N° D'ORDRE
115

50376
1962
5

THÈSES

50.376
1962
5

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert LIEBAERT

1re THESE. — ETUDE DES ASSOCIATIONS INTERMOLÉCULAIRES DU n-HEXANOL PAR LA DÉTERMINATION DE LA POLARISATION STATIQUE ET DU SPECTRE HERTZIEN DE SES SOLUTIONS DILUÉES DANS DES SOLVANTS NON POLAIRES.

2e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 Octobre 1962 devant la Commission d'Examen

MM. R. GABILLARD — *Président*
A. LEBRUN, R. WERTHEIMER — *Examinateurs*
R. ARNOULT, J. ROIG — *Invités*

BIBLIOTHÈQUE
LILLE
UNIVERSITAIRE

Impr. G. SAUTAI et FILS
46, r. Gauthier-de-Châtillon
LILLE

Doyen honoraire : M.P.PRUVOST

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

Doyen : M.PARREAU, Professeur de Mathématiques

Assesseur : M.ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielles

Professeurs :

MM.BONNEMAN-BEMIA, chimie et physico chimie industrielles
BONTE, Géologie appliquée
Mlle CHAMFY, Mathématiques
MM.CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEFRETIN, Biologie maritime
N.... Analyse supérieure et calcul des probabilités
DEHORS, Physique industrielle
DELATTRE, Géologie
N.... Chimie minérale
DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral
DURCHON, Zoologie
GABILLARD, Radioélectricité et Electronique
GERMAIN, Chimie générale et chimie organique
GLACET, Chimie
HEIM de BALSAC, Zoologie
HEUBEL, Chimie
HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée
KAMPE de FERIET, Mécanique des Fluides
LEBEGUE, Botanique
LEBRUN, Radioélectricité et électronique
LUCQUIN, Chimie minérale
MARION, Chimie
Mlle MARQUET, Mathématiques
MM.MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des fluides
MONTREUIL, Chimie biologique
PEREZ, Physique
POITOU, Algèbre supérieure
N.... Physique générale
N.... Mécanique rationnelle et expérimentale
SAVARD, Chimie générale
TILLIEU, Physique
TRIDOT, Chimie appliquée
VIVIER, Zoologie
WATERLOT, Géologie houillère
WERTHEIMER, Physique

Maîtres de Conférences :

MM. BACCHUS, Astronomie
BECART, Physique
BOURIQUET, Physique
BOUISSET, Physiologie animale
CELET, Géologie
GONTIER, Mécanique des Fluides
HERZ, Mathématiques
LACOMBE, Mathématiques
Mlle LENOBLE , Physique
MM. LINDER, Botanique
LURCAT, Physique
MAUREL, Chimie
PENNESSIER, Géologie
Mlle NAZE, Mathématiques
MM. POLVECHE, Géologie
PROUVOST, Géologie
SCHALLER, Zoologie

Chargés d'enseignements : MM. LIEBAERT, Radioélectricité
SCHILTZ, Physique

Secrétaire : Mme BOUCHEZ.

A MA FEMME

A MES ENFANTS

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

Commencé sous la direction de Monsieur le Professeur R. ARNOULT, il s'est poursuivi, après son départ de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur R.GABILLARD.

Je tiens à exprimer ici à Messieurs les Professeurs ARNOULT et GABILLARD toute ma gratitude pour les conseils et encouragements qu' ils m'ont prodigués.

Il m'est très agréable d'adresser mes remerciements à Monsieur le Professeur A.LEBRUN dont l'aide et l'amitié me furent précieuses.

Je remercie Messieurs les Professeurs J.ROIG et R.WERTHEIMER qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger mon travail.

Pendant la préparation de cette thèse j'ai bénéficié du concours des membres de l'équipe de spectroscopie hertzienne, en particulier M. E. CONSTANT , M.Y. LEROY et pour les réalisations techniques, de l'aide efficace de MM. ROSSEELS et LEMESRE.

Que tous en soient ici remerciés.

INTRODUCTION

Les alcools présentent, au point de vue des propriétés électriques, des caractéristiques qui ont depuis longtemps attiré l'attention des chercheurs :

leur polarisation statique est très élevée, compte tenu de la valeur du moment moléculaire.

leur comportement dans un champ électrique de fréquence variable fait apparaître un domaine de dispersion et d'absorption qui s'étend sur une gamme de fréquences beaucoup plus étendue que pour d'autres corps polaires, les halogénures d'alkyl par exemple .

Depuis que Latimer et Rodebush (33) ont expliqué la structure de l'eau comme due à la liaison hydrogène, on admet que les molécules d'alcool sont également associées, par ponts hydrogène, en édifices microcristallins "labiles" et pour interpréter les propriétés électriques des alcools on fait appel aux caractéristiques statiques et dynamiques des molécules et édifices moléculaires.

Le but de ce travail est d'obtenir des renseignements sur la statistique des associations moléculaires par l'étude conjointe de la polarisation statique et du spectre hertzien. Dans le cadre de cette étude nous avons effectué des mesures sur les solutions diluées d'hexanol dans des solvants non polaires.

La dilution de l'alcool dans de tels solvants provoque un "effet de dépolymérisation". Les modifications de la polarisation statique et du spectre hertzien qui en résultent doivent permettre de suivre l'évolution des associations. On peut même espérer obtenir une dépolymérisation totale , en solution suffisamment diluée , et s'il est possible de relever le spectre hertzien d'une telle solution, en déduire de façon simple la fréquence de relaxation de la molécule libre d'hexanol.

Dans le premier chapitre nous rappelons quelques notions sur la polarisation statique et complexe et sur les méthodes proposées pour le calcul de la polarisation d'orientation d'un corps polaire pur . Nous précisons l'emploi de la relation de Fröhlich dans le cas d'une solution d'un corps polaire dans un solvant non polaire. Nous donnons également un mode de représentation, en coordonnées "normalisées " , de la permittivité complexe des solutions.

Dans le deuxième chapitre nous exposons le principe des méthodes de mesure de la permittivité statique , à 1 MHz , et de la permittivité complexe, jusqu'à 70 GHz .
Nous signalons les performances de deux appareils sensibles et précis que nous avons réalisés . L'un, destiné à l'étude de la polarisation statique , permet de mesurer des capacités à 10^{-15} F près ; l'autre, utilisé pour la détermination de la permittivité complexe dans la bande 0,3 - 3 GHz , donne les variations des composantes $\Delta\varepsilon'$ et $\Delta\varepsilon''$ avec les précisions respectives 10^{-3} et 5×10^{-2} .

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats de nos mesures effectuées sur des solutions d'hexanol dans l'hexane, le benzène et d'autres solvants, à des températures comprises entre 6° et 50°C, pour des concentrations molaires s'échelonnant entre 0,002 et 0,17 .

L'analyse des résultats concernant la polarisation statique des solutions d'hexanol dans l'hexane montre l'existence, aux faibles concentrations, d'un équilibre entre monomères et diverses formes d'associations de molécules ou prédominent des polymères non polaires. Nous avons pu calculer les constantes probables d'association dans ce cas.

L'étude des mélanges hexanol-benzène montre que les molécules d'alcool manifestent également, dans ce solvant, une tendance à la cyclisation ; mais celle-ci, beaucoup moins prononcée que dans l'hexane, laisse supposer une action particulière du benzène sur l'alcool.

Nous analysons ensuite les données de l'étude de la permittivité complexe des solutions hexanol-hexane par décomposition de leur spectre d'absorption global en domaines élémentaires. L'interprétation confirme

les informations obtenues par la polarisation statique. De plus nous déterminonsla fréquence de relaxation de la molécule libre d'hexanol.

La comparaison des renseignements fournis par l'analyse des spectres hertziens des solutions hexanol-benzène et hexanol-hexane confirme que le comportement des molécules d'hexanol est différent suivant qu'elles sont diluées dans l'hexane ou dans le benzène .

Les informations données par la polarisation statique et l'abaissement de la valeur de la fréquence de relaxation moléculaire dans les solutions benzéniques par rapport à celle des solutions dans l'hexane, nous font conclure à l'existence d'un "complexe" hexanol-benzène .

Nous développons en annexe la description technique de deux appareils , densibles et précis, que nous avons réalisés et qui nous ont permis d'obtenir des résultats exploitables . L'un permet de mesurer, à 1 MHz , la permittivité statique de solutions très diluées et l'autre de mesurer la permittivité complexe de ces solutions dans la bande 0,3 - 3 GHz .

L'étude systématique des propriétés diélectriques de solutions à grande dilution est, à notre avis, un moyen précieux d'accéder à la statistique des associations. Elle n'a pas encore été effectuée, à notre connaissance, pour des concentrations aussi faibles en même temps que dans une gamme de fréquences aussi étendue.

CHAPITRE I

RAPPEL THEORIQUE CONCERNANT LA POLARISATION DES DIELECTRIQUES

Le comportement des diélectriques a fait l'objet de plusieurs traités (1, 2, 3, 4) et de très nombreuses publications.

Les théories successivement proposées pour expliquer leur comportement essaient de définir les relations entre les grandeurs moléculaires et les grandeurs physiques macroscopiques susceptibles d'être déterminées expérimentalement.

Un champ électrique agissant sur un matériau modifie les mouvements de ses éléments constitutifs ; on nomme "Polarisation" cette modification de la matière sous l'action d'un champ électrique et on l'exprime par le vecteur $\vec{\mathcal{P}}$, qui représente le moment électrique moyen par unité de volume.

Cette polarisation est une grandeur caractéristique de la structure moléculaire, à ce titre elle peut fournir des renseignements intéressants sur les associations intermoléculaires de certains corps polaires.

Nous donnons brièvement quelques aspects et rappels relatifs à la polarisation des matériaux dans la mesure où ils sont utiles à la présentation et à l'interprétation des résultats que nous avons obtenus .

La modification de la matière sous l'action d'un champ électrique consiste :

a) en un déplacement les unes par rapport aux autres des charges positives et négatives existant dans le matériau .

b) en une orientation des groupes polaires se trouvant éventuellement dans le diélectrique.

Polarisation induite $\vec{\mathcal{P}}_i$

On désigne ainsi la polarisation due aux déplacements élastiques des électrons et des atomes . Elle est constituée par :

- la polarisation électronique , résultant du déplacement des charges au sein de l'atome. La masse des électrons étant petite par rapport à celle du noyau , ce déplacement de charges est principalement dû à la déformation des orbites électroniques .

- la polarisation atomique , provenant du déplacement des atomes les uns par rapport aux autres.

Ces modifications du milieu diélectrique sont quasi instantanées. Elles apparaissent avec le champ , disparaissent avec lui et sont indépendantes de la température .

La polarisation atomique cesse aux fréquences de l'ultra-violet proche . Aux fréquences plus élevées, les électrons seuls obéissent au champ appliqué.

Polarisation d'orientation $\vec{\mathcal{P}}_{or}$ des liquides

Si le diélectrique est polaire, il peut contenir des molécules (monomères) possédant un moment permanent dû à une dissymétrie électrique et des molécules associées en édifices polaires ayant un moment électrique apparent.

En absence de champ, l'ensemble évolue de façon désordonnée : la polarisation apparente est nulle.

Un champ électrique exerce sur ces moments une action directrice , ils tendent à s'orienter dans la direction du champ, apportant ainsi une contribution $\vec{\mathcal{P}}_{or}$ à la polarisation du matériau . Cette orientation est contrariée par l'agitation thermique et freinée par les frottements visqueux . Elle se produit dans la gamme des ondes hertziennes et cesse au delà de l'infrarouge lointain, les dipôles présentant alors trop d'inertie.

La polarisation d'orientation dépend donc de la fréquence du champ appliquée et de la température.

La polarisation totale $\vec{\mathcal{P}}$ est la somme des moments par unité de volume dus à chacun des trois effets précités , d'où :

$$\vec{\mathcal{P}} = \vec{\mathcal{P}}_e + \vec{\mathcal{P}}_a + \vec{\mathcal{P}}_{or}$$

Les substances étudiées dans ce travail ont été soumises à l'action de champs électromagnétiques de fréquences hertziennes inférieures à 70 GHz ; nous devons

donc tenir compte des troid formes de polarisation.

La théorie des diélectriques comporte deux aspects différents suivant que le champ appliqué au matériau est continu ou variable en fonction du temps.

Dans les deux cas on considère un champ d'amplitude suffisamment faible pour qu'aucun phénomène de saturation n'apparaisse.

Le champ appliqué est statique : Polarisation statique

Le champ est constant dans le temps, ou varie lentement par rapport aux caractéristiques dynamiques des molécules et des édifices polaires . Le problème consiste à trouver une relation entre les grandeurs moléculaires (polarisabilité , moment permanent) et les grandeurs que fournit l'étude expérimentale du matériau (permittivité) ; c'est un problème de statique , d'équilibre .

La permittivité ε , grandeur macroscopique, se définit au point de vue expérimental , dans les conditions envisagées ci-dessus, comme le quotient C/C_o de deux capacités : C, capacité d'un condensateur rempli de la substance, homogène et isotrope ; Co , capacité active du même condensateur vide.

ε caractérise le diélectrique à une température et une fréquence données .

L'état électrique du matériau est traduit par sa polarisation $\vec{\mathcal{P}}$, proportionnelle à la cause qui lui donne naissance : le champ extérieur appliqué $\vec{E}$.

$$\vec{\mathcal{P}} = k \vec{E} \qquad (1-1)$$

k : susceptibilité électrique , s'exprime en fonction de la permittivité , et l'on a :

$$\vec{\mathcal{P}} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \vec{E} \qquad (1-2)$$

On peut également obtenir une expression de $\vec{\mathcal{P}}$ en fonction des grandeurs moléculaires. S'il y a n molécules par unité de volume, ayant chacune un

moment $\vec{\mathcal{M}}$, le moment de l'unité de volume :

$$\vec{\mathcal{P}} = n \times \vec{\mathcal{M}} \qquad (1\text{-}3)$$

- D'après une hypothèse sur la structure moléculaire, une molécule, en un point où le champ électrique est $\vec{\mathcal{E}}$ (champ local), acquiert par déplacement des charges, un moment électrique :

$$\vec{\mathcal{M}} = \alpha_0 \vec{\mathcal{E}} \qquad (1\text{-}4)$$

α_0 , constante moléculaire, est la polarisabilité de la molécule .

- Si la molécule est polaire, elle possède un moment permanent de valeur absolue μ , qui caractérise la polarité de la molécule .
Debye (1) a calculé la valeur moyenne à une température T du moment poléculaire dans la direction du champ : $\overline{m} = \mu^2 \mathcal{E} / 3kT$

$\mu^2/3kT$ peut être considéré comme une "polarisabilité" d'orientation.

- Dans le cas d'un corps polaire le moment électrique d'une molécule placée en un point où le champ est $\vec{\mathcal{E}}$ s'exprime alors par :

$$\vec{\mathcal{M}} = \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \vec{\mathcal{E}} \qquad (1\text{-}5)$$

d'où

$$\vec{\mathcal{P}} = n \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \vec{\mathcal{E}} \qquad (1\text{-}6)$$

Les formules (1-2) et (1-6) donnent la relation :

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \vec{E} = n \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \vec{\mathcal{E}} \qquad (1\text{-}7)$$

qui montre que pour obtenir les grandeurs moléculaires α_0 et μ il faut connaître la relation entre le champ local $\vec{\mathcal{E}}$ et le champ appliqué $\vec{E}$.
Cette relation prend des formes différentes suivant les hypothèses faites pour le calcul du champ local.

Polarisation molaire

-Debye admet, comme champ local, le champ de Lorentz-Lorenz qui suppose une interaction nulle entre les molécules voisines. La formule (1-7) conduit alors à l'expression

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\,\frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right) = P \qquad (1-8)$$

P est connu habituellement sous le nom de polarisation molaire.

Le membre de gauche de cette formule renferme les grandeurs ε et d obtenues expérimentalement, celui de droite uniquement celle qui caractérisent la molécule.

$\frac{4\pi}{3} N \alpha_0 = P_i$ représente la polarisation molaire induite

$\frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT} = P_{or}$ la polarisation molaire d'orientation.

Si ε_0 est la permittivité du diélectrique soumis à un champ statique (ou de BF) qui crée simultanément les divers types de polarisation et ε_∞ la permittivité dans un champ de fréquence suffisamment élevée pour que les dipôles ne puissent plus s'orienter, mais que subsiste encore la polarisation induite , la formule (1-8) peut s'écrire :

$$P_{or} = \frac{4\pi}{9kT} N \mu^2 = \frac{M}{d}\left(\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon_0+2} - \frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2}\right) \qquad (1-9)$$

Cette formule de Debye à un domaine d'application limité et il faut l'employer avec circonspection, car il est assez rare que la condition de non interaction des molécules voisines soit réalisée dans le cas des corps polaires à l'état condensé.

Elle peut constituer une bonne approximation lorsque les molécules polaires sont suffisamment éloignées, c'est à dire en phase gazeuse sous faible pression ou en solutions très diluées dans des solvants non polaires .

Par exemple, pour l'hexanol dissous dans les solvants que nous avons utilisés, la polarisation d'orientation calculée par cette relation est inférieure à la valeur calculée par la relation de Fröhlich (1-13) - qui tient

compte de l'effet des molécules voisines - d'environ 0,3% pour la concentration molaire 0,01 et de 3% pour la concentration 0,1 .

- Onsager et Böttcher (5,3) tiennent compte, dans le calcul du champ local, du champ d'interaction provenant de la polarisation induite par chaque dipôle dans le milieu qui l'environne.

La molécule est supposée sphérique, portant au centre un dipôle ponctuel . Son voisinage immédiat est traité comme un milieu diélectrique continu, de permittivité ε , sans structure, isotrope.
L'expression du champ local comporte alors deux termes :

a) Le champ de cavité, qui est le champ électrostatique existant dans la petite cavité représentative de la molécule, lorsque le dipôle central est enlevé . Il dépend de la polarisation du milieu extérieur à la cavité , par le champ appliqué.

b) le champ de réaction dû à la polarisation du milieu extérieur à la cavité par le moment de la molécule considérée .

Le volume du liquide est pris égal à la somme des volumes moléculaires.
Dans ces conditions la polarisation d'orientation s'exprime par :

$$P_{or} = \frac{M}{d}\left(\frac{\varepsilon_o - 1}{\varepsilon_o + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right) \times \frac{(2\varepsilon_o + \varepsilon_\infty)(\varepsilon_o + 2)}{3\varepsilon_o(\varepsilon_\infty + 2)^2} \qquad (1 - 10)$$

ou encore

$$P_{or} = \frac{M}{d}\ \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_o + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_o(\varepsilon_\infty + 2)^2} \qquad (1 - 11)$$

Cette formule utilisable même pour les liquides purs, donne des résultats ordinairement cohérents, sauf dans le cas de liquides fortement associés.

Elle néglige totalement, en effet, les interactions à faible distance. L'omission des forces de Van der Waals ne paraît pas limiter la théorie de Onsager, car ces forces n'étant pas orientées ne doivent pas intervenir pour gêner la rotation des dipôles mais plutôt pour limiter leur mobilité .

Par contre la théorie cesse d'être valable lorsqu'interviennent des

forces orientées à court rayon d'action comme celles qui sont créées par des molécules présentant des liaisons hydrogène, telles que les molécules d'alcool, par exemple.

- Kirkwood (6) et Fröhlich(2) considèrent que la rotation des molécules est gênée par l'action de leurs voisines, cette gêne étant due non seulement aux forces électrostatiques mais aussi aux forces inter-moléculaires.
Leurs théories sont purement statistiques. Ils introduisent dans leur calcul de la polarisation d'orientation un facteur g de corrélation qui dépend de l'interaction des molécules voisines. Ce facteur diffère de 1 dans la mesure où les mouvements d'orientation des molécules voisines ne sont pas indépendants

La théorie de Kirkwood donne pour expression de la polarisation molaire d'orientation :

$$P_{or} = \frac{4\pi}{9kT} N\mu^2 g = \frac{M}{d}\left[\frac{(\varepsilon_o-1)(2\varepsilon_o+1)}{9\varepsilon_o} - \frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2}\right]\left(\frac{3}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2\left(\frac{2\varepsilon_o+1}{2\varepsilon_o+\varepsilon_\infty}\right)^2 \qquad (1-12)$$

celle de Fröhlich

$$P_{or} = \frac{4\pi}{9kT} N\mu^2 g = \frac{M}{d}\,\frac{(2\varepsilon_o+\varepsilon_\infty)(\varepsilon_o+2)}{3\varepsilon_o(\varepsilon_\infty+2)}\cdot\left(\frac{\varepsilon_o-1}{\varepsilon_o+2} - \frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2}\right)$$

ou

$$P_{or} = \frac{4\pi}{9kT} N\mu^2 g = \frac{M}{d}\,\frac{(\varepsilon_o-\varepsilon_\infty)(2\varepsilon_o+\varepsilon_\infty)}{\varepsilon_o(\varepsilon_\infty+2)^2} \qquad (1-13)$$

Ces formules demeurent d'une application encore limitée pour la détermination du moment dipôlaire car il est difficile d'évaluer le facteur g, qui tient compte de l'orientation mutuelle des molécules à faible distance. On ne peut calculer g que si la structure du liquide a été déterminée par des études de diffraction aux rayons X ou de spectroscopies I.R. et Raman, c'est à dire dans un nombre très restreint de cas.

Par contre si le moment μ est connu par l'étude de la substance à l'état gazeux ou en solution très diluée , la comparaison de la polarisation molaire calculée (avec cette valeur de μ) et de celle que donne la mesure de la permittivité, fournit la valeur du facteur g, qui est une information importante sur l'association des molécules.

La formule de Frölich se ramène à celle de Debye pour les solutions extrêmement diluées pour lesquelles ε_o tend vers ε_∞ , et g = 1 puisqu'il n'y a plus alors d'interaction entre les molécules.

Dans le cas de liquides polaires purs dont $\varepsilon_o \gg \varepsilon_\infty$ elle tend vers la formule de Kirkwood.

D'autre part une étude critique de ces théories, faite par Mandel (7) présente des considérations théoriques favorables à l'expression de Frölich.

Les raisons rappelées ci-dessus nous ont fait adopter la formule (1-13) de Frölich pour le calcul de la polarisation molaire d'orientation à partir des données expérimentales ε_o et d.

Le champ appliqué est alternatif : Polarisation dynamique

Le diélectrique est placé dans un champ électromagnétique de fréquence supérieure à celles qui correspondent au cas statique . Le problème de la polarisation du matériau est alors d'ordre dynamique. Il s'agit d'étudier la manière dont le milieu tend vers son état équilibre. Deux phénomènes apparaissent :

1) La polarisation apparente du matériau prend une valeur inférieure à celle qu'elle possédait sous l'action d'un champ statique et cette valeur varie avec la fréquence du champ appliqué.

2) Une partie de l'énergie fournie par le champ se transforme en chaleur au sein du diélectrique . Cette absorption diélectrique est également variable avec la fréquence.

La polarisation totale d'un matériau pouvant être considérée comme la somme de la polarisation induite et de la polarisation d'orientation, il est intéressant d'examiner le comportement de ces contributions avec la fréquence.

Polarisation induite

Les fréquences propres des déplacements élastiques des électrons et des atomes responsables de la polarisation induite, se trouvant

respectivement dans les régions visible ou ultraviolette et infrarouge du spectre , ces déplacements élastiques suivent sans retard appréciable les variations d'un champ électrique de fréquence hertzienne et ceci jusqu'à 3×10^{11} Hz environ. Nous pouvons donc admettre que dans ce domaine de fréquence la polarisation molaire induite prend immédiatement la valeur $P_i = Pe + Pa$. Aux fréquences hertziennes elle ne participe donc pas aux variations de la polarisation apparente mesurée.

Polarisation d'orientation

Par contre les mécanismes d'orientation des molécules et groupes polaires ne permettent pas à ceux-ci de suivre instantanément les variations du champ à toutes les fréquences : la polarisation d'orientation est déphasée par rapport au champ électrique.
Ce déphasage devient notable lorsque la période du champ est du même ordre de grandeur que celles de ces mécanismes.
Il résulte de ce déphasage une absorption d'énergie .

La polarisation d'orientation du diélectrique (et par conséquent la polarisation totale) devient alors complexe et prend une valeur comprise entre $P_o = 4\pi/3 \times N(\alpha_o + \mu^2 g/3kT)$ et $P_\infty = 4\pi/3 \; N\alpha_o$

correspondant aux fréquences extrêmes du spectre hertzien $f = 0$ et $f \simeq 3 \times 10^{11}$ Hz .

Lorsqu'il n'existe dans le matériau qu'un seul mécanisme d'orientation on peut identifier ce phénomène d'orientation retardée à un phénomène de relaxation à temps de relaxation unique τ' . La polarisation molaire d'orientation peut alors s'exprimer en fonction de la fréquence f du champ sinusoïdal agissant sur les molécules par une relation de la forme :

$$P_{or}^{*} = \frac{P_o - P_\infty}{1 + j\omega\tau'} = P_{or}' - jP_{or}'' \qquad \omega = 2\pi f \qquad (1\text{-}14)$$

$$P_{or}' = \frac{P_o - P_\infty}{1 + \omega^2\tau'^2} \qquad P_{or}'' = (P_o - P_\infty)\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau'^2} \qquad (1\text{-}15)$$

P" est maximum pour une fréquence f'_c (fréquence critique) telle que $2 \pi f'_c \tau' = 1$

Polarisation d'un corps polaire dissous dans un solvant non polaire

Dans les formules où figurent des indices, 1 désigne le solvant , 2 le soluté polaire, 12 le mélange.

Nous pouvons appliquer à la solution les notions rappelées dans les pages précédentes, en la considérant comme un diélectrique de permittivité ε_{12} , de masse molaire M_{12} et de densité d_{12} .

Placé dans un champ électrique le mélange se polarise . On se propose de déduire, des mesures effectuées sur la solution, la polarisation d'orientation P_{or2} du corps polaire dissous.

Nous admettons que les deux conditions suivantes sont réalisées dans les solutions :

- les divers constituants du mélange apportent à sa polarisation une contribution proportionnelle à leur concentration molaire x_1 , x_2 ....

- la polarisation propre du solvant n'est pas modifiée par la présence du soluté polaire.

La polarisation molaire P_{12} du mélange peut alors s'écrire :

$$P_{12} = P_1 x_1 + P_2 x_2$$

Elle est la somme d'une polarisation induite P_{i12} et d'une polarisation d'orientation P_{or12} . Le solvant n'étant pas polaire, sa participation à la polarisation d'orientation du mélange est nulle , d'où :

$$P_{12} = P_{i12} + P_{or12} = P_{i1} \cdot x_1 + P_{i2} \cdot x_2 + P_{or2} \cdot x_2$$

Sa polarisation d'orientation , due uniquement à la présence du corps polaire est :

$$P_{or12} = P_{or2} \cdot x_2$$

d'où la polarisation d'orientation du soluté polaire dans cette solution de concentration molaire x_2 :

$$P_{or2} = \frac{1}{x_2} \cdot P_{or12}$$

L'étude expérimentale des solutions fournit les valeurs de ε_{o12} et d_{12} qui, introduites dans la formule de Fröhlich, permettent le calcul de la polarisation d'orientation du mélange et la polarisation d'orientation du corps polaire dissous .

$$P_{or2} = \frac{1}{x_2} \cdot \frac{M_{12}}{d_{12}} \cdot \left(\varepsilon_{o12} - \varepsilon_{\infty 12}\right)\left(\frac{\varepsilon_{\infty 12}}{\varepsilon_{o12}} + 2\right) \Big/ \left(\varepsilon_{\infty 12} + 2\right)^2 \qquad (1\text{-}16)$$

Remarque :

La forme suivante de la formule de Fröhlich exprimant la polarisation d'orientation :

$$P_{or} = \frac{(2\varepsilon_o + \varepsilon_\infty)(\varepsilon_o + 2)}{3\varepsilon_o(\varepsilon_\infty + 2)} \cdot \left(\frac{\varepsilon_o - 1}{\varepsilon_o + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right) \cdot \frac{M}{d} \qquad (1\text{-}17)$$

permet une comparaison facile avec la formule de Debye :

$$P_{or} = \left(\frac{\varepsilon_o - 1}{\varepsilon_o + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right) \cdot \frac{M}{d}$$

Appliquées au cas d'une solution , ces formules ne donnent des résultats voisins pour P_{or2} que si $(2\varepsilon_{o12} + \varepsilon_{\infty 12})(\varepsilon_{o12} + 2) / 3\varepsilon_{o12}(\varepsilon_{\infty 12} + 2)$ est voisin de 1 , c'est à dire lorsque $\varepsilon_{\infty 12}$ est très proche de ε_{o12} , ce qui sous entend une très faible contribution du corps polaire à la polarisation du mélange et par conséquent une solution très diluée ou une solution dans laquelle les molécules polaires sont associées en édifices à moment nul.

A titre de comparaison nous donnons dans le tableau I , les valeurs de la polarisation d'orientation , à 25°C , de l'hexanol en solution dans le benzène , déduites de nos mesures, par application de la formule de Fröhlich puis de celle de Debye

T A B L E A U I

concentrations molaires x_2	0,002	0,005	0,01	0,05	0,1	0,16	0,3779
P_{or2} cm^3 Fröhlich	55,27	55,49	55,88	56,60	56,92	59,92	83,98
P_{or2} cm^3 Debye	55,23	55,39	55,69	55,60	55,84	56,12	66,14

Permittivité complexe

Le comportement d'un diélectrique placé dans un champ électromagnétique sinusoïdal peut être correctement décrit, sans référence à la polarisation dont il a été question jusqu'à présent, en admettant pour sa permittivité une forme complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$

Lorsque le matériau ne présente qu'un seul domaine de dispersion par relaxation diélectrique (domaine du type Debye) , à temps de relaxation τ , sa permittivité complexe varie avec la fréquence suivant une relation de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \qquad (1\text{-}18)$$

On en déduit les expressions de ε' et ε''

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad \varepsilon'' = (\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\ \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad (1\text{-}19)$$

ε'' est maximum à la fréquence f_c (fréquence critique du domaine de relaxation) définie par $2\pi f_c\tau = 1$

Le domaine est entièrement caractérisé, à une température donnée, par ε_o , ε_∞ f_c .

Ce cas idéal reste exceptionnel ; la plupart des liquides polaires contiennent des molécules associées et le processus de relaxation n'est plus simple.

Les variations de ε' et ε'' avec la fréquence ou la température traduisent l'effet global des divers processus . Pour séparer les différents domaines , on est conduit à analyser les résultats expérimentaux bruts ε' et ε'' . Cette analyse s'effectue d'ordinaire en admettant que les mécanismes de relaxation existant simultanément sont linéaires.

Représentation graphiques possibles

a) Considérons d'abord le cas d'un domaine de Debye :

- on peut représenter ε' et ε'' en fonction de la fréquence en utilisant, en général, une échelle logarithmique en abscisse ; l'allure des courbe est

classique . Les ordonnées peuvent être exprimées en valeurs absolues ou en valeurs "réduites" $\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}$ et $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}$

-R.H.Cole et K.S. Cole (8) représentent ε^* dans le plan complexe . L'élimination de $\omega\tau$ dans les relations (1 - 19) conduit à l'équation :

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \qquad (1 - 20)$$

C'est celle d'un demi-cercle centré sur l'axe réel et coupant celui-ci aux points $\varepsilon' = \varepsilon_o$ (à fréquence nulle) et $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$ (à la fréquence pour laquelle cesse toute orientation des dipôles) .
La fréquence critique est celle correspondant au maximum de ε'' .

- R.H. Cole (9) a également proposé les représentations linéaires

$$\varepsilon' = \varphi\left(f \cdot \varepsilon''\right) \qquad \varepsilon' = \Psi\left(\varepsilon''/f\right)$$

Les deux membres de la relation $\varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}$ multipliées par $1 + j\omega\tau$ fournissent en effet les équations :

$$\varepsilon' = \varepsilon_o - \frac{1}{f_c} \cdot f \cdot \varepsilon'' \qquad (1-21)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + f_c \cdot \frac{\varepsilon''}{f} \qquad (1-22)$$

La pente des droites qui les représentent et les ordonnées à l'origine fournissent donc les trois paramètres cherchés f_c , ε_o , ε_∞ .

b) Lorsque le spectre hertzien comporte plusieurs domaines du type Debye, la représentation des résultats expérimentaux s'écarte des courbes théoriques relatives à un mécanisme unique .

Tous les points ne se placent plus sur le demi-cercle de Cole et Cole et les représentations linéaires comportent des segments de droite raccordés par des arcs plus ou moins étendus .

Pour obtenir les demi-cercles ou les segments de droite représentant chacun des domaines de relaxation, il faut soustraire de ε' et ε'' expérimentaux (si l'on admet la linéarité des processus) , la contribution du

domaine gênant , à chaque fréquence de la zone où les mécanismes de relaxation interfèrent .

Des exemples d'analyse sont donnés par Brot (10) pour les diagrammes linéaires et par Moriamez (11) en ce qui concerne les diagrammes semi-circulaires.

Intérêt d'une représentation en permittivité "normalisée " pour les solutions diluées

c) On peut envisager, pour des représentations graphiques, d'autres coordonnées, particulièrement commodes lorsque la grandeur étudiée varie dans de larges limites.
Ainsi lorsqu'on mesure la permittivité de solutions de corps polaires dans des solvants non polaires, ε'' et $\Delta\varepsilon'$(ε' solution - ε' solvant) prennent des valeurs très largement différentes quand on passe de solutions de dilution moyenne aux solutions très diluées .
Par exemple, pour les solutions d'hexanol dans le benzène, de concentrations molaires comprises entre 0, 0115 et 0,378 que nous avons étudiées, le rapport à 25°C des valeurs extrémes de ε''maximum est de l'ordre de 40 ; celui des valeurs extrêmes de $\Delta\varepsilon'$, de 50 .
Dans ces conditions pour séparer les points expérimentaux sur une représentation graphique de dimensions raisonnables, on peut employer les coordonnées logarithmiques . Mais un tel système de coordonnées n'est pas toujours utilisable , en particulier pour le tracé du diagramme de Cole et Cole.

d) Les variations des composantes de la permittivité complexe des solutions proviennent : d'une part, du fait que le nombre des molécules polaires dans un même volume de solution est variable avec la concentration ; d'autre part, du fait que le type des associations moléculaires peut différer suivant la concentration et c'est à cet aspect que nous nous intéressons ici.

Si nous considérons deux solutions, de concentration x et 2x , dans lesquelles les molécules polaires sont dans le même état, par exemple sous forme monomères, nous obtiendrons pour la solution de concentration 2x des valeurs de ε'' et $\Delta\varepsilon'$ supérieures à celles de la solution de concentration x , cet

effet provenant uniquement de la densité en molécules polaires, différentes dans les deux solutions.

Afin de comparer commodément, pour différentes concentrations, les effets dus à l'association (et en même temps réduire l'amplitude des variations de ε'' et $\Delta\varepsilon'$ à reporter sur les graphiques) nous avons pour chacune des concentrations (ayant ses types propres d'associations) "ramené" les valeurs de ε'' et de $\Delta\varepsilon'$ à celles qui correspondraient à un même nombre de molécules polaires dans un volume de solution unité , ces molécules demeurant associées dans la solution fictive de la même manière que dans la solution originelle.

Les nouvelles valeurs obtenues pour ε'' et $\Delta\varepsilon'$ sont alors directement comparables et leurs variations , par rapport aux valeurs relatives aux solutions avec monomères seuls, caractérisent les divers mécanismes d'association.

Ces valeurs "normalisées" s'obtiennent en multipliant les données expérimentales, ε'' et $\Delta\varepsilon'$, par la facteur de réduction V_{12} / x_2 .

$V_{12} = M_{12} / d_{12}$ est le volume molaire de la solution .

CHAPITRE II

PRINCIPE DES METHODES DE MESURE

MESURE DE LA PERMITTIVITE STATIQUE à 1 MHz

La détermination de la polarisation statique d'un mélange implique la connaissance de la permittivite ε_{12} de ce mélange. Lorsqu'on opère sur des solution très diluées, les différences que présentent leurs permittivités entre elles et avec le solvant sont très faibles et il est nécessaire, pour effectuer une mesure significative, de disposer d'un appareillage précis, fidèle et de grande sensibilité.

I - Présentation du montage.

La figure 1 schématise le montage adopté et indique la disposition générale des appareils et de leurs connexions . Les détails technologiques concernant les différents éléments sont donnés en annexe I.

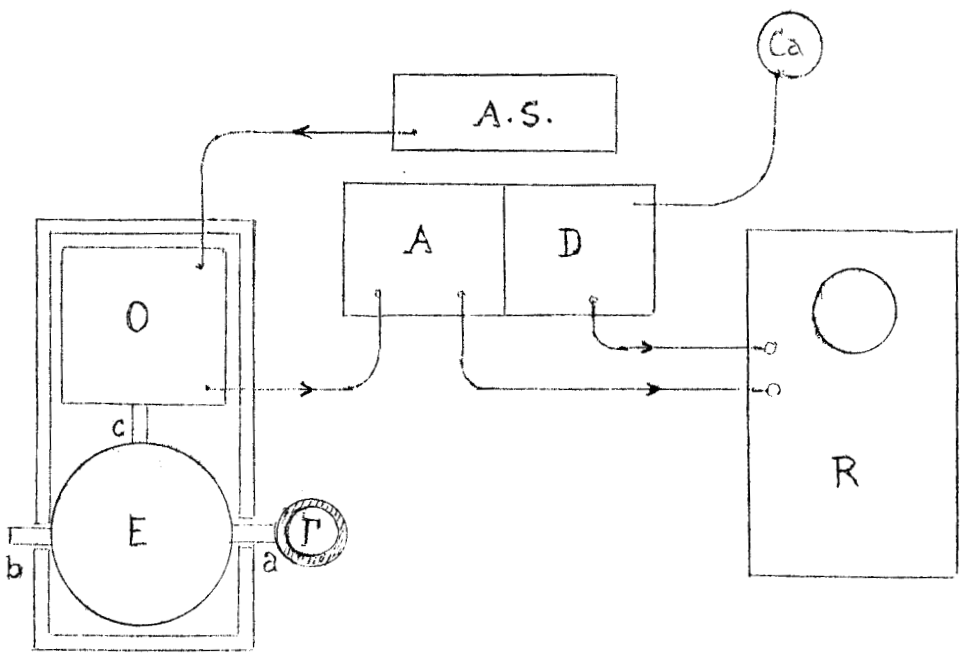


fig. 1

— E est un condensateur cylindrique étalon, à électrode centrale mobile. Il est conçu et réalisé pour que sa variation de capacité soit linéaire et ses dimensions sont telles qu'on puisse apprécier 10^{-3} pF . Le déplacement complet de l'électrode mobile correspond à une variation de capacité de 25 pF.

— Γ est une cellule de mesure. Celle que nous employons couramment est un condensateur fixe, coaxial, qui a pour diélectrique : l'air, le solvant , ou la solution étudiée . Le contrôle de la température du diélectrique liquide est obtenu par circulation d'eau dans une chemise entourant la cellule et faisant corps avec elle . L'eau est fournie par un thermostat de 20 litres muni d'un thermomètre à contact commandant des résistances chauffantes . La température du diélectrique dans la cellule est ainsi maintenue constante à mieux de 1/20 de degré autour de 25 degrés.

— O représente un auto-oscillateur à résonateur L C . On peut, par variation de la capacité, amener la fréquence à la valeur f_o = 1 MHz . Son schéma (fig.2) montre qu'il est du type Fromy (12). Il présente l'avantage de fournir une tension dont la fréquence est théoriquement indépendante de la charge du circuit oscillant lorsque les circuits de réaction sont correctement réglés* .

