

50.376

1960

7

50376

1960

7

Claude MORIAMEZ
(née BOULLET)

Sur les spectres Hertzien d'orientation
de Polyols : Glycols
(de C₂ à C₇)

THÈSE. Sc. Phys. Lille. 1960
(28 novembre 1960)



Maîtres de conférences:

MM. BOUISSET, Maître de Conférences de Physiologie animale
CERF, Maître de Conférences de Mathématiques
Mlle CHAMFY, Maître de Conférences de Mathématiques
MM. GONTIER, Maître de Conférences de Mécanique des Fluides
GUILBERT, Maître de Conférences de Physique
LACOMBE, Maître de Conférences de Mathématiques
Mlle LENOBLE, Maître de Conférences de Physique
MM. LINDER, Maître de Conférences de Botanique
LUCQUIN, Maître de Conférences de Chimie minérale
LURCAT, Maître de Conférences de Physique
MARION, Maître de Conférences de Chimie
MAUREL, Maître de Conférences de Chimie
POLVECHE, Maître de Conférences de Géologie
SCHAELEL, Maître de Conférences de Zoologie
VIVIER, Maître de Conférences de Zoologie
WERTHEIMER, Maître de Conférences de Physique.

Secrétaire de la Faculté

Mme BOUCHEZ.

Doyen Honoraire : M. PRUVOST

Professeurs honoraires : MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELLON, CHAUDRON, CORDONNIER, DECARRIERE, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Professeurs :

MM. LEFEBVRE, Doyen et Professeur de Chimie Appliquée et Chimie de la Houille
ROUELLE, Assesseur, Professeur de Physique et Electricité Industrielles
BONNEMAN-BEMIA, Professeur de Chimie et Physico-Chimie Industrielles
BONTE, Professeur de Géologie appliquée
CORSIN, Professeur de Paléobotanique
DECUYPER, Professeur de Mathématiques
DEFRETIN, Professeur de Zoologie
M. DEHEUVELS, Professeur d'Analyse Supérieure et Calcul des Probabilités
DEHORS, Professeur de Physique Industrielle
DELATTRE, Professeur de Géologie
Mlle DELWAULLE, Professeur de Chimie Minérale
MM. DESCOMBES, Professeur de Calcul différentiel et intégral
DURCHON, Professeur de Zoologie
GABILLARD, Professeur de Radioélectricité et Electronique
J. GERMAIN, Professeur de Chimie générale et Chimie organique
GLACET, Professeur de Chimie
HEIM de BALSAC, Professeur de Zoologie
HOCQUETTE, Professeur de Botanique générale et appliquée
KAMPE de FERIET, Mécanique des Fluides
KOURGANOFF, Professeur d'Astronomie
LEBEGUE, Professeur de Botanique
MARTINOT-LAGARDE, Professeur de Mécanique des Fluides
PARREAU, Professeur de Mathématiques
POITOU, Professeur d'Algèbre Supérieure
ROIG, Professeur de Physique générale
ROSEAU, Professeur de Mécanique rationnelle et expérimentale
WATERLOT, Professeur de Géologie houillère

Professeurs sans chaire :

MM. HEUBEL, Professeur de Chimie
LEBRUN, Professeur de Radioélectricité et Electronique
Mlle MARQUET, Professeur de Mathématiques
MM. MONTREUIL, Professeur de Chimie Biologique
PEREZ, Professeur de Physique
SAVARD, Professeur de Chimie Générale
TILLIEU, Professeur de Physique
TRIDOT, Professeur de Chimie appliquée

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

Monsieur le Professeur R. ARNOULT nous a proposé ce sujet de recherches, a dirigé notre travail et a bien voulu en suivre l'évolution après son départ de Lille : qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre sincère et respectueuse gratitude.

Nous exprimons également notre vive reconnaissance à Monsieur le Professeur R. GABILLARD, actuel Directeur de ce Laboratoire, pour l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail et pour les utiles conseils qu'il nous a donnés.

Nous remercions Monsieur G. GOUDET, notre Parrain au Centre National de la Recherche Scientifique, de la bienveillance qu'il a manifestée à notre égard.

Nous avons profité des efforts incessants déployés par Monsieur le Professeur A. LEBRUN, pour améliorer les techniques de mesure existant au Laboratoire : nous lui exprimons notre profonde reconnaissance.

Nous tenons à remercier MM. A. RISBOURG et E. CONSTANT qui ont bien voulu nous faire profiter de leur expérience sur la technique des mesures en ondes centimétriques.

Nous témoignons enfin notre gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique qui, en nous octroyant une allocation durant ces dernières années, nous a permis de mener à bien cette étude.

S O M M A I R E

Introduction

Première partie : Historique

Recherches récentes sur la structure des glycols

Deuxième partie : I Méthodes de mesure de ϵ^*

II Mesures d'autres constantes physico-chimiques

III Résultats : mesures diélectriques et
viscosimétriques

Troisième partie : Analyse des résultats

Quatrième partie : Interprétation

I Comparaison des propriétés diélectriques des
composés mono et polyhydriques

II Proposition d'un modèle de structure associée
pour les glycols. Interprétation des propriétés
diélectriques à partir de ce modèle.

RESUME et CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHIE

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

On sait depuis longtemps que le spectre hertzien des alcools n'est pas simple, le domaine de dispersion principal, de type "DEBYE" étant suivi, ~~et~~ à des hautes fréquences, d'une dispersion secondaire de faible amplitude. MM. BAUER et MAGAT et leurs collaborateurs se sont donnés pour tâche d'étudier cette dispersion secondaire, ainsi que la dispersion principale, et d'interpréter les trois régions de dispersion et d'absorption successives mises ainsi en évidence, (la dispersion secondaire pouvant être décomposée en deux "domaines" distincts). L'interprétation des différents mécanismes responsables de ces trois domaines repose sur la structure associée des alcools, phénomènes ayant fait l'objet par d'autres méthodes, de nombreux travaux.

Or, si le comportement diélectrique des alcools est maintenant relativement bien connu, tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique, il n'en est pas de même pour les polyalcools dont le spectre hertzien paraît encore plus complexe : les rares études effectuées sur ce sujet signalent en effet l'aspect particulier présenté par ce spectre, mais n'en donnent aucune interprétation.

Il nous a paru intéressant de compléter ces résultats fragmentaires par l'étude de glycols plus nombreux (dont la plupart n'avaient jamais été étudiés du point de vue diélectrique, à notre connaissance), sur une plus large gamme de température et de fréquence.

Nous avons, au cours de ce travail, par comparaison des propriétés des alcools et des glycols, essayé de dégager et d'interpréter les modifications apportées dans le comportement diélectrique de ces derniers par la présence dans la molécule d'un hydroxyle supplémentaire.

Nous espérons avoir ainsi élargi l'étude des liquides associés par liaisons hydrogène, en plaçant les glycols, à la suite des alcools et de l'eau dans cette classe particulière de liquides organiques.

Première Partie

HISTORIQUE

Les propriétés physiques et chimiques des polyalcools sont connues depuis longtemps, ces composés s'étant révélés, (et se révélant de plus en plus) comme étant d'une grande importance industrielle par leurs propriétés physiques et par les nombreuses synthèses de chimie organique moderne auxquelles ils donnent lieu. Grignard (29) signale les glycols comme des liquides de consistance sirupeuse qui ne cristallisent, en série aliphatique, qu'à partir du sixième terme et présentent la propriété de former des verres aux basses températures. Une monographie récente (30) rassemble toutes les données physico-chimiques connues actuellement sur l'ensemble des polyalcools.

La détermination de la structure des polyalcools par diffraction des rayons X, ou des électrons (ou des neutrons) s'est révélée comme un moyen d'étude efficace de la liaison hydrogène dans ces composés. Plusieurs travaux traitent en effet de ce sujet mais concernent principalement l'état cristallin.

Citons en premier lieu, le travail de Bernal (27) qui, s'appuyant sur de nombreuses études par rayons X ou diffraction de particules, établit trois grandes classes de composés solides et liquides associés par liaison H.

- a) - ceux pour lesquels les liaisons H sont moins importantes qu'une autre catégorie de liaison (hydrates ioniques, argiles minéraux, zéolithes): les liaisons ioniques assurent une forte cohésion dans la molécule elle-même et les molécules d'eau d'hydratation relient, par liaison hydrogène, les feuillets ou les colonnes du système.
- b) - ceux pour lesquels les liaisons H sont prédominantes par rapport aux autres sortes de liaisons (de type Van Der Waals ou de dispersion). Les molécules d'acides aliphatiques sont par exemple, associées par paires, celles d'alcools aliphatiques sont associées en chaînes ...

... polymériques et, entre ces dimères ou ces chaînes, s'exercent des forces de Van Der Waals.

c) - Ceux qui adoptent une configuration tridimensionnelle dans laquelle seules interviennent les liaisons H (composés polyhydriques). On peut faire une distinction dans ce dernier groupe entre les composés présentant un clivage à l'état cristallin (structure en rubans ou feuillets) et ceux pour lesquels l'organisation est compacte comme le glycérol, les sucres et les carbohydrates.

Trillat (21) observe pour les glycols linéaires (en C₆ C₇ et C₈) une cristallisation en chaînes parallèles et distingue les différentes formes stéréoisomères au moyen de l'orientation de ces chaînes. Les structures du glycérol, éthylène, glycol, propane-diol 1-3 substitué (2 amino, 2 méthyl) pentaérythrite sont également connues (22) (23) (24) (25). Il y a dans ce dernier cas, un arrangement coplanaire des oxygènes associés par liaison H, et la cohésion des divers plans du réseau est assurée par liaisons H : on constate l'existence d'une direction de clivage parallèle à ces plans. Par contre, le cristal d'érythritol ne présente pas de clivage (10).

Les travaux portant sur l'étude par absorption infrarouge des polyalcools sont assez nombreux (12) à (19).

On peut mettre en évidence, dans la région des 3 000 Cm⁻¹ l'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire, et la distinguer des liaisons intermoléculaires.

Il est même possible de distinguer, dans certains cas plusieurs sortes de liaisons OH...O différant par leur longueur et leur énergie. En effet Shimada (19) ayant étudié aux rayons X la structure cristalline de l'érythritol

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ | & & | & & | & & | \\ \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$$

on a observé un système

tétragonal dans lequel existent deux longueurs de liaisons H différentes suivant que le carbone portant l'hydroxyle est primaire ou secondaire (2,77 et 2,66).

Le calcul donne 4,3 et 6,4 K cal/mole pour les énergies de liaisons correspondantes. L'étude infrarouge confirme ce fait car la bande d'absorption due à la déformation de l'OH lié (l'OH libre étant exclu pour un cristal) est large et asymétrique montrant ainsi l'existence de deux composantes.

Bellamy (18) observe la même particularité dans le spectre de certains gem-diols, composés dans lesquels les deux fonctions alcools sont portées par le même carbone : il peut distinguer deux bandes correspondant à l'OH lié : l'une à $3\ 460\text{ cm}^{-1}$ (fréquence anormalement élevée pour un cristal à liaisons H) et l'autre à $3\ 356\text{ cm}^{-1}$.

Ce résultat est à rapprocher du travail de Kakudo (26) qui, étudiant par diffraction électronique le réseau cristallin du diéthyl.gem-silane diol $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{OH})_2$ trouve en considérant les distances interatomiques, que chaque atome d'oxygène entouré de six voisins à courte distance ne peut former de liaisons hydrogène qu'avec l'un d'eux : il se formerait entre ces deux atomes d'oxygène deux liaisons courbes et non équidistantes.

Konkin (17) peut également distinguer dans les spectres infrarouges de polysides et polyalcools deux sortes de liaisons hydrogène qu'il interprète comme étant de type OH ... OH et OH ... OH ... OH.

Cependant si les polyalcools ont été assez bien étudiés par infrarouge et rayons X, ils l'ont peu été par résonance magnétique nucléaire, méthode qui s'est pourtant révélée durant ces dix dernières années comme un puissant mode d'investigation de la liaison hydrogène, dans les acides et les monoalcools en particulier.

Citons cependant le travail de Bloembergen (28) dans lequel le glycérol est étudié en tant que liquide à forte viscosité.

Le temps de relaxation spin-réseau T_1 passe par un minimum pour une certaine viscosité et le temps de relaxation spin-spin T_2 tend vers une limite étale à T''_2 (temps de relaxation spin-spin du réseau cristallin) lorsque la viscosité devient suffisamment élevée (vers -30°C).

Les formules théoriques permettant de calculer T_2 et T_1 en fonction du temps de relaxation diélectrique τ_d rendent bien compte de ces formes de courbe, l'auteur admettant la proportionnalité de τ_d et du coefficient de viscosité η .

Du point de vue diélectrique, les polyalcools sont relativement mal connus par rapport aux alcools simples. Seuls les travaux de White et Morgan (1) Girard (2) Davidson et Cole (3) Yamamura (4) Koizumi (5) (6) apportent des résultats dans une gamme de température et de fréquence assez étendue :

- Girard signale "plusieurs temps de relaxation distincts" pour le glycérol, le mannitol et le sorbitol, Davidson et Cole constatent que les courbes expérimentales de dispersions et d'absorption diélectrique présentent un important écart par rapport aux courbes théoriques de Debye pour le propylène-glycol et le glycérol ; ils tentent de décrire les variations expérimentales de la permittivité complexe en fonction de la fréquence par une équation "asymétrique" de la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_0)^{\beta}}$$

- Koizumi, avec quelques restrictions, adopte la même expression pour décrire le comportement diélectrique de polyoxyéthylène-glycols surfondus.

- Litovitz (7) détermine la permittivité complexe du glycérol en fonction de la température, parallèlement à une étude effectuée en utilisant des ultra-sons de même fréquence (30 MHz) ; la constante diélectrique complexe et la constante élastique complexe paraissent obéir à des lois tout à fait analogues en fonction de la viscosité. Le maximum d'absorption a lieu dans les deux cas pour la même viscosité et les deux courbes

.... se déforment également vers les fortes viscosités présentant alors un aspect asymétrique.

L'auteur interprète un tel comportement comme résultant, dans les deux cas, de l'existence d'une distribution des temps de relaxation (le temps de relaxation étant supposé "rotationnel" pour le phénomène diélectrique et "translationnel" pour le phénomène mécanique).

Le même auteur (8) a également effectué l'étude ultra-sonore des butane-diol 1.3, 1.4 et 2.3, et des propane-diol 1.2 et 1.3 Schulz (9) (10) dans un but analogue mesure les pertes et la constante diélectrique du glycérol à l'état liquide, vitreux, et cristallin en liaison avec l'étude viscosimétrique et ultra-sonore. De nombreux mémoires se sont d'ailleurs donné pour but uniquement de déterminer en fonction de la température les variations de la viscosité des polyalcools : lorsque l'intervalle de température considéré est suffisamment étendu, tous les auteurs constatent que l'énergie d'activation E vis (1) du phénomène d'écoulement visqueux est fonction de la température.

Citons le travail de Tyuzyo (20) qui classe les liquides associés en deux groupes suivant que E vis est indépendant ou non de la température.

Il interprète dans le premier cas, l'écoulement visqueux par le glissement des chaînes de molécules associées par liaison H, les unes sur les autres sans rupture des liaisons H et calcule même, en partant de cette hypothèse, le degré d'association n (nombre de molécules constituant une chaîne polymère moyenne) exemples : alcools aliphatiques ($n=5$ pratiquement indépendant du nombre de carbones de la molécule) acides ($n=2$ pour tous les termes supérieurs à l'acide acétique).

Dans le second cas, les liaisons H seraient plus faibles et chaque molécule s'écoulerait individuellement, exemple : eau, éthylène-glycol, glycérol, ammoniac. On expliquerait ainsi la diminution de E vis vers les hautes températures.

[1] Voir définition plus loin page 25

Nous discuterons plus loin ce point de vue. Ajoutons que les auteurs qui ont pu comparer les propriétés diélectriques et viscosimétriques des polyalcools (surfondus ou non) s'entendent également pour constater des lois de dépendance similaires en fonction de la température pour ϵ_2 et pour η

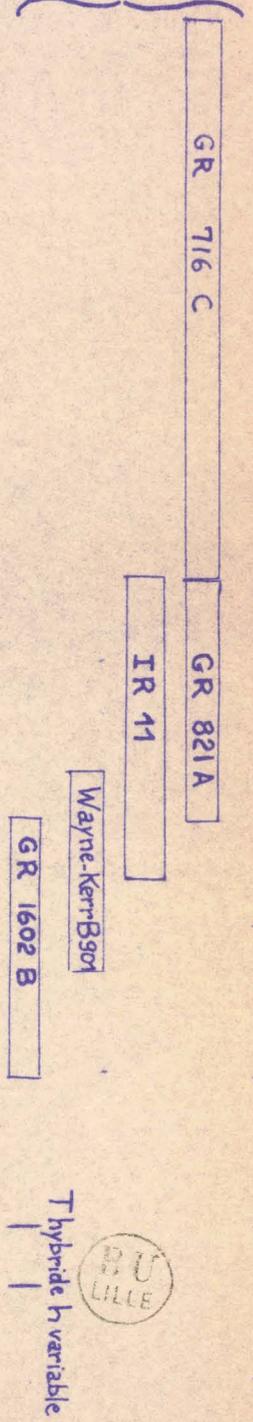
Signalons enfin le travail de R.H. Cole et coll. (11) qui étudient la variation de la constante diélectrique statique ϵ_0 , entraînée par la variation du volume moléculaire et en déduisent la compressibilité du propanol et du glycérol en fonction de la température et pour des pressions atteignant 1 000 Kgs/cm². La compressibilité du propanol varie en fonction de la température mais celle du glycérol est remarquablement faible et indépendante de la température "ce qui suggérerait que l'augmentation de la pression entraîne une certaine concentration des molécules du glycérol sans changer leur arrangement relatif, la structure en paraissant ainsi plus compacte que celle du propanol".

En résumé, à partir de ces différentes sources de renseignements, la principale propriété caractérisant l'ensemble des polyalcools semble être une organisation gouvernée presque exclusivement par des liaisons H réparties dans toutes les directions ce qui entraîne une structure particulièrement compacte : cette caractéristique permet alors d'expliquer la valeur élevée de la viscosité et de l'énergie d'activation correspondante. On peut penser qu'il en sera de même pour interpréter la complexité du spectre d'absorption infrarouge et également celle du spectre hertzien d'orientation dipolaire.

TABLEAU 1

Fréquences (Hz) 10^2 | 10^3 | 10^4 | 10^5 | 10^6 | 10^7 | 10^8 | 10^9 | 10^{10} | 10^{11}

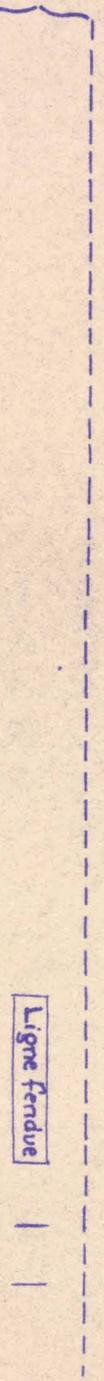
Ponts



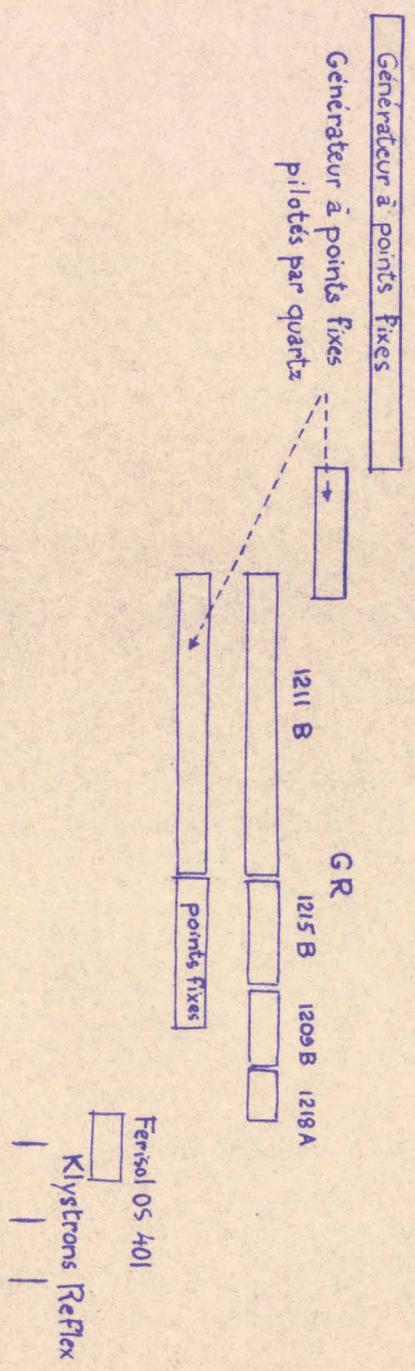
Méthodes

de mesure de ϵ^*

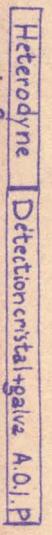
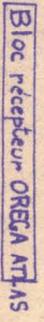
Mesure de TOS



Générateurs d'ondes sinusoïdales HF pures



Détecteurs d'ondes HF pures



Deuxième Partie

M E T H O D E S D E M E S U R E S

I - MESURE DE LA PERMITTIVITE

Les techniques expérimentales utilisées permettent de déterminer les composantes ϵ' et ϵ'' de la permittivité complexe ϵ^* d'un diélectrique liquide placé dans un champ alternatif sinusoïdal.

