

deroy

3^e Cycle

50.376
1964
13

Exclu du prêt

50376
1964
13



17 Juin 1964



100 86626

Exclu du prêt

50.376
1964
13

50376
1964
13

A ma femme

A nos enfants.



Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Radio-Electricité et d'Electronique de la Faculté des Sciences de Lille.

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur G A B I L L A R D , qui m'a accueilli dans son laboratoire et a suivi mon travail avec intérêt.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur L I E B A E R T qui m'a constamment conseillé et guidé dans les différentes phases de mon travail.

Je dois beaucoup à Monsieur le Professeur L E B R U N pour les enseignements qu'il m'a apportés et pour son aide bienveillante ; qu'il soit ici remercié.

Les appareillages que Monsieur C O N S T A N T a réalisé m'ont permis d'effectuer ce travail ; je lui en suis reconnaissant.

J'ai bénéficié de fructueuses conversations avec les membres de l'Equipe de Recherche "Diélectriques" , et d'une aide sympathique de tous les membres du Laboratoire. Qu'ils reçoivent ici l'expression de mon amitié.

Lille, le 21 Mai 1964

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

Parmi les très nombreux travaux consacrés à l'étude du comportement des molécules polaires en phase liquide soumises à un champ électrique alternatif, un certain nombre essaient de déterminer le mécanisme de relaxation de ces molécules . Beaucoup de résultats obtenus à ce jour sont encore fragmentaires, en particulier ceux qui concernent les alcools aliphatiques primaires . C'est pourquoi nous nous sommes proposés d'apporter une contribution à l'étude du mécanisme de relaxation des "molécules monomères " de ces alcools.

Dans une première partie, nous exposons les résultats d'une recherche bibliographique relative à ces alcools en phase liquide (purs ou dilués dans un solvant non polaire). Nous constatons une dispersion des résultats due ou au développement insuffisant des techniques de mesure ou aux conditions parfois peu favorables imposées à l'expérience.

De plus les travaux ne sont pas toujours menés de façon suffisamment systématique pour que leurs résultats soient exploitables.

Dans une seconde partie, nous présentons les résultats d'une étude expérimentale des permittivités complexes dans une gamme de fréquences s'étendant jusqu'aux ondes millimétriques (70 GHz).

- a) de solutions dans le tétrachlorure de carbone d'alcools aliphatiques primaires de même concentration molaire (0,008) et à la même température (25°C) ; le seul paramètre étant la longueur de la chaîne carbonée.
- b) de solutions d'alcools déjà citées , mais à la température de 10°C
- c) de solutions d'halogénures homologues aux alcools dans les mêmes conditions de concentration et de température.

L'analyse des résultats expérimentaux permet de déterminer les caractéristiques du domaine de relaxation "moléculaire" des corps étudiés.

Dans une troisième partie, nous proposons une interprétation des phénomènes observés.

A partir de quelques hypothèses avancées par certains auteurs pour expliquer le comportement d'halogénures purs et à la lumière de nos résultats, nous proposons un mécanisme de relaxation des "molécules monomères" d'alcool en solution et l'explication de son évolution avec la longueur de la chaîne carbonée.

La comparaison de nos résultats (spectres hertziens) relatifs aux alcools et aux halogénures permet d'interpréter qualitativement la modification des caractéristiques des domaines de relaxation lorsque le radical OH est remplacé par divers halogènes.

situés à l'intérieur des "multimères" [5]. Comme les molécules occupent des positions diverses dans les chaînes résultant des associations, il est généralement admis que ce domaine est distribué.

Un troisième domaine de faible amplitude est observé aux ondes millimétriques. On l'attribue à la relaxation de la molécule : en effet les halogénures correspondants, non associés par liaison hydrogène, présentent une seule bande d'absorption située dans cette bande de fréquences.

Remarques sur les spectres d'alcools dilués dans un solvant non polaire.

La dilution de l'alcool dans un solvant non polaire favorise la rupture des multimères [29] [30] et facilite l'observation du domaine "moléculaire" en diminuant l'importance du premier et du second domaine. On peut théoriquement, à dilution suffisamment grande observer le domaine "moléculaire" à peu près pur [26] (pour les alcools primaires, il faut des concentrations inférieures à 0,01).

Pour les alcools tertiaires, les acides carboxyliques et les crésols, beaucoup moins associés que les alcools primaires, le troisième domaine apparaît déjà de façon notable pour des concentrations plus importantes [35] [31] [10] [11] [33] (de l'ordre de 0,1 et parfois plus).

La suite de cet exposé rassemble les résultats obtenus jusqu'alors sur le domaine "moléculaire" ou "troisième domaine" des alcools aliphatiques primaires.

I . 1 -Les premiers travaux donnant lieu à des résultats quantitatifs sont dûs à Fischer (1949) [12]. Les alcools sont en solution dans le benzène . L'auteur admet pour des concentrations moyennes la dissociation complète des multimères et l'existence d'un seul domaine de type Debye. La fréquence critique est déduite de la quantité de chaleur absorbée dans le diélectrique aux ondes métriques (70 MHz) . Le tableau ^I rassemble les résultats (température 23°)

Nous formulons à leur propos quelques réserves :

1) L'étude de la polarisation molaire d'orientation montre qu'aux concentrations considérées, il existe encore un nombre important de multimères polaires [26]. On ne peut admettre l'existence d'un seul domaine de relaxation.

2) Dans le cas du benzène pris comme solvant, des "complexes" alcool-benzène sont possibles [6] [22] [26]. La fréquence critique ne concerne pas le domaine "moléculaire" mais celui du "complexe".

Nombre de carbones	f_c GHz
1	122
2	99
3	80
6	53
8	35
16	15

TABLEAU I

I - 2 - Saxton (1952) [36] travaillé sur le liquide pur et explore une gamme de fréquence s'étendant jusque 48 GHz. Il décompose le spectre en deux domaines. Le premier, situé vers les fréquences les plus basses, est du type Debye. La contribution de celui-ci une fois retranchée du spectre expérimental, le début d'un second domaine apparaît. L'auteur pense que ce second domaine est dû à une résonance de la molécule [13] car il ne lui semble pas présenter les caractéristiques de la relaxation diélectrique.

Les fréquences de résonance avancées (température 20° C) sont 114 GHz pour le méthanol et 55 GHz pour l'éthanol.

I - 3 - ^{des} Opérant sur des liquides purs, à fréquences allant jusque 25 GHz, Brot (1956) [5] soustrait de l'absorption totale les contributions importantes des deux premiers domaines. Il en déduit les informations portées tableau II.

T A B L E A U II

Nombre de carbones	Température ° C	f_c (GHz) du 3ème domaine
6	35	(60)
	0	40
	- 50	15
7	50	(67)
	20	43
	0	30
	- 15	21
	- 35	14
8	50	(100)
	20	60
	0	43
	- 15	33
9	50	(100)
	20	54
	0	33
10	25	46

Remarques

Si le premier domaine et parfois le second sont susceptibles de détermination précise, le troisième, obtenu après soustraction des contributions attribuées aux deux premiers, l'est moins.

D'autre part pour des solutions d'heptanol dans l'heptane (concentrations 0,010 et 0,005) en conservant une valeur constante de la fréquence de mesure l'auteur repère la température à laquelle l'absorption passe par une amplitude maximale. La population en "monomères" est alors majoritaire. L'étude des énergies d'activation du processus du 3ème domaine montre que cet extrémum correspond à la fréquence critique.

Les fréquences critiques observées sont 25 GHz à -5°C et 9,50 GHz à -48°C .

I . 4 Le Fevre et ses collaborateurs (1957-1960) ont proposé deux méthodes permettant de connaître les fréquences critiques de molécules polaires diluées dans un liquide non polaire.

I . 4.1 Méthode empirique dite "a priori" déduite de la forme de la molécule et de quelques-unes de ses propriétés
 [7] . (Méthode I.4.1) . (1957)

La relation proposée, qui définit le temps de relaxation ,

$$\tau = \frac{\pi \eta \text{ABC exp. } \Delta}{2 (\epsilon + 2) kT} \quad (1)$$

est issue des observations suivantes :

a) en appelant ϵ la permittivité du solvant
 Δ le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée dans le liquide.

$\frac{\eta \text{ exp. } \Delta}{\epsilon + 2}$ est une fonction linéaire de τ .

b) si A, B, C , représentent les longueurs des demi-axes de la molécule assimilée à un ellipsoïde , τ varie linéairement comme le produit A. B. C [18]

La relation (1) est testée en utilisant des solutions de corps polaires non associés, (nitrobenzène , nitronaphtalène, nitroanthracene, pyridine , quinoline, acridine) dans différents solvants non polaires (tétrachlorure de carbone, benzène, dioxane, hexane, heptane, cyclohexane). Les écarts entre les résultats expérimentaux et ceux provenant de l'application de la relation (1) varient entre 10 et 50% .

Cette expression (1) est donc préférable à celle antérieurement suggérée par Debye.

$$\tau = 4\pi\eta \frac{r^3}{kT} \quad (2)$$

qui conduit parfois à des écarts d'un facteur 5, 10 et même plus par rapport aux valeurs expérimentales.

L'auteur déduit de la relation (1) les fréquences critiques de quelques alcools primaires en solution à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone (température 25° C) ; ces valeurs sont portées tableau IV.

-Tableau IV -

Nombre de carbones	f_c GHz
1	68,5
2	42,5
3	31,5
4	25
5	20,5
6	17,5

Remarques

- Comme au cours de la vérification de la relation (1) on a enregistré des écarts importants par rapport aux résultats expérimentaux, on peut se demander quelle est la marge d'incertitude dans le cas des alcools.

- D'autre part, les termes A, B, C, demi-axes d'un ellipsoïde auquel la molécule est assimilée, correspondent à une réalité physique dans le cas des molécules rigides telles que celles utilisées lors de l'étalonnage. Il n'est plus de même pour les alcools linéaires comportant des atomes de carbone, car la molécule est alors susceptible de s'articuler (voir paragraphe III.1)

Enfin, l'auteur lui-même tente de déterminer les fréquences critiques, des mêmes alcools par une autre méthode (voir I 4 2)

Les résultats de ces deux méthodes concernant un même alcool sont différents. Ils le sont d'autant plus que la chaîne carbonée est plus longue (Tableaux IV et V) (fig.8)

C'est cette seconde méthode que nous allons maintenant exposer.

I.4.2 - Détermination de f_c par une mesure à fréquence unique, sur des solutions diluées et extrapolation à dilution infinie. - 1960 - [24] (Méthode I 4 2).

Une cavité, résonnant sur la fréquence 3,1 GHz, peut contenir

le liquide à étudier . L'information extraite de la mesure est le coefficient de qualité Q d'où l'angle de perte δ . Lorsqu'on passe du solvant à la solution , $\text{tg } \delta$ a varié de $\Delta \text{tg } \delta$.

Dans les termes qui suivent, les indices 1,2 , 12 désignent respectivement le solvant, le soluté et la solution. ω est la concentration en poids ; d et M la densité et la masse molaire.

Si l'on admet que le mécanisme étudié est du type Debye ,

$$\Delta \text{tg } \delta = (\epsilon_{12} + 2)^2 \frac{\omega_2 d_{12} K}{\epsilon_{12} M_2} \quad (3)$$

avec
$$K = \frac{8\pi^2 f \mu^2 N \tau}{27kT (1+4\pi^2 f^2 \tau^2)}$$

Après avoir posé, en supposant que la permittivité et la densité de la solution varient proportionnellement à la concentration :

$$\epsilon_{12} = \epsilon_1 (1 + \alpha \omega_2) \quad (4)$$

$$d_{12} = d_1 (1 + \beta \omega_2) \quad (5)$$

La relation (3) est dérivée par rapport à ω_2 .

$$\frac{d (\Delta \text{tg } \delta)}{d\omega_2} = \frac{K d_1 (\epsilon_1 + 2)^2}{M_2 \epsilon_1} \quad (6) .$$

Le second membre de (6) se calcule à partir des données tirées des tables de constantes. Le premier membre est déduit des résultats expérimentaux . C'est la pente à l'origine de la courbe $\Delta \text{tg } \delta$ fonction de ω_2 . Par la suite cette quantité est appelée ψ' .

En remplaçant les termes constants par leur valeur on obtient l'expression de ψ' .

$$\tau = \frac{5,19 \cdot 10^{28} D \mu^2}{M_2 T \psi} + \left(\frac{2,7 \cdot 10^{57} D^2 \mu^4}{M_2^2 T^2 \psi^2} - 2,62 \cdot 10^{-21} \right)^{1/2} \quad (7)$$

avec
$$D = \frac{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2}{\epsilon_1}$$

Des solutions dans le benzène de corps polaires non associés (cauphre , nitrobenzène) déjà étudiés par ailleurs et dont le spectre est du type Debye servent à tester l'exactitude de la relation (7) . Les différents résultats sont en accord à mieux que 15% près .

L'utilisation de la relation (7) permet de calculer les fréquences critiques dans le cas d'alcools primaires à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone (Tableau V) et dans le benzène (tableau VI) à partir de mesure effectuées sur des solutions dont la concentration la plus faible est voisine de 0,01 (fraction molaire)

TABLEAU V

Nombre de carbones	t°C	f _c GHz	nombre de carbones	t°C	f _c GHz
1	28-30	88	7	22	36
2	27-30	64	8	22-23	36
3	28-31	60	9	22	36
4	28-30	54	10	27-30	33
5	25	44	12	21	33
6	23	42	16	15	20

TABLEAU VI

Nombre de carbones	t°C	f _c GHz	nombre de carbones	t°C	f _c GHz
1	23-24	72	5	23-24	39
2	23-24	84	6	25	38
3	23-24	55	9	24-25	32
4	22-24	50			

Nous avons déjà dit pourquoi le benzène n'est pas un solvant souhaitable si l'on veut étudier le domaine de la molécule monomère. Par contre le tétrachlorure de carbone , est plus convenable.

Remarques -

Les hypothèses formulées au cours du développement de cette étude appellent quelques remarques :

Comme les pertes sont extrapolées à dilution infinie, on peut admettre que le mécanisme du troisième domaine intervient pratiquement seul.

La relation $\epsilon_{12} = \epsilon_{11} (1 + \alpha \omega_2)$ n'est acceptable que dans les mêmes conditions [26] [19] [20].

Pendant on peut se demander si cette méthode rend toujours compte de la réalité puisque les résultats qui servent à l'extrapolation sont relatifs à des solutions de concentration supérieure à 0,01 donc contenant une proportion non négligeable de multimères polaires (voir la seconde partie).

Le mécanisme responsable du 3ème domaine est supposé être du type Debye, et les calculs conduisant à la relation (7) sont menés dans ce sens. Nous allons montrer dans la seconde partie que le tracé du spectre complet fait apparaître un domaine distribué. Cette constatation infirme donc la relation (7).

La méthode d'extrapolation à dilution infinie a aussi été utilisée par Narayana (1959) [32] qui dispose d'un appareillage à 10 GHz. D'après cet auteur, la fréquence critique du 3ème domaine d'une solution butanol-benzène (-température 28°C -) est 29 GHz.

Nous savons que dans ces conditions il se forme un complexe alcool-benzène.

I.5 - VYAS et SRIVASTAVA (1958) [39] proposent une méthode présentant des analogies avec celle que nous venons d'exposer. Au lieu des pertes, c'est la partie réelle de ^{la} polarisation d'orientation complexe qui est extrapolée à dilution infinie.

D'une mesure à 10 GHz sur des solutions méthanol-benzène (température 25° C) ces auteurs proposent pour fréquence critique du 3ème domaine 61 GHz.

I.6 - BHATTACHARYA (1961) [3] opère à fréquence fixe (environ 10 GHz) et à température variable sur des alcools purs et des solutions alcool-solvant non polaire. L'auteur suppose que la température correspondant aux maximum de pertes est celle à laquelle la fréquence de

mesure est égale à la fréquence critique du domaine de la molécule. Les résultats sont groupés tableau VII.

TABLEAU VII

Alcool	Solvant	Concentration	t°C	f _c GHz
Propanol	CCl ₄	0,30	57	11,2
		0,50	64	12
	Heptane	0,30	51	12
		0,50	65	12,4
Butanol	CCl ₄	0,30	60	10,3
		0,50	66	11
	Heptane	0,30	55	11,9
		0,50	70	12,1
Heptanol	CCl ₄	0,20	68	9,7
		0,30	75	9,9
	Heptane	0,30	75	9,8
		0,50	80	9,9
Octanol	CCl ₄	0,20	73	9,6
		0,30	81	9,8
	Heptane	0,30	84	9,6
		0,50	90	9,8
Heptanol pur			100	10,1
Octanol pur			105	9,7

Des études en polarisation statique et dynamique [19][20][26], en R M N [27][28] et infra-rouge [8] ont montré qu'aux concentrations mentionnées par l'auteur, les solutions contiennent une proportion importante de multimères. Dans ces conditions, les variations de pertes observées reflètent surtout l'évolution de la statistique d'association avec la température.

I. 7 - HANNA et KLAGES (1961) [15] étudient des solutions dans une gamme de fréquence s'étendant jusque 43 GHz. Les concentrations molaires les plus faibles sont voisines de 0,02. La courbe ϵ'' fonction de la fréquence est seule présentée; elle donne lieu à une partie ascendante suivie d'un palier. Les auteurs concluent à la possibilité d'existence de deux domaines de type Debye. La rotation de la molécule

entière serait responsable du domaine dont la fréquence critique est la plus basse.

Les résultats trouvés pour des solutions butanol-benzène (température 20°C)

sont : $f_{c1} = 16$ GHz $f_{c2} = 133$ GHz

Remarques

Si dans cette étude les solutions sont suffisamment diluées, il apparaît que la gamme des fréquences de mesure est insuffisamment étendue dans sa partie haute pour que l'on puisse conclure, d'autant plus que seule la partie imaginaire de la permittivité est déterminée. Des réserves sont à faire également sur le choix du solvant.

1.8 - LIEBERT (1962) [26] relève le spectre de solutions très diluées d'hexanol dans l'hexane et le benzène jusque 70 GHz à température constante.

L'étude préalable de la polarisation molaire d'orientation statique permet de conclure à la prédominance des "molécules monomères" aux concentrations inférieures à quelques 0,01 (concentration molaire). Le spectre hertzien est alors presque exclusivement constitué par le troisième domaine. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux VIII et IX.