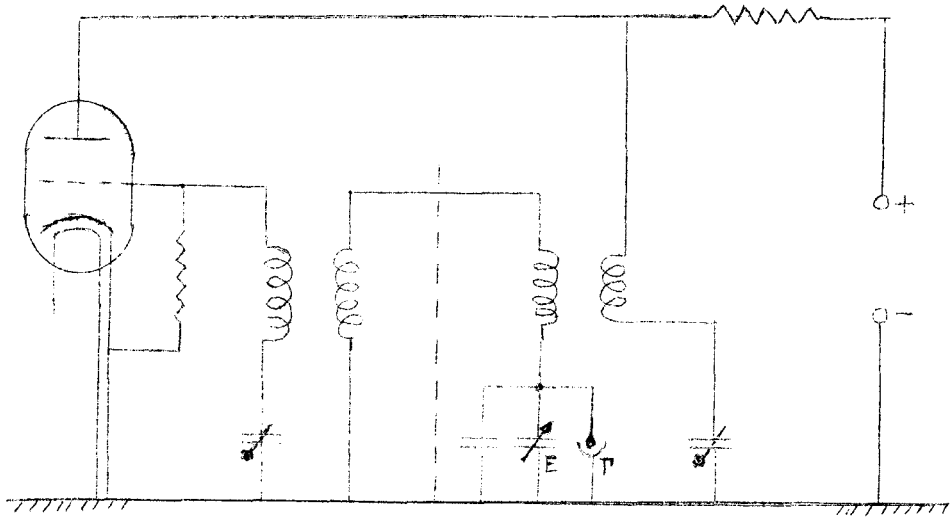


fig.2

Des essais systématiques effectués avec notre montage montrent que l'on

* voir annexe II

ne peut déceler de variation de fréquence imputable à la charge tant que la conductance de cette dernière reste inférieure à 20 micro Siemens. Ce dispositif permet ainsi l'étude des diélectriques présentant éventuellement de faibles pertes à 1 MHz .

Les circuits de l'oscillateur sont placés dans un boitier épais , rigide, en aluminium coulé.

E et Γ, disposés en parallèle, font partie de la capacité du circuit oscillant. L'autre partie de cette capacité est constituée de condensateurs insensibles aux variations de température.

Les courtes connexions entre Γ , E, O , sont réalisées par des conducteurs tubulaires coaxiaux . L'ensemble est très rigide et indéformable.

E et O sont placés dans une enceinte calorifugée à l'intérieur de laquelle la température est maintenue à 25° par un système régulateur.

— L'amplificateur A, du type amplification directe, a ses circuits accordés sur 1 MHz. Il reçoit un signal prélevé sur le circuit oscillant de l'oscillateur par un couplage fixe, très lâche. La tension de sortie de A est reportée à l'une des voies amplificatrices d'un oscilloscope cathodique R, à commutateur électronique .

— D est un démodulateur. Ses circuits sont accordés sur 200 kHz, fréquence de l'onde porteuse de l'émetteur de radiodiffusion de Droïtwich , de précision meilleure que 1×10^{-7} (13) . La tension, modulée en amplitude, induite dans le cadre Ca est amplifiée, démodulée, remise en forme sinusoidale et transmise à la deuxième voie amplificatrice de R.

Les connexions à A et D sont constituées par des câbles souples coaxiaux.

La base de temps interne de l'oscilloscope, réglée pour fournir une tension de balayage de fréquence 100 kHz est synchronisée par le signal à 200 kHz. On obtient alors sur l'écran un premier oscillogramme fixe représentant deux périodes de ce signal.

Lorsque la fréquence de l'oscillateur est réglée à $f_o = 1$ MHz un deuxième oscillogramme comportant dix périodes apparaît immobile sur l'écran.

Un léger écart de fréquence de l'oscillateur par rapport à f_0 se traduit par un déplacement de cet oscillogramme dans un sens ou dans l'autre suivant le signe de l'écart.

Une alimentation stabilisée A.S. fournit à l'oscillateur une H.T. et une tension de chauffage régulées.

II - Principe de la mesure

L'oscillateur fonctionne à capacité constante, telle que la fréquence émise soit $f_0 = 1$ MHz . Celle-ci est contrôlée par comparaison à la fréquence de référence 200 kHz , sur l'écran de l'oscilloscope.

Pour les mesures courantes effectuées avec la cellule Γ_1 , de capacité utile γ , un premier équilibre est réalisé cellule vide. Puis, la cellule, demeurée sur son support, est remplie de diélectrique liquide . On compense alors l'augmentation de sa capacité par une diminution ΔC de capacité de l'étalon E ; cette compensation est réalisée lorsque la fréquence de l'oscillateur a repris sa valeur initiale f_0 .

La permittivité inconnue $\varepsilon = \varepsilon_{air} + \Delta C/\gamma$

Pour les mesures absolues de la permittivité des solvants on utilise la cellule Γ_2 à électrode centrale coulissante et on détermine de la même façon :

- la variation ΔC_1 de capacité de la cellule correspondant à un déplacement donné de l'électrode centrale quand le diélectrique est de l'air .
- la variation ΔC_2 de capacité pour le même déplacement de l'électrode centrale lorsque le liquide est le diélectrique inconnu.

On en déduit $$\varepsilon = \frac{\Delta C_2}{\Delta C_1} \times \varepsilon_{air}$$

III - Précision et sensibilité

Les facteurs susceptibles de limiter la précision des mesures sont les caractéristiques mécaniques du condensateur étalon et les caractéristiques électriques des composants de l'oscillateur.

Pour ce dernier, la sélection des éléments, les précautions mécaniques, électriques et thermiques prises pour sa réalisation sont telles que l'influence des composants sur la précision des mesures peut être tenue pour

négligeable.

En ce qui concerne le condensateur étalon, les difficultés d'usinage nous ont conduit à adopter un compromis entre la capacité totale et la capacité unitaire, limitée à 1 pF par cm . La précision d'une mesure est celle de la lecture du déplacement de l'électrode mobile.

Chaque pointé s'effectue à $\pm\ 10^{-2}$ mm, correspondant à $\pm\ 10^{-3}$ pF.

La sensibilité peut se caractériser par l'écart minimum appréciable entre la fréquence de l'oscillateur et la fréquence de référence.

Avec notre appareil, lorsque l'équilibre correspondant à f_o n'est pas réalisé et que l'oscillogramme se déplace lentement, on peut connaître l'écart Δf de fréquence par rapport à f_o , par la mesure de la vitesse du déplacement.
On apprécie aisément 0,1 Hz, équivalent à une variation de capacité $\Delta C = Co \times 2\ \Delta f/fo = 5 \times 10^{-5}$ pF (la capacité totale Co du circuit oscillant étant de 250pF) .

La sensibilité est donc supérieure à la précision des mesures, qui est de 2×10^{-4} avec la cellule Γ_1 .

MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE DANS LA BANDE 300 - 3000 MHz

Les solutions obtenues par dilution d'un alcool dans un solvant non polaire présentent des pertes diélectriques qui diminuent à mesure que la concentration en alcool décroit.

Les résultats (14) obtenus pour des solutions d'hexanol dans l'octane de concentrations supérieures à celles que nous avons réalisées, laissaient prévoir dans la bande 300-3000 MHz des valeurs faibles pour ε'' , le maximum n'atteignant pas 0,2 . C'est dire que les pertes diélectriques sont peu importantes et qu'il est nécessaire d'utiliser une méthode très sensible aux faibles pertes.

La méthode de résonance nous a paru la mieux adapté à cette étude, à la fois par sa sensibilité en ε' et ε'' et par la gamme de fréquences assez large qu'elle permet de couvrir avec un même appareil, qui peut être de réalisation simple et peu onéreuse.

Nous utilisons un résonateur (fig.3) formé d'une ligne coaxiale court-circuitée à une extrémité; l'autre reçoit un tronçon de longueur h variable, ouvert, rempli du diélectrique étudié.

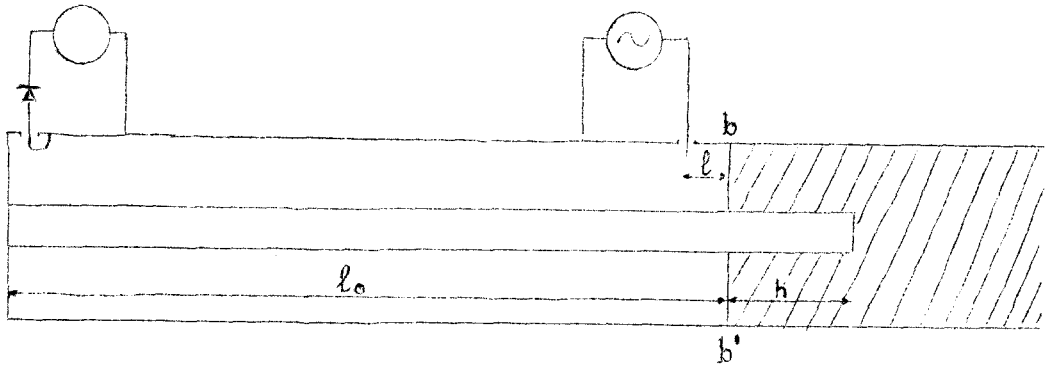


fig.3

L'excitation du résonateur s'effectue par l'intermédiaire d'une petite sonde.

La résonance est détectée en une région où le champ magnétique est maximum, au voisinage de l'extrémité court circuitée, par exemple, à l'aide d'une petite boucle disposée perpendiculairement aux lignes de force magnétiques.
L'ensemble formé par la boucle en série avec un cristal constitue un système de détection apériodique utilisable dans toute la gamme de fréquences considérées.

I - Etude théorique du résonateur

A fréquence fixe, toute la partie de la ligne vue du plan bb' de séparation air-diélectrique liquide, vers l'extrémité court-circuitée, peut-être assimilée, en première approximation, à un générateur de courant (fig.4), délivrant un courant constant J, et possédant une admittance "réduite" y_1 .

En négligeant l'influence de l'impédance de la sonde et de la boucle de détection, y_1 est l'admittance réduite d'entrée d'un tronçon coaxial court-circuité .

$$y_1 = \coth \gamma \ell_o = \coth (\alpha \ell_o + j\beta \ell_o) = g_1 + jb_1$$

Susceptance b_1

Les pertes de ce tronçon de ligne étant faibles, on a

$$b_1 \simeq - \operatorname{cotg} \beta \ell_o \qquad \beta = 2\pi/\lambda$$

A une fréquence donnée b_1 est une constante.

Conductance g_1

Elle dépend des pertes d'énergie dans le tronçon, dans la sonde, dans la boucle, mais à fréquence donnée, on peut considérer g_1 comme constante.

le courant J dépend de la tension aux bornes du générateur, de la sonde, de sa profondeur, des distances ℓ et $(\ell - \ell_o)$. Pour une tension d'excitation donnée et à une fréquence fixe, J est une constante.

L'admittance réduite y_2 présentée dans le plan bb' par toute la partie de la ligne située à droite de ce plan est, en première approximation, l'admittance d'entrée d'un tronçon de ligne coaxiale remplie de diélectrique et terminée par une impédance infinie :

$$y_2 = \frac{Y_e}{Y_c} = \frac{Y_c'}{Y_c} \operatorname{th} \gamma' h$$

Y_e = admittance d'entrée du tronçon de ligne rempli de diélectrique.
Y_c = admittance caractéristique de la ligne vide.
Y_c' = admittance caractéristique de la ligne avec diélectrique.
γ' = constante de propagation de l'onde dans le diélectrique.

$$\gamma' = \alpha' + j\beta' = j\beta\sqrt{\varepsilon^*} = j\beta n^*$$

$n^* = n - jk$ étant l'indice de réfraction complexe du diélectrique .
n , indice de réfraction, et k, indice d'extinction, caractérisent le diélectrique au même titre que ε' et ε''

On peut écrire :

$$\frac{Y_c'}{Y_c} = \frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{j\beta n^*}{j\beta} = n - jk$$

d'où :

$$y_2 = (n - jk)\ \text{th}\ (k\beta h + j\, n\, \beta h) = g_2 + j\, b_2 \qquad (2-1)$$

Le résonateur se schématise alors par la figure 5

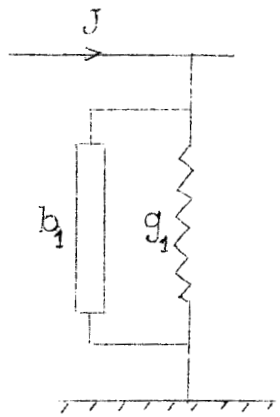


fig.4

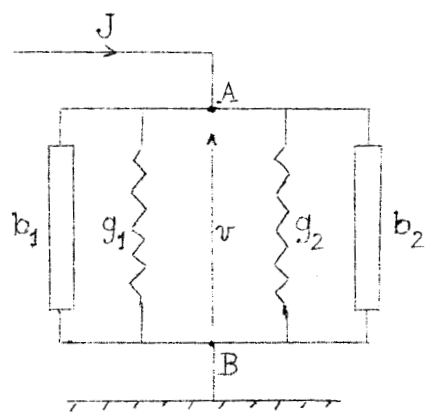


fig.5

La tension v entre A et B a pour expression :

$$v = \frac{j}{(g_1 + g_2) + j\,(b_1 + b_2)}$$

A fréquence fixe (g_1 et b_1 constants) et avec J constant, le signal détecté sera maximum quand la tension v passera par un maximum . Cet état est obtenu , à fréquence constante, pour $(g_1 + g_2)^2 + (b_1 + b_2)^2$ minimum , et , si g_2 varie peu, pour $b_1 + b_2 = 0$ c'est-à-dire à b_2 = constante puisque b_1 l'est.

Le développement de la relation (2 - 1) donnant y_2 permet de préciser les expressions de g_2 et b_2 .

En posant , pour alléger l'écriture, $u = k\beta h$ et $v = n\beta h$

$$y_2 = (n - jk)\,\text{th}\,(k\beta h + jn\beta h) = (n - jk)\,\text{th}\,(u + jv)$$

$$= (n - jk)\,\frac{\text{sh}\,2u + j\sin 2v}{\text{ch}\,2u + \cos 2v}$$

$$= \frac{n\,\text{sh}\,2u + k\sin 2v}{\text{ch}\,2u + \cos 2v} + j\,\frac{k\,\text{sh}\,2u + n\sin 2v}{\text{ch}\,2u + \cos 2v} \qquad (2-2)$$

II - Cas de pertes faibles

Pour les pertes faibles rencontrées dans notre travail l'expression (2-2) de y_2 peut se simplifier .

En effet lorsque $u = k\beta h < 0{,}05$, $\text{sh}\,2u = 2u$ et $\text{ch}\,2u = 1$, à quelques millièmes près, et pour $v \neq m\frac{\pi}{2}$ (m impair)

$$b_2 = \frac{n\sin 2v}{2\cos^2 v} = n\,\text{tg}\,v = n\,\text{tg}\,n\beta h$$

$$g_2 = \frac{2nu + k\sin 2v}{2\cos^2 v} = k\,\frac{2v + \sin 2v}{2\cos^2 v}$$

L'étude expérimentale d'une solution fournit deux informations :

- la hauteur h à la résonance du tronçon contenant le diélectrique.
- la conductance g_2 due au soluté polaire.

Ces informations permettent de déterminer n et k .

Détermination de n (pour des pertes faibles $n \simeq \sqrt{\varepsilon'}$)

Il est commode de tracer un réseau de courbes b = constante dans un graphique cartésien à h et n variables.

La figure 6 représente le réseau calculé pour quatre valeurs de $b_2 = \text{cotg}\,\beta l_o$ correspondant aux quatre fréquences de mesure.

h étant connu expérimentalement, le graphique permet la lecture directe de n (ou de ε' si on a porté $\varepsilon' = n^2 = f(h)$)

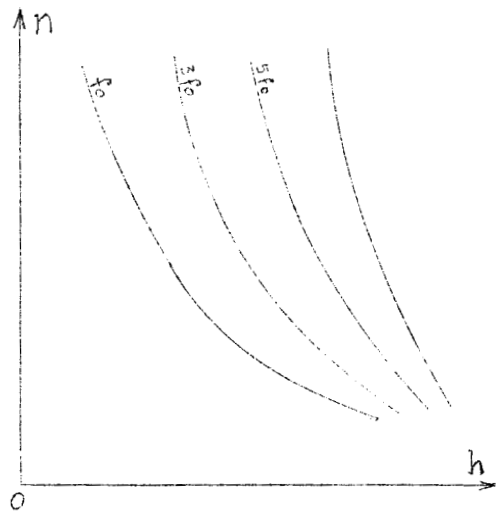


fig.6

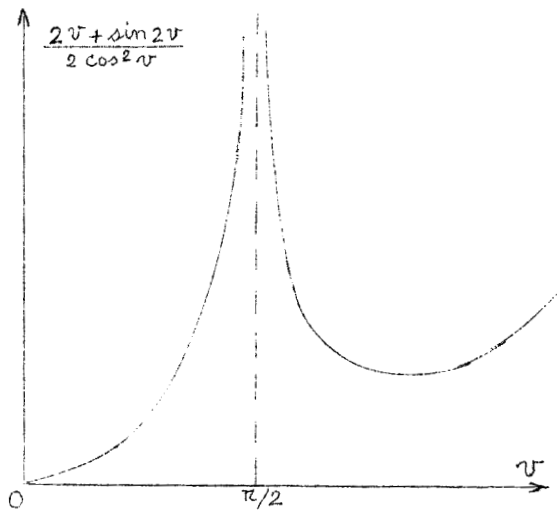


fig.7

Détermination de k

On peut tracer la courbe $\frac{2v + \sin 2v}{2 \cos^2 v}$ fonction de v (fig.7).

A partir de λ , h et n, on obtient $v = \frac{2\pi\ nh}{\lambda}$ qui donne sur la courbe précédente le coefficient de proportionalité liant g_2 mesuré à k

Pour une gamme de valeurs de ε' on calcule aisément, à chacune des fréquences, les valeurs correspondantes de v. On voit alors sur le graphique de la figure 7 les régions favorables à la mesure de g_2

III - Méthode de mesure

On établit la résonance par déplacement micrométrique de l'électrode mobile, on lit alors sa longueur h et la tension détectée .

h fournit la valeur de n (ou ε') . Celle de k (ou ε'') se déduit de la tension détectée .

- Une mesure faite avec le solvant pur donne :

$$v_{2o} = \frac{J}{g_1 + g_{2o}}$$

- Une mesure avec solution (g_2 traduisant l'effet de soluté polaire)

$$v_2 = \frac{J}{g_1 + g_{2o} + g_2}$$

d'où $$\frac{v_{2o}}{v_2} = \frac{g_1 + g_{2o} + g_2}{g_1 + g_{2o}} = 1 + \frac{g_2}{g_1 + g_{2o}}$$

Les amplitudes des tensions induites dans la boucle sont proportionnelles à v_{2o} et v_2 . La détection étant quadratique, si V_{2o} et V_2 représentent les lectures faites sur l'appareil de mesure du circuit de détection on peut écrire :

$$\sqrt{\frac{V_{2o}}{V_2}} = 1 + \frac{g_2}{g_1 + g_{2o}}$$

et l'expression $$R = \sqrt{\frac{V_{2o}}{V_2}} - 1$$ est proportionnelle à g_2

Pour une fréquence donnée f, les valeurs de R sont caractéristiques des pertes dues au diélectrique introduit dans le tronçon coaxial.

On a :

$$R = \frac{1}{g_1 + g_{2o}} \times k \frac{2v + \sin 2v}{2 \cos^2 v}$$

A cette fréquence f :

$1/(g_1 + g_{2o})$ est une constante que l'on peut calculer à partir du coefficient de qualité ou de la largeur de la courbe de résonance du résonateur avec tronçon h rempli de solvant pur .

$v = n \beta h$ est connu puisque n est obtenu sur le réseau $n = f(h)$

La courbe figure 7 donne la valeur correspondante de $\frac{2v + \sin 2v}{2 \cos^2 v}$

On dispose ainsi de tous les éléments pour le calcul de k (ou de $\varepsilon'' = 2nk$).

IV - Contrôle des mesures

La méthode suppose que la tension excitatrice demeure constante au cours de la recherche de la résonance. Pendant une mesure l'énergie prélevée

à la source HF est variable, ce qui peut provoquer une variation de la tension aux bornes de cette source si son impédance interne n'est pas négligeable .

On a intérêt à découpler le résonateur et le générateur, et il est indispensable de s'assurer que la tension appliquée au montage reste constante pendant une mesure.

Lorsqu'on opère comme nous l'avons fait, par comparaison des réponses successivement à la résonance tronçon rempli de solvant, puis de solution, on doit, ou connaître les rapports des tensions appliquées, ou opérer avec des tensions de même valeur, bien repérables.

Pour satisfaire à ces conditions nous avons utilisé une référence constituée par un second résonateur identique au premier sauf que le tronçon ouvert terminal à une hauteur h_o constante et l'air comme diélectrique. Les deux résonateurs sont alimentés en parallèle et forment un ensemble très rigide.

Le résonateur fixe remplit plusieurs fonctions :

- il sert d'ondemètre et permet de retrouver les mêmes fréquences de travail.
- à chacune de ces fréquences sa réponse repère la valeur de la tension appliquée .
- au cours d'une mesure la constance de sa réponse garantit celle de la tension appliquée.

Il résonne sur la fréquence fondamentale $fo = c/4 (\ell_o + ho)$ et sur les harmoniques impairs de celle-ci .

Les fréquences utilisables pour l'appareil employé étaient 305 (fo) 915 , 1525 et 2745 MHz.

V - Etalonnage et précision

Dans l'étude théorique du résonateur, nous avons négligé l'influence de la sonde excitatrice, de la boucle de détection, etc... et admis que le tronçon de hauteur variable était fermé sur une impédance infinie. Il est difficile de déterminer la valeur des corrections à introduire pour tenir compte de l'effet de ces élèments. C'est pourquoi nous avons étalonné expérimentalement, en ε' et ε'' le résonateur de mesure. Nous avons vérifié que les

résultats ainsi obtenus sont en accord avec les résultats théoriques.

Cet étalonnage est réalisé :

a) pour la partie réelle ε' de la permittivité, à l'aide de corps purs non polaires et de solutions non dispersives. Nous avons utilisé l'hexane, le cyclohexane, le benzène et des mélanges hexane-cyclohexane, benzène-cyclohexane, benzène-monochlorobenzène, afin de disposer de nombreuses valeurs de ε' comprises entre 1,89 et 2,9 . Les permittivités correspondantes sont mesurées avec précision, à 1 MHz, avec l'appareil précédemment décrit.

Le faisceau de courbes $\varepsilon' = f(h)$ (une courbe par fréquence et par température) est tracé à une échelle suffisamment grande pour conserver les précisions obtenues dans la mesure des ε' étalons et dans le pointé de la résonance.

La variation $\Delta\varepsilon'$ de permittivité d'une solution par rapport à celle du solvant est connue à $\pm$ 1 x 10^{-3} près.

b) Pour la partie imaginaire ε'' de la permittivité, au moyen de solutions hexanol-benzène préalablement étudiées, aux quatre fréquences utilisées, par la mesure du taux d'ondes stationnaires sur une ligne coaxiale fendue de précision, associée à une cellule court-circuitée dont la longueur est variable par déplacement du court-circuit mobile.

La longueur de la colonne diélectrique est suffisamment grande pour avoir une bonne précision sur ε''.

L'étude de ces solutions permet d'obtenir directement $R = f(\varepsilon'')$ à chaque fréquence.

La précision des résultats est fonction, d'une part de la précision obtenue dans la détermination des valeurs de ε'' des solutions étalons, d'autre part de la qualité du résonateur. Celle-ci dépend essentiellement du contact entre les parties mobile et fixe du conducteur axial . Un contact défectueux rend imprécise la longueur électrique du tronçon et se révèle par une non reproductibilité de la mesure. Cet effet est particulièrement sensible lorsque la conjugaison des valeurs ε' du diélectrique et de la fréquence est telle que le contact se trouve (au voisinage de la résonance) dans une région de

la ligne coaxiale à grande densité de courant.

En outre, il faut noter que la précision diminue en même temps que la concentration du corps polaire.

Compte tenu de tous les facteurs nous pouvons admettre comme ordre de grandeur de l'erreur relative commise sur ε'' : 10×10^{-2} aux concentrations voisines de 0,03 et 4×10^{-2} aux concentrations proches de 0,2 .

VI - Intérêt de la méthode

Cette méthode permet la mesure de la permittivité complexe en H.F. de corps à faibles pertes , dans une gamme de fréquences dont les valeurs extrêmes sont dans le rapport dix.

Elle présente également d'autres avantages :

- Des pertes plus faibles que celles que nous avons rencontrées sont encore mesurables en augmentant le coefficient de remplissage de la ligne.
- On peut concevoir la cellule terminale en vue de son adaptation sur d'autres appareils employés à fréquence plus basse et augmenter ainsi le nombre de fréquences de mesures effectuées avec la même cellule renfermant le même produit.
- La cellule peut-être chemisée pour utilisation à des températures largement différentes.
- On peut également l'employer pour l'étude de diélectriques pulvérulents ou solides.

MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE DE 1 à 100 GHz

Pour ces fréquences les mesures de ε' et ε'' peuvent être effectuées par la méthode de Von Hippel, mais la précision obtenue pour les solutions diluées est insuffisante.

Nous rappelons que dans la comparaison des solutions entre elles et avec le solvant on observe des variations de ε' et ε'' qui, pour solutions très diluées, sont respectivement de l'ordre de 0,02 et 0,003.

Il est, à notre avis, indispensable d'utiliser des tronçons de lignes de transmission coaxiaux et de guides d'ondes de "longueur variable " et de mesurer les "impédances d'entrée" de ces tronçons ayant des longueurs bien déterminées , voisines de n $\lambda'g/4$ (n entier, $\lambda'g$ longueur d'onde dans le diélectrique) par les méthodes les mieux adaptées : lignes de mesure de précision de T.O.S. , ponts en T hybride symétriques, lignes résonnantes, etc...

Nous utilisons :

a) aux fréquences voisines de 10GHz, une cellule, de longueur variable, associée à une ligne de mesure de précision de T.O.S. L'erreur relative sur la détermination de ε' est inférieure à 5×10^{-3} , sur ε'' à 3×10^{-2}

b) à 35 GHz, un dispositif associant à un T hybride symétrique ou à un mesureur de T.O.S., une cellule de longueur variable pouvant atteindre une vingtaine de $\lambda'g$ dans le cas de solutions très diluées .
L'erreur relative sur ε' est de 10^{-4} à 5×10^{-3} , suivant les pertes du liquide étudié, et celle sur ε'' est de 5×10^{-2} .

c) à 70 GHz, deux dispositifs, l'un utilisant les interférences dans une colonne de liquide de longueur variable, l'autre la propagation guidée dans une cellule de longueur variable associée à un T hybride .
Erreur relative sur ε' : 2×10^{-3} à 10^{-2} , sur $\varepsilon'' = 5 \times 10^{-2}$

Les principes des méthodes de mesure et la description technique des appareils seront développés par ailleurs.(1)

(1) E.CONSTANT, Thèse Doctorat ès-Sciences - Faculté des Sciences de Lille - à paraître en Novembre 1962.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

ANALYSE et INTERPRETATION

Les tableaux II et III résument, en précisant les conditions expérimentales, les mesures de permittivité que nous avons effectuées sur les solutions d'hexanol.

Mesures de Permittivité statique, à 1MHz.

TABLEAU II

SOLVANT	CONCENTRATION MOLAIRE	TEMPERATURE
Hexane	0,0014 à 0,2194	6° 25° 50°
Benzène	0,002 à 0,3779	6° 25° 50°
Tétrachlorure de carbone	0,002 à 0,20	25°
Dodécane	0,008 à 0,20	25°
Huile de Paraffine	0,0032 à 0,3058	25°
Chlorobenzène	0,005 à 0,16	25°
Dioxane	0,003 à 0,15	25°

Mesures de Permittivité complexe

TABLEAU III

SOLVANT	CONCENTRATION MOLAIRE	TEMPERATURE	FREQUENCE
Hexane	0,0127 à 0,1741	25° 50°	1 MHz 0,305 0,915 1,525 2,745
Benzène	0,0115 à 0,1604	25° 50°	9,4 35 60 et 70 GHz

Caractéristiques des produits et des solutions.

Le n-hexanol utilisé dans les solutions, ainsi que l'hexane et le dodécane proviennent de la firme Eastman Kodak.
Le benzène R.P. pour cryoscopie , le tétrachlorure de carbone, le chlorobenzène , le dioxane , sont des produits Prolabo.

Les concentrations molaires sont déduites des concentrations en poids. L'erreur sur le titre de la solution la plus diluée est inférieure à 4.10^{-3} ; la précision s'améliore à concentration croissante.

La densité des solutions, (il est nécessaire de la connaître pour le calcul de la polarisation), doit être déterminée avec une précision du même ordre que celle de ε_o . Elle est mesurée par la méthode du flacon avec une erreur qui est en général de quelques unités de la cinquième décimale.

Pour éviter une modification de la concentration des solutions par évaporation de solvant et une absorption d'humidité atmosphérique, les solutions sont préparées dans des flacons bouchés émeri et sont étudiées peu après, au plus tard dans la journée. Les mesures sont effectuées par comparaison au solvant dont la permittivité est mesurée au début et à la fin de l'étude d'une série de solutions à concentration variable.

TABLEAU IV

PERMITTIVITE STATIQUE ET DENSITE DE SOLUTIONS D'HEXANOL DANS L'HEXANE

x_2 = concentration molaire

TEMPERATURE 6°		
x_2 en %	$\varepsilon_{o_{12}}$	d_{12}
0,50	1,9326	0,68271
1,0	1,9400	0,68339
2,5	1,9597	0,68550
5	1,9949	0,68925
7	2,0232	0,69225
10	2,0769	0,69674
15	2,1927	0,70418
20	2,3465	0,71160

TEMPERATURE 25°		
x_2 en %	$\varepsilon_{o_{12}}$	d_{12}
0,14	1,89467	0,66534
0,20	1,89606	0,66542
0,30	1,8983	0,66555
0,40	1,9007	0,66568
0,50	1,9029	0,66582
0,6637	1,9063	0,66604
1,268	1,9171	0,66687
2,542	1,9366	0,66868
5,108	1,9747	0,67237
7,751	2,0175	0,67651
10,186	2,0616	0,68012
12,955	2,1203	0,68426
15,62	2,1840	0,68830
17,413	2,2300	0,69101
21,94	2,3751	0,69792

TEMPERATURE 50°		
x_2 en %	$\varepsilon_{o_{12}}$	d_{12}
0,1582	1,85567	0,64202
0,3170	1,8591	0,64225
0,6333	1,8658	0,64270
1,0	1,87345	0,64321
1,268	1,8790	0,64360
2,542	1,9028	0,64542
5,108	1,9470	0,64920
7,699	1,9924	0,65326
10,314	2,0420	0,65718
12,955	2,0956	0,66136
15,621	2,1577	0,66548
17,413	2,2013	0,66825
21,943	2,3264	0,67525

TABLEAU V

PERMITTIVITE STATIQUE ET DENSITE DE SOLUTIONS D'HEXANOL DANS LE B ENZENE

x_2 = concentration molaire

TEMPERATURE 6°		
x_2 en %	εo_{12}	d_{12}
0,5744	2,3371	0,89253
1,151	2,3609	0,89189
2,310	2,4067	0,89065
3,20	2,4378	0,88975
4,652	2,4823	0,88827
6,80	2,5458	0,88620
9,441	2,6458	0,88365
13,0	2,8338	0,88040
16,046	3,0233	0,87782
19,447	3,2498	0,87503

TEMPERATURE 25°		
x_2 en %	εo_{12}	d_{12}
0,20	2,2850	0,87313
0,30	2,2888	0,87303
0,40	2,2924	0,87293
0,50	2,2961	0,87283
0,70	2,3035	0,87262
1,0	2,3147	0,87231
1,5	2,3337	0,87182
2,0	2,3531	0,87134
3,0	2,3910	0,87037
5,0	2,4659	0,86847
7,0	2,5410	0,86665
10	2,6574	0,86402
12	2,7406	0,86236
14	2,8277	0,86075
16	2,9207	0,85916
37,794	4,4638	0,84420

TEMPERATURE 50°		
x_2 en %	εo_{12}	d_{12}
0,20	2,2306	0,84680
0,30	2,2337	0,84670
0,50	2,2402	0,84652
1,0	2,2563	0,84604
1,5	2,2726	0,84556
2,0	2,2891	0,84509
3,0	2,3239	0,84415
4,0	2,3589	0,84328
5,0	2,3941	0,84242
7,0	2,4653	0,84073
10	2,5745	0,83844
13	2,6881	0,83628
16	2,8072	0,83428
37,794	3,9562	0,82160

TABLEAU VI

PERMITTIVITE STATIQUE A 25° DE SOLUTIONS D'HEXANOL DANS DIVERS SOLVANTS

x_2 = concentration molaire

TETRACHLORURE DE CARBONE		DODECANE		HUILE DE PARAFFINE		MONOCHLOROBENZENE		DIOXANE	
x_2 en %	εo_{12}	x_2 en %	εo_{12}	x_2 en %	εo_{12}	x_2 en %	εo_{12}	x_2 en %	εo_{12}
0,2	2,2384	0,8	2,0302	0,3230	2,1485	0,5	5,6220	0,3	2,2345
0,4	2,2448	1	2,0322	0,6507	2,1510	1	5,6224	0,4856	2,2422
0,5	2,2481	2	2,0418	1,293	2,1556	2	5,6259	0,9742	2,2624
0,7	2,2545	3,5	2,0552	1,3039	2,1557	3	5,6302	2	2,3057
1	2,2640	5	2,0675	2,5845	2,1640	5	5,6394	4,884	2,4320
2	2,2919	10	2,1138	6,291	2,1834	10	5,6684	10	2,6740
3	2,3169	20	2,2409	10,096	2,2034	16	5,7372	15	2,9361
5	2,3635			14,745	2,2313				
7	2,4105			30,58	2,3842				
10	2,4882								
13	2,5712								
16	2,6682								
20	2,8186								

TABLEAU VII

POLARISATION D'ORIENTATION Por DE L'HEXANOL EN SOLUTION DANS L'HEXANE
et
FACTEUR DE CORRELATION g

TEMPERATURE 6°		
x_2 en %	Por	g
0,5	49,67	0,835
1	39,52	0,665
2,5	30,57	0,514
5	28,40	0,478
7	27,68	0,466
10	29,61	0,498
15	34,70	0,584
20	40,85	0,687

TEMPERATURE 25°		
x_2 en %	Por	g
0,14	54,41	0,977
0,20	53,84	0,967
0,30	53,39	0,959
0,40	53,34	0,958
0,50	52,22	0,938
0,6637	50,88	0,914
1,268	44,73	0,803
2,542	37,95	0,646
5,108	34,28	0,616
7,751	32,98	0,592
10,186	33,68	0,605
12,955	35,54	0,638
15,62	37,56	0,675
17,413	38,90	0,699
21,943	43,86	0,788

TEMPERATURE 50°		
x_2 en %	Por	g
0,1582	50,94	0,991
0,317	51,20	0,997
0,6333	50,81	0,989
1,0	49,82	0,970
1,268	49,34	0,960
2,542	45,884	0,893
5,108	41,568	0,809
7,699	39,96	0,778
10,314	39,95	0,777
12,955	40,026	0,779
15,62	41,70	0,812
17,413	42,53	0,828
21,94	45,29	0,882

TABLEAU VIII

POLARISATION D'ORIENTATION Por DE L'HEXANOL EN SOLUTION DANS LE BENZENE
et
FACTEUR DE CORRELATION g

TEMPERATURE 6°		
x_2 en %	Por	g
0,574	59,12	0,994
1,151	59,58	1,002
2,310	58,41	0,982
3,200	56,22	0,945
4,652	52,68	0,886
6,800	49,71	0,836
9,441	51,60	0,868
13,00	57,61	0,969
16,046	63,13	1,062
19,44	68,19	1,147

TEMPERATURE 25°		
x_2 en %	Por	g
0,200	55,27	0,993
0,300	55,70	1,0005
0,400	55,41	0,995
0,500	55,49	0,996
0,700	55,65	1,000
1,000	55,88	1,004
1,500	56,33	1,012
2,000	56,92	1,023
3,000	56,86	1,021
5,000	56,60	1,017
7,000	56,49	1,015
10,00	56,92	1,023
12,00	57,73	1,037
14,00	58,68	1,054
16,00	59,92	1,076
37,79	83,98	1,509

TEMPERATURE 50°		
x_2 en %	Por	g
0,200	51,93	1,011
0,300	51,16	0,994
0,500	51,30	0,999
1,000	51,46	1,002
1,500	51,72	1,007
2,000	51,99	1,012
3,000	53,14	1,035
4,000	53,73	1,046
5,000	54,15	1,054
7,000	54,77	1,066
10,00	55,51	1,081
13,00	56,41	1,098
16,00	57,45	1,118
37,79	71,32	1,389

TABLEAU IX

POLARISATION D'ORIENTATION Por DE L'HEXANOL A 25° et FACTEUR DE CORRELATION g — SOLUTIONS DANS : Le Tétrachlorure de Carbone

x_2 en %	0,200	0,400	0,500	0,700	1,000	2,000	3,000	5,000	7,000	10,00	13,00	16,00	20,00
Por	56,09	55,26	55,02	54,42	53,75	49,85	46,93	43,25	41,90	41,94	42,57	44,30	47,37
g	1,007	0,993	0,988	0,977	0,965	0,895	0,843	0,779	0,752	0,753	0,765	0,796	0,851

L'Huile de Paraffine

x_2 en %	0,3230	0,6507	1,293	1,3039	2,5845	6,291	10,096	14,745	30,58
Por	51,17	51,20	49,94	49,00	45,27	37,26	34,24	33,71	39,36
g	0,919	0,920	0,897	0,880	0,813	0,669	0,615	0,605	0,707

Le Dodecane

x_2 en %	0,800	1,000	2,000	3,500	5,000	10,000	20,00
Por	45,89	43,88	39,68	36,44	33,97	32,56	36,39
g	0,824	0,788	0,713	0,654	0,610	0,585	0,653

Le Monochlorobenzene

x_2 en %	0,500	1,000	2,000	3,000	5,000	10,00	16,00
Por	59,34	58,59	59,61	60,31	61,02	62,01	65,44
g	1,066	1,052	1,070	1,083	1,096	1,114	1,175

Le Dioxane

x_2 en %	0,300	0,4856	0,9742	2,000	4,884	10,00	15,00
Por	60,83	60,46	60,38	60,88	62,33	65,17	68,31
g	1,092	1,086	1,084	1,093	1,119	1,170	1,227

TABLEAU X

PERMITTIVITE COMPLEXE DE SOLUTIONS D'HEXANOL DANS L'HEXANE

	x_2 en % \ f en MHz		1	305	915	1525	2745	9400	35.000	60.000	70.000
TEMPERATURE 25°	1,275	$\Delta\varepsilon'$	0,0262	0,026	0,026	0,026	0,0251	0,0238	0,0201		0,0176
		$\Delta\varepsilon''$			(0,0004)	0,0008	0,0015	0,0029	0,0054		0,0073
	2,542	$\Delta\varepsilon'$	0,047	0,046	0,047	0,046	0,0452	0,0416	0,0347		0,0293
		$\Delta\varepsilon''$		0,0008	0,0020	0,0028	0,0037	0,0069	0,0102		0,0126
	5,108	$\Delta\varepsilon'$	0,0848	0,085	0,085	0,0832	0,0804	0,0675	0,0508	0,0437	
		$\Delta\varepsilon''$		0,00245	0,0055	0,0076	0,0106	0,0168	0,0206	0,0200	
	10,314	$\Delta\varepsilon'$	0,173	0,173	0,171	0,167	0,157	0,121	0,085	0,0742	
		$\Delta\varepsilon''$		0,013	0,020	0,023	0,026	0,037	0,0373	0,0331	
	17.413	$\Delta\varepsilon'$	0,3387	0,326	0,306	0,278	0,2565	0,193	0,133	0,110	
		$\Delta\varepsilon''$		0,043	0,061	0,0658	0,069	0,069	0,0635	0,055	
TEMPERATURE 50°	1,275	$\Delta\varepsilon'$	0,0267	0,0266	0,0266	0,0266	0,0265	0,258	0,0233		
		$\Delta\varepsilon''$			(0,00025)	(0,00055)	0,0009	0,00198	0,0048		
	2,542	$\Delta\varepsilon'$	0,0504	0,0502	0,0502	0,0499	0,0490	0,0471	0,0429		
		$\Delta\varepsilon''$			0,0008	0,0014	0,00245	0,0049	0,0097		
	5,108	$\Delta\varepsilon'$	0,0946	0,0946	0,094	0,0932	0,093	0,0870	0,075		
		$\Delta\varepsilon''$		0,0011	0,0031	0,00455	0,0070	0,0118	0,0195		
	10,314	$\Delta\varepsilon'$	0,1896	0,189	0,188	0,185	0,178	0,151	0,112		
		$\Delta\varepsilon''$		0,0042	0,0105	0,0163	0,0216	0,0348	0,0444		
	17,413	$\Delta\varepsilon'$	0,349	0,346	0,348	0,333	0,325	0,244	0,166		
		$\Delta\varepsilon''$		0,0172	0,0314	0,0430	0,0616	0,0836	0,074		

TABLEAU XI

PERMITTIVITE COMPLEXE DE SOLUTIONS D'HEXANOL DANS LE BENZENE

	x_2 en % \ f en MHz		1	305	915	1525	2745	9400	35.000	60.000
TEMPERATURE 25°	1,15	$\Delta\varepsilon'$	0,043	0,043	0,043	0,0427	0,0418	0,0370	0,0237	
		$\Delta\varepsilon''$		(0,0004)	0,0012	0,0020	0,0035	0,0105	0,0194	
	2,31	$\Delta\varepsilon'$	0,0673	0,0867	0,086	0,0855	0,0825	0,070	0,0419	0,0258
		$\Delta\varepsilon''$		0,0015	0,0033	0,0054	0,0097	0,0233	0,0360	0,0337
	4,65	$\Delta\varepsilon'$	0,1754	0,1745	0,172	0,170	0,163	0,134	0,076	0,0447
		$\Delta\varepsilon''$		0,004	0,009	0,014	0,0228	0,0566	0,0653	0,0568
	9,44	$\Delta\varepsilon'$	0,3583	0,356	0,345	0,3385	0,315	0,225	0,116	0,0717
		$\Delta\varepsilon''$		0,026	0,045	0,060	0,0835	0,1263	0,1137	0,0978
	16,04	$\Delta\varepsilon'$	0,646	0,643	0,577	0,536	0,460	0,311	0,143	0,0887
		$\Delta\varepsilon''$		0,0658	0,120	0,157	0,171	0,201	0,162	0,1192
TEMPERATURE 50°	1,15	$\Delta\varepsilon'$	0,0368	0,0369	0,0368	0,0367	0,0365	0,0347	0,0242	
		$\Delta\varepsilon''$		(0,0002)	0,0007	0,0012	0,0021	0,0071	0,0161	
	2,31	$\Delta\varepsilon'$	0,076	0,0755	0,076	0,0754	0,074	0,0692	0,046	
		$\Delta\varepsilon''$		(0,0005)	0,0016	0,0024	0,005	0,0163	0,0336	
	4,65	$\Delta\varepsilon'$	0,157	0,157	0,157	0,156	0,156	0,136	0,087	
		$\Delta\varepsilon''$		0,0017	0,0042	0,0063	0,0144	0,0395	0,0653	
	9,44	$\Delta\varepsilon'$	0,332	0,332	0,332	0,331	0,326	0,270	0,151	
		$\Delta\varepsilon''$		0,006	0,015	0,0222	0,0396	0,103	0,123	
	16,04	$\Delta\varepsilon'$	0,585	0,579	0,571	0,557	0,546	0,400	0,210	
		$\Delta\varepsilon''$		0,0144	0,0396	0,0624	0,109	0,208	0,203	

ETUDE DE LA POLARISATION STATIQUE

MESURES A 1 MHz

Nos premières mesures ont porté sur les solutions d'hexanol dans l'hexane, le cyclohexane et le benzène . Nous avons choisi ces solvants parce que leurs molécules ont des dimensions comparables à celles de l'alcool ; de plus une interaction alcool-benzène était susceptible d'être observée.
Nous donnons dans les tableaux IV et V les résultats des mesures de la permittivité statique et des densités des solutions d'hexanol dans l'hexane et le benzène , aux trois températures 6° , 25° et 50°C .
Dans le tableau VI figurent des mesures effectuées sur des solutions d'hexanol dans d'autres solvants * .

