

n° Alph 160363

N° D'ORDRE  
112

55376  
1962  
3

55.376  
1962  
3

# THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Eugène CONSTANT**



**1<sup>re</sup> THÈSE :** APPLICATION DES TECHNIQUES DE MESURE DE LA PERMITTIVITÉ COMPLEXE A LA DÉTERMINATION DES ASSOCIATIONS INTERMOLECULAIRES PRÉSENTÉES PAR LES ACIDES CARBOXYLIQUES

**2<sup>e</sup> THÈSE :** PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 décembre 1962 devant la Commission d'Examen

MM. R. GABILLARD,	<i>Président</i>
J. HEUBEL,	<i>Examineur</i>
A. LEBRUN,	<i>Examineur</i>
R. ARNOULT,	<i>Invité</i>

PARIS-LILLE  
IMPRIMERIE TAFFIN-LEFORT

1962

# UNIVERSITÉ DE LILLE

## FACULTÉ DES SCIENCES

*Doyen Honoraire* : M. P. PRUVOST.

*Professeurs Honoraires* : MM. ARNOULT, BÉGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELLON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEGARRIÈRE, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, V. KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, M<sup>me</sup> 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 électricité Industrielles.

### *Professeurs :*

- |   |   |
|---|---|
| MM. BONNEMAN-BEMIA, Chimie et physico-chimie industrielles. | HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée.     |
| BONTE, Géologie appliquée.                                  | KAMPE DE FÉRIET, Mécanique des Fluides.         |
| M <sup>lle</sup> CHAMPY, Mathématiques.                     | LEBÈGUE, Botanique.                             |
| MM. CORSIN, Paléobotanique.                                 | LEBRUN, Radioélectricité et électronique.       |
| DECUYPER, Mathématiques.                                    | MARION, Chimie.                                 |
| DEFRETIN, Biologie marine.                                  | M <sup>lle</sup> MARQUET, Mathématiques.        |
| DEHEUVELS, Analyse supérieure et calcul des probabilités.   | MM. MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des fluides.    |
| DEHORS, Physique industrielle.                              | MONTREUIL, Chimie biologique.                   |
| DELATTRE, Géologie.   | PEREZ, Physique.                                |
| M <sup>lle</sup> DELWAULLE, Chimie minérale.                | POITOU, Algèbre supérieure.                     |
| MM. DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral.             | ROIG, Physique générale.                        |
| DURCHON, Zoologie.  | ROSEAU, Mécanique rationnelle et expérimentale. |
| GABILLARD, Radioélectricité et Électronique.                | SAVARD, Chimie générale.                        |
| GERMAIN, Chimie générale et chimie organique.               | TILLIEU, Physique.                              |
| GLACET, Chimie.   | TRIDOT, Chimie appliquée.                       |
| HEIM DE BALZAC, Zoologie.                                   | WATERLOT, Géologie houillère.                   |
| HEUBEL, Chimie.   | WERTHEIMER, Physique.                           |

### *Maitres de conférences :*

- |                                     |                                       |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| MM. BACCHUS, Astronomie.            | LUCQUIN, Chimie minérale.             |
| BECART, Physique.                   | LURCAT, Physique.                     |
| BOURIQUET, Botanique.               | MAUREL, Chimie.                       |
| BOUISSET, Physiologie animale.      | MENNESSIER, Géologie.                 |
| CELET, Géologie.                    | M <sup>lle</sup> NAZE, Mathématiques. |
| GONTIER, Mécanique des fluides.     | MM. POLVÈCHE, Géologie.               |
| HERZ, Mathématiques.                | PROUVOST, Géologie.                   |
| LACOMBE, Mathématiques.             | SCHALLER, Zoologie.                   |
| M <sup>lle</sup> LENOBLE, Physique. | M <sup>lle</sup> TAUREL, Physique.    |
| MM. LINDER, Botanique.              | M. VIVIER, Zoologie.                  |

### *Chargés d'enseignement :*

- MM. LIEBAERT, Radioélectricité.  
SCHILTZ, Physique.

*Secrétaire* : M<sup>me</sup> BOUCHEZ.

*A MES PARENTS*



Ce travail a été effectué, au Laboratoire de Radio-Électricité et Électronique de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de M. le Pr GABILLARD. Je remercie vivement ce dernier pour avoir guidé cette étude, par ses nombreux et précieux conseils.

M. le Pr ARNOULT m'a accueilli en 1958 au laboratoire. Je lui exprime ma grande reconnaissance pour avoir, avec beaucoup d'intérêt, suivi les différentes phases de mes activités de recherche au laboratoire, puis comme parrain au Centre National de la Recherche Scientifique.

Je tiens ici à remercier, tout particulièrement M. le Pr LEBRUN qui a permis la réalisation de ce travail par ses nombreux conseils et suggestions. Ces quelques lignes traduisent imparfaitement les sentiments de gratitude que j'éprouve envers ce maître, pour la formation qu'il m'a donnée.

M. le Pr HEUBEL m'a fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse et je lui en suis vivement reconnaissant.

M. LIEBART m'a fait bénéficier de l'amélioration des techniques de mesure de haute précision à la fréquence de 1 MHz. ; qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

J'ai tiré profit des travaux antérieurs de M. et M<sup>me</sup> MORIAMEZ sur les associations intermoléculaires ; j'ai eu avec eux de longues et fructueuses discussions ; pour tous ces apports, je les remercie.

Pendant la préparation de cette thèse, j'ai bénéficié du concours des membres de l'équipe de spectroscopie hertzienne et pour les réalisations techniques, de l'aide efficace de M. LEMESRE et CHADRYs. A tous j'exprime ma reconnaissance.

Je témoigne enfin ma gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique qui, en m'octroyant une allocation durant ces dernières années, m'a permis de mener à bien cette étude.



## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION .....	15
PREMIÈRE PARTIE	
LES POLARISATIONS ÉLECTRIQUES « STATIQUES » ET « DYNAMIQUES » PARMI LES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ÉTUDE DES ASSOCIATIONS INTERMOLECULAIRES	
CHAPITRE I : NOTION DE BASE SUR LA POLARISATION ÉLECTRIQUE COMPLEXE.	
I-1. <i>Le champ électrique appliqué est statique : polarisation « statique »</i> ..	17
I-1-1. Polarisation, polarisabilité et permittivité .....	17
I-1-2. Polarisation induite et d'orientation .....	18
I-1-3. Détermination de la polarisation ; calcul du champ interne..	19
I-1-4. Polarisation d'orientation et moment dipolaire .....	20
I-2. <i>Le champ appliqué est alternatif : polarisation « dynamique »</i> .....	20
I-2-1. Polarisation d'orientation et temps de relaxation .....	20
I-2-2. Temps de relaxation et énergie d'activation .....	22
CHAPITRE II : LES ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES A L'ÉTAT LIQUIDE.	
II-1. <i>Association et complexation</i> .....	23
II-2. <i>Étude quantitative de l'association</i> .....	23
CHAPITRE III : POLARISATION STATIQUE ET ASSOCIATION .	
III-1. <i>Étude de l'auto-association</i> .....	25
III-1-1. L'association est limitée au dimère .....	27
III-1-2. L'association se fait en chaîne .....	31
III-2. <i>Étude de la complexation</i> .....	34
III-2-1. L'association est limitée à la complexation .....	35
III-2-2. Association et complexation simultanée .....	36
III-2-3. Méthode des solvants mixtes .....	37
III-3. <i>Conclusion critique</i> .....	38
CHAPITRE IV : POLARISATION DYNAMIQUE ET ASSOCIATION	
IV-1. <i>Détermination de la fonction de distribution</i> .....	40
IV-2. <i>Mécanisme de relaxation et association</i> .....	43
IV-3. <i>Conclusion : renseignements obtenus à partir du spectre hertzien</i> ...	45
CHAPITRE V : COMPARAISON AVEC LES AUTRES MÉTHODES PHYSICO- CHIMIQUES D'ÉTUDES DES ASSOCIATIONS INTERMOLECULAIRES.	

## DEUXIÈME PARTIE

### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

#### CHAPITRE VI : CARACTÉRISTIQUES DES MESURES EFFECTUÉES.

VI-1. <i>Produits utilisés</i> .....	51
VI-2. <i>Mesures effectuées sur des solutions titrées</i> .....	51
VI-3. <i>Techniques utilisées</i> .....	52
VI-4. <i>Précision des mesures</i> .....	53
VI-5. <i>Mesure de densité</i> .....	53

#### CHAPITRE VII : CARACTÉRISTIQUES DES RÉSULTATS OBTENUS.

VII-1. <i>Permittivité statique</i> .....	54
VII-2. <i>Permittivité complexe</i> .....	56

## TROISIÈME PARTIE

### ANALYSE ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

#### CHAPITRE VIII : HISTORIQUE : ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES D'ASSOCIATION DANS LES ACIDES CARBOXYLIQUES.

VIII-1. <i>Structure associée des acides organiques</i> .....	59
VIII-2. <i>Revue des principaux travaux antérieurs</i> .....	60

#### CHAPITRE IX. : ANALYSE ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS OBTENUS EN SOLUTIONS DILUÉES

IX-1. <i>Introduction</i> .....	63
IX-2. <i>Étude de l'équilibre de dimérisation à partir du spectre hertzien</i> ...	64
IX-3. <i>Détermination de la statistique d'association à partir de la polarisation statique</i> .....	69
IX-3-1. <i>Influence des solvants (considérés comme inertes) sur la statistique d'association</i> .....	70
IX-3-2. <i>Influence des solvants complexants sur la statistique d'association</i> .....	73

#### CHAPITRE X : ANALYSE ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS OBTENUS POUR LES ACIDES PURS ET LES FORTES CONCENTRATIONS.

X-1. <i>Modèle proposé pour la statistique d'association présentée par les acides carboxyliques</i> .....	81
X-2. <i>Interprétation qualitative</i> .....	82
X-2-1. <i>Informations apportées par la polarisation statique</i> .....	82
X-2-2. <i>Informations apportées par le spectre hertzien</i> .....	83
X-2-2-1. <i>Modification du spectre hertzien avec la longueur de chaîne</i> .....	84
X-2-2-2. <i>Modification du spectre hertzien apportée par la dilution</i> .....	89

X-2-2-3. Modification du spectre hertzien due à l'effet de température .....	90
X-3. <i>Interprétation quantitative : détermination de la statistique d'association</i> .....	93
X-3-1. Informations apportées par la polarisation statique .....	93
X-3-1-1. Étude des variations de la polarisation avec la dilution .....	93
X-3-1-2. Étude des variations de la polarisation avec la longueur de la chaîne carbonée .....	96
X-3-1-3. Étude des variations de la polarisation avec la température .....	98
X-3-1-4. Conclusion .....	100
X-3-2. Informations apportées par le spectre hertzien .....	100
X-3-2-1. Détermination du degré de polymérisation .....	101
X-3-2-2. Détermination de l'énergie de la liaison H intermoléculaire .....	102

## QUATRIÈME PARTIE

### SUR QUELQUES TECHNIQUES DE MESURE DE LA PERMITTIVITÉ COMPLEXE DE 1 MHz A 100 GHz

#### CHAPITRE XI : SUR QUELQUES ASPECTS DE LA MESURE DE LA PERMITTIVITÉ COMPLEXE AUX ONDES MÉTRIQUES, CENTIMÉTRIQUES ET MILLIMÉTRIQUES.

XI-1. <i>Introduction à la mesure de la permittivité complexe</i> .....	103
XI-2. <i>Introduction à la mesure de la permittivité complexe en ondes centimétriques et millimétriques</i> .....	104
XI-3. <i>Permittivité complexe, constante de propagation et coefficient de réflexion.</i> .....	105
XI-3-1. Obtention de la relation entre le coefficient de réflexion d'entrée $\Gamma$ et l'indice de réfraction complexe $n^*$ .....	106
XI-3-2. Étude de l'expression reliant $\Gamma$ et $n^*$ .....	108
XI-4. <i>Détermination de l'indice complexe <math>n^*</math></i> .....	109

#### CHAPITRE XII : SUR QUELQUES NOUVELLES MÉTHODES PERMETTANT LA DÉTERMINATION DE $\epsilon^*$ A PARTIR D'UNE CELLULE DE HAUTEUR VARIABLE.

XII-1. <i>Méthode de mesure de <math>\epsilon^*</math> à partir d'appareils de mesure d'impédances.</i> .....	111
XII-1-1. Caractéristiques générales des méthodes étudiées .....	111
XII-1-2. Utilisation d'une cellule de hauteur variable associée à un mesureur de T. O. S. ....	112
XII-1-3. Utilisation d'une cellule de hauteur variable associée à un comparateur d'impédances .....	115
XII-1-4. Utilisation d'une cellule de hauteur variable associée à un résonateur .....	116
XII-1-5. Considérations sur quelques causes possibles d'erreurs... ..	118
XII-2. <i>Sur quelques dispositifs de laboratoire spécialement adaptés à la mesure de diélectrique liquide</i> .....	119

XII-2-1. Méthode de mesure à partir du relevé direct du champ électrique « dans le diélectrique » .....	119
XII-2-2. Méthode de mesure à partir de l'utilisation comme résonateur d'une cellule de hauteur variable .....	121
XII-2-3. Méthode interférométrique permettant la détermination de la permittivité complexe aux ondes millimétriques .....	122
XII-3. <i>Conclusion d'ensemble</i> .....	124
<b>CHAPITRE XIII : DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE NOUVEAUX DISPOSITIFS DE MESURE DE LA PERMITTIVITÉ COMPLEXE PERMETTANT UN TRACÉ RAPIDE DU SPECTRE HERTZIEN.</b>	
XIII-1. <i>Réalisation des cellules de hauteur variable</i> .....	125
XIII-2. <i>Description de quelques montages permettant la détermination de <math>\epsilon'</math> et de <math>\epsilon''</math></i> .....	127
XIII-2-1. De 300 à 8 000 MHz .....	127
XIII-2-1-1. Dispositif I : Ligne de mesure de taux d'ondes stationnaires associée à une cellule de hauteur variable...	128
XIII-2-1-2. Dispositif II : à partir de la mesure directe de $\epsilon'$ et $\epsilon''$ dans la cellule .....	129
XIII-2-2. Mesure en guide d'onde (Bandes X et Q) .....	130
XIII-2-2-1. Utilisation d'un mesureur de T. O. S. (Dispositif III et IV) .....	130
XIII-2-2-2. Utilisation d'un comparateur d'impédances (Dispositifs V et IV) .....	131
XIII-2-3. Mesure en propagation libre ; étude d'un montage interférométrique (dispositif VII) .....	132
XIII-3. <i>Contrôle et vérification préalable des appareils de mesure</i> .....	134
XIII-4. <i>Conclusion</i> .....	135
<b>APPENDICE : Méthode de mesure de la permittivité complexe aux fréquences inférieures à 100 MHz</b> .....	<b>137</b>
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>140</b>

## NOTATIONS

$a_0, a_1 \dots$  : coefficients.

$B$  : susceptance.

$B_r$  : susceptance réduite.

$C$  : concentration en moles par litre.

$C_A, C_B, C_c$  : concentration en moles par litre des corps A et B et du complexe  $c$ .

$c$  : vitesse de la lumière.

$d$  : densité.

$d_{AB}$  : densité d'un mélange de A et de B.

$d = (\lambda/\lambda_c)^2$  : paramètre utilisé pour relier la permittivité complexe à la permittivité fictive (guide d'ondes).

$\vec{E}$  : champ électrique appliqué au diélectrique.

$\vec{E}'$  : champ électrique « local » agissant effectivement sur la molécule du diélectrique.

$F(s)$  : fonction de distribution (variable  $s = \log \tau$ ).

$f, f_0$  : fréquence du champ électromagnétique, fréquence préréglée.

$G, G_r$  : conductance et conductance réduite.

$\Delta G$  : variation d'énergie libre.

$g$  : paramètre de corrélation (introduit par Kirkwood).

$g_1, g_2, g'_2, g_n, g'_n$  : paramètre de corrélation « moyen » correspondant à une molécule monomère ou associée respectivement sous forme de dimère ouvert et cyclique, ou de « multimère » d'ordre  $n$  ouvert ou cyclique.

$g_T$  : paramètre de corrélation total correspondant à l'ensemble des molécules associées (grandeur généralement expérimentale).

$g_c$  : paramètre de corrélation correspondant à la molécule complexée avec le solvant.

$g_\infty$  : paramètre de corrélation correspondant à la molécule associée dans un polymère d'ordre infini.

$H(t)$  : partie imaginaire de la polarisation complexe (variable  $t = \log f$ ).

$\Delta H$  : variation d'enthalpie.

$h$  : constante de Planck.

$i$  : nombre entier variant de 1 à l'infini.

$j = \sqrt{-1}$ .

$K$  : constante d'équilibre (loi d'action de masse).

$K_a, K_x, K_C$  : constantes d'équilibre calculées à partir, respectivement, de l'activité, de la fraction molaire et de la concentration (moles par litre) des produit et réactants.

$K_c$  : constante de complexation.

$K_1$  : constante d'équilibre monomère-dimère ouvert.

$K_1'$  : constante d'équilibre monomère-dimère cyclique.

$K_2$  : constante d'équilibre dimère ouvert-dimère cyclique.

$h$  : partie imaginaire de l'indice complexe.

$kT$  : énergie thermique.

$L, l$  : longueur.

$M, M_{AB}$  : masse moléculaire, masse moléculaire d'un mélange de deux corps A et B.  
 $m$  : nombre entier impair.  
 $m'$  : nombre entier pair.  
 $N$  : nombre d'Avogadro.  
 $n^* = n - jk$  : indice de réfraction complexe.  
 $n$  : partie réelle de l'indice complexe.

$P$  : polarisation molaire ;  $\vec{P}$  : Vecteur polarisation.  
 $P_0, P_i, P_{at}, P_E, P_{or}$  : polarisation statique, induite, atomique, électronique et d'orientation.

$P_M, P_D$  : polarisation correspondant à la molécule monomère et au dimère.  
 $P_{IM}, P_{atM}, P_{orM}$  : polarisation induite, atomique et électronique de la molécule monomère.

$P_c$  : polarisation du complexe résultant de l'association de la molécule monomère avec le solvant.

$P_A, P_B, P_C$  : polarisation des corps A, B et C.

$P_{ABC}$  : polarisation d'une solution de A, B et C.

$P^* = P' - jP''$  : polarisation complexe (fonction de la fréquence).

$p$  : polarisabilité.

$R$  : résistance électrique.

$R_r$  : résistance réduite.

$r''$  : coefficient de réflexion à la surface de séparation air-diélectrique.

$T$  : température absolue.

$t$  : logarithme de la fréquence :  $t = \log f$ .

$S$  : taux d'ondes stationnaires (T. O. S.).

$\Delta S$  : variation d'entropie.

$s$  : logarithme du temps de relaxation :  $s = \log \tau$ .

$x$  : fraction molaire.

$x_A, x_B, x_C, x_c$  : fraction molaire des corps A, B, C et du complexe  $c$ .

$Y = G - jB$  : admittance.

$Y_r = G_r - jB_r$  : admittance réduite.

$y(\ )$  : fonction de distribution.

$V$  : volume molaire :  $V = M/d$ .

$V_{AB}$  : volume molaire d'une solution de A et de B.

$w = \alpha_1 CK_1$  : paramètre introduit dans l'étude de la statistique d'association.

$\alpha, \alpha'$  : (quatrième partie) : partie réelle de la constante de propagation dans le vide et dans le diélectrique ; l'indice  $g$  est affecté au guide d'ondes.

$\alpha$  : paramètre de distribution (Cole).

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha'_2, \alpha_n, \alpha'_n, \alpha_c, \alpha_T$  : pourcentages de molécules respectivement monomères ou associée sous forme de dimère ouvert, cyclique, de « nmère » ouvert, de nmère cyclique, de complexe avec le solvant et de polymères ouverts.

$\beta = 2\pi/\lambda, \beta' = 2\pi/\lambda'$  : partie imaginaire de la constante de propagation dans le vide et dans le diélectrique.

$\beta$  : paramètre de distribution de Davidson et Cole.

$\gamma, \gamma', \gamma_g$  : constante de propagation dans le vide (ou dans un coaxial), dans le diélectrique et dans un guide d'onde.

$\delta$  : degré de polymérisation en chaîne.

$\delta$  : angle de pertes  $\left( \operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)$ .

- $\varepsilon_0$  : permittivité statique spécifique (généralement permittivité relative par rapport à l'air).
- $\varepsilon_\infty$  : permittivité « limite » correspondant aux très hautes fréquences ( $10^{11}$  Hz environ).
- $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$  : permittivité complexe (fonction de la fréquence).
- $\varepsilon_j^* = \varepsilon_j' - j\varepsilon_j''$  : permittivité fictive (guide d'onde et propagation libre sous incidence oblique).
- $\eta$  : quantité très petite (quatrième partie).
- $\eta$  : viscosité.
- $\chi = n/k$  : indice d'extinction.
- $\Gamma = \rho e^{j\varphi}$  : coefficient de réflexion.
- $\Gamma''$  : « coefficient de réflexion parasite » due à l'imperfection des appareils de mesure.
- $\lambda, \lambda', \lambda_g, \lambda_g'$  : longueur d'onde dans le vide et dans le diélectrique, l'indice  $g$  est utilisé pour les guides d'ondes.
- $\mu$  : moment dipolaire de la molécule.
- $\mu_0, \mu^* = \mu' - j\mu''$  : perméabilité du « vide », perméabilité complexe.
- $\Phi$  : fonction.
- $\omega$  : pulsation =  $2\pi f$ .
- $\rho$  : module du coefficient de réflexion.
- $\varphi$  : argument du coefficient de réflexion.
- $\sigma$  : conductivité d'un matériau.
- $\tau$  : temps de relaxation macroscopique (accessible par l'expérience).
- $\tau'$  : temps de relaxation moléculaire (microscopique).
- $\xi$  : quantité très petite.



## INTRODUCTION

L'étude de la liaison hydrogène a pris, ces dix dernières années, une grande extension et l'ensemble des travaux qui la concernent est devenu considérable. Les différentes méthodes physico-chimiques qui en permettent l'étude sont très nombreuses et, parmi celles-ci la détermination des polarisations statiques et complexes (spectre hertzien d'absorption dipolaire) ne semble pas encore avoir donné toutes ses possibilités. Les progrès techniques réalisés et des travaux théoriques (45) (64) permettent maintenant des applications particulièrement intéressantes dans l'étude de la complexation et de l'auto-association par liaison H. Le but de ce travail est d'illustrer ces considérations par une étude extensive des propriétés diélectriques des acides carboxyliques.

Dans une première partie, nous montrons comment, à partir des polarisations statiques et complexes, il est possible d'accéder systématiquement aux statistiques régissant les associations intermoléculaires au sein du liquide. Dans ce but, coordonnant les tentatives antérieures, nous sommes amenés à effectuer quelques développements théoriques nouveaux à partir de certaines hypothèses simplificatrices. Les résultats obtenus par cette méthode, peuvent être comparés à ceux fournis par d'autres méthodes physico-chimiques (infra-rouge, R. M. N. etc...), et c'est dans ce contexte que la détermination systématique de la polarisation statique et complexe présentée par les acides carboxyliques prend tout son intérêt : de très nombreux travaux sont effectués, en effet, sur ces acides, mais il n'existe, par contre, à notre connaissance, que très peu de travaux en polarisation statique et complexe.

Dans une seconde partie, nous donnons les résultats d'une étude expérimentale des permittivités statiques et complexes présentées à différentes températures, dilutions et fréquences par les acides carboxyliques.

Ce travail entre dans le cadre d'une étude plus générale de la permittivité complexe des liquides associés par liaison H [69] [94] [95] [134], étude entreprise depuis 1955 au Laboratoire de Radioélectricité et Électronique de la Faculté des Sciences de Lille.

Dans une troisième partie, nous tentons d'interpréter les résultats obtenus à partir de la statistique d'association présentée par les acides carboxyliques. Nous étudions tout d'abord les solutions très diluées où les phénomènes d'association sont plus simples. En admettant un équilibre unique monomère-dimère cyclique, il est possible, à partir de la polarisation statique et du spectre hertzien, de déterminer les constantes d'associations et leurs variations avec la nature du solvant. Dans certains cas, on précise également la

probabilité de formation du complexe acide-solvant. Les résultats obtenus sont comparés systématiquement à ceux résultant d'autres méthodes physico-chimiques.

Il ne semble pas possible, par contre, d'interpréter les résultats concernant les liquides purs et les fortes concentrations en ne tenant compte que d'un équilibre monomère-dimère cyclique. Nous admettons alors la présence au sein du liquide d'une certaine proportion de dimères ouverts et de polymères en chaînes. Les aspects présentés par les spectres hertziens et les variations observées pour la polarisation statique semblent vérifier ces hypothèses. Nous pouvons alors déterminer de façon « semi-quantitative » les différentes statistiques d'association (pourcentage de dimères cycliques, degré de polymérisation etc....).

Préalablement, il nous a fallu améliorer et développer (particulièrement en ondes millimétriques) les techniques expérimentales permettant la détermination de la permittivité complexe. Dans une quatrième partie nous décrivons les méthodes utilisées (dont certaines sont nouvelles) et les montages pratiques réalisés. Dans la gamme de fréquence de 0,1 à 100 GHz l'utilisation, aussi bien en coaxial qu'en guide d'ondes et en propagation libre, d'une cellule contenant une hauteur variable de diélectrique est particulièrement intéressante.

A partir de montages convenables que nous décrivons, il est possible de tracer rapidement et avec précision, le spectre hertzien d'un diélectrique liquide. En particulier, nous avons pu aborder l'étude difficile et rarement réalisée de solutions très diluées de liquides polaires dans des solvants non polaires ; cette étude s'avère précieuse et souvent indispensable pour la compréhension des phénomènes de relaxation et d'association au sein du liquide.

## PREMIÈRE PARTIE

### LES POLARISATIONS ÉLECTRIQUES " STATIQUES " ET " DYNAMIQUES " PARMI LES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ÉTUDE DES ASSOCIATIONS INTERMOLECULAIRES.

#### CHAPITRE I

##### Notions de base sur les " polarisations électriques statiques et complexes "

Nous nous proposons ici de rappeler, dans la mesure où elles se révéleront indispensables à notre exposé, les notions de base permettant d'expliquer les polarisations statiques, dynamiques et complexes d'un matériau diélectrique. Nous montrons ensuite comment à partir des valeurs mesurées de la polarisation, il est possible d'obtenir des renseignements sur les associations ou complexation pouvant exister dans la substance.

Sous l'action d'un champ électrique la plupart des corps (diélectriques) présentent une polarisation  $\vec{P}$ . On peut distinguer, en pratique, deux cas intéressants :

- a) le champ appliqué  $\vec{E}$  est statique ou de fréquence faible ;
- b) le champ appliqué est rapidement variable (généralement alternatif et sinusoïdal).

Dans les deux cas, nous supposons que l'amplitude du champ est faible pour éviter tout phénomène de saturation.

#### I-1. LE CHAMP APPLIQUÉ EST STATIQUE : POLARISATION « STATIQUE ».

##### I-1-1. Polarisation, permittivité et polarisabilité.

On peut définir le vecteur polarisation  $\vec{P}$  d'un diélectrique apparaissant sous l'influence d'un champ électrique  $\vec{E}$  par la valeur du moment dipolaire par unité de volume. Cette valeur s'obtient facilement à partir du pouvoir inducteur spécifique (ou permittivité)  $\epsilon_0$  de la substance, qui caractérise ainsi les propriétés diélectriques du matériau. On a :

$$\vec{P} = (\epsilon_0 - 1) \vec{E}.$$

Le moment dipolaire par unité de volume peut être considéré comme résultant de l'addition vectorielle de  $N$  moments dipolaires élémentaires  $\vec{\mu}$  :

$$\vec{P} = N \vec{\mu}.$$

A partir de la polarisation macroscopique  $\vec{P}$ , il est ainsi possible d'accéder aux propriétés de la molécule.

On admet généralement que  $\vec{\mu}$  (valeur moyenne du moment moléculaire) est proportionnel à l'intensité du champ électrique local  $\vec{E}'$  qui agit effectivement sur la molécule :

$$\vec{\mu} = p \vec{E}'.$$

Le facteur de proportionnalité  $p$  est appelé polarisabilité. Il mesure le moment dipolaire moyen par unité du champ et il est caractéristique de la molécule. Pour déterminer  $p$  il faut connaître la relation existant entre le champ appliqué  $\vec{E}$  et le champ local  $\vec{E}'$  agissant effectivement sur la molécule :

$$\vec{E}' / \vec{E} = \Phi(\epsilon_0). \quad (\text{I-1})$$

Différentes expressions de la fonction  $\Phi$  ont été proposées et nous les rappellerons rapidement.

On détermine souvent la polarisabilité par mole :  $P$  (polarisation molaire). On a alors

$$P = Np / 3\epsilon_0 = V. (\epsilon_0 - 1) / 3\Phi(\epsilon_0). \quad (\text{I-2})$$

(où  $V = M/d$  est le volume molaire de la substance).

### I-1-2. Polarisation induite et d'orientation.

La polarisabilité peut-être décrite comme le résultat :

a) du déplacement des charges positives et négatives incorporées dans la structure du matériau et soumises au champ interne  $E'$ . C'est la polarisation « induite ». Le déplacement considéré est celui des noyaux des atomes chargés positivement et de leur entourage électronique. La masse totale des électrons étant petite comparée à celle des noyaux, ce processus sera surtout représenté par une déformation des orbitales électroniques par rapport aux noyaux correspondants (polarisation « électrique »). Par ailleurs, le déplacement des différents noyaux les uns par rapport aux autres dans la molécule peut contribuer à la polarisation induite (polarisation « atomique »).

b) La polarisabilité peut-être liée également au « changement » dans l'orientation des groupes polaires d'atomes. Ces groupes possèdent un moment électrique permanent non nul qui provient de la dissymétrie de leur

structure : le « déplacement » de ce moment provoque la polarisation d'orientation.

Ainsi la polarisation d'un matériau peut-être considérée comme la résultante des trois mécanismes, et P peut s'exprimer par une relation de la forme :

$$P_{\text{total}} = P_{\text{Electronique}} + P_{\text{Atomique}} + P_{\text{Orientation}}.$$

### I-1-3. Détermination de la polarisation. valeur du champ interne.

La détermination de la polarisation à partir de la valeur  $\epsilon_0$  de la permittivité nécessite la connaissance de la fonction reliant le champ local au champ appliqué (formule I-1). Lorsque la molécule du corps étudié est non polaire (polarisation d'orientation nulle), on utilise l'expression du champ interne de Lorentz. La formule (I-2) devient alors :

$$P = \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \cdot V. \quad (\text{I-3})$$

Pour un corps non polaire,  $\epsilon_0 = n^2$ ,  $n$ , étant l'indice de réfraction mesuré dans l'infra-rouge lointain pour tenir compte de la polarisation atomique. Pour les corps polaires, on peut encore écrire :  $\epsilon_\infty = n^2$ , si la permittivité  $\epsilon_\infty$  est mesurée à des fréquences suffisamment élevées ( $10^{11}$  hertz, par exemple).

Dans les cas simples (état gazeux ou solutions diluées) la formule de Lorentz peut-être utilisée pour le calcul de la polarisation d'un corps polaire. On a :

$$P = P_{\text{induit}} + P_{\text{orientation}} = \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \cdot V, \quad (\text{I-4})$$

$$P_{\text{orientation}} = \left( \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right) V.$$

En solutions concentrées et à l'état pur, la relation (I-4) n'est plus valable ; il faut tenir compte de la réaction « dipôle-dipôle ». Cette interaction apparaît dans le modèle électrostatique utilisé dans les travaux d'Onsager et de Bottcher [101] [14]. La polarisation d'orientation s'exprime alors par :

$$P_{or} = V \left( \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right) \left( \frac{(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)(\epsilon_0 + 2)}{3\epsilon_0(\epsilon_\infty + 2)} \right) \quad (\text{I-5})$$

$$P_{or} = V(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \times \frac{1}{(\epsilon_\infty + 2)^2} \left( 2 + \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right).$$

Cette théorie néglige les forces d'interaction à courte distance. On peut donc prévoir que son utilisation sans modification ne sera plus possible, lorsque interviendront des liaisons intermoléculaires pouvant provoquer une interaction entre dipôles.

*Remarque. — Polarisation de solutions binaires ou ternaires.*

Lorsque l'on étudie les mélanges de deux ou trois constituants A, B, C il est souvent nécessaire de déterminer, à partir de la polarisation mesurée du

mélange la polarisation dans la solution d'un des constituants A. L'additivité des polarisations permet d'écrire :

$$P_{ABC} = x_A P_A + x_B P_B + x_C P_C, \quad (I-6)$$

où  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$ ,  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  sont les fractions molaires et les polarisations respectives de A, B et C.

A partir des valeurs de  $P_{ABC}$ ,  $P_B$ ,  $P_C$ , on peut aisément déterminer  $P_A$ . On admet en général que  $P_B$  et  $P_C$  ne sont pas modifiés par la concentration de A,  $P_B$  et  $P_C$  peuvent ainsi être déterminés expérimentalement en l'absence de A.

#### I-1-4. Polarisation d'orientation et moment dipolaire.

Il est intéressant de connaître les relations reliant le moment dipolaire de la molécule d'un constituant A à la polarisation d'orientation de celle-ci. La relation de Debye :

$$P_{or} = 4\pi N \cdot \mu^2 / 9kT, \quad (I-7)$$

est bien connue.  $\mu$  est le moment dipolaire permanent orientable de la molécule et N le nombre de molécules participant à la relaxation (il est souvent égal au nombre d'Avogadro).

Cette formule est valable dans le cas où le mouvement de rotation des molécules voisines sont indépendantes. Pour des liquides associés, Kirwood introduit un facteur supplémentaire  $g$  (appelé paramètre de corrélation) que nous étudierons au chapitre III.

### I-2. LE CHAMP APPLIQUÉ EST ALTERNATIF : POLARISATION « DYNAMIQUE »

Lorsque le diélectrique est placé dans un champ alternatif de fréquence suffisamment élevée, deux phénomènes apparaissent : 1) la polarisation totale apparente du matériau prend une valeur inférieure à celle qu'elle possédait sous l'action d'un champ constant ; la valeur obtenue varie avec la fréquence du champ appliqué ; 2) une partie de l'énergie fournie par le champ, est absorbée par le diélectrique et se transforme en chaleur ; ces pertes diélectriques sont variables avec la fréquence.

La polarisation d'un matériau se décompose essentiellement en deux parties : polarisation induite (électronique ou atomique) et polarisation d'orientation.

Les fréquences propres des déplacements élastiques électroniques et atomiques donnant lieu à la polarisation induite se trouvent respectivement dans les régions visibles ou ultraviolette et infra-rouge du spectre. Aussi, on peut considérer que ces déplacements élastiques suivent le champ électrique sans retard de phase appréciable pour les fréquences hertziennes (1 à  $10^{11}$  Hertz). La polarisation induite d'un matériau, pour les fréquences considérées, prend donc immédiatement la valeur  $P_i = P_{at} + P_E$ .

#### I-2-1. Polarisation d'orientation et temps de relaxation.

Par contre, l'orientation du moment dipolaire de la molécule dans le

champ électromagnétique ne se fait pas instantanément. Lorsque la période de l'onde électromagnétique est du même ordre de grandeur que le temps d'orientation, il existe un déphasage ; on peut dire que la polarisation du matériau devient complexe (apparition des pertes diélectriques). La polarisation apparente prend une valeur intermédiaire entre les limites  $P_0$  et  $P_i$  correspondant respectivement aux fréquences  $f = 0$  et  $f = 10^{11}$  hertz environ.

Cette polarisation d'orientation est alors une fonction de la fréquence du champ appliqué :

$$P_{or} = (P_0 - P_i) \Psi(\omega).$$

L'expérience montre qu'il est souvent possible, tout au moins dans les cas simples (liquides non associés) d'identifier la polarisation à un seul phénomène de relaxation. En introduisant *a priori* la notion d'un temps de relaxation  $\tau'$  on peut, pour la polarisation, dans le cas d'un champ sinusoïdal, introduire la forme complexe\* :

$$P_{or}^* = \frac{P_0 - P_i}{1 + j\omega\tau'} = P' - jP'' \quad (I-7)$$

L'apparition de la partie  $P''$  indique que la polarisation est en retard par rapport au champ appliqué.

Il est souvent commode d'introduire dans la relation (I-7) la permittivité, fournie directement par l'expérience. A la polarisation  $P_{or}^*$  correspond une permittivité complexe  $\varepsilon^*$ . L'expression obtenue pour  $\varepsilon^*$  dépend du champ interne utilisé. Dans le cas le plus simple (champ de Lorentz), on obtient pour  $\varepsilon^*$  les équations de Debye [36] :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \cdot \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

avec

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \tau',$$

ou

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (I-8)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

L'utilisation d'une autre expression pour le champ interne changerait le rapport  $\tau'/\tau$  [110].

A partir des valeurs mesurées  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ , fonctions de la fréquence, les équations (I-8) permettent d'obtenir  $\tau$  temps de relaxation macroscopique de la molécule. On peut effectuer graphiquement cette détermination à partir des diagrammes  $\varepsilon'$  fonction de  $f\varepsilon''$  ou  $\varepsilon'$  fonction de  $\varepsilon''/f$  (qui sont des segments de

(\*) Cette expression est valable lorsque le retour à un état non orienté après suppression du champ orientant se fait exponentiellement avec une constante de temps  $\tau'$ .

droite) ou des diagrammes de Cole et Cole :  $\epsilon''$  fonction de  $\epsilon'$  (la représentation correspondante est un cercle, centré sur l'axe des abscisses).

*Remarque.*

Les pertes par relaxation ne sont pas les seules possibles dans le matériau. Une partie des pertes diélectriques peut être due à la conductibilité du matériau utilisé. Ces pertes augmentent avec la température et restent constantes avec la fréquence. La conductibilité  $\sigma$  d'un matériau se traduit par un  $\epsilon''_{\sigma}$  apparent :

$$\epsilon''_{\sigma} \text{ conductivité} = \sigma / \omega.$$

Connaissant  $\sigma$ , il est facile de séparer les pertes par conductivité des pertes par relaxation.

I-1-2-2. *Temps de relaxation et énergie d'activation.*

Le phénomène de relaxation diélectrique peut-être envisagé comme correspondant au passage des dipôles d'un état à un autre. Ce passage se fait, comme les réactions chimiques, avec une vitesse finie. On peut alors par analogie, lui appliquer la théorie des vitesses de réaction de Eyring [40]. L'expression obtenue pour le temps de relaxation est alors :

$$\tau = \frac{h}{kT} \cdot e^{-\Delta S/R} \cdot e^{\Delta H/RT}. \quad (I-9)$$

où  $\Delta S$  et  $\Delta H$  sont respectivement les variations de l'entropie et de l'énergie d'activation.

A partir de la variation du temps de relaxation avec la température, on obtient l'énergie d'activation  $\Delta H$  du phénomène de relaxation. Dans la théorie élémentaire de Debye, celle-ci est égale à l'énergie d'activation de viscosité du liquide considéré.

## CHAPITRE II

### Les associations moléculaires à l'état liquide

Avant de montrer comment, à partir de la mesure des polarisations statiques et complexes, il est possible d'obtenir des renseignements sur les associations moléculaires, il nous semble intéressant de préciser quelques aspects élémentaires de ces associations qui ont fait l'objet de mises au point détaillées [104].

#### II-1. ASSOCIATION ET COMPLEXATION.

On explique les associations par liaison hydrogène par l'existence d'atomes donneurs et accepteurs d'électrons. Les premiers possèdent des doublets d'électrons non appariés (c'est le cas de N, O, S), les autres ont un défaut d'électron et ce sont, en particulier, les atomes d'hydrogène à caractère plus ou moins acide (alcools ou acides).

Certaines molécules possèdent à la fois un atome donneur et accepteur d'électrons. Ce sont, par exemple, les acides carboxyliques et les alcools. Leurs molécules peuvent donc s'associer entre-elles sous forme de dimères et de polymères. On dit qu'il y a association ou auto-association.

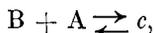
En mélangeant un corps donneur et un corps accepteur, on observe une association entre deux molécules de nature différente (par exemple alcool et dioxane) qui est appelée « complexation ».

Dans le cas plus général d'un mélange binaire d'un corps auto-associé et d'un solvant « complexant », on peut observer simultanément l'association et la complexation (qui se trouvent alors, pour ainsi-dire, en « concurrence »).

Enfin, des associations peuvent exister entre les donneurs à électrons  $\pi$ , cycliques ou non (carbone aromatique et acétylénique), et les Hydrogènes acides.

#### II-2. ÉTUDE QUANTITATIVE DE L'ASSOCIATION : CONSTANTE D'ÉQUILIBRE ET ENTHALPIE.

La formation de la liaison H et de l'association s'effectue par une réaction d'équilibre et les équations thermodynamiques sont applicables. Les réactions d'équilibre sont souvent assez simples et peuvent être définies. En appelant A et B l'accepteur et le donneur d'électrons, c le complexe formé, on pose généralement l'équation :



et on définit une constante d'équilibre  $K_a$

$$K_a = \frac{\text{activité du produit}}{\text{activité des réactants}} = \frac{[c]}{[A][B]}.$$

Les équations thermodynamiques de base sont :

$$\begin{aligned} RT \log K_a &= \Delta G, \\ RT^2 d \left( \frac{\log K_a}{dT} \right) &= \Delta H, \\ \frac{\Delta H - \Delta G}{T} &= \Delta S, \end{aligned} \quad (\text{II-1})$$

où  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  sont les variations standard d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie.

Les conditions expérimentales permettent souvent de confondre activité et concentration. C'est généralement le cas pour les solutions diluées. Dans ce cas l'utilisation des équations (II-1) n'introduit aucune erreur appréciable: il est possible de calculer  $K$  à partir de mesures physico-chimiques des solutions associées.

Les valeurs obtenues pour  $K$  dépendent de l'unité choisie pour exprimer les concentrations. Suivant qu'on les exprime en fraction molaire ou en moles par litre, on obtient pour  $K$  deux valeurs différentes  $K_x$  et  $K_C$  :

$$\begin{aligned} K_x &= x_c / x_B \cdot x_A, \\ K_C &= C_c / C_A \cdot C_B. \end{aligned}$$

( $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$  fraction molaire correspondant respectivement à l'accepteur A, au donneur B et au complexe c).

( $C$  concentration, exprimée en moles par litre).

Pour les solutions diluées les concentrations en moles par litre sont proportionnelles à la fraction molaire et les grandeurs  $K_C$  et  $K_x$  sont équivalentes, à un facteur constant près :

$$K_x = K_C / V. \quad (\text{II-2})$$

Lorsque les fractions molaires sont très faibles,  $K_x$  tend vers  $K_a$  (équation (II-1)) et les variations trouvées pour les fonctions d'état  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  caractérisent la formation de la liaison H ( $\Delta H$  représente, en particulier, son énergie) [105].

Pour les solutions concentrées ou les corps à l'état pur, on ne peut plus confondre activité et concentration. Pour rendre compte *semi-quantitativement* de l'évolution des associations observées, il est néanmoins possible d'admettre, en première approximation, que  $K_x$  est peu différent de  $K_a$ . Dans l'intervalle de concentration envisagé il n'est alors plus indifférent d'exprimer les concentrations en fraction molaire ou en moles par litre. Pour les corps auto-associés, nous préférons exprimer les concentrations en moles par litre. Le choix de cette unité permet en effet de faire intervenir dans le calcul de la constante d'équilibre (pour le corps à l'état pur), le nombre de molécules par unité de volume.

## CHAPITRE III

### Polarisation statique et association

L'association présentée par un liquide, ou sa complexation avec un solvant, se traduit par une variation des polarisations statiques et complexes. Nous allons montrer qu'il est possible à partir de l'étude systématique de ces variations d'accéder dans bien des cas, à la statistique d'association existant au sein du liquide.

Considérons tout d'abord le cas où la période du champ électromagnétique est largement supérieure :

a) au temps de relaxation de la molécule du corps considéré, supposée sous forme monomère ;

b) à la durée de vie de toutes les associations ou complexes pouvant exister au sein du liquide.

La polarisation statique (ou BF) obtenue ne sera plus reliée simplement au moment dipolaire de la molécule ; la formule de Debye (I-7) n'est plus valable. On peut alors introduire un facteur (paramètre de corrélation) tenant compte de l'association présentée par la substance. On a :

$$P_{or} = \frac{4\pi N\mu^2}{9kT} \cdot g = g \cdot P_{Mor},$$

avec

$$P_{Mor} = 4\pi N\mu^2/9kT \quad \text{et} \quad g = P_{or}/P_{Mor}. \quad (\text{III-1})$$

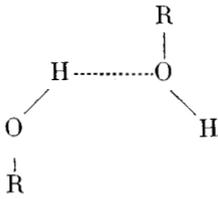
Si l'on connaît la structure exacte des associations existant au sein du liquide, il est possible (tout au moins théoriquement) de calculer  $g$ . Inversement, à partir de la valeur de  $g$  fournie par l'expérience, on peut penser obtenir des renseignements sur l'association présentée par la substance étudiée.

Pour bien préciser cet aspect, il est intéressant et important d'étudier systématiquement les modifications que peuvent apporter au facteur de corrélation  $g$  l'auto-association d'un liquide ou sa complexation avec un solvant.

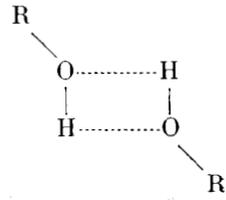
#### III-1. ÉTUDE DE L'AUTO-ASSOCIATION.

