

50376
1965
49

50376
1965
49

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

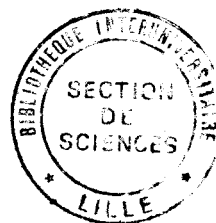
DIPLOME D'ÉTUDES SUPÉRIEURES

Etude de la vitesse de propagation
et de l'absorption des ultrasons
dans quelques acides organiques
à l'état liquide entre 1 et 12 MHz

JURY : M. PEREZ, Président

M. LEBRUN

M. MORIAMEZ



Présenté à Lille, le 3 Février 1965

par Anne-Marie ROFFET

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Ultrasons de la Faculté des Sciences de Lille.

Monsieur MORIAMÉZ, Maître de Conférences, a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire : qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens tout particulièrement à remercier Madame MORIAMÉZ, chargée de recherches au C.N.R.S, qui a assuré la direction de ce travail, pour l'aide et les conseils qu'elle m'a prodigués.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur A. MOREAU X dont les conseils pratiques m'ont été très utiles, et au personnel de l'atelier pour les réalisations mécaniques de ce travail.

LILLE, Décembre 1964

PLAN

INTRODUCTION - HISTORIQUE.....	1
- CHAPITRE I :	
THEORIE DE FREEDMAN.....	8
- CHAPITRE II :	
METHODES DE MESURE UTILISEES POUR DETERMINER L'ABSORPTION ULTRASONORE ET LES AUTRES CONSTANTES PHYSIQUES IMPORTANTES.	
I) Appareils de mesure.....	18
a) Générateurs d'ultrasons.....	18
b) Description de l'enceinte pour liquides.....	20
c) Thermostatisation.....	21
II) Mesure de la température.....	22
III) Mesure de la viscosité.....	23
IV) Mesure de la vitesse de propagation des ultrasons.....	24
V) Mesure du coefficient d'atténuation.....	27
- CHAPITRE III :	
RESULTATS ET INTERPRETATION.....	29
Energie d'activation.....	31
Discussion.....	31
- BIBLIOGRAPHIE :.....	32

INTRODUCTION-HISTORIQUE

Il n'existe pas de technique universelle pour mesurer les vitesses de réactions chimiques extrêmement rapides aux températures et pression ordinaires.

Une méthode utilisable consisterait à perturber l'état d'équilibre du système à température et pression données et à étudier son temps de retour à l'équilibre initial. Ceci peut être réalisé en faisant parcourir le milieu par un bref ébranlement mécanique : par exemple un train d'ondes ultrasonores.

Dans ce milieu supposé liquide, apparaissent alors des zones de compression et de dilatation maximales (nœuds et ventres) provoquant des zones de haute et de basse températures ; ces dernières ont pour effet de déplacer localement l'équilibre de la réaction d'où échange d'énergie entre la source ultrasonore et le milieu.

L'amplitude de l'onde ultrasonore est définie par l'expression :

$$U = U_0 e^{-\alpha x} e^{j\omega(t - \frac{x}{V})} \quad (1)$$

U_0 étant l'amplitude initiale

U = l'amplitude à la distance x de la source

ω = la pulsation

V = la vitesse de propagation des ultrasons à la fréquence f

α = le coefficient d'atténuation de l'amplitude de l'onde ultrasonore

L'étude théorique des différents paramètres thermodynamiques peut ainsi permettre de relier l'absorption mesurée aux vitesses de réaction dans l'un et l'autre sens. Mais l'absorption ultrasonore ne peut être expliquée par la théorie classique de Stokes, Kirchhoff. Freedman (1) a mené cette étude théorique dans le cas général d'une réaction quelconque et l'a appliquée au cas particulier de la réaction d'association par liaison Hydrogène dans les acides organiques. Nous y reviendrons plus loin.

.../...

...

Les résultats obtenus confirment l'existence d'un phénomène de relaxation provenant de la perturbation de l'état d'équilibre par les ondes ultrasonores. Le coefficient d'absorption α , à la fréquence f , est représenté par une équation de la forme :

$$\alpha = B f^2 + \frac{A f^2}{1 + \left(\frac{f}{f_m}\right)^2} \quad (2)$$

où A , B et f_m sont des paramètres indépendants de f , mais variant avec la température.

L'absorption ultrasonore peut être également due à d'autres mécanismes : les forces de cohésion visqueuse du liquide ainsi que la conductibilité thermique s'opposent à la propagation de l'onde. Les ventres et les noeuds de pression sont de moins en moins contrastés au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source. C'est l'absorption classique de Stokes donnée par la formule :

$$\alpha_c = \frac{8 \pi^2 \eta f^2}{3 \rho v^3} \quad (3)$$

où η est la viscosité du liquide
 ρ = sa masse volumique

V = la vitesse de propagation à la fréquence f .

Ce type d'absorption apparaît dans le terme Bf^2 de l'équation (2). L'atténuation due à la conductibilité thermique est négligeable pour la plupart des liquides étudiés.

Les recherches de Lamb et Pinkerton (2) sur l'absorption et la dispersion des ondes ultrasonores dans l'acide acétique ont conduit aux résultats suivants : Pour des fréquences comprises entre 0,5 et 67,5 MHz, et la température variant de 16 à 60° C, le coefficient d'absorption α , en fonction de la température croît avec f . Pour les fréquences les plus élevées : 52,5 et 67,5 MHz, α passe par un minimum. Les variations de la vitesse de propagation V sont faibles pour des fréquences voisines ; et ne sont appréciables qu'entre 0,5 et 5 MHz. V est une fonction linéaire de la température t .

.../...

Ces mesures permettent de déterminer les constantes A, B et f_m = la fréquence critique

A l'équilibre, dans un liquide, on peut encore considérer que l'équation suivante est vérifiée :

$$A_1 \xrightleftharpoons[1]{2} A_2 - \Delta E \text{ calories} \quad (4)$$

Si n_1 et n_2 représentent respectivement les fractions molaires des états A_1 et A_2 , k_1 et k_2 , les constantes de vitesse de la réaction, on a :

$$\frac{dn_2}{dt} = k_1 n_1 - k_2 n_2 \quad (5)$$

D'autre part, par définition : $n_1 + n_2 = 1$

$$\text{A l'équilibre} \quad \frac{dn_2}{dt} = 0 \quad k_1 n_1 = k_2 n_2$$

Et d'après la loi de distribution de Boltzmann

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

Une petite perturbation de l'état d'équilibre, d'amplitude variant sinusoidalement en fonction du temps à la fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$, amène une variation δn_2 de l'état n_2

$$\delta n_2 = \frac{-\delta \frac{\Delta E}{RT}}{2(1 + \operatorname{ch} \frac{\Delta E}{RT})} \times \frac{1}{1 + \frac{j\omega}{k_1+k_2}} \quad (6)$$

La dépendance de n_2 en fonction de f est caractérisé par un temps de relaxation :

$$\tau = \frac{1}{k_1+k_2}$$

...

- 4 -

Si ΔE est indépendant de la température, alors l'équation (6) donne :

$$\frac{dn_2}{dt} = \left(\frac{\partial n_2}{\partial T} \right)_p = \frac{\frac{\Delta E}{RT^2}}{2(1 + \text{ch } \frac{\Delta E}{RT})} \times \frac{1}{1 + j \omega \tau} \quad (7)$$

Où la quantité $C_1 = \Delta E \left(\frac{\partial n_2}{\partial T} \right)_p$ est la partie relaxationnelle

de la chaleur spécifique. C_1 , dépendant de ω , on pose

$$C_1 = \frac{C_i}{1 + j \omega \tau}$$

d'où

$$C_i = \frac{R \left(\frac{\Delta E}{RT} \right)^2}{2(1 + \text{ch } \frac{\Delta E}{RT})} \quad (8)$$

On montre finalement que l'absorption par longueur d'onde $\mu = \alpha \lambda$ a pour expression :

$$\mu = \pi(\gamma - 1) \frac{C_i}{C_{p,o}} \frac{\frac{f}{f_m}}{1 + \left(\frac{f}{f_m} \right)^2} \quad (9)$$

où $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ et $C_{p,o}$ la chaleur spécifique à très basse fréquence

La valeur de cette fonction est maximale pour $f = f_m$, entraînant :

$$\mu_M = \frac{1}{2} \pi (\gamma - 1) \frac{C_i}{C_{p,o}} \quad (10)$$

.../...

...

- 5 -

Dans le cas où $\frac{\Delta E}{RT}$ est supérieur à 4,5 le terme $\frac{k_1}{k_2} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$

est inférieur à $1/100^e$, c'est-à-dire que k_1 est négligeable devant k_2 à 2 p. cent près, au plus, et on a ;

$$f_m = \frac{1}{2\pi \tau} = \frac{k_2}{2\pi}$$

$$k_2 = D T e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}} \quad \text{ou } D \text{ est une constante.}$$

d'Où
$$\frac{f_m}{T} = \frac{D}{2\pi} e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}$$

ΔE_a est l'énergie d'activation de la réaction de retour de l'état 2 à l'état 1. Elle est donnée par la pente de la fonction $\log \frac{f_m}{T}$ représentée en fonction de $\frac{1}{T}$. A partir de ces hypothèses, pour l'acide acétique, cette énergie est : $\Delta E_a = 8,46 \text{ kcal/mole}$.

L'acide propionique a ensuite été étudié par Lamb et Huddart (3) pour des températures variant de 7 à 55° C, la fréquence étant comprise entre 1 et 15 MHz. La dispersion de la vitesse de propagation est négligeable. En général, le coefficient d'absorption α passe par un maximum qui se déplace vers les hautes températures pour des fréquences croissantes. Les calculs faits à partir des formules déjà établies pour l'acide acétique permettent de déterminer A, B et les fréquences critiques f_m pour différentes températures. L'énergie d'activation de l'acide propionique est trouvée égale à :

$$\Delta E_a = 7,51 \text{ kcal/mole}.$$

L'acide propionique a été repris par Barone, Pisent et Sotte (4) qui examinent la dispersion de la vitesse entre 2 et 6 MHz pour une température variant de 15 à 35° C. Le rapport $\frac{V_6}{V_2}$ croît de 1,001 à 1,003 et tend vers une limite 1,003. De ces résultats, la conclusion est que la dispersion existe ; et est de l'ordre de grandeur prévue par l'absorption.

.../...

En 1951, Andreae et Lamb (5) reprennent la théorie et les calculs de Lamb - Pinkerton et de Lamb - Huddart, et étendent leurs recherches à de nombreux autres liquides purs pour lesquels la fréquence critique est donnée par la formule :

$$f_c = M e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}$$

Où M est un facteur ayant pour dimension l'inverse d'un temps.

En 1956, Heasell et Lamb (6) étudient l'absorption à 25°C à 100 et 200 MHz pour un très grand nombre de corps et en particulier les acides acétique, propionique et isovalérique pour lesquels ils donnent la valeur du quotient α/f^2

En Allemagne, Maier et Rudolph (7) ont appliqué la théorie de Freedman aux réaction d'association de l'acide benzoïque en solution dans le tétrachlorure de carbone. Ce travail conduit à la valeur de l'énergie d'activation et de dimérisation.

Karpovitch (8) étudie de façon détaillée le phénomène d'isomérisation des corps organiques pour lesquels la fréquence critique est

$$f_m = \frac{k_2 + k_1}{2\pi} \quad (k_1 \text{ négligeable}) \text{ d'après la théorie}$$

de Freedman. Pour les acides formique, acétique et propionique, les fréquences critiques sont respectivement : 1,33 ; 0,55 et 2,02 MHz à 20° C.

Enfin, se référant aux nombreux chercheurs qui ont travaillé sur ce sujet. Parthasarathy, Pancholy et Chhapgar (9) analysent brièvement les résultats déjà obtenus et déterminent, de plus, les fréquences critiques à 30° C des acides butyrique, caproïque et caprylique ; ainsi que la vitesse, les coefficients A, B. Le coefficient α/f_2 est également déterminé aux fréquences suivantes : 1,4 ; 4,3 ; 7,2 et 15,8 MHz. L'étude s'étend ensuite à de nombreux autres corps de la chimie organique : acétates, hydrocarbures.

De ce qui précède, il apparait que les chercheurs ne se sont intéressés qu'à des acides considérés isolément : acétique, propionique sans référence aux autres acides de la série. Parfois, l'étude n'a été faite que pour une température: Karpovitch, Parthasarathy. C'est pourquoi, il nous a paru intéressant d'étudier les cinq premiers acides entre 0,5 et 12 MHz et dans une gamme de température variant de 20 à 65° C.

La variation de la longueur des chaines organiques peut apporter un éclairage nouveau à ce **type** d'absorption "structurale" étudié plus systématiquement. Il est d'autre part évident que la gamme des fréquences ultrasonores utilisées devrait être la plus large possible quand on veut étudier de tels phénomènes de relaxation.

Avant de **préciser** les méthodes et les résultats des mesures effectuées, nous résumerons le calcul théorique de cette absorption "chimique" effectué par Freedman (1).



CHAPITRE I

LA THEORIE DE FREEDMAN

Cette théorie préconise l'utilisation de l'absorption ultrasonore pour déterminer les vitesses de réactions très rapides : L'application à l'association en phase liquide des acides organiques est traitée.

Définitions :

La réaction considérée, peut être écrite sous la forme :

$$\sum_{i=1}^n a_i A_i = 0 \quad (1)$$

Où A_i représentent les composés intervenant dans la réaction et a_i sont les coefficients stoechiométriques comptés positivement si A_i est produit par la réaction et négativement si A_i est consommé par la réaction.

Soit n_i le nombre de moles et N_i la fraction molaire de A_i .
Alors $N_i = \frac{n_i}{n}$ avec $n = \sum n_j + n_s$

La chaleur de la réaction ΔH est :

$$\Delta H = \sum a_i H_i \quad ((2))$$

Où H_i est la capacité calorifique partielle du composant A_i dans le milieu.

La constante de la fraction molaire à l'équilibre est :

$$\text{Log } K_n = \sum a_i \text{ Log } N_i^{\text{eq}} \quad (3)$$

"eq" se rapporte à l'état d'équilibre

La capacité calorifique totale est :

$$H = \sum n_i H_i + n_s H_s \quad (4)$$

.../...

L'indice "s" se rapportant au solvant, s'il s'agit de solutions.
Capacité calorifique à l'équilibre

La différenciation de l'équation (4) par rapport à T, à pression constante, donne :

$$C_p^{eq} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \sum n_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p + n_s \left(\frac{\partial H_s}{\partial T} \right)_p + \sum H_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

C_p^{eq} représente la capacité calorifique du système mesurée à l'équilibre. Les deux premiers termes, désignés par C_p^i , représentent la contribution des composants à la capacité calorifique, totale. Le troisième terme, désigné par C_p^r , représente la contribution de la réaction à la capacité calorifique totale.

On introduit une nouvelle variable ξ , définie par l'équation

$$\delta n_i = a_i \delta \xi \quad (6)$$

On a alors :

$$C_p^r = \Delta H \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

La différenciation de l'équation (3) donne :

$$\left(\frac{\partial \log K_n}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} = \sum \frac{a_i}{n_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial T} \right)_p - \sum \frac{a_i}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p \quad (8)$$

Après changement de variable, l'équation (7), compte tenu de l'équation (2), devient :

$$C_p^r = D R \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \quad (9)$$

En posant :

$$D = \frac{1}{\sum \frac{a_i^2}{n_i} - \sum \frac{a_i^2}{n}}$$

Introduction du temps

Il faut maintenant tenir compte du fait qu'il faut un **temps fini** à la réaction pour retrouver son état d'équilibre, après en avoir été déplacée par une petite perturbation. La perturbation, due par exemple au passage d'une onde ultrasonore, est prise si petite qu'on peut supposer, avec une bonne approximation, que les vitesses dans l'un et l'autre sens sont égales. Soient U_f et U_b les valeurs de ces vitesses. A l'équilibre :

$$U_f^{eq} = U_b^{eq} = U \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \log}{\partial T} \right)_p = U_f - U_b \quad (10)$$

$\log U_f$ et $\log U_b$ peuvent être exprimés par les deux premiers termes d'une série de Taylor développée aux environs de $\log U$.

$$\log U_f = \log U + \left(\frac{\partial \log U_f}{\partial T} \right)_{eq} (T - T^{eq}) \quad (11)$$

En transformant l'équation (11), on a :

$$\log \frac{U_f}{U} = \log \left(1 - \frac{U - U_f}{U} \right) \simeq \frac{U_f - U}{U} \quad (12)$$

D'où

$$\frac{U_f - U}{U} = \left(\frac{d \log U_f}{dT} \right)_{eq} (T - T^{eq}) \quad (13)$$

De même :

$$\frac{U_b - U}{U} = \left(\frac{d \log U_b}{dT} \right)_{eq} (T - T^{eq}) \quad (14)$$

Dans la plupart des cas, les fonctions U_f et U_b peuvent être représentées par des équations du type :

$$U_f = k_f \prod_i N_i^{-a_i} F \quad a_i < 0 \quad (15)$$

$$\text{et} \quad U_b = k_b \prod_j N_j^{a_j} F \quad a_j > 0 \quad (16)$$

F étant une fonction inconnue de la concentration et de la température, qu'il est inutile de connaître. Cependant, cette fonction doit être la même dans (15) et (16). A l'équilibre, on doit avoir :

$$K_N = \frac{k_f}{k_b} = \frac{\prod N_j^{a_j}}{\prod N_i^{a_i}} \quad (17)$$

k_f et k_b introduits dans les équations (15) et (16) sont les constantes de vitesse de la réaction et ne dépendent que de la température.