Nous avons fait varier la fréquence du champ appliqué de 0,1 kHz jusqu'à 30 000 Mhz ($\lambda = 1$ cm). Un aussi large intervalle de fréquences rend nécessaire l'emploi de différentes méthodes que nous passerons rapidement en revue (tableau 1).

a) Généralités

Rappelons d'abord que, si l'on place un liquide de permittivité $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ dans une enceinte ou "cellule", constituée par le volume compris entre deux électrodes coaxiales isolées, la mesure de ϵ^* revient à déterminer les modifications de l'admittance d'entrée de cette "cellule", celle-ci étant successivement vide, puis remplie de diélectrique.

- Pour les fréquences les plus basses (dans le cas des glycols jusqu'à $F = 300$ Mhz) l'admittance d'entrée de la "cellule" vide peut être représentée par : $Y_0 = G_0 + j (C_a + C_r)$ $C_a =$ capacité active, $C_r =$ capacité résiduelle, $G_0 =$ conductance parallèle).

L'admittance de la "cellule" remplie d'un diélectrique liquide est capacitive et peut être représentée par

$$Y_1 = G_1 + j B_1 = \omega \epsilon'' C_a + j \omega (\epsilon' C_a + C_r) \quad (1)$$

- Quand la fréquence croît, les "cellules" sont constituées par des tronçons de lignes coaxiales ou de guides d'ondes.

b) Montage de mesure en fonction de la fréquence

Les glycols sont généralement des liquides fortement absorbants et il est à remarquer, dans ce cas, que la mesure de ξ^* ne fera pas appel aux méthodes utilisant la résonance de tension de circuits à constantes localisées ou de lignes coaxiales (43).

Pour l'ensemble de nos mesures dans la bande de fréquence 0,1 kHz à 30 000 MHz nous avons disposé, en général, de montages radioélectriques classiques, certains mis au point au Laboratoire (35) (43). Le choix d'une méthode de mesure dépend de la fréquence et des valeurs de ϵ' et ϵ'' . Afin de mesurer les composantes de l'admittance d'entrée d'une "cellule" on introduit celle-ci soit dans l'un des bras d'un comparateur d'admittances et d'impédances (pont) soit à l'extrémité d'un tronçon de ligne coaxiale ou de guide, l'ensemble constituant un dispositif de réflexion d'ondes.

1°) De 0,1 kHz à 0,5 MHz

Le pont Général Radio 716 C a été utilisé ; c'est un impédancemètre du type Schéring particulièrement commode et précis en méthode de substitution (fig.1). L'erreur sur ϵ' ne dépasse pas 0,5 à 1 % de 0,1 à 300 kHz, celle sur ϵ'' reste inférieure à 2 % de 0,1 à 500 kHz (76).

2°) De 0,5 à 50 MHz

Le pont Général Radio double T 821 A (fig.2) (76) (77) (78) permet d'effectuer la mesure de ϵ' et ϵ'' dans l'intervalle 0,5 à 20 MHz avec une précision de 1 % sur ϵ' et 2 % sur ϵ'' si l'on effectue, à partir de 10 MHz, des "corrections de pont" et, au delà de 16 MHz, des "corrections de ligne".

Rappelons en effet que, lorsque la fréquence croît, on doit introduire des termes correctifs dans les équations exprimant l'équilibre d'un pont pour tenir compte des éléments parasites des diverses impédances constituant le montage (corrections de pont).

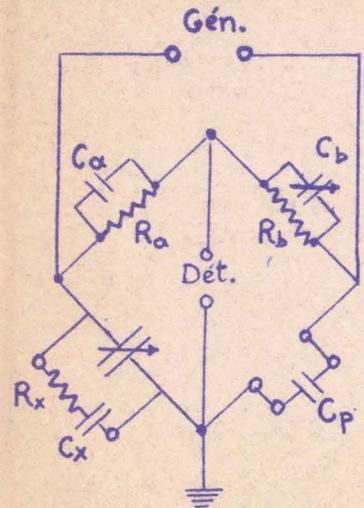


Fig 1 Pont General Radio type 716C
Méthode de substitution.

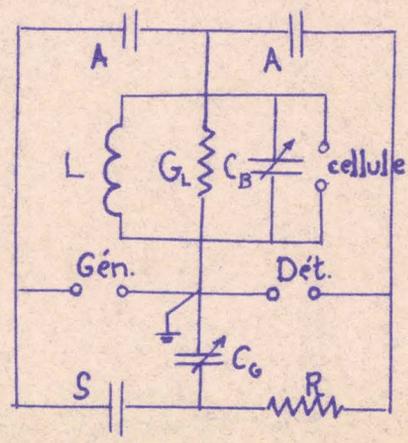


Fig 2 Pont double T General Radio
type 821A

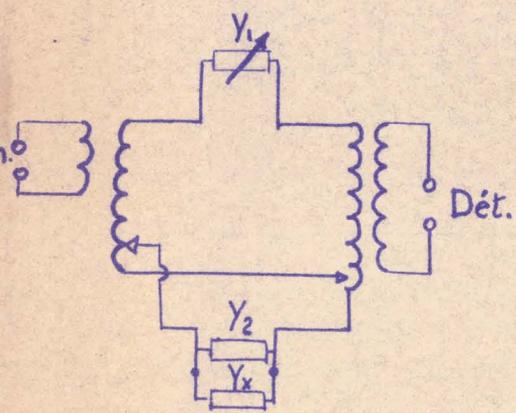


Fig 3 Pont Wayne-Kerr B 901

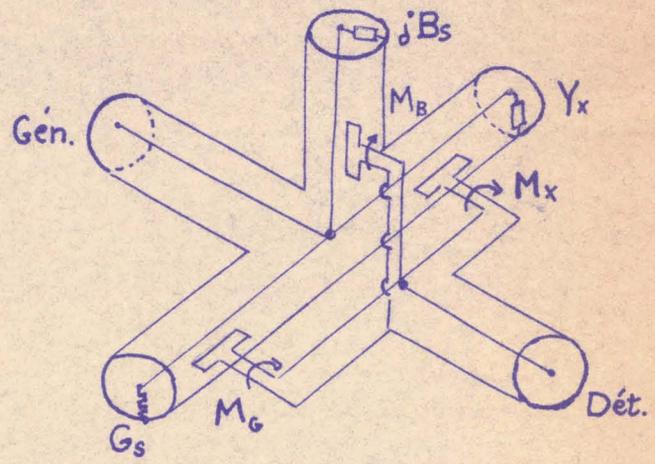


Fig 4 Admittancemètre General Radio type 1602 B

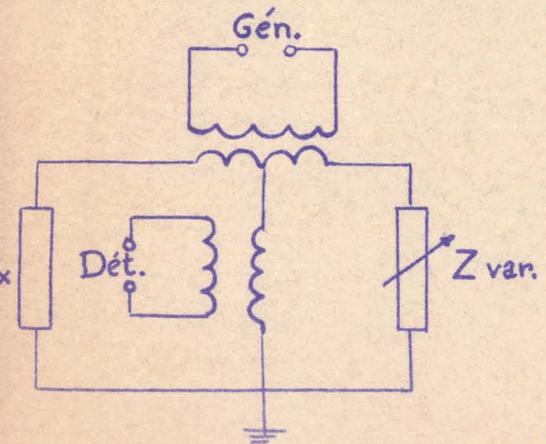


Fig 5 Pont IR 11



De plus, à fréquence croissante, l'admittance à mesurer est reliée au pont de mesure par un tronçon coaxial dont la longueur l n'est plus très courte par rapport à la longueur d'onde λ ; cette "correction de ligne" s'effectue alors à partir de la théorie de lignes de transmission, par calcul ou abaque.

Nous avons employé le pont Wayne Kerr B 901, de 20 MHz à 150 MHz (fig.3) ; C'est un pont différentiel à éléments localisés. L'emploi de cet appareil ne permet qu'une mesure préliminaire de ξ' et ξ'' , à quelque 5 % près, car les remarques précédentes sur les corrections à apporter à l'admittance mesurée prennent ici toute leur importance (79).

Si les deux ponts précédents ont été employés pour les premiers termes des glycols (Ethane-diol, propane-diol 1-2) la précision des mesures s'est améliorée quand nous avons pu utiliser de façon très satisfaisante un comparateur d'admittances IR_{11} , du type Sauty, mis au point par A. LEBRUN (80), et couvrant la gamme 0,6 MHz - 50 MHz (fig.5)

3°) De 50 MHz à 300 MHz

Outre ce pont Wayne-Kerr B 901, l'admittancemètre Général Radio 1 602 B permet de déterminer ξ^* dans cet intervalle de fréquence et même à des fréquences plus élevées (fig.4).

Ce pont est également un comparateur d'admittance en VHF et UHF, mais de conception différente. Les éléments le constituant sont des tronçons de ligne de transmission si bien que l'on peut, à partir d'une construction particulièrement soignée des impédances de couplage (boucles) et des tronçons coaxiaux, atténuer très fortement les impédances parasites et atteindre une haute symétrie des quatre "bras" du pont. S'il en est ainsi, la précision des mesures de ξ^* effectuées au moyen de cet appareil, dépend essentiellement de l'exactitude des impédances de référence $G_0 = |B_0| = 20$ millimhos.

Les valeurs de ξ' et ξ'' peuvent être mesurées respectivement à 2 et 4 % près.

4°) De 300 MHz à 5 000 MHz

Dans cette gamme de fréquence la théorie des lignes permet de calculer directement (mais non rapidement) la valeur d'une impédance Z_3 placée à l'extrémité B d'une ligne de transmission. Si nous introduisons un diélectrique de permittivité complexe ϵ^* dans une "cellule" et plaçons celle-ci en B (fig.6) nous devons :

- α.) exprimer les composantes G_3 et B_3 de l'admittance équivalente
- β.) en déduire ϵ' et ϵ'' par une transformation convenable.

α.) Détermination de l'admittance d'entrée Y_3 d'une cellule vide ou contenant un diélectrique liquide

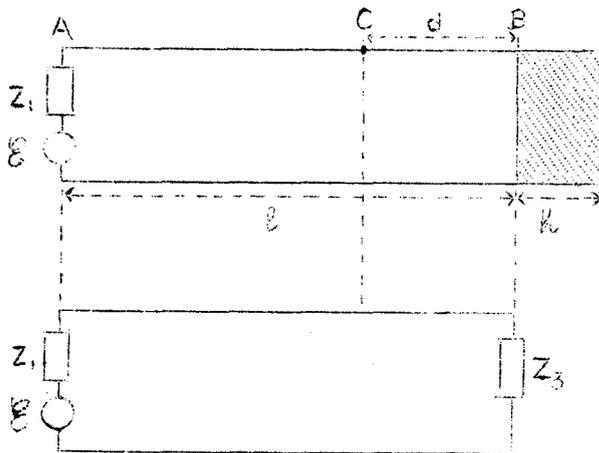


fig. 6

Nous déterminons les composantes G_3 et B_3 de l'admittance d'entrée Y_3 d'une "cellule" de mesure (tronçon coaxial court-circuité ou à circuit ouvert) en mesurant les caractéristiques du système d'ondes stationnaires établi dans la ligne coaxiale fendue Général Radio type 874 LBA, dans l'intervalle de fréquence 300 MHz à 4 000 MHz.

C'est la mesure classique du taux d'ondes stationnaires (81) (35).

Rappelons seulement que, pour une ligne coaxiale d'impédance caractéristique Z_c et de longueur l , alimentée par un générateur de force électro-motrice \mathcal{E} et d'impédance interne Z_1 , la tension V en un point C, situé à une distance d de l'extrémité B de la ligne, est donnée par l'expression :

$$V = \mathcal{E} \frac{\cosh \theta_1 + \sinh(\delta d + \theta_3)}{\sinh(\delta d + \theta_1 + \theta_3)} \quad (2)$$

en posant $\frac{Z_1}{Z_c} = \tanh \theta_1 = \tanh(u_1 + jv_1)$ et $\frac{Z_3}{Z_c} = \tanh \theta_3 = \tanh(u_3 + jv_3)$ quand une onde électromagnétique, de longueur d'onde λ se propage le long de cette ligne avec une constante de propagation $\delta = \alpha + j\beta = \alpha + j \frac{2\pi}{\lambda}$

Si V et E sont respectivement les amplitudes de V^e et E_s , nous tirons de la relation précédente :

$$|V|^2 = \frac{|E|^2}{2} \cdot \frac{(\operatorname{ch} 2u_1 + \cos 2v_1) [\operatorname{ch} 2(\alpha d + u_3) - \cos 2(\beta d + v_3)]}{\operatorname{ch} 2(\alpha l + u_1 + u_3) - \cos 2(\beta l + v_1 + v_3)} \quad (3)$$

Si pour une longueur de ligne l, donnée et quelconque, on relève l'amplitude de la tension V (d) en chaque point de la ligne fendue, on obtient la répartition du champ électrique le long de cette ligne pour une fréquence déterminée.

L'équation (3) est de la forme :

$$V^2 (d) = K [\operatorname{ch} 2(\alpha d + u_3) - \cos 2(\beta d + v_3)] \quad (3 \text{ bis})$$

La mesure de γ_3 s'effectue par la détermination de u_3 et v_3 à partir de la position (v_3) d'un minimum de la fonction $V^2 (d)$ et à partir de la forme (u_3) de la courbe correspondante ("largeur" ou distance Δd , au voisinage du minimum choisi, entre deux positions correspondant à une tension V (d) double de celle apparaissant au minimum).

En désignant par $\{v, \}r$, les abscisses d'un minimum de tension pour des mesures effectuées d'abord avec la cellule vide, puis après remplissage, et par $2\Delta v$ et $2\Delta r$ les "largeurs" des courbes correspondantes, nous obtenons, pour définir γ_3 , deux solutions suivant le type de "cellule" employé, le tableau suivant résume les étapes du calcul.

TABLEAU n° 2

<p>Capacité localisée formant "cellule" coaxiale</p>	<p>"Cellule" constituée par un tronçon de ligne coaxiale ou guide, court-circuité, de hauteur h</p>
<p>Relations satisfaites au minimum de tension :</p> <p>cellule vide $(v_{3v}^* = \pi - \beta l_v - v_1)$ $(\alpha l_v + u_1 \neq \beta \Delta_v)$</p> <p>cellule remplie $(v_{3r}^* = \pi - \beta l_r - v_1)$ $(\Delta h (\alpha l_r + u_1 + u_{3r}) = \sin \beta \Delta_r)$</p> <p>d'où : $\Delta h [\beta \Delta_v - \alpha (l_v - l_r + u_{3r})] = \sin \beta \Delta_r$</p>	<p>Relations satisfaites au minimum de tension :</p> $v = \beta_g (l_v - l_r + h)$ $\sin h (u + \beta_g \Delta_v) = \sin \beta_g \Delta_r$
<p>Les paramètres V_{3v}, V_{3r} et u_{3r} ($u_{3v} \neq 0$) déduits de la mesure caractérisent l'admittance d'entrée Y_3 de la cellule soit vide, soit remplie d'un diélectrique</p>	<p>Les paramètres u et v expriment les <u>variations</u> de l'admittance d'entrée y_3 de la cellule successivement vide et remplie d'un diélectrique.</p>

TABLEAU n° 2 (bis)

Détermination de $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ à partir des composantes de y_3 mesurée

<p>Capacité localisée formant "cellule" coaxiale</p>	<p>Cellule constituée par un tronçon de ligne coaxiale, ou guide court-circuité, de hauteur h.</p>
<p>- L'admittance d'entrée s'exprime pour une cellule vide par :</p> $\begin{cases} b_{3v} = \cotg v_{3v} \\ g_{3v} \neq 0 \end{cases}$ <p>pour une cellule remplie :</p> $g_{3r} - jb_{3r} = \coth (u_{3r} + jv_{3r})$ <p>- On introduit le schéma équivalent à ce type de cellule (déjà rappelé)</p> <p>- Le résultat est :</p> $\epsilon' - 1 = \frac{b_{3r} - b_{3v}}{Z_c \omega C_d} \quad \epsilon'' = \frac{g_{3r}}{Z_c \omega C_d}$	<p>- Les variations de l'admittance d'entrée s'expriment sous forme réduite par :</p> $g - jb = \coth (u + jv)$ <p>- à l'aide des transformations successives:</p> $g' - jb' = \frac{2\pi h}{\lambda_g} (g - jb) \text{ et}$ $-j(u' + jv') \coth (u' + jv') = g' - jb'$ <p>Nous passons aux composantes de ϵ^* par :</p> $\epsilon'_g = \frac{v'^2 \omega^2}{m^2} \quad \epsilon''_g = \frac{2u'v'}{m^2} \quad (m = 2\pi h / \lambda_c)$ <p>Pour un coaxial : $\epsilon' = \epsilon'_g$ et $\epsilon'' = \epsilon''_g$</p> <p>Pour un guide d'ondes :</p> $\epsilon' = \epsilon'_g (1 - d) + d \text{ et } \epsilon'' = \epsilon''_g (1 - d)$ <p>avec $d = (\lambda / \lambda_c)^2$ $\lambda_c =$ longueur d'onde de coupure du guide</p>

On peut montrer (82) que la qualité de la mesure de ϵ^* dépend non seulement de la méthode de mesure d'admittance choisie, mais très fortement aussi des valeurs de cette admittance d'entrée de la cellule à la fréquence considérée. Ceci s'applique particulièrement au cas des liquides fortement absorbants, comme les glycols ; nous reviendrons plus loin sur ce point.

5°) Fréquences supérieures à 5 000 MHz

Toutes les mesures de permittivité ont été effectuées, à ces fréquences, en ondes guidées.

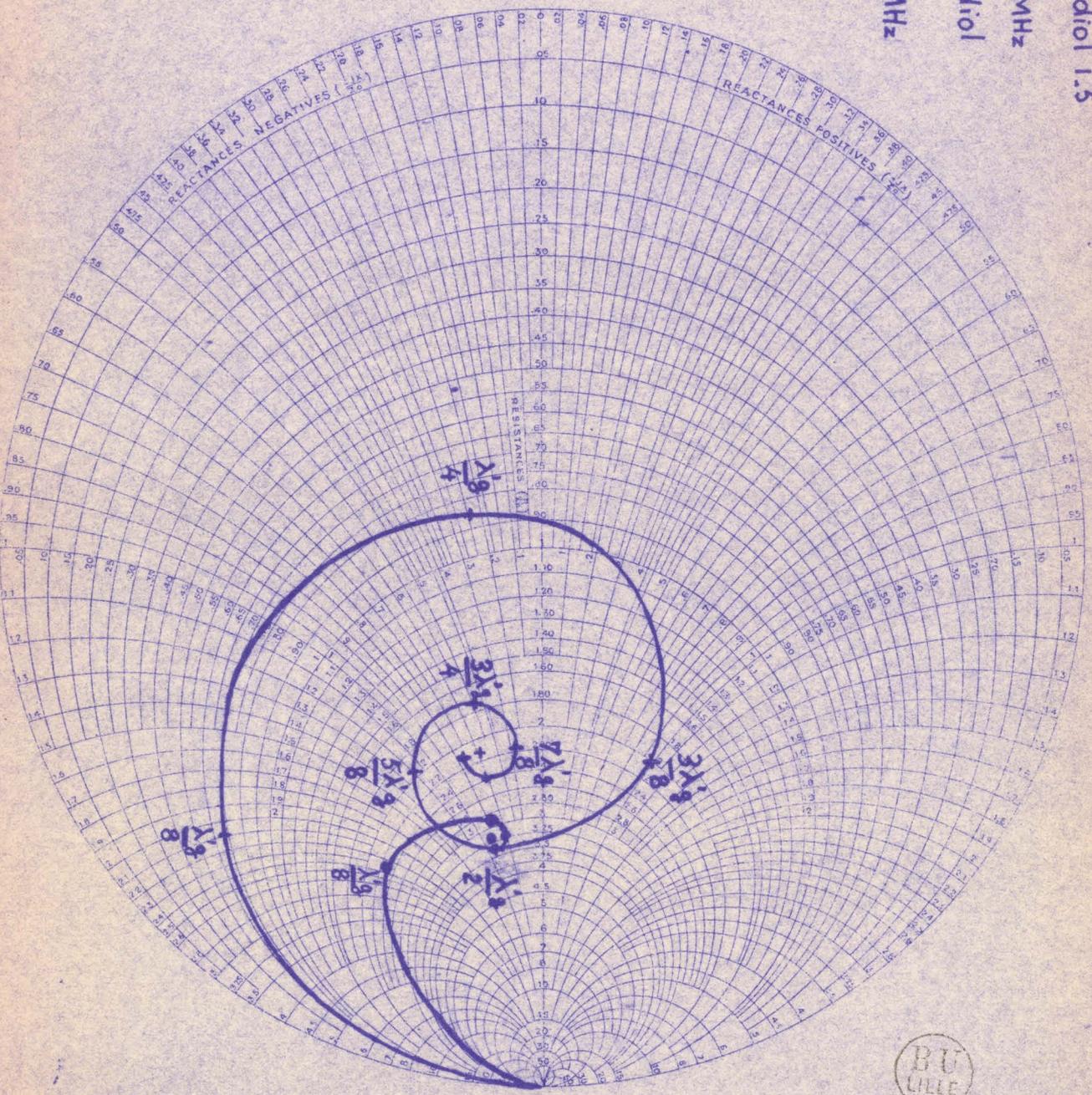
α) Pour les premières mesures que nous avons effectuées ϵ^* a été obtenu par l'étude du T.O.S. à $\lambda = 3,2$ cm et $\lambda = 1,25$ cm, à l'intérieur d'un guide de dimensions convenables terminé par un tronçon rempli du matériau diélectrique et dont l'extrémité est court-circuitée. Cette cellule est de hauteur fixe, mais convenablement choisie $[h \neq (2k+1) \lambda_g/4]$ λ_g étant la longueur d'onde dans le guide rempli du diélectrique. On parvient ainsi à mesurer à quelque 2 à 3 % près, les composantes ϵ' et ϵ'' de la permittivité de liquides pour lesquels les T.O.S. correspondants sont compris entre 1,5 et 15 environ.

