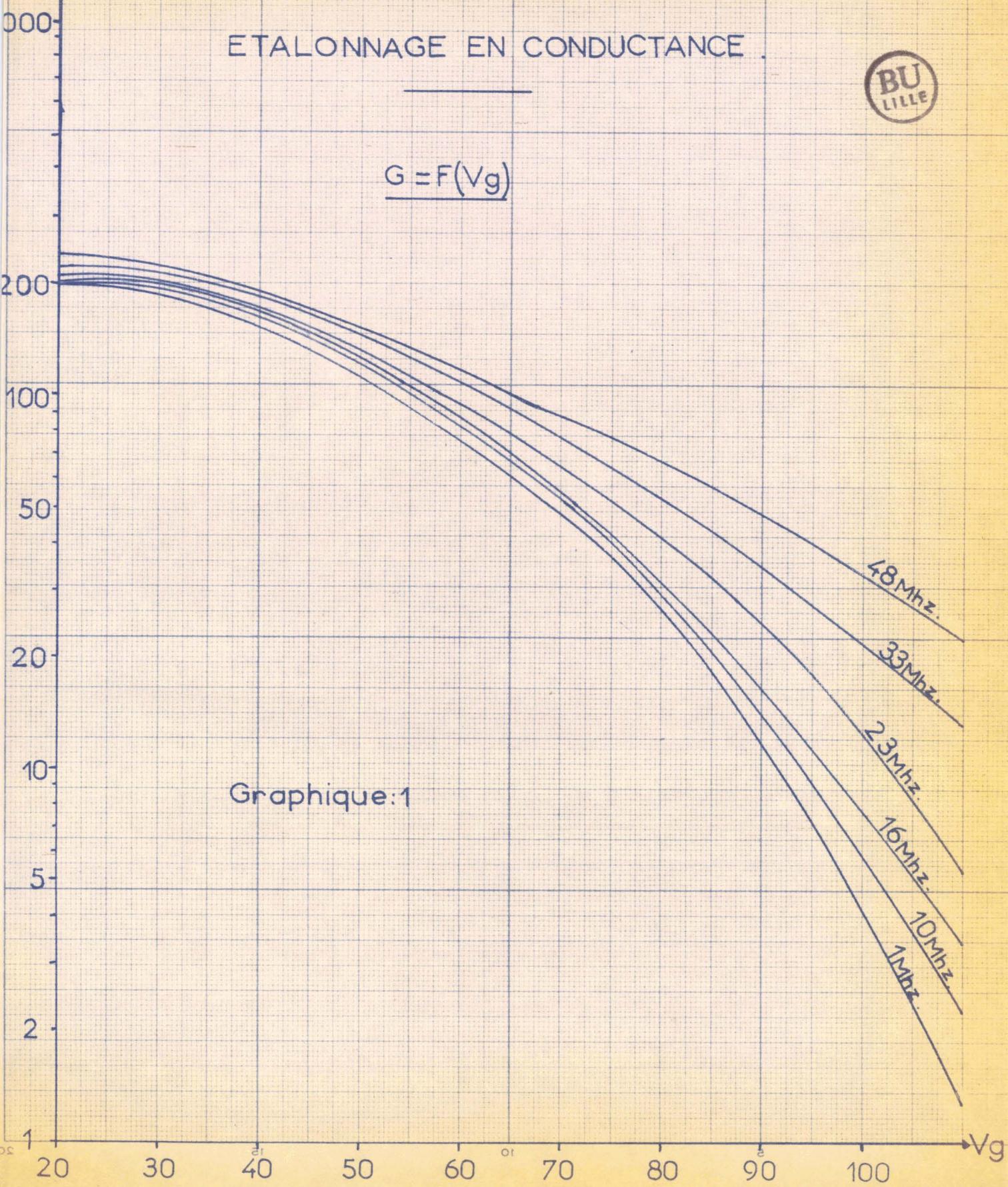
$G_{\mu S}$

PONT IR11.

ETALONNAGE EN CONDUCTANCE



$G = F(V_g)$



Graphique:1

une variation de capacité de l'ordre de 0,2 pF, variation que l'on ajoute à celle mesurée.

La tension de polarisation est mesurée ; elle donne la conductance à l'aide de courbes d'étalonnage que nous avons tracées (Graphique 1). Les capacités sont lues à  $\pm 0,1$  pF et la précision sur la conductance dépend de la valeur absolue de celle-ci, à cause de la forme des courbes d'étalonnage qui comportent une échelle logarithmique des conductances.

Le choix judicieux de la cellule, joint à la grande sensibilité du pont, nous permet de déterminer  $\xi'$  à 1 % et  $\xi''$  de 1 à 3 %.

### III. PONT WAYNE-KERR (10 à 200 MHz)

#### a. Principe

Le pont B,901 emploie le principe du transformateur à prises. Les enroulements sont tels que la tension aux bornes de l'admittance connue est triple de celle aux bornes de l'admittance inconnue (Schéma du montage, Fig. 5).

Quand le pont est équilibré, les courants dans les bras connu et inconnu sont égaux et l'admittance inconnue est égale au triple de l'admittance de référence.

#### b. Utilisation

La gamme de susceptance est équivalente à  $\pm 75$  pF.

La bande de conductance couvre de 0 à 100 millimhos en 3 décades (points fixes) :

de 0 à 90 mmhos (de 10 en 10 m.ν)  
de 0 à 9 mmhos  
de 0 à 0,9 mmhos

La valeur de la capacitance équivalente est ajustée de telle sorte que le pont soit équilibré quand la connexion à l'élément inconnu est en circuit ouvert et le condensateur variable au milieu de sa course.

De cette façon, on peut mesurer des susceptances positives ou négatives, sans recommencer l'équilibre initial.

Mais un grand inconvénient subsiste : chaque fois que l'on change de fréquence, il faut refaire un équilibre initial et, par ailleurs, la variation discontinue de conductance est très gênante.

# PONT WAYNE - KERR.

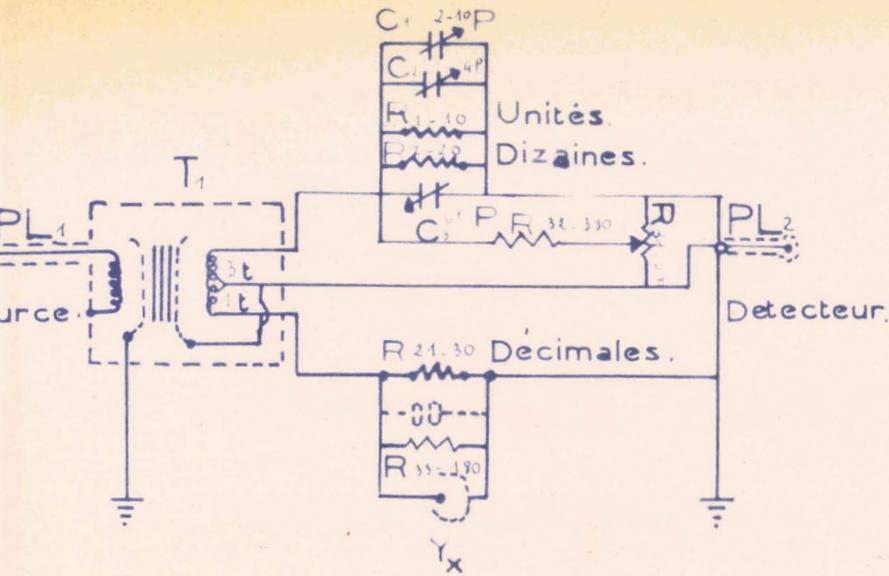


Fig: 5 Schéma de principe.

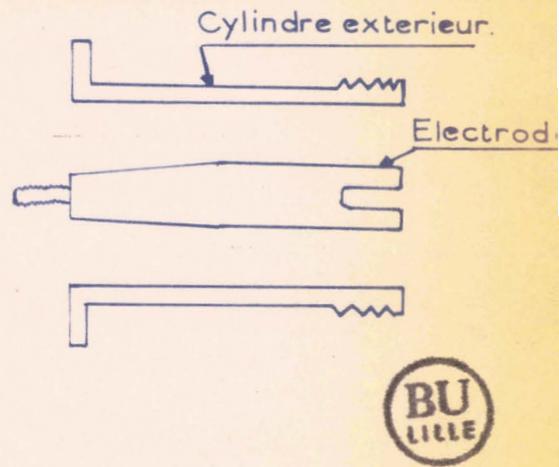


Fig: 6 Raccord

# ADMITTANCE - MÈTRE.

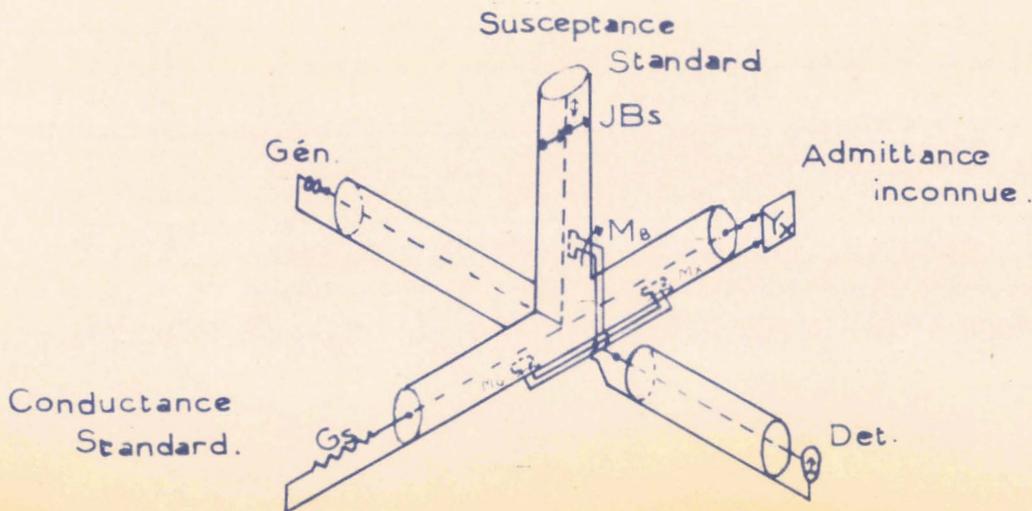


Fig: 7: Admittance - mètre

c. Recherche des facteurs correctifs

L'admittance est mesurée dans le plan de la face supérieure de la plaque de sortie du pont.

Pour relier les cellules de mesure au pont, nous devons "adapter" les impédances caractéristiques de la cellule ( $Z_c = 50 \Omega$ ) et celle de sortie du pont ( $Z_c = 16 \Omega$ ) à l'aide d'un raccord cône composé d'un cylindre extérieur long de 4,13 cm et d'une électrode centrale de forme tronçonnée (Fig. 6).

Pour les mesures, il faut, à partir des valeurs mesurées, déterminer l'admittance d'entrée de la "cellule" par les relations (7).

$$\left. \begin{aligned} B_r &= \frac{(B_m - N)(AB_m + 1) + A G_m^2}{(G_m A)^2 + (1 + AB_m)^2} \\ G_r &= \frac{G_m (1 + NA)}{(G_m A)^2 + (1 + AB_m)^2} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} A &= Z_c \operatorname{tg} \beta l \\ \text{avec} \\ N &= Y_c \operatorname{tg} \beta l \end{aligned}$$

$l$  étant la longueur de ligne.  $G_m$  et  $B_m$  étant la conductance et la susceptance mesurées.

Nous avons déterminé, au pont I R 11, la valeur de la capacité qui s'introduit lorsque nous adaptons le raccord entre la masse du pont et la cellule.

Nos mesures ont montré que celle-ci varie légèrement avec la fréquence (Graphique 2). Nous pouvons néanmoins adopter une valeur moyenne de 3,4 pF avec une erreur  $\pm 0,3$  pF.

Nous nous sommes efforcé de trouver une relation entre la valeur de l'admittance inconnue et celle effectivement mesurée, en étudiant la variation des éléments parasites en fonction de la fréquence et de la charge.

Nos mesures, par rapport aux différents plans de référence du pont et de la cellule de mesure (Tableaux 1, 2, 3 et 4), nous permettent de conclure que les variations des éléments parasites introduites par le raccord, ne sont à notre avis liées à aucune relation simple et que ce pont ne nous permet d'obtenir des résultats qu'avec une précision de l'ordre de  $10^0/0$ .

Ce pont ne peut être utilisé que pour une étude préliminaire des phénomènes que l'on se propose d'étudier.

MESURES PAR RAPPORT AU PLAN DE REFERENCE DU WAYNE-KERR

Fen MHZ	b corrigé cellule vide	$f/\lambda$	b corrigé cellule vide	$f_0/\lambda$	écarts $\Delta f/\lambda$	b corrigé cellule pleine	$f/\lambda$	b corrigé cellule pleine	$f_0/\lambda$	écarts $\Delta f/\lambda$
10	0,036	0,006	0,029	0,034	0,0026	0,104	0,016	0,095	0,015	-0,001
16	0,0542	0,0085	0,048	0,0075	0,0010	0,182	0,0295	0,163	0,026	-0,0035
33	0,147	0,0225	0,100	0,0159	0,0076	0,419	0,0625	0,331	0,0505	-0,012
48	0,184	0,029	0,146	0,0232	0,0058	0,582	0,0838	0,508	0,0746	-0,0092
72	0,280	0,043	0,221	0,033	0,010	0,882	0,1145	0,779	0,105	-0,0095
96	0,384	0,058	0,298	0,0459	0,0121	1,20	0,128	1,090	0,126	-0,002
162	0,651	0,092	0,527	0,077	0,0150					

T A B L E A U I

Fen MHZ	b mesuré cellule vide + joint $th_c$	$f/\lambda$	b corrigé cellule vide + joint	$f_0/\lambda$	écarts $\Delta f/\lambda$	b mesuré cellule pleine + joint	$f/\lambda$	b corrigé cellule pleine + joint	$f_0/\lambda$	écarts $\Delta f/\lambda$
10	0,054	0,0085	0,042	0,0064	0,0021	0,132	0,022	0,117	0,0185	-0,0035
16	0,085	0,0136	0,068	0,011	0,0026	0,216	0,0325	0,190	0,030	-0,0025
33	0,205	0,0325	0,142	0,023	0,0095	0,470	0,072	0,396	0,060	-0,012
48	0,268	0,042	0,208	0,0324	0,0096	0,701	0,0973	0,586	0,084	-0,0133
72	0,418	0,063	0,316	0,0484	0,0146	1,125	0,127	0,917	0,118	-0,009
96	0,568	0,0815	0,429	0,065	0,0165	1,651	0,1635	1,300	0,1454	-0,0181
162	0,964	0,122	0,781	0,1056	0,0164					

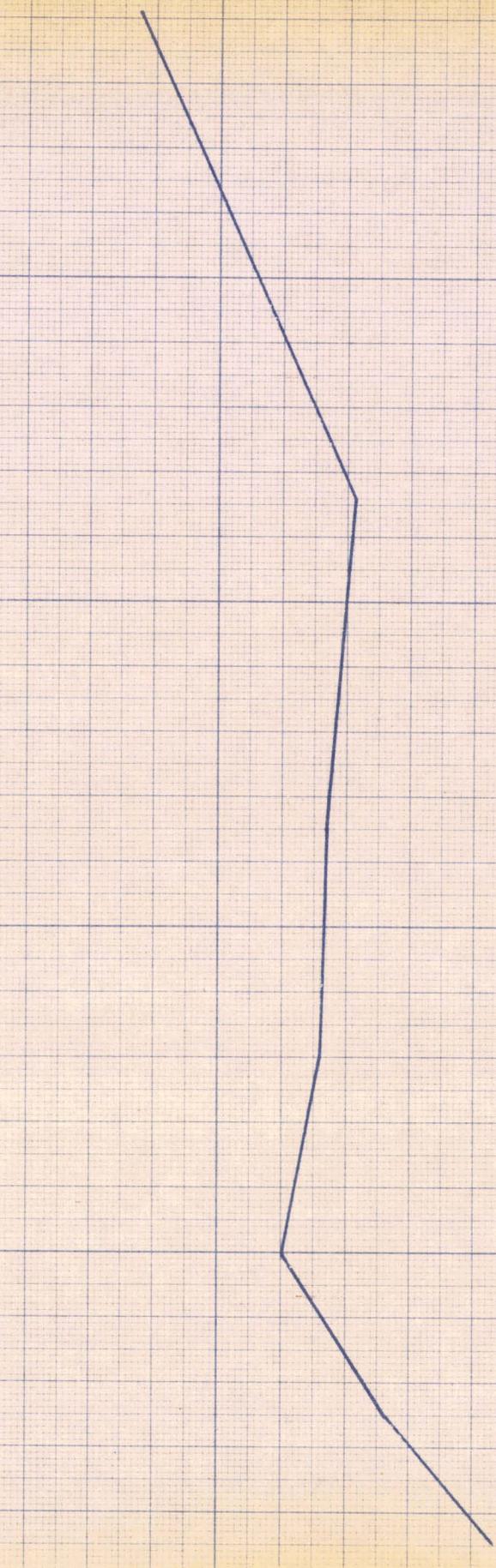
T A B L E A U I I



PF

Variation de capacité du raccord W-K.

$$C = \varphi(F_{\text{MHz}})$$



Graphique : 2



1 10 20 30 40 50

MESURES PAR RAPPORT AU PLAN DE REFERENCE à 4,13 cm DU PONT

Fen MHZ	b mesuré cellule vide	$f/\lambda$	b corrigé cellule vide	$f_0/\lambda$	écarts $\Delta f/\lambda$	b mesuré cellule vide + joint	$f/\lambda$	b corrigé cellule vide + joint	$f_0/\lambda$	écarts $\Delta f/\lambda$
10	0,0116	0,0023	0,0217	0,0041	-0,0018	0,032	0,0005	0,034	0,0056	-0,0006
16	0,0190	0,004	0,0348	0,0052	-0,0012	0,050	0,008	0,055	0,0088	-0,0008
33	0,0541	0,0085	0,0711	0,012	-0,0035	0,111	0,018	0,113	0,0185	-0,0005
48	0,0785	0,0125	0,104	0,0166	-0,0041	0,162	0,0264	0,165	0,0267	-0,0003
72	0,1221	0,0200	0,157	0,025	-0,005	0,260	0,048	0,249	0,039	0,008
96	0,1734	0,028	0,210	0,0328	-0,0048	0,357	0,055	0,334	0,049	0,006
162	0,2905	0,0448	0,359	0,0546	-0,0098	0,606	0,087	0,577	0,0847	0,0023

T A B L E A U I I I

Fen MHZ	b mesuré cellule pleine	$f/\lambda$	b corrigé cellule pleine	$f_0/\lambda$	écarts $\Delta f/\lambda$	b mesuré cellule pleine + joint	$f/\lambda$	b corrigé cellule pleine + joint	$f_0/\lambda$	écarts $\Delta f/\lambda$
10	0,081	0,0128	0,093	0,0155	-0,0027	0,110	0,0178	0,109	0,0177	0,0001
16	0,147	0,0238	0,149	0,024	-0,0002	0,180	0,0288	0,177	0,0296	-0,0008
33	0,325	0,05	0,308	0,0467	0,0033	0,383	0,058	0,355	0,0542	0,0038
48	0,476	0,071	0,451	0,067	0,004	0,595	0,0856	0,532	0,078	0,0076
72	0,723	0,0998	0,684	0,0958	0,004	0,967	0,1224	0,736	0,101	0,0214
96	0,989	0,1168	0,805	0,108	0,0088	1,44	0,1536	1,099	0,1258	0,0278

T A B L E A U I V



#### IV. REALISATION D'UN COMPAREUR D'IMPEDANCES

Nous avons transformé l'admittance-mètre 1602-B en un comparateur d'impédances qui permettra des mesures plus sensibles et plus précises de 100 à 1.500 MHz pour l'étude des solutions peu concentrées à faibles pertes diélectriques et d'obtenir un tracé Hertzien plus rapide.

##### 1. Description et théorie de l'admittance-mètre

Le courant circule dans trois lignes coaxiales, de la source commune à un point de jonction où sont serties trois boucles ajustables qui prélèvent de l'énergie électromagnétique à chaque ligne, comme le montre la Fig. 7 (couplage magnétique).

La rotation de chaque boucle fait varier ce couplage.

Une des lignes est terminée par une conductance standard (résistance pure égale à l'impédance caractéristique de la ligne) ; la seconde par une susceptance standard de 20 millimhos (stub court-circuité de longueur ajustable  $\lambda/8$  ; la troisième par l'admittance inconnue.

##### Mise en équation

A l'équilibre, la somme des tensions induites dans les trois boucles est proportionnelle à l'induction mutuelle M et au courant dans la ligne correspondante.

La tension  $V_g$  induite dans la boucle de conductance est :

$$V_g = K \cdot M G \cdot I$$

$M$  coefficient de couplage de la boucle de conductance.

$$G = Y_0 = 20 \text{ millimhos.}$$

Dans la boucle de susceptance :

$$V_b = j K M_b \cdot I$$

$$B_s = Y_0$$

Dans la boucle de l'admittance inconnue :

$$V_x = K \cdot M_x \cdot I = K M_x (G_x + j B_x)$$

A l'équilibre, la somme des tensions est nulle, d'où :

$$\underline{M_x (G_x + j B_x) + M_g \cdot G_s + j M_b \cdot B_s = 0}$$

$$G_x = \frac{M_g}{M_x} \cdot G_s$$

$$B_x = \frac{M_b}{M_x} \cdot B_s$$

remarquons que  $G_x$  et  $B_x$  sont indépendants.

L'appareil donne directement les valeurs de  $G_x$  et  $B_x$  et ceci, quelle que soit la fréquence.

## 2. Modifications apportées

Nous avons supprimé la boucle de couplage de la susceptance standard et bloqué les deux autres boucles en couplage maximum. L'appareil se réduit ainsi à un excellent transformateur U.H.F. dont les deux bras secondaires possèdent un haut degré de symétrie entre 100 et 2.000 MHz.

Nous avons alors étudié la variation de la position des plans de référence électriques des boucles en fonction de la fréquence et de la charge. Pour cela, nous relierons chacun des deux bras du comparateur à un stub de longueur variable : celui de gauche est à circuit ouvert, celui de droite court-circuité.

Nous choisissons arbitrairement la position des plans électriques. Pour plus de commodités, nous les prenons à égale distance du plan de symétrie du comparateur.