En retranchant (14) de (13) et, compte tenu des équations (15), (16), (17) et (18) on a :

$$\frac{U_f - U_b}{U} = \frac{\Delta H}{RT^2} (T - T^{eq}) - \sum \frac{a_i}{N_i} \left(\frac{\partial N_i}{\partial T} \right)_p (T - T^{eq}) \quad (18)$$

En combinant les équations (10) et (18) on en déduit :

$$\frac{1}{U} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} (T - T^{eq}) - \left(\sum \frac{a_i^2}{n_i} - \sum \frac{a_j^2}{n} \right) \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p (T - T^{eq}) \quad (19)$$

Pour une perturbation harmonique de la forme

$$T = T^{eq} + \Delta T e^{j\omega t}, \text{ on peut résoudre}$$

l'équation (19) en considérant que :

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_p = \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p = \frac{D \frac{\Delta H}{RT^2}}{1 + j\omega \frac{D}{U}} \quad (20)$$

La capacité calorifique effective à pression constante, à la fréquence ω , est :

$$C_p^{eff} = C_p^i + \Delta H \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p \quad (21)$$

.../....

Soit encore :

$$C_p^{\text{eff}} = C_p^i + \frac{C_p^r}{1 + j \omega \frac{D}{U}} \quad (22)$$

C'est une quantité complexe dont l'une des composantes est indépendante de la fréquence et l'autre relaxationnelle.

Si, par un raisonnement analogue, on considère l'énergie interne et non l'enthalpie, la capacité calorifique effective, à volume constant est :

$$C_V^{\text{eff}} = C_V^i + \frac{C_V^r}{1 + j \omega \frac{D}{U}} \quad (23)$$

Le rapport entre les équations (22) et (23) donne :

$$\gamma^{\text{eff}} = \frac{C_p^{\text{eff}}}{C_V^{\text{eff}}} \quad (24)$$

Coefficients d'absorption

Considérons une onde plane d'équation :

$$U = U_0 e^{j\omega \left(t - \frac{x}{\Gamma}\right)} = U_0 e^{-\alpha x} e^{j\omega \left(t - \frac{x}{V}\right)}$$

Où Γ est la vitesse de phase complexe de l'onde

V sa vitesse de phase réelle

et α le coefficient d'absorption

Alors :

$$\alpha = - \frac{\omega V}{2} \Im \left(\frac{1}{\Gamma^2} \right) \quad (25)$$

Le symbole \Im désignant la partie imaginaire de $\frac{1}{\Gamma^2}$

Il a été montré que :

$$\Gamma^2 = \frac{\gamma^{\text{eff}}}{e \beta_T} \quad (26)$$

.../...

Où ρ est la densité du liquide

β_T = le coefficient de compressibilité isothermique.

Comme la vitesse, à très faible fréquence est donnée par :

$$v_o^2 = \frac{\gamma_o}{\rho \beta_T} \quad (27)$$

En remplaçant dans l'équation (25) on a :

$$\alpha = \frac{\gamma_o \omega C}{2 v_o^2} \frac{(c_p^{eq} - c_v^{eq}) c_p^r \frac{\omega D}{U}}{(c_p^{eq})^2 + (c_p^i)^2 \left(\frac{\omega D}{U}\right)^2} \quad (28)$$

En étudiant la variation de l'absorption avec la fréquence, il est plus utile de considérer le coefficient d'absorption par longueur d'onde qui est défini par :

$$\mu = \alpha \lambda$$

Alors :

$$\mu = \pi \gamma_o \left(\frac{v}{v_o}\right)^2 \frac{(c_p^{eq} - c_v^{eq}) c_p^r \frac{\omega D}{U}}{(c_p^{eq})^2 + (c_p^i)^2 \left(\frac{\omega D}{U}\right)^2} \quad (29)$$

La fonction $\mu \left(\frac{\omega D}{U}\right)$ est la fonction associée à l'absorption due au mécanisme de relaxation. Elle est maximum lorsque :

$$\frac{\omega_m}{U} = \frac{c_p^{eq}}{D c_p^i} \quad (30)$$

Sa valeur maximale est alors :

$$\mu_M = \frac{\pi}{2} \left(\frac{v}{v_o}\right)^2 (\gamma_o - 1) \frac{c_p^r}{c_p^i} \quad (31)$$

.../...

Application à la cinétique chimique :

Le coefficient d'absorption par longueur d'onde est d'abord mesuré en fonction de la fréquence angulaire. On détermine ainsi ω_m qui donne U à partir de l'équation (30) pourvu que D puisse être déterminé. Pour interpréter les résultats expérimentaux, on considère que l'absorption comporte deux termes :

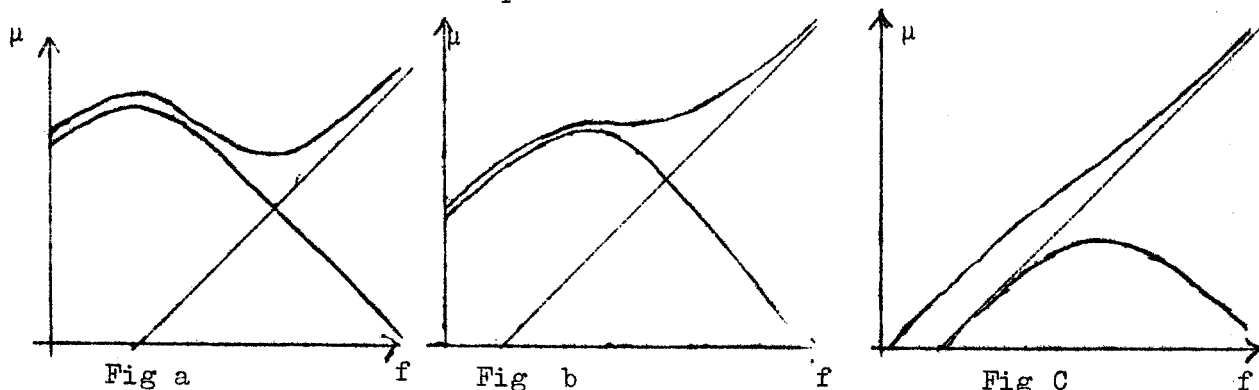
- Le premier dû à la réaction chimique
- Le second dû à d'autres causes (principalement la viscosité) et proportionnel au carré de la fréquence f . En première approximation, l'absorption totale est donnée par :

$$\mu_T = \alpha_T \lambda = \frac{A_f}{B^2 + C^2 f^2} + E V f \quad (32)$$

On peut voir que la fonction μ_T a deux points stationnaires donnés par les deux valeurs positives de :

$$f^2 = \frac{A - 2 E V B^2 \pm A \sqrt{1 - \frac{8 E V B^2}{A}}}{2 C^2 E} \quad (33)$$

La forme de la courbe variera suivant l'importance de l'absorption "classique" par rapport à l'absorption supplémentaire due à la réaction. On peut voir sur les figures a, b, et c, les trois cas illustrant la discussion de l'équation



Absorption due à la réaction plus importante que l'absorption due à d'autres causes

$$\frac{8 E B^2 V}{A} = 0,08$$

Absorption due à la réaction comparable à l'absorption due à d'autres causes

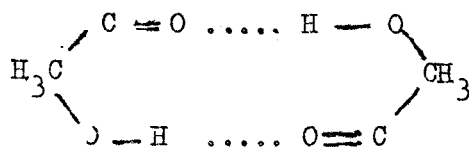
$$\frac{8 E B^2 V}{A} = 1$$

Absorption due à la réaction inférieure à celle due à d'autres causes

$$\frac{8 E B^2 V}{A} = 8$$

La représentation de l'absorption par longueur d'onde est donc une courbe de type Debye, c'est-à-dire de même forme que la courbe représentant en fonction de la fréquence, la partie imaginaire de la permittivité, d'un diélectrique. On montre que la courbe représentative en fonction de la fréquence, de la quantité ρv^2 (ρ = densité du liquide) est une courbe de dispersion de même forme, que la courbe représentant en fonction de la fréquence, la partie réelle de la permittivité d'un diélectrique. Cependant, l'information que l'on peut recueillir de la courbe de dispersion étant beaucoup moins précise, nous nous contenterons par la suite de présenter directement, en fonction de la température, la quantité mesurée qui est la vitesse. On constate d'ailleurs que cette dispersion est pratiquement négligeable.

L'acide acétique peut être considéré comme étant, à l'équilibre, un mélange d'un monomère et d'un dimère formé par liaison Hydrogène


$$2 \text{ CH}_3 \text{ COO H} \rightleftharpoons (\text{CH}_3 \text{ COO H})_2$$
$$a_1 = -2 \quad a_2 = 1 \quad a_j = -1$$

$$D = \frac{1}{\frac{4}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_1 + n_2}}$$

...../.....

Si y est le degré de dissociation du dimère et s'il y avait initialement une mole de dimère avant la dissociation, d'après l'équation (9) on a :

$$C_p^r = R \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{y}{2} (1 - y^2)$$

$$\text{et } \mu_M = \frac{\pi}{2} \left(\frac{V}{V_0} \right)^2 (Y_0 - 1) \frac{C_p^r}{C_p^i} \quad (31)$$

Or les données de Lamb et Pinkerton (2) montrent que l'on peut considérer que $\frac{V}{V_0} = 1$. μ_M est déterminé par l'expérience.

On peut ainsi calculer C_p^r aux températures pour lesquelles μ_M est connu.

y et z étant les degrés de dissociation du dimère à $T_1 = 293^\circ \text{ K}$ et $T_2 = 323^\circ \text{ K}$, on trouve pour l'acide acétique :

$$R \left(\frac{\Delta H}{RT_1} \right)^2 \frac{y}{2} (1 - y^2) = 7,13 \quad (34)$$

$$\text{et } R \left(\frac{\Delta H}{RT_2} \right)^2 \frac{z}{2} (1 - z^2) = 9,538 \quad (35)$$

Les constantes d'équilibre en fraction molaire à 293° K et 323° K sont :

$$K_y = \frac{1-y^2}{4 y^2} \quad \text{et} \quad K_z = \frac{1-z^2}{4 z^2} \quad (36)$$

en effet :

$$K_y = \frac{\frac{1-y}{1+y}}{\frac{4 y^2}{(1+y)^2}} = \frac{1-y^2}{4 y^2}$$

L'équation de Van't Hoff intégrée donne :

$$\text{Log } \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (37)$$

$$\text{Dans ce cas } \text{Log } \frac{K(323)}{K(293)} = 6,93 \times 10^{-5} \Delta H$$

Soit aussi :

$$2 \operatorname{Log} \frac{y}{z} + \operatorname{Log} \frac{1 - z^2}{1 - y^2} = 6,93 \times 10^{-5} \Delta H \quad (38)$$

En substituant K par les valeurs de l'équation (36)

En résolvant graphiquement ces trois équations (34), (35) et (38), on peut, d'une part, connaître ΔH , d'autre part, calculer y et z, d'où K à toutes les températures. On peut également recalculer théoriquement μ_M , et comparer avec les résultats donnés par l'expérience. L'accord est assez satisfaisant. Pour l'acide acétique, on a trouvé :

$$\Delta H = 6,21 \text{ k cal/mole.}$$

CHAPITRE II

METHODES DE MESURE UTILISEES POUR DETERMINER L'ABSORPTION ULTRASONORE ET LES AUTRES CONSTANTES PHYSIQUES IMPORTANTES.

I APPAREILS DE MESURE

a) Générateur d'ultrasons : Nous utilisons un émetteur, récepteur d'ultrasons (type U.S.I.P.10) fabriqué par la Société Française d'Electro-physique (licence Krautkramer).

Le principe de cet appareil consiste à envoyer une impulsion électrique de courte durée, à un transducteur piézoélectrique : quartz ou titanate de baryum selon la fréquence. L'impulsion disponible dure une microseconde et a une amplitude de l'ordre de 1500 V ; la fréquence de répétition est égale à 50 ou 400 Hz selon les cas. Le transducteur ainsi excité, se met à osciller mécaniquement sur sa fréquence propre d'après l'effet piézoélectrique inverse. Il est scellé sur une substance jouant le rôle d'amortisseur du point de vue acoustique ; et les oscillations sont rapidement amorties.

Un quartz, piézoélectrique peut être représenté par le schéma électrique équivalent de la figure 1, dans lequel C_0 est la capacité

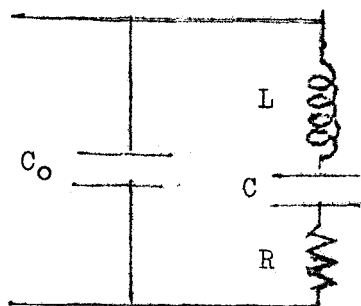


Figure 1

diélectrique du quartz. R , L et C sont les éléments du circuit série oscillant. Dans le cas présent, la valeur de R n'est pas très petite (De l'ordre de 100 à 200 Ω). Une lame de quartz d'épaisseur e vibre aux fréquences f telles que :

$$(2k + 1) \frac{\lambda}{2} = \frac{V}{2f} = e$$

λ étant la longueur d'onde et V la vitesse de propagation des ondes ultrasonores.

Couplé mécaniquement au milieu susceptible de propager l'ébranlement ultrasonore, le quartz émet donc un train d'ondes mécaniques, qui traverse le milieu à étudier, est réfléchi sur un réflecteur approprié et revient à nouveau exciter le quartz qui oscille alors électriquement par effet piézoélectrique direct.

Ces oscillations électriques sont transmises à un récepteur qui permet d'obtenir un oscillogramme des signaux émis et réfléchis. Ce récepteur comporte un amplificateur vidéo à large bande (17 MHz) qui possède plusieurs circuits d'accord destinés à favoriser respectivement une bande de fréquence donnée. La tension amplifiée est ensuite détectée par une diode et un circuit R.C. Suivant les valeurs des éléments R et C, réglant l'élimination plus ou moins complète de la composante H.F, l'aspect de l'oscillogramme varie. **Pratiquement**, un ensemble de **quatre** dipôles R C permet de réaliser cette opération "Filtre H.F". La figure 2 montre les quatre aspects du signal obtenu dans les différents cas.

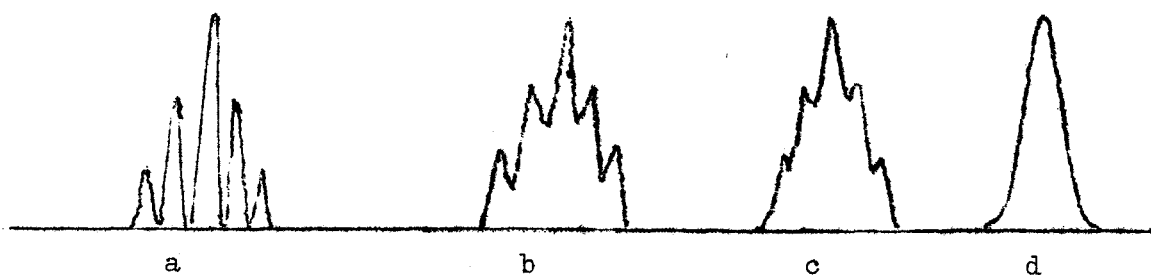


Figure 2

Lorsqu'on effectue une mesure de vitesse par la méthode dite "interférométrique", on a intérêt à utiliser la position qui permet d'apprécier avec précision la superposition de deux oscillations H.F données (fig 2a) appartenant à deux signaux ayant parcouru des trajets ultrasonores différents.

Il est possible d'utiliser le même transducteur (ou palpeur) pour la production et la réception des ultrasons : méthode par réflexion. L'appareil permet également d'utiliser un transducteur émetteur et un transducteur récepteur distinct : méthode par transmission.