β) la seconde partie de nos mesures a pu être effectuée avec une plus grande précision grâce aux améliorations apportées à ces techniques par E. Constant (83) à $\lambda = 3,2$ cm et par A. Risbourg (51) à $\lambda = 1,25$ cm.

- Le premier a repris une méthode de comparaison d'admittances en utilisant un montage réalisé avec un T hybride et une impédance étalon. Pour des positions convenables de la conductance étalon et du déphaseur, il semble que cette méthode soit très sensible et rapide, la précision des mesures de ϵ^* peut atteindre 1 %.

Fig 6 bis

- Pentane-diol 1.5
- $t = +25^{\circ}\text{C}$
- $F = 2000 \text{ MHz}$
- Ethane-diol
- $t = 0^{\circ}\text{C}$
- $F = 3330 \text{ MHz}$



- A. Risbourg a réalisé un montage à $\lambda = 1,25$ cm, permettant la mesure de ϵ^* de colonnes liquides dont on fait varier la longueur h. Cette méthode est également très sensible et la précision obtenue pour ϵ^* est directement contrôlable pendant la mesure. ϵ' peut être mesuré à 0,5 % près et ϵ'' à 2 % près environ.

c) Précision des mesures de ϵ^* dans le cas des glycols

1°) Causes d'erreurs introduites par la méthode de mesure

Nous avons recherché ces causes d'erreur de façon systématique, en collaboration avec M. MORIAMEZ (35), plus particulièrement dans l'intervalle 100 - 5 000 MHz.

α) Pour chaque montage utilisé, nous avons déterminé expérimentalement la précision obtenue par la mesure d'admittances connues par ailleurs, après avoir recherché les causes d'erreurs systématiques.

β) Pour une admittance donnée nous avons ensuite effectué la comparaison des mesures obtenues à partir de méthodes différentes.

2°) Erreurs provenant des "cellules" de mesure

La détermination de ϵ^* est indirecte (puisque nous mesurons l'admittance d'entrée y_3 de la "cellule" contenant le diélectrique).

α) si cette "cellule" est constituée par une capacité localisée, pour une valeur de y_3 donnée (c'est-à-dire convenablement choisie pour que l'admittancemètre utilisé donne la précision maximum sur y_3) les erreurs sur ϵ' et ϵ'' dépendent de la détermination des paramètres caractéristiques de la "cellule" (C_a, C_r, Z_c).

β) Si l'enceinte contenant le liquide est constituée par un tronçon de ligne de longueur h, terminé par une impédance nulle (court-circuit) ou infinie (circuit ouvert), l'admittance d'entrée y_3 peut se mettre ...

... sous la forme :

$$y_3 = y_c (B - jA) \coth (\alpha' h + j \beta' h) \quad (4) \quad \begin{array}{l} \text{extrémité} \\ \text{court-circuitée} \end{array}$$

en posant $A + jB = \sqrt{-\epsilon' + j\epsilon''} = \frac{\gamma'}{\beta_0} = \frac{\alpha' + j\beta'}{\beta_0}$

$$y_3 = y_c (B - jA) \th (\alpha' h + j \beta' h) \quad (5) \quad \begin{array}{l} \text{extrémité à} \\ \text{circuit ouvert} \end{array}$$

Pour un mode de propagation déterminé (β_0), à une fréquence donnée, l'admittance d'entrée dépend, d'une part des paramètres caractérisant la "cellule" (h, y_c), d'autre part de la permittivité du liquide ϵ', ϵ'' (ou, ce qui revient au même, de la constante de propagation $\gamma' = \alpha' + j\beta'$ au sein du diélectrique). Outre la réduction des erreurs introduites par l'indétermination sur la hauteur h ou de l'impédance caractéristique Z_c d'un tronçon de ligne coaxiale ou guide, l'étude particulière de l'admittance d'entrée présentée par une cellule à chaque fréquence de mesure permet de réduire l'erreur commise sur y_3 en "adaptant" la valeur de y_3 à déterminer au dispositif de mesure choisi. Cette "adaptation" est particulièrement profitable pour l'étude de la permittivité des glycols.

Le procédé utilisé à cet effet consiste, pour l'étude de la propagation d'une onde en ligne coaxiale ou en guide d'ondes, à faire varier la hauteur h du tronçon de ligne contenant le diélectrique. MM. Arnoult et Lebrun (82) ont montré que, pour une fréquence déterminée, les variations de l'admittance d'entrée y_3 peuvent être représentées, dans un diagramme de Smith, par une spirale s'enroulant plus ou moins rapidement suivant que le diélectrique étudié est plus ou moins absorbant.

La figure 6 bis montre l'enroulement très rapide des spirales, lieux des points représentant l'admittance d'entrée y_3 de tronçons de ligne coaxiale court-circuités remplis soit de pentane-diol 1-5 (pour $t = 25^\circ \text{ C}$, à 2 000 MHz), soit d'éthylène-glycol (pour $t = 0^\circ \text{ C}$ à 3 330 MHz) :

la spirale obtenue dans ce dernier cas s'enroule beaucoup plus rapidement autour du point asymptote (caractérisé par A et B) puisque l'absorption croît avec la valeur de ϵ^* plus élevée dans le second cas.

A partir de ce graphique, on peut voir que la méthode de résonance convient très peu pour déterminer ϵ^* des glycols puisque l'absorption est presque toujours caractérisée par $u > 0,20$. L'emploi de cette méthode pour $u \leq 0,20$ ne fournirait pas une mesure suffisamment précise de ϵ^* .

Un renseignement supplémentaire est obtenu en plaçant sur cette spirale les quadrilatères correspondant aux admittances d'entrée des cellules, de longueur h_0 fixée, contenant le diélectrique de permittivité $\epsilon' - j\epsilon''$ une marge d'erreur de 10 % étant supposée sur ϵ' et ϵ'' . Ces quadrilatères sont beaucoup plus dilatés dans les zones où $h_0 = (2K+1) \frac{\lambda'g}{4}$ (pour une conductance d'entrée réduite $g_e < 1$). C'est pour cette profondeur de cellule que l'on obtiendra la mesure la plus précise.

Conclusion : L'étude des méthodes utilisées pour déterminer la permittivité d'un glycol montre les difficultés rencontrées pour effectuer une mesure précise de ϵ^* . La qualité de cette mesure dépend fortement de l'appareil utilisé, de la valeur de la permittivité à étudier, de la cellule qui contient le liquide et de la température.

L'évaluation de la précision obtenue sur le tracé d'un spectre hertzien d'absorption (0,1 kHz à 30 000 MHz), reste délicate puisque nous sommes obligés de changer maintes fois d'appareil de mesure et de "cellule" suivant la fréquence et la température ; l'étude préliminaire des techniques de mesure nous fait estimer à 2 et 5 % l'erreur commise respectivement sur les composantes ϵ' et ϵ'' de la permittivité.

II - MESURES D' AUTRES CONSTANTES PHYSICO-CHIMIQUES

a) Produits

De façon générale, les réactions chimiques permettant de réaliser la synthèse des glycols sont plus compliquées que celles qui sont à la base de la synthèse des alcools : s'il est relativement aisé d'obtenir les premiers termes (de C2 à C4) importants du point de vue industriel, il devient de plus en plus difficile de se procurer les glycols à chaîne plus longue au fur et à mesure que cette chaîne s'allonge, la synthèse en étant longue et coûteuse.

Nous sommes d'autre part limités par le point de fusion p_F : une valeur trop élevée de ce paramètre conduit à travailler en haute température et nous souhaitons en général ne pas dépasser 70° C pour des raisons de commodité : en effet la dilatation mécanique introduit des causes d'erreur supplémentaires ; de plus, pour de telles températures, nous sommes conduits à travailler à fréquences élevées et nous risquons de ne pouvoir étudier la totalité du phénomène de dispersion. Nous avons, pour ces diverses raisons, limité notre étude aux termes pour lesquels le nombre d'atomes de carbone est inférieur ou égal à 7, la valeur de p_F augmentant avec la longueur de la chaîne et la symétrie de la molécule.

Les points de fusion sont d'ailleurs mal définis : les tables en donnent rarement les valeurs, le phénomène de surfusion se produisant avec facilité pour les composés polyhydriques.

Les produits que nous avons utilisés sont d'origines diverses : l'éthane-diol ($p_F = -12,6^\circ \text{C}$), le propane-diol 1-2, le butane-diol 1-3 et le pentane-diol 1-5 ($p_F \# -31^\circ \text{C}$) proviennent des Etablissements Eastmann-Kodack, le butane-diol 2-3 ($p_F \# 22^\circ \text{C}$) des Etablissements Fluka, l'heptane-diol 1-7 ($p_F \# 23^\circ \text{C}$) des Etablissements Merka, le glycérol des Etablissements Prolabo, et le butane-diol 1-4 de l'Institut de Chimie de la ...

... Faculté des Sciences de Lille. (1)

Les produits ont été distillés sous pression réduite (en général 2 à 3 cm de mercure) et l'humidité résiduelle en a été dosée par la méthode de Karl-Fisher puis contrôlée par la mesure de la conductibilité présentée par une "cellule" remplie de liquide : cette humidité résiduelle était en général inférieure à 50 mg par litre.

b) Mesures de viscosité

Il est très important de connaître la valeur de la viscosité absolue en fonction de la température pour les glycols ; c'est pourquoi nous avons apporté un soin tout particulier à déterminer cette grandeur dans le plus large intervalle de température possible. Les mesures ont été effectuées au moyen d'un viscosimètre à bille de type Hoeppler.

1°) Principe de la méthode

Elle est basée sur la mesure du temps de chute d'une bille calibrée dans une colonne de liquide inclinée.

Un simple coefficient, fonction du diamètre de la bille utilisée et de sa densité, permet d'obtenir sans correction la viscosité absolue η en centipoises, en fonction de t , temps de chute de la bille.

2°) Thermostatisation de l'appareil

Il est fondamental de maintenir constante la température de la colonne de liquide, surtout lorsque ce liquide présente une forte viscosité.

Exemple : pour le pentane-diol 1-5 autour de -23°C , une variation de température de $0,5^{\circ}\text{C}$ entraîne sur η une erreur de 4 %.

(1) Nous remercions Monsieur le Professeur Glacet, Laboratoire de Chimie Organique qui nous a fourni aimablement ce produit.

- Pour les températures comprises entre $+20$ et $+70$ °C, l'enceinte thermostatique entourant le tube viscométrique est constituée par de l'eau distillée circulant sous pression au moyen d'une pompe foulante (cuve Prolabo) et maintenue à température voulue par des résistances électriques commandées par un thermostat.

- Pour les températures comprises entre -20 et $+20$ °C, l'eau distillée est remplacée par de l'alcool méthylique circulant au moyen d'une pompe foulante et aspirante et empruntant des frigories à une source froide constituée par le mélange acétone-glace carbonique. La température de l'enceinte thermostatique est ensuite ajustée au moyen des résistances chauffantes prévues à cet effet. Grâce à ce dispositif nous effectuons des mesures dans l'intervalle de température -25 à $+50$ °C, avec une précision comprise entre 1 et 3%.

c) Contrôle de la température pour les mesures de permittivité

1°) les températures de -40 à 0 °C sont obtenues au moyen d'un dispositif statique : un bloc métallique entourant la "cellule" emprunte des frigories à un mélange acétone-glace carbonique par conductibilité thermique. Dans ce bloc, deux logements voisins sont pratiqués, contenant respectivement un thermomètre et l'une des soudures d'un thermocouple (l'autre étant placée dans la "cellule" elle-même). Une résistance chauffante permet, par réglage manuel, d'ajuster la température du bloc.

2°) la température de $+25$ °C est obtenue par circulation d'eau à partir d'une cuve thermostatique Prolabo dans un ensemble de spires métalliques entourant la "cellule".

3°) les températures de $+45$ °C et $+70$ °C sont assurées par le même dispositif qu'au 1°) mais le mélange réfrigérant est supprimé, la résistance chauffante étant seule mise en oeuvre.

d) Les constantes physico-chimiques (densité, indice optique) qui nous serviront pour les calculs ultérieurs nous ont été fournies par différents ouvrages (30) (38).

III - RESULTATS

Les variations de la permittivité complexe des glycols suivants :

éthane-diol	(t = -20 0 +25 ° C)
propane-diol 1-2	(t = -40 -20 0 +25 ° C)
butane-diol 1-3	(t = -40 -20 0 +25 ° C)
butane-diol 2-3	(t = +25 ° C)
pentane-diol 1-5	(t = -29 -20 0 +25 ° C)
heptane-diol 1-7	(t = +25 +45 + 70 ° C)

- des solutions de butane-diol 1-3 dans le dioxane aux concentrations en masse (masse de soluté par 100 g de solution)

de 70 %	(t = -20 0 +25 ° C)
33 %	(t = -20 0 +25 ° C)
10 %	(t = 0 +25 ° C)

- du glycérol (t = -40 -20 -10 0 +25 ° C)

sont rassemblées dans les tableaux 3 à 10 et les résultats des mesures viscosimétriques dans le tableau 11.

TABLEAU n° 5

Butane Diol 1-3

t °C - 40			- 20			0			+ 25		
F (MHz)	ϵ'	ϵ''	F(MHz)	ϵ'	ϵ''	F(MHz)	ϵ'	ϵ''	F(MHz)	ϵ'	ϵ''
0,01	40,8	0	0,1	37,6	0,3	0,5	33,0	0	0,5	28,8	0
0,1	39,4	5,53	1	36,5	6,2	3	32,8	2,66	5	28,8	0,46
0,2	36,6	9,76	1,5	35,6	7,9	5	32,4	3,74	10	28,8	1,32
0,3	32,9	12,8	3	31,7	11,8	10	30,8	6,68	17	28,8	2,45
0,5	27,6	15,1	4	28,7	13,7	17	28,0	9,70	23	28,6	2,99
0,7	22,1	15,2	5	25,8	14,45	23	25,7	11,2	33	28,2	4,04
1	17,4	13,8	6	22,3	14,5	33	22,3	12,3	48	27,2	5,4
1,5	13,6	11,2	7	21,0	14,2	48	17,6	11,6	72	25,0	7,9
2	11,5	9,6	9	18,3	13,1	72	14	10,2	100	23,2	10,9
3,5	9,62	6,72	10	17,1	12,6	100	12,2	8,7	150	18,8	12,5
6	7,80	4,81	17	12,5	9,56	150	9,8	7,2	250	13,0	11,6
10	6,67	3,28	23	11,1	7,82	250	7,0	4,7	300	10,6	9,8
16	6,36	2,46	33	9,75	6,1	300	5,72	4,15	500	7,61	7,60
23	5,96	1,94	48	8,18	4,77	497	4,64	2,91	700	6,02	6,31
33	5,50	1,67	97	7,36	3,66	1 000	3,93	1,57	1 000	5,05	5,23
48	4,90	1,26	72	6,27	2,92	2 000	3,61	0,91	2 000	4,37	2,66
91,5	4,20	0,87	163	5,85	2,57	9 316	3,19	0,377	9 380	3,70	1,12
500	3,49	0,45	300	4,33	1,84	23 640	3,13	0,322	23 640	3,27	0,60
1 000	3,33	0,36	494	3,73	1,14						
3 000	3,15	0,27	1 000	3,43	0,58						
9 316	3,0	0,149	2 000	3,27	0,395						
23 640	2,96	0,111	9 316	3,08	0,192						
			23 640	3,03	0,178						

Butane-Diol 2-3

TABLEAU n° 6

t °C

+ 25

F(MHz)	ϵ'	ϵ''
1	21,3	0,26
10	21,2	1,11
17	21,1	1,83
23	20,9	2,37
33	20,37	3,13
48	20,1	4,40
91,5	17,5	6,90
163	13,5	7,9
300	8,63	6,45
500	7,21	5,21
900	6,29	3,80
2 000	4,95	2,34
3 000	4,43	1,72
23 640	3,29	0,54

TABLEAU n° 7

Pentane-diol 1-5

t °C - 29

- 20

0

+ 25

F(MHz)	ϵ'	ϵ''									
0,01	36,0	0	0,5	33,5	1,80	1	30,0	0,74	1	26,3	0
0,7	34,7	6,9	0,8	33,2	2,89	3	30,0	2,23	3,5	26,3	0,45
1	32,6	9	1	33	3,65	5	29,6	3,5	6	26,3	0,75
1,5	30,0	12	1,5	32,4	4,96	8	28,9	5,15	10	26,3	1,24
2	26,4	13,6	3,5	28,8	9,93	13	26,8	7,95	16	26,2	1,90
3	21,3	14,4	5	25,8	12,5	16	25,9	8,6	32	25,6	3,7
4,5	16	13,45	10	16,1	13,0	32	20	12,0	48	25,2	5,50
7	11,8	10,6	16	10,5	10,6	48	14,1	11,3	72	24,0	8,0
10	9,57	8,4	32	6,6	6,2	72	10,2	9,2	96	21,8	9,2
12	8,93	7,45	72	5,6	3,4	96	8,5	8,0	140	18,5	10,5
15	7,90	6,5	96	5,08	3,18	140	6,6	5,7	273	12,4	10,4
23	7,07	5,02	265	4,7	1,80	500	4,73	2,61	500	7,0	6,25
33	6,08	3,92	500	4,4	1,50	800	4,70	2,08	740	5,95	5,17
48	5,30	3,16	740	4,12	1,38	1 000	3,96	1,86	1 390	5,20	3,15
91,5	4,48	2,31	1 390	3,33	1,02	1 390	3,80	1,58	2 000	4,65	2,25
163	4,14	1,76	3 330	3,03	0,56	3 330	3,39	0,83	3 330	3,85	1,90
500	3,64	0,894	23 640	2,93	0,179	9 375	3,28	0,44	9 375	3,50	0,78
1 000	3,27	0,579				23 640	2,99	0,282	23 640	3,09	0,588
3 000	3,0	0,242									
9 316	2,95	0,172									

TABLEAU n° 8

Heptane-diol 1-7

t °C + 25

+ 45

+ 70

F(MHz)	ϵ'	ϵ''	F(MHz)	ϵ'	ϵ''	F(MHz)	ϵ'	ϵ''
0,6	23,2	0	0,6	19,8	0	0,1	16,45	0
3	23,2	0,765	10	19,72	0,93	48	16,45	0,805
7	23,0	1,52	16	19,70	1,41	72	16,45	0,995
10	22,95	2,21	23	19,65	2,03	96	16,45	1,57
16	22,3	3,48	33	19,45	2,70	140	16,2	2,26
23	21,8	4,43	48	19,35	3,76	179	15,9	2,89
33	20,25	6,12	72	17,9	5,72	300	14,8	4,52
48	18,35	8,06	96	16,8	6,25	500	12,67	5,96
72	14,40	8,85	140	15,1	7,58	1 000	9,0	6,10
96	12,32	8,70	200	12,0	7,90	2 000	6,16	4,73
140	8,82	7,57	300	9,70	7,40	3 000	4,97	3,76
200	7,05	6,18	500	6,93	6,0	10 200	3,71	1,86
300	5,63	4,83	1 000	5,25	4,08			
500	4,68	3,32	2 000	4,20	2,55			
1 000	3,83	2,22	3 000	3,72	1,74			
2 000	3,66	1,30	10 200	3,35	1,25			
3 000	3,44	1,04						
10 200	2,937	0,697						

TABLEAU n° 9

Solutions Butane-Diol 1-3/Dioxane
C = 70 % en masse

t °C -20 (solide)			0 (liquide)			+25 (liquide)		
F (MHz)	ϵ'	ϵ''	F (MHz)	ϵ'	ϵ''	F(MHz)	ϵ'	ϵ''
0,1	24,1	0	0,1	20,8	0,0	0,1	17,9	0
0,7	23,9	1,30	10	20,6	1,07	10	17,9	0,21
1	23,8	1,70	16	20,4	1,82	16	17,9	0,37
3	22,2	4,75	23	20,0	2,73	23	17,9	0,53
5	20,5	6,60	33	19,7	3,30	33	17,8	0,71
7	18,56	7,92	48	18,5	4,63	48	17,6	1,13
10	15,9	8,5	72	16,7	5,80	72	17,3	2,5
16	12,66	8,12	96	15,0	6,95	300	14,9	5,34
23	10,45	6,94	140	12,55	7,35	500	11,7	6,24
33	8,24	5,80	300	9,41	6,38	1 000	8,45	5,50
48	7,36	4,85	500	6,81	4,82	3 000	5,40	3,80
72	5,74	3,85	1 000	5,21	3,15	9 340	3,80	1,92
96	5,61	3,20	3 000	4,60	2,60	23 670	3,23	0,97
140	5,12	2,58	9 340	3,41	1,29			
300	4,61	2,34						
500	4,00	1,36						
1 000	3,33	0,85						
9 340	3,03	0,23						