Différentes structures sont possibles pour un liquide associé A (en solution dans un solvant inerte C ou pur). Nous donnons ici quelques exemples possibles dans le cas d'un alcool. Ces associations peuvent exister également pour d'autres corps tels les acides, les aldéhydes et les amides :

a) dimères :

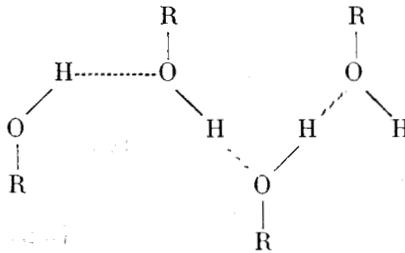


ouverts

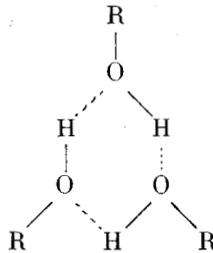


cycliques

b) polymères en chaîne ou « nmères » ;



c) polymères cycliques : le trimère est le plus probable.



La polarisation d'une molécule de A dépendra de son degré d'association, c'est-à-dire de la longueur du polymère ou « nmère » dont elle fait partie. Il paraît donc intéressant d'introduire pour ces molécules, un paramètre de corrélation partiel  $g_n$  défini par la relation :

$$g_n = P_n / P_{orM},$$

où  $P_n$  est la polarisation d'orientation moyenne correspondant à une molécule associée sous forme de nmère. On obtient ainsi pour le facteur de corrélation  $g_T$  « total » (polarisation réduite) :

$$g_T = \alpha_1 g_1 + \alpha_2 g_2 \dots + \alpha_n g_n + \alpha'_2 g'_2 \dots + \alpha'_n g'_n, \quad (\text{III-2})$$

où  $\alpha_1, \alpha_n$  sont les fractions ou pourcentage de molécules associées sous forme

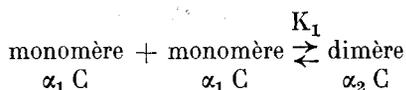
de monomère et de « nmère » ouvert,  $\alpha'_n$  les fractions de molécules associées sous forme de nmère cyclique et  $g_n$  et  $g'_n$  sont les paramètres de corrélation moyen correspondant respectivement à une molécule associée sous forme de nmère ouvert et sous forme de « nmère » cyclique.

Si l'on connaît les facteurs de corrélation partiels  $g_n$ , il est possible, à partir de la valeur mesurée de  $g_T$ , de déterminer les différents pourcentages  $\alpha_n$  de molécules engagées sous forme de « nmère ». On peut ainsi accéder aux différentes constantes d'équilibre qui régissent l'association. Le cas général (relation III-2) est évidemment assez difficile. Il est commode d'étudier au préalable quelques problèmes plus élémentaires caractéristiques de l'auto-association de A dans un milieu « inerte ».

### III-4-1. L'association est limitée à la formation de dimères.

Supposons tout d'abord l'existence au sein du liquide d'un seul équilibre (monomère-dimère ouvert ou monomère-dimère fermé).

La réaction d'équilibre s'écrit :



et la constante d'équilibre  $K_{1C}$  est donnée par la relation

$$K_{1C} = (1 - \alpha_1) / 2\alpha_1^2 C, \quad \text{(III-3)}$$

où les notations utilisées sont celles de la formule (III-2), C étant la concentration du corps étudié en moles par litre.

On a :

$$\alpha_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8CK_1}}{4CK_1}$$

La relation (III-2) permet le calcul du facteur de corrélation total (grandeur expérimentale)  $g_T$  :

$$g_T = \alpha_1 g_1 + \alpha_2 g_2 \quad \text{(III-4)}$$

ou

$$g_T = g_2 + \frac{\sqrt{1 + 8CK_1} - 1}{4CK_1} (1 - g_2),$$

( $g_1$  facteur de corrélation correspondant au monomère, est égal à 1 (molécule non associée)).

A partir de la variation avec la concentration du facteur de corrélation mesuré  $g_T$  la relation (III-4) permet la détermination du paramètre  $g_2$  et de  $K_1$  constante d'équilibre de l'association. Dans ce contexte il est intéressant de calculer la pente à l'origine ( $dg_T/dC$ ) extrapolée pour une concentration nulle :

$$(dg_T/dC)_{C \rightarrow 0} = 2K_1 (g_2 - 1). \quad \text{(III-5)}$$

La limite correspondante pour  $g_T$  à dilution infinie est égale à 1 (molécule non associée).

Ayant déterminé  $K_1$  et  $g_2$  (à partir, par exemple, de la pente à l'origine et d'un ou deux points de la courbe expérimentale  $g_T$  fonction de  $C$ ), la formule (III-4) permet de tracer la courbe théorique et de vérifier l'exactitude des autres points expérimentaux.

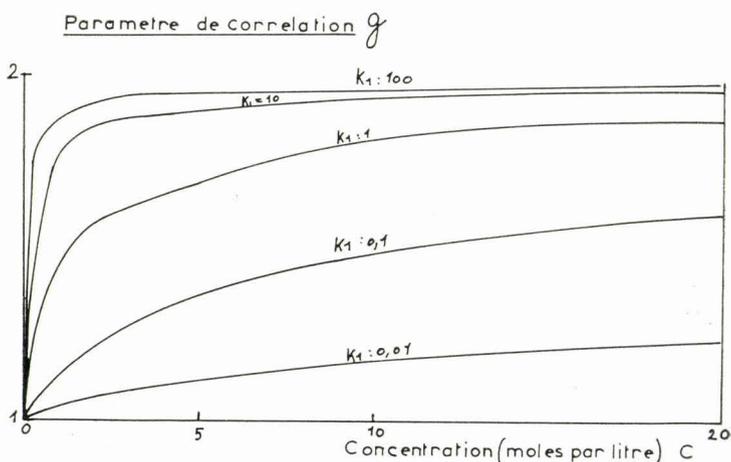


FIG. 1. — Association monomère dimère ouvert. (Courbes théoriques.)

### Cas des dimères fermés.

L'association dipole-dipole présentée par les dimères cycliques est généralement antiparallèle. Le moment résultant est nul et le facteur de corrélation  $g'_2$  correspondant au dimère est égal au zéro. Les formules (III-3) et (III-4) deviennent :

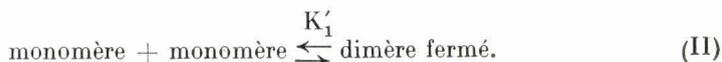
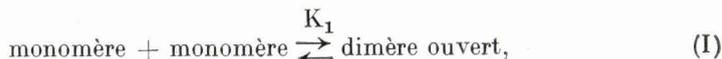
$$g_T = \frac{\sqrt{1 + 8CK'_1} - 1}{4CK'_1}, \quad (\text{III-6})$$

$$(dg_T/dC)_{C \rightarrow 0} = -2K'_1. \quad (\text{III-7})$$

On peut déterminer  $K'_1$  à partir d'un point de la courbe expérimentale ou de la pente de la courbe à l'origine.

### Association simultanée en dimères ouverts et cycliques.

Si les dimères ouverts et cycliques existent simultanément dans le liquide il faut admettre l'existence d'un double équilibre :



Si la formation d'un dimère cyclique nécessite au préalable son association en dimère ouvert (les deux liaisons H du dimère cyclique ne se formant pas simultanément), la réaction II peut-être remplacée par l'équilibre suivant :

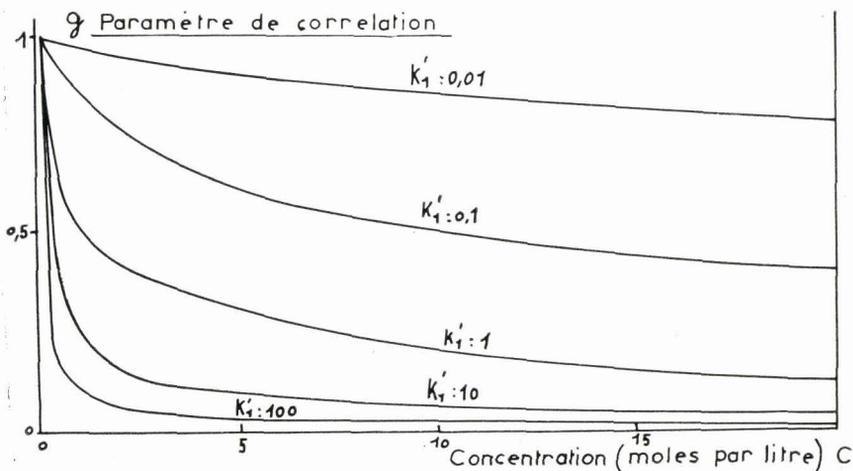


FIG. 2. — Association monomère dimère cyclique. (Courbes théoriques.)

Les équilibres I et III permettent d'écrire :

$$K_1 = \alpha_2 / 2\alpha_1^2 C, \quad (\text{III-8})$$

$$K_2 = \alpha_2' / \alpha_2.$$

On a :

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_2' = 1,$$

$$g_T = \alpha_1 g_1 + \alpha_2 g_2 + \alpha_2' g_2' = \alpha_1 + \alpha_2 g_2 \quad (g_2' = 0, g_1 = 1).$$

Les équations (III-8) permettent de calculer  $g_T$  en fonction de la concentration :

$$g_T = \frac{(-1 + \sqrt{1 + 8CK_1(1 + K_2)}) (1 + K_2 - g_2) + 4g_2 CK_1(1 + K_2)}{4(1 + K_2)^2 CK_1}.$$

Les limites, pour  $C$  tendant vers 0, du facteur de corrélation et de la pente sont respectivement :

$$(g_T)_{C \rightarrow 0} = 1 \text{ (molécule non associée),}$$

$$\left( \frac{dg_T}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} = 2 K_1 (g_2 - (1 + K_2)). \quad (\text{III-10})$$

La formule (III-9) fait intervenir trois paramètres, les constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  et  $g_2$  facteur de corrélation correspondant au dimère. Il est possible de les déterminer à partir de la courbe expérimentale  $g_T$  fonction de la concentration.

Nous donnons (fig. 1, 2, 3), l'allure des courbes  $g_T$  fonction de la concen-

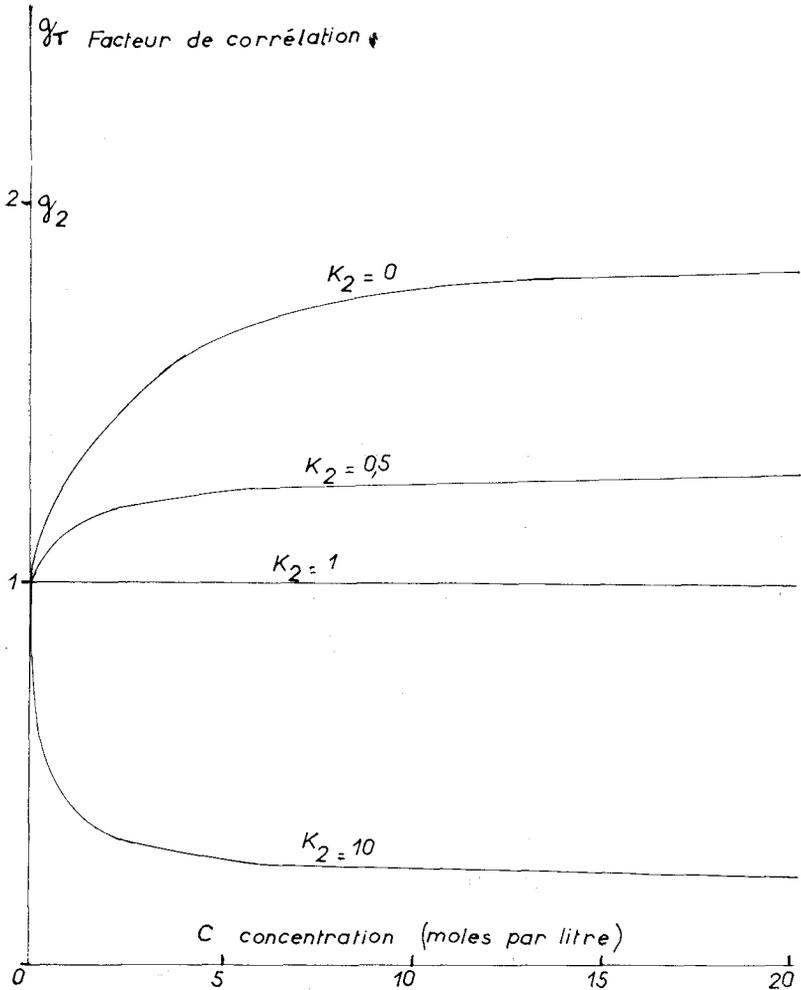


FIG. 3. — Association simultanée monomère-dimère ouvert et dimère ouvert-dimère fermé. (Courbes théoriques.)  $K_1 = 0,5$  mole par litre.

tration obtenues pour différentes constantes d'équilibre (exprimé en moles par litre) dans les 3 cas étudiés plus haut :

- figure 1 association monomère-dimère ouvert ;
- figure 2 association monomère-dimère fermé ;
- figure 3 association simultanée en dimère ouvert et fermé.

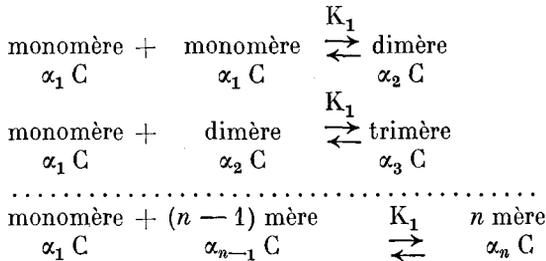
Les figures 1 et 2 montrent que la méthode est particulièrement sensible lorsqu'il s'agit de déterminer la « nature » des dimères formés (ouverts ou cycliques). On peut se rendre compte également que la précision qu'il est possible d'obtenir dans la détermination des constantes d'équilibre dépend énormément de leur valeur.

Dans bien des cas, cependant, la situation est malheureusement compliquée par l'apparition, aux concentrations élevées, d'association en polymères d'ordre plus élevé que deux. L'hypothèse formulée plus haut (association limitée au dimère) n'est généralement valable que dans un certain intervalle de concentration. L'utilisation des équations (III-4), (III-6) et (III-9) donnant les variations du facteur de corrélation fonction de la concentration n'est possible que pour ces concentrations.

### III-1-2. L'association se fait en chaîne.

Deux hypothèses simplificatrices sur le mode d'association en chaîne ont été développées : celle de Mecke [62] qui admet que toutes les constantes d'association sont uniques et celle de Coggeshall et Saier [23] dans laquelle la constante d'équilibre monomère-dimère est différente des constantes d'équilibre correspondant au polymère d'ordre supérieur à deux (par ailleurs toutes égales entre elles). Le développement théorique correspondant à cette dernière hypothèse est très compliqué et nous supposons ici, comme le fait Mecke, que la constante d'équilibre  $n$ mère + monomère est indépendante de  $n$ .

Nous admettons également que la proportion de dimères cycliques reste négligeable. Il est néanmoins possible dans un essai de résolution plus complet d'en tenir compte comme nous le ferons par la suite (voir chap. X). Les équilibres s'écrivent :



La loi d'action de masse appliquée à ces équilibres permet d'obtenir une loi de récurrence entre les  $\alpha_n$ . On a : (en posant  $w = \alpha_1 CK_1$ )

$$\alpha_n = n\alpha_1^n (CK_1)^{n-1} = \alpha_1 n(\alpha_1 CK_1)^{n-1} = \alpha_1 n w^{n-1}, \quad \text{(III-11)}$$

$$\sum_{\substack{i=1 \\ i=n}} \alpha_n = 1 = \alpha_1 \sum n w^{n-1} = \alpha_1 \frac{1}{(1-w)^2}. \quad \text{D'où} \quad \sqrt{\alpha_1} = 1 - w,$$

et 
$$\sqrt{\alpha_1} = \frac{\sqrt{1 + 4CK_1} - 1}{2CK_1}. \quad \text{(III-12)}$$

On introduit généralement le degré de polymérisation moyen (rapport entre le nombre de moles susceptibles de s'associer en chaîne et le nombre de polymères).

$$\delta = 1/(1 - \alpha).$$

L'équation (III-12) permet d'atteindre le facteur de corrélation total ; on a :

$$g_T = \sum_{i=n}^{i=1} \alpha_i g_i,$$

ou

$$g_T = \alpha_1 \sum_{\substack{i=1 \\ i=n}} i \alpha^{i-1} g_i, \quad \text{(III-13)}$$

$\alpha$  se détermine à partir de C et de  $K_1$  (équation (III-12) et l'équation (III-13) donnant les variations de  $g_T$  avec la concentration fait intervenir  $n$  paramètres ( $K_1$  constante d'équilibre unique,  $g_2, g_3 \dots g_n$  facteurs de corrélation partiels correspondant aux différents polymères).

Pour utiliser cette relation, il faut adopter certaines hypothèses simplificatrices dans la détermination des différents facteurs de corrélation partiels  $g_n$ . Le calcul théorique a été effectué par Brot [15] dans le cas des alcools, en utilisant la statistique des chaînes avec interaction développée par Benoit [11b]. Ce calcul fait intervenir, outre les caractéristiques géométriques de la chaîne, un paramètre qui exprime dans quelle mesure la position trans est favorisée dans la chaîne ; ce paramètre est choisi de façon à ajuster les valeurs théoriques et expérimentales.

Nous préférons utiliser une autre méthode pour permettre le calcul approché des  $g_n$ , lorsque la structure exacte de la chaîne n'est pas parfaitement connue. Nous proposons les hypothèses suivantes :

1) La polarisation d'une molécule située à l'intérieur d'un polymère ne dépend pas de l'ordre de celui-ci. Le facteur de corrélation correspondant à cette molécule est le même que celui d'une molécule faisant partie d'un polymère de degré infini, et nous l'appellerons  $g_\infty$ .

2) La polarisation d'une molécule située en bout de chaîne d'un polymère ne dépend pas de l'ordre de celui-ci. Le facteur de corrélation correspondant à cette molécule est donc identique à celui du dimère  $g_2$ .

On peut alors déterminer immédiatement  $g_n$  à partir de  $g_2$  et  $g_\infty$ .

Si  $n > 2$ , on a :

$$g_n = \frac{2g_2 + g_\infty (n - 2)}{n}. \quad \text{(III-14)}$$

Les approximations 1) et 2) sont assez élémentaires, mais il ne faut pas oublier qu'il ne faut attendre de ce calcul que des ordres de grandeur. Les hypothèses faites au départ :

— constante d'équilibre unique ;

— activité et concentration équivalente

sont en effet approximatives. Dans ce contexte, il nous semble que la formule (III-14) qui est très simple, peut être utilisée. Pour une étude plus

développée on peut, du reste, introduire éventuellement un troisième paramètre  $g_3$ , facteur de corrélation correspondant au trimère. L'expression obtenue pour  $g_n$  est alors :

$$\text{Si } n > 4 : \quad g_n = \frac{6g_3 - 2g_2 + g_\infty (n-4)}{n}$$

Il est intéressant de remarquer que le paramètre  $g_\infty$  (facteur de corrélation correspondant à un polymère de degré infini) peut souvent :

- soit se calculer théoriquement ;
- soit se déterminer expérimentalement (tout au moins en première approximation) aux basses températures où le degré de polymérisation est souvent très élevé.

Les équations (III-12) et (III-14) permettent d'obtenir pour  $g_T$ , facteur de corrélation total, l'expression :

$$g_T = \alpha_1 (1 + 2g_2(\delta - 1) + g_\infty(\delta - 1)^2), \quad (\text{III-15})$$

avec

$$\alpha_1 = \frac{\sqrt{1 + 4CK_1} - 1}{2CK_1} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{1}{1 - w}, \quad (w = \alpha_1 CK_1).$$

Les relations (III-15) fait intervenir trois paramètres ( $K_1$ ,  $g_2$  et  $g_\infty$ ) déterminables à partir de la courbe expérimentale  $g_T$  fonction de  $C$ . Il est intéressant de noter que la pente à l'origine est la même que celle calculée dans le cas de l'équilibre monomère-dimère ouvert :

$$\left( \frac{dg_T}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} = 2K_1 \cdot (g_2 - 1).$$

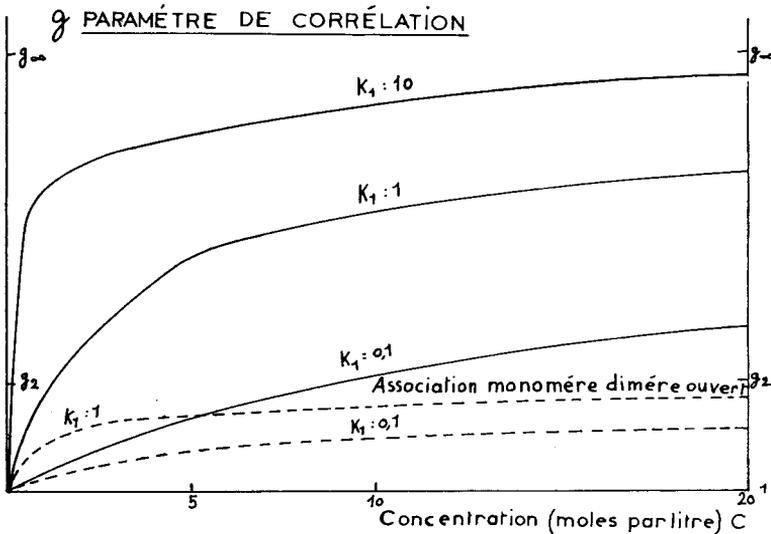


FIG. 4. — Association en chaîne. (Courbes théoriques.)

Nous donnons figure 4 les allures des courbes calculées pour différentes valeurs de la constante d'équilibre. Pour faciliter la comparaison, nous avons tracé en pointillés les courbes correspondant à l'équilibre monomère-dimère ouvert (la constante d'association étant la même).

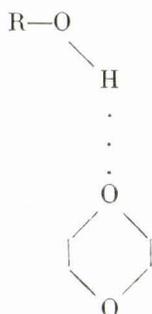
*Remarque :*

Les associations en chaîne ne sont pas les seules envisageables ; M<sup>me</sup> Moriamez [95] admet, dans le cas des glycols, une structure tridimensionnelle dans laquelle les molécules sont associées en chaîne au moyen de liaisons Hydrogènes colinéaires, ces chaînes étant elles-mêmes reliées entre elles par d'autres ponts hydrogène. Le calcul de  $g$  reste encore possible en admettant un degré de polymérisation infini.

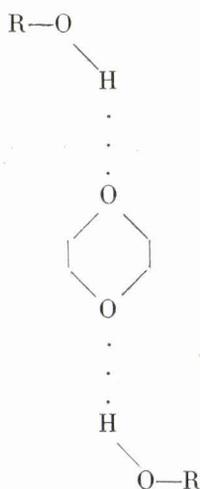
III-2. ÉTUDE DE LA COMPLEXATION.

Nous envisageons maintenant l'étude des solutions d'un corps A dans un solvant complexant B. A peut alors soit s'associer avec lui-même, soit se complexer avec B. La formation de complexes différents est possible ; ainsi, par exemple, dans un mélange d'alcool et de dioxane, on peut envisager les structures suivantes :

Complexe 1-1



Complexe 1-2



Nous supposons ici négligeable la probabilité de formation du complexe 1-2. L'apparition au sein de la solution d'un complexe  $c$  entre A et B se traduira généralement par une variation de la polarisation  $P_{AB}$  du mélange. A partir de cette variation il est possible de calculer les différents pourcentages  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  correspondant respectivement à « A » monomère et à « A » complexé avec B. Différents cas sont possibles :

### III-2-1. L'association est limitée à la complexation.

Considérons tout d'abord le cas où le corps A n'est pas associé avec lui-même. C'est souvent un cas idéal, il faut, en effet, que  $K_1$  soit très petit par rapport à  $K_c$ , constante d'équilibre correspondant à la complexation.

Nous utilisons les notations suivantes :

—  $x_A$  et  $x_B$  fractions molaires de A et de B ;

—  $\alpha_1$  et  $\alpha_c$  pourcentages de molécules de A sous forme de monomère et de complexe.

—  $P_{AM}$ ,  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_c$  polarisation d'orientation correspondant respectivement à A monomère, à A en solution dans B, à B et au complexe  $c$  résultant de l'association entre A et B.

Avec ces notations, on obtient pour la polarisation  $P_{AB}$  du mélange :

$$P_{AB} = x_A(1 - \alpha_c) P_{AM} + x_A \alpha_c P_c + (x_B - x_A \alpha_c) P_B = x_A P_A + x_B P_B \quad \text{(III-16)}$$

Le paramètre de corrélation correspondant à A en solution dans B est donné par :

$$g = P_A/P_{AM} = \alpha_1 + \alpha_c \cdot (P_c - P_B)/P_{AM}. \quad \text{(III-17)}$$

Posons :

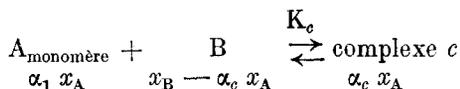
$$g_c = (P_c - P_B)/P_{AM},$$

c'est le facteur de corrélation correspondant à A sous forme de complexe. L'expression obtenue pour  $g$  est alors :

$$g = \alpha_1 g_1 + \alpha_c g_c. \quad \text{(III-18)}$$

A partir de la valeur de  $g$  mesurée expérimentalement, il est possible de déterminer le pourcentage de molécules de A associées avec B.

Considérons maintenant l'équilibre de complexation :



On a :

$$\alpha_1 + \alpha_c = 1 \quad \text{et} \quad x_A + x_B = 1.$$

Le nombre total de molécules est  $1 - \alpha_c x_A$  et la constante d'équilibre (exprimée en fraction molaire<sup>(\*)</sup>) s'écrit :

$$K_{xc} = \frac{\alpha_c (1 - \alpha_c x_A)}{(1 - \alpha_c) (1 - x_A (1 + \alpha_c))}. \quad \text{(III-19)}$$

Les équations (III-18) et (III-19) permettent d'écrire et de calculer :

$$g_T = 1 + (g_c - 1) \alpha_c. \quad \text{(III-20)}$$

(\*) L'utilisation, pour l'étude de la complexation, de la constante d'équilibre exprimée en moles par litre fait intervenir le volume molaire du mélange ce qui complique les formules obtenues. Nous préférons ici, à la suite de nombreux auteurs (87), (84), l'exprimer en fraction molaire. Rappelons que les expressions obtenues ne sont équivalentes (à un facteur constant près) que si la concentration en « A » est suffisamment faible.

On trouve pour limite quand  $x_A$  tend vers zéro :

$$g_T = \frac{K_c}{K_c + 1} \cdot (g_c - 1) + 1,$$

et pour pente à l'origine

$$\left(\frac{dg_T}{dx}\right) = -\frac{K_c}{(1 + K_c)^2} (g_c - 1),$$

La figure 5 représente l'allure des courbes obtenues ( $g_T$  fonction de  $x$ ) pour différentes constantes d'équilibre.

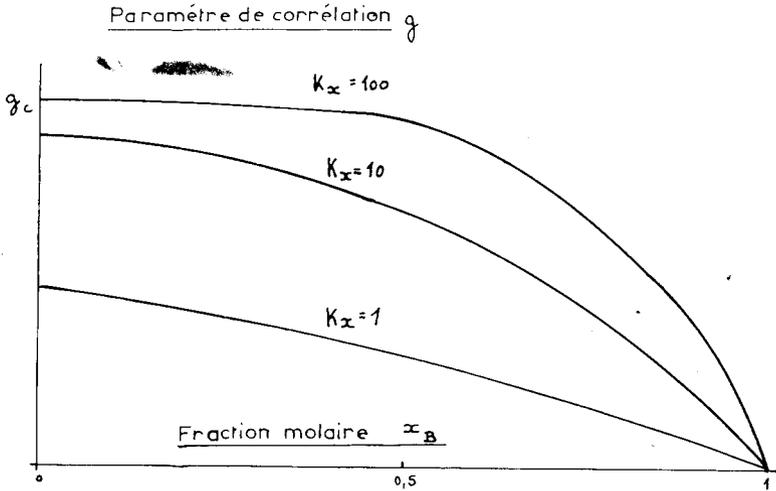


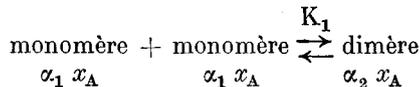
FIG. 5. — Complexation. (Courbes théoriques.)

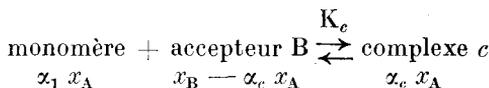
*Remarque : Association de A avec un solvant complexant non polaire.*

Lorsque la molécule de B est non polaire, la polarisation d'orientation  $P_B$  est nulle : la complexation d'une molécule de A avec B ne modifie pratiquement pas la polarisation du mélange : ( $P_c \neq P_{AM}$ )  $g_c \neq 1$  (formule III-17). La détermination de la constante de complexation  $K_c$  devient très difficile. Néanmoins lorsque A est susceptible de s'associer avec lui-même, la formation du complexe AB perturbe cette association et l'on peut concevoir qu'il est alors possible de déterminer  $K_c$ .

### III-2-2. Association et complexation simultanées.

Généralement il y a simultanément un équilibre d'auto-association (monomère-dimère) et un équilibre de complexation (monomère-accepteur). On peut écrire les équations d'équilibre suivantes :





Nous étudierons ici plus particulièrement le cas où l'auto-association est limitée à la formation de dimères fermés.

La loi d'action de masse appliquée aux équilibres I et II donne :

$$K_1 = \frac{[\text{dimère}]}{[\text{monomère}] [\text{monomère}]}$$

$$K_c = \frac{[\text{complexe}]}{[\text{monomère}] [\text{accepteur B}]}$$

On en déduit :

$$\frac{K_1}{(1 + K_c [B])^2} = \frac{[\text{dimère}]}{[(\text{monomère}) + (\text{complexe})]^2} \quad (\text{III-21})$$

D'autre part nous avons :

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_c = 1 \quad g_{AT} = \alpha_1 + \alpha_c g_c.$$

En nous limitant au cas des solutions diluées ( $x_A \ll x_B$ ), le nombre de « moles » du mélange est invariant, l'équation (III-21) s'écrit :

$$\frac{\alpha_2'}{2x_A (\alpha_1 + \alpha_c)^2} = \frac{K_1}{(1 + K_c x_B)^2} = K_T.$$

Le facteur de corrélation du mélange s'écrit finalement :

$$g_{AT} = \frac{\sqrt{1 + 8x_A K_T} - 1}{4x_A K_T} \cdot \left( \frac{1 + K_T x_B g_c}{1 + K_T x_B} \right). \quad (\text{III-22})$$

La limite de  $g_{AT}$  lorsque  $x_A$  tend vers zéro est la même que précédemment

*Remarque* : Un cas particulier intéressant, que nous rencontrerons par la suite, est celui où l'accepteur B est non polaire ( $g_c = 1$ ). La formule (III-22) devient alors :

$$g_{AT} = \frac{\sqrt{1 + 8x_A K_T} - 1}{4x_A K_T}$$

avec

$$K_T = \frac{K_1}{(1 + K_c x_B)^2} \quad (\text{en mélange binaire : } x_A + x_B = 1).$$

Connaissant  $g_{AT}$  il est facile de déterminer  $K_T$  ; les variations de  $K_T$  fonction de  $x_B$  permettent d'obtenir directement  $K_1$  et  $K_c$ , constantes d'équilibre d'association et de complexation.

### III-2-3. Méthode des solvants mixtes : utilisation des mélanges ternaires.

Lorsqu'on étudie la complexation de deux corps A et B, il peut être intéressant de les diluer dans un solvant inerte C, de concentration variable. Cette étude est utilisée depuis longtemps en infra-rouge [105] [68] et, plus

récemment, en R. M. N. [24 b]. Nous avons montré [30] qu'il était possible également de l'appliquer utilement dans l'étude par polarisation statique des associations intermoléculaires.

Les avantages de cette méthode sont nombreux. Le principal réside dans la possibilité d'opérer, tout en variant largement leur rapport, sur des fractions molaires en A et B très faibles. Il est possible alors :

— de confondre rigoureusement activité et concentration ;

— de rendre négligeable la probabilité de complexation du complexe 1-2 et de l'auto-association de A.

On peut ainsi obtenir des résultats *quantitatifs* sur la complexation des différents accepteurs et donneurs de protons. Une étude systématique, par cette méthode de l'influence d'un solvant C sur l'association ou la complexation de nombreux corps (alcools, acides, amines etc...) est actuellement entreprise au laboratoire [113].

Les formules obtenues dans ce chapitre pour les mélanges binaires sont facilement extrapolables au cas des mélanges ternaires.

### III-3. CONCLUSION CRITIQUE.

Nous pensons avoir montré dans ce chapitre que l'étude de la polarisation statique est un moyen efficace de déterminer qualitativement et souvent quantitativement les associations ou complexation présentées par une substance. Il faut cependant signaler certaines difficultés.

La détermination de la polarisation statique s'obtient à partir de la valeur expérimentale de la permittivité  $\epsilon_0$ . Les théories permettant de relier  $\epsilon_0$  à  $P_0$  ne sont souvent qu'approchées et il ne faut pas en attendre (même pour les plus récentes d'entre elles) mieux qu'une représentation plus ou moins exacte de la réalité physique. Les formules reliant  $\epsilon_0$  et  $P_0$  ne doivent donc être utilisées qu'avec circonspection. Nous utilisons ici la relation de Frohlich (I-5) qui donne le plus souvent les interprétations les plus cohérentes. Cette formule fait intervenir la valeur  $\epsilon_\infty$  de la permittivité aux fréquences très élevées dont la détermination est souvent difficile. Différents choix sont alors possibles :

a) Prendre pour  $\epsilon_\infty$  la valeur de  $n^2$  carré de l'indice de réfraction (mesuré en optique, extrapolé aux fréquences hertziennes); on néglige ainsi la polarisation atomique.

b) Tenir compte de celle-ci dans une certaine mesure, en ajoutant à la polarisation électronique un pourcentage, variant le plus souvent entre 5 et 15 %.

c) On peut enfin, et c'est évidemment la meilleure méthode, mais qui n'est pas toujours réalisable, mesurer directement  $\epsilon_\infty$  aux fréquences ultrahertziennes (ondes millimétriques ou décimillimétriques). L'étude du spectre hertzien permet d'ailleurs d'obtenir souvent une valeur suffisamment précise.

Pour obtenir enfin le facteur de corrélation à partir de la polarisation d'orientation, il faut connaître le moment dipolaire de la molécule et il

faudrait, en toute rigueur, tenir compte de « l'effet de solvant » modifiant éventuellement ce moment (\*).

Toutes ces considérations paraissent limiter les possibilités de la méthode. Néanmoins, il semble que dans bien des cas, les inconvénients signalés plus haut, n'introduisent dans l'ensemble que peu d'erreur sur la détermination du facteur de corrélation et surtout de ses *variations*. Par contre il faut souligner que les mesures de  $\epsilon_0$  sont généralement faciles, rapides et souvent très précises (la précision, en mesures relatives peut atteindre  $10^{-5}$  et même  $10^{-6}$ ) ; le facteur de corrélation est généralement déterminé avec précision (souvent supérieure à 1 %), ce qui est évidemment intéressant dans la détermination quantitative de constantes d'équilibre. D'autre part les mesures à température variable sont faciles et il semble possible d'obtenir ainsi une valeur précise de l'énergie de la liaison Hydrogène.

Enfin, comme nous allons le montrer au chapitre IV, les résultats obtenus sur l'association ou la complexation d'une substance peuvent-être contrôlés et complétés en observant les variations, avec la fréquence, de la polarisation. Le tracé du spectre hertzien (polarisation complexe) à différentes températures et concentrations permet bien souvent de suivre de façon commode l'évolution des associations au sein du liquide. On peut aussi, dans bien des cas, vérifier les hypothèses adoptées pour la détermination de la statistique d'association à partir de mesures statiques.

(\*) Il est toujours possible de tenir compte de cet effet en déterminant la valeur limite de  $g$  aux très grandes dilutions ; on doit avoir  $g = 1$  (molécule non associée).

## CHAPITRE IV

### Polarisation dynamique et association

Lorsque la période du champ électromagnétique diminue et devient du même ordre de grandeur que le temps d'orientation de la molécule monomère, la polarisation du matériau devient complexe ; le phénomène observé peut-être assimilé à une relaxation ; l'expression obtenue pour la polarisation d'orientation est souvent, dans le cas le plus simple (molécule non associée) :

$$P_{or} = \frac{P_0 - P_i}{1 + j\omega\tau}$$

L'association ou la complexation de la molécule monomère modifie généralement, de différentes manières, le temps de relaxation  $\tau$ . Si  $m$  structures associées sont possibles pour la molécule au sein du liquide, on conçoit qu'à chacune de ces structures correspondra un temps de relaxation  $\tau_m$ . La polarisation complexe observée sera le résultat de la superposition de  $m$  phénomènes de relaxation :

$$P_{or} = \sum_{i=1}^m \frac{y_i}{1 + j\omega\tau_i}$$

ou, si  $m$  tend vers l'infini :

$$P_{or} = \int_0^{\infty} \frac{y(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau, \quad (IV-1)$$

$y(\tau)$  étant la « fonction de distribution » des temps de relaxation.

Les informations sur l'association présentée par une substance sont donc contenues dans le spectre hertzien. Pour les préciser on peut :

- connaissant  $P_{or}(\omega)$ , déterminer la fonction de distribution  $y(\tau)$  ;
- relier la fonction  $y(\tau)$  obtenue aux différentes structures associées pouvant exister dans le liquide.

#### IV-1. DÉTERMINATION DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION (DÉCOMPOSITION EN DIFFÉRENTS DOMAINES DE DISPERSION).

Nous considérons d'abord le cas le plus général : la détermination de  $y(\tau)$  à partir d'une courbe expérimentale  $P_{or}(\omega)$ . Fuoss et Kirkwood [66] ont développé une méthode analytique. Les fonctions  $P_{or}(\omega)$  (partie imaginaire de la polarisation complexe) et  $y(\tau)$  deviennent  $H(t)$  et  $F(s)$  après le changement de variable  $s = \log \tau$ ,  $t = \log f$ . La formule (IV-1) peut alors s'écrire :

$$H(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(s) K(t - s) ds. \quad (IV-2)$$

La solution de cette équation intégrale s'obtient en utilisant les transformées de Fourier. On a :

$$\pi F(s) = H \left( s + j \frac{\pi}{2} \right) + H \left( s - j \frac{\pi}{2} \right). \quad (\text{IV-3})$$

$F(s)$  s'obtient ainsi directement à partir du prolongement analytique de  $H(t)$ . Le problème est ainsi simplifié ; il suffit de trouver une représentation analytique  $H(t)$  de la courbe expérimentale représentant les variations de la partie imaginaire de la polarisation en fonction du logarithme de la fréquence.

Nous avons effectué quelques essais numériques (\*). Nous utilisons pour  $H(t)$  la représentation analytique suivante :

$$H(t) = \frac{1}{a_0 + a_1 t \dots + a_j t^j \dots a_n t^n}. \quad (\text{IV-4})$$

Ce choix nous semble intéressant car :

a) cette fonction tend vers zéro pour  $t = -\infty$  et  $t = \infty$  comme les courbes expérimentales ;

b) la détermination des  $a_n$  est facile (calcul matriciel) ;

c) enfin, dans le cas le plus simple (domaine de type « Debye »),  $H(t) = 1/\text{cht}$  ou, en développant :  $1/(a_0 + a_2 t^2 \dots + a_n t^n)$ , forme analogue à l'équation (IV-4). Les  $n$  paramètres ( $a_0, a_n$ ) sont déterminés à partir de  $n$  points de la courbe expérimentale. Il est ensuite facile (équation IV-3) de déterminer la « fonction de distribution » des temps de relaxation  $F(s)$ .

Les premiers essais ont été effectués avec 12 paramètres. La validité de la méthode est contrôlée en effectuant le calcul sur des courbes  $P''(\omega)$  ou  $H(t)$  dont la fonction de distribution  $F(s)$  est connue (domaine Debye, domaine dispersé, etc...). La figure 6 montre les résultats obtenus. Sur un même graphique nous avons porté la courbe exacte  $F(s)$  et la courbe obtenue numériquement ; on constate l'insuffisance de la méthode lorsque la fonction n'est pas simple. Un calcul avec un nombre plus élevé (32) de paramètres est possible, mais on rencontre alors de nombreuses difficultés (instabilité). Pour mener à terme ce calcul il faudrait probablement trouver un autre développement analytique de  $H(t)$  et renoncer au calcul matriciel souvent cause d'instabilité.

Le centre de Calcul numérique de Lille essaie actuellement de résoudre ce problème. Différents essais de décomposition numérique ont été effectués également par Marchal, Schrama et d'autres auteurs [91] [126] ; généralement l'application de ces méthodes n'est possible que dans certain cas particuliers (courbe de distribution des polymères par exemple). Tous ces procédés ne peuvent d'ailleurs être utilisés que si la courbe expérimentale est connue avec une précision suffisante. Dans les cas les plus difficiles, la préci-

(\*) L'Institut Universitaire de Calcul Automatique de Nancy a bien voulu se charger de ces calculs (I. B. M., 650) et nous en remercions M. Legras.

sion requise serait bien supérieure à 1 % et ne semble pas pouvoir être obtenue, avec les techniques actuelles, sur une large bande de fréquence (1 à  $10^{11}$  Hertz).

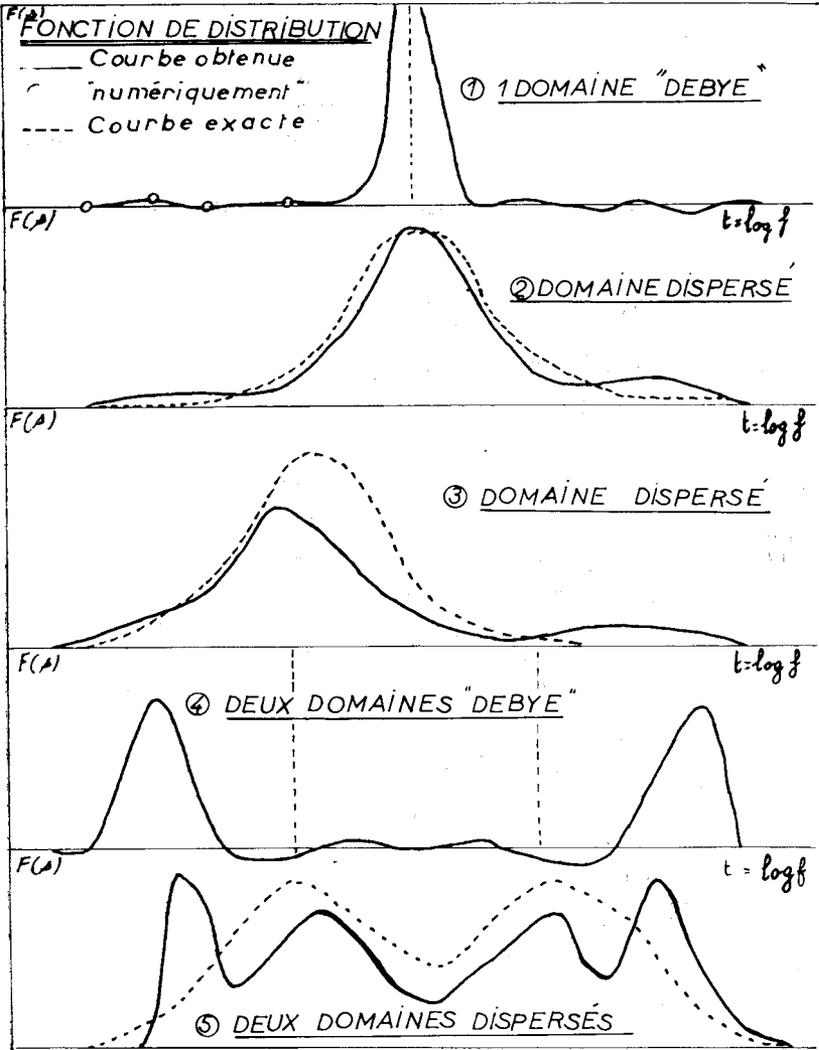


FIG. 6. — Obtention par calcul numérique de la fonction de distribution.

La détermination directe de  $y(\tau)$  et de  $F(s)$  s'avère donc difficile ; aussi de nombreux auteurs adoptent *a priori* une forme analytique pour  $F(s)$  et tentent de vérifier ensuite expérimentalement la validité du choix effectué. Ces fonctions font intervenir un ou deux paramètres que l'on ajoute à partir des données de la mesure. Cole et Cole [21] prennent pour  $F(s)$  la fonction :

$$F(s) ds = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \alpha\pi}{ch(1 - \alpha) s - \cos \alpha\pi}. \quad (IV-5)$$

L'équation correspondante pour la permittivité complexe devient :

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} + \varepsilon_{\infty}, \quad (IV-6)$$

( $\alpha$ , paramètre de distribution, se déterminant expérimentalement). A partir d'une fonction  $F(s)$  dissymétrique Cole et Cole [92] proposent :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{(1 + j\omega\tau)^{\beta}}.$$

Enfin, bien souvent dans la pratique, on considère plus simplement les spectres de dispersion et d'absorption observés comme résultant de la superposition d'un nombre *limité* (généralement deux ou trois) de domaines de dispersion élémentaire (Debye) correspondant chacun à un mécanisme de relaxation déterminé.

$$\varepsilon^* = \sum_{\substack{i=1 \\ i=n}} \frac{\varepsilon_{0i} - \varepsilon_{\infty i}}{1 + j\omega\tau_i}$$

L'équation (IV-6) obtenue par Cole et Cole peut-être éventuellement utilisée. On a alors :

$$\varepsilon^* = \sum_{\substack{i=1 \\ i=n}} \frac{\varepsilon_{0i} - \varepsilon_{\infty i}}{1 + (j\omega\tau_i)^{\alpha_i}}.$$

La détermination des différents paramètres ( $\tau_i$ ,  $\varepsilon_{0i}$ ,  $\varepsilon_{\infty i}$ ,  $\alpha_i$ ) est effectuée expérimentalement par décomposition graphique. Moriamez [94] donne une étude détaillée des différents procédés utilisés. Il faut signaler cependant que toutes ces méthodes de décomposition reposent sur le principe de linéarité ; la séparation en plusieurs domaines de dispersion n'est possible que si les différents mécanismes de relaxation sont indépendants.