Avant d'aborder l'interprétation des résultats nous précisons d'abord la méthode de calcul de la polarisation d'orientation, puis dans le cas d'associations simples, nous établissons les relations entre g et la concentration.

1 - Calcul de la polarisation d'orientation statique de l'hexanol en solution

La polarisation d'orientation statique de l'hexanol est déterminée à partir de la formule de **Fröhlich :**

$$P_{or_2} = \frac{1}{x_2} \frac{M_{12}}{d_{12}} \left(\varepsilon_{o12} - \varepsilon_{\infty 12}\right)\left(2 + \frac{\varepsilon_{\infty 12}}{\varepsilon_{o12}}\right) \frac{1}{\left(\varepsilon_{\infty 12} + 2\right)^2}$$

les grandeurs figurant au second membre sont mesurées (x_2 , d_{12} , ε_{o12}) ou calculées (M_{12} , $\varepsilon_{\infty 12}$)

$\varepsilon_{\infty 12}$ représente la permittivité des solutions aux fréquences pour lesquelles les molécules cessent de s'orienter sous l'action de l'onde électromagnétique. Cette fréquence se situe en ondes décimillimétriques pour la température ordinaire.

* nous y avons mentionné les mesures que M.Leroy a effectuées sur la paraffine et le dodécane , pour la préparation d'une thèse de 3ème cycle .

Les valeurs de la polarisation molaire d'orientation de l'hexanol en solution, à concentration variable, dans l'hexane et le benzène , calculées à partir des résultats expérimentaux , figurent dans les tableaux VII et VIII

Remarque sur la détermination de $\varepsilon_{\infty 12}$

a) On peut obtenir $\varepsilon_{\infty 12}$ expérimentalement ; il faut mesurer avec précision la permittivité complexe de la solution jusqu'aux fréquences de l'ordre de 300 GHz , mais les techniques actuelles de mesure en ondes décimillimétriques ne fournissent pas ε' et ε'' avec une précision suffisante.

b) On peut calculer $\varepsilon_{\infty 12}$ si l'on connaît la polarisation induite de la solution.

A la fréquence pour laquelle cesse l'orientation , ne subsiste que la polarisation induite des molécules du solvant et du soluté ; on peut donc écrire , en admettant leur additivité :

$$P_{\infty 12} = \frac{\varepsilon_{\infty 12} - 1}{\varepsilon_{\infty 12} + 2} \frac{M_{12}}{d_{12}} = P_1 x_1 + P_{\infty 2} x_2$$

Dans cette expression apparaît une nouvelle inconnue : la polarisation induite de l'hexanol $P_{\infty 2}$, que nous avons calculée de plusieurs façons :

1) d'après les valeurs de $\varepsilon_{\infty 2}(2,23)$ du domaine de dispersion de la molécule, extraite du travail de Brot (10) . Ce domaine est obtenu par décomposition du spectre hertzien de l'alcool pur.

2) en déterminant les deux termes P_e et P_a de la polarisation induite :
P_e à partir de la mesure de l'indice de réfraction de l'hexanol , effectuée dans le visible (raie D)
P_a extrapolée des valeurs de polarisation atomique des cinq premiers alcools de la série grasse trouvées par mesure en IR (15).

3) A l'aide des résultats que nous avons obtenus pour la polarisation totale de l'hexanol en solution très diluée dans l'hexane , à 50°, solutions dans lesquelles l'alcool existe principalement sous forme monomère .
Par déduction de la polarisation d'orientation calculée du monomère (moment 1,65D) on obtient la polarisation induite de la molécule.

Par ces trois méthodes on trouve pour $P_{\infty 2}$, respectivement 36,39cm^3 , 36,36 cm^3 et 36,32cm^3 .

Nous avons adopté la valeur moyenne : 36, 35 cm^3

2 - Influence des associations sur la polarisation statique

On sait que dans un alcool à l'état pur les molécules forment des associations dues à la mise en présence d'atomes donneurs et accepteurs d'électrons . Le groupe OH des alcools possède à la fois un donneur : l'hydrogène et un accepteur : l'oxygène . Ainsi peut s'expliquer l'auto-association des molécules d'alcool en polymères comprenant un nombre plus ou moins important de molécules : dimères, trimères .... n-mères.

Cette association se reflète dans les diverses propriétés des alcools , en particulier dans la valeur de leurs polarisations statique et complexe.

Les théories qui tiennent compte des forces intermoléculaires (responsables des associations au sein d'un liquide auto-associé) introduisent dans l'expression de la polarisation statique un facteur g de corrélation qui caractérise l'association globale.

La polarisation molaire d'orientation peut s'écrire :

$$P = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT}\, g = g \cdot P_M$$

N est le nombre de molécules qui participent à la polarisation ;

$P_M = 4\pi N\mu^2/9kT$ est la polarisation de la molécule libre (monomère) , pour laquelle g = 1.

Les valeurs de g déduites de nos mesures diffèrent souvent de 1, leurs variations traduisent les modifications de l'association des molécules avec la concentration , la température et le solvant.

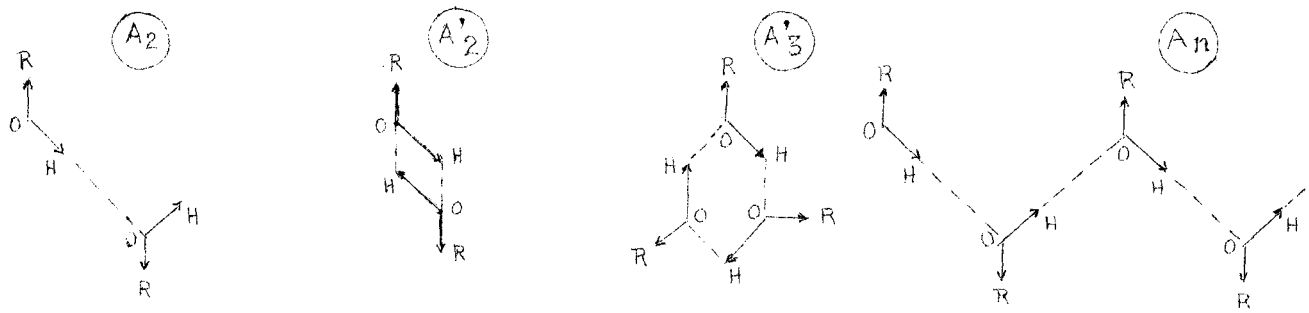
Des résultats qualitatifs et quelquefois quantitatifs (au moins pour les concentrations faibles) peuvent être obtenus à partir des valeurs de g.

Pour faciliter l'interprétation des résultats nous montrons comment des types différents d'association modifient la variation du facteur de corrélation.

Expression du facteur g d'un liquide auto-associé

L'association la plus simple est le dimère (ouvert au cyclique) , puis viennent les polymères ouverts d'ordre plus élevé . On peut aussi envisager des polymères cycliques , le trimère étant le plus probable.

Nous représentons ci-dessous quelques schémas d'associations moléculaires .



dimère ouvert — dimère cyclique — trimère cyclique — polymère en chaîne

fig.8

- Considérons un liquide autoassocié, pris dans divers états, chacun d'eux comportant le même nombre N de molécules, mais celles-ci étant associées suivant des types différents A_1 A_2 A'_2 ..... A_n

Chacune des associations possède une polarisation d'orientation propre P_1 P_2 P'_2 .....P_n et l'on peut caractériser chaque mode A_1 A_2.....A_n par une valeur particulière de g définie par (32) : $g_n = P_n / P_M$

P_n = polarisation d'orientation de l'association en polymères d'ordre n.

P_M = polarisation d'orientation du monomère .

- Si les N molécules sont associées sous des formes différentes existant simultanément, N_1 sous la forme A_1 , N_2 sous la forme A_2.... , la polarisation d'orientation P de l'ensemble est la somme des polarisations d'orientation partielles.

$$P = \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 \cdots + \alpha_n P_n + \alpha'_2 P'_2 + \cdots \quad (3-2)$$

α_1, α_n = fraction des molécules associées en polymères ouverts d'ordre 1 (monomères) , ... n

α'_n = fraction des molécules associées en polymères fermés d'ordre n.

On déduit de (3-2)

$$g = \alpha_1 g_1 + \alpha_2 g_2 \dots + \alpha_n g_n + \alpha'_2 g'_2 + \dots \quad (3-3)$$

Pour deux types d'association très simples, dimères ouverts et dimères cycliques, susceptibles de se former lorsque, partant du solvant pur, on ajoute progressivement le soluté polaire, nous établissons l'expression du facteur de corrélation g en fonction de la concentration.

a) <u>Les molécules s'associent en dimères ouverts</u>

Dans un mélange de concentration donnée s'établit entre les molécules monomères et les dimères ouverts un équilibre exprimé par la relation :

$$\underset{\alpha_1 C}{\text{Monomère}} + \underset{\alpha_1 C}{\text{Monomère}} \overset{k_1}{\rightleftharpoons} \underset{\alpha_2 C/2}{\text{Dimère ouvert}}$$

* C : concentration en alcool = nombre de moles d'alcool par litre de solution

α_1, α_2 : fraction des moles d'alcool sous forme de monomères, de dimères ouverts , d'où $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$

La constante d'équilibre $k_1 = \dfrac{\alpha_2}{2\alpha_1^2 C} = \dfrac{1-\alpha_1}{2\alpha_1^2 C}$

et la valeur de α_1 :

$$\alpha_1 = \frac{\sqrt{1+8Ck_1} - 1}{4Ck_1}$$

-:

* Pour des solutions diluées la concentration C en moles par litre est proportionnelle à la concentration molaire x .

$C \simeq x/V_1$ $\qquad V_1$ = volume molaire du solvant

Ainsi pour la solution hexanol-hexane de concentration molaire x = 0,02 cette relation est vérifiée à 8.10^{-3} près.

La formule (3-3) donne g_{DO} correspondant aux dimères ouverts :

$g_{DO} = \alpha_1 g_1 + \alpha_2 g_2 = \alpha_1 + \alpha_2 g_2$ puisque $g_1 = 1$ (monomère)

En définitive

$$g_{DO} = g_2 + \frac{\sqrt{1 + 8 C k_1} - 1}{4 C k_1} (1 - g_2) \qquad (3 - 4)$$

Nous avons calculé les valeurs de g_{DO} en fonction de la concentration C pour deux valeurs de la constante d'association k_1 et en supposant $g_2 = 1,5$

Les résultats sont traduits par les courbes de la figure 9.

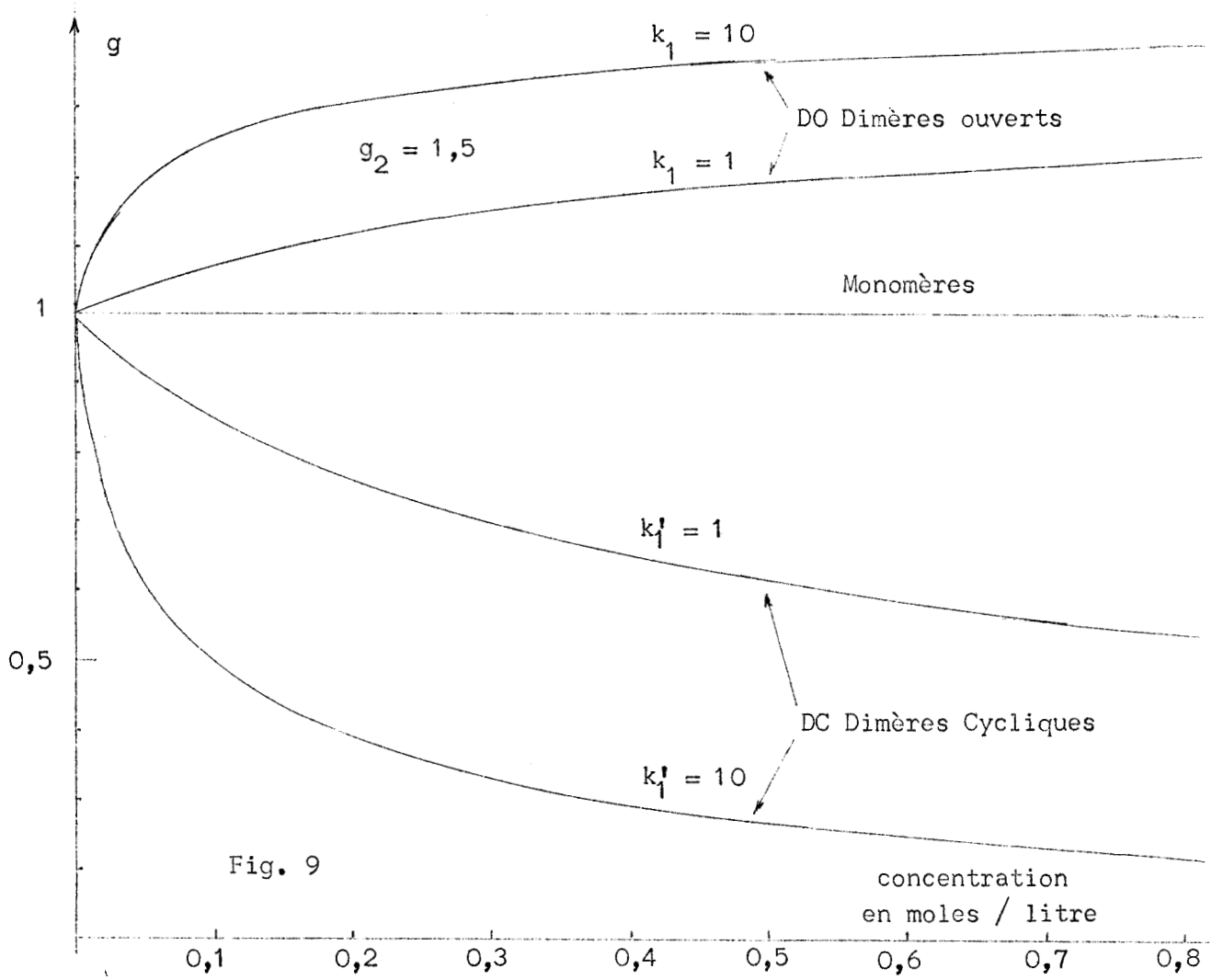


Fig. 9

b) Les molécules s'associent en dimères fermés

L'équilibre entre monomères et dimères s'exprime par la relation :

Monomère + Monomère $\underset{}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}}$ Dimère cyclique

$\alpha_1 C$ $\alpha_1 C$ $\alpha'_2 C/2$

D'après (3-3) $g_{DC} = \alpha_1 g_1 + \alpha'_2 g_2$

Le dimère cyclique, à moment nul , ne contribue pas à la polarisation et $g_2 = 0$ d'où

$$g_{DC} = \frac{\sqrt{1 + 8 C k'_1} - 1}{4 C k'_1} \qquad (3 - 5)$$

Les valeurs calculées de g_{DC} en fonction de la concentration C pour deux valeurs de k'_1 sont portées sur la figure 9.

On constate que le sens de variation de g est nettement différent suivant qu'il s'agit de dimères ouverts ou de dimères cycliques.
Dans le cas d'associations sous formes simples, il fournit des renseignements sur la nature de l'auto-association.

Remarque : On peut, de la même façon , établir les relations entre g et la concentration pour des solutions renfermant d'autres types d'associations , par exemple en trimères cycliques, ou simultanément en dimères ouverts et dimères cycliques , ou en dimères et trimères cycliques...

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

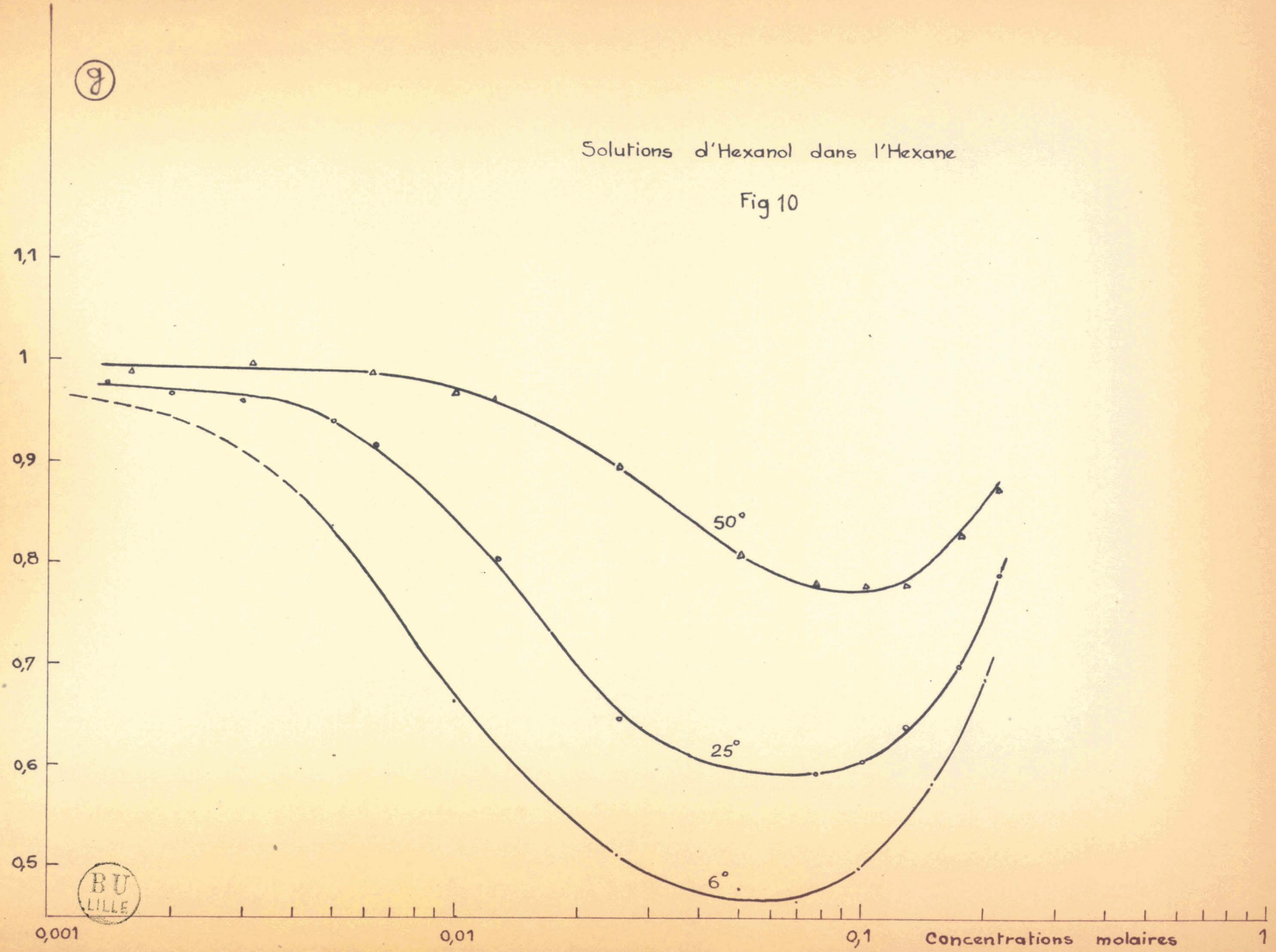
A) SOLUTIONS D'HEXANOL DANS L'HEXANE A 6°, 25° et 50°C.

Les valeurs de g, déduites des mesures à concentration et à température variables sont données dans le tableau VII et portées sur les graphiques 10, 11, 12.

La représentation figure 10, avec échelles logarithmiques (en abscisses) , sépare bien les points expérimentaux relatifs aux grandes dilutions et permet une comparaison aisée des variations de g dans une large gamme de concentration.

Solutions d'Hexanol dans l'Hexane

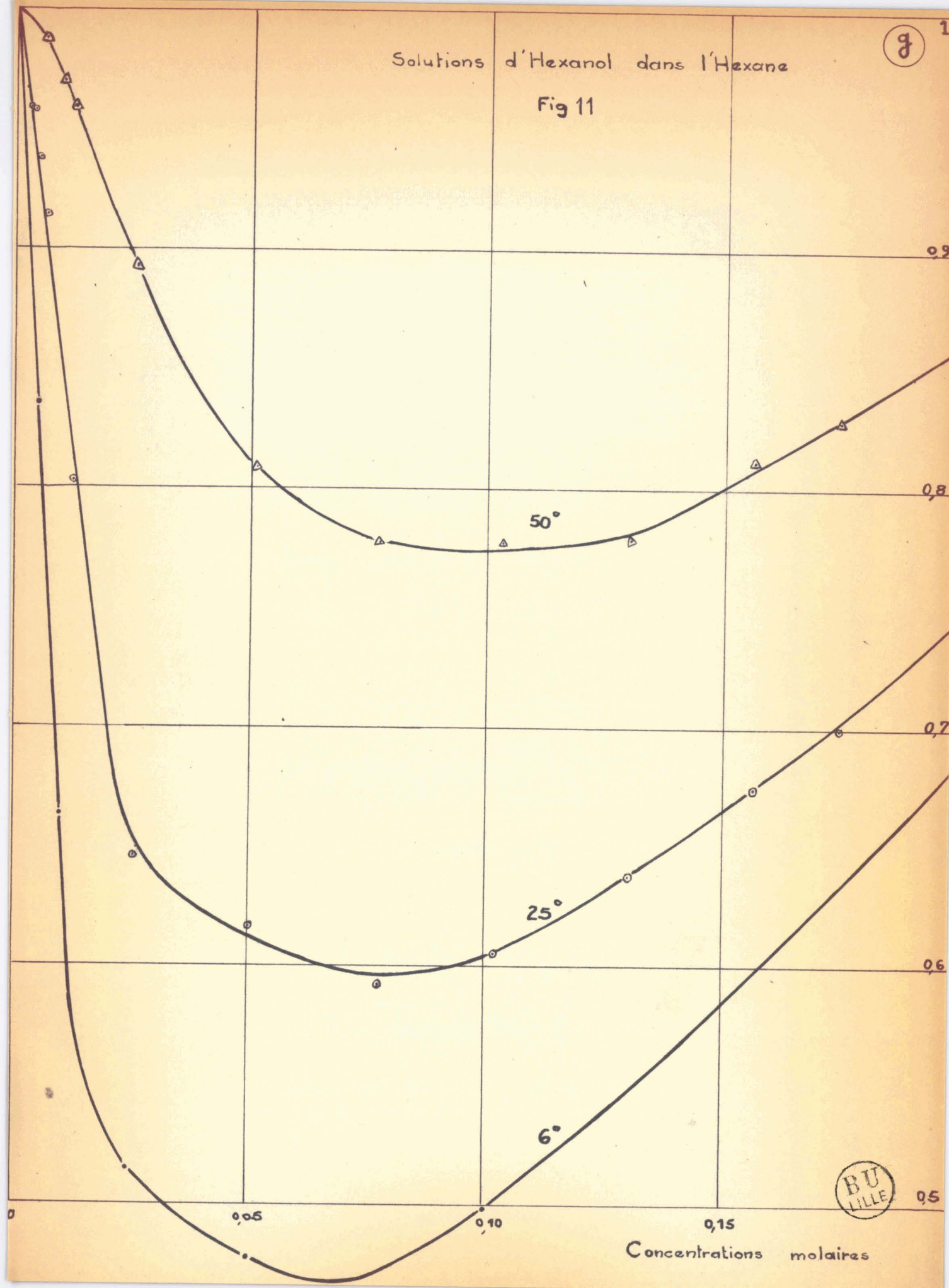
Fig 10



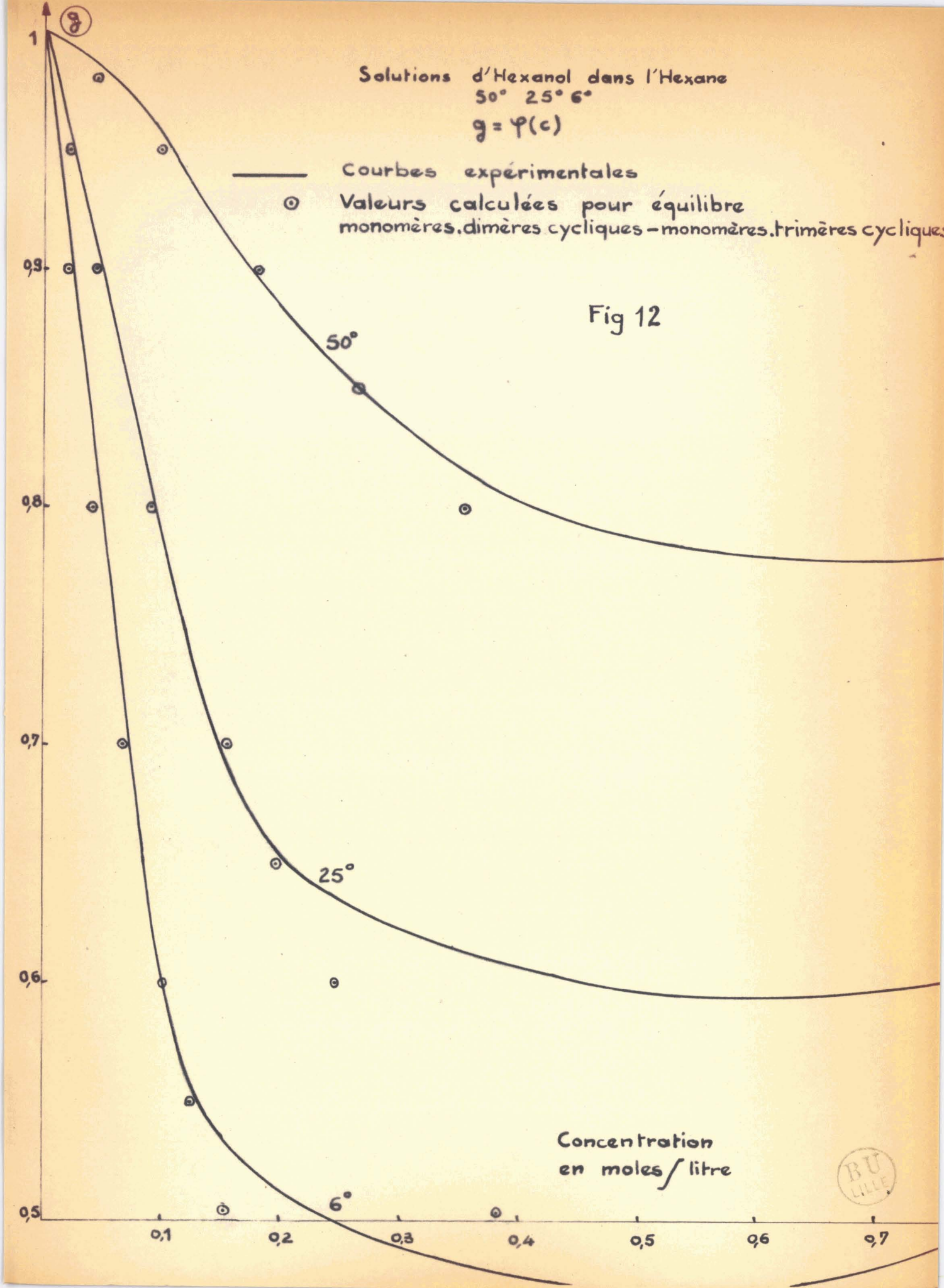
BU LILLE

Solutions d'Hexanol dans l'Hexane

Fig 11



BU LILLE


Solutions d'Hexanol dans l'Hexane
50° 25° 6°
g = φ(c)
Courbes expérimentales
Valeurs calculées pour équilibre
monomères.dimères cycliques – monomères.trimères cycliques
Fig 12
50°
25°
6°
Concentration
en moles / litre
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7

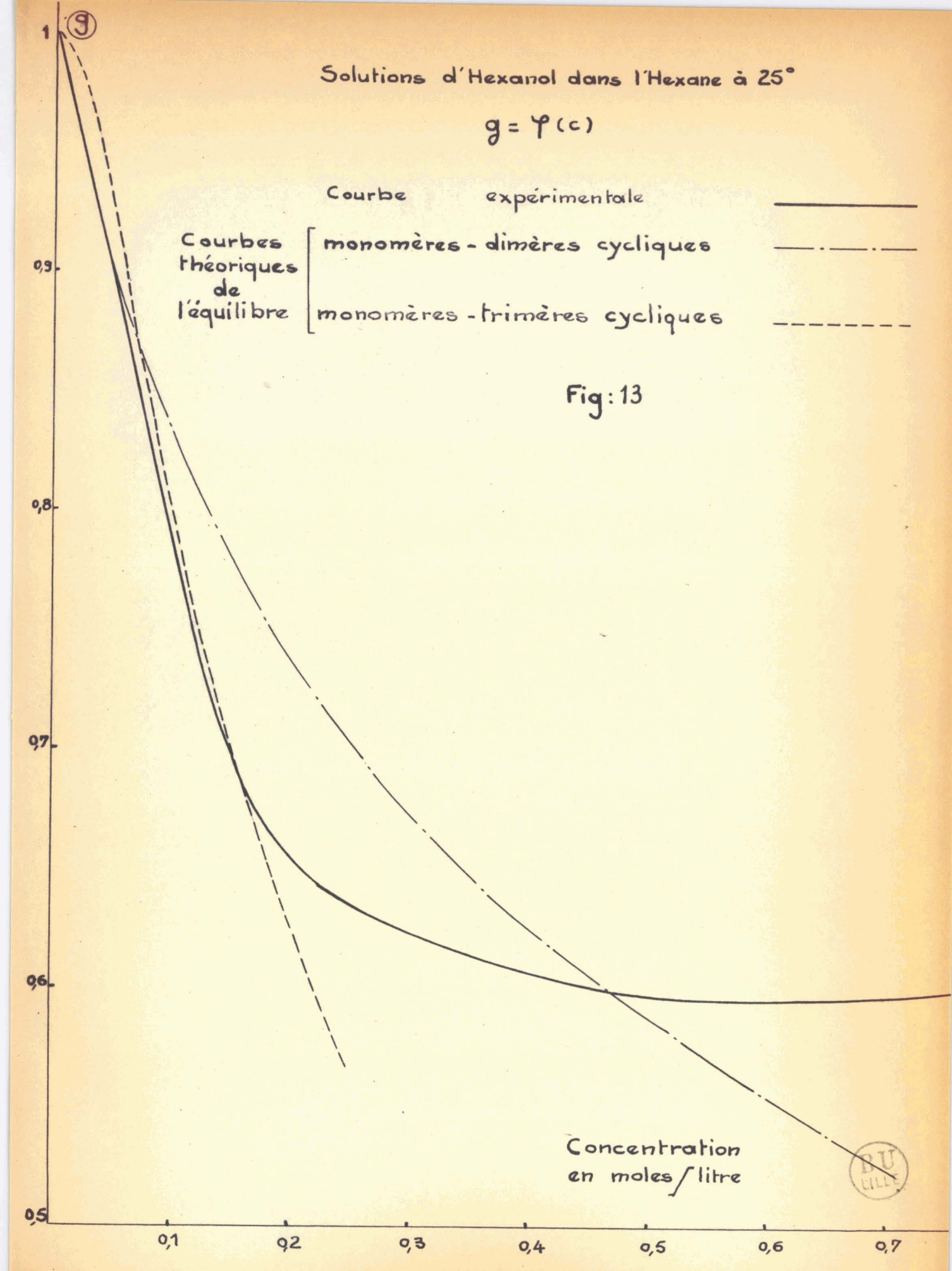


Fig : 13

BU LILLE

Influence de la concentration

Les modifications de la polarisation d'orientation avec la concentration traduisent l'influence des associations moléculaires. Pour les solutions dans l'hexane, solvant inerte , il s'agit d'auto-association des molécules d'alcool.

La partie décroissante des courbes de la figure 12 (pour C < 0,5 mole/litre) a même allure que celle des courbes théoriques DC de la figure 9 et montre l'existence de polymères cycliques dans les solutions .

Lorsque la concentration en alcool augmente la statistique de l'association se modifie et l'accroissement du facteur g, au delà du minimum, révèle l'apparition de nombreux polymères en chaîne ouverte.

Au minimum de g l'effet soustractif des polymères cycliques sur la valeur de la polarisation d'orientation est compensé par l'effet additif des polymères ouverts.

A une température donnée, on constate donc, à concentration croissante, l'apparition de polymères cycliques de plus en plus nombreux puis leur remplacement progressif par des polymères en chaîne ouverte.

Essai d'interprétation de la structure des associations et calcul des constantes d'équilibre.

On peut espérer préciser la structure des associations présentes dans les solutions et obtenir des renseignements quantitatifs sur l'équilibre statistique existant, à partir des variations de g (pour les faibles concentrations).

Considérons par exemple, figure 13, la courbe de g fonction de la concentration, à la température 25°.

Admettons en première hypothèse l'existence de polymères uniquement sous forme cyclique non polaire .

Nous supposons d'abord la présence de dimères fermés, association cyclique la plus simple, et l'équilibre :

$$\text{Monomère} + \text{Monomère} \underset{\longleftarrow}{\overset{k'_1}{\longrightarrow}} \text{Dimère cyclique}$$

La pente de la courbe, à l'origine ($-2\,k'_1$) donne la valeur de la

constante d'équilibre k'_1 . La formule (3-5) permet alors le calcul de g en fonction de la concentration ; la courbe correspondante est tracée en tirets sur la figure 13. On constate que les valeurs expérimentales et calculées de g diffèrent rapidement, g expérimental étant inférieur à g calculé (aux concentrations inférieures à 0,46 mole/ litre . Ceci nous amène à envisager la présence des polymères fermés comprenant plus de deux molécules d'alcool et dont l'effet sur la diminution de g est plus important que celui des dimères cycliques.

Il est logique de songer aux trimères cycliques.
L'équilibre :

$$\text{Monomère} + \text{Monomère} + \text{Monomère} \underset{\rightarrow}{\overset{k'_2}{\rightleftharpoons}} \text{Trimère cyclique}$$

conduit à la relation suivante entre g et la concentration C :

$$3\,k'_2\,g^3\,C^2 + g = 1$$

k'_2 se détermine par un point de la courbe expérimentale.

La courbe (fig.13) donnant les valeurs calculées avec cette constante d'équilibre k'_2 présente aux concentrations inférieures à 0,1 mole/litre une forme différente de la courbe expérimentale, et les écarts observés ne peuvent pas se justifier par l'imprécision des mesures.

Nous avons alors envisagé la présence simultanée de monomères de dimères et trimères cycliques .
L'étude du double équilibre :

$$\text{Monomère} + \text{Monomère} \underset{\rightarrow}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}} \text{Dimère cyclique}$$

$$\text{Monomère} + \text{Monomère} + \text{Monomère} \underset{\rightarrow}{\overset{k'_2}{\rightleftharpoons}} \text{Trimère cyclique}$$

conduit à la relation :

$$3k'_2\,g^3\,C^2 + 2k'_1\,g^2\,C + g = 1 \qquad (3-6)$$

k'_1 et k'_2 se déterminent à partir de la pente à l'origine ($-2k'_1$) et d'un point de la courbe expérimentale (ou de deux points de cette courbe) .
La concordance entre les points calculés (relation 3-6) et les points expérimentaux est satisfaisante aux trois températures 6° 25° 50° (fig.12)
Quelques différences supérieures aux erreurs de mesure existent pourtant, en particulier à 6°.

Nous avons réuni dans le tableau XII les constantes d'équilibre k'_1 et k'_2 relatives aux équilibres simultanés :
Monomères - Dimères cycliques ; Monomères - Trimères cycliques.

T A B L E A U XII

t°C	6°	25°	50°
k'_1 $(m/l)^{-1}$	2,15	1,14	0,21
k'_2 $(m/l)^{-1}$	36,5	5	0,545

Nous avons porté le logarithme des constantes d'équilibre en fonction de 1/T. Les points se placent sensiblement sur des droites dont les pentes permettent de calculer les énergies de dissociation des dimères cycliques et trimères cycliques . On trouve :

pour les dimères 10 kcal/mole soit 5 kcal/mole par liaison H
pour les trimères 17.13 Kcal/mole soit 5,7 kcal/mole par liaison H

Ces valeurs peuvent être comparées favorablement aux valeurs comprises entre 4,5 et 5,5 kcal/mole) les plus fréquemment obtenues par des méthodes diverses pour l'énergie de la liaison hydrogène dans des alcools en solution (16).

Bien que la concordance des courbes théorique et expérimentale et les valeurs trouvées pour l'énergie de la liaison H dans les alcools militent en faveur de l'équilibre : Monomère - Dimères cycliques - Trimères cycliques dans les solutions diluées , on ne peut toutefois pas affirmer qu'il n'y ait pas d'autres types d'associations dans ces solutions.