Les fréquences critiques de l'hexanol dissous dans le benzène sont inférieures à celles des solutions dans l'hexane. Ce phénomène serait dû à la formation d'un "complexe" alcool-benzène. Cette hypothèse, en accord avec les résultats de la spectroscopie infra-rouge [22] et de la mesure de moments dipolaires [19], est actuellement admise [6].

TABLEAU VIII

Concentrations molaires dans l'hexane		0,0127	0,0254	0,05108	0,10314	0,17413
f_c GHz	Temp. 25°C	135	130	120	78	68
	50°C	170	170	150	101	91

TABLEAU IX

Concentrations molaires dans le benzène		0,0115	0,0231	0,0465	0,0944	0,1604
f _c GHz	25°C	47	47	49	50	54
	50°C	58	56	57	55	60

I.9 - Saxton (1962) [37] publie les valeurs de la permittivité complexe du méthanol de l'ethanol étudiés à l'état pur aux ondes millimétriques (33,70 et 96 GHz) .

ϵ' est obtenu en comparant le déphasage qui apparaît entre deux ondes dont les trajets présentent la même longueur géométrique mais dont l'un traverse le liquide à étudier.

La mesure de ϵ'' met en jeu un seul faisceau dont on évalue l'atténuation en fonction de l'épaisseur du liquide traversé .

Ces résultats font suite à ceux déjà énoncés par Saxton en 1952 .

Celui-ci rétracte l'hypothèse proposée à cette date selon laquelle l'absorption observée serait due à une résonance de la molécule et invoque un domaine autre que le "premier domaine" .

I.10 - Remarques critiques concernant les résultats précédents

L'examen de ces travaux nous amène à constater que seul un petit nombre aborde directement l'étude du domaine moléculaire des alcools primaires.

Généralement, les mesures sont effectuées à fréquence fixe ou à des fréquences insuffisamment élevées pour que le résultat rende compte du domaine complet.

Les études menées en variant la température d'une solution fournissent des résultats peu exploitables du fait de la modification avec la température des types d'association des molécules d'alcool. (en particulier lorsque la concentration dépasse quelques pour cent) .

Dans certains cas il est supposé à priori que le domaine est du type Debye à un seul temps de relaxation : nous montrons, dans la seconde partie, que cette hypothèse est inexacte .

Le solvant n'est pas toujours judicieusement choisi : dans le cas du benzène le troisième domaine n'est pas celui de la molécule "monomère" mais d'un "complexe" .

Lorsque les solutions sont insuffisamment diluées le spectre comporte une contribution importante dont l'origine est étrangère aux monomères .

Enfin, l'étude proprement dite du mécanisme de relaxation est rarement abordée . D'une part, les travaux systématiques pouvant permettre de conclure dans ce sens sont en petit nombre ; d'autre part les informations sur le spectre sont généralement insuffisantes.

Il apparaît que, pour accroître les connaissances relatives à la relaxation des molécules "monomères" d'alcool, il faut :

- Tracer le spectre complet du domaine en étendant le plus possible la gamme des fréquences vers les ondes millimétriques.
- Opérer à température fixe et fréquence variable .
- Utiliser un solvant non "complexant "
- Travailler sur des solutions diluées comportant peu de multimères polaires : la R.M.N. , la spectroscopie infra-rouge et la polarisation statique permettent de déterminer les concentrations à utiliser pour que cette conditions soit satisfaite .
- Cela nécessite l'emploi d'un appareillage ^{sensible} puisque la proportion des dipôles en solution est réduite.

Nous avons orienté votre recherche pour satisfaire aux conditions précédentes . C'est pourquoi après avoir décidé d'utiliser un solvant "inerte " le tétrachlorure de carbone , nous avons déterminé la concentration molaire la plus favorable à 25°C (f = 0,008) . Cela nous a permis d'obtenir des spectres couvrant la gamme de fréquences 1 MHz 70 GHz constitués en grande partie ou en totalité par le 3ème domaine. L'étude systématique présentant comme seul paramètre la longueur de la chaîne carbonée nous a permis de proposer une interprétation du 3ème domaine de relaxation des alcools aliphatiques primaires.

SECONDE PARTIE

RESULTATS DES MESURES EFFECTUEES SUR LES SOLUTIONS D'ALCOOLS ET D'HALOGENURES ALIPHATIQUES PRIMAIRES.

II.1 - APPAREILS UTILISES §

Ils permettent la détermination de la permittivité complexe des solutions dans la bande de fréquence 1 MHz - 70 GHz. Les quantités maximales à mesurer sont 0,040 en $\Delta \epsilon'$ (écart de la permittivité réelle lorsqu'on passe de la solution au solvant) et 0,017 en ϵ'' .

II .1.1 - Fréquence 1 MHz [26]

On utilise un capacimètre permettant la mesure de variations de capacité de 10^{-15} Farad.

Il comporte un oscillateur à self et capacité du type Fromy, comprenant un condensateur linéaire étalon en parallèle avec la "cellule coaxiale" destinée à recevoir solvants et solutions. On opère à fréquence fixe (1 MHz) en compensant la variation de capacité de la cellule par une variation mesurable de celle du condensateur étalon. La fréquence de référence est celle de l'onde porteuse de D्रोितwich (200 kHz) stable à mieux que 10^{-7} . La comparaison des fréquences s'effectue visuellement sur l'écran d'un oscilloscope cathodique à commutateur électronique. On peut mesurer la partie réelle de la permittivité du liquide avec une précision absolue de $2 \cdot 10^{-4}$ (fig.1).

§ - L'appareillage a été développé depuis plusieurs années par l'équipe diélectrique du Laboratoire ; pour une étude détaillée se reporter aux Thèses de Doctorat de R.LIEBAERT [26] et E.CONSTANT [10.]

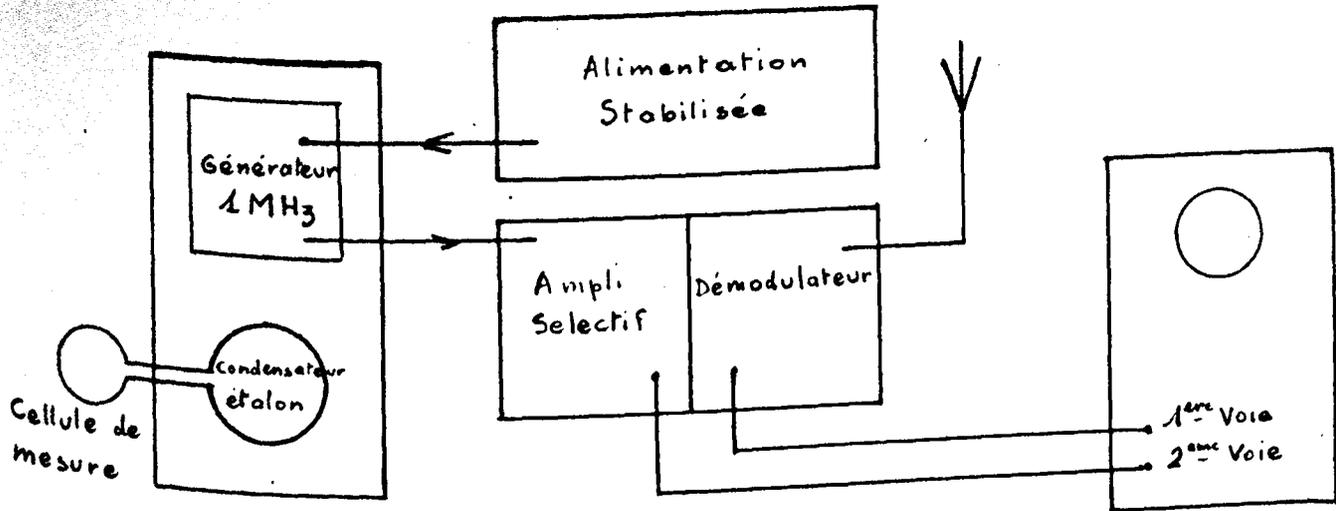


Fig. 1

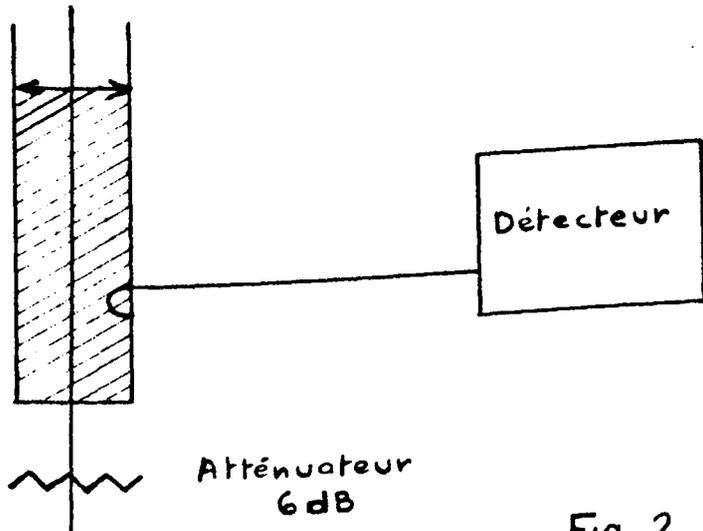


Fig. 2

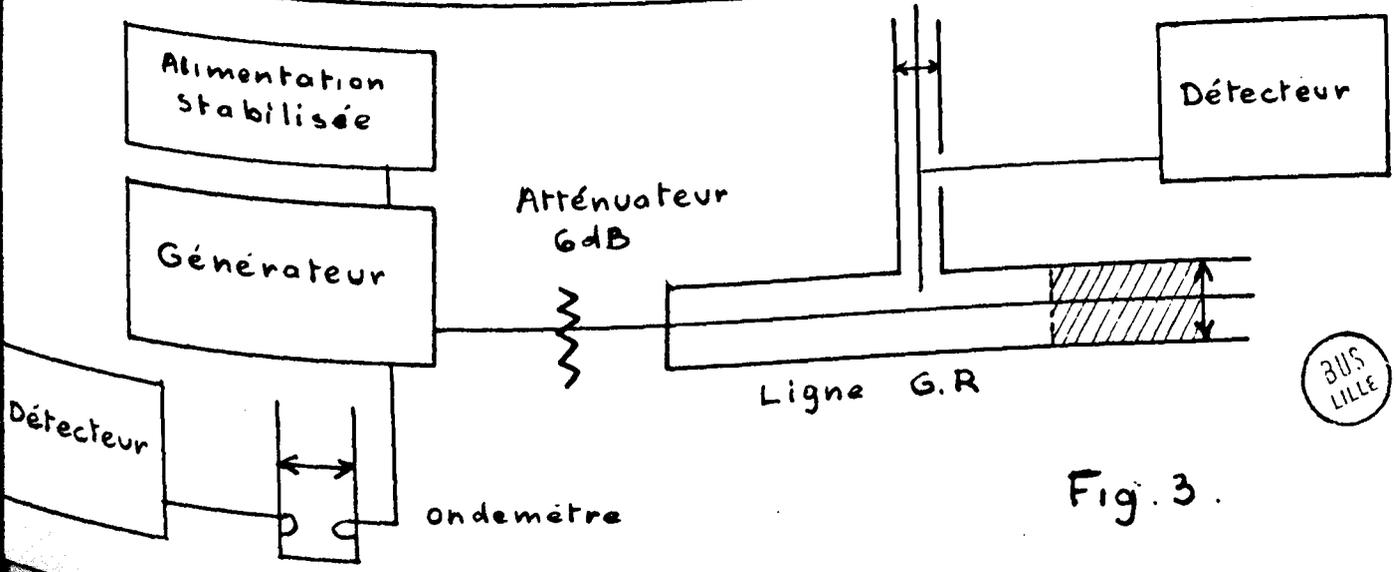
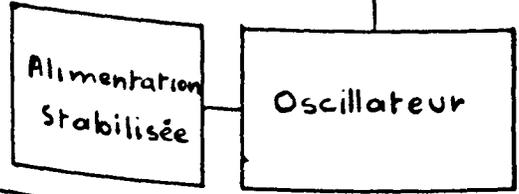


Fig. 3.

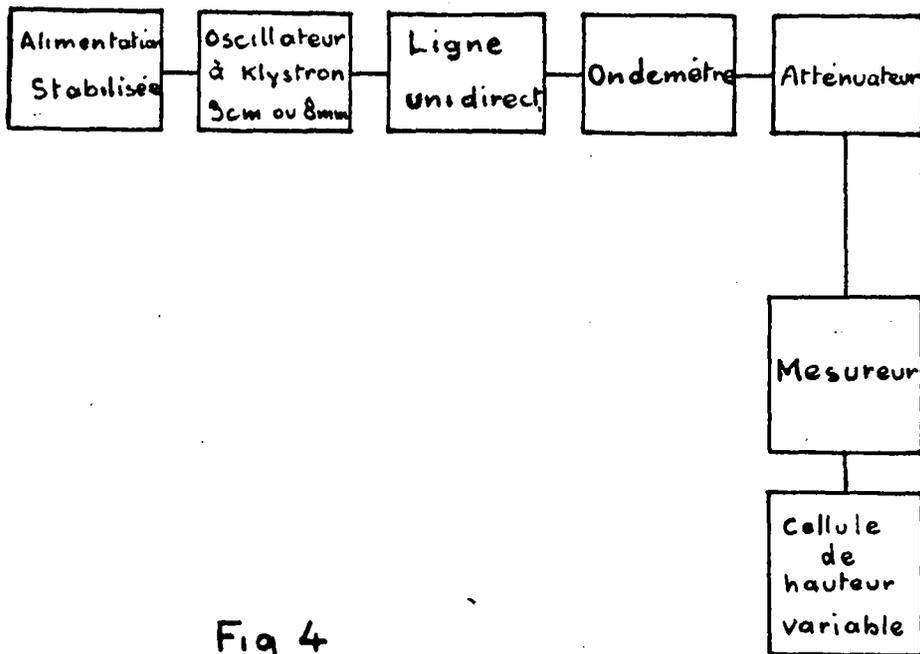


Fig 4

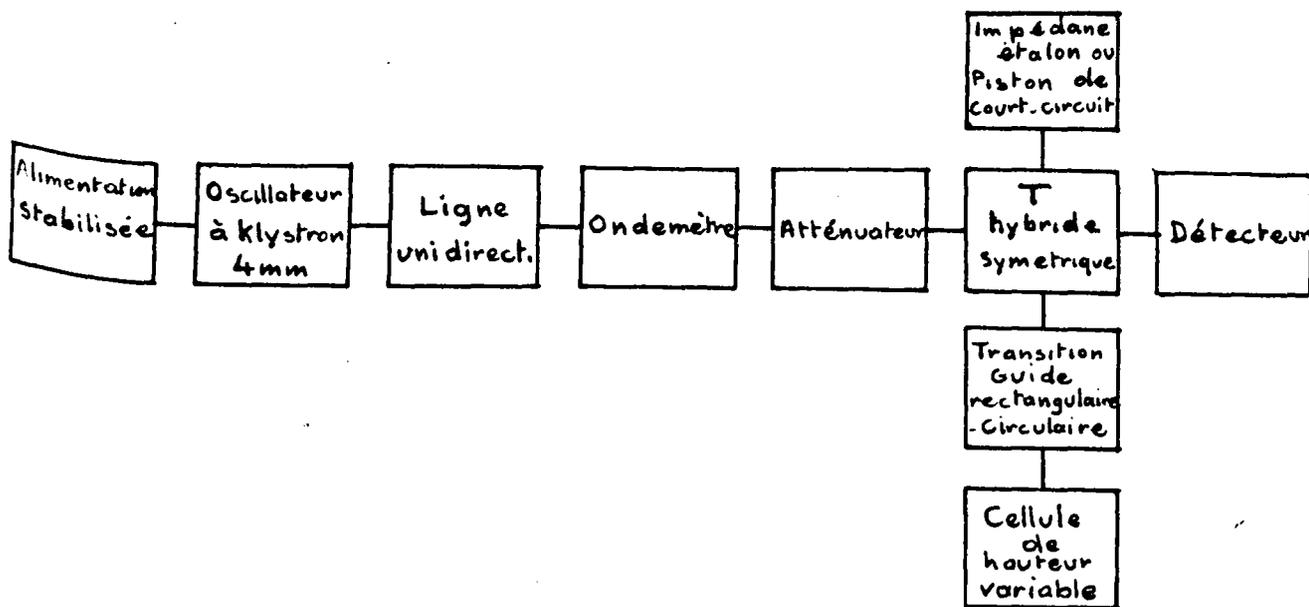


Fig 5

II . 1.2 - Gamme de fréquence 0,5 à 3 GHz (Bande S) [33]

Un résonateur coaxial (excitation par iris, détection par boucle) est rempli avec le liquide à étudier. Le paramètre de variation est la hauteur de cellule. Les deux termes $\Delta \epsilon'$ et ϵ'' de la permittivité complexe se déduisent du tracé de la courbe de résonance. Les erreurs absolues sont 3.10^{-4} en $\Delta \epsilon'$ et 4.10^{-4} en ϵ'' (fig.2)

II.1.3 - Gamme de fréquence 0,5 à 4 GHz (Bande S) [10]

L'impédance mesurée par une ligne fendue coaxiale Général Radio est un tronçon de ligne de longueur variable, contenant la solution. On fait en sorte que la susceptance d'entrée de la cellule soit nulle. De cette façon la fenêtre de mica, qui sépare l'air du liquide, n'introduit pas de réflexion parasite. De plus il est commode de passer des termes de l'impédance vue à l'entrée de la cellule à ceux de la permittivité du liquide. L'appareil peut fonctionner à cinq fréquences harmoniques, ainsi la sonde détectrice est accordée une fois pour toutes. Les précisions absolues en $\Delta \epsilon'$ et ϵ'' sont respectivement de 5.10^{-4} et 2.10^{-4} (fig.3)

II . 1.4 - Fréquences discrètes 9,5 GHz et 35 GHz (Bandes X et Q) [10]

Le principe de mesure est le même que dans le cas de la ligne coaxiale mais on opère en guide d'onde. Les précisions absolues sont 3.10^{-4} en $\Delta \epsilon'$ et ϵ'' (fig.4)

II - 1.5. Fréquence 70 GHz (Bande E) [31]

L'appareil est un comparateur d'impédance constitué par un T hybride symétrique (Philips) A. L'un des bras E du T est fixé une impédance étalon (Philips). Lorsque ce "pont" est équilibré l'énergie recueillie dans la branche H détectrice est minimale; pour cela on ajuste les paramètres module et phase de l'impédance étalon. La précision absolue est voisine de 6.10^{-4} en $\Delta \epsilon'$, et 5.10^{-4} en ϵ'' (fig.5)

Des solutions de chlorobenzène dans le tétrachlorure de carbone sont utilisées comme étalon secondaire et permettent de s'assurer fréquemment du fonctionnement correct de l'appareillage.