C = 33 % en masse

C = 10 % en masse

t °C -20 (solide) 0 (solide) +25(liquide)							t °C 0 (solide) +25(liquide)				
F(MHz)	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	F(MHz)	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
0,7	11,25	0,0	9,35	0	7,26	0,0	0,1	3,97	0	3,36	0,00
2	11,25	0,72					16	3,95	0,064		
3			9,35	0,095			32	3,94	0,114		
3,5	10,9	1,46					48	3,92	0,171		
4,5	9,97	2,27					72	3,79	0,360		
6,2			9,35	0,196			96	3,69	0,466		
8	8,25	3,05					140	3,50	0,53		
10	7,58	3,10	9,35	0,339			164			3,33	0,196
16	6,37	2,85	9,30	0,512			300	3,05	0,545		
23	5,47	2,39	9,18	0,736			500	2,83	0,459		
33	4,85	2,06	9,02	1,01			1 000	2,66	0,417		
48	4,40	1,70	8,67	1,415	7,26	0,09	2 000			3,32	0,226
164	3,20	0,647	7,65	1,91	7,26	0,398	3 000	2,60	0,338	3,23	0,330
300			5,98	2,19							
500	2,76	0,242	5,12	1,92	7,09	1,00					
1 000	2,70	0,15	4,34	1,66	6,52	1,60	4 000			3,15	0,405
1 985			3,44	0,93	5,25	1,95	9 340	2,50	0,232	2,87	0,476
3 000	2,66	0,10	3,07	0,70	4,24	1,70	23 640			2,60	0,35
9 340					3,48	1,42					
9 700	2,57	0,081	2,60	0,34							
23 640					3,15	1,02					

TABLEAU n° 10

Glycérol

t °C - 40

- 20

- 10

F(MHz)	ξ'	ξ''	F(MHz)	ξ'	ξ''	F(MZz)	ξ'	ξ''
2.10 ⁻⁴	60,5	0,53	1.10 ⁻²	53,6	0,4	0,5	51,8	2,88
1.10 ⁻³	60,4	2,06	2. —	53,6	1,0	0,6	51,8	3,08
2. —	60,0	2,72	5. —	53,6	2,03	0,7	51,5	4,13
5. —	59,4	5,42	0,1	53,4	3,05	1	50,8	6,52
1.10 ⁻²	57,2	9,71	0,2	52,4	5,8	3	41,7	16,3
2. —	51,5	16,25	0,3	51,2	8,3	4	37,5	17,5
5. —	36,7	20,6	0,5	49,5	11,25	5	33,3	18,5
0,1	24,7	18,2	0,6	48,2	13,5	6	30,75	18,4
0,3	13,3	11,45	0,7	46,3	15,2	7	27,7	18,3
0,5	10,85	7,6	0,8	44,4	16,3	8	26,3	18,0
0,7	10,05	5,81	0,9	42,9	17,5	10	22,9	16,7
1	9,26	4,50	1	40,7	18,5	16	16,75	13,8
1,5	8,61	3,9	1,5	34,05	20,4	23	13,45	11,7
3	7,29	3,08	2	29,2	19,65	33	11,5	9,24
5	6,71	2,21	2,5	25,5	19,0	48	9,05	7,25
7	6,30	1,81	3	23,2	17,3			
10	6,14	1,46	5	16,8	13,8			
16	5,64	1,10	7	14,0	11,6			
23	5,09	0,865	10	11,85	9,45			
33	4,80	0,695	16	9,73	7,05			
48	4,69	0,536	23	8,08	5,70			
			33	7,70	4,43			
			48	6,62	3,5			

t °C

0

+ 25

F (MHz)	ξ'	ξ''	F(MHz)	ξ'	ξ''
0,5	48,9	1,8	1	44,0	1,8
1	48,9	3,42	5	44,0	2,075
3	48,3	6,78	10	43,8	3,06
5	46,2	9,92	16	43,6	4,62
7	43,6	12,4	24	42,3	6,22
10	40,25	15,2	33	41,6	7,78
12	37,6	16,3	48	39,8	10,4
16	32,6	17,8	250	18,8	15,85
24	25,3	17,9	500	11,2	10,6
33	20,87	15,75	1 000	6,05	5,2
48	16	13,25			
250	7,0	4,8			
500	5,81	2,72			
1 000	5,28	2,01			

TABLEAU n° 11

Ethane-Diol

t° C	- 5	- 0,7	+ 0,7	+ 6	+ 12	+ 20,5	+ 30,5
η_{cp}	73,7	63	58,4	40,4	28,5	18,7	12,25

Propane-Diol 1-2

t° C	- 4	0	+ 11	+ 20,5	+ 30,5
η_{cp}	240	193	72,3	39	18,2

Butane-Diol 1-3

t° C	- 4,5	- 2,5	+ 0,5	+ 9,5	+ 10,5	+ 20,7	+ 30,5
η_{cp}	580	520	438	193	182,5	87	44,8

Butane-Diol 1-4

t° C	+ 14,5	+ 15	+ 25	+ 30,5	+ 40	+ 50	+ 52
η_{cp}	109,5	102	63,5	50,3	33,3	22,0	20,5

Pentane-Diol 1-5

t° C	- 23	- 17	- 12,5	- 6,5	- 4,5	0	+ 5,3	+ 11	+ 18	+ 27	+ 41
η_{cp}	2 250	1 360	1 020	730	595	420	294	206	135	85	44

Heptane-Diol 1-7

t° C	+ 22,5	+ 28	+ 35	+ 36	+ 44,5	+ 55,5	+ 65
η_{cp}	182	138	105	94	66,5	39,7	28,0

Troisième Partie

A N A L Y S E des M E S U R E S

a) Rappel

Il reste maintenant à représenter graphiquement les variations de ϵ^* déterminées expérimentalement, et à interpréter ensuite les formes de spectres hertziens obtenus. On sait qu'il existe plusieurs façons de le faire (32) (33). Nous avons adopté les représentations :

$$\epsilon'' = \varphi(\epsilon'), \quad \epsilon' = \varphi(f \epsilon''), \quad \epsilon' = \varphi(\epsilon''/f).$$

1°) Si le diélectrique considéré est caractérisé par un seul mécanisme de relaxation obéissant aux lois de Debye, la courbe $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$ est un demi-cercle coupant l'axe réel aux points ϵ_0 (constante diélectrique "statique") et ϵ_∞ (constante diélectrique "limité"); les courbes $\epsilon' = \varphi(f \epsilon'')$ et $\epsilon' = \varphi(\epsilon''/f)$ sont alors deux segments de droite, de pente $1/fc$ et fc (fc : fréquence correspondant au maximum de ϵ''). Le premier segment coupe l'axe des ϵ' au point ϵ_0 et le second segment au point ϵ_∞ .

En effet, la théorie de Debye permet d'établir les équations suivantes pour les courbes de dispersion et d'absorption :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (\omega \tau_c)^2} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (\omega \tau_c)^2} \omega \tau_c \quad (2)$$

avec τ_c = temps de relaxation

du mécanisme considéré = $\frac{1}{2\pi f_c}$ (en admettant, selon l'hypothèse d'Onsager, que le temps de relaxation moléculaire est égal au temps de décroissance de la polarisation macroscopique après suppression du champ électrique).

2°) Si le diélectrique considéré possède une région d'absorption située sur les basses fréquences, suivie d'une ou plusieurs autres vers les plus hautes fréquences (englobées sous le nom de "dispersion HF") cette dispersion HF étant de faible importance par rapport à la dispersion BF, le mode d'analyse décrit au paragraphe précédent demeure valable. On peut, en effet, extrapoler facilement la partie BF des diagrammes (celle correspondante à la région du spectre hertzien pour laquelle la dispersion HF n'intervient pas). Il est possible également de déterminer la forme qu'aurait la dispersion HF seule, si la dispersion BF n'existait pas, en se servant des équations de Debye et des diagrammes précités.

3°) Si la dispersion HF n'est plus de faible importance devant la dispersion BF et si la région du spectre dans laquelle ne se fait pas sentir l'influence de la dispersion HF est réduite ou inexistante, l'interprétation devient extrêmement difficile.

b) Cas des polyalcools - Expression asymétrique de Cole

Pour les composés polyhydriques, en général, les diagrammes présentent des aspects très différents de l'aspect classique défini au 1° et au 2°. Comme il a été rappelé plus haut, R.H. Cole (3) a tenté de décrire l'ensemble de la courbe de relaxation diélectrique (pour le glycérol et le propane-diol 1-2) par l'expression empirique :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{(1 + j\omega\tau_0)^B} \quad (3)$$

Plusieurs auteurs (5) (6) (7) (34) à la suite de R.H. Cole, ont appliqué cette "expression asymétrique" à l'analyse de leurs résultats.

1°) Cependant, nous pensons que l'on peut toujours ~~décomposer~~ un spectre d'absorption en domaines symétriques en fonction de la fréquence : nous croyons pouvoir interpréter, à partir des mesures de R.H. Cole (33) le spectre du glycérol à -50 °C comme résultant de la superposition de plusieurs bandes définies comme suit :

$$\begin{array}{llll}
 \epsilon_{\infty_1} = 64,1 & \epsilon_{\omega_1} \# 21 & F_{c1} = 1,58 \text{ kHz} & \\
 \epsilon_{\omega_2} \# 21 & \epsilon_{\infty_2} \# 8,5 & F_{c2} = 10,8 \text{ kHz} & \\
 \text{au lieu de } \epsilon_{\omega_1} = 64,1 & \epsilon_{\infty_1} = 4,10 & F_{c1} = 1,26 \text{ kHz} & \beta = 0,603 \text{ (3)}
 \end{array}$$

L'interprétation par Schulz (9) (10) du spectre hertzien du glycérol se rapproche de la nôtre, cet auteur considérant que la superposition de trois mécanismes de relaxation distincts expliquerait bien l'allure du spectre global.

2°) On comprendrait mal, d'ailleurs, pourquoi le spectre hertzien d'un composé organique présentant une "distribution asymétrique" aux basses températures, reprendrait, comme il est généralement observé, son aspect symétrique vers les hautes températures.

La décomposition en domaines distincts permet une meilleure interprétation de ce fait.

3°) De plus, du point de vue analytique, la forme de l'équation (1) n'est pas pleinement satisfaisante : à une température donnée β n'est pas constant en fonction de la fréquence (5) (7).

c) Décomposition en domaines élémentaires

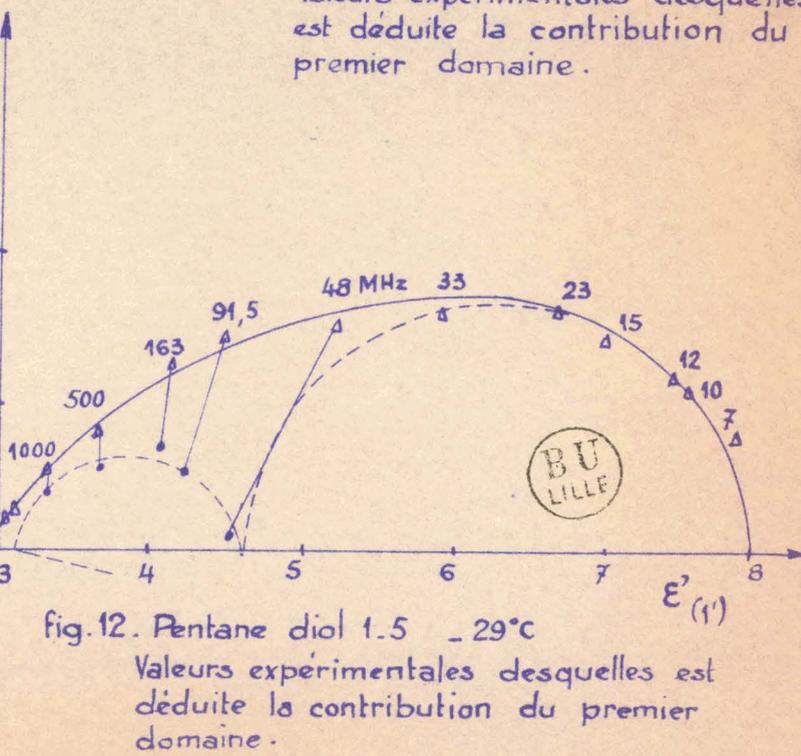
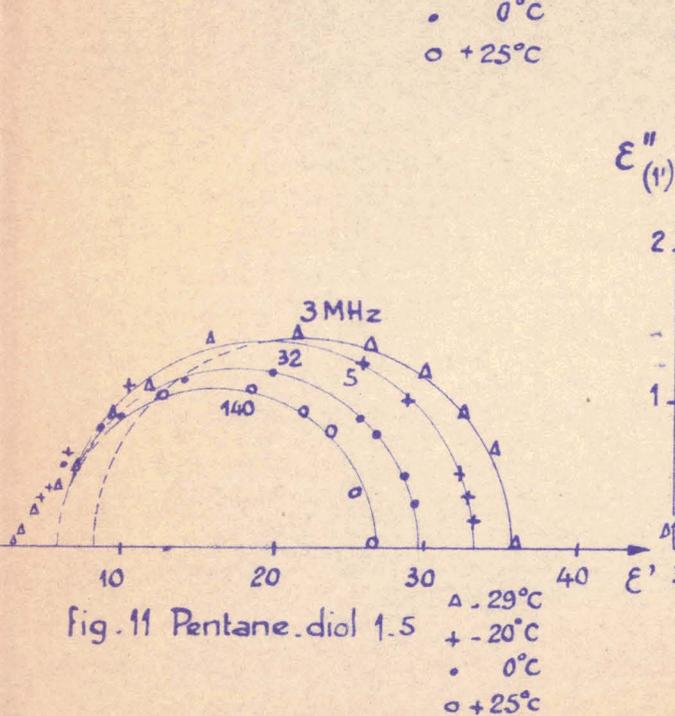
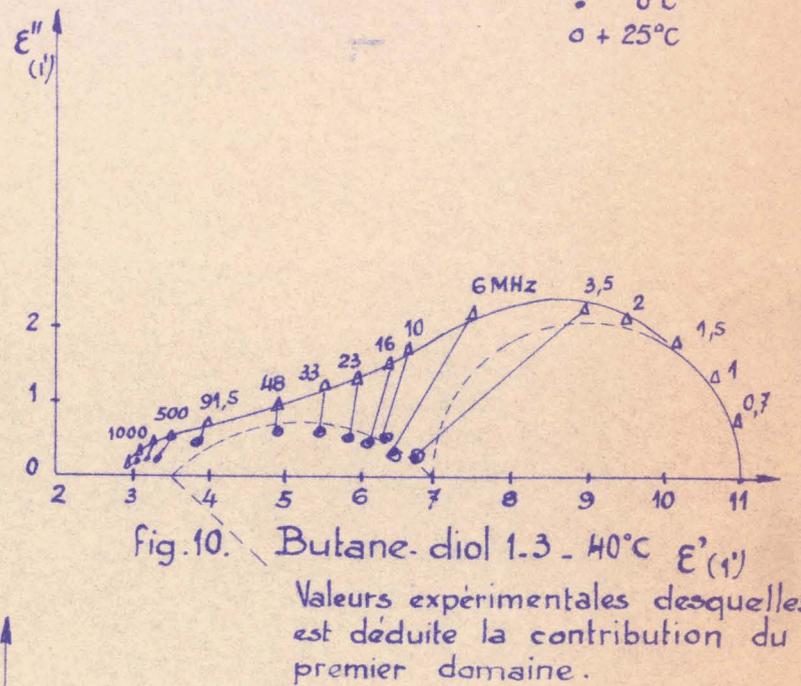
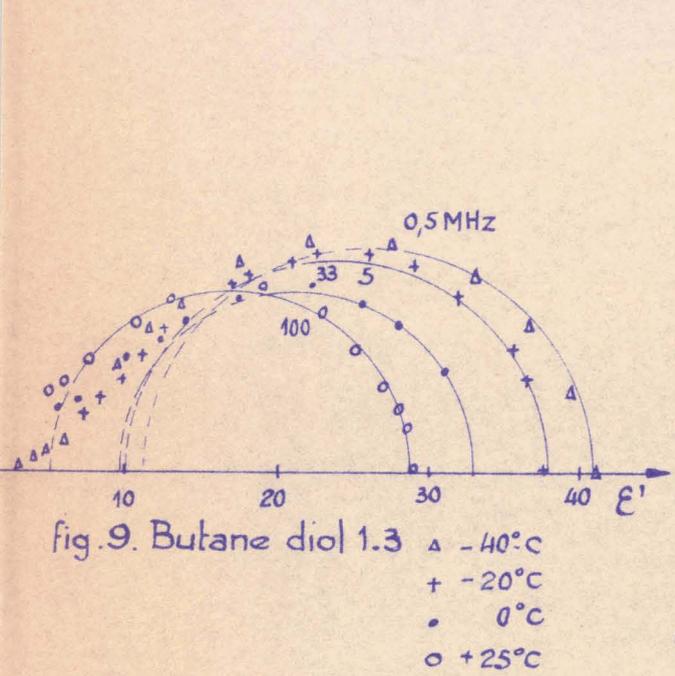
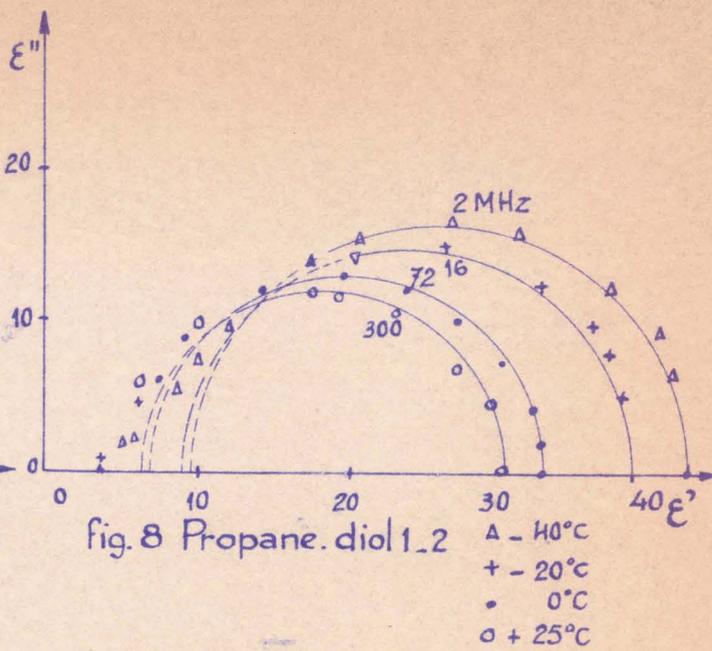
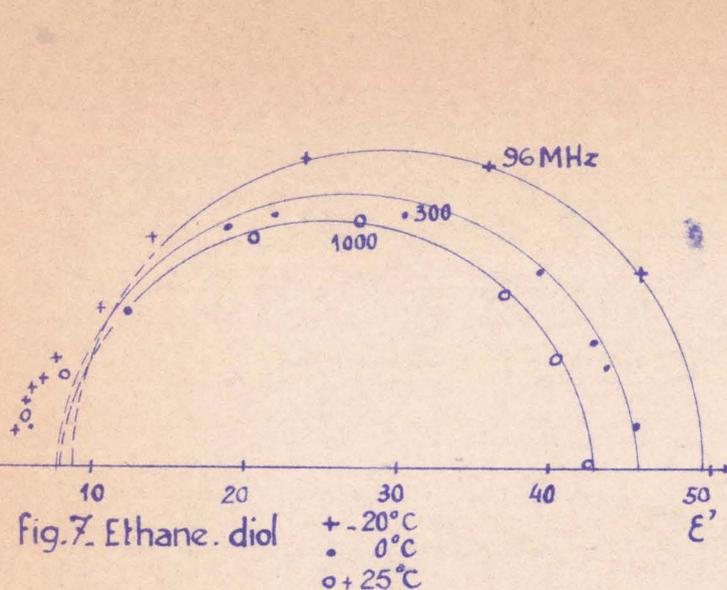
Nous continuerons donc à admettre que l'on peut appliquer le principe de superposition au spectre hertzien des polyalcools.

En toute rigueur, on doit écrire à chaque fréquence :

$$\epsilon'' = \sum_1^n \frac{1}{2} \frac{\epsilon_{\omega n} - \epsilon_{\infty n}}{c \tau_n \log \tau_n / c} \quad (4)$$

n étant le nombre de domaines ayant une composante non nulle à la fréquence considérée et τ_n étant le temps de relaxation, correspondant au domaine n.

En général, le problème se trouve un peu simplifié par le fait qu'il y a rarement plus de deux domaines dont l'influence se fait sentir simultanément.