## IV-2. MÉCANISMES DE RELAXATION ET ASSOCIATION.

Nous suivons ici des hypothèses développées successivement par Bauer [11], Magat [86 b], Brot [15], Haggis, Hasted [50] et Buchanan, complétées ou vérifiées par Moriamez M. [94], Wemelle [134], et Moriamez (M<sup>me</sup>) [95]. Les corps étudiés sont principalement l'eau, les alcools et les glycols. Nous montrerons ultérieurement que ces hypothèses s'appliquent, tout au moins en partie, dans le cas d'autres corps associés tels que les acides.

La considération des différentes structures possibles au sein d'un liquide auto-associé permet de comprendre que son comportement diélectrique doit être compliqué. En effet chacun des dipôles moléculaires occupe une place dans un polymère d'ordre *n variable* et se décompose en deux ou trois dipôles élémentaires (l'un de ceux-ci devant être dirigé suivant la liaison intermoléculaire).

De plus cette liaison intermoléculaire est elle même « labile » : à chaque

instant des liaisons H se rompent tandis que d'autres se reforment avec les molécules voisines. On conçoit ainsi que ce n'est que dans des conditions bien déterminées qu'il sera possible d'obtenir des spectres d'absorption et de dispersion suffisamment simples pour être exploitable.

On peut se demander, tout d'abord, si le temps de relaxation de la molécule est déterminé par celui du polymère dont elle fait partie ou par la durée de vie des liaisons H qui les lient. Considérons dans ce but l'ensemble des dipôles du liquide, à un instant donné.

Si les polymères ne sont pas labiles, chacun des dipôles ne peut s'orienter dans le champ électrique que par orientation totale et déformation partielle du polymère dont il fait partie. Cette rotation gênée est gouvernée par un temps de relaxation  $\tau_n$  dépendant à la fois de la place de la molécule dans le polymère et de l'ordre de celui-ci ( $\tau_n$  prenant les valeurs maximales pour une molécule située dans la partie médiane du polymère). En réalité nous admettons comme le fait Brot [15] pour les alcools, que les liaisons H se détruisent et se reforment avec une durée de vie moyenne. Le phénomène devient alors différent :

1) Les dipôles situés dans la partie médiane d'un polynôme d'ordre élevé ont souvent un temps de relaxation très long ( $\tau_n$  très supérieur à  $\tau_H$ ) ; après un temps moyen  $\tau_H$ , l'une des liaisons H qui les lient se rompt et il leur est alors possible de s'orienter dans le champ avec un temps négligeable devant  $\tau_H$ . C'est donc  $\tau_H$  et non le temps d'orientation après rupture  $\tau_M$  qui gouverne la relaxation de cette catégorie de dipôles. Ceux-ci sont particulièrement nombreux lorsque le degré de polymérisation est élevé ; on observe alors un domaine de dispersion principal, situé en ondes métriques qui est du type Debye. L'orientation se fait alors par plusieurs processus *en série* : dépolymérisation et orientation. Cependant, des deux processus, le premier est beaucoup plus lent et l'on peut admettre, comme en cinétique chimique, qu'il conditionne le phénomène observé et gouverne seul la relaxation.

2) Lorsque, par contre, la vitesse de l'un des processus (orientation gênée) n'est plus négligeable devant celle de l'autre (dépolymérisation), les mécanismes sont plus compliqués. C'est le cas, en particulier, des dipôles peu éloignés de l'extrémité d'un polymère dont le temps de relaxation propre est moyen. De tels dipôles contribuent à l'absorption d'orientation observée par l'apparition d'un second domaine de dispersion et ce domaine est dispersé (équation IV-6 par exemple) ( $\tau_n$  variant largement avec la position du dipôle dans le polymère).

3) Il nous faut considérer enfin les dipôles libres. Leur temps d'orientation est beaucoup plus court que la durée de vie de la liaison H. Ils s'orientent dans le champ avec un temps  $\tau_M$  sans que la polymérisation intervienne. Par dipôle libre, il faut comprendre le moment des molécules monomères et aussi, tout au moins en partie, celui des molécules en bout de chaîne (orientation partielle de leur moment, par rotation autour de la liaison intermoléculaire).

En résumé, il semble que l'on puisse représenter le spectre d'absorption de certains corps auto-associés par la superposition « *a priori* » de trois domaines de dispersion :

*Premier domaine.* Son existence est due à la libération des dipôles moléculaires par rupture de la liaison H. Le temps de relaxation est déterminé par la durée de vie de la liaison (\*). L'énergie d'activation observée donne une limite supérieure de l'énergie de la liaison H (une certaine partie de cette énergie pouvant être nécessaire (« énergie de viscosité ») à l'orientation de la molécule).

*Second domaine.* Il est dû à l'orientation gênée des dipôles des molécules situées à l'extrémité d'un polymère. Il présente généralement une large distribution de temps de relaxation.

*Troisième domaine.* Le mécanisme de relaxation est simple ; il fait intervenir les molécules monomères et particulièrement les molécules situées à l'extrémité d'un polymère. Seules les forces d'inertie et de viscosité s'opposent alors à la rotation de la molécule dans le champ. L'énergie d'activation est souvent comparable à l'énergie d'activation de viscosité du corps non associé le plus proche (hydrocarbures saturés). A partir de l'amplitude de ce domaine, il est possible de calculer le pourcentage de molécules libres ou en bout de chaînes. On peut ainsi accéder à toute la statistique d'association décrite page 32 (détermination du degré de polymérisation, de la constante d'équilibre unique, etc...).

#### IV-3. CONCLUSION : RENSEIGNEMENTS OBTENUS A PARTIR DU TRACÉ DU SPECTRE HERTZIEN.

Des renseignements qualitatifs (quelquefois quantitatifs) peuvent être obtenus à partir des caractéristiques (fréquence critique, amplitude) des différents domaines de dispersion envisagés plus haut. Il faut signaler cependant que la décomposition du spectre expérimental n'est pas toujours facile ; la précision et le nombre des points expérimentaux doivent être élevés.

Ce n'est que dans les cas les plus simples que l'on peut espérer obtenir des renseignements quantitatifs sur l'association. Deux cas intéressants se présentent ainsi en pratique.

— *le degré de polymérisation est élevé* (corps purs ou solutions concentrées, aux basses températures). Le premier domaine B. F. est alors prépondérant ; la décomposition est facile et précise pour ce domaine. La fréquence critique correspondant au premier domaine peut être très bien déterminée ; ses variations avec la température donnent l'énergie d'activation (en première approximation, pour les corps peu visqueux, l'énergie de la liaison H).

(\*) Dans le cas où l'association est tridimensionnelle, la durée de vie des liaisons à l'intérieur et à l'extérieur d'une chaîne est différente, M<sup>me</sup> Moriametz [95] trouve ainsi, dans le cas des glycols, deux domaines de dispersion (1) et (1') correspondant aux deux probabilités de rupture.

— *le degré de polymérisation est faible* (solutions diluées). Le troisième domaine est alors prépondérant et on peut déterminer facilement la proportion de molécules libres ainsi que la statistique d'association. L'étude des cas intermédiaires (solutions concentrées) reste cependant intéressante ; elle permet de suivre qualitativement [94] l'évolution du degré d'association avec la concentration (diminution et disparition successive du premier puis du second domaine ; renforcement du troisième domaine). On peut vérifier et compléter ainsi les résultats obtenus ou les hypothèses effectuées lors de l'étude de la polarisation statique.

*Remarque : Mécanisme de relaxation et complexation.*

La complexation d'une molécule monomère A avec un solvant complexant B se traduit généralement par une modification de son temps de relaxation. A partir du spectre hertzien de solutions de A et de B, il semble possible d'étudier la formation du complexe *c* entre A et B. Malheureusement, dans bien des cas, la décomposition du spectre expérimental en plusieurs domaines de dispersion (correspondant au monomère et au complexe *c*) est difficile. En outre, certains paramètres supplémentaires (comme la viscosité) interviennent, dont il est difficile de tenir compte. L'utilisation et l'étude des mélanges ternaires doit permettre de résoudre ces difficultés.

## CHAPITRE V

### Comparaison avec les autres méthodes d'étude des associations intermoléculaires

L'étude de la polarisation statique et le tracé du spectre hertzien d'un liquide permet, nous venons de le préciser dans les chapitres précédents, d'obtenir des renseignements qualitatifs et souvent quantitatifs sur l'association présentée par cette substance. Il est intéressant de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux déterminés par d'autres méthodes physico-chimiques.

Les plus anciennes sont thermodynamiques. Elles ont permis de mettre en évidence les liquides « anormaux » présentant des écarts par rapport aux lois des mélanges idéaux. Mais les interprétations quantitatives se sont heurtées au fait que l'association n'est qu'un des facteurs causant la non idéalité. Plus récemment la diffraction par rayons X a été utilisée ; l'interprétation reste encore délicate. L'absorption ultra-sonique peut également s'appliquer à l'étude de la structure des liquides, mais les résultats obtenus sont encore trop fragmentaires pour pouvoir juger des possibilités de la méthode.

Les méthodes spectroscopiques sont fondamentales (Infra-rouge, Raman R. M. N.). Le phénomène observé est toujours le même : une molécule n'a pas le même spectre à l'état libre et associé ; l'association perturbe les niveaux énergétiques et la fréquence de résonance. A partir de la mesure de cette perturbation, on peut déterminer les caractéristiques physico-chimiques de l'association.

En R. M. N. (résonance du proton), on repère les déplacements de la fréquence de résonance, en parties par million :

$$\delta = 10^6 \Delta\nu/\nu_0.$$

On étudie le plus souvent les liquides en solution (variation de  $\delta$  avec la fraction molaire  $x$ ). La durée de la mesure (temps de relaxation des spins nucléaires de l'ordre de  $10^{-3}$ ) est généralement supérieure à la durée de vie des associations au sein du liquide ; « on n'observe alors qu'une seule raie de résonance, située au barycentre des raies individuelles, chacune d'elles étant affectées d'un « poids » égal au pourcentage de protons lui correspondant » [87]. On peut remarquer que la durée de la mesure par polarisation statique est également supérieure à la durée de vie des associations : le formalisme permettant de relier  $\delta(x)$  (déplacement chimique) et  $g(x)$  (polarisation réduite) aux différentes fractions molaires de monomère, dimère, nmère etc... est analogue, sinon identique. Ainsi les courbes expérimentales  $\delta(x)$  et  $g(x)$  sont, dans certains cas, assez voisines, comme le montre le graphique 7. La comparaison entre les résultats obtenus par les deux méthodes doit se révéler

fructueuse. La R. M. N. apporte cependant une spécificité plus grande pour le facteur « déplacement chimique » (l'association provoque toujours un déplacement vers les champs faibles, c'est-à-dire une diminution de  $\delta$ ). La polarisation statique permet, par contre, actuellement des mesures sur des solutions plus diluées, la précision y est souvent plus grande et la détermination de  $g(x)$  à température largement variable est possible.

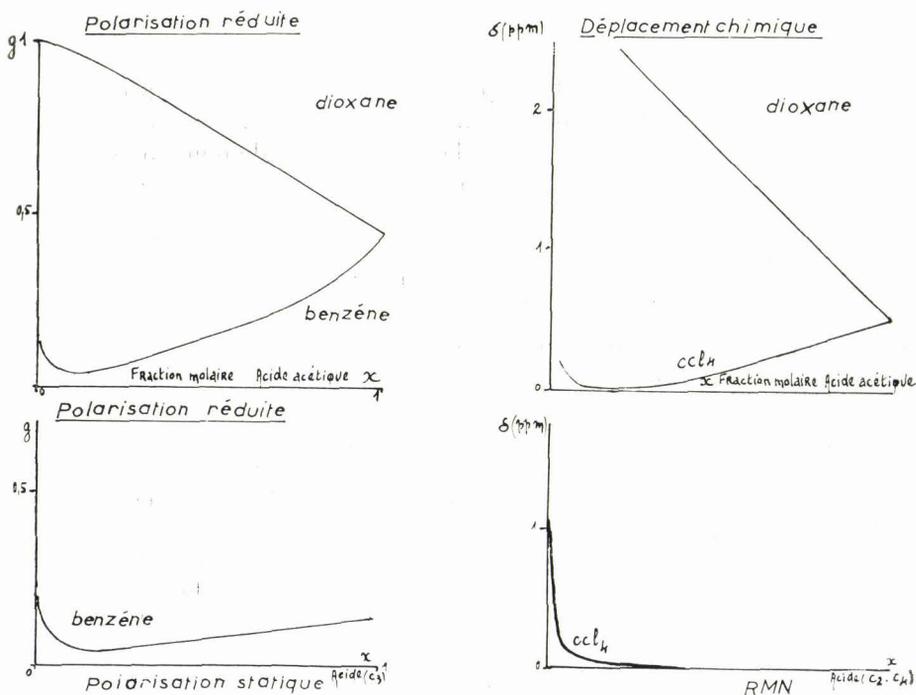


FIG. 7. — Polarisation réduite et déplacement chimique.

Les résultats obtenus en infra-rouge se présentent généralement de façon différente ; la période de l'onde électromagnétique est très courte (10–13), on observe une raie pour chaque structure associée du groupement polaire (OH, XH, C = O). On peut ainsi séparer les dipôles libres des dipôles associés. La comparaison avec les résultats de la polarisation complexe (spectre hertzien) doit se révéler intéressante, cette dernière méthode permettant la détermination des molécules monomères ou en bout de chaîne (OH libre, par exemple).

Lorsque, en particulier, les constantes d'association ou de complexation ont été déterminées au préalable par infra-rouge, on peut déterminer directement et avec précision les paramètres de corrélation  $g_c$  ou le déplacement chimique  $\delta_c$  correspondant au complexe ou au dimère. A partir de  $g_c$  et  $\delta_c$ , il est alors possible d'obtenir des renseignements sur la structure exacte de l'association étudiée.

On voit ainsi toute l'importance d'une étude comparative, par différentes

méthodes physico-chimiques, de l'association présentée par un liquide. C'est dans ce contexte que la détermination systématique des polarisations statiques et complexes des acides organiques prend tout son intérêt. En effet, l'association présentée par ces acides est certainement un des sujets les plus étudiés en physico-chimie ; de très nombreux travaux ont été effectués sur ce sujet (méthodes thermodynamiques, absorption ultrasonique, Rayons X, infra-rouge, Raman, R. M. N.). Il n'existe, par contre, à notre connaissance, que très peu de travaux en polarisation statique et surtout complexe. Nous donnons les résultats (2<sup>e</sup> partie) d'une étude expérimentale systématique des permittivités « statiques et complexes » présentées à différentes températures et concentrations par les acides gras. Nous essayons ensuite (3<sup>e</sup> partie) d'interpréter nos résultats à partir des méthodes que nous venons d'examiner. Il est ainsi possible de vérifier et de compléter les nombreux résultats (pas toujours concordants) obtenus sur les associations présentées par les acides carboxyliques.



## DEUXIÈME PARTIE

### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

#### CHAPITRE VI

##### Caractéristiques des mesures effectuées

Nous donnons ici les valeurs mesurées des permittivités statiques et complexes des acides carboxyliques (liquides purs et en solution). Les mesures sont généralement effectuées, à température constante, en fonction de la fréquence (celle-ci variant souvent de 1 à 60 000 MHz). Le tableau I résume le travail effectué (corps étudiés, solvants, intervalles de concentration, températures et fréquences de mesure).

##### VI-1. PRODUITS UTILISÉS.

Les produits utilisés sont d'origine diverse (généralement produits Eastman Kodak « White Label »). Les valeurs obtenues pour la permittivité statique et la densité sont en accord avec celles obtenues par d'autres auteurs [128]. La pureté de l'acide acétique utilisé a été contrôlée en faisant des mesures comparatives avec un échantillon bi-distillé (sous acétate de Bore (\*)) : les résultats obtenus diffèrent de moins de 1 %.

Signalons cependant la facilité avec laquelle les produits utilisés absorbent l'humidité atmosphérique (en particulier les premiers termes de la série des acides et le dioxane). Ce caractère hygroscopique peut entraîner des erreurs considérables si l'on n'y prend garde (spécialement lorsque les mesures sont effectuées à température variable) et limite la précision obtenue sur la permittivité complexe. Il faudrait, en toute rigueur, effectuer des mesures sous atmosphère inerte, ce qui entraînerait des complications souvent insurmontables pour les techniques utilisées.

##### VI-2. MESURES EFFECTUÉES SUR DES SOLUTIONS.

La concentration des solutions est exprimée en poids de soluté par 100 g de solution ; la précision obtenue sur la concentration est de l'ordre du millième (mais diminue pour les solutions très diluées).

Pour éviter l'évaporation du solvant et l'absorption de l'humidité atmosphérique, ces solutions sont conservées en flacons bouchés émeri et utilisées le plus rapidement possible (généralement dans les vingt-quatre heures qui

(\*) Cet échantillon a été préparé au Laboratoire de Chimie de M. Heubel, et nous l'en remercions sincèrement.

suivent leur préparation). Les mesures en solutions très diluées sont toujours effectuées par comparaison avec le solvant ; la permittivité complexe du solvant est déterminée au début et à la fin d'une série de mesures à concentration variable.

TABLEAU I

ENSEMBLE DES MESURES EFFECTUÉES

CORPS	SOLVANT	CONCENTRATION % (POIDS)	TEMPÉRATURES	FRÉQUENCES
Acide C <sub>1</sub> formique.	Pur.	100	25°, 50°, 75°.	250-60 000 MHz.
Acide C <sub>2</sub> acétique.	Pur.	100	25°, 45°, 65°.	1-60 000 MHz.
	Hexane.	1-10	25°, 50°.	1 et 45 000 MHz.
	Cyclohexane.	1-5	25°.	1 et 35 000 MHz.
	CCl <sub>4</sub> .	0,1-40	25°.	1 et 35 000 MHz.
	Dioxane.	1-100	25°, 50°.	1-35 000 MHz.
Acide C <sub>2</sub> acétique.	Benzène.	2-100	25°, 50°.	1-60 000 MHz.
	Benzène.	0,2-2	25°, 50°.	1 et 35 000 MHz.
	CS <sub>2</sub> .	1-2	25°.	1 MHz.
	CHCl <sub>3</sub> .	0,1-40	25°.	1 MHz.
	φ Cl.	0,1-30	25°.	1 MHz.
	Dichloro-1-2 éthane.	0,1-30	25°.	1 MHz.
	Nitrobenzène.	1-5	25°.	1 MHz.
	Eau.	97-100	25°.	100 kHz-1MHz.
Acide C <sub>3</sub> propionique.	Dioxane-CCl <sub>4</sub> .	1	25°-60°.	1 MHz.
	Pur.	100	— 20°, 0°, 25°, 45°, 65°, 90°.	100-60 000 MHz.
Acide C <sub>4</sub> butyrique.	Dioxane.	2-100	25°, 50°.	1-35 000 MHz.
	Pur.	100	0°, 25°, 45°, 65°, 90°.	1-60 000 MHz.
Acide C <sub>5</sub> valérique.	Pur.	100	— 25°, 0°, 25°, 45°, 65°, 90°.	1-60 000 MHz.
Acide C <sub>8</sub> octanoïque.	Pur.	100	25°, 45°, 65°, 90°.	1-60 000 MHz.
Acide C <sub>10</sub> décanoïque.	Pur.	100	45°, 65°, 90°.	1-35 000 MHz.

VI-3. TECHNIQUES UTILISÉES.

Elles seront décrites dans la 4<sup>e</sup> partie ; nous énumérons seulement ici les instruments utilisés au cours de cette étude :

— 1 MHz Auto-oscillateur type Fromy réalisé au laboratoire (Appendice),

- 9 500 MHz (bande X) ; cellule de mesure de hauteur variable associée :
  - soit à une ligne de mesure de T. O. S. de précision (Philips) (XIII-2-2-1) ;
  - soit à un comparateur d'impédance (T hybride et impédance étalon type de Ronde) (XIII-2-2-2) ;
- 35 000 MHz (bande Q) : cellule de mesure de hauteur variable associée :
  - soit à une ligne de mesure de T. O. S. (L. T. T.) (XIII-2-2-1) ;
  - soit à un comparateur d'impédances (T hybride et impédance standard) (XIII-2-2-2) ;
- 60 000 MHz interféromètre (propagation libre) (XIII-2-3)

Les cellules de mesure utilisées sont en acier inoxydable, afin d'éviter l'attaque des parois par les acides. Certaines pièces mécaniques, réalisées en laiton, sont dorées (Dalic).

#### VI-4. PRÉCISION DES MESURES.

Celle-ci est discutée dans la quatrième partie. Il faut signaler que, pour la détermination de la permittivité complexe des acides gras, aux erreurs habituelles s'ajoutent des erreurs supplémentaires dues principalement :

— à l'utilisation de cellules en acier inoxydable, occasionnant des pertes dans les parois, non négligeables ;

— à l'absorption très rapide par le produit de l'humidité atmosphérique. Celle-ci entraîne une erreur dont il est difficile de tenir compte. Il est facile de chiffrer l'importance de cet effet en effectuant plusieurs fois la même mesure sur un acide ayant séjourné plus ou moins longtemps à l'atmosphère. D'après cette étude, il semble qu'en prenant des précautions, l'erreur introduite ne doit pas dépasser, dans les cas les plus défavorables, 1 à 2 pour cent sur  $\epsilon'$  ou ( $\Delta\epsilon'$  dans le cas des solutions) et 5 pour cent sur  $\epsilon''$ . Cette erreur est souvent supérieure à celles indiquées pour les différentes techniques utilisées (4<sup>e</sup> partie) et l'on peut considérer qu'elle est une limite supérieure de l'erreur effectivement commise. Dans le cas de solutions très diluées, les erreurs effectuées (détermination de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  par rapport au solvant) peuvent être beaucoup plus grandes et atteindre, dans quelques cas défavorables, 5 à 10 pour cent.

#### VI-5. MESURE DE DENSITÉ.

Le calcul de la polarisation à partir de la permittivité nécessite (formule I-4) la connaissance du volume molaire, donc de la densité des différentes solutions étudiées. Celle-ci est obtenue au moyen de 2 pesées successives déterminant la poussée subie par un cylindre métallique de volume connu plongeant d'abord dans un récipient vide, puis dans le liquide étudié. Le dispositif utilisé se prête particulièrement bien aux mesures à température variable ; la précision obtenue est de quelque  $10^{-5}$  (mesure relative par rapport à un corps de densité connue) et peut-être éventuellement améliorée en prenant un plongeur de dimensions plus grandes (actuellement 13 cm<sup>3</sup>).

## CHAPITRE VII

### Résultats obtenus ( $\epsilon'$ et $\epsilon''$ )

Avant de présenter et d'interpréter les résultats obtenus (\*) il semble intéressant de résumer rapidement les caractéristiques principales du comportement diélectrique des acides carboxyliques.

#### VII-1. PERMITTIVITÉ STATIQUE.

— *Acides purs* :

La permittivité des acides diminue *très rapidement* lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente (fig. 8) et *augmente* avec la température (la

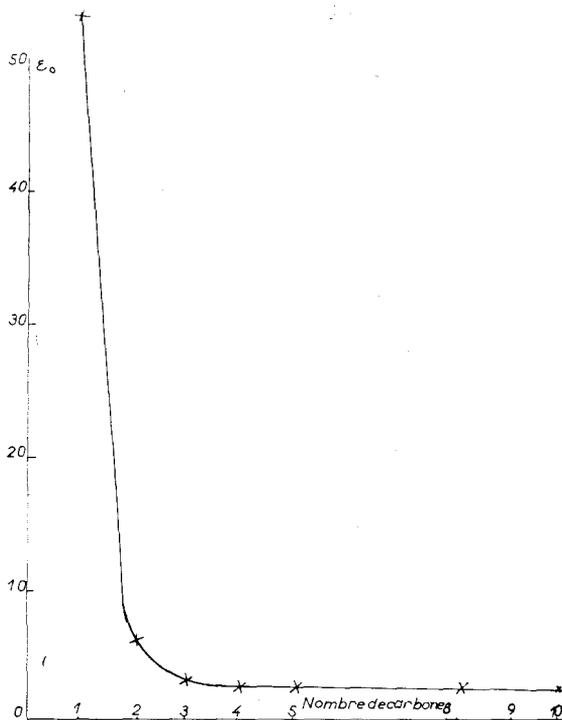


FIG. 8. — Permittivité statique des acides gras ( $t = 25^\circ$ ).

(\*) Les tableaux des résultats de nos mesures de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  ont été publiés dans un rapport interne du laboratoire (Rapport I. R. E. L., n° 4, 1962). Les lecteurs intéressés par ces tableaux de mesures pourront obtenir ce rapport en s'adressant au Laboratoire de Radio-Électricité et d'Électronique de la Faculté des Sciences de Lille.

variation relative la plus importante est obtenue pour l'acide propionique (fig. 9) (seul l'acide formique fait exception à cette règle).

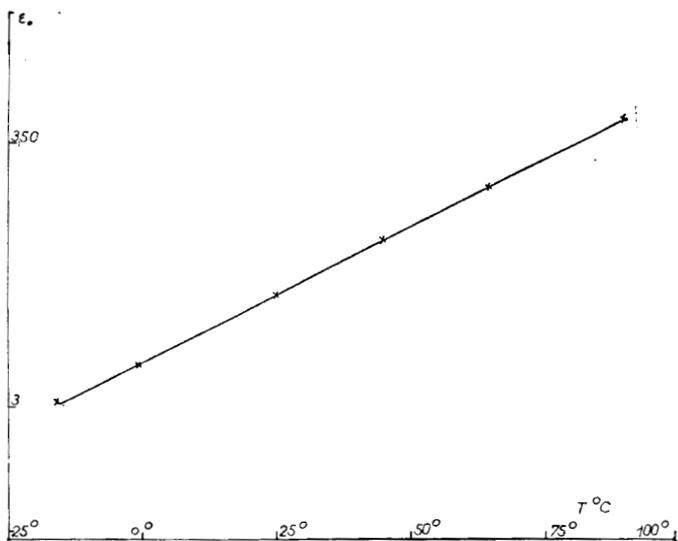


FIG. 9. — Permittivité statique de l'acide propionique en fonction de la température.

— Solutions :

On repère généralement la *variation* de la permittivité ( $\Delta\epsilon'$  ou  $\Delta\epsilon'/x$ ) lorsqu'on ajoute au solvant pur, une concentration connue  $x$  d'acide.

— Aux grandes dilutions, dans un solvant «inerte», (par exemple, tétrachlorure de carbone et même benzène) la variation observée est très faible et n'augmente que pour les concentrations élevées (fig. 10).

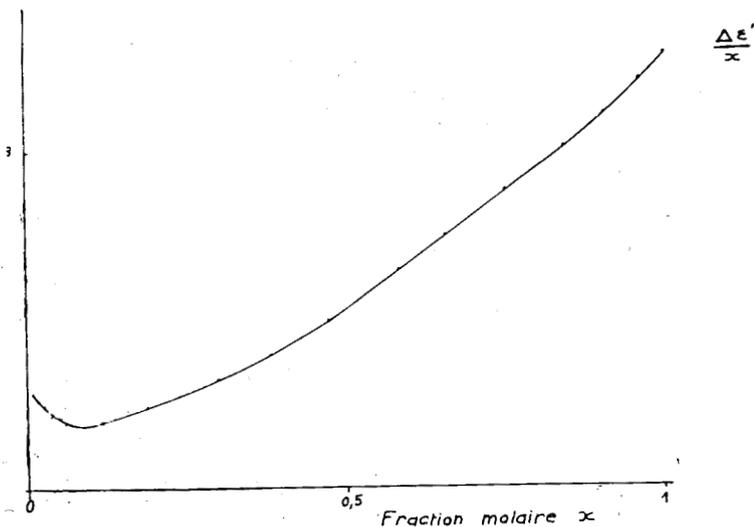


FIG. 10. — Solution d'acide acétique dans du benzène ( $t = 25^\circ$ ).

— Dans les solvants polaires (par exemple chloroforme, chlorobenzène), le phénomène est plus compliqué (fig. 11).

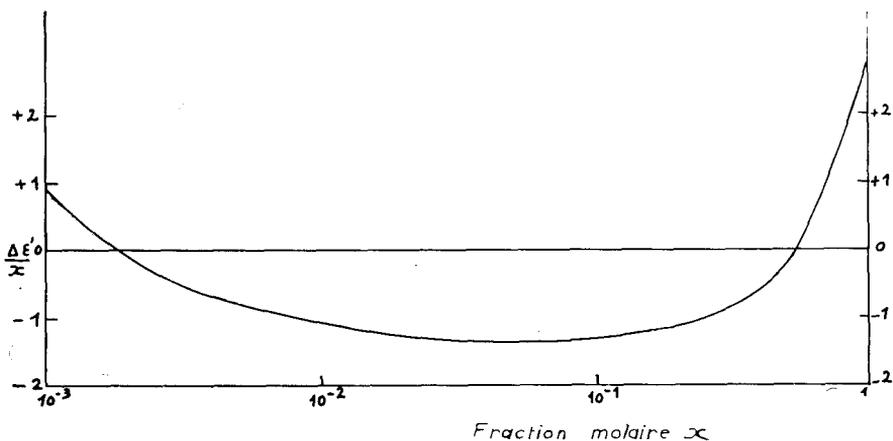


FIG. 11. — Permittivité statique des solutions d'acide acétique dans le chloroforme ( $t = 25^{\circ}$ ).

— Enfin dans les solvants « complexants », (par exemple le dioxane) la variation observée  $\Delta\epsilon'/x$ , mesurée aux faibles concentrations, est notable.

## VII-2. PERMITTIVITÉ COMPLEXE.

### — Corps purs.

L'aspect des spectres et des courbes obtenus (diagramme de Cole et Cole ( $\epsilon''$  fonction de  $\epsilon'$ ), par exemple) est généralement compliqué. Les deux composantes de la permittivité complexe n'obéissent pas aux équations élémentaires de Debye (formule I-5). La décomposition en plusieurs domaines de dispersion n'est pas immédiate. Aussi préférons-nous comparer les valeurs maximales de  $\epsilon''$  ( $\epsilon''_{\max}$ ) et les fréquences correspondant à ces maxima,  $f_{ca}$  (« fréquence critique apparente ») pour les différents acides purs et leurs solutions.

Le tableau II donne les résultats obtenus ( $\epsilon''_{\max}$  et fréquences critiques apparentes) pour les acides purs à  $25^{\circ}$ . On peut faire les remarques suivantes :

—  $\epsilon''_{\max}$  augmente généralement avec la température (variation maximale pour l'acide propionique) ; l'acide formique faisant toutefois exception à la règle.

—  $\epsilon''_{\max}$  diminue très rapidement lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente.

— La variation observée pour la fréquence critique apparente n'est pas d'interprétation immédiate : on observe tout d'abord une diminution lorsque l'on passe de l'acide formique à l'acide acétique, puis une augmentation avec le nombre de carbones de l'acide.

TABLEAU II

CARACTÉRISTIQUES DU SPECTRE HERTZIEEN DES ACIDES CARBOXYLIQUES

$t = 25^{\circ}$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_8$	$C_{10}$
$\varepsilon''_{\max} \dagger$ .....	24	1,20	0,20	0,14	0,114	0,072	0,065
$f_{ca}$ (MHz) (ordre de grandeur).....	2 100	1 500	3 000	3 500	4 000	8 000	

— *Solutions.*

Les résultats obtenus dépendent de la nature et de la concentration du solvant utilisé. Les courbes représentant  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  en fonction de la fréquence présentent des anomalies (interprétation X-2-2-2). Ce n'est qu'aux faibles concentrations que le spectre hertzien reprend l'aspect classique et peut-être décrit par les équations de Debye.

Ces premières remarques montrent que le comportement diélectrique des acides gras est compliqué. Il paraît, en particulier, tout à fait anormal que la permittivité statique augmente avec la température et que le temps de relaxation apparent diminue lorsque la chaîne carbonée augmente. Nous donnons dans la troisième partie une interprétation de ces résultats à partir de la « structure associée » des acides carboxyliques.



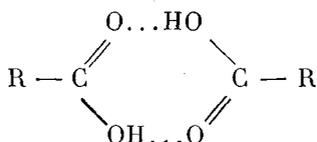
## TROISIÈME PARTIE

### ANALYSE ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

#### CHAPITRE VIII

##### Historique : Étude des phénomènes d'association dans les acides carboxyliques

L'étude de l'association présentée par les acides gras est entreprise depuis plus de cent ans. En 1846 Bineau, déterminant la masse moléculaire des acides en solutions (par ébullioscopie), trouve que celle-ci est anormalement élevée. De nombreux travaux confirment ensuite cette constatation, mettant en évidence de plus en plus nettement la présence d'un complexe associé au sein du liquide. L'étude par diffraction électronique de l'acide formique à l'état gazeux permet en 1948 de préciser la structure de ce complexe qui est un dimère fermé possédant deux liaisons H et pouvant se représenter par le schéma :



L'étude de la dimérisation des acides gras semble présenter un grand intérêt, car il est généralement possible de préciser l'effet du substituant, du solvant et de la température sur l'équilibre de l'association. On peut obtenir ainsi des renseignements précieux sur la nature de la liaison H. De très nombreuses publications traitent de ce sujet (3). Nous donnons ici (VIII-1) les principaux résultats acquis et décrivons rapidement (VIII-2) les travaux qui ont permis de les obtenir.

#### VIII-1. STRUCTURE ASSOCIÉE DES ACIDES ORGANIQUES

##### *État gazeux.*

Les acides carboxyliques sont généralement dimérisés dans une proportion qui dépend de la température et de la pression. En faisant varier ces paramètres, il est possible d'obtenir l'énergie  $\Delta H$  du dimère formé. Le tableau III donne les différentes valeurs obtenues pour  $\Delta H$ , qui est compris entre 13 et 17 kcal/mole. Certains auteurs admettent la formation, aux pressions élevées, d'un trimère et même d'un tétramère [81].

TABLEAU III

## CHALEUR DE DIMÉRISATION DU DIMÈRE DE L'ACIDE ACÉTIQUE

AUTEURS	TEMPÉRATURE (°C)	$\Delta H$ (kcal mole)	RÉFÉ- RENCE	MÉTHODE
JOHNSON et NASH (1950) ...	80-200	13.8	[57]	D. V. (*)
RITTER et SIMONS (1945) ...	75-175	14.5	[119]	I. R.
BADGER et BAUER (1937) ...	75-175	13.9	[4]	I. R.
FENTON et GARNER (1930) .	110-185	14.5	[43]	
WELTNER (1955) .....	95-270	15	[133]	I. R.
TAYLOR (1951) .....	50-150	15.3	[130]	D. V.
HERMAN et HOFSTADTER (1938) .....	24-145	15.9	[52]	I. R.
MACDOUGALL (1936) .....	25-40	16.4	[86]	D. V.
PROSS (1960) .....	25-70	17	[111]	I. R.
JONES (1952) .....	Calcul théorique	15.9	[59]	
DAVIES et SUTHERLAND (1938) .....	Mesure en solution	9.3	[32b]	I. R.

(\*) D. V. = Densité de la vapeur.

*Solutions diluées.*

Le pourcentage de dimères est ici très grand. On suppose que ces dimères sont « en anneau », comme dans la vapeur, sans posséder cependant de preuves directes de ce fait. En diluant à l'extrême, on obtient une proportion variable de monomère ; l'influence du solvant est alors très sensible [35][120] L'énergie de formation du dimère est assez mal connue ; les valeurs obtenues varient entre 6,2 kcal/mole (absorption ultrasonique dans l'acide acétique) [44] et 13,4 kcal/mole (Infra-rouge, acide stéarique [121]).

*Solutions concentrées.*

Elles peuvent contenir des polymères en chaînes dont les rayons X ont montré l'existence à l'état solide ; les résultats obtenus par R. M. N. sont en faveur de cette hypothèse. Pour les acides d'indice de carbone supérieur à celui de l'acide acétique, les interprétations prêtent à controverse : association limitée au dimère (R. M. N. [117]) ou association en polymères [85].

VIII-2. RAPPEL DES PRINCIPAUX TRAVAUX EFFECTUÉS  
SUR LES ACIDES CARBOXYLIQUES*Méthodes thermodynamiques.*

Les méthodes utilisées sont nombreuses :

— à l'état gazeux : détermination de la masse moléculaire (microbalance en quartz) ou des relations reliant pression, température et volume ;

— à l'état liquide : cryoscopie, ébullioscopie, miscibilité partielle, étude des tensions de vapeur.

Le tableau III résume quelques travaux effectués à l'état gazeux. Parmi ceux relatifs à l'état liquide, il faut citer les mesures de G. Allen et E. F. Galdin [12] (ébullioscopie), donnant les valeurs de  $K$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  de différents acides (Toluïque, Benzoïque) dans le benzène ; l'énergie obtenue pour le dimère varie entre 8 et 9 kcal/mole. Ces résultats semblent confirmés par Davies et Jones [35] qui étudient la distribution des acides acétique et propionique entre l'eau et différents solvants non miscibles. Les valeurs trouvées pour  $\Delta H$  (énergie du dimère) varient suivant le solvant utilisé (9 kcal/mole pour l'hexane et 5,25 pour le nitrobenzène). Cette variation est interprétée en supposant la liaison H purement électrostatique.

#### *Absorption ultrasonique.*

L'absorption ultrasonique des acides acétique et propionique est étudiée par différents auteurs [44] [67]. Il existe un domaine de relaxation dû à la perturbation d'un équilibre moléculaire ; les énergies d'activation sont respectivement de 6,2 et 9,33 kcal/mole.

#### *Spectroscopie.*

La spectroscopie a permis de préciser l'interprétation des résultats obtenus et d'en distinguer quelques aspects.

#### *Infra-rouge.*

A l'état gazeux, Badger et Bauer, Weltner, Herman et Hofstadter et, plus récemment, Pross déterminent l'énergie du dimère (tableau III).

Les travaux effectués à l'état liquide sont également nombreux :

— détermination des constantes de dimérisation de l'acide acétique dans différents solvants par Davies [32 b] Barow [8] et Harris [49].

— étude de la « complexation » des acides gras avec le chloroforme [8], la triéthylamine [8] et le benzène [115].

#### *Spectroscopie Raman.*

L'effet Raman permet également d'obtenir des résultats intéressants mais dont l'interprétation prête à controverse. Pour l'acide acétique pur, Baturev [10] [11] propose l'existence de polymères en chaînes, tandis que Fénéant [42] opte pour un équilibre monomère dimère ouvert. On a étudié également [41-42] la complexation de l'acide acétique ; le chloroforme et le  $\text{CCl}_4$  sont inertes tandis que le dioxane, l'éther, l'acétonitrile, le nitrométhane et le méthanol complexent l'acide.

#### *Résonance Magnétique Nucléaire.*

Les travaux effectués sont récents et concernent l'acide acétique à l'état gazeux et liquide dans différents solvants. Les résultats sont interprétés en

supposant des polymères en chaînes. Pour l'acide propionique et les acides supérieurs, l'association semble limitée à la dimérisation [117]. Mavel [87] étudie la complexation de l'acide acétique ; on observe un pouvoir de complexation croissant dans l'ordre  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nitrométhane, acétone, dioxane.

### *Polarisation diélectrique.*

#### a) *Polarisation statique.*

Lefévre [75], Smyth [128], Hobbs [106] déterminent la permittivité statique dans différents solvants. Différentes hypothèses sont formulées pour expliquer la polarisation observée :

a) les acides en solution sont associés en dimères plans, non polaires ; la polarisation observée est une polarisation induite (atomique) anormale.

b) une certaine proportion de polymères associés en chaînes existe au sein du liquide.

c) Harris et Alder [48] font état d'une contribution possible d'une « self-ionisation » à la polarisation observée.

#### b) *Polarisation complexe* (spectre hertzien d'absorption).

*L'étude du spectre hertzien d'absorption et d'orientation dipolaire doit permettre d'étudier la validité de ces différentes hypothèses.* A notre connaissance aucune étude systématique de la permittivité *complexe* des acides gras n'a été tentée jusqu'ici. Les seules mesures existantes ont été effectuées à fréquence fixe ou dans un intervalle très réduit de fréquence. On peut citer en particulier les travaux de Bruma [18] (fréquence fixe : 3 000 MHz), de Sen [127] (mesures à 400 MHz), de Loveluck [85] sur l'acide caproïque (à 90 MHz) et de Buchaman [19] [20] sur les acides laurique et palmitique.

En résumé, on peut se représenter les acides carboxyliques comme des corps fortement auto-associés, en particulier sous forme de dimères fermés. Leur comportement à l'état gazeux semble maintenant assez bien connu ; mais leur comportement à l'état liquide (association en chaînes, énergie des liaisons intermoléculaires, influence du solvant, détermination quantitative des constantes d'association et de complexation) reste encore mal connu malgré les nombreux travaux effectués sur ce sujet.

L'analyse et l'interprétation des résultats donnés chapitre VII, que nous allons aborder maintenant, doit éclairer plusieurs aspects de ces problèmes et nous pensons pouvoir préciser quelques aspects de l'association présentée au sein du liquide par les acides carboxyliques.

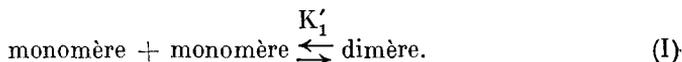
## CHAPITRE IX

### Analyse et interprétation des résultats obtenus en solutions diluées

#### IX-1. INTRODUCTION.

Les spectres d'absorption par orientation dipolaire présentés par les acides organiques en solutions concentrées ou à l'état pur sont généralement compliqués (chapitre VII) ; leur analyse et leur interprétation sont délicates. Pour mieux comprendre les mécanismes d'absorption, nous étudions tout d'abord les résultats obtenus pour les solutions diluées ; les phénomènes d'association y sont plus simples et mieux connus. Nous interpréterons ensuite (chapitre X) le comportement diélectrique des acides monocarboxyliques à l'état pur et en solutions concentrées.

Lorsque la dilution est assez forte, on peut penser qu'il n'existe au sein du liquide que deux structures possibles : la molécule monomère non associée et le dimère. Les « poids » respectifs de ces deux structures sont régis par une seule « constante d'équilibre  $K'_1$  » :



Comme souvent admis dans le cas des acides gras, nous supposons que les dimères formés sont cycliques ou tout au moins que les dimères ouverts sont en proportion négligeable. Cette hypothèse est vérifiée chapitre X.

Les caractéristiques de cette association en dimères apparaissent simplement sur les propriétés statiques et « dynamiques » de la polarisation électrique : Le dimère est cyclique et plan, donc *non polaire* ; *il ne contribue ni au spectre d'absorption ni aux pertes diélectriques présentées par la substance étudiée* ; en particulier sa polarisation d'orientation est nulle. Ainsi, dans le cas de solutions très diluées, nous n'observons que le spectre de relaxation de la molécule monomère et l'interprétation directe des résultats est particulièrement simple (les variations de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence obéissent aux équations de Debye).

Ce chapitre est consacré à la détermination de la constante de dimérisation  $K'_1$  (équilibre (I)) et à l'étude de ses variations avec la température (détermination de l'enthalpie  $\Delta H$ ) et avec le solvant (étude de l'influence de ce solvant et de la complexation) :

1) Nous montrons tout d'abord comment, à partir du spectre hertzien, il est possible (par exemple dans le cas de solutions d'acide acétique dans le benzène) de déterminer le pourcentage de monomères existant au sein du liquide et d'accéder ainsi à la constante d'équilibre  $K'_1$  gouvernant la réaction de dimérisation.

D'autre part, nous pouvons déterminer *directement* à partir de  $\epsilon_\infty$  la polarisation induite (en particulier atomique) présentée par les acides organiques. La valeur anormalement élevée *admise* ou *supposée* par différents auteurs est précisée. Les résultats obtenus ainsi sur  $K'_1$  et  $P_{at}$  à partir du *spectre hertzien* sont comparées à ceux résultant des déterminations de Hobbs [106] à partir de la polarisation *statique*.

2) Nous montrons alors comment, à partir de la connaissance des polarisations induite (atomique + électronique) et statique présentées par les acides carboxyliques, la détermination de la constante de dimérisation s'avère immédiate. Nous le vérifions sur des solutions d'acide acétique dans le benzène et nous indiquons comment on peut ainsi étudier l'influence du solvant sur la statistique d'association au sein du liquide (solvants inertes et solvants complexants). Nos valeurs obtenues pour les différentes constantes d'équilibre  $K'_1$  et  $K_c$  sont comparées systématiquement à celles résultant d'autres méthodes physico-chimiques.