On ne voit pas pourquoi les molécules d'alcool s'associeraient uniquement en polymères cycliques et pourquoi les trimères cycliques, par exemple, se dissocieraient en libérant les trois molécules d'alcool sans donner quelques trimères ou dimères ouverts.
D'ailleurs Brot(17) en admettant un équilibre entre monomères, polymères ouverts et cycliques, et en faisant quelques hypothèses simplificatrices a calculé jusqu'à l'alcool pur des valeurs de g en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Des informations complémentaires importantes sont fournies par le spectre hertzien d'une solution diluée d'hexanol dans l'hexane (concentration molaire 0,0127 , c'est à dire voisine de 0,1 mole/litre) et complètent celles de la polarisation statique . L'analyse de ce spectre révèle en effet (chapitre III) un petit domaine de dispersion diélectrique imputable à des polymères ouverts.

Pour conclure, nous signalons à nouveau que l'étude précise des structures d'associations et de la statistique d'équilibre dans les solutions d'alcools normaux , même fortement diluées, est difficile .

Avec les monomères existent simultanément des polymères ouverts et cycliques ; pourtant , il semble qu'aux faibles concentrations prédominent les dimères et trimères cycliques.

Les constantes d'équilibre déterminées dans ce cas, à partir de la polarisation statique, sans prétendre fournir la statistique réelle de l'association peuvent toutefois être considérées comme des bases acceptables.

En confrontant les résultats donnés par la polarisation statique , par le spectre hertzien , par l'I.R. et la R.M.N. on peut espérer obtenir des valeurs assez précises des constantes d'équilibre des associations existant dans les solutions diluées.

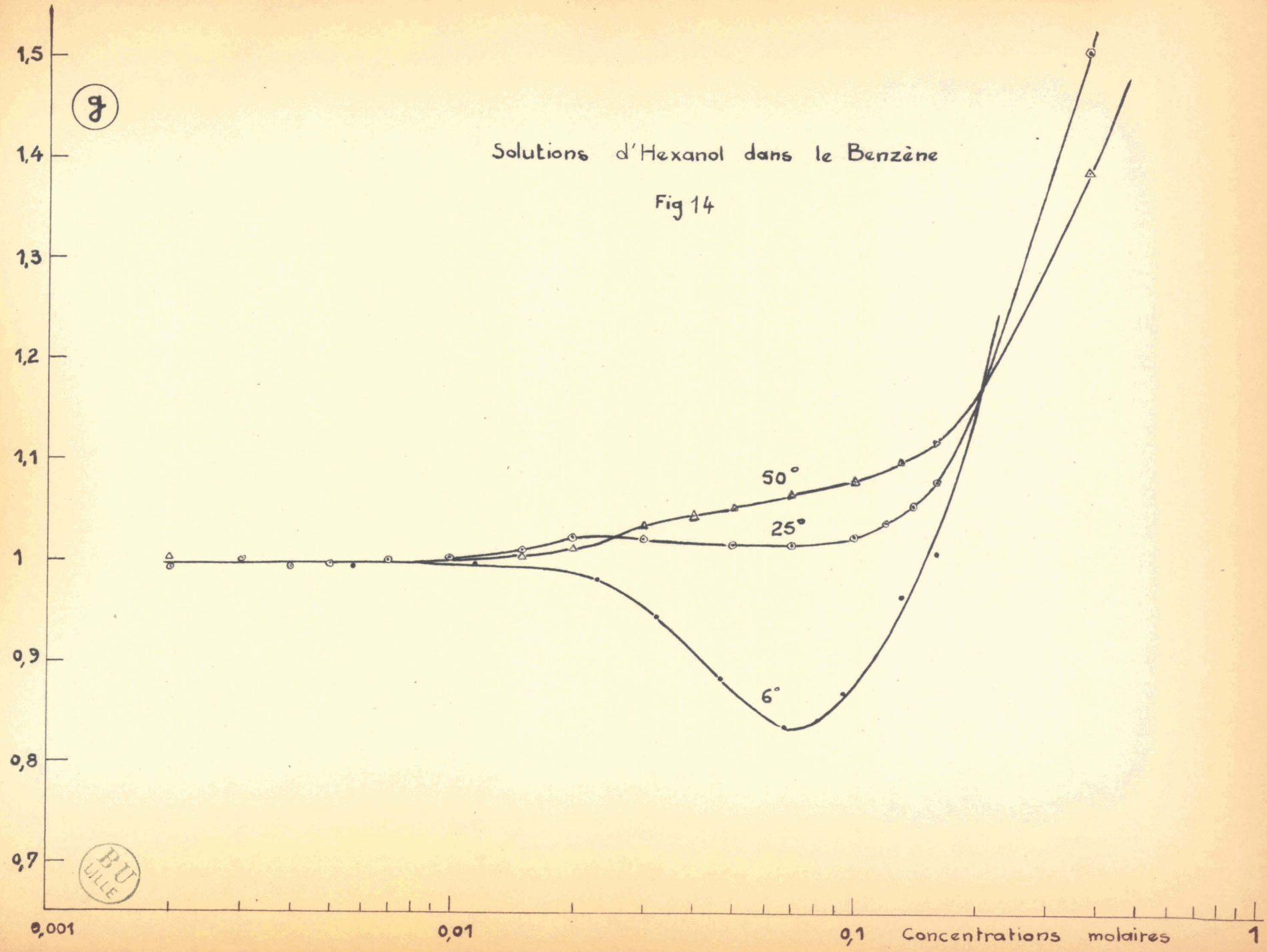
B) SOLUTIONS D'HEXANOL DANS LE BENZENE A 6°, 25° et 50°C.

Les valeurs de la permittivité mesurée à ces trois températures figurent dans le tableau V

Celles des polarisations d'orientation et de g calculées sont portées dans le tableau VIII.

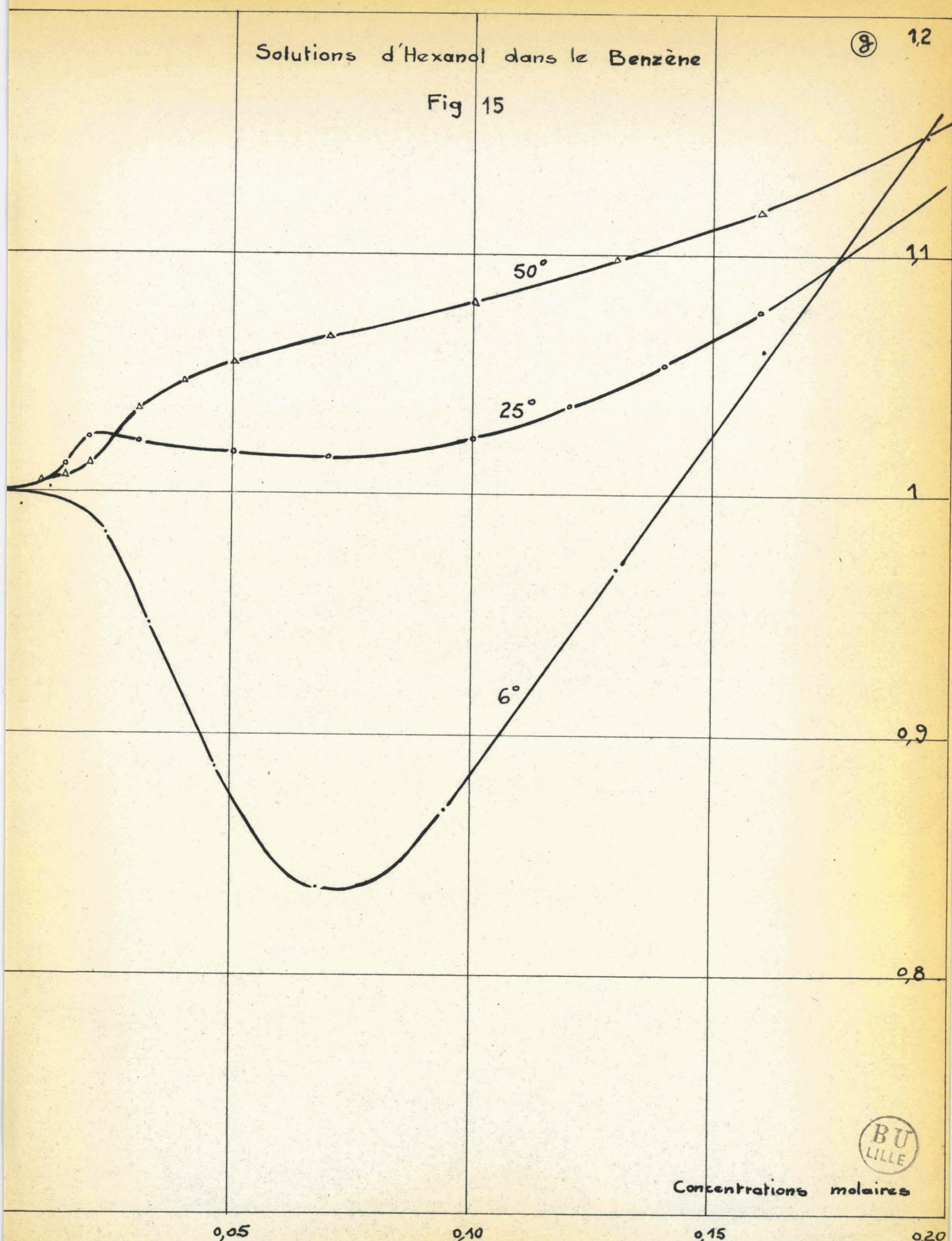
Les courbes des figures 14 et 15 donnent les valeurs de g en fonction de la concentration molaire aux trois températures 6°, 25° et 50°C.

On peut s'attendre à trouver dans les solutions alcool-benzène une structure plus compliquée que celle des solutions alcool-hexane par suite de l'interaction possible à la fois entre les molécules d'alcool et entre celles-ci et le solvant, le benzène étant considéré comme un accepteur de protons.


g
Solutions d'Hexanol dans le Benzène
Fig 14
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1
0,9
0,8
0,7
50°
25°
6°
0,001
0,01
0,1
1
Concentrations molaires
BU LILLE

Solutions d'Hexanol dans le Benzène

Fig 15



BU LILLE

On remarque, sur la figure 15, la forme de la courbe g fonction de la concentration à 6°, le minimum relatif de la courbe à 25° et l'infléchissement de la la courbe à 50° qui dénotent, dans les solutions benzéniques, la tendance à la cyclisation manifestée aux concentrations faibles, par les molécules d'hexanol en solution dans l'hexane.

A une même température et pour une même concentration les édifices non polaires sont moins nombreux dans le benzène que dans l'hexane. Ce fait est bien caractérisé à 6° où l'amplitude de la diminution de g est environ 3,6 fois plus faible que celle observée dans l'hexane pour une même concentration.

L'importante diminution du nombre de polymères cycliques que nous constatons dans le benzène par rapport à ceux qui existent dans l'hexane à même concentration et même température, semble indiquer une interaction notable des molécules d'alcool et de benzène .

Ce fait est à rapprocher des résultats obtenus en spectroscopie infrarouge par Lascombe (18) qui a montré que le butanol s'associe au benzène par l'intermédiaire du vibrateur OH.
Nous pensons que l'hexanol forme , de la même façon, un "complexe" avec le benzène . Cette conception est appuyée par l'analyse du spectre hertzien des solutions hexanol-benzène . On observe un abaissement important de la fréquence critique du domaine HF par rapport à celle des solutions hexanol-hexane.

On peut également concevoir l'action du benzène comme un "effet de solvant" particulier, modifiant la statistique des associations.
Le caractère basique du benzène peut, par influence sur le proton de l'alcool, tempérer la cyclisation des molécules d'hexanol ; en conséquence la proportion des polymères ouverts (dimères.....) peut augmenter, l'effet résultant se traduisant par une valeur de g plus grande que dans les solutions hexanol-hexane.

Toutefois, l'abaissement de la fréquence critique du domaine moléculaire HF semble indiquer un "couplage" entre les molécules d'alcool et de solvant, et nous accordons une préférence à l'hypothèse du "complexe " .

La complexation des molécules d'hexanol et de benzène peut expliquer le nombre relativement faible des polymères cycliques existant dans les solutions benzéniques.

L'étude quantitative de la statistique des associations est délicate ; nous essayons d'en donner une interprétation qualitative par l'analyse des courbes de la figure 15.

a) A la température 6° , jusqu'à $x_2 = 0,02$, g inférieur à l'unité décroit très lentement. Cette décroissance traduit la présence de polymères cycliques relativement peu nombreux , la dilution des molécules d'hexanol au sein d'une grande quantité de benzène favorisant la formation de complexes entre molécules d'alcool et de benzène.

Rappelons par exemple qu'à la concentration $x_2 = 0,02$, $g = 0,53$ pour la solution hexanol-hexane , et $g = 0,99$ pour la solution hexanol-benzène .

De $x_2 = 0,02$ à $x_2 = 0,07$ environ la diminution rapide de g montre que la proportion des polymères cycliques augmente. On peut supposer que la solution renferme, en équilibre : des molécules d'hexanol monomères , d'hexanol associées au benzène , des dimères et probablement des trimères cycliques ainsi que des polymères ouverts puisque g passe par la valeur minimum 0,835 vers $x_2 = 0,07$.

Au delà de $x_2 = 0,07$ l'augmentation de g traduit l'auto-association des molécules d'alcool en chaînes ouvertes, de plus en plus nombreuses. En même temps que le nombre de molécules associées au benzène doit devenir plus faible par suite de la diminution simultanée du nombre de molécules monomères d'alcool et de molécules de solvant.

b) A la température 25° , jusqu'à $x_2 = 0,02$ on constate que g est supérieur à l'unité et que sa valeur croit avec la concentration . Cette variation indique la présence de polymères ouverts.
La forme du début de la courbe diffère de celles de la figure 9 (DO) relatives à l'équilibre monomères-dimères ouverts ; celles-ci ont leur concavité dirigée vers le bas alors que celle que nous étudions a sa concavité orientée vers le haut : l'équilibre statistique est ici différent.

Nous avons remarqué (étude des solutions hexanol-hexane) que l'élévation de la température contrarie la formation des dimères et trimères cycliques . Il doit en être de même dans le benzène .
Cette action de la température s'ajoutant à celle qu'exercent les molécules de benzène sur l'alcool, on doit trouver beaucoup moins de polymères cycliques à 25° qu'à 6°.

D'autre part les ensembles polaires peuvent être plus nombreux. Des molécules d'alcool s'associent au benzène et, aux faibles concentrations, s'associent entre elles sous forme de dimères (ou trimères). L'action du benzène gêne la cyclisation de ces édifices polaires. Ceux-ci, par leur groupe OH libre, peuvent d'ailleurs former un complexe avec les molécules de benzène.

La présence de ces complexes polaires et le petit nombre de polymères cycliques peuvent expliquer (jusqu'à $x_2 = 0,02$) la valeur de g supérieure à l'unité et sa variation avec la concentration.

Au delà de $x_2 = 0,02$ la décroissance de g traduit une augmentation des polymères cycliques non polaires, mais sa valeur qui reste supérieure à un indique que les solutions renferment beaucoup d'associations polaires.

A concentration croissante, au delà de $x_2 = 0,07$ les polymères ouverts deviennent prépondérants.
On constate pour $x_2 > 0,175$ que les valeurs de g sont, à dilution égale, plus faibles à 25° qu'à 6°. Elles reflètent l'action dissociante de la température sur les polymères : aux grandes concentrations les polymères ouverts sont moins nombreux et d'ordre moins élevé à 25° qu'à 6°.

c) A la température 50° la partie initiale de la courbe est semblable à celle de la courbe 25° mais les valeurs de g, plus faibles, montrent que les associations polaires sont moins importantes.

Au delà de $x_2 = 0,025$ g croit moins vite la concentration.
Cette diminution du taux de variation de g tend à prouver la présence de polymères cycliques. La courbe ne présente plus de minimum, g augmente constamment et sa valeur montre que les solutions doivent renfermer également des polymères en chaîne ouverte, dont certains sont probablement associés à une molécule de benzène par une de leurs extrémités.

A concentration croissante g augmente, ainsi que le nombre de polymères ouverts, mais moins rapidement à 50° qu'à 25° comme en témoignent les pentes des courbes correspondantes. Nous retrouvons ici une évolution analogue à celle que l'on rencontre dans les solutions d'hexanol dans l'hexane.

En résumé, on note dans le benzène, aux concentrations inférieures à 0,1 une cyclisation des molécules d'hexanol moins importante que dans l'hexane, il semble qu'une interaction notable des molécules de benzène et d'alcool gêne la

formation de polymères cycliques d'alcool et conduise à la création de complexes hexanol-benzène . Les spectres hertziens nous permettrons de compléter ces premières constatations.

c) SOLUTION D'HEXANOL DANS D'AUTRES SOLVANTS, A 25°C.

L'étude de la polarisation statique des solutions d'hexanol dans l'hexane et le benzène met en évidence des modalités différentes d'association des molécules d'alcool, suivant la nature du solvant .

Dans un cadre plus général, il semble intéressant d'effectuer la même étude en utilisant une gamme plus étendue de solvants .
Un choix convenable de ces derniers doit permettre de déterminer comment leurs diverses caractéristiques influent sur les associations de l'hexanol.

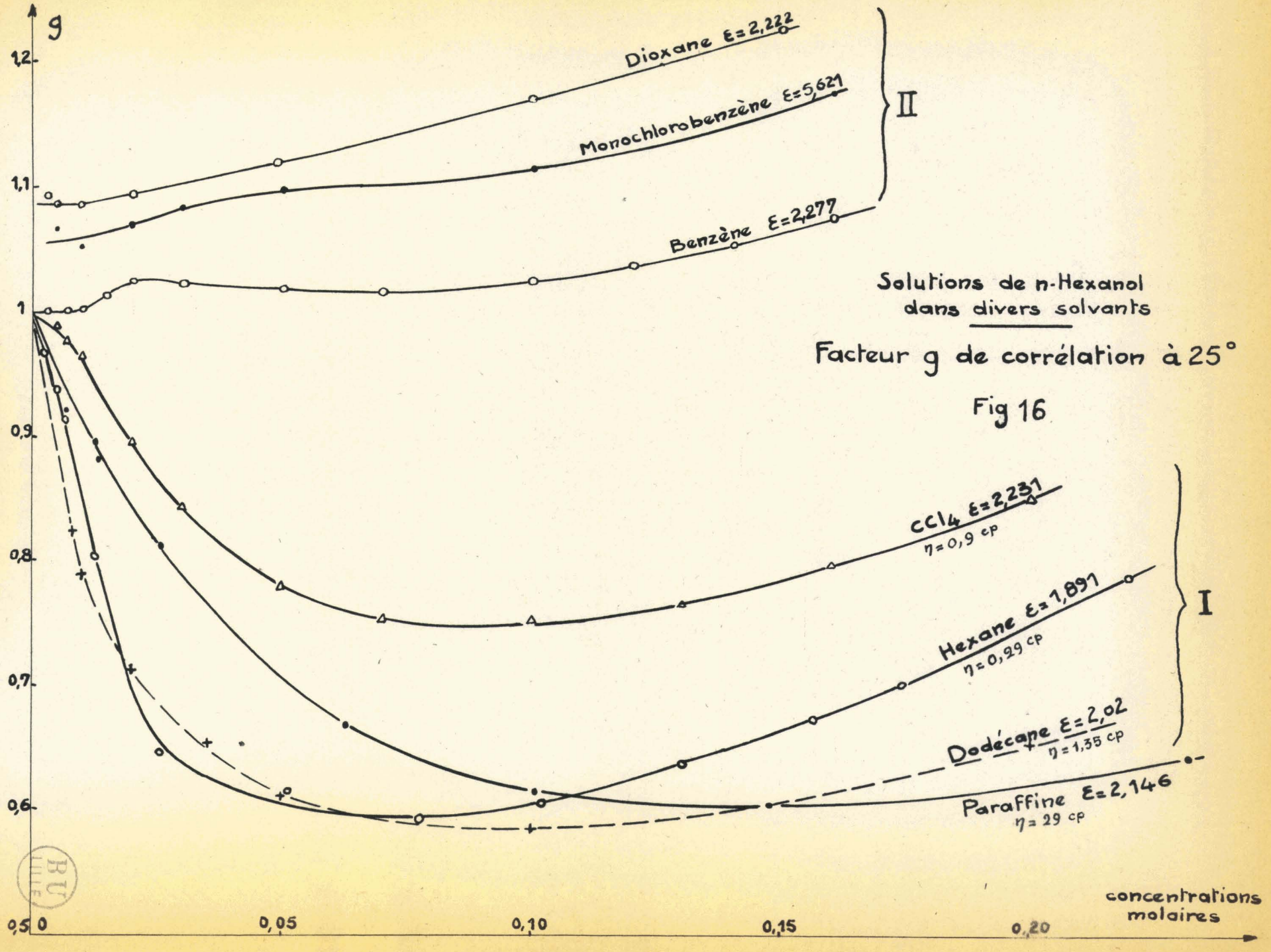
Nous avons utilisé dans ce but, à 25° , le tétrachlorure de carbone , le dodécane, l'huile de paraffine, le monochlorobenzène, le dioxane. Les densités des solutions sont ici calculées (sauf pour CCl_4 où elles sont mesurées) en supposant le volume molaire de l'hexanol constant quelle que soit sa concentration.

La polarisation d'orientation de l'hexanol est obtenue à partir de la relation de Fröhlich en tenant compte de la polarisation d'orientation des solvants lorsque ces derniers sont polaires (chlorobenzène et dioxane).
Dans les tableaux VI et IX figurent les valeurs de la permittivité mesurée, de la polarisation d'orientation de l'hexanol et de g calculées .

Le graphique (fig.16) qui exprime g en fonction de la concentration molaire pour les divers solvants, fait apparaître deux groupes de courbes :

- Les courbes du groupe I (tétrachlorure de carbone, hexane, dodécane, huile de paraffine) sont semblables en ce sens que, pour toutes ces courbes g diminue et passe par un minimum lorsque la concentration croît . Ce minimum, plus ou moins accusé, se produit à des concentrations variables avec le solvant.

Par analogie avec l'interprétation du comportement de l'hexanol en solution dans l'hexane , on peut dire qu'aux grandes dilutions les mélanges étudiés du groupe I renferment des polymères fermés non polaires en équilibre avec des monomères et quelques polymères ouverts.



Solutions de n-Hexanol dans divers solvants

Facteur g de corrélation à 25°

Fig 16

BU LILLE

Nous remarquons, sans vouloir en tirer de règle, qu'à concentration donnée (inférieure à 0,1) le nombre de polymères à moment nul diminue quand la permittivité du solvant augmente, sauf pour le dodécane, ce qui semble montrer que la permittivité n'est pas seule en cause.

Aux concentrations supérieures à 0,1 environ, l'accroissement de g indique une augmentation des polymères en chaîne ouverte et sans relation apparente avec la permittivité du solvant.

On peut constater également que pour l'huile de paraffine le minimum de g se trouve déplacé par rapport aux autres solvants vers les concentrations plus élevées . Par la suite, la croissance de g, plus faible, dénote un accroissement plus lent du nombre de polymères ouverts .

Les grandes dimensions des molécules d'huile de paraffine et leur disposition lamellaire sont peut-être un obstacle à la formation de polymères d'alcool d'ordre élevé.

- Les courbes du groupe II , pour lesquelles g reste supérieur à l'unité . Il est vraisemblable que le dioxane , le monochlorobenzène , forment comme le benzène des complexes avec l'hexanol ; ces trois solvants sont d'ailleurs reconnus comme accepteurs de protons (19).

En résumé, les solvants utilisés peuvent se classer en deux catégories d'après leur comportement vis à vis de l'hexanol.

a) Ceux qui, par suite d'une forte interaction avec l'alcool , forment avec lui des complexes ; dans ces solvants l'hexanol donne, à température ordinaire, peu de polymères cycliques, même aux grandes dilutions. Ce sont le benzène, le monochlorobenzène , le dioxane .

b) Ceux dont l'interaction est faible (hexane, tétrachlorure de carbone, huile de paraffine, dodécane) et dont les solutions très peu chargées en hexanol contiennent au contraire de nombreux polymères non polaire d'alcool.

Dans tous ces liquides la statistique des associations, à concentration molaire égale, est variable avec le solvant. Les mesures que nous avons

effectuées ne permettent pas de préciser entièrement comment les caractéristiques du solvant interviennent pour cet "effet de solvant" .
Une étude systématique en fonction de la permittivité , des dimensions, formes , dispositions des molécules du solvant devrait sans doute permettre de dégager l'influence des différents facteurs sur la statistique des associations de l'hexanol en solution.

ETUDE DU SPECTRE HERTZIEN

Introduction

Avant d'analyser et d'interpréter les résultats de l'étude du spectre hertzien (ε' et ε'' en fonction de la fréquence) des solutions d'hexanol dans l'hexane et le benzène, nous rappelons brièvement les travaux effectués sur les alcools et les hypothèses émises pour expliquer leurs propriétés diélectriques.

L'étude des alcools par des procédés radioélectriques est déjà ancienne.

- Dès 1897 Drude signale les variations de la constante diélectrique de ces composés avec la fréquence .
Au cours du premier quart de siècle est confirmée l'existence d'un premier domaine de dispersion (ou domaine BF) des alcools primaires normaux à l'état liquide (20, 21)

- En 1945 Girard et Abadie (22) , utilisant des techniques plus modernes, effectuent une des premières études précises de spectres hertziens et montrent l'existence d'un deuxième domaine de dispersion.

- Depuis lors les travaux se multiplient (23, 24, 10, 11, 25, 26) les méthodes de mesures s'améliorent et les auteurs signalent, à très haute fréquence, un troisième domaine de dispersion.

Origine des domaines de dispersion et d'absorption

Le premier domaine de dispersion est d'abord interprété, selon les conceptions de Debye, comme résultant de l'orientation des molécules polaires dans un milieu visqueux constitué par les molécules voisines.

Cette notion est étendue par Girard et Abadie pour expliquer le deuxième domaine de dispersion. Ils supposent des molécules en forme d'ellipsoïdes de révolution allongé dont le moment dipolaire n'est pas parallèle au grand axe, d'où deux temps de relaxation différents : l'un par rotation autour du grand axe de l'ellipsoïde, l'autre par rotation autour du petit axe . L'étude

quantitative développée par F.Perrin n'est pas confirmée par les expériences entreprises.

E. Bauer émet l'idée que le premier domaine de dispersion de l'eau et des alcools est lié à la structure particulière de ces corps dont les molécules s'associent , par ponts hydrogène, en édifices microcristallins "labiles". MM. Bauer, Magat, Brot, admettent que le premier temps de relaxation diélectrique mesure la durée de vie moyenne de ces édifices et Brot (10) interprète la dispersion des alcools comme le résultat d'une réaction de polymérisation et dépolymérisation à l'équilibre.

Le comportement diélectrique des alcools dans un champ électromagnétique hertzien tient à leur structure particulièrement complexe .A l'état liquide leurs molécules sont essentiellement associées en chaîne par des liaisons hydrogène suivant le schéma A_n de la figure 8 . Les polymères ainsi formés n'ont pas une durée de vie infinie : à chaque instant certains se défont par rupture de liaisons H tandis que d'autres se reforment.

La courbe de dispersion et d'absorption des alcools peut s'expliquer par cette "labilité" des polymères.

Envisageons dans ce but , à un instant donné, l'ensemble des molécules du liquide soumis à un champ alternatif.

a) si l'on suppose les édifices non labiles, chacun des dipôles d'un polymère ne peut s'orienter dans le champ que par orientation globale ou déformation partielle de ce polymère. A cette orientation "gênée" correspond un temps de relaxation τ dépendant à la fois de la position de la molécule dans le polymère et de l'ordre n de celui-ci .
Les plus grandes valeurs de τ correspondent aux molécules situées dans la partie médiane d'un polymère.
Dans le cas d'un mélange de polymères d'ordres n différents (comme il s'en trouve dans les alcools) , les valeurs de τ sont très variées et on doit s'attendre à obtenir une seule région de dispersion présentant une large distribution de temps de relaxation.

Une telle distribution n'est pas observée expérimentalement pour les alcools, dont le domaine principal, très important, est nettement du type Debye.

b) En admettant la labilité des polymères, comme le font Bauer, Magat et Brot, les conclusions sont mieux conformes aux résultats expérimentaux .

1) Premier Domaine. Si la molécule considérée se trouve dans la partie médiane d'un long polymère, son temps d'orientation gênée τ est grand, très supérieur à la durée de vie τ_H de la liaison hydrogène . Après un temps moyen τ_H une des liaisons se rompt, et la molécule libérée peut s'orienter dans le champ, en un temps négligeable par rapport à τ_H . Le mécanisme qui conditionne l'orientation de cette catégorie de molécules est ici la rupture des liaisons H . Dans ce cas, le temps de relaxation observé correspond à la durée de vie moyenne τ_H des polymères.
Cette dépolymérisation suivie d'une réorientation autour d'une liaison intermoléculaire, gouvernée par le temps τ_H , est à l'origine du premier domaine de relaxation des alcools .
Nombre de travaux montrent que ce domaine est important pour les alcools purs et leurs solutions de concentration supérieure à 0,2 quand les polymères sont nombreux et d'ordre élevé (températures basses et moyennes)

2) Deuxième domaine . Pour certaines molécules, le temps d'orientation génée τ_2 reste grand par rapport au temps d'orientation de la molécule libre mais n'est plus très petit vis à vis de la durée de vie τ_H de la liaison H. Ceci peut être le cas pour des molécules peu éloignés de l'extrémité d'un polymère . De telles molécules contribuent à la dispersion caractérisée par le deuxième domaine.

3) Troisième domaine . On peut aussi considérer une catégorie de molécules (monomères et molécules en bout de chaîne, liées uniquement par leur atome d'oxygène) ayant un temps d'orientation τ_3 négligeable par rapport à ceux qui viennent d'être envisagés, et très inférieur à leur durée de vie ou temps moyen d'attente avant leur combinaison à un monomère ou à un polymère voisin. Ils s'orientent dans le champ, avec ce temps τ_3 , avant que la repolymérisation ait pu se produire.
Le troisième domaine de dispersion peut être attribué à la relaxation de ces molécules .

On peut considérer que le spectre hertzien d'un alcool résulte de ces divers mécanismes et de nombreux chercheurs admettent qu'il peut se représenter par trois domaines de dispersion, plus ou moins superposés.

Les caractéristiques de ces domaines (fréquences critiques, amplitudes) fournissent des renseignements sur les associations et les grandeurs énergétiques qui les concernent.

Des fréquences critiques des premier et troisième domaines, on déduit respectivement la durée de vie de la liaison H dans les alcools et le temps de relaxation moléculaire.

La variation, avec la température, de la fréquence critique du premier domaine, fournit l'énergie d'activation du mécanisme de relaxation. Dans un milieu de faible viscosité, cette énergie représente sensiblement celle de la liaison hydrogène .

L'amplitude du troisième domaine permet la détermination du taux de molécules libres, du degré de polymérisation moyen, de la constante d'équilibre de dissociation (si on la suppose unique) et de la valeur de l'énergie de la liaison H.

Intérêt de l'étude des solutions diluées d'alcool dans un solvant non polaire.

Il est évident que le crédit que l'on peut accorder aux renseignements ainsi obtenus dépend de la précision avec laquelle sont déterminées les caractéristiques des différents domaines de dispersion.

Lorsqu'on étudie un alcool pur ou ses solutions concentrées dans un solvant non polaire le premier domaine est prépondérant et en général bien déterminé, car les variations de ε' et ε'' sont très importantes et on dispose de nombreux points de mesure dans la gamme des ondes métriques où est situé ce domaine.

Le deuxième et le troisième domaines sont moins bien définis . Leurs fréquences critiques se situent en ondes centimétriques et millimétriques où les points de mesure sont plus rares et les variations de ε' et ε'' très faibles.

Le troisième domaine, en particulier, obtenu par soustraction des contributions théoriques apportées par les deux premiers est généralement connu de façon peu précise, par suite du report successif des erreurs expérimentales.

Pour que le troisième domaine ne soit plus masqué par les autres (surtout par le premier) il faut amener l'alcool dans un état auquel corresponde un domaine HF d'amplitude prépondérante. Ce résultat peut être obtenu par dilution.

La dilution dans un solvant non polaire provoque une dépolymérisation de l'alcool : les longs polymères sont fractionnés en chaîne plus courtes. On peut prévoir, à dilution croissante, une diminution de l'amplitude des premier et second domaines en même temps qu'une augmentation relative du troisième. On peut même espérer n'obtenir, à dilution suffisamment grande, que le seul domaine HF que l'on attribue aux molécules libres. Dans ce cas le phénomène est simple et donne la fréquence de relaxation moléculaire dans le milieu où les molécules se trouvent diluées.

Les modifications du spectre hertzien avec la concentration en alcool , avec la température et avec le solvant doivent permettre de suivre l'évolution des diverses associations moléculaires au sein du liquide et de déterminer l'influence des solvants.

Difficultés rencontrées dans le tracé du spectre hertzien des solution diluées

La fréquence de relaxation moléculaire de l'hexanol est de l'ordre de la centaine de GHz , d'où la nécessité pour bien caractériser le domaine HF, d'effectuer des mesures de ε^* en ondes centimétriques, millimétriques et décimillimétriques.

Aux grandes dilutions les variations de ε' et ε'' des solutions par rapport au solvant sont très petites , à cause de la faible proportion de dipôles . Ainsi, dans la solution hexanol-hexane de concentration molaire 0,0127 , on trouve à 25° et à la fréquence 70 GHz :

$\Delta\varepsilon' = 0{,}0176$ $\Delta\varepsilon'' = 0{,}007$

Il faut donc disposer pour la mesure de ε^*, dans les gammes d'ondes ci-dessus, de méthodes sensibles et précises qui ne sont pas commercialisées actuellement .

Les difficultés techniques expliquent peut être le nombre restreint d'études sur les solutions diluées d'alcool.

On peut citer les travaux de Girard et Abadie (27), Häfelin (28) , Fischer (29) , Brot (10) , ou sont étudiées, pour des solutions plus ou moins diluées, soit la dispersion, soit l'absorption à fréquence relativement basse , ou encore, pour quelques fréquences, la température pour laquelle l'absorption passe par un maximum.

Morianez (11) a relevé le spectre hertzien du cyclohexanol dans le cyclohexane et l'huile de paraffine jusqu'à 9 GHz et, en collaboration avec Lebrun (14) , celui de l'hexanol dilué dans l'octane, pour des concentrations en poids de 100 % à 20% , dans l'intervalle de fréquences 0,1 - 4000 MHz.

Dans ce travail nous donnons les mesures de dispersion et d'absorption de solutions de n-hexanol dans l'hexane et le benzène , de concentrations molaires comprises entre 20% et 1% environ, à deux températures 25° et 50°C et dans la gamme des fréquences comprises entre 1 MHz et 70 GHz .

Nous présentons et analysons les spectres hertziens de ces solutions dans les pages qui suivent.

ANALYSE DES RESULTATS

Nous utilisons les représentations graphiques signalées dans le premier chapitre . Nous portons ici les variations des composantes de la permittivité complexe en fonction de log (f) et dans la représentation de "Cole et Cole " .

Nous utilisons des variables "normalisées" $\Delta\varepsilon'_n$ et $\Delta\varepsilon''_n$.
Le choix de ces variables permet une comparaison graphique facile lorsque la gamme des concentrations est très étendue .

Rappelons que $\Delta\varepsilon'_n$ et $\Delta\varepsilon''_n$ sont respectivement proportionnelles à $(\varepsilon'_{12} - \varepsilon_{\infty 12})$ et $(\varepsilon''_{12} - \varepsilon''$ solvant) le facteur de proportionalité $M_{12} / x_2 \cdot d_{12}$ étant constant pour une concentration donnée .
(x_2 = concentration molaire)

Rappelons également leur signification: $\Delta\varepsilon'_n$ et $\Delta\varepsilon''_n$ se rapportent à un même nombre de molécules polaires dans un volume de solution unité, les molécules demeurant associées dans cette solution "normalisée" de la même manière que dans la solution originelle étudiée .