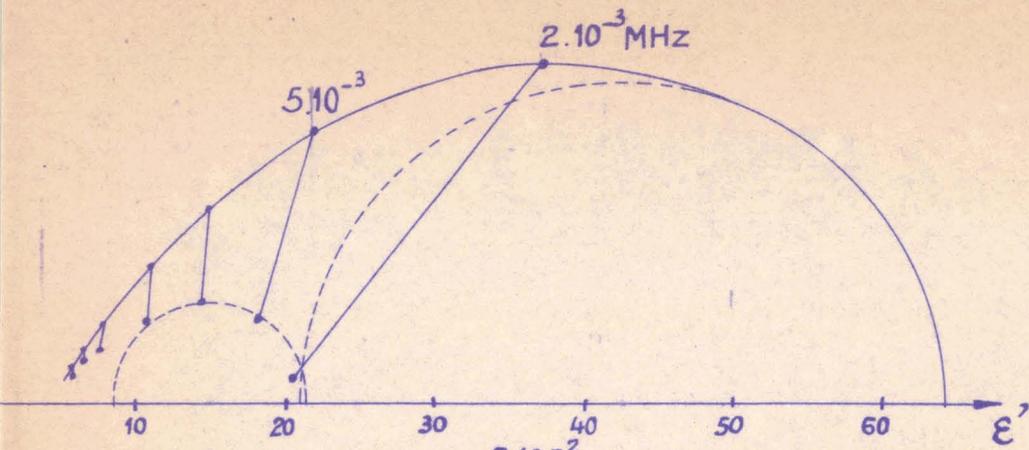


fig. 13. Glycérol - 50°C
D'après les mesures
de R.H. Cole (33)

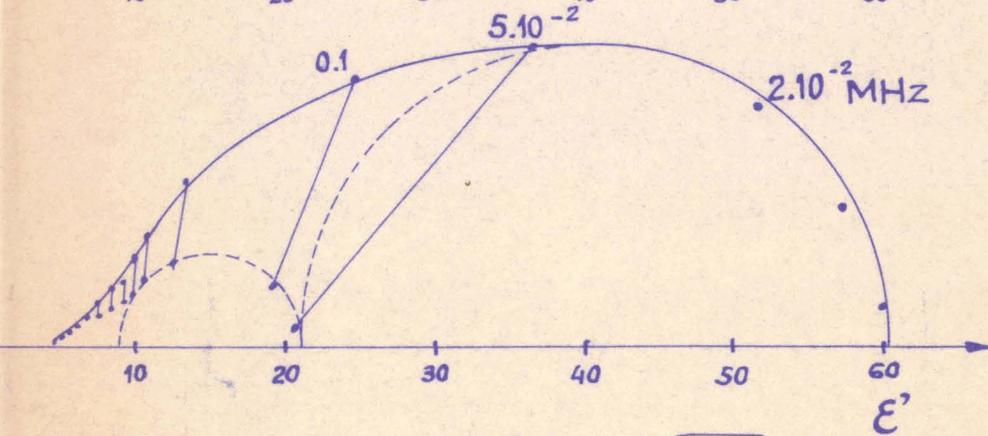


fig. 14. Glycérol - 40°C
(ce travail)

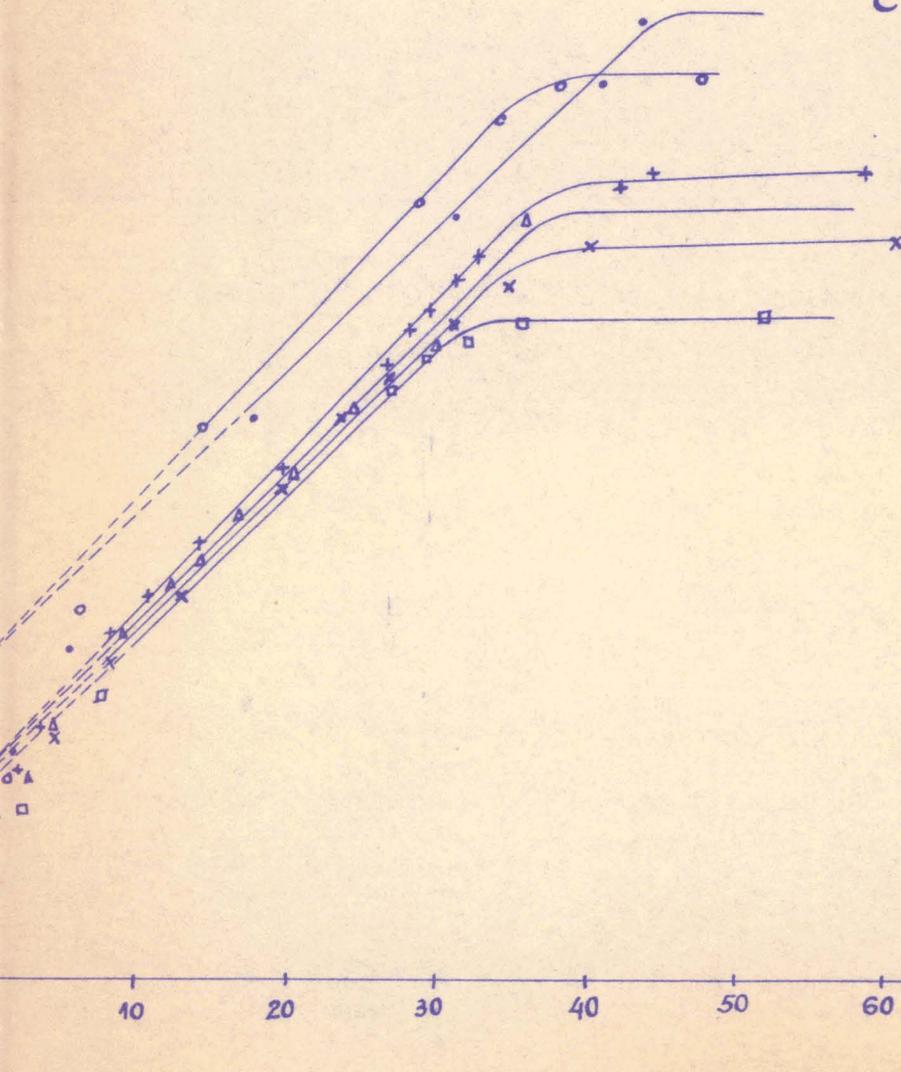
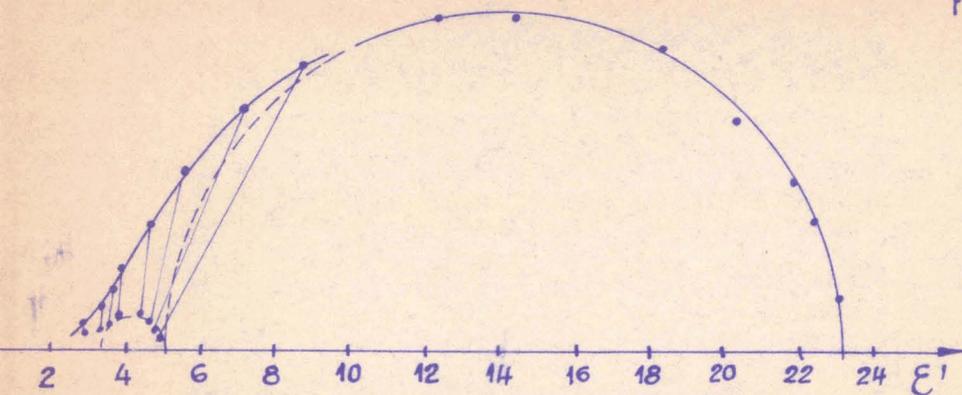


fig. 15. Glycérol - 1°C
 • - 50 (33)
 o - 40
 + - 20
 Δ - 10
 x 0
 □ - 25



72 MHz

fig.16. Heptane diol 1.7
 $t = +25^{\circ}\text{C}$



200 MHz

ϵ''
8
6
4
2
0

500 MHz

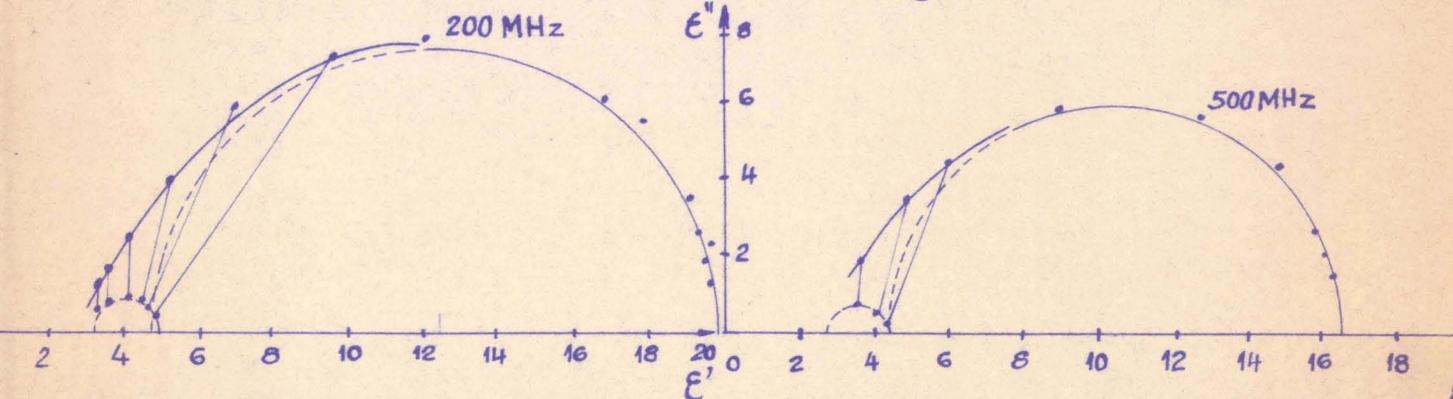


fig.17 Heptane diol 1.7 $t = +45^{\circ}\text{C}$

fig.18 Heptane diol 1.7 $t = +70^{\circ}\text{C}$

fig 19 Solution Butane diol 1.3 / Dioxane
 $c = 10\%$ $t = 0^{\circ}\text{C}$ (solide.)

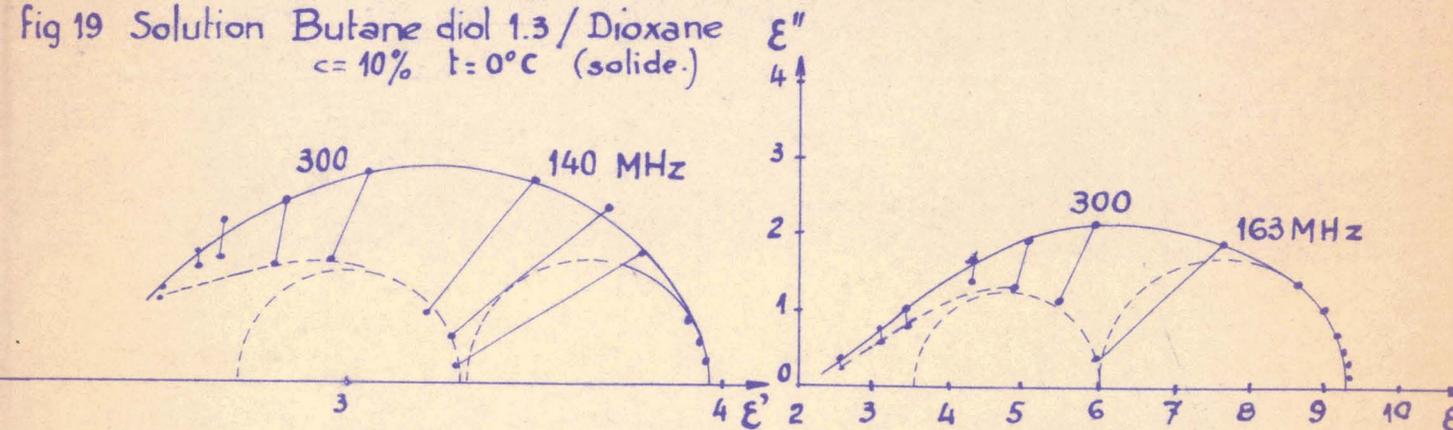


fig 20. Solution Butane diol 1.3 / Dioxane
 $c = 33\%$ $t = 0^{\circ}\text{C}$ (solide.)

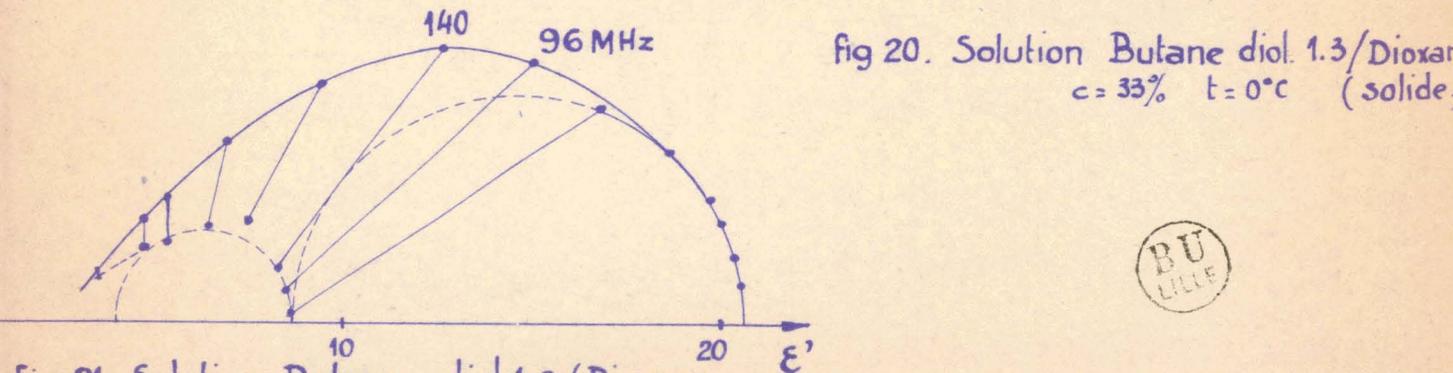


fig.21 Solution Butane - diol 1.3 / Dioxane
 $c = 70\%$ $t = 0^{\circ}\text{C}$ (liquide.)



M. Moriamez (35) a donné une méthode de calcul par approximations successives pour effectuer une telle analyse. Par exemple, pour le butane-diol 1-3, aux températures de - 40, > 20 et 0 °C, nous trouvons qu'à la fréquence critique du premier domaine la contribution de la dispersion HF représente 5 à 6 % de la dispersion principale. Si l'on n'en tenait pas compte, les résultats finaux ($\epsilon_{\infty 1}, f_{c1}, \epsilon_{\infty 2}, f_{c2}, \epsilon_{\infty 3}$) s'en trouveraient modifiés.

Nous verrons plus loin comment on peut interpréter la particulière complexité du spectre d'un glycol primaire - secondaire.

d) Résultats de l'analyse

1) Existence d'un domaine de dispersion supplémentaire pour les glycols

L'examen des différents diagrammes obtenus conduit à admettre l'existence de trois domaines de dispersion et même, dans certains cas, conduit à penser qu'il y a apparition d'un domaine de dispersion supplémentaire lorsque, vers les basses températures, le glycérol commence à subir la transformation qui l'amènera de l'état liquide à l'état vitreux : nous donnerons par la suite, plus amples détails sur cette zone de transition.

Nous affecterons de l'indice 1' les constantes relatives à ce domaine. Nous rappelons qu'on affecte généralement les paramètres caractéristiques d'un domaine de dispersion d'un indice i , i prenant la valeur 1 pour le domaine situé aux plus basses fréquences et $i = 3$ pour la dispersion située vers les plus hautes fréquences.

Le mécanisme responsable du domaine 1' paraît obéir aux lois de Debye, comme celui du domaine 1, auquel il fait suite sur l'axe des fréquences. Ayant déterminé pour chaque domaine, ϵ_{0i} , $\epsilon_{\infty i}$ et F_{ci} nous pouvons déduire des variations de F_{ci} avec la température, ...

... la valeur de l'énergie d'activation du mécanisme correspondant.*

Nous constatons que E_1 , E_1' et E_{vis} sont sensiblement égales, mais ne sont indépendantes de la température que dans un intervalle limité; en effet, au-dessous d'une certaine température, variable avec le polyalcool considéré (-20 environ pour le pentane-diol 1-5; -25 pour le glycérol; -35 pour le butane-diol 1-3) les variations de f_c et de η ne peuvent plus être représentées par les expressions (5) et (6).

Vers les hautes températures, le domaine 1' semble disparaître "absorbé" par 1 : d'où une diminution apparente de E_{∞_1} , qui était égal à E_{0_1} aux basses températures et qui tend à devenir égal à E_{∞_1} (voir Fig. 13, 14 et 15 : exemple du glycérol).

* Nota : En effet, la théorie d'Eyring (31) selon laquelle le processus de relaxation est assimilable à une réaction chimique de vitesse finie et gouvernée par une énergie libre d'activation ΔF permet d'écrire :

$$f_c = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F}{RT}} = \left[\frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} \right] e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (5)$$

k = constante de Boltzmann

ΔE = enthalpie d'activation

h = constante de Planck

ΔS = entropie d'activation

Si l'on néglige, en première approximation, les variations du terme entre crochets devant celles de l'exponentielle la courbe représentant $\log f_c$ en fonction de $1/T$ est une droite de pente $-\Delta E$

Toujours d'après Eyring, le processus d'écoulement visqueux peut également être traité comme une réaction chimique à énergie libre ΔF_{vis} .

$$\eta = \frac{hN}{V} e^{\frac{\Delta F_{vis}}{RT}} = \frac{hN}{V} e^{-\frac{\Delta S_{vis}}{R}} e^{\frac{\Delta E_{vis}}{RT}} \quad (6)$$

N = nombre d'Avogadro

V = volume moléculaire

On pourra, de façon analogue, déterminer l'énergie d'activation du phénomène d'écoulement visqueux à partir de la représentation

$$\log \eta = \varphi \left(\frac{1}{T} \right)$$

La séparation du domaine 1' des domaines 1 et 2 n'est pas toujours possible : le domaine 1' apparaît plus ou moins nettement suivant le polyalcool considéré et la température.

Par exemple, pour le propane-diol 1-2 (fig. n° 8) la discontinuité observée pour $\log f_{c1}$ entre -20 et 0°C donne à penser que le domaine 1' existe bien, mais il est pratiquement impossible de le séparer du domaine 2.

Le domaine que nous affectons de l'indice 2 n'est pas simple aux températures de -40 et -20°C , et se compose probablement des domaines 2 et 1' : le domaine résultant est caractérisé par une forme en arc de cercle, en représentation de Cole et Cole, et une énergie d'activation élevée. La séparation du domaine 1' est possible aux températures de -40 et -20°C pour le butane-diol 1-3 (voir fig. n° 9 et 10). Dans le cas du pentane-diol 1-5 (fig. 11 et 12) le domaine 1' apparaît nettement à -29°C mais a déjà disparu à -20°C . Dans le cas de l'heptane-diol 1 - 7, la valeur élevée de l'énergie d'activation du "domaine HF" nous a conduit également à l'affecter de l'indice 1', plutôt que 2, à toutes les températures considérées (fig. 16, 17 et 18).

Enfin, le glycérol présente aux températures inférieures à 0°C un domaine 1' bien séparé, quoiqu'il subisse une brusque réduction d'amplitude entre -40 et -20°C , et les courbes $\log f_{c1} = \varphi(1/T)$ sont sensiblement parallèles.

Nous n'insisterons pas sur l'interprétation du spectre hertzien du premier terme, l'éthane-diol, rendue difficile par le fait que les phénomènes d'orientation dipolaire se passent à des fréquences élevées.

2) Deuxième domaine

Le domaine 1' est suivi, vers les hautes fréquences d'un second domaine caractérisé par une distribution des temps de relaxation quelquefois plus importante et par une énergie d'activation plus faible. R.H. Cole (32) a proposé pour décrire les variations de ϵ^* dans le cas d'un domaine avec distribution des temps de relaxation, l'expression

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{G(\tau) d\tau}{1 + j\omega\tau} \quad (7)$$

$G(\tau)$ = fonction de distribution gaussienne dont on peut déterminer expérimentalement les paramètres b et τ_0 .

$$G(\tau) d\tau = \frac{b}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2 y^2} dy \quad \begin{matrix} b = C \tau_0 \\ y = \log \tau / \tau_0 \end{matrix}$$

(τ_0 valeur la plus probable du temps de relaxation).

L'équation du diagramme de Cole et Cole devient alors :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (8)$$

Le diagramme représentatif se réduit alors à un arc de cercle : une construction géométrique simple permet d'obtenir α à partir de cette représentation.

On montre, d'autre part, que si l'on porte en coordonnées logarithmiques $\frac{\epsilon_0 - \epsilon'}{\epsilon' - \epsilon_{\infty}}$ en fonction de la fréquence f , on doit obtenir une droite de pente $1 - \alpha$.

Or, dans tous les cas que nous avons examinés, ceci s'est révélé inexact ; Nous obtenons effectivement une droite mais de pente différente de $1 - \alpha$: soit $1 - \alpha'$ la valeur mesurée de cette pente.

Si l'on emploie l'équation (8) on trouve que le "paramétrage de l'arc de cercle en fonction de la fréquence n'est pas correct" selon l'expression de Ducros (36) qui a rencontré la même difficulté dans l'étude diélectrique de zéolithes.

Utilisant la même méthode que cet auteur, nous portons sur l'arc de cercle expérimental les valeurs de ϵ^* calculées en remplaçant dans (8) le paramètre α par le paramètre σ déterminé en mesurant la pente de la droite : cette méthode conduit à des résultats fort acceptables.

3) Troisième domaine

Il apparaît enfin, vers les fréquences encore plus élevées, un troisième domaine de dispersion qui semble être à temps de relaxation unique autant que l'on puisse en juger à la précision de nos mesures.

Nous n'avons pu en déterminer les paramètres caractéristiques que pour le propane-diol 1-2 et le butane-diol 1-3.

En effet, l'isomérisie de position paraît influencer sur la fréquence critique du troisième domaine qui augmente quand les hydroxyles s'éloignent l'un de l'autre.

Les valeurs de ϵ_{oi} , ϵ_{ooi} , f_{oi} , α_i et E_i sont présentées dans les tableaux 12, 13, 14, 15.

Nous avons groupé à part les résultats concernant les solutions de butane-diol 1-3 dans le dioxane à différentes températures et concentrations (37) l'analyse des mesures devenant inextricable dans certains cas.