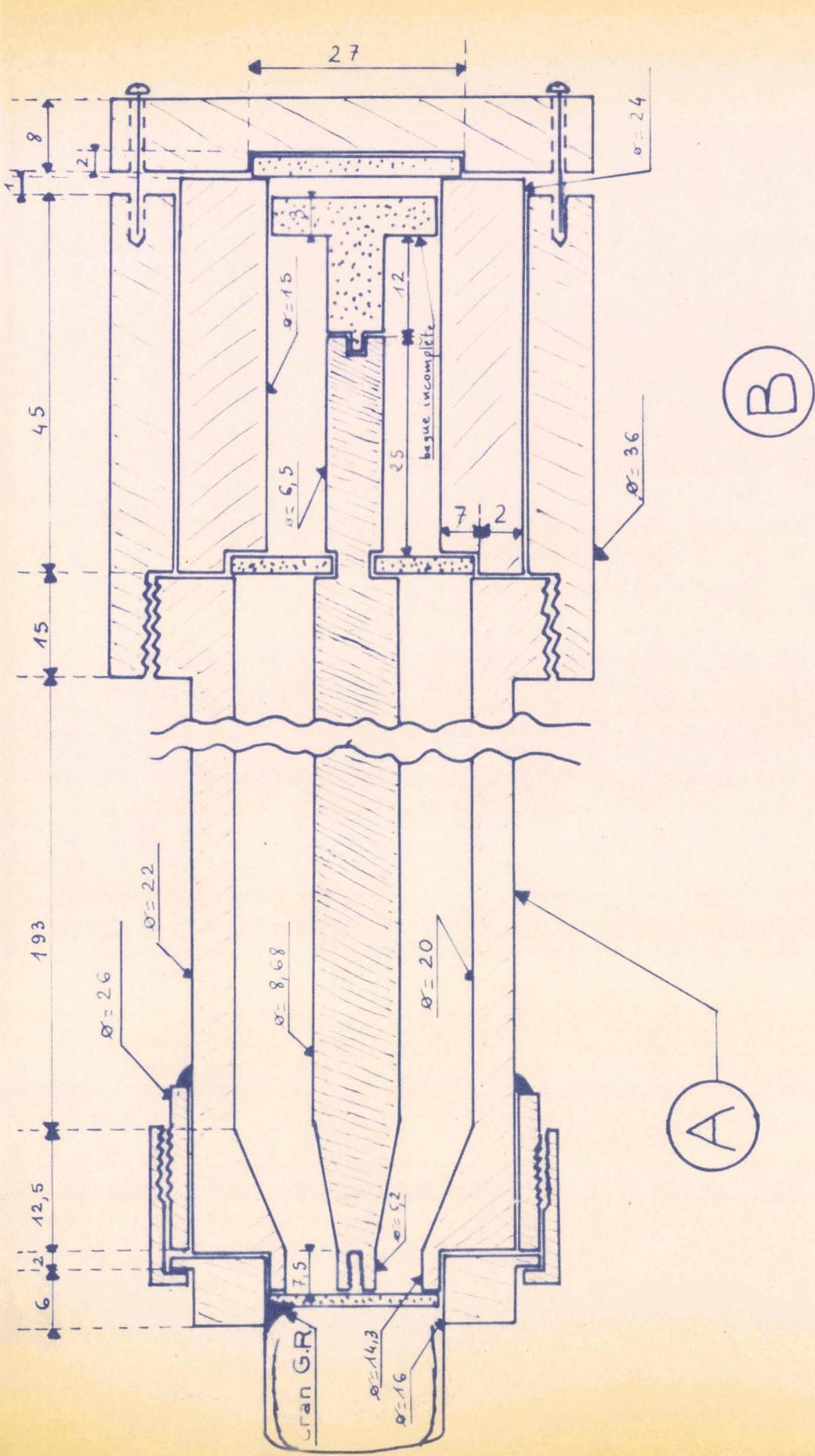
Nous déterminons, ensuite, par rapport à ces plans, les longueurs des stubs à l'équilibre et nous calculons l'écart  $2\Delta f/\lambda$  entre les bras :

$$\left( \lambda = \frac{300}{F \text{ MHz}} \right)$$

Celui-ci nous donne immédiatement la distance  $\Delta f$  entre la position exacte des plans de référence électriques et ceux choisis arbitrairement.

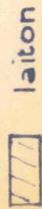
Il semblerait, d'après les mesures effectuées (Tableau 5), que les plans électriques des boucles varient non pas avec la fréquence mais avec la charge. Ceci est sans inconvénient : pour le tracé d'un spectre hertzien, la charge reste constante, les seuls paramètres étant la fréquence et la température.

Pour obtenir des mesures très sensibles et très précises dans une large gamme de fréquences, nous devons réaliser un appareil symétrique. Ces impératifs nous ont conduit à réaliser deux types de cellules : l'une de longueur fixe et l'autre variable, aussi identiques que possible.



CELLULE FIXE (liquide)

Légende.



laiton

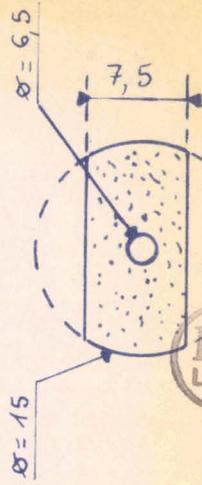


téflon.

PLAN 1.

Dimensions en mm.

bague incomplète.



B

A

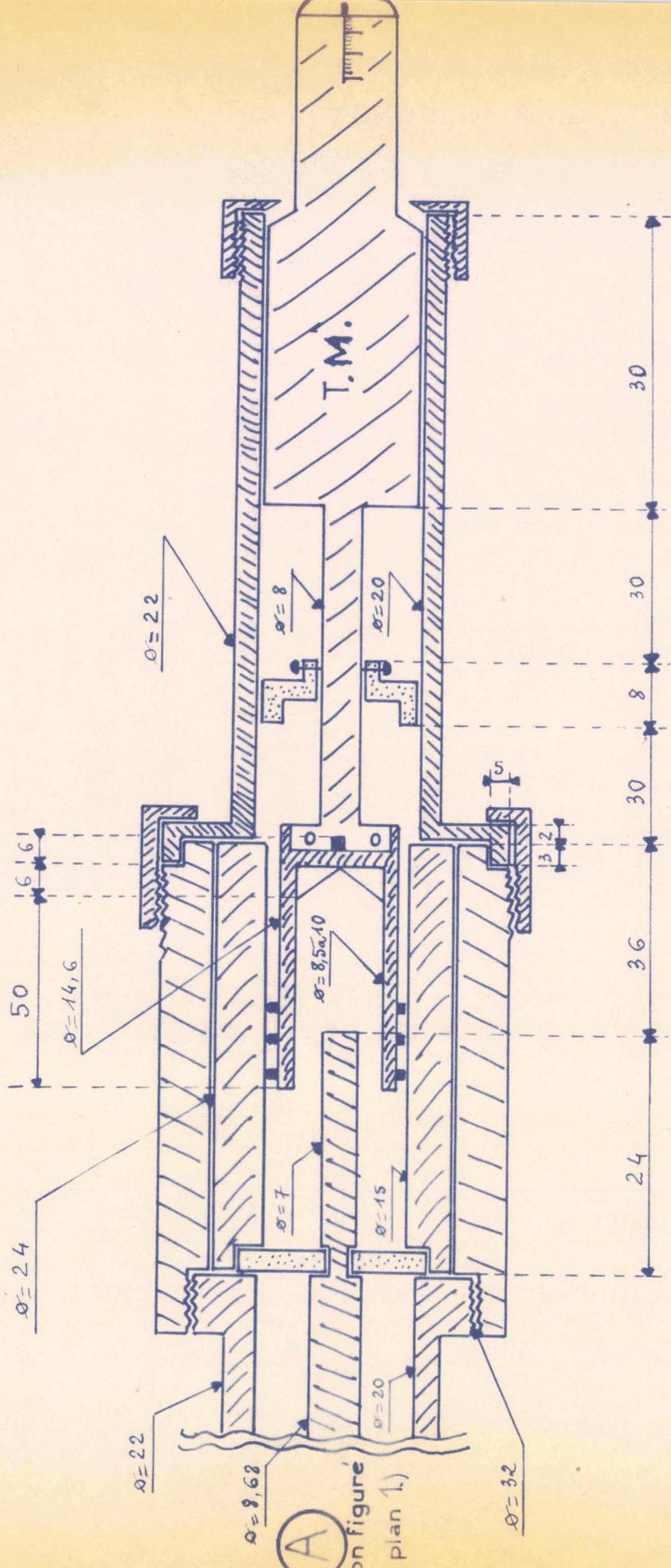
F MHZ	$\left(\frac{f}{\lambda}\right) D$	$\left(\frac{f}{\lambda}\right) D$	$\Delta f$ mm
400	0,4004	0,3844	6
500	0,5005	0,4796	6,27
600	0,6006	0,5768	5,95
750	0,7507	0,7210	5,95
400	0,5273	0,5193	3
500	0,6591	0,6490	3,03
600	0,791	0,7788	3,05
750	0,9887	0,9742	2,90



T A B L E A U V

F MHZ	Cmm Cellule vide	Cmm Cellule pleine d'octane	Cmm Cellule pleine de benzène	Cmm Cellule pleine de toluène	Cmm Cellule pleine du mélange C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> cl
102		15,30	11,05	10,56	2,68
126	25,62	15,18	10,98 (Rés.)	10,31 (Rés.)	2,48
172	25,63	15,13	10,96		2,32
250	25,66	15,06	10,80	10,25	1,90
300	25,42	14,95	10,61	10,08	0,64
400	25,22	14,75	10,29	9,74	- 1 mm
500					impossible
600	25,04	14,60	9,68	9,30	
700					
800	25,22	14,48			
900	24,81 (Rés.)				
1.000	24,53	13,47			
1.100	24,45 (Rés.)	13,41 (Rés.)			
1.200	24,72	13,71			
1.300	24,85 (Rés.)	11,79			
1.400	24,49	10,62 (Rés.)			

T A B L E A U V I



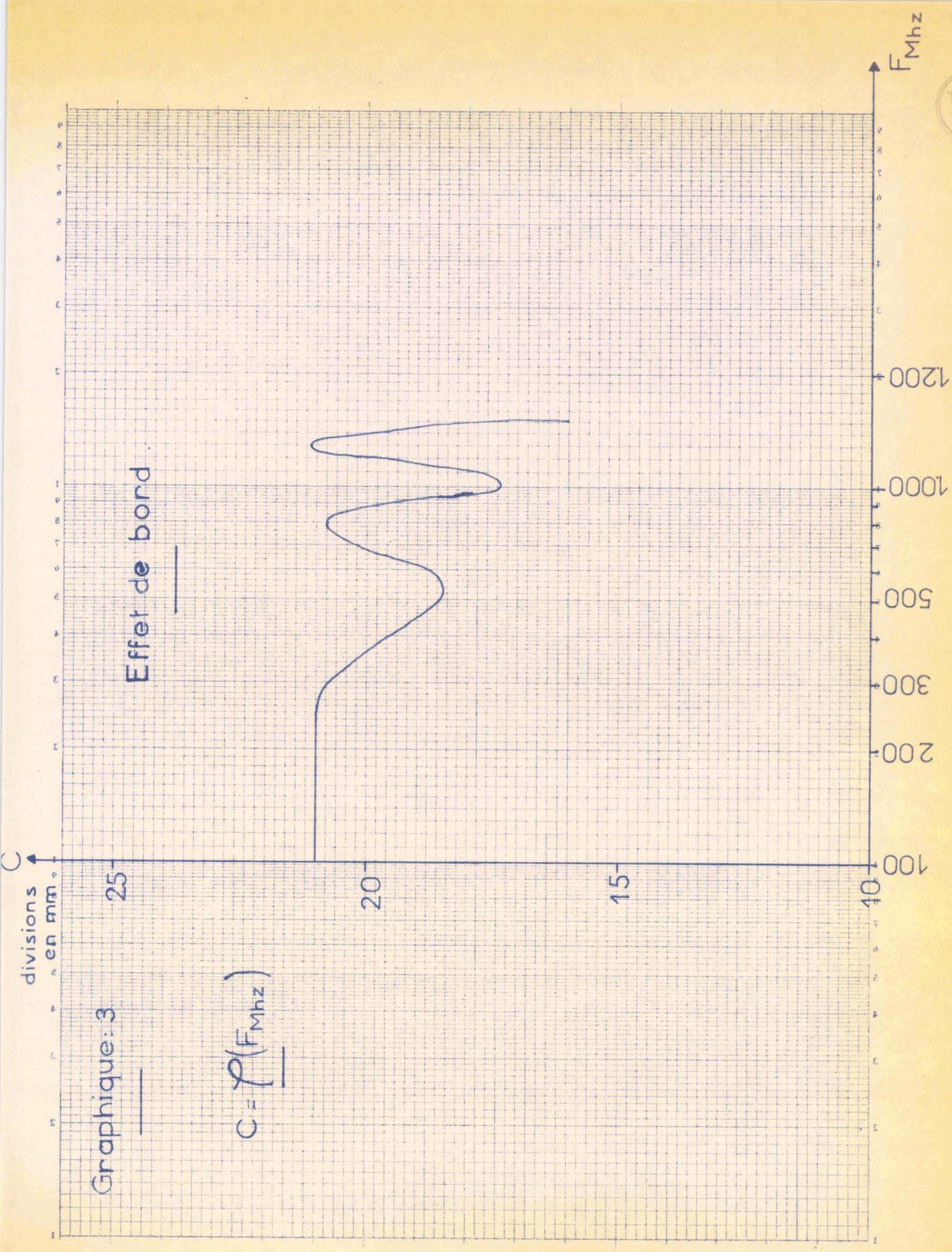
A

on figure  
plan 1.)

### PLAN 2

IMPÉDANCE ÉTALON (cellule variable.)

Dimensions en mm



Effet de bord

Graphique: 3

$$C = \rho(F_{Mhz})$$

divisions en mm

F Mhz

La cellule fixe (plan 1) qui renferme le liquide à étudier doit être conçue de façon à présenter les qualités suivantes :

- .elle doit être insensible aux rayonnements extérieurs,
- .son étanchéité doit être excellente,
- .les lignes de force diélectriques parasites doivent être évitées ainsi que les surpressions.

La cellule variable constitue l'impédance étalon. Nous avons réalisé deux types d'impédance étalon : l'une est assimilable à une capacité localisée à air, l'autre à un tronçon de ligne variable d'impédance caractéristique  $Z_c = 50 \Omega$ .

#### A. L'impédance étalon est une capacité cylindrique variable

##### a. Description

Cette cellule variable (plan 2) est une capacité à air ; sa variation est obtenue en faisant descendre, à l'aide d'un système monté sur une tête micrométrique, un cylindre métallique autour d'une électrode centrale.

L'une des principales difficultés fut de réduire "un effet de bord" que nous avons étudié en fonction de la fréquence (graphique 3). Nous l'avons amélioré en réduisant la longueur de l'électrode centrale de 4 mm et en augmentant son diamètre de 2 mm (graphique 4, courbe 1).

##### b. Etude des possibilités du comparateur

Nous avons déterminé la gamme de fréquences utilisable en mesurant la constante  $\xi^2$  de l'octane, du benzène, du toluène purs et d'une solution d'un mélange de benzène et de chlorobenzène telle que  $\xi^2 = 3,06$ .

Nous avons vérifié que l'appareil ne décelait aucune perte pour ces liquides (Tableau 6).

Le tracé des courbes (graphique 4) - divisions de la cellule variable en fonction de la fréquence - pour les différents liquides étudiés, nous permet de conclure que :

Le comparateur est utilisable pour des fréquences comprises entre 100 et 900 MHz ; aux fréquences inférieures, l'énergie recueillie par les boucles de couplage est très faible tandis qu'aux fréquences supérieures à 900 MHz, apparaissent des phénomènes de résonance très marqués qui perturbent fortement les mesures (chute brutale de la valeur de la capacité à l'équilibre).

La valeur de la fréquence de résonance varie avec la charge ; elle diminue quand la constante diélectrique augmente.

C  
divisions  
en mm

Graphique: 4.

AIR.

①

OCTANE PUR.

②

BENZENE.

③

TOLUENE.

④

3,06.

⑤

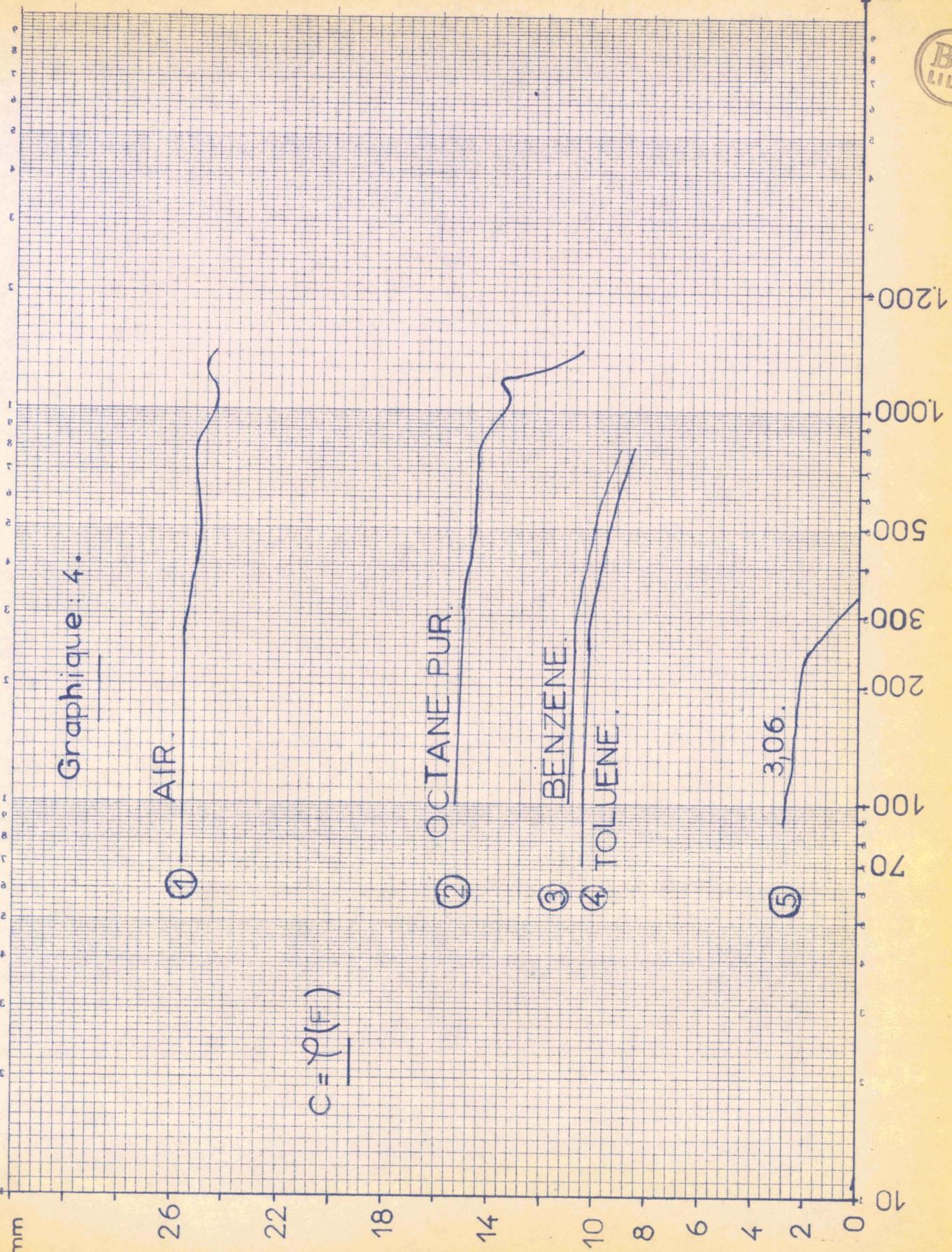
$$C = \varphi(F)$$

F Mhz



LOCHON-REBOEUF, S.A. - LILLE

ОУВОНИТЕ ЗЕМЛЮСОУЗНАНИЕ И ПРООНТЕЗ



Pour le mélange, benzène-chlorobenzène, de constante diélectrique 3,06, elle passe de 900 à 400 MHz (graphique 4, courbe 5).

La conséquence de ce phénomène est que les conditions d'emploi de l'appareil, avec cette impédance étalon, sont réduites.

Le comparateur d'impédance, avec comme impédance étalon la capacité variable, donne des résultats satisfaisants pour les liquides de constante diélectrique comprise entre 1 et 2,5 dans une gamme de fréquences de 100 à 900 MHz.

L'étude des spectres hertziens des solutions d'hexanol, à faible titre, dans l'octane est donc possible (de 0 à 25 % d'hexanol dans l'octane). Pour la solution à 30 % d'hexanol, nous approchons la limite des bonnes conditions de mesure. L'étude est néanmoins encore possible avec autant de précision, mais pour une bande de fréquences s'étendant de 100 à 300 MHz.

### c. Mesures effectuées

Nous avons effectué des mesures relatives, avec une précision de 0,5 à 3 %, pour la détermination de  $\epsilon'$  de quelques liquides à faible constante diélectrique.

Nous étudions, en fonction de la fréquence, la variation du nombre de divisions entre la valeur de la capacité à vide, puis pleine du liquide étalon : l'octane pur. Nous opérons de la même manière pour le liquide à étudier.

Soient  $\epsilon'_0$  et  $\epsilon'$  les constantes diélectriques étalon et inconnues;

$\Delta N_0$  et  $\Delta N$ , les variations respectives du nombre de divisions pour les liquides étalon et à mesurer.

$\epsilon'$  est donné par la relation :

$$\frac{\epsilon'_0 - 1}{\epsilon' - 1} = \frac{\Delta N_0}{\Delta N}$$

$$\text{d'où } \epsilon' = \frac{\Delta N}{\Delta N_0} (\epsilon'_0 - 1) + 1$$

Avec l'octane pur comme étalon  $\epsilon'_0 = 1,96$ , nous avons obtenu pour quelques liquides les résultats suivants :

Liquide	$\xi'$ mesuré	Erreur
benzène	2,39	$\frac{1}{100}$
toluène	2,40	$\frac{8}{1.000}$
mélange $C_6H_6$ + cl $C_6H_5$	3,26	$\frac{7}{1.000}$

La précision du comparateur ainsi réalisé est intéressante, mais à améliorer.