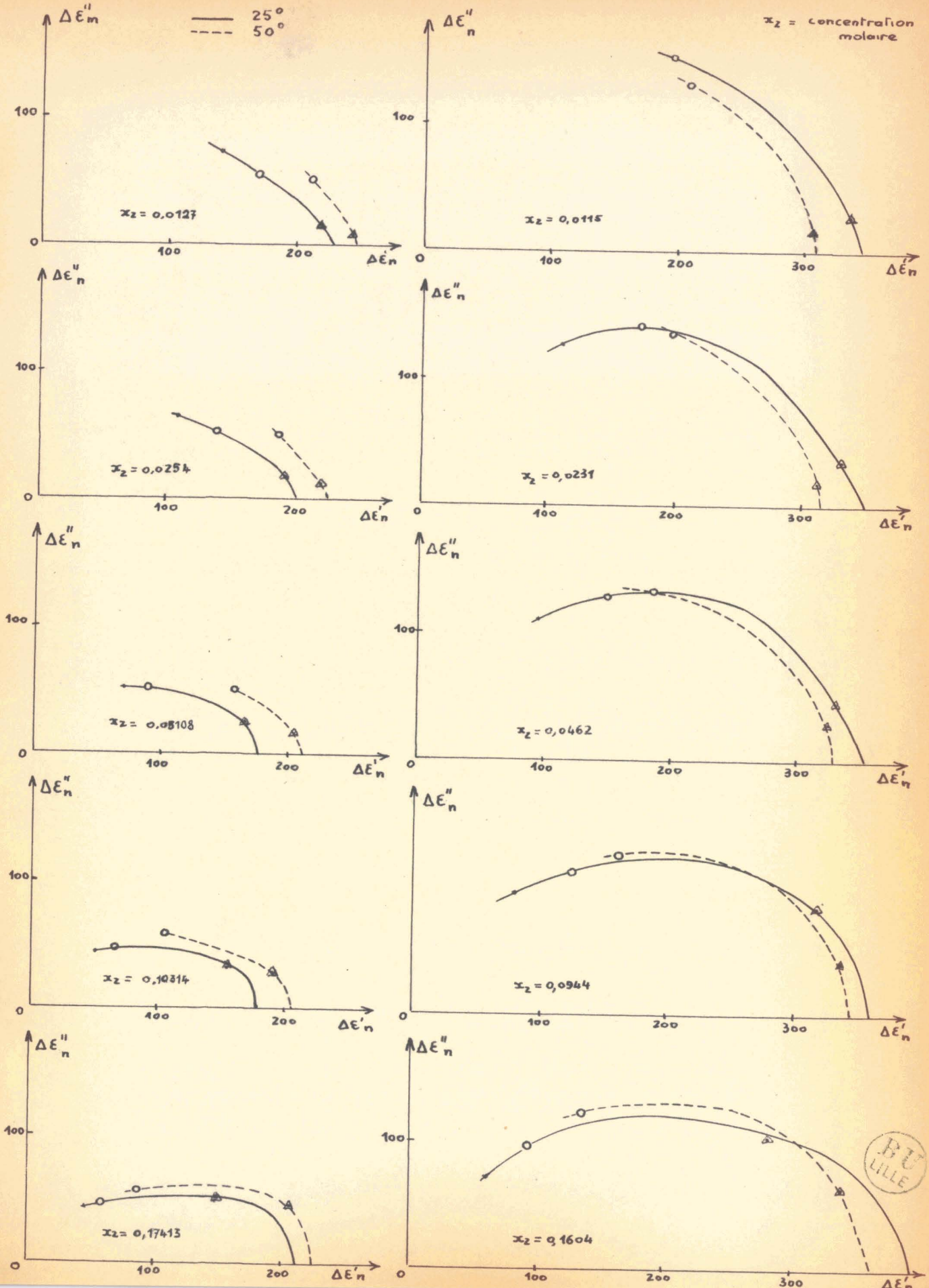
Spectres Hertziens de Solutions d'Hexanol

Fig 17

dans l'Hexane

dans le Benzène

x_2 = concentration molaire



BU LILLE

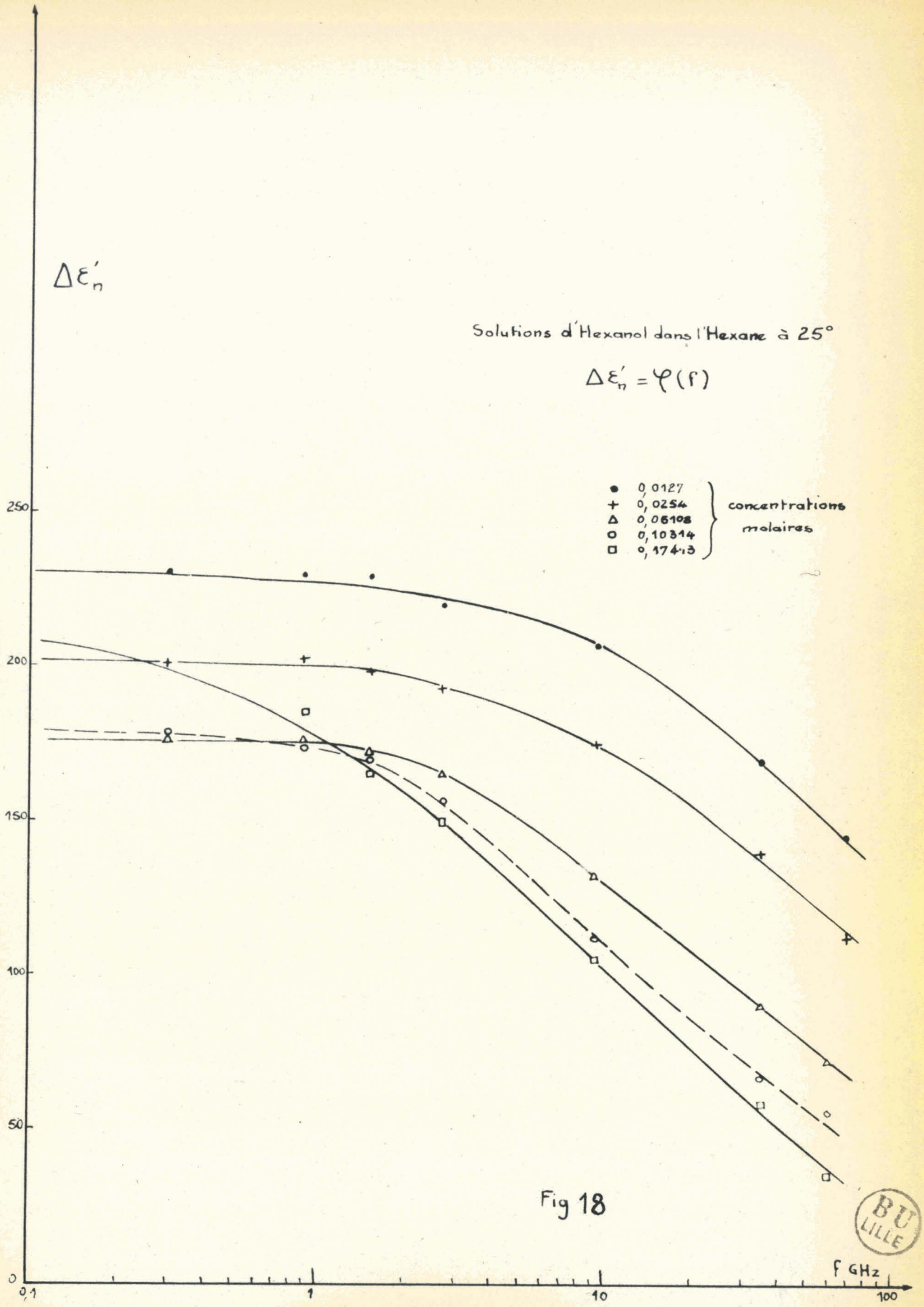


Fig 18

BU LILLE

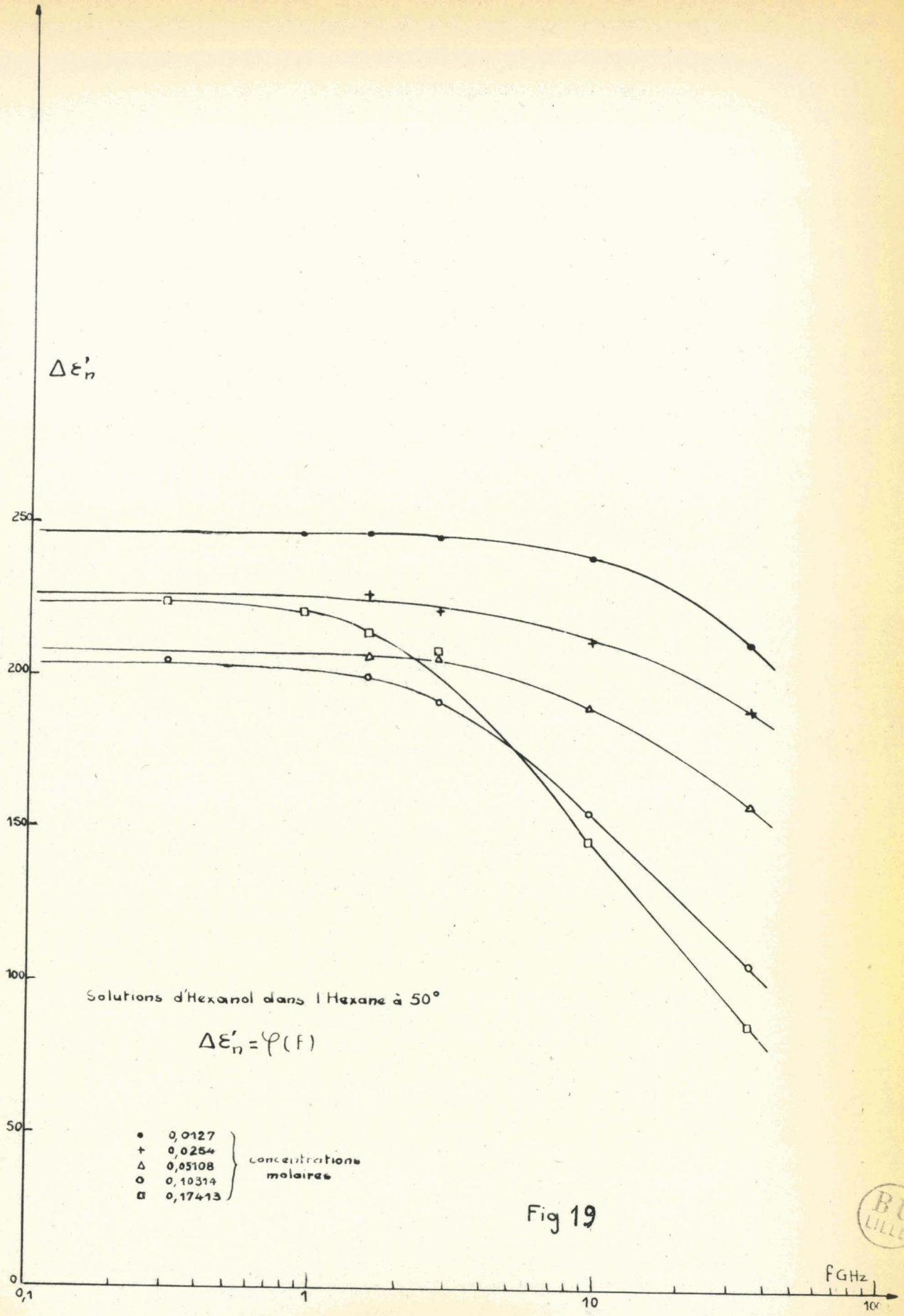
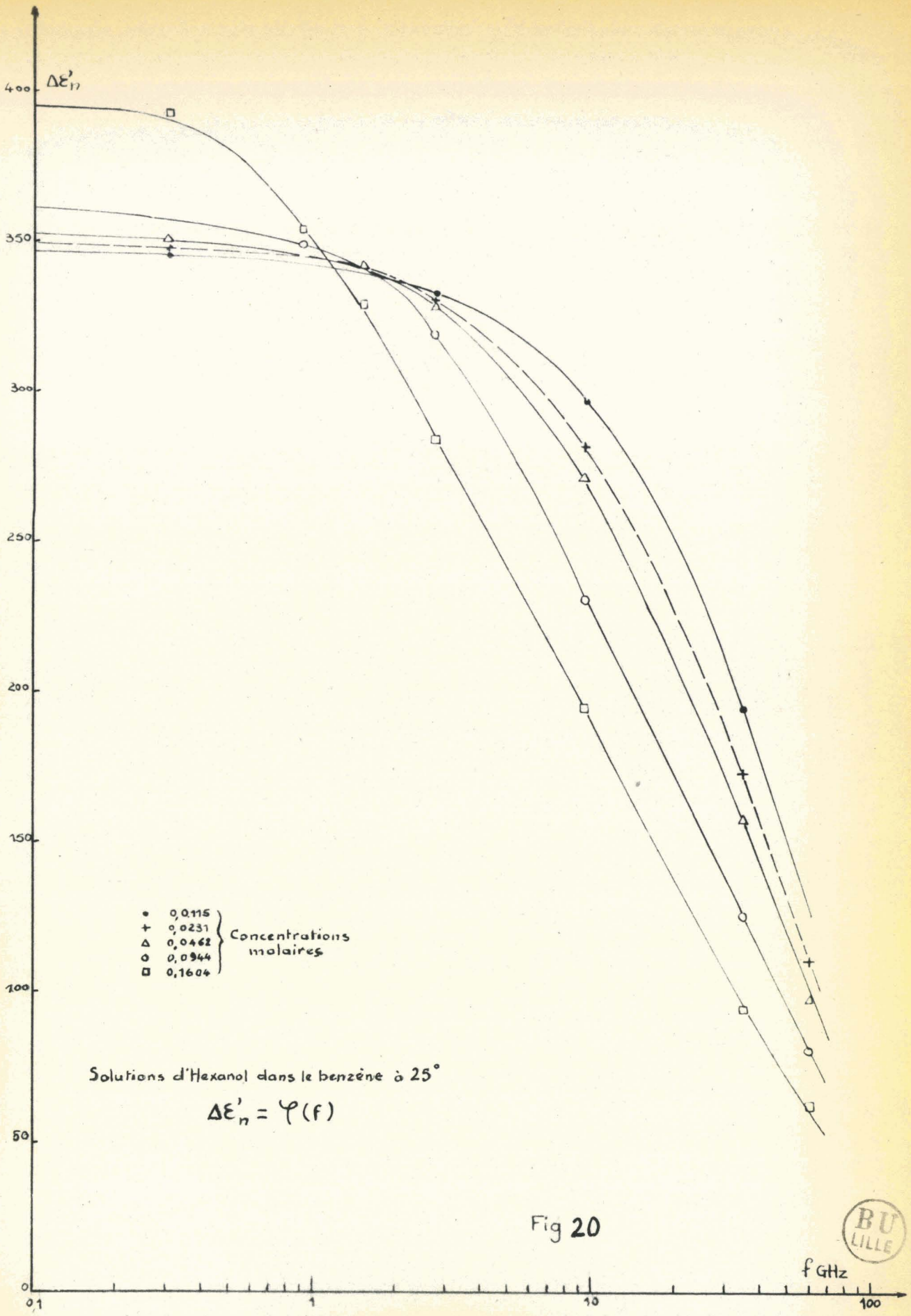


Fig 19

BU LILLE

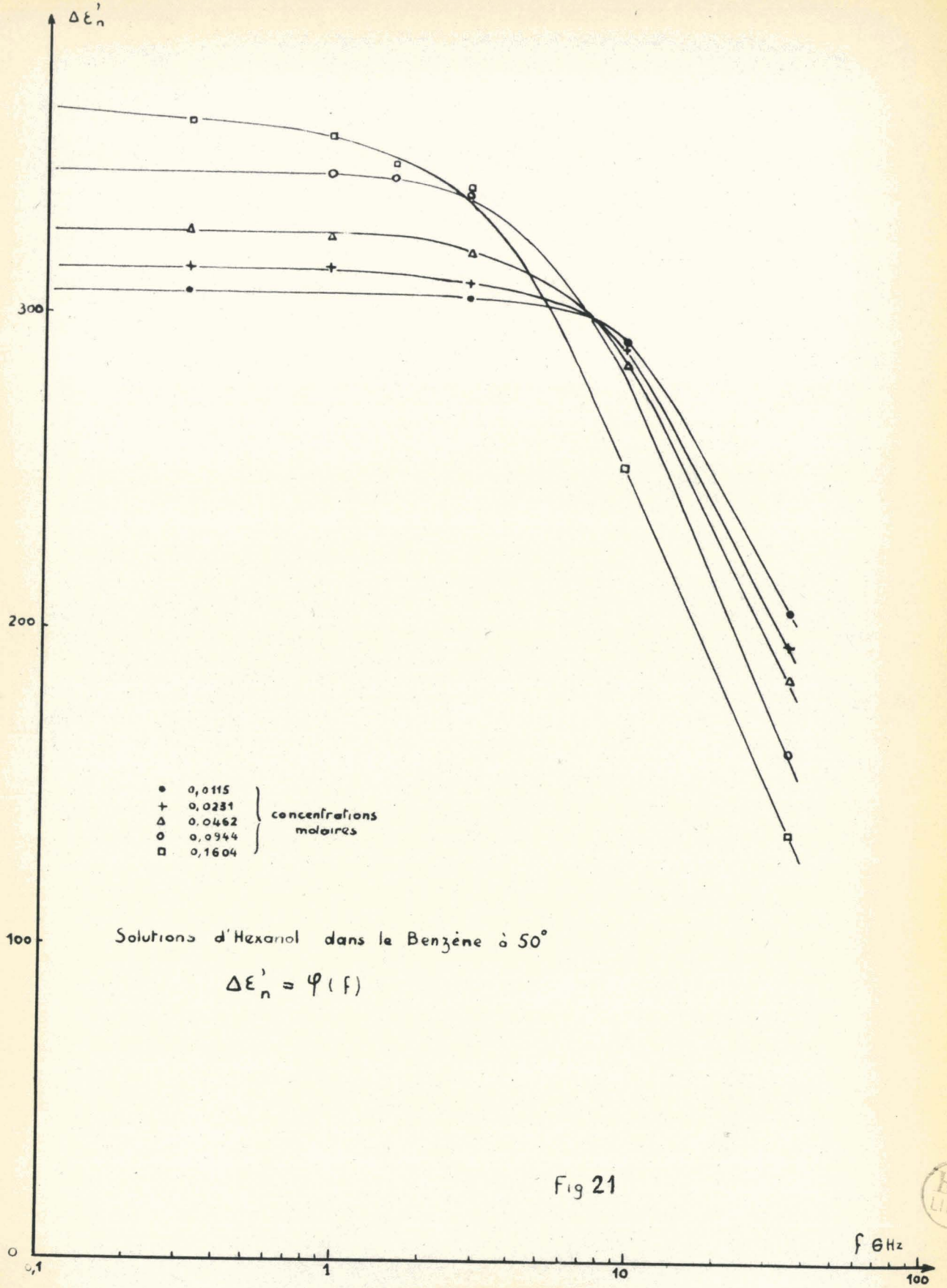


Solutions d'Hexanol dans le benzène à 25°

$\Delta\varepsilon'_n = \varphi(f)$

Fig 20

BU LILLE



Solutions d'Hexanol dans le Benzène à 50°

$\Delta\varepsilon'_n = \varphi(f)$

Fig 21

BU LILLE

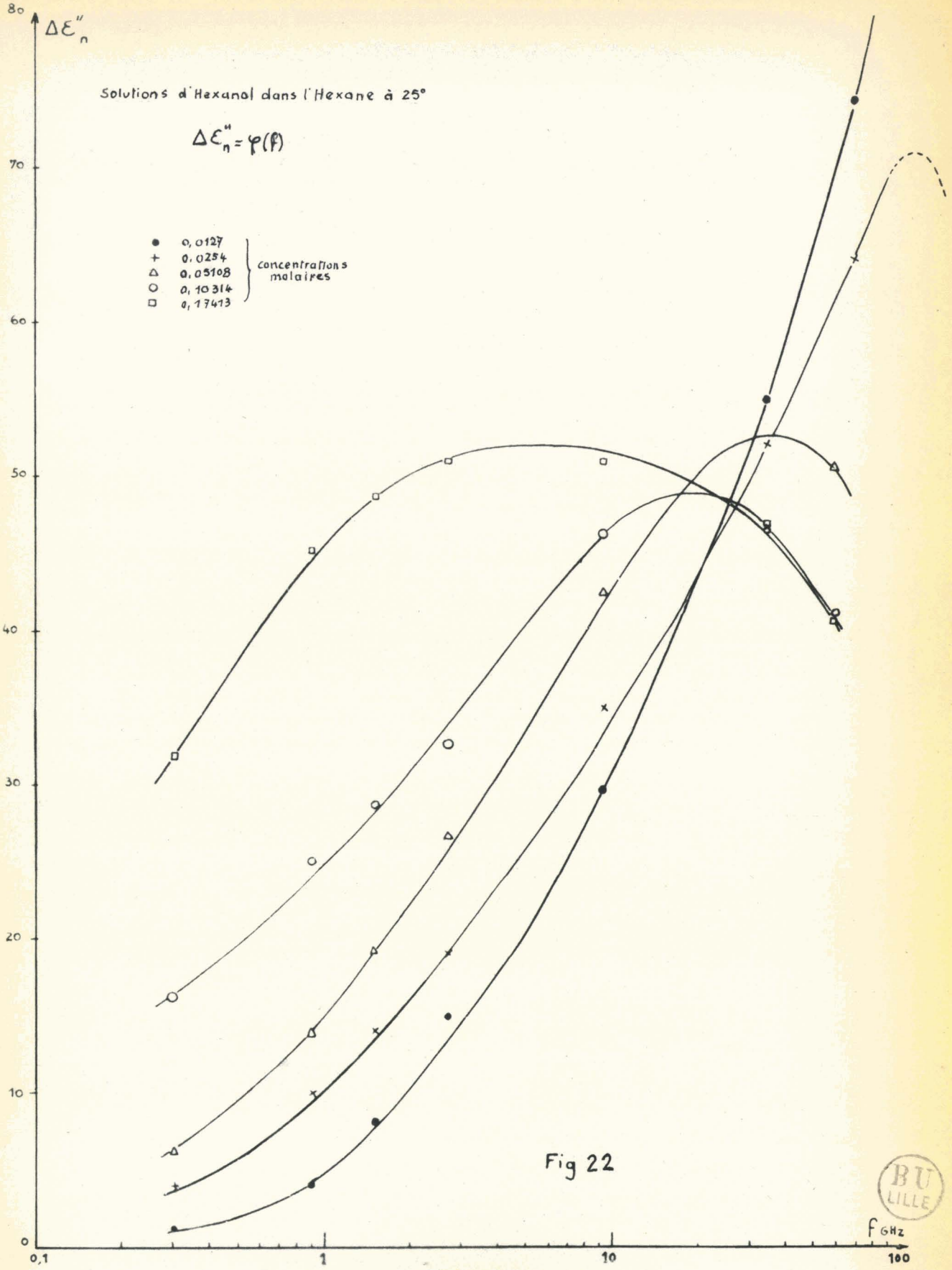


Fig 22

BU LILLE

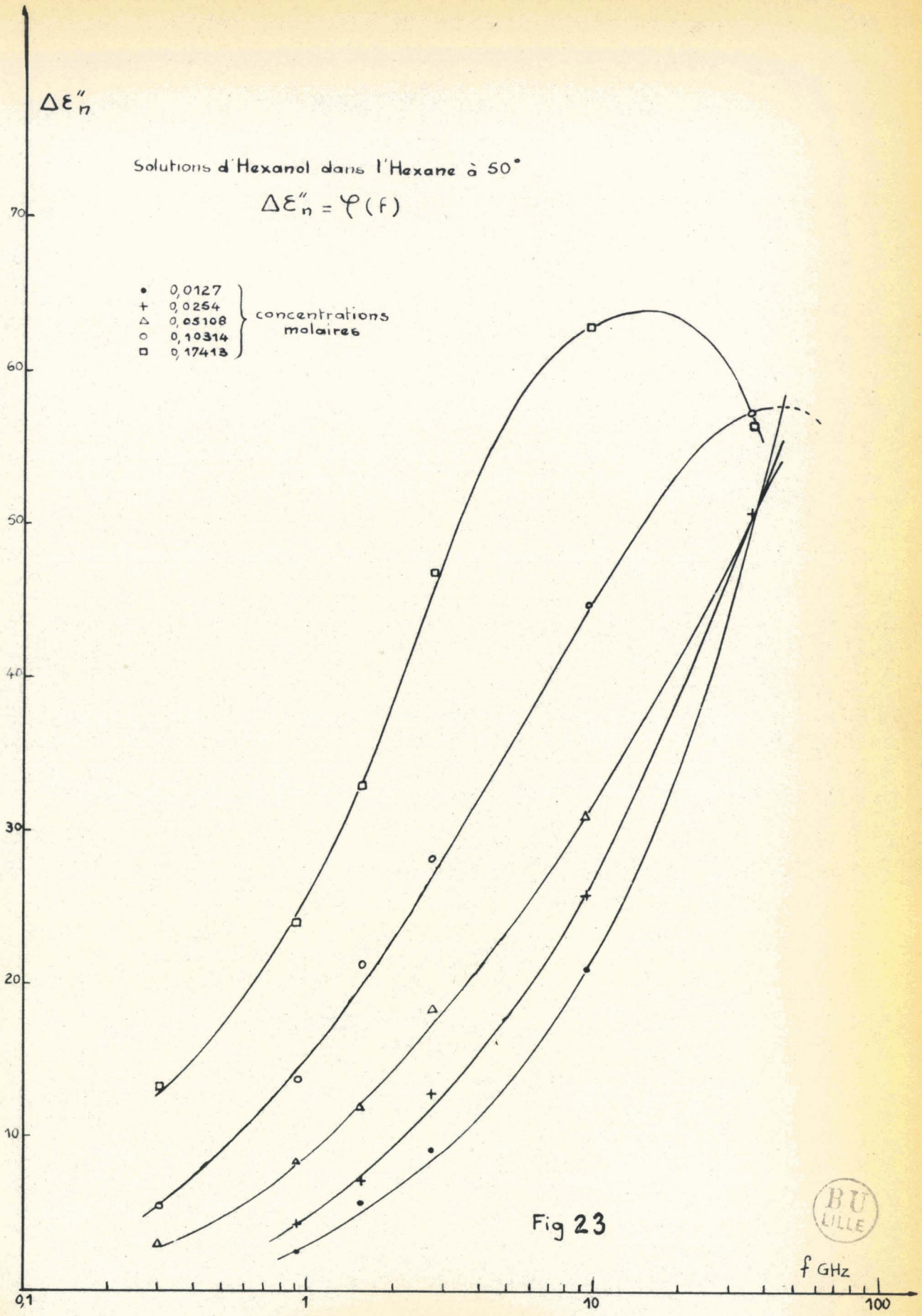


Fig 23

BU LILLE

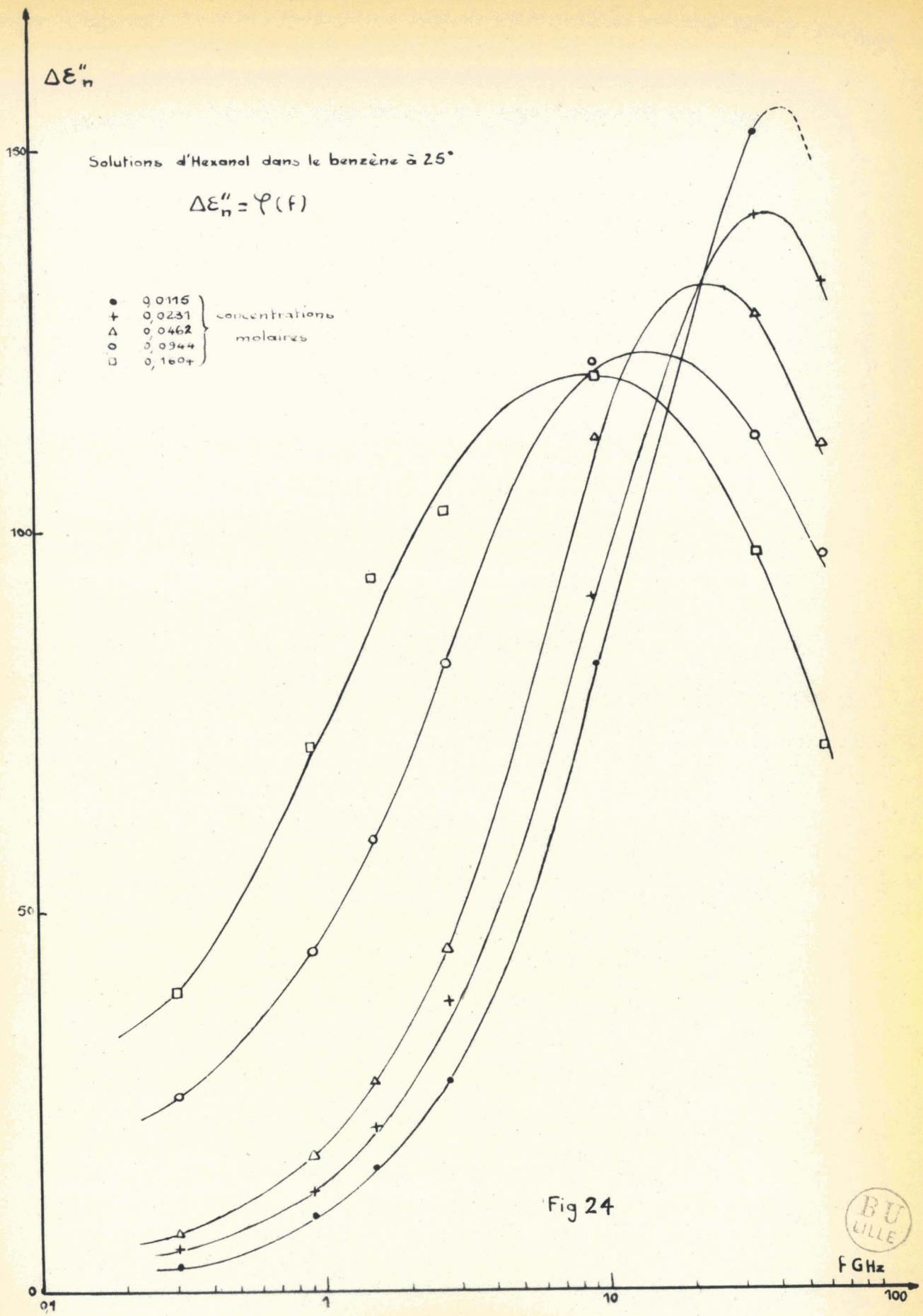


Fig 24

BU LILLE

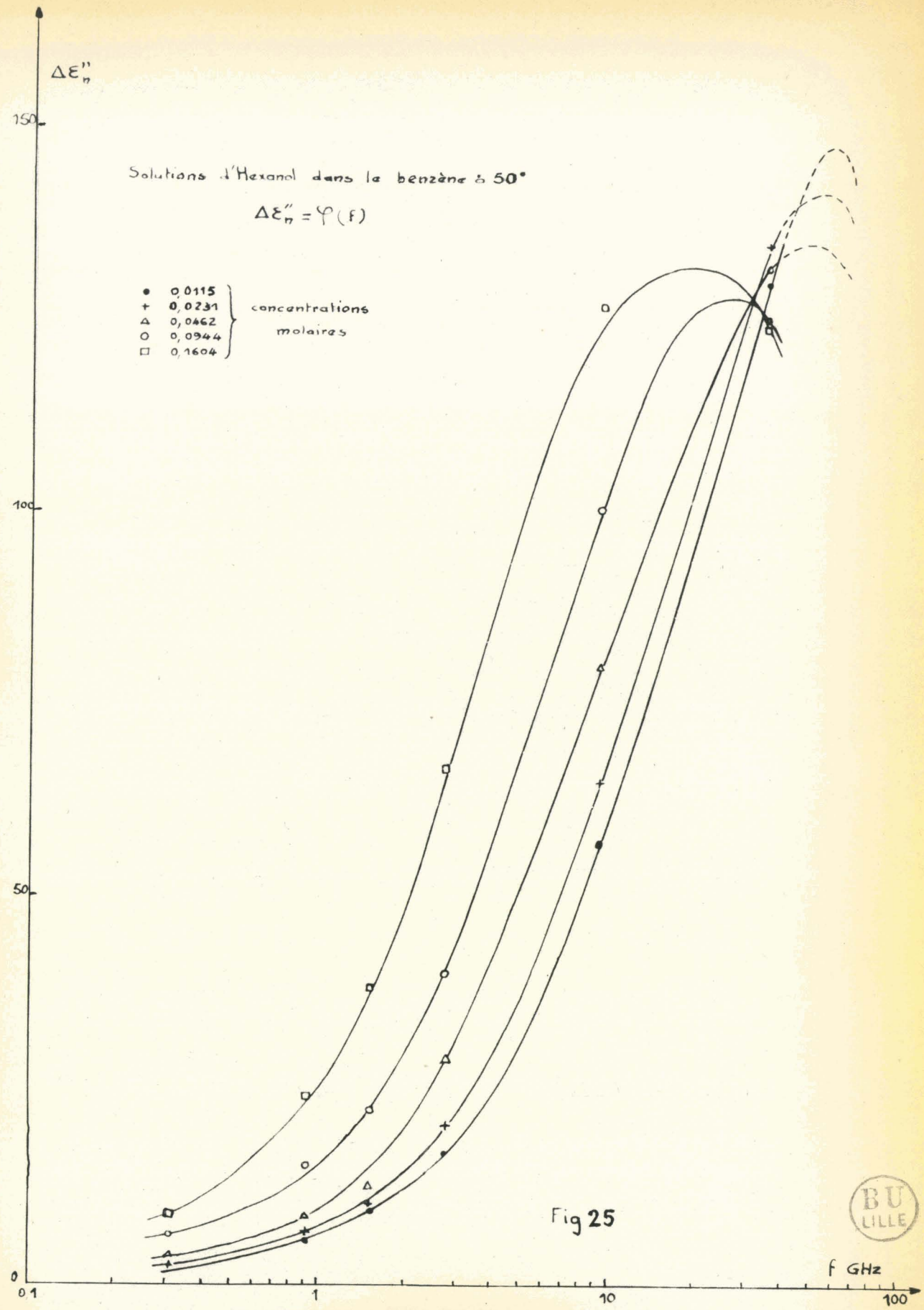


Fig 25

BU LILLE

Représentation pour le diagramme de Cole et Cole (fig.17) *

Avec le système de coordonnées choisies (abscisses proportionnelles à $\varepsilon'_{12} - \varepsilon_{\infty 12}$) toutes les courbes passent par l'origine qui est le point représentatif de la fréquence pour laquelle l'orientation cesse.

a) Solvant : hexane

On remarque, à température constante, une modification progressive de la forme des courbes avec la dilution.

Aux faibles concentrations (telles que 0,0127 et 0,0254) les points expérimentaux inférieurs à 3 GHz sont confinés dans une petite partie du spectre au voisinage de ε_0 ; l'absorption croit avec la fréquence et n'atteint pas encore son maximum à 70 GHz .

Aux concentrations plus élevées l'importance de la partie BF des courbes augmente en même temps que diminue celle de la partie HF . Le point 3 GHz est figuré sur les courbes par $\triangle$. On retrouve à la concentration 0,17 la même forme de spectre que pour une solution d'hexanol dans l'octane (14).

b) Solvant : benzène

Si la forme générale des courbes est la même , on note cependant de sensibles différences :

1) dans l'amplitude des spectres hertziens, tant en $\Delta\varepsilon'_n$ qu'en $\Delta\varepsilon''_n$, plus grands pour le benzène que pour l'hexane, à concentration du même ordre.

Ainsi à 25° et à concentration 0,05 $\Delta\varepsilon'_n$ maximum vaut 352 dans le benzène et 176 dans l'hexane ; de même $\Delta\varepsilon''_n$ maximum $\simeq$ 132 dans le benzène et 52 dans l'hexane.

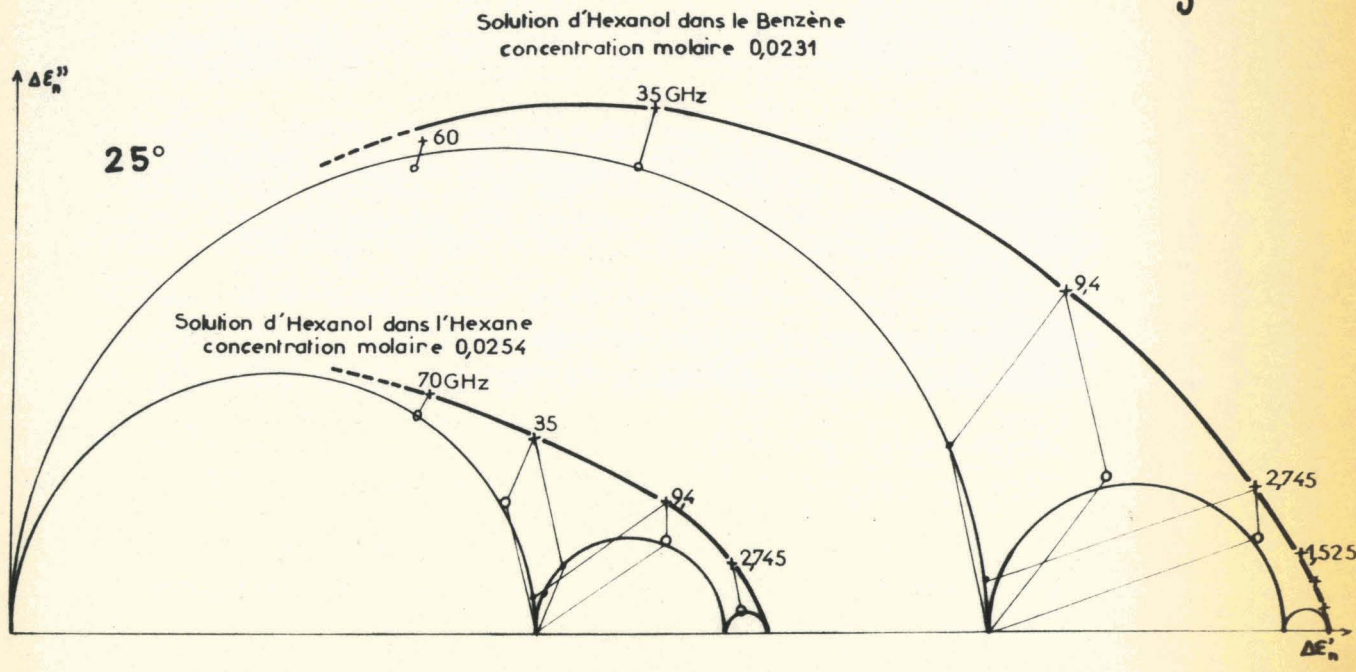
2) dans les positions de la courbe 50°C par rapport à la courbe 25°C , qui sont inversées pour les deux solvants.

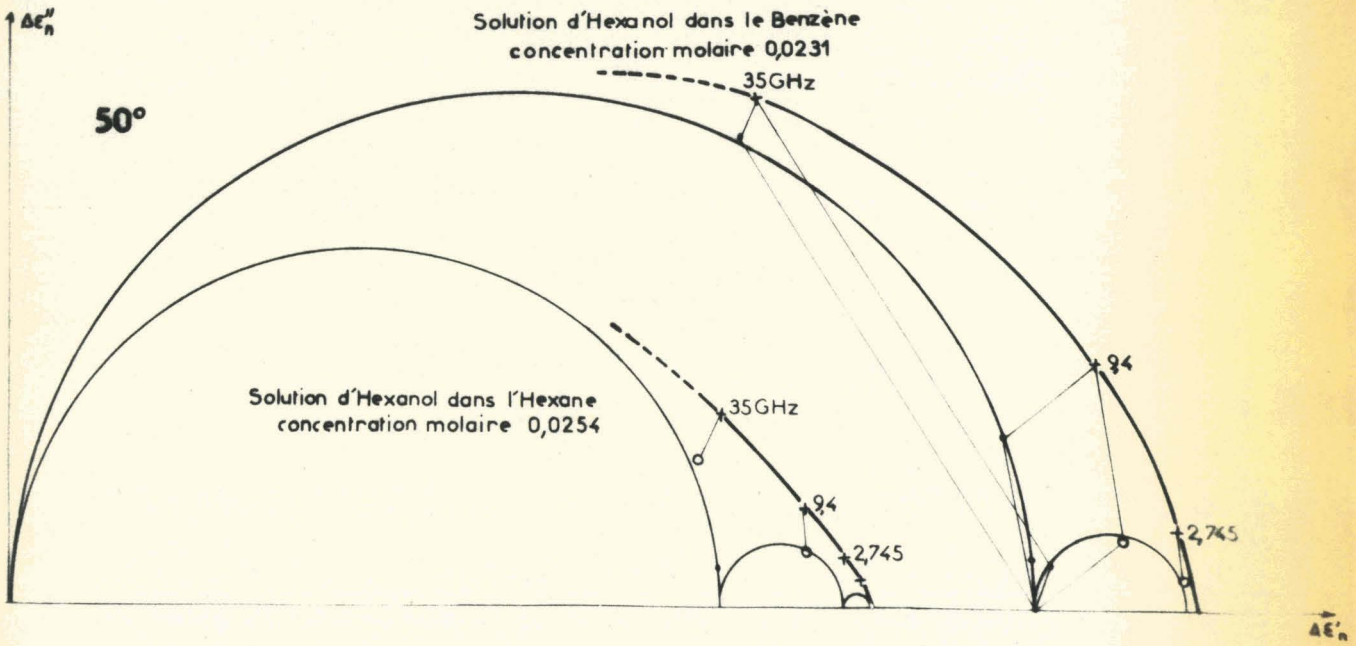
Décomposition en domaines élémentaires.

Parmi les modes d'analyse la décomposition du spectre en domaines élémentaires

* Ces courbes sont tracées à petite échelle pour les faire figurer sur une même page afin de faciliter les comparaisons et nous avons marqué par un cercle O le point expérimental à la même fréquence : 35 GHz.

Fig 26





BU LILLE

dans la représentation "Cole et Cole" s'est montrée la plus favorable pour nos solutions diluées ; signalons cependant qu'elle est parfois très délicate à effectuer , en particulier pour les concentrations moyennes.

Il est en effet bien connu que si un domaine est prépondérant ses caractéristiques peuvent être déterminées de façon précise (avec un nombre suffisant de points de mesure). Il en est ainsi pour le premier domaine des alcools purs ou pour le troisième domaine des solutions très diluées . Par contre si les intensités des divers mécanismes de relaxation sont comparables, la décomposition du spectre devient difficile lorsqu'on ne dispose pas de points expérimentaux nombreux et précis dans toute son étendue.

A titre d'exemple nous présentons (fig.26) , pour des solutions de concentrations molaires voisines de 0,025 , les décompositions pour lesquelles le recoupement des points des différents domaines semble le plus satisfaisant.

Représentation de $\Delta\varepsilon'_n$ et $\Delta\varepsilon''_n$ en fonction de la fréquence.

Les figures 18 à 25 montrent les modifications des spectres de dispersion et des spectres d'absorption avec la teneur en alcool.

La forme des spectres d'absorption pour la concentration la plus faible (0,0127 dans l'hexane ; 0,0115 dans le benzène) est assez voisine de la courbe classique de Debye $\varepsilon'' = \varphi(\log f)$.

a) Solvant : hexane

Lorsque la concentration croit l'amplitude des spectres commence par diminuer, passe par un minimum et augmente ensuite .

Simultanément les courbes s'élargissent et la fréquence critique "apparente" se déplace vers les fréquences basses.

b) Solvant : benzène

L'aspect général des courbes est le même que celui des solutions dans l'hexane . Mais outre les différences d'amplitude signalées dans la représentation de Cole et Cole on remarque, à concentration égale et pour une même température :

1) que la variation de l'amplitude est relativement moins importante pour les solutions benzéniques.

2) que pour ces mêmes solutions la fréquence critique apparente est plus faible, même aux grandes dilutions, et varie ensuite moins vite quand la concentration en alcool augmente.

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

Les particularités signalées des spectres hertziens sont dues aux modifications qui se produisent dans les associations au sein des solutions . Pour les interpréter, nous essayons de caractériser les divers mécanismes responsables de la dispersion et de l'absorption.

I - INTERPRETATION DES SPECTRES DES SOLUTIONS D'HEXANOL DANS L'HEXANE

Le tableau XIII donne les amplitudes approximatives (nombres arbitraires) des domaines de relaxation résultant d'une décomposition possible des spectres.