Nous n'avons utilisé que la première méthode. Lorsque l'émetteur fonctionne, le récepteur est bloqué par saturation, et ne devient susceptible d'amplifier et de détecter le signal que lorsque l'impulsion a cessé.

L'émission de l'impulsion et le balayage sont déclenchés simultanément. Selon la durée du trajet ultrasonore, il peut être intéressant de régler le temps de balayage, ce qui est possible en agissant sur les éléments R C de la base de temps qui est de type Miller. On peut régler le temps de balayage de façon continue et discontinue.

Le temps de balayage est linéaire. Il en résulte que les écarts entre les impulsions peuvent être rendus proportionnels aux distances marquées sur l'écran de l'oscilloscope. En vérification, nous l'avons appliqué à la mesure de l'épaisseur de deux pièces de laiton accolées. La glycérine assure le contact entre le palpeur et le laiton. Les échos observés sur l'écran sont représentés figure 3, et correspon-

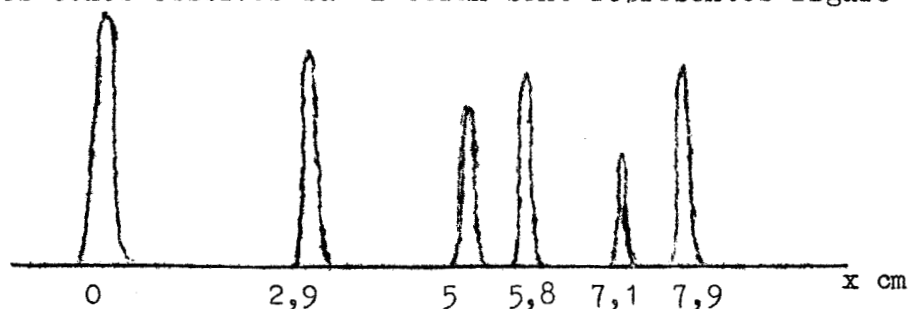


Figure 3

dent aux trajets effectués et schématisés sur la figure 4.

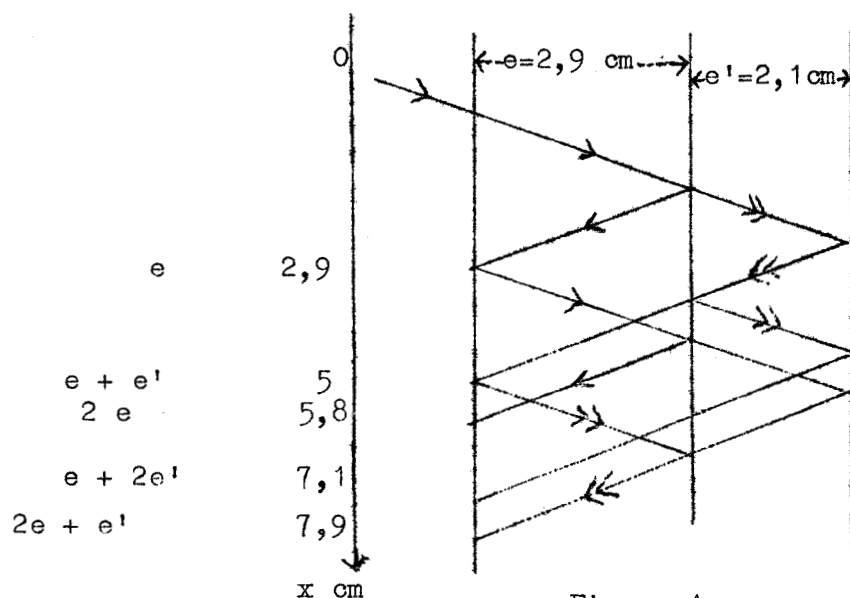


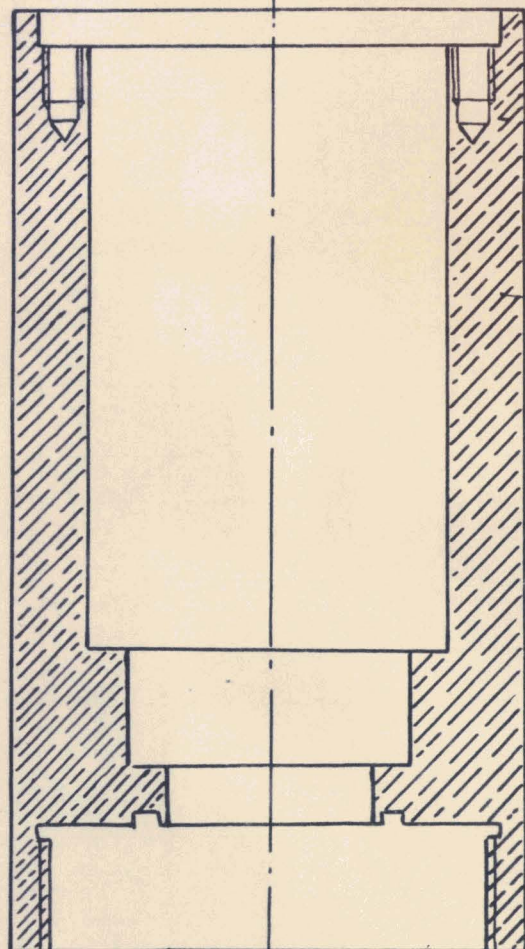
Figure 4

b) Description de l'enceinte pour liquides : L'enceinte ou "Cellule" prévue pour les mesures de vitesse et d'absorption par réflexion, est constituée d'un cylindre de laiton chromé intérieurement dont la coupe est représentée figure 5.

Fig 5: ENCEINTE POUR

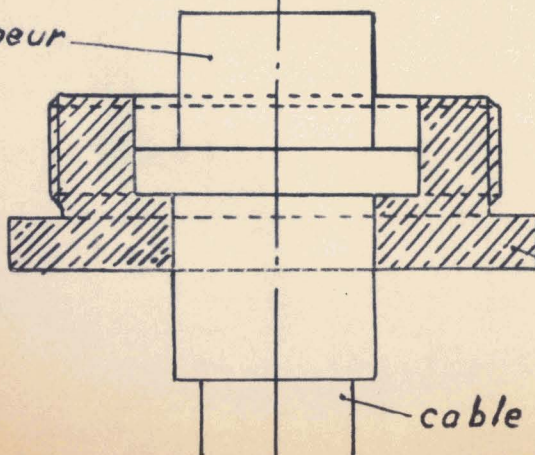
LIQUIDES $E_{\text{ch}} 1/1$

Coupe de la cellule



laiton

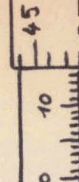
polpeur



couvercle inférieur

cable

Piston avec miroir réflecteur



tête micrométrique

entretoise



couvercle supérieur

acier inoxydable

3 vis à 120°

3 vis à 120°
ressort de compression

Air

plan réflecteur

Les acides organiques bien qu'étant des acides faibles, n'en n'en sont pas moins corrosifs, surtout lorsqu'ils sont purs et leur température élevée. Après avoir essayé de chromer la cellule et de dorer par galvanoplastie au tampon (Procédé Dalic) tous les accessoires en contact avec l'acide ou ses vapeurs, nous avons dû construire tout le matériel en acier inoxydable : cellule, miroir, tige, vis, ressort etc...

Le miroir est constitué par un cylindre plat, rempli d'air, de façon que le coefficient de réflexion à la surface soit voisin de 1. Ce coefficient R est donné par la formule

$$R = \frac{(Z_1 - Z_2)^2}{(Z_1 + Z_2)^2}$$

Où Z_1 et Z_2 sont les impédances acoustiques des deux milieux à l'interface desquels se fait la réflexion. De façon générale, on a :

$$Z = \rho V \text{ avec } \rho = \text{Densité du milieu}$$

V = Vitesse de propagation des ultrasons dans ce milieu

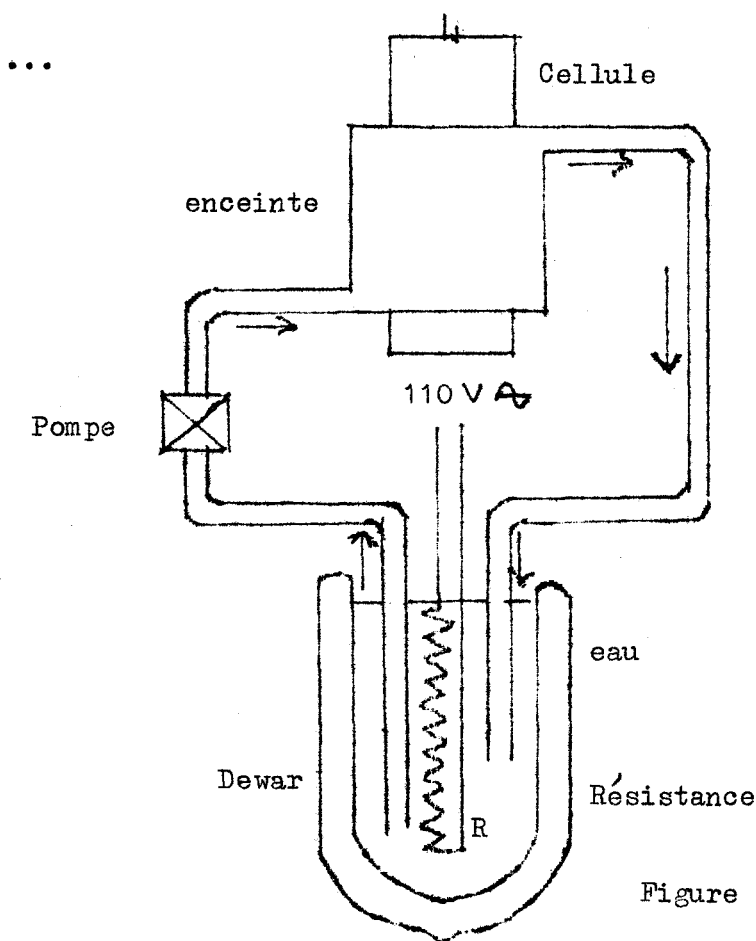
L'orientation de ce miroir est réglée au moyen de trois vis disposées à 120° l'une de l'autre et qu'on peut manoeuvrer de l'extérieur.

Le palpeur a dû être protégé par une membrane de caoutchouc de forme tronconique car les acides attaquent l'araldite constituant le support du quartz. Une goutte de glycérine assure le contact entre le quartz et la membrane de manière que les ultrasons soient transmis sans pertes appréciables.

c) Thermostatisation : Dans la gamme de température prévue : 20 à 65° C, une circulation d'eau, portée à température convenable, dans une enceinte de laiton entourant la "cellule", suffit à assurer la thermostatisation .

Le montage réalisé est représenté figure 6

.../...

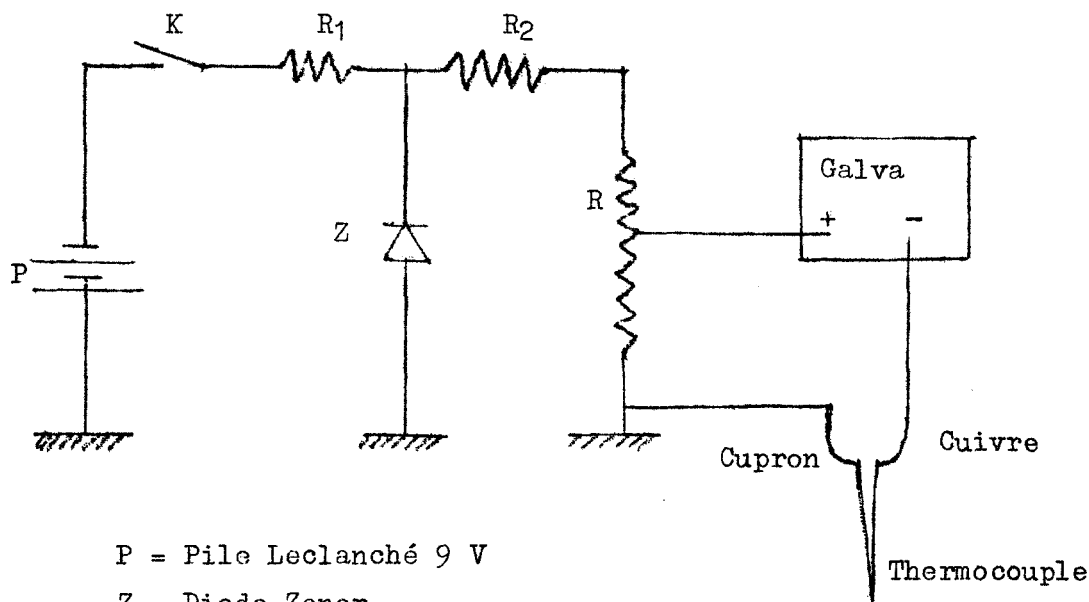


L'eau, provenant d'un vase Dewar dans lequel plonge une résistance chauffante, est aspirée par une pompe centrifuge "Prolabo", et suit une marche ascendante dans l'enceinte, puis revient dans le Dewar. La résistance R est alimentée par l'intermédiaire d'un variac qui permet de stabiliser la température suivant les mesures à effectuer.

II MESURE DE LA TEMPERATURE

Dans la cellule, la température du liquide à étudier est contrôlée par un thermocouple cuivre-supron dont la soudure "chaude" plonge dans l'acide. La f.e.m. apparaissant aux bornes du thermocouple est opposée à la f.e.m. ^uconnue d'une pile étalon dont on prélève une fraction grâce à un montage potentiométrique représenté figure 7.

.../...



P = Pile Leclanché 9 V

Z = Diode Zener

R = Potentiomètre : 100 Ω

Fig. 7

Une diode Zener, placée en parallèle aux bornes de la pile, sert à délivrer une tension rigoureusement constante. La déviation du spot est proportionnelle à l'intensité et par conséquent, à la f.e.m. créée par la température t . On a étalonné le thermocouple pour connaître la déviation du spot en fonction de la température exacte de la soudure (Tableau I), pour les différentes valeurs de la résistance potentiométrique R . On obtient une série de droites parallèles représentant la déviation du spot du galvanomètre, en fonction de t° : figure 8. En utilisant ce graphique, on peut connaître la température du liquide de la cellule à 0,2 degré près, précision suffisante pour les mesures à effectuer.

III MESURE DE LA VISCOSITE

La viscosité de l'acide valérique a été déterminée par un viscosimètre à bille de type Höppler. La mesure consiste à déterminer le temps de chute d'une bille de diamètre convenablement choisi dans une colonne de liquide inclinée. On obtient la viscosité en **centipoises** en multipliant le temps de chute par une constante **dépendant** de la densité du liquide et de la bille utilisée :

.../...