Les mesures relatives seraient satisfaisantes si nous possédions des liquides à faibles pertes diélectriques parfaitement connus ( $\xi'$  et  $\xi''$ ).

Or, ceci est difficile à réaliser : aussi est-ce pour éviter cet inconvénient que nous avons réalisé une seconde cellule variable de référence, où la mesure absolue de  $\xi^*$  sera possible.

B. L'impédance étalon est un tronçon de ligne coaxiale terminé par une impédance capacitive de longueur variable.

La variation de longueur du tronçon de ligne est obtenue en déplaçant l'électrode centrale dans le stub à l'aide d'un dispositif monté sur une butée micrométrique (plan 3).

### 1. Mise en équation

#### a. Dans le plan des boucles

Soient  $Y_1 = g_1 + jb_1$  l'admittance de la cellule étalon dans le plan des boucles de couplage ;

$y_2 = g_2 + jb_2$ , l'admittance de la cellule fixe.

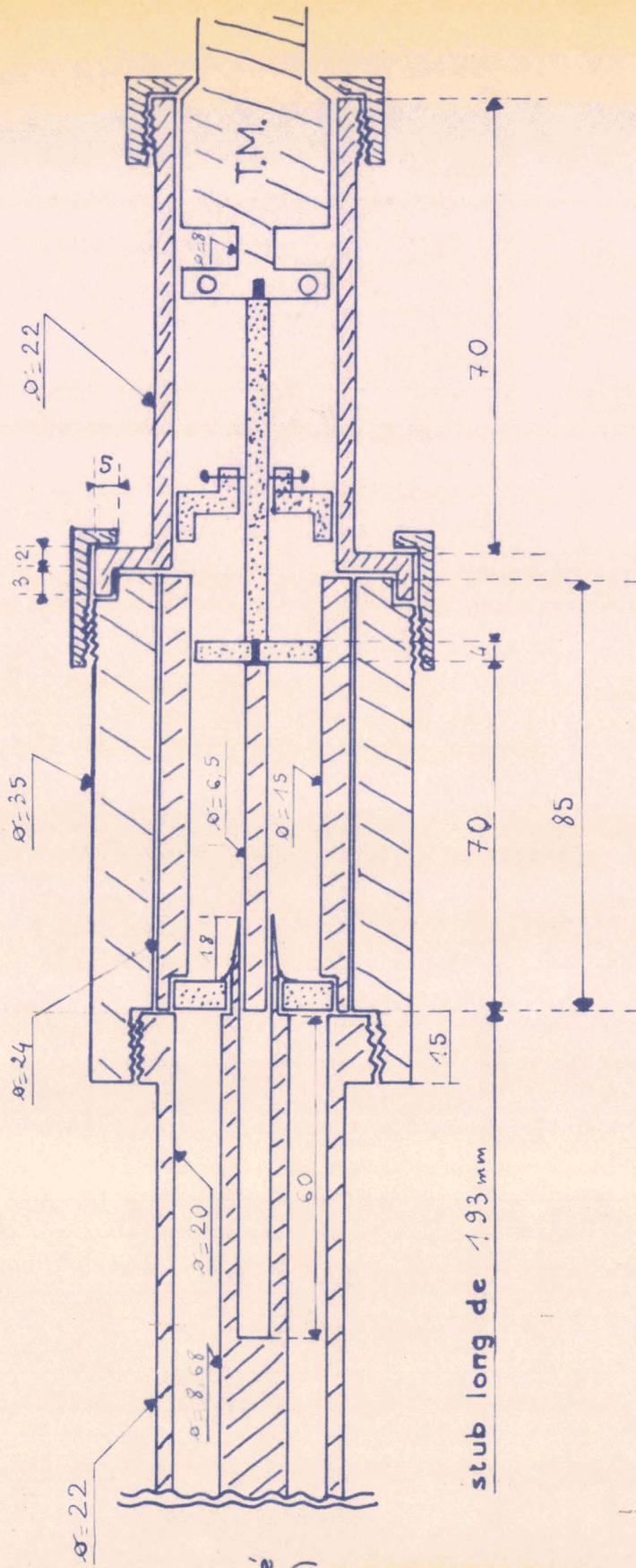
Au voisinage de l'équilibre du comparateur, le signal détecté est de la forme :

$$S = K (y_1 - y_2)$$

$$|S|^2 = K \left[ (g_1 - g_2)^2 + (b_1 - b_2)^2 \right]$$

Si les pertes de l'impédance étalon sont négligeables :

$$g_1 = 0$$



(A)

non figuré  
(cf. plan 1.)



PLAN 3

IMPÉDANCE ÉTALON (tronçon de ligne de longueur variable.)



teflon.

Dimensions en mm.



laiton.

De plus, nous savons que la tension détectée est minimum (équilibre) lorsque  $b_1 = b_2$  (1).

Si nous exprimons les susceptances en fonction des paramètres  $u$  et  $v$ , tels que  $y = g + jb = \coth(u + jv)$ , nous déduisons :

$$\left. \begin{aligned} g &= \frac{\operatorname{sh} 2 u}{\operatorname{ch} 2 u - \cos 2 v} \\ b &= \frac{\sin 2 v}{\operatorname{ch} 2 u - \cos 2 v} \end{aligned} \right\}$$

La condition d'équilibre  $b_1 = b_2$  peut encore se formuler par :

$$\left. \begin{aligned} b_1 &= \frac{\sin 2 v_1}{1 - \cos 2 v_1} \\ b_2 &= \frac{\sin 2 v_2}{1 - \cos 2 v_2} \end{aligned} \right\}$$

Le signal détecté a alors pour expression :

$$S = \sqrt{K} \cdot g_2$$

Il est proportionnel aux pertes du diélectrique à étudier : expression de la bande passante au niveau situé à  $\sqrt{2}$  du minimum.

Le courant détecté est de la forme :

$$i = V \cdot (\Sigma G + j\Delta B)$$

$i$  est minimum pour  $\Delta B = 0$  ;  $i_m = V \cdot \Sigma G$

La largeur de la courbe est donnée à  $\sqrt{2}$  du minimum par :

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 2 = \frac{V_0 \cdot (\Sigma G + \Delta B)}{V \cdot \Sigma G}$$

$$\underline{\Sigma G = \Delta B}$$

Pour le comparateur,  $g_1 = 0$ , la bande passante au double du minimum est donc donnée par :

$$\underline{g_2 = db_1}$$

Or :  $b_1 = \cotg v_1$

$$d(\cotg v_1) = g_2 = \frac{\operatorname{sh} 2 u_2}{\operatorname{ch} 2 u_2 - \cos 2 v_2}$$

- Si les pertes sont faibles,  $u_2$  est très petit, donc :

$$g_2 \approx \frac{2 u_2}{1 - \cos 2 v_2} \approx \frac{u_2}{\sin^2 v_2}$$

Or,  $db_1 = d (\cotg v_2)$ , car  $v_1 = v_2$

$$\frac{u_2}{\sin^2 v_2} = d (\cotg v_2) = - \frac{dv_2}{\sin^2 v_2}$$

$$u_2 = - dv_2 = - \frac{2 \pi dx}{\lambda}$$

Si nous posons  $2 dx = \Delta x$ , largeur de la courbe de détection à 3 db :

$$u_2 = - \frac{\pi \Delta x}{\lambda}$$

Les conditions d'équilibre dans le plan des boucles sont donc :

$$v_1 = v_2$$

$$u_2 = - \frac{\pi}{\lambda} \cdot \Delta x \quad \text{d'où } g_2 \text{ et } b_2, \text{ connaissant } u_2 \text{ et } v_2$$

#### b. Dans le plan des cellules

La correction de ligne à effectuer dans le cas général n'intervient pas ici si, en supposant que l'appareil est symétrique, c'est-à-dire que pour chaque bras du comparateur la distance  $l$  entre le plan d'entrée de la cellule et le plan électrique des boucles de couplage est égale à 35,6 cm et dans le cas de faibles pertes seulement.

- L'admittance d'entrée dans le plan de la cellule variable est :

$$Y e_1 = Y_c \operatorname{th} (\alpha' h + j \beta' h)$$

$Y_c$  = admittance caractéristique du tronçon de ligne ;

$$\gamma' = \alpha' + j \beta' \text{ (constante de propagation).}$$

Dans l'air,  $\alpha' = 0$ ,  $\beta' = \beta = \frac{2 \pi}{\lambda}$  ; donc :

$$Y e_1 = Y_c \operatorname{th} j \beta' h = Y_c \operatorname{tg} \beta h = b_1 \cdot Y_c$$

- Dans le plan d'entrée de la cellule fixe, l'admittance est de la forme :

$$y e_2 = Y_c (B - jA) \operatorname{th} \gamma' h_0$$

$$h_0 = 25 \text{ mm}$$

$$y e_2 = (B - j A) \frac{\text{th } \alpha' \text{ ho} + j \text{ th } \beta' \text{ ho}}{1 + j \text{ th } \alpha' \text{ ho} \text{ tg } \beta' \text{ ho}}$$

Nous pouvons écrire, en première approximation :

$$y e_2 = (B - j A)(\text{th } \alpha' \text{ ho} + j \text{ th } \beta' \text{ ho}) = g_2 + j b_2$$

$$\text{d'où : } \left. \begin{aligned} g_2 &= B \text{ th } \alpha' \text{ ho} + A \text{ tg } \beta' \text{ ho} \\ b_2 &= B \text{ tg } \beta' \text{ ho} \end{aligned} \right\}$$

Avec les hypothèses précédentes, la condition d'équilibre est encore:

$$b_1 = b_2$$

$$\text{soit : } \text{tg } \beta \text{ h} = B \text{ tg } \beta \text{ ho} \quad (1)$$

d'où nous déduisons B, connaissant  $\beta$ , h et ho.

Pour les pertes faibles, nous avons vu que :

$$g_2 = \frac{u_2}{\sin^2 v_2} = B \text{ th } \alpha' \text{ ho} + A \text{ tg } \beta' \text{ ho} \quad (a)$$

$$b_1 = b_2 = \cotg v_2 \quad \cotg v_2 = \text{tg } \beta \text{ h}$$

$$\text{tg}^2 \beta \text{ h} = \frac{\sin^2 v_2}{1 - \sin^2 v_2} \quad \sin^2 v_2 (1 + \text{tg}^2 \beta \cdot \text{h}) = 1 \quad (b)$$

Portons la relation (b) dans l'équation (a) :

$$\begin{aligned} u_2 (1 + \text{tg}^2 \beta \text{ h}) &= B \text{ th } \alpha' \text{ ho} + A \text{ tg } \beta' \text{ ho} \\ - \frac{\pi \Delta x}{\lambda} &\simeq (\cos^2 \beta \text{ h}) \cdot (B \alpha' \text{ ho} + A \text{ tg } \beta' \text{ ho}) \\ - \frac{\pi \Delta x}{\lambda} &\simeq A (\beta \text{ ho} B + \text{tg } \beta \text{ ho} B) \cos^2 \beta \text{ h} \end{aligned}$$

$$\boxed{A = - \frac{\pi \Delta x}{\lambda} \cdot \frac{1}{(B \beta \text{ ho} + \text{tg } B \beta \text{ ho}) \cos^2 \beta \text{ h}}} \quad (2)$$

avec h = 23 mm + lecture (sur le micromètre).

Des formules (1) et (2), on obtient A et B, d'où  $\xi'$  et  $\xi''$  (pour de faibles valeurs de  $\xi''$ ).

## 2. Etude des possibilités de ce nouveau comparateur

Nous avons déterminé la gamme de fréquences utilisable du comparateur.

Nous étudions la variation de la hauteur  $h$  de l'impédance étalon en fonction de la fréquence, lorsque la cellule fixe est successivement vide, puis remplie de diélectriques étalons secondaires (octane, benzène, toluène, deux mélanges de chlorobenzène et de benzène de concentrations correspondant à  $\epsilon' = 2,66$  et  $\epsilon' = 3,06$ ). Tous ces liquides étalons sont sans pertes.

Dans le tableau 7, les courbes  $h = \varphi$  (F MHZ) montrent que les variations sont sensiblement linéaires entre 150 et 2.000 MHZ ; elles mettent en évidence des phénomènes de résonance (Graphique 5) : quand la cellule de longueur fixe est vide, ceux-ci apparaissent vers 200, 600, 1.000, 1.500, 2.000 MHZ. Lorsque la cellule est pleine de liquide, les fréquences de résonance se déplacent légèrement autour de ces valeurs. Il est à remarquer d'ailleurs que celles-ci correspondent à peu près à celles données par la relation :

$$(2k + 1)\frac{\lambda}{4} = 35,6 \text{ cm.}$$

La longueur de 35,6 cm représente la distance qui sépare le plan de référence électrique de l'une des deux boucles de couplage et le plan d'entrée des deux admittances de mesure.

Les courbes obtenues (Graphique 5) se rapprochent de plus en plus les unes des autres lorsque la fréquence augmente, à partir de 1.500 MHZ. Ceci a pour conséquence que, dès 1.500 MHZ, la précision diminue légèrement lorsque la fréquence croît.

Nous déduisons de plus, d'après la position relative des courbes que la limite d'utilisation du comparateur est atteinte lorsque la constante  $\epsilon'$  est de l'ordre de 3.

### Conclusion

Pour ce type d'impédance étalon, le comparateur permet la mesure de la permittivité de liquides tels que  $\epsilon' < 3$  et  $\epsilon'' < 1$  dans un domaine de fréquences s'étendant de 150 à 1.500 MEZ.

Au-dessus de 1.500 MHZ, les mesures sont encore possibles, mais la détermination de  $\epsilon'$  est réalisée avec une incertitude plus grande. Cette incertitude augmente rapidement avec la fréquence.

Il semble que cette nouvelle méthode de mesure soit rapide, très sensible et permette d'étudier de très faibles variations de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

F MHZ	h' v cellule vide	h' p octane	h' p benzène	h' p toluène	h' p mélange C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + Cl C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ε' = 3,06
250	2,73	27,53	35,93	38,49	impossible
300	2,96	27,69	36,03	38,49	"
400	3,70	28,03	35,87	38,20	"
500	4,05	27,64	35	37,14	"
600	résonnance				48,72
700	3,70	26,14	32,50	34,33	46,35
800	4	25,98	31,86	33,53	43,78
900	4,68	25,95	31,37	32,78	41,61
1.000	5,54	25,56	30,40	31,63	39,60
1.100	5,85	24,42	28,68	29,73	36,89
1.200	5,30	22,93	26,88	27,87	34,6
1.300	5,83				33,33
1.400	5,81	23	26,43	27,20	32,91
1.500	7,58	22,96	25,85	26,50	31,06
1.600	7,87	21,42	23,94	24,50	29,13
1.700	6,49	19,44	22,01	22,58	27,50
1.800	8	20,35	22,51	22,98	27,23
1.900	8,44	19,92	21,90	22,32	26,03
2.000	8,75	19,01	20,83	21,26	24,83

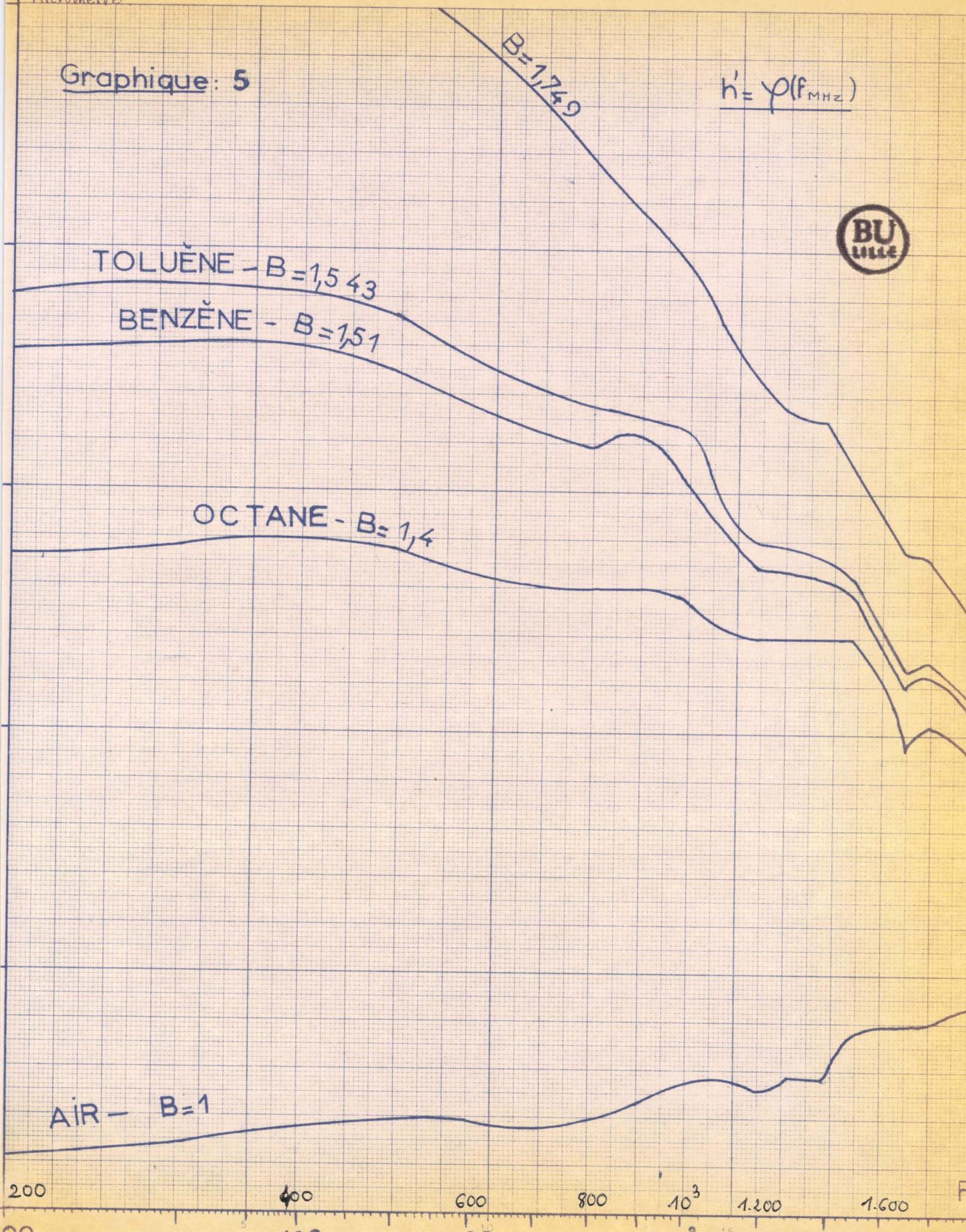


T A B L E A U V I I

divisions  
du  
Micromètre

Graphique: 5

$$h' = \varphi(f_{\text{MHz}})$$



### 3. Mesures effectuées

Nous avons étudié les phénomènes de dispersion et d'absorption des solutions à 30,20 et 10 % d'hexanol dans l'octane.

Pour suivre l'évolution de la dispersion de ces trois liquides, nous avons tracé les courbes  $h_{Iu}^{\circ} = \varphi (F \text{ MHz})$  ( $h_{Iu}^{\circ}$  étant la hauteur lue sur l'impédance étalon à l'équilibre). Nous avons comparé directement ces courbes avec celle de l'octane (Graphique 6).

L'importance de la dispersion diminue dans le même sens que la concentration.

Aux basses fréquences, la variation relative de  $\xi^{\circ}$  est beaucoup plus importante pour la solution à 30 % d'hexanol dans l'octane.

Nous remarquons qu'entre 1.100 et 2.000 MHz, la valeur de  $\xi^{\circ}$  de la solution à 20 % d'hexanol semble être plus élevée que celle de la solution à 30 %.

La position relative des courbes  $\Delta x = \varphi (F \text{ MHz})$  (Graphique 7) par rapport à l'octane montre que l'absorption augmente avec la concentration.  $\Delta x$  étant la largeur de 3 db de la courbe du signal détecté.

Une interprétation plus développée de ces mesures nécessite le calcul de  $\xi''$  que nous ferons dans la page 23.

### 4. Etude des mesures relatives et absolues

Le comparateur d'impédances permet d'effectuer des mesures relatives et absolues de  $\xi^{\circ}$  et  $\xi''$ .

#### a. Détermination de $\xi^{\circ}$ et $\xi''$ en mesure relative

Les courbes  $h^{\circ} = \varphi (F \text{ MHz})$ , tracées dans l'étude des possibilités du comparateur (Graphique 5), peuvent servir de courbes d'étalonnage en  $\xi^{\circ} = B^2$ . En effet, l'air, l'octane, le benzène, le toluène purs sont sans pertes diélectriques et leur permittivité reste constante quand la fréquence croît, à une température donnée.

Nous pouvons, pour un liquide de constante diélectrique inconnue, mesurer  $h^{\circ} = \varphi (F \text{ MHz})$  et obtenir, par interpolation avec les courbes d'étalonnage, la valeur de  $\xi^{\circ}$  à toutes les fréquences. Mais, avant le tracé de chaque spectre, il est nécessaire de vérifier que la courbe  $h_{V}^{\circ} = \varphi (F \text{ MHz})$ , pour la cellule fixe vide, ne s'est pas translaturée (le comparateur étant très sensible, le simple fait de ne pas avoir bien enfoncé la fiche General Radio, reliée à la cellule fixe, dans le bras du comparateur, peut provoquer une translation des courbes expérimentales  $h^{\circ} = \varphi (F)$  de quelques millimètres).

mm divisions  
du

micromètre

30% d'hexanol dans l'octane

20% d'hexanol

10% d'hexanol

octane

Graphique : 6

$$h = \varphi(F_{\text{Mhz}})$$

$\Delta \wedge$  mm

Graphique : 7

$$\Delta X = \varphi(F_{\text{Mhz}})$$

30% d'hexanol dans l'octane

20% d'hexanol

10% d'hexanol

octane



F Mhz

**b. Mesures absolues de  $\xi'$  et  $\xi''$**

Les mesures absolues avec le comparateur sont possibles. Il suffit de déterminer, à chaque fréquence, la hauteur  $h^p$  de l'impédance étalon qui correspond au minimum du signal détecté et la largeur  $\Delta x$  à 3 db de la courbe de détection. Nous pouvons alors calculer :

$$B = \sqrt{\frac{\xi'}{2} (1 + \sqrt{1 + \text{tg}^2 \delta})}$$

par la relation  $\text{tg } \beta h = B \text{ tg } \beta h_0 B$  (1)

Pour résoudre cette équation transcendante, nous avons construit (Graphique 8), un abaque qui donne la valeur de B directement à partir de la hauteur h (égale à la hauteur  $h^p$  de l'impédance étalon à l'équilibre + une constante de construction qui est de 23 mm ;  $h = h^p u + 23$  mm). Cet abaque est constitué de deux réseaux de courbes :

$y = \varphi$  (F MHZ) avec B comme paramètre  
et  $y = \varphi^2$  (F MHZ) avec h comme paramètre.