TABLEAU XIII

Concentration Molaire x_2	0,0127		0,0254		0,05108		0,10314		0,17413	
	25°	50°	25°	50°	25°	50°	25°	50°	25°	50°
3ème domaine	175	217	140	190	95	160	75	110	60	90
2ème domaine	45	26	50	31	55	40	57	60	56	73
Ier domaine	10	5	12	9	26	10	45	35	95	62

Etant donné le petit nombre de points expérimentaux en ondes millimétriques, l'imprécision des mesures et les difficultés de l'analyse des spectres, nous nous gardons d'être trop optimiste quant à la précision des résultats numériques . Pour les concentrations les plus faibles nous pouvons

admettre une erreur de 8% sur les valeurs de la fréquence critique et de l'amplitude du troisième domaine de dispersion. Pour les suivantes l'erreur peut dépasser 10%.

Influence de la concentration

Les travaux sur les monoalcools normaux à l'état pur conduisent à un diagramme semi-circulaire dans la représentation $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$ (en négligeant la faible contribution des domaines HF).

Les spectres des solutions s'éloignent de cette forme et se modifient, à dilution croissante. Ils présentent une assymétrie fortement accusée aux dilutions moyennes puis tendent à nouveau vers un demi-cercle aux très faibles concentrations .

Concentration inférieure à $x_2 = 0,05$ (25°) et $x_2 = 0,1$ (50°)

L'analyse du spectre de la solution la plus diluée ($x_2 = 0,0127$) fait apparaître un troisième domaine dont l'importance traduit un degré élevé de dépolymérisation de l'alcool. Nous attribuons en effet ce domaine aux molécules libres monomères et aux molécules en bout de chaîne.

L'analyse montre également l'existence de deux autres domaines à plus basse fréquence . Ils indiquent la présence dans cette solution , pourtant très diluée , d'un certain nombre de polymères en chaîne dont l'ordre est sans doute peu élevé.

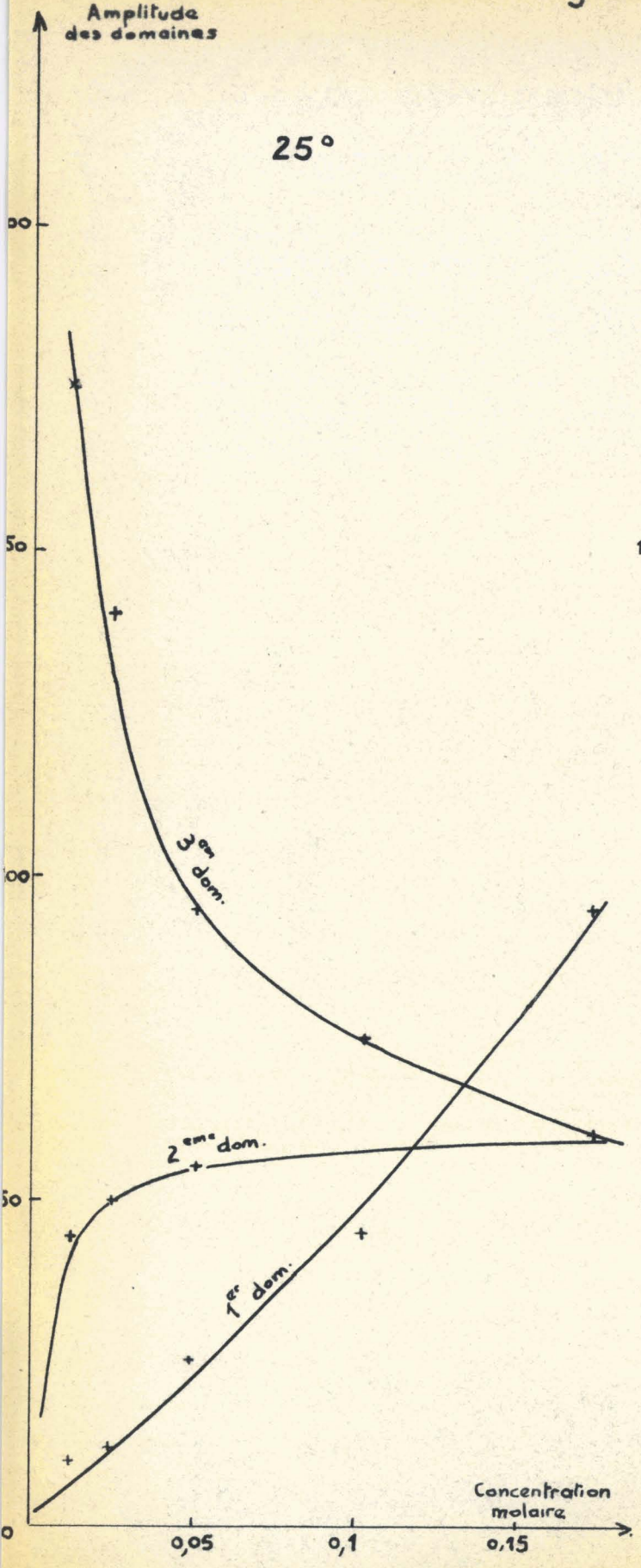
Ceci est une première confirmation, apportée par l'étude du spectre hertzien, des conclusions tirées de la détermination de la polarisation statique des solutions, où, dans l'interprétation des résultats, nous avons admis aux faibles concentrations, l'existence d'un petit nombre de polymères ouverts.

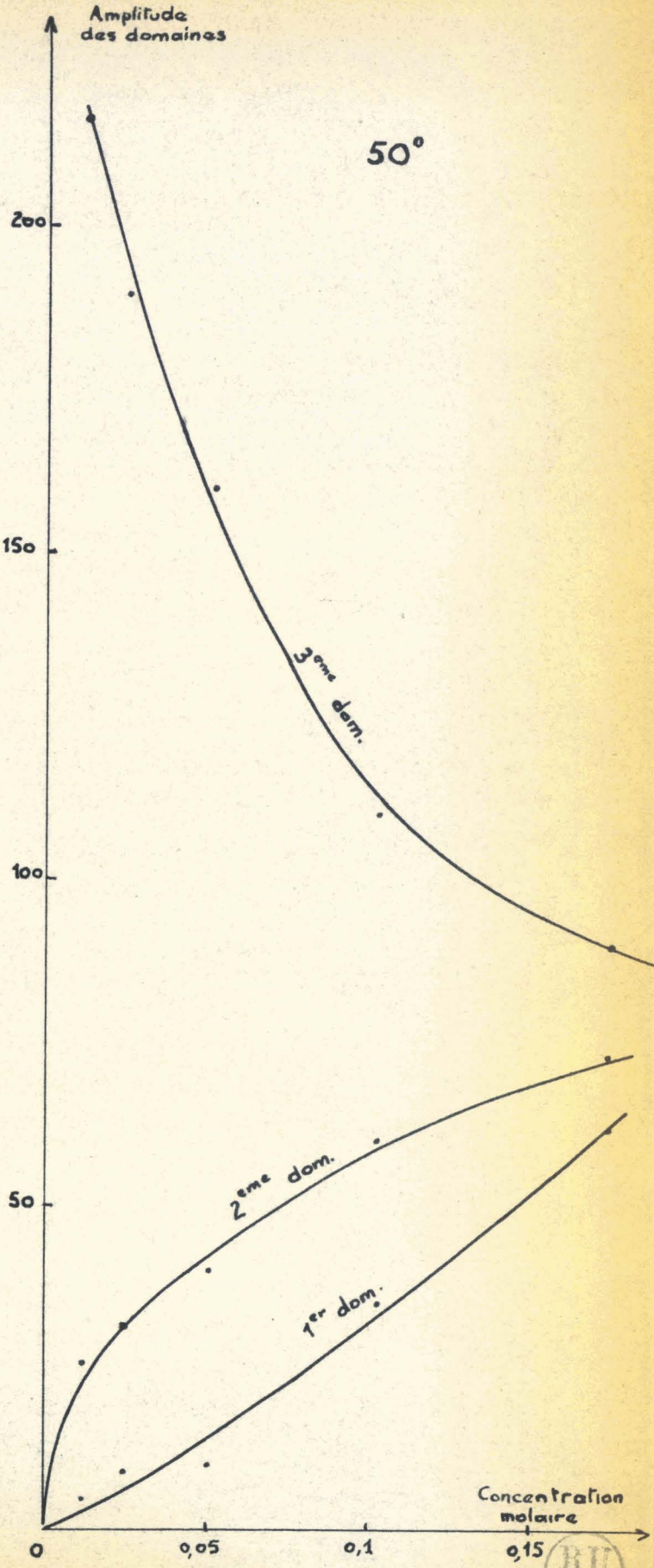
A concentration croissante la statistique de l'association se modifie . Le tableau XIII montre une diminution progressive du troisième domaine , accompagnée d'un renforcement des deux premiers.

Le graphique, figure 28, qui reprend ces résultats est peut-être plus suggestif . Quand la concentration croît, on constate jusqu'à $x_2 = 0,05$ ou $x_2 = 0,1$ suivant la température, une diminution rapide de l'amplitude du troisième domaine alors que les autres augmentent plus progressivement.

Solutions d'Hexanol dans l'Hexane

Fig 28





BU LILLE

Cette diminution de l'importance du troisième domaine peut - être attribuée à la disparition d'un certain nombre de dipôles OH libres dans la solution "normalisée", ce qui signifie que des molécules se sont associées :

- soit en chaîne ouverte, contribuant ainsi à l'accroissement de l'amplitude des premier et second domaines et à la diminution du troisième , puisque sur n molécules qui se mettent en chaîne seul le dipôle OH libre en bout participe à la relaxation HF.
- soit en chaîne fermée qui ne participe plus à la relaxation.

Etant donnés l'accroissement relativement faible des premier et deuxième domaines par rapport à la diminution du troisième et les conclusions de l'étude de la polarisation statique sur la présence de groupements non polaires aux faibles concentrations, nous sommes conduits à supposer que l'évolution des trois domaines, à concentration croissante jusqu'à 0,05 (ou 0,1) , trouve son origine dans une dépolarisation par formation de polymères cycliques, accompagnée d'une polymérisation d'un certain nombre de molécules en chaîne ouverte .

Concentrations supérieures à $x_2 = 0,05$ (25°) et $x_2 = 0,1$ (50°)

Pour ces concentrations le premier domaine continue à croître à peu près linéairement avec la teneur en alcool, le second plus lentement tandis que le troisième diminue, le taux de décroissance étant beaucoup plus faible que pour les solutions peu concentrées.

De ces variations il est possible de déduire les modifications des associations moléculaires au sein du liquide, à mesure que la concentration augmente.

L'accroissement du premier domaine marque une élévation du nombre de polymères ouverts. Comme les résultats se rapportent à un même nombre de molécules, on peut penser que cette polymérisation provoque une diminution du nombre des molécules libres, et si les associations cycliques persistent l'appauvrissement en dipôles doit avoir pour conséquence une diminution rapide du troisième domaine.

L'expérience fait apparaître une décroissance du nombre de dipôles plus lente qu'ainsi prévue. Ceci peut s'expliquer par une décyclisation des polymères fermés , libérant des molécules qui remplacent en partie celles qui se sont polymérisées.

Aux concentrations plus élevées, l'amplitude du troisième domaine doit continuer à décroître progressivement jusqu'à la valeur du domaine HF de l'hexanol pur .

L'étude du spectre hertzien et de la polarisation statique des solutions diluées aboutit ainsi à des conclusions identiques quant à la structure des associations moléculaires de l'hexanol dans l'hexane.

- aux faibles concentrations : présence dans les solutions de nombreuses molécules libres d'alcool, de molécules associées en polymères fermés (dimères-trimères) et en polymères ouverts d'ordre peu élevé.

- à concentration croissante : diminution progressive des polymères cycliques, des monomères, augmentation du nombre de polymères ouverts et du degré de polymérisation.

Effet de la température

Pour la gamme de solutions étudiées (concentrations molaires inférieures à 0,2) l'amplitude du spectre hertzien croît avec la température (fig.17)

Les courbes $\Delta\varepsilon'_n = \psi(f)$ des figures 22 et 23 font apparaître, à concentrations égales, une amplitude et une fréquence critique plus grandes à température élevée et des largeurs allant en diminuant.

Il est possible d'interpréter qualitativement ces modifications des spectres par l'évolution des associations moléculaires au sein du liquide en fonction de la température.

Nous comparons (fig.28) les domaines de dispersion déduits de la décomposition des spectres globaux à 25° et 50° dans la représentation de Cole et Cole.

Si l'on considère les données relatives à une même solution aux deux températures, on remarque à 50° une augmentation de l'importance du troisième domaine et une diminution du premier.

Cet accroissement du troisième domaine résulte d'une augmentation du nombre de monomères et bouts de chaîne qui s'explique, du moins en partie, par la diminution du degré de polymérisation que traduit en effet la réduction du premier domaine.

Cette action de la température sur les polymères ouverts , identique à celle qui se produit dans l'alcool pur, devrait si elle était seule en cause,

provoquer une diminution de l'amplitude totale du spectre. Or cette amplitude augmente. Il faut donc admettre que le nombre de monomères est supérieur à celui que donne la scission des polymères ouverts. On peut penser que de nombreux dipôles sont libérés par la décyclisation des polymères fermés que l'étude de la polarisation statique a mis en évidence .

Aux concentrations où existent à la fois des polymères cycliques et des polymères ouverts d'alcool, l'élévation de température provoque une décyclisation des uns et une dépolymérisation des autres.

Les dipôles engagés dans les associations cycliques ne participent pas à la polarisation du milieu. Leur libération, sous l'effet de la température , détermine une augmentation de la polarisation des solutions qui (dans le cas des mélanges hexanol-hexane étudiés) surcompense la chute de polarisation consécutive à la diminution de polymères ouverts et du degré de polymérisation.

Ainsi peuvent s'expliquer l'accroissement de l'amplitude du spectre hertzien avec la température et les modifications des représentations $\Delta \varepsilon''_n = \varphi(f)$

Fréquence critique f_{c3} et énergie d'activation E_3 relatives au troisième domaine

Nous constatons, à 25° et 50° , que les fréquences critiques du domaine HF des solutions diluées sont supérieures à celle du domaine correspondant de l'alcool pur.

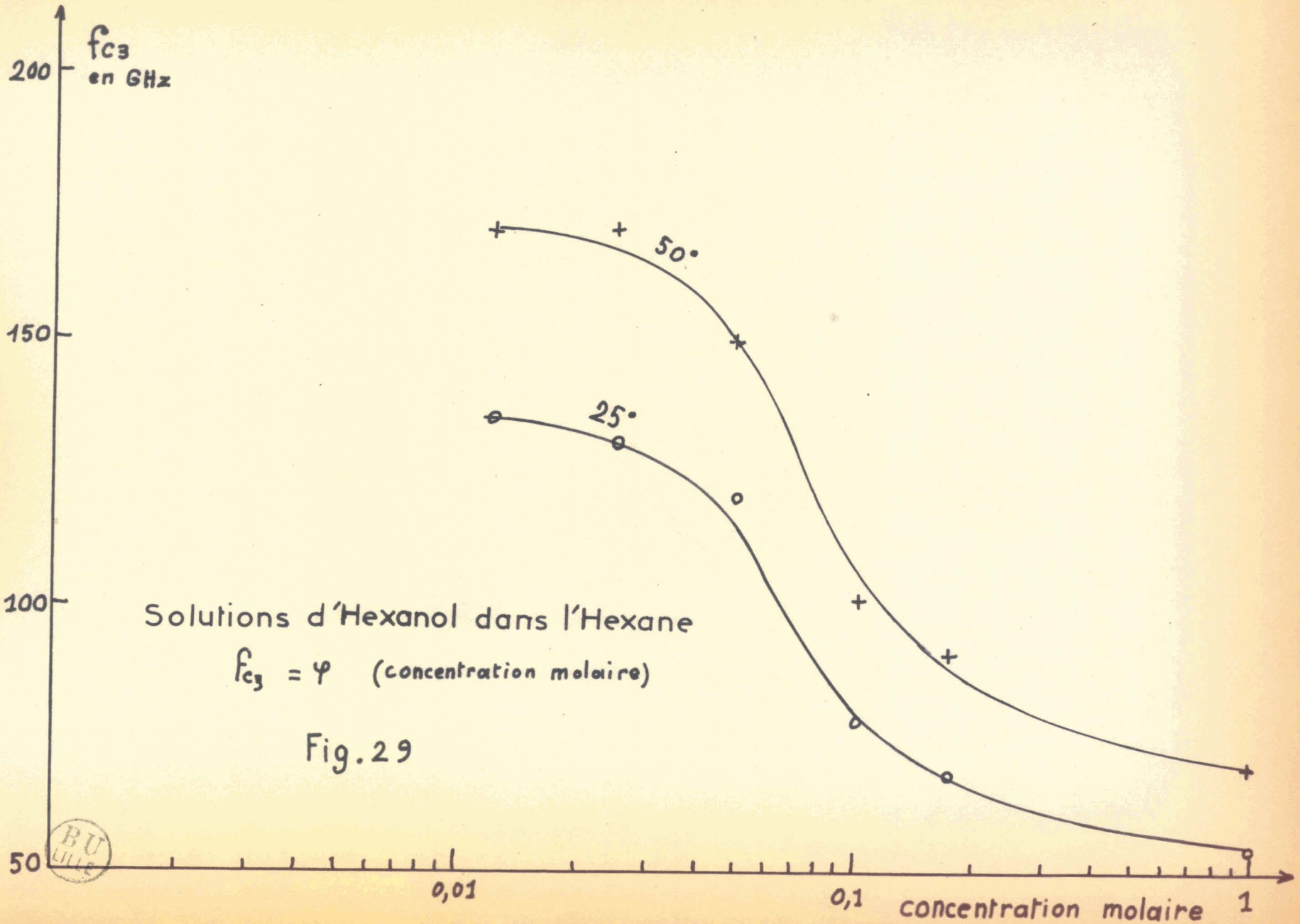
TABLEAU XIV

concentrations molaires		0,0127	0,0254	0,05108	0,10314	0,17413	1 *
f_{c3} GHz	25°	135	130	120	78	68	54
	50°	170	170	150	101	91	69

De façon générale f_{c3} diminue quand la concentration augmente.

De ses variations avec la température nous déduisons l'énergie d'activation E_3 de réorientation des dipôles, par la relation $f_{c3} = Ae^{-E_3/kT}$ déduite de la formule d'Eyring relative aux vitesses de réaction (34).

* valeurs tirées du travail de Brot (10)



Solutions d'Hexanol dans l'Hexane

$f_{c3} = \varphi$ (concentration molaire)

Fig. 29

BU LILLE

TABLEAU XV

concentrations molaires	0,0127	0,0254	0,05108	0,10314	0,17413	1 *
énergie d'activation E_3 enkcal/m	1,76	2,05	1,71	1,97	2,23	1,9

Cette énergie d'activation semble varier peu avec la concentration et reste de l'ordre de l'énergie d'activation de viscosité de l'hexane : 1,77 k cal/ mole .

Conclusion

Alors que pour l'alcool pur le premier domaine de dispersion est prépondérant, l'analyse du spectre hertzien de solutions étendues d'hexanol dans l'hexane montre que la dilution entraîne une diminution de l'amplitude du premier domaine, conséquence d'une dépolymérisation de l'alcool. Ainsi, à température ordinaire et pour une solution de concentration molaire 0,0127 , on peut estimer le premier domaine vingt fois plus faible que le troisième .

Le second domaine diminue également.

La libération de monomères et la proportion croissante de molécules en bout de chaîne lorsque la dilution devient plus grande contribuent à l'augmentation constatée de l'amplitude du troisième domaine . Cette augmentation est ralentie, aux concentrations inférieures à 0,05 environ, par la formation de polymères cycliques dont les éléments ne participent plus à la relaxation.

L'augmentation avec la température de l'amplitude du troisième domaine et (aux concentrations inférieures à 0,2 que nous avons étudiées) l'augmentation de la polarisation totale peuvent s'expliquer par une dépoly-

* valeurs tirées du travail de Brot (10)

mérisation et une décyclisation simultanées sous l'action d'un accroissement de l'énergie thermique.

L'analyse du spectre hertzien montre que la fréquence critique du troisième domaine de l'hexanol en solution très diluée est supérieure à 100 GHz , à la température ordinaire, et qu'elle diminue à concentration croissante.

Sa variation avec la température permet le calcul de l'énergie d'activation de réorientation des dipôles, phénomène de relaxation auquel est attribué le troisième domaine.

Elle est voisine de 2kcal/mole et varie peu avec la concentration. Cette valeur faible indique une interaction réduite entre les molécules d'hexanol et celles du milieu de dilution. Cette énergie d'activation est du même ordre que l'énergie d'activation de viscosité de l'hexane .

II INTERPRETATION DES SPECTRES DES SOLUTIONS D'HEXANOL DANS LE BENZENE

Il est intéressant de comparer les résultats fournis par l'analyse en domaines des spectres hertziens des solutions d'hexanol dans le benzène et d'hexanol dans l'hexane. Des différences notables apparaissent dans le comportement de l'alcool au sein de ces solvants.

Fréquences critiques - Complexation

L'examen des fréquences critiques du troisième domaine apporte une information majeure sur l'association de l'hexanol en solution très diluée dans le benzène .

Les valeurs de f_{c3} , déduites des décompositions en domaines qui semblent les plus favorables, sont données dans le tableau XVI .

TABLEAU XVI

concentrations molaires		0,0115	0,0231	0,0465	0,0944	0,1604
f_{c3} en GHz	25°	47	47	49	50	54
	50°	58	56	57	55	60

On remarque qu'à température donnée ces fréquences varient peu jusqu'à la concentration 0,1.

Mais on doit particulièrement noter leur valeur faible (voisine de 50 GHz à 25°) par rapport à celle que l'on a trouvée pour les solutions diluées hexanol-hexane (135 GHz)

On peut se demander si cet abaissement de la fréquence critique du domaine de relaxation moléculaire n'est pas en relation avec la viscosité des solutions.
Selon la théorie de Debye, le temps de relaxation $\tau = 4\pi\eta a^3/kT$ (3-1) est proportionnel à η

Les résultats infirment cette hypothèse .

A titre de vérification nous avons déterminé la fréquence critique du troisième domaine d'une solution à 0,01 d'hexanol dans le tétrachlorure de carbone, de viscosité 1,5 fois plus grande que celle du benzène à 25° . Elle est voisine de 90 GHz . D'après la relation (3-1) on aurait du trouver pour la solution benzénique la plus diluée une fréquence critique supérieure à cette valeur.

Ceci conduit à penser que l'abaissement important de la fréquence critique ne résulte pas de l'effet moyen des molécules de solvant entourant la molécule d'hexanol mais d'une action particulière, plus forte, d'une molécule de benzène sur une molécule d'alcool.

Les composés aromatiques peuvent se comporter comme des "accepteurs de protons" vis à vis des donneurs car on admet actuellement un certain caractère de basicité du noyau aromatique, et nous pensons que l'abaissement constaté de la fréquence critique du troisième domaine dans les solutions benzéniques correspond à la formation d'un "complexe" hexanol-benzène.

Les résultats de notre étude, par spectroscopie hertzienne, des solutions alcool-benzène sont en accord avec ceux de la spectroscopie infrarouge . Lascombe (I8) a trouvé que la fréquence de valence ν (O - H) du butanol et du phénol, mesurée en solution diluée dans le benzène , a une valeur inférieure à celle que l'on observe dans l'hexane et interprète le fait par l'existence d'un "complexe" soluté solvant .

Pineau (19) donne pour le complexe phénol-benzène une énergie de formation de 1,5 kcal/mole. Si l'on admet pour le complexe hexanol-benzène une énergie du même ordre, donc supérieure à l'énergie thermique (0,6 kcal/mole environ) , ce complexe alcool-benzène possèderait une certaine stabilité.

L'énergie d'activation du phénomène de relaxation déduite de la variation de f_{c3} avec la température est de 1,8 kcal/mole .
L'énergie d'activation de viscosité du benzène calculée entre 25° et 50° est 2,5 kcal/mole .

Influence de la concentration

Le sens de l'évolution des domaines avec la concentration est le même pour les deux solvants, mais les amplitudes sont très différentes (tableaux XIII et XVII , fig.30).

TABLEAU XVII

hexanol-benzène

concentrations molaires	Amplitude des domaines					
	3ème		2ème		Ier	
	25°	50°	25°	50°	25°	50°
0,0115	293	282	46	26	(7)	-
0,0231	260	273	78	34	11	(5)
0,0465	230	260	80	48	43	22
0,0944	180	220	100	70	80	53
0,1604	130	175	110	90	155	100

Pour tous les mélanges étudiés, les trois domaines de relaxation de l'hexanol dissous dans le benzène sont plus importants que les domaines correspondants des solutions d'hexanol dans l'hexane.

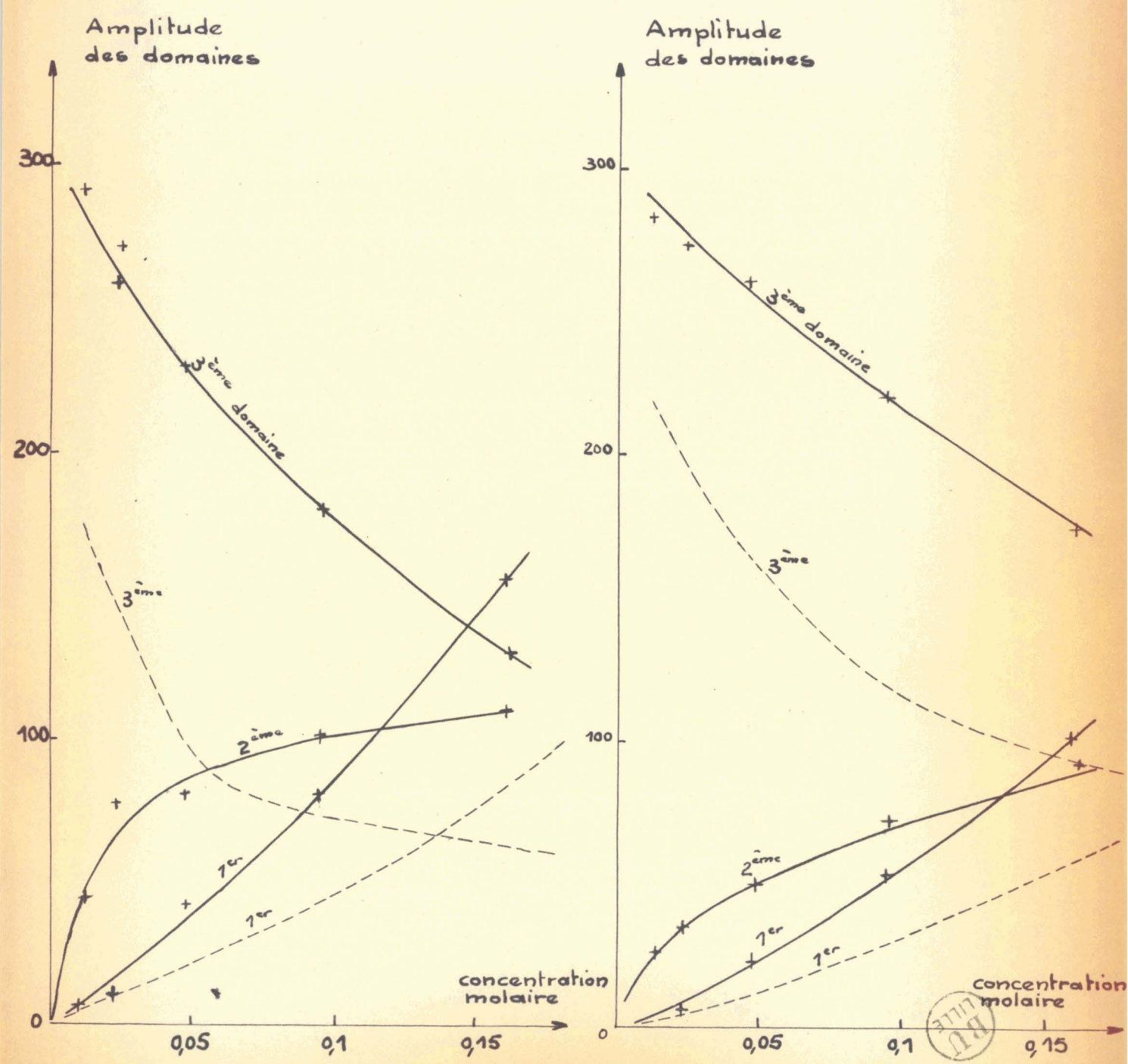
Solutions d'Hexanol

Amplitude des Domaines

——— Solvant Benzène

- - - - - - Solvant Hexane

Fig 30



La valeur plus élevée de l'amplitude du premier domaine correspond à un degré de polymérisation moyen plus grand, à toutes les concentrations étudiées.

L'amplitude du troisième domaine dans le benzène , nettement plus importante que dans l'hexane, montre que les dipôles qui participent à la relaxation HF sont beaucoup plus nombreux dans les solutions benzéniques, à concentration égale.

Cette augmentation à la fois du nombre de molécules engagées dans les polymères ouverts (Ier domaine) et des "complexes" relaxant en HF (3ème domaine) réduit d'autant la quantité des dipôles susceptibles de se grouper en édifices non molaires. On peut donc s'attendre à une cyclisation de l'alcool moins importante dans le benzène que dans l'hexane.

C'est bien ce qu'ont montré les variations de polarisation statique des solutions étudiées.
On note également que la décroissance de l'amplitude du troisième domaine est plus progressive dans le benzène : on ne retrouve pas aux concentrations inférieures à 0,05 la diminution rapide constatée dans l'hexane et que nous avons attribuée à la formation d'ensembles non polaires.

Il semble donc que la cyclisation des molécules d'alcool soit gênée par l'action complexante du benzène.

Effet de la température

De même que pour les solutions hexanol-hexane une élévation de température se traduit, pour les mélanges hexanol-benzène , par une diminution de l'amplitude des deux premiers domaines et un accroissement de celle du troisième.

Mais on remarque dans les solutions benzéniques très diluées , que la variation de l'amplitude du domaine HF entre 25° et 50° est plus faible que la variation relevée pour les solutions correspondantes d'hexanol dans l'hexane.

Cette différence marquée, des variations de l'amplitude du troisième domaine avec la température, aux faibles concentrations, résulte de la statistique différente des associations de l'hexanol au sein de chacun des solvants.

Dans l'hexane la polarisation statique montre qu'aux grandes dilutions, l'hexanol forme beaucoup d'édifices cycliques non polaires et nous avons

attribué l'augmentation de l'amplitude du troisième domaine avec la température à une libération de dipôles (monomères et bouts de chaînes) par dépolymérisation, et surtout par décyclisation à ces dilutions.

Les solutions benzéniques de concentrations faibles (voisines de 0,02), à 25° , renferment peu de polymères ouverts et très peu de groupements cycliques non polaires . On peut admettre que les nombreuses autres molécules d'hexanol existent sous forme de "complexes" .

L'élévation de la température tend à produire les mêmes effets de dépolymérisation et de décyclisation . Mais par suite de la faible quantité de polymères ouverts et cycliques à 25°, ces deux processus ne libèrent qu'un nombre restreint de monomères et bouts de chaînes . Cette légère augmentation des dipôles explique le faible accroissement avec la température de l'amplitude du troisième domaine, aux grande dilutions.

Pour les concentrations supérieures, l'écart entre les amplitudes des troisièmes domaines à 25° et 50° est plus marqué , l'importance plus grande des premiers domaines à 25° et la présence de polymères cycliques plus nombreux justifiant la libération d'un nombre plus élevé de dipôles par dépolymérisation et par décyclisation quand la température augmente.

Conclusion

Les variations de la polarisation statique de l'hexanol en solution dans l'hexane et dans le benzène fait apparaître , à même température et même concentration, une statistique des associations très différente suivant le solvant.

En particulier on rencontre, dans les mêmes conditions de concentration et de température une proportion plus grande de polymères non polaires dans les solutions hexanol-hexane que dans les solutions benzéniques.

L'analyse des spectres hertziens de solutions diluées permet d'obtenir la fréquence critique f_{c3} du domaine de relaxation moléculaire (troisième domaine) et montre, selon le solvant, une différence importante entre leurs valeurs.

L'abaissement de la fréquence critique f_{c3} dans les solutions hexanol-benzène par rapport à celle des solutions hexanol-hexane fait conclure à l'existence d'un "complexe" hexanol-benzène.

L'interaction forte ainsi marquée entre les molécules d'alcool et de benzène permet d'expliquer qualitativement les modifications de la statistique des associations, avec la concentration et la température, dans les solutions hexanol-benzène comparées aux solutions hexanol-hexane.

C O N C L U S I O N S

Il est bien connu que dans les alcools liquides les molécules sont auto-associées par "liaison hydrogène" essentiellement sous forme de polymères ouverts "labiles ".

Nous montrons dans ce travail que l'étude de la polarisation d'orientation (à partir de la mesure de la permittivité à 1 MHz) et du spectre hertzien d'absorption de 0,3 GHz à 70 GHz , de solutions très diluées d'hexanol dans des solvants non polaires, est susceptible d'apporter des renseignements nouveaux et intéressants sur les associations intermoléculaires.

Il résulte de nos mesures sur les solutions d'hexanol dans l'hexane qu'aux très grandes dilutions (inférieures à 0,001) la dépolymérisation de l'alcool est presque totale ; l'hexanol existe sous forme monomère en proportion importante, le facteur de corrélation g de la polarisation d'orientation statique est voisin de 1, le spectre hertzien est sensiblement du type Debye .

Pour les solutions hexanol-hexane nous montrons qu'il se forme, aux concentrations molaires inférieures à 0,03 , des associations non polaires relativement nombreuses ; nous donnons une statistique probable des associations existant à ces concentrations et calculons les constantes d'équilibre à 6° , 25° et 50°C . On en déduit une valeur de l'énergie de la liaison hydrogène dans l'hexanol ($\simeq$ 5 kcal/mole)

Les spectres hertziens de ces solutions confirment les informations fournies par l'étude des variations de la permittivité à 1 MHz quant à l'existence de nombreux édifices non polaires aux faibles concentrations et au pourcentage croissant de polymères ouverts lorsque la concentration en alcool augmente.

Nous trouvons que la fréquence critique du domaine de relaxation dipôlaire de l'hexanol est de l'ordre de 130 GHz à 25°C.

Nous montrons que les interactions entre molécules d'alcool et de solvant sont très différentes dans les solutions benzéniques.
La proportion des associations non polaires y est beaucoup moins importante et l'interaction entre molécules d'hexanol et de benzène plus prononcée.

L'analyse de nos mesures de permittivité statique et complexe des solutions d'hexanol dans le benzène et leur interprétation nous font conclure à l'existence de "complexes " hexanol-benzène dans les solutions diluées.

Nous trouvons une valeur voisine de 50 GHz pour la fréquence critique du domaine de relaxation dipôlaire, à 25°C .

Nous interprétons qualitativement l'influence de la concentration et de la température sur la polarisation statique et sur les spectres hertziens par la modification des types d'associations polaires et non polaires.

Nous avons abordé l'étude, à 25° , de la polarisation statique de solutions diluées d'hexanol, dans le tétrachlorure de carbone, le dodécane, l'huile de paraffine.

D'une manière générale l'alcool se comporte dans ces liquides non polaires comme dans l'hexane et, aux faibles concentrations, les molécules d'hexanol forment des édifices non polaires, en proportions variables suivant le solvant.

Nos premiers résultats sont difficilement exploitables, une étude systématique de la polarisation statique et du spectre hertzien est nécessaire pour préciser "l'effet de solvant" des solvants à la fois non polaires et non complexants.

Ces résultats ont pu être obtenus grâce à la réalisation de nouveaux dispositifs sensibles et précis pour la mesure de la permittivité statique à 1MHz et de la permittivité complexe de 0,3 à 3 GHz ainsi qu'à l'amélioration des techniques de mesures en ondes centimétriques et millimétriques (32).

Ce travail indique une direction de recherche qui nous paraît prometteuse pour l'étude des alcools .

L'étude du spectre hertzien de solution où l'alcool est suffisamment dilué dans un solvant inerte pour obtenir une dépolymérisation quasi

totale peut fournir la fréquence critique du "dipôle apparent relaxateur" responsable de la polarisation et de la dispersion diélectrique.

Les modifications du facteur de corrélation et des spectres d'absorption avec la concentration et la température permettent d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur l'évolution des associations intermoléculaires.

On peut de la sorte comparer l'influence du ou des radicaux alkyl (alcools primaires et tertiaires) sur la formation des polymères non polaires et sur la fréquence critique du monomère. Des études en cours au Laboratoire préciseront sans doute les mécanismes de relaxation moléculaire.

ANNEXE I

ETUDE TECHNOLOGIQUE DES APPAREILS

APPAREIL DE MESURE A 1MHz

1 - Condensateur Etalon (fig.31)

Le condensateur, de type cylindrique, permet d'obtenir une variation linéaire de capacité en n'exigeant qu'une réalisation mécanique relativement simple (30,31).

Pour que la variation de capacité soit linéaire lorsqu'on déplace, par translation, l'électrode centrale A, il faut que le diamètre extérieur de A et le diamètre intérieur de B soient rigoureusement constants et que ces deux cylindres demeurent concentriques au cours du déplacement de A.

La constance des diamètres implique un usinage soigné et l'inaltérabilité des surfaces au cours du temps.

Nous avons employé pour la réalisation de ces électrodes un bronze d'aluminium spécial amagnétique, sans défauts dans la masse et dont la dureté comparable à celle de l'acier permet un usinage très précis.

Les pièces isolantes sont en plexiglas . Les pertes de ce matériau sont négligeables à la fréquence d'utilisation $\left(\text{tg } \delta = 0{,}005 \text{ à } 1 \text{ MHz}\right)$.

La capacité utile se trouve entre A et B . La capacité entre B et les autres parties de l'appareil , celle des connexions, celles où les lignes de force ne sont pas radiales, restent inchangées au cours de la translation de A et s'éliminent par différence.

L'électrode A est une tige cylindrique pleine, rectifiée , dont le diamètre, voisin de 3cm., lui assure une bonne rigidité .

L'électrode B a une longueur de 30 cm. Son épaisseur (10 mm) est suffisante pour éviter toute déformation en cours d'usinage et permettre une fixation solide . La surface interne a été obtenue par alésage et cylindrage

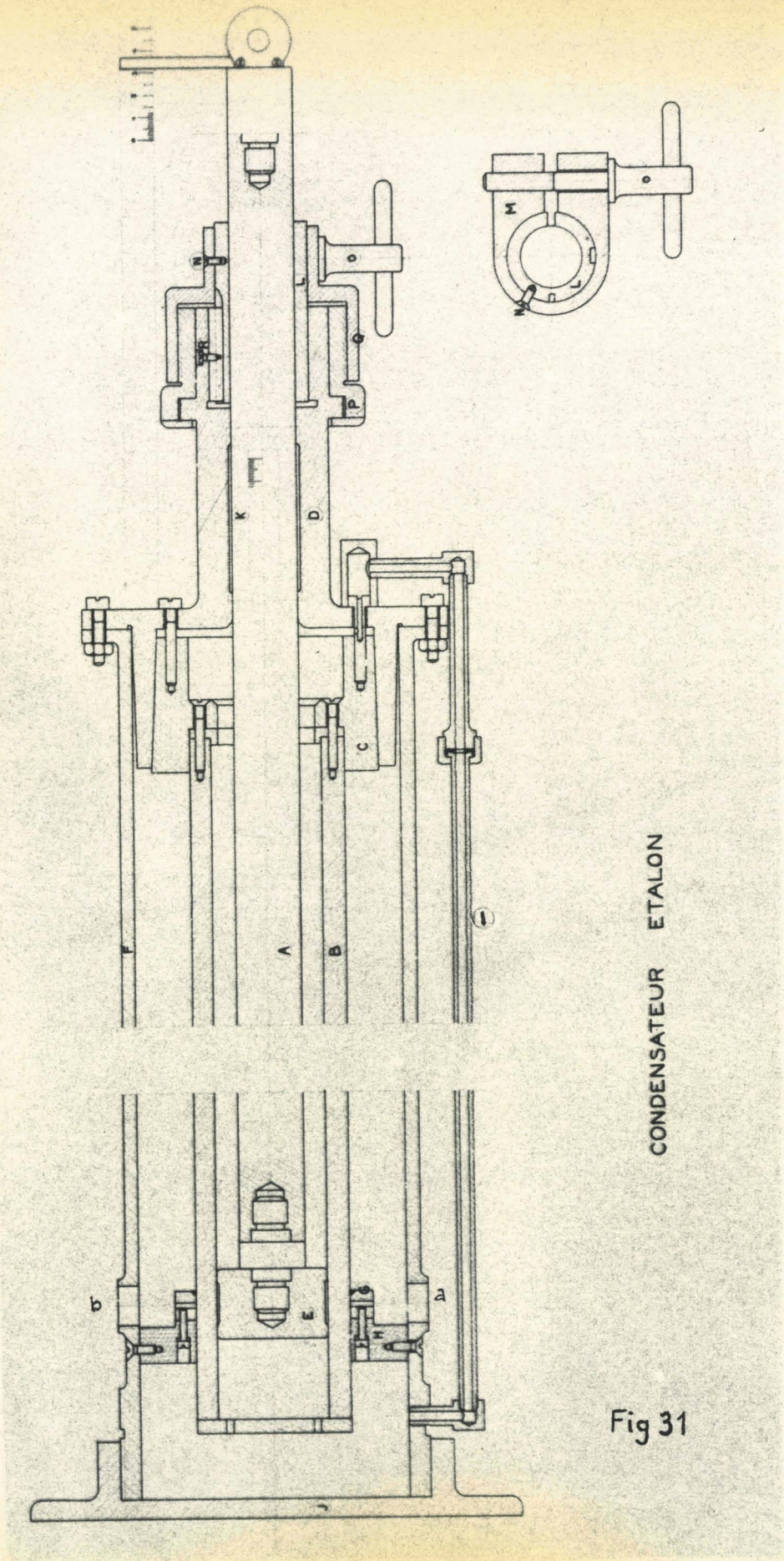


Fig 31

BU LILLE

glacé.
B est emboitée et maintenue par vis dans la pièce isolante C, elle même solidaire de la tête D. Son emboitement conique dans la tête permet de rendre aisément concentriques les deux pièces et l'électrode B.