Nous avons, en effet, été contraint de choisir le dioxane comme solvant, n'en connaissant pas d'autres qui soient peu ou non polaires ($\mu = 0,45 \text{ D [75]}$) La faible viscosité du dioxane, par rapport à celle du butane-diol 1-3, a pour effet de déplacer vers les hautes fréquences l'ensemble du spectre de dispersion.

De plus, le fait que le dioxane peut constituer un "accepteur de proton" dans la liaison hydrogène a pour résultat de maintenir une assez forte association même aux faibles concentrations.

Il aurait fallu, pour suivre avec certitude l'évolution d'un "domaine" en fonction de la concentration, étudier une gamme plus complète de solutions : nous ne sommes d'ailleurs pas certain que, même en opérant de la sorte, il soit possible de parvenir à des résultats concluants étant donné l'activité chimique du solvant dans la formation des liaisons H.

Les indices désignant les domaines, pour ces solutions, n'ont donc, en principe, aucun rapport avec les indices relatifs au corps pur.

Cependant, on peut tirer une remarque intéressante de l'examen d'ensemble des spectres de ces solutions : le point de fusion élevé du dioxane ($+11,7^\circ \text{C}$) fait que la plupart des solutions considérées sont solides à 0 et -20°C . Or, bien au-dessous du point de fusion pour chaque solution, la dispersion et l'absorption suivent dans ces solides les mêmes lois que dans les liquides comme si les molécules de glycol s'orientaient dans les mailles du réseau de dioxane.

TABLEAU n° 13

	$f_{c_1}(\text{MHz})$ $E_1(\frac{\text{Kcal}}{\text{mole}})$	$f_{c_1'}(\text{MHz})$ $E_1'(\frac{\text{Kcal}}{\text{mole}})$	$f_{c_2}(\text{MHz})$ $E_2(\frac{\text{Kcal}}{\text{mole}})$	$f_{c_3}(\text{MHz})$ $E_3(\frac{\text{Kcal}}{\text{mole}})$
Ethane-diol				
- 20	132			
0	370	7,5	vers 5 500	
+ 25	1 230			
Propane-diol 1-2				
- 40	2,15		45	2 500
- 20	18,8	11,6	130	5 000
0	98		650	9 000
+ 25	460		2 000	
Butane-diol 1-3				
- 40	0,537	3,9	40	1 900
- 20	5,8	35	150	4 000
0	35,6	11,2	< 220	7 000
+ 25	176	10,8	> 220	13 000
Butane-diol 2-3				
+ 25	154		1 400	
Pentane-diol 1-5				
- 29	2,83	25	250	
- 20	7,8		650	
0	36,5	10,5	910	5,7
+ 25	182		2 000	
Heptane-diol 1-7				
+ 25	74	600		
+ 45	205	10,2	2 000	10
+ 70	740		7 000	
Glycérol				
- 50 (1)	$1,56 \cdot 10^{-3}$	10 ⁻²		
- 40	$3,55 \cdot 10^{-2}$	0,210		
- 20	1,46	8,7		
- 10	5,55	23		
0	17,8	-		14,6
+ 25	125	-		

(1) D'après les mesures de R.H. Cole analysées en admettant le principe de superposition.

TABLEAU n° 14

Solutions Butane-Diol 1-3/Dioxane

P_F Dioxane + 11,7 °C

P_F Butane-Diol 1-3 - 77 °C

Température °C	$\epsilon_{0,1}$	$\epsilon_{\infty,1}$	fc ₁ (MHz)	fc ₂ (MHz)		E ₁ (Kcal/mole)
Concentration 100 % (en masse)						
liq. - 20	37,6	10,4	5,8	F _{c1'} 3,9	F _{c2} 40	
liq. 0	33	9,8	35,6	35	150	11,2
liq. + 25	28,8	4,8	176	220	800	
Concentration 70 % (en masse)						
sol. - 20	24,1	9,0	10		50	
liq. 0	20,8	8,6	95		100	13,8
liq. + 25	17,9	4,8	570	vers 7 000		
Concentration 33 % (en masse)						
sol. - 20	11,25	6,2	7		25	
sol. 0	9,35	6	160		500	15
liq. + 25	7,26	3,75	1 700	vers 15 000		
Concentration 10 % (en masse)						
sol. 0	3,97	3,3	130		300	
liq. + 25	3,36	(2,9)	(5 000)	vers 15 000		

TABLEAU n° 15

E vis (Kcal/mole)

Ethane-Diol	7,9
Propane-Diol 1-2	12,2
Butane-Diol 1-3	12,1
Butane-Diol 1-4	9,2
Pentane-Diol 1-5	9,7
Heptane-Diol 1-7	9,3
Glycérol	15,2 (entre 0 et + 25°C. d'après les valeurs de ⁽¹⁾ données par (74))

I N T E R P R E T A T I O N

I - Comparaison des propriétés diélectriques des composés mono et polyhydriques

Lorsque nous tentons de tirer des renseignements sur la structure de l'état liquide des polyalcools à partir des grandeurs macroscopiques mesurées, il paraît indiqué de chercher à comparer ces grandeurs pour les polyalcools et les composés également associés par liaisons hydrogène et de formule voisine tels l'eau, les alcools et les polyoxyéthylène glycols

a) Comparaison des permittivités statiques

TABLEAU n° 16

à t = + 20 ° C

<u>Glycols</u> OH - R - R' - OH		<u>Alcools</u> ROH		<u>Oxyéthylène - glycols</u>
				$CH_2OH-(CH_2-CH_2O)_{n-1}-CH_2OH$
Eau	(39)	80		
Ethane-diol	*	42,8	Ethanol	(40) 25,0
Propane-triol 1-2-3	*	44,6		Ethylène-glycol (5) 41,82
Propane-diol 1-2	*	30,4	Propanol 2	20,1
			(valeur extrapolée d'après (41))	
Propane-diol 1-3	(38)	35	Propanol 1	(40) 21,3
Butane-diol 1-3	*	29,3		
Butane-diol 2-3	*	22,0		
Butane-diol 1-4	*	30,0	Butanol 1	(40) 18,5
Pentane-diol 1-5	*	26,8	Pentanol 1	(42) 15,4
Heptane-diol 1-7	*	24,0	Heptanol 1	(43) 11,7
				di éthylène glycol (5) 31,69
				tri — (5) 23,69
				tétra — (5) 20,44

* ce travail

Nous remarquons d'abord que les glycols et les polyéthylène-glycols présentent des permittivités sensiblement égales pour un même nombre d'atomes de carbone ; les OH terminaux sont, en effet, presque exclusivement responsables de la polarisation.

Comparés aux alcools normaux, les glycols 1-n présentent des ϵ_0 beaucoup plus élevés, le nombre de dipôles libres par unité de volume étant plus élevé dans le second cas. Si ϵ_0 diminue, en passant d'un glycol biprimaire au glycol de même longueur de chaîne possédant ses deux fonctions en α ou β c'est qu'un moment partiel dû à la liaison H intramoléculaire vient diminuer le moment total de la molécule. On sait d'ailleurs que le moment dipolaire d'un glycol comportant deux hydroxyles en α est de 2,25 D alors qu'il atteint une valeur comprise entre 2,48 et 2,50 D pour tous les glycols dont les OH sont séparés par un ou plusieurs $-CH_2-$

Il se peut également que la corrélation intramoléculaire des dipôles en α ou β soit favorisée aux dépens de la corrélation intermoléculaire diminuant ainsi la constante diélectrique.

b) Comparaison des facteurs de corrélation g

Ce facteur g a été introduit par Kirkwood (44) (45) puis par Fröhlich (46) pour rendre compte du fait que, dans les liquides associés, les mouvements d'un dipôle donné ne sont pas indépendants de ceux de ses voisins.

Selon la théorie de Kirkwood, la constante diélectrique ϵ d'un liquide est reliée à la polarisation P_0 par l'équation :

$$\frac{\epsilon - 1}{3} = \left(\frac{3 \epsilon}{2 \epsilon + 1} \right) \frac{P_0}{V} \quad \text{avec } P_0 = \frac{4 \pi N}{3} \left[\alpha + \frac{\mu \cdot \mu}{3 k T} \right] \quad (1)$$

V : volume moléculaire

N : nombre d'Avogadro

α : polarisabilité optique

Dans le produit scalaire $\mu \bar{\mu}$, μ est le moment dipolaire moléculaire et $\bar{\mu}$ ce même moment, augmenté du moment induit par chaque molécule dans son voisinage du fait de la restriction apportée à la rotation relative des voisins par la configuration en chaîne.

On peut exprimer le produit $\mu \bar{\mu}$ sous la forme $g\mu_0^2$, μ étant relié au moment électrique de la molécule μ_0 dans la phase vapeur (ou en solution diluée) par la formule d'Onsager (47) :

$$\mu = \frac{2\epsilon + 1}{2\epsilon + \epsilon_\infty} \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \mu_0 \quad (2)$$

Dans le cas d'une association polymérique en chaîne (cas des alcools aliphatiques) Kirkwood a calculé le facteur g en supposant la longueur de la chaîne infinie et la rotation libre autour des liaisons hydrogène (48) (49).

Il trouve ainsi $g = 2,57$

Or, l'expérience montre que g est plus élevé dans le cas des alcools et est fortement dépendant de la température.

Brot (50) en déduit que les hypothèses de Kirkwood sont inacceptables dans ce cas, et envisage une association en plurimères labiles de degré n (non infini) et dépendant de la température.

Il admet, en outre, que la disposition trans des liaisons hydrogène l'une par rapport à l'autre serait favorisée dans de tels édifices, ce qui en augmenterait le moment quadratique moyen, expliquant ainsi les valeurs élevées de g dans le cas des alcools.

Un calcul statistique portant sur ces moments quadratiques moyens lui permet d'obtenir une nouvelle expression reliant la polarisation à μ_0 et dans laquelle figure le degré de polymérisation moyen.

fig. 22 a
 schéma d'un ensemble
 de molécules de
 pentane. diol 1.5 associées
 par liaisons hydrogène

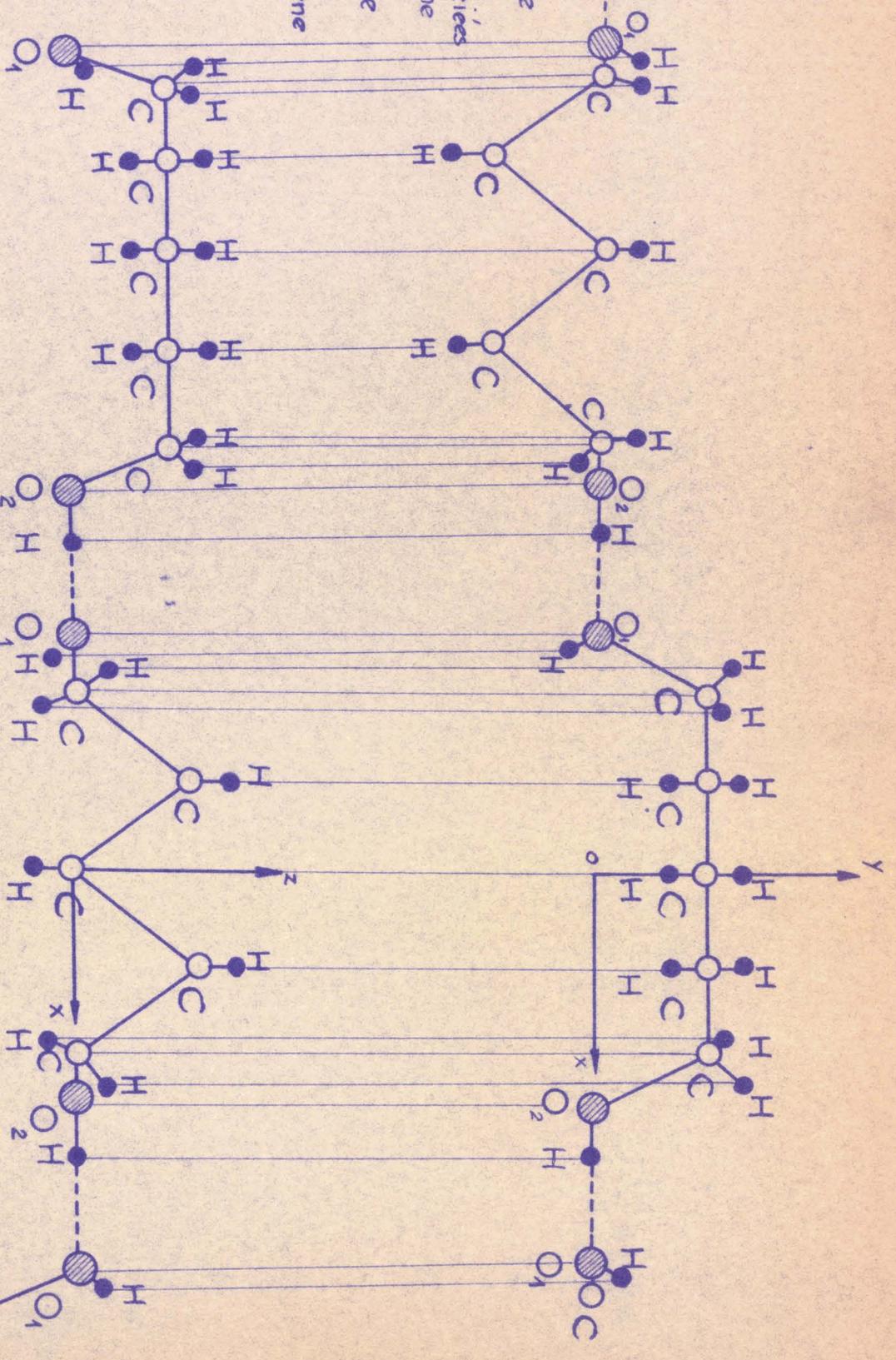
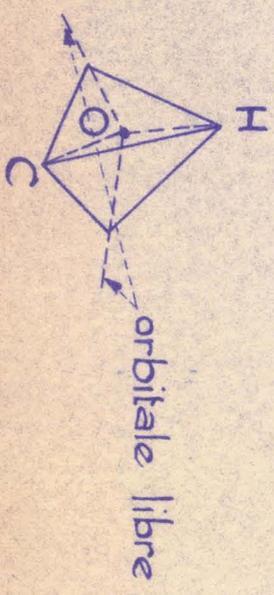


Fig 22 b
 Direction spatiale
 des "valences" de
 l'oxygène



Appliquées au cas des glycols, les formules de Fröhlich et de Kirkwood donnent des résultats qui ne divergent pas à plus de 5 %. Ceci est facilement compréhensible dans un cas tel que celui où est ϵ_0 est $\gg \epsilon_\infty$

Formule établie à partir de la théorie de Kirkwood :

$$g\mu_0^2 = \frac{9KT}{4\pi N} \frac{M}{d} \left[\frac{(\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1)}{9\epsilon_0} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right] \left(\frac{3}{\epsilon_\infty + 2} \right)^3 \left(\frac{2\epsilon_0 + 1}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \right) \quad (3)$$

A partir de celle de Fröhlich :

$$g\mu_0^2 = \frac{9KT}{4\pi N} \frac{M}{d} \left[\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)}{9\epsilon_0} \left(\frac{3}{\epsilon_\infty + 2} \right)^3 \right] \quad (4)$$

On peut hésiter sur la valeur à adopter pour ϵ_∞ car, en général, à 25 000 MHz, ϵ' est encore de l'ordre de 2,9 ce qui laisse prévoir que les phénomènes de dispersion par orientation se poursuivent dans le domaine ultrahertzien et infrarouge ; nous avons donc effectué tous nos calculs en remplaçant, dans la formule de Kirkwood, ϵ_∞ par la valeur de n_D^2 extrapolée à la température considérée au moyen de la formule de Clausius-Mosotti.

Le tableau suivant permet de comparer, en fonction de la température, les variations de g pour les glycols et les alcools.

Nous ne présentons, pour les glycols, que les valeurs du produit $g \times \mu_0^2$ car nous devons discuter par la suite de la valeur à adopter pour μ_0^2

TABLEAU n° 17

Valeurs du produit ρ_{15}^{20} calculées
à partir de la formule de Kirkwood

t° C	<u>Ethane-diol</u>	<u>Propane-diol 1-2</u>	<u>Butane-diol 1-3</u>	<u>Butane-diol 2-3</u>	<u>Pentane-diol 1-5</u>
- 40		12,55	15,2		
- 29					15,47
- 20	10,55	12,66	15,1		15,0
0	10,5	12,0	14,1		15,0
+ 25	10,5	12,0	14,0	9,30	14,4

Valeurs extraites du mémoire de Hassion et Cole (41)

t° C	<u>Ethanol</u>		t° C	<u>2 - Propanol</u>	
	n _D ²⁰	g		n _D ²⁰	g
- 101	1,94	3,66	- 101,8	1,99	4,11
- 49	1,88	3,55	- 49,1	1,93	3,82
+ 22	1,80	3,32	+ 21,5	1,84	3,33

Valeurs extraites de la thèse de Brot (50)

t° C	<u>n Heptanol - 1</u>	
	ϵ_{10}^{20}	g
- 35	2,35	3,30
- 15	2,33	3,13
0	2,32	3,0
+ 20	2,28	2,80
+ 50	2,18	2,39

Alors que, dans le cas des glycols, le facteur g varie très peu avec la température, il est largement variable avec la température dans le cas des alcools. Cole (3) et (11) constate également pour le glycérol la quasi-indépendance de g avec la température. Nous en calculerons plus loin la valeur théorique en fonction du mode d'association envisagé.

c) Comparaison des fréquences critiques F_{c1} des premiers domaines de dispersion ainsi que des valeurs des énergies d'activation E_1 et E_{vis}

Le tableau suivant valable à + 20°C permet d'effectuer cette comparaison.

TABLEAU n° 18

	F_{c1} (MHz)	E_1 (Kcal/mole) [2]	E_{vis} [2]
Ethanol	1 110 (40)	4,9 (41)	3,5 (53)
Ethane-Diol	1 000	7,5	7,9
Propanol 1	300 (40)	5,3 (40)	4,5 (53)
Propanol 2	130 [1]	6,2 [1]	
Propane-diol 1-2	420	11,6	12,2
Butanol 1	240 (42)	7,8 (40)	4,5 (53)
Butane-diol 1-3	140	11,2	12,1
Butane-diol 1-4			9,2
Pentanol	222 (40)	8,8 (40)	5 (53)
Pentane-diol 1-5	182	10,5	9,7
Heptanol 1	110 (43)	8,5 (40) (52)	6 (53)
Heptane-diol 1-7	74	10,2	9,3

On constate que, bien que leurs viscosités soient très différentes, le glycol et le monoalcool de même longueur de chaîne présentent, à la même température, des fréquences critiques de même ordre de grandeur.

[1] Valeur extrapolée d'après (41)

[2] Voir définitions page 25

On remarque également que, pour la série des glycols, à l'exception de premier terme, l'énergie d'activation E_1 tout comme E_{vis} est sensiblement indépendante de la longueur de chaîne (quand les fonctions alcool présentes dans la molécule sont de même classe pour les deux termes considérés). Dans la série des alcools à chaîne courte il n'en est pas ainsi : E_1 comme E_{vis} varie lorsque l'on passe d'un terme au suivant, E_{vis} étant toujours inférieur à E_1 de 2 à 3 Kcal/mole.

II - Proposition d'un modèle de structure associée pour les glycols.

Interprétation des propriétés diélectriques à partir de ce modèle

Nous pensons pouvoir interpréter l'ensemble des propriétés des glycols par le modèle représenté fig. 22 a se rapportant à un ensemble de molécules d'un glycol bi-primaire associées par des liaisons hydrogène. (Toutes les hypothèses utilisées sont encore satisfaisantes même pour un glycol possédant un OH à l'intérieur de la chaîne mais le cas est un peu plus compliqué).

Les oxygènes O_1 ne sont pas donneurs de protons à l'intérieur de la chaîne polymérique représentée.

Ils peuvent donc contracter d'autres liaisons avec des oxygènes O_2 d'une autre chaîne.

Les angles du trièdre $H...O$, $O-CH_2$, OH sont fixes et voisins des angles tétraédriques (directivité valentielle des liaisons hydrogène (54) (voir fig. 22 b). Rappelons les valeurs des paramètres à considérer :

$$H - \hat{O} \dots H = 109^\circ$$

$$\theta = H - \hat{O} - CH_2 = 105^\circ$$

Moment $OH = 1,5$ Debye

Moment $O - CH_2 = 1,2$ Debye

$OH...O$ de $2,66$ à $2,77 \text{ \AA}$

a) Interprétation de la polarisation statique - Calcul du facteur g

Le problème se trouve compliqué, par rapport au cas des monoalcools, par la présence dans la même molécule de deux moments élémentaires indépendants : le moment résultant varie suivant les positions relatives de ces deux moments composants.

En phase vapeur ou en solution diluée, on admet généralement pour une molécule de glycol la liberté de rotation complète autour de toutes les liaisons (55) ; l'expérience confirme la validité de cette hypothèse (55).

Cette hypothèse se trouve pourtant en défaut dans le cas où les deux hydroxyles sont situés en α l'un par rapport à l'autre, car il y a entre eux interaction électrostatique par liaison hydrogène intramoléculaire ; l'étude de l'éthane-diol par absorption infrarouge montre bien qu'une forme "gauche" proche de la forme cis est favorisée (71).

Nous excluons ce cas, dans le calcul qui va suivre, et supposons les carbones portant les fonctions alcool séparés au moins par un groupe -CH₂.