A chaque valeur de h correspond, à une fréquence F donnée, une valeur de  $y = \text{tg } \beta h$  sur le réseau  $y = \varphi^2$  (F MHZ) (Graphique 8). A ces mêmes valeurs de y et de F, sur le réseau  $y = B \text{ tg } \beta h_0 B$ , correspond la valeur de B à déterminer.

La largeur  $\Delta x$  de la courbe de détection permet de calculer :

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\xi'}{2} (-1 + \sqrt{1 + \text{tg}^2 \delta})}$$

par la relation (2)

$$\Lambda = \frac{\pi \Delta x}{\lambda} \cdot \frac{1}{(\beta h_0 B + \text{tg } \beta h_0 B) \cos^2 \beta h}$$

Comme  $A + j B = \sqrt{-\xi' + j \xi''}$ , nous en déduisons immédiatement :

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= B^2 - A^2 \\ \xi'' &= 2 A B \end{aligned} \right\}$$

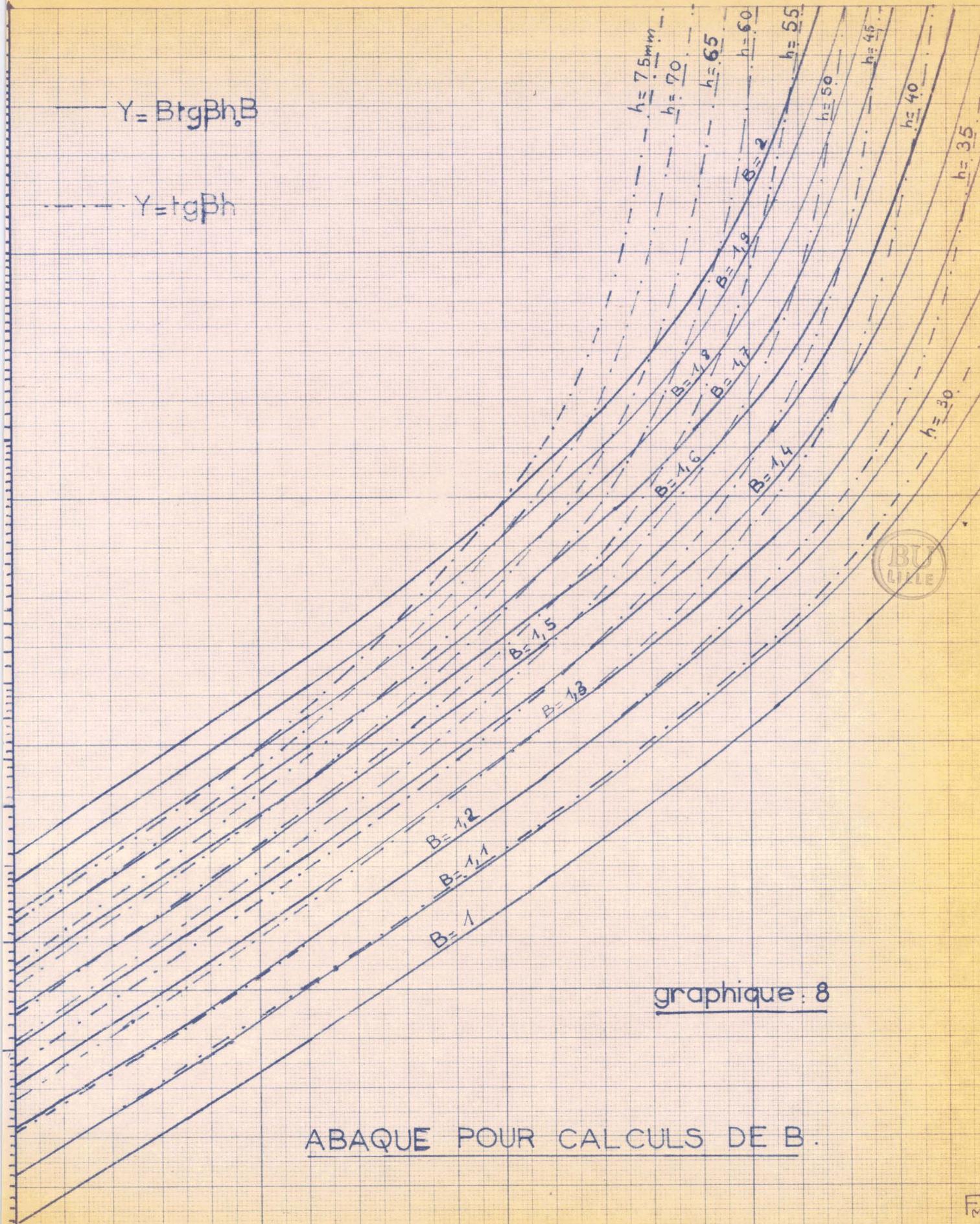
- Nous remarquons sur l'abaque que les courbes  $\text{tg } \beta h$  et  $B \text{ tg } \beta h_0 B$  sont confondues pour  $B = 1$  et  $h = 25$  mm.

Elles restent confondues aux basses fréquences au voisinage de  $B = 1$  pour  $25 \text{ mm} \leq h \leq 40 \text{ mm}$ . Ceci est dû au fait que les angles se confondent avec les tangentes :  $h = B^2 \cdot h_0$ .

Ces deux réseaux de courbes divergent aux hautes fréquences, d'autant plus rapidement de B est grand et que h est grand.

—  $Y = B \operatorname{tg} \beta h \cdot B$

- - -  $Y = \operatorname{tg} \beta h$



graphique : 8

ABAQUE POUR CALCULS DE B.

Si le comparateur d'impédances est rigoureusement symétrique, pour  $B = 1$ , c'est-à-dire pour la cellule fixe vide, nous devons obtenir :

$$\operatorname{tg} \beta h = \operatorname{tg} \beta h_0 \quad \text{soit } h = h_0.$$

La courbe expérimentale  $h^*_v = \varphi$  (F MHZ) à vide doit donc être une droite de pente zéro ; or, celle obtenue possède une pente très faible ; le comparateur n'est pas rigoureusement symétrique ; il ne l'est qu'en première approximation.

Nous avons calculé les constantes diélectriques des solutions à 30 %, 20 %, 10 % d'hexanol dans l'octane et de l'octane pur aux fréquences 400, 800, 1.200 MHz. Les résultats figurent dans le tableau 8.

### c. Facteurs correctifs

Nous avons remarqué qu'aux hautes fréquences, l'appareil donne pour l'octane une valeur de  $\xi^*$  calculée, supérieure à la valeur réelle. Cette erreur, due sans doute aux capacités des extrémités des deux cellules (effets de bord) à la dissymétrie du comparateur, augmente faiblement avec la fréquence. Cette variation de l'erreur s'explique par le fait que la capacité parasite de l'impédance étalon est constante avec la fréquence et que, au contraire, pour la cellule de hauteur fixe, la capacité parasite varie avec la fréquence et avec la permittivité.

Cette erreur, de l'ordre de 3 % vers 500 MHz, peut être considérablement réduite par l'introduction de facteurs correctifs dus d'une part à la dissymétrie de l'appareil, d'autre part aux effets de bord. La dissymétrie est due à la différence de longueur des bras du comparateur et aux coefficients de réflexion différents sur les plans des cellules et des fiches.

La correction de symétrie est immédiate. Elle nous est donnée par la courbe d'étalonnage de la cellule fixe à vide. Nous avons vu que la position d'équilibre à vide doit être telle que :

$$h^*_v \text{ lue} + 23 \text{ mm} = h_0 = 25 \text{ mm}$$

$$\text{soit } \underline{h^*_v \text{ lue} = 2 \text{ mm}}$$

Or, nos mesures montrent que  $h^*_v$  (lue sur la tête micrométrique) varie entre 2,73 mm à 250 MHz et 8,75 mm à 2.000 MHz.

Pour corriger l'erreur de symétrie, il faut donc retrancher 0,73 mm à 250 MHz et 6,75 mm à 2.000 MHz de la hauteur  $h_p$  ( $h_p = h^*_p \text{ lue} + 23 \text{ mm}$ )<sub>P</sub> mesurée lorsque la cellule fixe est pleine d'un liquide inconnu.

Plus généralement, le terme correctif de symétrie à chaque fréquence est donné par :

$$(\delta h) f = (h^*_v \text{ lue})_P - 2 \text{ mm.}$$

F = 400 MHz			F = 800 MHz		F = 1.200 MHz	
Diélectrique	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$
Octane pur	2,02	0,0056	2,09	0,017	2,19	0,004
10 % hexanol	2,17	0,014	2,25	0,029	2,31	0,044
20 % hexanol	2,44	0,091	2,55	0,148	2,80	0,24
30 % hexanol	2,68	0,277	2,6	0,328	2,70	0,51

T A B L E A U V I I I



Valeur calculée			Valeur corrigée	
F MHz	$\epsilon'$	$\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'}$	$\epsilon'$	$\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'}$
400	2,02	$\frac{3}{100}$	1,965	$\frac{2,5}{1.000}$
800	2,09	$\frac{6,5}{100}$	2,03	$\frac{3,5}{100}$
1.200	2,19	$\frac{11,5}{100}$	2,06	$\frac{5}{100}$

T A B L E A U I X

La hauteur  $h_c$  corrigée est alors :

$$(h \text{ cor.})_F = (h_p - \delta h)_F$$

$$\underline{\underline{(h \text{ cor.})_F = (h_p - h^{\circ}v \text{ lue})_F + 2 \text{ mm}}}$$

$h^{\circ}v$  lue est la hauteur lue sur la tête micrométrique à l'équilibre lorsque la cellule fixe est vide.

$h^{\circ}p$  lue est la hauteur lue sur la tête micrométrique lorsque la cellule fixe, pleine d'un diélectrique, est équilibrée.

Comme      Comm       $h_p = h^{\circ}p \text{ lue} + 23 \text{ mm}$

$$\underline{\underline{(h \text{ cor.})_F = (h^{\circ}p - h^{\circ}v) \text{ lue} + 25 \text{ mm}}}$$

Le tableau 9 montre, pour l'octane pur, aux fréquences 400, 800, 1.200 MHz, les différentes erreurs relatives avant et après la correction de dissymétrie.

Ces erreurs peuvent encore être réduites en étudiant les effets des capacités parasites. Ceux-ci sont négligeables de 150 à 500 MHz; à partir de 500 MHz, ils croissent avec la fréquence.

Pour la détermination absolue de  $\xi''$ , il faut retrancher, à la largeur de la courbe de détection à 3 db - quand la cellule est pleine d'un liquide inconnu -, celle de la courbe de détection à 3 db, lorsque la cellule est vide. Ceci s'explique par le fait qu'il existe des pertes résiduelles.

#### d. Conclusion

Les mesures relatives de  $\xi'$  sont possibles entre 150 et 1.500 MHz avec une précision de l'ordre de 0,5 à 1 %, celles de  $\xi''$  le seront aussi lorsque nous posséderons des liquides étalons à faibles pertes parfaitement connues à toutes les fréquences.

Les mesures absolues semblent satisfaisantes lorsque nous tenons compte de tous les facteurs correctifs. Ceux-ci nécessitent, avant chaque série de mesure, l'étude de la variation des courbes :

$$h^{\circ}v = \varphi (F \text{ MHz}) \quad \text{et} \quad \Delta x = \varphi (F \text{ MHz})$$

lorsque la cellule de hauteur fixe est vide.

Le calcul théorique de  $\xi'$  et de  $\xi''$  par la détermination de A et B montre que, entre 150 et 600 MHz, la seule correction importante est celle due à la dissymétrie de l'appareil; toutes les autres, inférieures au 1/100e, pour cette bande de fréquences, sont négligeables.

## B. MESURES D'ADMITTANCES EN LIGNES RESONNANTES COAXIALES

---

Nous avons utilisé les lignes coaxiales L 12, L 15, L 17, respectivement aux fréquences 138, 500 et 1.000 MHz, qui résultent d'études antérieures détaillées, effectuées par ABADIE (16), A. LEBRUN (1) et MORIAMEZ (7).

La méthode consiste en la détermination d'une courbe de résonance (position et largeur).

### 1. Description - Principe

Chaque impédancemètre est un tronçon de ligne coaxiale (Figure 8), de longueur variable ( $Ab = l$ ), terminé en A par un curseur portant une petite boucle excitatrice et en B par l'impédance inconnue.

Une sonde suivie d'un cristal détecteur permet de relever une grandeur proportionnelle au carré de la tension  $V$  à la distance  $d$  de B.

Nous prendrons les notations suivantes :

$Z_c$  : impédance caractéristique du tronçon de ligne,  
 $P = \alpha + j \beta$  : coefficients d'affaiblissement et de déphasage linéiques le long de la ligne,  
 $E$  : F.e.m. induite en A,  
 $Z_1$  : impédance du curseur,  
 $Z_2$  : impédance inconnue.

On pose :

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \text{th} (u_1 + j v_1) = \text{th} \theta_1$$

$$\frac{Z_2}{Z_c} = \text{th} (u_2 + j v_2).$$

La théorie classique des lignes donne, pour élément de ligne équivalent à l'impédancemètre réel (Fig. 9) :

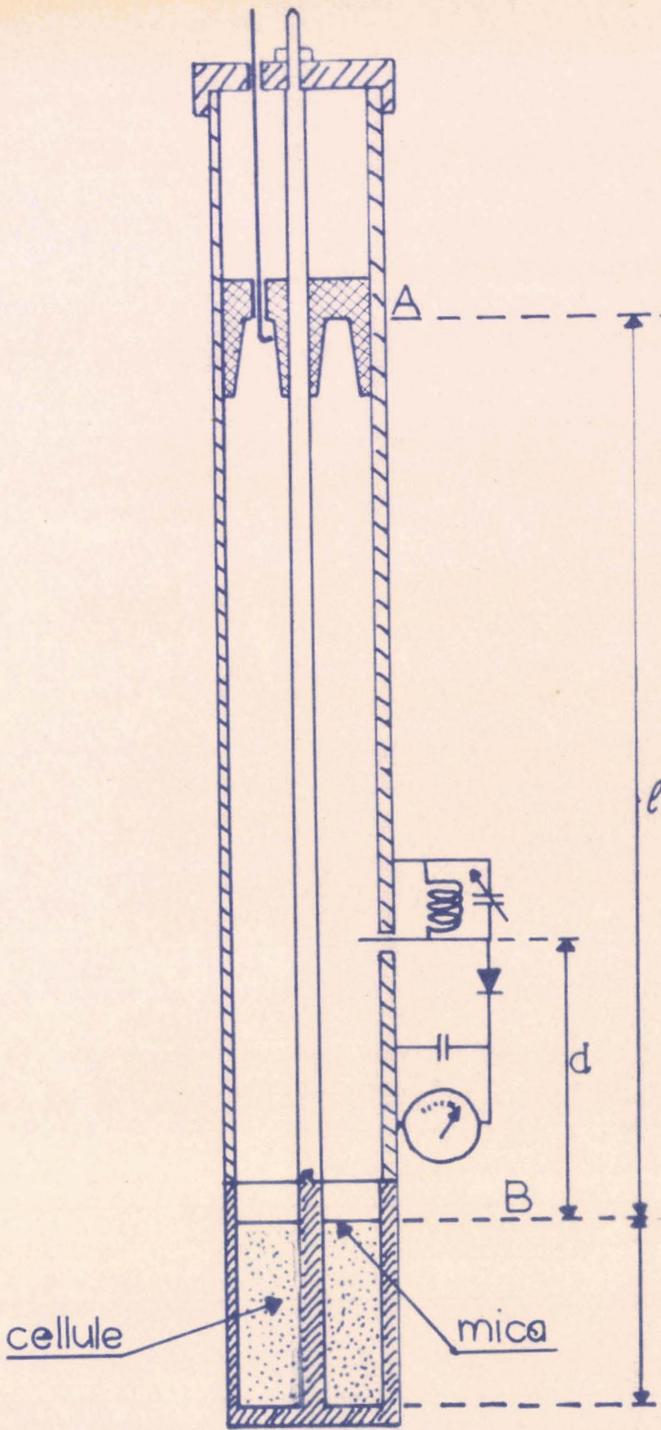


Fig. 8

Impédancemètre coaxial.

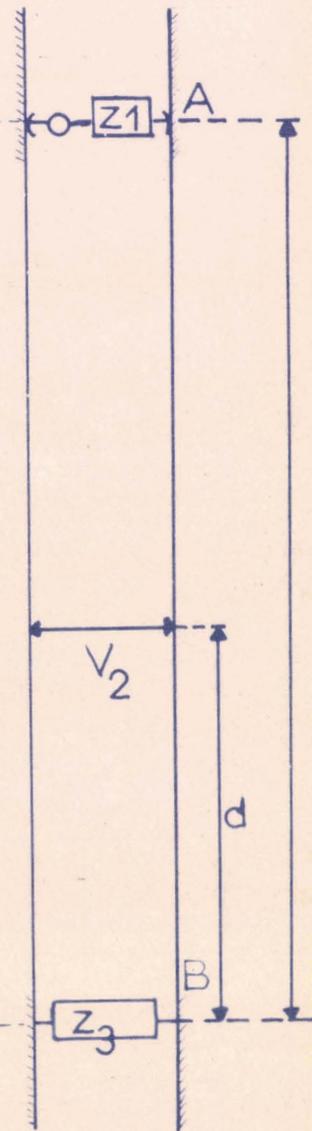


Fig. 9.

Schéma équivalent.

$$V_2 = \frac{E \operatorname{ch} \theta_1 \cdot \operatorname{sh} (P\delta + \theta_2)}{Z_c \operatorname{sh} (P\delta + \theta_1 + \theta_2)}$$

$$|V_2|^2 = \frac{|E|^2 [\operatorname{ch} (u_1 + jv_1)]^2 [\operatorname{sh}^2 (\alpha\delta + u_2) + \sin^2 (\beta\delta + v_2)]}{|Z_c|^2 \cdot \operatorname{sh}^2 (\alpha\delta + u_1 + u_2) + \sin^2 (\beta\delta + u_1 + u_2)}$$

Les maxima et minima de  $V_2$  sont donnés par les racines de :

$$\frac{\delta |V_2|^2}{\delta \delta} = 0$$

$$\cos 2 (\beta\delta + v_1 + v_2) = \pm \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2 \operatorname{sh}^2 2 (\alpha\delta + u_1 + u_2)}$$

Pour les lignes utilisées :

$$\frac{\alpha}{\beta}^2 \leq 10^{-6} \quad \operatorname{sh}^2 2 (\alpha\delta + u_1 + u_2) < 1$$

Les maxima de  $V_2$  sont tels que :

$$\beta \delta - v_1 - v_2 = m \pi \quad (m \text{ entier})$$

$V_2$  est obtenu par la position du maximum  $(AB)_M = \delta M$

$u_2$  se déduit de la largeur  $2 \delta$  de la courbe de résonance.

## 2. Détermination de $\xi'$ et $\xi''$

Soient  $\delta v$ ,  $\delta r$ ,  $2 \delta v$ ,  $2 \delta r$ , les valeurs de  $\delta$  et les largeurs des courbes pour la cellule du type  $c_2$  vide, puis après remplissage :

$\operatorname{coth} (u_2, v + j V_2, v) = g_2, v - j b_2, v$  est l'admittance de la cellule vide,

$\operatorname{coth} (u_2, r + j V_2, r) = g_2, r - j b_2, r$  est l'admittance de la cellule remplie.

Nous déduisons des calculs précédents :

$$v_2, v = \pi - \beta \delta v - v_1 \quad \alpha \delta v + u_1 \neq \beta \delta v$$

Si l'on néglige les pertes de la cellule vide, l'expression de sa susceptance est :

$$b_2, v = \left[ -Z_c \omega \cdot (\gamma + \gamma_0) \right] = \cotg V_2, v$$

( $\gamma$  et  $\gamma_0$  sont les parties "active" et "résiduelle" de la capacité) et celle de la cellule remplie :

$$V_2, r = \pi - \beta \int r - v_1$$

$$\text{sh} (\alpha \int r + u_1 + u_2) = \sin \beta \delta r$$

$$\text{sh} \left[ \beta \delta v - \alpha (\int v - \int r) + u_2 \right] = \sin \beta \delta r$$

On calcule  $\alpha (\int v - \int r)$ , d'où  $u_2$  :

$$g_2, r - j b_2, r = \coth (u_2, r + j V_2, r)$$

$$= Z_c \cdot \omega \cdot \xi'' \gamma - j \left[ - Z_c \omega (\xi' \gamma + \gamma_0) \right]$$

d'où

$$\xi' = 1 - \frac{b_2, r - b_2, v}{Z_c \gamma \omega}$$

$$\xi'' = \frac{g_2, r}{Z_c \gamma \omega}$$

### 3. Précision des mesures

L'équivalence des cellules du type  $C_2$  remplies d'un diélectrique de permittivité  $\xi^* = \xi' - j \xi''$  à l'ensemble d'une susceptance  $[(\xi' \gamma + \gamma_0) \omega]$  shuntée par une conductance.  $\gamma \omega \xi''$  n'est qu'approximative.

En effet, la fréquence, la valeur de  $\gamma$  (0,2 à 4 pF) et la nature du diélectrique influent sur cette approximation.

Nous n'utilisons cette cellule que lorsque les corrections restent inférieures à 1 %.

Les principales causes d'erreur sont : les déterminations de la fréquence (qui peut varier avec le temps) des longueurs  $\int v$ ,  $\int r$ ,  $\delta v$ ,  $\delta r$ .

$\int v$  et  $\int r$  sont mesurées à  $\pm \frac{5}{1.000}$  de mm près.

$\delta v$  et  $\delta r$  à  $\pm \frac{2,5}{1.000}$  de mm près.

F à  $\pm 0,5$  MHz près.

$\frac{\Delta F}{F}$  est négligeable devant  $\frac{\Delta \delta v}{\delta v}$  et  $\frac{\Delta \delta r}{\delta r}$ .

De même  $\frac{\Delta \int}{l}$  est plus petit que  $\frac{\Delta \delta v}{\delta v}$  et  $\frac{\Delta \delta r}{\delta r}$  car  $\int$  est de

l'ordre de 300 mm et  $0 < \delta v < 1$  mm ;  $0 < \delta r < 15$  mm.