Un piston E glisse à frottement doux sur le cylindre . D'une part, il maintient la coaxialité des deux électrodes A et B , d'autre part le champ électrique entre ces électrodes, à son voisinage, bien que non radial, garde la même répartition quelle que soit la position de A.

Le guidage de l'électrode centrale est assuré par la tête D. Il doit se faire sans jeu et sur une portée suffisante .

Pour satisfaire à ces conditions sans un frottement excessif qui nuirait à la maniabilité de l'appareil, le contact n'a lieu que sur les bossages situés aux extrémités de la tête , la partie intermédiaire ayant été légèrement évidée .

La tête repose sur le corps F en bronze moulé et usiné qui sert de support en même temps que de blindage électrostatique, et dans lequel sont ménagés trois orifices filetés a, b, c, destinés à recevoir d'autres éléments.

Une bague en bronze G, placée dans l'axe de ces orifices, reçoit les connexions à l'électrode B des circuits extérieurs. Cette bague est rendue solidaire de B par des vis pointeau .

Une couronne en plexiglas H aide à supporter G et B. Elle est traversée en trois points par les vis qui immobilisent les connexions à G.

L'air chassé par le piston circule en circuit fermé . Il passe dans une vis de la tête percée latéralement et axialement, puis dans la canalisation I qui le ramène à la partie inférieure du condensateur.
Ainsi le piston n'éprouve aucune gêne dans son déplacement, l'air circulant librement reste à température constante, et on évite l'entrée de poussières dans le condensateur.

L'appareil repose sur le pied J, verticalement pour éliminer toute contrainte latérale sur l'isolant.

Le poids de l'électrode centrale est compensé par un contrepoids relié par câble et poulie à l'extrémité supérieure de A.

L'électrode A porte une graduation en millimètres le long d'une génératrice. Pour ne pas altérer la symétrie, la gravure est la moins profonde possible et les chiffres ne sont indiqués que de 5 cm. en 5 cm.

Cette graduation défile devant un vernier au 1/50· de mm gravé sur le flanc d'une fenêtre K pratiquée dans le corps de la tête.

Une feuille mince de plexiglas ceinturant le corps à hauteur de la fenêtre empêche toute intrusion de poussière .

La coïncidence des traits éclairés sous une incidence voisine de la normale est observée à l'aide d'une petite lunette qui se déplace le long d'une crémaillère sur la hauteur du vernier . Dans ces conditions, on apprécie aisément 10^{-2} mm.

Une règle, graduée en millimètres, parallèle à l'électrode A, est fixée sur la partie supérieure de la tête. Un index vissé à l'extrémité de A se meut le long de cette règle . Le règlage initial est réalisé pour que l'index soit au zéro quand les zéros de A et du vernier coïncident.

La rotation de la tige A est ainsi évitée au cours de sa translation et sa graduation reste au contact du vernier.

De plus, les lectures sont aisées et rapides : on note les millimètres sur la règle et la fraction sur le vernier.

L'électrode centrale peut prendre deux mouvements :
l'un rapide pour amener la capacité à une valeur voisine de celle qui correspond à f_o, l'autre suffisamment lent pour contrôler un déplacement inférieur à 10^{-2} mm et achever le règlage.

Au sommet de la tête, la tige A coulisse dans une bague en laiton L fendue le long d'une génératrice et amincie sur la génératrice opposée pour lui donner de l'élasticité . Cette bague est placée à l'intérieur d'une autre bague fendue M en acier et astreinte à y demeurer, par la clavette N .

La vis O étant déserrée, l'électrode A peut coulisser librement pour le règlage grossier. Celui-ci réalisé, on serre O et la bague L bloque la tige A sans avoir à craindre la moindre détérioration de celle-ci car le serrage s'effectue sur une large surface.

On passe ensuite au règlage fin. La rotation libre de la vis P autour d'une partie fixe de la tête tend à entraîner dans son mouvement l'écrou Q, la bague L et la tige A solidaires. La vis R fixée dans la tête et pénétrant dans une rainure longitudinale pratiquée dans la bague L s'y oppose, de sorte que l'écrou Q se déplace verticalement, et avec lui la tige A .

La vis a un pas de 1mm, et sa partie moletée, que l'on manoeuvre, à un diamètre de 100 mm. Une translation de l'électrode A de 10^{-2} mm correspond donc à un déplacement de la partie moletée de 3 mm, ce qui est largement sensible étant donné que l'on sait contrôler un déplacement linéaire de la couronne moletée intérieur à 1 mm.

Les diamètres des électrodes ont été calculés pour que la variation de capacité soit de 1 pF par centimètre de déplacement de l'électrode centrale.

La course de A est de 27cm ; la variation de capacité est linéaire sur 24 cm ; au delà, les lignes de force électriques ne sont plus radiales .

Nous avons effectué un contrôle de la linéarité en mesurant une faible capacité - environ 0,3 pF - en plus de trente points du condensateur étalon. L'écart maximum entre les valeurs relevées est inférieur à ce qu'on peut attendre de la précision des mesures . Le condensateur utilisé pour ce contrôle est constitué par deux disques de laiton de diamètre 5 mm, collés à l'araldite sur les faces d'une lame de quartz d'épaisseur 2 mm.

La tige A et la partie interne de l'électrode B ont été usinées avec le plus grand soin, au centième de millimètre.

Les graduations de la tige A et du vernier ont été vérifiées au moyen d'une machine à mesurer universelle par le Laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers , qui nous a fourni une table des corrections dont nous tenons compte dans l'emploi de l'appareil.

Une réalisation mécanique soignée, un montage indéformable, assurent la précision et la stabilité du condensateur utilisé depuis près de 10 ans.

Si l'on veut qu'il soit fidèle, des précautions thermiques doivent être prises

La capacité d'un condensateur cylindrique est $C = L/2 \log R/r$

L longueur de la partie utile du condensateur.

R et r rayons respectifs des électrodes externe et interne.
La capacité varie avec la température des électrodes et

$$\frac{dC}{C} = \frac{dL}{L} - \frac{2C}{L}\left(\frac{dR}{R} - \frac{dr}{r}\right)$$

Le coefficient de dilatation du laison $\alpha \simeq 2 \times 10^{-5}$. En admettant qu'une variation dt de la température affecte simultanément les deux électrodes on a :

$$dR = R_o \cdot \alpha \cdot dt \qquad dr = r_o \cdot \alpha \cdot dt \qquad dL = L_o \cdot \alpha \cdot dt$$

et le terme $\frac{dR}{R} - \frac{dr}{r}$ s'annule .

Il reste : $\frac{dC}{C} = \frac{dL}{L} \simeq \alpha \cdot dt$

Si l'on veut $dC \ll 10^{-3}$ pF il faut $dt \ll 2^{o}$

Mais une variation de la température ambiante n'affecte pas simultanément les deux électrodes. Le blindage F et l'électrode mobile A qui forment la masse en subissent les premiers les effets . L'électrode B, isolée thermiquement du reste de l'appareil par le plexiglas et les manchons d'air , ne suit les variations de la température extérieure qu'avec retard.
Il en résulte que le terme dR/R - dr/r n'est plus nul , et la variation tolérable de température que peut supporter le condensateur pour répondre à la condition $dC \ll 10^{-3}$ pF est nettement inférieure à 1° .

Nous avons effectivement observé la variation de fréquence de l'oscillateur correspondant à une variation de la capacité du condensateur étalon consécutive à une modification de la température ambiante. Cette variation s'effectue dans le sens prévu par les considérations développées ci-dessus.

Il est donc nécessaire de maintenir le condensateur à température constante.

A cet effet, l'ensemble condensateur-oscillateur est enfermé dans une enceinte thermique * , munie de portes permettant l'accès à l'oscillateur et

---

* L'enceinte est faite de panneaux isolants, en fibre de bois, de conductibilité thermique 0,029.

à la tête du condensateur.

Des panneaux métalliques radiants, chauffés électriquement, tapissent deux des parois. La température intérieure maintenue à 25° , est réglée par un thermomètre à contact .
La puissance calorifique est de 30 W. Le courant de chauffage est interrompu par un télérupteur M.T.I. commandé par le thermomètre à contact.

2 - L'oscillateur .

Dans l'expression de la fréquence fournie par un auto-oscillateur figurent des grandeurs caractéristiques du résonateur et de l'élément actif assurant l'entretien des oscillations.

Le tube, qui est l'élément actif dans notre montage , intervient par sa résistance interne et ses capacités inter-électrodes.
Les valeurs de ces paramètres varient avec la puissance de chauffage et les fluctuations de débit. Il est assez facile d'éviter ces variations en stabilisant les tensions.

Le résonateur intervient essentiellement par sa self , sa capacité et, à un degré moindre, par sa résistance.

Nous envisageons la possibilité d'étudier des substances diélectriques à faibles pertes, de permittivité $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$.
Une cellule de capacité active γ remplie d'un tel diélectrique peut être schématisée, à une fréquence donnée, par un ensemble de deux éléments en parallèle : un condensateur, de capacité $C' = \gamma\varepsilon'$, et une résistance $Rp = 1/\omega\gamma\varepsilon''$

Ces éléments placés aux bornes du condensateur du circuit oscillant contribuent l'un et l'autre à faire varier la fréquence de l'oscillateur .

Quand on rétablit fo avec le condensateur étalon, on ne peut, dans la variation ΔC de sa capacité, faire la part de ce qui revient à $\gamma\varepsilon'$ et à Rp.

Si l'on veut obtenir la vraie valeur de ε' , il faut que la variation de fréquence due à la conductance de la cellule reste inférieure à la précision des mesures, c'est-à-dire se traduise par une variation de capacité inférieure à 10^{-3} pF .

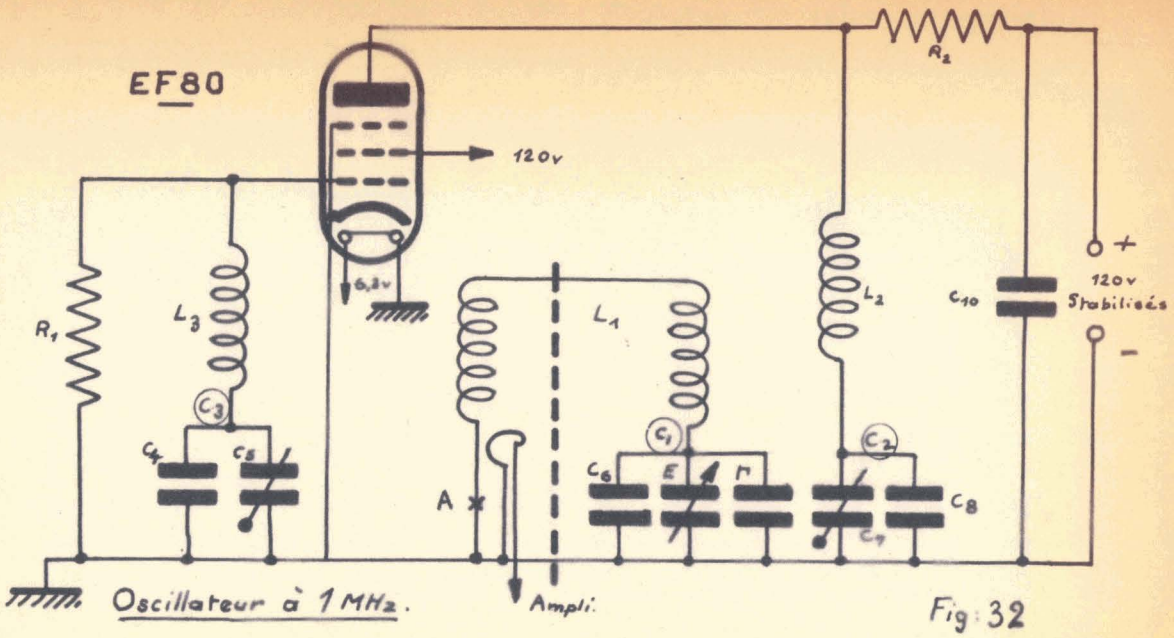
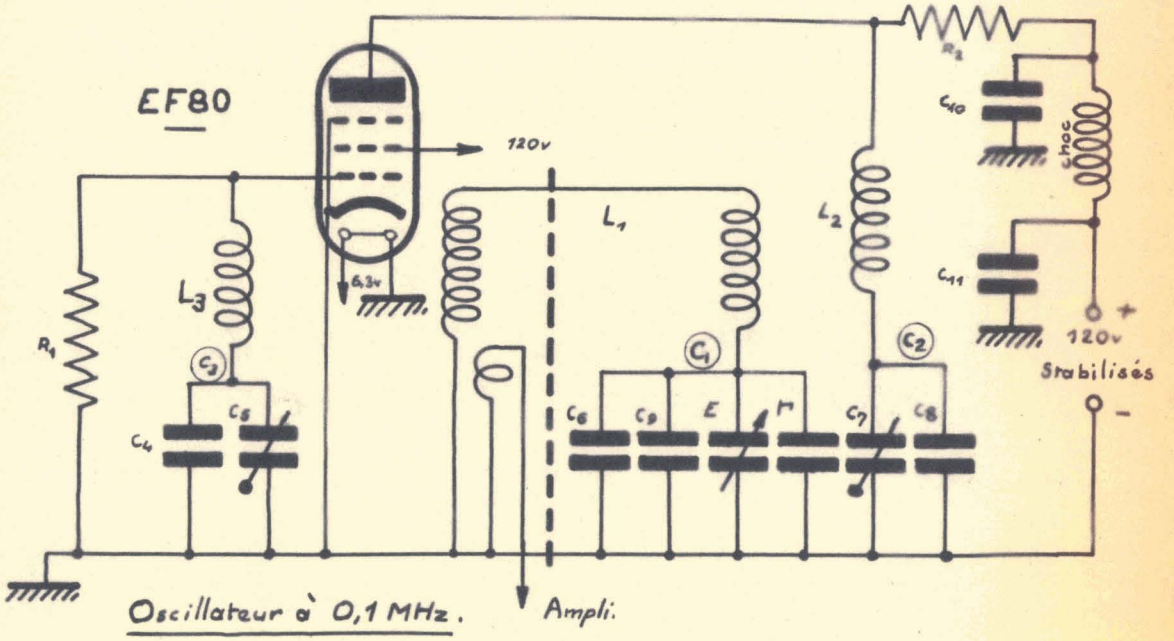


Fig : 32



E : Condensateur étalon. Γ : Cellule de mesure.

	Oscillateur à 1MHz.	Oscillateur à 0,1MHz.
C_4	6 x 22pF céramique.	750pF mica.
C_5	35pF.	100pF.
C_6	boîtiers.	boîtiers.
C_7	35pF.	100pF.
C_8	9 x 22pF céramique.	850pF.
C_9		8 x 22pF céramique.
$C_{10}C_{11}$	0,1µF.	0,1µF.
R_1	220KΩ.	220KΩ.
R_2	1kΩ.	1kΩ.

BU LILLE

Après avoir procédé à des essais avec différents oscillateurs, nous avons adopté le montage du type Fromy (fig.32)

L'étude théorique* montre que sa fréquence d'oscillation est indépendante de la résistance du circuit oscillant et vaut $f = 1/2\pi \sqrt{L_1 C_1}$ si les couplages sont uniquement magnétiques et si les conditions $L_1 C_1 = L_2 C_2 = L_3 C_3$ sont réalisées.

C_1 , C_2 , C_3 , étant respectivement les capacités des circuits : oscillant, d'anode, de grille.

Nous avons réalisé les circuits, étudié et procédé leurs couplages à leur règlage pour les avoir dans l'état le plus proche de celui qui est défini par l'étude théorique .

La self du circuit oscillant est fractionnée en deux parties . Chacune d'elles est constituée par un enroulement de 49 spires jointives,en fil divisé , sur mandrin de diamètre 25 mm. Le coefficient de qualité de l'ensemble Q = 190 à 1 MHz.

Chaque mandrin porte, lâchement couplée à cet enroulement (1 cm) la bobine L_2 (ou L_3) en nid d'abeille (55 spires en fil divisé).

Les bobines, les condensateurs fixes et ajustables,sont disposés dans un boitier rigide en aluminium coulé. Un blindage interne le partage en deux compartiments ; dans l'un sont les éléments côté grille , dans l'autre les éléments côté anode .

Le support du tube pentode est à cheval sur le blindage .

Ces dispositions réduisent très fortement les couplages capacitifs .

Sur le mandrin grille, une spire très lâchement couplée à la bobine du circuit oscillant - à 4cm du côté masse - prélève la tension HF qui est transmise à l'amplificateur.

Le circuit anodique de réaction, peu amorti, agit de façon particulièrement sensible sur la réduction de l'effet de conductance et doit être règlé avec précision.

---

* voir annexe II

Nous avons procédé de la manière suivante : au point A du circuit oscillant , on substitue à un fil de cuivre de résistance nulle un fil résistant de nichrome (5,2 Ω) de même longueur (4cm). On rétablit la fréquence f_0 à l'aide du condensateur étalon et on note la variation ΔC de sa capacité .

En opérant ainsi pour diverses valeurs de C_2 , on constate que ΔC varie régulièrement et change de signe.

Le point de règlage optimum est celui pour lequel la capacité de E n'est pas modifiée lorsqu'on substitue un fil à l'autre.

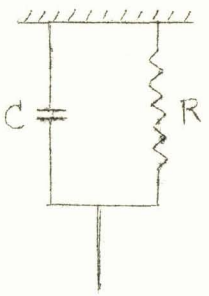
Tous règlages effectués, nous avons déterminé expérimentalement la conductance minimum susceptible de provoquer une variation mesurable de fréquence.

A cet effet,il ne suffit pas de placer une résistance aux bornes du circuit oscillant : la variation de fréquence alors constatée étant la résultante d'un effet capacitif (capacité entre les embouts et avec l'environnement) et d'un effet dû à la résistance pure.

La capacité est faible, de l'ordre du pF pour les résistances à couche que nous utilisons, mais nous ne possédons pas d'appareil permettant de la mesurer avec la précision nécessaire au contrôle que nous voulons effectuer,c'est-à-dire à mieux que 10^{-3} pF.

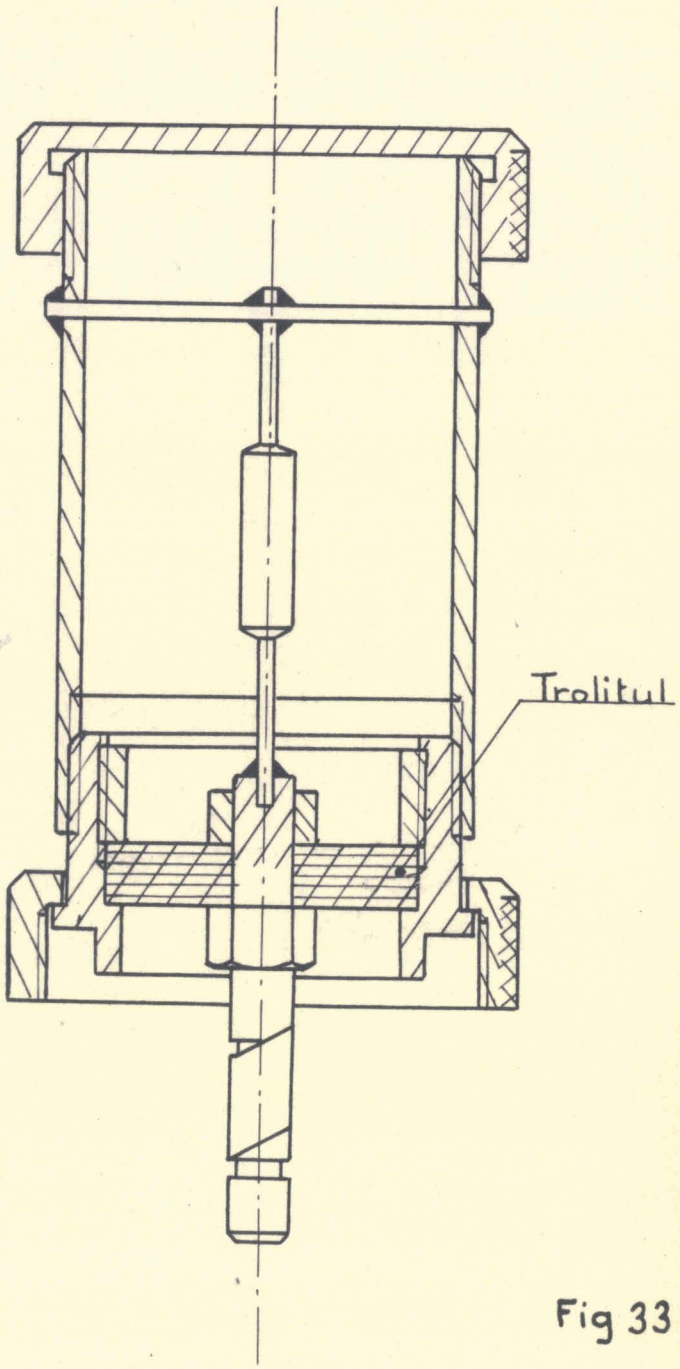
Nous présentons une méthode qui permet de constater l'apparition de l'effet dû à la conductance lorsqu'on met successivement aux bornes du circuit oscillant des conductances de valeurs croissantes.

Des résistances à couche, sans self, sont soudées rigidement dans des boitiers cylindriques indéformables (fig.33) que l'on peut fixer de façon reproductible sur les sorties latérales du condensateur étalon.



Sur le schéma électrique équivalent ci-contre C représente la capacité entre l'électrode isolée et tout l'environnement métallique, R la valeur de la résistance.

Un boitier A de conductance G_1 est placé sur la sortie a de E (fig.1), on rétablit f_o et on note la variation ΔC_a du condensateur étalon qui compense l'effet de susceptance et éventuellement de conductance du boitier.



Echelle : 1

Fig 33

BU LILLE

Celui-ci enlevé, on recommence la même opération avec un autre boitier B de conductance G_1' placé sur la sortie b de E. Soit ΔC_b la variation de capacité qui rétablit f_o.

On replace A en a, sa position initiale. Les admittances de A et B s'ajoutent. Soit ΔC la variation de E qui donne à nouveau f_o.

Si $\Delta C = \Delta C_a + \Delta C_b$ ces variations sont dues aux capacités C des boitiers ; les conductances $G_1 + G'_1$ et à fortiori G_1 et G'_1 sont sans effet mesurable sur la fréquence de l'oscillateur.

Cette méthode nous a permis de constater que, pour l'oscillateur à 1 MHz , la conductance maximale admissible sans qu'il en résulte de perturbation sensible de fréquence est 20 micro Siemens.

La recherche du maximum de stabilité du montage nous a amené à prendre certaines dispositions d'ordre électrique et mécanique.

Les bobines du circuit oscillant sont constituées par un enroulement à spires jointives qui s'est révélé moins sensible à l'échauffement que le nid d'abeille.

Dans le circuit oscillant, en dehors de E, nous n'avons pas conservé de capacité progressivement variable.

La capacité de ce circuit comprend celle de E, de la cellule de mesure Γ et d'un condensateur C_6 que, initialement, nous avions pris variable pour pouvoir compenser la capacité à vide de cellules Γ différentes, en gardant E au début de sa course, afin de disposer de toute sa variation pour la mesure.

Mais, d'une part, la variation de capacité utile est réduite à celle de E . (On ne peut, en effet, compter sur celle du condensateur variable : elle n'est ni mesurable ni repérable avec la précision de E),

d'autre part la stabilité de ce condensateur est insuffisante . Nous avons constaté que le système de blocage le mieux adapté exerce une légère contrainte sur l'axe du condensateur qui met un temps assez long pour retrouver son équilibre mécanique, et pendant cette période de stabilisation la fréquence varie.

Nous avons remplacé le condensateur variable par un jeu de condensateurs coaxiaux fixes, logés dans des boitiers identiques à ceux de la figure (33) qui s'ajustent dans des logements ménagés sur la boîte de l'oscillateur ou sur les sorties latérales de E. Tous les boitiers sont étalonnés avec le condensateur E.

Nous gagnons ainsi en stabilité et en même temps nous étendons la gamme de mesure de ε' avec une même cellule Γ .

Chaque pièce utilisée a été sélectionnée par le procédé suivant : le condensateur est placé sur un support approprié aux bornes de E; on règle E pour avoir la fréquence 1MHz. L'élément est alors porté à une température voisine de 60°C; on note la variation de fréquence de l'oscillateur .

Nous avons retenu les condensateurs ayant fait glisser la fréquence de moins de 1 Hz.

Les mêmes condensateurs sont utilisés dans les circuits de grille et d'anode où nous n'avons conservé que 35pF variables pour réaliser leur accord .

La boîte contenant les éléments de l'oscillateur s'adapte sur le condensateur étalon par un manchon vissé.

L'ensemble est insensible aux chocs et aux déformations qu'on peut raisonnablement tenter de lui faire subir.

Pour l'oscillateur ainsi réalisé, une variation de 10% de la tension de chauffage du filament du tube EF 80, autour de 6,3 v , provoque une variation de fréquence de 12Hz (correspondant à $\Delta C_1 = 6 \times 10^{-3}$ pF) , et une variation de 10% de la H.T. alimentant l'anode et l'écran fait glisser la fréquence de 8 Hz.

Afin de rendre la fréquence pratiquement indépendante des fluctuations ordinaires du réseau, la HT est fournie par une alimentation stabilisée par tubes à vide, elle-même alimentée par une tension alternative stabilisée à 1%, sur laquelle est prélevée la tension de chauffage du filament.

Il faut alors faire varier de $\pm$ 16% la tension à l'entrée du système de régulation pour constater une variation de fréquence de $\pm$ 1Hz .

En résumé, cet oscillateur de mesure à 1 MHz est stable et fidèle; il permet la mesure de capacités à $\pm$ 1 x 10^{-3} pF et sa fréquence est indépendante de la charge du circuit oscillant tant que le conductance de cette charge reste inférieure à 20 micro Siemens .

Remarque

Nous pouvons également effectuer des mesures à 0,1 MHz avec un second oscillateur.

A cet effet, nous avons réalisé pour cette fréquence un oscillateur de même type que le précédent , monté dans un boitier identique (schéma fig.32). Le remplacement de l'un par l'autre s'effectue rapidement, l'oscillateur qui n'est pas en service demeurant dans l'enceinte thermostatée.

Les bobines du circuit oscillant, de self plus importante, n'ont pu être réalisées en spires jointives ; elles sont faites en nid d'abeilles .

La tension à 0,1 MHz prélevée sur l'oscillateur est appliquée à l'étage séparateur de l'amplificateur, puis la fréquence est multipliée par dix avant d'être transmise à l'oscilloscope. L'oscillogramme obtenu est semblable à celui du montage à 1MHz .

Bien que la fréquence fondamentale soit inférieure, et la capacité du circuit oscillant à peu près de valeur double de celle de l'oscillateur à 1 MHz, la multiplication de la fréquence permet d'obtenir sensiblement la même précision dans la mesure des capacités, soit 10^{-3} pF.

3 - Les cellules de mesure.

Nous avons utilisé deux cellules Γ_1 et Γ_2 de conceptions différentes, chacune d'elles ayant un domaine d'emploi défini.

Cellule Γ_1 (fig.34)

C'est un condensateur cylindrique, à électrode centrale mobile par translation (30) analogue au condensateur étalon.

Elle sert à la détermination précise des permittivités statiques des divers solvants, à différentes températures, entre 6° et 50° C.

Les pièces isolantes en contact avec les liquides sont en quartz, matériau indéformable et inerte aux solvants . Les parties métalliques sont en invar, qui a sensiblement le même coefficient de dilatation que le quartz . La cellule peut ainsi subir des variations importantes de température sans que se

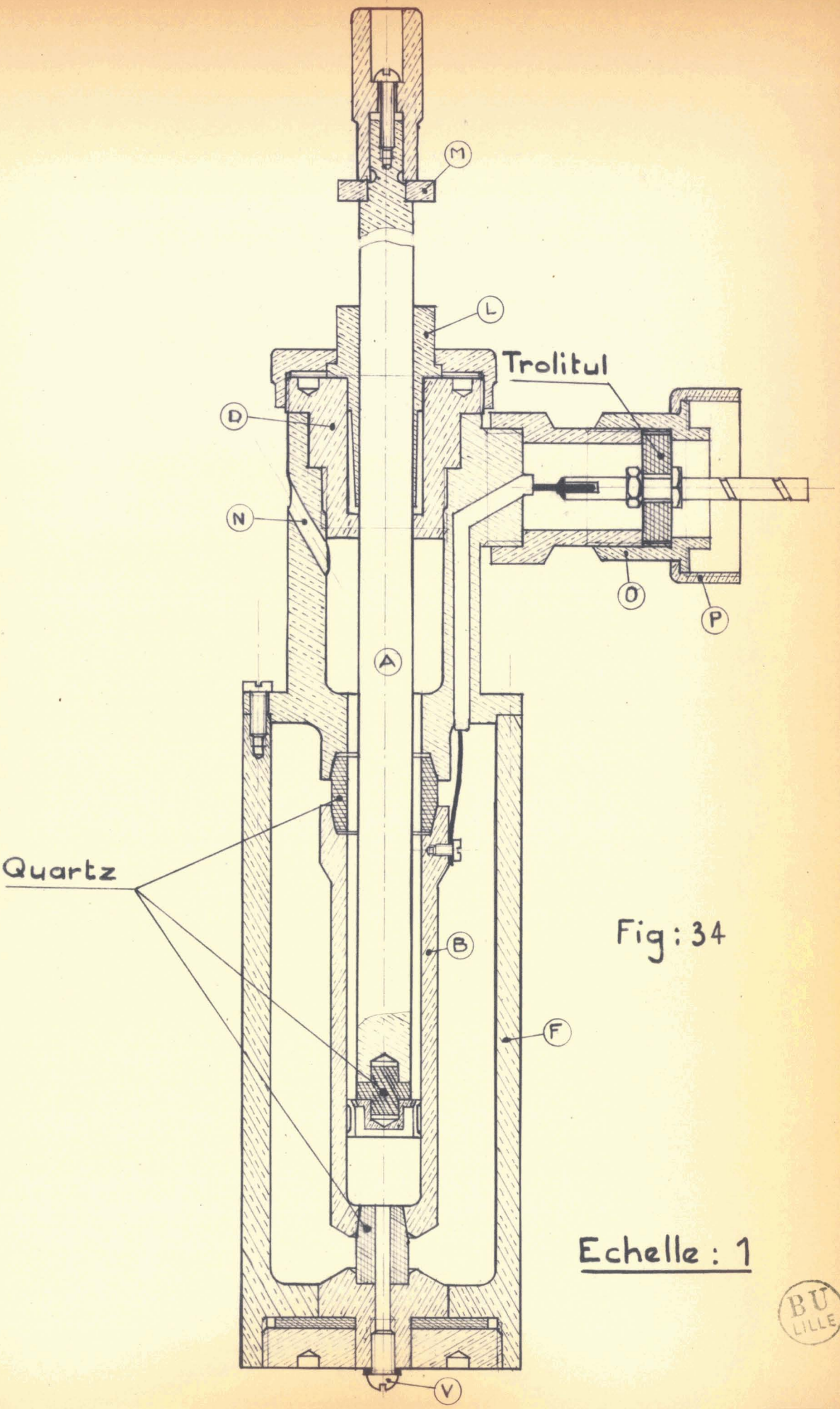


Fig : 34

Echelle : 1

BU LILLE

produisent des tensions mécaniques entre métal et quartz susceptibles de briser ce dernier.

Les pièces en quartz (mises aux cotés par meulage) qui isolent l'électrode fixe sont soudées aux parties métalliques par l'araldite ,

Cette opération s'effectue à 120° dans une étuve où les pièces demeurent plusieurs heures, jusqu'à polymérisation et durcissement de l'araldite.

Avant sa polymérisation, l'araldite devient très fluide et s'insinue dans les moindres interstices : les joints sont alors parfaitement étanches.

Le centrage de l'électrode A est réalisé à la partie inférieure de la tête D et par la bague L. Celle-ci se prolonge en un cylindre aminci et fendu afin de lui donner de l'élasticité et d'assurer un contact franc avec l'électrode mobile .

La forme du piston est étudiée pour qu'il soit constamment en contact avec l'électrode fixe. Quatre trous percés dans sa partie supérieure permettent le passage facile du liquide au cours des mouvements.

Les déplacements de l'électrode mobile s'effectuent entre des positions définies et sont reproductibles avec précision grâce à des cales en invar , affectant la forme de demi-cylindres creux , de différentes hauteurs .

Elles se placent contre l'électrode centrale,entre la partie supérieure de la bague fixe L et la butée M de A.

Un jeu de quatre cales permet de déplacer l'électrode mobile de 30, 40 ou 50 mm.

Lorsque l'air est le diélectrique, la capacité maximum utile est 8pF.

Une chemise à circulation d'eau peut-être disposée autour du corps F pour porter la cellule à différentes températures.

Le volume de liquide nécessité par une mesure est 17 cm^3 ; le remplissage de la cellule s'effectue à la seringue par le canal N. La vidange se fait par la partie inférieure il suffit d'enlever la vis V.

Lorsque les solvants sont volatils (hexane - benzène ...) on sèche la cellule par un courant d'air,insufflé en N ou V.

Si le liquide est visqueux (paraffine...) il est préférable de séparer la tête et l'électrode mobile du reste de l'appareil pour nettoyage dans des

solvants appropriés . Le démontage et le remontage sont rapides et simples.

La température du diélectrique étudié est mesurée à l'aide d'un couple thermo-électrique en opposition avec un couple identique immergé dans de l'eau dont on peut faire varier la température et la mesurer à mieux de 1/20 de degré.

Le couple de mesure est introduit au sein du diélectrique liquide par le canal N. La température est uniformisée par brassage en déplaçant le piston.

La méthode de zéro utilisée permet de connaître la température du liquide à mieux de 1/20 de degré . La mesure de permittivité s'effectue lorsque la température est bien stabilisée.

Cette cellule Γ_1 permet de faire des mesures absolues mais qui nécessitent un temps de l'ordre de 30 à 45 minutes pour que l'équilibre thermique s'établisse au sein du liquide.
Ceci n'est pas gênant pour les liquides purs qui gardent la même composition , mais dans le cas d'une solution l'évaporation sélective modifie la concentration pendant que s'établit l'équilibre thermique, et on ne peut obtenir la valeur de la permittivité de la solution initiale .

Cet effet est très sensible, avec un corps volatil tel que l'hexane , à température élevée (50°)

La cellule Γ_1 s'adapte sur les sorties latérales du condensateur étalon auquel elle est reliée rigidement par l'intermédiaire du manchon O et de l'écrou P.

Cellule Γ_2 (fig.35)

Pour éviter l'évaporation des solutions et l'effet qui en résulte pour ε', nous avons réalisé un autre condensateur cylindrique à remplissage direct , rapide, et dans lequel le liquide atteint en quelques minutes la température choisie.

L'électrode centrale est fixe.

La valeur de la permittivité du diélectrique se déduit de la variation ΔC de capacité de la cellule vide et remplie mesurée avec le condensateur étalon : $\varepsilon' = \varepsilon \text{ air} + \frac{\Delta C}{\gamma}$; γ est la capacité active de la cellule.

Cette valeur n'est correcte que si la répartition des lignes de force électriques à l'intérieur de la cellule est la même dans les deux mesures.

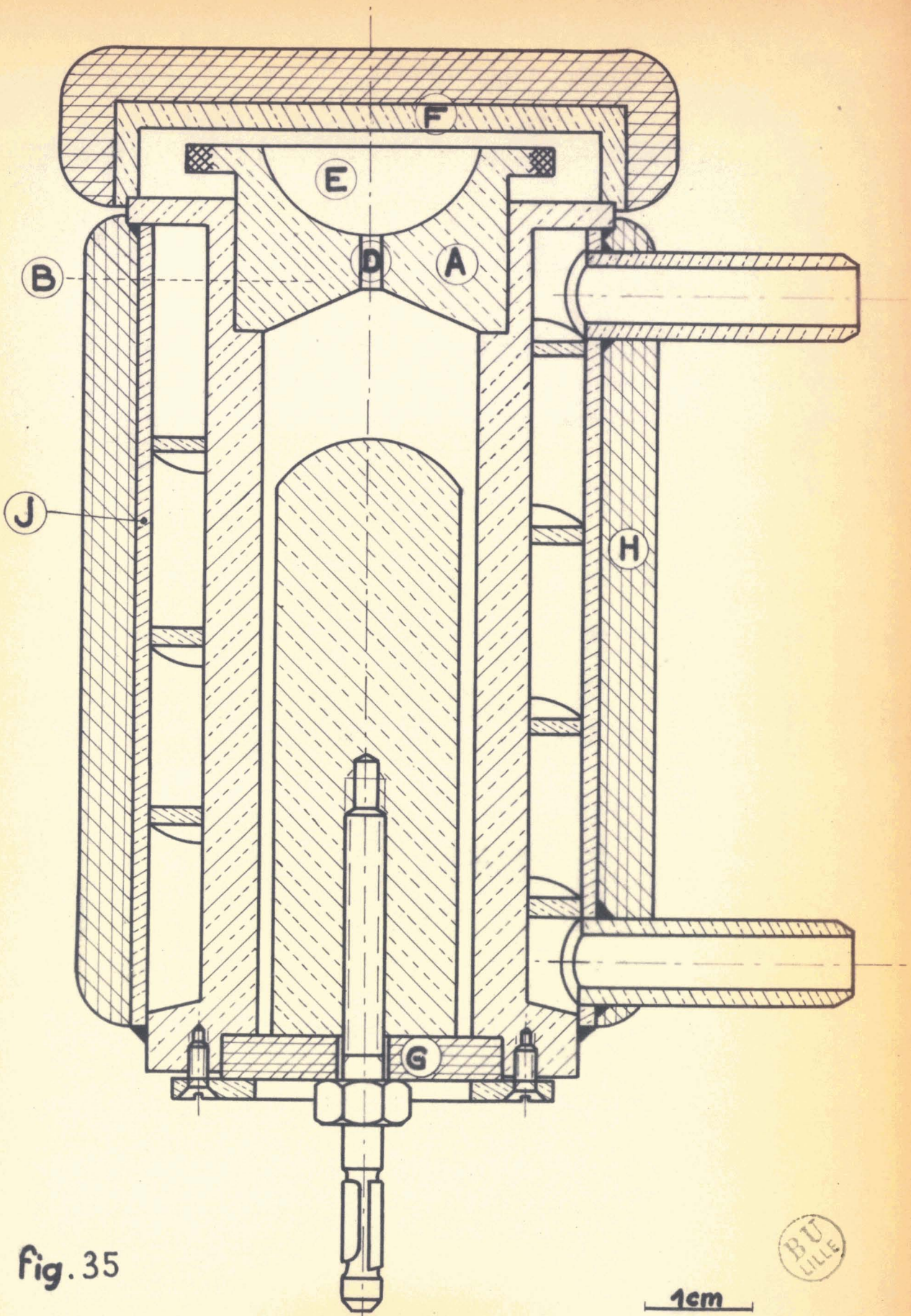


fig. 35

BU LILLE

Pour qu'il en soit ainsi la cellule est fermée par le chapeau métallique A et entièrement remplie de liquide.