Puisque nous négligeons, en première approximation, la corrélation intramoléculaire des deux dipôles, nous ne devons considérer que la corrélation intermoléculaire au voisinage d'un dipole.

Chaque dipole est lié à deux voisins, à l'intérieur et à l'extérieur de la chaîne.

La rotation des molécules ne peut s'effectuer à l'intérieur de la chaîne qu'autour de liaisons hydrogène colinéaires ; le schéma de la fig.22 est établi en fonction de cette hypothèse. Toutes les positions respectant les angles de valence sont également probables pour le dipole voisin dans la chaîne : il s'ensuit que la liaison hydrogène qu'il est susceptible de contracter à l'extérieur de la chaîne peut également prendre toutes les positions sur son cône de valence et ainsi de suite, de sorte qu'il se forme dans l'espace, au voisinage de chaque dipole, une autre chaîne dans laquelle les maillons prennent l'un par rapport à l'autre toutes les directions sur leurs cônes de valence (fig.23).

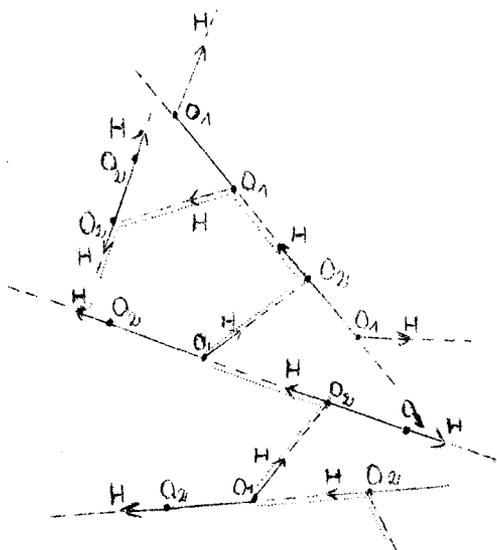


fig. 23 - Schéma d'un
"polymère de deuxième espèce"

Le calcul effectué par Kirkwood dans les cas des alcools (48) (49) demeure applicable, en remplaçant par leurs valeurs rappelées plus haut μ_H , μ_R et θ dans l'expression de Kirkwood :

$$g = 1 + 2f \cot^2 \frac{\theta}{2} \quad (5)$$

$$\text{avec } f = \frac{(\mu_H + \mu_R \cos \theta) (\mu_H + \mu_R)}{\mu_H^2 + \mu_R^2 + 2\mu_H \mu_R \cos \theta}$$

nous trouvons $g = 2,67$, valeur légèrement différente de celle trouvée par Kirkwood qui avait pris $\vec{\mu} = \vec{\mu}_H + \vec{\mu}_R = 1,70 D$, $\mu_R = 0,7 D$ et $\mu_H = 1,6 D$

Vérification expérimentale

Puisque nous avons considéré la corrélation par dipôles nous devons dans la formule de Kirkwood remplacer N par $2 N$ et μ_0 par la valeur du moment alcoolique, soit $1,65 D$.

Sous ces conditions, nous trouvons pour g les valeurs suivantes :

TABLEAU n° 19

g mesuré

t ° C	Ethane-diol	Propane-diol 1-2	Butane-diol 1-3	Butane-diol 2-3	Pentane-diol 1-5
- 40		2,30	2,79		
- 29					2,84
- 20	1,92	2,30	2,77		2,75
0	1,92	2,20	2,57		2,75
+ 25	1,92	2,20	2,56	1,71	2,64

L'accord entre l'expérience et la théorie ($g = 2,67$) est raisonnable, dans le cas où la probabilité d'existence de la liaison intramoléculaire est faible ou nulle, ce qui prouve que le nombre de voisins à courte distance est bien égal à 2 au voisinage de chaque dipôle soit 4 pour la molécule. A ce sujet, Van Ketelaar (56) énonce la condition nécessaire suivante pour la formation d'un verre, qu'il s'agisse d'un composé minéral ou organique : le nombre de coordination doit être égal à 3 ou 4, les valeurs plus élevées conduisant à un édifice cristallin et les valeurs plus faibles correspondant à l'état liquide ou gazeux.

De plus, le fait que g varie peu avec la température semble montrer que la longueur du "polymère de second espèce" peut être considérée comme infinie à toutes les températures.

b) Interprétation des domaines de dispersion résultant de la structure associée des glycols

1°) Avant de proposer des mécanismes responsables des différents domaines de dispersion observables dans le spectre des glycols à chaîne courte, nous devons ouvrir une parenthèse sur l'état vitreux en général ; nous pensons en effet que le phénomène de vitrification est en étroite ...

... relation avec les propriétés particulières observées par nous-même et par d'autres auteurs (3) (5) (7) (8) (9) (10) (58) (65) sur des polyalcools, des dérivés halogénés et des sulfones aux basses températures.

α) Caractéristiques physico-chimiques de l'état vitreux

Le passage de l'état liquide surfondu à l'état vitreux s'effectue à une température de transformation T_g bien définie pour un composé donné. Cependant le comportement des liquides devient anormal à des températures bien supérieures à T_g . Mme Winter (59) distingue 4 régions de températures : celles pour lesquelles le corps est liquide, liquide sous-refroidi (surfondu) puis entrant dans le domaine de transformation et enfin entrant dans le domaine de stabilité (verre).

Bueche (60) définit de façon plus précise le domaine de transformation par l'intervalle de température $T_g < T < T_g + 100$.

La transformation se manifeste par des variations très rapides des propriétés physico-chimiques lorsque T approche de T_g .

La chaleur spécifique double de valeur entre -85 et 93°C (61) pour le glycérol ($T_g \sim 183^\circ\text{K}$ soit -90°C).

La valeur de la viscosité augmente très rapidement dans la zone de transformation, jusqu'à atteindre, pour $T = T_g$ la valeur de 10^{13} poises pour tous les verres (minéraux ou organiques) (62) (63), le corps devenant dur et cassant.

La constante diélectrique (9) (64) diminue brusquement à la température de transition ; pour le glycérol, ϵ_c n'est plus que de 3,95 à $-98,8^\circ\text{C}$.

Le temps de relaxation diélectrique devient très élevé : aux environs de T_g , τ_c atteint 10^3 sec. pour le glycérol (10).

Les énergies d'activation (diélectrique et viscométrique) augmentent lorsque la température diminue, de sorte que la viscosité et le temps de relaxation diélectrique ne suivent plus la loi en $e^{-\frac{E}{RT}}$ (3) (60).

L'étude par rayons X de la vitrification de composés minéraux et organiques (66) met en évidence une structure en couches parallèles se formant au cours du refroidissement.

L'éthanol vitreux à -150°C (67) est associé en chaînes moléculaires parallèles : la structure est la même à l'état liquide à -75°C mais avec des fluctuations de distances interatomiques supérieures à 4 \AA

Au cours de ce travail, nous avons constaté, aux températures inférieures à -20°C , une augmentation de l'énergie d'activation diélectrique, en sens inverse de la température, pour le butane-diol 1-3, le pentane-diol 1-5 et le glycérol.

Nous pensons que la totalité des glycols étudiés est susceptible de former des verres au voisinage du point de solidification et peut subir l'influence du "domaine de transformation" aux températures pour lesquelles nous avons déterminé la permittivité.

β) Considérations théoriques sur l'état vitreux

Les avis sont divergents en ce qui concerne la nature thermodynamique de la transition liquide-verre : Gibbs (68) pense qu'il s'agit d'une transition du second ordre, mais Jenckell (69) affirme que le point de transformation est assimilable à une température de congélation, la transformation envisagée n'étant ni du deuxième ni du troisième ordre.

Concernant l'interprétation de l'état vitreux à l'échelle moléculaire, signalons deux conceptions intéressantes : celle de Wolkenstein (70) et celle de Bueche (60).

Wolkenstein dépeint l'état vitreux comme étant un "état d'équilibre gelé" pour des composés associés par liaisons hydrogène.

Aux températures inférieures à T_g , la variation de température n'est plus liée au changement d'équilibre entre groupements hydroxyles libres et liés. La concentration en hydroxyles liés, qui augmentait en sens inverse de la température dans la zone de transformation est bloquée, aux températures inférieures à T_g , à la valeur qu'elle avait pour $T = T_g$.

La théorie permet de prévoir quantitativement la rapide augmentation du temps de relaxation en sens inverse de la température au cours de la vitrification.

Bueche (60) décrit l'état vitreux comme un état dans lequel les déplacements des molécules (ou des segments de polymères pour les macromolécules) sont fortement freinés. Au sein d'un liquide, qui n'est d'ailleurs pas forcément associé ni même polaire, l'auteur imagine des édifices composés de couches sphériques concentriques de molécules liées fortement les unes aux autres. Il détermine la probabilité qu'a la molécule centrale de se trouver dans un trou assez grand pour qu'elle puisse se mouvoir.

La fréquence de saut, ν liée à cette probabilité obéit à une loi en $e^{-\frac{E}{kT}}$ aux hautes températures et peut être déterminée, dans la zone de transformation, par une expression de la forme :

$$\ln \nu/\nu_0 = \frac{-40(T - T_g)}{52 + T - T_g} \quad (6)$$

dans laquelle ν_g est la valeur de la fréquence de saut pour $T = T_g$. L'auteur admet que la "température de verre" est celle à partir de laquelle ν devient de l'ordre de 10^{-1} sec^{-1} .

On peut relier facilement ν à diverses grandeurs physico-chimiques telles que la viscosité et le coefficient de diffusion et comparer l'expérience et la théorie.

2°) Interprétation des domaines 1, 1' et 2

Lorsque l'on applique un champ haute fréquence à l'ensemble de molécules associées représenté fig.22 a, la polarisation du liquide dans le sens du champ électrique, à un instant donné, nécessite le réarrangement par rupture des liaisons hydrogène (MM. Bauer et Magat (84) (85)). C'est donc la rupture des liaisons hydrogène qui gouverne le mécanisme de relaxation du domaine BF, la fréquence critique de ce domaine mesurant la probabilité de cette rupture.

Cependant, dans le cas des glycols, nous pensons que les liaisons hydrogène engagées à l'intérieur et à l'extérieur d'une chaîne n'ont pas la même probabilité de rupture ; nous admettons que la probabilité de rupture des ponts qui relient deux chaînes est plus élevée que la probabilité de rupture des ponts de l'autre type.

α) Aux basses températures c'est-à-dire à celles pour lesquelles on observe le domaine 1', nous pouvons interpréter le spectre hertzien d'un glycol de la façon suivante :

- aux fréquences inférieures ou voisines de F_{C1} c'est la réaction de "dépolymérisation" de chaîne qui impose sa cinétique ou mécanisme d'orientation dipolaire, la rupture des liaisons de l'autre type étant supposée instantanée.

- aux fréquences supérieures à F_{C1} et voisines de F_{C1} , les liaisons de type $O_2H...O_1$ n'ont plus le temps de se rompre durant une alternance ; nous interprétons le domaine 1' comme résultant de la réorientation de la molécule autour des liaisons $O_2H...O_1$ après rupture des liaisons $O_1H...O_2$. Plus exactement, nous supposons les atomes d'oxygène fixes fixes et le tétraèdre représenté fig. 22 b pivotant autour de l'axe OH ou de l'orbitale occupée par la liaison H , suivant les cas.

Ce processus d'orientation nécessite en moyenne la rupture de deux liaisons $O_1H...O_2$ par molécule.

Il faut cependant préciser que seules peuvent participer au domaine 1' les molécules possédant, soit un oxygène O_1 , soit un oxygène O_2 soit deux oxygènes O_1 .

- dans le cas des molécules possédant deux atomes d'oxygène O_2 , il y a possibilité de réorientation partielle même aux fréquences $F > F_{C1} > F_{C1}$. En effet, les liaisons $O_1H...O_2$ peuvent se rompre à l'extérieur de la chaîne et se reformer immédiatement mais sur l'autre orbitale libre de O_2 , le tétraèdre ayant effectué autour de O_2H une rotation de 180° qui a permuté les deux orbitales libres et réorienté la composante de CO suivant la perpendiculaire à O_2H . Ce processus a déjà été invoqué par Cole (41) puis par Brot (50) pour expliquer le second domaine des alcools ; nous pouvons interpréter de façon similaire le "second domaine" proprement dit, c'est-à-dire le domaine qui fait suite au domaine 1' vers les fréquences croissantes.

B) pour interpréter l'évolution du spectre hertzien observé aux hautes températures

nous proposons l'explication suivante : après rupture d'une liaison hydrogène dans la chaîne, l'orientation du dipole O_2H est rapide ...

... par rapport à la durée de vie τ_{11} d'un dipole libre : l'orientation se fait avant que la "repolymérisation" ait eu le temps d'intervenir (50).

Il n'en est plus de même lorsque, vers les fréquences du domaine 1', il nous faut considérer l'orientation du dipole O_1H entraînant le reste de la molécule dans sa rotation autour des liaisons $O_1 \dots H_{O_2}$. Cette orientation se fait en un temps sensiblement égal au temps de relaxation du second domaine : ce temps n'est donc pas forcément négligeable devant la durée de vie τ_{11} d'un dipole O_1H libre.

On conçoit, tout d'abord, qu'il y ait superposition partielle des domaines 2 et 1' lorsque la température augmente, τ_{11} diminuant quand la température croît (50).

Finalement, le processus 1' ne peut plus se dérouler indépendamment du processus 1 : les dipôles O_1H ne peuvent s'orienter qu'après rupture des liaisons $O_2H \dots O_1$.

La probabilité de rupture de ces derniers gouverne alors la relaxation et il n'y a plus qu'un seul domaine avant le "second".

3°) Remarques sur les énergies d'activation caractérisant les domaines 1 et 1'. Liaison avec l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux

Comme il a déjà été remarqué, les énergies d'activation E_1 , $E_{1'}$, et E_{vis} ont sensiblement la même valeur pour un glycol donné. Il est possible d'interpréter ce fait en considérant que l'écoulement visqueux, comme l'orientation dipolaire par le processus 1 ou 1' nécessite énergétiquement la rupture d'une liaison hydrogène par ...

... molécule outre la rupture des liaisons de cohésion de type Van Der Waals. Eyring (31) identifie en effet l'énergie d'activation du phénomène d'écoulement visqueux à l'énergie de formation d'un "trou" à l'échelle moléculaire, condition nécessaire à l'écoulement ; ce trou n'est d'ailleurs pas nécessairement de la dimension exacte de la molécule, auquel cas son énergie de formation serait égale à $\frac{1}{2} \Delta E_{\text{vap}}$. (ΔE_{vap} étant l'énergie de vaporisation, soit $\Delta H_{\text{vap}} - RT$).

On doit donc s'attendre à ce que l'énergie d'activation de viscosité soit une fraction de l'énergie de vaporisation : on constate bien, en effet, que l'énergie d'activation de viscosité est toujours de l'ordre de $\frac{\Delta E_{\text{vap}}}{4}$ à $\frac{\Delta E_{\text{vap}}}{3}$ pour les liquides non associés.

Dans le cas des liquides associés par liaisons hydrogène, l'énergie d'activation de viscosité comporte deux termes, l'un de nature Van Der Waals, et l'autre correspondant à "l'énergie d'activation de structure" (selon les termes d'Eyring).

Nous pouvons reprendre l'analogie déjà développée par Eyring entre le phénomène d'écoulement visqueux et le phénomène d'orientation dipolaire.

Nous avons vu que le premier domaine était conditionné tout d'abord par la rupture des liaisons hydrogène à l'intérieur de la chaîne (soit en moyenne une liaison par molécule).

Cependant, pour que la réorientation d'un dipole donné puisse se produire après sa libération, il doit ne pas se recombinaer immédiatement avec un oxygène d'une autre chaîne, ce qui simplifie le franchissement d'une barrière de potentiel de viscosité ou, selon le concept d'Eyring la formation d'un "trou" au voisinage de ce dipole.

On peut interpréter de façon tout à fait analogue l'énergie d'activation du domaine 1'.

Essayons d'exprimer de façon approximative, dans le cas d'un glycol, le terme énergétique qui n'est pas dû à la liaison hydrogène. Selon le travail de Tyuzyo (20) il ne diffère pas de l'énergie d'activation de viscosité de la paraffine ayant même longueur que la chaîne polymérique constituée par n monomères associés.

Pour une paraffine de volume moléculaire V , Tyuzyo exprime E_{vis} par la formule empirique :

$$E_{vis} = 5,18 \log V - 9,07 \quad (7) \quad (V \text{ en cc/mole})$$

Expression valable pour des volumes moléculaires inférieurs à 600 cc.

Pour des nombres d'atomes de carbone élevés, E_{vis} n'augmente plus beaucoup avec V , atteignant environ 5,2 K cal/mole pour $V = 570$ cc ($n \approx 80$). Or, nous verrons plus loin que le "degré de polymérisation" moyen des chaînes de butane-diol 1-3 et de propane-diol 1-2 varie de 20 à 30 entre la température ambiante et -20°C : nous admettons donc que la barrière de potentiel de viscosité a pour hauteur 5,2 K cal/mole pratiquement indépendant de la longueur de chaîne pour les composés aussi fortement polymérisés que les glycols.

Contrairement à l'opinion de Tyuzyo, nous pensons donc que ce sont les chaînes polymériques qui glissent les unes sur les autres lors de l'écoulement visqueux, et non les molécules individuelles.

La théorie de Bueche (60) rappelée précédemment, suffit à expliquer l'augmentation de E_{vis} et de E_1 aux basses températures.

D'après les hypothèses précédentes, nous pouvons déterminer ainsi approximativement l'énergie ΔH de la liaison hydrogène en écrivant E vis ou E_1 (ou $E_{1,}$) = $\Delta H + \Delta E$, avec $\Delta E = 5,2 \text{ Kcal/mole}$. Pour les glycols biprimaires, nous trouvons à partir des données viscosimétriques :

$$\Delta H = 4,0 \text{ à } 4,5 \text{ K cal/mole}$$

Pour les glycols primaires-secondaires :

$$\Delta H = 6,9 \text{ K cal/mole}$$

Valeurs tout à fait comparables à celles calculées par Shimada (19) et Lippincott (72) à partir des distances interatomiques déterminées aux rayons X pour l'i-érythitol : soit 4,3 K cal/mole pour les fonctions alcool primaires et 6,7 K cal/mole pour les fonctions alcool secondaires.

A partir des données diélectriques :

Glycols biprimaires $\Delta H = 4,8 \text{ à } 5,3 \text{ K cal/mole}$

Glycols primaires-secondaires $\Delta H = 5,6 \text{ à } 6,4 \text{ K cal/mole}$

Soulignons le point essentiel distinguant les mono-alcools des glycols.

Pour les premiers, le phénomène d'écoulement visqueux ne nécessite la rupture que d'un faible nombre de liaisons hydrogène si l'on admet que ce sont les chaînes polymériques qui glissent les unes sur les autres, chaque molécule n'engageant de liaisons hydrogène qu'avec ses voisins dans la chaîne.

L' énergie d'activation correspond principalement à la rupture des liaisons de cohésion du liquide et l'expression de Tyuzyo explique en première approximation la variation de cette énergie d'activation d'un terme au suivant, le degré de polymérisation étant ...

... faible, (4 à la température ambiante pour les alcools aliphatiques de C₆ à C₁₀ (50)). Par contre le phénomène d'orientation dipolaire nécessite en outre, le réarrangement par rupture des liaisons hydrogène et l'on conçoit que l'énergie d'activation caractérisant le premier domaine de dispersion soit nettement plus élevé que celle caractérisant l'écoulement visqueux.

Pour les glycols, nous avons déjà suffisamment développé l'hypothèse selon laquelle l'écoulement visqueux, tout comme l'orientation dipolaire ne peut se produire qu'après rupture des liaisons de cohésion et des liaisons hydrogène.

Ceci permet d'ailleurs de comprendre pourquoi, bien que les viscosités macroscopiques soient très différentes à la même température, les fréquences critiques sont de même ordre de grandeur pour un glycol et un monoalcool de même longueur de chaîne : ce sont en effet les liaisons entre chaînes qui sont responsables de la forte viscosité des glycols mais il n'y a pas de raison apparente pour que la probabilité de rupture d'une liaison à l'intérieur de la chaîne soit différente suivant que les chaînes sont liées entre elles ou non.

Remarquons enfin que l'on peut prévoir la complexité particulière du spectre hertzien d'un glycol primaire-secondaire : nous avons vu, en effet, que l'énergie de rupture d'une liaison hydrogène différait suivant la classe du carbone portant la fonction alcool. Ce fait est dû à la différence d'électro-attractivité entre un carbone primaire et un carbone secondaire. Il est donc certain que chacun des domaines même le premier n'est pas simple puisque la libération d'un hydroxyle secondaire ne se produit pas avec la même probabilité que celle d'un hydroxyle primaire. Aussi la décomposition effectuée sur les spectres du propane-diol 1-2, du butane-diol 1-3 et du glycérol (pour lesquels nous avons constaté expérimentalement un aspect très différent de l'aspect "classique") ne peut-elle être qu'approximative.

c) Interprétation du troisième domaine de dispersion

Brot (50) attribue le troisième domaine de dispersion des alcools à l'orientation des dipôles ne se trouvant pas à un instant donné, à l'intérieur d'un "polymère" : molécules en bout de chaîne, et molécules à l'état de monomères. Il pense que cette orientation s'effectue par rotation de la molécule tout entière autour de son grand axe plutôt que par rotation interne du dipôle.