TABLEAU I

ETALONNAGE DU THERMOCOUPLE UTILISE

Position du Commutateur po- tentiomètre	Température t° C	Déviatiion du galvanomètre d
10	22,5	94
	24	75
	25	65
	27	40
	28	29
	29	15
20	30	83
	31	70
	33	48
	35	22
	36	9
30	37	90
	38	78
	39	65
	40	50
	42,5	20
	44	0
40	45	83
	46	70
	47	57
	48	45
	49	33
	50	20
	51	7
50	53	75
	54	62
	55	50
	56	39
	57	25
	58	15
	59	4
60	60	80
	62	57
	63	45
	64	35
	65	23
	66	12



Fig 8: ETALONNAGE DU THERMOCOUPLE

Deviation du spot en fonction de la temperature

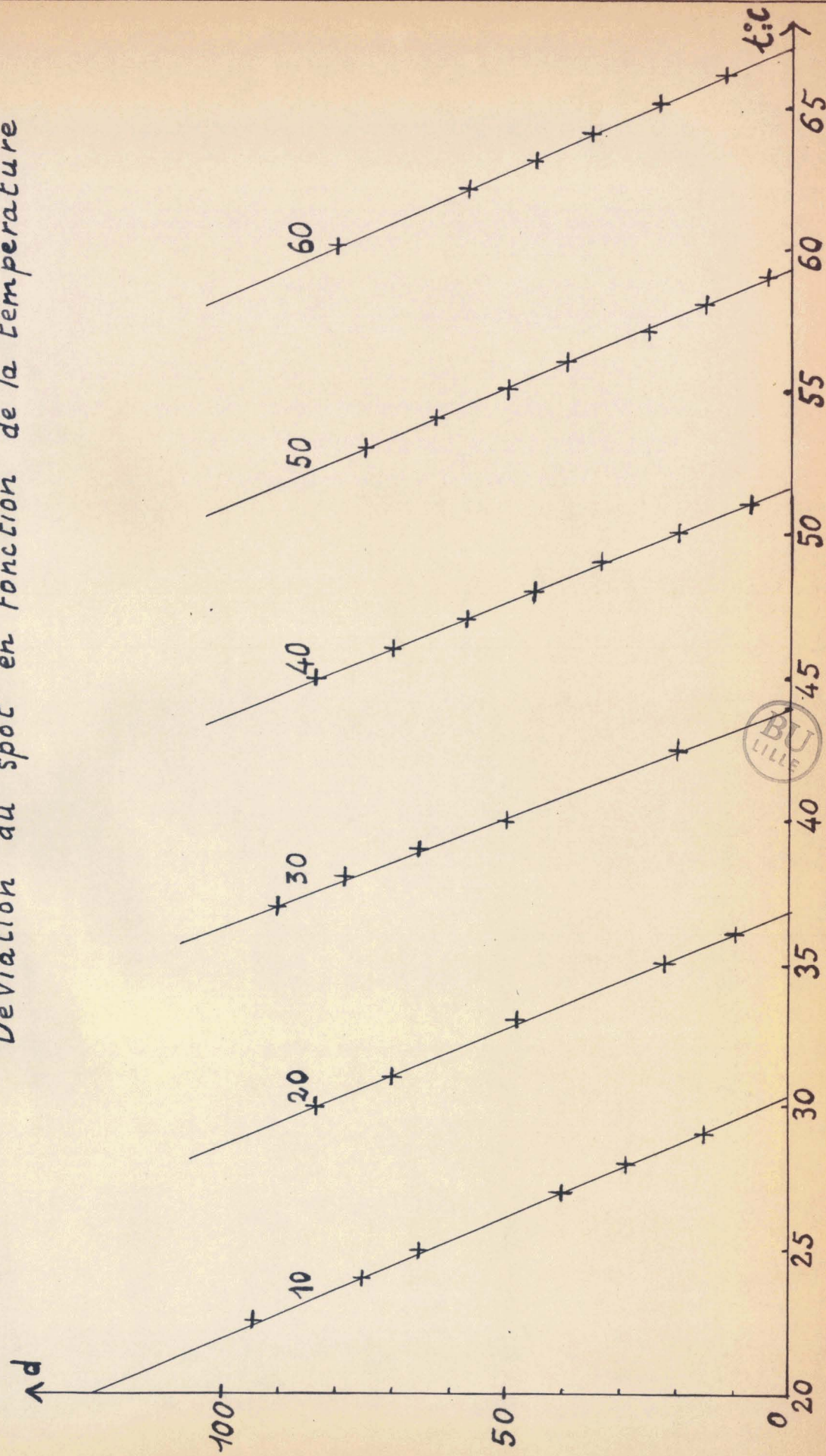


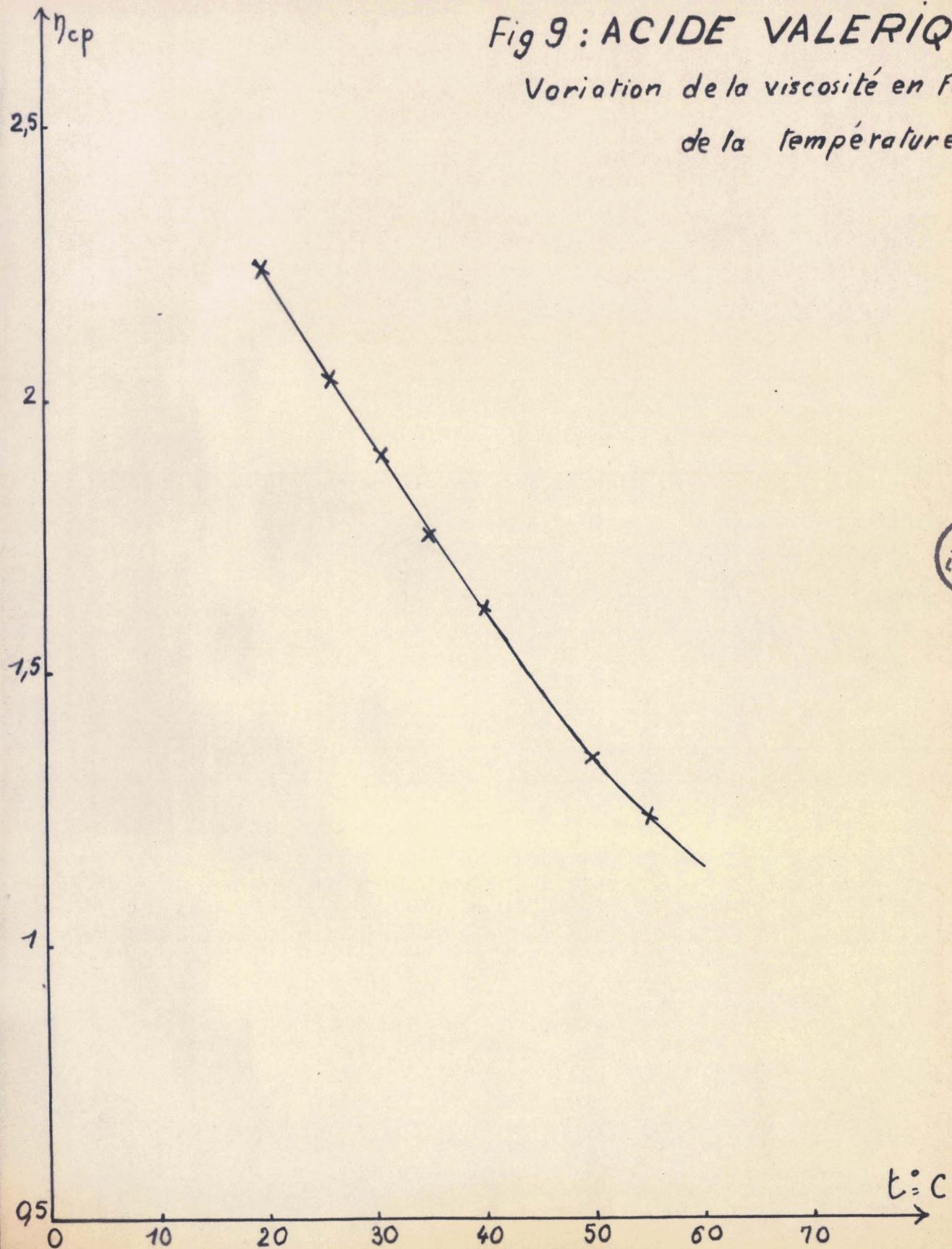
TABLEAU II

VISCOSITE η DES ACIDES ORGANIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

ACIDE	$t^{\circ} C$	7,6	10	15	20	25	30	35	40	50	60
	Densité										
FORMIQUE	$d_4^{15} = 1,22$	2,38	2,26	—	1,80	—	1,46	—	1,22	—	—
ACETIQUE	$d_4^{20} = 1,049$	—	—	1,31	—	1,15	1,04	—	1	—	0,70
PROPIONIQUE	$d_4^{20} = 0,992$	—	1,29	1,18	1,10	—	—	—	0,80	—	—
BUTYRIQUE	$d_4^{20} = 0,958$	—	—	1,81	1,54	—	—	—	1,12	0,97	—
VALERIQUE	$d_4^{20} = 0,942$	—	—	—	2,24	2,08	1,90	1,75	1,62	1,45	1,23

Fig 9 : ACIDE VALÉRIQUE

Variation de la viscosité en fonction
de la température



Exemple :

Temps de chute 55 s 5 à 0,1 s près
Facteur de multiplication pour l'acide valérique

0,0315

Sa densité étant 0,942

La viscosité est alors $\eta = 55,5 \times 0,0315$

= 1,75 cp

$$\eta = (1,75 \pm 0,01) 10^{-2} \text{ p.}$$

Les différentes valeurs obtenues sont portées dans le tableau II et permettent de tracer le graphique de la figure 9.

IV MESURE DE LA VITESSE DE PROPAGATION DES ULTRASONS

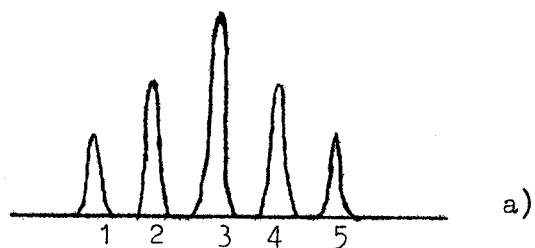
La puissance fournie par l'émetteur (de l'ordre du watt) peut être partagée et exciter séparément deux transducteurs. Les signaux acoustiques réfléchis (et transformés en signaux électriques par ces mêmes transducteurs) peuvent être amenés en superposition sur l'écran de l'oscilloscope. On peut ainsi comparer les temps de parcours de deux signaux ayant progressé suivant des chemins ultrasonores différents : ce qui permet d'accéder à la mesure de la vitesse si l'un des deux milieux est pris comme étalon de vitesse (et si on connaît les dimensions géométriques des deux milieux).

Nous utilisons deux enceintes ou "cellule" destinées à contenir les liquides et dans lesquelles la distance du réflecteur (ou miroir) au transducteur est rendue variable au moyen d'un système de vis sans fin. Cette **distance** est mesurée au 1/100e de millimètre près au moyen d'un tambour gradué porté par une vis micrométrique.

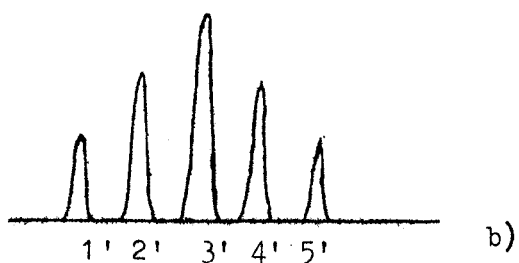
Lorsqu'on amène les deux signaux en superposition par action de la vis micrométrique de l'une ou l'autre cellule, l'amplitude résultante passe par une série de maxima et de minima relatifs Fig. 10 c et d.

.../...

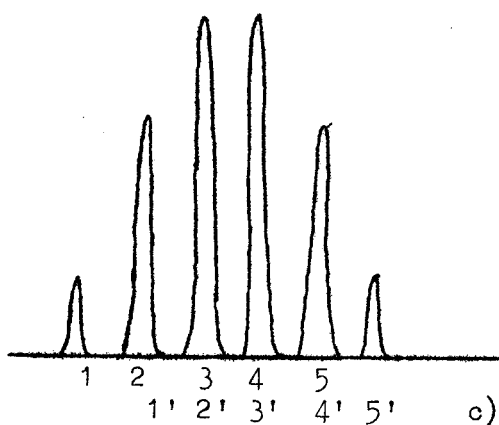
a) Forme du signal provenant
du liquide à étudier



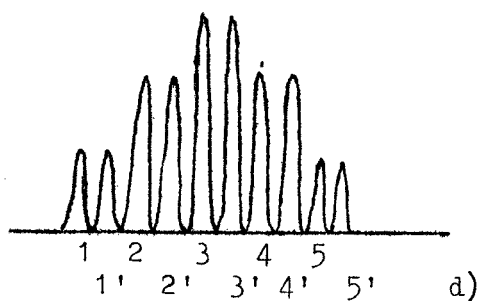
b) Forme du signal provenant du liquide
de référence



c) Amplitude résultante des signaux a et
b, quand les maxima 2 + 1', 3+2' etc.
sont superposés



d) Amplitude résultante des signaux
a et b quand les maxima sont décalés



e) Amplitude résultante quand les
maxima 3 et 3' sont superposés.

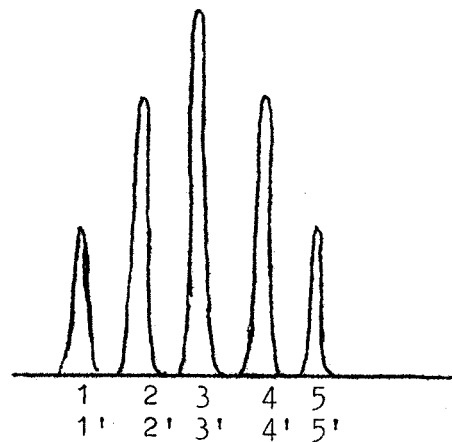


FIGURE 10.

...

Deux maxima sont séparés sur l'axe des temps par une période.. Pour passer d'un maximum au suivant, il suffit de tourner la vis micro-métrique de l'une des cellules de façon à introduire un déphasage supplémentaire de une longueur d'onde entre les deux signaux. En réalité, comme un déplacement x du miroir se traduit par une différence de trajet $2x$ pour les ultrasons (méthode par réflexion), on rencontre les maxima successifs tous les $\frac{\lambda}{2}$. On peut aussi, en comptant plusieurs maxima, mesurer λ et en déduire V . Cependant, cette méthode n'a pas conduit à des résultats précis. La cause de ces erreurs pourrait être la présence d'oscillations parasites dues non pas au quartz, mais à un accrochage de l'amplificateur dans certains cas.

On préfère opérer de la manière suivante. On amène les oscillations 3 et 3' en coïncidence exacte (amplitude maximum figure 10 e). Puis, on déplace le miroir de la cellule contenant le liquide étalon (eau par exemple) de $l_1 = 0,5$ cm (ou d'une autre distance au choix). Pour rétablir la coïncidence dans les mêmes conditions, on doit déplacer le réflecteur de la cellule contenant le liquide à étudier de l_2 . Les vitesses de propagation dans l'un et l'autre liquide sont respectivement proportionnelles aux distances parcourues :

$$\text{D'ou} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{l_1}{l_2}$$

En désignant par V_2 la vitesse à déterminer et V_1 , la vitesse des ultrasons dans l'eau connue à la température où les mesures sont effectuées. En général, la température reste voisine de 20° C. $V_1 = 1483$ m/s d'après M. Greenspan et Tschiegg (10)

Par exemple :

- Pour l'acide butyrique à 5 MHz $t = 30^\circ$ C
 et l'eau à 20° C $V_1 = 1483$ m/s $l_1 = 5$ mm
 Déplacement du miroir

$$l_2 = 10,61 - 6,73 = 3,88 \text{ mm}$$

$$V_2 = \frac{l_2}{l_1} V_1 \quad \text{D'ou} \quad V_2 = \frac{3,88}{5} 1483$$

$$V_2 = 1150 \text{ m/s}$$

.../...

...
- Pour l'acide acétique à 5 MHz $t = 60^\circ \text{ C}$
et l'eau ($t = 20^\circ \text{ C}$) $V_1 = 1483 \text{ m/s}$ $l_1 = 5 \text{ mm}$

Déplacement du miroir

$$l_2 = 10,47 - 7,03 = 3,44 \text{ mm}$$

$$V_2 = \frac{3,44}{5} \cdot 1483 \quad V_2 = 1020 \text{ m/s}$$

l_1 et l_2 sont mesurés à 0,02 mm près et les résultats obtenus sont en accord avec Lamb et Pinkerton à moins de 1 p. cent près (2)

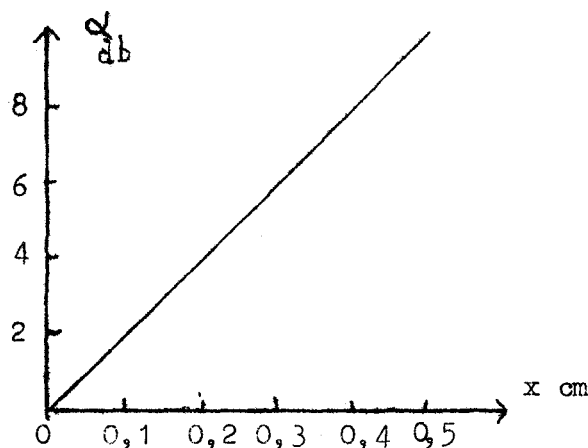
V MESURE DU COEFFICIENT D'ATTENUATION

La méthode consiste à compenser l'atténuation de l'onde mécanique apportée par le milieu, par une variation du gain de l'amplification. Un atténuateur H.F étalonné en décibel permet de mesurer cette atténuation. Si, pour un déplacement Δx du réflecteur dans un liquide absorbant, on a dû augmenter ou diminuer le gain de l'amplification de α_1 db le coefficient d'atténuation de l'amplitude : α , exprimé en db/cm est :

$$\alpha_{\text{db/cm}} = \frac{\alpha_1}{2\Delta x}$$

$$\text{Soit } \alpha_{\text{neper/cm}} = \frac{1}{8,68} \cdot \frac{\alpha_1}{2\Delta x}$$

Le coefficient deux introduit au dénominateur provient de l'aller et retour effectué par l'onde mécanique (comme pour la vitesse). L'atténuateur étant gradué de 2 en 2 db, on construit la courbe représentée figure 11. Expérimentalement, on constate qu'elle est linéaire



aux erreurs d'expérience près. La valeur du coefficient d'atténuation α est proportionnel à la pente de la droite.