II.2. Produits utilisés

Le tétrachlorure de carbone (RP pour analyse) provient des Ets. Prolabo. Les alcools et halogénures sont d'origines diverses : Prolabo (RP pour analyse ou Pur) ou Eastmann-Kodak (Practical grade ou Eastmann Grade)

La teneur en eau de ces produits a été dosée par le procédé Karl Fisher. Dans le tétrachlorure de carbone, elle est inférieure à 100 ppm.

Dans les alcools, elle n'excède pas 0,006 en fraction molaire.

Cette humidité résiduelle ne risque donc pas de perturber les résultats des mesures.

II.3. PRESENTATION DES RESULTATS

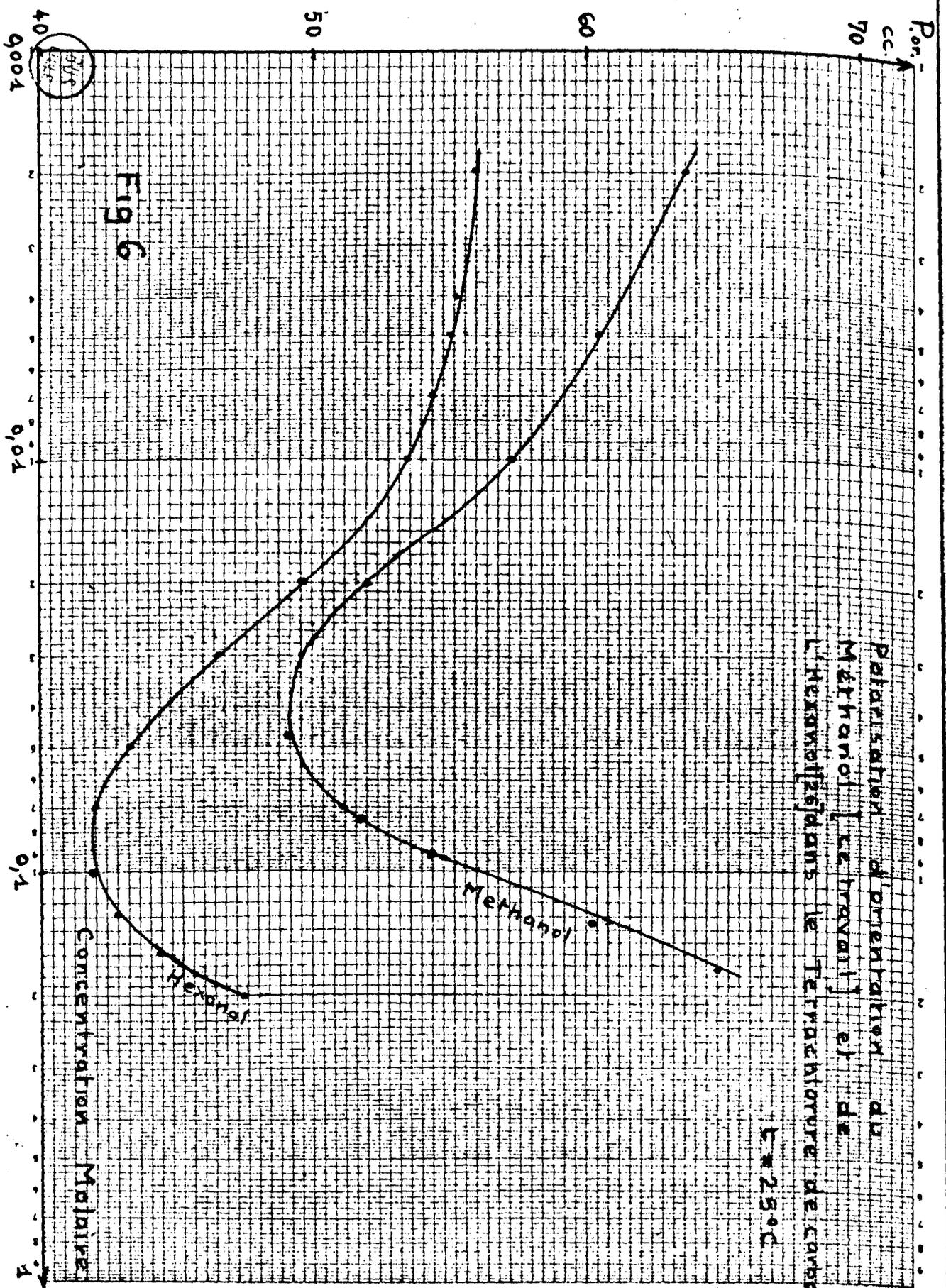
II.3.1 Polarisation statique molaire d'orientation de solutions de méthanol dans le tétrachlorure de Carbone (t = 25°C). Comparaisons aux résultats d'autres auteurs.

Divers travaux sont consacrés à la détermination de la polarisation molaire d'orientation de la série des alcools aliphatiques primaires dans le tétrachlorure de carbone à 25° [26] [20]. Ces résultats montrent l'existence de divers types d'associations intermoléculaires.

Nous avons, pour notre part, mesuré la permittivité, à 1 MHz, de solutions de méthanol dans le tétrachlorure de carbone (t = 25°C) et calculé la polarisation molaire d'orientation (P_{or}) d'après la relation de Debye -

$$P_{or} = \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \cdot \frac{M}{d} = P_{électronique} - P_{atomique} \quad (3)$$

Aux concentrations inférieures à 0,10 elle donne des résultats voisins de ceux provenant de l'application de la relation de Fröhlich qui tient compte des forces intermoléculaires.



Préparation d'orientation du
Méthanol [ce travail] et de
L'Hexanol dans le Tétrachlorure de carbone

T = 25°C

Fig 6

Concentration Molaire

50

$$P_{or} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)}{\epsilon_0(\epsilon_\infty + 2)^2} \cdot \frac{M}{d} \quad (9)$$

Ces résultats sont portés tableau X

TABLEAU X

Concentration molaire %	$\Delta \epsilon'$	Por _{cm³}
0,1997	0,00765	63,7
0,498	0,0181	60,4
0,993	0,0345	57,5
1,972	0,0626	52,1
2,937	0,0900	49,7
4,828	0,1500	49,1
7,568	0,2576	51,7
9,334	0,3436	54,2
13,551	0,6031	60,2
17,504	0,9186	64,8
24,715	1,7449	71,4

Les courbes exprimant la variation de P_{or} de solutions de méthanol (ce travail) et d'hexanol [26] dans le tétrachlorure de carbone (température 25°) sont représentées figure 6.

A dilution infinie, la polarisation est celle de la molécule libre à l'état de monomère. Lorsqu'on augmente la concentration (jusque quelques pour cent) la polarisation décroît. Cette décroissance s'explique par l'existence de multimères fermés d'ordre peu élevé dont le moment est, ou nul, ou inférieur au moment qu'aurait la chaîne ouverte constituée par le même nombre de molécules. Les multimères ouverts qui peuvent exister à ces concentrations sont, nous le pensons, en faible proportion [26]. Enfin, pour des concentrations supérieures, la polarisation croît; il y a de plus en plus de multimères ouverts fortement polaires.

L'examen de la courbe (fig.6) permet d'admettre que - l'hexanol dilué à quelques millièmes est presque entièrement dissocié, alors que pour le méthanol le nombre de multimères est déjà notable.

- C'est aussi dans le méthanol que pour des concentrations plus fortes, la statistique des associations évolue le plus vite.

On sait en effet que les chaînes carbonées courtes favorisent les associations, en particulier dans le cas des alcools et des acides carboxyliques.

II - 3 .2 Détermination du spectre hertzien de solutions très diluées d'alcools.

Nous avons étudié les modifications des caractéristiques du spectre hertzien des solutions d'alcools aliphatiques primaires avec l'allongement de la chaîne carbonée. Nous fixons tous les autres paramètres : le solvant (tétrachlorure de carbone) , la température (25°C) et la concentration molaire.

Cette dernière est déterminée en tenant compte de deux conditions contradictoires :

- éliminer de la solution le plus grand nombre de "multimères ouverts" c'est à dire opérer à une concentration molaire la plus faible possible.
- garder un nombre suffisant de dipôles pour que les valeurs correspondantes de $\Delta \epsilon'$ et ϵ'' soient mesurables.

L'analyse de la courbe (fig.6) montre que pour la solution d'hexanol (concentration molaire 0,01), la proportion en molécules monomères est importante. Dans le cas du méthanol, à cette concentration, la statistique est déjà compliquée.

D'autres techniques permettent d'évaluer le nombre de monomères en solution. Nous ne citons que quelques uns des travaux relatifs aux alcools qui nous intéressent.

L'analyse du spectre infra-rouge [8] montre que dans une solution éthanol - CCl_4 (concentration 0,01) le pourcentage possible des monomères est de 0,85.

Pour le même mélange, la R.M.N. [28] permet d'avancer un nombre supérieur à 0,60.

Ces indications nous ont conduit à choisir pour concentration molaire la valeur de 0,008 . Le spectre relevé traduit alors la somme des effets des "monomères " et des autres associations polaires présentés en faible quantité au sein de la solution.

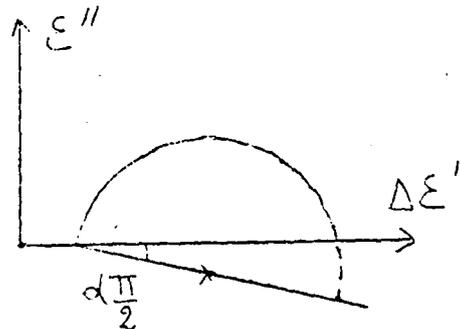
Les résultats expérimentaux sont rassemblés tableau XI.

TABLEAU XI

f		1 MHz	1,63 GHz	9,5GHz	35GHz	70 GHz
Méthanol	$\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon''}$	0,0284		0,0271 0,0019	0,0244 0,0056	0,0190 0,0072
Propanol	$\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon''}$	0,0274		0,0265 0,0033	0,0222 0,0076	0,0168 0,0082
Hexanol	$\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon''}$	0,0273	0,0267 0,0013	0,0240 0,0049	0,0180 0,0070	0,0146 0,0065
Tétradécanol	$\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon''}$	0,0256		0,0207 0,0052	0,0157 0,0065	0,0126 0,0061

Les résultats sont présentés sous la forme du diagramme de Cole et Cole (fig.7) . Dans la plupart des cas celui-ci a la forme d'un arc de cercle dont le centre est situé sous l'axe des abscisses. Il existe donc une distribution des temps de relaxation. Si l'on appelle f_c la fréquence pour laquelle ϵ'' est maximum et α le paramètre de distribution (voir la figure), la relation

$$(10) \quad \epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + j (f/f_c)^{1-\alpha}}$$



rend compte de l'arc observé [9]

Pour le méthanol , nous avons été amenés à admettre aux basses fréquences un petit domaine d'absorption dont il est difficile d'évaluer l'amplitude. Cette contribution à l'absorption située aux fréquences basses et les valeurs très faibles de $\Delta \epsilon'$ et ϵ'' mesurés conduisent à des quantités f_c et α présentant des marges d'erreur importantes (tableau XII)

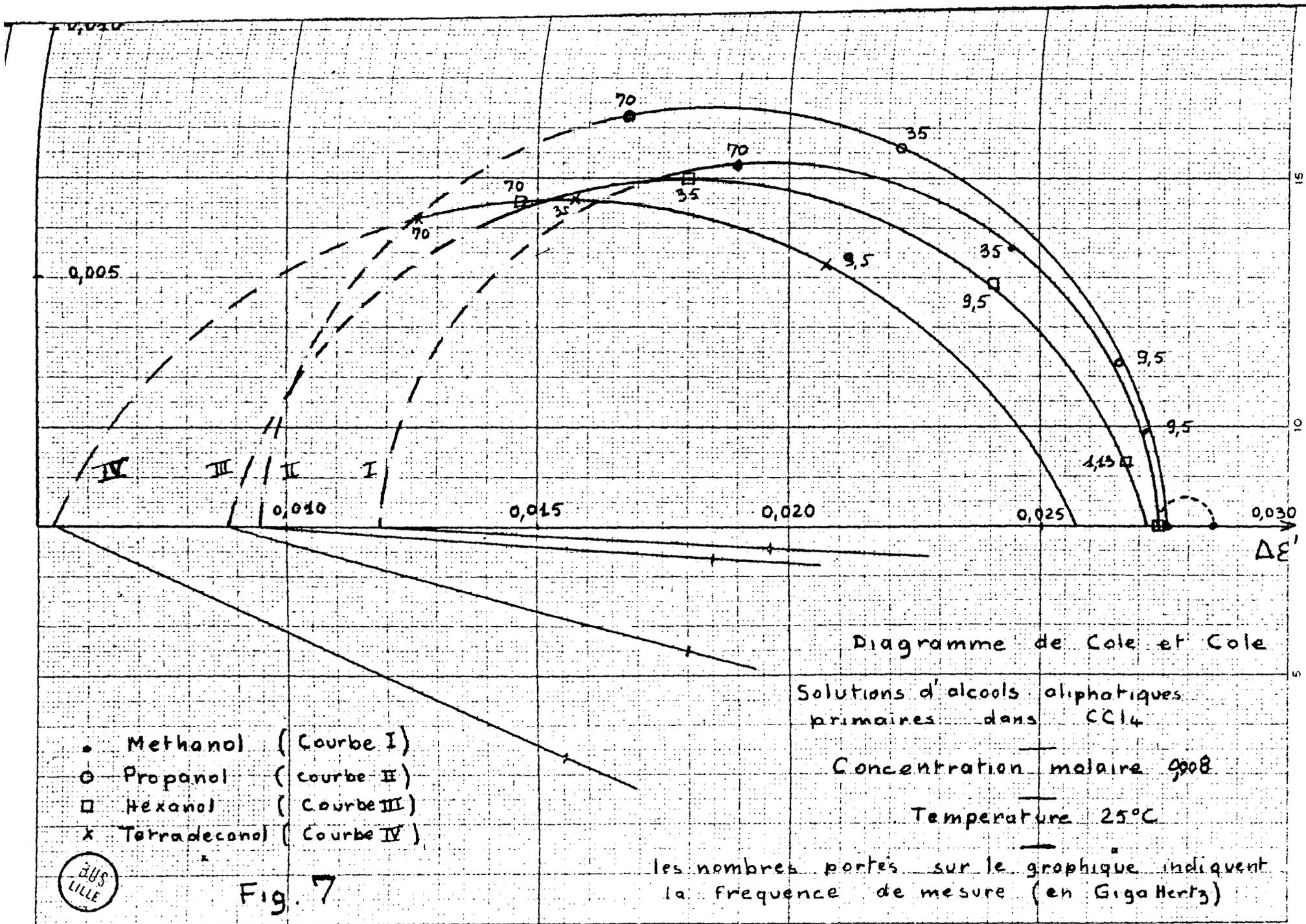


Tableau XII

Nombre de Carbones	1	3	6	14
f_c GHz	76 ± 6	55 ± 3	35 ± 3	34 ± 4
α	$0,035$ $\pm 0,01$	$0,050$ $\pm 0,01$	$0,167$ $\pm 0,01$	$0,267$ $\pm 0,02$

Les spectres représentés figure 7 montrent la nécessité d'étendre la gamme des fréquences de mesure au dessus de 70 GHz (§).

II.3.3 - Comparaison avec des résultats d'autres auteurs

Comme le solvant et la température jouent un rôle important dans les caractéristiques du troisième domaine, la comparaison ne peut avoir lieu qu'avec les travaux de Le Fèvre et coll. (I.4) [7] [24], qui ont opéré sur des solutions diluées d'alcool : dans CCl_4 .

Les valeurs des fréquences critiques obtenues par la méthode dite "à dilution infinie" imaginée par cet auteur sont en assez bon accord avec nos résultats. La dispersion apparente des résultats de Le Fèvre (Fig.8) provient surtout du fait que celui-ci opère à des températures comprises entre 15° et $30^\circ C$.

Par contre, nous montrons l'existence d'une distribution des temps de relaxation, nos résultats infirment ^{donc} l'hypothèse admise par cet auteur selon laquelle le domaine "moléculaire" des alcools aliphatiques primaires seraient du type Debye à un seul temps de relaxation.

II.3.4 - Détermination du spectre de solutions très diluées d'alcools à $t = 10^\circ C$.

§ - A partir des résultats du tableau XII, nous avons extrapolé les valeurs des permittivités complexes des solutions à 140 GHz et nous les avons comparées à celles que nous donne la mesure effectuée à cette fréquence à l'aide d'une méthode interférométrique [40]. Les résultats se recoupeht mais avec des marges d'erreur importantes.

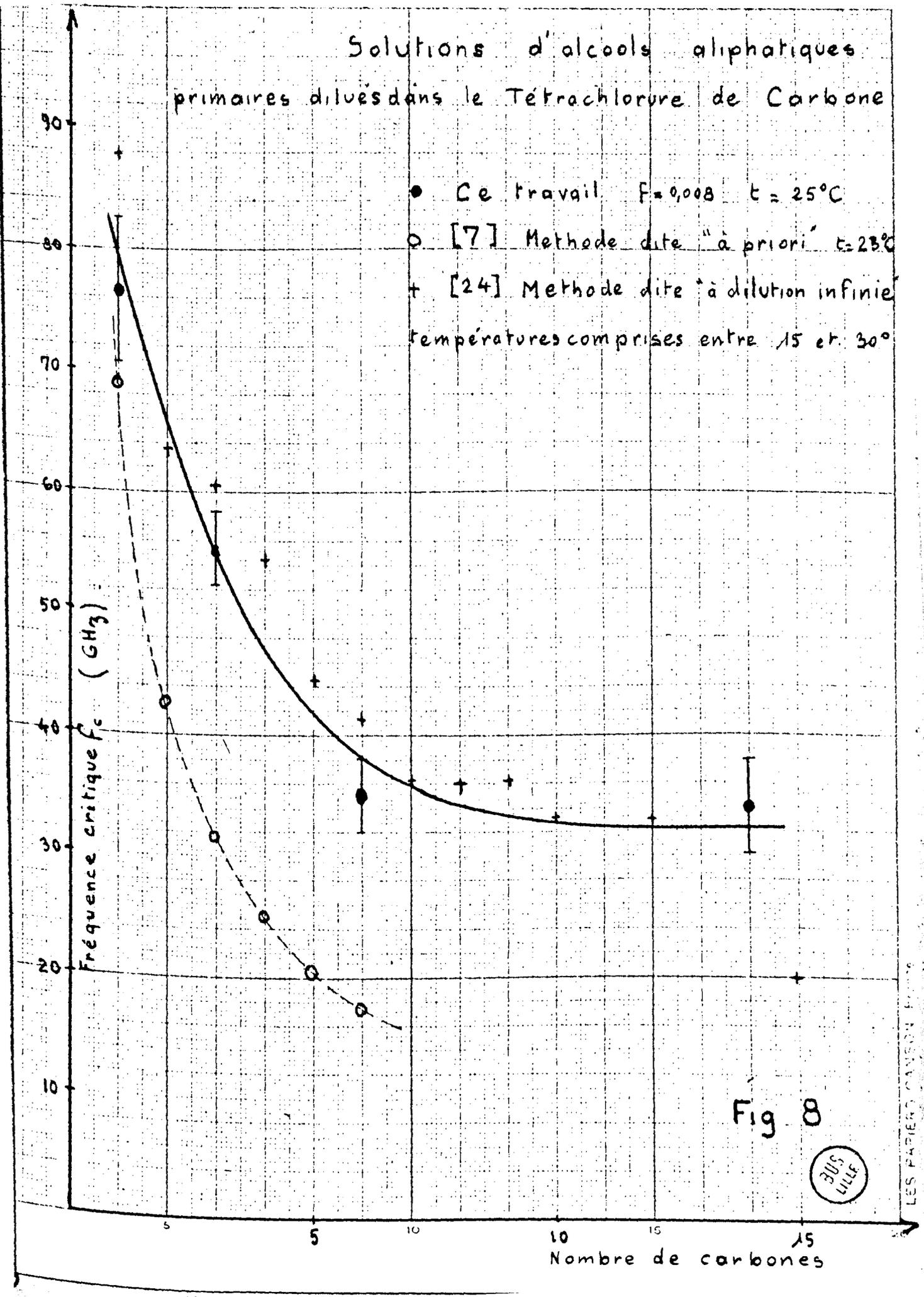
Solutions d'alcools aliphatiques
primaires dilués dans le Tétrachlorure de Carbone

- Ce travail $F = 0,008$ $t = 25^\circ\text{C}$
- [7] Methode dite "à priori" $t = 23^\circ\text{C}$
- + [24] Methode dite "à dilution infinie"
températures comprises entre 15 et 30°

Fréquence critique f_c (GHz)

Nombre de carbonnes

Fig 8



Nous avons, à cette température, limité notre étude à deux alcools; la concentration et le solvant sont les mêmes que précédemment. Les informations obtenues aux deux températures 25° et 10° vont permettre de calculer l'énergie d'activation du mécanisme.

Les résultats sont portés tableau XVI

TABLEAU XVI

Fréquence		1MHz	9,5 GHz	35GHz	70GHz
Méthanol	$\Delta \epsilon'$	0,0283	0,0266	0,0235	0,0183
	ϵ''		0,0029	0,00545	0,0062
Propanol	$\Delta \epsilon'$	0,0285	0,0257	0,0208	0,0160
	ϵ''		0,0044	0,0074	0,0068

Ces résultats sont portés figures 9 et 10

Les fréquences critiques sont pour le méthanol 58 ± 5 GHz ; pour le propanol 45 ± 4 GHz

II 3.4 Détermination du spectre hertzien d'halogénures .
Seul paramètre : la longueur de la chaîne carbonée .

Nous avons ensuite opéré sur des molécules polaires non associées (halogénures) prises dans les mêmes conditions:

Solvant : Tétrachlorure de Carbone

Concentration molaire : 0,008

Température : 25 ° C

Le but de cette étude est le suivant :

- Vérifier que le sens d'évolution du phénomène est le même que pour les alcools.
- Observer l'effet dû à la modification du radical polaire.

Les résultats de ces mesures sont portés tableaux XIII et XIV

Solution de methanol dans CCl₄

Concentration molaire 0,008

Températures 10°C et 25°C

$t = 10^{\circ}\text{C}$

$t = 25^{\circ}\text{C}$

0,010

0,005

0,010

0,020

ΔE

70

$t = 25^{\circ}$

$t = 10^{\circ}$

35

9,5

FIG 9



Solution de n-Propanol A dans CCl_4
 Concentration molaire 0,008
 Températures $-10^{\circ}C$ et $25^{\circ}C$

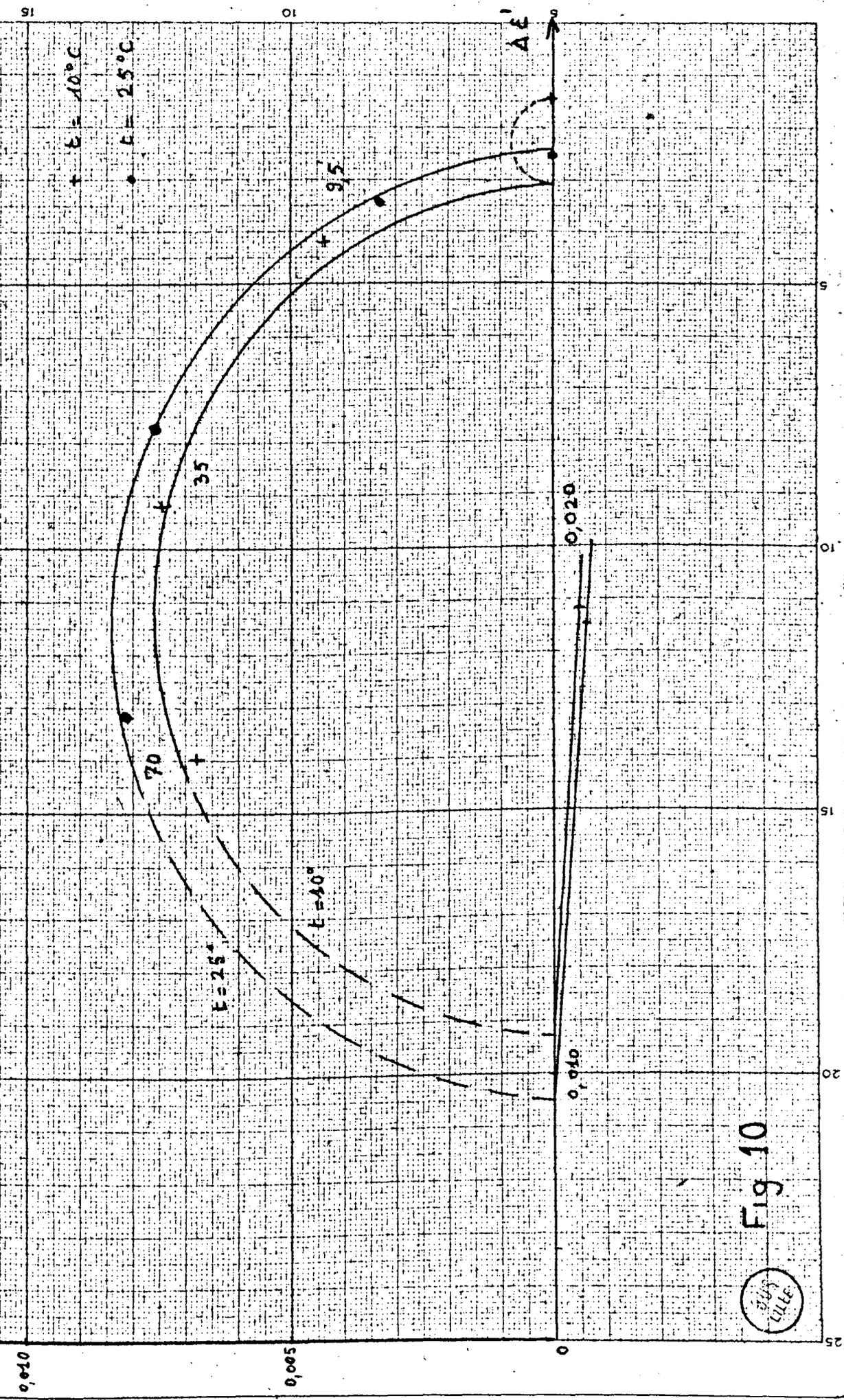


Fig 10



f		1 MHz	0,544 GHz	2,86 GHz	3,9 GHz	9,5 GHz	35 GHz	70 GHz
Bromo éthane	$\Delta \epsilon'$	0,0378				0,0352	0,0210	0,0102
	ϵ''					0,0082	0,0164	0,0133
Bromo propane	$\Delta \epsilon'$	0,0371				0,0308	0,0146	0,0042
	ϵ''					0,0122	0,0158	0,0100
Bromo hexane	$\Delta \epsilon'$	0,0376			0,0280	0,0192	0,0071	
	ϵ''				0,0110	0,0130	0,0094	
Bromo- tétradécane	$\Delta \epsilon'$	0,0364	0,0318	0,0220		0,0103	0,0028	0,000
	ϵ''		0,0062	0,0116		0,0120	0,0070	0,0035

TABLEAU XIV

Solutions d'iodures aliphatiques primaires dans le tétrachlorure de carbone. Température 25° - Concentration molaire 0,008

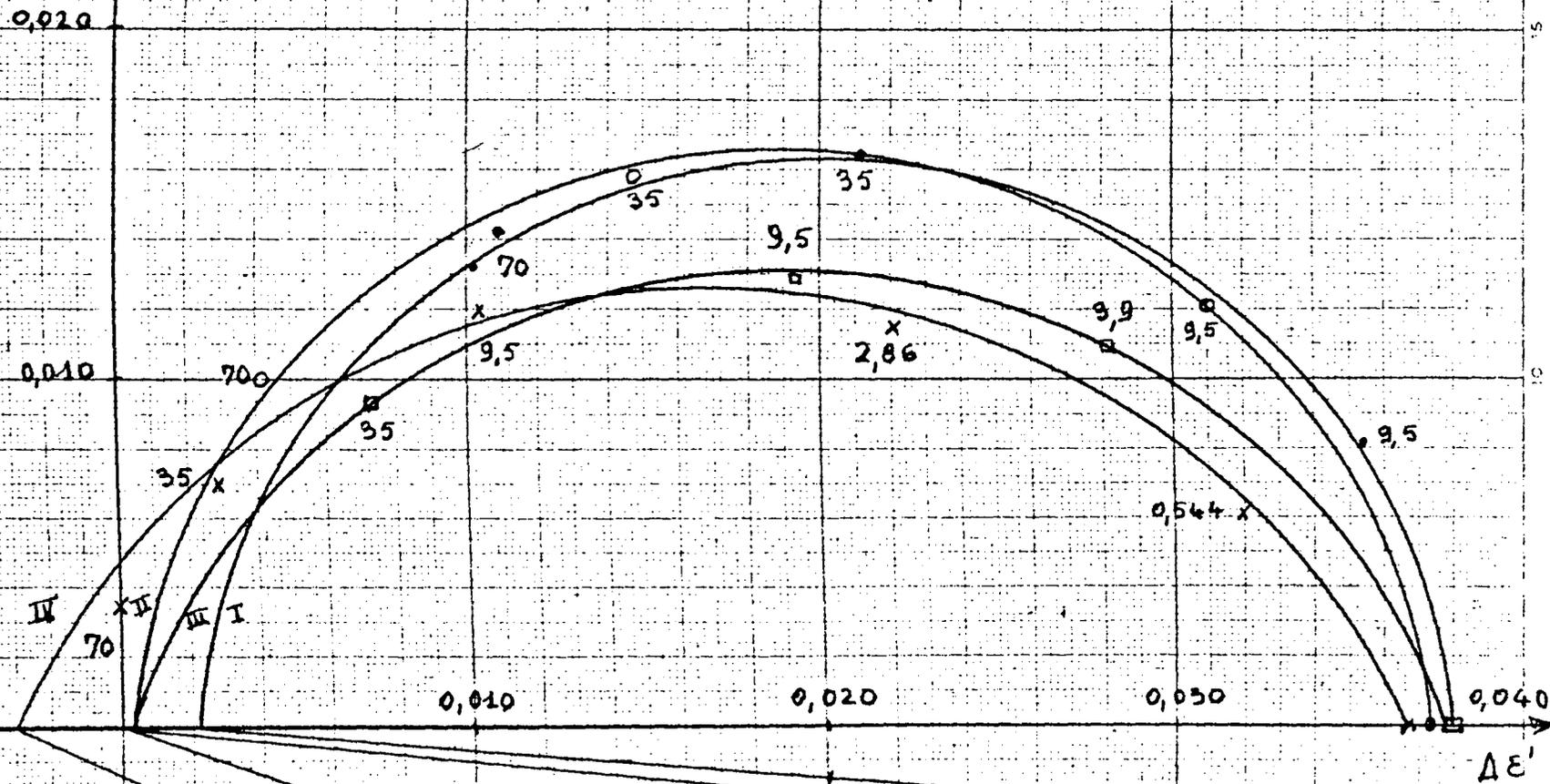
f		1 MHz	0,544 GHz	1,74 GHz	3,9 GHz	9,5 GHz	35 GHz	70 GHz
Iodo- méthane	$\Delta \epsilon'$	0,0233				0,0227	0,0165	0,0096
	ϵ''					0,0037	0,0093	0,0085
Iodo éthane	$\Delta \epsilon'$	0,0324				0,0280	0,0152	0,0070
	ϵ''					0,0090	0,0140	0,0099
Iodo hexane	$\Delta \epsilon'$	0,0358		0,0300	0,0232	0,0140	0,0063	
	ϵ''			0,0090	0,0118	0,0116	0,0075	
Iodo dodécane	$\Delta \epsilon'$	0,0346	0,0304	0,0257		0,0082	0,0027	0,0009
	ϵ''		0,0063	0,0100		0,0105	0,0056	0,0028

Les spectres correspondants sont donnés figures 11 et 12 . Leur analyse permet de déduire les paramètres f_c et α (tableau XV)

Solutions de Bromures aliphatiques primaires dans CCl_4

Concentration Molaire 0,008

Temperature 25°C



- Bromoethane (I)
- Bromopropane (II)
- Bromohexane (III)
- x Bromotetradecane (IV)

Les nombres portés sur le graphique indiquent la fréquence de mesure (en GHz).

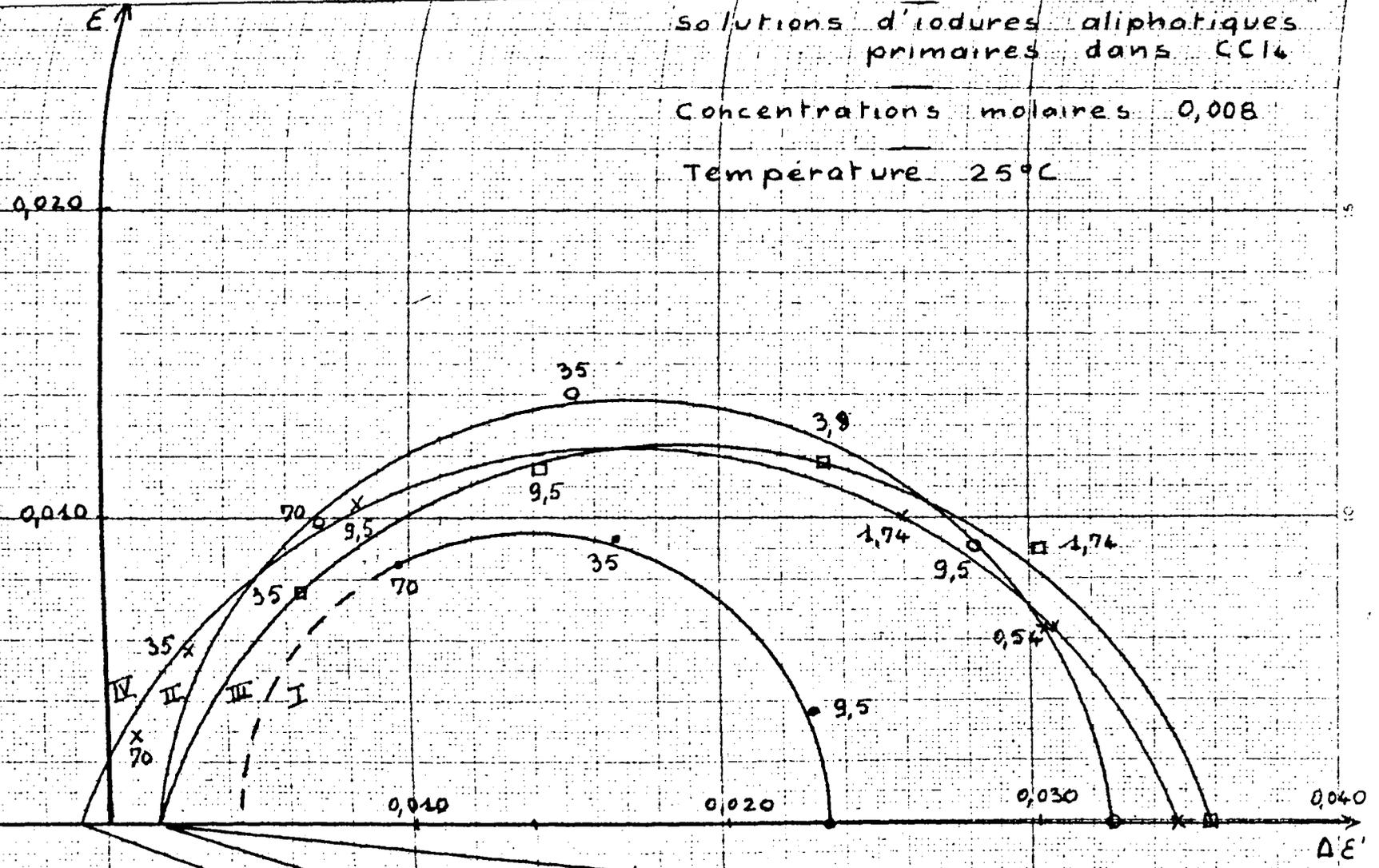


Fig 11

Solutions d'iodures aliphatiques primaires dans CCl_4

Concentrations molaires 0,008

Température 25°C



- Iodomethane (I)
- Iodoethane (II)
- Iodohexane (III)
- × Iodododecane (IV)

Les nombres portés sur le graphique indiquent la fréquence de mesure (en GHz)



Fig 12

Solution de n-Propanal dans CCl_4
 Concentration molaire 0,008
 Températures $10^{\circ}C$ et $25^{\circ}C$