Nous avons déterminé les caractéristiques du troisième domaine de dispersion du propane-diol 1-2 et du butane-diol 1-3 et nous pensons également pouvoir interpréter le troisième domaine de dispersion par l'orientation des dipôles se trouvant libres à un instant donné. La libération d'un monomère ou d'un bout de chaîne requiert, pour chaque dipôle, la rupture des liaisons hydrogène l'associant à ses voisins à l'intérieur et à l'extérieur de la chaîne.

Cependant, nous avons admis précédemment une cinétique distincte pour chacune de ces deux "réactions de dépolymérisation".

Rappelons que Mecke et Kempter (73) admettent que la constante d'équilibre K de la réaction de dépolymérisation en chaîne est indépendante du degré n du polymère et du rang n dans ce polymère de la liaison susceptible de se rompre.

Si C est la concentration (en moles par litre) et α la fraction de molécules libres, on montre que $K = \frac{C\alpha}{1-\sqrt{\alpha}}$ et que la fraction α_n des molécules engagées dans un polymère d'ordre n est $\alpha_n = n\alpha (1-\sqrt{\alpha})^{n-1}$, la concentration en polymères d'ordre n étant $\frac{C\alpha_n}{n}$

La concentration totale en polymères de différentes espèces est $C\sqrt{\alpha}$,
le degré de polymérisation ^{moyen} étant $\sqrt[4]{\alpha}$

Nous supposons ces résultats toujours applicables à la cinétique de l'association en chaîne des glycols.

Nous admettons que la vitesse V'_2 avec laquelle un polymère d'ordre ℓ est susceptible d'engager des liaisons "entre chaînes" avec d'autres polymères est proportionnelle à la concentration en polymères d'ordre ℓ , au degré de polymérisation ℓ et à la concentration en polymères de différentes espèces (y compris $n = \ell$).

$$V'_2 = K'_2 C^2 \alpha (1 - \sqrt{\alpha})^{\ell-1} e \cdot \sqrt{\alpha} \quad (8)$$

La vitesse de destruction V'_1 de ces ponts est proportionnelle à la concentration en polymères d'ordre ℓ et au degré de polymérisation ℓ . La vitesse de réaction s'écrit alors :

$$V'_1 = K'_1 C \alpha (1 - \sqrt{\alpha})^{\ell-1} \ell \quad (9)$$

Nous obtenons ainsi :

$$K = \frac{K'_1}{K'_2} = C\sqrt{\alpha} \quad (10)$$

$$\text{et } \frac{K'}{K} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} (1 - \sqrt{\alpha}) \quad (11)$$

K' est donc plus élevé que K , $\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$ variant de 4 à 25 dans le cas des alcools. La réaction qui est à l'origine du domaine 1' est donc déplacée dans le sens de la dépolymérisation par rapport à celle responsable du domaine 1.

Autrement dit, parmi tous les dipôles du liquide engagés dans des liaisons hydrogène, il s'en libère davantage par le processus 1' que par le processus 1.

Procédant par approximations successives, nous supposons même qu'il s'en libère infiniment plus et nous vérifierons par la suite que cette hypothèse est légitime.

Dès lors, c'est le processus 1 qui conditionne la dépolymérisation et nous écrirons que la libération d'un monomère ou d'un bout de chaîne n'exige que la rupture d'une liaison hydrogène par molécule. L'enthalpie ΔH de la réaction est égale à l'énergie de rupture de la liaison hydrogène et elle est reliée à la constante de dissociation K par l'expression :

$$\log K = \frac{\Delta H}{RT} + cte \quad (12)$$

Nous déterminons comme l'a fait Brot, la fraction p des dipôles participant au troisième domaine de dispersion, en utilisant la formule de Fröhlich et en remplaçant dans cette formule :

$$\mu_0 \text{ par } \mu_{OH} \sin \widehat{ROH}, \epsilon_0 \text{ et } \epsilon_{\infty} \text{ par } \epsilon_{03} \text{ et } \epsilon_{\infty 3} :$$

nous pouvons ainsi connaître $\sqrt{\alpha}$ et $K = \frac{C \alpha}{1 - \sqrt{\alpha}}$

Remarquons que la fraction p des 2 N dipôles de la molécule qui participent au troisième domaine est égale à $2\sqrt{\alpha}$ car il y a deux dipôles en bouts de chaîne par polymère (et même par monomère). Le tableau n° 20 résume les résultats que nous avons obtenus et permet de les comparer avec ceux obtenus par Brot pour le 1-hexanol n.

Tableau n° 20

Propane-diol 1-2

t °C	M/d	ϵ_{03}	$\epsilon_{\infty 3}$	$\sqrt{\alpha}$	$1/\sqrt{\alpha}$	K
- 40	71	3,9	3,3	0,0195	51,2	0,0055
- 20	71,6	4,2	3,3	0,0315	31,7	0,014
0	72,2	4,6	3,3	0,0493	20,25	0,035

Butane-diol 1-3

- 40	86,9	3,35	2,94	0,0200	50	0,0047
- 20	87,8	3,5	2,96	0,0270	36,9	0,0086
0	88,6	3,65	2,98	0,0354	28,2	0,015
+ 25	89,5	3,9	3	0,052	19,2	0,032

1 Hexanol n

- 50	116	2,51	2,38		24	0,0155
0	121	2,62	2,29		7,7	0,161
+ 35	125	2,72	2,249		4,4	0,536

La différence de degré d'association entre un monoalcool et un glycol apparaît clairement en examinant ce tableau (glycol $n = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = 20$ à 50 ; alcool $n = 4$ à 24).

En portant $\log K$ en fonction de $1/T$ on obtient pour les pentes des deux droites (donnant en principe l'énergie de dissociation de la liaison H) $5,5 \pm 0,5$ K cal/mole.

Remarques : 1°) On constate que l'approximation faite précédemment était valable K' étant au moins vingt fois supérieur à K

2°) Nous pensons que la rotation des dipoles en hauts de chaîne ne peut qu'être interne, l'autre dipole de la molécule étant en principe lié ; il peut cependant y avoir entraînement du squelette carboné de la molécule. Les valeurs de E_3 , relativement élevées pour les deux glycols considérés, pourraient peut-être être expliquées par l'existence d'une barrière de potentiel séparant les deux positions extrêmes cis et trans de la molécule ; cette explication serait particulièrement valable dans le cas du propane-diol 1-2 .

Calcul d'erreur :

Les formules permettant d'atteindre K sont trop compliquées pour être différenciées de façon commode.

Nous avons simplement calculé K pour plusieurs valeurs de ϵ_{o_3} et ϵ_{∞_3} comprises dans le domaine d'erreur que nous nous sommes fixé.

Exemple :

Propane-diol 1-2	- 20 ° C	$\epsilon_{o_3} = 4,1$ au lieu de 4,2 conduirait à $K = 0,011$ au lieu de $K = 0,014$
Butane-diol 1-3	- 40 ° C	$\epsilon_{o_3} = 3,42$ $\epsilon_{\infty_3} = 2,92$ $K = 0,0071$
		$\epsilon_{o_3} = 3,35$ $\epsilon_{\infty_3} = 2,92$ $K = 0,0053$
		$\epsilon_{o_3} = 3,35$ $\epsilon_{\infty_3} = 2,97$ $K = 0,0047$
		$\epsilon_{o_3} = 3,5$ $\epsilon_{\infty_3} = 2,94$ $K = 0,0094$
	- 20 ° C	$\epsilon_{o_3} = 3,5$ $\epsilon_{\infty_3} = 2,96$ $K = 0,0086$

RESUME et CONCLUSIONS

I - Dans une première partie, nous résumons l'ensemble des travaux récents portant sur l'étude des polyalcools par diverses méthodes : diffraction de rayons X ou d'électrons (ou de neutrons), absorption infrarouge, résonance magnétique nucléaire, absorption des ultra-sons, et absorption des ondes hertziennes par orientation dipolaire.

L'analyse des résultats obtenus par différentes méthodes conduit à considérer les polyalcools comme des composés fortement associés par liaisons hydrogène dans toutes les directions de l'espace et caractérisés par la complexité de leurs spectres infrarouge et hertzien.

II - Dans une seconde partie, nous passons en revue les techniques de mesure qui nous ont permis de déterminer, à température variable, la viscosité et la permittivité complexe, de 0,1 à 25 000 MHz, pour plusieurs glycols à chaîne courte (de C₂ à C₇) et pour le glycérol.

III - Dans une troisième partie, nous analysons les mesures de permittivité à l'aide de diverses représentations et arrivons à la conclusion que la décomposition en "domaines de dispersion" distincts est possible. Ceci nous a permis de mettre en évidence, pour plusieurs glycols et pour le glycérol, l'existence d'un domaine de dispersion supplémentaire par rapport à ceux des monoalcools, le domaine apparaît aux basses températures entre le "premier" et le "second" domaine (nous le désignons par l'indice 1'). Le second domaine est suivi, vers les hautes fréquences, d'un troisième domaine de dispersion.

IV - La quatrième partie comporte d'abord une comparaison entre polyalcools et monoalcools et fait ressortir les points suivants : la permittivité statique est beaucoup plus élevée dans le premier cas pour un même nombre d'atomes de carbone, et le facteur de corrélation g varie ...

... très peu avec la température pour les polyalcools contrairement au cas des monoalcools, les énergies d'activation E_1 et E_1' , caractérisant les domaines 1 et 1' sont, dans le cas des glycols, sensiblement égales entre elles et à l'énergie d'activation E vis de l'écoulement visqueux; elles sont pratiquement indépendantes de la longueur de chaîne (tout au moins pour deux glycols de masse moléculaire différente mais portant des fonctions alcools de même classe).

Nous proposons, pour interpréter cet ensemble de faits, un modèle de structure associée dans lequel les molécules seraient associées en chaînes au moyen de liaisons hydrogène colinéaires, ces chaînes étant elles-mêmes reliées entre elles par d'autres ponts hydrogène, à fréquence de rupture plus élevée.

A partir de ce modèle :

a) nous calculons le facteur g en considérant la corrélation entre dipôles (et non entre molécules).

b) nous interprétons l'ensemble des domaines de dispersion résultant de la structure associée des glycols : les domaines 1 et 1' seraient dus à la réorientation dipolaire par rupture des liaisons hydrogène des deux catégories, les fréquences critiques f_{c1} et f_{c1}' mesurant les probabilités différentes qu'ont ces liaisons de se trouver détruites. Le second domaine est interprété par la réorientation d'une partie de la molécule autour des liaisons hydrogène.

Une explication est proposée pour rendre compte de la disparition du domaine 1' vers les hautes températures.

Nous discutons les valeurs des énergies d'activation E_1 et E_1' , et E vis et nous en déduisons approximativement l'énergie de dissociation de la liaison hydrogène dans le cas d'un glycol biprimaire et dans celui d'un glycol primaire-secondaire.

c) Le troisième domaine de dispersion est attribué à l'orientation des dipôles se trouvant libres à un instant donné et nous montrons que c'est la rupture des ponts hydrogène reliant les molécules d'une même chaîne qui conditionne la libération de ces dipôles.

Il est alors possible de calculer, à une température donnée, le degré de polymérisation moyen et la constante de dissociation de la réaction association-désassociation en chaîne à l'équilibre ; le degré de polymérisation moyen est trouvé nettement supérieur à celui des mono-alcools à une température donnée (25 au lieu de 4 environ à la température ambiante).

En conclusion, les glycols sont donc plus fortement associés que les alcools, les chaînes "polymères" qu'ils forment sont plus longues et sont, en outre, associées entre elles latéralement ce qui permet d'expliquer les valeurs élevées de la viscosité macroscopique et la complexité du spectre hertzien, encore accrue dans le cas où les diverses fonctions alcool présentes dans la molécule sont de classe différente.

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

- | | | | | | |
|------|--|--|------|-----------|------------|
| (1) | WHITE (A.) et MORGAN (S.O.) | Physics | 1932 | 2 | 313-321 |
| (2) | GIRARD (P.) | Trans. Faraday Soc. | 1934 | 30 | 763 |
| (3) | DAVIDSON (D.W.) et COLE (R.H.) | J. Chem. Phys. | 1951 | 19 | 1484 |
| (4) | YAMAMURA (H.) FUJITA (K.) FUKUDA (H.) | J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A. | 1955 | 19 n° 1 | 173-81 |
| (5) | KOIZUMI (N.) et HANAI (T.) | J. of Phys. Chem. | 1956 | 60 | 1496 |
| (6) | KOIZUMI (N.) | J. Chem. Phys. USA | 1957 | 27 | 625-30 |
| (7) | LITOVITZ (T.A.) | J. Chem. Phys. USA | 1953 | 21 | 17-21 |
| (8) | LITOVITZ (T.A.) HIGGS (R.) MEISTER (R.) | J. Chem. Phys. USA | 1954 | 22 | 1281 |
| (9) | SCHULZ (A.K.) | Ann. Univ. Sarav, Sarre | 1953 | 2 | 47-60 |
| (10) | SCHULZ (A.K.) | Z. Nat. Forsch. A. Dtsch. | 1954 | 9 | 944-950 |
| (11) | GILCHRIST (A.) EARLEY (J.E.) COLE (R.H.) | J. Chem. Phys. USA | 1957 | 26 | 196-200 |
| (12) | KUHN | J. Amer. Chem. Soc. | 1954 | 76 | 4323 |
| (13) | COLE (R.H.) et JEFFERIES (P.R.) | J. Chem. Soc. | 1956 | | 4391 |
| (14) | KURODA (Y.) et KUBO (M.) | J. of Polym. Sci. | 1957 | 26 | 323-8 |
| (15) | NAGAI (E.) et SAGANE (N.) | Bull. Osaka. Industr. Res. Int. | 1957 | 8 | 67-71 |
| (16) | MATSUMOTO (M.) IMAI (K.) | Chem. High. Polymers Jap. | 1958 | 15 | 160-4 |
| (17) | KONKIN (A.A.) SCHIGORIN (D.N.) NAVIKOVA (L.I.) | Zh. Fiz. Khim. SSSR | 1958 | 32 | 894-903 |
| (18) | ANDERSON, BELLAMY, WILLIAMS | Spectrochim. Acta GB. | 1958 | 12 | 233-238 |
| (19) | SHIMADA (A.) | Bull. Chem. Soc. Jap. | 1959 | 32 | 325-333 |
| (20) | TYUZYO (K.) | Bull. Chem. Soc. Jap. | 1957 | 30, 7 | 782-9 |
| (21) | TRILLAT (J.J.) BARBEZAT (S.) | Bull. Soc. Chim. Fr. | 1954 | n° 6 | 854-55 |
| (22) | BASTIANSEN (O.) | Acta. Chem. Scand. | 1949 | 3 | 415 |
| (23) | ROSE (H.A.) VAN CAMP (A.) | Annal. Chem. USA | 1956 | 28 | 1790-1 |
| (24) | COX, LLEWELLYN et GOODWIN | J. Chem. Soc. | 1937 | - | 882 |
| (25) | HVOSLEF | Acta Crystallogr. Danem. | 1958 | 11 | 383-8 |
| (26) | KAKUDO (M.) WATASE (T.) | J. Chem. Phys. | 1953 | 21 | 167 |
| (27) | BERNAL (J.D.) | Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London | 1959 | p. 7 à 22 | |
| (28) | BLOEMBERGEN, PURCELL and POUND | Phys. Rev. | 1948 | 73 | p. 679-712 |

- (29) **GAIGNARD** Traité de Chimie Organique, Masson Edit. 1940 tone VI
- (30) Les "Polyols" Monog. Dunod, Paris 1957
- (31) **GLASSTONE, LAIDLER, EYRING**
The Theory of Rate Processes, Mc. Graw-Hill, N-Y 1941
- (32) **COLE (K.S.) et COLE (R.H.)** J. Chem. Phys. 1941 9 p. 341
- (33) **COLE (R.H.)** J. Chem. Phys. 1955 23 493
- (34) **D.J. DENNEY** J. Chem. Phys. 1959 30 159-62
- (35) **MORIAMEZ (M.)** Thèse Doct. Sci. Phys. Lille Juin 1959
- (36) **DUCROS (P.)** Archiv. Sc. Phys. et Nat. Genève 1959 12 73 fasc. sp.
- (37) **MORIAMEZ (Mme Cl.)** C.R. Ac. Sci. Paris 1959 249 1622-4
- (38) **WEISSBERGER** "Organic Solvents" Inter scie. Publ. N-Y 1955
- (39) **DEBYE and SACK** Tables Constantes, XI, Hermann, Paris 1937
- (40) **BROT (C.) MAGAT (M.) REINISCH (Mme L.), KOLLOID Z.** 1953 p. 134
- (41) **HASSION (F.X.) et COLE (R.H.)** J. Chem. Phys. 1955 23 1756
- (42) **DALBERT (Mme R.) MAGAT (M.) SURDUT**
Colloq. Internat. CNRS, Paris 1949 17 1420
- (43) **LEBRUN (A.)** Thèse Doct. Sc. Phys. Lille 1953
- (44) **KIRKWOOD (J.G.)** J. Chem. Phys. 1939 7 911
- (45) **KIRKWOOD (J.G.)** J. Chem. Phys. 1940 8 205
- (46) **FRÖHLICH** Theory of Dielectrics, Oxford Clarendon Press 1949
- (47) **ONSAGER (K.L.)** J. Amer. Chem. Soc. 1936 58 1486
- (48) **FUOSS (K.M.) et KIRKWOOD (J.G.)** J. Amer. Chem. Soc. 1941 63 300
- (49) **OSTER (G.) et KIRKWOOD (J.G.)** J. Chem. Phys. 1943 11 175-8
- (50) **BROT (C.)** Thèse Doct. Sci. Phys. Paris 1956
- (51) **LEBRUN (A.), ARNOULT (R.), RISBOURG (A.), CONSTANT (E.)**
Archiv. Sci. Phys. et Nat., Genève f.spéc. 1958 11 8 à 12
- (52) **LEBRUN (A.)** Annal. de Phys. Fr. 1955 10 16
- (53) **Von KLAGES und ROTH** Z. Naturforsch. ch. 1959 14 a 628-33
- (54) **SCHNEIDER (W.G.)** J. Chem. Phys. USA 1955 23 26
- (55) **ERRERA (J.)**
"Moment Electrique et Structure Moléculaire"
Hermann, Paris 1935
- (56) **VAN KETELAAR (J.A.A.)**
"Liaisons et Propriétés Chimiques" Dunod, Paris 1960 p. 54
- (57) **LEFEVRE (R.J.W.)** "Dipole Moments", Methuen Co, Lond. 1948
- (58) **DENNEY (J.D.)** J. Chem. Phys. USA 1959 30 159-62

(59)	WINTER (Mme A.)	" Changements de phase "	Paris, Soc. Chim. Phys.	1952	407	414
(60)	BUECHE (F.)	J. Chem. Phys. USA		1959	30	748-52
(61)	LUYET, KROENER	Bull. Amer. Phys. Soc.		1958	3	359
(62)	PRODHOMME (M.)	CR. Acad. Sci., Fr.		1955	240 n° 1	78-9
	PRODHOMME (M.)	" Verres et Réfract. " Fr.		1956	10	208-214
(63)	TAMMAN et HESSE	Zeit. Anorg. Allgem. Chem.		1956	156	245-57
(64)	FLEEMING et DEWAR	Proc. Roy. Soc.		1897	61	324
(65)	WINSLOW (J.W.) GOOD (R.J.) BERGHAUSEN (J)	J. Chem. Phys. USA		1957	27	309-12
(66)	BOROVNIKOV (I.V.)	Dokl. Akad. Nauk. SSSR		1951	76	867-70
(67)	VOIGTLAENDER, TETZNER	Naturwissenschaften Dtsch.		1955	42	956
(68)	GIBBS (J.H.) DIMARZIO (E.A.)	J. Chem. Phys. USA		1958	28	373-83
(69)	JENCKELL (E.)	KolloidZ. Dtsch.		1951	120	160-75
(70)	WOLKENSTEIN (M.W.) et PTITSYN (O.B.)	" Hydrogen Bonding "	Pergamon Press. Lond.	1959	p. 489-494	
(71)	KURODA (Y.) et KUBO (M.)	J. Polym. Sci.		1957	10	323-8
(72)	LIPPINCOTT (E.R.) SCHROEDER (R.)	J. Chem. Phys.		1955	23	1099
(73)	KEMPTER (H.) MECKE (R.)	Z. Physik. Chem.		1941	46	229
(74)	LANDOLT-BÖRNSTEIN	Physikalische Chemische Tabellen				
(75)	SÄNGEWALD (R.) WEISSBERGER (A.)	Physik. Z.		1929	30	268
(76)	BOULLET (Melle) CL.	Diplôme d'Etudes Supérieures	Lille	1956		
(77)	LEROY (Y.)	Diplôme d'Etudes Supérieures	Lille	1957		
(78)	WEMELLE (R.)	Thèse Ingen-Doct.	Lille	1959		
(79)	SENEZ (J.)	Diplôme d'Etudes Supérieures	Lille	1960		
(80)	MAILLY (J.C.)	Diplôme d'Etudes Supérieures	Lille	1958		
(81)	ROUBINE (E.)	Cours de lignes H.F. Ecole Supérieure d'Electricité, Paris				
(82)	ARNOULT (R.) LEBRUN (A.)	Colloque AMPERE 1953, Onde Electrique		1955		338-448
(83)	CONSTANT (E.)	Diplôme d'Etudes Supérieures	Lille	1958		
(84)	BAUER (E.)	Cahiers de Physique		1944	20 p. 1 et 21 p. 21	
(85)	MAGAT (M.)	J. Chim. Phys.		1948	45, 95.	