.../...

Figure 11

Exemple :

Pour l'acide formique à 2 MHz $t = 50^{\circ} \text{C}$. l'atténuateur est passé de 44 pour une indication $x_1 = 30 \text{ mm}$ de la tête micrométrique de la cellule à 26 pour $x_2 = 12,91 \text{ mm}$

L'absorption est donc de $\alpha_1 = 44 - 26 = 18 \text{ db}$ pour un parcours de $\Delta x = x_1 - x_2$

$$= 30 - 12,91 = 17,09 \text{ mm}$$

$$\text{D'où } \alpha = \frac{18}{2 \times 17,09} \quad \alpha = (5,25 \pm 0,25) \text{ db/cm}$$

Remarques :

1°) La valeur de α doit être suffisamment élevée pour que l'on obtienne une précision relative convenable. Nous pensons mesurer avec une précision de 4 p. cent au moins un coefficient d'atténuation de 2 db/cm pour un liquide faiblement absorbant. Cette valeur constitue à peu près la limite inférieure pour les absorptions mesurables au moyen de cet appareil. En principe, pour les coefficients d'absorption élevés, il n'y a pas de limite supérieure sinon la puissance de l'émetteur et la précision avec laquelle sont mesurés les épaisseurs de liquide, forcément faibles. On a ainsi mesuré avec cet appareil des coefficients d'absorption supérieurs à 400 db/cm (11).

2°) Une cause importante d'erreur systématique pourrait provenir des effets de diffraction. Pinkerton (2) a discuté l'importance de ses effets. A une distance de l'émetteur inférieure à $\frac{R^2}{\lambda}$ environ (R = rayon du quartz émetteur), le logarithme de l'amplitude est proportionnel à $\frac{1}{x}$ (x = longueur réelle du trajet ultrasonore). Cette distance délimite la zone rapprochée ou zone de Fresnel. Au delà de cette distance, on se trouve dans la zone éloignée ou zone de Fraunhofer et le logarithme de l'amplitude est proportionnel à $\frac{1}{x^2}$.

Exemple : Dans l'eau, parcourue par des ultrasons de fréquence 1 MHz, avec un quartz de 24 mm de diamètre, la zone rapprochée est délimitée par une abscisse de 22 cm à partir de l'émetteur. On peut donc penser que les phénomènes de diffraction ne peuvent entraîner d'erreurs appréciables dans le cas de ce travail : les épaisseurs de liquide sont au plus égales à 4 cm.

RESULTATS ET INTERPRETATION

Les valeurs de la vitesse de propagation V_m/sec , du coefficient d'absorption α db/cm des ultrasons en fonction de la température t et de la fréquence f pour :

L'acide formique: $H\ COO\ H$

L'acide acétique: $CH_3\ COO\ H$

L'acide propionique: $CH_3\ CH_2\ COO\ H$

L'acide butyrique: $CH_3\ (CH_2)_2\ COO\ H$

L'acide valérique: $CH_3\ (CH_2)_3\ COO\ H$

apparaissent dans les tableaux III : pour la vitesse; et IV, V, VI, VII VIII : pour le coefficient d'absorption.

Nous avons représenté graphiquement ces résultats sur les figures 12 pour la vitesse et 13, 14, 15 et 16 pour le coefficient d'absorption.

Avant d'interpréter ces résultats, nous avons au préalable cherché à déterminer l'importance de l'absorption classique donnée par la formule de Stokes :

$$\alpha_c = \frac{8\pi^2 \eta f^2}{3\rho V^3}$$

L'absorption totale mesurée est la somme de l'absorption α_R due au phénomène de relaxation et de l'absorption classique α_c

$$\alpha_T = \alpha_c + \alpha_R$$

Et par longueur d'onde, on a :

$$\alpha_T \lambda = \alpha_c \lambda + \alpha_R \lambda$$

En posant : $\mu = \alpha \lambda$

on en déduit $\mu_R = \mu_T - \mu_c$

Nous avons effectué le calcul de l'absorption classique α_c pour l'acide valérique à partir de la viscosité donnée par le tableau II.

.../...

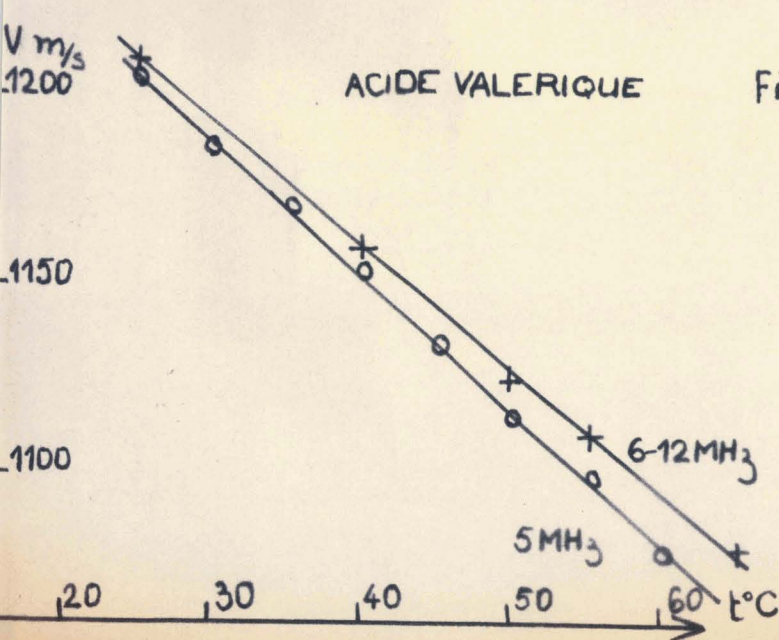
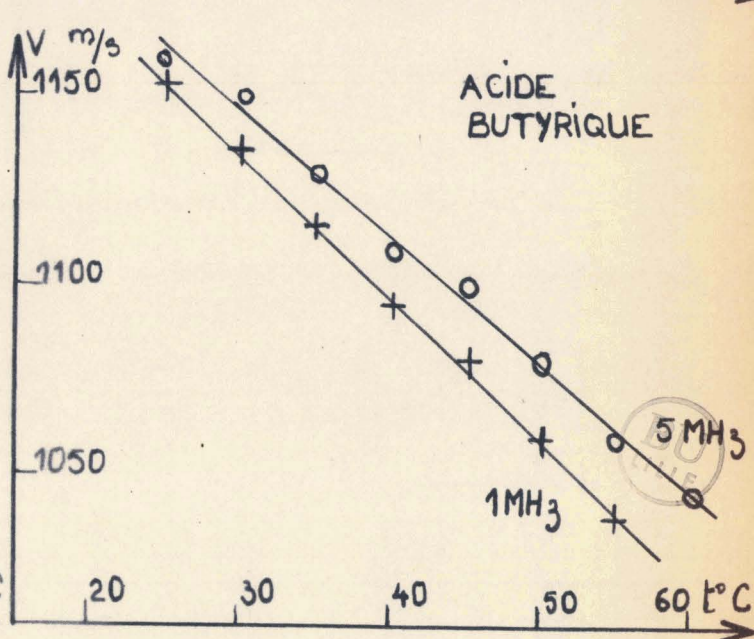
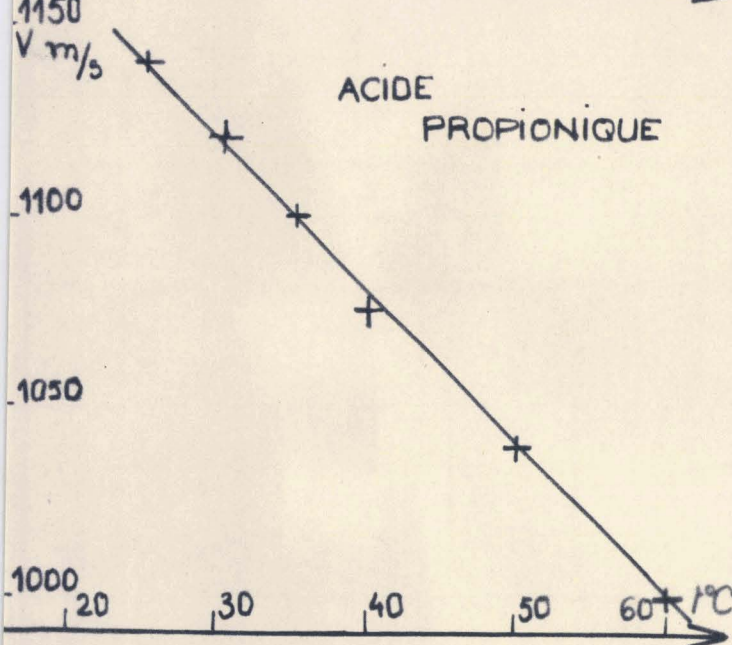
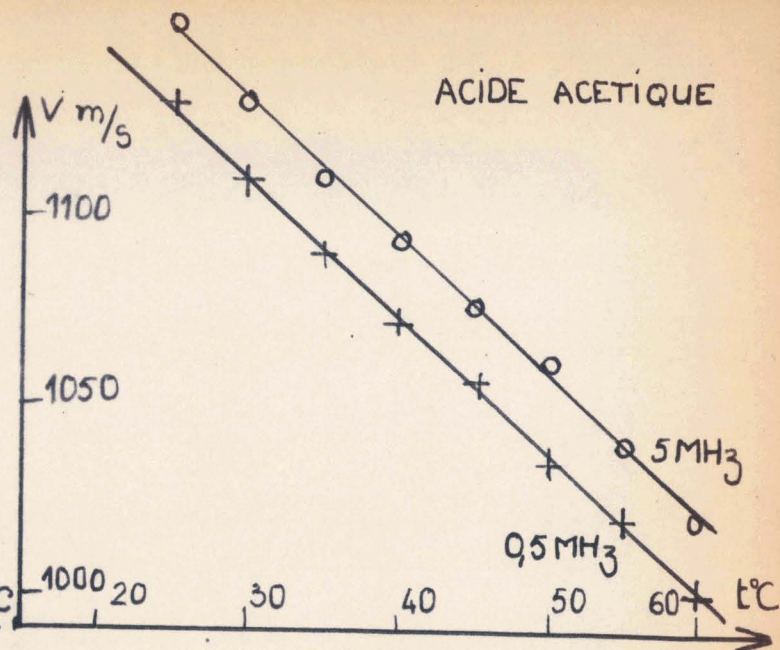
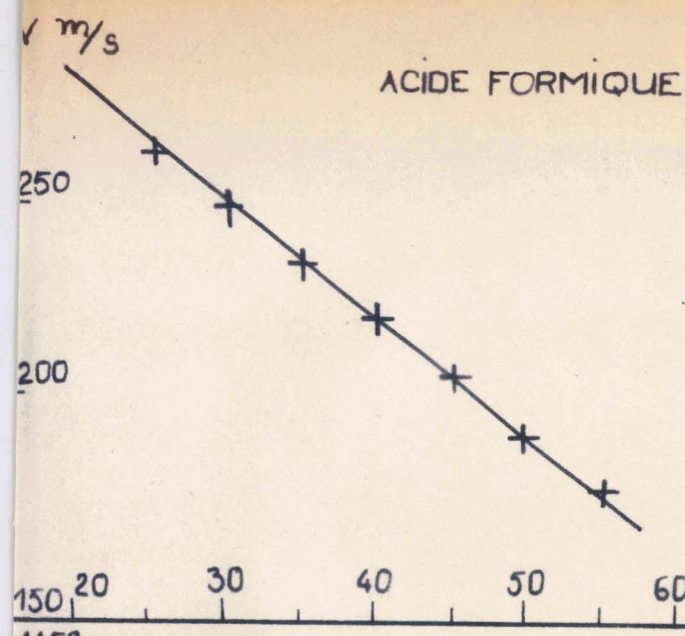


Fig 12: VITESSE DE PROPAGATION
DES ONDES ULTRA-SONORES
EN FONCTION
DE LA
TEMPERATURE

TABLEAU IV
ACIDE FORMIQUE = Coefficient d'absorption
 α db/cm en fonction de f et de t.

$t^{\circ}\text{C}$ f_{MHz}	20	25	30	35	40	45	50	60
1	2,32	2,42	2,57	—	2,50	2,42	2,22	—
2	3,5	4,05	4,40	4,97	5,40	5,75	5,80	—
3	4,40	4,90	5,70	—	6,90	—	7,50	7,00
4	5,50	5,90	6,20	7,20	7,9	8,40	8,85	8,65
5	6,15	7,20	7,85	8,35	9,35	9,80	10,70	11,0

TABLEAU V
ACIDE ACETIQUE = Coefficient d'absorption
 α db/cm en fonction de f et de t

$t^{\circ}\text{C}$ f_{MHz}	25	35	40	50	60	65
0,5	1,5	1,30	1,20	0,74	0,70	0,70
1	4	4	3,90	3,16	2,75	2,20
2	5,4	8,1	9,50	10	9	8,5
3	6,6	10	11,50	14,8	15,5	16,5
4	7,1	10,8	12,50	15,7	20	21
5	8	11,6	14	17	21	22,5
12	17,5	24	27	32	—	—

TABLEAU VI
ACIDE PROPIONIQUE - Coefficient d'absorption α_{db}/cm
en fonction de f et de t

$t^{\circ}C$ $f_{MH\%}$	25	30	35	40	45	50	60	65
2	1,82	2	-	1,95	-	1,65	-	1,10
3	3,03	3,30	-	3,60	-	3,15	2,48	-
4	3,90	4,50	-	5,20	-	-	4,50	-
5	4,50	5,20	5,90	6,60	6,75	6,85	6	-

TABLEAU VII
ACIDE BUTYRIQUE : Coefficient d'absorption α_{db}/cm
en fonction de f et de t

$t^{\circ}C$ $f_{MH\%}$	25	30	40	50	60	65
1	0,55	-	0,50	-	-	0,30
2	2,10	3,36	2,50	2,25	2,00	-
3	2,15	-	2,34	2,50	-	-
4	2,70	-	2,85	2,75	-	-
5 =	-	3	3,10	3,06	-	-



TABLEAU VIII
ACIDE VALERIQUE : Coefficient d'absorption
 α db/cm en fonction de t et de f

$t^{\circ}\text{C}$ f MHz	25	40	45	50	60	65
2	0,55	0,49	0,45	0,41	0,3	—
3	1,06	1,08	1,05	1	0,80	—
4	1,35	1,62	1,63	1,62	1,50	1,41
5	1,5	2,10	2,30	2,44	2,35	2,20
12	1,75	2,80	3,25	3,60	4,25	4,70

TABLEAU IX
ACIDE VALERIQUE : Absorption classique
 α_c db/cm en fonction de f et de t

$t^{\circ}\text{C}$ f MHz	25	40	45	50	60
2	0,0088	0,00785	0,00765	0,0072	0,0069
3	0,0198	0,0176	0,0172	0,0163	0,0155
4	0,0354	0,031	0,0306	0,0290	0,0276
5	0,0553	0,049	0,048	0,0455	0,0431
12	0,318	0,285	0,275	0,261	0,248