IX-2. ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE DE DIMÉRISATION  
A PARTIR DU SPECTRE HERTZIEN :  
(SOLUTIONS D'ACIDE ACÉTIQUE DANS LE BENZÈNE)

Nous précisons ici les résultats obtenus sur l'acide acétique en solutions diluées dans le benzène. Lorsque la fraction molaire est inférieure à 0,05, la dispersion et l'absorption observées peuvent être décrites à partir d'un seul mécanisme de relaxation. Nous donnons (fig. 12) un des « diagrammes de Cole et Cole » ( $\epsilon''$  fonction de  $\epsilon'$ ) obtenus : à la précision des mesures ( $\Delta\epsilon'$ ,  $\Delta\epsilon''$  sont très faibles et les mesures difficiles) les points expérimentaux se placent bien sur un demi-cercle et les équations de « type Debye » sont

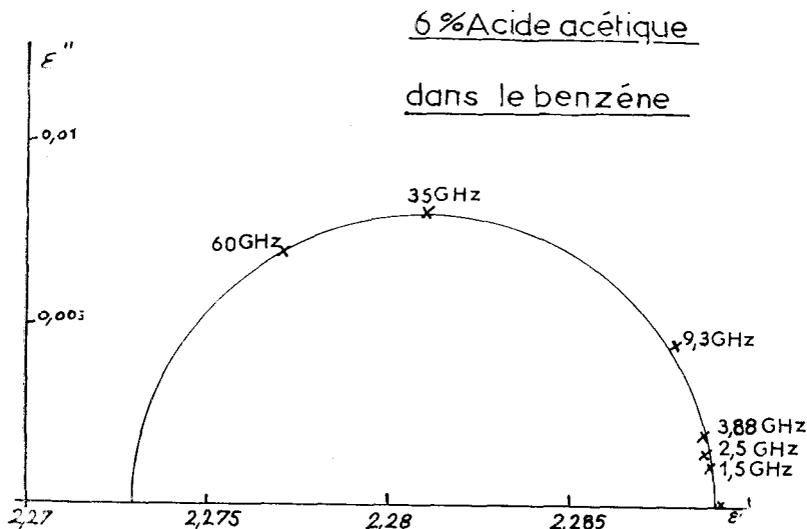


FIG. 12. — 6 % Acide acétique dans le benzène.

utilisables. L'existence de ce domaine unique de dispersion semble pouvoir être attribuée à la molécule monomère. *A partir de l'amplitude du domaine le calcul du pourcentage  $\alpha_1$  de monomère au sein du liquide est possible.*

Il est intéressant de savoir comment varie ce pourcentage à dilution plus grande ; malheureusement les mesures deviennent très difficiles et pratiquement seules les déterminations de la permittivité « statique » (à 1 MHz) et de la permittivité complexe dans la bande Q (35 GHz) restent suffisamment précises. Néanmoins, en supposant pour ces concentrations un seul domaine, à temps de relaxation unique, il est possible d'obtenir, à partir de ces données, son amplitude et sa fréquence critique. Cette détermination peut être effectuée avec une précision raisonnable si la fréquence critique est du même ordre de grandeur que la fréquence de la mesure (35 GHz). Le tableau IV donne les résultats obtenus (fréquence critique, amplitude, polarisation statique  $P_0$  et polarisation induite  $P_i$ ) pour l'acide acétique en solution dans le benzène, la fraction molaire variant entre 0,05 et 0,002.

TABLEAU IV

ANALYSE DU SPECTRE HERTZIEN DE SOLUTIONS DILUÉES D'ACIDE ACÉTIQUE  
DANS LE BENZÈNE ( $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )

POLARISATION

FRACTION MOLAIRE $x \cdot 10^3$	$P_0$ ( $\text{cm}^3$ )	35 GHz		$P_0 - P_i$ ( $\text{cm}^3$ )	$P_i$ ( $\text{cm}^3$ )	FRÉQUENCE CRITIQUE (GHz)
		$P'$	$P''(*)$			
2,92	30,3	26,7	4,60	9,6	20,7	41
6,42	28	24,9	3,40	7,2	20,75	41
8,20	27,4	24,55	2,96	6,3	21,1	39
10,38	26,95	24	2,85	6	20,9	38
12,97	26,6	23,75	2,60	5,5	21,1	35
15,96	26,2	23,2	2,55	5,2	21	32
25,86	25,3	22,8	2,1	4,35	20,95	31
44,92	24,6	22,6	1,85	3,8	20,8	32

Il est alors possible de calculer le pourcentage de monomère (relation III-4)

$$\alpha_1 = \frac{P_0 - P_i}{P_\infty}, \quad \text{avec} \quad P_M = 4N \frac{\pi \mu^2}{9kT}$$

(Nous prenons pour moment dipolaire de l'acide acétique  $\mu = 1.69$  [106]).  
On constate que  $\alpha_1$  reste toujours faible et augmente à dilution croissante.

(\*) Nous utilisons ici (solutions très diluées) la relation (I-III) de Debye pour déterminer  $P'$  et  $P''$ .  
On a en particulier  $P'' = 3\varepsilon'' \cdot V/x(\varepsilon' + 2)^2$ .

Le calcul de la constante de dimérisation  $K'_1$  est immédiate. La relation (III-3) permet d'écrire (solutions très diluées) :

$$K'_{1x} = (1 - \alpha) / 2\alpha^2 x. \quad (\text{IX-4})$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau V ; on a en moyenne  $K'_1 = 4500$ .

TABLEAU V

POLARISATION INDUITE ET STATISTIQUE D'ASSOCIATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE  
DANS LE BENZÈNE ( $t = 25$  °C)

FRACTION MOLAIRE $x \cdot 10^3$	$\alpha_1 = \frac{P_0 - P_i}{P_M}$	$K'_1(*)$	POLARISATION INDUITE ( $\text{cm}^3$ )	
			MONOMÈRE : $P_{iM}$	DIMÈRE : $P_{D/2}$
2,92	16,44	5 000	14	22
6,42	12,33	4 500	14	21,8
8,20	10,79	4 670	14	21,95
10,38	10,27	4 900	14	21,69
12,97	9,42	4 000	14	21,93
15,96	8,90	3 700	14	21,68
25,86	7,45	(3 200)	14	24,51
44,92	6,51	(2 500)	14	21,27
En moyenne $K'_{1x} = 4 500$		$P_D = 43,4$ .		

Nous pouvons interpréter de la même manière les résultats obtenus à d'autres températures ( $t = 50$  °C). Le tableau VI donne les caractéristiques du domaine de dispersion trouvé (fréquence critique, amplitude,  $P_0$  et  $P_i$ ). Nous pouvons alors déterminer le pourcentage  $\alpha_1$  de monomère et la nouvelle constante d'équilibre  $K'_1$  (tableau VII) ainsi que l'énergie du dimère. Étant donné l'intervalle de température utilisé et la précision assez faible obtenue sur  $K'_1$ , l'erreur sur  $\Delta H$  est assez forte ; on peut l'estimer à  $\pm 1$  kcal/mole.

TABLEAU VI

ANALYSE DU SPECTRE HERTZIEN DE SOLUTIONS DILUÉES D'ACIDE ACÉTIQUE  
DANS LE BENZÈNE ( $t = 50$  °C)

FRACTION MOLAIRE $x \cdot 10^3$	35 GHz		$P_0$ ( $\text{cm}^3$ )	$P_0 - P_i$	$P_i$	$f_c$ (GHz)
	$P'$	$P''$				
0,64	27,6	4,26	29,9	9,6	20,3	59
1,04	26,85	3,71	28,4	8	20,5	55
1,29	26,6	3,32	27,6	7,1	20,5	59

(\*) Exprimé en fraction molaire.

Il semble ainsi possible de déterminer à partir du spectre hertzien d'absorption de solutions très diluées d'acide, les différents paramètres régissant la réaction de dimérisation et seule l'imprécision des mesures n'en permet pas toujours une détermination suffisamment précise.

TABLEAU VII

POLARISATION INDUITE ET STATISTIQUE D'ASSOCIATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE  
DANS LE BENZÈNE ( $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

FRACTION MOLAIRE $x \cdot 10^3$	$\alpha_1$	$K'_1$	POLARISATION INDUITE ( $\text{cm}^3$ )	
			MONOMÈRE : $P_{iM}$	DIMÈRE : $P_{iD}/2$
6,42	17,9	2 000	14	21,66
10,4	14,9	1 800	14	21,6
12,29	13,2	1 900	14	21,3

Énergie du dimère :  $\Delta H = 7,8$  kcal/mole et énergie d'activation correspondant au domaine de dispersion :  $\Delta H = 2,7$  kcal/mole.

Remarquons qu'il est aussi possible d'obtenir la constante d'équilibre et l'enthalpie  $\Delta H$  à partir de la seule mesure de la permittivité statique. Il suffit de déterminer au préalable la polarisation induite (atomique + électronique).

REMARQUES SUR LA POLARISATION ATOMIQUE ANORMALE  
PRÉSENTÉE PAR LES ACIDES GRAS.

Les valeurs obtenues (Tableau IV et VI) pour la polarisation induite  $P_i$  présentée à  $25^{\circ}$  et  $50^{\circ}$  par l'acide acétique en solution dans le benzène, semblent anormalement élevées.  $P_i$  est largement supérieure à la polarisation électronique déterminée à partir de l'indice optique (relation I-3). On peut attribuer la différence à la polarisation atomique qui semble ainsi du même ordre de grandeur que la polarisation électronique. *Ce résultat confirme les hypothèses faites par Hobbs et Lefèbvre [106] [75] (mesure de permittivité statique).* A la suite de ces auteurs nous admettons que cette polarisation atomique « anormale » est due principalement à l'existence au sein du liquide de dimères cycliques. On peut écrire :

$$P_i = \alpha_1 \cdot P_{iM} + \alpha_2 \cdot P_{iD}/2 = \alpha_1 \cdot P_{iM} + (1 - \alpha_1) P_{iD}/2, \quad (\text{IX-2})$$

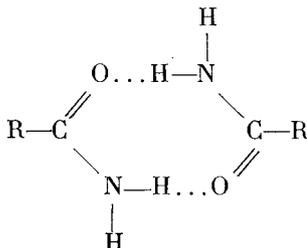
où  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont les pourcentages respectifs de monomères et dimères cycliques et  $P_{iM}$  et  $P_{iD}$  représentent la polarisation induite correspondant respectivement à la molécule monomère et au dimère.

En prenant pour  $P_{iM}$  la valeur trouvée pour la polarisation électronique (\*) ( $13\text{ cm}^3$  pour l'acide acétique), le calcul de la polarisation induite corres-

(\*) Nous prenons en réalité  $P_{iM} = 14\text{ cm}^3$  pour tenir compte de la polarisation atomique présentée par le monomère.

pendant au dimère est possible (tableau V et VII). La valeur obtenue (43,5 cm<sub>3</sub>) est très comparable à celle admise par Hobbs (44 cm<sup>3</sup>) et ne semble pas varier sensiblement avec la température.

L'origine de cette polarisation semble difficile à déterminer sans une étude complète et approfondie du spectre ultra-hertzien et infra-rouge des acides organiques. Il est intéressant de signaler, à ce sujet, les travaux de Nakai et Hirota [100]; ces auteurs étudient le spectre d'absorption présenté par les acides formique et acétique dans l'infra-rouge lointain (entre 300 cm<sup>-1</sup> et 65 cm<sup>-1</sup>). Ces acides présentent des bandes d'absorption, respectivement vers 240 et 177 cm<sup>-1</sup>, qui peuvent être attribuées à la vibration intermoléculaire des deux molécules formant le dimère. Un tel mécanisme doit contribuer, tout au moins en partie, à la polarisation atomique anormale observée pour le dimère. Celle-ci semble d'ailleurs exister aussi pour d'autres corps que les acides organiques : Hobbs [54] signale l'association en dimères cycliques présentée par les amides. Ces dimères, de formule :



semblent présenter également une polarisation atomique élevée (les valeurs numériques trouvées restant du même ordre de grandeur que celles correspondants aux acides).

Pour les acides supérieurs à l'acide acétique, Hobbs trouve une polarisation atomique du même ordre. Le tableau VIII résume les valeurs obtenues et donne les moments dipolaires correspondant aux acides que nous avons étudiés. Ces résultats seront utilisés aux chapitres IX et X.

TABLEAU VIII

POLARISATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES (CONSTANTES UTILISÉES)

ACIDE	$\mu$ (1)	MONOMÈRE				DIMÈRE	
		$P_E$ (2)	$P_i$	$P_{or}$	$P_T$	$P_i = P_D/2$	$V = \frac{M}{d}$ (2)
		(cm <sup>3</sup> )					
Formique . . . . .	1,81	8,6	9,5	60,4	76,9	19,5 (4)	37,935
Acétique . . . . .	1,69	13	14	58,4	72,4	21,7 (3)	57,54
Propionique . . . .	1,68	18	19,1	57,7	76,8	25,6 (4)	79,03
Butyrique . . . . .	1,68	22,2	23,3	57,7	81	30,1 (4)	92,475
Valérique . . . . .	169,	26,8	28	58,4	86,4	34,5 (4)	109, 66

(1) Valeurs expérimentales moyennes tirées des travaux (109), (90).

(2) « Organic solvents » (3), ce travail (4), valeurs données par Hobbs (106).

IX-3. DÉTERMINATION DE LA STATISTIQUE D'ASSOCIATION  
A PARTIR DE LA POLARISATION STATIQUE.

En admettant que la polarisation induite déterminée pour le dimère de l'acide acétique ( $43,5 \text{ cm}^3$ ) ne varie pas sensiblement avec le solvant utilisé, il est maintenant possible d'accéder, à partir de la polarisation statique, à la statistique d'association au sein du liquide.

La relation :

$$P_T = \alpha_1 (P_{iM} + P_{Mor}) + (1 - \alpha_1) P_D/2 \quad (\text{IX-3})$$

permet le calcul du pourcentage de monomère  $\alpha_1$ .

On en déduit (relation (IX-1) la constante de dimérisation  $K'_1$ .

Avant de préciser l'étude de l'influence du solvant sur la dimérisation de l'acide acétique, il est intéressant de procéder expérimentalement à une vérification de la relation (IX-3) qui permettra le calcul de  $K'_1$ . Dans le cas de solutions d'acide acétique dans le benzène, cette constante d'équilibre a été déterminée à partir du spectre hertzien. Les relations (IX-3) et (IX-1) permettent alors le calcul de la polarisation statique théorique de ces solutions et les valeurs obtenues peuvent être comparées aux grandeurs expérimentales. Le graphique 13 donne la courbe théorique et les différents points expérimentaux ( $P_0$  fonction de  $x$ ).

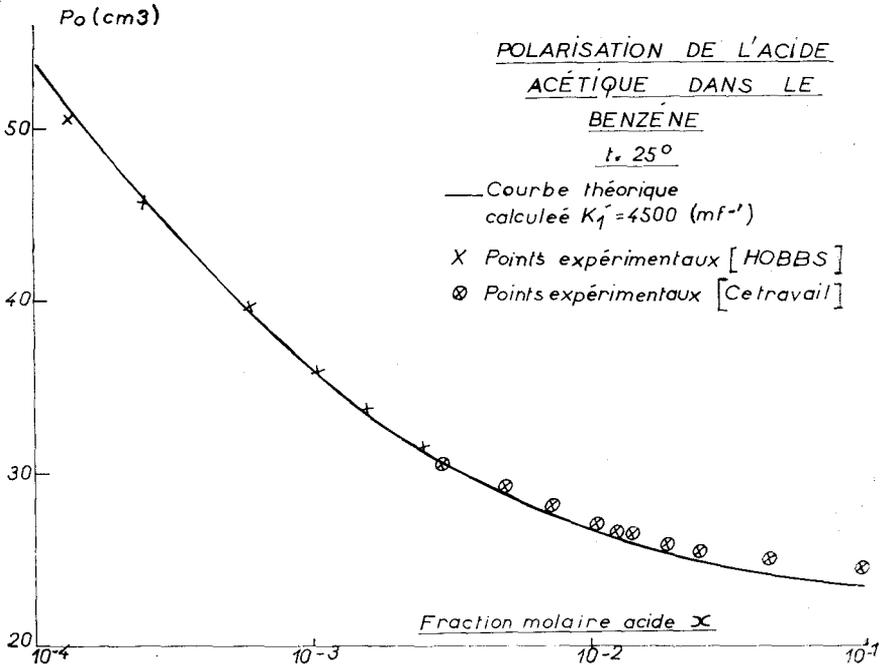


Fig. 13. — Polarisation de l'acide acétique dans le benzène.

L'accord obtenu semble satisfaisant ; le tableau IX permet de s'en rendre compte plus précisément.

TABLEAU IX

POLARISATION THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE L'ACIDE ACÉTIQUE  
DANS LE BENZÈNE ( $t = 25^{\circ}$ )

POUR UNE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE MONOMÈRE-DIMÈRE

$$K'_{1x} = 4\ 500$$

$x \cdot 10^3$	$P_{\text{théorique}}$	$P_{\text{expér.}}$	AUTEURS	$x \cdot 10^3$	$P_{\text{théorique}}$	$P_{\text{expér.}}$	AUTEURS
0,0548	58,9	58,5	( <sup>1</sup> )	6,69	27,83	28,5	( <sup>2</sup> )
0,1351	51,36	50,7	( <sup>1</sup> )	7,95	27,35	27,6	( <sup>1</sup> )
0,2506	46,03	45,85	( <sup>1</sup> )	8,24	27,25	27,46	( <sup>2</sup> )
0,2885	44,82	45,16	( <sup>1</sup> )	10,38	26,68	26,95	( <sup>2</sup> )
0,5894	39,5	39,77	( <sup>1</sup> )	12,37	26,28	26,6	( <sup>1</sup> )
0,738	37,9	38,4	( <sup>1</sup> )	12,97	26,18	26,5	( <sup>2</sup> )
1,039	35,8	35,7	( <sup>1</sup> )	14,18	25,99	26,5	( <sup>1</sup> )
1,557	33,56	33,7	( <sup>1</sup> )	15,55	25,8	26,35	( <sup>2</sup> )
2,498	31,31	31,6	( <sup>1</sup> )	15,965	25,76	26,2	( <sup>2</sup> )
2,826	30,75	30,8	( <sup>1</sup> )	19,8	25,35	25,4	( <sup>2</sup> )
2,92	30,67	30,3	( <sup>2</sup> )	25,86	24,9	25,3	( <sup>2</sup> )
2,931	30,65	30,5	( <sup>1</sup> )	44,92	24,15	24,8	( <sup>2</sup> )
4,79	28,85	29,1	( <sup>2</sup> )	61,54	23,8	24,55	( <sup>2</sup> )
4,94	28,7	29,1	( <sup>1</sup> )	97,8	23,38	24,55	( <sup>3</sup> )
6,416	27,94	28	( <sup>2</sup> )	122,59	23,2	24,6	( <sup>2</sup> )

(1) Valeur calculée à partir des mesures de Hobbs (106) (la permittivité statique obtenue à  $30^{\circ}$  est extrapolée à  $25^{\circ}$ ). (2) ce travail. (3) mesure de Smyth (128).

Ce tableau donne, non seulement les résultats de nos mesures, mais aussi ceux obtenus par d'autres auteurs (l'accord entre ces différentes mesures se révélant dans l'ensemble, satisfaisant).

### IX-3-1. Influence des solvants (considérés comme inertes) sur la statistique d'association.

On peut penser, à partir de la polarisation statique, accéder à l'équilibre de dimérisation et étudier les modifications que peut apporter le solvant à la statistique de l'association. Le graphique 14 résume les résultats obtenus sur la polarisation statique présentée par l'acide acétique en solution dans différents solvants. La fraction molaire d'acide est maintenue constante ( $x = 0.01$ ) et  $P_0$  est porté sur la courbe fonction de la permittivité  $\epsilon_{0s}$  du solvant utilisé. Comme l'ont déjà remarqué Moelvyyn-Hugges (étude de miscibilité partielle) et Schneider (R. M. N.) le pourcentage de monomère (d'où la polarisation statique) augmente sensiblement avec  $\epsilon_{0s}$ . Certains

solvants paraissent avoir quelques propriétés particulières (dioxane, éther, benzène) que nous étudierons ultérieurement (IX-3-2).

Nous admettons tout d'abord que les solvants considérés ici sont « inertes » (dioxane et éther exceptés) c'est-à-dire que nous négligeons la probabilité de

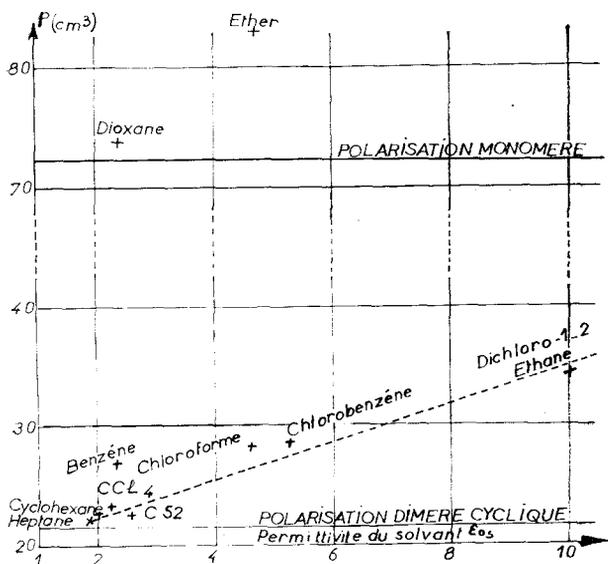


FIG. 14. — Polarisation de l'acide acétique dans différents solvants ( $t = 25^{\circ}$ ), ( $x = 0,01$ )

formation de complexes acide-solvant. La relation (IX-3) est alors valable et le tableau VIII donne les constantes de dimérisation  $K'_1$  calculées à partir de la polarisation statique (relation IX-3 et IX-1) ainsi que, dans certains cas, l'énergie  $\Delta H$  de formation du dimère (relation II-1). La précision obtenue sur  $K'_1$  et  $\Delta H$  est généralement faible. Les valeurs de  $K'_1$  sont en effet exceptionnellement élevées et le pourcentage de monomère (très faible) est alors difficile à déterminer. Certaines causes d'erreurs supplémentaires peuvent intervenir lorsque l'on utilise un solvant polaire (chlorobenzène, chloroforme, dichloro-éthane) ; on peut se demander en particulier dans quelle mesure :

a) le moment dipolaire de l'acide acétique peut être considéré comme constant quel que soit le solvant ;

b) la relation de Fröhlich utilisée pour déterminer  $P_0$  est valable.

Pour permettre la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs, nous avons rassemblé dans le tableau X les valeurs de  $K'_1$  et de  $\Delta H$  obtenues par différentes méthodes physico-chimiques. La concordance des différents résultats s'avère, dans l'ensemble, relativement bonne (tétrachlorure de carbone et benzène.) Cependant les mesures par « distribution » fournissent des résultats plus faibles (facteur 10 environ).

On remarque (tableau X) la diminution très sensible de  $K'_1$  et de  $\Delta H$  lorsque la permittivité du solvant utilisé augmente. L'interprétation quali-

tative de ces données est possible à partir d'un schéma électrostatique de la liaison H : l'augmentation de la polarisation du solvant diminue l'énergie du dimère et la constante d'équilibre correspondante (relation II-1). Dans les

TABLEAU X

CONSTANTE DE DIMÉRISATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS

SOLVANT	$K'_{12}$	MÉTHODE	$\Delta H$ kcal/mole	AUTEURS	V (cm <sup>3</sup> )
Vapeur . . . . .	1	I. R.	14.5	RITTER.	
Hexane . . . . .	1,87	Distribution.	9	DAVIES	131,5
Heptane . . . . .	1,92	Polar. stat.		HOBBS.	147,4
Heptane . . . . .	1,92	Polar. stat.		Ce travail.	147,4
		Spect. Hert.			
Cyclohexane..	2,02	R. M. N.		SCHNEIDER.	108,7
Cyclohexane..	2,02	Pol. stat.		Ce travail.	108,7
		Spect. Hert.			
CCl <sub>4</sub> . . . . .	2,23	I. R.		HARRIS.	97,1
CCl <sub>4</sub> . . . . .	2,23	I. R.		BAROVV.	97,1
CCl <sub>4</sub> . . . . .	2,23	I. R.		VESSIGRAD.	97,1
CCl <sub>4</sub> . . . . .	2,23	I. R.	10.7	KAGARISE.	97,1
CCl <sub>4</sub> . . . . .	2,23	R. M. N.		SCHNEIDER.	97,1
CCl <sub>4</sub> . . . . .	2,23	Distribution.	7.6	DAVIES.	97,1
CCl <sub>4</sub> . . . . .	2,23	Pol. stat.	9.9	Ce travail.	97,1
		Spect. Hert.			
Benzène . . . . .	2,27	Pol. stat.		HOBBS.	89,4
Benzène . . . . .	2,27	Spect. hert.	7.8	Ce travail.	89,4
Benzène . . . . .	2,27	Distribution.	8.5	DAVIES.	89,4
CS <sub>2</sub> . . . . .	2,62	Distribution.	7.05	DAVIES.	60,6
CS <sub>2</sub> . . . . .	2,62	Pol. stat.		Ce travail.	60,6
CHCl <sub>3</sub> . . . . .	4,72	Distribution.		BROWN.	80,6
CHCl <sub>3</sub> . . . . .	4,72	I. R.		BAROW.	80,6
CHCl <sub>3</sub> . . . . .	4,72	Pol. stat.		Ce travail.	80,6
$\varphi$ Cl . . . . .	5,62	Distribution.	5	DAVIES.	102
$\varphi$ Cl . . . . .	5,62	Pol. stat.		Ce travail.	102
Dichloro 1-1 éthane . . . . .	9,62	R. M. N.		SCHNEIDER.	
Dichloro 1-2 éthane . . . . .	10,36	Pol. stat.		Ce travail.	
Nitrobenz. . . . .	33,1	Distribution.	5.25	DAVIES.	102,6
Acide acéti- que . . . . .	6,22	Absorption ul- trasonique.	6.2	FREEDMAN.	

(<sup>1</sup>) Valeurs extrapolées à 25° (mesures effectuées à 30°).

hypothèses les plus simples [3], on doit vérifier la proportionnalité de  $\log K$  à  $1/\epsilon_0$ . Pour la vérifier, nous avons porté (graphique 15) les valeurs expérimentales du logarithme de  $K_1$  en fonction de l'inverse de la permittivité du solvant ; on constate alors que cette théorie élémentaire n'est que très grossièrement vérifiée. Ce résultat montre cependant que les renseignements obtenus sur l'influence du solvant quant à la dimérisation des acides carboxyliques ne semblent pas incompatibles avec l'hypothèse d'une liaison H purement électrostatique.

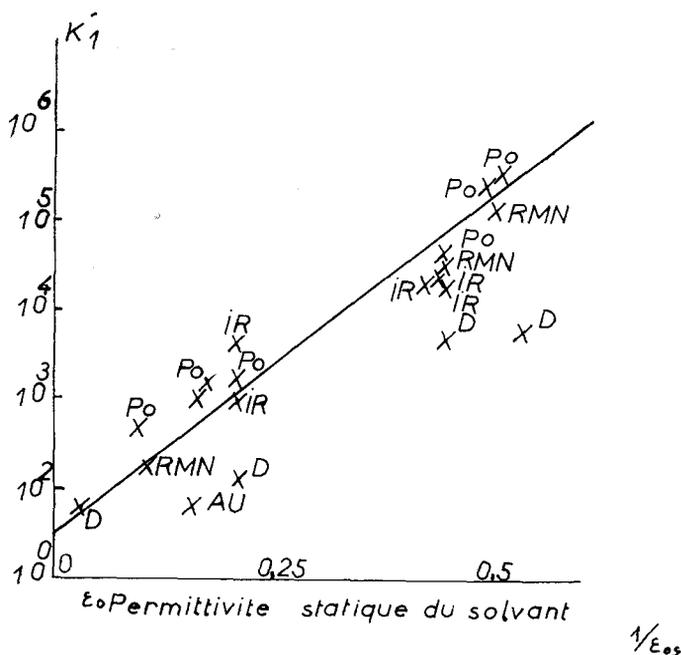


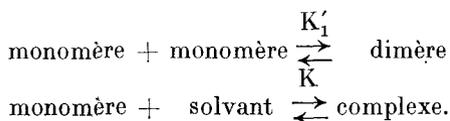
FIG. 15. — Influence du solvant sur la constante de dimérisation (D miscibilité partielle, P<sub>0</sub> polarisation statique, I. R. infra-rouge, R. M. N. résonance magnétique nucléaire, AU absorption ultrasonique).

Remarquons que nous n'avons pas tenu compte dans cette étude de la formation éventuelle de complexes acide-solvant qui peuvent modifier sensiblement l'équilibre de dimérisation.

### IX-3-2. Étude de l'influence des solvants complexants sur la statistique d'association.

Bien souvent la réaction de dimérisation des acides carboxyliques dans un solvant « complexant » est perturbée par la formation d'une association, entre l'acide et le solvant. Nous nous proposons d'étudier cette perturbation et d'en donner quelques exemples (dioxane, benzène).

On admet généralement la présence de deux équilibres au sein du liquide :



Deux cas intéressants se présentent dans la pratique :

a) le solvant utilisé n'est pas polaire ou peu polaire (benzène, dioxane) ; en première approximation, la polarisation de la molécule d'acide complexée avec le solvant est peu différente de celle de la molécule monomère (expérimentalement  $1 < g_c < 1.05$ ). Il n'est pas possible de séparer, à partir de la polarisation statique, le rôle des molécules d'acide monomères et celui des molécules complexées.

Nous pouvons introduire une « constante de dimérisation apparente »  $K_T$  ; c'est celle que l'on détermine en considérant le solvant comme inerte à partir des relations (IX-4) et (IX-3). On a :

$$K_T = \frac{[\text{dimère}]}{[\text{monomère} + \text{complexe}]^2} \quad (\text{IX-4})$$

$K_T$  est directement relié aux constantes d'association ( $K_1'$ ) et de complexation ( $K_c$ ) (III-2-2). En solutions diluées, on a

$$K_T = \frac{K_1'}{(1 + K_c x_B)^2} \quad (\text{IX-5})$$

( $x_B$  fraction molaire du solvant complexant).

b) Le solvant est polaire : la complexation se traduit par une variation *importante* de la polarisation de la molécule complexée. Pour accéder aux différentes statistiques d'association au sein du liquide, il faut connaître la polarisation de la molécule complexée (c'est-à-dire le paramètre de corrélation  $g_c$ ). La détermination de la constante de dimérisation apparente ne peut plus se faire directement.

C'est en supposant négligeable la complexation acide solvant que nous avons calculé les constantes d'équilibres données dans le tableau X pour le chloroforme, le chlorobenzène et le dichloro-éthane. Cette hypothèse peut entraîner une erreur importante sur  $K_1'$  surtout lorsque le solvant étudié possède des H acides ( $\text{CHCl}_3$ ) ou des électrons  $\pi$  (chlorobenzène) et paraît susceptible de s'associer à la molécule d'acide.

Néanmoins l'accord assez satisfaisant (tableau X) obtenu avec les valeurs de  $K_1'$  déterminées par Barow en infra-rouge (acide acétique dans le chloroforme) laisse supposer que la constante de complexation acide-solvant est pour les corps considérés, assez faible. Différents travaux [41-42] [87] [68], effectués en spectroscopie Raman et en R. M. N., semblent confirmer ce résultat.

L'étude précise de la complexation acide-solvant polaire s'avère difficile et nous n'étudierons ici que la complexation de l'acide acétique avec des solvants non polaires ou peu polaires.

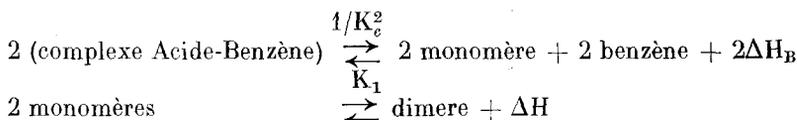
Nous les avons choisis de permittivités très voisines ( $2,20 < \epsilon_0 < 2,3$ ) de

façon à réduire au minimum les variations possibles des constantes de dimérisation avec la permittivité des solvants étudiés. Notre étude porte essentiellement sur le dioxane ( $\epsilon_0 = 2,21$ ) et le benzène ( $\epsilon_0 = 2,27$ ) par comparaison avec le tétrachlorure de carbone ( $\epsilon_0 = 2,23$ ).

*Complexation acide acétique-benzène :*

Les résultats rassemblés dans le tableau X montrent que la constante de dimérisation de l'acide acétique en solution dans le benzène est sensiblement plus faible que dans le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ). En attribuant la différence observée à la formation du complexe acide-benzène (signalé déjà en infra-rouge par Rao [115]), la relation (IX-5) permet le calcul de la constante de complexation. On trouve  $K_{cx} = 2$ .

L'enthalpie  $\Delta H_T$ , correspondant au dimère de l'acide acétique dans le benzène (déterminée à partir de la variation de  $K_T$  avec la température) est relative à la réaction totale résultant des deux équilibres suivants :



$\Delta H_B$  et  $\Delta H$  sont généralement de signes opposés et  $\Delta H_T$  (grandeur mesurée) est ainsi plus petit que l'enthalpie de dimérisation mesurée dans un solvant inerte ( $\text{CCl}_4$  par exemple). La différence (sensiblement  $2\Delta H_B$ ) donne l'ordre de grandeur de l'énergie correspondant au complexe acide-benzène. A partir de nos déterminations ( $\Delta H = 7,8$  kcal/mole dans le benzène et  $9,8$  dans le  $\text{CCl}_4$ ), on peut estimer qu'elle est comprise entre  $1,5$  et  $1$  kcal/mole. Il est intéressant de comparer ces résultats aux grandeurs thermodynamiques déterminées par Pineau [105], en infra-rouge, pour le complexe benzène-phénol. On a :

	$K_{cx}$	$\Delta H_B$ (kcal/mole)
	—	—
Phénol-benzène . . . . .	3,4	$1,5 \pm 0,5$
Acide-benzène . . . . .	2	$1 \pm 0,5$

*Complexation acide acétique-dioxane :*

Pour étudier la complexation de l'acide acétique dans le dioxane nous avons déterminé la polarisation statique de cet acide dans un mélange de proportion variable de  $\text{CCl}_4$  et de dioxane. On constate que la polarisation de l'acide en solution dans  $\text{CCl}_4$  augmente très sensiblement dès qu'on lui ajoute un pourcentage assez faible de dioxane. Ce solvant complexe l'acide et retarde sa dimérisation. L'étude expérimentale de la polarisation statique de mélanges ternaires  $\text{CCl}_4$ -dioxane-acide acétique, doit permettre d'atteindre la constante de complexation  $K_c$ .

On maintient constante, en pratique, la fraction molaire d'acide ( $x = 0.01$ ) et l'on détermine  $P_0$  pour différentes fractions  $x_B$  de dioxane (0 à 100 %). La figure 16 représente les variations de  $P_0$  en fonction de  $x_B$ . Les relations (IX-1) et (IX-3) permettent, à partir de la polarisation  $P_0$  mesurée, de déterminer le « pourcentage apparent » de monomère (monomère + complexe) et la constante de dimérisation  $K_T$ .

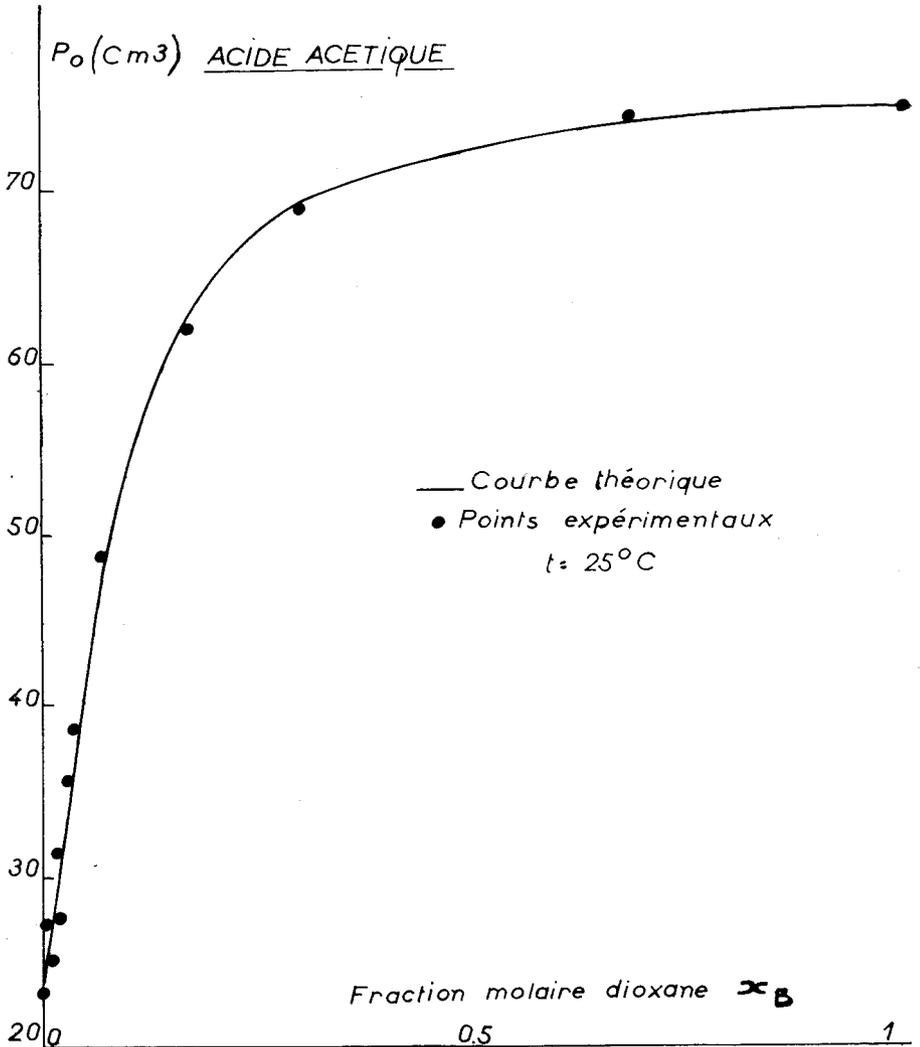


FIG. 16. — Polarisation de l'acide acétique dans un mélange dioxane-tétrachlorure de carbone (fraction molaire de l'acide acétique  $x = 0,01$ ) ; la courbe théorique est calculée pour  $K_{cx} = 266$  et  $K'_{1x} = 40.000$ .

Les variations de  $K_T$  avec la fraction molaire de dioxane permettent (relation IX-5) le calcul de la constante de complexation  $K_c$ . On effectue une légère correction car la polarisation de la molécule d'acide acétique

complexée est légèrement supérieure à celle de la molécule monomère. On la détermine à partir de la polarisation de l'acide acétique dilué dans le dioxane pur (en supposant toutes les molécules complexées). On trouve :

$$P_{\text{complexe}} = 1.05 \cdot P_M \quad \text{ou} \quad g_c = 1.05.$$

La correction est peu importante et l'on en tient compte (en première approximation) dans le calcul de  $K_T$  et de  $K_c$ .

Inversement, à partir de la valeur obtenue pour la constante de complexation, on peut calculer, en fonction de la teneur en dioxane  $x_B$ , la polarisation « théorique » de l'acide acétique et comparer le résultat obtenu aux valeurs expérimentales. Le graphique 16 donne la courbe théorique et les points expérimentaux. L'accord se révèle très satisfaisant ; les relations (IX-3) et (IX-5) semblent vérifiées, à la précision de nos mesures. La probabilité de formation du complexe 1-2 signalé par Fénéant [41-42], paraît ici assez faible, tout au moins dans l'intervalle de concentration.

En étudiant l'acide acétique en solution dans le benzène, nous avons constaté que la variation d'enthalpie  $\Delta H_T$  (mesurée à partir des variations de la constante de dimérisation apparente) était plus faible que celle correspondant à des solutions dans le tétrachlorure de carbone. Ce phénomène doit se retrouver de façon plus nette pour le dioxane (l'énergie du complexe formée étant *a priori* plus forte).

Pour le vérifier, nous déterminons l'enthalpie « totale »  $\Delta H_T$  pour différentes concentrations en dioxane. Le tableau XI donne les résultats obtenus.

TABLEAU XI

VARIATION APPARENTE DE L'ENTHALPIE  
CORRESPONDANT AU DIMÈRE DE L'ACIDE ACÉTIQUE  
EN SOLUTION DANS UN MÉLANGE  $\text{CCl}_4$ -DIOXANE

(DÉTERMINATION A PARTIR DE LA POLARISATION STATIQUE A 25° ET 60°)

Fraction molaire Dioxane						
$x_B$ .....	0.00	0.005	0.01	0.018	0.169	1
$\Delta H_T$ (kcal/mole) .....	9.8	4.5	3.9	3.6	1.4	non mesurable

On s'aperçoit que  $\Delta H_T$  varie très rapidement avec la teneur en dioxane. L'énergie correspondant au complexe acide-solvant peut théoriquement se déterminer ; malheureusement, la précision obtenue sur  $\Delta H_T$  ( $\pm 1$  kcal/mole) est très faible et l'on ne peut faire qu'une estimation assez grossière. L'énergie de liaison dioxane-acide acétique semble du même ordre de grandeur que la liaison acide-acide (environ 5 kcal/mole dans le  $\text{CCl}_4$ ).

*Remarque : influence de la complexation sur le spectre hertzien de solutions diluées d'acide.*

Il est intéressant, pour préciser la nature des associations éventuelles, de déterminer les modifications que peuvent apporter au spectre hertzien des

acides organiques, la nature du solvant utilisé. Cette étude est difficile ; en effet :

a) le pourcentage de monomères  $\alpha_1$  existant au sein du liquide dans les solutions diluées d'acide est généralement très faible (1 à 10 %, en moyenne); l'amplitude du spectre hertzien observé expérimentalement est faible et les mesures sont difficiles ;

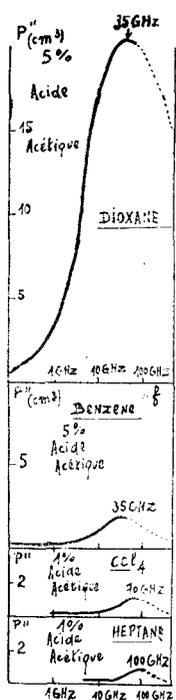


FIG. 17.

Spectres hertziens de solutions diluées d'acide acétique dans différents solvants ( $t = 25^\circ$ ).

b) le mécanisme exact de la relaxation d'une molécule monomère dans un solvant inerte est encore assez mal connu. On ne sait pas, en particulier, comment intervient la viscosité du milieu considéré.

Le graphique 17 résume les résultats obtenus ; il est relatif à l'acide acétique dans différents solvants (dioxane, benzène,  $\text{CCl}_4$ , heptane) et donne des courbes  $P''_F$  fonction de la fréquence.

Par analogie avec la relation de Frölich (I-5) donnant la polarisation statique, on pose :

$$P''_F = \frac{V}{x} \cdot \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon_\infty + 2)^2} \left( 2 + \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0} \right). \quad (\text{IX-6})$$

où  $V$  est le volume molaire de la solution et  $x$  la fraction molaire d'acide. Les courbes correspondant aux solutions dans le tétrachlorure et l'heptane sont extrapolées à partir des mesures effectuées à 35 GHz en supposant a priori un domaine à temps de relaxation unique. Elle ne donne donc que l'aspect le plus probable du spectre hertzien considéré.

On peut remarquer la diminution très rapide de l'amplitude du spectre, en passant du dioxane au benzène et du  $\text{CCl}_4$  à l'heptane. Celle-ci correspond à une diminution du pouvoir complexant ou à une diminution de  $K'_1$ , avec la permittivité statique du solvant ( $\text{CCl}_4$ , heptane) et s'interprète facilement à partir des constantes d'équilibre du tableau X (l'amplitude du spectre est directement proportionnelle au pourcentage de monomère).

Un examen des valeurs obtenues pour les fréquences critiques nous montre qu'elles sont de l'ordre de 35 GHz pour les solvants complexants (benzène, dioxane) et sensiblement plus élevées pour les solvants inertes (70 à 120 GHz). La complexation de la molécule d'acide acétique semble augmenter le temps de relaxation ; il est cependant difficile de préciser cet effet, sans une connaissance complète de l'influence de la viscosité du milieu considéré.

Remarquons que l'énergie d'activation du phénomène de relaxation de la molécule d'acide acétique en solution dans le benzène (tableau VII) est de 2,7 kcal/mole (supérieure à l'énergie d'activation de viscosité).

## CHAPITRE X

### Analyse et interprétation des résultats obtenus pour les acides purs et les fortes concentrations

Les propriétés diélectriques mesurées (permittivités statique et complexe) des acides carboxyliques varient très rapidement avec la concentration  $C$ . Alors qu'aux faibles concentrations la polarisation  $P_0$  et l'amplitude du spectre hertzien diminuent avec  $C$ , on constate, aux fortes concentrations, une augmentation de  $P_0$ . Le spectre hertzien qui peut être décrit par un seul mécanisme de relaxation (solutions diluées) devient plus complexe aux concentrations élevées : son amplitude augmente avec la teneur en acide et la fréquence critique apparente se déplace vers les fréquences plus basses

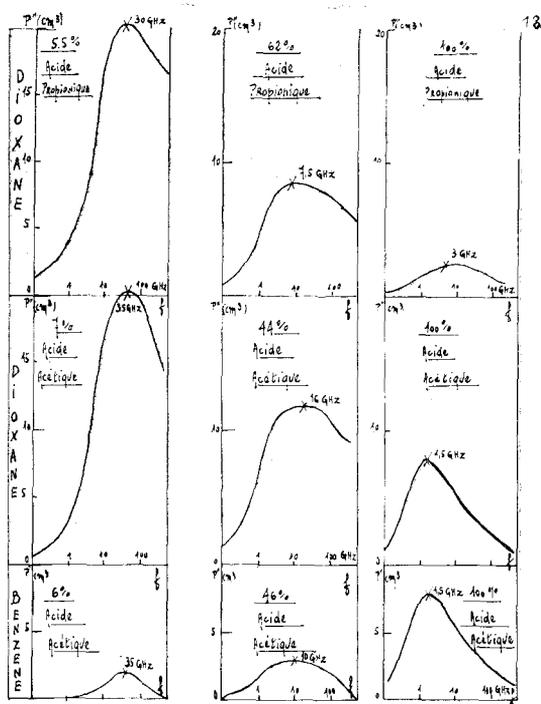


FIG. 18. — Spectres hertziens de l'acide acétique et propionique ( $t = 25^\circ$ ).