Les sources d'erreurs dues aux calculs très longs (voir exemple de feuille de calcul) ont été réduites par l'usage de la machine à calculer. Nous pouvons obtenir, avec les précautions prises,  $\xi'$  à 3 % près et  $\xi''$  à 5 % près.

FEUILLE DE CALCUL - IMPEDANCES COAXIAL - CELLULE TYPE C<sub>2</sub> ET C<sub>3</sub>

Substance : .....

Date : .....

Etat : .....

Température : .....

		Cellule n°
Z <sub>c</sub> =	F =	γ =
ω = 2 π F	ω =	γ° =
$\beta = \frac{\omega}{3 \cdot 10^{10}} \lambda = \frac{3 \cdot 10^{10}}{F}$	β =	Z <sub>c</sub> ω =
	λ =	Z <sub>c</sub> γ ω =

l <sub>v</sub> = lecture + cte	cellule vide	
v <sub>1</sub> ≠ 0	Γ <sub>v</sub> =	2 δ <sub>v</sub> =
v = + - (B Γ <sub>v</sub> + v <sub>1</sub> )	β Γ <sub>v</sub> =	δ l =
b <sub>v</sub> = cotg v	v =	β δ <sub>v</sub> =
γ + γ° = $\frac{b_v}{Z_c \omega}$	b <sub>v</sub> =	γ + γ° =

cellule remplie

sh (β δ <sub>v</sub> + u <sub>r</sub> ) = sin β δ <sub>r</sub>	Γ <sub>r</sub> =	2 δ <sub>r</sub> =
	β Γ <sub>r</sub> =	β δ <sub>r</sub> =
v <sub>r</sub> = π - (β Γ <sub>r</sub> - v <sub>1</sub> )	v <sub>r</sub> =	u <sub>r</sub> =

Coth (u + jv = g - jb) = Abaque ou calcul

b <sub>r</sub> = $\frac{\sin 2 v}{\text{ch } 2 u - \cos 2 v}$	2 v <sub>r</sub> =	2 u <sub>r</sub> =
	sin 2 v <sub>r</sub> =	sh 2 u <sub>r</sub> =
g <sub>r</sub> = $\frac{\text{sh } 2 u}{\text{ch } 2 u - \cos 2 v}$	cos 2 v <sub>r</sub> =	ch 2 u <sub>r</sub> =
	b <sub>r</sub> =	g <sub>r</sub> =

ξ <sup>r</sup> = $\frac{-(b_r - b_v)}{Z_c \gamma \omega} + 1$	ξ <sup>r</sup> =	ξ <sup>n</sup> =
	ξ <sup>n</sup> =	
ξ <sup>n</sup> = $\frac{g_r}{Z_c \gamma \omega}$		





V  
isiers du  
vanomaire  
150

graphique: 10

N°7

N°32

N°16



100  
80  
60  
40  
20  
10

$\frac{\lambda}{40}$

$\frac{2\lambda}{40}$

$\frac{3\lambda}{40}$

$\frac{4\lambda}{40}$

$\frac{5\lambda}{40}$

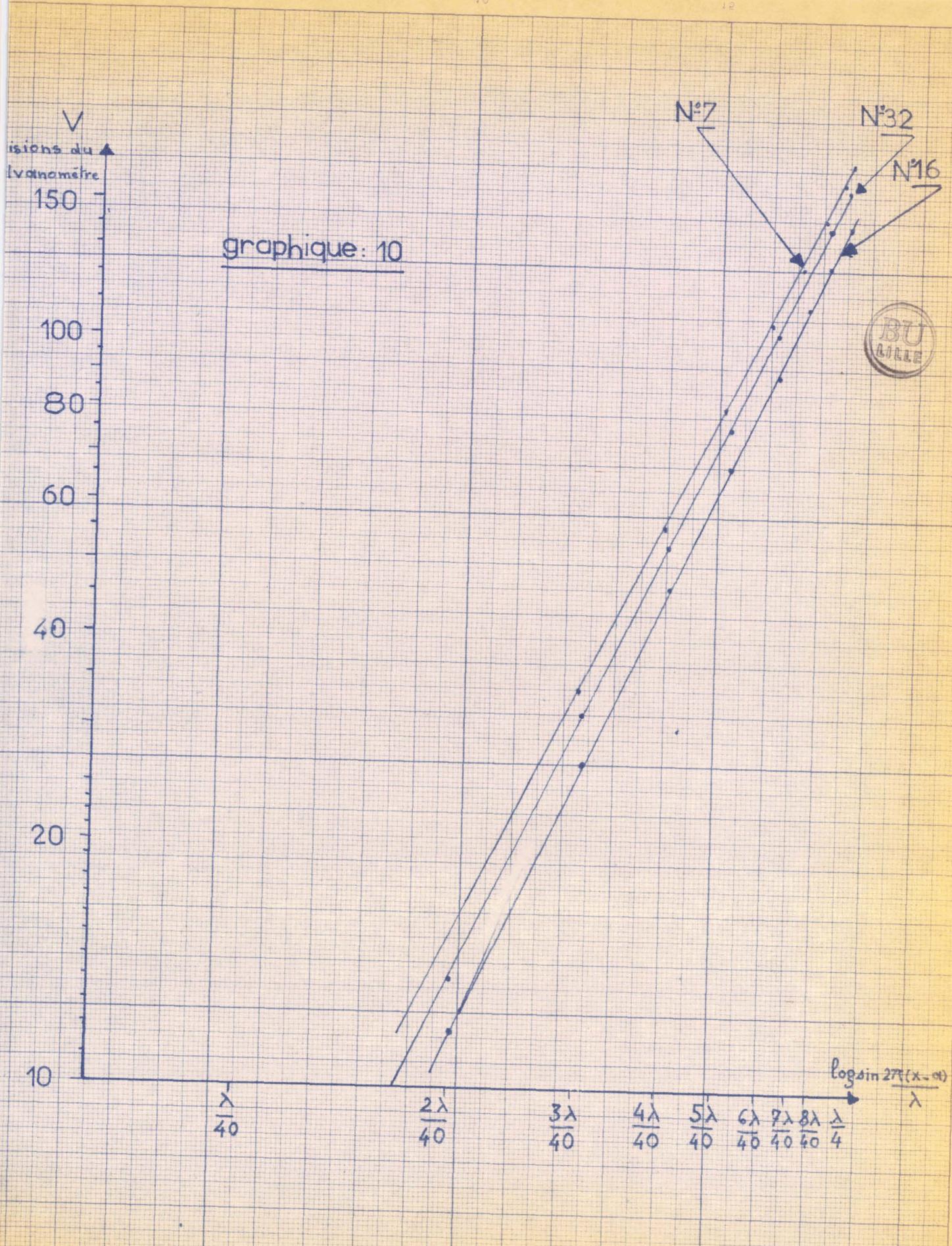
$\frac{6\lambda}{40}$

$\frac{7\lambda}{40}$

$\frac{8\lambda}{40}$

$\log \sin \frac{2\pi(x-\alpha)}{\lambda}$

$\frac{\lambda}{4}$



#### 4. Détermination de la loi de détection des cristaux

Nous avons "étalonné" en tension les trois cristaux, utilisés pour détecter l'onde électromagnétique de haute fréquence, par méthode graphique et par le calcul.

Pour toutes nos mesures avec les lignes résonnantes coaxiales, nous avons utilisé le même galvanomètre I R 3.632. Pour chaque cristal, nous traçons la courbe de résonance  $V = f(\Delta l)$ .

$V$  étant la tension détectée en divisions du galvanomètre,  $\Delta l$  la variation de longueur à partir de  $V = 0$ .

La loi de détection d'un cristal qui est de la forme  $i = K.V^X$  peut être obtenue à partir de la relation :

$$V \text{ det} = \left[ A \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x - x_0) \right]^X$$

Par le calcul :

un minimum nul apparaît pour  $x = x_0$ ,

un maximum apparaît pour  $x - x_0 = \frac{\lambda}{4}$

$$V \text{ max} = V \text{ det.} = A^X$$

$$V \text{ det} \frac{\lambda}{8} = A^X \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right)^X = V \text{ max} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right)^X$$

$$\log V \text{ det} \frac{\lambda}{8} = \log V \text{ max} + X \log \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$X = \frac{\log \frac{V \text{ max}}{V \frac{\lambda}{8}}}{\log \sqrt{2}}$$

Sur la courbe de résonance, on détermine  $V \text{ max}$  et  $V \frac{\lambda}{8}$ , d'où la valeur de  $X$ .

#### Méthode graphique (Graph. 9 et 10)

On représente :

$$\log V \text{ divisions} : X \left[ \log \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x - x_0) \right]$$

La pente de la courbe donne  $X$ .

Nous avons trouvé, pour le cristal n° 7  $X = 2,00$   
pour le cristal 16 (1 N 23 B)  $X = 2,055$   
pour le cristal 32 (1 N 21 B)  $X = 2,135$

Conclusion

Chaque appareil n'étant utilisable que dans une bande de fréquences bien déterminée, nous voyons qu'il est nécessaire, pour le tracé d'un spectre hertzien (de 0,1 MHz à 1,500 MHz), d'employer divers types d'appareils de mesures qui permettent de couvrir toute la gamme de fréquences qui nous intéresse.

## DEUXIEME PARTIE

---

Dans cette seconde partie, nous avons étudié la permittivité de l'hexanol pur et de ses solutions dans l'octane entre 0,1 et 1.000 MHz aux températures 0° et 25°C.

Dans le cas particulier de diélectriques liquides à liaisons hydrogène, le spectre hertzien d'absorption ( $\epsilon''$ ) et de dispersion ( $\epsilon'$ ), que l'on obtient expérimentalement, s'étend sur un très large intervalle de fréquences (depuis les ondes métriques aux ondes millimétriques par exemple).

L'interprétation de ces résultats conduit les Auteurs (ABADIE, etc.) à diviser le spectre obtenu en plusieurs parties ou "domaines" caractérisant chacune une bande d'absorption ou dispersion bien définie. Chaque domaine sera déterminé par l'amplitude des variations de  $\epsilon^*(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ , par la fréquence critique  $F_c$  (correspondant au maximum d'absorption  $\epsilon''_{max}$ ) et éventuellement par l'élargissement de la courbe d'absorption (distribution non gaussienne de la fréquence critique).

Plusieurs tentatives - que nous rappellerons brièvement - ont été effectuées pour expliquer l'absorption hertzienne à partir de l'orientation à l'échelle moléculaire de dipôles électriques : le champ H.F. appliqué entraîne ou mieux "oriente" une molécule ou un "groupe" d'atomes pourvu d'un moment dipolaire permanent, cette orientation étant gênée par l'agitation thermique et les actions intermoléculaires (viscosité, ...).

Les travaux récents de H.R. FREYMANN et de ses collaborateurs ont montré l'intérêt d'une autre interprétation du phénomène d'absorption Debye à partir des théories des "défauts de réseaux".

L'expérimentation montre qu'il est souhaitable de pouvoir effectuer des mesures de permittivité dans une bande de fréquences aussi étendue que possible et en faisant varier très largement la température.

A. HISTORIQUE DES IDEES DIRECTRICES FONDAMENTALES

Les phénomènes de dispersion et d'absorption diélectriques n'ont pas encore fait l'objet d'une théorie pleinement satisfaisante (7), (12), Debye (2), Frölich (3), C.P.Smyth (4) ont proposé différentes théories. Nous rappellerons brièvement, ici, les idées essentielles.

I. Théorie de Debye (2)

Pour les gaz et les liquides, le "dipôle" est constitué par la molécule polaire supposée sphérique, qui s'oriente sous l'action du champ appliqué. Dans le cas d'un liquide, les molécules (polaires) placées dans un champ  $\vec{E}$  sont soumises au mouvement brownien à l'action orientatrice de  $\vec{E}$  et au frottement visqueux qui tend à ralentir les deux premières actions.

a. Si le champ est statique :  $\vec{E} = E$

La valeur moyenne du moment dans la direction du champ est :

$$\bar{m} = \mu \left[ \coth \left( \frac{\mu E}{k T} \right) - \frac{1}{\frac{\mu E}{k T}} \right]$$

$$\bar{m} \approx \frac{\mu}{3} \frac{\mu E}{k T} \quad \text{si } \mu E \ll k T$$

$\mu$  : moment permanent de la molécule.

$k$  : constante de Boltzmann.

$T$  : température Kelvin.

$$\bar{m} = \bar{m}_0 \quad \text{pour } t = t_0$$

Lorsque  $E$  devient nul, à un instant  $t$  ultérieur, l'expression du moment moyen est :

$$\bar{m} = \frac{\mu}{3} \frac{\mu E}{k T} e^{-t/\tau}$$

La constante de temps de cette "dépolarisation" est appelée temps de "relaxation moléculaire" ( $\tau$ ).

$$\tau = \frac{\eta}{2 k T} = \frac{8 \pi \eta a^3}{2 k T} = \frac{4 \pi \eta a^3}{k T}$$

$\eta$  : coefficient de viscosité.  
 $a$  : rayon de la sphère.

b. Si le champ est alternatif :  $\vec{E} = E e^{j\omega t}$

Le moment dipolaire moyen dans la direction du champ est :

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 \cdot E}{3 k T \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \cdot e^{j(\omega t - \varphi)}$$

avec  $\text{tg } \varphi = \omega \tau$ .

Pour certaines valeurs de la fréquence, il y a un déphasage  $\varphi$  entre l'excitation et la polarisation induite. L' "absorption Debye" résulte de la perte d'énergie due à ce déphasage qui provient lui-même du phénomène de viscosité.

#### Equation de Debye

On introduit les pertes par absorption, en considérant, pour la substance soumise à un champ, une "permittivité complexe" :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

$\epsilon'$  et  $\epsilon''$  s'expriment en fonction de  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_\infty$  (valeurs limites de  $\epsilon^*$  quand  $\omega \rightarrow 0$  et quand  $\omega \rightarrow \infty$ ;  $\omega$  est la pulsation).

$$\text{On a : } \left. \begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + X^2} \end{aligned} \right\} \quad \text{(I)}$$

$$\left. \begin{aligned} \epsilon'' &= (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{X}{1 + X^2} \end{aligned} \right\} \quad \text{(II)}$$

Nous prenons  $X = \omega \tau$  (hypothèse du "champ interne" d'Onsager).  
 $\tau$  est le temps de relaxation.

A la fréquence critique  $F_c = \frac{1}{2 \pi \tau}$ , se situent le point d'inflexion de la courbe de dispersion  $\epsilon'$  moy =  $\frac{1}{2} (\epsilon_0 + \epsilon_\infty)$  et le maximum de la courbe d'absorption  $\epsilon''$  M =  $\frac{1}{2} (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ .

#### II. Théorie de Bauer-Frölich (3)

Dans cette théorie, le "dipôle" est encore la molécule polaire, mais le champ appliqué agit en modifiant la probabilité de passage à travers la barrière de potentiel de hauteur E. Il apparaît alors une polarisation d'orientation et une variation d'énergie potentielle. Le passage des molécules d'un état à un autre, qui caractérise, ici, la dispersion,

se faisant à une vitesse  $v$  (comme une vitesse de réaction chimique), on peut lui appliquer, par analogie, la théorie des vitesses de réaction d'Eyring ; d'où :

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

où l'énergie libre d'activation est  $F = E - TS$ , avec  $S$  entropie d'activation. On introduit un temps de relaxation  $\tau = \frac{1}{v}$ .

$$\text{Donc : } \tau = \frac{h}{k T} e^{-S/k} e^{E/kT}$$

or  $\xi''$  est maximum pour  $\omega \tau = 1$ .

$$F_c = \frac{k T}{2 \pi h} \cdot e^{S/k} \cdot e^{-E/kT}$$

$$\underline{F_c = A e^{-E/kT}} \quad \text{(III)}$$

Ainsi, la courbe  $\log F_c = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$  est une droite dont la pente fournit la valeur de l'énergie d'activation  $E$ .

### III. La théorie devant les résultats expérimentaux

En 1933, les travaux de Girard et Abadie sur les alcools montraient les difficultés de la théorie de Debye par l'existence de deux domaines de dispersion pour le  $n$  - octanol pur et l'alcool benzylque en 1943. Ils expliquaient ces phénomènes par la rotation de la molécule entière et celle de groupes d'atomes mobiles (OR) ou la forme ellipsoïdale des molécules - hypothèse formulée par Perrin, mais qui devait être vite abandonnée.

Les résultats expérimentaux de R.H.Cole (6) et Davidson, en 1951, sur le  $n$  - propanol ; de C.P.Smyth (4) sur les halogénures d'alkyl et sur les alcools ; de A.Lebrun (1), sur les alcools normaux de l'heptanol au décanol (1953) ; de Mme Dalbert, Magat, mettaient aussi en évidence deux dispersions.

Bien plus, ceux de Wemelle (11) sur le  $n$ .octanol, Moriamez (7) et Mme Moriamez (17) sur les alcools et leurs solutions, mettaient en évidence trois domaines de relaxation, chacun d'eux correspondant à l'orientation d'un dipôle de type différent.



B. MESURES EFFECTUEES AU LABORATOIRE

I. Matériel

1. Produits utilisés

L'hexanol et l'octane utilisés sont des produits EASTMAN KODAK. Nous indiquons, dans le tableau ci-contre, quelques caractéristiques physiques de ces deux corps (\*).

	Hexanol		Octane	
Poids moléculaire	102,172		114,224	
Point d'ébullition	157,47°		125,665°	
Densité	à 15°	0,82239	à 20°	0,70252
	à 30°	0,81201	à 25°	0,69849
Indice de réfraction $n_D$ (raie du sodium)	à 25°	1,4158	à 20°	1,39743
			à 25°	1,39505
Coefficient de viscosité $\eta$	à 15°	6,293	à 20°	0,5458
	à 25°	4,592	à 25°	0,5136
Constante diélectrique			à 20°	1,948

L'octane est un carbure saturé sans pertes, c'est-à-dire sans moment dipolaire. L'hexanol est un alcool primaire très hygroscopique, distillé sous vide.

La concentration des solutions est définie par le poids d'hexanol, en grammes, contenu dans 100 g de solution.

(\*) Voir Organic Solvant.

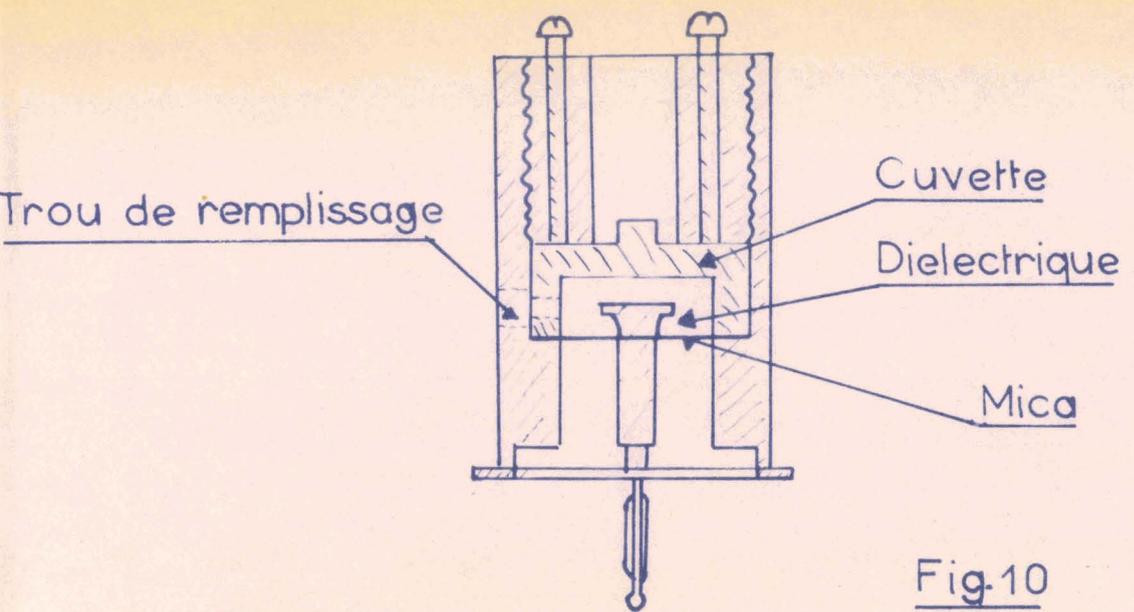


Fig.10

Cellule de mesure.

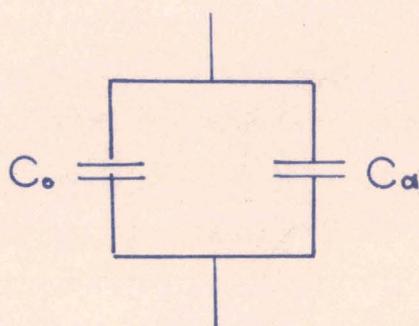


Fig.10a

Capacité équivalente vide.

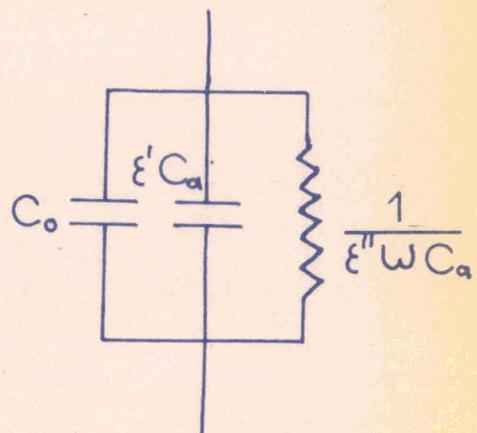


Fig.10b

Capacité équivalente pleine.

## 2. Cellules distillées (Fig. 10)

Les cellules utilisées (type B et C<sub>2</sub>) sont constituées par un élément de ligne à circuit ouvert ou une capacité localisée. Seule la capacité active de la cellule importe. Son choix dépend de la fréquence de travail et des caractéristiques de la substance à étudier.

## 3. Générateurs et détecteurs

Nous avons employé les générateurs General Radio de 0,5 à 50 MHz, de 50 à 240 MHz, de 250 à 900 MHz, de 900 à 2.000 MHz. Pour l'impédancemètre, le générateur était un General Radio, le receptr : l'ensemble General Radio, constitué par un oscillateur hétérodyne calé à 30 MHz de la fréquence nominale, un cristal mélangeur et un amplificateur sélectif à 30 MHz. Ce dispositif se recommande par sa grande sensibilité et surtout du fait de la linéarité des cristaux fonctionnant en mélangeurs.

## II. Présentation des résultats expérimentaux

Dans le cas d'une substance présentant un seul phénomène de relaxation, nous pouvons comparer nos résultats avec la théorie par le diagramme de Cole et Cole et les diagrammes linéaires.

### a. Diagramme de Cole et Cole

L'élimination de  $\omega\tau$  entre les équations (I) et (II) montre que  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  sont liés par la relation ;

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (IV)$$

qui est l'équation d'un cercle dont le centre O est sur l'axe des abscisses à la distance  $\frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{2}$  de l'origine.

A la fréquence critique  $F_c$ , correspond le point M sur le cercle ( $\epsilon''$  maximum) (Fig. 11). 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 (Fig. 12).

K.S. Cole (5) et R.H. Cole (6) ont montré que l'équation :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \text{ doit être remplacée par } \epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (V)$$

et que le diamètre passant par  $\epsilon_\infty$  fait, avec l'axe des abscisses l'angle  $\alpha \pi/2$ . Le coefficient  $\alpha$ , déterminé expérimentalement, caractérise l'importance de l'écart avec la théorie de Debye (2).

Fig.11

$\xi'' = F(\xi')$

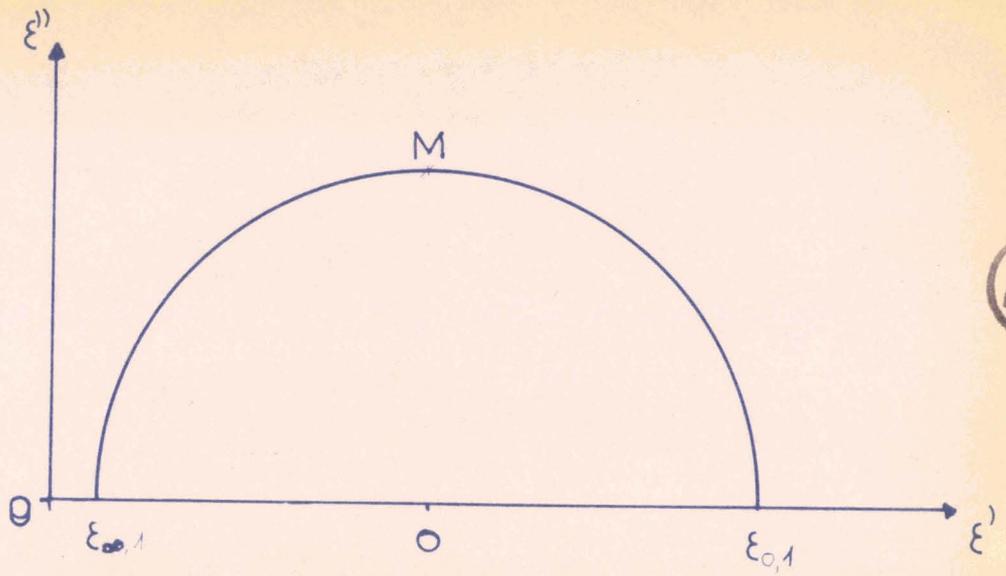
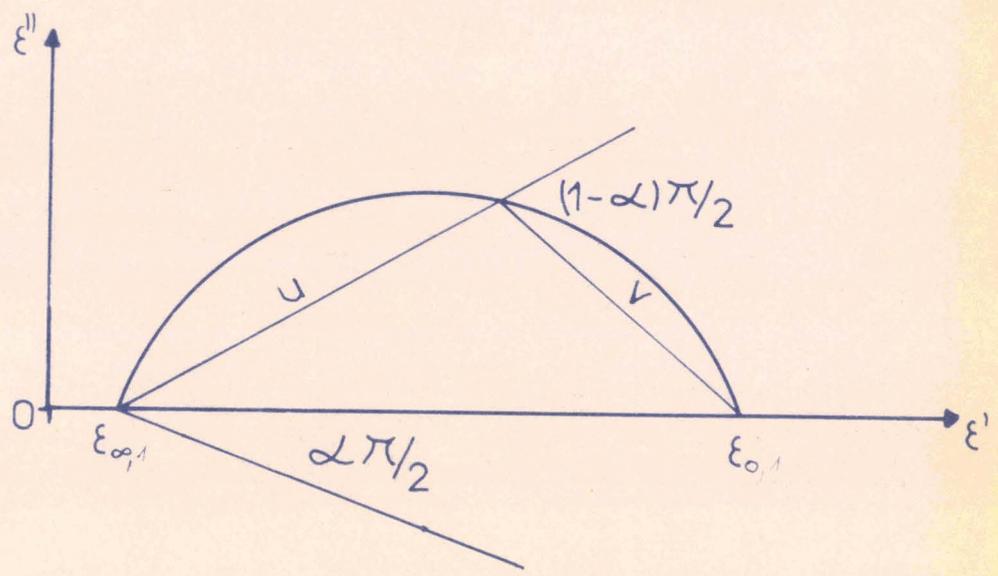


Fig.12

$\xi'' = F(\xi')$



Par ce mode de représentation, la détermination de la fréquence critique reste assez imprécise, d'où l'utilisation d'un autre procédé.

### b. Diagrammes linéaires

De l'équation (IV) multipliée par  $1 + j \omega \tau$ , on tire :

$$\xi' = \xi_0 - \tau (\omega \xi'') \quad (VI)$$

$$\xi'' = \xi_0 \omega - \frac{1}{\tau} \left( \frac{\xi''}{\omega} \right) \quad (VII)$$

Si l'on représente  $\xi'$  en fonction de  $f \xi''$  (ou de  $\frac{\xi''}{F}$ ), on obtient des droites de pente  $\frac{1}{f\tau}$  (ou  $f\tau$ ). La première a pour ordonnée à l'origine  $\xi_0$  et la seconde  $\xi_0 \omega$ .

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.

Lorsque le spectre comporte plusieurs domaines d'absorption, on constate que la représentation des résultats expérimentaux ne suit pas entièrement les diagrammes précédents.

### III. Validité des mesures

Lorsqu'il n'existe qu'un temps de relaxation, la représentation linéaire constitue une vérification indiscutable de la validité des mesures. De très faibles erreurs (de l'ordre de 2 %) dans la détermination de  $\xi'$  et  $\xi''$  en fonction de la fréquence sont mises en évidence par un écart assez important de ces points avec la droite. De plus, nous avons vérifié la constance dans le temps de nos solutions d'hexanol dans l'octane.

Nous avons mesuré, avant puis après notre étude, la valeur de  $\xi_0$  au pont 716 C (3 mois d'intervalle environ).

Aux erreurs d'expérience près, nous avons retrouvé les mêmes valeurs de  $\xi_0$  (Tableau 10) ; la concentration des solutions n'a donc pas varié au cours de nos mesures.

Nous avons conservé ces solutions en petits flacons, protégés de l'humidité extérieure et de toute évaporation.



MESURE DE $\epsilon_0$ à 100 KHZ AU PONT 716 C		
à + 20°C		
Cellule active $\gamma = 2,16$ P.F.		
	$\epsilon_0$ avant notre étude	$\epsilon_0$ après notre étude
Hexanol 100 %/o	12,95	13,00
" 90 %/o	11,04	11,12
" 80 %/o	9,17	9,26
" 70 %/o	7,51	7,50
" 60 %/o	5,86	5,83
" 50 %/o	4,38	4,41
" 40 %/o	3,34	3,36
" 30 %/o	2,90	2,87
" 20 %/o	3,00	3,03
" 10 %/o	2,20	2,18

T A B L E A U X

#### IV. Résultats expérimentaux

##### A. Essai d'interprétation des résultats expérimentaux

1. Pour les solutions de 100 % à 50 % d'hexanol dans l'octane, la variation de la fréquence critique  $F_c$  est négligeable devant le coefficient de viscosité  $\eta$ . Ces résultats sont en contradiction avec ceux que prévoit la théorie de Debye.

En effet, les hypothèses de Debye conduisent aux équations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} F_c &= \frac{1}{2 \pi \tau} \\ \tau &= \frac{4 \pi \eta a^3}{k T} \end{aligned} \right\}$$

$\tau$  : temps de relaxation des dipôles,  
 $a$  : rayon de la molécule,  
 $k$  : constante de Boltzmann,  
 $T$  : température absolue.

Nous en déduisons la relation qui existe entre la fréquence critique  $F_c$  et le coefficient de viscosité  $\eta$  :

$$F_c = \frac{k T}{8 \pi^2 \eta a^3}$$

qui montre que la fréquence critique augmente avec la température et avec la dilution (puisque la viscosité diminue avec la concentration). Nos résultats montrent bien que  $F_c$  croît dans le même sens que la température (Graphiques 1 B à 5 B), mais que sa variation est très faible devant celle de  $\eta$ .

Les résultats obtenus aux températures de  $-50^\circ\text{C}$  à  $+25^\circ\text{C}$  montrent, de plus, que l'énergie d'activation est constante pour ces concentrations.

2. Pour ces solutions, la dispersion augmente lorsque la température diminue (Tableaux 1 A à 5 A, 1 A<sub>0</sub> à 5 A<sub>0</sub>) et d'autre part, en accord avec la théorie de Debye, pour la même solution, la fréquence critique  $F_c$  est une fonction croissante de la température (Graphiques 1 A à 5 A).

3. Il apparaît, à partir de la solution à 70 % d'hexanol dans l'octane, une dissymétrie des courbes  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  (Graphiques 4 A à 9 A). Ce caractère nécessite, pour son étude complète, des mesures de viscosité entre 0,5 et 5 centipoises et des mesures au-delà de 1.000 MHz.



Hexanol pur 0°C			Hexanol pur + 25°C			80 %/o Hexanol dans Octane 0°C			90 %/o Hexanol dans Octane + 25°C		
F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$
1	14,97	0,49	0,5	13		3	13,65	0,54	7	11,05	0,25
3	15,03	0,61	5	12,90	0,29	7	13,50	1,53	10	10,93	0,45
10	14,75	2,29	7	12,82	0,39	10	13,20	1,83	16	11,02	0,70
16	13,92	3,10	10	12,85	0,52	16	12,80	2,68	33	10,74	1,41
24	13,40	4,02	16	12,80	0,81	24	11,91	3,65	48	10,41	1,77
33	11,70	5,13	33	12,42	1,64	33	10,43	4,46	138	8,57	3,54
48	9,52	5,65	48	11,92	2,35	48	8,57	4,94	500	3,80	2,50
138	4,93	3,75	138	9,33	4,45	138	4,48	3,50	1.000	3,45	1,93
500	3,23	1,55	500	3,70	2,80	500	3,15	1,30			
1.000	3,32	1,15	1.000	3,65	2,28	1.000	3,19	1,00			

TABLEAU 1 Ao

TABLEAU 1 A

TABLEAU 2 Ao

Tableau 2 A

80 %/o Hexanol dans Octane 0°C			80 %/o Hexanol dans Octane + 25°C			70 %/o Hexanol dans Octane 0°C			70 %/o Hexanol dans Octane + 25°C		
F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$
1	11,42	0,35	5	9,30	0,15	1	9,79	0,22	7	7,68	0,18
7	11,43	1,05	7	9,25	0,19	3	9,70	0,32	10	7,61	0,22
10	11,20	1,49	10	9,33	0,29	16	9,28	1,63	16	7,65	0,35
16	10,95	2,42	24	9,20	0,69	24	9	2,17	24	7,75	0,50
24	10,05	2,99	33	9,09	0,98	33	8,25	2,65	33	7,55	0,70
33	9,05	3,69	48	8,70	1,39	48	7,09	3	48	7,60	1,02
48	7,35	3,90	138	6,40	3,40	138	4,02	2,31	138	5,70	2,40
138	4,15	2,85	500	3,50	2,00	500	2,81	0,90	500	3,50	1,74
500	3,10	1,10	1.000	3,23	1,65	1.000	2,33	0,70	1.000	3,02	1,10
1.000	2,95	0,82									

TABLEAU 3 Ao

TABLEAU 3 A

TABLEAU 4 Ao

TABLEAU 4 A



60 % Hexanol dans Octane 0°C			60 % Hexanol dans Octane + 25°C			50 % Hexanol dans Octane 0°C			50 % Hexanol dans Octane + 25°C		
F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$
3	7,55	0,19	7	5,90	0,90	3	5,49	0,10			
7	7,47	0,50	10	5,87	0,14	10	5,46	0,35	10	4,44	0,04
10	7,36	0,71	16	5,90	0,20	16	5,37	0,54	16	4,39	0,08
16	7,22	1,03	24	5,79	0,31	24	5,20	0,70	24	4,39	0,12
24	6,87	1,44	33	5,83	0,41	33	5,01	0,95	33	4,40	0,16
33	6,44	1,80	138	4,97	1,46	48	4,70	1,10	48	4,28	0,29
48	5,65	2,14	500	2,70	0,58	138	3,27	1,09	138	4,00	0,78
138	3,33	1,69	1.000	2,93	0,82	500	2,71	0,57	500	3,13	0,85
500	2,79	0,73				1.000	2,59	0,37	1.000	2,74	0,57
1.000	2,65	0,46									

TABLEAU 5 Ao

TABLEAU 5 A

TABLEAU 6 Ao

TABLEAU 6 A

40 % Hexanol dans Octane 0°C			40 % Hexanol dans Octane + 25°C			30 % Hexanol dans Octane 0°C			30 % Hexanol dans Octane + 25°C		
F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$
3	4,01	0,04				1	2,85	0,018	0,1	2,80	
10	3,99	0,14	10	3,39	0,02	10	2,85	0,026	138	2,65	0,11
16	3,95	0,21	33	3,40	0,05	24	2,82	0,07	500	2,55	0,21
24	3,83	0,32	138	3,24	0,35	48	2,79	0,16	1.000	2,45	0,25
33	3,80	0,41	500	2,79	0,46	138	2,60	0,24			
48	3,58	0,53	1.000	2,59	0,36	500	2,41	0,21			
138	2,97	0,63				1.000	2,36	0,21			
500	2,56	0,36									
1.000	2,47	0,26									

TABLEAU 7 Ao

TABLEAU 7 A

TABLEAU 8 Ao

TABLEAU 8 A



20 % Hexanol dans Octane 0°C			20 % Hexanol dans Octane + 25°C		
F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$
0,1	2,305	0,000	0,1	2,40	
138	2,28	0,060	138	2,28	0,031
500	2,27	0,095	500	2,29	0,074
1.000	2,24	0,125	1.000	2,26	0,095

TABLEAU 9 Ao

TABLEAU 9 A

10 % Hexanol dans Octane 0°C			10 % Hexanol dans Octane + 25°C		
F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$	F MHZ	$\epsilon'$	$\epsilon''$
0,1	2,13		0,1	2,18	
138	2,10	0,0127	138	2,09	0,009
500	2,07	0,023	500	2,09	0,017
1.000	2,09	0,059	1.000	2,07	0,057

TABLEAU 10 Ao

TABLEAU 10 A



Graphique: 1A

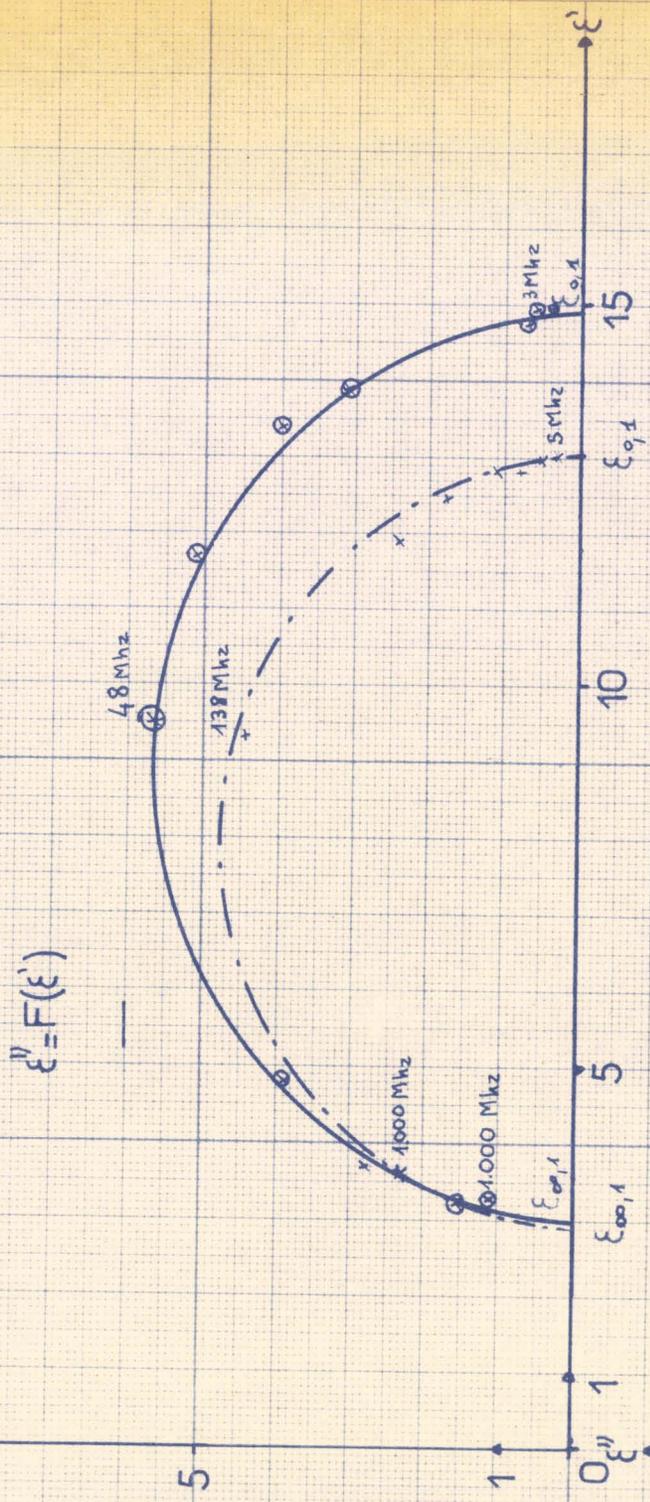
Hexanol pur.

— 0°C

$\epsilon_{0,1} = 14,9$   
 $\epsilon_{\infty,1} = 3$

- - - +25°C

$\epsilon_{0,1} = 13$   
 $\epsilon_{\infty,1} = 29$



$\epsilon'' = F(\xi')$

Graphique: 2A

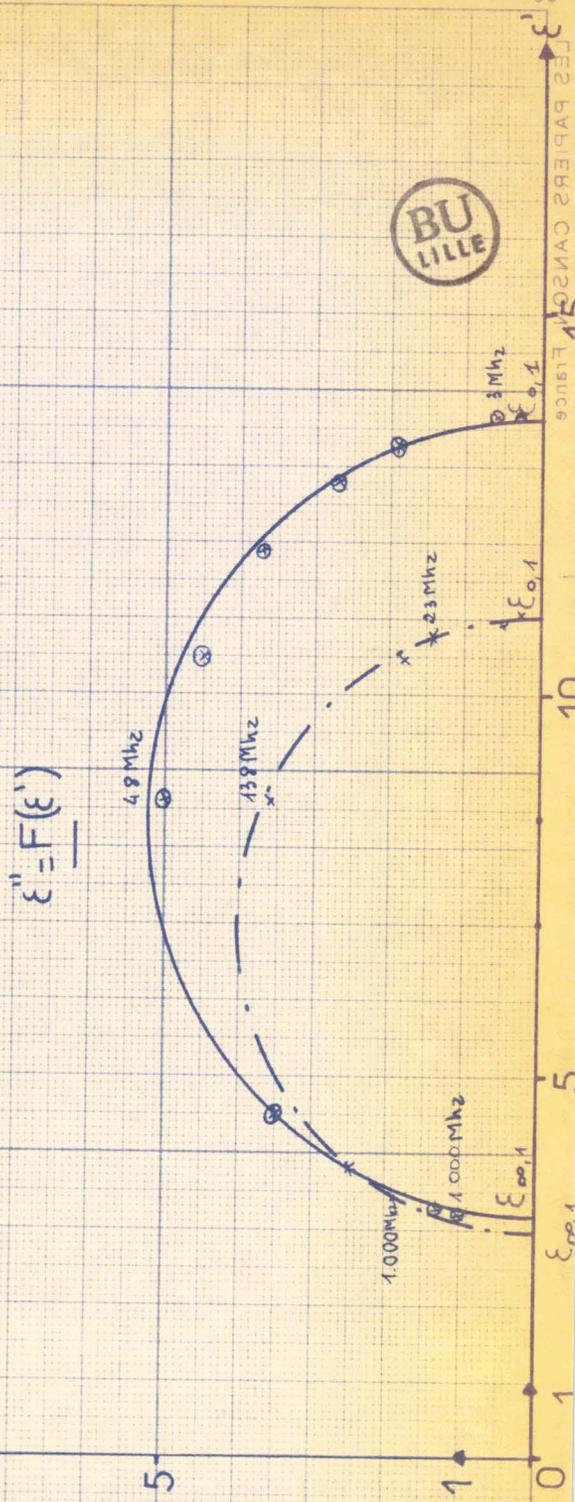
90% d'hexanol dans l'octane.

— 0°C

$\epsilon_{0,1} = 13,6$   
 $\epsilon_{\infty,1} = 3,2$

- - - +25°C

$\epsilon_{0,1} = 11$   
 $\epsilon_{\infty,1} = 3$



$\epsilon'' = F(\xi')$

Graphique: 3A

0°C

$\epsilon_{0,1} = 11,45$

$\epsilon_{\infty,1} = 2,9$

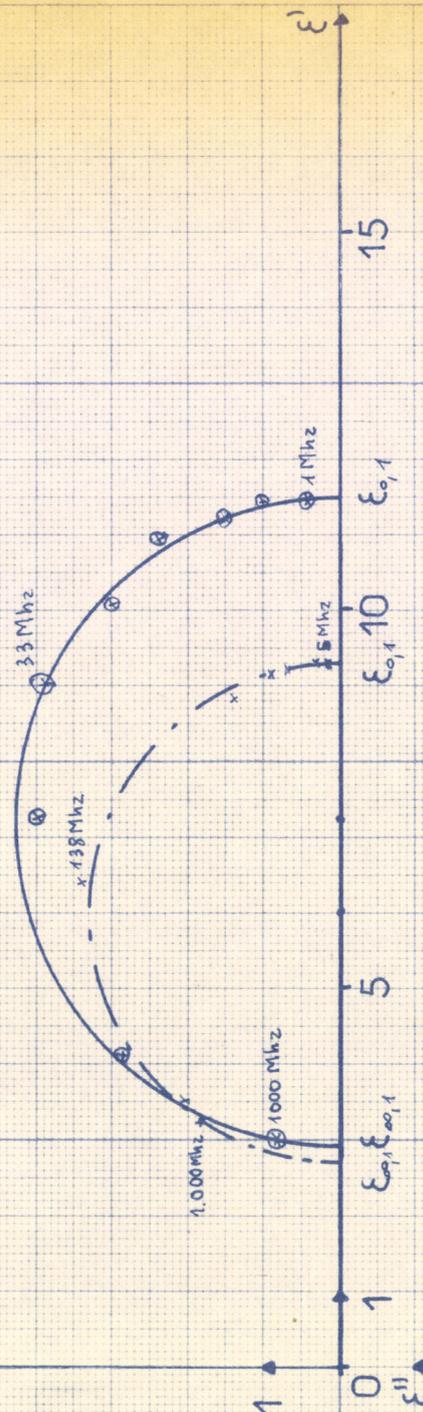
+ 25°C

$\epsilon_{0,1} = 9,2$

$\epsilon_{\infty,1} = 2,7$

80% d'hexanol dans l'octane.

$\epsilon'' = F(\epsilon')$



Graphique: 4A

0°C

$\epsilon_{0,1} = 9,8$

$\epsilon_{\infty,1} = 3,8$

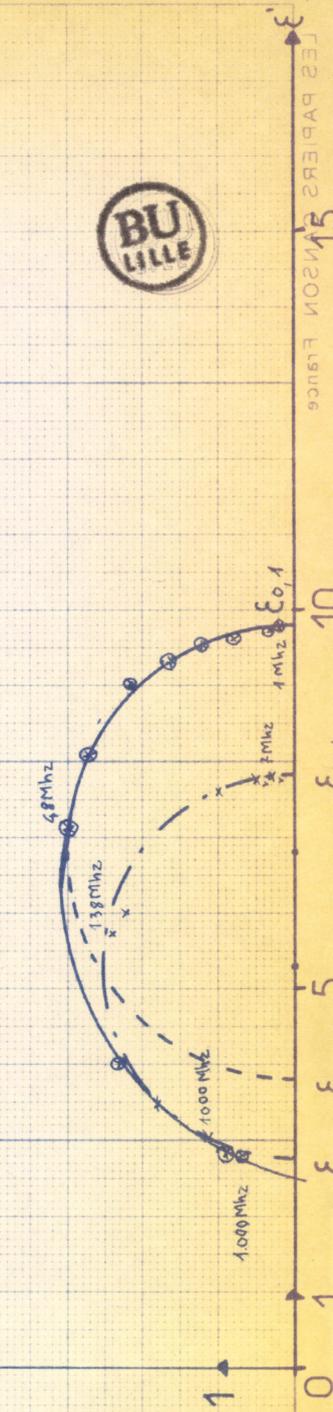
+ 25°C

$\epsilon_{0,1} = 8,8$

$\epsilon_{\infty,1} = 2,8$

70% d'hexanol dans l'octane.

$\epsilon'' = F(\epsilon')$



Graphique: 5A.

— 0°C

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{0,1} &= 7,5 \\ \epsilon_{\infty,1} &= 3,2 \end{aligned} \right\}$$

- - - 25°C

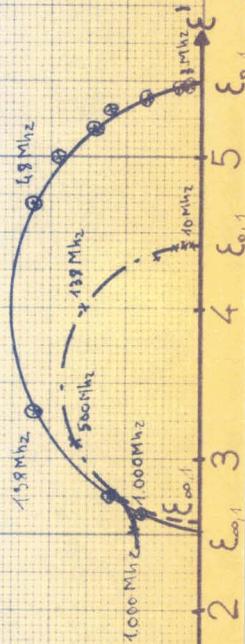
$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{0,1} &= 5,9 \\ \epsilon_{\infty,1} &= 2,8 \end{aligned} \right\}$$

Graphique: 6A.

50% d'hexanol dans l'octane.

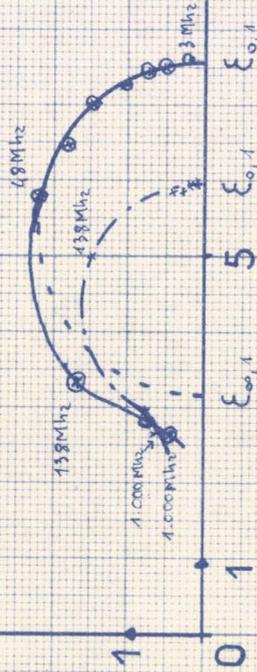
$$\left. \begin{aligned} -0^\circ\text{C} \quad \left\{ \begin{aligned} \epsilon_{0,1} &= 5,5 \\ \epsilon_{\infty,1} &= 2,5 \end{aligned} \right. \\ \dots\dots +25^\circ\text{C} \quad \left\{ \begin{aligned} \epsilon_{0,1} &= 4,4 \\ \epsilon_{\infty,1} &= 2,6 \end{aligned} \right. \end{aligned} \right\}$$

$f_{c1} = 450\text{MHz}$



60% d'hexanol dans l'octane.

$\epsilon'' = F(\epsilon')$

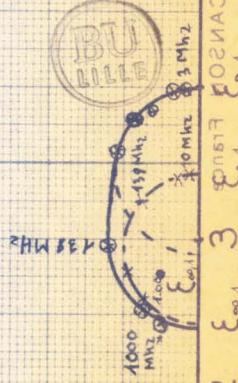


Graphique: 7A.

40% d'hexanol dans l'octane.

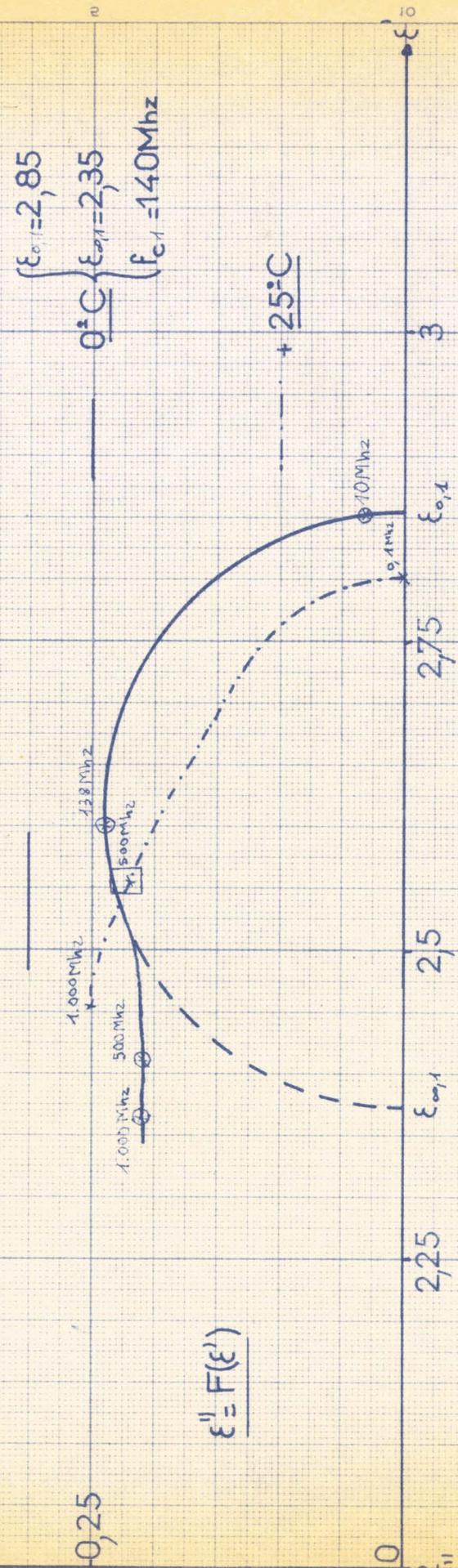
$$\left. \begin{aligned} -0^\circ\text{C} \quad \left\{ \begin{aligned} \epsilon_{0,1} &= 4 \\ \epsilon_{\infty,1} &= 2,9 \end{aligned} \right. \\ \dots\dots +25^\circ\text{C} \quad \left\{ \begin{aligned} \epsilon_{0,1} &= 3,4 \\ \epsilon_{\infty,1} &= 2,45 \end{aligned} \right. \end{aligned} \right\}$$

$f_{c1} = 465\text{MHz}$



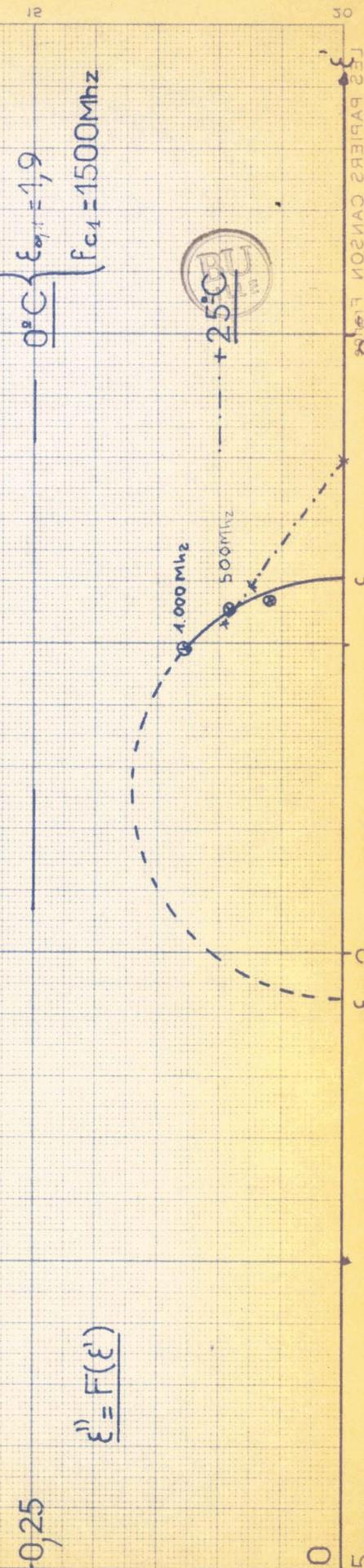
Graphique : 8A.

30% d'hexanol dans l'octane



Graphique : 9A

20% d'hexanol dans l'octane



Graphiques: 1B.

$$\epsilon' = \rho \left( \frac{\epsilon''}{F} \text{ Mhz.} \right)$$

$\epsilon'$

15

15

10

10

5

5

1

1

1

1

5

5

1

1

1

10

5

5

1

1

$\epsilon''/F \cdot 10^2$

LES PAPIERS CAISON FRANCE



HEXANOL PUR.

0°C

$F_{c,1} = 55 \pm 1 \text{ Mhz.}$

+25°C

$F_{c,1} = 165 \pm 6 \text{ Mhz.}$

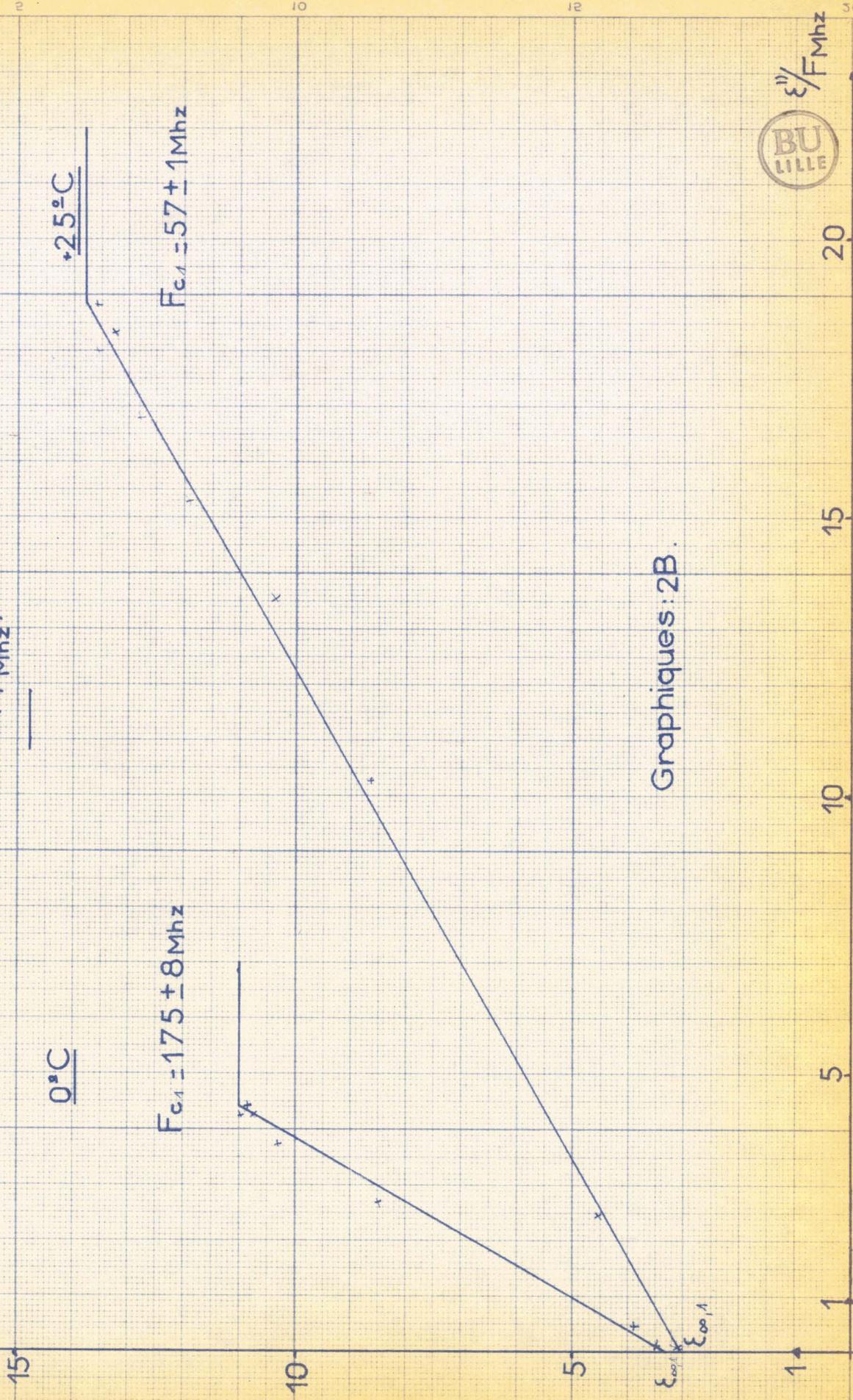
$\epsilon_{0,1}$

$\epsilon_{\infty,1}$

$\epsilon_{\infty,1}$

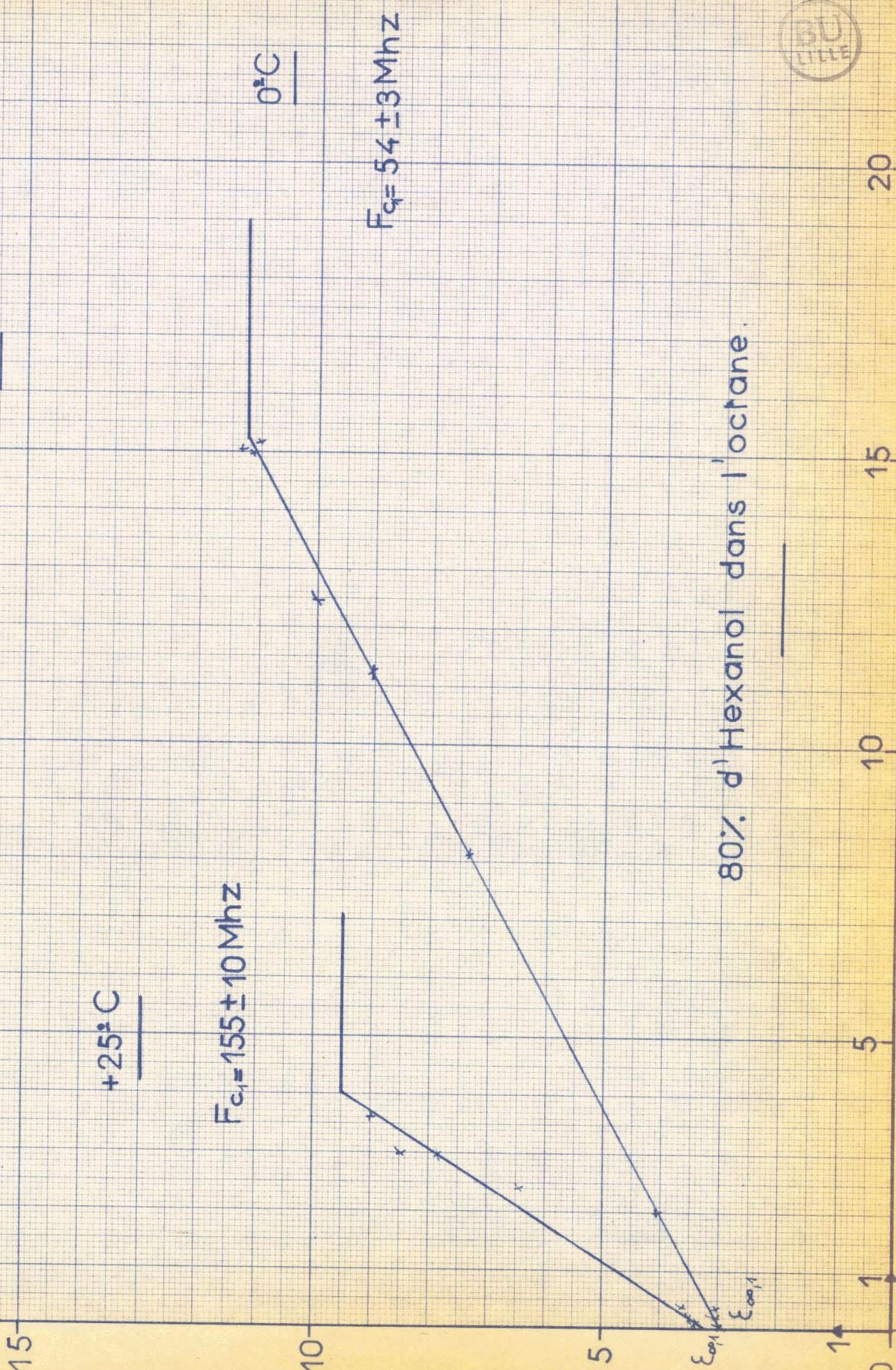
90% d'Hexanol dans l'octane.

$$\epsilon' = \varphi(\epsilon''/F_{\text{Mhz}})$$



# Graphiques 3B

$$\epsilon' = \mathcal{P}\left(\frac{\epsilon''}{F}\right)$$



$\frac{\epsilon''}{F_{\text{MHz}}}$

20

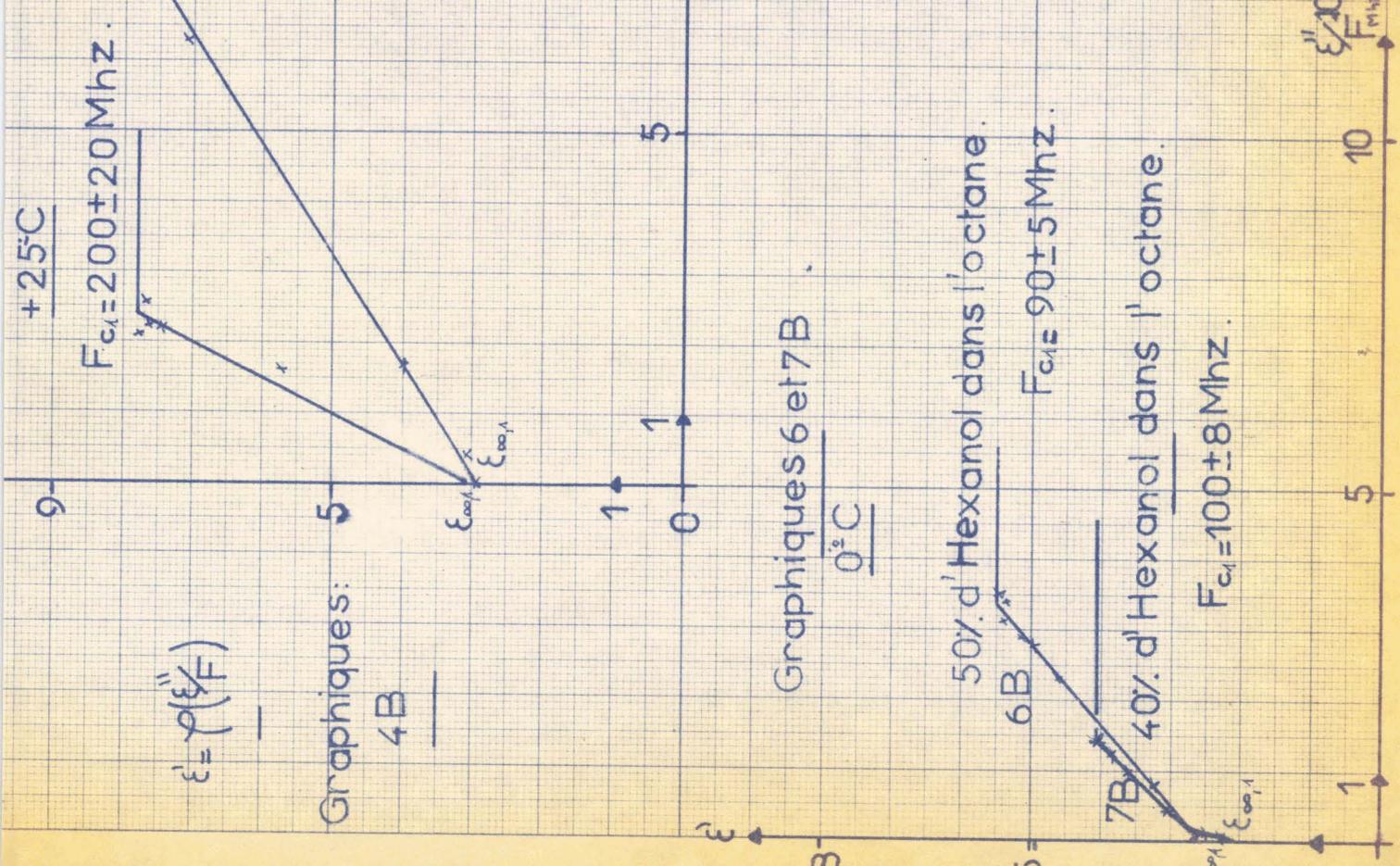
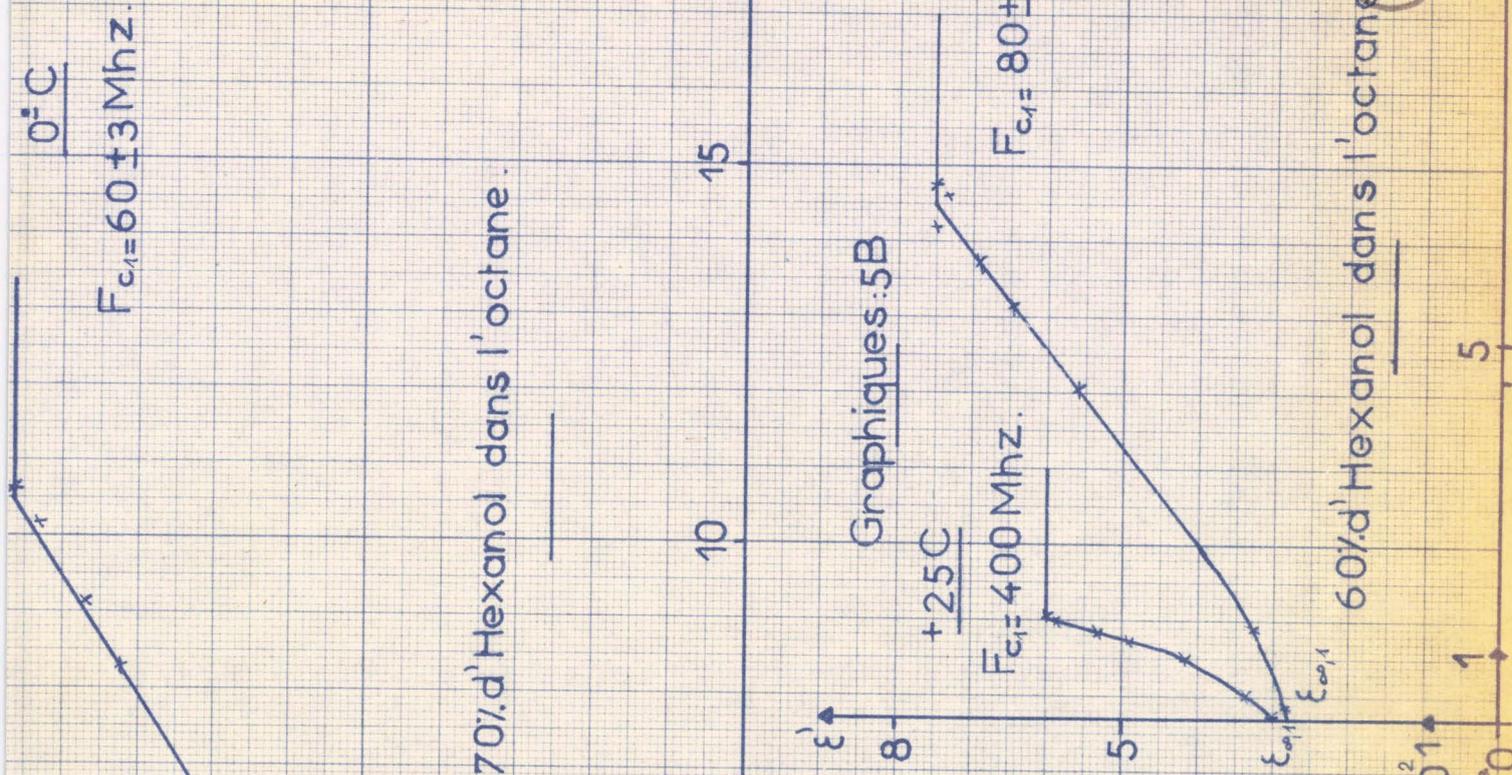
15

10

5

1

0



4. Un autre phénomène nouveau, en contradiction avec la théorie classique, est mis en évidence ; c'est la variation anormale de l'amplitude des domaines d'absorption pour les solutions à 30 % d'hexanol dans l'octane et pour les concentrations inférieures (Tableaux 8 A à 10 A, 8 A<sub>0</sub> à 10 A<sub>0</sub>).

Il semblerait que l'amplitude des domaines H.F. augmente brusquement à partir de + 25°, alors qu'elle diminue régulièrement pour les autres solutions (comme le prévoit la théorie de Debye) lorsque la température augmente.

Cette variation est d'autant plus inattendue que l'étude, aux températures de -50°C à 0°C de la solution à 30 % d'hexanol dans l'octane, met en évidence - comme pour les solutions à concentration plus grande - une diminution de l'amplitude du domaine H.F. lorsque la température augmente (Graphique 11).

Les courbes  $\epsilon_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (Graphique 11) montrent que cette brusque variation de domaine semble s'accroître pour les concentrations inférieures à 30 % :

MESURES AU PONT 716 C de $\epsilon_0$			
(F = 100 KHZ)			
Température	30 % Hexanol dans Octane	20 % Hexanol dans Octane	10 % Hexanol dans Octane
- 50°C	3,78	2,52	2,16
- 25°C	3,36	2,40	2,14
0°C	2,97	2,30	2,13
+ 25°C	2,87	2,40	2,18

T A B L E A U X I

- Pour les concentrations de l'ordre de 20 % d'hexanol dans l'octane, il semblerait qu'elle ait lieu pour la température zéro degré centésimal.

- Pour celles inférieures à 10 %, l'amplitude du domaine H.F. paraît augmenter à partir de - 25°C vers les températures supérieures. Cette constatation restera néanmoins incertaine tant que la précision des mesures sur  $\epsilon_0$  et sur  $\epsilon^*$  ne sera pas améliorée (de 1/100 à 1/1000) car les variations observées sont faibles (Tableau 11).

Graphique: 11

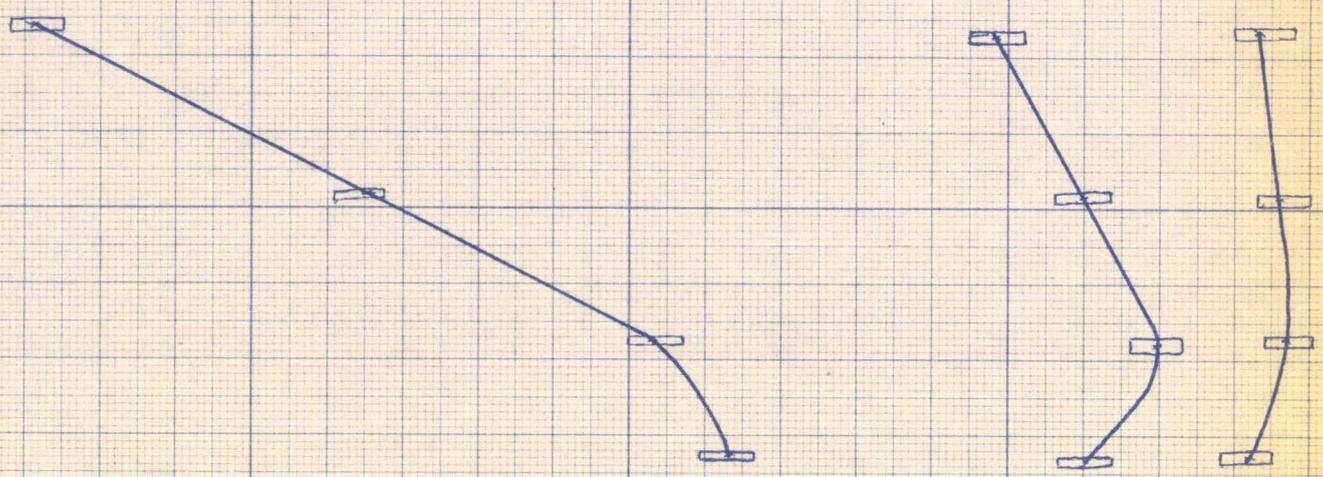
$$\epsilon_o = F\left(\frac{1}{T}\right)$$

PONT 716C

30% d'hexanol dans l'octane .

20% d'hexanol dans l'octane

10% d'hexanol dans l'octane .



Ce phénomène remarquable montre donc l'intérêt d'une étude approfondie dans une très large bande de fréquences et une grande variation de température avec des méthodes de mesure très sensibles et précises pour les faibles concentrations d'hexanol.

Les méthodes de résonance peuvent satisfaire ces exigences.

5. La variation de la fréquence critique, pour les solutions dont la concentration varie entre 50 % et 10 % d'hexanol dans l'octane, montre que l'énergie d'activation des dipôles reste constante aux basses températures et qu'il y a une dépolariation vers les hautes températures.

6. La courbe  $\epsilon_0 = f(\text{titre})$  permet de remarquer l'existence d'un palier à partir d'une concentration de 20 % d'hexanol (Graphiques 12 et 13) : pour  $C < 30 \%$ ,  $\epsilon_0$  varie peu.

7. Il semblerait qu'il y ait un effet de solvant aux faibles concentrations.

8. Il se révèle un autre fait remarquable : l'importance du second domaine augmenterait aux dépens du premier, lorsque la concentration décroît.

## B. Conclusion

Les résultats expérimentaux obtenus nous permettent de préciser :

a. La théorie de Debye ne peut être et n'est effectivement vérifiée que pour les composés dont les propriétés sont compatibles avec les conditions simplificatrices qu'elle prévoit, dans le but de rendre possible l'établissement de relations mathématiques entre les grandeurs en présence (fréquence critique  $F_c$ , temps de relaxation des dipôles ( $\tau$ )), l'hypothèse d'une rotation moléculaire simple ne permet d'expliquer l'allure du spectre hertzien que qualitativement.

b. Par contre, comme il a été montré récemment (Thèse Moriamez) nos résultats font apparaître la complexité des spectres hertziens obtenus quand on mesure les variations de la permittivité en fonction de la fréquence dans le cas de solutions d'alcools dans un solvant non polaire.

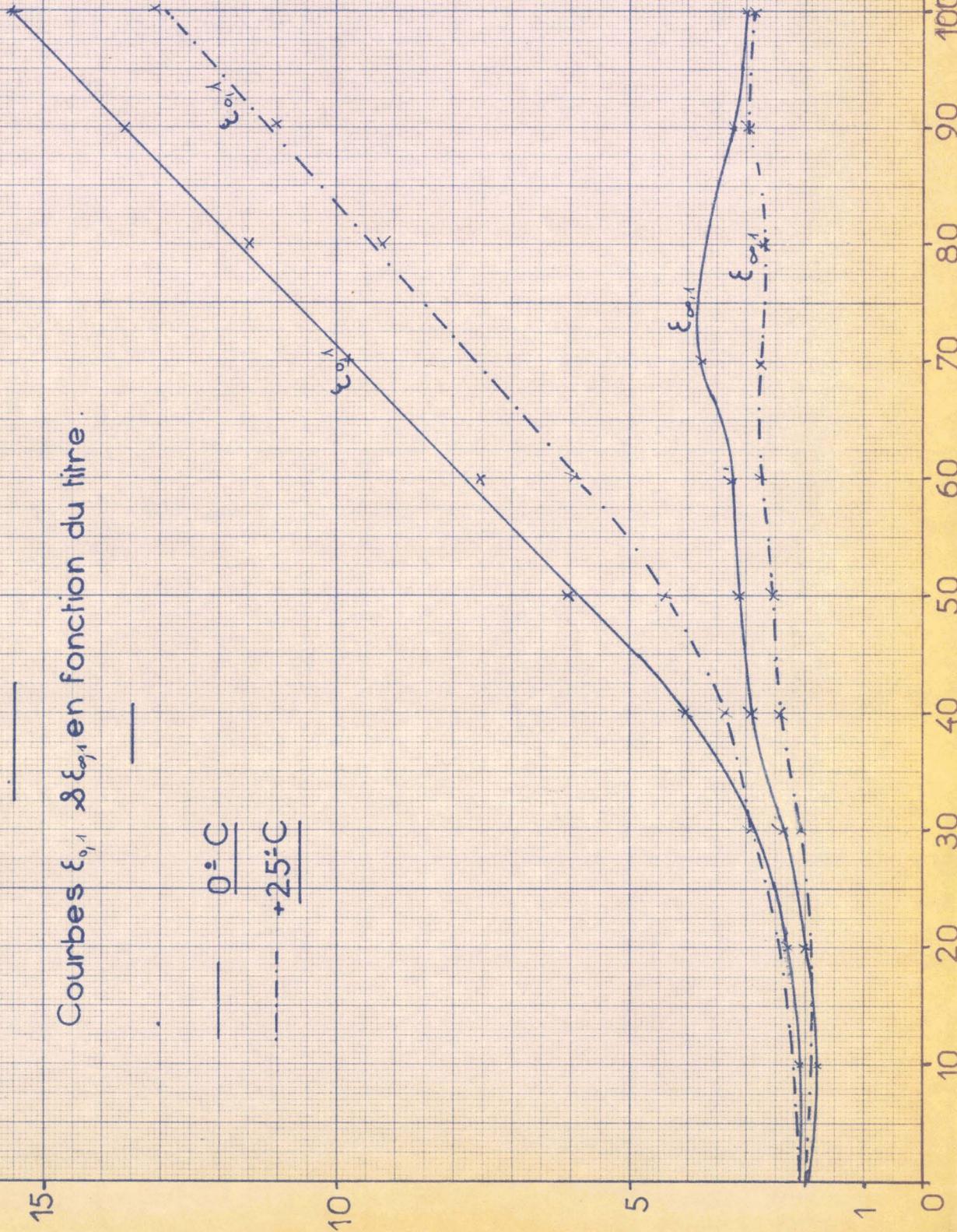
c. Pour interpréter ces variations de  $\epsilon^*$ , il faut tenir compte de la structure particulière des liquides étudiés : ceux-ci sont "associés" par liaisons Hydrogène. La mesure de la permittivité permet de préciser le rôle de la liaison Hydrogène (si importante, par ailleurs, en Chimie et encore plus en Biologie), quand on fait varier la fréquence, la température et la concentration des dipôles.

Graphique: 12

Solutions d'hexanol dans l'octane.

Courbes  $\epsilon_{0,1}$  &  $\epsilon_{0,1}$  en fonction du titre.

— 0°C  
- - - +25°C



Dans le cas particulier de l'hexanol dans l'octane, ce n'est qu'en considérant toute la cinétique chimique assimilant le phénomène de relaxation dipolaire à une réaction d'association et de désassociation à l'équilibre, que l'on peut expliquer les rotations gênées des dipôles de l'octanol : l'hypothèse plus ancienne d'une rotation moléculaire simple ne permet, en effet, que d'expliquer qualitativement l'allure du spectre hertzien.

Une analyse convenable de ce dernier permet, maintenant, de préciser l'ordre de grandeur du nombre de dipôles associés, la durée moyenne de leur association, l'énergie de cette "liaison" (\*).

L'intérêt de la dilution est alors visible : par variation de la concentration (ou de la température), nous pouvons changer les conditions de l'équilibre (association-désassociation) et tenter d'en préciser les lois suivant le dipôle et le milieu qui l'entourent (effet de solvant).

Remarquons, cependant, que ces renseignements d'ordre moléculaire ne sont obtenus que si l'étude de la permittivité est effectuée dans un large intervalle de température et surtout de fréquence.

\*  
\*  
\*

---

(\*) Comparaison entre "Glycols et Alcools", aimablement communiqués par Madame Cl. Moriametz-Boullet, Thèse en cours de rédaction.

B I B L I O G R A P H I E

---

- (1) A. LEBRUN Thèse 1953, Lille.
- (1) A. LEBRUN Arch. des Sc. 9 fasc. spec, p.10, 1956.  
Arch. des Sc.11 fasc. spec, p. 8-21, 1958.
- (2) DEBYE Polar molecules.
- (3) FROHLICH Theory of dielectrics.
- (4) SMYTH C.P. Molecule structure.
- (5) COLE K.S. J. of Chemical Physic, 9, 1941, p. 341.
- (6) COLE R.H. J. of Chemical Physic,23, 1955, p. 493.
- (7) MORIAMEZ Thèse 1959, Lille.  
Arch. des Sc., 11 fasc., p. 90-95, 1958.
- (8) HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS
- (9) ROUBINE Cours de E.S.E. (Théorie des lignes).
- (10) ERRERA Polarisation diélectrique.
- (11) WEMELLE R. Thèse 1959, Lille.
- (12) CHARBONNIER R. Bulletin R.G.E., Mars 1958.
- (13) MAILLY J.C. D.E.S. Lille, 1958.
- (14) JOURNEL G. D.E.S. Lille, 1958.
- (15) PEEK F.W. Phénomènes diélectriques, p. 11-13.
- (16) ABADIE Bulletin R.G.E., Mars 1958.
- (17) Mme MORIAMEZ Arch. des Soc., 11 fasc. spec, p. 77-81,  
1958.

## RESUME

---

Nous avons contribué à l'étude des propriétés diélectriques de liquides "associés" par liaisons hydrogène en déterminant les spectres hertziens de solutions d'hexanol dans un solvant non polaire : l'octane.

Dans la première partie, nous avons comparé diverses méthodes de mesure de  $\epsilon^*$  et mis au point un nouveau comparateur d'impédances à cellule de hauteur variable.

### A. Mesures d'impédances aux "Ponts"

#### 1. Pont Général Radio 716 C

Nous avons étalonné ce pont de Schéring et déterminé que, dans la bande de fréquences 100 HZ - 500 KHZ, nous pouvons obtenir une erreur maximum de 1 % sur chacun des termes de la permittivité complexe.

#### 2. Pont $I_0 R_0$ 11

Dans la gamme de fréquences utilisée (1 à 50 MHz), la notion d'impédance localisée perd sa valeur dès que nous dépassons quelques mégahertz pour les valeurs de forte impédance. C'est pourquoi nous avons réalisé l'étalonnage en conductance et en capacité avec différents dipôles constitués de "cellules" remplies de liquides de constante diélectrique connue et préalablement étalonnés au pont de Schering.

#### 3. Pont Wayne-Kerr (10 à 200 MHz)

L'admittance est mesurée dans le plan de la face supérieure de la plaque du pont.

Pour relier les cellules de mesure au pont, nous devons "adapter" les impédances caractéristiques de la cellule ( $Z_c = 50 \Omega$ ) et celle de sortie du pont ( $Z_c = 16 \Omega$ ) à l'aide d'un raccord cône.

Notre étude nous a permis de conclure que les variations des éléments parasites, introduites par le raccord, ne sont, à notre avis, liées à aucune relation simple et que ce pont ne nous permet d'obtenir des résultats qu'avec une précision de l'ordre de 10 ‰.

#### 4. Réalisation d'un comparateur d'impédances

Nous avons transformé l'admittance-mètre 1602 B en un comparateur d'impédances qui permettra des mesures plus sensibles et plus précises de 100 à 1.500 MHz pour l'étude des solutions peu concentrées à faibles pertes diélectriques et d'obtenir un tracé hertzien plus rapide.

Nous avons réalisé deux types de cellules : l'une de longueur fixe et l'autre, variable, qui constitue l'impédance étalon.

Dans le cas où l'impédance étalon est une capacité cylindrique variable, le comparateur est utilisable pour des fréquences comprises entre 100 et 900 MHz, avec une précision de 0,5 à 3 ‰ pour la détermination de  $\xi'$ .

Quand l'impédance étalon est un tronçon de ligne coaxiale terminé par une "impédance capacitive de longueur variable", nous pouvons effectuer des mesures absolues et relatives avec une grande précision.

La mise en équation conduit aux relations :

$$\operatorname{tg} \beta h = B \operatorname{tg} \beta h_0 B \quad (1)$$

$$A = \frac{\pi \Delta x}{\lambda} \cdot \frac{1}{(\beta h_0 B + \operatorname{tg} \beta h_0 B) \cos^2 \beta h} \quad (2)$$

avec  $\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $h_0 = 25 \text{ mm}$ ,  $h$  est la hauteur totale du tronçon de ligne,

$$\text{et } A + j B = \sqrt{-\xi' + j \xi''}$$

La première relation nous a conduit à construire un abaque qui donne directement  $\xi'' = B^2$  connaissant la fréquence et la valeur de la division micrométrique.

Après avoir étalonné le comparateur, nous avons effectué des mesures relatives de  $\xi''$  entre 150 et 1.500 MHz avec une précision de l'ordre de 0,5 à 1 ‰. Les mesures absolues semblent satisfaisantes lorsque nous tenons compte de tous les facteurs correctifs (la précision de la mesure de  $\xi''$  varie de 2,5 ‰ à 3 ‰).

#### B. Mesures d'admittances en lignes résonnantes coaxiales

Nous avons utilisé les lignes coaxiales  $L_{12}$ ,  $L_{15}$ ,  $L_{17}$  respectivement aux fréquences 138, 500 et 1.000 MHz pour la détermination de la permittivité relative  $\epsilon^*$  de diélectriques liquides par rapport à  $\epsilon^*$  de liquides utilisés comme étalons secondaires (benzène, toluène, ...).

Nous avons déterminé la loi de détection des différents cristaux utilisés.

Dans la seconde partie, nous avons étudié la permittivité de l'hexanol pur et de ses solutions dans l'octane entre 0,1 et 1.000 MHz aux températures 0° et + 25°C.

Les résultats, présentés sous la forme  $\epsilon'' = F(\epsilon')$  et  $\epsilon' = \varphi\left(\frac{\epsilon''}{F}\right)$  ont été discutés et interprétés.

Nous avons mis en évidence :

- un premier domaine qui obéit aux équations du type Debye et dont nous avons déterminé les éléments fondamentaux pour chaque solution d'hexanol dans l'octane ( $\epsilon_{0,1}$ ,  $\epsilon_{\infty,1}$ ,  $Fc_1$ ).

- des phénomènes en contradiction avec ceux que prévoit la théorie de Debye (variation de la fréquence critique très faible devant celle du coefficient de viscosité ; variation anormale de l'amplitude des domaines d'absorption pour les solutions à 30 % d'hexanol dans l'octane et pour les concentrations inférieures...).

\*  
\*\*



PROPOSITIONS  
DONNEES PAR LA FACULTE

---

"RESONANCE DANS LES CHAMPS MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES CROISES"

---