Fig 13: ACIDE FORMIQUE

coefficient d'absorption en fonction de $t: C$

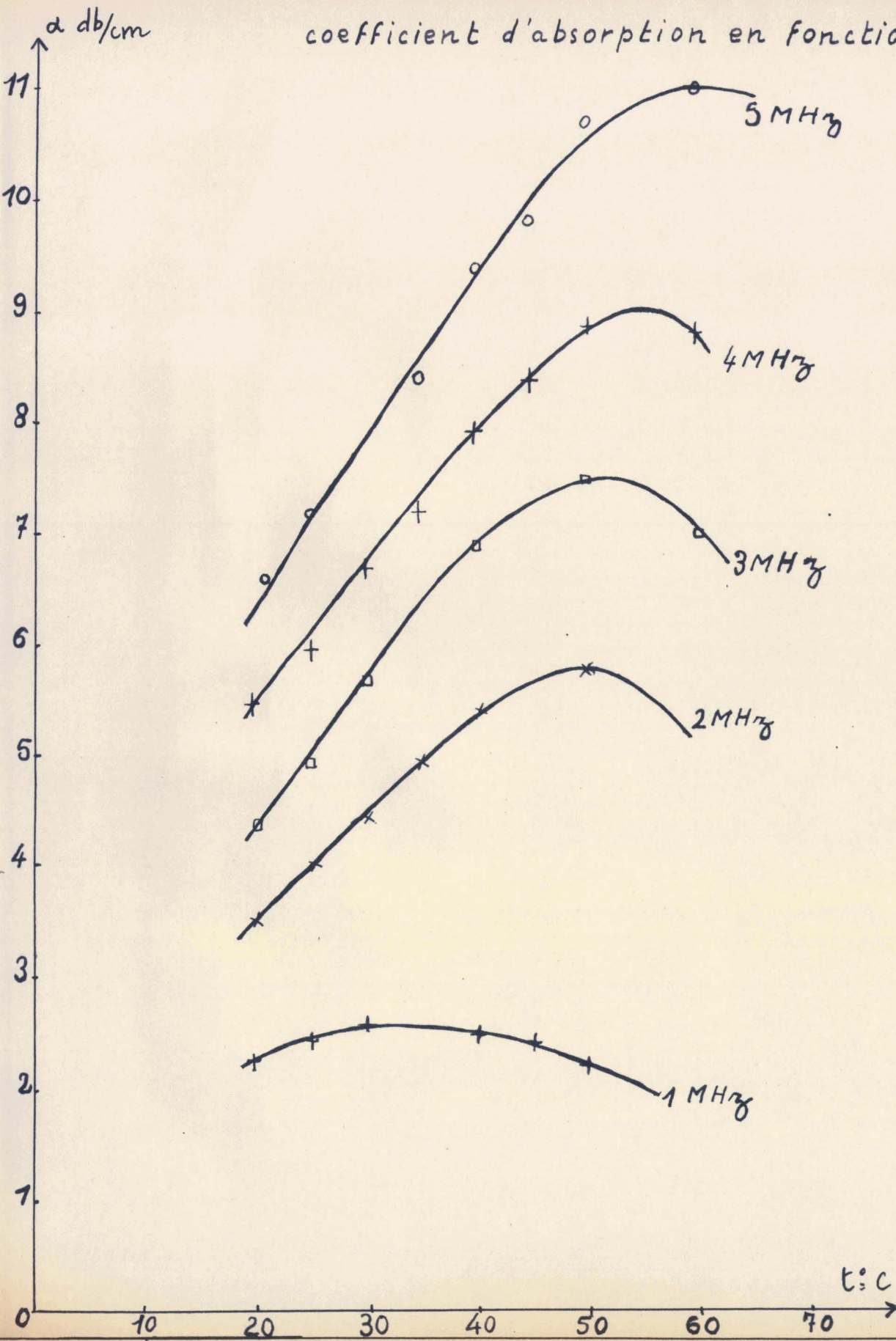
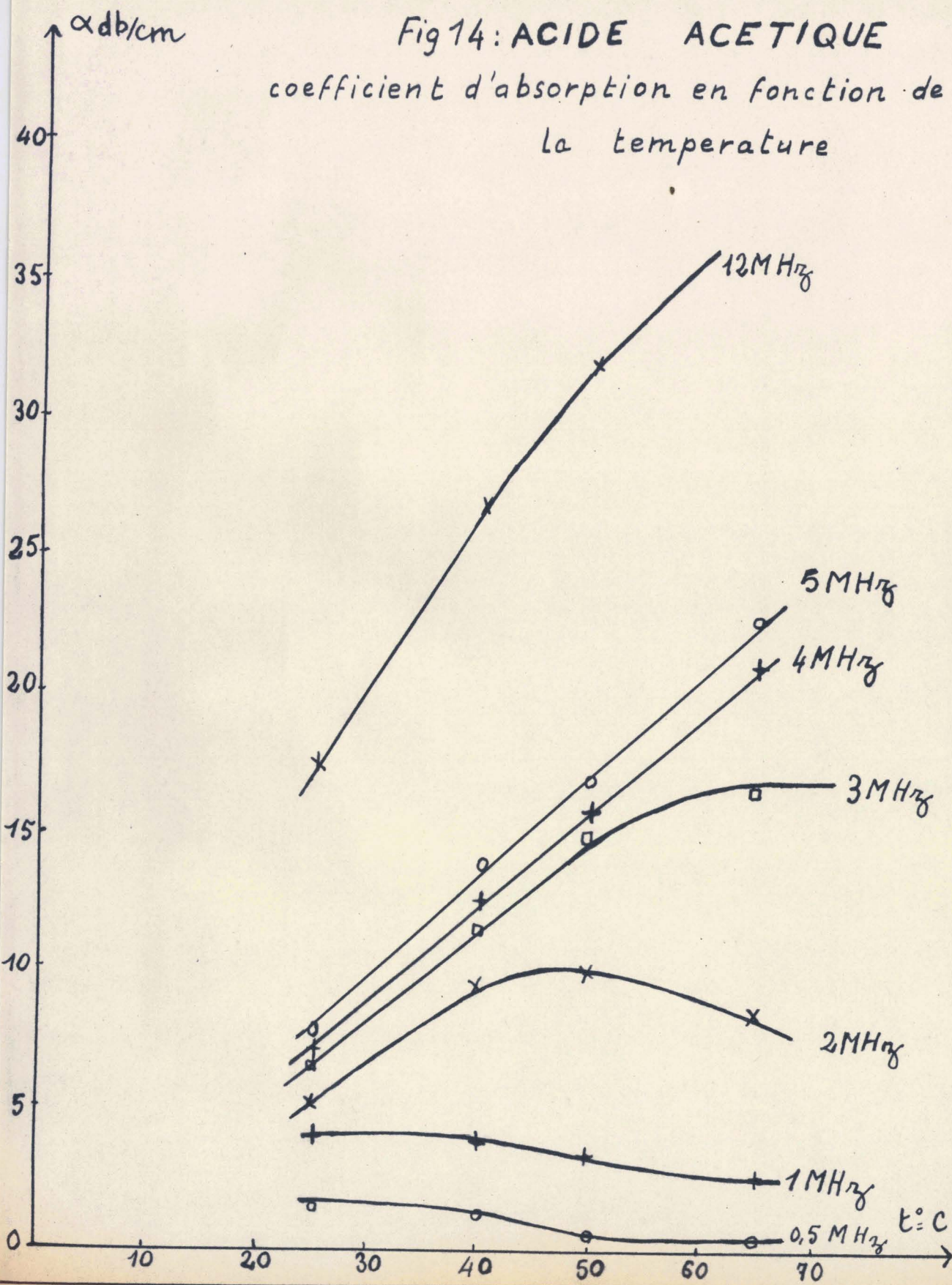


Fig 14: ACIDE ACETIQUE

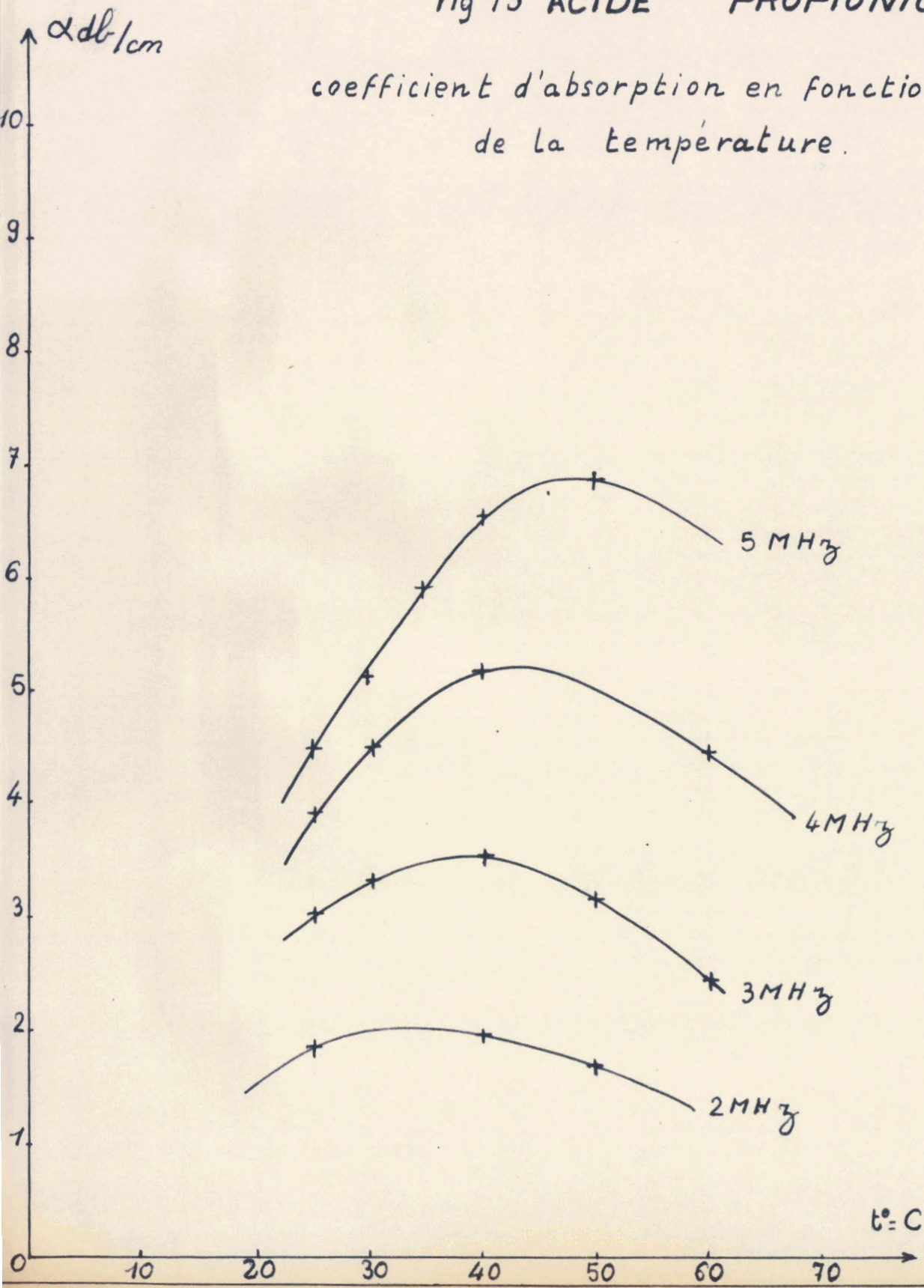
coefficient d'absorption en fonction de
la température



BU
LILLE

Fig 15 ACIDE PROPIONIQUE

coefficient d'absorption en fonction
de la température.



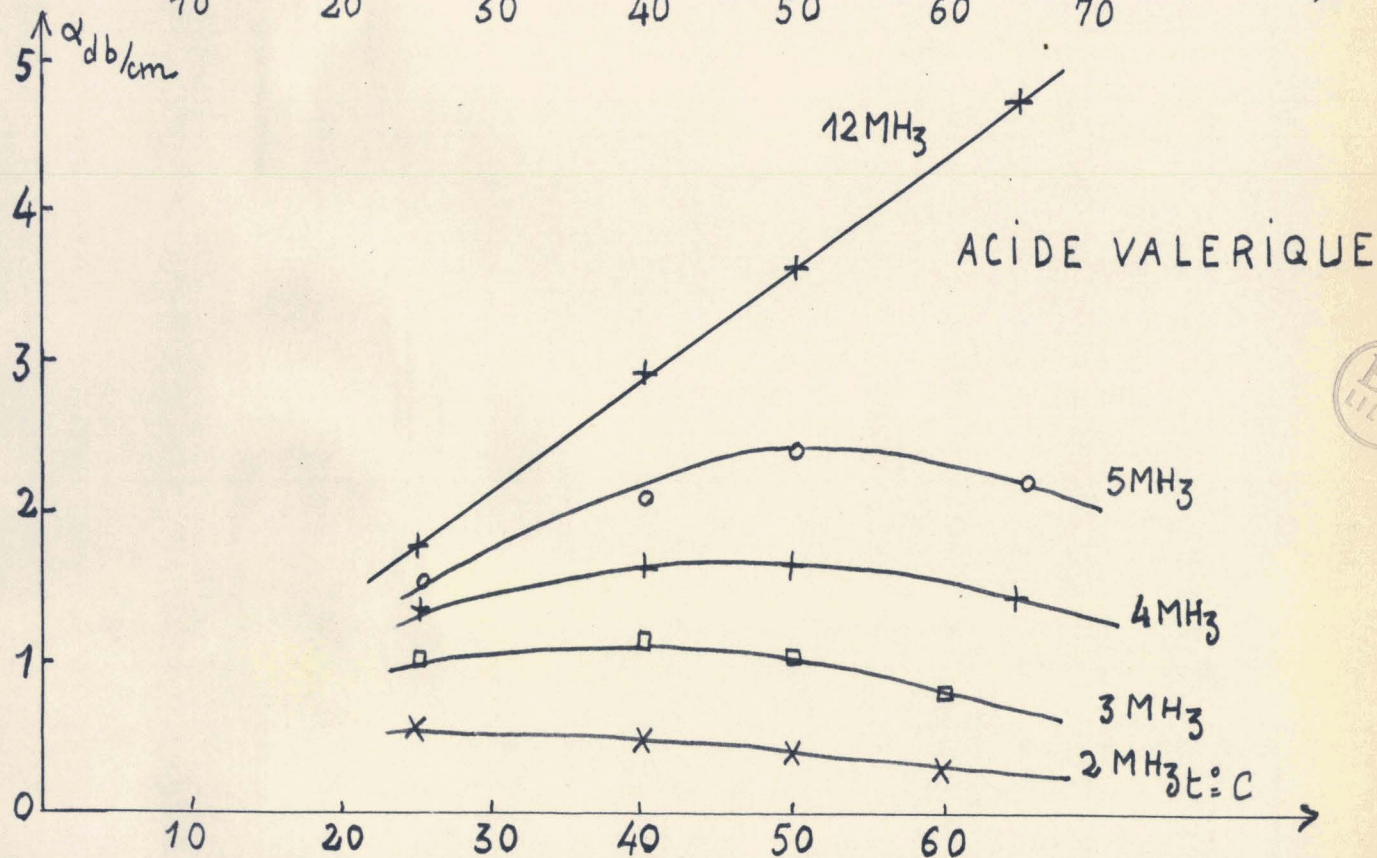
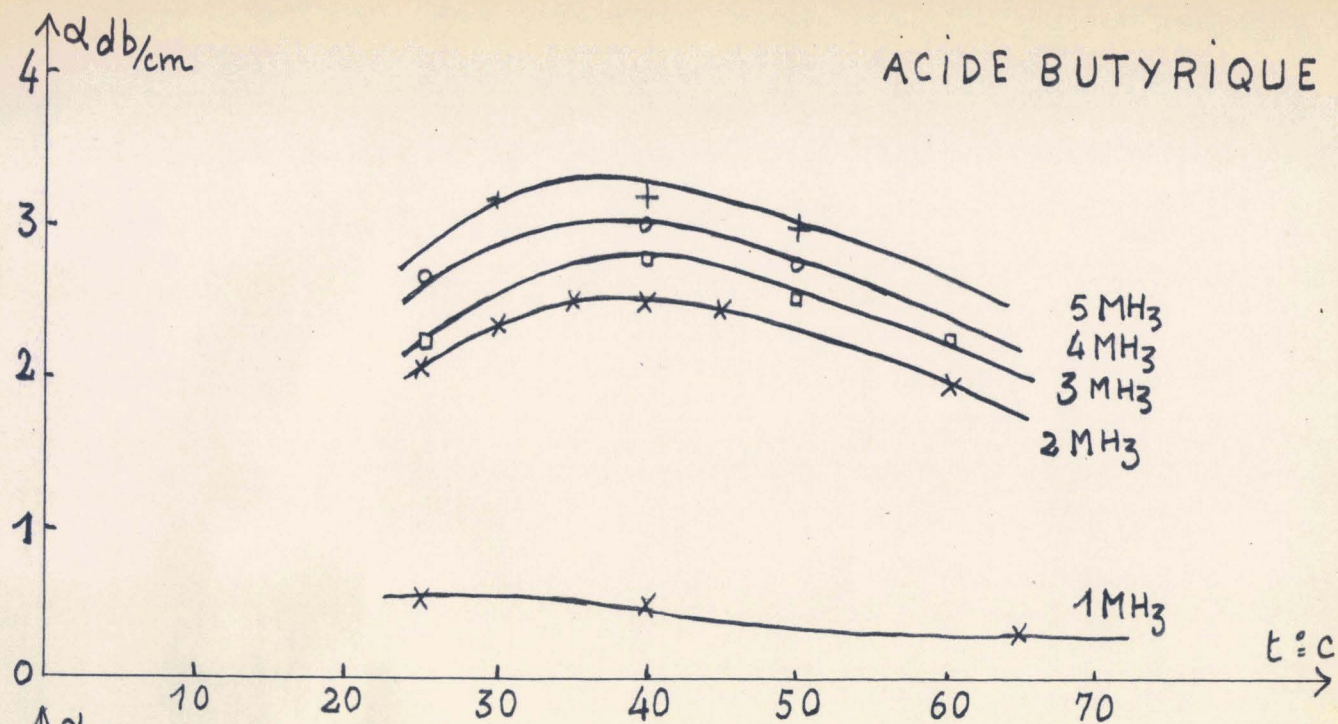


Fig 16: MESURE DU COEFFICIENT D'ABSORPTION
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

En fonction de f et de t , l'absorption classique est donnée par le tableau IX et permet de déterminer μ_c qui, comparée à μ_T - tableau X - est d'autant moins négligeable que la fréquence est élevée. Ce même tableau donne aussi μ_R en fonction de f ; et nous permet de tracer les courbes μ' de la figure 17 pour différentes températures μ' passe par un maximum correspondant à la fréquence critique f_m . On trace alors la courbe $\text{Log } \frac{f_m}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$: figure 21 (T représentant la température absolue en °K). Les points sont sensiblement alignés, et la pente de la droite obtenue, compte tenu du changement de base des logarithmes, donne la valeur de l'énergie d'activation de la réaction :

$$\Delta E = 5,75 \text{ kcal/mole}$$

A partir de la viscosité des acides formique, acétique et propionique (η en général très faible) les calculs de α_c effectués à une température donnée pour différentes fréquences sont rapportées dans le tableau XI. Les valeurs de α_c sont extrêmement faibles et négligeables devant l'absorption mesurée puisque le premier chiffre significatif de α_c affecte un chiffre indéterminé de α_T . On peut donc, sans perturber les résultats, négliger l'absorption classique et considérer que l'absorption mesurée est celle due uniquement au phénomène de **relaxation**.