Les graphiques 18 et 19 montrent ces particularités. Ils sont relatifs aux spectres hertziens d'absorption présentés par les acides acétique et propionique dilués dans le benzène et le dioxane (on porte  $P''_F$  fonction de  $f$ ). La

largeur du spectre observé augmente beaucoup avec la concentration, tandis que la fréquence critique se déplace vers les basses fréquences.

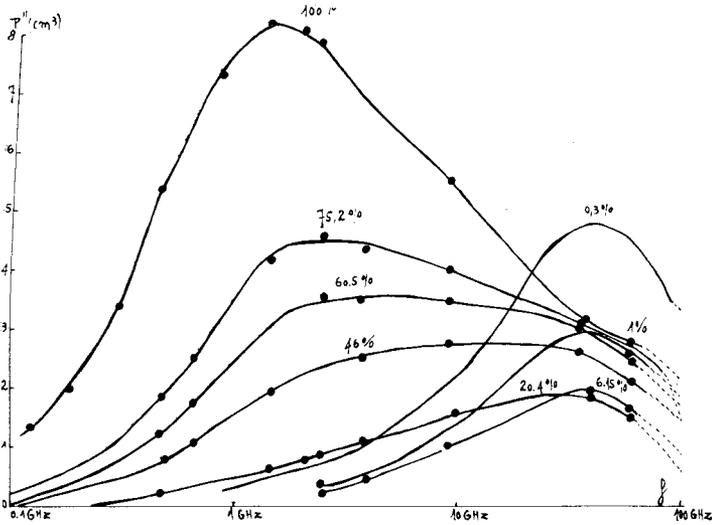


FIG. 19. — Spectres hertziens de l'acide acétique dans le benzène pour différentes fractions molaires) ( $t = 25^\circ$ ).

Il semble difficile (et même impossible) d'interpréter les différents aspects du comportement diélectrique des acides carboxyliques en n'admettant, au sein du liquide, qu'un équilibre monomère-dimère cyclique. Les variations

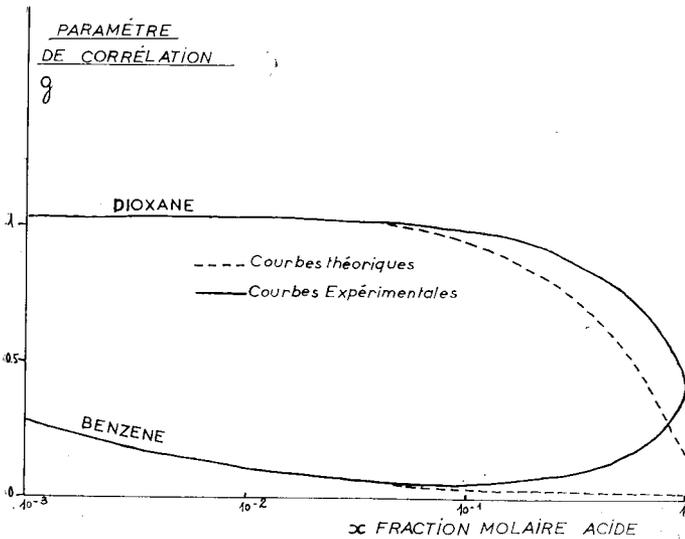


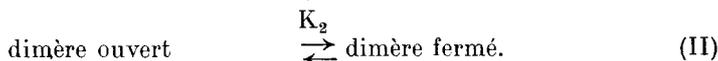
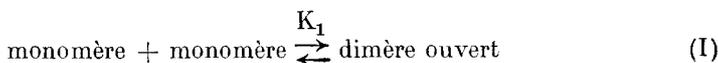
FIG. 20. — Polarisation de l'acide acétique dans le benzène et le dioxane (courbes théoriques calculées avec pour le dioxane  $K_c = 266$  et  $K'_1 = 40.000$  et pour le benzène  $K'_1 = 4.500$ ).

expérimentales de la polarisation statique observées (graphique 20) aux concentrations élevées pour l'acide acétique en solution dans le benzène et le dioxane, précisent cette constatation : nous portons sur ce graphique en fonction de la concentration la polarisation théorique calculée à partir des constantes  $K_1'$  et  $K_c$  (obtenues chapitre IX) en admettant que l'association se limite à la dimérisation ; on remarque que, pour les fractions molaires supérieures à 0.05, la polarisation statique expérimentale s'écarte des valeurs théoriques.

Pour interpréter ces différences et les résultats obtenus sur les spectres hertiens, nous pensons qu'il faut considérer au sein du liquide des associations d'ordre plus élevé que les dimères.

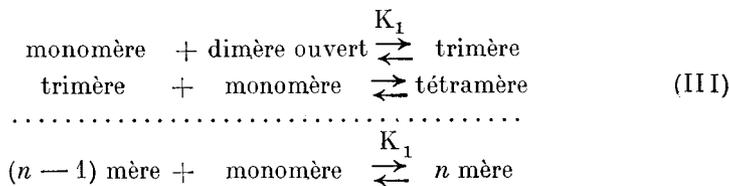
X-1. MODÈLE PROPOSÉ POUR LA STRUCTURE ASSOCIÉE  
PRÉSENTÉE PAR LES ACIDES CARBOXYLIQUES.

Nous avons admis (chapitre IX) que le pourcentage de dimères ouverts était négligeable. Cette hypothèse, est en réalité, peu rigoureuse ; il semble plus probable que la réaction de dimérisation (cyclique) fasse intervenir deux processus (dont le dernier est très rapide) correspondant aux deux équilibres :



Le probabilité de cyclisation du dimère ouvert doit être assez grande, ce qui se traduit par une valeur élevée de la constante  $K_2$ .

Aux grandes dilutions, les dimères ouverts sont peu nombreux, mais aux concentrations plus élevées, il n'est plus possible de négliger la probabilité de réaction monomère-dimère ouvert. Il faut alors tenir compte des équilibres suivants :



Avec ces hypothèses, on voit qu'il est possible de retrouver dans les acides des associations en chaîne assez analogues à celles présentées par les alcools. Seule la valeur extrêmement différente de la constante de cyclisation du dimère  $K_2$  expliquerait les différences constatées dans leur comportement diélectrique.

C'est à partir de ces hypothèses que nous allons interpréter qualitativement et, dans une certaine mesure, quantitativement, le spectre hertzien et la polarisation statique présentés par les acides organiques.

X-2. INTERPRÉTATION QUALITATIVE.

X-2-1. Informations apportées par la polarisation statique :

Les hypothèses émises précédemment permettent de se faire l'image suivante de l'association présentée par les acides (état concentré) :

La plus grande partie des molécules est dimérisée ; ces dimères cycliques ont une durée de vie  $\tau$  très grande, largement supérieure à celle des autres

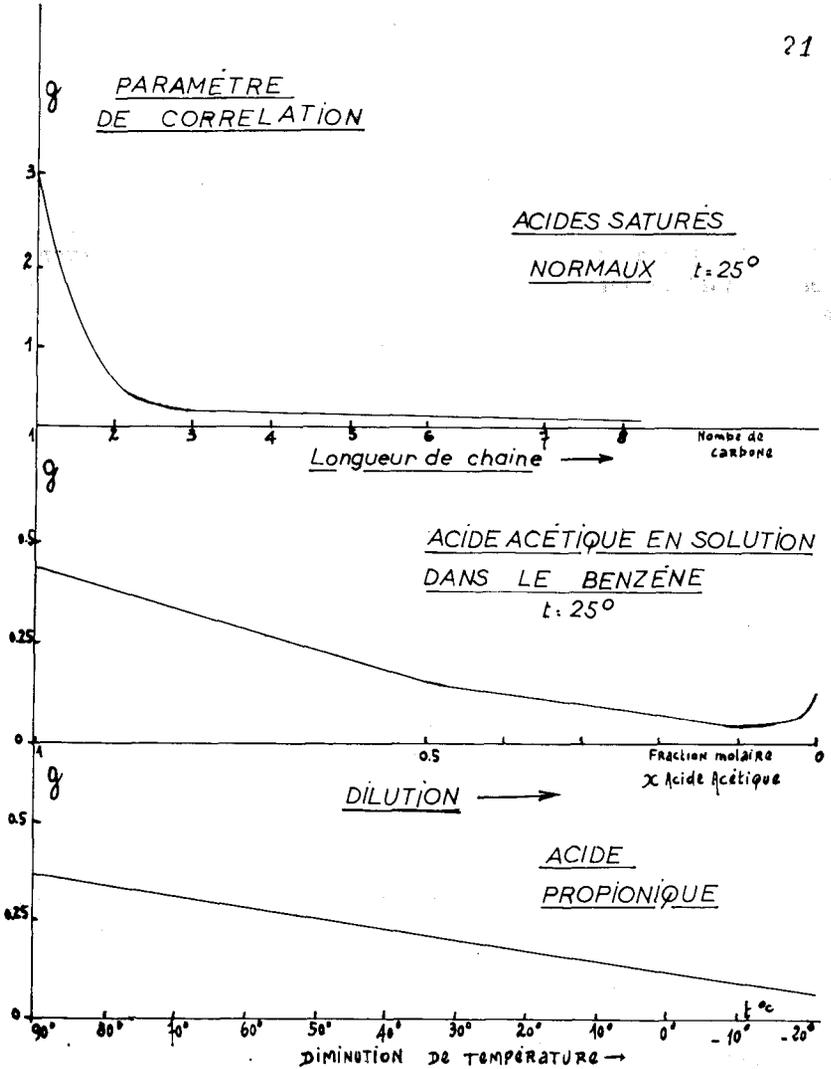


FIG. 21. — Variation du paramètre de corrélation g.

associations existant au sein du liquide, et peuvent être considérés (durant ce temps  $\tau$ ), comme un solvant inerte, dans lequel s'associent en chaînes, les molécules restantes. C'est le nombre ou la « concentration » de ces dimères cycliques qui détermine la statistique de l'association en chaînes, le degré de polymérisation et, en particulier, le spectre hertzien et la polarisation statique présentée, par les acides gras.

Nos résultats permettent d'obtenir l'ordre de grandeur du pourcentage  $(1 - \alpha_T)$  de ces dimères cycliques ( $\alpha_T$  étant le pourcentage correspondant à la totalité des molécules « associées en chaînes ouvertes » (monomère, dimère ouvert, trimère etc...)) à partir de la polarisation d'orientation statique ou, ce qui revient au même, du paramètre de corrélation  $g$ .

Ce facteur est en effet relatif aux molécules non dimérisées en structure cyclique et donne directement une limite supérieure de  $\alpha_T$  (l'association en chaînes augmentant généralement la polarisation).

Pour les acides organiques,  $g$  est souvent beaucoup plus petit que 1 et le pourcentage  $\alpha_T$  de molécules associées en chaînes est très faible ; on conçoit ainsi que le degré de polymérisation soit moins élevé que celui correspondant aux alcools ( $\alpha_T \neq 1$ ).

Ce fait se manifeste directement sur le spectre hertzien présenté par ces acides et il est intéressant d'étudier, à partir de la polarisation statique, comment varie  $\alpha_T$  avec la température, la concentration et la longueur de chaîne de l'acide étudié.

Nous donnons (graphiques 21) les variations de  $g$  avec la température, la concentration et le nombre de carbone de l'acide étudié.

On détermine  $g$  à partir de la permittivité statique  $\epsilon_0$  et de  $\epsilon_\infty$  (valeur extrapolée à partir du spectre hertzien). On peut constater qu'une augmentation de la longueur de la chaîne carbonée se traduit par une diminution très rapide de  $g$  et de  $\alpha_T$  et que le même effet peut être obtenu avec la dilution ou la diminution de la température.

Il est possible de rendre compte de ces variations à partir des équilibres I, II et III décrits précédemment ; mais il faut connaître l'ordre de grandeur des différentes constantes de dimérisation ( $K_1$ ,  $K_2$ ).

Le calcul indiqué (X-3-1) permet d'ailleurs de les obtenir. Nous montrons au préalable comment, à partir des variations observées de  $\alpha_T$ , il est possible d'expliquer les différents aspects présentés par le spectre hertzien des acides carboxyliques.

### X-2-2. Informations apportées par le spectre hertzien.

Si l'on admet que les acides organiques présentent des associations en chaînes polaires, on doit retrouver des spectres hertziens comparables à ceux obtenus pour les alcools. Nous avons rappelé (chapitre IV) que ceux-ci peuvent généralement se décomposer en trois domaines de dispersion dont les amplitudes relatives dépendent du degré de polymérisation  $\delta$  de la substance étudiée.

Il est possible de faire varier dans de larges proportions  $\delta$  en modifiant la

concentration de l'alcool étudié. En diminuant progressivement la dilution, le spectre observé est sensiblement modifié ; par exemple, à l'état pur ( $\delta$  élevé), on observe généralement un spectre B. F. de type « Debye » que l'on attribue aux propriétés labiles des polymères formés par les molécules d'alcools ; à dilution croissante dans un solvant inerte, le degré de polymérisation diminue et le spectre hertzien observé devient plus large (superposition de trois domaines de dispersion) ; on observe successivement la disparition progressive du premier, puis du second domaine de dispersion et le renforcement du troisième domaine que nous avons attribué (chapitre IV) à la relaxation de la molécule monomère ; aux dilutions élevées, ce dernier domaine de dispersion est prépondérant.

Ces phénomènes doivent se retrouver en partie dans les acides, mais le pourcentage de dimères cycliques à l'état pur est encore considérable et ce fait perturbe l'aspect des spectres observés ; ils dépendent directement du pourcentage  $\alpha_T$  de molécules non dimérisées.

#### X-2-2-1. Modifications du spectre hertzien avec la longueur de la chaîne carbonée.

Le tableau XII donne les résultats de la décomposition en plusieurs domaines de dispersion des spectres d'absorption des acides purs, à différentes températures. Les caractéristiques (fréquence critique, amplitude) correspondant aux différents domaines sont obtenues à partir des diagrammes classiques linéaires ( $\epsilon'$  fonction de  $f\epsilon''$ ) logarithmiques, ( $\epsilon''$  fonction de  $\log f$ ) et de Cole et Cole ( $\epsilon''$  fonction de  $\epsilon'$ ), diagrammes qui sont donnés figure 22.

Néanmoins, pour certains acides, la complexité du spectre hertzien observé rend les décompositions difficiles et nous ne pouvons donner les caractéristiques des différents domaines, leur détermination nous paraissant trop arbitraire ou trop incertaine. Il faut rappeler enfin que ces décompositions sont effectuées en supposant les phénomènes de relaxation *indépendants, linéaires et additifs*.

Les résultats de ces décompositions peuvent s'interpréter immédiatement en supposant une partie des molécules d'acide associés en chaînes. Différents cas sont possibles :

##### 1° *Le pourcentage de dimères cycliques est faible :*

Le degré de polymérisation  $\delta$  peut alors être élevé et les polymères formés sont suffisamment longs pour que la durée de vie de la liaison H détermine partiellement le phénomène de relaxation observé : on observe un premier domaine de dispersion prépondérant. Ceci doit être le cas de l'acide formique et, dans une certaine mesure, celui de l'acide acétique dont la polarisation d'orientation et le paramètre de corrélation présentent des valeurs relativement élevées. On peut supposer, pour ces acides, que le pourcentage  $\alpha_T$  de molécules non dimérisées est suffisamment grand pour permettre l'association en polymères d'ordre assez élevé.

**TABLEAU XII**

ANALYSE DU SPECTRE HERTZIEEN DES ACIDES CARBOXYLIQUES PURS

CORPS	TEMPÉ- RATURE (°C)	PREMIER DOMAINE			DEUXIÈME DOMAINE			TROISIÈME DOMAINE		
		$\varepsilon_{01}$	$\varepsilon_{\infty 1}$	$f_c$ (GHz)	$\varepsilon_{02}$	$\varepsilon_{\infty 2}$	$f_c$ (GHz)	$\varepsilon_{03}$	$\varepsilon_{\infty 3}$	$f_c$ (GHz)
Acide for- mique ....	25	56,5	7,2	2,08	7,2	2,5	40			
	50	49,1	7	3,1						
	75	42,8	5,6	4,85						
Énergie d'activation .		4,1 kcal/mole								
Acide acé- tique .....	25	6,35	4,60	1,19	4,60	3,29	6,50 (0,09)**	3,29	2,54	70 (0,12)
	45	6,50	4,55	1,94	4,55	3,225	9,70 (0,09)	3,22	2,48	90 (0,08)
	65	6,58	4,53	2,78	4,53	3,31	13,80 (0,07)			
Énergie d'activation .		4,7 kcal/mole			3,7 kcal/mole			2,45 kcal/mole		
Acide pro- pionique (*). -20					3,05	2,83	1,1 (0,05)	2,83	2,53	32 (0,14)
	25				3,23	2,85	2,75 (0,08)	2,85	2,38	62 (0,28)
	90				3,60	2,88	8,40 (0,10)	2,88	2,34	170 (0,32)
Énergie d'activation .					3,3 kcal/mole			2,2 kcal/mole		
Acide octa- nique ....	25				2,50	2,42	1	2,42	2,27	14,00
	45				2,50	2,50	1,65	2,40	2,26	19,50
	65				2,51	2,34	2,70	2,37	2,23	27,00
	90				2,52	2,38	3,90	2,38	2,215	32,00
Énergie d'activation .					4,5 kcal/mole			2,8 kcal/mole		
Acide déca- nique ....	45				2,49	2,40	1,15	2,40	2,26	14,50
	65				2,49	2,37	2,20	2,37	2,23	23,00
	90				2,49	2,36	3,70	2,36	2,21	29,00
Énergie d'activation .					5,5 kcal/mole			3,3 kcal/mole		

(\*) Étant donné la complexité du spectre global obtenu pour cet acide, nous ne donnons ici que les caractéristiques approximatives des domaines de dispersion .

(\*\*) Paramètre de distribution  $\alpha$  de Cole.

Nos résultats (tableau XII) vérifient cette hypothèse : le spectre hertzien de l'acide formique peut être décrit, en grande partie, par des équations de type « Debye » ; le mécanisme de relaxation est donc unique et il semble qu'il soit comparable à celui présenté par les alcools : c'est la durée de vie de la

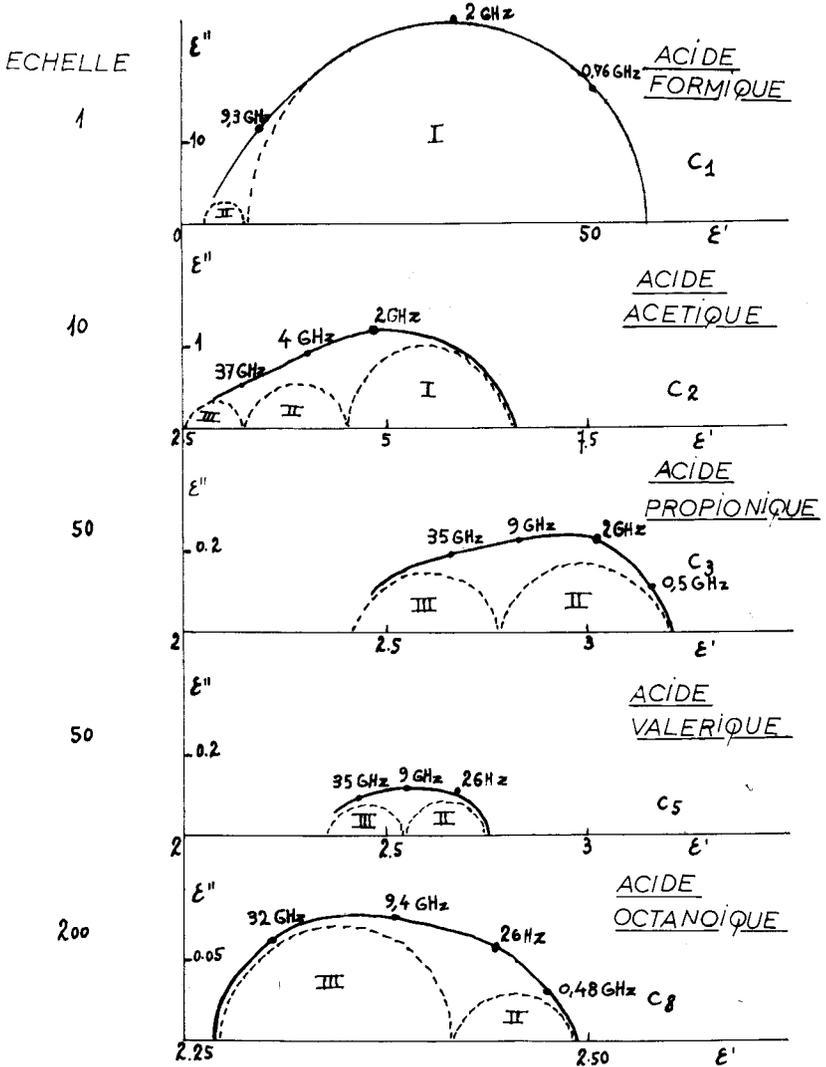


FIG. 22. — Spectres hertziens des acides carboxyliques (liquides purs) ( $t = 25^\circ$ ).

liaison H qui conditionne le temps de relaxation observé. La valeur obtenue pour l'énergie d'activation correspondant à ce domaine confirme cette hypothèse : elle est du même ordre de grandeur que l'énergie moyenne de la liaison H (4,2 kcal/mole).

Le spectre hertzien de l'acide acétique ne peut, par contre être interprété par un seul mécanisme de relaxation ; le premier domaine de dispersion observé reste cependant prépondérant ; l'énergie d'activation correspondant est de 4,7 kcal/mole.

Nous pensons que l'on peut attribuer ce domaine à un mécanisme de relaxation comparable à celui invoqué dans le cas de l'acide formique, mais la diminution très sensible de l'amplitude et la complexité du spectre hertzien global observé (superposition de 3 domaines de dispersion) ne peut s'interpréter qu'en envisageant un degré de polymérisation beaucoup plus faible. Cette hypothèse est normale ; le nombre  $\alpha_T$  de molécules non dimérisées est, pour ce corps, assez faible (le paramètre de corrélation étant de l'ordre de 0.5).

On peut comparer les fréquences critiques obtenues pour ce premier domaine de dispersion (acides formique et acétique) avec celles correspondant aux alcools et glycols de même longueur de chaîne. Les mécanismes de relaxation invoqués sont en effet les mêmes : le temps de relaxation observé est lié à la durée de vie de la liaison H. Le tableau XIII donne les valeurs obtenues à 25° ; on constate que les résultats correspondants aux alcools, aux glycols et aux acides sont très voisins et ce fait semble bien confirmer la validité de l'interprétation proposée.

TABLEAU XIII

VALEURS COMPARÉES DES FRÉQUENCES CRITIQUES  
CORRESPONDANT AU PREMIER DOMAINE DE DISPERSION  
OBSERVÉ POUR LES ALCOOLS, LES GLYCOLS ET LES ACIDES

	ALCOOL	GLYCOL	ACIDE
Fréquence critique (GHz) . . . . .	C <sub>1</sub> 2,80 C <sub>2</sub> 4,11	1,00	2,08 1,19
Énergie d'activation $\Delta H$ (kcal/mole) .	C <sub>1</sub> 5 C <sub>2</sub> 4,9	7,5	4,2 4,7

2° Le pourcentage de dimères cycliques est très élevé :

Les molécules susceptibles de s'associer en chaîne ( $\alpha_T$ ) ne sont plus assez nombreuses pour former des polymères d'ordre élevé ; ce n'est plus la durée de vie des associations qui détermine la relaxation observée.

Les mécanismes supposés responsables sont de deux sortes :

a) l'orientation gênée des dipôles moléculaires associés dans un polymère (d'ordre peu élevé) ; c'est l'origine du second domaine de dispersion observé dans les alcools ;

b) la relaxation des molécules libres et d'une partie des dipôles situées en

bout de chaînes à l'extrémité d'un polymère (troisième domaine de dispersion pour les alcools).

Ces mécanismes doivent gouverner la relaxation des acides supérieurs à chaîne plus longue que l'acide acétique. Les paramètres de corrélation correspondant à ces acides sont faibles (0,17 à 0,1) et  $\alpha_T$  et  $\delta$  (degré de polymérisation) doivent y être peu élevés.

Les décompositions effectuées sur les spectres hertziens précisent ces notions. Par exemple, le spectre d'absorption de l'acide propionique peut être décomposé en deux domaines de dispersion :

— le premier a une fréquence critique très différente de celui de l'alcool de même longueur de chaîne (2 500 MHz au lieu de 250 MHz pour le propanol) et son énergie d'activation ne dépasse pas 3.5 kcal/mole.

Le mécanisme de relaxation ne peut pas être attribué aux propriétés labiles des polymères formés ; il est comparable à celui concernant le second domaine présenté par les alcools.

— le second domaine de dispersion obtenu est situé en ondes millimétriques. Son énergie d'activation (2.5 kcal/mole) est voisine de l'énergie d'activation de viscosité. Nous l'attribuons à la relaxation des molécules monomères en « bout de chaîne ».

On observe un spectre hertzien d'aspect analogue pour les acides butyriques et valériques. Il est difficile de préciser les caractéristiques exactes des deux domaines de dispersion ; néanmoins, l'aspect global du spectre observé semble confirmer nos hypothèses (associations en polymères d'ordre peu élevé).

Lorsque la longueur de la chaîne carbonée de l'acide étudié augmente, le nombre  $\alpha_T$  de molécules non dimérisées devient de plus en plus faible et l'on conçoit qu'il n'est plus possible aux molécules restantes de s'associer en chaînes et qu'ainsi elles restent, en majorité, monomères. Ainsi, pour les acides octanoïques et décanoïques, on constate que le domaine de dispersion situé aux plus hautes fréquences, attribué à la relaxation des molécules monomères, devient prépondérant (graphique 22).

Il est intéressant d'examiner les variations de la fréquence critique de ce domaine de dispersion. Voisine de 70 GHz pour l'acide acétique ( $C_2$ ), la fréquence critique est de 14 GHz pour l'acide octanoïque ( $C_8$ ). Il semble donc que le mécanisme de relaxation considéré dépende de la longueur de la chaîne carbonée.

On peut aussi comparer les fréquences critiques obtenues à celles mesurées en solutions diluées par l'acide acétique. Les valeurs obtenues sont comparables et il semble logique d'attribuer les deux relaxations au même mécanisme (relaxation de la molécule monomère).

Ainsi, en supposant que les acides monocarboxyliques sont susceptibles de s'associer en chaînes, il est possible d'interpréter leur comportement diélectrique à l'état pur ; on considère alors, dans une certaine mesure, les dimères cycliques comme un solvant inerte dans lequel s'associent en chaînes les molécules restantes. Le pourcentage de dimères cycliques détermine le degré

de polymérisation  $\delta$  ; il augmente sensiblement avec la chaîne carbonée de l'acide étudié (mesure de polarisation statique) et cette variation permet d'expliquer les différents spectres hertziens d'absorption et d'orientation des acides gras.

X-2-2-2. *Étude des modifications du spectre hertzien produites par dilution*

L'aspect caractéristique des modifications du spectre présenté par les acides purs, en fonction de la longueur de la chaîne carbonée, doivent se retrouver en étudiant un même acide à dilution croissante.

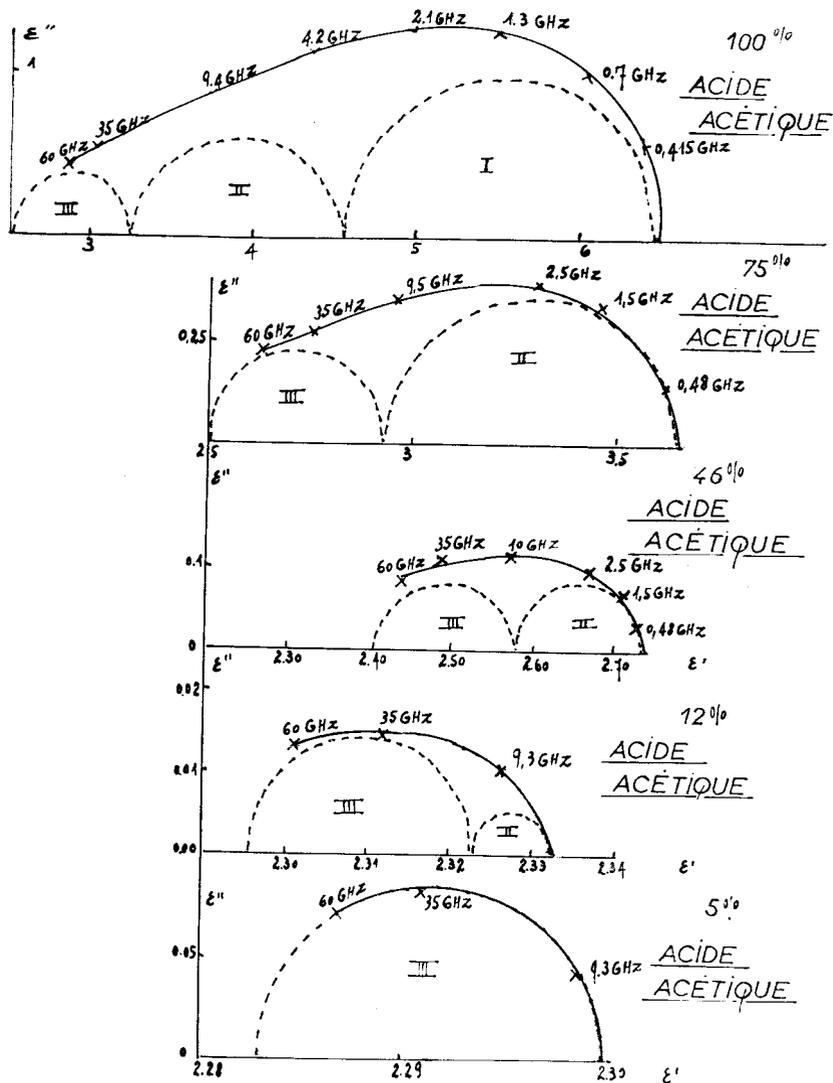


FIG. 23. — Spectres hertziens de l'acide acétique dans le benzène ( $t = 25^\circ$ ).

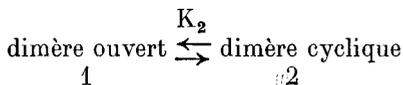
En effet, les mesures de permittivité statique montrent que le pourcentage ( $1 - \alpha_T$ ) de dimères cycliques augmente alors rapidement ; ce fait doit se traduire par une diminution du degré de polymérisation. L'aspect du spectre hertzien doit ainsi se modifier rapidement et l'on doit observer, comme pour les alcools, la disparition progressive et successive du premier domaine de dispersion puis du second, et le renforcement relatif du troisième.

Le graphique 23 donne les diagrammes de Cole et Cole obtenus pour l'acide acétique en solution dans le benzène. Des décompositions possibles sont indiquées en pointillés ; la détermination des caractéristiques des différents domaines de dispersion est peu précise. Au fur et à mesure que diminue le degré de polymérisation, on voit croître la complexité du spectre observé (deux ou trois domaines de dispersion d'amplitude comparable) puis, à faible concentration, l'aspect du spectre hertzien se simplifie et le domaine de dispersion H. F. devient prépondérant. A la limite (solutions très diluées) le nombre de monomères est très grand et on observe (chapitre IX) un domaine de dispersion unique (relaxation de la molécule monomère).

Avec un solvant complexant, l'aspect des spectres hertziens obtenus pour les acides acétique et propionique se modifie sensiblement (graphique 18). En solution diluée dans le dioxane, le complexe acide-solvant est prépondérant et l'on observe un domaine de dispersion de fréquence critique élevée (35 GHz). Aux dilutions plus faibles on doit observer simultanément l'association et la complexation : le spectre d'absorption est large et complexe. D'autre part la formation des dimères cycliques est perturbée par la complexation acide-solvant et le nombre (peu élevé) de ces dimères diminue avec la concentration en acide. On constate ainsi que l'amplitude du spectre observé, nettement plus élevée que celle correspondant aux solutions dans le benzène, augmente avec la dilution.

### X-2-2-3. Modifications du spectre hertzien dues à l'effet de la température :

L'étude de la polarisation statique nous a montré que le nombre de dimères *cycliques* diminue avec la température. Ce fait peut se prévoir : la réaction exothermique correspondant à l'équilibre



se déplace, aux températures élevées, dans le sens  $2 \rightarrow 1$ . Les molécules non dimérisées susceptibles de s'associer en chaînes, deviennent ainsi plus nombreuses et l'on peut se demander si le degré de polymérisation croît avec la température. En effet, la constante d'association en chaîne  $K_1$  diminue, par ailleurs, aux températures élevées et il est difficile de déterminer l'effet prépondérant sans effectuer un calcul de statistique de l'association à partir d valeurs connues de  $K_2$ ,  $K_1$  et  $\Delta H$ .

Les graphiques 24 et 25 donnent pour l'acide propionique les diagrammes Cole et Cole et  $P'_F$  fonction de la fréquence (échelle logarithmique) ; on

remarque que l'amplitude du spectre hertzien obtenu, augmente avec la température (diminution du pourcentage de dimères cycliques non polaires). Par ailleurs, aux températures élevées, le renforcement de la partie « basse fréquence » semble indiquer un degré de polymérisation un peu plus élevé.

Ainsi, il est possible de modifier de façon similaire le spectre hertzien présenté par les acides carboxyliques, soit en augmentant la longueur de leur

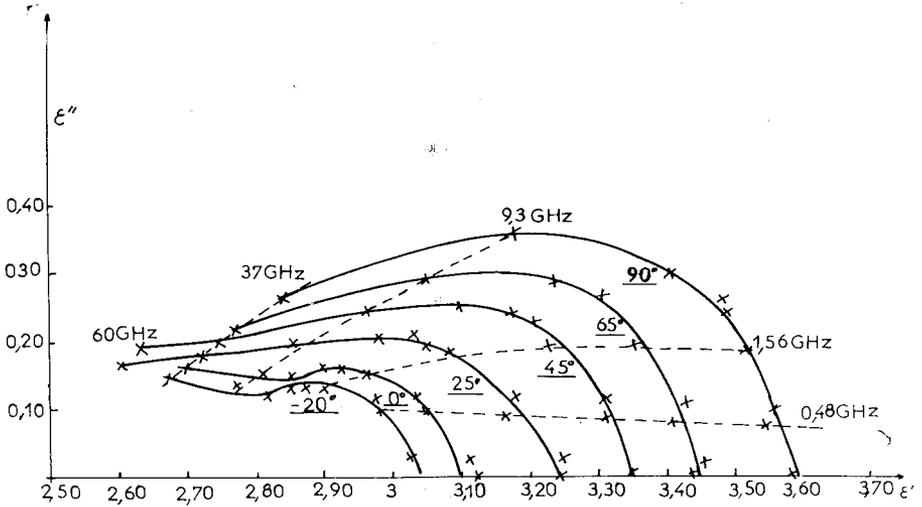


FIG. 24. — Spectres hertziens de l'acide propionique (diagramme Cole et Cole).

chaîne carbonée, soit en diminuant la concentration, soit en diminuant la température à laquelle on les étudie (graphique 26).

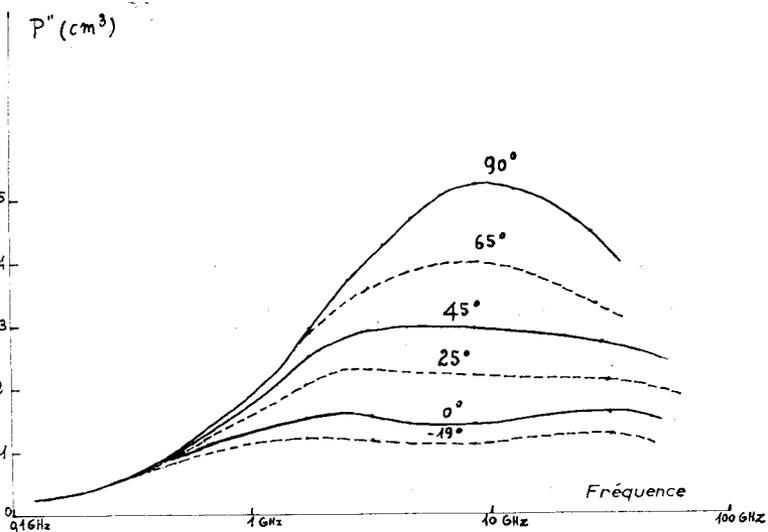


FIG. 25. — Spectres hertziens de l'acide propionique.

Il est possible d'interpréter qualitativement ce phénomène, en supposant les molécules d'acide non dimérisées susceptibles de s'associer en polymères dont l'ordre dépend directement de la concentration  $\alpha_T$  de ces molécules,

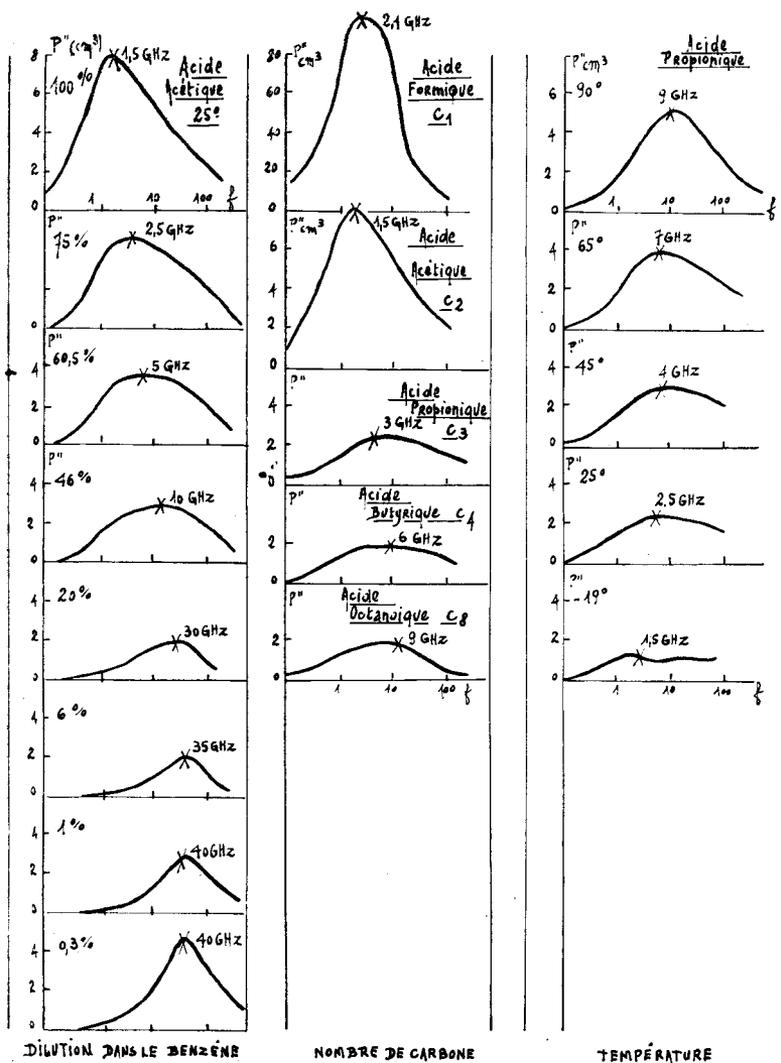


FIG. 26. — Spectres hertziens des acides carboxyliques (les fréquences sont exprimées en GHz).

c'est-à-dire du pourcentage ( $1 - \alpha_T$ ) de dimères cycliques au sein du liquide. A partir des équilibres I, II, III gouvernant les associations, le calcul des différentes statistiques est théoriquement possible et c'est ce que nous allons tenter de faire, moyennant quelques hypothèses simplificatrices.



dant au dimère et au polymère d'ordre infini. Avec ces hypothèses, on a alors :

$$g_n = \frac{2g_2 + g_\infty (n - 2)}{n},$$

et le facteur de corrélation total s'écrit :

$$g_n = \sum_{n=1}^{n=\infty} \alpha_n g_n,$$

$$\text{ou} \quad g_T = \alpha_1 (1 + 2g_2 (\delta - 1) + g_\infty (\delta - 1)^2). \quad (\text{X-2})$$

Ainsi, le calcul théorique de la polarisation d'orientation (c'est-à-dire de  $g_T$ ) nécessite la connaissance des deux constantes d'association  $K_1$  et  $K_2$  et des paramètres de corrélation  $g_2$  et  $g_\infty$ . *Connaissant les variations de  $g_T$  avec la concentration C, on peut, inversement, tenter de déterminer ces quatre paramètres.*

Ainsi, pour des solutions d'acide acétique dans le benzène, nous avons superposé aux grandes dilutions, la courbe expérimentale ( $P_0$  fonction de C) et la courbe théorique obtenue à partir de la constante de dimérisation cyclique  $K'_1$  (fig. 13) (\*). On obtient ainsi une première relation entre  $K_1$  et  $K_2$ , les équilibres I et II permettant d'écrire :

$$K'_1 = K_1 \cdot K_2.$$

Pour obtenir  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $g_2$  et  $g_\infty$ , il faut trouver trois autres équations analogues, à partir des valeurs expérimentales de  $P_0$  obtenues aux concentrations plus élevées. On opère, par approximation successive, à partir des différences entre les points expérimentaux et la courbe théorique calculée en

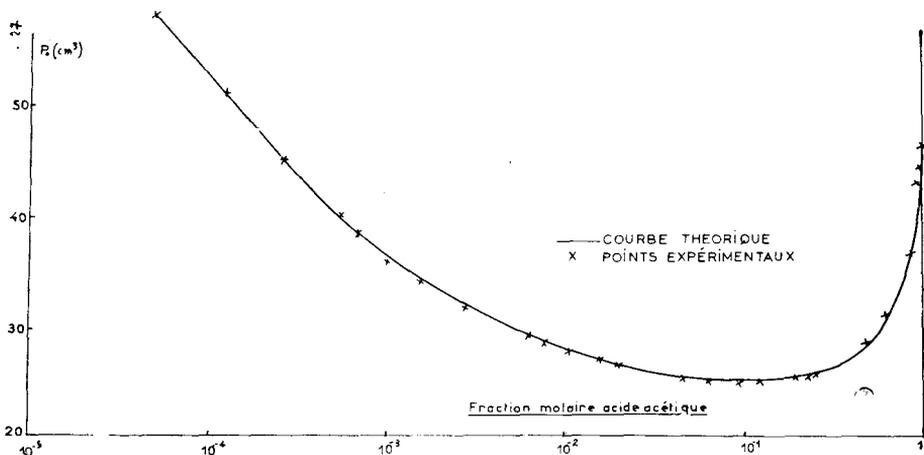


FIG. 27. — Polarisation théorique et expérimentale de l'acide acétique dans la benzène ( $t = 25^\circ$ ). Courbe théorique calculée pour  $K_{1C} = 5,42$ ,  $K_2 = 66$ ,  $g_2 = 1,5$  et  $g_\infty = 3,75$ .

(\*) Rappelons que cette courbe théorique a été obtenue en considérant le benzène comme un solvant « inerte » (IX-3).

supposant un équilibre unique nomomère-dimère cyclique de constante  $K_1'$ . Le calcul est assez long et, suivant les valeurs expérimentales choisies, les équations obtenues peuvent différer assez sensiblement. On constate, néanmoins qu'en choisissant pour  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $g_2$  et  $g_\infty$ , les valeurs données dans le tableau XIV, il est possible de calculer une courbe théorique, qui, dans tout l'intervalle de concentration utilisé ( $10^{-5} < x < 1$ ), reste très voisine de la courbe expérimentale comme le montre le graphique 27.

TABLEAU XIV

CONSTANTES D'ÉQUILIBRES ET PARAMÈTRE DE CORRÉLATION  
DE L'ACIDE ACÉTIQUE EN SOLUTION DANS LE BENZÈNE ( $t = 25^\circ$ )

$K_{1C}$	$K_2$	$g_2$	$g_\infty$
5,4	66	1,5	3,75

L'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant, si l'on songe aux diverses hypothèses introduites dans les calculs. Nous les rappelons sommairement :

a) hypothèses thermodynamiques :

- l'activité et la concentration sont confondues (II-2) ;
- la constante d'association en chaîne ne dépend pas du degré du polymère (III-1-2).

b) hypothèses concernant la polarisation électrique :

- la polarisation d'une molécule située en bout de chaîne, à l'extrémité d'un polymère et à l'intérieur de ce polymère, ne dépend pas de l'ordre de ce polymère (III-1-2).

Par suite il ne faut guère attendre du calcul effectué que les ordres de grandeur de la statistique de l'association ; on voit néanmoins qu'il est possible d'expliquer, de façon « semi-quantitative », les variations, avec la dilution, de la polarisation statique de l'acide acétique.

*Remarque.* — Valeurs obtenues pour les paramètres de corrélation et les constantes d'association (tableau XIV).