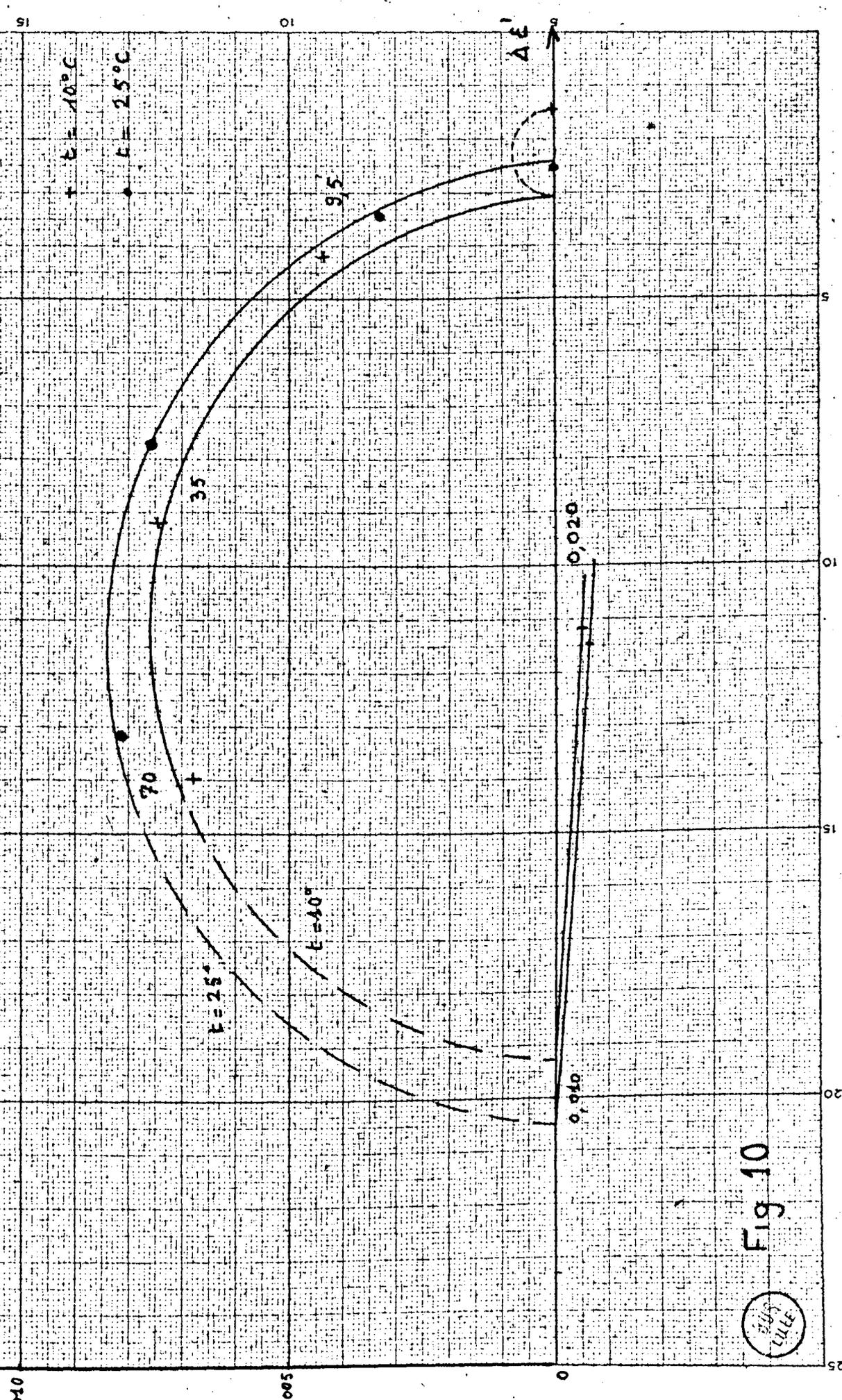


Fig 10



f		1 MHz	0,544 GHz	2,86 GHz	3,9 GHz	9,5 GHz	35 GHz	70 GHz
Bromo éthane	$\Delta \epsilon'$	0,0378				0,0352	0,0210	0,0102
	ϵ''					0,0082	0,0164	0,0133
Bromo propane	$\Delta \epsilon'$	0,0371				0,0308	0,0146	0,0042
	ϵ''					0,0122	0,0158	0,0100
Bromo hexane	$\Delta \epsilon'$	0,0376			0,0280	0,0192	0,0071	
	ϵ''				0,0110	0,0130	0,0094	
Bromo- tétradécane	$\Delta \epsilon'$	0,0364	0,0318	0,0220		0,0103	0,0028	0,000
	ϵ''		0,0062	0,0116		0,0120	0,0070	0,0035

TABLEAU XIV

Solutions d'iodures aliphatiques primaires dans le tétrachlorure de carbone. Température 25° - Concentration molaire 0,008

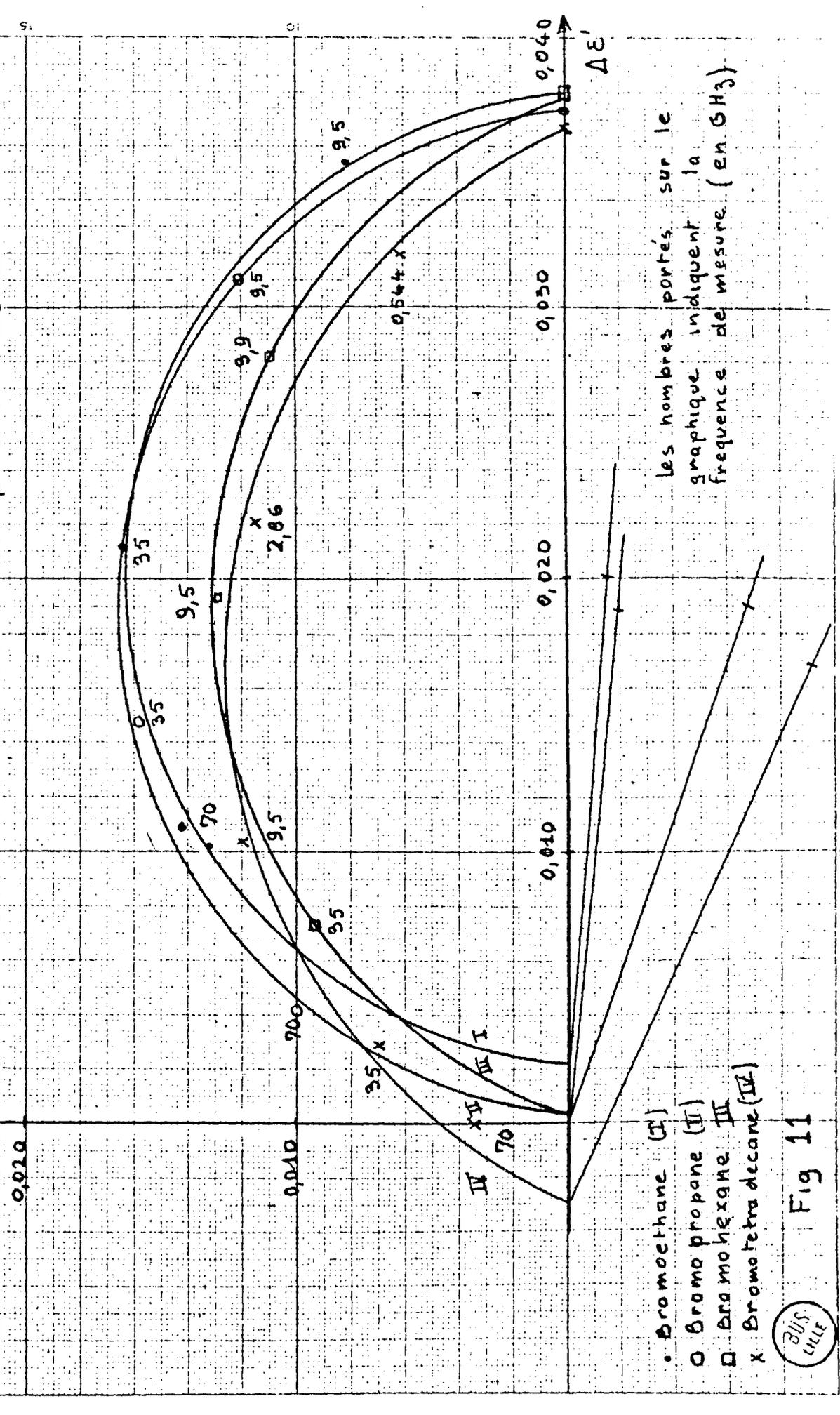
f		1 MHz	0,544 GHz	1,74 GHz	3,9 GHz	9,5 GHz	35 GHz	70 GHz
Iodo- méthane	$\Delta \epsilon'$	0,0233				0,0227	0,0165	0,0096
	ϵ''					0,0037	0,0093	0,0085
Iodo éthane	$\Delta \epsilon'$	0,0324				0,0280	0,0152	0,0070
	ϵ''					0,0090	0,0140	0,0099
Iodo hexane	$\Delta \epsilon'$	0,0358		0,0300	0,0232	0,0140	0,0063	
	ϵ''			0,0090	0,0118	0,0116	0,0075	
Iodo dodécane	$\Delta \epsilon'$	0,0346	0,0304	0,0257		0,0082	0,0027	0,0009
	ϵ''		0,0063	0,0100		0,0105	0,0056	0,0028

Les spectres correspondants sont donnés figures 11 et 12 . Leur analyse permet de déduire les paramètres f_c et α (tableau XV)

Solutions de bromures aliphatiques primaires dans CCl_4

Concentration Molaires 0,008

Temperature $25^\circ C$



- Bromoethane (I)
- o Bromo propane (II)
- Bromo hexane (III)
- x Bromo tetra decane (IV)

les nombres portés sur le graphique indiquent la fréquence de mesure (en GHz)

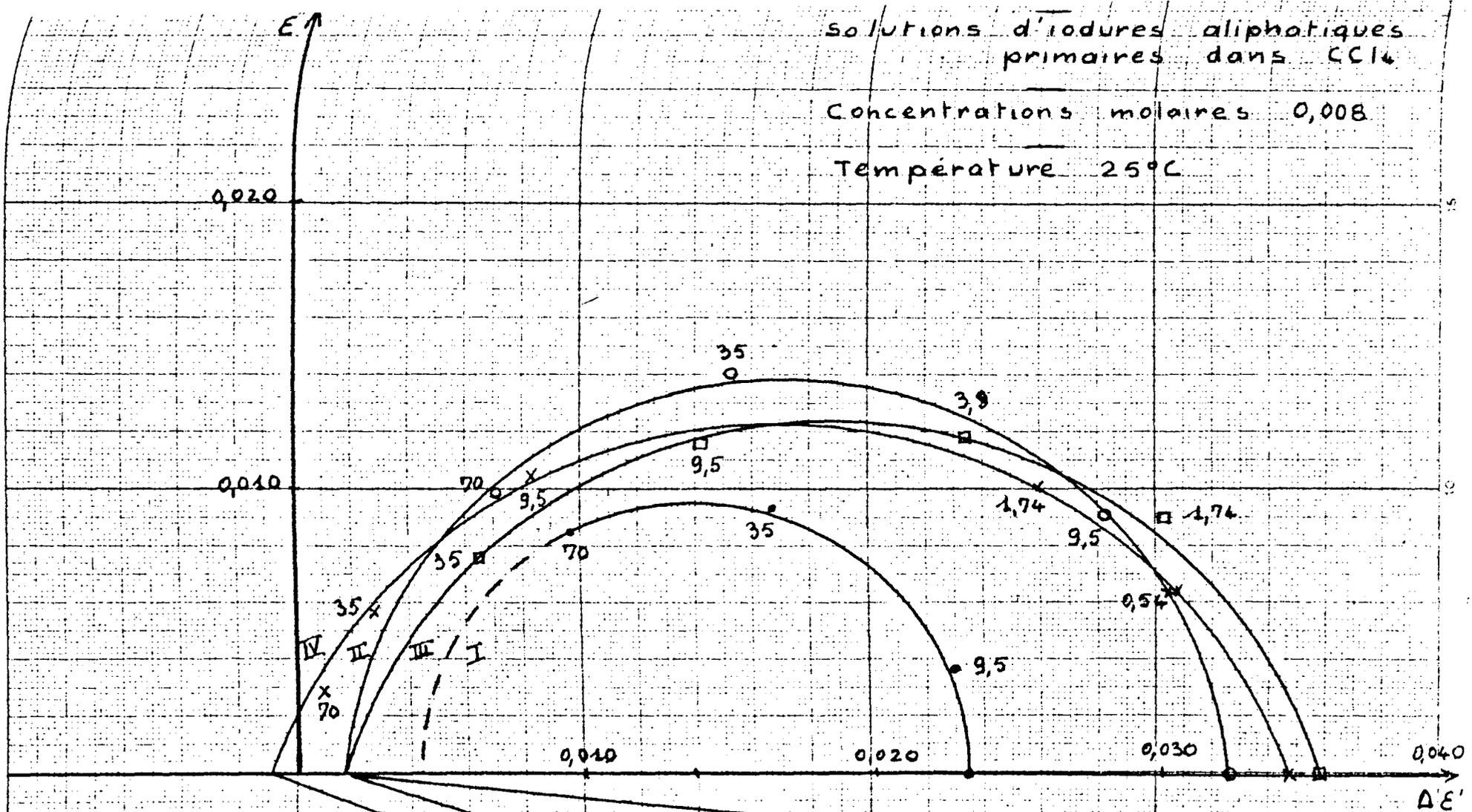
Fig 11



Solutions d'iodures aliphatiques primaires dans CCl_4

Concentrations molaires 0,008

Température 25°C



- Iodomethane (I)
- Iodoethane (II)
- Iodohexane (III)
- × Iodododecane (IV)

Les nombres portés sur le graphique indiquent la fréquence de mesure (en GHz)



Fig 12

Nombre. de Carbones		1	2	3	6	12	14
Bromures	f_c GHz		38 ± 3	$25,5 \pm 1,5$	$9,75 \pm 0,5$		$4,8 \pm 0,6$
			0,05(6)	0,06(7)	0,22		0,26(7)
Iodures	f_c GHz	$45,5 \pm 1$	$29,5 \pm 1$		$6,8 \pm 0,6$	$3,9 \pm 0,5$	
		0,0	0,06(7)		0,19(4)	0,22(2)	

T A B L E A U X V -

TROISIEME PARTIE

INTERPRETATION DES SPECTRES HERTZIENS

III - 1 - Structure des molécules d'alcools et d'halogénures aliphatiques primaires.

Ces molécules comportent essentiellement n atomes de carbone associés en chaîne covalente. Chaque atome de carbone présente quatre directions de valence tétraédriques. Les liaisons monovalentes permettent des rotations gênées autour de chacune d'elle. Dans le cas des corps étudiés, ces rotations ne donnent pas lieu à des isomères de rotation stables car les barrières de potentiel sont de faible amplitude (de l'ordre de la kilo calorie/mole). La molécule peut donc présenter diverses configurations. Celles-ci s'étendent de la molécule étirée au maximum, à la molécule enroulée sur elle-même, tous les cas intermédiaires étant possibles. De par l'agitation thermique, l'aspect d'une chaîne évolue au cours du temps, mais les propriétés macroscopiques du liquide qui reflètent la moyenne statistique des configurations demeurent constantes.

La molécule présente à son extrémité un groupement responsable du moment dipolaire. Dans le cas des halogénures, ce groupement est rigide ; le moment est porté par la direction $C - X$ (X représente l'atome d'halogène). Dans le cas des alcools, les directions CO et OH portent chacune un moment élémentaire dont la somme géométrique constitue le moment total de la molécule. Les axes CO et OH font entre eux un angle de 110° et l'hydrogène alcoolique peut tourner autour de l'axe $C - O$.

III - 2 - Remarques et interprétation qualitative concernant les résultats obtenus sur les alcools.

L'examen des domaines de relaxation relevés expérimentalement sur des solutions diluées contenant essentiellement des molécules monomères (fig. 7, 13, 14) amènent les remarques suivantes :
Tous les spectres présentent une distribution des temps de relaxation qui est faible pour le méthanol et croit avec la longueur de la chaîne carbonée.

Corrélativement, la fréquence critique apparente diminue quand la longueur de chaîne augmente ; elle passe de 76 ± 6 GHz pour le méthanol à 34 ± 4 GHz pour le tétradécaneol .

On peut essayer d'expliquer ces résultats par les considérations suivantes : les moments portés par l'extrémité polaire d'une molécule d'alcool tendent à s'orienter dans le champ électrique . Si la molécule comporte plusieurs atomes de carbone, le radical $-CH_2OH$ entraîne les groupements $-CH_2-$ les plus proches. Le nombre de groupements ainsi mis en mouvement dépend de la configuration instantanée de la molécule . Nous appelons relaxateur toute la partie de la molécule ainsi mise en mouvement. Par suite des diverses configurations possibles de la chaîne carbonée (voir paragraphe III 1) , à un instant donné, ^{des} molécules d'un même alcool peuvent présenter des "relaxateurs" différents.

La distribution des domaines peut s'interpréter aussi par la différence des types de "relaxateurs" que peut présenter une même molécule lorsqu'elle se déforme sous l'influence de l'agitation thermique .

Si l'on considère les relaxateurs possibles, pour le même alcool, le plus petit serait le groupement OH, et le plus grand la molécule entière.

Dans le cas du méthanol tous les "relaxateurs" sont de tailles voisines d'où des temps de relaxation peu différents, expliquant la faible distribution du domaine.

Pour les alcools suivants, un nombre plus ou moins important de groupements $-CH_2-$ peuvent être entraînés et tourner autour des liaisons C - C augmentant ainsi la distribution des domaines . La courbe (fig.14) montre que le facteur de distribution croit avec le nombre de carbones mais tend vers une limite lorsque la chaîne carbonée s'allonge. Cette limite s'explique si

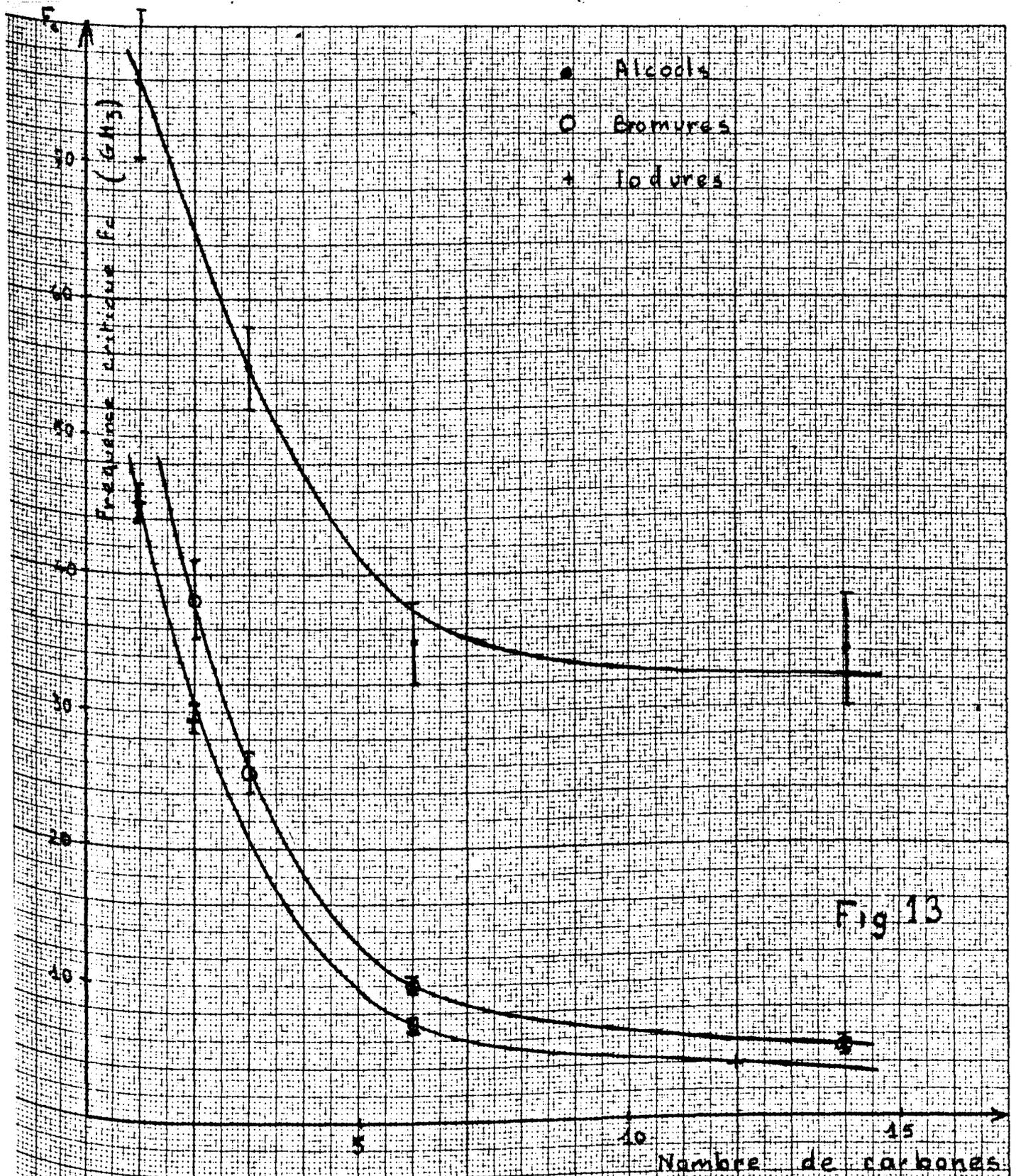


Fig 13

Solution d'alcools, bromures et iodures aliphatiques primaires dans CCl_4
 Concentration molaire 0,008 - Température 25°



Facteur de distribution

- Alcools
- Bromures
- + Iodures

Nombre de carbones

Fig. 14

Solutions d'alcools, bromures et iodures aliphatiques
 primaires lineaires dans CCl₄
 Concentration molaire 0,008. Temperature 25°



l'on considère que les mouvements du groupement polaire sous l'action du champ alternatif ont d'autant moins d'influence sur les radicaux de la molécule que ceux ci sont plus éloignés de ce groupement.

La variation avec la longueur de chaîne de la fréquence critique des domaines présentés peut s'expliquer par les mêmes mécanismes .
Pour le méthanol, la fréquence critique du domaine moléculaire doit être comprise entre celle du groupe OH et celle de la molécule.
Pour les autres alcools , la diminution de la fréquence critique apparente en fonction de la longueur de la chaîne carbonée est due à l'accroissement de taille des relaxateurs formés par les radicaux entraînés par le mouvement du OH et dont les temps de relaxation croissent avec le volume des segments entraînés .

Dans le cas de longues molécules , il est peu probable que la molécule entière, ou de très larges segments participent à la relaxation . La contribution de ces éventuels relaxateurs doit être faible et explique la limitation de la variation de la fréquence critique apparente quand le nombre de carbones croît.

III - 3 - Conclusions déduites des mesures opérées sur des solutions diluées d'alcools à différentes températures

1) Evolution de l'amplitude du spectre du troisième domaine en fonction de la température.

L'amplitude du spectre hertzien de corps polaires non associés varie en sens inverse de la température . Un effet qui s'oppose au précédent intervient en plus dans les liquides associés : l'agitation thermique accroît le pourcentage en "monomères" par rupture de ponts hydrogènes augmentant ainsi le nombre de dipôles responsables du "troisième domaine ".

Nos spectres montrent que pour les solutions diluées d'alcools, le second processus est le plus influent.

Des résultats analogues ont déjà été observés par ailleurs dans le cas des alcools [5] [26] et des acides carboxyliques [10] .

2) Calcul des énergies d'activation

La variation des fréquences critiques avec la température permettent de calculer l'énergie d'activation du troisième domaine. En faisant abstraction de la légère distribution des temps de relaxation, on obtient 2,3 kilocalories/mole pour le méthanol et 2,1 kcal/mole pour le propanol. Ces valeurs sont en accord avec celles proposées par ailleurs [5] [26] .

III - 4. Etude comparative des spectres d'alcools et d'halogénures en solution diluée.

L'examen des spectres relevés sur des solutions d'halogénures (fig.11 et 12) conduit aux mêmes remarques que dans le cas des alcools . (paragraphe III 2)

- 1) f_c diminue et α croît lorsque la chaîne carbonée s'allonge .
- 2) Un effet de saturation apparaît sur la variation de α et f_c lorsque la chaîne comporte plus de dix atomes de carbone. (fig . 13 et 14)

On peut donc, pour les halogénures, invoquer la même interprétation que pour les alcools ; à savoir l'entraînement d'une fraction plus ou moins importante de la molécule par le groupement polaire $\text{CH}_2 - \text{X}$ sous l'action du champ alternatif.

Jusqu'ici le seul paramètre envisagé était la longueur de la chaîne carbonée . Fixons maintenant l'ordre de celle-ci et considérons les modifications apportées au spectre lorsque le radical polaire est successivement $-\text{CH}_2\text{OH}$: $-\text{CH}_2\text{Br}$ et $-\text{CH}_2\text{I}$.

- 1) le paramètre de distribution α varie faiblement fig.14 . Selon l'interprétation proposée α est dû à la statistique de configuration de la chaîne carbonée . On peut admettre en première approximation que cette configuration, pour un nombre égal d'atomes de carbone, dépend peu du groupement polaire de la molécule.

- 2) La fréquence critique apparente f_c décroît (fig.13) : pour une molécule d'hexane substituée, elle passe de 35 à 10 et 7 GHz lorsque le radical

polaire comporte successivement - OH , Br et I . On ne peut songer à un effet dû à la viscosité du milieu , celle-ci demeurant dans tous les cas proche de celle du solvant (concentration 0,008). Cette variation serait plutôt attribuable à l'accroissement de la taille du radical polaire.

3) Pour les homologues de rang identique, l'amplitude des domaines est plus importante pour les spectres de solutions d'halogénures que pour ceux des solutions d'alcools.

D'après les résultats de provenances diverses, les moments dipolaires de ces corps polaires (alcools et halogénures) sont assez voisins (1,4 à 1,8 Debye).

Le résultat observé peut s'expliquer en faisant remarquer que dans le cas des solutions d'alcools, celles des molécules polaires qui sont engagées dans les associations, ne participent pas au phénomène de relaxation responsable du troisième domaine .

Nous concluons cette étude comparative en rappelant que deux propriétés sont communes à toutes les solutions diluées étudiées :

- la distribution observée pour le domaine moléculaire est faible pour les homologues de rang inférieur : elle croît avec la longueur de la chaîne carbonée .

- Parallèlement, la fréquence critique apparente diminue.

Ces mêmes remarques ont déjà été formulées par d'autres auteurs lors d'une étude relative à des halogénures considérés à l'état pur . Ces chercheurs ont ensuite développé un calcul donnant lieu à une interprétation quantitative des résultats. Avant d'appliquer cette même méthode en cas des solutions diluées nous allons rappeler les grandes lignes.

III - 5 - Résultats d'une étude concernant la série des bromures aliphatiques purs.

Smyth et ses collaborateurs [16] [21] [4] ont déterminé le spectre moléculaire des bromures aliphatiques primaires. Théoriquement ces corps ne s'associent pas, on peut les étudier aisément à l'état pur . On observe un seul domaine celui de la molécule X^* , et il est distribué.

La représentation des spectres montre la croissance du facteur de distribution α avec l'allongement de la chaîne carbonée, tandis que la fréquence critique diminue.

La molécule est le siège de divers mécanismes donnant lieu à plusieurs temps de relaxation τ ; le nombre de ceux-ci est variable avec la longueur de la chaîne carbonée. Les temps de relaxation τ sont compris entre deux valeurs τ_1 et τ_2 ($\tau_1 < \tau_2$) (les fréquences critiques correspondantes entre f_{c2} et f_{c1})

τ_1 concerne la rotation du groupement polaire CH_2Br autour de sa liaison C - C

τ_2 celui de l'orientation dans le champ de la molécule entière supposée étirée au maximum.

La probabilité de présence d'un mécanisme donné décroît quand augmente la taille du relaxateur, c'est à dire quand augmente le temps de relaxation correspondant [17] : la molécule est plus souvent enroulée sur elle même que étirée au maximum.

Ce modèle de relaxation est qualitativement en accord avec la fonction de distribution $\gamma(\tau)$

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{A\tau}$$

$$\text{si } \tau_1 < \tau < \tau_2.$$

$$\gamma(\tau) = 0$$

$$\text{si } \tau < \tau_1 \text{ et } \tau > \tau_2 \quad (11)$$

A est un paramètre associé à l'importance de la distribution.

Pour pouvoir relier cette fonction de distribution à l'ensemble des résultats expérimentaux, il est indispensable d'établir la fonction qui relie entre elles les variables α et τ (A est associé à la fonction de distribution exprimée par la relation 11 ; α est un paramètre relié à l'importance de la distribution défini page 21). Les auteurs utilisent dans ce but les résultats de Bergman [2] qui a montré que la distribution de type (II) implique que le diagramme τ fonction de α n'est pas un arc de cercle mais une demie ellipse d'axes $2a = 2\tau_m$ et $2b = (\tau_0 - \tau_\infty)$.

Pour des valeurs de α inférieure à 0,3 les courbes du type "Arc de cercle" ou "ellipse" sont extrêmement voisines. La précision des mesures est généralement telle qu'on peut les admettre confondues.

Représentation graphique
de la fonction reliant entre elles
les quantités A et α [17] (Smyth et coll.)

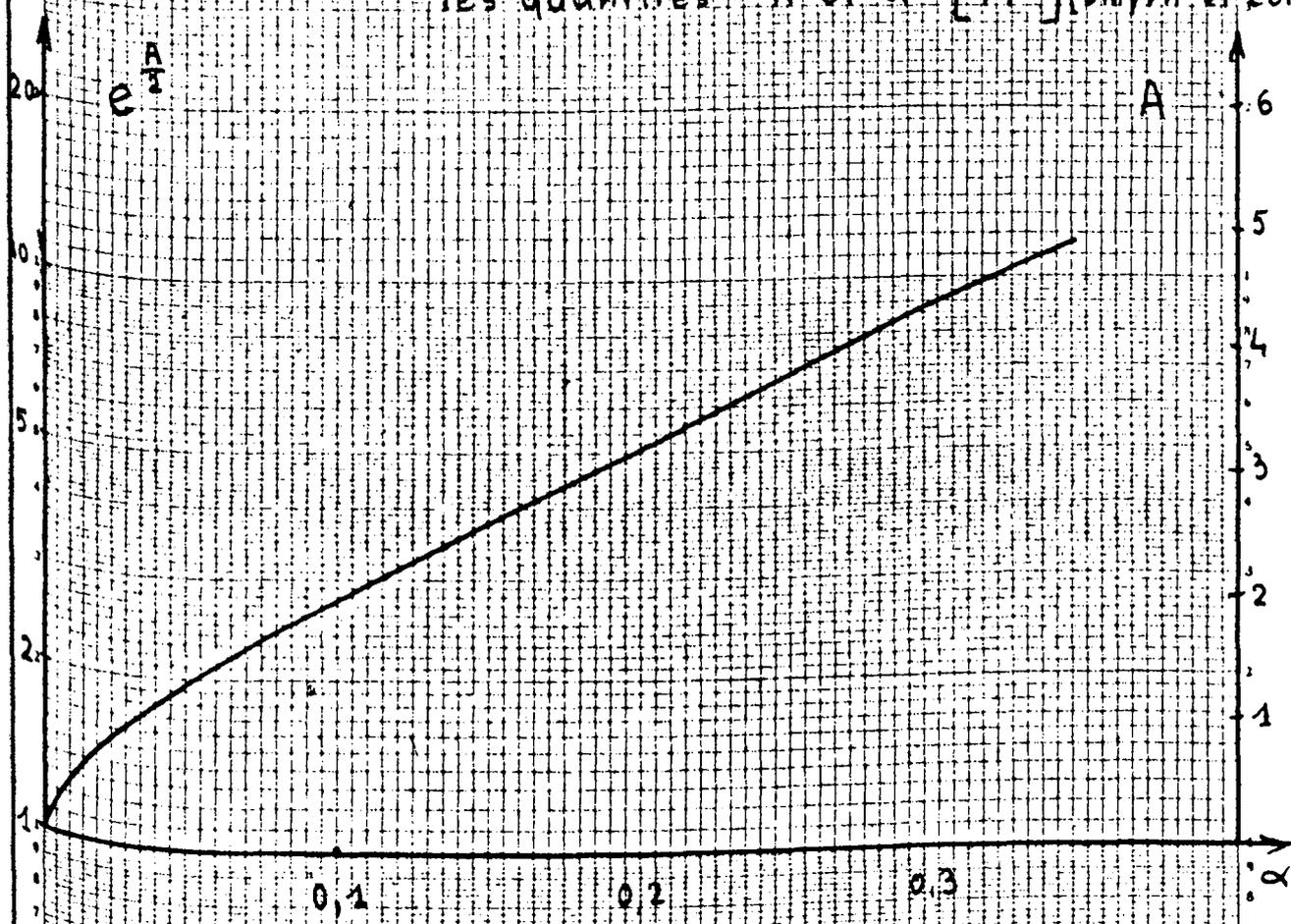
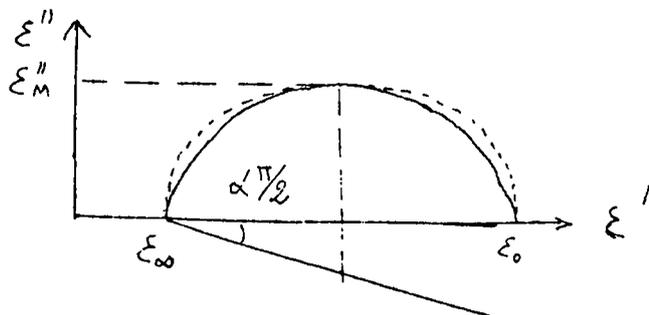


Fig 15





La représentation type "arc de cercle" conduit à la relation :

$$\frac{a}{b} = \operatorname{tg} \frac{(1-\alpha)\pi}{4} = \frac{2 \varepsilon''_M}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \quad (12)$$

et la représentation type "ellipse" à

$$\frac{a}{b} = \frac{2}{A} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg} \operatorname{sh} A/2} \quad (13)$$

L'identification des relations (12) et (13) permet de relier entre eux A et α par une fonction. Celle-ci est assez lourde, aussi préfère-t-on l'exprimer graphiquement (fig.15) dans le domaine de validité des deux relations c'est à dire lorsque $A < 4$. Pour pousser plus loin le raisonnement, il est nécessaire de rappeler un calcul de Frohlich [13] qui aboutit à une fonction de distribution que l'on peut assimiler à celle qu'exprime la relation (11)

Cette étude permet de relier les valeurs des fréquences critiques extrêmes f_{c1} et f_{c2} aux quantités A et f_c : l'expérience fournit f_c et α , et l'expression (13) proposée par Bergman relie α et A ; il est donc possible d'atteindre les valeurs des fréquences critiques extrêmes f_{c1} et f_{c2} .

III - 6 - Rappel d'un calcul de Frohlich introduisant une fonction de distribution en $\frac{1}{A \tau}$.

a) Cas d'une relaxation non distribuée

Frohlich interprète le mécanisme de la relaxation par le passage du relaxateur que nous appellerons "particule" d'un état à un autre.

La particule peut occuper deux positions d'équilibre A et B séparées par une barrière de potentiel de hauteur H.

En absence de champ, les positions A et B ont même niveau énergétique, leurs populations sont donc égales. Chaque particule, soumise à l'agitation thermique, possède en moyenne l'énergie kT . Si l'équilibre thermique est réalisé et si $H \gg kT$,^{*} le pourcentage de particules susceptibles d'acquérir l'énergie H est faible, de l'ordre de $\exp. (-H/kT)$. La probabilité p pour que la particule franchisse la barrière de potentiel est la même dans les deux sens :

$$p_{12} = p_{21} = p_0 \exp. (-H/kT) \quad (14)$$

Lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'amplitude de la barrière de potentiel vue de A et de B n'est plus la même : ses valeurs sont respectivement $(H - \frac{1}{2} \Delta H)$ et $(H + \frac{1}{2} \Delta H)$, le signe de ΔH dépendant du sens du vecteur champ. Les populations des sites A et B sont maintenant différentes (N_1 et N_2) et les probabilités de passage respectivement

$$p_{12} = p_0 \cdot \exp. \frac{-H + \frac{1}{2} \Delta H}{kT} \quad (15)$$

$$p_{21} = p_0 \exp. \frac{-H - \frac{1}{2} \Delta H}{kT}$$

On montre alors qu'à tout instant la différence entre les populations de A et B est :

$$N_2 - N_1 = \text{cte.} [1 - \exp. (-2 p_{12} t)] \quad (16).$$

Ce résultat est à rapprocher de l'une des hypothèses de base de la relaxation diélectrique ; lorsqu'on applique un champ électrique la polarisation du milieu varie comme $\exp. (-t/\tau)$. Comme cette polarisation est proportionnelle à $(N_2 - N_1)$, le temps de relaxation correspondant a pour valeur :

^{*} Nos résultats relatifs aux solutions diluées d'alcools satisfont à cette inégalité : près de la température ambiante $kT = 0,6$ kcal/mole ; nous concluons (III.3) que pour le méthanol et le propanol, les valeurs de H sont respectivement 2,3 et 2,1 kcal/mole.

$$\tau_0 = \frac{1}{2 p_{12}}$$

et $\tau_0 = \frac{1}{2 p_0} \exp. (H/kT) = B. \exp. (H/kT) \quad (17).$

b) Cas d'une relaxation distribuée.

L'auteur considère ensuite le cas où les valeurs de H sont également distribuées entre $(H_0 - v_0 / 2)$ et $(H_0 + v_0 / 2)$. (Par analogie avec la cinétique chimique on appelle cette propriété distribution d'énergie d'activation)

Posons $H = (H_0 \pm v/2)$ $0 \leq v \leq v_0$

Les temps de relaxation sont alors compris entre les valeurs

$$\tau_1 = B. \exp. (H_0/kT) . \exp. (-v_0/2kT) = \tau_0 \exp. (-v_0/2kT) \quad (18)$$

$$\tau_2 = B. \exp. (H_0/kT) . \exp. (+v_0/2kT) = \tau_0 \exp. (v_0/2kT)$$

Si m est le nombre de particules par unité de volume, la contribution de chacun d'eux à l'amplitude du domaine est $\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{m}$

D'autre part on montre que cette quantité ne varie pas d'un dipôle à l'autre, même si les valeurs de H pour chacun d'eux sont différentes.

Le pourcentage de dipôles dans la gamme d'énergies dv proche de

$$H_0 \pm v \text{ est } \frac{m dv}{v_0} \quad (19)$$

Définissons maintenant l'expression de la fonction de distribution correspondante $y(\tau)$ par

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \int_{\tau_1}^{\tau_2} y(\tau) d\tau .$$

D'après (18) $(\xi_0 - \xi_\infty) = \int_{-v_0/2}^{+v_0/2} y(\tau) \frac{d\tau}{dv} dv = \frac{1}{kT} \int_{-\frac{v_0}{2}}^{+v_0/2} y(\tau) \cdot \tau(v) dv$ (20)

$y(\tau) \frac{\tau dv}{kT}$ est la contribution à $(\xi_0 - \xi_\infty)$ des molécules dans la gamme dv .

D'après (19) et (20) $\frac{y(\tau) \cdot \tau dv}{kT} = \frac{\xi_0 - \xi_\infty}{m} \cdot \frac{m dv}{v_0}$ (21)

La fonction de distribution est alors définie par :

$y(\tau) = (\xi_0 - \xi_\infty) \frac{kT}{v_0} \frac{1}{\tau}$ si $\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2$ (22)
 $y(\tau) = 0$ si $\tau < \tau_1$ et $\tau > \tau_2$.

III . 7 Utilisation des relations (18) et (22) .

Smyth et ses collaborateurs ont fait la liaison entre les expressions (11) et (22) .

L'introduction de cette distribution d'énergies d'activation permet une interprétation physique de l'évolution de $f_c t_c$ qui est observée quand varie la longueur de la chaîne carbonée . Elle exprime que l'énergie à fournir pour faire relaxer l'extrémité polaire de la molécule est différente lorsque celle ci entraîne un nombre plus ou moins important de groupements - CH₂ - .

De la fonction de distribution explicitée dans la relation (22)

on tire la valeur de A de la relation (11) .

Aux temps de relaxation τ_0 , τ_1 et τ_2 correspondent les fréquences critiques f_c , f_{c1} et f_{c2} et d'après les relations (18)

$f_{c1} = f_c \exp. A/2$ (23)

$f_{c2} = f_c \exp. - A/2$.

En admettant, comme Smyth et coll. que le modèle présenté par Fröhlich coïncide avec la réalité physique du phénomène que nous étudions, nous possédons ainsi le moyen de passer des résultats expérimentaux f_c et α aux quantités f_{c1} et f_{c2} .

III . 8 - Détermination des valeurs numériques de f_{c1} et f_{c2}

déduites des résultats de nos mesures .

Rappelons que les fréquences extrêmes caractérisant les limites de la distribution des temps de relaxation sont

- f_{c1} pour l'extrémité polaire de la molécule
- f_{c2} pour la molécule entière .

L'exploitation de nos résultats (tableaux XII et XV) à l'aide des relations (23) conduit aux valeurs de f_{c1} et f_{c2} portées dans le tableau XVII.

f_{c1}
GHz

Frequencies limites supérieures f_{c1}
concernant diverses molécules

aliphatiques primaires

- Alcools
- + Bromures
- Iodures

200

100

0

5

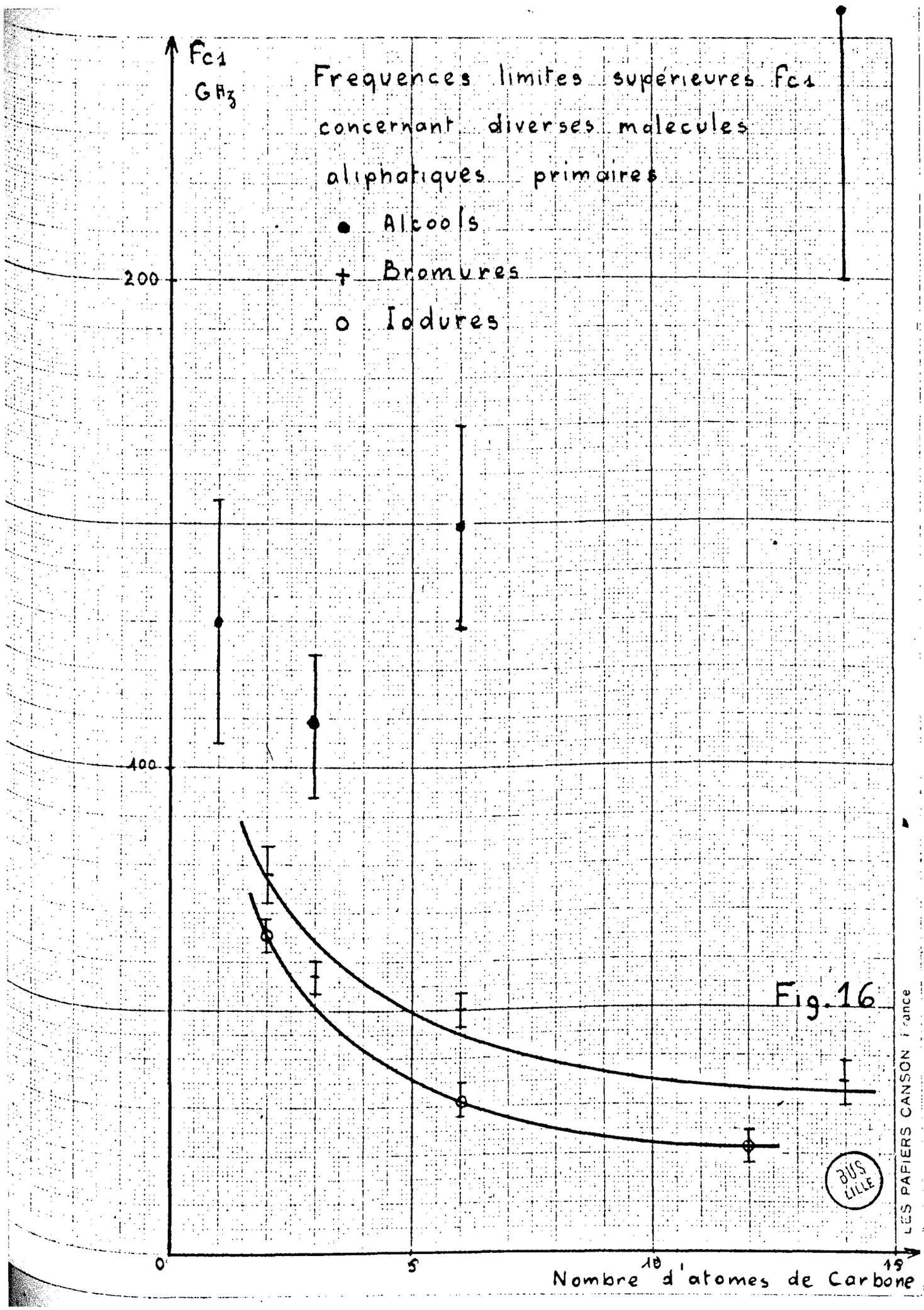
10

15

Nombre d'atomes de Carbone

Fig. 16

BOIS
LILLE



f_{c2}
GHz

Frequences limites inferieures f_{c2}
concernant diverses molecules
aliphatiques primaires

- Alcools
- + Bromures
- o Iodures

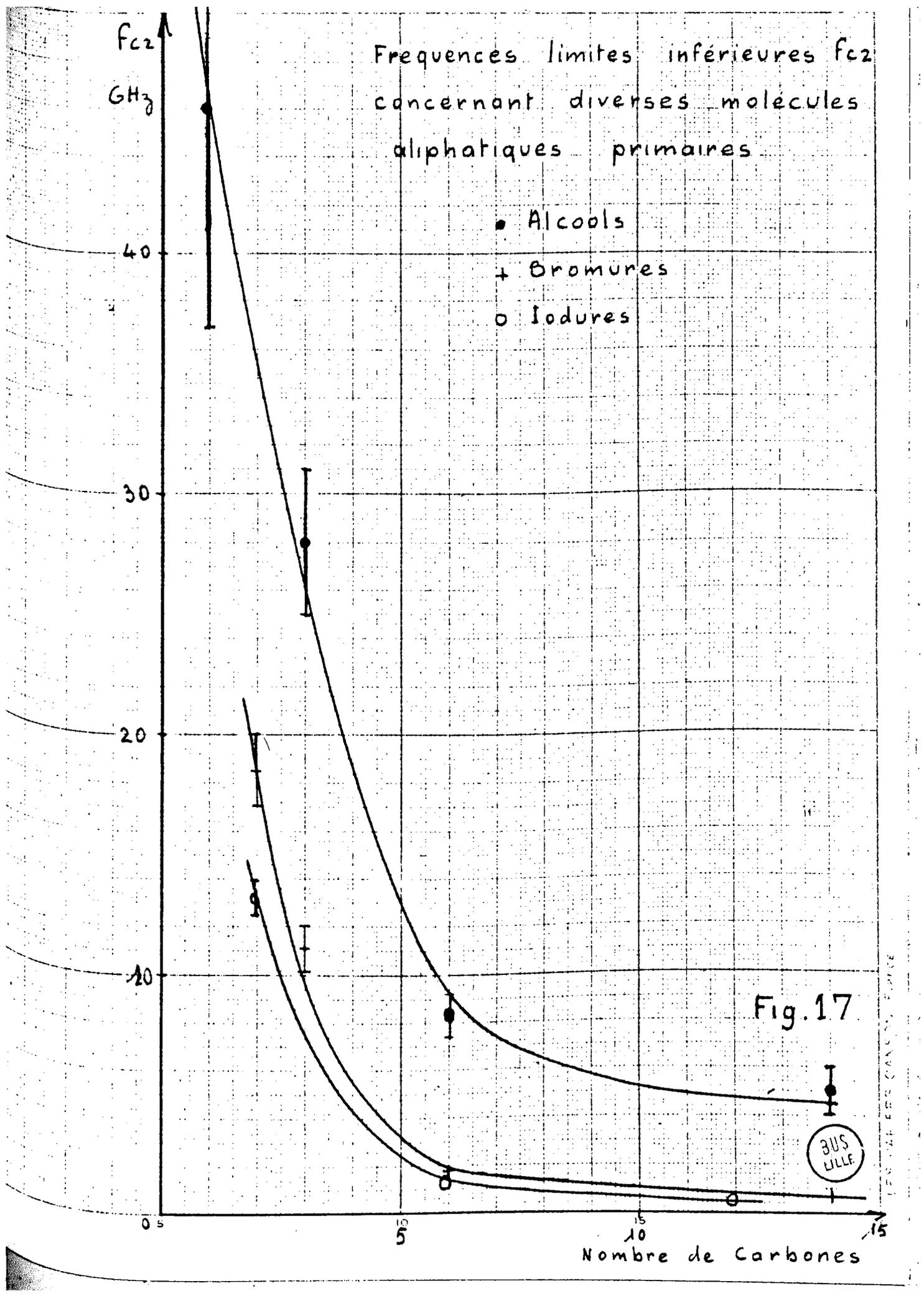
40
30
20
10

0 5 10 15
Nombre de Carbones

Fig.17

BUS
LILLE

LES 24 ERS CASO... 1971



T A B L E A U XVII

Nombre de carbones	f_{GHz}	Alcools	Bromures	Iodures
1	f_{c1}	130 ± 25		
	f_{c2}	46 ± 9		
2	f_{c1}	-	78 ± 6	66 ± 3
	f_{c2}		$18,5 \pm 1,5$	$13,1 \pm 0,5$
3	f_{c1}	108 ± 14	58 ± 4	
	f_{c2}	28 ± 3	$11,2 \pm 0,8$	
6	f_{c1}	149 ± 21	50 ± 3	32 ± 3
	f_{c2}	$8,5 \pm 1$	$1,9 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$
12	f_{c1}			22 ± 3
	f_{c2}			0,7
14	f_{c1}	260 ± 60	35 ± 4	
	f_{c2}	5 ± 1	0,7	

Les résultats sont portés figure 16 et 17 .

Ceux qui concernent les bromures sont confrontés fig.18 et 19 avec des valeurs relatives aux mêmes corps à l'état pur (Smyth et coll. [17]).

III.9 Fréquences critiques f_{c1} de relaxation de l'extrémité polaire de la molécule .

Evolution avec le nombre n d'atomes de carbone . (fig.16)

Pour les alcools f_{c1} atteint des valeurs élevées . Sa détermination est surtout délicate pour les homologues supérieurs où :

- l'erreur commise sur fait que l'indétermination sur exp. $\frac{A}{2}$ est grande : λ et A sont à peu près proportionnels (fig.15).

- le terme f_c , lui-même entaché d'erreur, est multiplié par exp. $A/2$ qui peut atteindre la valeur 8 (relation (23)).

Il semble que f_c , croît légèrement avec la chaîne carbonée , d'un facteur voisin de deux lorsqu'on passe du méthanol au tétradécanol . Retenons que f_{c1} est compris entre 100 et 300 GHz .

Pour les halogénures , la précision sur f_{c1} est plus grande car les valeurs de f_c sont ici plus faibles . f_{c1} décroît légèrement et tend vers une limite lorsque n est supérieur à 10 . Il varie entre 78 et 35 GHz pour les bromures et entre 66 et 22 Ghz pour les iodures.

Smyth et coll. [17] ont aussi constaté dans le cas d'halogénures purs une évolution de même sens , dont ils donnent une interprétation en se basant sur des résultats relatifs à des molécules sphériques en solution. Ils ont constaté que des molécules telles que le méthyl chloroforme $CH_3 C Cl_3$ et le chlorure de tertio-butyle $(CH_3)_3 CCl$ en solution présentent un spectre de type Debye dont la fréquence critique décroît légèrement lorsque la viscosité du solvant augmente Or le radical $-CH_2 Br$ a aussi une structure compacte et Smyth pense que la fréquence critique est susceptible de diminuer lorsque s'élève la viscosité du milieu (halogénure pur) . Celle-ci varie en effet de 0,4 cps pour le bromoethane à 3,6 cps pour le bromotetradecane (25°C).

Notre travail concerne des solutions très diluées ($f = 0,008$) présentant pratiquement toutes la même viscosité ($\eta = 0,9$ cps à 25°C). Cependant si nous montrons (fig.18) que si l'on porte f_{c1} fonction du nombre de carbones pour les bromures purs (Smyth et coll.) et les bromures dilués (ce travail) les points se placent sur une même courbe.

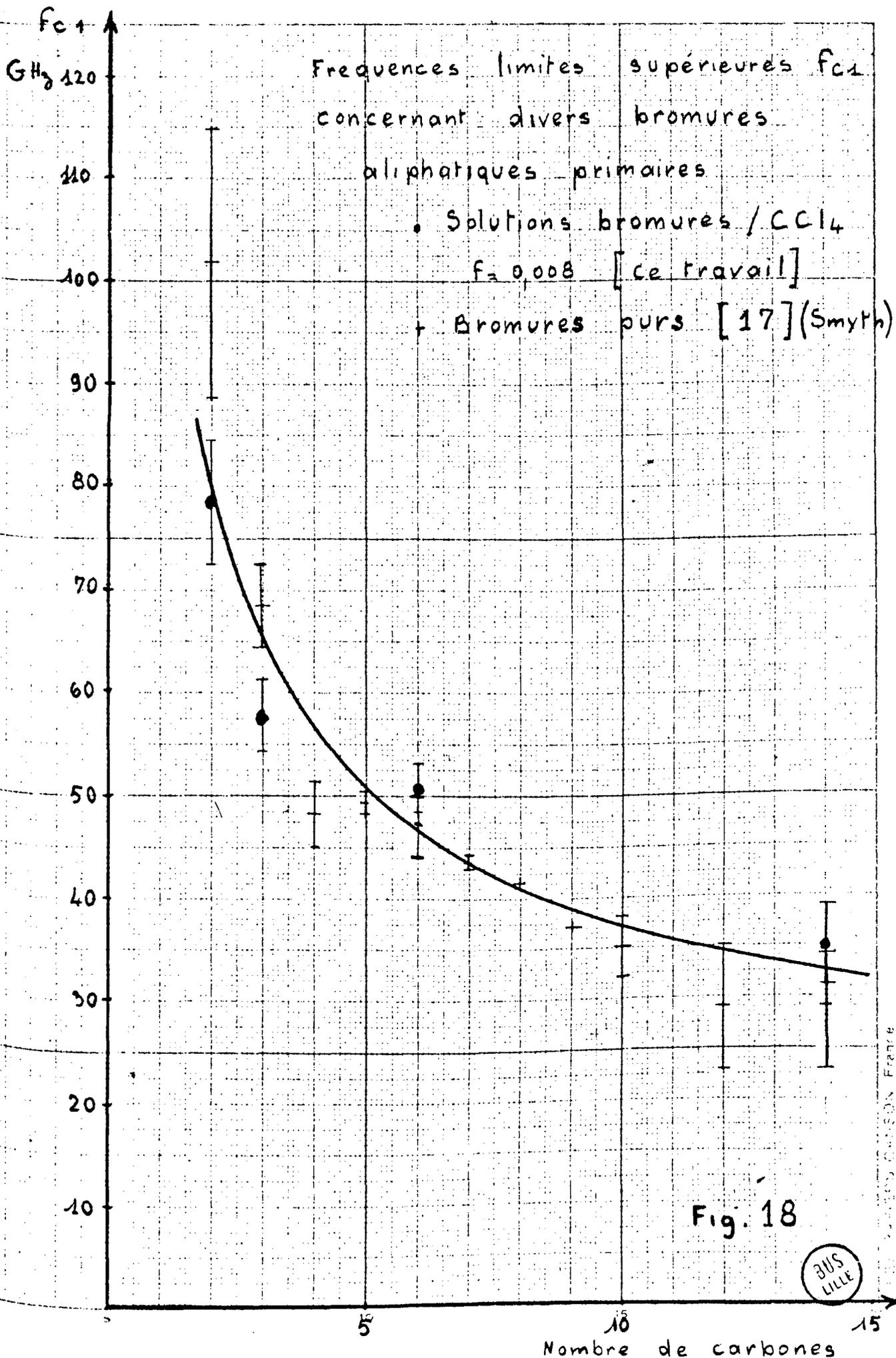


Fig. 18



UNIVERSITY OF LILLE - FRANCE

L'évolution de f_{c1} , ne peut donc s'expliquer, comme l'ont fait Smyth et ses collaborateurs, par la variation de viscosité macroscopique du milieu.

Actuellement, nous ne savons à quelle cause attribuer ces écarts. Peut-être sont-ils dûs à une expression non adéquate de la fonction de distribution, qui ne serait valable qu'en première approximation.

III. 10. Fréquences critiques f_{c2} de relaxation de la molécule entière . Evolution avec le nombre n d'atomes de carbone .

Le graphique (fig.17) où sont rassemblés nos résultats, fait apparaître une diminution de f_{c2} pour des valeurs croissantes de n .

(exp. $\frac{A}{2}$: croît beaucoup plus vite que f_c ne diminue)

de 45 GHz à 5 GHz pour les alcools ($1 < n < 14$)

de 18 GHz à 0.7 GHz pour les bromures ($2 < n < 14$)

de 13 GHz à 0.7 GHz pour les iodures ($2 < n < 12$).

Cette évolution est surtout marquée pour les homologues inférieurs ($n < 5$) ; elle est cohérente avec l'hypothèse de la relaxation de molécules "linéaires" en extension de Smyth.

On peut attribuer l'effet de saturation qui a lieu pour $n > 10$ à l'impossibilité que présente le relaxateur d'entraîner la molécule entière, d'autant plus que dans une longue molécule certaines parties de la chaîne peuvent s'enrouler sur elle-mêmes et donner lieu à une "boucle" ; les segments de la molécule situés au delà de la "bouche" par rapport au radical polaire, peuvent ne pas être sensibles aux mouvements de celui-ci

On remarquera les valeurs voisines de f_{c2}

- pour les solutions diluées de bromures (ce travail)
- pour les bromures purs (Smyth) [17] (fig.19).

Enfin pour une chaîne carbonée de même ordre la valeur de f_{c2} est d'autant plus élevée que le relaxateur a une taille moins importante (ce que nous avons aussi remarqué pour f_{c1}).

F_{C2}
GHz

Fréquences limites inférieures F_{C2}
concernant divers bromures

aliphatiques primaires

Solutions: bromure / Tétrachlorure
de Carbone

$f = 0,008$ [Ce travail]

+ Bromure pur [17] (Smyth)

20

15

10

5

0

5

10

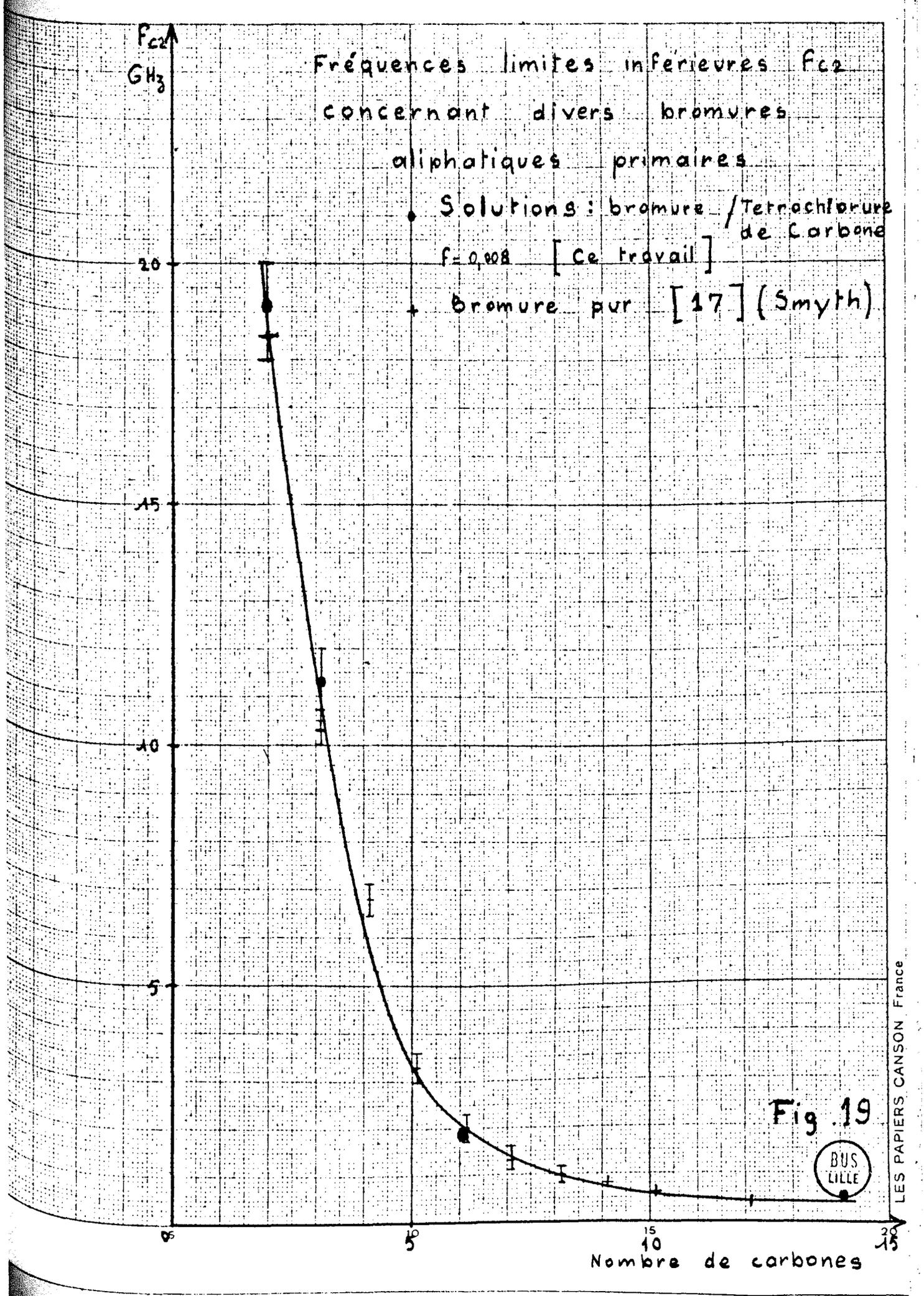
15

20

15

Nombre de carbones

Fig. 19



III - 11. Conclusions de l'essai d'interprétation.

Il semble que la distribution des temps de relaxation proposée par Smyth et ses collaborateurs ne soit valable qu'en première approximation. Selon cette hypothèse pour une série homologue de corps polaires en solution diluée on devrait trouver f_{c1} constant et f_{c2} diminuant avec la longueur de la chaîne carbonée. On observe effectivement une décroissance de f_{c2} , mais f_{c1} ne demeure pas constant.

Remarquons toutefois que

- pour les alcools

si f_{c1}	varie dans le rapport	2
f_{c2}	" "	9

- pour les bromures

Si f_{c1}	varie dans le rapport	2,4
f_{c2}	" "	40

- pour les iodures

Si f_{c1}	varie dans le rapport	3
f_{c2}	" "	18.

Les variations de f_{c1} étant de faible amplitude par rapport à celles de f_{c2} , l'hypothèse proposée peut être considérée comme une première voie d'approche ; c'est dans ce sens que le procédé de décomposition semble intéressant : des travaux plus précis sont encore nécessaires.

L'étude du troisième domaine "des alcools présente d'importantes difficultés. Nous pensons nous en être partiellement affranchi en nous inspirant de résultats déjà connus relatifs aux halogénures homologues. Une explication proposée à leur sujet nous a permis d'amorcer un début d'interprétation quantitative des mécanismes de relaxation diélectrique des molécules d'alcools aliphatiques primaires.

CONCLUSION

Nous avons déterminé le domaine de relaxation diélectrique de molécules "monomères" d'alcools aliphatiques primaires en mesurant la permittivité complexe de solutions très diluées de ces alcools dans un solvant non polaire (tetrachlorure de carbone).

Cette grande dilution est indispensable pour obtenir une depolymerisation importante des molécules associées par liaison hydrogène et pour observer un spectre "moléculaire" à peu près pur.

Nous avons opéré à des fréquences allant de 1 MHz à 70 GHz .

D'après le spectre obtenu à deux températures nous avons calculé l'énergie d'activation du mécanisme. On trouve 2,3 kcal/mole pour le méthanol et 2,1 kcal/mole pour le propanol, résultats qui s'accordent avec ceux d'autres auteurs.

Nous avons mené une étude systématique en ne variant qu'un seul paramètre , la longueur de la chaîne carbonée .

A notre connaissance, ce travail n'a pas été réalisé jusqu'alors.

Lorsque la longueur de la chaîne carbonée croit, nous avons constaté

- a) une distribution des temps de relaxation α , faible d'abord , augmentant ensuite.
- b) une diminution de la fréquence critique apparente f_c .
- c) que α et f_c tendent chacun vers une valeur limite.

Une étude systématique analogue effectuée en remplaçant le radical alcoolique par un atome d'halogène nous a conduit aux mêmes constatations.

Nos résultats s'interprètent qualitativement en invoquant les propriétés structurales des molécules aliphatiques (possibilité de rotation des radicaux autour des liaisons monocovalentes).

Pour proposer une explication quantitative, nous faisons appel à une fonction de distribution des temps de relaxation déjà utilisée par Smyth et coll. (cas des bromures aliphatiques purs). D'après cette hypothèse, on définit les fréquences critiques f_{c1} et f_{c2} des domaines élémentaires extrêmes :

f_{c1} , limite supérieure, est attribuée à la relaxation de l'extrémité polaire de la molécule.

f_{c2} , limite inférieure, est due à la relaxation de la molécule entière supposée rigide.

En exploitant nos résultats par cette méthode, nous constatons, lorsqu'augmente le nombre d'atomes de carbone :

- a) que f_{c1} croît pour les alcools, et décroît pour les halogénures.
- b) que f_{c2} diminue rapidement dans tous les cas.

L'évolution de f_{c2} , est en assez bon accord avec la théorie, et s'explique par le mécanisme physique invoqué. Comme f_{c1} varie peu comparativement à f_{c2} , on peut admettre que nos résultats sont un premier essai d'interprétation quantitative. Toutefois, la variation que l'on observe pour f_{c1} semble indiquer une insuffisance de la fonction de distribution en $\frac{1}{AT}$.

Une amélioration des techniques de mesures et une élaboration plus poussée de la méthode de décomposition des domaines distribués, devraient permettre d'accroître nos connaissances sur les mécanismes de relaxation diélectrique des molécules d'alcools aliphatiques primaires.

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

- [1] E. BAUER 1944 Cahiers de Phys. n°20 - 1
21 - 21
- [2] K. BERGMANN 1957 Thèse Fribourg Allemagne
- [3] BHATTACHRYA 1961 Proc. Ind. Ass. Cult. Sci. 35 - 156
- [4] F.H. BRANIN C.P SMYTH 1952 J.Chem. Phys. 20 - 1121
- [5] C. BROT 1957 Thèse D.E Paris ; Ann. de Phys. 1957 13 - 2. 714 .
- [6] C. BROT 1964 J. Chem. Phys. 61 - 139
- [7] JYH CHAU, RJW LE FEVRE , J. TARDIFF . 1957 J. Chem.Soc. 2 - 2293
- [8] W.C COBURN , E. GRUNWALD 1958 J. Am. Chem. Soc. 80 - 1318
- [9] K.S. COLE, R.H. COLE 1941 J. Chem. Phy. 9 - 341
- [10] E. CONSTANT 1962 Thèse D.E. Lille
- [11] E. CONSTANT , A. LEBRUN . 1964 . J.Chim. Phys. 61 - 163
- [12] E. FISCHER 1949 Z. NATURFORSCH 4a. 707
- [13] H. FROHLICH 1949 Théory of diélectrics ; Oxford , Clarendon Press.
- [14] P. GIRARD, P. ABADIE 1945 Bull. Soc. ch. France 12 - 207
- [15] F. HANNA, G. KLAGES 1961 Z. Fur Elektr. 620
- [16] W.M. HESTON, E.J. HENNELY , C.P SMYTH 1948 J.Am. Chem. Soc. 70 - 4093
- [17] K. HIGASI, K. BERGMANN , C.P. SMYTH 1960 J. Phys. Chem. 64 - 880
- [18] H.G. HOLLAND, RJW LE FEVRE 1950 J. CHEM. Soc. 2166
- [19] P. HUYSKENS , F. CRACCO - 1960 - Bull. Soc. Chim. Belg. 69 - 422.
- [20] P. HUYSKENS , G. GILLEROT , Th. ZEEGERS, HUYSKENS 1963 Bull Soc. Chim.
Belg. 72- 666.
- [21] H.L. LAQUER, C.P. SMYTH 1948 J. Am. Chem. Soc. 70 - 4097
- [22] J.LASCOMBE 1960 These D.E. Bordeaux
- [23] R.J.W. LE FEVRE , E.P.A. SULLIVAN 1954 J.Chem. Soc. 2873
- [24] R.J.W. LE FEVRE , A.J. WILLIAMS 1960 J. Chem. Soc. - 115
- [25] A. LEBRUN 1954 These D.E. Lille
- [26] R. LIEBAERT 1962 Thèse D.E. Lille
- [27] C. LUSSAN 1963. J. Chim. Phys. 60 - 9 - 1100 .
- [28] M. MARTIN 1962 J.Chim. Phys. 69 - 7 - 8 - 736

- [29] M.MORIANEZ 1959 Thèse D.E. Lille
- [30] M.MORIANEZ, A.LEBRUN 1960 Colloque A.M.P.E.R.E. Page 40
- [31] M.MORIANEZ , L. RACZY , E. CONSTANT , A. LEBRUN 1964, J.Chim. Phys.
61 - 146.
- [32] B.L. NARAYANA 1959 J. Sci. Ind Res. 18 B 304
- [33] L. RACZY Communication privée
- [34] L. RACZY C.R. Acad. Sc. 1963 257 - 2272
- [35] L. RACZY, E. CONSTANT 1963 C.R. Ac. Sc. 256 - 1478
- [36] J.A. SAXTON 1952 Proc. Roy. Soc. A. 213 - 413
- [37] J.A. SAXTON , R.A. BOUD , G.T. COATS , R.M. DICKISON 1962 -
J.Chem. Phys. 37 - 2132 .
- [38] W.E. VAUGHAN , W.S. LOVELL , C.P. SMYTH 1962 J.Chem. Phys. 36 - 3, 753
- [39] A. VYAS, SRIVASTAVA 1958 J.Sci. Ind. Res. 17 B 377
- [40] R. de WAVRECHIN 1963 Thèse 3ème Cycle Lille.

INTRODUCTION	1
I - PREMIERE PARTIE	
Domaines d'absorption diélectrique dans les alcools en phase liquide . Travaux concernant l'étude du domaine des molécules "monomères" des alcools aliphatiques primaires.	3
II - SECONDE PARTIE	
Résultats des mesures effectuées sur des solutions d'alcools et d'halogénures aliphatiques primaires	16
II . 1 . Appareils utilisés	16
II . 2 . Produits utilisés	18
II . 3 . Présentation des résultats	18
II . 3 . 1 . Polarisation statique molaire d'orientation de solutions de méthanol dans CCl ₄ († = 25°c). Comparaison aux résultats d'autres auteurs.	18
II . 3 . 2 . Spectre hertzien de solutions très diluées d'alcools (25° c) .	20
II . 3 . 3 . Comparaison avec les résultats d'autres auteurs.	22
II . 3 . 4 . Spectre hertzien de solutions très diluées d'alcools (10°c) .	22
II . 3 . 5 . Spectre hertzien de solutions très diluées d'halogénures (25°c) .	23
III - TROISIEME PARTIE.	
Interprétation des spectres hertiens .	26
III . 1 . Structure des molécules d'alcools et d'halogénures aliphatiques primaires.	26
III . 2 . Remarques et interprétation qualitative concernant les résultats obtenus sur les alcools.	27
III . 3 . Conclusions déduites des mesures opérées sur des solutions diluées d'alcools à différentes températures.	28

III . 4 . Etude comparative des spectres d'alcools et d'halogénures en solutions diluées.	29
III . 5 . Résultats d'une étude concernant la série des bromures aliphatiques purs.	30
III . 6 . Rappel d'un calcul de Fröhlich introduisant une fonction de distribution en $\frac{1}{A\tau}$.	32
III . 7 . Utilisation des relations (18) et(22)	35
III . 8 . Détermination des valeurs numériques de fc_1 et fc_2 déduites des résultats de nos mesures.	36
III . 9 . Fréquences critiques fc_1 de relaxation de l'extrémité polaire de la molécule . Evolution avec le nombre n d'atomes de carbone.	38
III . 10. Fréquences critiques fc_2 de relaxa- tion de la molécule entière. Evolution avec le nombre n d'atomes de carbonés.	39
III . 11. Conclusion de l'essai d'interprétation.	40
CONCLUSION .	41
BIBLIOGRAPHIE.	43