L'absorption par longueur d'onde $\mu = \alpha\lambda$ pour ces trois acides est portée dans les tableaux XII, XIII et XIV et, représentée en fonction de la fréquence f , sur les figures 18, 19 et 20. Pour chaque température, on détermine la fréquence f_m pour laquelle μ est maximum. Les valeurs de f_m sont groupées dans les tableaux XII bis, XIII bis et XIV bis. Les courbes représentatives de $\text{Log } \frac{f_m}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ sont les droites tracées sur la figure 21.

On en déduit alors les énergies d'activation ΔE :

.../...

TABLEAU X

ACIDE VALÉRIQUE : ABSORPTION PAR LONGUEUR D'ONDE μ_{ab}
EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA FRÉQUENCE

$t^{\circ}C$	25	40	45	50	60
f_{MH_2}	$\mu_T \times 10^4$ 325	$\mu_T \times 10^4$ 275	$\mu_T \times 10^4$ 250	$\mu_T \times 10^4$ 225	$\mu_T \times 10^4$ 158
	$\mu_C \times 10^4$ 5	$\mu_C \times 10^4$ 4,5	$\mu_C \times 10^4$ 4,2	$\mu_C \times 10^4$ 3,98	$\mu_C \times 10^4$ 3,6
	μ_R 0,0320	μ_R 0,027	μ_R 0,0246	μ_R 0,0221	μ_R 0,0155
2					
3	$\mu_T \times 10^4$ 430	$\mu_T \times 10^4$ 420	$\mu_T \times 10^4$ 400	$\mu_T \times 10^4$ 370	$\mu_T \times 10^4$ 300
	$\mu_C \times 10^4$ 8	$\mu_C \times 10^4$ 6,87	$\mu_C \times 10^4$ 6,5	$\mu_C \times 10^4$ 6,1	$\mu_C \times 10^4$ 5,6
	μ_R 0,0428	μ_R 0,0413	μ_R 0,0394	μ_R 0,0363	μ_R 0,0295
4					
	$\mu_T \times 10^4$ 420	$\mu_T \times 10^4$ 485	$\mu_T \times 10^4$ 495	$\mu_T \times 10^4$ 470	$\mu_T \times 10^4$ 420
	$\mu_C \times 10^4$ 11	$\mu_C \times 10^4$ 9	$\mu_C \times 10^4$ 8,9	$\mu_C \times 10^4$ 8,4	$\mu_C \times 10^4$ 7,7
	μ_R 0,0509	μ_R 0,0476	μ_R 0,0486	μ_R 0,0462	μ_R 0,0413
5					
	$\mu_T \times 10^4$ 370	$\mu_T \times 10^4$ 450	$\mu_T \times 10^4$ 535	$\mu_T \times 10^4$ 565	$\mu_T \times 10^4$ 510
	$\mu_C \times 10^4$ 13,7	$\mu_C \times 10^4$ 11,7	$\mu_C \times 10^4$ 11	$\mu_C \times 10^4$ 10	$\mu_C \times 10^4$ 9,5
	μ_R 0,0356	μ_R 0,044	μ_R 0,0524	μ_R 0,0555	μ_R 0,050
12					
	$\mu_T \times 10^4$ -	$\mu_T \times 10^4$ 190	$\mu_T \times 10^4$ 263	$\mu_T \times 10^4$ 340	$\mu_T \times 10^4$ 420
	$\mu_C \times 10^4$ 32	$\mu_C \times 10^4$ 27,4	$\mu_C \times 10^4$ 26	$\mu_C \times 10^4$ 25	$\mu_C \times 10^4$ 22,3
	μ_R -	μ_R 0,0162	μ_R 0,0237	μ_R 0,0315	μ_R 0,0398

TABLEAU X Bis :

ACIDE VALERIQUE : Fréquence f_m correspondant à l'absorption maximum en fonction de la température

$t \text{ } ^\circ\text{C}$	$T \text{ } ^\circ\text{K}$	$\frac{1}{T} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$f \text{ } \text{MHz}$	$\frac{f_m}{T}$
25	298	$3,36 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^4$
40	313	$3,20 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^6$	$1,45 \times 10^4$
45	318	$3,14 \times 10^{-3}$	$5,25 \times 10^6$	$1,65 \times 10^4$
50	323	$3,10 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^6$	$1,80 \times 10^4$
60	333	3×10^{-3}	$7,5 \times 10^6$	$2,25 \times 10^4$

TABLEAU XI : Absorption classique α_c db/cm pour les autres acides en fonction de la fréquence

ACIDE	FORMIQUE	ACETIQUE	PROPIONIQUE
$t \text{ } ^\circ\text{C}$ $f \text{ MHz}$	30°	50°	30°
1	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-3}$	—
2	$5,70 \times 10^{-3}$	$6,15 \times 10^{-3}$	6×10^{-3}
3	$12,7 \times 10^{-3}$	$13,8 \times 10^{-3}$	$13,5 \times 10^{-3}$
4	$22,8 \times 10^{-3}$	$24,6 \times 10^{-3}$	$24,1 \times 10^{-3}$
5	$35,5 \times 10^{-3}$	$38,5 \times 10^{-3}$	$37,6 \times 10^{-3}$
6	—	$55,5 \times 10^{-3}$	—
12	—	0,222	—



Fig 17: ACIDE VALERIQUE
absorption par longueur d'onde
en fonction de la fréquence.

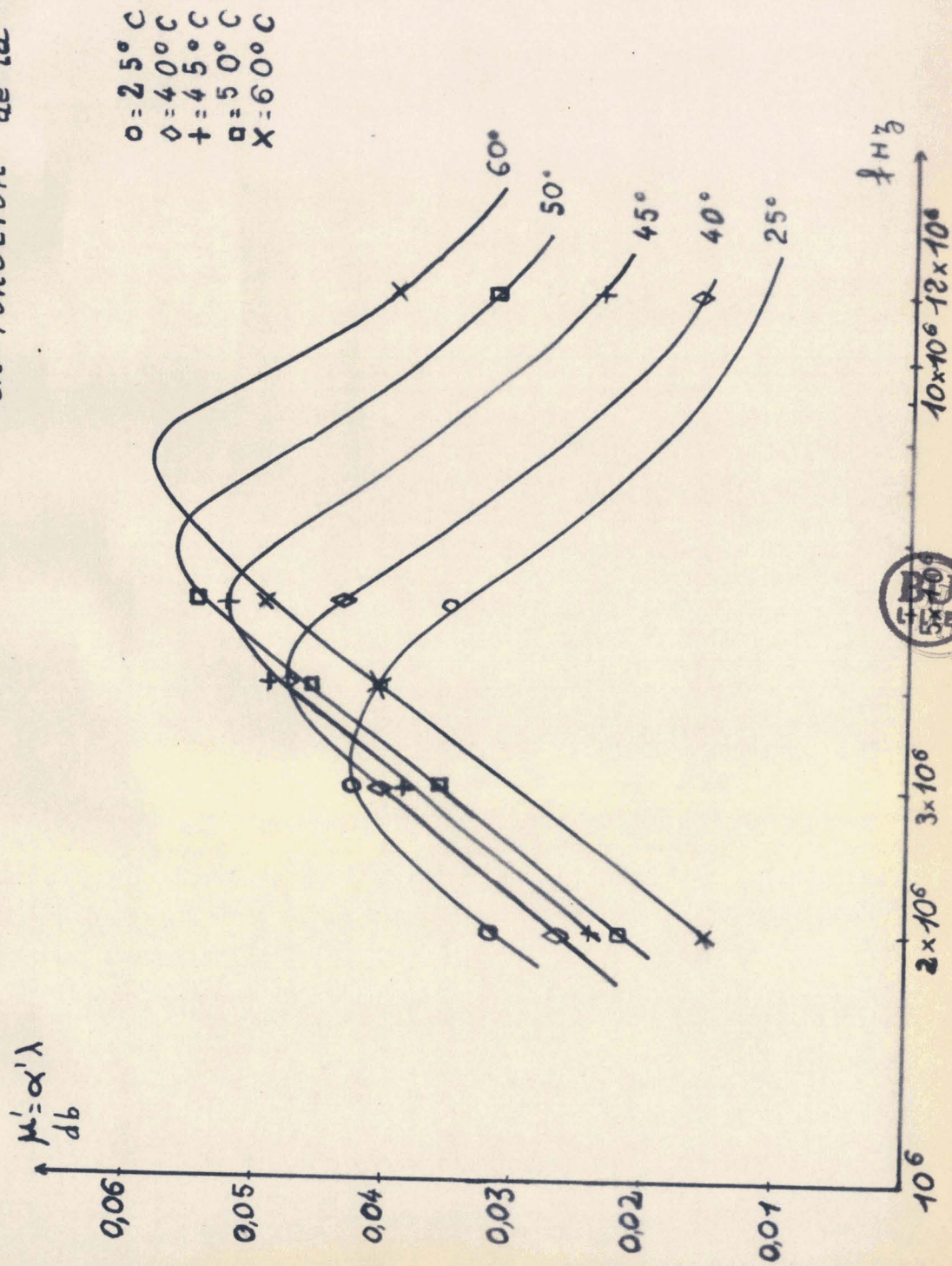


TABLEAU XII

ACIDE FORMIQUE = Absorption par
longueur d'onde μ_{db} en fonction de la tempéra-
ture et de la fréquence

$t_{\circ C}$	20		25		30		40		50	
f_{MH_z}	λ_{cm}	$\mu=\alpha\lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu=\alpha\lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu=\alpha\lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu=\alpha\lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu=\alpha\lambda_{db}$
1	0,128	0,295	0,127	0,318	0,125	0,325	0,122	0,305	0,121	0,272
2	0,064	0,225	0,0625	0,25	0,0625	0,280	0,060	0,325	0,0585	0,340
3	0,043	0,190	0,0425	0,212	0,0417	0,240	0,0405	0,275	0,040	0,30
4	0,033	0,176	0,0325	0,198	0,0312	0,211	0,0310	0,244	0,0305	0,268
5	0,0262	0,162	0,0260	0,187	0,025	0,198	0,0248	0,232	0,0244	0,260

TABLEAU XII Bis

ACIDE FORMIQUE = fréquence f_m corres-
pondant à l'absorption maximum en fonction de la température

$t_{\circ C}$	$T_{\circ K}$	$\frac{1}{T}$ $\circ K^{-1}$	f_m Hz	$\frac{f_m}{T}$
25	298	$3,36 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^6$	$3,35 \times 10^4$
30	303	$3,30 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^6$	$3,65 \times 10^4$
40	313	$3,20 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^6$	$4,80 \times 10^4$
50	323	$3,10 \times 10^{-3}$	$2,05 \times 10^6$	$6,35 \times 10^4$

TABLEAU XIII
ACIDE ACETIQUE = Absorption par longueur d'onde
 μ_{db} en fonction de la température et de la fréquence

$t^{\circ}C$	25		35		40		50		60	
f_{MHz}	λ_{cm}	$\mu = \alpha \lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu = \alpha \lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu = \alpha \lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu = \alpha \lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu = \alpha \lambda_{db}$
0,5	0,236	0,350	0,218	0,290	0,216	0,260	0,208	0,154	0,200	0,110
1	0,113	0,451	0,109	0,436	0,107	0,414	0,104	0,330	0,100	0,275
2	0,055	0,298	0,0532	0,458	0,052	0,495	0,0507	0,50	0,0490	0,440
3	0,0380	0,250	0,0366	0,366	0,036	0,415	0,0348	0,520	0,0336	0,515
4	0,0298	0,212	0,0286	0,309	0,0278	0,350	0,027	0,425	0,0263	0,525
5	0,0236	0,184	0,0228	0,274	0,0224	0,315	0,0217	0,370	0,0210	0,440
12	0,0096	0,168	0,0094	0,226	0,0091	0,250	0,0088	0,290	0,0085	0,325

TABLEAU XIII bis
ACIDE ACETIQUE = Fréquence f_m corres-
pondant à l'absorption maximum en fonction de la
température

$t^{\circ}C$	$T^{\circ}K$	$\frac{1}{T}^{\circ}K^{-1}$	f_m Hz	$\frac{f_m}{T}$
25	298	$3,36 \times 10^{-3}$	$0,9 \times 10^6$	$3,02 \times 10^3$
35	308	$3,25 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^6$	$4,56 \times 10^3$
40	313	$3,2 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^6$	$5,75 \times 10^3$
50	323	$3,10 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^6$	$8,18 \times 10^3$
60	333	3×10^{-3}	$3,8 \times 10^6$	$1,15 \times 10^3$

TABLEAU XIV

ACIDE PROPIONIQUE = Absorption par longueur d'onde
 μ_{db} en fonction de la température et de la fréquence

$t \text{ } ^\circ\text{C}$	25			30			40			50		
f_{MH_z}	λ_{cm}	$\mu = \frac{1}{\lambda} \lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu = \frac{1}{\lambda} \lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu = \frac{1}{\lambda} \lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu = \frac{1}{\lambda} \lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu = \frac{1}{\lambda} \lambda_{db}$	λ_{cm}	$\mu = \frac{1}{\lambda} \lambda_{db}$
2	0,056	0,108	0,055	0,11	0,0525	0,102	0,051	0,085				
3	0,0383	0,115	0,0375	0,127	0,036	0,130	0,035	0,11				
4	0,0290	0,111	0,028	0,126	0,0278	0,145	0,0266	0,133				
5	0,0230	0,103	0,0224	0,118	0,0220	0,145	0,0216	0,145				

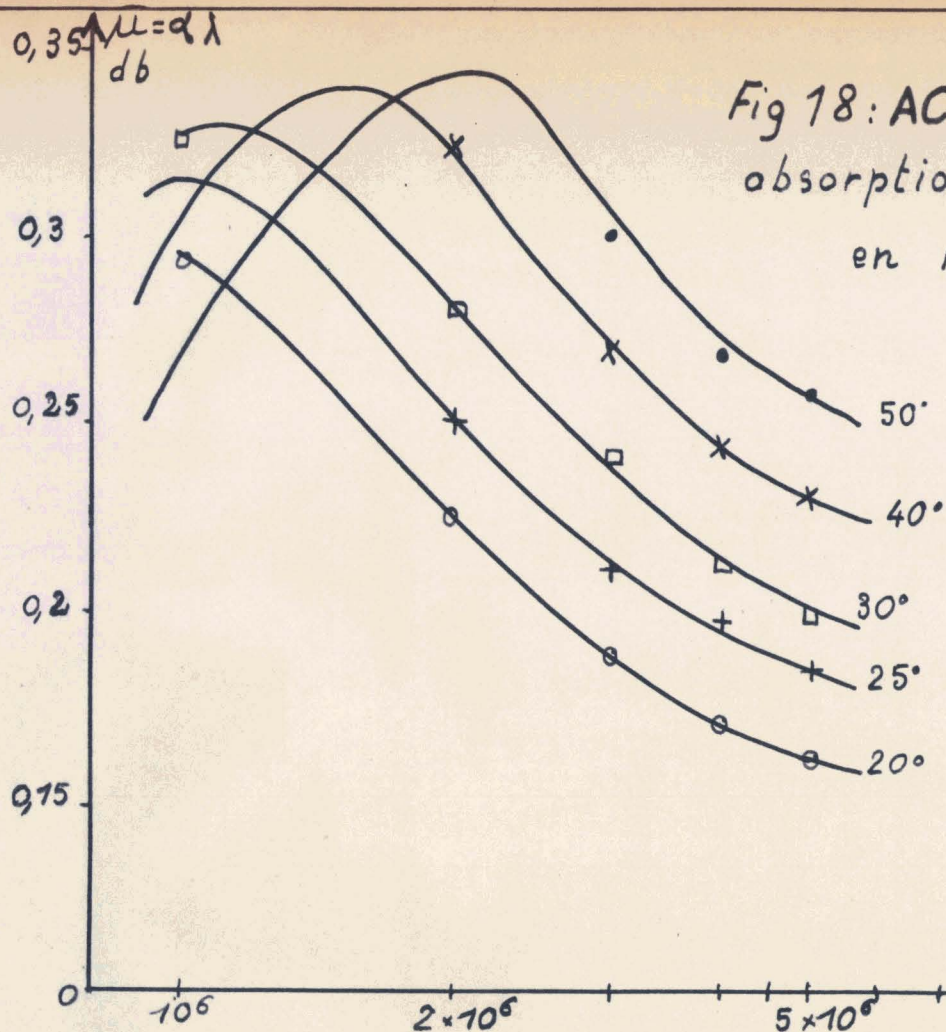
TABLEAU XIV Bis

ACIDE PROPIONIQUE = Fréquence f_m correspondant
à l'absorption maximum en fonction de la température



$t \text{ } ^\circ\text{C}$	$T \text{ } ^\circ\text{K}$	$\frac{1}{T} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$f_m \text{ Hz}$	$\frac{f_m}{T}$
25	298	$3,36 \times 10^{-3}$	3×10^6	$0,90 \times 10^3$
30	303	$3,30 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^6$	$1,06 \times 10^3$
40	313	$3,20 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^6$	$1,55 \times 10^3$
50	323	$3,10 \times 10^{-3}$	7×10^6	$2,66 \times 10^3$

$\mu = \alpha \lambda$
db



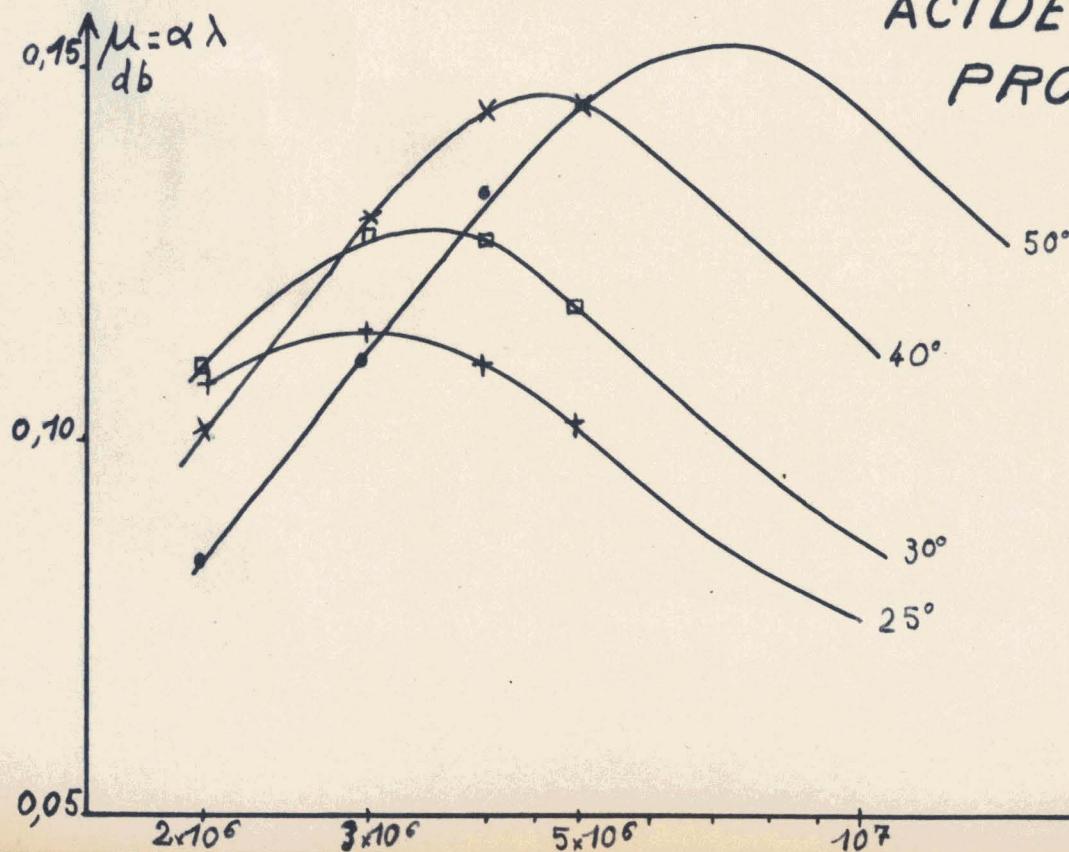
o = 20°C
+ = 25°C
□ = 30°C
x = 40°C
● = 50°C



ACIDE PROPIONIQUE

Fig: 20

$\mu = \alpha \lambda$
db



+ = 25°C
□ = 30°C
x = 40°C
● = 50°C

λ Hz

$\mu = d\lambda$

ACIDE ACETIQUE Fig 19
absorption par longueur d'onde
en fonction de f

$\times = 25^\circ\text{C}$
 $\diamond = 35^\circ\text{C}$
 $\square = 40^\circ\text{C}$
 $\circ = 50^\circ\text{C}$
 $+ = 60^\circ\text{C}$

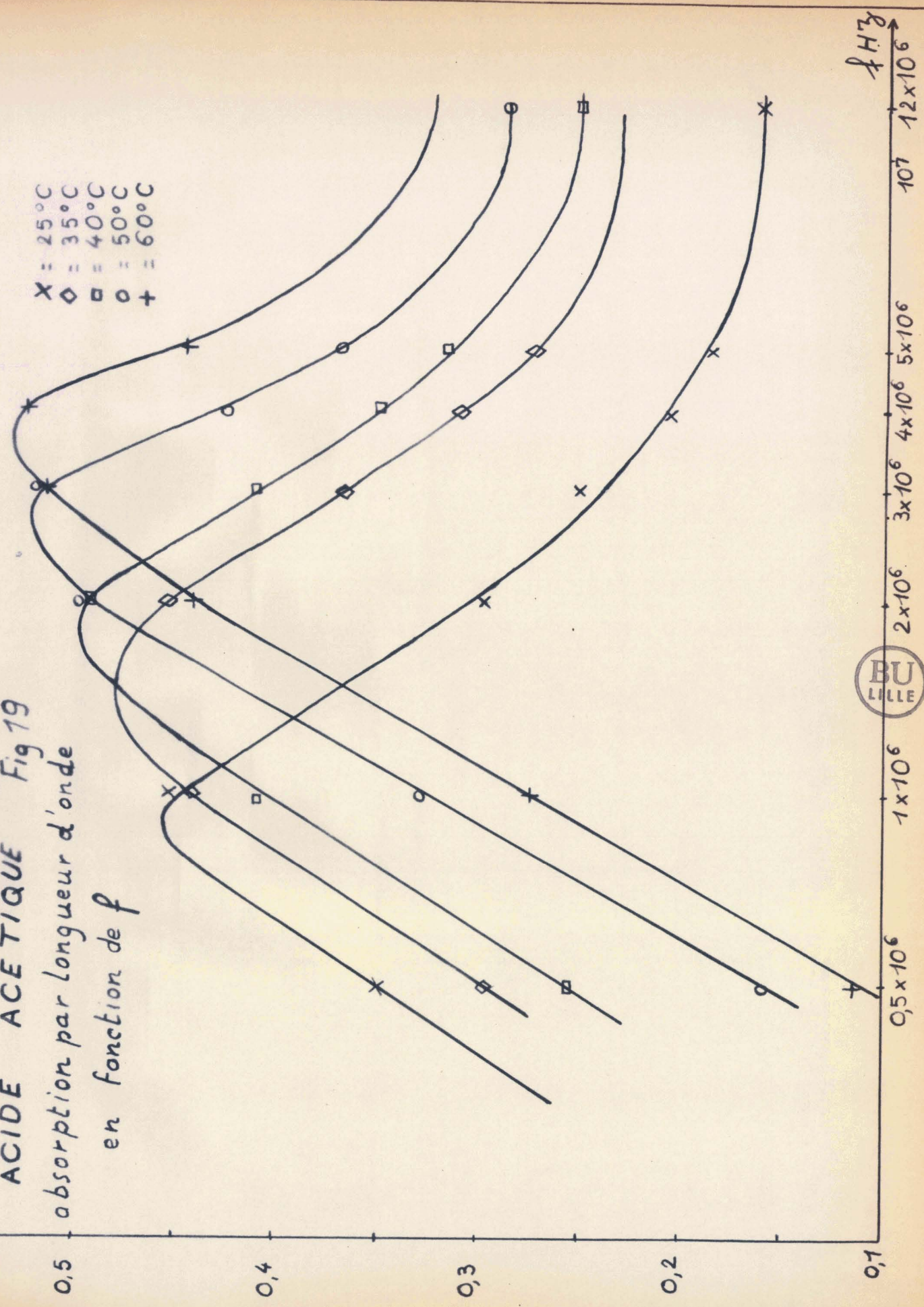
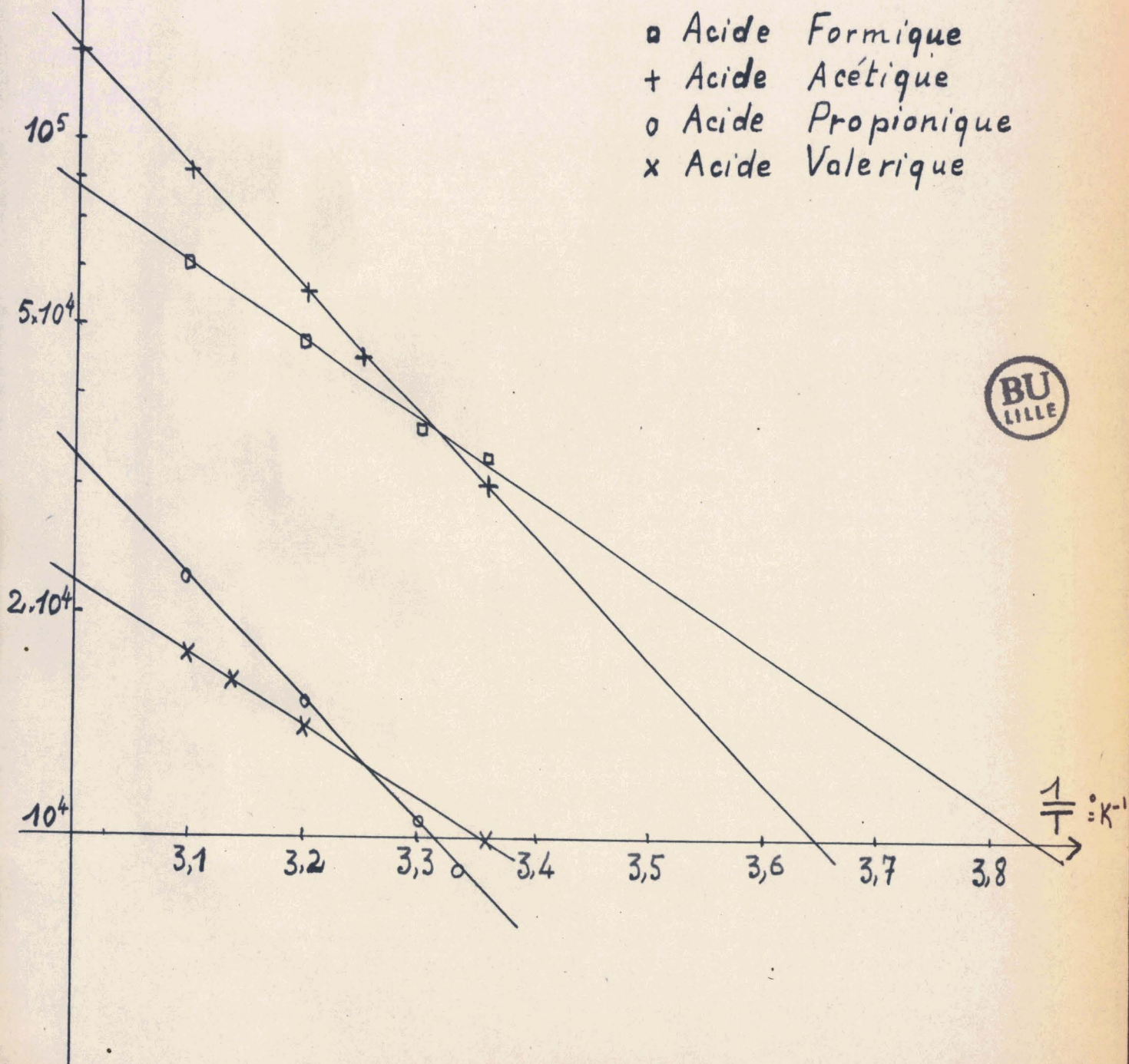


Fig 21: VARIATIONS DE $\frac{p_m}{T}$
EN FONCTION DE $\frac{1}{T}$



Acide	:	:	:	:		
E	:	Formique	:	Acétique	:	Propionique
kcal/mole	:	:	:	:	:	:
Lamb-Pinkerton	:	_____	:	8,46	:	_____
Lamb-Huddart	:	_____	:	_____	:	7,51
Nos mesures	:	6,25	:	8,35	:	7,6

Discussion :

Les valeurs de ΔE que nous obtenons sont en accord avec les résultats de Lamb et Pinkerton (2) et Lamb et Huddart (3)

On peut cependant douter de la signification de ces résultats car, comme le souligne Freedman (1), ils ont été établis à partir d'hypothèses simplistes : On considère en effet, le modèle à "deux états" $A_1 \rightleftharpoons A_2$, cette équation exprimant l'équilibre entre une molécule dans un état fondamental et la même molécule dans l'état activé. On ne fait alors aucune hypothèse sur la stœchiométrie de la réaction et le nombre de liaisons "Hydrogène" intervenant. La théorie de Freedman permet certainement d'approcher **d'avantage** la vérité mais elle exige de connaître pour tous les acides la variation - en fonction de la température - de plusieurs paramètres thermodynamiques tels que la compressibilité isotherme, la compressibilité adiabatique ; et ces déterminations sont encore longues et difficiles parce qu'**imprécises**.

Nos mesures de V et α indiquent, d'autre part, la nécessité d'effectuer celles-ci à des fréquences encore plus élevées. En particulier, dans l'intervalle de fréquence 30-300 MH_z , l'apparition de nouvelles bandes d'absorption semble probable.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. FRIEDMAN : J. Chem. Physic 1953 Vol 21 p 1784-1789
- (2) J. LAMB et J.M.M. PINKERTON : Proc Roy Soc. 1949 A 199 p 114-130
- (3) J. LAMB et D.H.A. HUDDART : Trans Faraday Soc. 1950 46 p 540-545
- (4) A BARONE, G. PISENT et D.SETTE : Il Nuovo Cimento Février 1958
Vol VII N° 10 p 367-370
- (5) J.H. ANDREAE et J. LAMB : The Proc. of the Phys. Soc. 1951
Vol 64 p1021
- (6) EL. HEASELL et J. LAMB : The Proc of the Phys Soc. 1956
Vol 69 p 869
- (7) W. MAIER et H.D. RUDOLPH : Zeit Phys. Chem. 1957 Vol 10 p 83-97
- (8) J. KARPOVICH : J. Chem. Physic 1954 Vol 22 p 1767
- (9) S. PARTHASARATHY, N. PANCHOLY et A.F. CHHAPGAR : Il Nuovo Cimento
1958 Vol 10 p 111-131
- (10) M. GREENSPAN et C.B. TSCHIEGG : J. of Research of N.B.S. 1957
Vol 59 p 249-253
- (11) J. VAN de WALLE et Mme Cl. MORIAEZ : C.R. Acad. Sc. Paris 1964
t. 259 p 1299