On peut remarquer que la valeur obtenue pour le paramètre de corrélation  $g_\infty$  correspondant à une molécule d'acide associée dans une polymère d'ordre infini est assez voisine de celle correspondant aux molécules d'alcool. La détermination directe de  $g_\infty$  est, en effet, pour les alcools, assez facile ; il suffit de mesurer leur polarisation d'orientation aux basses températures (leur degré de polymérisation étant très élevé). On obtient pour  $g_\infty$  des valeurs comprises entre 3.5 et 4, valeurs très voisines de celle obtenue pour les acides (3.75 (tableau XIV)) ; on pouvait prévoir *a priori* cette concor-

dance, l'angle valenciel des trièdres RCO, COH et ROH étant assez proche.

Si l'on considère maintenant les valeurs obtenues pour les constantes d'association, on remarque la valeur élevée de  $K_2$ , constante de cyclisation ; il y a, en moyenne, un dimère ouvert pour cent dimères cycliques. Ainsi, il est licite d'admettre (chapitre IX) que les dimères ouverts sont, en solution diluée, en proportion négligeable. On remarque enfin que la constante  $K_1$  d'association en chaîne est sensiblement plus élevée que celle des alcools [15] [16] ; on comprend ainsi pourquoi, malgré le grand nombre de dimères cycliques au sein du liquide, les premiers termes de la série des acides gras présentent un degré de polymérisation relativement élevé.

X-3-1-2. *Étude des variations de la polarisation statique avec la longueur de la chaîne carbonée.*

Essayons maintenant d'interpréter de la même façon la variation expérimentale de la permittivité des acides gras avec la longueur de la chaîne carbonée. Dans ce but, nous admettrons que les valeurs trouvées pour  $g_2$  et  $g_\infty$  dans le cas de l'acide acétique restent valables pour les autres acides *normaux*. Pour déterminer le paramètre de corrélation  $g_T$  ou la polarisation d'orientation, il faut connaître la statistique d'association, c'est-à-dire les deux constantes d'association en chaîne  $K_1$  et de cyclisation  $K_2$ . Les

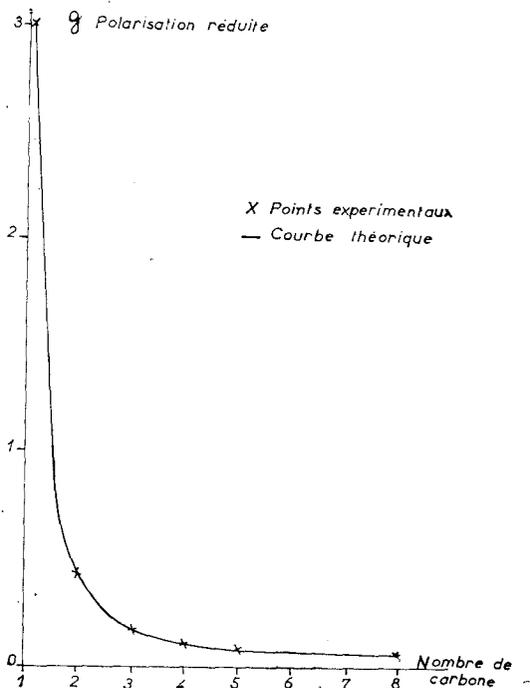


FIG. 28. — Polarisation théorique et expérimentale des acides à l'état pur ( $t = 25^\circ$ ).

résultats obtenus pour les alcools *normaux* par Brot [15] montre que  $K_1$  (exprimé en moles par litre) ne varie pratiquement pas avec la longueur de la chaîne.

TABLEAU XV

CALCUL DES VARIATIONS DU PARAMÈTRE DE CORRÉLATION  
AVEC LA LONGUEUR DE LA CHAÎNE CARBONÉE ( $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )

CORPS	R (1)	$K_{1C}$	$K_2$	$\alpha_T$ (0/0)	$\delta$	$g_T$ THÉORIQUE	$g_T$ EXPÉRIMENTAL
Acide formique . . . . .	0,303	5,42	20	88.8	11	2,99	3,03
Acide acétique . . . . .	1	5,42	66	17	4	0,45	0,43
Acide propionique ..	1,15 (2)	5,42	76	6.9	2.5	0,17	0,17
Acide butyrique . . . . .	1,24 (2)	5,42	82	5.9	2.2	0,122	0,129
Acide valérique . . . . .	1,24 (3)	5,42	82	5.5	2	0,104	0,116
Acide octa-noïque ...	1,24 (3)	5,42	82	4.3	1.8	0,08	0,099

Nous admettons qu'il en est de même pour les acides gras et nous utilisons pour  $K_1$  la valeur trouvée pour l'acide acétique ;  $K_2$  se détermine alors facilement à partir de la constante de dimérisation expérimentale  $K'_1$  (monomère-dimère cyclique) ; on a :

$$K_2 = K'_1/K_1.$$

Nous prenons ici pour  $K'_1$  les valeurs obtenues par Hobbs [106] pour les acides formique, acétique, propionique et butyrique. On peut calculer facilement, pour ces différents acides, le rapport R entre sa constante de dimérisation et celle de l'acide acétique. On a :

$$R = \frac{K'_1}{K'_{1 \text{ (acide acétique)}}}$$

R est très voisin de 1 (sauf pour l'acide formique) et  $K_2$  se détermine immédiatement à partir de R. On a :

$$K_2 = R \cdot K_2 \text{ (acide acétique).}$$

(1) Valeurs obtenues par HOBBS [106]. (2) Valeurs moyennes de HOBBS [106] et DAVIES [95].

(3) Pour les acides supérieurs à l'acide butyrique, il n'existe, à notre connaissance, aucune détermination de  $K'_1$  (c'est-à-dire de R) et nous admettons que R ne dépend pas de la longueur de la chaîne carbonée.

Le tableau XV donne les valeurs de  $R$ ,  $K_1$  et  $K_2$  correspondant aux différents acides étudiés. Le calcul du  $g$  théorique est direct à partir des relations (X-2) et l'on peut comparer les valeurs théoriques aux grandeurs expérimentales (graphique 28). L'accord obtenu est satisfaisant. On peut, d'autre part, remarquer (tableau XVI) la diminution très rapide du degré de polymérisation avec le nombre de carbones de l'acide étudié.

C'est à partir de cette hypothèse que nous avons interprété les différents aspects présentés par les spectres hertziens correspondant aux acides gras. Il ne faut cependant pas attacher trop d'importance aux valeurs théoriques obtenues pour  $\delta$ , car plusieurs hypothèses simplificatrices ont été adoptées.

On peut également, à partir du facteur de corrélation théorique  $g$ , calculer la permittivité statique que devrait présenter chaque acide étudié et les comparer aux valeurs expérimentales. L'accord obtenu est satisfaisant (tableau XVI). On peut ainsi expliquer, à partir des équilibres I, II et III proposés au début de ce chapitre, la diminution très sensible de la permittivité statique des acides gras avec la longueur de la chaîne carbonée.

TABLEAU XVI

CALCUL THÉORIQUE DE LA PERMITTIVITÉ STATIQUE DES ACIDES GRAS  
( $t = 25^{\circ}$ )

CORPS	POLARISATION INDUITE $P_i^{(*)}$ ( $\text{cm}^3$ )	POLARISATION ORIENTATION $P_{or}$ ( $\text{cm}^3$ )	$\epsilon_{\infty}$	$\epsilon_0$ THÉORIQUE	$\epsilon_0$ EXPER.
Acide formique .....	10,7	201,25	2,18	48	56
Acide acétique .....	20,47	26,16	2,66	6,70	6,25
Acide propionique .....	25,15	9,81	2,40	3,27	3,23
Acide butyrique .....	29,69	7,04	2,415	2,95	2,92
Acide valérique .....	34,17	6,07	2,364	2,73	2,74
Acide octanoïque ....	48,26	4,84	2,303	2,49	2,474

### X-3-1-3. Variations de la polarisation statique avec la température

Les équilibres I, II et III définis précédemment nécessitent chacun la formation d'une liaison H : une augmentation de la température se traduit par une diminution des différentes constantes d'équilibre. La statistique de

(\*) Calculée à partir des valeurs des polarisations induites (monomère et dimère) données tableau VIII.

l'association peut ainsi se trouver modifiée et les variations de la permittivité qui en résultent, se calculent à partir des résultats précédents.

A titre d'exemple, nous étudions le cas de l'acide propionique dont la permittivité statique augmente de façon sensible avec la température. Le tableau XVII résume le calcul effectué, il donne les différentes constantes d'équilibre aux températures utilisées. Pour les obtenir, nous admettons que

TABLEAU XVII

VARIATION AVEC LA TEMPÉRATURE : ACIDE PROPIONIQUE  
( $\Delta H = 4,5$  kcal/mole)

TEMPÉRATURE	$K_{1C}$	$K_2$	C (moles/litre)	$g_T$	$\alpha_T$	$\epsilon_0$ THÉORIQUE
—	—	—	—	—	—	—
90° .....	1,75	24,5	11,77	0,375	0,17	3,63
65° .....	2,5	35	12,11	0,308	0,135	3,54
45° .....	3,6	50,5	12,38	0,233	0,101	3,41
25° .....	5,42	76	12,65	0,17	0,07	3,276
0° .....	9,8	137,4	12,99	0,1103	0,0455	3,113
— 25° .....	20,15	282,5	13,33	0,062	0,0248	2,975

l'énergie de la liaison H ne dépend pas de la nature de l'association formée (cyclique ou ouverte) ;  $K_1$  et  $K_2$  diminuent ainsi avec la température dans le même rapport. Pour calculer ce rapport, il nous faut connaître l'énergie de la liaison H ; nous prenons ici 4,5 kcal/mole comme valeur la plus probable. Différentes constatations justifient ce choix ; on peut remarquer, en particulier, que :

— l'énergie d'activation correspondant au dimère ouvert de l'acide acétique (mécanisme de relaxation attribuée à la liaison H) est de 4.7 kcal/mole.

— l'énergie du dimère cyclique (deux liaisons H) est de 10 kcal/mole (solution dans le tétrachlorure de carbone) et diminue quand augmente la permittivité du solvant utilisé. A partir de  $K_1$  et  $K_2$ , le calcul de la polarisation d'orientation et de  $g_T$  est immédiate (relations X-1 et X-2) ; les résultats sont donnés tableau XVII.

En admettant que la polarisation atomique ne varie pas avec la température, il est également possible de calculer la permittivité statique théorique aux différentes températures. Nous traçons sur un même graphique (fig. 29) les courbes théoriques et expérimentales. L'accord obtenu peut être considéré comme satisfaisant. Ce fait confirme l'existence d'association en chaîne pour les acides supérieurs à l'acide acétique. En ne tenant compte que d'un équilibre monomère-dimère cyclique, la courbe théorique ( $\epsilon_0$  fonction de T) diffère notablement de la courbe expérimentale (graphique 29).

Il faut cependant remarquer que le degré de polymérisation calculé

diminue légèrement avec la température ; alors que les résultats obtenus pour le spectre hertzien (X-2-2-3) semblent indiquer, au contraire, une légère augmentation de  $\delta$  avec la température. Pour interpréter cette différence à partir des équilibres I, II et III, il faudrait admettre que l'énergie de la liaison H des dimères cycliques est supérieure à celle des associations en chaîne ouverte.

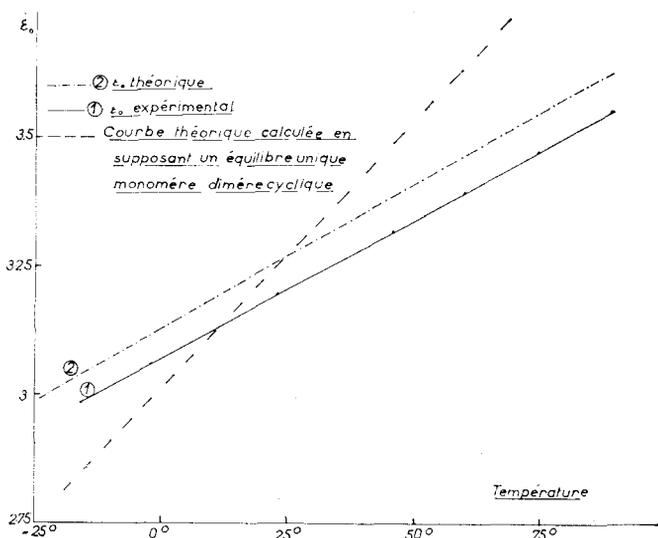


FIG. 29. — Permittivité statique expérimentale et « théorique » de l'acide propionique.

### X-3-14. Conclusion.

Ainsi, à partir de nos hypothèses de départ (existence au sein du liquide des équilibres I, II et III), il est possible d'interpréter de façon « semi-quantitative » les variations de la permittivité statique des acides gras avec la concentration, la longueur de la chaîne carbonée et la température. L'interprétation qualitative des spectres hertziens de ces acides s'est révélée également possible à partir de ces mêmes hypothèses. Il nous semble intéressant d'examiner la possibilité d'obtenir à partir de ces spectres d'absorption, des renseignements quantitatifs sur les associations ainsi définies.

### X-3-2. Informations apportées par le spectre hertzien.

Les renseignements quantitatifs qu'il est possible d'obtenir, à partir du spectre hertzien, sur les associations présentées par les acides carboxyliques portent essentiellement sur le degré de polymérisation  $\delta$ , l'énergie de la liaison H et, dans certains cas, le pourcentage de dimères cycliques au sein du liquide.

Nous résumons ici les résultats obtenus sur ces trois points. Au préalable nous voulons cependant remarquer que toute détermination quantitative

est ici rendue difficile par la complexité des spectres hertziens globaux obtenus ; la décomposition est souvent délicate et il est difficile de savoir dans quelle mesure les caractéristiques obtenues pour les différents domaines de dispersion sont exactes.

X-3-2-1. *Détermination du degré de polymérisation.*

Le troisième domaine de dispersion s'interprète à partir de la relaxation des molécules monomères et d'une partie des dipôles situées en « bouts de chaînes ». *En admettant* que ces molécules « bouts de chaînes » participent entièrement à la relaxation considérée, le calcul de la statistique d'association et du degré de polymérisation  $\delta$  est possible, connaissant l'amplitude du troisième domaine. Cette hypothèse est cependant très simplificatrice et il ne faut considérer la valeur obtenue pour  $\delta$  de cette manière que comme une limite supérieure de la valeur réelle. Il semble plus probable, en effet, qu'une partie seulement du moment global de ces molécules « bouts de chaînes » participe à la relaxation considérée.

Si  $\epsilon_{03}$  et  $\epsilon_{\infty 3}$  sont les permittivités statiques et complexes correspondant à ce domaine de dispersion, les relations (I-7) (I-23 et 25) permettent d'écrire :

$$V(\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}) \left( 2 + \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_{03}} \right) \frac{1}{(\epsilon_{\infty} + 2)^2} = g_M \cdot P_{orM},$$

ou

$$\frac{g_T - g_M}{g_M} = \frac{g_{\infty} (\delta - 1)^2}{1 + 2g_2 (\delta - 1)}$$

Nous avons déterminé  $\delta$  pour les acides acétique et octanoïque. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau XVIII et comparées aux valeurs calculées précédemment.

TABLEAU XVIII

DEGRÉ DE POLYMÉRISATION DES ACIDES ACÉTIQUE ET OCTANOIQUES  
( $t : 25^{\circ}$ )

CORPS	$\delta$ THÉORIQUE (TABLEAU XV)	(DÉTERMINATION A PARTIR DU SPECTRE HERTZIEN)
Acide acétique . . . . .	4	3,70
Acide octanoïque . . . . .	1,80	1,70

L'accord obtenu est assez peu satisfaisant, compte-tenu des considérations précédentes, il est probable que les valeurs théoriques sont sensiblement trop élevées.

Les nombreuses hypothèses adoptées pour mener à bien les différents calculs permettant d'obtenir  $\delta$ , expliquent vraisemblablement les différences observées.

X-3-2-2. *Détermination de l'énergie de la liaison H intermoléculaire.*

Les premiers termes de la série des acides gras présentent un domaine de dispersion en ondes métriques que nous avons attribué à la durée de vie de la liaison H. L'énergie d'activation correspondant à ce domaine permet d'obtenir l'ordre de grandeur de l'énergie de la liaison H (4,2 kcal/mole pour l'acide formique et 4.7 kcal/mole pour l'acide acétique).

Si l'on considère les résultats obtenus par ailleurs [105] [15] sur le phénol et les alcools, ces valeurs semblent assez faibles, mais il faut remarquer qu'elles sont relatives aux associations en chaîne ouverte pour l'acide à l'état pur. Certains auteurs trouvent, d'ailleurs par d'autres méthodes, des valeurs identiques ou même inférieures (tableau X).

*Remarque. — détermination du nombre de dimères cycliques.*

Nous avons admis (chapitre IX) que la polarisation induite présentée par les dimères de l'acide acétique était différente de celle présentée par les monomères. En déterminant, à partir du spectre hertzien, la polarisation induite totale  $P_i$  présentée par les acides gras, on peut connaître le pourcentage de dimères cycliques au sein du liquide. On a :

$$P_{iT} = \alpha_T P_{iM} + (1 - \alpha_T) P_D/2.$$

Connaissant  $P_{iM}$  et  $P_D/2$  (Tableau X) le calcul de  $\alpha_T$  est immédiat. La détermination de  $P_{iT}$  est malheureusement peu précise et lorsque  $\alpha_T$  est faible  $P_{iT}$  est peu différent de  $P_D/2$  et il n'est guère possible d'obtenir alors que l'ordre de grandeur de  $\alpha_T$ . Pour l'acide acétique (à 25°) on obtient ainsi 25 % de molécules non dimérisées, alors que le calcul théorique en donne 17 % (tableau XV).

## QUATRIÈME PARTIE

### SUR QUELQUES TECHNIQUES DE MESURE DE LA PERMITTIVITÉ COMPLEXE DE 0,1 A 100 GHz.

#### CHAPITRE XI

##### Mesure de la permittivité complexe aux ondes métriques, centimétriques et millimétriques

###### XI-1. INTRODUCTION A LA MESURE DE LA PERMITTIVITÉ COMPLEXE.

Considérons un matériau absorbant les ondes électromagnétiques dans un large domaine de fréquence. Les équations de propagation du champ électromagnétique, supposé d'intensité suffisamment faible, sont linéaires et les propriétés de ce matériau sont caractérisables, à chaque fréquence, par deux grandeurs complexes appelées permittivité et perméabilité magnétique, désignées respectivement par  $\varepsilon^*$  et  $\mu^*$ , que l'on peut séparer en composantes réelles et imaginaires :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon' (1 - j \operatorname{tg} \delta) = \varepsilon_0 (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r^*, \quad (\text{XI-1})$$

et

$$\mu^* = \mu' - j\mu''.$$

$\varepsilon_0$  et  $\mu_0$  (nombres réels) sont les grandeurs caractéristiques de l'espace libre ; pour la plupart des substances non métalliques, on a pratiquement  $\mu = \mu_0$ .

Les quantités sans dimensions  $\operatorname{tg} \delta$  et  $\varepsilon_r^*$  de l'équation (XI-1) s'appellent respectivement tangente de pertes et permittivité complexe relative. (Nous écrirons, par la suite,  $\varepsilon^*$  au lieu de  $\varepsilon_r^*$  et l'appellerons « permittivité complexe ».) Comme nous connaissons les paramètres  $\varepsilon_0$  et  $\mu_0$  pour l'espace libre (déterminés par le choix des unités de mesure), il est clair que l'on peut utiliser  $\varepsilon_r^*$  ( $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  ou  $\varepsilon'$  et  $\operatorname{tg} \delta$ ) pour caractériser un matériau donné.

Les méthodes permettant de déterminer la permittivité complexe ( $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ ) d'un diélectrique (en fonction de la fréquence) sont très nombreuses.

Le choix de ces méthodes dépend surtout de la fréquence utilisée, de l'état du diélectrique (solide ou liquide), des pertes présentées, de la température et du volume de l'échantillon disponible.

Pour obtenir aux basses fréquences, les composantes de la permittivité complexe d'un diélectrique liquide, on introduit généralement celui-ci dans une « cellule de mesure » constituée par une capacité localisée. On mesure les deux composantes de l'admittance d'entrée équivalente à l'ençainte ou

à la cellule contenant le diélectrique à étudier et la détermination des variations de cette admittance (la cellule étant successivement vide et remplie) permet de calculer la valeur de la permittivité. Les techniques utilisées sont classiques (mesure d'impédances) et nous les avons résumés en appendice, en précisant leurs caractéristiques principales.

Lorsque la fréquence augmente, la mesure de  $\epsilon^*$  présente des aspects différents et ce travail est consacré à l'étude de quelques nouvelles méthodes permettant une mesure précise et rapide de la permittivité complexe dans la bande de fréquence 0,1 — 100 GHz.

## XI-2. INTRODUCTION A LA MESURE DE LA PERMITTIVITÉ COMPLEXE EN ONDES CENTIMÉTRIQUES ET MILLIMÉTRIQUES.

Lorsque la fréquence de mesure dépasse une centaine de MHz, la capacité constituant la cellule n'est plus suffisamment localisable, il faut alors recourir à d'autres types de cellules et il est souvent commode d'introduire le diélectrique que l'on veut étudier dans un tronçon de ligne de transmission généralement constitué soit par un coaxial, soit par un guide d'ondes, soit, (lorsque la fréquence est suffisamment élevée), par une colonne de diélectrique dans laquelle se propagent les ondes électromagnétiques (propagation libre).

Ces lignes de transmission sont caractérisées, à chaque fréquence, par une constante de propagation  $\gamma'$  qui dépend de la permittivité complexe. La détermination de  $\gamma'$  peut s'effectuer, soit directement (mesure « à l'intérieur du diélectrique »), soit à partir de la mesure du coefficient de réflexion d'entrée  $\Gamma$  ou du coefficient de transmission d'un élément de ligne, de hauteur  $h$ , rempli de diélectrique. La détermination de la permittivité complexe n'est pas directe ; il faut souvent effectuer de longs calculs (équations transcendantes nécessitant l'utilisation d'abaques) pour déterminer  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ . Nous montrons comment l'étude systématique des variations des propriétés électriques (généralement du coefficient de réflexion à l'entrée), d'une ligne de transmission de hauteur *variable*, remplie de diélectrique, peut permettre d'obtenir une détermination directe, rapide et précise de la permittivité complexe. Cette mesure présente, par rapport aux méthodes classiques (utilisation d'une « cellule » de hauteur fixe), de nombreux avantages. En particulier :

— la mesure peut, le plus souvent, être effectuée dans des conditions de précision maximale.;

—  $\epsilon^*$  s'obtient directement à partir des grandeurs fournies par la mesure sans utilisation d'abaques (qui *ont toujours une précision limitée*) ;

— les erreurs systématiques dues aux instruments et aux connexions peuvent être diminuées (mesures effectuées à phase constante).

Signalons cependant que les équations permettant d'obtenir directement  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  à partir des informations fournies par la mesure sont généralement approchées ; pour beaucoup de corps étudiés, ces approximations n'entraînent que des erreurs négligeables et il est en outre toujours possible de

calculer des facteurs correctifs permettant une détermination plus rigoureuse de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

La fréquence de mesure impose le choix du tronçon de ligne de transmission. On utilise généralement :

- pour les fréquences de 0,1 à 6 GHz des tronçons de ligne coaxiale ;
- pour les fréquences de 7 à 40 GHz des tronçons de guide d'ondes ;
- pour les fréquences supérieures à 40 GHz la propagation libre.

Remarquons que l'utilisation de guide d'ondes ne permet pas d'opérer dans une large bande de fréquence (apparition de modes parasites).

Le principe de la mesure peut être différent suivant les pertes présentées par le corps à étudier, la fréquence à laquelle on travaille et la précision qu'il est nécessaire d'obtenir sur  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ . Des techniques de mesure par résonance, par comparaison et par des méthodes interférométriques sont possibles. Pour certaines raisons (larges bandes de fréquences, simplification des équations permettant d'obtenir  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , élimination de certaines erreurs systématiques), on peut être amené à déterminer directement la constante de propagation dans le diélectrique.

Préalablement à la description des méthodes de mesure, nous rappelons les relations permettant d'exprimer le coefficient de réflexion  $\Gamma$  d'un tronçon de ligne de transmission rempli de diélectrique (de permittivité complexe  $\epsilon^*$ ). L'expression obtenue nous permettra de préciser les caractéristiques des techniques que nous décrirons en détail aux chapitres XII et XIII.

### XI-3. PERMITTIVITÉ COMPLEXE, CONSTANTE DE PROPAGATION ET COEFFICIENT DE RÉFLEXION

Lorsque le matériau à étudier est introduit dans la ligne de transmission constituant la « cellule de mesure », différents choix sont possibles pour obtenir la permittivité complexe. On peut mesurer le coefficient de transmission du tronçon de ligne utilisé ou son coefficient de réflexion ou encore déterminer directement la constante de propagation dans le diélectrique. Différentes considérations (mesure à température variable, utilisation d'appareils de mesure commerciaux (lignes de mesure de T. O. S.)) montrent que l'étude du coefficient de transmission n'est pas toujours très commode. Nous pensons qu'il est préférable de mesurer la permittivité complexe de diélectriques liquides à partir de l'étude des variations du coefficient de réflexion  $\Gamma$  d'une ligne de transmission remplie du matériau à étudier. Nous nous proposons, au préalable de rappeler les relations reliant  $\Gamma$  à la permittivité complexe  $\epsilon^*$ .

Ces relations sont ordinairement compliquées et dépendent de la nature de la ligne de transmission utilisée. Certaines considérations permettent cependant de les simplifier :

a) Dans la gamme de fréquence considérée (0,1 à 100 GHz), il est commode de remplacer les concepts classiques d'impédance et d'admittance par

celui de coefficient de réflexion  $\Gamma$  et d'utiliser à la place de la permittivité complexe, l'indice de réfraction complexe  $n^*$ . On a :

$$n^{*2} = \varepsilon^* \quad \text{et} \quad n^* = n - jk = n(1 - j\chi). \quad (\text{XI-2})$$

( $\chi$  et  $k$  : indices d'extinction et d'absorption).

La plupart des techniques utilisées permettent (chapitre XII) la détermination directe de  $n$  et  $k$  et ce sont ces deux grandeurs qu'il est commode d'introduire systématiquement dans les relations. La détermination des deux composantes de  $\varepsilon^*$  est ensuite immédiate (d'après XI-2) :

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \quad \varepsilon'' = 2nk. \quad (\text{XI-3})$$

b) Les relations entre  $\Gamma$  et  $n^*$  dépendent de la nature de la ligne de transmission utilisée. Pour les lignes coaxiales (mode T. E. M. de propagation) et la propagation libre sous incidence normale, ces relations sont assez simples mais se compliquent pour les guides d'ondes (mode T. E. et T. M.) ou la propagation libre sous incidence oblique. Néanmoins, il est toujours possible d'introduire un « indice fictif » ou, ce qui revient au même, une « permittivité fictive » et d'utiliser les relations définies pour la ligne coaxiale. Le tableau XIX résume les relations permettant d'obtenir la permittivité complexe à partir de la permittivité fictive ; les relations que nous donnons par la suite ne sont valables que pour les lignes coaxiales mais le tableau XIX permet ainsi de les généraliser et d'utiliser les résultats pour d'autres types de lignes de transmission.

TABLEAU XIX

RELATIONS ENTRE LA PERMITTIVITÉ COMPLEXE ET LA PERMITTIVITÉ FICTIVE

CONDITION D'UTILISATION	PERMITTIVITÉ COMPLEXE $\varepsilon^*$	REMARQUE
Propagation libre sous incidence normale. Ligne coaxiale.....	$\varepsilon_f^*$	
Guide d'ondes mode TE ....	$(1 - d_g) \varepsilon_f^* + d_g$	$d_g = \lambda/\lambda_c$ ( $\lambda_c$ longueur d'onde de coupure).
Propagation libre sous incidence oblique (angle $\theta$ )....	$(1 - \sin \theta) \varepsilon_f^* + \sin \theta$	

XI-3-1. Relation entre  $\Gamma$  et  $n^*$ .

Le coefficient de réflexion du tronçon de ligne de transmission rempli de diélectrique est par définition égal au rapport de l'énergie réfléchie  $E'$  (plan d'entrée  $bb$ , fig. 30) à l'énergie incidente  $E$  fournie par le générateur. Il dépend de l'indice complexe  $n^*$  du diélectrique, de la hauteur  $h$  de la ligne de

transmission et du coefficient de réflexion de la terminaison (plan *cc*). Deux cas importants se présentent pratiquement :

a) la ligne de transmission est terminée par un court-circuit. C'est la méthode classique de Von Hippel [132 b], de réalisation technique facile ;

b) la ligne de transmission est terminée par un circuit-ouvert. La « cellule » équivalente possède l'avantage de permettre l'étude d'un matériau dans un très grand intervalle de fréquence (1 à 10 000 MHz, par exemple) ; en effet une ligne de transmission coaxiale terminée par un « circuit ouvert » se comporte, aux basses fréquences, comme une capacité localisée [70] et les techniques habituelles de mesure d'impédances (Appendice) lui sont applicables. D'autre part, la détermination de la permittivité de diélectriques solides est possible. Cependant la réalisation de cette cellule est assez difficile. Nous ne rappelons, dans ce travail, que les propriétés électriques d'une ligne de transmission terminée par un court-circuit.

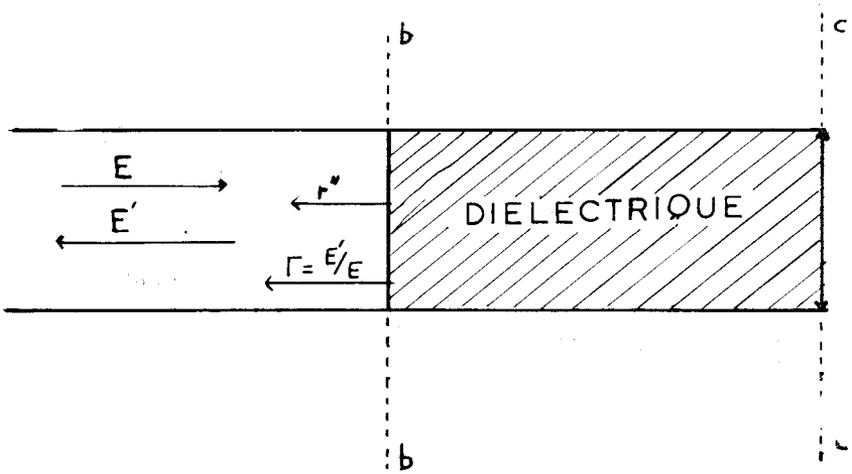


FIG. 30.

Nous donnons figure 30 le schéma d'une cellule de ce type. L'onde incidente venant du générateur se réfléchit partiellement, à l'entrée de la cellule, sur la surface de séparation air-diélectrique (l'impédance d'onde n'étant pas la même dans les deux milieux). Le coefficient de réflexion correspondant  $r''$  est donné par [38] :

$$r'' = (1 - n^*) / (1 + n^*) \quad \text{(XI-4)}$$

Seule une partie de l'énergie incidente peut se propager dans le diélectrique et se réfléchir sur le plan de court-circuit formant l'extrémité de la cellule. L'onde réfléchie totale à l'entrée de la cellule est le résultat de la composition de l'onde réfléchie  $r''$  et d'une onde qui, se propageant dans le diélectrique (constante de propagation  $\gamma'$ ), subit des réflexions multiples entre le plan de transition air-diélectrique (plan *bb*) et le plan de court-

circuit (plan *cc*). Le calcul du coefficient de réflexion est immédiat si l'on tient compte de la relation [38] :

$$\gamma' = \gamma \cdot n^*, \quad (\text{XI-5})$$

( $\gamma$  et  $\gamma'$  constantes de propagation dans le guide vide et dans le guide rempli de diélectrique). On obtient :

$$\Gamma = \frac{E'}{E} = \frac{r'' - e^{-2\gamma n^* h}}{1 - r'' \cdot e^{-2\gamma n^* h}}, \quad (\text{XI-6})$$

ou

$$\Gamma = \rho e^{j\varphi} = \frac{1 - n^* - (1 + n^*) e^{-2\gamma n^* h}}{1 + n^* - (1 - n^*) e^{-2\gamma n^* h}}, \quad (\text{XI-7})$$

*Remarque* : Il est commode de faire apparaître l'admittance d'entrée réduite  $Y_{re}$  de la cellule, puisque l'on a :

$$Y_{re} = \frac{1 - \Gamma}{1 + \Gamma}$$

En explicitant et en faisant apparaître les grandeurs  $n$  et  $k$  :

$$Y_{re} = \frac{nsh2k\beta h - k \sin 2n\beta h}{ch2k\beta h - \cos 2n\beta h} - j \frac{ksh2k\beta h + n \sin 2n\beta h}{ch2k\beta h - \cos 2n\beta h}, \quad (\text{XI-8})$$

(avec  $\beta = 2\pi/\lambda$ , si l'atténuation dans le guide vide est négligeable).

### XI-3-2. Remarques sur l'expression reliant $\Gamma$ et $n^*$ .

La relation entre  $\Gamma$  et  $n^*$  est compliquée et la détermination des deux composantes de  $\varepsilon^*$  n'est pas immédiate. Aussi, avant d'étudier le cas général faut-il signaler certains cas particuliers, souvent utiles et intéressants par la simplification qu'ils apportent aux relations (XI-6) et (XI-7) :

a) Si l'on envisage la détermination directe de  $\Gamma$  à « l'intérieur du diélectrique », la réflexion  $r''$  à la surface de séparation air-diélectrique n'intervient plus et la relation (XI-6) devient :

$$\Gamma = e^{-2\gamma n^* h} = e^{-2\gamma' h}$$

Cette expression est également valable chaque fois que  $r''$  est négligeable devant  $e^{-2\gamma' h}$  ; cette condition est réalisable quelquefois expérimentalement ( $\varepsilon' \neq 1$ ) et peut être créée « artificiellement » à partir d'une section d'adaptation placée entre l'air et le diélectrique.

b) Un autre cas particulier intéressant est celui où la partie réelle de  $\gamma' h$  est très grande (diélectrique à très fortes pertes ou hauteur de cellule importante). Le terme  $e^{-2\gamma' h}$  devient alors négligeable devant  $r''$  et la relation (XI-6) se simplifie. On a :

$$\Gamma \approx r'' = (1 - n^*) / (1 + n^*). \quad (\text{XI-10})$$

L'énergie se propageant dans le diélectrique est alors absorbée complètement et ne contribue pas à l'onde réfléchie  $E'$ . Le point représentatif

correspondant à  $\Gamma$  sur un abaque de Smyth est quelquefois appelé « point asymptote » (cellule de « profondeur infinie ») [74].

Dans le cas général, la relation entre  $\Gamma$  et  $n^*$  fait intervenir comme paramètre la hauteur  $h$  de la ligne de transmission contenant le diélectrique à étudier. Il est intéressant de connaître les hauteurs  $h$  qui permettent les déterminations les plus précises de  $n$  et  $k$  à partir de  $\Gamma$ . Pour ces hauteurs, une variation donnée de  $n^*$  doit entraîner une variation maximum de la grandeur mesurée  $\Gamma$ . Le maximum du rapport  $d\Gamma/dn$  est obtenue pour les hauteurs  $h_f$  solutions de l'équation :

$$\delta^2\Gamma/\delta n \cdot \delta h = 0. \quad (\text{XI-11})$$

a) En admettant que les pertes du diélectrique étudié sont faibles, la relation (XI-11) permet le calcul de ces hauteurs. On a :

$$\gamma \cdot n \cdot h_f = k\pi/2 \quad (\text{XI-12})$$

b) Pour un corps absorbant, on peut montrer graphiquement [70] que les hauteurs  $h_f$  solutions de l'équation (XI-12) restent encore sensiblement les plus favorables. Il est commode de définir, par analogie avec la longueur d'onde  $\lambda$  dans la ligne de transmission vide, une longueur d'onde  $\lambda'$  dans le diélectrique. On a :

$$\lambda/\lambda' = n,$$

et la relation (XI-12) devient  $h = m \lambda'/4$  ( $m$  nombre entier impair).

Ainsi, pour obtenir une détermination précise de  $n^*$ , il faut choisir une hauteur de la ligne de transmission constituant la cellule de mesure voisine de  $h = m \lambda'/4$  ou  $h = m \lambda/4n$ .

#### XI-4. DÉTERMINATION DE L'INDICE COMPLEXE $n^*$ .

De nombreux exemples de détermination de  $n^*$  et de  $\varepsilon^*$  ont été présentés en utilisant des lignes de transmission ou « cellule » de hauteur fixe. Les calculs permettant d'obtenir  $\varepsilon^*$  à partir de la valeur mesurée de  $\Gamma$  sont longs. L'expression obtenue (relation XI-7) est transcendante et des abaques sont nécessaires pour obtenir les deux composantes de l'indice de réfraction ou de la permittivité complexe. En outre pour obtenir le maximum de précision, il y a intérêt à utiliser des hauteurs de cellule  $h = m \lambda'/4$ . Or, *a priori*, on ne connaît pas  $\lambda'$  ; il faut donc, en général, effectuer au moins deux mesures, la première permettant de déterminer un ordre de grandeur de  $\lambda'$  pour choisir une hauteur de cellule convenable. Il est ainsi nécessaire, au cours d'une série de mesures de disposer de toute une gamme de cellules, de hauteur différente.

Nous avons pu, par un réglage convenable des instruments qui permettent la mesure de  $\Gamma$ , obtenir directement, avec une bonne précision, les hauteurs  $h = m \lambda'/4$  par une *variation* convenable de la hauteur  $h$  de la cellule. On peut alors éviter les inconvénients résultant de l'utilisation d'une cellule de hauteur fixe : la détermination de  $n^*$  s'effectue automatiquement dans des conditions de précision maximum (hauteur de cellule multiple

impair de  $\lambda'$ ) et les calculs sont très simplifiés. En particulier, la mesure de  $n$  se réduit à une *simple détermination de longueur* (hauteur  $h$  de la cellule). On a en effet :

$$n = 4m\lambda/h,$$

et la relation permettant d'obtenir  $k$  est simplifiée (chapitre XII).

Cette méthode nécessite l'emploi d'une cellule de hauteur variable contenant la substance étudiée. Différents auteurs [108] [20] [15] ont réalisé et utilisé une cellule de ce type ; mais les méthodes proposées ne sont pas toujours d'emploi très commode (par exemple, il faut tracer, pour chaque détermination de  $n^*$  la courbe des variations du module de  $\Gamma$  en fonction de  $h$ ) et l'application est limitée aux corps à pertes moyennes ou fortes. Nous pensons que ce travail généralise quelques unes de ces méthodes et que l'application que nous en avons faite aux différentes lignes de transmission (ligne coaxiale guide d'ondes et propagation libre), pour une grande variété de diélectriques (pertes très faibles et moyennes), en utilisant des techniques de mesure variées (résonance, transmission et méthode interférométrique) présente une certaine nouveauté.

Le chapitre XII est consacré à l'étude des différentes méthodes utilisées pour obtenir  $n$  et  $k$ . Nous montrons qu'il est possible de faire correspondre (avec une bonne approximation, que nous calculons) les hauteurs de cellule  $h = m \lambda'/4$  à un extrémum du signal H. F. détecté et nous précisons les différents réglages nécessaires pour réaliser ces conditions.

## CHAPITRE XII

### Sur quelques nouvelles méthodes permettant la détermination de $\epsilon^*$ à partir d'une cellule de hauteur variable

Nous donnons ici les différentes méthodes que nous avons utilisées pour la détermination de  $\epsilon^*$  à partir de l'étude des variations du coefficient de réflexion d'une cellule contenant le diélectrique à étudier. Nous distinguons :  
I) les méthodes utilisant des appareils de mesure d'impédances commercialisés (mesureur de T. O. S., comparateur d'impédances, résonateur)  
II) les dispositifs spéciaux, uniquement adaptés à la détermination de la permittivité complexe de diélectriques liquides.

#### XII-1. MÉTHODE DE MESURE DE $\epsilon^*$ A PARTIR D'APPAREILS DE MESURE D'IMPÉDANCES (OU DE COEFFICIENTS DE RÉFLEXION).

##### XII-1-1. Caractéristiques générales des méthodes étudiées.

Les appareils de mesure doivent donner deux informations : l'une permettant la détermination de  $n$ , l'autre le calcul de  $k$ . Pour séparer les informations, il faut effectuer un réglage initial des appareils. Quelle que soient les techniques utilisées, ces réglages préliminaires seront effectués de façon à permettre la détermination de la *longueur d'onde* dans le diélectrique  $\lambda'$ , à partir des *hauteurs de cellule* correspondant à un *extremum du signal H. F. détecté*. On en déduit  $n = \lambda/\lambda'$  et la mesure de  $\rho$  module du coefficient de réflexion  $\Gamma$  donne  $k$ .

Le réglage initial de l'appareil dépend de la méthode de mesure, mais il est toujours effectué, pour toutes les méthodes décrites, de façon à obtenir un *signal H. F. nul ou maximum pour un coefficient de réflexion (plan d'entrée de la cellule  $bb$ ) positif, réel et égal à 1 (en admittance  $g = 0$  et  $b = 0$ )*. On peut remarquer, en effet, que, pour les *diélectriques non absorbants*, les hauteurs de cellule permettant les déterminations les plus précises de  $n$  ( $h = m\lambda'/4$ ) correspondent à un coefficient de réflexion  $\Gamma = 1$ . Pour un diélectrique avec pertes, les hauteurs de cellules  $h'$  donnant un minimum ou un maximum du signal détecté ne seront plus égales à  $h = m\lambda'/4$ , mais nous verrons qu'elles en restent le plus souvent assez voisines et en posant :

$$h' = m\lambda' (1 + \eta)/4 \quad (\text{XII-1})$$

on peut calculer  $\eta$  dans chaque cas ; c'est une fonction des pertes dans la substance et de  $m$  ( $\eta = 0$  pour  $k$  (ou  $\text{tg}\delta$ ) = 0).

On constate généralement que  $\eta$  est faible et, si l'on en connaît une valeur

approchée, la détermination précise de  $\lambda'$  et de  $n$  (relation XII-1) est possible. Souvent,  $\eta$  est négligeable et l'on a directement :

$$h' = m\lambda'/4.$$

Connaissant  $n$ , la détermination de  $k$  est facilitée (détermination à partir de  $\rho$ ).

Pour préciser cette méthode générale, nous allons donner des exemples d'application aux différentes techniques classiques de mesure d'impédances aux très hautes fréquences. Ces techniques reposent toutes sur la détermination des variations d'un signal H. F. détecté. Ce signal peut résulter :

— soit de la composition d'une onde incidente (venant du générateur) avec celle réfléchi par la cellule de mesure ; c'est le cas du mesureur de taux d'onde stationnaire.

— soit de la composition d'une onde fournie par un générateur H. F. avec ses réflexions multiples entre le plan d'entrée de la cellule et le plan d'excitation ; c'est le cas des techniques de résonance.

— soit enfin de la composition de l'onde réfléchi par la cellule avec celle réfléchi par une « impédance étalon » ; c'est le cas, par exemple, des comparateurs d'impédances.

#### XII-1-2. Utilisation d'une cellule de hauteur variable associée à un mesureur de T. O. S.

Le principe du mesureur de T. O. S., est bien connu et nous ne le rappelons pas. La figure 31 donne le diagramme schématique du dispositif utilisé :

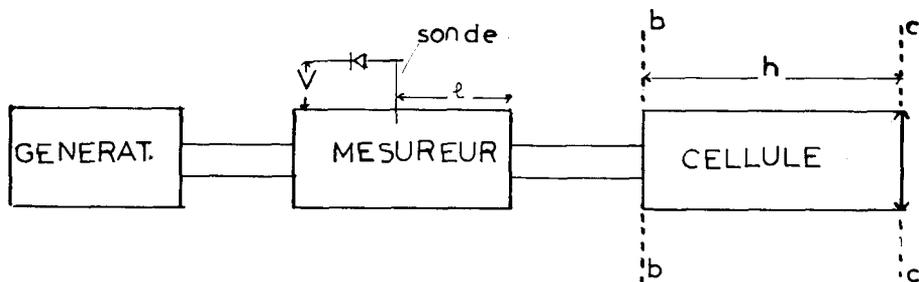


FIG. 31.

Le réglage initial de l'appareil se fait par un choix convenable de la position de la sonde du mesureur. Le mode opératoire peut être le suivant : nous plaçons à l'extrémité du mesureur (plan bb) un « circuit ouvert » (\*) (c'est-à-dire une impédance de coefficient de réflexion égal à 1) et nous plaçons la sonde (position l) pour obtenir un signal H. F. nul (ou minimum si les pertes à vide de la ligne de transmission ne sont pas négligeables). Cette

(\*) On peut réaliser immédiatement un « circuit ouvert » à partir d'une ligne de transmission de longueur variable connue et repérable L (« stub » en coaxial ou « piston mobile » en guide d'onde). On obtient  $\Gamma = 1$  pour  $L = \lambda/4$  ( $\lambda$  longueur d'onde mesurée dans la ligne de transmission). On peut utiliser, en particulier, à cet effet, la cellule de hauteur variable vide.

position est notée  $l_0$ . On peut alors introduire (plan bb) la cellule de mesure contenant la substance étudiée, rechercher (la sonde toujours placée en  $l_0$ ) les hauteurs  $h'$  donnant un minimum du signal H. F. détecté et mesurer, pour chacune de ces hauteurs  $h'$ , le T. O. S.  $S'$  correspondant.

Il faut relier les informations expérimentales  $h'$  et  $S'$  aux grandeurs cherchées  $n$  et  $k$ . Le signal induit dans la sonde (placée en  $l_0$ ) est proportionnel à (relation (XI-7).

$$E = E_0 (1 - \Gamma), \quad (\text{XII-2})$$

$$E = 2E_0 n^* \frac{1 + e^{-2\gamma n^* h}}{1 + n^* - (1 - n^*) e^{-2\gamma n^* h}} = \frac{2n^* \coth \gamma n^* h}{1 + n^* \coth \gamma n^* h}$$

Les hauteurs  $h'$  qui donnent un minimum du signal détecté (proportionnel à  $|E|^2$ ) sont solutions de l'équation :

$$d|E|^2/dh = 0,$$

ou en développant :

$$\text{tg}(2n\beta h') = -\text{th}(2k\beta h')/(1 + n(1 + \chi^2) \text{th}(2k\beta h')). \quad (\text{XII-3})$$

En posant :

$$h' = m\lambda' (1 + \eta_m)/4, \quad (\text{XII-4})$$

on peut à partir de (XII-3), obtenir une expression approchée de  $\eta_m$ . On a

$$m \cdot \pi \eta_m = -\chi \text{th}(m\pi\chi)/(1 + n(1 + \chi^2) \text{th}(m\pi\chi)). \quad (\text{XII-5})$$

En particulier les relations (XII-3) et (XII-5) montre que l'on a toujours

$$\eta < -\chi^2.$$

On peut chiffrer plus exactement l'importance de  $\eta_m$  à partir de (XII-5). Il est intéressant de calculer  $\eta$  fonction de  $\text{tg}\delta$  ( $\neq 2\chi$ ) pour quelques valeurs de  $m$  (graphique 32). Nous prenons, à titre d'exemple,  $n = 2$  (on remarque, par ailleurs, que  $\eta_m$  ne dépend pratiquement pas de  $n$ ).

D'autre part, on peut relier  $S'$  à  $k$  ou  $\chi$  [38].

La relation :

$$n \text{th}(m\pi\chi/2) \# \left(1 + \frac{\chi^2}{1 + S'^2}\right) 1/S' = (1 + \xi) 1/S', \quad (\text{XII-6})$$

permet le calcul de  $k$  avec une précision suffisante (1 %) si  $m \text{tg}\delta < 0.3$ .

Lorsque la substance étudiée a des pertes faibles ( $\text{tg}\delta < 0.1$ )  $\eta$  et  $\xi$  sont négligeables et l'on peut utiliser les relations simplifiées :

$$h' = m\lambda'/4, \quad (\text{XII-8})$$

et

$$1/S' = n \text{th}(m\pi\chi/2).$$

La détermination directe de  $n$  et  $k$  à partir de  $S'$  et  $h'$  est alors immédiate. Pour les diélectriques absorbants, les termes  $\eta$  et  $\xi$  ne sont plus négligeables.

Il faut alors opérer par approximations successives. Les relations simplifiées (XII-8) permettent une détermination « grossière » de  $n$  et  $k$ . Les termes  $\eta$  et  $\xi$  peuvent alors être calculés par (XII-5) et (XII-6) et, à partir de (XII-4) et (XII-6), on obtient une détermination plus précise de  $n$  et  $k$ . Dans certains cas, à l'aide des nouvelles valeurs obtenues on calcule de nouveau  $\eta$  et  $\xi$ , puis  $n$  et  $k$ . On constate que cette correction est très souvent négligeable.

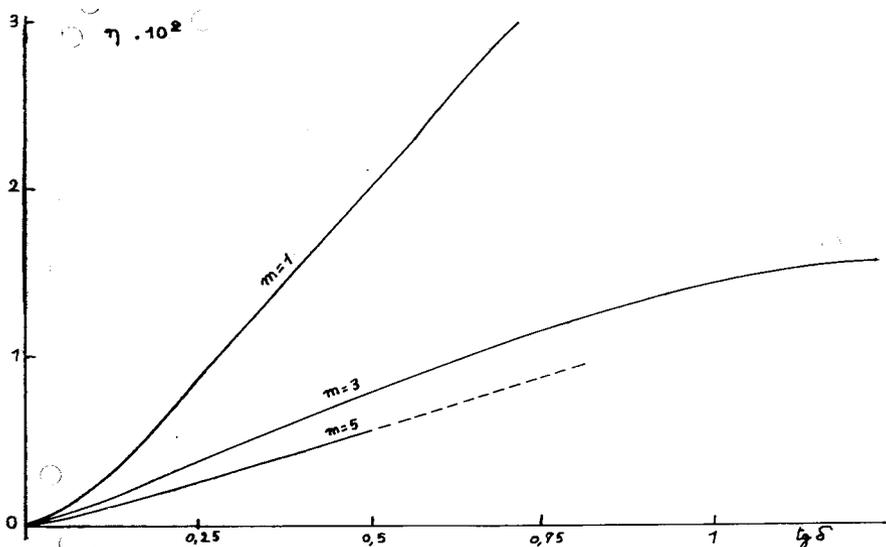


Fig. 32. — Utilisation d'une cellule de hauteur variable associée à un mesureur de taux d'onde stationnaire. Importance du facteur correctif en fonction des pertes du diélectrique ; on a  $h' = m(1 + \eta)\lambda/4$ .

Ainsi, à partir d'un réglage préliminaire simple du mesureur de taux d'ondes stationnaires et de l'utilisation d'une cellule de hauteur variable, on peut obtenir, dans de bonnes conditions de précision et sans abaque, les deux composantes de l'indice de réfraction d'un diélectrique faiblement et moyennement absorbant.

*Remarque.*

On peut également envisager la détermination de l'indice de réfraction complexe à partir de l'étude du signal induit dans une sonde de position fixe placée dans le coaxial reliant le générateur et la cellule de hauteur variable. Le réglage initial (minimum du signal H. F. détecté pour un coefficient de réflexion égal à 1) se fait par une variation convenable de la fréquence du générateur. Comme précédemment, les hauteurs de cellule donnant un signal minimum permettent d'obtenir  $n$ , tandis que  $k$  peut se déterminer (cas des pertes faibles) à partir du déplacement  $dh'$  nécessaire pour obtenir un signal détecté double de celui correspondant à  $h'$  (\*).

(\*) Un calcul approché montre que l'on a (pour les faibles pertes)  $dh'/h' = \chi$ .

XII-1-3. *Utilisation d'une cellule de hauteur variable associée à un comparateur d'impédances.*

Un comparateur d'impédances se compose essentiellement (fig. 33) :

— d'une impédance étalon, de coefficient de réflexion  $\Gamma_e$  variable en argument  $\varphi_e$  et en module  $\rho_e$  ;

— d'un dispositif comparateur sensible et précis.

L'utilisation d'une cellule de hauteur variable permet d'obtenir des simplifications. En particulier, il est possible d'utiliser une impédance étalon  $Z_e$  dont seul le module du coefficient de réflexion doit être repérable et étalonné (mesure « à phase constante »).

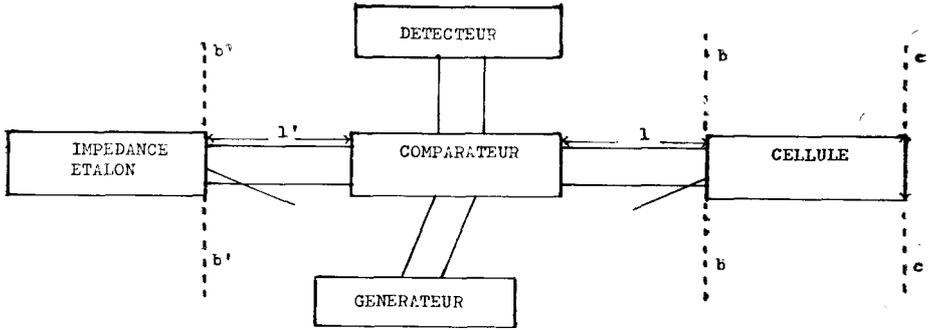


FIG. 33.

Le réglage initial du comparateur est obtenu par une *variation* convenable de l'argument  $\varphi_e$  du coefficient de réflexion de l'impédance étalon. A cet effet, nous plaçons (plan bb) un « circuit-ouvert » (c'est-à-dire un coefficient de réflexion égal à 1,  $\varphi = 0$ ) et réglons  $\varphi_e$  de façon à obtenir un signal détecté nul à la sortie du pont (égalité des deux impédances). Ce réglage effectué, on peut alors introduire la cellule contenant le diélectrique (plan bb). Une variation convenable de  $h'$  (hauteur de la cellule) et de  $\rho_e$  (module du coefficient de réflexion de l'impédance étalon) permet d'obtenir l'équilibre. Les hauteurs  $h'$  et les coefficients  $\rho'_e = \rho'$  correspondant à cet équilibre donnent deux informations qui permettent le calcul de  $n$  et  $k$ . On pose :

$$h' = m\lambda'(1 + \eta')/4, \quad (\text{XII-9})$$

et

$$\frac{1 - \rho'}{1 + \rho'} (1 + \xi') = n\text{th}(m\pi\chi/2). \quad (\text{XII-10})$$

Pour calculer  $\eta'$  et  $\xi'$ , on peut remarquer que nous avons, à l'équilibre, (égalité des deux impédances) :  $\varphi_e = \varphi = 0$ . En particulier, la susceptance d'entrée  $b$  de la cellule est nulle. On a (relation XI-8) :

$$\sin(2n\beta h') = -\chi \text{sh}(2k\beta h'). \quad (\text{XII-11})$$

La relation (XII-11) permet d'obtenir une expression approchée de  $\eta'$

$$\eta' \# \frac{\chi^2}{1 - \chi^2} \quad (\text{XII-12})$$

Cette expression permet le calcul de  $\lambda'$  à partir de  $h'$  (relations (XII-9) et (XII-12)) avec une précision suffisante (1 %) si m.  $\text{tg } \delta < 0.2$ . Dans les mêmes conditions, on peut calculer  $k$  (à mieux que 2 %) à partir de  $\rho_e = \rho'$ . On a [38] (si la conductance d'entrée de la cellule est  $< 1$ ).

$$\xi' = -\chi^2/(1 + \chi^2) \quad (\text{XII-13})$$

La détermination de  $n$  et  $k$  est semblable à celle décrite dans le cas de l'emploi d'un mesureur de T. O. S. Si le corps est peu absorbant, on utilise directement les relations (XII-8) (valables à mieux que 1 % si m.  $\text{tg } \delta < 0.05$ ) Lorsque les pertes de la substance étudiée sont plus fortes et ne permettent plus de négliger  $\eta$  et  $\rho$ , on opère par approximations successives (une détermination grossière de  $n$  et  $k$  permettant le calcul de  $\eta'$  et  $\xi'$ ).

*Remarque.*

La réalisation d'une impédance étalon variable en module et en phase est difficile. L'utilisation d'une cellule de hauteur variable permet de réduire ces difficultés (seule la variation de  $\rho_e$  doit être repérable et étalonnée). Néanmoins, pour les lignes coaxiales, les ondes millimétriques et les diélectriques à très faibles pertes, la réalisation d'une impédance étalon reste délicate. Aussi est-il intéressant de remarquer que l'étude de diélectriques faiblement absorbants est possible à partir d'une impédance étalon dont seul l'argument du coefficient de réflexion  $\varphi_e$  est variable (stub ou piston mobile).

Le réglage initial de l'appareil s'effectue comme précédemment (variation convenable de  $\varphi_e$  pour obtenir l'équilibre pour  $\Gamma = 1$ ). La valeur de  $n$  s'obtient à partir des hauteurs de cellule donnant un minimum  $S_0$  du signal détecté et  $k$  peut se calculer à partir de la variation  $\Delta h'$  nécessaire pour obtenir un signal détecté  $S = 2S_0$  (détection quadratique). Pour les pertes très faibles, on a :

$$\Delta h' / h' = \chi. \quad (\text{XII-14})$$

XII-1-4. *Utilisation d'une cellule de hauteur variable associée à un résonateur.*

Le résonateur est ici constitué par un tronçon de ligne de transmission (ligne coaxiale ou guide d'ondes). La cellule de mesure, de hauteur variable contenant le diélectrique est placée à une extrémité de la ligne, tandis que l'impédance terminale (autre extrémité) a un coefficient de réflexion élevé voisin de 1. L'excitation de ce résonateur et la détection du signal H. F., à la résonance peuvent s'effectuer par boucles, iris, sonde etc.... Le résonateur que nous proposons est représenté figure 34. L'excitation est effectuée à partir d'un iris, le signal H. F., induit dans une boucle permet la détection de la résonance.

En admettant que l'excitation et la détection ne perturbent pas l'onde électromagnétique dans le résonateur (\*) (coefficient de couplage résonateur-

(\*) En effectuant le réglage initial de l'appareil dans les conditions même de la mesure, nous tenons compte en grande partie de ces perturbations.

détecteur et générateur-résonateur très faible), le schéma électrique équivalent est celui représenté figure 35.

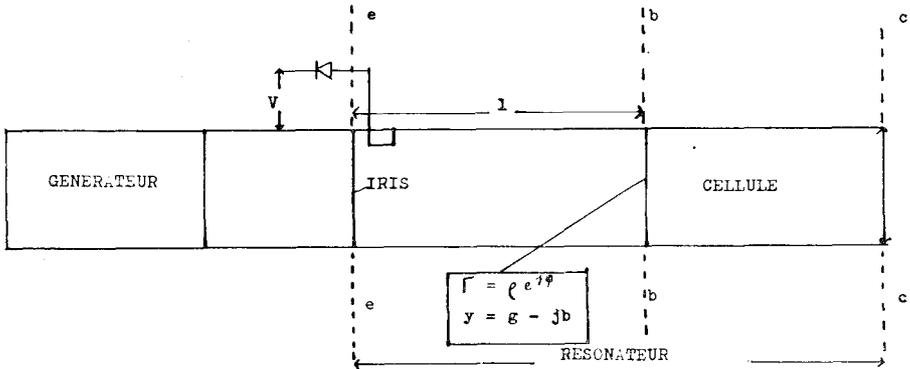


FIG. 34.

Le réglage initial de l'appareil se fait par une variation convenable de la fréquence du générateur. A cet effet, nous plaçons dans le plan bb, un « circuit ouvert » et recherchons la (ou les) fréquence  $f_0$  du générateur donnant la résonance.

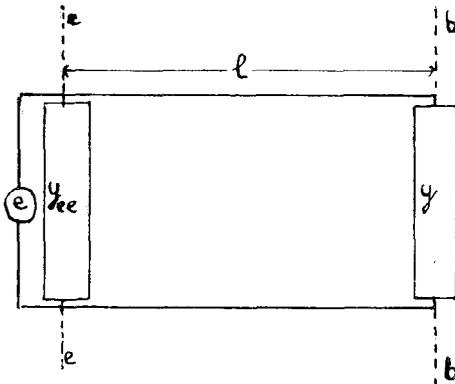


FIG. 35.

Le courant détecté dans la boucle est (schéma 35) proportionnel à  $e \cdot y_{ee}$  ( $y_{ee}$  admittance correspondant à  $y$  ramenée dans le plan ee) et la résonance est obtenue pour  $y_{ee}$  maximum, c'est-à-dire (puisque  $y = 0$  au cours du réglage préliminaire) pour une longueur d'onde  $\lambda_0 = 4l/m$  (on a  $l = m\lambda/4$ ). Ainsi, lorsque la mesure est effectuée à la fréquence  $f_0$ , le signal induit dans la boucle sera proportionnel à  $e \cdot y_{ee}$  ou  $e/y$  ( $y$  admittance dans le plan bb).

On introduit alors la cellule de mesure à l'extrémité du résonateur (plan bb) et l'on recherche les hauteurs  $h'$  de la cellule donnant la résonance.

L'admittance  $y$  sera alors minimum et les hauteurs  $h'$  sont solutions de l'équation (minimum de  $\bar{y}^2$  c'est-à-dire de  $g^2 + b^2$ ) [70] :

$$\operatorname{tg}(2n\beta h') = -\chi \operatorname{th}(2k\beta h'). \quad (\text{XII-14})$$

Les techniques de mesure par résonance sont surtout intéressantes pour l'étude de diélectriques à très faibles pertes ( $\operatorname{tg}\delta < 0.05$ ) ; pour ces substances l'équation :

$$h' = m\lambda/4,$$

est valable (relation XII-14) à mieux que 1 % ; elle permet une détermination immédiate de  $n$  à partir de  $h'$ .

La mesure de  $k$  se fait à partir de la largeur  $\Delta h'$  de la courbe de résonance (à 3 dB). Les pertes présentées par la substance étant très faibles, un calcul approché [70] permet d'obtenir la relation :

$$\Delta h'/h' = \chi. \quad (\text{XII-15})$$

Cette relation très simple permet le calcul direct de  $\chi$ , grandeur caractéristique du diélectrique. Il est commode, à partir des résultats expérimentaux directs (connaissances approximatives de  $h'$ , mesure précise de  $\Delta h'$ ) de savoir si les approximations sont valables. En particulier si  $\Delta h'/h' < 0.02$ , les différentes approximations sont satisfaisantes.

En réalité, on effectue une première mesure à vide pour tenir compte des pertes dans les parois. On en déduit une largeur  $\Delta h_v$  et la relation (XII-14) devient :

$$\frac{\Delta h' - \Delta h_v/n^2}{h'} = \chi.$$

*Remarque.*

Lorsqu'on utilise, pour exciter le résonateur, un iris, il est possible de détecter la résonance en mesurant (à l'extérieur du résonateur) l'impédance ou le coefficient de réflexion présenté par l'iris. Nous avons montré [26] qu'il est possible ainsi de remplacer une mesure toujours délicate et peu précise d'un T. O. S. élevé, par la détermination, plus précise d'un T. O. S. voisin de 1. Nous avons donné [26] la description d'un résonateur de ce type associé à un comparateur d'impédances (bande X).

#### XII-1-5. *Considérations sur quelques causes possibles d'erreurs.*

Les relations entre  $\Gamma$  et  $h$  et les deux composantes de l'indice de réfraction complexe ont été obtenues en supposant « parfaits » les instruments de mesure de  $\Gamma$  ainsi que les différents raccords et lignes de transmission reliant la cellule à l'instrument de mesure. En réalité, l'intervention de nombreux facteurs peut rendre ces relations sensiblement erronées. Citons par exemple :

— la perturbation due à la sonde dans un mesureur de taux d'ondes stationnaires ;

— la dissymétrie du comparateur utilisé dans les techniques de mesure par comparaison ;

— la perturbation due à l'excitation et à la détection dans un résonateur.

D'autres causes d'erreurs peuvent résulter aussi des différentes connexions entre la cellule et l'appareil de mesure ; ce sont, en particulier, les réflexions dues aux fiches de raccordement et la perturbation provoquée par le mica assurant l'étanchéité de la cellule.

On peut tenir compte au moins théoriquement de ces différents facteurs en introduisant en des endroits bien localisés un ou plusieurs coefficients de réflexion ou de transmission. Ces réflexions « parasites » s'ajoutent géométriquement à l'onde incidente ou réfléchie par la cellule de mesure et perturbent ainsi le signal détecté.

Ces remarques permettent de montrer l'intérêt de l'utilisation d'une cellule de hauteur variable. En effet, le coefficient de réflexion correspondant à la cellule se retrouve toujours (au moment de la mesure) sensiblement dans les mêmes conditions de phase (on a sensiblement (diélectrique moyennement absorbant)  $\varphi \neq$  constante  $\neq 0$  pour  $h = m\lambda'/4$ ) et les différentes « réflexions parasites » s'ajoutent ainsi de la même manière. L'erreur systématique qu'elles produisent intervient toujours dans le même sens ; le réglage initial de l'instrument de mesure (signal extrénum pour  $\Gamma = 1$ ) permet de compenser, en grande partie, cette erreur puisque ce réglage est effectué dans les conditions réelles de la mesure. L'erreur sur la phase (c'est-à-dire sur  $n$ ) est faible et l'erreur sur  $k$  (toujours dans le même sens) peut être éventuellement corrigée.

Nous nous proposons maintenant de décrire un certain nombre de nouveaux dispositifs de mesure (relevé du champ électrique dans le diélectrique) où les coefficients de réflexion parasites (mica, connexion) n'interviennent pratiquement plus et où la plupart des erreurs systématiques sont ainsi supprimées.

## XII-2. SUR QUELQUES DISPOSITIFS SPÉCIALEMENT ADAPTÉS A L'ÉTUDE DE DIÉLECTRIQUES LIQUIDES.

XII-2-1. *Méthode de mesure à partir du relevé direct du champ électrique « dans le diélectrique ».*

L'examen de la relation entre  $\Gamma$  et  $n^*$  :

$$\Gamma = \frac{r'' - e^{-\epsilon\gamma n^*h}}{1 - r'' \cdot e^{-\epsilon\gamma n^*h}}$$

montre que l'existence de la « réflexion air-diélectrique »  $r''$  rend plus complexe l'expression obtenue. C'est pourquoi nous envisageons ici la mesure directe de  $n^*$  à partir du relevé du champs électrique dans le diélectrique. La figure 36 représente le diagramme schématique du dispositif de mesure. Une sonde, de position fixe, *plonge* directement dans la ligne de transmission de longueur variable contenant le diélectrique ; elle permet de

relever les variations du champ électrique, à une distance constante de l'entrée de la cellule, en fonction de la longueur de celle-ci.

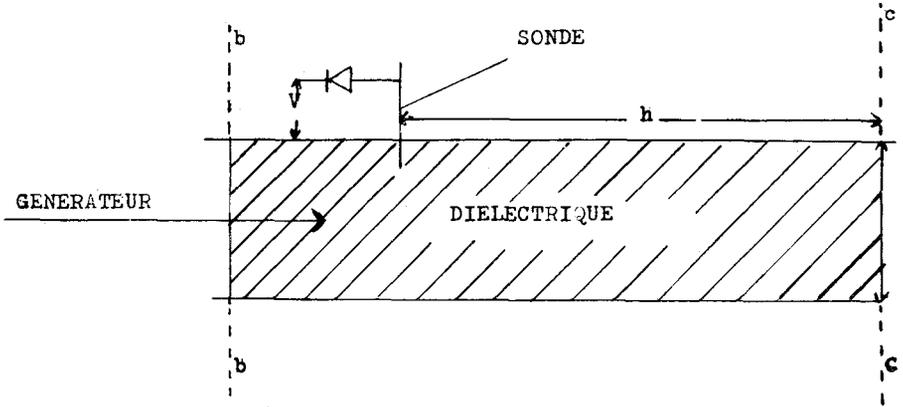


FIG. 36.

Nous montrons que les longueurs de cellules donnant un minimum du signal H. F. induit dans la sonde permettent la détermination de  $n$  tandis que l'ordonnée de ce minimum (ou plus simplement la largeur au double du minimum) donne la partie imaginaire  $k$ .

Le signal détecté  $V$  à la sortie de la sonde est donné par (\*)

$$V = V_0 (1 - e^{-2\gamma h}).$$

Les hauteurs  $h'$  correspondent à un minimum du module de  $1 - e^{-2\gamma h}$  sont solutions de l'équation :

$$\sin 4\pi h/\lambda' = -\chi(1 - e^{-4\pi\chi h/\lambda'}), \quad (\text{XII-16})$$

où 
$$h' = m' \frac{\lambda'}{2} (1 + \theta) \quad \text{avec} \quad \theta \neq -\chi^2, \quad (\text{XII-17})$$

$\chi$  se détermine à partir de la largeur  $\Delta h'$  au double du minimum. On a (à mieux que 1 % si  $\text{tg}\delta < 0.1$ ) :

$$\Delta h'/h' \neq \chi.$$

La détermination de  $n$  et  $k$  est simple. A partir de la largeur  $\Delta h'$  on détermine  $\chi$  et la relation (XII-17) permet le calcul de  $n$ . Cette méthode (à partir du relevé direct du champ électrique « dans le liquide ») est commode ; elle permet d'obtenir facilement les deux composantes de l'indice de refraction complexe.

(\*) On suppose le générateur adapté, vue du plan  $bb$ , et l'on ne considère qu'une onde incidente et une onde réfléchie : une section d'adaptation réduit au minimum (plan  $bb$ ) la réflexion à la surface de séparation air diélectrique.

*Remarque.*

Des essais pour appliquer cette méthode avec une cellule de profondeur fixe ont été effectués. On opère alors à fréquence variable en mesurant les fréquences correspondant à un minimum du signal détecté et la largeur  $2\Delta f$  au double du minimum. Le dispositif nécessite un détecteur apériodique, à large bande de fréquence, ayant sensiblement les mêmes caractéristiques dans toute la bande de fréquence utilisée, et des générateurs, à niveau de sortie constante, à fréquence variable. Ces deux conditions sont difficiles à réaliser ; nos essais ont montré que l'on peut néanmoins, avec une bonne précision, déterminer ainsi la permittivité  $\epsilon'$  de corps à très faibles pertes.

XII-2-2. *Méthode de mesure à partir de l'utilisation comme résonateur d'une cellule de hauteur variable.*

Lorsque l'on veut déterminer la permittivité de solutions très diluées d'un corps polaire dans un solvant non polaire, il est indispensable de disposer d'instruments permettant une détermination suffisamment précise de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour obtenir avec une précision acceptable les variations  $\Delta\epsilon'$  et  $\Delta\epsilon''$  de la permittivité de la solution par rapport à celle du solvant. Les techniques par résonance donnent généralement satisfaction, mais dans les cas limites (solutions très diluées) il faut, pour obtenir une sensibilité suffisante, avoir un « coefficient de remplissage » aussi grand que possible.

On peut ainsi envisager de remplir complètement un résonateur avec le diélectrique. L'utilisation d'une cellule de hauteur variable permet alors de travailler à fréquence constante (ce qui est souvent commode). La figure 37

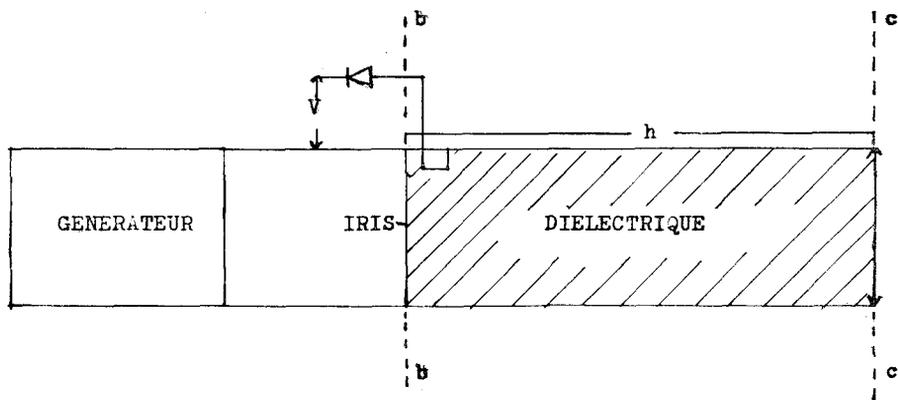


FIG. 37.

représente schématiquement un exemple de réalisation. Un iris placé dans le plan d'entrée de la cellule permet d'exciter le résonateur ; la détection est assurée soit par une boucle (détection apériodique) soit par une sonde (un dispositif d'accord est alors nécessaire). Le résonateur étant rempli entièrement de diélectrique, les relations permettant d'obtenir  $n$  et  $k$  sont simples.

Les hauteurs  $h'$  de cellule donnant la résonance permettent la détermination de  $n$ . En négligeant la susceptance de l'iris (coefficient de couplage assez faible) on a :

$$h' = m\lambda'/2.$$

La mesure du coefficient de qualité de la cavité permet d'obtenir  $\text{tg}\delta$ . En négligeant les pertes à vide, on a en effet :

$$1/Q = \text{tg}\delta.$$

Si la substance est peu absorbante (solutions très diluées)

$$Q = h'/\Delta h' = 1/\text{tg}\delta,$$

( $\Delta h'$  étant la largeur, à 3 dB, de la courbe de résonance).

En réalité, on tient compte : a) de la susceptance de l'iris par un étalonnage préalable effectué avec un diélectrique de permittivité connu, b) des pertes à vide, déterminées par une mesure préalable de la largeur de la courbe de résonance  $\Delta h'$  (le résonateur étant vide ou rempli avec le solvant).

XII-2-2. *Méthode interférométrique permettant la détermination de la permittivité complexe en ondes millimétriques.*

En ondes millimétriques, les dimensions des lignes de transmission utilisées deviennent très petites et les réalisations mécaniques sont de plus en plus difficiles. Pour les fréquences supérieures à 40 GHz, nous pensons qu'il est souvent plus commode d'utiliser la propagation libre. On peut, par exemple, utiliser le système d'interférences résultant de la composition d'une onde  $R_1$  réfléchie par une épaisseur variable de diélectrique terminée par un plan métallique  $P'$  avec l'onde  $R$  réfléchie directement vers le cornet récepteur par le plan métallique  $P$  formant la partie inférieure de la cellule (fig. 38).

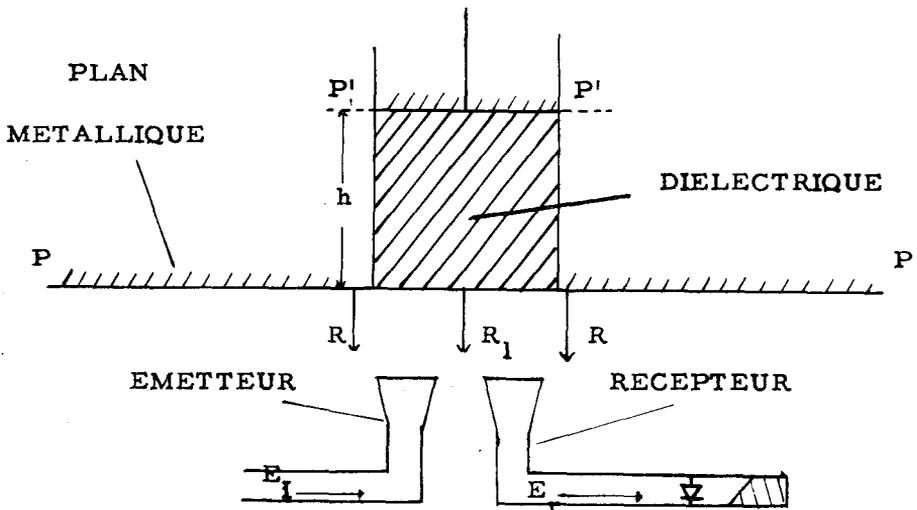


FIG. 38.

Le signal  $S$  reçu dans le cornet récepteur résulte de la composition vectorielle de  $R$  et  $R_1$  ; il est de la forme :

$$S = k(R + R_1)^2.$$

$R$  reste constant ; le module et l'argument de  $R_1$  dépendent de la distance  $h$  entre le plan  $P$  et le piston  $P'$  et le signal reçu  $S$  est donc fonction de  $h$ .

A partir des variations de ce signal, on peut penser obtenir deux informations : la mesure des hauteurs de cellules donnant un minimum de  $S$  permettrait la détermination de  $\varepsilon'$ , tandis que la détermination de l'amplitude des minimums ou des maximums donnerait  $k$ . Malheureusement, il est difficile d'obtenir des relations théoriques exactes entre  $S$ , les deux composantes de l'indice de réfraction et la hauteur  $h$  de la cellule ; des facteurs correctifs s'introduisent, dont il est difficile de tenir compte. En particulier, il faudrait faire intervenir :

- le diagramme de rayonnement des cornets ;
- la diffraction sur l'ouverture de la cellule ;
- les différentes réflexions ou couplages parasites (mauvaise adaptation et couplage mutuel des cornets, perturbations dues au mica ou à la feuille d'isolant assurant l'étanchéité de la cellule).

Une étude expérimentale détaillée de ces effets a été entreprise au laboratoire [39] ; elle montre qu'il est possible par comparaison avec un diélectrique de permittivité connu [123] de déterminer la permittivité complexe d'une substance inconnue. Les résultats obtenus sont comparés systématiquement à ceux déterminés à partir d'appareillages classiques (réalisés avec des guides d'ondes).

Cette méthode interférométrique est voisine de certains procédés de mesure de  $n^*$  développés antérieurement ou simultanément par d'autres auteurs [116] [132]. Ces méthodes présentent l'avantage d'être de réalisation mécanique simple et de ne nécessiter aucun appareil de mesure d'impédance (toujours délicat à réaliser au-dessus de 40 GHz).

### XII-3. CONCLUSION D'ENSEMBLE.

Nous pensons avoir montré comment il est possible d'obtenir commodément, par différentes méthodes dont certaines sont nouvelles, les deux composantes de l'indice de réfraction à partir de l'étude des propriétés électriques d'une cellule de longueur variable contenant le diélectrique à étudier.

Cependant les relations permettant le calcul de  $n^*$  sont approchées et ne peuvent être utilisées avec une précision suffisante que dans certaines conditions (pertes assez faibles, hauteur de cellule limitée). Le tableau XXX résume les procédés et méthodes proposés : pour chaque classe de dispositifs nous avons *indiqué, en particulier les conditions qui doivent être remplies pour que l'étude du diélectrique puisse être effectuée avec une bonne précision.*

Le chapitre suivant donne le détail de quelques réalisations plus particulièrement mises au point et utilisées.

TABLEAU XXX

DIAGRAMME SCHEMATIQUE	CONDITION D'UTILISATION	
<b>I Mesureur de T.O.S.</b>		
a) Sonde mobile		$l_0 = \lambda/4$ $mtg\delta < 0,4$
b) Sonde position fixe		$l_0 = \lambda/4$ $mtg\delta < 0,1$
<b>II Utili-sation d'un comparateur</b>		
a)		$l = l'$ $\varphi_e = 0$ $mtg\delta < 0,2$
b)		$mtg\delta < 0,05$
<b>III Utilisation de réonateurs</b>		
		$l = \lambda/4$ $mtg\delta < 0,05$
<b>IV Mesure directe de <math>\epsilon''</math> ("dans le dielectrique")</b>		
Sonde fixe		$mtg\delta < 0,1$
<b>V Réonateur (coefficient de remplissage égal à 1)</b>		
		$mtg\delta < 0,02$
<b>VI Interférometre (propagation libre)</b>		
		$mtg\delta < 0,2$

## CHAPITRE XIII

### **Description détaillée de nouveaux dispositifs de mesure de permittivité permettant un tracé rapide du spectre hertzien**

L'utilisation pratique en ondes centimétriques et millimétriques des méthodes décrites au chapitre précédent nécessite : 1<sup>o</sup> la réalisation de cellules de hauteur variable, 2<sup>o</sup> un réglage et une mise au point convenable des différents dispositifs de mesure.

#### XIII-1. RÉALISATION DES CELLULES DE HAUTEUR VARIABLE.

Les caractéristiques techniques de ces cellules dépendent de la fréquence de mesure utilisée ; cependant certains critères concernant leurs propriétés électriques et mécaniques doivent toujours être respectés. En particulier :

a) La qualité du contact électrique du court-circuit mobile constituant l'extrémité de la cellule doit être très bonne, les relations obtenues au chapitre XII n'étant valables que si le coefficient de réflexion est bien égal à  $-1$ . Pratiquement cependant cette condition idéale ne peut être qu'approchée et, en toute rigueur, il faut déterminer au préalable le coefficient de réflexion de ce piston et en tenir compte.

b) L'influence du mica (\*) assurant l'étanchéité de la cellule est importante. Les dispositifs de fixation de ce mica doivent être conçus de façon à rendre minimum la perturbation. *Des erreurs considérables sur  $n$  et  $k$  peuvent être commises en effectuant le montage sans précaution ou en utilisant un mica défectueux.* Un contrôle électrique préalable (XIII-3) de la qualité du mica est le plus souvent indispensable.

Par ailleurs, il faut obtenir :

- un repérage précis des déplacements du court-circuit mobile ou « piston » ;
- une étanchéité suffisante de la cellule qui doit comporter un dispositif approprié permettant l'évacuation du liquide lors des déplacements du « piston mobile », la pression exercée sur le mica d'entrée de faible épaisseur ne devant pas devenir trop grande ;
- la possibilité d'un démontage facile de la cellule de façon à permettre les nettoyages indispensables.

Ces conditions sont difficiles à respecter. Le plus souvent les déplacements du « piston mobile » sont repérés à partir d'une tête micrométrique (au 1/100 de mm) ; l'étanchéité est assurée au moyen de joints toriques (Joint Français Viton F, par exemple) (leur utilisation n'est pas nécessaire lorsque

1) L'épaisseur du mica employé dépend de la cellule utilisée et varie entre 20 et 60 microns.

la cellule de mesure peut être placée verticalement). La figure 39 représente la photographie de quelques unes des cellules de hauteur variable réalisées ;

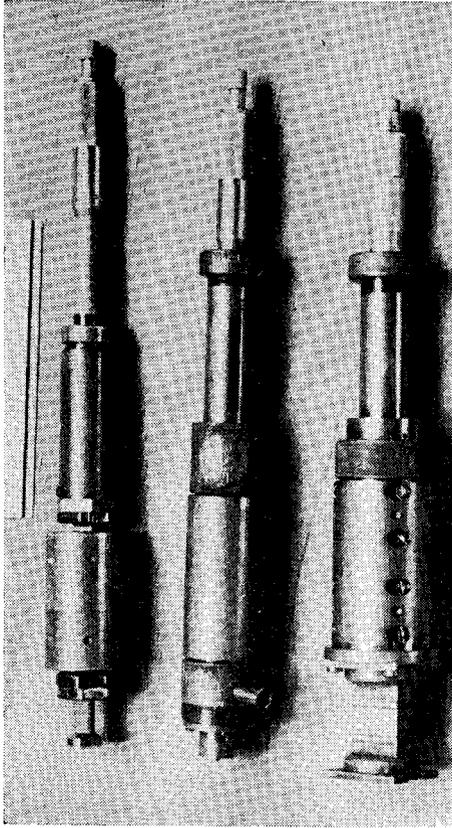


FIG. 39.

nous donnons également, à titre d'exemple, figure 40, un schéma détaillé de cellule utilisée en guide d'ondes.

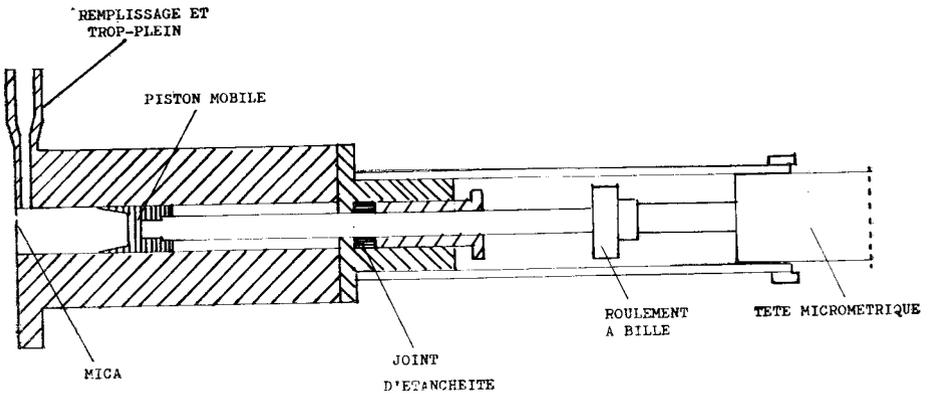


FIG. 40.

*Remarque. — Mesure à température variable.*

Pour profiter pleinement des possibilités et de la précision des appareils utilisés, il faut que la température du diélectrique soit définie avec une précision suffisante. Dans la plupart des cas, un simple chauffage ou refroidissement par circulation d'eau ou d'alcool (de température régulée) dans un serpentin entourant la cellule est suffisant. La régulation est assurée au 1/10 de degré et un thermo-couple différentiel permet de mesurer au préalable, si nécessaire, la différence de température entre le réfrigérant et le liquide étudié.

Lorsqu'on opère à température largement variable (par exemple : — 45 °C à + 90 °C) les instruments de mesure doivent être isolés thermiquement de la cellule. On introduit, entre l'appareil de mesure et la cellule maintenue à la température désirée, un tronçon de ligne coaxiale ou de guide d'ondes de même impédance caractéristique : nous le désignons sous le nom de « joint thermique » ; ce tronçon peut être une source d'erreurs accidentelles (contacts électriques nouveaux rendant la ligne moins rigide, possibilité de condensation, etc...).

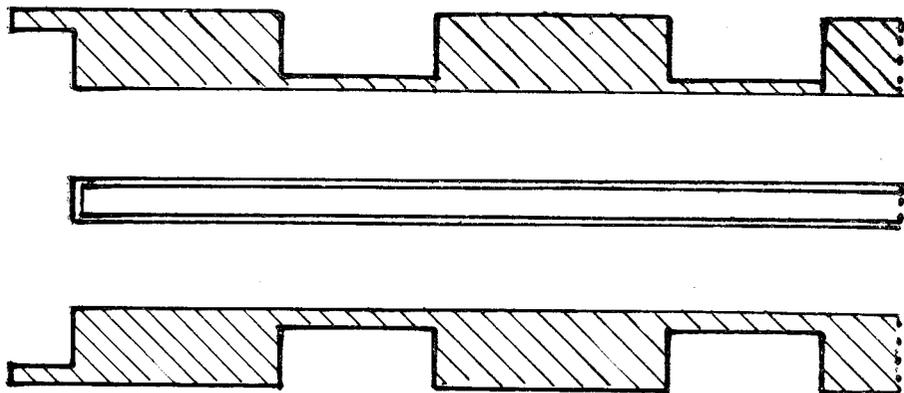


FIG. 41. — Joint thermique.

### XIII-2. DESCRIPTION DE QUELQUES MONTAGES PERMETTANT LA DÉTERMINATION DE $\epsilon'$ ET $\epsilon''$ .

#### XIII-2-1. Fréquence de 300 à 8 000 MHz.

Les appareils de mesure sont réalisés à partir de lignes coaxiales. Ces lignes ont l'avantage de permettre la détermination de  $\epsilon^*$  dans un grand intervalle de fréquence. Cet intervalle est limité, aux grandes longueurs d'onde, par la hauteur maximum de la cellule de mesure ( $h$  devant être supérieure à  $\lambda'/4$  c'est-à-dire à  $\lambda/4n$ ) : l'apparition de modes parasites limite l'utilisation des lignes coaxiales aux fréquences élevées : les dimensions du coaxial utilisé doivent être aussi petites que possible. A titre d'exemple,

avec une cellule de hauteur variable de 10 cm de longueur et de diamètre 14 mm, les mesures sont possibles dans un intervalle de fréquence allant de 300 MHz à 8 000 MHz.

XIII-2-1-1. *Dispositif I : Ligne de mesure de taux d'ondes stationnaires associée à une cellule de longueur variable.*

Le montage utilise essentiellement un mesureur coaxial (Général Radio) modifié de façon à rendre minimum les réflexions parasites dues aux différentes fiches de raccordement « cellule-mesureur ». Le graphique 42 montre le diagramme fonctionnel du dispositif :

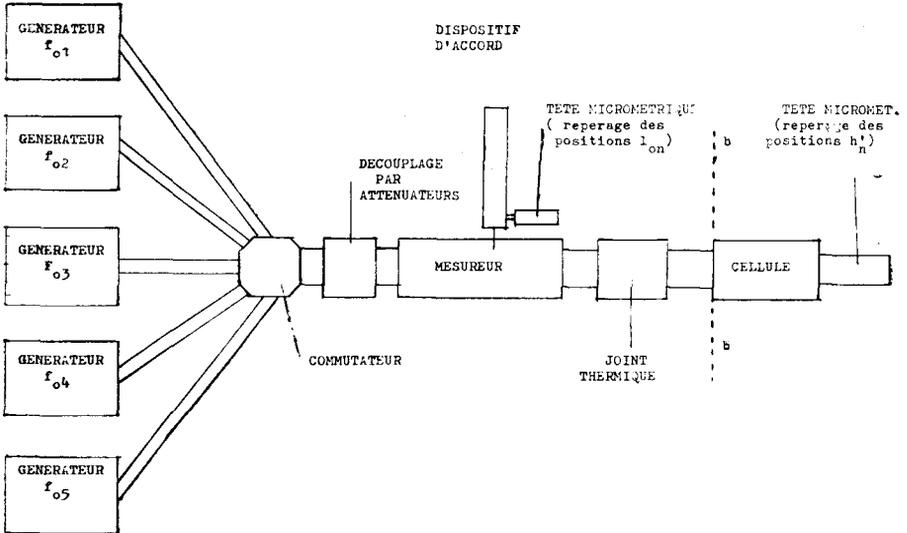


FIG. 42.

Le réglage initial de l'appareil (détermination des positions  $l_{on}$  de la sonde correspondant à un minimum du signal détecté pour un coefficient de réflexion égal à 1 (plan bb)) se fait à partir de la cellule de hauteur vide (XII-1-2).

Les différentes fréquences de mesure  $f_{on}$  (généralement 5 ou 6 dans l'intervalle de fréquence considéré) sont pré-réglées ; elles sont choisies de façon à conserver l'accord de sonde au cours de la mesure. Les positions  $l_{on}$  de la sonde correspondant aux réglages préliminaires, peuvent être généralement rendues très voisines.

On peut alors introduire la cellule remplie de diélectrique à l'extrémité du mesureur (plan bb) et déterminer pour les 5 ou 6 fréquences de mesure (la sonde étant en  $l_{on}$ ) les hauteurs  $h'_n$  correspondant à un minimum du signal induit dans la sonde et les T. O. S.  $S'_n$  correspondants. On obtient ainsi, à partir de  $h'$  et de  $S'$  (relations (XII-4) à (XII-6))  $n$  et  $k$  aux six fréquences de mesure et le tracé du spectre hertzien d'absorption de la substance étudiée, dans l'intervalle de fréquence considéré, est immédiat.

La précision obtenue sur  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  dépend des pertes du corps étudié, de la stabilité des générateurs (fréquences pré-réglées) et des différentes réflexions parasites (connexion et mesureur). La stabilité des générateurs utilisés est de l'ordre de  $10^{-4}$  et les réflexions parasites correspondent à un T. O. S. moyen de 1,03. Dans ces conditions, la précision pour  $\epsilon'$  est toujours supérieure à 0,5 %, elle atteint, pour  $\epsilon''$ , 2 à 5 % ( $5 \cdot 10^{-3} < \text{tg} \delta < 0.2$ ). Des erreurs plus importantes sont possibles si le découplage générateur-mesureur est insuffisant ou si la loi de détection du détecteur utilisé n'est pas quadratique (\*).

XIII-2-1-2. Dispositif II : Mesure directe de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  dans la cellule.

La cellule de mesure schématisée figure 43 permet de déterminer directement  $n$  et  $k$  dans l'intervalle de fréquence 1000-8000 MHz. Le principe de la mesure est donnée au chapitre XII (XII-2-1). Une sonde, de profondeur variable, permet de prélever un signal induit proportionnel au champ électrique dans le liquide. Une pièce conique en téflon placée à l'entrée de la cellule rend minimale la réflexion air-diélectrique.

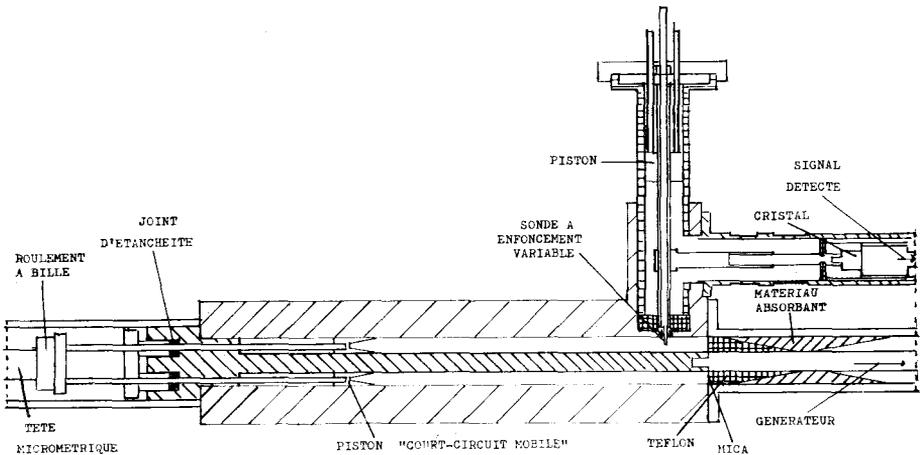


FIG. 43.

Un réglage initial de l'appareil n'est pas nécessaire. Connaissant la fréquence exacte utilisée pour une mesure, les relations (XII-16 et 17) permettent le calcul de  $n$  et  $k$  à partir des hauteurs  $h'$  donnant un signal minimal et des largeurs  $\Delta h'$  au double de ce signal minimal.

La réalisation de l'ensemble « sonde-détecteur » permettant de prélever une partie de l'énergie se propageant dans le diélectrique doit être soignée. Il faut, en effet, isoler thermiquement de la cellule le cristal de détection. (mesure à température variable). Le schéma 43 donne les caractéristiques de la réalisation effectuée. Le dispositif est assez fragile et la mesure, par

(\*) Lorsque la loi de détection est connue, on peut en tenir compte dans le calcul des pertes.

cette méthode, de liquide visqueux (nettoyage difficile) ou susceptibles d'attaquer les parois (revêtement protecteur difficile) ne semble pas à conseiller ; il en est de même pour les déterminations de  $n^*$  à température largement variable.

*Remarque.*

Des essais préliminaires ont été effectués pour utiliser cette cellule en résonateur (XII-2-2). Il suffit de remplacer le mica assurant l'étanchéité par un iris. Les premiers résultats obtenus sont encourageants ; la réalisation de ce dispositif sera décrit prochainement (\*).

XIII-2-2. *Mesure en guide d'ondes (Bande X et Bande Q).*

XIII-2-2-1. *Utilisation d'un mesureur de T. O. S. : Dispositifs III et IV.*

La figure 44 donne le diagramme schématique de ces dispositifs. La source est un klystron, découplé du mesureur par une ligne unidirectionnelle. Un ondemètre de précision permet de contrôler la stabilité de la fréquence au cours de la mesure. Nous utilisons :

- en 3 cm (Dispositif III) un mesureur de précision Philips ;
- en 8 mm (dispositif IV) un mesureur L. T. T. ;

Généralement, un joint thermique relie la cellule contenant le diélec-

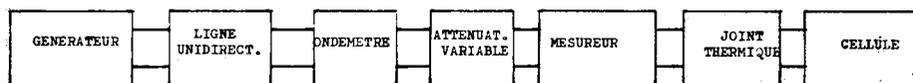


FIG. 44.

trique à étudier au mesureur. Pour le dispositif IV, un coude (plan E) permet d'utiliser une cellule de hauteur variable verticale. Le réglage initial de l'appareil se fait à partir de la cellule vide (XII-1-2). La mesure de  $n$  et  $k$  est immédiate. On repère généralement plusieurs hauteurs  $h'_m$  de cellule donnant un minimum du signal détecté ainsi que les T. O. S. correspondants  $S'_m$ . Si  $\eta$  est négligeables (relation XII-4), on a :

$$h'_3 - h'_1 = h'_5 - h'_3 = \lambda'/2. \quad (\text{XIII-1})$$

La vérification expérimentale de la relation (XIII-1) est immédiate et l'on peut ainsi contrôler rapidement la validité de la méthode et la précision de la mesure. Si  $\eta$  n'est pas négligeable, les relations (XII-5 et 6) permettent néanmoins, par approximations successives, la détermination de  $\lambda'$  et de  $n$ . D'autre part, la relation (XII-6) permet, pour chaque valeur mesurée de  $S'_m$  ( $S'_1, S'_3$  etc...), le calcul de  $k$  ; les résultats doivent être concordants et les écarts observés permettent de se rendre compte de la précision obtenue sur  $k$  ou  $\chi$ .

Les erreurs de mesure sont dues principalement aux différentes « réflexions

(\*) L. RACZY, communication privée.

parasites ». Celles-ci sont surtout élevées dans la bande Q (dispositif IV) où un coude (plan E) relie le mesureur et la cellule. La précision obtenue pour  $\epsilon'$  varie entre 0,2 et 0,5 % et atteint pour  $\epsilon''$  2 à 5 %. La hauteur maximale de la cellule est choisie en fonction des pertes présentées par la substance étudiée et l'on peut ainsi faire l'étude de diélectriques d'angle de pertes compris entre 0.002 et 0.30.

### XIII-2-2-2. Utilisation d'un comparateur d'impédances. Dispositifs V et VI.

Les montages sont réalisés en utilisant un T hybride symétrique. L'impédance étalon peut être :

— soit (dispositif V) de type De Ronde [37]. Nous en avons décrit une réalisation dans la bande X [25] ;

— soit plus simplement (dispositif VI : Bande Q) constituée par un atténuateur variable et un piston mobile (court-circuit variable). Un étalonnage préalable, à l'aide d'un mesureur de précision, est nécessaire. Cet étalonnage est cependant simplifié, la mesure étant effectuée à phase constante ( $\varphi_e = 0$ ).

La figure 33 donne le diagramme schématique du dispositif de mesure. La cellule est placée dans l'un des bras du comparateur (l'impédance étalon étant préalablement réglée à  $b_e = 0$  ou  $\varphi_e = 0$ ) et l'on détermine les hauteurs  $h'$  et le module  $\rho_e$  (du coefficient de réflexion de l'impédance étalon) donnant l'équilibre. Les relations (XII-9 à XII-13) permettent alors le calcul de  $n$  et  $k$ .

On réalise le plus souvent les différents équilibres correspondant aux hauteurs  $h'_1, h'_3, h'_m$  successives de la cellule et l'on détermine les modules correspondants  $\rho'_{em} = \rho'_m$  de l'impédance étalon. On peut ainsi, au cours de la mesure, contrôler, comme précédemment, la validité et la précision de la détermination de  $n$  et  $k$  (chaque couple de valeur  $h'_m$  et  $\rho'_m$  permettant le calcul de  $n^*$ ).

Les erreurs résultent surtout de la dissymétrie du T hybride et de l'étalonnage de l'impédance étalon. Par contre la loi de détection du détecteur utilisé n'intervient pas (méthode de zéro). En outre, un réglage convenable de la longueur électrique des deux bras du T (bras 1 et 2) permet de minimiser l'erreur due à un éventuel glissement de la fréquence du klystron au cours de la mesure.

La précision obtenue, dans la bande X, est de 0.2 % pour  $\epsilon'$  et de 2% pour  $\epsilon''$  ( $10^{-2} < \text{tg}\delta < 10^{-1}$ ) (Dispositif V). Le montage réalisé dans la bande Q (dispositif VI) est plus spécialement adapté à la détermination de la permittivité de solutions très diluées (diélectriques à très faibles pertes). On utilise une cellule de longueur variable de hauteur très grande ( $h = 220$  mm.) On peut alors obtenir une très bonne précision sur  $\epsilon'$  ( $10^{-4}$  en mesure relative) et mesurer des angles de pertes très faibles ( $10^{-3} < \text{tg}\delta < 10^{-2}$ ). Pour obtenir effectivement cette précision, il faut cependant que la température du diélectrique au cours de la mesure soit suffisamment bien définie. A cet effet, la cellule, déjà portée à une température convenable par un « serpen-

tin » dans lequel circule un réfrigérant, est placée dans une enceinte à température régulée. La photographie figure 45 représente l'ensemble du dispositif VI, et donne le détail de cette réalisation.

XIII-2-3. *Mesure en propagation libre. Étude d'un montage interférométrique : Dispositif VII.*

Nous précisons ici les caractéristiques essentielles d'un montage utilisé, à la fréquence de 70 GHz (dispositif VII), qui sera décrit plus en détail par ailleurs [39]. L'énergie U. H. F., est fournie par un klystron Philips (fréquence  $f = 35$  GHz);

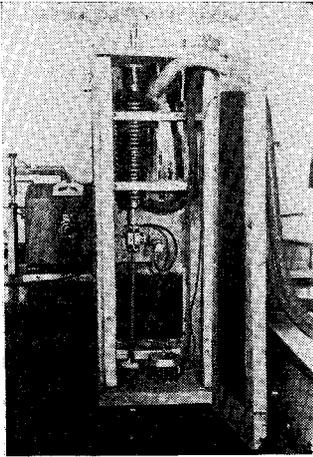


FIG. 45.

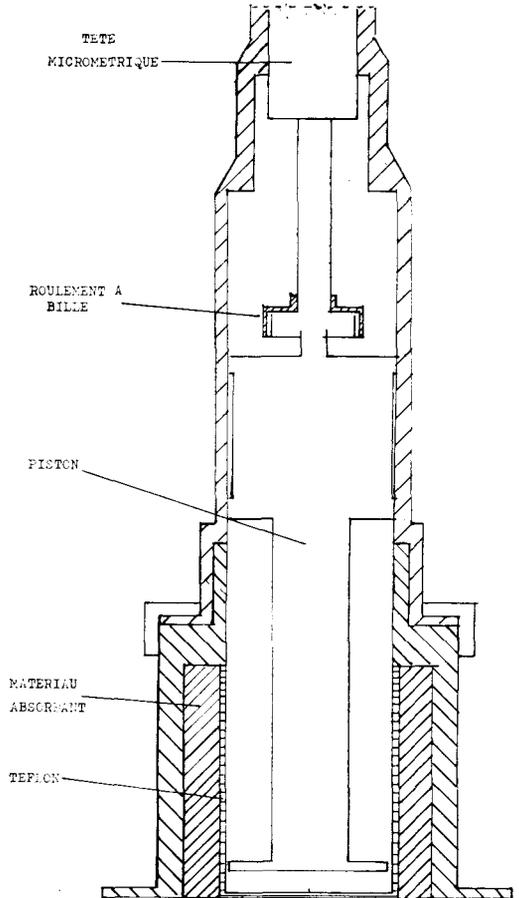


FIG. 46.

la fréquence de l'onde électromagnétique est doublée à l'aide d'un multiplicateur à cristal, du type « De Mornay-Bonardi ». Un premier cornet envoie un faisceau sensiblement parallèle sur la cellule contenant la substance étudiée ; le signal réfléchi est recueilli dans un second cornet, puis détecté. Le schéma 46 donne le détail de la cellule de mesure ; on remarque que le diélectrique à mesurer est entouré de matière absorbante de façon à minimiser au maximum les réflexions sur les parois métalliques et à éviter ainsi la formation de modes guidés parasites. La position du support de la cellule peut être finement ajustée et de façon connue (photographie fig.47).

L'étude des variations du signal détecté à la sortie du cornet récepteur permet de déterminer  $n$  et  $k$  [39]. A cet effet, à l'aide d'un enregistreur ( $X$ ,  $Y$ ),

on peut tracer automatiquement et rapidement la courbe  $S$  fonction de  $h$  (un potentiomètre linéaire donne une tension continue proportionnelle à la hauteur  $h$  de la cellule). Les représentations photographiques d'une des courbes obtenues et de l'ensemble de l'appareillage sont données figures 48 et 47.

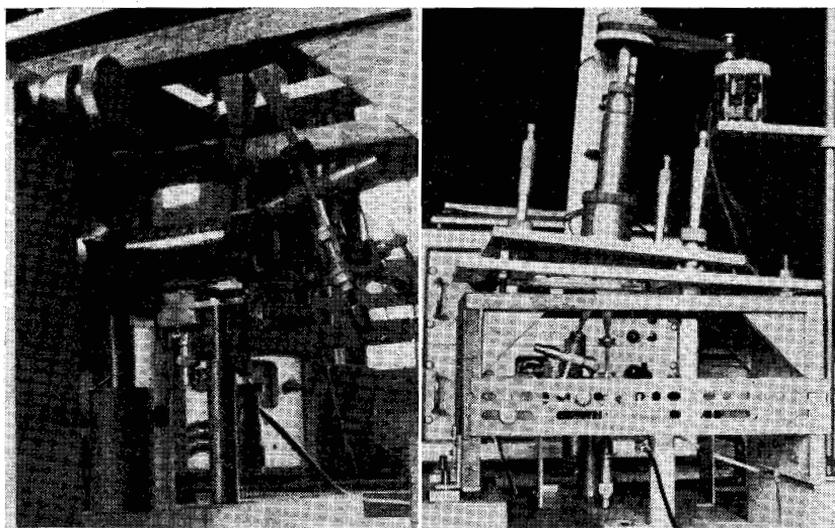


FIG. 47.

La précision obtenue pour  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  dépend de l'importance des termes correctifs et de la précision de l'étalonnage préalable. Pour le dispositif VII, elle est de l'ordre de 1 % pour  $\varepsilon'$  et de 5 % pour  $\varepsilon''$  ( $0.02 < \operatorname{tg} \delta < 0.3$ ).

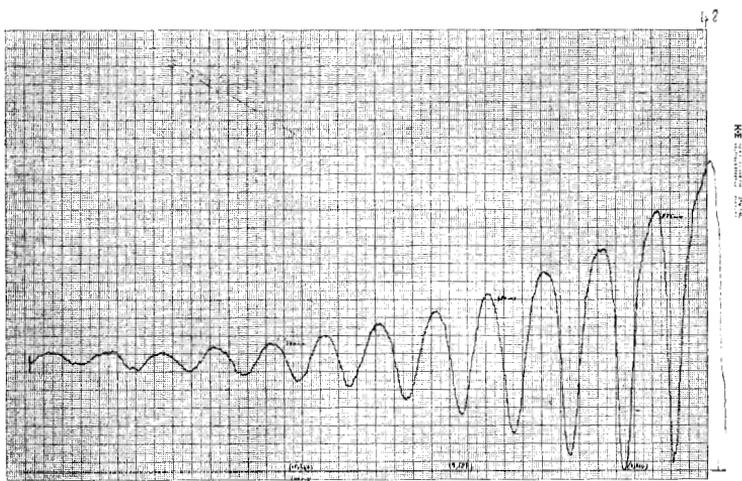


FIG. 48. — Courbe obtenue pour une solution de 35 % de chlorobenzène dans le benzène ( $\lambda = 4 \text{ mm}$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

XIII-3. CONTRÔLE ET VÉRIFICATION PRÉALABLE  
DES INSTRUMENTS DE MESURE.

Avant de déterminer et de tracer les spectres hertziens d'absorption de diélectriques, un contrôle et une vérification préalable des dispositifs de mesure est indispensable. Ce contrôle doit être double :

a) vérification et détermination des caractéristiques des appareils de mesure ;

b) contrôle de ces instruments à partir de diélectriques étalons, de permittivité connue.

La vérification de ces appareils consiste essentiellement en la détermination du coefficient de « réflexion parasite total apparent »  $\Gamma_p$  résultant des différentes perturbations pouvant entraîner une erreur (mica, fiches de raccordement, dissymétrie des T etc...). L'importance de  $\Gamma_p$  permet de se rendre compte de la qualité du dispositif utilisé et des erreurs possibles : un mica défectueux ou un contact insuffisant dans les fiches de raccordement se traduit par une valeur anormalement élevé de  $\Gamma_p$ . La détermination de  $\Gamma_p$  a été décrite [25] [39] ; elle doit être effectuée dans les conditions même de la mesure ; c'est pourquoi on utilise, le plus souvent, la cellule de hauteur variable vide et l'on compare systématiquement les variations de l'argument du coefficient de réflexion de cette cellule (variation  $\Delta\varphi_c$  repérable et connue à partir du déplacement  $dh$  de  $h$ ) aux variations  $\Delta\varphi_m$  indiquées par l'appareil de mesure. On doit obtenir  $\Delta\varphi_c = \Delta\varphi_m$  et les écarts constatés permettent le tracé, en fonction de  $\varphi$  ou de  $h$ , de la courbe d'erreur ou « sinuséide d'erreur ». On peut alors en déduire  $\Gamma_p$  [39]. A titre d'exemple, nous donnons (tableau XXXI) quelques résultats obtenus pour les différents montages réalisés.

TABLEAU XXXI

COEFFICIENT DE RÉFLEXION « PARASITE » DE QUELQUES DISPOSITIFS DE MESURE  
UTILISÉS POUR LA DÉTERMINATION DE  $\epsilon^*$

DISPOSITIF	I	III	IV	V	VI
Coefficient de réflexion $\Gamma_p$ .....	0,012	0,007	0,03	0,01	0,02
T. O. S., $S_p$ .....	1,025	1,015	1,06	1,02	1,04

Il est quelquefois nécessaire de déterminer aussi la loi de détection du cristal utilisé. La méthode est classique (par exemple (25)). Généralement si l'on utilise de faibles tensions détectées (inférieures à 3 mV), la loi de détection est bien quadratique ; lorsque ce n'est pas le cas, on peut toujours, faire intervenir la loi de détection réelle dans la détermination des pertes.

Le meilleur contrôle des appareils de mesure consiste évidemment à mesurer des diélectriques étalons de permittivité connue et à comparer la valeur expérimentale à la valeur exacte. De ce point de vue, les diélectriques non polaires sont très intéressants, leur permittivité  $\epsilon'$  restant constante dans tout l'intervalle de fréquence considéré. En utilisant ces diélectriques, de permittivité statique connue ( $\epsilon_0 = \epsilon'$ ), la vérification de tous les appareils de mesure est immédiate. Nous préférons d'ailleurs le plus souvent effectuer directement la mesure de la permittivité  $\epsilon'$  d'une substance inconnue par comparaison avec celle d'un diélectrique étalon de permittivité connue (par exemple le benzène). La relation classique :

$$\lambda/\lambda' = n_x \text{ (mesure par rapport à l'air),}$$

est alors remplacée par :

$$\lambda'_B/\lambda'_x = n_x/n_B,$$

(où  $n_x$ ,  $n_B$ ,  $\lambda'_x$ ,  $\lambda'_B$ , sont respectivement les indices (partie réelle) et les longueurs d'ondes mesurées dans le diélectrique, pour la substance étudiée et pour le diélectrique étalon).

Par cette méthode, on peut réduire au minimum les erreurs sur la détermination de  $\epsilon'$  (il est préférable de choisir un diélectrique étalon de permittivité voisine de  $n_x^2$ ). D'autre part, en effectuant un contrôle de l'instrument avec différents diélectriques étalons, il est possible d'apprécier l'erreur maximale sur  $\epsilon'$ .

Il semble plus difficile, par contre, de contrôler la précision obtenue sur la détermination des pertes (c'est-à-dire de  $\epsilon''$ ). On peut pourtant remarquer que la dispersion de certains corps (non associés, en particulier) peut être décrite à partir d'équations simples (de type « Debye » par exemple) ; certains de ces corps (chlorobenzène, aniline, benzophenone [123]) ont été très étudiés et les caractéristiques ( $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $\tau$ ) de leur dispersion sont bien connues. Dans une certaine mesure, on peut les considérer comme des diélectriques étalons ( $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  connues à toutes les fréquences). La comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec les valeurs théoriques permet alors d'apprécier la précision qu'il est possible d'atteindre sur  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  dans tout l'intervalle de fréquence étudié.

#### XIII-4. CONCLUSION.

Nous rappelons et résumons ici sommairement les avantages présentés par les méthodes de mesure de  $\epsilon^*$  que nous avons développées et utilisées. Si l'utilisation d'une cellule de hauteur variable comporte certains inconvénients (difficulté d'opérer à température largement variable, influence possible de l'imperfection du contact du court-circuit mobile), ceux-ci sont largement compensés par de nombreux avantages, en particulier par la simplification considérable des relations permettant le calcul de  $\epsilon'$  et de  $\epsilon''$ , simplification qui permet d'éviter l'utilisation d'abaques. Il est, d'autre part, possible de contrôler, au cours de la mesure, la précision obtenue sur  $\epsilon^*$ :

les informations fournies par l'expérience sont toujours surabondantes, l'on peut calculer  $\epsilon^*$  de différentes manières pour différentes hauteurs de cellule, et les écarts constatés permettent de déterminer l'erreur moyenne. Enfin l'un des avantages essentiels de l'utilisation d'une cellule de hauteur variable, réside dans le fait de pouvoir effectuer *les mesures à phase (sensiblement) constante*, ce qui permet de réduire au minimum l'influence des nombreuses perturbations pouvant entacher les résultats de la mesure.

Aussi avons nous pu réaliser un ensemble de montages qui permettent d'obtenir un tracé rapide et précis du spectre hertzien de diélectriques liquides dans tout l'intervalle de fréquence considéré (0,1 à 100 GHz). Ces appareils nous ont permis d'effectuer commodément l'étude du comportement diélectrique de différents acides carboxyliques ( $0.7 < \text{tg}\delta < 0.004$ ). Nous avons pu, en particulier, aborder l'étude difficile (et rarement effectuée) de solutions *très diluées* de liquides polaires dans des solvants non polaires, étude qui s'avère précieuse (et même souvent indispensable) pour la compréhension des phénomènes de relaxation et d'association au sein du liquide.

## APPENDICE

### Méthodes de mesure de la permittivité complexe aux fréquences inférieures à 100 MHz

La cellule de mesure est constituée par une capacité localisée. L'admittance d'entrée  $Y_0$  de la cellule vide peut être généralement représentée par :

$$Y_0 = G_0 + j\omega(C_a + C_r),$$

où  $C_a$  et  $C_r$  sont respectivement les capacités actives et résiduelles de la cellule. L'admittance d'entrée de la cellule remplie de diélectrique de permittivité  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ , devient :

$$Y_1 = G_1 + jB_1 = G_0 + C_a \omega \varepsilon'' + j\omega(C_r + \varepsilon' C_a).$$

Les méthodes de détermination de  $\varepsilon^*$  se confondent donc avec celles qui permettent de déterminer les valeurs et les variations de diverses impédances capacitives.

Les appareils commerciaux permettant des déterminations d'admittances présentent l'avantage d'être immédiatement utilisables ; il faut cependant remarquer que :

— la bande de fréquence utilisable avec de tels ponts est souvent assez réduite ;

— la gamme des admittances mesurables est limitée. Il faut, pour obtenir une précision suffisante, disposer, à chaque fréquence, de deux ponts, l'un pour les pertes faibles et l'autre pour les pertes moyennes et fortes ;

— les ponts de mesure d'impédances sont utilisables, mais seuls les admittancemètres donnent des résultats permettant d'obtenir directement  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ .

L'énumération complète des ponts de mesure commerciaux directement utilisables n'est pas envisagée ici ; nous signalerons simplement les bons résultats qu'il est possible d'obtenir avec le pont General Radio type 716 C et le pont double T type 821 ; l'utilisation de Q-mètres est, par contre, rarement à conseiller.

Le groupe s'occupant, au Laboratoire, de l'étude de diélectriques a mis au point, pour ces fréquences, différentes techniques permettant une détermination rapide, directe et précise de la permittivité complexe dans de larges bandes de fréquence.

On peut signaler, en particulier, les ponts comparateurs [73] [74], constitués essentiellement par :

— un dipôle à éléments parallèles largement variables (capacité et conductance variables) ;

— un dispositif comparateur sensible et précis (méthode de balance par transformateur ou étage différentiel).

Les mesures sont rapides et précises. Pour un dispositif à large bande de fréquence, il faut que l'étalonnage de la capacité soit indépendant de la fréquence (ce qui est facile à réaliser) ainsi que l'étalonnage de la conductance; il faut en outre que cette conductance puisse prendre des valeurs très faibles et assez largement variables. Le dispositif comparateur doit être bien équilibré à toutes les fréquences.

En pratique, la réalisation de conductances largement variables (sans capacités parasites) est assez difficile et le dispositif de comparaison à large bande de fréquence doit être très soigné. Avec ces comparateurs, tous les diélectriques sont mesurables : il suffit de choisir un dipôle connu qui ait les mêmes caractéristiques que la cellule à étudier ; mais la précision n'est pas toujours bonne pour les deux composantes ; pour  $0.01 < G_x/B_x < 100$  elle est de l'ordre de 1 % pour  $G_x$  et  $B_x$  ; pour  $G_x/B_x > 100$  on a une bonne précision sur  $G_x$ , pour  $G_x/B_x < 0.01$ , une bonne précision sur  $B_x$ .

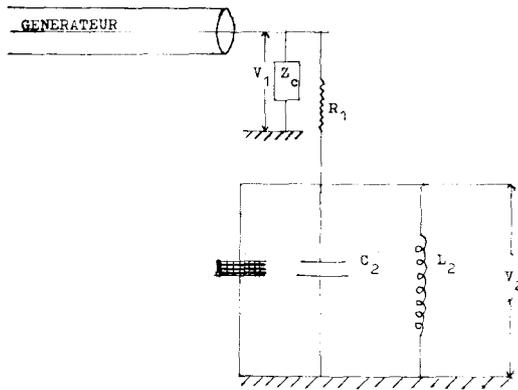


FIG. 49.

L'utilisation de la résonance de tension d'un circuit (L, R, C) (graphique 49) s'est révélée également intéressante pour l'étude des admittances. A la résonance, ce circuit est équivalent à une ~~grande admittance~~ <sup>grande conductance</sup> dont la mesure permet d'obtenir  $\epsilon''$ . On obtient ainsi une nouvelle classe de dispositifs de mesure d'impédance valable à toutes les fréquences.

Pour le circuit de la figure 49 on a :

$$V_2 = V_1 \cdot Y_1 / (Y_1 + Y_2),$$

$$V_2 = V_1 \cdot G_1 / (G_1 + G_2 + jB_2).$$

La résonance (maximum du module de la tension  $V_2$ ) est obtenue pour  $B_2 = 0$ . Alors

$$V_2 = V_1 \frac{G_1}{G_1 + G_2}.$$

A partir de la largeur  $\Delta B_2$  de la courbe de résonance, on peut déterminer, connaissant  $G_1$ , la conductance  $G_2$  : on a :  $G_1 + G_2 = \Delta B_2$ . Les différents

admittancemètres réalisés [70] permettent le tracé rapide du spectre hertzien de diélectriques entre 1 et 100 MHz.

L'automatisation de ces instruments (pont et « G. B. mètre ») a été réalisé, au Laboratoire par R. Polaert et F. Louage [107] [82]. Il faut remarquer, par ailleurs, que les conditions de la mesure (température variable, par exemple) obligent souvent à placer la « cellule » (capacité avec diélectrique) à une certaine distance des appareils utilisés. Il faut alors généralement appliquer des « corrections de ligne ». Pour les appareils réalisés au laboratoire, ces corrections ont été rendues négligeables jusqu'à des fréquences de l'ordre de 100 MHz.

Il existe enfin une catégorie d'appareils permettant la détermination très précise de l'une des composantes de la permittivité complexe lorsque la seconde est négligeable (permittivité statique). On peut signaler en particulier un comparateur de fréquences, réalisé à partir d'un auto-oscillateur de type Fromy, dont la mise au point a été particulièrement soignée par R. Liebart [77] [78]. Il permet la détermination de  $\epsilon'$  avec une précision allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$ . Cet appareil s'est révélé indispensable pour la détermination aux basses fréquences de la permittivité des différents diélectriques que nous avons étudiés (détermination de leur permittivité statique).

## CONCLUSION

L'étude expérimentale systématique de la permittivité statique et du spectre hertzien d'absorption dipolaire des acides carboxyliques, nous a permis de montrer ce que la connaissance des polarisations statiques et complexes permet d'obtenir concernant l'étude des associations intermoléculaires.

Ces résultats ont pu être acquis grâce à la mise au point préalable d'un ensemble de méthodes expérimentales (dont certaines sont nouvelles) permettant un tracé rapide et précis du spectre hertzien dans une très large bande de fréquence et en utilisant convenablement les derniers développements théoriques.

Nous avons pu mettre ainsi en évidence l'existence d'associations en chaînes au sein du liquide, pour les acides gras. Un développement plus poussé nous a permis d'effectuer le calcul de la statistique d'association et, d'atteindre des résultats quantitatifs (ce qui, à notre connaissance, n'avait encore jamais pu être réalisé). Enfin, nous avons pu corroborer nos constatations et nos résultats à l'aide des connaissances déjà acquises par d'autres méthodes physico-chimiques d'étude de l'état liquide et des solutions.

L'ensemble des résultats obtenus montre que la détermination des « polarisations statiques et complexes » est un auxiliaire précieux dans l'étude des associations intermoléculaires.

L'étude, particulièrement en solvant mixte, de la permittivité statique et du spectre d'absorption dipolaire apporte de nouvelles et intéressantes informations et de fructueuses comparaisons peuvent être établies avec les résultats obtenus par d'autres méthodes physico-chimiques (infra-rouge et résonance magnétique nucléaire).

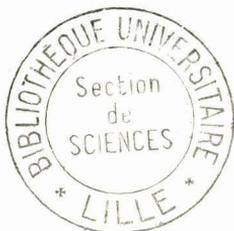
## BIBLIOGRAPHIE

- [1] ABRAHAM, 1961, X<sup>e</sup> Colloque Ampère, Leipzig, *Arch. Sci. Genève*, fasc.
- [2] ALLEN G. et CALDIN E. F., 1953, *Trans. Far. Soc.*, **49**, 895-905.
- [3] ALLEN G. et CALDIN E. F., 1953, *Quart. Rev.*, London, **7**, 255-278.
- [4] BADGER J. et BAUER, 1937, *J. Chem. Phys.*, **5**, 839-851, 605.
- [5] BADGER J., 1940, *J. Chem. Phys.*, **8**, 288.
- [6] BAKER A. N., 1956, *J. Chem. Phys.*, **25**, 381.
- [7] BAMFORD C. H., 1954, *Disc. Far. Soc.*, **16**, 229-230.
- [8] BARROW G. M. et YERGER E. A., 1954, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5248-5249.
- [9] BARROW G. M., 1956, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5802.
- [10] BATUEV M. I., 1947, *Bul. Acad. Sci. U. R. S. S. Ser. Phys.*, **11**, 330-339.
- [11] BATUEV M. I., 1946, *C. R. Ac. Sci. U. F. S. S.*, **53**, 507-510.
- [11a] BAUER E., 1944, *Cah. Phys.*, **20**, 1.
- [11b] BENOIT H., 1947, *J. Chim. Phys. Fr.*, **84**, 8.
- [12] BHAR B. N., 1955, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1958-1959.
- [13] BOTTEAU M. M., 1958, *J. Phys. et Rad.*, 552.
- [14] BOTTCHE C. J. F., 1952, *Theory of electric polaris.* Elsevier.
- [15] BROT C., 1956, *Thèse Paris*.
- [16] BROT C., 1959, *J. Chimie Physique* (Paris), 1036-1041.
- [17] BROT C., MAGAT M., REINISH L., KOLL, 1953, *Zt.*, 134, 101.
- [18] BRUMA, 1952, *Thèse Paris*.
- [19] BUCHANAM T. J., 1954, *J. Chem. Phys.*, **22**, 4.
- [20] BUCHANAM T. J., 1953, *Nature G. B.*, **171**, 4355, 695-696.
- [21] COLE R. H. et COLE K. S., 1941, *J. Chem. Phys. U. S. A.*, **9**, 341.
- [22] COOK H. F., 1951, *Trans. Far. Soc.*, **47**, 751-755.
- [23] COGGESHALL N. D. et SAIER E. L., 1951, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5414.
- [24] CROWE et SMYTH C. P., 1950, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5281-5287.
- [25] CONSTANT E., 1958, *Diplôme d'Études Supérieures*, Lille.
- [26] CONSTANT E., LEBRUN A., 1959, *Arc. Sci. Genève*, vol. **12**, fasc. 4, 658.
- [27] CONSTANT E., LEBRUN A., 1960, X<sup>e</sup> Coll. Ampère, Pise, *Fasc. spec. Arch. Sc. Genève*, 54.
- [28] CONSTANT E., 1961, *C. R. Ac. Sc. Paris*, **252**, janvier, 534.
- [29] CONSTANT E. et DE WAVRECHIN R., 1961, *C. R. Ac. Sc. Paris*, mai, 2690.
- [30] CONSTANT E. et RACZY L., 1961, *C. R. Ac. Sci. Paris*, novembre, 2493.
- [31] CONSTANT E. et DE WAVRECHIN R., 1962, X<sup>e</sup> Colloque Ampère, Eidhoven.
- [32] DAVIDSON D. W. et COLE K. S., 1951, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1484.
- [32] DAVIES M. M. et SUTHERLAND G. B. M., 1938, *J. Chem. Phys.*, 6755.
- [33] DAVIES M. M., 1950, *J. Chem. Soc.*, 850-855.
- [34] DAVIES M. M., 1940, *Trans. Far. Soc.*, 850-855.
- [35] DAVIES M. M., JONES P., 1951, *J. Chem. Soc.*, 1249.
- [36] DEBYE P., 1929, *Polare Molekeln*, Leipzig.
- [37] DE RONDE, 1957, VI<sup>e</sup> Colloque Ampère, St-Malo.
- [38] DEWAVRECHIN R., 1961, *Diplôme d'Études Supérieures*, Lille.
- [39] DEWAVRECHIN R., 1962, *Doctorat 3<sup>e</sup> cycle*, Lille.
- [40] EYRING H., 1936, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283.

- [41] FENEANT S., 1954, *J. Phys. et Radium*, **15**, 325-327.  
 [42] FENEANT S., 1952, *Mem. Serv. Chim. État*, **37**, 297.  
 [43] FENTON et GARNER J., 1930, *J. Chem. Soc.*, 694.  
 [44] FREDMAN E., 1953, *J. Chem. Phys.*, **21**.  
 [45] FRÖHLICH H., 1949, *Theory of dielectrics*, Clarendon Press Oxford.  
 [46] GROSS B., 1953, *Mathematical structure of the theor. of viscoelasticity*, Paris, Hermann.  
 [47] HALFORD J. O., 1946, *J. Chem. Phys.*, **14**, 395-398.  
 [48] HARRIS F. E. et ALDER B. J., 1953, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1306-1307.  
 [49] HARRIS J. T. et HOBBS M. E., 1954, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1419.  
 [50] HASTED J. B., HAGGIS G. H., 1951, *Trans. Far. Soc.*, **47**, 577-580.  
 [51] HATTON J. V. et RICHARDS R. E., 1957, *Trans. Far. Soc.*, **57**, 38.  
 [52] HEMAN et HOFSTADTER, 1938, *J. Chem. Phys.*, **6**, 534.  
 [53] HERZFELD et LITOVITZ, 1961, *Ultra-sonic viscosity*.  
 [54] HOBBS M. E., 1952, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 747.  
 [55] HUGGINS C. M. et PIMENTEL G. C., 1956, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1311-1314.  
 [56] JOHNSON J. F. et COLE R. H., 1951, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4536-4540.  
 [57] JOHNSON et NASH, 1950, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 547.  
 [58] JONES et BADGER, 1951, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3132.  
 [59] JONES M. M., 1952, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1048.  
 [60] JOSIEN M. L., 1956, *C. R. Ac. Sc. Paris*, 243.  
 [61] KARLE J. et BROCHWAY L. O., 1944, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 578-584.  
 [62] KEMPTER M. et MECKER, 1940, *Z. Phys. Chem.*, **46B**, 229.  
 [63] KIMURA, 1961, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **34**, 3304-3308.  
 [64] KIRKOD J. G., 1939, *J. Chem. Phys.*, **7**, 911.  
 [65] KIRKOD J. G., 1940, *J. Chem. Phys.*, **8**, 205.  
 [66] LAMB J., 1950, *Trans. Far. Soc.*, **46**, 540-545.  
 [67] LAMB J., 1950, *Trans. Far. Soc.*, **46**, 540-545.  
 [68] LASCOMBE J., 1960, *Thèse Doctorat d'État*, Bordeaux.  
 [69] LEBRUN A., 1933, *Thèse Doctorat Sciences physiques*, Lille.  
 [70] LEBRUN A., 1961, *cours 3<sup>e</sup> cycle*, Lille.  
 [71] LEBRUN A., RISBOURG A., ARNOULT R., CONSTANT E., 1958, *VII<sup>e</sup> Colloque Ampère*, Fasc. spec. Arch. Sci. de Genève, V, 11, 14. Paris.  
 [72] LEBRUN A. et CONSTANT E., 1960, fasc. *Sci. Genève, IX<sup>e</sup> Colloque*, Pise, 104.  
 [73] LEBRUN A., LIEBART R., 1958, *VII<sup>e</sup> Colloque Ampère*, Ar. Sci. Gen., vol. **11**, Paris.  
 [74] LEBRUN A., ARNOULT R., 1954, *IV<sup>e</sup> Colloque Ampère*.  
 [75] LEFEVRE R. J. W. et VINE H., 1938, *J. Chem. Soc.*, 1795-1801.  
 [76] LERNER R. G., 1957, *J. Chem. Phys.*, **26**, 680-683.  
 [77] LIEBART R., 1962, *Thèse Doctorat sciences Phys.*, Lille.  
 [78] LIEBART R., 1961, *C. R. Ac. Sc. Paris*, **253**, 2496-2498.  
 [79] LIEBART R., 1956, *Colloque Ampère*, Arch. des Sciences Paris, vol. **9**.  
 [80] LIEBART R., LEROY X., 1962, *XI<sup>e</sup> Colloque Ampère*, Eindhoven.  
 [81] LUNDIN J., 1952, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 743.  
 [82] LOUAGE F., 1962, *Thèse Ingénieur Docteur*, Lille.  
 [83] LOUAGE F., 1962, *XI<sup>e</sup> Colloque Ampère*, Eindhoven.  
 [84a] LUSSAN F., 1961, *Thèse doctorat 3<sup>e</sup> cycle*, Bordeaux.  
 [84b] LUSSAN F., 1962, *C. R. Acad. Sci. Paris*, Mars, p. 1980.  
 [85] LOVELUCK J., 1960, *J. Phys. Chem. U. S. A.*, **64**, 385-387.  
 [86] MACDOUGALL J., 1936, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 2535.

- [86b] MAGAT, 1948, *J. Chim. Phys.*, **45**, 93.
- [87] MAVEL G., 1961, *Thèse Doctorat Sciences phys.*, Paris.
- [88] MAVEL G., 1960, *IX<sup>e</sup> Colloque Ampère Pise*, Fas. spec. *Arch. Sci. Genève*.
- [89] MAVEL G., 1960, *J. Chim. Phys.*, **5**, 649.
- [90] MARYOTT A. A., HOBBS M. E., 1949, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1671.
- [91] MARCHAL E. et MARCHAL J., 1960, *IX<sup>e</sup> Colloque Ampère*, Fasc. spec. *Arch. Sci. Genève* ; 1961, *X<sup>e</sup> Colloque Ampère*.
- [92] MARTIN M., 1961, *Thèse Doctorat Sciences Physiques*, Paris.
- [93] MECKE, 1950, *Far. Soc. disc.*, **9**, 161.
- [94] MORIAMEZ M., 1959, *Thèse Doctorat Sciences Physique*, Lille.
- [95] MORIAMEZ C., 1960, *Thèse Doctorat Sciences Phys.*, Lille.
- [96] MORIAMEZ C., 1960, *X<sup>e</sup> Colloque Ampère*, Fasc. spec., *Arch. Sci de Genève*, Pise.
- [97] MOELWYN-HUGHES, 1938, *J. Chem. Soc.*, 1243.
- [98] MURTY G. V. L. N. et SESHADRI T. R., 1942, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **16A**, 50.
- [99] MURTY G. V. L. N., 1952, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **15A**, 238-242.
- [100] NAKAI V. et HIROTA, 1960, *J. Chem. Soc. Jap.*, **6**, 81.
- [101] ONSAGER L., 1936, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1486.
- [102] PAULING L., 1930, *Phys. Rev.*, **36**, 430.
- [103] PHADKE R. S., 1952, *J. Ind. Inst. Sci.*, **34A**, 189-207 ; 1953, 123-129.
- [104] PIMENTEL G. C. et McCLELLAN, 1960, *The Hydrogen bond*, Freeman and co St-Francisco.
- [105] PINEAU P., 1961, *Thèse Doctorat Sciences Physiques*, Bordeaux.
- [106] POHL H. A., HOBBS M. E. et GROSS P. M., 1941, *J. Chem. Phys.*, **9**, 406.
- [107] POLAERT R., 1960, *Thèse Ingenieur-Docteur*, Lille.
- [108] POLEY J., 1955, *Thèse*, Leiden.
- [109] POTAPENKO WEELER, 1948, *Phys. Rev. U. S. A.*, **73**, 530.
- [110] POWLES J. G., 1952, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1648.
- [111] PROSS VAN ZEGGER, 1960, *Spectrochim. Acta G. B.*, **16**, 5563-5569.
- [112] RACZY L. et CONSTANT E., 1961, *C. R. Ac. Sc. Paris*, avril, 2523.
- [113] RACZY L., CONSTANT E. et MORIAMEZ M., 1962, *XI<sup>e</sup> Colloque Ampère*, Eidhoven.
- [114] RAO N. S. et JATKAR S. K., 1942, *Quart. J. Ind. Ins. Sci.*, **5**, 98-102.
- [115] RAO N. S., 1943, *Quart. J. Ind. Inst. Sci.*, **6**, 1-42.
- [116] RAMPALLA R. W., MILLER R. C. et SMYTH C. P., 1959, *J. Chem. Phys.*, **30**, 566-573.
- [117] REEVES L. W., 1959, *Trans. Far. Soc.*, **55**, 1684.
- [118] REEVES L. W. et SCHNEIDER W. G., 1957, *Can. J. Chem.*, **35**, 251.
- [119] RITTER et SIMONS, 1945, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 757.
- [120] REEVES L. Y. et SCHNEIDER W. G., 1958, *Trans. Far. Soc.*, **54**, 314.
- [121] SARKADI D. S. et DE BOER J. H., 1957, *Rec. Trav. Chim.*, 628-646.
- [122] SAUMAGNE, 1961, *Thèse Doctorat Sciences Physiques*, Bordeaux.
- [123] SCHNEIDER J., 1960, *J. Chem. Phys.*, **32**, 665, N3.
- [124] SCHNEIDER W. G., 1955, *J. Chem. Phys.*, 2.
- [125] SCHNEIDER W. G. et REEVES L. W., 1958, *An. Ac. Sci. N. Y.*, **70**, 858.
- [126] SCHRAMA, 1959, *Thèse Leiden*.
- [127] SEN, 1951, *Ind. J. Phys.*, **25**, 2370.
- [128] SMYTH C. P., 1930, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 1824-1827.
- [129] SMYTH C. P., 1931, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 527.
- [130] TAYLOR, 1951, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 315.

- [131] TOURKY A. R., 1961, *J. Phys. Chem. U. S. A.*, **65**, 140-142.  
[132] VAUGHAN W. E., SMYTH C. P., 1961, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1194-1197.  
[132a] VON HIPPEL A. R., 1954, *Dielectric and waves*, J. Wiley, New York.  
[133] WELTNER W., 1955, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3941.  
[134] WEMELLE, 1959, *Thèse Doctorat d'Université*, Lille.  
[135] YAGI M., 1959, *Sci. Rep. Tokoku Un. Jap.*, **43**, 31-36.



## DEUXIÈME THÈSE

# PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Applications de quelques méthodes physico-chimiques  
à la détermination des associations intermoléculaires dans les solutions



*Vu et approuvé :*

Lille, le 23 Juin 1962.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ  
DES SCIENCES  
M. PARREAU.

*Vu et permis d'imprimer :*

Lille, le 28 Juin 1962.

LÉ RECTEUR DE L'ACADÉMIE  
DE LILLE,  
G. DEBEYRE.