La partie inférieure comporte un disque isolant G réalisé en téflon parce que ce matériau est inerte aux produits utilisés et de permittivité $\varepsilon' = 2$ voisine de celle des corps étudiés.
La modification des lignes de force électriques à la base du condensateur, dans la région du téflon, est alors très faible quand on passe du solvant aux solutions. La petite variation de capacité qui en résulte est négligeable vis à vis de la variation de capacité du reste de la cellule.

Une jaquette cylindrique J entoure le condensateur; elle est fixée par soudure sur le corps de ce dernier. Entre la jaquette et le corps on fait passer un courant d'eau à la température choisie pour la mesure.

Pour éviter les gradients de température une rampe hélicoidale oblige l'eau à tourner autour du corps de la cellule.

La jaquette et le couvercle sont revêtus d'un isolant thermique .

La cellule s'adapte sur un support approprié, connecté au condensateur étalon par une de ses sorties latérales.

Le volume de liquide nécessaire pour une mesure est 10 cm^3 .

La cellule Γ_2 est étalonnée avec du benzène et de l'hexane dont les permittivités ont été déterminées préalablement à l'aide de la cellule Γ_1

La capacité utile γ est, à 25°, de 16,338 pF $\pm$ 0,002 pF.

Mode opératoire

La solution est préparée dans un flacon à bouchage émeri, puis portée à la température choisie pour la mesure en plaçant le flacon (1/4 heure environ) dans la cuve contenant l'eau qui va circuler dans la jaquette de Γ_2 .

Pendant ce temps l'électrode centrale de la cellule est mise à la température de l'électrode externe. A cet effet les deux électrodes sont réunies par un manchon métallique cylindrique, creux, que l'on glisse entre elles. L'alimentation HT de l'oscillateur est coupée pendant cette mise en température.

Le manchon retiré, on verse la solution jusqu'au niveau B environ. En remplaçant le chapeau A, l'air et le liquide en excédent sont refoulés et sortent par le canal D.

Le trop plein de solution est retenu dans la coupelle E.
Cet excédent garantit que le condensateur est entièrement rempli.

Un couvercle F recouvre le chapeau, il protège toute la partie supérieure de la cellule contre les variations thermiques et ralentit

l'évaporation du liquide de la coupelle.

Dans ces conditions, la légère variation de température de la solution qui se produit pendant le remplissage de la cellule (temps de l'ordre de 2s) lorsqu'on opère loin de la température ambiante est rapidement annulée.

L'équilibre de température , au sein de la cellule, demande moins de 5 minutes et se traduit par l'immobilité de l'oscillogramme dès que la variation de capacité de la cellule a été compensée avec le condensateur étalon.

4 - L'amplificateur (fig.36)

L'étage d'entrée (1), à charge cathodique, joue le rôle de séparateur. Au point de vue du découplage entre circuits, les effets convergents des tubes pentodes HF, de l'étage séparateur, du très faible couplage entre la boucle de prélèvement d'énergie HF et le circuit oscillant, évitent toute réaction des circuits accordés de l'amplificateur sur celui de l'oscillateur : la fréquence de ce dernier ne risque pas d'être perturbée par les circuits résonnants de l'amplificateur.

Le signal de sortie de l'étage (1) peut être appliqué directement à l'entrée de l'étage amplificateur HF (3).

C'est le cas à 1 MHz (position "a" des contacteurs) ou à 0,1 MHz (position c) lorsqu'on veut amplifier cette fréquence sans la modifier. En position b le signal issu de (1) est transmis à la grille de contrôle du tube de l'étage multiplicateur (2) . Le tube est polarisé de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans les parties courbes des caractéristiques, le courant anodique comporte alors de nombreux harmoniques du signal à 0,1 MHz.

Le circuit "bouchon" d'anode, accordé sur 1 MHz, sélectionne le IOème harmonique .

La tension à 1 MHz prélevée par couplage inductif est ensuite appliquée à l'entrée de l'étage amplificateur HF (3) .

Cette multiplication de fréquence permet de conserver dans les mesures à 0,1 MHz, la même sensibilité et la même précision que dans les mesures à 1 MHz .

L'étage amplificateur HF (3) , classique, utilise un tube à grande pente et un circuit bouchon comme charge d'anode.

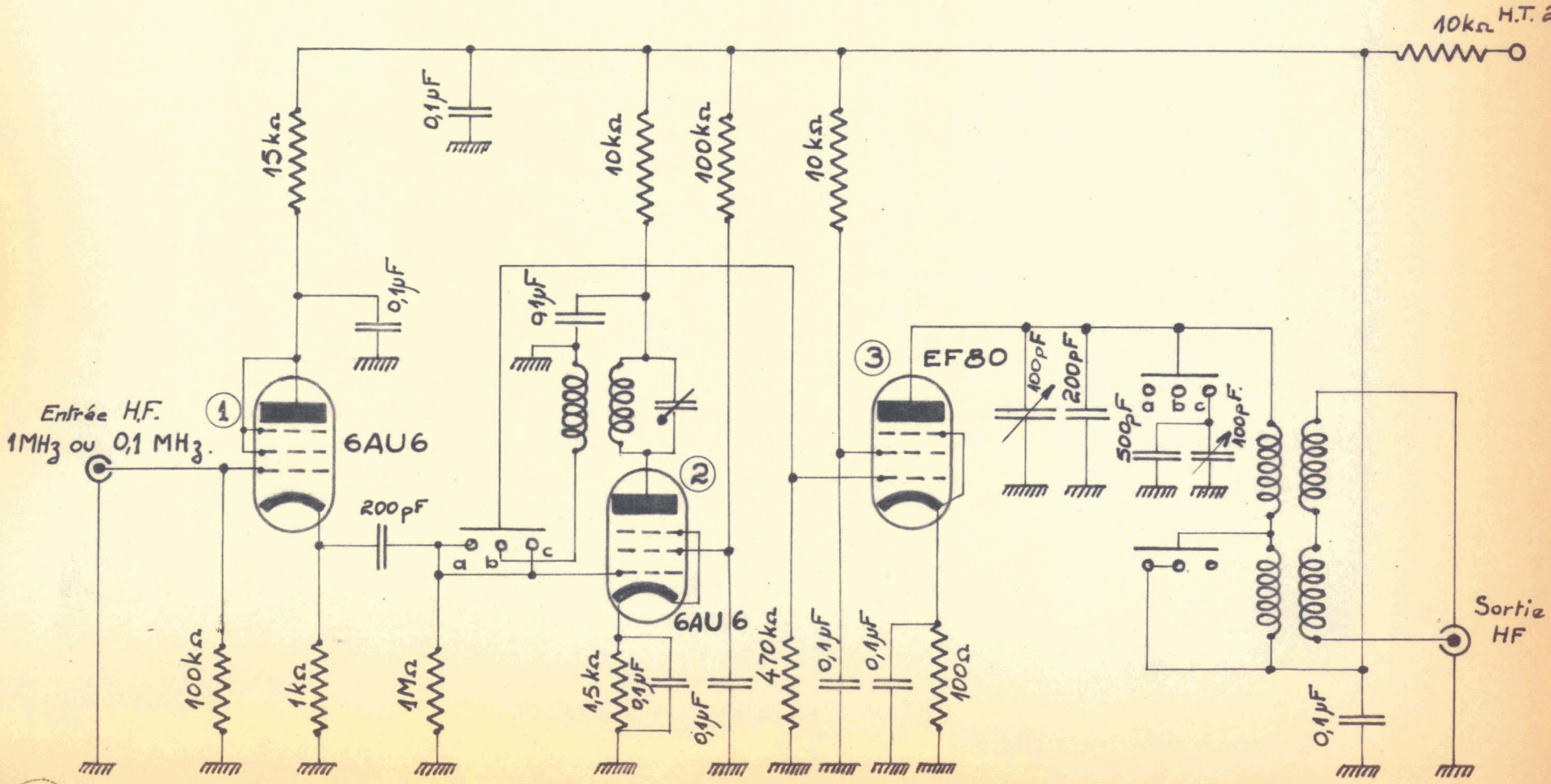


Fig:36

BU LILLE

En modifiant à la fois la self et la capacité, ce circuit peut être accordé sur 0,1 MHz (c) ou 1 MHz (a et b) .

La tension appliquée à l'oscilloscope est prélevée par couplage inductif.

Les circuits résonnants sont réalisés en fil divisé , dans des pots fermés, en ferroxcube.

5 - Le démodulateur (fig.37)

Dans une première version de l'appareil de mesure à 1 MHz,réalisée il y a une dizaine d'années, nous avions utilisé une méthode de doubles battements : premier battement à 1 kHz $\pm$ ε entre l'oscillateur "Fromy" et un oscillateur à quartz , suivi d'un second battement avec un diapason entretenu à 1 kHz.

Cette méthode,très sensible,permettait d'obtenir l'équilibre à mieux de 1 Hz,mais ne possédait pas la grande stabilité que nous recherchions.

On observait,en effet,une dérive de fréquence correspondant à un échauffement interne du cristal,dû sans doute à ses vibrations mécaniques, et parfois une variation importante et soudaine,sous l'effet de vibrations extérieures qui devaient provoquer un léger déplacement du cristal entre ses armatures (nous l'avons vérifié en isolant mécaniquement le quartz et en le soumettant à de faibles chocs).

Un autre quartz,avec thermostat à 50°, fournissait une fréquence variant en dents de scie au rythme du chauffage .

L'étude de la stabilité des quartz était menée en comparant leur fréquence à celle de l'émetteur de Droïtwich modulé en amplitude .

Comme nous n'avons pas trouvé,à l'époque,un quartz satisfaisant, nous avons abandonné le montage à double battements et avons songé à utiliser comme fréquence de référence la porteuse, très stable, de Droïtwich.

Dans ce but, nous avons réalisé le démodulateur décrit ci-après .

a) L'étage d'entrée (1) est un amplificateur de tension HF à grand gain. Le signal,à 200 kHz,reçu dans le cadre induit une tension dans un circuit accordé de très bonne qualité (bobinage en fil divisé dans un pot fermé en ferroxcube , coefficient de qualité Q = 300).

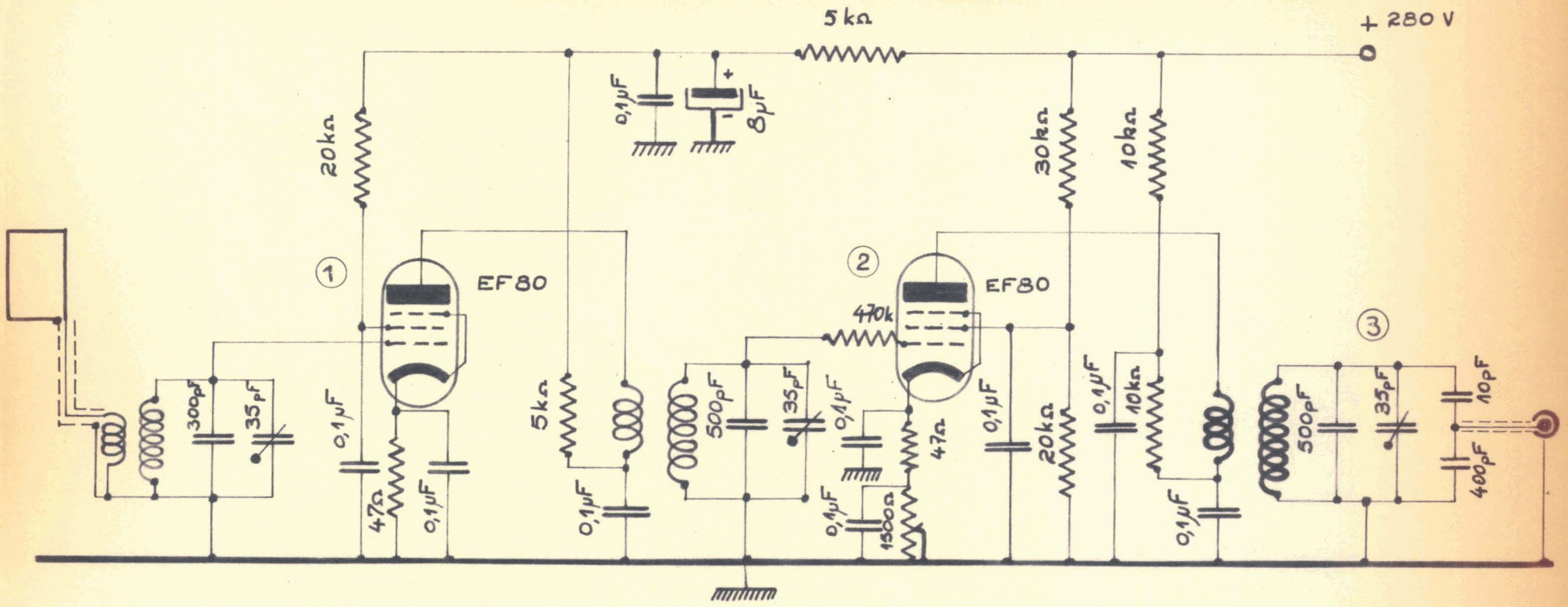


Fig : 37

BU LILLE

La différence de potentiel aux bornes du condensateur est amplifiée par un tube EF 80, pentode HF, dont les potentiels de grille écran et de grille de contrôle sont ajustés pour qu'il fonctionne dans une région de grande pente.

Ce montage amplificateur est du type à secondaire accordé.

b) l'étage suivant (2) est le démodulateur proprement dit .
La tension HF modulée qui apparaît aux bornes du condensateur du circuit secondaire est écrêtée par blocage du courant anodique au cours de l'alternance négative du signal, par débit grille au cours de l'alternance positive.

La grille écran est portée à moins de 100 V afin d'avoir une faible valeur de la tension de blocage du courant anodique.

Lorsque la grille de contrôle débite, la résistance de 470 kΩ en série dans le circuit maintient le potentiel de l'électrode au voisinage de zéro alors que la tension aux bornes du circuit résonnant continue de croître . On obtient un écrêtage net.
La valeur élevée de la résistance réduit beaucoup le débit de la grille évitant ainsi un amortissement exagéré du circuit résonnant.

Nous avons conservé un rhéostat dans le circuit de cathode pour avoir la possibilité de régler le fonctionnement au point optimum .
Le contrôle est fourni par l'oscillogramme de Droïtwich démodulé.

c) Le circuit résonnant (3), à grand coefficient de qualité, accordé sur 200 kHz, excité par les impulsions à 200 kHz du courant anodique du tube précédent, rétablit un signal sinusoïdal de même fréquence, d'amplitude constante.

La tension transmise par câble à l'une des voies amplificatrices de l'oscilloscope est prélevée sur un diviseur capacitif C_1 C_2 .

La grande valeur de C_2 permet de disposer du signal de sortie sous faible impédance ; les modifications d'impédances de câble ou des éléments qui lui sont rattachés ont alors un effet négligeable sur l'accord du circuit résonnant et le signal de sortie n'est guère modifié .

Dans ce montage à gain élevé, des précautions particulières ont été prises pour éviter les réactions susceptibles de le faire osciller sur 200 kHz.

Les circuits résonnants sont placés dans des blindages épais, les découplages sont soignés.

Les éléments du montage sont disposés de telle sorte que les parties de circuits hors des blindages, parcourues par des courants HF, aient le minimum de longueur et ne puissent réagir électriquement les unes sur les autres.

Le cadre est éloigné de l'oscilloscope afin que l'harmonique 2 de la base de temps réglée à 100 kHz ne puisse y induire une tension de fréquence 200 kHz .

APPAREIL DE MESURE POUR LES FREQUENCES DE 0,3 A 3 GHz

1 - Résonateur de mesure (fig. 38 - 39)

La ligne coaxiale qui constitue ce résonateur est fractionnée en trois tronçons B, C, D, pour des commodités de montage et pour répondre à certaines exigences thermiques.

Electrode externe

La partie B reçoit le porte sonde, le porte détecteur et la plaque qui rend solidaires le résonateur de mesure et le résonateur de contrôle. Elle est usinée dans un jet de laiton, cylindré à l'intérieur et de section extérieure carrée sur une partie de sa longueur, pour recevoir les éléments ci-dessus.

La partie C est un tube cylindrique à paroi peu épaisse (1mm) afin de réduire les échanges thermiques entre le tronçon rempli de diélectrique, qui peut être porté à des températures très différentes de l'ambiante, et la partie inférieure de la ligne résonnante.

L'union des parties B et C s'effectue par l'écrou E et la bague F soudée sur le tube.

Une autre bague G également soudée et filetée extérieurement assure la liaison avec le tronçon D de la ligne.

Le manchon cylindrique extérieur H de D reçoit à son extrémité supérieure le dispositif portant la butée micrométrique. Son diamètre extérieur est conditionné par celui des manchons standardisés qui servent à la mise à température des diverses cellules de mesure.

Le manchon intérieur I centre la bague de téflon J, qui forme la base de la "cellule" recevant le liquide étudié , et l'appuie fortement sur l'extrémité de C de manière à assurer une étanchéité parfaite.
Son diamètre intérieur est déterminé par rapport au diamètre de l'électrode interne pour que la cellule vide ait la même impédance caractéristique que celle du reste de la ligne $\simeq 50\ \Omega$

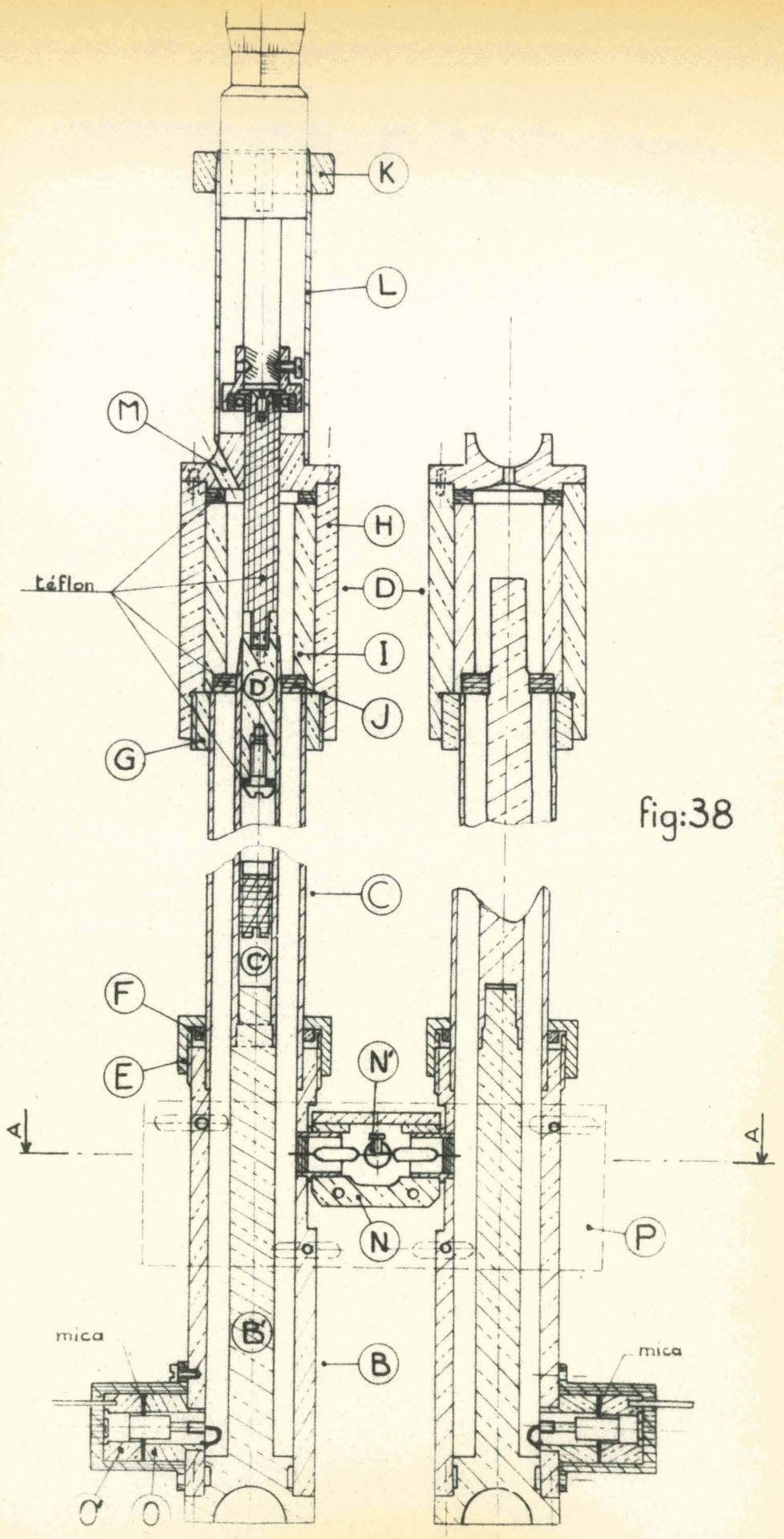


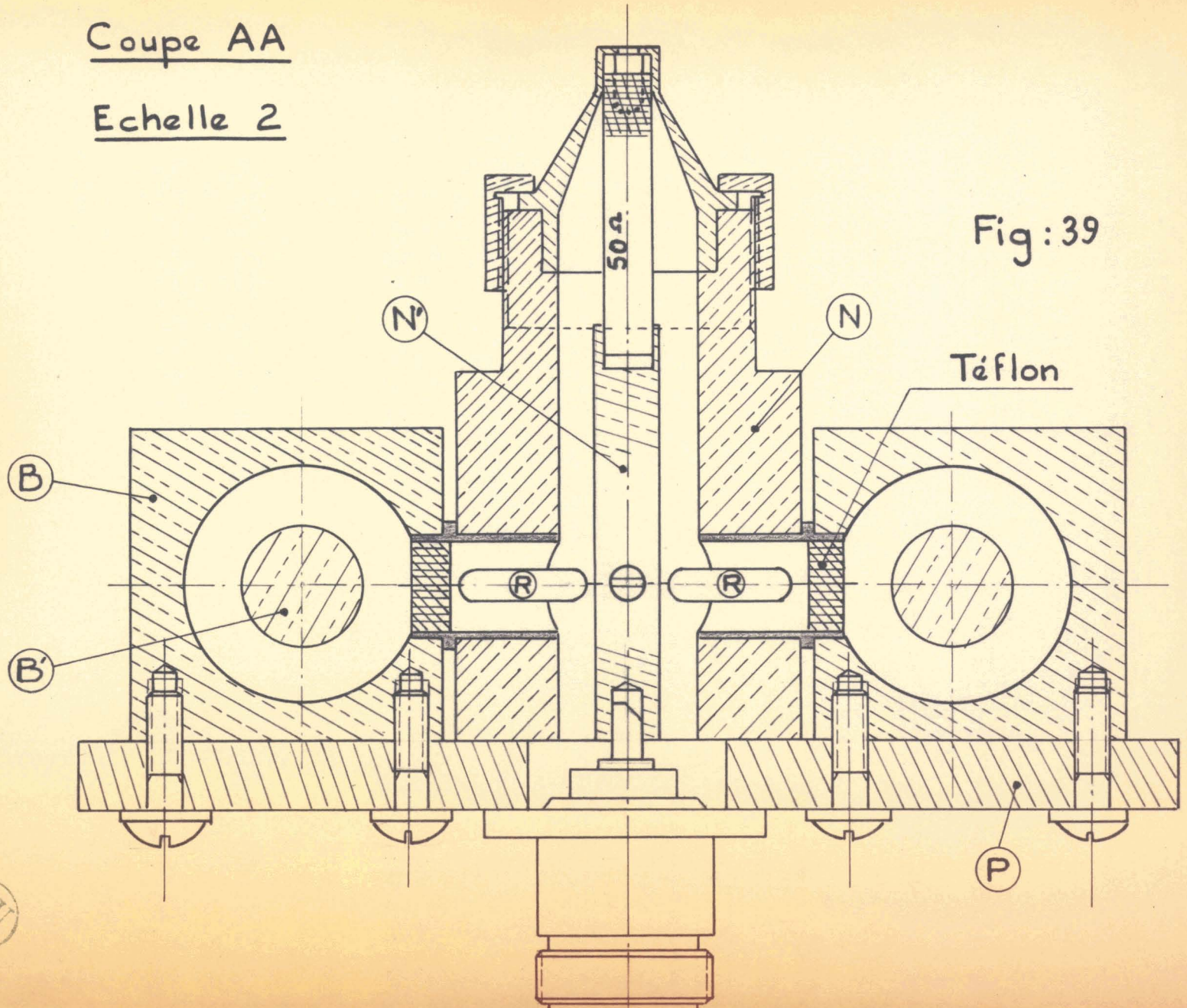
fig:38

BU LILLE

Coupe AA

Echelle 2

Fig : 39



BU LILLE

Une bague de téflon, comprimée par l'embase du porte-butée micrométrique, maintient la pression du manchon I sur la bague inférieure J et assure l'étanchéité à la partie supérieure du résonateur.

Electrode interne

La première partie B' est un cylindre plein.

La deuxième partie C' cylindrique, tubulaire, s'adapte sur B' par friction assurant un bon contact électrique .

L'extrémité supérieure amincie et fendue forme des "lèvres" possédant assez d'élasticité pour maintenir un contact franc avec la tige coulissante D'.

La bague de téflon J est sertie sur le tube à la partie inférieure des "lèvres".

L'électrode interne métallique D' (laiton), qui en coulissant dans le tube C' permet de modifier la hauteur h du tronçon rempli de liquide, est reliée à la butée micrométrique par une tige en téflon de même diamètre.

Un isolant électrique (lucoflex), initialement utilisé, à mal résisté aux solvants, en particulier au dioxane à 50°C.
La partie inférieure de D' porte une bague d'étanchéité en téflon s'opposant à la descente du liquide qui aurait pu s'infiltrer par les fentes des "lèvres ".

Le déplacement de l'électrode mobile est assuré par la vis de la butée micrométrique. La liaison est faite par l'intermédiaire d'un roulement à billes . La course possible est de 25 mm.

L'action conjuguée du roulement à billes et de la pression exercée par les "lèvres" sur la tige D', font que le mouvement de rotation de la vis n'est pas suivi par l'électrode centrale mobile qui se déplace alors par translation. On évite ainsi la formation sur cette électrode d'un sillon spiralé générateur d'instabilité, que nous avons signalé au chapitre II.

La butée micrométrique peut coulisser dans le tube L pour réaliser le règlage initial de la position de l'extrémité supérieure de D' .
Elle est alors bloquée par l'écrou conique K.

Le remplissage de la "cellule" s'effectue à la seringue par le canal M. On opère de même pour la vidange en prolongeant la seringue par un tube souple en téflon qui pénètre jusqu'au fond de la "cellule".

La sonde

L'énergie H.F. est amenée par câble à un élément de ligne NN' fermé sur une résistance à couche, de 50 Ω.

Deux dérivations formées par des résistances miniatures R, de valeur nominale 47 Ω, transmettent aux deux résonateurs l'énergie nécessaire à leur fonctionnement.

La sonde d'excitation des résonateurs est constituée par le fil métallique terminal des résistances R . Il est maintenu en position fixe et centré par une bague en téflon.

L'élément de ligne NN' est solidaire de la plaque P (par vis).

Le porte détecteur

Le porte détecteur est un ensemble qui se fixe, par vis, sur un des flancs du tronçon B, près du court-circuit terminal, zone de grande densité de courant.

Une extrémité de la boucle de prélèvement d'énergie à détecter est soudée sur le cylindre O qui s'emboite dans la paroi extérieure de la ligne . L'autre extrémité se termine par un petit manchon cylindrique qui coiffe une extrémité du détecteur 1 N 21.

Le cylindre O peut être orienté par rotation pour mettre le plan de la boucle perpendiculaire aux lignes de force magnétiques.

L'autre extrémité du détecteur est logée dans un cylindre O' .

Les composantes HF du courant détecté sont dérivées vers la masse, à la sortie du détecteur, par la capacité formée par un disque mince de mica séparant les deux armatures O et O'.

La tension détectée est appliquée à un millivoltmètre continu.

Un boitier isolant, en lucoflex, contient l'ensemble et le fixe sur la paroi extérieure de la ligne .

2 - Le résonateur de contrôle

Ce résonateur est identique au précédent sauf en ce qui concerne

l'électrode centrale du tronçon D. Cette électrode est ici de hauteur fixe.

Les éléments d'excitation et de détection sont les mêmes que ceux du résonateur de mesure.

Bien que les indications des millivoltmètres mesurant les tensions détectées n'aient pas à être identiques pour les deux appareils, puisque le résonateur de hauteur fixe ne sert, au cours d'une mesure, qu'à contrôler la constance de l'énergie d'excitation, on peut effectuer un règlage initial tel que les deux appareils fournissent la même réponse.

On règle d'abord la position des boucles de détection afin d'avoir la tension détectée maximum pour chacun des résonateurs et on agit ensuite sur la profondeur de l'une des sondes. Il suffit de déplacer latéralement l'un des résonateurs par rapport à la pièce NN' , la sonde restant solidaire de N' . Les ouvertures ovalisées de la plaque P autorisent le déplacement.

Lorsque le règlage est réalisé, on immobilise le résonateur sur la plaque P. L'ensemble est alors rigide et indéformable.

Cet appareil est une première version susceptible d'être améliorée. En particulier, la commande de l'électrode mobile du résonateur de mesure par la partie inférieure de la ligne présenterait des avantages :

- l'électrode mobile s'engageant de bas en haut dans les lèvres de contact ne risquerait plus de les froisser comme cela peut se produire dans le modèle décrit.

- la partie supérieure de la ligne, dégagée de la tête micrométrique, permettrait un remplissage aisé de la cellule avec des produits divers (liquides sirupeux ou corps pulvérulents) et le nettoyage serait également facilité.

ANNEXE II

MONTAGE OSCILLATEUR DE FROMY

Le montage de Fromy, schématisé figure 40, peut être considéré comme un amplificateur dans lequel un couplage convenable entre la sortie et l'entrée provoque l'auto-oscillation du système .

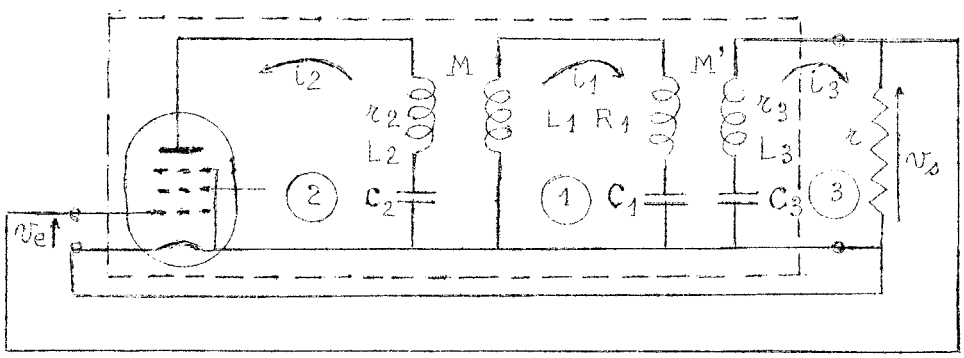


fig.40

Avec a expression complexe du gain de l'étage non bouclé et β coefficient de réaction (fraction de tension de sortie ramenée à l'entrée) , la condition d'oscillation est $a\beta = 1$

Nous admettons, en première approximation, un régime linéaire et un courant grille négligeable .

L'amplificateur débite sur l'impédance d'entrée de l'étage, constituée par la résistance de polarisation de grille shuntée par la capacité d'entrée du tube. L'équivalent série de ces éléments en parallèle est représenté sur le schéma par une résistance r et une capacité que nous incluons dans C_3 . L'amplificateur fonctionnant à fréquence constante, ces éléments ont une valeur fixe.

Nous supposons les couplages uniquement magnétiques .

- Toute la tension de sortie étant ramenée à l'entrée : $\beta = 1$

- Le gain $a = v_s/v_e$ avec $v_s = r.i_3$

$i_3 = j\, M'\omega i_1 / z_3$ $\qquad z_3 = (R_3 + j\, X_3) = (r_3 + r) + j\,(\omega L_3 - 1/\omega C_3)$

i_1 est donné par le système d'équations des circuits couplés d'indices 1 et 2

$$z_1' i_1 + z\, i_2 = 0$$
$$z\, i_1 + z_2\, i_2 = k\, v_e$$

z_1' est l'impédance du circuit 1 modifiée par son couplage au circuit 3.
Ce couplage ramène en série dans 1 une résistance $(M'\omega/Z_3)^2 \cdot R_3$

et une réactance $-(M'\omega/Z_3)^2 \cdot X_3$

$$z_1' = R_1' + jX_1' = \left[R_1 + (M'\omega/z_3)^2 \cdot R_3\right] + j\left[X_1 - (M'\omega/Z_3)^2 \cdot X_3\right]$$

$$z_2 = R_2 + j\,X_2 = (r_2 + \rho) + j\,X_2$$

$$z = jM\omega$$

on en déduit $$i_1 = \frac{k z v_e}{z_1' z_2 - z^2} = \frac{-jkM\omega\, v_e}{(R_1' + jX_1')(R_2 + jX_2) + M^2\omega^2}$$

et finalement $$a = \frac{r k M M' \omega^2}{(R_3 + jX_3)\left[(R_1' + jX_1')(R_2 + jX_2) + M^2\omega^2\right]}$$

La condition a $\beta = 1$ s'écrit :

$$(R_3 + jX_3)\left[(R_1' + jX_1')(R_2 + jX_2) + M^2\omega^2\right] = k r MM'\omega^2$$

ou $$R_3(R_2R_1' - X_2X_1' + M^2\omega^2) - X_3(R_2X_1' + X_2R_1')$$
$$+ j\left[X_3(R_2R_1' - X_2X_1' + M^2\omega^2) + R_3(R_2X_1' + X_2R_1')\right] = k r MM'\omega^2$$

La fréquence de l'oscillation entretenue est fournie par l'équation des termes imaginaires qui devient, en remplaçant R_1' et X_1' par leurs valeurs :

$$X_3\left[R_2\left(R_1+\frac{M'^2\omega^2}{Z_3^2}R_3\right)-X_2\left(X_1-\frac{M'^2\omega^2}{Z_3^2}X_3\right)+M^2\omega^2\right]$$
$$+R_3\left[R_2\left(X_1-\frac{M'^2\omega^2}{Z_3^2}X_3\right)+X_2\left(R_1+\frac{M'^2\omega^2}{Z_3^2}R_3\right)\right]=0$$

Une solution de cette équation est $X_1 = X_2 = X_3 = 0$

La pulsation entretenue s'écrit alors, en fonction des éléments du circuit 1 :

$$\omega = 1/\sqrt{L_1 C_1}$$

Ainsi, dans ce montage oscillateur, si le régime est linéaire, le courant grille nul, les couplages uniquement magnétiques et si on réalise les conditions $L_1 C_1 = L_2 C_2 = L_3 C_3$, la pulsation $\omega = 1/\sqrt{L_1 C_1}$ est indépendante de la résistance du circuit résonnant (1) .

Pratiquement on peut se rapprocher suffisamment de toutes les conditions ci-dessus pour obtenir une fréquence d'oscillation largement indépendante des variations de résistance du circuit résonnant (1) .

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

1 - P.DEBYE, Polar Molécules 1945 , Dover Publications, New York.

2 - H.FROHLICH. Théory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford, 1949.

3 - C.J.F. BOTTCHER. Théory of Electric Polarisation, Elsevier, Amsterdam, 1952

4 - C.P. SMYTH. Dielectric Behavior and Structure, Mc Graw-Hill Book Co, New York, 1955

5 - L. ONSAGER. J. Amer. Chem. Soc., 58 , 1936, 1486.

6 - J.G. KIRKWOOD. J. Chem. Phys., 7 , 1939 , 911.

7 - M.MANDEL. Bull. Soc. Chim. France, Juillet-Août 1955, 1018 .

8 - R.H. COLE et K.S. COLE. J. Chem. Phys. USA, 9, 1941, 341 .

9 - R.H.COLE. J. Chem. Phys. USA, 23 , 1955, 493.

10 - P.C. BROT. Thèse , 1957, Paris.

11 - M.MORIAMEZ.Thèse, 1959, Lille.

12 - E. FROMY . Mesures en Radiotechnique, Dunod, 1953.

13 - B.F. DECAUX. Techniques de l'Ingénieur, Tableaux numériques.

14 - M.MORIAMEZ et A.LEBRUN. Colloque Ampère Pise 1960, fasc. spécial, 40.

15 - P.DEBYE et H.SACK. Tables annuelles de constantes et données numériques, Paris, 1937 et 1939, Hermann.

16 - G.C. PIMENTEL et A.L.Mc CLELLAN. The Hydrogen Bond, Freeman, San Francisco, 1960.

17 - P.C. BROT. J.Chim. Phys. 1959, 1036.

18 - J.LASCOMBE. Thèse, 1960, Bordeaux .

19 - P.PINEAU. Thèse, 1961, Bordeaux.

20 - ECKERT. Ber. Dtsch. Phys. Ges., 15 , 1913, 307.

21 - ERRERA. J. Phys. Radium, 5 , 1924, 304 .

22 - P.GIRARD et P.ABADIE. Bull. Soc. Chim. France, 12 , 1945, 207.

23 - A.LEBRUN. Thèse, 1953, Lille.

24 - F.X. HASSION et R.H. COLE. J. Chem. Phys. USA, 23 , 1955, 1756 .

25 - R.WEMELLE. Thèse, 1959, Lille.

26 - Mme M.MORIAMEZ. Thèse, 1960, Lille .

27 - P.GIRARD et P.ABADIE. C.R. Acad. Sci., 1943, 836.

28 - J.HÄFELIN. Arch. Sc. Phys. et Nat., 26 , 1946 , 19.

29 - E.FISCHER. Zeit. fur Naturforschung Dtsch., 4A , 1949 , 707 .

30 - Mme MOURADOFF - FOUQUET. Ann. Phys., 4 , 1949, 310 .

31 - F.BEDEAU. Onde Electrique, 4 , 613 .

32 - E.CONSTANT. Thèse, Lille, à paraître nov. 1962.

33 - W.M. LATIMER et W.H.RODEBUSH . J.Amer.Chem. Soc., 42, 1920 , 1419.

34 - GLASSTONE et EYRING . Theory of Rate Process. Mc. Grauw Hill. 1941.

TABLE DES MATIERES

pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE PREMIER .- Rappel théorique concernant la polarisation des diélectriques 4

Polarisation statique 6

Polarisation dynamique 11

Polarisation d'un corps polaire dissous dans un solvant non polaire 13

Permittivité complexe 15

CHAPITRE II .- Principe des méthodes de mesure 19

Mesure de la permittivité statique à 1 MHz 19

Mesure de la permittivité complexe dans la bande 300 - 3000 MHz 23

Mesure de la permittivité complexe de 1 à 100 GHz 32

CHAPITRE III .- Résultats expérimentaux. Analyse et interprétation ... 34

Etude de la polarisation statique à 1 MHz 36

Interprétation :

Solutions d'hexanol dans l'hexane à 6°, 25° et 50°C 42

Solutions d'hexanol dans le benzène à 6°, 25° et 50°C ... 46

Solutions d'hexanol dans d'autres solvants à 25°C 50

Etude du spectre hertzien 53

Interprétation :

Spectres des solutions d'hexanol dans l'hexane 61

Spectres des solutions d'hexanol dans le benzène 67

CONCLUSIONS 73

pages

ANNEXE I .- Etude technologique des appareils..... 76

Appareil de mesure à 1 MHz..... 76

Appareil de mesure pour les fréquences de 0,3 à 3 GHz..... 94

ANNEXE II .- Montage oscillateur de Fromy..... 98

BIBLIOGRAPHIE 101

BIBLIOTHÈQUE LILLE UNIVERSITAIRE

S E C O N D E T H E S E

Propositions données par la Faculté

Progrès récents sur les étalons de fréquence

Vu et Approuvé

Lille, le 22 Septembre 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Lille,

M. PARREAU

Vu et permis d'imprimer ,
Lille, le 25 Septembre 1962
Le Recteur de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE