Nº d'ordre 143

50376 1966 **30** 

## THÈSES

présentées à la

## FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de Docteur Ès-Sciences Physiques

par

#### Ladislas RACZY



1<sup>re</sup> THÈSE : Apport des méthodes de mesure de la permittivité statique et du spectre hertzien d'absorption dipolaire à l'étude de la liaison hydrogène.

> Application à la détermination des statistiques d'association de quelques substances monohydroxylées.

2<sup>me</sup> THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 11 Juin 1966, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM.	R.	GABILLARD	Président	
	J.	HEUBEL	Examinateur	
	A.	LEBRUN	*	
	E.	CONSTANT	39-	

#### FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens Honoraires : MM. LEFEBVRE, PRUVOST, PARREAU

Professeurs honoraires : MM. ARNOULT, BECHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELLON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE FLEURY, P.GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, A.MICHEL NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY

Doyen : TILLIEU, Professeur de Physique Assesseurs : M. DURCHON, Professeur de Zoologie M. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale Professeurs : MM. BACCHUS, Astronomie Calcul numérique BECART, Physique BERKER, Mécanique des Fluides BLOCH, Psychophysiologie BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-Chimie Industrielles BONTE, Géologie Appliquée BOUISSET, Physiologie animale BOURIQUET, Botanique CELET, Géologie CORSIN, Paléobotanique DECUYPER, Mathématiques DEDECKER, Mathématiques DEFRETIN, Biologie marine DEHORS, Physique Industrielle DELATTRE, Géologie DELEAU, Géologie DELHAYE, Chimie minérale DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral GABILLARD, Radioèlectricité GERMAIN, Chimie Générale, et Chimie Organique GLACET, Chimie GONTIER, Mécanique des Fluides HEIM de BALSAC, Zoologie HOCQUETTE, Botanique Générale et Appliquée LEBEGUE, Botanique Mme LEBEGUE, Physique MM. LEBRUN, Radioèlectricité Mlle LENOBLE, Physique MM LIEBAERT, Radioèlectricité LINDER, Botanique LUCQUIN, Chimie MARION, Chimie Mlle MARQUET, Mathématiques

MM MARTINOT LAGARDE, Mécanique des Fluides MAUREL, Chimie MENNESSIER, Géologie MONTREUIL, Chimie Biologie PEREZ, Physique PHAM MAU QUAN, Mécanique Générale POITOU, Algèbre Supérieure POUZET, Mathématiques PROUVOST, Géologie ROUELLE, Physique et Electricité Industrielles SAVARD, Chimie Générale SCHALLER, Zoologie SCHILTZ, Physique Mme SCHWARTZ, Mathématiques MM TRIDOT, Chimie minérale appliquée VIVIER, Zocicgie WATERLOT, Géologie et Minéralogie WERTHEIMER, Physique

Maitres de Conférences :

MM ANDRE, Zoologie BEAUFILS, Chimie générale et organique BLANCHARD, Chimie de la Houille BOILLET, Physique générale BOUGHON, Mathématiques BUI TRONG LIEU, Mathématiques CHASTRETTE, Chimie Générale COMBET, Mathématiques CONSTANT, Physique DANZE, Géologie DEVRAINNE, Chimie Minérale

Mme DRAN, Chimie de la Houille MM FOURET, Physique GAVORET, Physique Théorique HERZ, Mathématiques HUARD DE LA MARRE, Calcul Numérique LACOMBE, Mathématiques MAES, Physique MONTARIOL, Chimie MORIAMEZ, Physique MOUVIER, Chimie NGUYEN PHONG CHAU, Physique PANET, Physique et Electricité Industrielles POUZET, Mathématiques RAUZY, Mathématiques SAASA, Physique SEGARD, Chimie Biologique TUDO, Chimie Minérale VAILLANT, Calcul des Probabilités VAZART, Botanique VIDAL, Physique Industrielle

Conseiller d'Administration Universitaire : M. LEGROS Attaché Principal : M. FACON Attachés d'Administration : MM. COLLIGNON, JANS, LEROY

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Radioélectricité et Electronique de la Faculté des Sciences de LILLE, sous la direction de Monsieur le Professeur GABILLARD. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes sentiments de profonde gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie Monsieur le Professeur LEBRUN de l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail et pour les utiles conseils et suggestions dont il m'a fait bénéficier.

Je prie Monsieur le Professeur HEUBEL qui m'a fait l'honneur de juger mon travail d'accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

J'ai bénéficié largement des connaissances théoriques et techniques de Monsieur CONSTANT, Maître de Conférences. Son aide amicale et permanente me fut très précieuse. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie également Monsieur le Professeur LIEBAERT qui m'a fait bénéficier de son expérience des techniques de mesure de haute précision à I MHz en solutions très diluées.

Une partie de ce travail a été effectuée dans le cadre des Recherches Coopératives "Interactions Moléculaires" du C.N.R.S. Je remercie vivement les membres de cette équipe, avec qui j'ai pu avoir des discussions très fructueuses.

Je ne saurais oublier les chercheurs et techniciens du Laboratoire à qui j'exprime toute ma sympathie.

### SOMMAIRE

### Introduction

٠

Chapitre I	Permittivités statiques et complexes, Méthodes de
	détermination des associations intermoléculaires
Chapitre II	Sur différentes méthodes et techniques de mesure
	des permittivités statiques et complexes
Chapitre III	Résultats expérimentaux - (alcools tertiaires et phénols) -
Chapitre IV	Analyse et interprétation
Chapitre V	Comparaison des résultats obtenus par différentes
	méthodes physico-chimiques

## Conclusions

Bibliographie

Table des matières

L'étude de la liaison hydrogène tient une place prépondérante en physico-chimie. Depuis quelques dizaines d'années de nombreux travaux lui sont consacrés, débordant largement le cadre de l'étude des matières organiques inertes. En effet la plupart des corps qui nous entourent que ce soient les matières animales ou végétales, sont en grande partie associés par liaisons hydrogène et il est certain qu'une bonne connaissance de celle-ci permettra l'interprétation et la compréhension de nombreux phénomènes physiques, chimiques et biologiques.

De nombreuses études thermodynamiques et spectroscopiques permettent cette étude. Parhi celles-ci, la détermination des propriétés diélectriques, constitue pour la connaissance de la liaison hydrogène en général, un moyen d'étude précieux encore peu utilisé, mais capable à notre avis d'apporter une contribution importante dans ce domaine de recherche.

Les travaux concernant la liaison hydrogène dont nombreux mais la complexité de l'état liquide, et plus particulièrement des liquides autoassociés, n'a permis jusqu'ici que peu de déterminations quantitatives de la statistique gouvernant les associations intermoléculaires. Par ailleurs, les résultats de ces travaux ont souvent été interprétés dans le cadre d'une seule méthode, indépendamment des informations expérimentales apportées par d'autres techniques.

Nous avons pensé, qu'il scrait intéressant d'étudier des corps ayant un degré d'association relativement peu élevé (encombrement stérique, ou dilution dans un solvant inerte), et déjà analysés par différentes méthodes physico-chimiques. Les alcools tertiaires purs ou en solution, et certains phénols en solution réalisent ces conditions. Nous nous proposons de montrer par une étude électrique de ces substances : 1°) Que les progrès réalisés, tant dans le domaine technique, que théorique, permettant une évaluation quantitative des différentes structures associées existant au sein du liquide, à partir des seules mesures des permittivités statiques et complexes.

2°) Que ces informations sont dans la plupart des cas en bon accord avec celles obtenues par d'autres méthodes d'investigation (infra-rouge et R.M.N. en particulier).

Dans la première partie de notre travail, nous rappelons les théories de base qui permettent de relier les grandeurs expérimentales  $\varepsilon_o$  et  $\varepsilon^{\pm}$  aux grandeurs microscopiques caractéristiques de la molécule, et des structures associées au sein du liquide. Nous introduisons les théories récentes de GLARUM et COLE qui semblent permettre maintenant une détermination quantitative de la statistique d'association à partir du spectre hertzien d'absorption di polaire. Nous proposons quelques modèles originaux pour interpréter les associations intermoléculaires des diverses substances étudiées.

La seconde partie est consacré à l'exposé des différentes méthodes expérimentales permettant la détermination de la permittivité statique  $\varepsilon_0$ , et de la permittivité complexe  $\varepsilon^{\sharp}$ . Nous décrivons l'appareillage utilisé. Les améliorations et innovations que nous avons apportées permettent d'étendre le domaine de mesure aux pertes très faibles (solutions très diluées de corps polaires dans un solvant non polaire). La mise en œuvre de nouveaux bancs de mesure hyperfréquence, nous a permis le tracé du spectre hertzien jusque I50GHz.

Nous donnons dans la troisième partie les résultats d'une étude expérimentale des permittivités statiques et complexes présentées par les alcools tertiaires (éthyk 3 pentanol 3, Triméthy 2,2,3 pentanol 3, méthyl 2 propanol 2) et différents phénols (phénol, ortho, méta, paracrésols, diméthyl 2-6 phénol, ditert butyl 2-6 méthyl 4 phénol). Les mesures sont faites en fonction de la dilution et de la fréquence.

Dans la quatrième partie, nous donnons une interprétation qualitative et quantitative de nos résultats. A partir de l'étude des variations observées, en fonction de la dilution et pour différentes

(2)

températures nous déterminons les diverses structures associées existant au sein du liquide, et nous proposons les formes les plus probables des statistiques d'association présentées par les alcools tertiaires et les différents phénols étudiés.

Nous comparons ensuite, dans la dernière partie nos résultats à ceux obtenus par d'autres méthodes physico-chimiques. Nous nous proposons de montrer que les résultats expérimentaux obtenus par les techniques de l'Infra-rouge, et de la Résonance Magnétique Nucléaire, sont dans la plupart des cas correctement décrits par les modèles suggérés par l'étude des propriétés électriques, et obtenus uniquement à partir des mesures des permittivités statiques et complexes.

## CHAPITRE .I.

Permittivités statiques et complexes,

méthodes de détermination des associations intermoléculaires

#### Introduction

Nous nous proposons dans ce chapître de rappeler sommairement l'essentiel des théories qui permettant de relier les grandeurs expérimentales  $\varepsilon_0$  (mesure en continu ou en basse fréquence) et  $\varepsilon^{\pm}$  (mesure à fréquence élevée) aux différentes grandeurs microscopiques caractéristiques de la molécule au sein du liquide.

Dans le cas d'un liquide polaire, sans interactions spécifiques entre les molécules, les grandeurs caractérisant la molécule non associée (monomère) sont :

I°) le moment dipolaire  $\mu$  accessible à partir de la mesure de la permittivité statique  $\varepsilon_0$ .

2°) la fonction de corrélation  $\phi(t)$ . Cette fonction que nous définirons plus exactement par la suite traduit le retour au désordre des molécules préalablement orientées par le champ. La fonction  $\phi(t)$  est obtenue à partir de la mesure de la permittivité complexe  $\varepsilon^*$ .

Dans le cas d'un liquide associé, nous avons en présence n structures différentes, et on peut faire correspondre à chacune de ces structures un moment  $\mu_i$ et une fonction de corrélation  $\phi_i$ . Les permittivités statiques et complexes dépendent des différents moments  $\mu_i$  et fonctions de corrélation  $\phi_i$ .

Nous voulons montrer, comment, à partir de la mesure de  $\varepsilon_{o}$ et  $\varepsilon^{\star}$  on peut espérer obtenir les grandeurs caractéristiques  $\mu_{i}$  et  $\phi_{i}$  et en déduire ; la statistique d'association, et les différentes structures existant au sein d'un liquide associé.

## I.I. Relations entre le moment dipolaire de la molécule et la permittivité statique.

Un matériau diélectrique, soumis à un champ électrique statique se polarise. Cette polarisation peut s'exprimer par une grandeur

$$\vec{p} = \frac{(\varepsilon_0 - I)\vec{E}}{(4\mu)}$$
(I-I)

Le vecteur polarisation représente la résultante dans la direction du champ du moment dipolaire par unité de volume , et à partir de  $\vec{P}$  il est ainsi possible d'accéder au moment de la molécule.

Dans le cas d'un matériau diélectrique constitué de molécules polaires il y a lieu de distinguer :

a) une polarisation induite  $\vec{P}_i$ , résultant de l'apparition d'un moment induit, par déformation des orbites électroniques, et déplacement d'atomes dans la molécule.

b) une polarisation d'orientation  $\vec{P}_{or}$  due au moment permanent  $\vec{\mu}$  de la molécule qui s'oriente dans la direction du champ. Cette orientation est contrariée par l'agitation thermique et les interactions moléculaires.

On peut faire apparaître ces deux termes dans la relation (I.1.) en écrivant :

$$\vec{P} = \vec{P}_{i} + \vec{P}_{or} = \frac{(\varepsilon_{\infty} - I)\vec{E}}{4\pi} + \frac{(\varepsilon_{o} - \varepsilon_{\infty})\vec{E}}{4\pi}$$
(I-2)

 $\varepsilon_{\infty}$  rend compte de la polarisation de déformation  $(\vec{P}_{i})$  et s'obtient en mesurant la permittivité à une fréquence suffisamment élevée pour que les molécules ne puissent plus s'orienter dans le champ.

\*On suppose dans tous les cas que l'amplitude du champ reste faible et qu'aucun phénomène de saturation n'apparaît. Diverses théories permettent de relier le moment permanent  $\vec{\mu}$ de la molécule, aux grandeurs expérimentales  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon^*$ . Ces théories sont basées our des considérations de champ interne, et tiennent compte des moments induits résultant de la présence du dipole dans le milieu diélectrique. Nous n'analyserons pas ici la façon dont elles ont été dérivées, ni la légitimité des approximations qu'elles comportent, de nombreuses études critiques ayant déjà été faites sur ce sujet (6-61). Le tableau (I) donne les résultats classiques obtenus par différents auteurs.

La relation d'Onsager établie dans le cas d'un liquide pur non associé peut-être étendue aux solutions (2). Si  $\mu_i$  et  $N_i$  désignent respectivement le moment et le nombre de molécules par unité de volume du constituant i, on peut écrire :

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{9kT}{4\pi} \left(\varepsilon_{\circ} - \varepsilon_{\infty}\right) \left(2\varepsilon_{\circ} + \varepsilon_{\infty}\right)$$
(I-8)

#### Remarque

Il est souvent commode d'introduire la grandeur scalaire P, que l'on nomme Polarisation molaire d'orientation.

$$P = \frac{4\pi N_0 \mu^2}{9kT}$$

#### I.II. Permittivité statique et association

Lorsque des forces directionnelles existent entre les molécules (cas des liquides associés par liaison hydrogène par exemple) la polarisation macroscopique observée n'est pas due uniquement aux moments électriques moléculaires, mais dépend aussi des associations existant au sein du liquide.

## I.II.I. <u>Application des théories de la permittivité statique aux corps</u> associés

Dans le cas d'une solution d'un corps polaire associé, chaque structure peut être caractérisée par un moment  $\mu_i$ . S'il y a N<sub>i</sub> particules de

(6)

	Danaine d'appliation	Gaz-solutions diluées	Corps purs non associés	Corps purs associés si les interactions moléculaires sont bie connues	Corps purs associés	Corps purs associés
	Modèlee	มีโลยยายและสายสายสายสายสายสายสายสายสายสายสายสายสายส	Alectro-statione	Statistique (Po) Electro-statique (Pf)	Statistic	Statistique
	Expression	$\mu^{2} = \frac{9 \text{kTV}}{h \eta \text{No}} \begin{bmatrix} \text{com I} & \text{com I} \\ commenter of the second sec$	$\mu^{2} = \frac{9kTV}{k\pi N_{o}} \left( \frac{\varepsilon_{o} - \varepsilon_{o}}{\varepsilon_{o}} \right) \left( 2\varepsilon_{o} + \varepsilon_{o} \right) $ $(I_{ob} t)$ $\mu^{1} = \frac{1}{k\pi N_{o}} \frac{1}{\varepsilon_{o}} \left( \varepsilon_{o} + 2 \right)^{2} $ $(I_{ob} t)$	$g_{\rm W}^2 = \frac{9 k \text{TV}}{4 \pi \text{No}} \begin{bmatrix} (\varepsilon_{\rm om} I) (2\varepsilon_{\rm o} + I) & \varepsilon_{\rm om} I \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2\varepsilon_{\rm o} + I \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm o} + I \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm o} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm o} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm o} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 1 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 2 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 2 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 2 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 2 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 2 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm om} + 2 \\ \varepsilon_{\rm om} + 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2\varepsilon_{\rm o$	$\mathcal{E}_{\mu}^{2} = \frac{9kTV}{h\pi No} \left( \frac{\varepsilon_{0} + \varepsilon_{0}}{\varepsilon_{0} + 2} \right) \left( \frac{2\varepsilon_{0} + \varepsilon_{0}}{\varepsilon_{0} + 2} \right) $ (1.6)	$\mu^{2} = \frac{9kTV}{h\pi N_{0}} \left( \varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty} \right) \left( 2\varepsilon_{0} + \varepsilon_{\infty} \right) $ $\mu^{2} = \frac{9kTV}{h\pi N_{0}} \left( \varepsilon_{0} + \varepsilon_{0} \right)^{2} $ $(I_{-T})$
a series de la construcción de la La construcción de la construcción d	Aut much	Debye (29)	(nsager (76)	Kirkwood (u7)	Fröhlich (36)	Cole (15)

gent Part -≪ζ. BLE

~ E:

moment p. par unité de volume, nous pouvons encore écrire :

$$\frac{n}{2} N_{i} \mu_{i}^{2} = \frac{9kT}{4\pi} \frac{(\varepsilon_{o} - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon_{o} + \varepsilon_{\infty})}{\varepsilon_{o}(\varepsilon_{\infty} + 2)^{2}}$$
(I-IO)

KIRKWOOD et FRÖLICH traduisent les interactions moléculaires par un facteur de corrélation g. En identifiant la rolation (I.10) avec la formule de FROLICH (I-6) on obtient :

$$a = \frac{n}{\sum_{i=1}^{N_{i}\mu_{i}^{2}}} \frac{N_{i}\mu_{i}^{2}}{N\mu^{2}}$$
(I-II)

Si on définit un paramètre de corrélation partiel  $g_i$ , corespondant à une **molécule** associée sous forme de multime d'ordre i et si  $\alpha_i$  est le pourcentage de molécule associées sous cette forme on a :

$$g = \sum_{i}^{n} \alpha_{i} g_{i}$$
 (I-I2)

avec:  $\alpha_i = \frac{i N_i}{N}$  et  $g_i = \frac{\mu^2}{i \mu^2}$ 

Le paramètre de corrélation g apparait comme une grandeur moyenne qui s'obtient à partir du moment dipolaire réduit de chaque structure, affecté de son "poids statistique".

En observant les variations de g avec la dilution, il est possible d'en déduire toute la statistique d'association au sein du liquide. En effet, les grandeurs caractéristiques g<sub>i</sub> restant fixés, seuls les pourcentages respectifs de molécules associées sous forme de multimèrres d'ordre i, varient avec la concentration.

#### I. II.2. Détermination de la statistique d'association.

Nous précisons dans les paragraphes suivants, les calculs permettant l'valuation dela statistique d'association dans quelques cas particuliers, dont la connaissance nous sera utile dans l'interprétation des associations présentées par les alcools tertaires et différents phénols Certains de ces cas particuliers (dimérisation) ont été étudiés par E. CONSTANT (I8). Cependant les concentrations étaient exprimées en moles par litre, ce qui limite l'application de la loi d'action de masse aux solutions diluées.

Nous avons pensé qu'il était intéressant de reprendre ces calculs et d'étendre leur domaine d'application en exprimant les concentrations et les constantes à partir des fractions molaires. Nous étudions égalelement des modèles plus élaborés, nécessaires à l'interprétation quantitative de nos résultats expérimentaux.

#### I.II.2I. Association en dimères

#### I.II2I.I. Dimères ouverts

Si l'on suppose qu'il n'existe qu'un seul type d'association la réaction d'équilibre s'écrit :

Monomère + Monomère 
$$\frac{\kappa_{I}}{\sim}$$
 Dimère ouvert  
 $\alpha_{I}$   $\alpha_{I}$   $\alpha_{2}$ 

Si  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  représentent respectivement les pourcentages de molécules monomères et molécules associées en dimères, et x la fraction molaire du soluté, l'application de la loi d'action de masses donne :

$$K_{I} = \frac{\alpha_{2}(I - \alpha_{2}, x)}{2\alpha_{1}x} = \frac{(I - \alpha_{1})(I - I - \alpha_{2}, x)}{2\alpha_{1}x}$$
$$\alpha_{I} + \alpha_{2} = I$$

La relation (I.I2) permet d'exprimer la polarisation totale par le facteur de corrélation total :  $g_{m}$ .

$$g_{T} = \alpha_{I}g_{I} + \alpha_{2}g_{2}$$

 $(g_T, facteur de corrélation correspondant au monomère, est égal à I) :$ 

$$g_{T} = \alpha_{I} + (I - \alpha_{I})g_{2} = g_{2} + \frac{x - I + \sqrt{4K_{I} x(2 - x) + I}}{x(4K_{I} + I)} (I - g_{2})$$
(I-I3)

On peut remarquer que la limite de  $g_{\mu}$  à dilution infinie est égale à I.

La pente de l'origine apporte également une information intéressante, on a :

$$dg_{T} = 2K_{I}(g_{2} - I)$$

$$dx x \rightarrow 0$$

$$(I-I4)$$

On peut alors déterminer aisément  $K_I$  et  $g_2$  et<sup>t</sup>racer les courbes théoriques correspondantes, afin de vérifier l'exactitude des hypothèses initiales (fig.I.)



#### I. II2I.2. Dimères fermés

L'équilibre s'exprime par la relation :

Monomère + Monomère 
$$\stackrel{K'I}{\longleftarrow}$$
 Dimère fermé  
 $\alpha_{I}^{\alpha}$   $\alpha_{I}^{\alpha}$  2

L'association étant "antiparallèle" (70) le moment

résultant du dimère cyclique est nul et  $g'_2 = 0$ . Seuls les monomères apportent une contribution à la polarisation. Le facteur de corrélation total s'écrit :

$$g_{T} = \alpha_{I} = \frac{x - I + \sqrt{4K'_{I} x(2-x) + I}}{x(4K'_{T} + I)}$$
(I-15)

Lorsque x  $\rightarrow 0$ ,  $g_T \rightarrow I$  et la pente à l'origine s'écrit :

$$\frac{d_{gT}}{dx x \to 0} = -2K'_{I}$$

La figure.2. donne quelques tracés de courbes théoriques, dans les cas où l'association est limitée au dimère.



On constate que le sens de variation de  $g_T$  est très différent suivant qu'il s'agit de dimères ouverts ou de dimères fermés. Dans le premier cas g est toujours supérieur à I et la pente à l'origine est positive. Dans le second cas g est inférieur à l'unité et la pente à l'origine est négative. Ces particularités fournissent en général (lorsque la précision expérimentale est suffisante à grande dilution) des renseignements précieux sur les modes d'association au sein de la solution.

I.II?I.3. Association simultanée en dimères ouverts et fermés

Nous avons deux équilibres simultanés : Monomère  $\neq$  Monomère  $\stackrel{K_{\underline{I}}}{\longleftarrow}$  Dimère ouvert  $\alpha_{\underline{T}}$   $\alpha_{\underline{T}}$   $\alpha_{\underline{C}}$ 

En posant  $K_{IT} = K_I + K_I^*$ , le calcul de  $\alpha_I$  se conduit de la même façon que précédemment. Il vient :

$$\alpha_{I} = \frac{x - I + \sqrt{4K_{IT} X(2 - x) + I}}{x(4K_{TT} + I)}$$
(I-I6)

Les constantes K<sub>I</sub> et K'<sub>I</sub> peuvent s'exprimer en fonction des pourcentages respectifs de dimères ouverts q et dimères fermés d'<sub>2</sub>:

$$K_{I} = \alpha_{2} \frac{I - \underline{x} (I - \alpha_{I})}{2\alpha_{I}^{2}x}$$
$$K_{I} = \frac{\alpha_{2}^{*} \left[I - \underline{x} (I - \alpha_{I})\right]}{2\alpha_{I}^{2}x}$$

avec  $\alpha_{I} + \alpha_{2} + \alpha_{2}^{*} = I$ 

Le facteur de corrélation total gm s'écrit :

$$g_{T} = \alpha_{I}g_{I} + \alpha_{2}g_{2} + \alpha'_{2}g'_{2}$$
it  $g_{T} = \alpha_{I} + \alpha_{2}g_{2}$ 

$$puisque \qquad g_{I} = I ; g'_{2} = 0$$

$$g_{T} = \alpha_{I} + (I - \alpha_{I})g_{2} - \frac{K_{I}}{K_{T} + K'_{T}}$$

$$(I-I7)$$

Les limites (pour x tendant vers 0) du facteur de corrélation et de la pente sont respectivement :

$$g_{T_{X} \to 0} = I$$

$$\frac{(dg_{T})}{(dx)x \to 0} = 2K_{T}(g_{2K_{T}} - I) = 2K_{I}(g_{2} - I) - 2K'_{I} \qquad (1 - 18)$$

Nous donnons fig.3. les courbes théoriques obtenues pour différents couples de valeurs de K<sub>I</sub> et K'<sub>I</sub>. On peut remarquer que le calcul fait intervenir trois paramètres : K<sub>I</sub>, K'<sub>I</sub>, g<sub>2</sub>, et que la détermination d'une statistique d'équilibre de cette forme nécessite un paramétrage à 3 points.

#### I.II.22 Association en dimères et trimères

L'analyse de nos résultats expérimentaux (chap.IV) suggère la présence, en nombre important, de trimères fermés dans les solutions diluées d'alcools tertigires et de phénols.

Nous développons ici un modèle de statistique d'association en tenant compte de cette éventualité.

Si l'association est limitée au trimère, les équations d'équilibre s'écrivent :

et

SO





En appliquant la loi d'action de masse à ces équations d'équilibre et en posant :

$$K_{IT} = K_I + K'_I$$
;  $K_{2T} = K_2 + K'_2$ ;  $\alpha_{2T} = \alpha_2 + \alpha'_2$  et  $\alpha_{3T} = \alpha_3 + \alpha'_3$ 

Il est possible d'exprimer les pourcentages correspondant à chaque espèce en fonction des constantes d'association et de  $\bowtie_{T}$ :

$$\alpha_{2T} = \frac{2\alpha^2 \mathbf{I} \times \mathbf{K}_{IT}}{\mathbf{X}}$$
(I-I9)  
$$\alpha_{3T} = \frac{3\alpha^3 \mathbf{I} \times^2 \mathbf{K}_{I} \mathbf{K}_{2T}}{\mathbf{X}^2}$$

X est un terme correctif qui tient compte du nombre total de molécules non associées de la solution :

$$X = I - x(\frac{\alpha_{2T}}{2} + \frac{2}{3}\alpha_{3T})$$
 (I-20)

Le facteur de corrélation total  $g_{\eta}$  s'écrit :

$$g_{T} = \alpha_{I} + \alpha_{2}g_{2} + \alpha_{3}g_{3}$$
 ( $g_{I} = I, g'_{2} = g'_{3} = 0$ )  
=  $\alpha_{I} + \alpha_{2T} + \alpha_{3T}^{B}$  (I-2I)

avec

L'expression de  $g_T$  en fonction des constantes d'association et de la concentration est difficile. Il est préférable de calculer  $\alpha_I$ , et d'en déduire  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  en éliminant X dans les équations (I-I9) sachant que :

$$\alpha_{I} + \alpha_{2T} + \alpha_{3T} = I$$

 $A = g_2 - \frac{K_I}{K_{TTT}} \quad \text{et} \quad B = g_3 - \frac{K_2}{K_{2TT}}$ 

On obtient alors une équation du 3° degré en  $\alpha_{I}$ , dont les coefficients s'expriment en fonction des constantes d<sup>#</sup>association et de la concentration :

$$x^{2} [9K_{IT}K_{2T}(3K_{2T} + 2) + 4K_{2T} - 4K^{2}_{IT} - K_{IT}] \alpha^{3}_{I}$$

$$+ [-2x^{2}(9K_{IT}K_{2T} + 6K_{2T} - K_{IT}) + 2x(9K_{IT}K_{2T} + 6K_{2T} - K_{IT})] \alpha^{2}_{I}$$

$$+ [x^{2}(12K_{2T} - K_{IT}) - 2x(12K_{2T} - K_{IT}) + 9K_{2T}] \alpha_{I}$$

$$- 4x^{2}K_{2T} + 12xK_{2T} - 9K_{2T} = 0$$
(I-22)

Le traitement à l'aide d'une calculatrice numérique permet d'obtenir  $\alpha_{I}$ et d'en déduire  $\alpha_{2T}$  et  $\alpha_{3T}$ .

Le facteur de corrélation  $g_T$  s'obtient à partir de l'équation (I-2I) en remplaçant  $\alpha_T, \alpha_2, \alpha_3$  par leur valeur.

La pente à l'origine a pour expression :

$$\begin{pmatrix} dg \\ -dx \end{pmatrix}_{x \to 0} = 2K_{IT}(A - I)$$
(I-23)

Remarque : La pente à l'origine a la même expression que dans le cas précédent (association en dimères ouverts et fermés)(rel : I-I8).

Si l'on n'envisage qu'une association en trimères la pente à l'origine est nulle.

La fig.4. montre le tracé de quelques courbes théoriques dans le cas général (dimères trimères)



I.II.23. Association en chaines

#### I.II23.I. Statistiques d'association possibles

Les différents modèles envisagés jusqu'ici (association en dimères, dimères et trimères) ne s'appliquent en général qu'aux solutions diluées.

(15)

En pratique, aux concentrations élevées il y a apparition de multimè res d'ordre élevé (n > 3). Les relations théoriques établies ne sont plus applicables.

Plusieurs hypothèses sur le mode d'association en chaînes ouvertes ont été développées pour interpréter l'association des alcools primaires normaux. Citons l'hypothèse de MECKE (68) qui admet une constante unique pour tous les types d'association, et celle de COGGESHALL et SAIER (I2) dans laquelle la constante de dimérisation est différente des autres constantes (par ailleurs toutes égales entre elles).

Il est bien évident qu'en pratique, à côté des associations en chaîne, peuvent coexister des associations cycliques d'ordre élevé. Pour décrire la réalité physique il faut développer un modèle tenant compte à la fois de toutes les éventualités, en introduisant pour chaque structure ouverte une probabilité de cyclisation. Ce modèle général est alors très complexe. Il est toutefois toujars possible, suivant les corps étudiés, d'introduire des hypothèses simplificatrices permettant, en s'aidant au besoin de calculatrices, de calculer le facteur de corrélation  $g_{\rm T}$  en fonction des diverses constantes.

Nous développons ici à titre d'exemple une statistique dérivée du modèle de MECKE, mais en supposant la formation de trimères fermés, dont la présence semble assez probable dans les différentes solutions étudiées.

Dans ces conditions les équations d'équilibre s'écrivent :

Monomère + Monomère 
$$\stackrel{K_{I}}{\leftarrow}$$
 Dimère ouvert  
 $a_{I}$   $a_{I}$   $a_{2}$   
Monomère + Dimère ouvert  $\stackrel{K_{I}}{\leftarrow}$  Trimère ouvert  
 $a_{I}$   $a_{2}$   $a_{3}$   
Monomère + Dimère ouvert  $\stackrel{K'_{2}}{\leftarrow}$  Trimère fermé  
 $a_{I}$   $a_{2}$   $a_{3}'$ 

Monomère + Trimère 
$$\stackrel{K_{I}}{\stackrel{\frown}{\longrightarrow}}$$
 Tétramère  
 ${}^{\alpha}I$   ${}^{\alpha}3$   $\alpha_4$   
Monomère  $\neq$  (n-I)mère  $\stackrel{K_{I}}{\stackrel{\leftarrow}{\longleftarrow}}$  n mère  
 ${}^{\alpha}$   ${}^{\alpha}$   ${}^{\alpha}$   ${}^{\alpha}$ 

La loi d'action de masse appliquée à ces équilibres permet de déduire la loi de récurrence entre les Mn.

 $\alpha_{n} = \frac{n x^{n-I} \alpha_{I} n K_{I}^{n-I}}{x^{n-I}} = n \alpha_{I} w^{n-I} \quad \text{en posant } w = \frac{x \alpha_{I} K_{I}}{x} \quad (I-24)$ avec  $X = I - x (\frac{\alpha_{2}}{2} + \frac{2\alpha_{3}T}{3} + \dots + \frac{n-\alpha_{n}}{n})$  terme correctif tenant compte du nombre de molécules dans la solution.

$$X = I - x \left[ \sum_{2}^{\infty} \frac{(n-I)}{n} \alpha_{n} + \frac{2\alpha' 3}{3} \right]$$
  
= I - x  $\left[ \sum_{2}^{\infty} (n-I)\alpha_{I} w^{n-I} + 2\alpha_{I} - \frac{w^{2}K'}{K_{T}} \right]$  (I-25)

 $K_2^{i} = K$ . Cette constante K correspond à la fermeture du trimère suivant l<sup>K</sup>équation :

Irimère ouvert 
$$\xleftarrow{}^{K}$$
 Trimère fermé  
 $\alpha_3$   $\alpha_1$   
3

En effectuant la sommation dans la relation (I-25) il vient :

$$X = I - x\alpha_{I} \begin{bmatrix} I & I \\ -(I - w)^{2} & - u + 2w^{2} K \end{bmatrix}$$

On a de plus

$$\sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{n} + \alpha_{3}^{i} = \mathbf{I} = \alpha_{\mathbf{I}} \begin{bmatrix} \mathbf{I} \\ -\mathbf{I} \\ (\mathbf{I} - \mathbf{w})^{2} \end{bmatrix}$$

d'où :

$$\alpha_{I} = \frac{I + 3w^{2}(I-w)^{2}K}{(I-w)^{2}K}$$

(I-26)

(17)

En éliminant X et  $\alpha_{T}$  il est possible d'obtenir une relation entre x et w :

$$x = \frac{w}{K_{I}} \left\{ \frac{I + 3w^{2}(I-w)^{2}K}{(I-w)^{2} + \frac{I}{K_{I}} [2w^{3} K(I-w)^{2} + w^{2}]} \right\}$$
(I-27)

# I. II23.2. Expression du facteur de corrélation total g<sub>T</sub> en fonction des grandeurs caractéristiques de l'association.

Le paramètre de corrélation partiel du trimère fermé étant supposé nul (g'<sub>3</sub>=0) seules les associations ouvertes contribuent à la polarisation totale. On a :

$$g_{T} = \sum_{I}^{\infty} \alpha_{n} g_{n} = \alpha_{I} \sum_{I}^{\infty} n w^{n-I} g_{n}$$
 (I-28)

Cette relation implique la connaissance des paramètres de corrélation partiels  $g_2, g_3 \cdots g_n$  correspondant aux différentes multimères. La détermination de ces paramètres est difficile sinon impossible sans hypothèses simplificatrices. Un calcul théorique a été effectué par BROT(7) dans le cas des alcools.

Nous avons repris dans notre travail les hypothèses élaborées par CONSTANT (I8).

I) la polarisation d'une molécule située à l'intérieur d'un multimère ne dépend pas de l'ordre de celui-ci. Le facteur de corrélation correspondant à cette molécule est le même que celui d'une molécule faisant partie d'un multimère de degré infini (g.).

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

Pour n > 2 l'expression de  $g_n$  est la suivante :

$$g_n = \frac{2g_2 + g_{\infty}(n-2)}{n}$$
 (I-29)

Ces hypothèses simplificatrices permettent le calcul de l'expression de  $g_{T\!\!T}$  :

$$g_{T} = \alpha_{I} \left[ I + 2g_{2} \sum_{2}^{\infty} w^{n-I} + g_{\infty} \sum_{2}^{\infty} (n-2) w^{n-I} \right]$$

soit

$$g_{\mathrm{T}} = \alpha_{\mathrm{I}} \left[ \mathrm{I} + 2g_{2} - \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{I} - \mathrm{W}} + g_{\infty} - \frac{\mathrm{W}}{(\mathrm{I} - \mathrm{W})^{2}} \right]$$

En remplaçant  $\approx_{I}$  par sa valeur en fonction de w (rel I-26) g<sub>T</sub> peut s'écrire :

$$g_{\rm T} = \frac{(I-w)^2 + 2g_2 w(I-w) + g_{\infty} w^2}{I + 3w^2 (I-w)^2 K}$$
(I-30)

Les relation (I-27) et (I-30) fournissent une représentation paramétrique du facteur de corrélation total, en fonction de W. Connaissant les variations de  $g_T$  avec la dilution et la température (mesures expérimentales) on peut obtenir  $K_T$ ,  $K_2$ ,  $g_2$ ,  $g_{\omega}$ .

#### Remarque I

Lorsque la concentration en soluté tend vers zéro,  $g_T \rightarrow I$  et la pente à l'origine est la même que celle calculée dans le cas des équilibres Monomères-Dimère ouvert et Monomère - dimère - trimère .

$$\frac{(dg_{T})}{(dx)w \to 0} = 2K_{I}(g_{2} - I) \text{ (pour K'}_{I} = 0)$$

La fig.5. donne quelques exemples de tracés théoriques pour diverses valeurs de K<sub>T</sub> et K.

#### Remarque 2

Le paramètre de corrélation partiel  $g_{\infty}$ , correspondant à une molécule située à l'intérieur d'un polymère de degré infini, peut être obtenu expérimentalement à partir de la mesure de la permittivité statique du corps pur. Le moment apparent, d'une molécule, dans le cas des alcools



primaires est de l'ordre de 3D (3), ce qui correspond à un  $g_{\omega} \neq 3$ . Cette valeur comme nous le verrons au chapitre IV est en bon accord avec nos résultats.

#### I.III. Polarisation d'un matériau diélectrique sous l'action d'un champ variable

#### I.III.I. Théorie macroscopique

Les théories établies en champ statique ne sont plus valables lorsque le champ électrique appliqué est rapidement variable dans le temps. La relation (I.I.) entre le champ électrique et la polarisation ne s'applique plus dans ce cas.

Le problème posé alors est le suivant : peut-on connaître la réponse P(t) à une excitation E(t) quelconque, lorsque l'on connait la réponse à un certain type d'excitation ?

D'une façon générale, si  $\psi(t)$  représente la réponse à un échelon unité d'un système linéaire quelconque, on montre que la réponse r(t) à une excitation e(t) est donnée par le produit de composition :

$$r(t) = \int_{0}^{t} e(u) \xrightarrow{d\psi(t-u)} du \qquad (I.3I)$$

Appliquons cette propriété au cas des diélectriques : si l'on soumet un matériau diélectrique à un champ électrique statique de faible emplitude, et que ce champ cesse brusquement, le retour à l'équilibre thermodynamique du système est caractérisé par une fonction de décroissance macroscopique  $\underline{\phi}(t)$ appelée encore fonction de relaxation. Le principe de superposition permet d'écrire :

 $P(t) = P_{i} - \int_{0}^{t} E(u) \frac{d\overline{\Phi}(t-u)}{dt} du \qquad (I.32)$ 

Dans cette expression, le premier terme tient compte du fait que P(t) contient une partie qui peut suivre sans retard appréciable le champ appliqué. P; est liée à E par la relation :

$$P_{i} = \frac{\varepsilon_{\infty} - I}{4\pi}$$

Dans le cas d'un champ sinusoïdal :  $[E] = E_o e^{j\omega t}$ 

la polarisation résultante n'est généralement pas en équilibre avec le champ appliqué, mais diffère en amplitude et en phase de sa valeur d'équilibre.

En régime permanent on a :  $[P] = P_0 e^{(j\omega t + \varphi)}$ 

ou encore, en introduisant la permittivité complexe  $e^{\pi}$  pour la pulsation  $\omega$ :

$$\begin{bmatrix} P \end{bmatrix} = \frac{\epsilon^* - I}{4\pi} \qquad \begin{bmatrix} E \end{bmatrix} \qquad (I.33)$$

Dans ce cas on obtient :

$$\frac{\varepsilon^{\star} - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_{\circ} - \varepsilon_{\infty}} = -\int_{0}^{\infty} e^{-j\omega t} \frac{d\overline{\phi}(t)}{dt} = \mathcal{L}\left(-\frac{d\overline{\phi}}{dt}\right)$$
(I.34)

 $\mathcal{L}$  (-  $\frac{d\Phi}{dt}$ ) est la transformée de Laplace de -  $\frac{d\Phi}{dt}$ .

Connaissant les variations de  $\varepsilon^{\star}(\omega)$  avec la fréquence (tracé du spectre hertzien) on peut espérer obtenir, par des méthodes numériques, la fonction de relaxation  $\overline{\phi}(t)$ .

#### I.III.2. Théorie microscopique

A partir de la théorie statistique des phénomènes dissipatifs linéaires de KUBO (48), appliquée au cas de la relaxation diélectrique, GLARUM (37) et COLE (16) ont réussi à relier la fonction macroscopique de décroissance  $\underline{\sigma}(t)$  à une fonction de corrélation microscopique  $\phi(t)$  caractérisant le comportement de la molécule, ou plus précisément caractérisant l'"aptitude" de la molécules à suivre le champ électrique.

$$\varphi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle}{\mu^{2}(0)}$$
(I.35)

 $\langle \vec{\mu}(0), \vec{\mu}(t) \rangle$  est la moyenne prise sur l'ensemble des molécules, du produit scalaire  $\vec{\mu}(0), \vec{\mu}(t)$ .

 $\vec{\mu}(o)$  et  $\vec{\mu}(t)$  représentent la valeur du moment électrique de la molécule au sein du liquide au temps t = 0 et au temps t.

GLARUM et COLE donnent la relation suivante entre  $\phi$  et  $_{\phi}$  :

$$\mathcal{L}\begin{pmatrix} -d\bar{g}(t) \\ dt \end{pmatrix} = \frac{I}{I + \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\infty}} \left[ \frac{I}{\mathcal{L} \frac{(-d\varphi)}{dt} - I} \right]}$$
(I-36)

A partir de la relation (I-36) il est désormais possible d'interpréter les variations de la permittivité complexe  $\varepsilon^{\pm}$  en fonction de la fréquence (spectre hertzien d'absorption dipolaire) à partir du comportement de la molécule au sein du liquide.

#### I.III2.I. Cas général

En combinant les relations(I-7), (I-34) et (I-36), il vient :

$$\varepsilon^{\star} - \varepsilon_{\infty}^{=} = \frac{3(2\varepsilon_{o} + \varepsilon^{\star})}{2\varepsilon_{o} + \varepsilon_{\infty}} (\varepsilon_{\infty}^{=} + 2)^{2} 4\pi N_{o}\mu^{2} \mathcal{L}(-d\varphi)$$
(I-37)

Cette expression, qui est la forme dynamique de l'équation (I-7) établie en régime statique, est fondamentale. Elle permet, à partir des grandeurs mesurées ( $\epsilon_0$ ,  $\epsilon^{\star}$ ,  $\epsilon_{\omega}$ ) d'accéder aux grandeurs microscopiques ( $_{u}$ ,  $\varphi(t)$ .

L'équation (I-37) peut souvent être simplifiée en remarquant que le facteur  $\frac{3\epsilon}{2\epsilon_0 + \epsilon_{\infty}}$  apparaissant dans la relation (I-36) est toujours compris entre I et 3/2. Dans le cas de corps peu polaires, ou de solutions diluées il est peu différent de I et les équations (I-34) et (I-37) s'écrivent :

$$\varepsilon^{\star} - \varepsilon_{\infty} = (\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}) \mathcal{L} \left( \frac{-d\varphi}{dt} \right)$$
 (I-38)

$$\varepsilon^{\star} - \varepsilon_{\infty} = \frac{9\varepsilon}{3\varepsilon_{0} + \varepsilon_{\infty}} \left(\frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{3}\right)^{2} \frac{4\pi N_{0}\mu^{2}}{9kTV} \frac{\chi(-d\Psi)}{dt}$$
(I-39)

Nous n'avons jusqu'ici fait aucune hypothèse sur la fonction de corrélation microscopique  $\varphi(t)$ . Généralement deux cas particuliers se présentent :

 $I^{\circ})\varphi$  (t) est une fonction exponentielle

2°)  $\phi(t)$  est une somme d'exponentielles

I.III.2.2.I.

 $\varphi(t) = e^{-t/\tau}\mu$ . Si  $\varphi(t)$  est exponentiell ,  $\overline{\varphi}(t)$  l'est également (rel.I-36). Au temps de relaxation microscopique  $\tau_{\mu}$  correspond un temps de relaxation mocroscopique  $\tau_{M}$ . Ces temps de relaxation sont liés par une relation simple.

$$\tau_{\rm M} = \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\rm m}} \qquad (I-40)$$

Qui diffère de la relation établie par DEBYE :

$$\tau_{\rm M} = \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_{\infty} + 2} \tau_{\rm P}$$
 (I-4I)

La relation (1-40) déjà proposée par POWLES (82) est généralement mieux vérifiée expérimentalement que (I-4I) (69-4I).

En explicitant les composantes  $\varepsilon$ ' et  $\varepsilon$ " de la permittivité complexe on retrouve les expressions classiques de DEBYE :

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\omega} + \frac{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\omega}}{1 + \omega^{2} \tau_{M}^{2}}$$
(I-42)

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_{o} - \varepsilon_{\omega}) \frac{\omega \tau_{M}}{1 + \omega^{2} \tau_{M}^{2}}$$

La détermination expérimentale de  $\varepsilon^{\ddagger}$  en fonction de la fréquence permet d'accéder facilement au temps de relaxation macroscopique, ou ce qui est équivalent à la fréquence critique f  $= \frac{I}{2\pi\tau_M}$ 

Nous rappelons les différentes formes de représentations graphiques permettant une détermination aisée de f\_:

I) Diagrammes de dispersion et d'absorption en fonction de la fréquence  $\varepsilon' = \varphi(\log f)$  et  $\varepsilon'' = \psi(\log f)$ .

- 2) Diagrammes linéaires  $\varepsilon^{*} = \varphi(f \cdot \varepsilon^{*})$  et  $\varepsilon^{*} = \psi - \frac{(\varepsilon^{*})}{f}$
- 3) Diagrammes circulaires de R. H. COLE et K. S. COLE (I7) obtenus en éliminant  $\omega \tau_{M}$  dans les équations (I-42)

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{2}\right)^2$$

Cette équation est celle d'un demi-cercle centré sur l'axe réel. Les intersections avec l'axe réel correspondent à  $\varepsilon_o$  et  $\varepsilon_{\infty}$ . Le maximum de  $\varepsilon$ " correspond à la fréquence critique :  $f_c = \frac{I}{2\pi\tau_M}$ .

A partir du temps de relaxatton macroscopique  $\tau_{M}$ , on en déduit  $\tau_{U}$ (rel.I-40).

#### I.III.22.2. 9(t) est une somme d'exponentielles

Si la fonction  $\varphi(t)$  est caractérisée par un nombre fini de temps de relaxation :

il en est demême pour  $\dot{\Phi}(t)$  (équation I-36)

$$\mathcal{L} \frac{-d}{dt} = \sum_{\Sigma} \frac{bi}{1 + j\omega\tau_{Mi}}$$
(I-44)

La détermination expérimentale des paramètres caractéristiques des domaines s'obtient par décomposition graphique (71).

(241

Lorsqu'au sein du liquide les molécules ne se trouvent pas toutes soumise aux mêmes interactions différents temps de relaxation sont possibles. Il y a dans ce cas distribution de temps de relaxation.

Les relations (I-42) ne sont plus valables, et doivent être remplacées par :

$$\varepsilon^{\ast} = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_{\omega} + (\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\omega}) \int_{0}^{\infty} \frac{G(\tau)}{I + j\omega\tau} d\tau \qquad (I-45)$$

où g( $_{\tau}$ ) est la fonction de distribution des temps de relaxation, satisfaisant à la condition de normalisation :

$$\int_{0}^{\infty} G(\tau) d\tau = I$$

 $G(\tau)d_{\tau}$  représente la fraction de molécules dont le temps de relaxation est compris entre  $\tau$  et  $(\tau + d_{\tau})$ 

 $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  s'expriment par :

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}) \int_{0}^{\infty} \frac{G(\tau) d\tau}{I + \omega^{2} \tau^{2}}$$
(I-46)  
$$\varepsilon'' = (\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}) \int_{0}^{\infty} \frac{\omega \tau G(\tau)}{I + \omega^{2} \tau^{2}} d\tau$$

Cependant la détermination directe de  $G(\tau)$  s'avère difficile (18-62-89) et certains auteurs adoptent une forme "à priori" de  $G(\tau)$ . Citons les modèles de K. S. COLE et R.H. COLE (17).

La relation proposée par COLE et COLE est de la forme :

$$\varepsilon^{\star} = \varepsilon_{\infty}^{+} \frac{\varepsilon_{o} - \varepsilon_{\infty}}{I + (j\omega\tau_{M})^{I-\alpha}}$$
(I-47)

soit

$$\mathcal{L} \stackrel{-d}{=} \frac{\vec{J}}{dt} = \frac{I}{I + (j\omega\tau_M)^{I-\alpha}}$$
(I-48)

La distribution logarithmique des temps de relaxation macroscopiques caractérisant la fonction  $\overline{\phi}(t)$  est symétrique par rapport au temps de relaxation le plus probable  $\tau_M$ . En reportant la valeur proposée pour  $\overline{\phi}(t)$  (rel. I-48) dans l'équation (I-36) on obtient une forme identique pour la fonction de corrélation microscopique  $\varphi(t)$ , où  $\tau_M$  est remplacé par  $\tau_{\mu}$ . Les grandeurs macroscopiques et microscopiques sont liées par :

$$\tau_{\rm M} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon_0 \\ -2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\infty} \end{bmatrix}^{-1-\alpha} \tau_{\mu} \qquad (1-49)$$

La distribution des temps de relaxation microscopiques est donc symétrique autour de la valeur la plus probable  $\tau_{\mu}$ .

Le diagramme correspondant  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  est un arc de cercle dont le centre est situé sous l'axe des abcisses. Le coefficient  $\alpha$ , mesurant "la largeur de distribution" apparait sur ce diagramme (fig.6.).



DAVIDSON et COLE (26) observent que parfois la courbe  $\varepsilon$ " = f( $\varepsilon$ ') n'est pas symétrique (fig.7.). C'est le "skewed arc" que nous traduisons par "arc assymétrique".

La forme empirique proposée dans ce cas est :

$$\varepsilon^{\dagger} = \varepsilon_{\infty}^{\dagger} + \frac{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}}{(I + j\omega\tau)^{\beta}}$$
(I-50)
## I.VI. Extension de la théorie de GLARUM et COLE aux liquides associés.

Nous nous proposons ici d'étendre les théories exposées, concernant l'étude dynamique de la polarisation aux substances associées pures ou en solution dans un solvant inerte.

Pour décrire le comportement dynamique du vecteur polarisation, il faut introduire une fonction de corrélation microscopique  $\varphi(t)$ caractéristique de la molécule au sein du liquide. Dans le cas d'un liquide associé, nous pouvons caractériser chaque structure particulière d'ordre i par une fonction de corrélation  $\varphi(t)$  définie par :

$$\Psi_{i}(t) = \frac{\langle \mu_{i}(0) , \mu_{i}(t) \rangle}{\mu_{i}^{2}(0)}$$
(I-5I)

où  $\vec{\mu}_i$  est le moment résultant de la structure d'ordre i.

Avec un facteur 
$$\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\infty}}$$
 peu différent de I (ceci est

souvent le cas pour des solutions diluées ou des corps peu polaires); la relation entre les grandeurs expérimentales  $\varepsilon^*$ ,  $\varepsilon_0, \varepsilon_\infty$  et les grandeurs moléculaires, s'obtient en remplaçant  $\mu_i^2$  par  $\mu_i^2 \not\sim -\frac{d}{dt} = -\frac{d}{dt}$  et  $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  par  $\varepsilon^* - \varepsilon_\infty$ , dans l'équation (I-IO) obtenue en régime statique.

$$\sum_{i}^{n} \operatorname{Ni}_{i}^{2} \frac{\varphi_{i}^{-d\varphi_{i}}}{dt} = \frac{9kT}{4\pi} \frac{(\varepsilon^{*} - \varepsilon_{o})(2\varepsilon_{o} + \varepsilon_{\infty})}{\varepsilon_{o}(\varepsilon_{\infty} + 2)^{2}}$$
(I-52)

soit en posent :  $\alpha_i = ---$  et  $g_i = -\frac{\mu_i^2}{\mu_i^2}$ 

$$\Sigma \mu_{i} g_{i} \mathcal{L} \frac{-d\varphi_{i}}{dt} = \frac{9kTV}{4\pi N_{o}\mu^{2}} \frac{(\varepsilon^{*} - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon_{o} + \varepsilon_{\infty})}{\varepsilon_{o}(\varepsilon_{\infty} + 2)^{2}}$$
(I-53)

Le premier membre de l'équation (I-53) contient uniquement les grandeurs moléculaires, affectées de leurs poids statistique, le second membre s'exprime en fonction des grandeurs expérimentales.

En posant :

$$g^{*} = \frac{9kTV}{4\pi N_{0}\mu^{2}} \frac{(\varepsilon^{*} - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon_{0} + \varepsilon_{\infty})}{\varepsilon_{0}(\varepsilon_{\infty} + 2)^{2}}$$
(I-54)

Nous obtenons la forme dynamique de l'expression (I-I2) :

$$g^* = \Sigma \alpha_i \cdot \beta_i^*$$
 (I-55)

Pour faire apparaître plus clairement les analogies existant entre permittivité statique et permittivité complexe, grandeurs moléculaires statiques et grandeurs moléculaires dynamiques, nous donnons le tableau (II) qui résume les résultats obtenus par les deux méthodes.

Permittivité statique	Permittivité complexe
ε <sub>ο</sub> - ε <sub>ω</sub>	ε <sup>#</sup> € <sub>∞</sub>
μi	$\varphi_{i}(t)$
gi	$g_i^* = g_i \mathcal{L} - \frac{-d\varphi_i}{-d\varphi_i}$
$g = \sum_{i=1}^{n} \alpha_{i} g_{i}$	$g^{\star} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_{i} g_{i}^{\star}$

TABLEAU II

#### Remarque

Par analogie avec la polarisation molaire d'orientation (rel.I-9) nous utilisons quelquefois le notion de polarisation complexe définie par :

$$P_{or} = P' - jP'' = P_{or} \mathcal{L} - \frac{d\varphi}{dt}$$
(I-56)

## I.IV.I. Détermination expérimentale des fonctions de corrélation.

Considérons une solution, d'un corps polaire associé, dans un solvant inerte. A chaque structure associée correspond une fonction de corrélation  $\varphi_i(t)$ . On peut admettre en première approximation que les fonction  $\varphi_i(t)$  ne varient pas avec la dilution, c'est-a-dire que  $\varphi_i(t)$  est indépendant de l'environnement. Si  $\varphi_i(t)$  est une fonction exponentielle, ceci se traduit par la constance du temps de relaxation microscopique, quelle que soit la dilution. De nombreuses vérifications expérimentales en ont été données. (30)

Expérimentalement, il est possible, à partir de l'équation (I-54) d'exprimer g<sup>\*</sup> en fonction de  $\varepsilon^*$ . Pour une concentration  $x_j$  donnée la courbe expérimentale correspondante  $q''_j(\omega) = f(\varepsilon'')$  est une combinaison linéaire des paramètres de corrélation partiels g''\_i( $\omega$ ).

La relation (I-55) peut s'écrire sous la forme :

$$g''_j = \alpha_{j1} g''_1 + \alpha_{j2} g''_2 + \dots + \alpha_{jn} g''_n$$

Si l'on dispose de n courbes expérimentales correspondant à n concentration différentes, on peut écrire sous forme matriceille :

$$||g''_{j}|| = ||\alpha_{jn}|| \cdot ||g''_{n}||$$
 (I-57)

Si les coefficients a sont connus (à partir d'une autre méthode physico-chimique), la détermination expérimentale des g'n est immédiate :

$$||g''_{n}|| = ||\alpha_{jn}||^{-1} \cdot ||g''_{j}||$$
 (1-58)

Ce mode de détermination quoique séduisant à priori, nécessite une précision expérimentale très grande. Le traitement numérique introduit généralement des "contributions" négatives, incompatibles avec la nature physique du problème traité. Inversement, lorsque les fonctions de corrélation sont connues il est possible de déterminer la contribution apportée par chaque structure à l'absorption totale. Dans la pratique il en est souvent ainsi. Les spectres expérimentaux peuvent être considérés comme résultant de la superposition d'un nombre limité de domaines élémentaires, caractérisés par des fonctions de corrélation exponentielles. La détermination des paramètres caractéristiques s'obtient alors par décomposition graphique. (71).

# CHAPITRE II

Sur différentes méthodes et techniques de mesure

Des permittivités statiques ( $\mathcal{E}_{\circ}$ ) et complexes ( $\mathcal{E}^{\star}$ )

#### I Mesure de la permittivité statique.

La détermination du moment dipolaire d'un corps polaire pur ou en solution implique la connaissance de la permittivité statique  $\mathcal{E}_{o^{\circ}}$ La mesure peut se faire soit en continu, soit en basse fréquence.La méthode consiste à mesurer la variation de capacité d'une cellule, lorsque celle-ci est vide puis remplie du diélectrique à étudier.

De nombreux dispositifs commerciaux ou de laboratoire permettent d'effectuer cette mesure, lorsque les variations de capacité sont importantes (par exemple pont GENERAL RADIO, type 716 C, et comparateurs d'impédance). Cependant, l'étude de solutions très diluées de corps polaires nécessite un appareillage permettant de déceler des variations de l'ordre de IO<sup>-3</sup> pF. Nous avons bénéficié d'un appareillage de très haute précision réalisé par R.LIEBAERT (52) permettant la détermination de  $\mathcal{E}_{\circ}$  avec une précision de l'ordre de  $10^{-5}$ . Il s'agit d'un oscillateur très stable du type Fromy fonctionnant à capacité constante sur I MHz. Les variations de capacité de la cellule de mesure sont compensées par les variations d'un condensateur étalon de très grande précision mécanique, placé en parallèle sur la cellule de mesure (fig. 8). L'ensemble est thermostaté pour éviter toute dérive thermique nuisant à la précision des résultats.La constance de la fréquence émise (IMHz) est assurée par comparaison à un étalon à 200 kHz. Suivant la concentration, nous avons utilisé différentes cellules de mesure de capacités actives comprises entre I6 et 60 pF. La précision obtenue sur  $\varepsilon_o$ a toujours été supérieure à  $10^{-4}$ .



Cette précision a permis l'étude de solutions diluées jusqu'à des concentrations de l'ordre de  $10^{-3}$ . Il serait souhaitable d'étendre la gamme de concentration jusque  $10^{-4}$ . Dans ce but, il est envisagé au laboratoire une modification de cet appareil : deux cellules identiques placées dans une même enceinte thermique, contiennent respectivement l'une le solvant pur, l'autre la solution.Une mesure différentielle doit permettre d'apprécier une variation relative de  $\mathcal{E}_{\circ}$  de  $10^{-7}$  et de bénéficier ainsi de toute la sensibilité et de la précision que peut apporter la mesure de la permittivité statique dans l'étude des associations intermoléculaires.

# II Mesure de la permittivité complexe $\mathcal{E}^* = \mathcal{E}' - j \mathcal{E}''$ aux fréquences comprises entre 0,5 et I50 GHz.

## II-1 Introduction.

Un matériau diélectrique, non magnétique, est caractérisé lorsqu'il est soumis à un champ haute fréquence, de faible amplitude, par une permittivité complexe :

 $\mathcal{E}^{*} = \mathcal{E}' - j \mathcal{E}'' = \mathcal{E}'(1-j \, \mathrm{tg} \, \mathcal{E}) \qquad (\text{II} - 1)$ tg  $\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}''}{\mathcal{E}_{i}}$  est l'angle de pertes ; ou, ce qui est équivalent, par un indice complexe n<sup>\*</sup>. La permittivité complexe et l'indice complexe sont liés par la relation :

 $\mathcal{E}^{\neq} = n^{\neq 2} \quad \text{et } n^{\neq} = n - jk = n(1 - j\chi) \quad (II - 2)$ 

k est l'indice d'absorption,  $\chi$  l'indice d'extinction (ll). Dans la suite de notre travail, nous utiliserons indifféremment ces deux formes. Des relations simples permettent de passer de l'une à l'autre :

$$\mathcal{E}' = n^2 - k^2 \qquad \mathcal{E}'' = 2nk \qquad (II - 3)$$

Les méthodes permettant la détermination de l'indice complexe dans une large bande de fréquence ont été développées au laboratoire

par LEBRUN et CONSTANT (18-53-54). Nous allons rappeler sommairement ces différentes méthodes en décrivant plus particulièrement les dispositifs que nous avons utilisés, et nous précisons les améliorations et innovations apportées à l'appareillage pour permettre l'étude de diélectriques liquides à très faibles pertes (solutions très diluées de corps polaires) jusqu'à des fréquences atteignant 150 GHz.

D'une façon générale, la méthode consiste à déterminer la constante de propagation & de l'onde électromagnétique se propageant dans le diélectrique en mesurant l'admittance Ye ou le coefficient de réflexion d' à l'entrée d'une "cellule" de mesure contenant ce diélectrique et terminée par un court-circuit de position variable.

Nous ne signalons pas toutes les méthodes possibles qui permettent la mesure de la permittivité complexe. Certaines d'entre-elles utilisant une cellule terminée par un court-circuit de position fixe, ou un "circuit ouvert" (54-93). Elles sont d'un emploi délicat, et nécessitent l'emploi d'abaques.

Il semble qu'actuellement, les mesures sur les liquides, avec court-circuit de position variable, à température et fréquence fixes, sont les plus précises et d'un emploi généralisé.

Les caractéristiques électriques et géométriques des "cellules" de mesure dépendent de lafréquence de travail ct des pertes du matériau diélectrique.On utilise généralement :

- Pour les fréquences comprises entre 0,5 et 6 GHz, des tronçons de ligne coaxiale.
- Pour les fréquences comprises entre 6 et 70 GHz, des tronçons de guide d'onde.
- Pour les fréquences supérieures à 70 GHz la propagation libre, ou "presque libre" (guides surdimensionnés).

# II-2 <u>Relations liant X', □, n\* pour une cellule terminée par un</u> court-circuit.

Les relations entre de t n\* dépendent de la nature de la ligne de transmission utilisée. Pour une ligne coaxiale en mode T.E.M. de propagation, les relations sont simples, mais pour un guide d onde, il faut tenir compte de termes complémentaires dépendant de facteurs géométriques, de la fréquence de coupure etc ... Il est cependant possible d'utiliser dans ce dernier cas, les relations établies pour un coaxial en faisant intervenir un "indice fictif" (ou "permittivité fictive") liés aux valeurs réelles par la relation (II-4) :

 $\mathcal{E}^{\neq} = (1-d) \mathcal{E}_{f}^{\neq} + d$  avec  $d = \frac{fc}{f}$  (II-4)  $f_{c} = fréquence de coupure du guide considéré.$ 

Le coefficient de réflexion  $\Box$  peut s'exprimer en fonction de l'indice complexe n\* du diélectrique, de la constante de propagation  $\delta'$ , et de la hauteur h de la cellule contenant le diélectrique.  $\Box$  est par définition, le rapport entre l'énergie réflechie E' et l'énergie incidente E (figure 9).



$$\Gamma = \frac{E'}{E} = \rho e^{j\varphi} = \frac{1 - n^* - (1 + n^*)e^{-2\delta' h}}{1 + n^* - (1 - n^*)e^{-2\delta' h}}$$
(II - 5)  
$$\Gamma = \frac{r'' - e^{-2\delta' h}}{1 - r'' - e^{-2\delta' h}}$$
(II - 6)

où r" est le coefficient de réflexion de l'onde incidente sur la face de séparation air-diélectrique.

Pour certaines hauteurs "favorables" hf de cellule, une faible variation de la constante de propagation  $\delta$ 'entraine une variation importante du coefficient de réflexion  $\Gamma$ . Ces hauteurs permettent d'obtenir  $\delta$ 'avec le maximum de précision. Elles sont racines de l'équation aux dérivés partielles :

$$\frac{\partial^2 |\Gamma|}{\partial n \cdot \partial h} = 0 \qquad (II - 7)$$

Pour les diélectriques à faibles pertes  $(tg \delta < I0^{-2})$  les solutions sont (avec une précision supérieure à  $I0^{-4}$ ) de la forme (18) :

$$hf = m \frac{\lambda'}{4} = m \frac{\lambda}{4n} \qquad (II - 8)$$

où m est un entier impair,  $\lambda$  la longueur d'onde dans la ligne de transmission vide,  $\lambda'$  la longueur d'onde dans le diélectrique.

Ces résultats justifient pleinement l'emploi de cellules de mesure de <u>hauteur variable</u>. Les mesures sont rapides et précises et les calculs donnant les composantes de n \* (ou E\*) sont simples, évitant l'emploi d'abaques qui nuisent à la précision et à la rapidité des mesures. Un réglage préliminaire est cependant nécessaire. Il diffère suivant le dispositif de mesure utilisé.Nous précisons par la suite ce réglage dans chaque cas particulier.

# II-3 <u>Description des différents dispositifs de mesure de E<sup>\*</sup>utilisés</u> dans la bande 0,5 - I50 GHz.

Nous décrivons ici, les différentes méthodes et dispositifs permettant de déterminer les composantes n et k de l'indice complexe.

Nous adoptons arbitrairement une classification des dispositifs en fonction de la fréquence de travail, mais on peut remarquer que

le principe de la plupart des dispositifs étudiés s'apparente à l'une ou l'autre des méthodes générales rappelées ci-dessous :

- Mesure de taux d'ondes stationnaires (T.O.S.)
- Mesure du coefficient de réflexion à partir d'un réflectomètre
- Mesure des paramètres caractérisant la résonance d'une cavité remplie de diélectrique.
- Méthodes utilisant la propagation "libre" soit :
  - a) A partir d'une onde cohérente (interféromètre)
  - b) A partir d'une onde non cohérente (émission ou absorption dans le domaine hertzien ou infra-rouge lointain).

## II-3.1 Dispositifs utilisés dans la gamme 0,5 - 6 GHz.

- cellule de hauteur variable associée à une ligne de mesure de taux d'ondes stationnaires.
- ou cellule de hauteur variable utilisée en résonateur.

# II-3 1.1 Cellule de hauteur variable associée à une ligne de mesure de T.O.S. (figure 10)



Fig. 10

La ligne de mesure de T.O.S. est constituée par un élément coaxial fendu.Une sonde mobile suivie d'un ensemble détecteur pénêtre dans la fente (couplage capacitif) et permet de déterminer la distribution du champ électrique. A l'extrêmité de la ligne, on place la cellule de mesure de hauteur variable. A partir de la mesure du taux d'ondes stationnaires ( $s = \sqrt{\frac{V_{max}}{V_{min}}}$ , si la détection est quadratique) et des hauteurs h de cellule donnant un signal détecté minimum, pour une <u>position</u> <u>particulière</u> de la sonde du mesureur, on peut déduire les valeurs des composantes n et k de l'indice complexe du diélectrique écudié.

#### II-311.1 Réglage initial du mesureur.

L'étude générale des relations entre  $\delta'$ ,  $\Gamma$ , n<sup>\*</sup> pour une cellule terminée par un court-circuit (II-2) montre que les hauteurs de cellule donnant le maximum de précision sur la détermination de n<sup>\*</sup>, pour des diélectriques à faibles pertes sont des multiples impairs de  $\lambda'/4$  (h = m  $\lambda'/4$ ). Le réglage initial doit correspondre à un coefficient de réflexion  $\Gamma = I$  à l'entrée de la cellule, (admittance nulle dans le plan d'entrée bb ; g = 0, b = 0). Il faut positionner la sonde du mesureur pour que le signal détecté soit nul lorsque le mesureur est terminé par une charge dont le coefficient de réflexion  $\Gamma$  est égal à I. Cette impédance peut être réalisée à partir d'un

élément de transmission coaxial dont la longueur est égale à m  $\lambda/4$  ( $\lambda$  longueur d'onde dans l'air).

#### Remarque.

Ce réglage doit tenir compte de la fenêtre de mica placée dans le plan d'entrée de la cellule. Pour cela on utilise la cellule de mesure vide, comme charge de référence. La hauteur de cellule est réglée de façon à être électriquement équivalente à un tronçon de longueur égal à m $\lambda/4$ .

II-311.2 Calcul de n et k à partir des informations expérimentales (54)

a) Calcul de n.

Le signal induit dans la sonde est proportionnel à (I- [])

$$E = E_0 (1 - t^{-}) = 2 E_0 n^{\cancel{m}} \frac{1 + e^{-2 \delta' h}}{1 + n^{\cancel{m}} - (1 - n^{\cancel{m}}) e^{-2 \delta' h}}$$

$$E = 2n^{*} \frac{\coth \delta' h}{1+n^{*} \coth \delta' h}$$
(II - 9)

La détection étant quadratique, le signal détecté est  $|E|^2$ , et les hauteurs h' donnant un minimum de signal sont solution de l'équation :

$$\frac{d|E|^2}{dh} = 0 \qquad (II - 10)$$

Pour les diélectriques à faibles pertes, les solutions sont de la forme :

$$h = m \frac{\lambda}{4} = \frac{m\lambda}{4n} \quad d'où n$$

b) Calcul de k.

Le T.O.S. et l'indice d'absorption k sont liés par la relation :

$$g = \frac{1}{s} = n \quad \text{th} \; \underline{m} \frac{\Pi k}{2 n} \tag{II - 11}$$

Pour les très faibles pertes (1 < 0, I) on peut confondre la sn tangente hyperbolique et son argument et la relation (II -11), se simplifie :

$$k \neq 2 \qquad (II - 12)$$

#### Remarque.

Dans le cas de diélectriques à faibles pertes, le T.O.S. est souvent très élevé (>15).Il est commode, tout en obtenant une précision supérieure, de mesurer la largeur de courbe∆l au double du minimum.

Un calcul simple permet de relier Al et k :

$$\sin \frac{\prod \Delta 1}{\lambda} = \operatorname{sh} \mathbf{u} \quad \operatorname{et} \frac{1}{s} = \operatorname{th} \mathbf{u} = \operatorname{n} \operatorname{th} \mathbf{m} \frac{\prod k}{2n} \quad (\text{II} - 13)$$

## II-3 11.3 Dispositif Expérimental.

Le dispositif expérimental est schématisé fig. 11 :



Il se compose d'un mesureur commercial GENERAL RADIO, dont l'extrêmité, recevant la cellule, a été modifiée de façon à présenter le minimum de réflexions parasites dans une large gamme de fréquences. Le déplacement de la sonde est commandé par une tête micrométrique au <u>T</u> de mm permettant ainsi un positionnement précis du détecteur. IOO

Un "joint thermique" est placé entre la cellule et le mesureur permettant des mesures à température largement variable.

L'entrée de la ligne peut être connectée à différents générateurs. Un atténuateur fixe (>IO dB) permet un bon découplage entre les générateurs et la charge.

## II 3 11.4 Choix des fréquences de travail.

Les différentes fréquences de mesure sont préréglées pour obtenir un tracé rapide et précis du spectre hertzien.Leur choix est imposé par les critères suivants : a) L'accord du système détecteur doit rester fixe et convenir pour chaque fréquence choisie.

b) Les positions de la sonde donnant un coefficient de réflexion  $\Gamma = I$  à l'entrée de la cellule aux différentes fréquences doivent être voisines, de façon à pouvoir être lues sur une tête micrométrique unique de 50 mm de longueur.

Nous avons, au cours de notre travail, utilisé les fréquences suivantes :

fl	=	0,544	GHz	Générateur	FERISOL	type (	)S 20I	
f2	11	I,74	GHz	n	GENERAL	RADIO	type	I 2I8A
f <sub>3</sub>	=	2,858	GHz	п	FERISOL	type C	os 401	
f4	=	4,084	GHz	11	11	11	**	
f <sub>5</sub>	=	5,9	GHz	11	GENERAL	RADIO	type	I220A.

Pour minimiser les erreurs dues aux glissements éventuels de fréquences, chaque point de mesure est contrôlé par un dispositif approprié :

- Etalon secondaire de fréquence GENERAL RADIO type I2I3 D, associé à un mélangeur détecteur pour f<sub>1</sub> et f2

- Ondemètre C.S.F. à cavité, de coefficient de surtension élevée pour  $f_3$ ,  $f_4$ ,  $f_5$ .

## II-3 11.5 Mode opératoire.

Pour une fréquence donnée, la sonde étant placée en  $x_o$  (admittance nulle dans le plan d'entrée de la cellule), on détermine les hauteurs de cellule donnant un minimum de signal détecté. Généralement pour les fréquences inférieures à 3 GHz, et avec la longueur de cellule utilisable, il n'est pas possible de pointer plus d'un minimum. Dans ce cas, la mesure s'effectue par rapport à un solvant dont la permittivité  $\mathcal{E}' = \mathcal{E}_o$  connue avec précision, ne varie pas dans tout le domaine de fréquence considéré. Une première mesure permet de calculer la longueur d'onde  $\lambda'_s$  dans ce solvant ; une seconde mesure, avec la solution à étudier, permet de déterminer un écart  $\Delta \lambda'$  (solvant - solution).

on a: 
$$n = \frac{\lambda' n_s}{\lambda' s - \Delta \lambda'}$$
 (II - 14)

La mesure préalable du solvant permet en outre, de déterminer l'importance des pertes présentées par l'ensemble : mesureur, cellule de mesure, solvant, et d'en tenir compte éventuellement dans le calcul de k. (Soustraction pour les faibles pertes).

## II-3 11.6 Précision des résultats.

Iris de

couplage

Le soin apporté au contrôle de fréquence, a permis de minimiser l'erreur due à une dérive éventuelle des générateurs au cours de la mesure. De ce fait, la mesure de  $\mathcal{E}$ ' est faite avec une précision de l'ordre de IO-3. Par contre, la précision sur  $\mathcal{E}$ " varie de 2 IO-2 à IO<sup>-1</sup> suivant les pertes du corps étudié (5.IO-4 < tg $\delta$  < IO<sup>-1</sup>).

pour les solutions très diluées de corps polaires dans un solvant non polaire ( $tg\delta < IO^{-3}$ ) l'imprécision sur &" est trop grande et nous avons été amenés à étudier et réaliser un dispositif différent, (résonateur) dont les performances sont supérieures.

II-3 1.2 <u>Utilisation d'une cellule de hauteur variable en résonateur</u>.
II-3 I2.1 <u>Principe</u>. (fig. I2)
Ø Boucle de détection

CIIIIII C

position variable

piston de c.c.

La détermination des composantes & et & de solutions très diluées de corps polaires dans un solvant non polaire, nécessite des méthodes très sensibles et il nous a semblé qu'une méthode de résonance devait permettre pour la bande 0,5 à 6 GHz une détermination précise de la permittivité complexe.

D'autre part, les pertes sont très faibles, et il faut envisager pour profiter au maximum des qualités de la méthode, un système dans lequel "le coefficient de remplissage" soit maximum.

Guidéspar ces considérations, nous avons été amenés à réaliser un résonateur de coefficient de remplissage égal à l'unité.

Un iris placé dans le plan d'entrée du résonateur permet d'exciter celui-ci. Un piston de court-circuit mobile permet de choisir une hauteur de cellule convenable h', et de relever la largeur de la courbe de résonance Al. Une boucle placée au voisinage du plan d'entrée (maximum de champ magnétique) assure la détection dans une large gamme de fréquence.

La figure 13 donne le détail de la réalisation mécanique de ce résonateur.

# II-3I2.2 Relations liant $\mathcal{E}'$ et $\mathcal{E}''$ aux grandeurs expérimentales h' et $\Delta$ l.

Le résonateur étant rempli entièrement de diélectrique, les relations donnant  $\mathcal{E}'$  et  $\mathcal{E}''$  sont somples.

On peut, en première approximation, négliger la susceptance de l'iris (couplage faible) et la perturbation apportée par la boucle de détection. Les hauteurs h' de cellule donnant la résonance permettent de déterminer h'.

On a h' = m  $\frac{\lambda'}{2}$ 



La mesure de la composante  $\mathcal{E}$  " du soluté s'obtient commodément à partir :

a) d'une mesure avec un solvant de permittivité connue. On a ainsi un ordre de grandeur des pertes totales (parois, excitation, détection, solvant).

b) d'une mesure avec la solution à étudier. Les largeurs de courbes respectives donnent les coefficients de qualité du résonateur dans les deux cas.

Pour des solutions diluées on a :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I}{Q} = \frac{I}{Q \text{ solution}} - \frac{I}{Q \text{ solvant}}$$

## II-3I2.3 Choix des fréquences.

Pour une cellule de hauteur  $h_0^i$  contenant un solvant non dispersif, on détermine les fréquences  $f_1$ ,  $f_2$ , ...  $f_n$  donnant la résonance.

On relève alors pour ces mêmes fréquences, les hauteurs h'n donnant la résonance, la cellule étant remplie du diélectrique à étudier.Les écarts  $\Delta h' = h'_0 - h'_n$  donnent immédiatement  $\Delta \varepsilon' = \varepsilon_o - \varepsilon'$  entre le solvant ( $\varepsilon_o$ ) et la solution ( $\varepsilon'$ ).

Le résonateur réalisé est utilisable actuellement, de 500 à 3.000 MHz.Une étude systématique du couplage doit permettre d'étendre ses possibilités aux fréquences supérieures.

## II-312.4 Précision des résultats.

Le coefficient de qualité à vide varie de 400 à I.000, pour une hauteur de cellule h' $_0$  = 20 cm, dans la bande 0,5 - 3 GHz.

La précision obtenue sur  $\mathcal{E}$ ' est de l'ordre de  $10^{-3}$ , et atteint 5. $10^{-2}$  sur  $\mathcal{E}$ " pour des diélectriques peu absorbants (5. $10^{-4} < tg \delta < 10^{-2}$ )

# II-3.2 Dispositifs utilisés dans les bandes X et Q (IO et 35 GHz)

Dans ce domaine de fréquence, les lignes de transmission sont constituées par des guides d'ondes généralement de section restangulaire. Cependant, on peut remarquer que la réalisation d'éléments rectangulaires (section de guide, pistons de court-circuit, etc ...) est peu précise pour les fréquences supérieures ou égales à 35 GHz. Il est plus facile dans ce cas, tout en obtenant une précision mécanique supérieure, de réaliser des éléments à section circulaire. Lorsque les dimensions sont judicieusement choisies et les transitions convenables, seul le mode fondamental peut se propager, les autres modes de propagation étant très rapidement atténués.

Il faut cependant prévoir une adaptation de la cellule circulaire sur le standard rectangulaire. Les éléments de transition doivent être réalisés avec soin, le coefficient parasite qu'ils apportent peut ne pas être négligeable dans la mesure de diélectriques à très faibles pertes.

Le principe et les relations reliant les grandeurs expérimentales aux composantes E' et E" de la permittivité complexe, sont voisins de ceux définis pour la ligne coaxiale, à condition, comme nous l'avons déjà fait remarquer précédemment, d'introduire une "permittivité fictive".

On a 
$$\mathcal{E}^{\star} = \mathcal{E}_{f}^{\star} (1-d) + d$$
 avec  $d = \frac{\lambda}{\lambda_{c}}$ 



II-32.1 Description du banc de mesure bande X.

I - Klystron PHILIPS type 2K25 oscillant sur 9,5 GHz - P = 20mW 2 & 3 - Lignes unidirectionnelles

4 - Ondemètre de précision

5 - Atténuateur à lame

- 6 Mesureur de précision PHILIPS permettant d'apprécier un déplacement < 2 microns
- 7 & 8- Cellule de hauteur variable précédée d'un tronçon formant "joint thermique".

Le découplage particulièrement soigné entre la charge et le générateur, ainsi que la qualité de l'ondemètre garantissent un bon contrôle de la fréquence pendant la mesure. Le mesureur de T.O.S., ainsi que la cellule de mesure sont placés verticalement. Cette disposition permet le remplissage facile de la cellule de mesure sans démontage, évite les "bulles d'air", et les réflexions parasites dues au coude, ne perturbent pas la mesure.

## II-321.1 Précision des mesures - Bande X.

L'utilisation d'une cellule de hauteur importante (I2 cm) de réalisation mécanique soignée, associée à l'ensemble décrit, a permis une bonne détermination de la permittivité de diélectriques peu absorbants. Cette précision est de 2 à 5 IO<sup>-4</sup> sur  $\mathcal{E}$ ' et atteint 2.IO<sup>-2</sup> sur  $\mathcal{E}$ " pour 5.IO<sup>-4</sup>  $\angle$  tg  $\delta$   $\angle$  IO<sup>-1</sup>.

## II-32.2 Banc de mesure bande Q et Précision des résultats obtenus.

Les éléments constitutifs de ce banc sont les mêmes qu'en bande X. Cependant, les dimensions et les caractéristiques mécaniques du mesureur LTT utilisé ne permettent pas le montage vertical de celui-ci. Il a fallu disposer un coude plan E entre le mesureur et la cellule de mesure. Cette disposition introduit un coefficient de réflexion parasite  $\Gamma_P$  qui s'ajoute vectoriellement à la réflexion  $\Gamma$  produite par la colonne de diélectrique étudié. Il en résulte des erreurs sur la détermination du module et de l'argument de  $\Gamma$ .

Il est néanmoins possible (31) de minimiser l'erreur en disposant le coude à une distance convenable du plan d'entrée de la cellule de mesure.

Le contrôle de fréquence au cours de la mesure est moins précis qu'en bande X.

Pour ces différentes raisons, la précision est moins bonne que précédemment :  $10^{-3}$  sur  $\varepsilon'$ , 2 à 5  $10^{-2}$  sur  $\varepsilon''$ .

## II-3.3 Dispositif de mesure utilisé en bande E (70 GHz)

## II-33.1 Comparateur d'impédances.

Les dimensions géométriques des guides d'ondes utilisés dans cette bande sont faibles (3,1 x 1,15 mm), rendant très délicate la réalisation mécanique de mesureur de T.O.S. de bonne qualité.

Il est préférable dans cette bande, d'utiliser une cellule de hauteur variable associée à un comparateur d'impédance réalisé à partir d'un T hybride.

## II-331.1 Principe.



Le té hybride est constitué par l'assemblage de 2 jonctions placées respectivement dans les plans E et H.

Les bras 1, 2, 3, 4 sont reliés respectivement :

- à une impédance étalon  $Z_e$  de coefficient de réflexion  $\Gamma e$  variable en phase  $\varphi_e$  et en module  $\rho_e$ .
- à une cellule de hauteur variable contenant le diélectrique à étudier.

- au générateur

- au détecteur.

Le té étant symétrique, il n'y a pas de couplage direct entre les bras 3 et 4.

Lorsque les impédances placées respectivement dans les bras I et 2 sont égales ( $\rho_x = \rho_e$  et  $\varphi_x = \varphi_e$ ) le pont est équilibré, et la tension détectée est nulle. L'utilisation d'une cellule de hauteur variable permet, à partir d'un réglage convenable de l'appareil, de travailler à <u>phase constante</u>. Dans ce cas, il est possible d'utiliser une impédance  $Z_e$  dont seul le module  $\rho_e$  du coefficient de réflexion doit être étalonné.

Il est également possible dans le cas de pertes très faibles  $(tg 6 < 10^{-3})$  d'utiliser une impédance étalon dont seul l'argument  $\varphi_e$  du coefficient de réflexion est variable. Un piston de court-circuit permet de réaliser une telle impédance. (18)

## II-331.2 Réglage initial.

Pour le mesureur de T.O.S., la sensibilité est maximum et les relations donnant n et k simplifiées lorsque l'admittance est nulle dans le plan d'entrée bb de la cellule de mesure. Il en est de même dans le cas du comparateur.Le réglage initial sera obtenu par une variation convenable de l'argument  $\varphi_e$  de l'impédance étalon. On place dans le plan d'entrée bb de la cellule une impédance telle que son coefficient de réflexion soit égal à I et sa phase nulle. C'est un circuit ouvert réalisé avec une cellule de hauteur  $h = \frac{m \lambda g}{4}$ . Il suffit de régler  $\varphi_e$  de façon à obtenir un signal détecté nul. (On compense sil y a lieu la perturbation apportée par la fenêtre de mica).

# II-331.3 Relations liant les grandeurs expérimentales aux composantes n et k.

<u>l'' cas</u>. L'impédance de référence est étalonnée en module de coefficient de réflexion. Le réglage initial étant réalisé, une variation convenable de la hauteur de cellule et du module du coefficient de réflexion de l'impédance étalon, permettent d'obtenir l'équilibre du pont (signal détecté nul). Dans le cas de diélectriques à faibles pertes, on a immédiatement n à partir des hauteurs de cellule h'.

Le module du coefficient de réflexion est lié au T.O.S., et la relation (II-ll) reste valable.

$$n = \frac{m \wedge g}{4 h'} \quad et \frac{I}{s} = \frac{1 - p_e}{1 + p_e} = n th m \frac{\pi}{2 n} k d'où k$$

<u>2ème cas</u>. L'impédance de référence est constituée par un piston de court-circuit. Un réglage initial (18) permet d'obtenir un zero de la tension détectée, lorsque l'admittance est nulle dans le plan d'entrée bb de la cellule de mesure.

Nous relevons les différentes hauteurs h' de cellule donnant un minimum de signal détecté, et la largeur de courbe au double du minimum ( $\Delta$  h'). On peut aussi relever la largeur  $\Delta$ l autour de l<sub>o</sub>.

$$On a: \Delta l = n \Delta h' \qquad (II - 15)$$

Pour les diélectriques peu absorbants, on a :

$$n' = m \frac{\lambda'g}{4} = m \frac{\lambda}{4n}$$

Le signal détecté est proportionnel à  $\Gamma_1 - \Gamma_2$  ( $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  sont les coefficients de réflexion respectifs desbras I et 2).

$$S_{d} = K \left( \Gamma_{1} - \Gamma_{2} \right) \qquad (II - 16)$$

Lorsque le pont est équilibré,  $\lceil 1 \rceil = 1$  et :

$$S_d = K (1 - \Gamma_2)$$

Cette expression est identique à celle établie dans le cas du mesureur de T.O.S. (II - 9). On peut donc déterminer K à partir de la largeur de courbe  $\triangle$ l, en appliquant la relation (II - 11).

Remarque. En toute rigueur ceci n'est valable que pour un "T magique". Pour un T hybride, la relation (II - 16) n'est utilisable que pour de faibles variations d'impédance, n'entraînant que peu de modifications du terme K.

Des mesures effectuées sur des diélectriques de permittivité connue, nous ont permis de vérifier la validité de nos hypothèses lorsque mtg $\delta$  <10<sup>-2</sup> (c'est-à-dire dans la zone où K reste sensiblement constant).

#### II-331.4 Précision des résultats.

La précision obtenue sur E' et E" en bande E est généralement inférieure à celle obtenue en bandes X et Q pour différentes raisons :

- T.O.S. parasites des brides et jonctions importance des "fenêtres".
- La stabilité de fréquence du klystron ne peut être contrôlée en permanence durant la mesure (ondemètre à absorption).
- Les faibles dimensions du guide rendent délicate la réalisation des cellules de mesure.L'emploi de cellules à section circulaire a néanmoins, permis de s'affranchir de certaines difficultés de réalisation mécanique.
- L'atténuation non négligeable des guides d'onde à cette fréquence, limite la précision que l'on peut espérer sur la détermination de  $\mathcal{E}$ ".

Nous avons, dans ces conditions, obtenu une précision de l'ordre de  $10^{-3}$  sur  $\varepsilon'$  et de 5 à IO  $10^{-2}$  sur  $\varepsilon''$ .

II-33.2 Mesure des pertes moyennes et fortes en bande E  $(tg\delta)5.10^{-2})$ 

## Reflectomètre.

Nous avons été amenés, pour déterminer la permittivité complexe de corps absorbants (alcools purs et solutions concentrées), à utiliser une cellule de hauteur variable associée à un réflectomètre.

II-332.l Principe.



Pour un coupleur directif de bonne qualité, (grande directivité) le signal détecté est proportionnel au coefficient de réflexion  $\Gamma$  dans le plan d'entrée bb de la cellule de mesure. Un aspect graphique du module de ce coefficient de réflexion est donné fig. 17 (abaque de Smith). On remarque qu'à partir d'une certaine hauteur de cellule, la phase des maximums et des minimums reste constante, et c'est dans cette zone que l'on obtient la meilleure détermination de n et k (55).

## II-332.2 Détermination de n et k.

On effectue un relevé expérimental de la courbe enveloppe des extrêmes du module du coefficient de réflexion par enregistrement graphique. (fig.18).La partie à droite du point A correspond à la région ou maxima et minima gardent une phase constante.



La détermination de n est immédiate : on a, en mesurant la distance d entre deux maxima ou minima :

$$d = \frac{\lambda \cdot g}{2} \qquad \text{et } n = \frac{\lambda g}{\lambda \cdot g} \qquad (II - 17)$$

La valeur du rapport des amplitudes des courbes enveloppes pour une hauteur de cellule h' = m  $\frac{\lambda^{i}}{2}$  permet de déterminer k.

$$D = \frac{\rho''}{\rho_1} \qquad \rho'' = \frac{n - th u}{n + th u} \qquad \rho' = \frac{th u - 1}{\frac{n}{th u + 1}}$$

$$\frac{D-l}{D+l} \begin{pmatrix} n-l\\ n \end{pmatrix} = \frac{l-th^2 u}{th u}$$
(II - 18)

Le tracé graphique de la fonction  $\frac{1-th^2 u}{th u}$  en fonction de u permet de déterminer u.

d'où 
$$k = \frac{u \lambda g}{2 \Pi h'}$$
 (II - 19)

## II-332.3 Précision des résultats obtenus

L'enregistrement graphique du module du coefficient de réflexion d'une colonne liquide de hauteur variable s'avère être une méthode stable facile à mettre en ceuvre, même à température variable, et l'on peut envisager son emploi aux fréquences supérieures à 70 GHz en guides surdimensionnés.

A 70 GHz, fréquence à laquelle nous avons utilisé cette technique, et pour des pertes moyennes (tg $\delta$ >5.10<sup>-2</sup>), la précision sur  $\epsilon$ ' est de 10<sup>-2</sup> et atteint 5.10<sup>-2</sup> sur  $\epsilon$ ".

## II-3.4 Mesures en bande B (I50 GHz)

## Montage interferométrique.

Dans cette bande de fréquence, les mesures ont été faites en propagation libre en utilisant un montage interférométrique utilisé à 70 et 35 GHz par DE WAVRECHIN (30), les techniques classiques (comparateur d'impédance) ayant donné des résultats douteux. (L'emploi des techniques classiques en guides surdimensionnés, permet également une détermination suffisamment précise de  $\mathcal{E}^*$ ).

## II-34.1 Principe.



L'onde émise par le cornet I, se réfléchit d'une part, sur le plan métallique P(R) et d'autre part, sur la colonne de diélectrique

de hauteur h terminée par un plan métallique P' (R'). Le système d'interférences produit par la composition vectorielle de P et R', contient les informations permettant de déterminer n et k.

## II-34.2 Détermination de n et k (30).

Le signal détecté est proportionnel à (R + R'). R reste constant, le module et l'argument de R' dépendant de la hauteur h de la cellule. La distance entre les franges permet de déterminer n et la variation d'amplitude des minima et maxima successifs permet la détermination de k.

Il est cependant difficile, sinon impossible, d'établir des relations théoriques entre le signal détecté, et les composantes n et k, car il faut tenir compte d'un certain nombre de facteurs dont la détermination n'est pas commode, notamment, la diffraction sur le diaphragme d'entrée de la cellule, le couplage direct entre les cornets, les perturbations apportées par la fenêtre d'entrée, etc ...

Nous nous sommes affranchis de ces difficultés en faisant un étalonnage préalable de l'interféromètre. Cet étalonnage est réalisé à l'aide de solutions dont les pertes sont connues : soit par calcul théorique, soit à partir des données de la littérature. On peut remarquer que pour les diélectriques à faibles pertes, seul un étalonnage en  $\mathcal{E}$ " est nécessaire,  $\mathcal{E}$ ' pouvant se déterminer directement à partir de la distance entre deux franges successives. On a :

$$h = \frac{\lambda^{\prime}}{2} = \frac{\lambda}{2n} \qquad (II - 20)$$

## II-34.3 Précision des résultats

La précision que l'on peut espérer sur la détermination de E' et E' dépend surtout de la précision de l'étalonnage, de la stabilité en fréquence de la source, de la stabilité en amplitude du signal émis. Pour le dispositif utilisé, cette précision est de l'ordre de 5 à  $10.10^{-2}$  sur  $\mathcal{E}$ " et de 5.10<sup>-3</sup> sur  $\mathcal{E}$ ', pour des diélectriques dont l'angle de pertes est compris entre 5.10<sup>-3</sup> et 10<sup>-1</sup>.

II-34.4 Description de l'appareillage.



- I Alimentation stabilisée
- 2 Klystron PHILIPS oscillant sur 70 GHz = IO0 mW
- 3 Ligne unidirectionnelle
- 4 Ondemètre à absorption
- 5 Atténuateur à lame
- 6 7 8 Adapteurs
- 9 Multiplicateur 4-2
- IO Piston de court-circuit
- II Détecteur 2 mm
- 12 Cornets émetteur et récepteur.

L'énergie est fournie à partir d'un klystron 4 mm, puissance de sortie IOO mW. Un multiplicateur à diode sélectionne l'harmonique 2. La perte de conversion est de l'ordre de 30 dB.

Le cornet émetteur envoie un faisceau sensiblement parallèle, normalement à la face d'entrée de la cellule contenant le diélectrique à étudier. Le cornet récepteur placé au voisinage du précédent, recueille le signal réfléchi. La détection est assurée par une diode à pointe. Il faut signaler que le règlage de ce détecteur est extrêmement délicat. De plus, les variations aléatoires des caractéristiques de détection au cours de la mesure ne permettent pas une détermination très précise de  $\mathcal{E}$ ".

Néanmoins, les résultats que nous avons obtenus par cette méthode interférométrique ont permis de préciser le comportement diélectrique à très haute fréquence des diverses substances étudiées.

# II-3.5 Caractéristiques générales et description de quelques cellules à h variable.

Les caractéristiques techniques des cellules utilisées dépendent principalement de la fréquence de travail. Les cellules sont constituées par un élément de ligne de transmission (guide d'onde ou coaxial) terminé à une extrêmité par un mica d'étanchéité, et de l'autre, par un piston de court-circuit dont la position est repérable avec précision à l'aide d'une tête micrométrique au <u>I</u> de mm.

IOO

Certaines précautions sont à prendre pour éviter des erreurs systématiques. En particulier :

- Le contact électrique entre le piston de court-circuit et la ligne de transmission doit être le meilleur possible. Des essais systématiques ont été effectués au laboratoire (3I) et il semble que ce soit le piston à lèvres qui donne les meilleurs performances. Le contact se fait sur une surface réduite, et l'élasticité des lèvres assure un bon contact et une bonne reproductibilité (T.O.S. > IOO). Après un usage prolongé, il est toujours possible d'écarter les lèvres pour rendre au piston ses qualités primitives.

- Le mica assurant l'étanchéité de la cellule ne doit pas perturber les caractéristiques électriques de celle-ci. Il doit être le plus mince possible, tout en gardant une grande rigidité. Cette rigidité, ainsi que l'étanchéité sont assurées par l'emploi de surfaces de serrage parfaitement rodées. L'épaisseur de mica dépend de la cellule utilisée et varie entre 20 et 60 microns.

Les zones de clivage, même invisibles à l'oeil nu peuvent, en outre, fausser les mesures et rendent nécessaire le contrôle électrique des micas utilisés.

Dans la majorité des dispositifs utilisés, nous nous sommes appliqués à disposer les cellules verticalement, éliminant ainsi les problèmes d'étanchéité, et minimisant les risques d'apparition de "bulles d'air" au cours de la mesure. De plus, cette disposition facilite le démontage et le nettoyage.

Nous avons au cours de notre travail, réalisé différentes cellules de mesure à hauteur variable et amélioré certains modèles existants, en vue d'étendre leur utilisation à la mesure de diélectriques à faibles pertes. Un ensemble de 6 cellules permet le tracé du spectre hertzien de 0,5 à I50 GHz.

Ι		Cellule	coaxia	ale	0,5	- 5	5 GHz
2	-	11	bande	Χ	(	IO	GHz)
3		11	11	L	(	24	GHz)
4	-	11	11	Q	(	35	GHz)
5	-	11	11	Ε	(	70	GHz)
6	-	u	11	В	( ]	[50	GHz)

Les figures 2I et 22 donnent les détails de réalisation des cellues (5) et (2).

## II-3.6 Mesures à température variable.

Nous avons effectué des mesures dans une gamme de température comprise entre - IO et + 50°C pour préciser les énergies d'activation des mécanismes de polarisation observés.

Il faut que la température de la cellule de mesure soit parfaitement connue et stable. A cet effet, la cellule est entourée d'un



serpentin dans lequel circule un liquide (eau ou mélange eau-alcool) dont la température est régulée au I/IO de degré par un thermostat de précision.

Il faut également que les appareils de mesure soient isolés thermiquement de la cellule par un "joint thermique". Ce joint est généralement constitué par un tronçon de ligne de transmission de même impédance caractéristique présentant une forte inertie thermique.

## II-3.7 Contrôle des dispositifs de mesure.

Il est nécessaire de faire un contrôle des instruments préalablement aux mesures de permittivité complexe de matériaux diélectriques. Il faut déterminer :

- Le coefficient de réflexion parasite apparent  $\[Gamma parasite déter-$ mination a été décrite dans (I9).

- La loi de détection du cristal. Pratiquement, si on travaille à faible niveau (<3mV) la détection est toujours quadratique.

- Les pertes à vide présentées par la cellule de mesure, (détermination de  $\mathcal{E}$ ").

Le meilleur contrôle des appareils consiste cependant, à mesurer des diélectriques "étalons" de permittivité connue et de comparer la valeur expérimentale à la valeur théorique. Nous utilisons, à cet effet, des solvants non polaires dont la permittivité  $\mathcal{E}'$  ne varie pas avec la fréquence ( $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}'$ ), et des solutions de monochlorobenzène dans ces mêmes solvants.

#### II-3.8 CONCLUSION.

Après avoir rappelé les avantages et simplifications que peut apporter l'emploi d'une cellule de hauteur variable dans l'étude des diélectriques liquides à faibles pertes, nous avons décrit les différents dispositifs de mesure utilisés en précisant leurs caractéristiques électriques et mécaniques.

Nous avons amélioré les performances de certains dispositifs existants (coaxial et bande X) et étendu le domaine de mesure aux fréquences très élevées (70 et I50 GHz).

Nous avons également décrit et réalisé un résonateur d'un type nouveau, dont le principe justifie pleinement son emploi dans la mesure des diélectriques à faibles pertes.

Nous avons ainsi pu aborder l'étude de l'absorption hertzienne de solutions très diluées d'alcools tertiaires et de phénols substitués dans des solvants inertes.

Signalons enfin, les possibilités d'extension de mesure aux fréquences supérieures à I50 GHz. L'équipe "Diélectriques liquides" du Laboratoire en utilisant des ondes électro-magnétiques non-cohérentes (sources de "bruit" convenablement filtrées) étend actuellement la bande de fréquences jusque 3000 GHz (21 - 22 - 23 - 57 - 58).
# TECHNIQUES DE MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE

500 MHz < f < 150.000 MHz

GAMME DE FREQUENCE	METHO DE	PRIN CI PE	DOMAINE D'UTILISATION	PRECISION OBTXNUE
0,5 < f < 6 GHz	Cellule h va- riable -Mesu- reur de TOS	$\frac{4 \text{ n}}{4 \text{ n}}$ $g=1=\text{nth}$ $g=\frac{1}{2} \text{ n}$	Pertes faibles, moyennes et fortes	$\varepsilon': 10^{-3}$ $\varepsilon'': 10^{-2} \ge 10^{-1}$ pour 5. $10^{-4}$ tg $\delta < 10^{-1}$
0,5 < f < 3 GHz	Cellulo h va- riable en ré- sonateur.	$\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{h=m\lambda}{2n}$ $\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{h=m\lambda}{2n}$ $\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{h=m\lambda}{2n}$	Pertes faibles	$\epsilon': 10^{-3}$ $\epsilon: 5 10^{-2}$ pour $5:10^{-4} < tg \delta < 10^{-2}$
Bande X-f = 9,5GHz Bande Q-f=35 GHz	Cellule h va- riable - Mesu reur de TOS	$\varepsilon^{\underline{*}} = \varepsilon^{\underline{*}} (1-d) + d$ $d = \frac{\lambda}{\lambda_{c}}$	Pertes faibles, moyennes et fortes	ε' 5.10 <sup>-4</sup> ε:5 10 <sup>-2</sup> 5.10 <sup>-4</sup> ζtg δζ10 <sup>-1</sup>
Bande E-f = 70 GHz	Cellule h va- riable-Compara teur d'impé- dance	Impédance Dét. étalon A cellule Å A Gén.	Pertes faibles, moyennes	ε': 10 <sup>-3</sup> ε": 5.10 <sup>-2</sup>
Bande E f = 70 GHz	Cellule h va- riable- réflec tomètre	$\frac{1}{\frac{\text{Dét.}}{2}} \frac{h=\lambda'g}{2}$ $\frac{1}{\frac{1}{2}} \frac{k=u\lambda g}{2\pi h'}$ Gén. $2\pi h'$	Pertes moyennes et fortes	ε': 10 <sup>-2</sup> ε": 5.10 <sup>-2</sup>
Bande B f=140 GHz	Cellule h va- riable -Inter féromètre	$\frac{h=m\lambda}{2}$	Pertes faibles et moyonnes	ε': 10- <sup>2</sup> ε": 10, 10 <sup>-2</sup>

# CHAPITRE III

# Résultats expérimentaux

Nous donnons dans ce chapitre les caractéristiques essentielles des corps étudiés, ainsi que les conditions expérimentales. Les valeurs mesurées des permittivités statiques et dynamiques sont groupées sous forme de tableaux.

Notre étude s'est portée plus particulièrement sur les corps suivants :

Alcools tertiaires - Tri méthyl 223 pentonal 3

- Phénol

- Ethyl 3 pentanol 3 (tri éthyl carbinol)
- Méthyl 2 propanol 2 (alcool butylique tertiaire)

Phénols

- Ortho, méta, para-crésols
- di méthyl 2-6 phénol
- Di tert butyl 2-6 méthyl 4 phénol.

Les paramètres expérimentaux sont :

- La concentration,
- La nature du solvant,
- La température,
- La fréquence.

Généralement les mesures sont effectuées à température constante et fréquence variable de I à I40.000 MHz. Les tableaux III et IV résument les mesures effectuées respectivement en "polarisation" statique et en "polarisation" complexe.

#### III-l Produits utilisés.

Les produits utilisés sont de provenances diverses.

Les produits commerciaux (Eastman Kodak, U.C.B., Prolabo RP)... portent la dénomination "chimiquement purs" ou encore "pur pour analyse". Le tri-méthyl 223 pentanol 3 nous a été fourni, dans le cadre des Recherches Coopératives sur Programme Nº I du C.N.R.S., par Monsieur le Professeur LEMANCEAU, et nous l'en remercions vivement.

L'éthyl 3 pentanol 3 d'origine commerciale a été redistillé au laboratoire de chimie organique de Monsieur le Professeur GLACET, et nous l'en remercions également.

Nous avons systématiquement au cours de nos travaux, purifié les solvants avant emploi par une "distillation à reflux". La teneur en eau résiduelle a ainsi pu être maintenue inférieure à 50 ppm. Le dosage en eau a été effectué par la méthode de KARL FISHER.

Les critères de pureté (permittivité statique, densité, indice de réfraction) sont en bon accord avec les tables (94 - 95). Les mesures de densité des corps purs et des solutions ont été effectuées par pesée, en déterminant la poussée subie par un cylindre d'invar de volume connu (I5 cm<sup>3</sup>) plongeant dans le liquide étudié. La précision des pesées est de l'ordre de  $IO^{-4}$ .

Les mesures d'indice de réfraction ont été faites à l'aide d'un réfractomètre universel O.P.L., avec une précision de  $\frac{+}{-10}$  pour la raie D du sodium.

#### III-II Mesures sur les solutions.

La concentration des solutions exprimée généralement au cours de notre travail en fractions molaire**s**, est déduite de la concentration en poids. La précision obtenue est de l'ordre de IO<sup>-3</sup>.

Pour éviter l'évaporation du solvant et l'absorption de l'humidité atmosphérique, ces solutions sont conservées en flacons bouchés émeri et utilisées dans les quelques heures suivant leur préparation. Les mesures sont toujours effectuées par rapport au solvant considéré alors comme "étalon".

On peut remarquer que le caractère hygroscopique des produits étudiés entraîne des erreurs quelquefois importantes dans la mesure des permittivités, notamment aux basses températures où les risques de condensation sont importants.

#### III-III Présentation des résultats expérimentaux.

III-III.l Permittivité statique.

Nous calculons les polarisations à partir de la relation de FRÖHLICH (I-7). Dans le cas des solutions, nous admettons que les divers constituants apportent une contribution à la polarisation proportionnelle à leur concentration molaire  $x_1$ ,  $x_2$  ...

La polarisation molaire du mélange s'écrit :

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

Les indices 1, 2, 12, désignent respectivement le solvant, la soluté, la solution.

Dans le cas de solvants non polaires, la polarisation d'orientation du solvant est nulle et on a :

$$P_{orl2} = x_2 P_{or2}$$

La polarisation d'orientation du soluté  $P_{\bullet r2}$  s'écrit dans ces conditions :

$$P_{or2} = \frac{I}{x_2} \frac{M_{12}}{d_{12}} \frac{(\mathcal{E}_{o12} - \mathcal{E}_{\infty_{12}})(2\mathcal{E}_{o12} + \mathcal{E}_{\infty_{12}})}{\mathcal{E}_{o12}(\mathcal{E}_{\infty_{12}} + 2)^2}$$

On en déduit le facteur de corrélation g :

$$g = \frac{P_{2or}}{P \text{ monomère}}$$

Les résultats expérimentaux sont traduits sur les différents graphiques présentés en variation de g, fonction de la concentration exprimée en fractions molaires.

Les tableaux (V à XXVII) donnent les grandeurs mesurées ( $\mathcal{E}_{ou}$   $\mathcal{E}^*$ ) en fonction de la concentration.

#### Remarque.

Les mesures de permittivité étant faites par rapport au solvant, nous avons généralement porté les valeurs de  $A\mathcal{E} = \mathcal{E}$  solution -  $\mathcal{E}$  solvant.

#### III-III.2 Permittivité complexe.

Nous utilisons plusieurs représentations graphiques possibles :

- 1/ Le diagramme de COLE et COLE  $(\mathcal{E}'') = f(\mathcal{E}')$
- 2/ Les courbes P" = f(log F) (P" est la partie imaginaire de la polarisation complexe définie page 28).

# TABLEAU III

# Polarisation statique (Mesure à I MHz)

Résumé des mesures effectuées.

And an and a second	······································			
CORPS	SOLVANT	CONCENTRATIONS (fraction molaire)	TEMPERATURE	Réf. TABLEAU
	cc1 <sub>4</sub>	0,002 < x < I	0°,25°,50°	V
Ethyl 3 Pentanol 3	Heptane	0,002 < x < I	25°	VI
	Pur	I	-IO° T +80°C	VII
	CCl_dioxane	x = 0,II	25°	VIII
Triméthyl 223 Pentanol 3	ccl <sub>4</sub>	0,002 < x < I	5°,25°,45°	IX
	cci <sub>4</sub>	0,005 < x < 0,4	300	X
Alcool	Benzène	0,005 < x < 0,4	30°	X
butylique	CS2	0,005 < x <0,4	30°	X
tertiaire	Heptane	0,005 < x < 0,4	30°	X
	CCl_dioxane	x = 0,08	30°	VIII
Phénol	cci <sub>4</sub>	0,00I < x < 0,I	5°,25°,45°C	XII
0 Crésol	ccl <sub>4</sub>	0,00I < x < 0,I	5°,25°,45°	XIII
m Crésol	ccl <sub>4</sub>	0,00I < x < 0,I	5°,25°,45°	XIV
p Crésol	ccl <sub>4</sub>	0,00I < x < 0,I	5°,25°,45°	XV
Diméthyl 2-6 phénol	cci4	0,00I <x <0,i<="" td=""><td>25°</td><td>XI</td></x>	25°	XI
Di tert-butyl 2-6 méthyl 4 phénol	cc1 <sub>4</sub>	0,00I < x < 0,1	250	XI

# TABLEAU IV

# Spectres hertziens d'absorption dipolaire

Résumé des mesures effectuées.

Corps	Solvant	Concentrations (fraction molaire)	Tempé- ratures	Fréquences (MHz)	Réf. Tableau
		I	0°,25°,50°	I <f<i40 000<="" td=""><td>XVI</td></f<i40>	XVI
	ccl4	0,02-0,10-0,30	0°,25°,50°	I <f<i40 000<="" td=""><td>XVII a,b,c</td></f<i40>	XVII a,b,c
	dioxane	x = 0, I	25°	I <f 000<="" <35="" td=""><td>XIX</td></f>	XIX
	dioxane CCl4	x = 0, I2	25°	I <f 000<="" <35="" td=""><td>XIX</td></f>	XIX
Ethyl 3	Hexane	0,014	250	I <f 000<="" 70="" <="" td=""><td>XX</td></f>	XX
Pentanol 3	Heptane	0,014 - 0,03	250	I <f 000<="" 70="" <="" td=""><td>XX</td></f>	XX
	Octane	0,03	250	I <f<70 000<="" td=""><td>XX</td></f<70>	XX
	Décane	0,024	250	I <f 000<="" 70="" <="" td=""><td>XX</td></f>	XX
	Dodécane	0,03	25°	I <f 000<="" 70="" <="" td=""><td>XX</td></f>	XX
	Tétradécane	0,02	250	I <f 000<="" 70="" <="" td=""><td>XX</td></f>	XX
	cs <sub>2</sub>	0,014	250	I <f 000<="" <70="" td=""><td>XX</td></f>	XX
Triméthyl 223		I	5°,25°,45°	I <f<i40 000<="" td=""><td>XXI</td></f<i40>	XXI
Pentanol 3	cc14	0,06	5°,25°,45°	I <f 000<="" 70="" <="" td=""><td></td></f>	
		I	270	I <f 000<="" 70="" <="" td=""><td>5</td></f>	5
Alcool	ccl <sub>4</sub>	0,02-0,10-0,30	250	I <f<i40 000<="" td=""><td>XVIII</td></f<i40>	XVIII
butylique	Hexane	0,014	250	I <f 000<="" <70="" td=""><td>XX</td></f>	XX
tertiaire	Heptane	0,014	250	I <f 000<="" 70="" <="" td=""><td>XX</td></f>	XX
*	Tétradécane	0,02	250	I <f 000<="" 70="" <="" td=""><td>XX</td></f>	XX
	CS <sub>2</sub>	0,014	25°	I <f 000<="" 70="" <="" td=""><td>XX</td></f>	XX
Phénol	cc14	0,005-0,0I-0,03 0,06	25°	I <f<i40 000<="" td=""><td>XXII</td></f<i40>	XXII
0. Crésol	ccı4	0,0I5-0,03-0,06 0,I4	25°	I <f<i40 000<="" td=""><td>XXIII</td></f<i40>	XXIII
m. Crésol	cc14	0,005-0,015-0,03 0,06	25°	I <f<i40 000<="" td=""><td>XXIV</td></f<i40>	XXIV
p. Crésol	ccl <sub>4</sub>	0,006-0,013-0,025	25°	I <f<i40 000<="" td=""><td>XXV</td></f<i40>	XXV
di tert butyl 2-6 para Créso	ccl <sub>4</sub>	0,0I-0,02-0,05 0,I	25°	I <f<i40 000<="" td=""><td>XXVI</td></f<i40>	XXVI
diméthyl 2-6 phénol	ccl <sub>4</sub>	0,0II-0,026 0,058-0,I2	250	I <f<i40 000<="" td=""><td>XXVII</td></f<i40>	XXVII

#### TABLEAU V

Permittivité statique de solutions d'Ethyl 3 pentanol 3

Températ	ure 25°	Températ	ure 25°	Température 0°		Températ	ure 50°
x %	3∆	<b>x</b> %	Δε	x %	Δε	x %	ΔE
0,1255	0,0038	I,8552	0,0576	0,2907	0,0I09	0,2907	0,0078
0,2705	0,0083	2,0879	0,0643	0,8581	0,03I3	0,858I	0,0234
0,2705	0,0086	3,035I	0,0922	I,8552	0,0642	I,8552	0,0506
0,5692	0,0177	3,6496	0,II00	3,6496	0,II33	3,6496	0,0986
0,6535	0,0204	4,8474	0,1421	8,0034	0,2033	8,0034	0,2084
0,7099	0,0221	8,0034	0,2203	I3,8560	0,2960	I3,8560	0,3475
0,7517	0,0235	13,8560	0,3436	27,1616	0,4392	27,1616	0,6075
0,858I	0,0269	27,1616	0,5621	48,5623	0,5780	48,5623	0,9381
I,08I3	0,0338	48,5623	0,8106	100	0,7026	100	I,47I2
I,4975	0,0467	IOO	I,I255			~	

dans le tétrachlorure de carbone

#### TABLEAU VI

Permittivité statique de solutions d'Ethyl 3 Pentanol 3

dans l'Heptane

Température 25°

x %	Δε	x %	Δε	x %	ΔE
0,1081	0,0020	I,9965	0,0383	I4,9494	0,2281
0,2849	0,0054	4,8512	0,0863	43,2402	0,6086
0,5789	0,0106	6,5985	O,II3I	IOO	I,4422

TABLEAU VII

Permittivité statique de l'Ethyl 3 pentanol 3 en fonction

de la température

T	-IIº	00	25°	50°	700	90 °
Eo	2,86	2,99	3,35	3,65	3,745	3,69

#### TABLEAU VIII

Permittivité statique de solutions ternaires :

l/ Alcool butylique tertiaire, dioxane, tétrachlorure de carbone T=30°C 2/ Ethyl 3 Pentanol 3 - Dioxane -  $CCl_A$ 

Dioxane	ccl <sub>4</sub>	Dioxane tertbu	ccl <sub>4</sub>	dioxane	cci <sub>4</sub>	dioxane éthyl 3 p	CC1 entanol 3
x %	ε <sub>12</sub>	x %	ε <sub>123</sub>	x %	E <sub>I2</sub>	x %	ε <sub>123</sub>
0,0	2,2204	8,0688	2,4039	0	2,2309	II,0068	2,5192
3,2359	2,2265	8,0299	2,4574	0,9751	2,2320	9,9869	2,5039
5,0536	2,2290	6,9I45	2,4464	2,1642	2,2342	10,4587	2,5218
17,3262	2,2404	7,955I	2,5393	6,6434	2,2383	8,7947	2,502I
36,6424	2,2432	8,0610	2,5582	9,8619	2,24I4	I3,0503	2,6258
57,7243	2,235	7,6093	2,5390	22,4674	2,2495	10,9198	2,6029
IOO	2,2065	8,5I39	2,5535	47,8465	2,2550	I2,0089	2,6616
				100	2,2I36	IO,3552	2,5859

TABLEAU IX

Permittivité statique de solutions de triméthyl 223 pentanol 3

dans le tétrachlorure de carbone.

Tempéra	ture 25°C	Tempéra	ture 25°C	Tempéra	ture 5°C	Températ	ure 45°C
x %	عک	x %	ΔE	x %	ΔE	x %	Δε
0,1086	0,0032	I,2775	0,0374	I,0579	0,0350	0,5307	0,0136
0,1319	0,0038	2,3392	0,0677	I,6367	0,0536	0,0536	0,0250
0,25I3	0,0073	4,6207	0,1303	4,6207	0,1425	I,2775	0,0330
0,2616	0,0076	II,6966	0,3014	II,6966	0,3060	2,3392	0,0608
0,5307	0,0154	24,I325	0,5338	24,1325	0,5033	4,6207	0,1184
0,6385	0,0186	52 <b>,</b> 0465	0,8654	52,0465	0,7464	II,6966	0,2834
0,9661	0,0282	100	I,0967	I00	0,83I9	24,1325	0,5274
						52,0465	0,9200
						100	I,2720
	1						

### TABLEAU X

Permittivité statique de solutions d'alcool butylique

tertiaire d	lans	différents	solvants	T	= 30°C.
-------------	------	------------	----------	---	---------

Tétrachl car	orure de bone	Ben	Benzène		Sulfure de carbone		tane
x %	ΔΕ	x %	Δε	x %	AE	x %	Δε
0,2550	0,0082	0,2063	0,0070	0,2146	0,0I05	0,2994	0,0055
0,557I	0,0181						
I,07I2	0,0340	0,5444	0,0185	0,5438	0,0253	0,5652	0,0103
I,4743	0,0449						
2,3491	0,0689	I,0992	0,0375	I,1764	0,0489	0,6269	0,0114
3,II66	0,0861						
4,9645	0,1259	I,9832	0,0680	I,8700	0,0695	I,2555	0,0214
10,6160	0,23I4						
14,9617	0,3I53	5,I336	0,1721	4,9047	0,1427	I,7822	0,0285
25,6344	0,5429						
57,7658	I,9256	IO,99II	0,3512	9,3277	0,2462	5,1279	0,0641
100	9,28						
		22,2382	0,7084	20,6385	0,579I	21,1592	0,2335
		37,4922	I,306I	38,5835	I,4I94	43,6237	0,6769

## TABLEAU XI

Permittivité statique de solutions de phénols dans le

tétrachlorure de carbone Température 25°C.

Di tert h para c	outyl 2-6 présol	Diméthyl	2-6 phénol
x %	ΔE	x %	Δε
0,1068 0,2106	0,0033 0,0066	0,5049 I,I629	0,0I2I 0,0279
0,5120	0,0161	2,6399	0,0639
I,II59	0,0347	5,8747	0,I430
2,1669	0,0667	I2,544I	0,309I
4,2564	0,1276		
10,0837	0,2821		

# TABLEAU XII

Permittivité statique de solutions de Phénol dans le tétrachlorure de carbone ( $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}$ solution -  $\mathcal{E}$ solvant)

Tempéra	ture 25°	Tempéra	ture 5°	Température 45°			
x %	ΔE	x %	Δε	x %	Δε		
0,0817	0,002I	0,1521	0,0046	0,2894	0,0068		
0,I347	0,0035	0,3258	0,0099	0,6029	0,0145		
0,1634	0,0043	0,7191	0,0217	0,9608	0,0237		
0,2894	0,0077	I,5493	0,0156	2,35I3	0,0617		
0,6029	0,0164	2,4503	0,0714	3,9049	0,1069		
0,9608	0,0267	2,8462	0,083I	5,6920	0,1614		
I,6244	0,0460	4,I770	0,1239				
2,3513	0,0647	6,2208	0,1938				
3,9049	0,1141						
5,6919	0,1715						
7,9221	0,25I2						

#### TABLEAU XIII

Permittivité statique de solutions d'o-crésol dans le

tétrachlorure de carbone.

Température 25°		Tempéra	ture 5°C	Températ	Température 45°C		
x %	Δε.	x %	Δε	x %	Δε		
0,1218	0,0028	0,4088	0,0109	0,2527	0,0054		
0,2881	0,0068	I,0539	0,0285	0,6577	0,0142		
0,6577	0,0157	I,4020	0,0380	I,374	0,0302		
I,3740	0,0334	2,5887	0,0699	2,1630	0,0484		
2,1630	0,0533	5,9479	0,1576	5,7404	0,1252		
5,7404	0,1457	8,0297	0,2I34	IO,5407	0,2591		
10,5407	0,2754	I2,4035	0,3369				

#### TABLEAU XIV

Permittivité statique de solutions de méta-crésol dans

Température 25°		Tempéra	ture 5°	Température 45°		
x %	Δε	x %	Δε	x %	Δε	
0,1002	0,0027	0,5039	0,0166	0,2594	0,0065	
0,2179	0,0059	0,8971	0,0282	0,7010	0,0179	
0,3523	0,0097	I,557I	0,048I	I,2277	0,0323	
0,6633	0,0I90	I,9284	0,0591	2,6379	0,0729	
I,2I38	0,0355	2,8977	0,0896	5,5994	0,1649	
2,3671	0,0708	6,I209	0,2012	7,9819	0,2454	
6,4018	0,2049	9,2540	0,333I	9,8919	0,3I45	
9,5167	0,3248					
-						

# le tétrachlorure de carbone

# TABLEAU XV

Permittivité statique de solutions de para-crésol dans

Tempéra	ture 25°	Tempéra	ture 5°	Température 45°		
x %	30	x %	Δε	x %	ΔE	
0,1083	0,0030	0,3698	0,0119	0,2984	0,0017	
0,2984	0,0084	0,8539	0,0275	0,6463	0,0169	
0,4882	0,0I4I	I,2338	0,039I	0,7095	0,0188	
0,6463	0,0189	2,9021	0,0902	I,II87	0,0303	
0,9986	0,0298	I,6932	0,0530	I,4497	0,0398	
2,1401	0,0653	5,5080	0,1802	2,5530	0,0729	
3,9870	0,1244	I0,02II	0,3777	3,9870	0,II72	
5,8514	0,1893			II,55IO	0,3921	
9,7315	0,3437					

le tétrachlorure de carbone.

## TABLEAUXVI

Fréquences	0	°C	25	5°C	50	) ° C
MHz	٤'	ε"	ε'	" ع	٤١	۳ ٤
I	2,980		3,355		3,65	
544	2,945	0,I3	3,3I	0,089	3,636	0,044
I 74I	2,920	0,192	3,244	0,24	3,60	0,166
2 858	2,722	0,192	3,15	0,28	3,58	0,234
3 922	2,692	0,186	3,I34	0,292	3,55	0,29
5 920	2,600	0,180			3,47	0,385
9 500	2,532	0,158	2,85	0,36	3,25	0,465
35 000	2,438	0,138	2,56	0,269	2,734	0,399
70 000	2,398	0,086	2,472	0,165	2,55	0,298
I40 000			2,46	0,186		

Spectre hertzien : Ethyl 3 pentanol 3 Pur.

TABLEAU XVII a

Spectre hertzien : Ethyl 3 pentanol 3 - Solution  $CCL_{A}$  (x = 0,3)

Fréq	quences	00	°C	25	5°C	50	) ° C
ME	Iz	13	۳ ٤	٤'	۳ ٤	٤ '	٤"
	I	2,744		2,82		2,843	
	544	2,73I	0,033	2,816	0,023	2,841	0,015
I	74I	2,700	0,083	2,805	0,065	2,830	0,046
2	858	2,666	0,105	2,782	0,094	2,818	0,07
4	084	2,654	0,123	2,78	0,117	2,826	0,096
5	920	2,625	0,140	2,758	0,151	2,813	0,123
9	500	2,545	0,150	2,68	0,188	2,761	0,166
35	000	2,424	0,126	2,482	0,182	2,535	0,222
70	000	2,379	0,071	2,41	0,I34	2,448	0,167
I40	000			2,367	0,079		
					1		

## TABLEAU XVII b

Spectre hertzien : Ethyl 3 pentanol 3 en solution  $CCL_{+}^{+} x = 0,02$ 

Fréquences MHz	ε'	٤"
I	2,2916	
544	2,292	0,002I
I 74I	2,2908	0,0043
2 858	2,2899	0,0068
4 084	2,289	0,0081
5 920	2,2872	0,0104
9 500	2,2826	0,0I42
35 000	2,2635	0,0191
70 000	2,2575	0,0157
I40 000	2,249	0,0I04

 $T = 25 \circ C$ 

#### TABLEAU XVII c

Spectre hertzien : Ethyl 3 Pentanol 3 en solution  $CCl_A = 0, IO78$ 

Fréquences	00	С	250	C	50°C		
MHz	'3	"ع	۲3	" ع	ا ع	11 ع	
I	2,5265		2,5I35	-	2,456	×	
544	2,522	0,011	2,5I	0,007	2,45I	0,0065	
I 74I	2,513	0,031	2,505	0,0225	2,45	0,015	
2 858	2,502	0,042	2,501	0,034	2,449	0,023	
4 084	2,496	0,054	2,501	0,045	2,45	0,033	
5 920	2,489	0,067	2,495	0,059	2,447	0,043	
9 500	2,461	0,068	2,469	0,075	2,428	0,058	
35 000	2,379	0,072	2,37I	0,094	2,356	0,092	
70 000	2,353	0,053	2,335	0,075	2,300	0,072	
140 000			2,309	0,047			

## TABLEAU XVIII

Spectre	hertzien	90	Alcool	butylique	tertiaire	en	solution	(	CCI	,)	
	4										

<u>'' : 25°</u>												
Fréquences	s = 0, 2	266	x = 0	,0891	x = 0,0203							
MHZ	ا ع	۳3	13	۳3	13	٤١						
I	2,77I		2,42I		2,2906							
544	2,76	0,046	2,42	0,006	2,290	0,0005						
I 74I	2,70	0,095	2,4I4	0,014	2,2903	0,002						
2 858	2,655	0,106	2,409	0,019	2,2896	0,0035						
4 084	2,644	0,II4	2,409	0,025	2,290	0,0048						
5 920	2,62	0,126	2,400	0,030	2,2898	0,0061						
9 500	2,582	0,129	2,380	0,040	2,2880	0,009I						
35 000	2,494	0,143	2,344	0,064	2,2739	0,021						
70 000	2,378	0,II2	2,305	0,059	2,2596	0,0I96						
I40 000		-			2,25I	0,0I42						

TABLEAU XIX

Spectre hertzien : Solutions d'Ethyl 3 pentanol 3 dans le

dioxane et en solvant mixte dioxane -  $CCl_4$  T = 25°

Fréquences	x = 0	,I24	$X_{ale} = 0, I42$	$X_{diox} = 0, I46$
MHz	٤'	۳3	٤ '	۳ ع
I	2,667		2,670	0
I 74I	2,640	0,058	2,655	0,052
2 860	2,629	0,077	2,645	0,074
3 922	2,616	0,096	2,630	0,088
9 500	2,547	0,159	2,559	0,135
35 000	2,356	0,151 -	2,400	0,I35

# TABLEAU XX

### Spectre hertzien

Solutions d'Ethyl 3 Pentanol 3 dans différents solvants  $T = 25 \circ C$ 

f(MHZ)		Hexane x = 0,014		Heptane $x = 0,014$		Heptane $x = 0,03$		$\begin{array}{l} \text{Octane} \\ x = 0,03 \end{array}$	
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	نع	"3	اع	٤ "	'ع	٤"	٤١	۳ع
	I	I,9I22		I,9475		I,9762		I,9898	
9	500	I,9II8	0,00374	I,9462	0,00382	I,9738	0,008I	I,9874	0,0078
35	000	I,9065	0,00828	I,9406	0,00847	I,963	0,0154	I,9693	0,0I40
70	000	I,9000	0,009274	I,9365	0,00717	I,9536	0,014	I,9639	0,011

	décane		dodécane		tétradécane		cs <sub>2</sub>	
f(MHz) = 0,02		,024	x = 0,03		x = 0,02		x = 0,014	
	۲ع	" ع	'ع	۳ ع	1ع	۳ع	13	٤"
I	2,062		2,043		2,0612		2,687	
9 500	2,022	0,0074	2,040	0,0064	2,0585	0,00408	2,683	0,0155
35 000	2,0109	0,0109	2,030	0,0092	2,0532	0,00487	2,660	0,025
70 000	2,005	0,0076	2,026	0,0080	2,051	0,0033		

Solutions d'alcool butylique tertiaire dans différents solvants

 $T = 25 \circ C$ 

f(MHz) Hexane x = 0,014		ane ),0I4	Heptane x = 0,014		Tétradécane $x = 0,02$		CS <sub>2</sub> x = 0,014		
		٤'	"ع	اع	ε"	٤'	£ "	٤١	ε"
	I	I,9075		I,9438		2,0570		2,6763	
9	500	I,9070	0,00198	I,9432	0,00191	2,0565	0,00187	2,674	0,00845
35	000	I,9054	0,00596	I,9409	0,00603	2,0532	0,00401	2,66I	0,023I
70	000	I,90II	0,00785	I,9364	0,007I2	2,0503	0,0038	2,6449	0,025

# TABLEAU XXI

f(MHz)	Température 5°C		Température 25°C		Température 45°C	
	٤'	٤"	٤'	٤"	٤'	ε"
I	3,102		3,326		3,462	
544	3,102	0,048	3,319	0,034	3,452	0,026
I 739	3,062	0,109	3,309	0,09	3,452	0,074
2 856	3,038	0,145	3,312	0,I30	3,447	0,107
4 022	2,984	0,186	3,264	0,184	3,44	0,160
9 500	2,80	0,262	3,105	0,306 .	3,3I	0,316
35 000	2,59	0,24	2,72	0,375	2,87	0,455
70 000	2,48	0,18	2,58	0,3	2,65	0,39
140 000			2,5	0,255		

Spectre hertzien tri méthyl 223 pentanol pur

# TABLEAU XXII

# Spectre hertzien

Solutions de phénol dans le tétrachlorure de carbone T = 25°

f(MHz)	$\mathbf{x} = 0$	,0046	x = 0,0III		
- (1411 - )	اع	٤"	'ع	£"	
I	2,24265		2,2617		
530	2,2420	0,0003	2,261	0,00I	
I 585	2,2417	0,001	2,2603	0,003I	
3 690	2,2424	0,002	2,2588	0,0049	
9 500	2,24045	0,0032	2,2555	0,0088	
35 000	2,23595	0,0049	2,2457	0,011	
70 000	2,23305	0,0038	2,2388	0,0084	
I40 000	2,2324	0,0025	2,2351	0,005I	

f(MHz)	x = 0	0305	x = 0,0563		
	٤١	۳ ع	٤ '	٤ "	
. I .	2,3184		2,4004		
544			2,395	0,0185	
I 74I	2,3I0	0,0I03	2,378	0,0305	
2 858	2,308	0,0153	2,368	0,0375	
4 084	2,305	0,0175	2,3625	0,04I2	
5 920	2,30I	0,0203	2,352	0,0446	
9 500	2,29I	0,0255	2,324	0,0505	
35 000	2,264	0,0249	2,288	0,0395	
70 000	2,2536	0,0185	2,274	0,027	
I40 000	2,2474	0,012	2,262	0,0155	

## TABLEAU XXIII

Spectre hertzien : Solutions d'ortho-crésol dans le

r	1	1			
f(MHz)	X = 0,0	15	x = 0,0299		
	٤'	۳ع	٤'	٤"	
I	2,2670		2,3054		
544	2,2674	0,0009	2,3040	0,0023	
I 74I	2,666I	0,0028	2,3025	0,0068	
2 848	2,2654	0,0042	2,300	0,0097	
4 084	2,2657	0,0051	2,2983	0,0I25	
9 500	2,2616	0,0I02	2,2928	• 0,0217	
35 000	2,2470	0,0118	2,2628	0,023I	
70 000	2,2436	0,0073	2,2555	0,0147	
I36 000	2,2417	0,0036	2,2524	0,0082	
THE REAL PROPERTY AND ADDRESS OF THE PARTY					

tétrachlorure de carbone  $T = 25^{\circ}$ 

f(MHz)		$\mathbf{x} = 0$	0613	x = 0, I376		
	/	٤'	٤"	٤'	۳ ع	
	I	2,3875		2,6012		
	544	2,3847	0,0062	2,5957	0,0233	
I	74I	2,380	0,0188	2,5654	0,0593	
2	858	2,375	0,0245	2,5449	0,078	
4	084	2,37I	0,0315	2,534I	0,089	
9	500	2,3460	0,0478	2,4578	0,1075	
35	000	2,294I	0,0434	2,3621	0,0841	
70	000	2,2795	0,0269	2,336	0,055	
I36	000	2,272	0,017	2,319	0,0265	

# TABLEAU XXIV

Spectre hertzien : Solutions de méta-crésol dans le

f(MHZ)	x = 0	,0048	$\mathbf{x} = 0,0154$		
- ( 1111 - )	٤'	E"	٤1	" ع	
I	2,2438		2,2754		
544	2,2436	0,0007	2,2744	0,0016	
I 74I	2,2429	0,0015	2,2738	0,0061	
2 858			2,2713	0,0082	
4 084	2,2421	0,0025	2,2716	0,0096	
9 500	2,2405	0,004	2,2612	0,0150	
35 000	2,236I	0,0039	2,2454	0,0II5	
70 000	2,2348	0,0026	2,2422	0,0072	
I36 000			2,2392	0,0035	

tétrachlorure de **c**arbone  $T = 25^{\circ}$ 

f(MHZ)		x = 0,03I0		x = 0,0610		
	- ( WII - D )	٤'	" ع	ε'	" ع	
and the second se	I	2,3238		2,4237		
100000000000000000000000000000000000000	544	2,3224	0,0064	2,4I84	0,022	
	I 74I	2,3I45	0,0162	2,39	0,043	
and the second second	2 858	2,306I	0,0192	2,3719	0,049	
	4 084	2,3040	0,0236	2,3628	0,052	
and a second	9 500	2,2855	0,0292	2,3233	0,055	
	35 000	2,2582	0,0207	2,2833	0,035	
and the second se	70 000	2,2530	0,0I22	2,2717	0,021	
	I36 000	2,2508	0,007	2,27	0,0II -	
1						

## TABLEAU XXV

<u>Spectre hertzien</u> : <u>Solutions de para-crésol dans le</u> <u>tétrachlorure de carbone  $T = 25^{\circ}$ </u>

f(MHz)	x = 0	.006I	x = 0,0129		
- (1111-)	٤١	E"	٤'	٤"	
l	2,2479		2,2689		
544	2,2476	0,0007	2,2686	0,0016	
I 74I	2,2471	0,0017	2,2675	0,0044	
2 858	2,2460	0,0025	2,2664	0,0055	
4 084	2,2465	0,0029	2,2665	0,0063	
9 500	2,2442	0,0052	2,2600	0,0I20	
35 000	2,2382	0,0054	2,2451	0,0114	
70 000	2,2360	0,0039	2,2414	0,007I	
I36 000			2,2380	0,004	

	x = 0	,0255	$x = 0_{,9}0623$		
f(MHz)	٤'	۳ ع	13	E."	
I	2,3080		2,4320		
544	2,3063	0,0048	2,4255	0,0218	
I 74I	2,2993	0,0II2	2,3967	0,0429	
2 858	2,2961	0,0147	2,3817	0,0484	
4 084	2,2942	0,0175	2,3705	0,0521	
9 500	2,2812	0,024	2,3346	0,0578	
35 000	2,2574	0,020I	2,2867	0,0398	
70 000	2,25II	0,0II5	2,2778	0,0235	
I36 000	2,2491	0,007	2,2703	0,012	

# TABLEAU XXVI

Spectre hertzien : Solutions de diméthyl 2-6 phénol dans letétrachlorure de carbone $T = 25 \circ C$ 

f(MHz)	x = 0	,0116	x = 0,0264		
	$\mathcal{E}^{1}$	۳ ع	٤'	$\mathcal{E}^{\mathfrak{n}}$	
I	2,25796		2,29396		
544	2,2573	0,0007	2,2939	0,0012	
I 74I	2,2578	0,0018	2,294	0,0043	
2 858	2,2577	0,003I	2,292I	0,0062	
4 084	2,2579	0,0035	2,2934	0,0090	
9 500	2,2539	0,0079	2,285I	0,0179	
35 000	2,2423	0,0086	2,2587	0,0199	
70 000	2,2393	0,0062	2,2526	0,0128	
I36 000		0,0038	2,249	0,0067	

f(MHz)	x = 0	,0587	x = 0, I254		
- (1112 - )	13	٤"	اع	۳ ع	
I	2,3730		2,539I		
544	2,3725	0,0036	2,5390	0,0075	
I 74I	2,3720	0,0100	2,5376	0,0233	
2 858	2,37	0,0I54	2,5309	0,035	
4 084	2,3712	0,0196	2,5328	0,0462	
9 500	2,3519	0,0402	2,4872	0,0915	
35 000	2,2966	0,044	2,372I	0,0933	
70 000	2,2819	0,0298	2,3450	0,0588	
I36 000	2,2732	0,0168			

## TABLEAU XXVII

Spectre hertzien : Solutions de di tert butyl 2-6 para-crésol dans le tétrachlorure de carbone -  $T = 25 \circ C$ 

f(MHz)	x = 0,0III		x = 0,02I6	
	ε'	۳3	٤'	" ع
I	2,2647		2,2967	
544			2,2964	0,00077
I 74I			2,2959	0,0023
2 858		c.	2,294I	0,004I
4 084			2,2967	0,0052
9 500	2,2630	0,0066	2,2929	0,0I26
35 000	2,2519	0,0133	2,2725	0,025
70 000	2,2444	0,012	2,2566	0,0218
136 000	2,24	0,0078	2,251	0,015

f(MHz)	x = 0,0425		x = 0,1008	
	نع	٤"	٤١	٤"
I	2,3575		2,512	
544	2,355I	0,0017	2,509I	0,0041
I 74I	2,356I	0,0048	2,5067	0,0118
2 858	2,354	0,0075	2,5042	0,0192
4 084	2,3566	0,0I05	2,5085	0,0252
9 500	2,3496	0,0244	2,4937	0,058
35 000	2,3IIO	0,0486	2,4055	0,105
70 000	2,2815	0,039	2,339	0,082
I36 000	2,2585	0,027	2,3I3	0,048

# CHAPITRE IV

# Analyse et interprétation des Résultats

.

L'étude et l'interprétation systématique des propriétés diélectriques d'alcools tertiaires fortement gênés stériquement, et de divers phénols substitués, n'a pas encore été faite à notre connaissance. Signalons toutefois quelques travaux fragmentaires (I-78).

Nous nous proposons, dans ce chapitre, de donner une interprétation d'ensemble cohérente des propriétés diélectriques de ces substances à partir des seules informations apportées par l'étude des permittivités statiques et dynamiques.

Nous donnons, en premier lieu, les résultats obtenus sur les alcools tertiaires qui sont les moins associés, (donc en principe les plus simples), puis nous étudions des corps plus associés, tels le phénol et certains de ses dérivés.

Les informations quantitatives obtenues sont ensuite comparées, chapitre V aux données de la Résonance Magnétique Nucléaire, et de l'Infra-Rouge.

#### A. ALCOOLS TERTIAIRES

Malgré les nombreux travaux effectués sur les alcools primaires par différentes méthodes physico-chimiques (7-I4-28-50-52-64 par exemple), les résultats quantitatifs sur l'association de ces substanœs sont peu précis, la diversité et la complexité des structures intermoléculaires, ne permettent pas en général une détermination exacte de la statistique d'association dans un large domaine de concentration.

L'encombrement stérique, caractéristique des alcools tertiaires, doit en principe limiter l'association à des structures associées d'ordre peu élevé, et permettre ainsi une détermination quantitative plus complète et plus exacte des résultats expérimentaux.

Ce sont ces considérations qui nous ont conduit à entreprendre l'étude de l'alcool butylique tertiaire, de l'éthyl 3 pentanol 3, et du tri méthyl 223 pentanol 3. Nous donnons fig. 23, en fonction de la température, de la dilution et de la fréquence, quelques aspects très caractéristiques des alcools tertiaires et primaires. Des différences notables apparaîssent entre ces deux classes d'alcools. Nous nous proposons de montrer ici que ces résultats expérimentaux très différents, doivent se traduire par une différence dans l'association et la relaxation.

Nous donnons, en premier lieu, une interprétation qualitative de nos résultats expérimentaux, puis nous proposons une statistique d'association qui décrit quantitativement ces résultats.



#### A I Interprétation qualitative

A I.1 - "Informations" apportées par l'étude de la permittivité statique.

A I 1.1 Alcool butylique tertiaire.

Nous avons montré (84) que cet alcool s'apparente beaucoup aux alcools primaires (fig. 24) :



- a) Les associations en chaîne d'ordre élevé sont nombreuses aux fortes concentrations et à l'état pur ( Écorps pur = I0,9 à 30°)
- b) Aux concentrations inférieures à 20 %, la décroissance de g traduit la formation de multimères peu ou non polaires.

A I 1.2 Ethyl 3 pentanol 3 et triméthyl 223 pentanol 3

A I 12.1 - Influence de la dilution.

Les alcools tertiaires, dont le radical hydroxyle est fortement protégé stériquement, (éthyl 3 pentanol 3 et tri méthyl 223 pentanol 3 par exemple) ont un comportement diélectrique très différent de celui des alcools primaires. En analysant les courbes expérimentales g=f(x)à concentration croissante (fig. 25 et 26), on remarque :

a) Aux grandes dilutions, (x < 0,02) g <u>croît</u> avec la concentration. Le moment dipolaire moyen des diverses structures en présence est supérieur au moment de la molécule monomère. Nous pensons que le dimère ouvert est la structure associée la plus probable dans ce domaine de concentration.

b) Pour x > 0,02 les courbes g = f(x) sont caractérisées par une décroissance régulière du paramètre de corrélation, jusqu'au corps pur. La décroissance de g, et la faible "polarité" du corps pur ( $\mathcal{E}_o = 3,3$  à 25°) montrent qu'il y a peu d'associations en chaîne ; par contre, les multimères fermés, dont nous précisons la nature page 79, sont prépondérants.

A I 12.2 - Influence de la température.

De façon générale, l'agitation thermique tend à diminuer la stabilité des différents édifices présents au sein du liquide. Suivant que les structures associées en présence sont en majorité ouvertes ou fermées, une augmentation de température se traduit, soit par une diminution, soit par une augmentation du moment dipolaire moyen.

67





L'étude de l'éthyl 3 Pentanol 3 et du tri méthyl 223 pentanol 3 en fonction de la température, nous a permis de mettre en évidence les particularités suivantes :

a) La permittivité statique du corps pur augmente avec la température, contrairement aux alcools primaires (fig. 27).



b) En solution, aux concentrations supérieures à 2 % le moment dipolaire moyen augmente lorsque la température augmente (fig. 25 & 26).

Ces variations confirment l'hypothèse d'existence de nombreux polymères fermés dans tout le domaine de concentration.

A I 1.3-Influence de la nature du solvant.

a) Cas des solvants "inertes".

Pour préciser l'influence de la permittivité statique E<sub>os</sub>du solvant sur l'association de l'alcool butylique tertiaire et de l'éthyl 3 pentanol 3, nous avons étudié les variations du paramètre de corrélation avec la concentration, dans différents solvants non polaires. La fig.28 montre, pour les deux alcools étudiés, que le moment dipolaire moyen des diverses structures associées en présence augmente lorsque la permittivité du solvant augmente.

 $\epsilon_{o}$ Heptane = I,9I (25°)  $\epsilon_{o}$ CCl<sub>A</sub> = 2,23 (25°)

L'interprétation qualitative de cet effet est possible à partir d'un schéma électrostatique de la liaison hydrogène : l'augmentation de la polarisation du solvant diminue l'énergie des liaisons hydrogène et de là, favorise l'ouverture des multimères fermés.

#### b) Cas des solvants "complexants".

Bien que l'étude systématique de la complexation n'entre pas dans le cadre de ce travail, il nous a paru intéressant de préciser l'influence d'un solvant complexant sur l'auto-association des alcools tertiaires. A titre d'exemple, nous avons étudié la complexation de l'alcool butylique tertiaire et de l'éthyl 3 pentanol 3 avec le dioxane. Nous déterminons le moment dipolaire moyen de la molécule d'alcool, dans un mélange de proportions variables de tétrachlorure de carbone et de dioxane (solution ternaire) (24). La concentration en alcool est maintenue constante. Nous avons porté, fig.29, les variations du paramètre de corrélation (qui est proportionnel au carré du moment dipolaire de la molécule) en fonction de la concentration en dioxane.





On remarque que le moment dipolaire moyen augmente sensiblement dès que l'on ajoute une faible quantité de dioxane dans la solution alcool-CCl<sub>4</sub>. Or, en absence de dioxane, le pourcentage de molécules associées sous forme de multimères fermés est important. On conçoit que la formation d'un complexe alcool dioxane va "retarder" la cyclisation des molécules d'alcool.

#### A I.2 - "Informations" apportées par le spectre hertzien.

Les diverses hypothèses invoquées pour interpréter les spectres d'orientation dipolaire d'alcools primaires purs et en solution ont été principalement développées par BAUER(4), MAGAT (59), BROT (7), MORIAMEZ (7I), et font appel à la structure intermoléculaire de ces liquides. Elles ne sont pas cependant limitatives, et ont été utilisées avec succès pour interpréter les spectres hertziens de polyols (74) ou d'acides monocarboxyliques (20) par exemple.

Le tracé du spectre d'un alcool dans un grand domaine de fréquences, fournit généralement des courbes  $\mathcal{E}''=f(\log f)$  ou  $\mathcal{E}''=f(\mathcal{E}')$  d'allure dissymétrique, que l'on peut considérer schématiquement comme résultant de la superposition de plusieurs domaines de dispersion élémentaires (généralement 3 domaines).

Le <u>premier domaine</u> (situé vers les basses fréquences du spectre) est attribué à la libération de dipoles moléculaires, par rupture de liaisons hydrogène. Le temps de relaxation TH mesure la vitesse de rupture, ou encore la durée de vie des liaisons (4-8). L'interprétation du <u>second domaine</u> (généralement distribué) est encore controversée (9). Il serait dû à l'orientation de polymères très courts (dimère par exemple) et à l'orientation des dipoles 0 C (le long de la chaîne hydrocarbonée) à l'intérieur d'un polymère, sans rupture de liaisons hydrogène (40-I0). Enfin, le mécanisme d'orientation du <u>troisième domaine</u> est simple (IO) ; il fait intervenir les molécules monomères ainsi que les molécules situées à l'extrêmité d'un polymère liées uniquement par
leur atome d'oxygène. Le temps d'orientation est très court par rapport à la durée de vie des liaisons hydrogène.La fréquence critique est généralement située dans le domaine des ondes millimétriques. Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'une augmentation de température (IO) ou la dilution dans un solvant inerte (IO-7I-72) augmente l'amplitude relative de ce troisième domaine de dispersion.

A I 2I <u>Spectres hertziens de l'alcool butylique tertiaire pur et en</u> solution (85).



Nous donnons, fig. 30 , les variations de la partie imaginaire de la "polarisation complexe" en fonction de la fréquence (relation I-56). Le spectre hertzien du corps pur (en négligeant la partie située vers les hautes fréquences) peut être décrit par des équations simples de "type Debye". La fréquence critique est du même ordre de grandeur que les fréquences critiques correspondant au premier domaine des alcools primaires (tableau XXVIII).

71

TABLEAU XXVIII

Alcool	fca(GHz)	E"max	T	Réf.
Hexanol	0,165	5,05	250	(90)
Heptanol	O,IIO	4,3	200	(8)
Ethyl 3 Pentanol 3	IO	0,36	250	ce travail
Tri Méthyl 223 Pentanol 3	24	0,39	250	11 11
Alcool butylique tertiaire	0,42	4	300	11 11

L'étude en fonction de la dilution montre que seuls les spectres des solutions les plus diluées (x < 0,02) peuvent être considérés comme résultant d'un domaine de dispersion unique. Aux concentrations supérieures à 0,02, il y a superposition de plusieurs domaines de relaxation et la fréquence critique apparente varie rapidement avec la concentration (tableau XXIX):

TABLEAU XXIX

	Alcool	butylique te	ertiaire	1
x	0,02	0,I	0,3	I
Fca(GHZ)	45	37	23	0,42

A I 2.2 Spectres hertziens de l'éthyl 3 pentanol 3, et tri-méthyl 223 pentanol 3 (86-86).

A I 22.I - Corps purs.

Des différences notables apparaissent entre les alcools primaires et tertiaires. Nous donnons respectivement, fig. 3I, les spectres hertziens de l'hexanol normal (90) de l'éthyl 3 pentanol 3 et du tri méthyl 223 pentanol 3 à différentes températures. On remarque, pour ces deux derniers, contrairement aux alcools primaires :



- a) La faible amplitude des domaines d'absorption ( $\mathcal{E}''_{\max} \lt 0, 5$ ).
- b) L'augmentation de l'absorption avec la température.
- c) Les valeurs relativement élevées des fréquences critiques apparentes (tableau XXX).

d) L'absence d'un "premier domaine" de grande amplitude.

Ces diverses particularités confirment nos hypothèses sur la nature des différentes structures associées en présence :

I/ Peu d'associations en chaïnes ouvertes,

2/ Nombreux polymères fermés, ne participant pas à la relaxation.

TABLEAU XXX

Fréquences cri	tiques	appa rente	es (GHz)		
T° C	0	5	25	45	50
Ethyl 3 pentanol 3	4		IO		I4
Tri méthyl 223 Pentanol3		18	24	29	



Nous donnons, fig. 32, les spectres hertziens de l'éthyl 3 pentanol 3 à diverses concentrations. Alors que pour l'alcool butylique tertiaire, les fréquences critiques apparentes sont comprises entre 0,42 et 45 GHz, lorsque la dilution varie de 0,02 à l, dans le cas de l'éthyl 3 pentanol 3, les valeurs correspondantes sont IO et 25 GHz, pour la même gamme de concentration. De plus, aux concentrations inférieures à 0,3, les spectres peuvent être représentés par un seul domaine de relaxation distribué (tableau XXXI).

n a shing and a final stand of the second	Ethyl 3 Pentano	1 3	na na ann an Anna an Anna Anna Anna Ann	
T		0	25	50
x= 0,02	Fc (GHz)		25	
x = 0, I	Fc (GHz) $\propto$ (distribution)	17 0,16	25 0,076	34 0,033
x = 0,3	Fc (GHz)	I2 0,I5	I8 0,07	25,5

T	A	B	L	E	A	U	XXXI
-	and in the second	-	and the second second	-	-		

Les structures associées cycliques (non polaires) ne participant pas à la relaxation, et le pourcentage de multimères ouverts d'ordre élevé restant faible à toute concentration, les modifications des spectres observées, en fonction de la dilution, ne sont dues qu'aux monomères et aux dimères ouverts. On peut alors supposer que le monomère et le dimère ouvert ont des temps de relaxation voisins. Dans ces conditions, comme nous l'avons signalé (85), le spectre hertzien ne permet pas de différencier les molécules non associées des molécules associées en dimères ouverts. Il faut alors faire appel à d'autres techniques pour lever cette indétermination (Etude de la permittivité statique par exemple).

#### A I 2.3 Détermination de l'énergie d'activation.

Selon la théorie d'Eyring (35), un processus de relaxation est assimilable à une réaction chimique de vitesse finie, et gouvernée par une énergie libre d'activation. Au temps de relaxation correspond la durée de réaction.

$$\begin{aligned}
\mathcal{T} &= \frac{h}{kT} \begin{bmatrix} e - \Delta s \\ R \end{bmatrix} e - \frac{\Delta H}{RT}
\end{aligned}$$

As  $et \Delta H$  sont respectivement les variations d'entropie et d'énergie d'activation du phénomène de relaxation diélectrique.

Nous avons déterminé, pour l'éthyl 3 Pentanol 3 et le tri-méthyl 223 pentanol 3 les énergies d'activation pour les corps purs et les solutions (Tableau XXXII).

	Ethyl 3 Pentanol 3			Tri Méthyl 223 pentanol .		
x	0,I	0,3	I	0,06	I	
E(kcal/mole)	2,4	2,6	2,2	I,9	2	

T	A	B	L	E	A	U	XXXII
---	---	---	---	---	---	---	-------

Les valeurs obtenues sont voisines, d'une part, des énergies d'activation de viscosité (38), d'autre part, des énergies correspondant au "troisième domaine" des alcools primaires normaux (7-7I). Le mécanisme de relaxation ne peut alors être attribué aux propriétés labiles des polymères existant au sein du liquide. Seule la relaxation des monomères et des dimères permet d'interpréter les valeurs obtenues.

Remarque : Ceci n'infirme pas l'hypothèse d'existence de polymères ouverts en chaîne, mais leur nombre étant faible à toute concentration, leur contribution à la polarisation reste négligeable.

#### A I 2.4 Influence du solvant sur la fréquence critique.

A I.24.1 - Solvants inertes.

En solutions très diluées, le pourcentage de molécules monomères est très important. Le domaine d'absorption correspondant est décrit par un mécanisme de relaxation unique. Dans la théorie simplifiée de DEBYE (29), le temps de relaxation et la viscosité sont liés par :

$$\tau = \frac{4 \pi p_a 3}{1 - \pi}$$

Nous avons tenté de vérifier qualitativement cette relation, en mesurant la fréquence critique de solutions diluées d'alcool butylique tertiaire et d'éthyl 3 pentanol 3 dans différents solvants non polaires (tableau XXXIII). La fig. 33 donne les variations de fréquence critique en fonction de I . 5

Fréquences c	ritiques	d'alcools tertiaires d température = 25°	lans différents solvants
Solvant	Ŋ(Cp)	Fc(alcool butylique tertiaire)	Ethyl 3 Pentanol 3
Hexane Heptane Octane Décane Dodécane Tétradécane CC1 <sub>4</sub> CS <sub>2</sub>	0,292 0,390 0,514 0,854 1,35 2,17 0,907 0,346	89 GHz 68 " 42 " 45 " 54 "	5I GHz 40 " 32 " 25 " 24 " 22 " 25 " 3I "

TABLEAUXXXIII



La relation entre la fréquence critique, et l'inverse de la viscosité n'est pas linéaire, et l'équation théorique de DEBYE n'est pas vérifiée. De nombreuses études critiques ont été effectuées pour interpréter ces faits (67-46-92). La viscosité macroscopique n'est certainement pas une représentation suffisante de la résistance à "l'orientation" de la molécule du soluté (4I). Les collisions moléculaires entre solvant et soluté introduisent des paramètres de "viscosité mutuelle" dont l'évaluation est difficile (8I).

A I 24.2 - Solvants complexants.

Nous avons montré (A I I23) que la complexation d'une substance se traduit par une modification du moment dipolaire moyen. On peut penser mettre en évidence cette complexation en observant les modifications du spectre hertzien (amplitude, fréquence critique) qui en résultent. Dans les cas simples (complexation d'une substance non auto-associée), il est possible, comme l'a montré récemment DAMBLIN (25) pour les mélanges acétone-chloroforme, d'obtenir des informations quantitatives intéressantes. Dans le cas des alcools tertiaires, où il existe simultanément plusieurs mécanismes d'association (donc plusieurs mécanismes de relaxation), l'exploitation quantitative est plus difficile. Nous pouvons cependant observer qualitativement les modifications importantes des spectres, et en déduire les caractéristiques dynamiques du complexe (temps de relaxation). Pour cela, nous avons tracé successivement, fig. 34, les spectres de solutions contenant I2 % d'éthyl 3 pentanol 3 dans les conditions suivantes :

a) Solvant tétrachlorure de carbone,

b) Solvant dioxane,

c) Solvant mixte : I2 % dioxane - CClA.

77



Les variations notables de fréquence critique et d'amplitude, dès que l'on ajoute une faible quantité de dioxane (courbe C), traduisent la formation d'un complexe alcool dioxane.Le domaine d'absorption de ce complexe s'obtient en première approximation, en retranchant la contribution à la polarisation des molécules d'alcools non "complexées". La fréquence critique apparente du complexe (I2 GHz) est beaucoup plus faible que celle de l'alcool en solution dans le CCl<sub>4</sub> (25 GHz) (courbe d).

#### A II Interprétation Quantitative

# A II.1 - Statistiques d'association présentées par les alcools tertiaires.

#### A II 1.1 Choix d'un modèle.

Le choix d'un modèle de statistique est généralement délicat, et plus particulièrement lorsque les variations expérimentales du paramètre de corrélation sont importantes (grandes dilutions). Nous avons montré, chapitre I, que la pente de la tangente à l'origine permet de déterminer la nature des dimères (ouverts ou cycliques) présents dans la solution. Mais pour préciser sans ambiguité cette particularité, il faut que la précision expérimentale soit suffisante. Grâce à l'utilisation d'une cellule de mesure de capacité élevée (60pF) et de dispositifs appropriés, nous avons montré (fig. 35 a), que la pente de la tangente à l'origine est <u>positive</u> : l'éthyl 3 pentanol 3, et le tri méthyl 223 pentanol 3 s'associent préférentiellement en dimères ouverts aux grandes dilutions. Il est bien évident qu'avec une précision expérimentale moindre, la courbe obtenue (fig. 35 b) permet de penser (à tort) que l'association en dimères fermés est plus probable (73-84).



Cependant, une association en dimères est insuffisante pour décrire l'ensemble de nos résultats expérimentaux. L'étude qualitative a montré qu'il existe un grand nombre de polymères cycliques, et nous pensons, que parmi les divers modèles théoriques étudiés chapitre I, une statistique d'association en dimères et trimères doit permettre l'interprétation quantitative de nos résultats.

<u>Remarque</u> : On pourrait également envisager une statistique d'association en chaîne dérivée du modèle de MECKE, mais un tel modèle ne peut être retenu. En effet, l'étude de la permittivité statique et du spectre hertzien montrent que les polymères d'ordre élevé sont peu nombreux.

### A II 1.2 Association en dimères et trimères.

Les équations d'équilibre pour le modèle proposé s'écrivent :

Monomère	+	Monomè	re	K1>	Dimère	ouvert
Monomère	+	Monomè	re	Ki>	Dimère	fermé
Monomère	+	Dimère	ouvert	K2>	Trimère	ouvert
Monomère	+	Dimère	ouvert	K2	Trimère	fermé

Les pourcentages respectifs  $\alpha_{2\tau}$  et  $\alpha_{3\tau}$  de dimères et trimères s'expriment en fonction de  $\alpha_4$  et des constantes  $K_{1T} = K_1 + K'_1$ et  $K_{2T} = K_2 + K'_2$  (relations I - I9 chapitre I).

$$\alpha_{2\tau} = \frac{2 \alpha_{1}^{2} \times K_{1T}}{\chi}$$

$$\alpha_{3T} = \frac{3 \alpha_1^3 x^2 K_1 K_{2T}}{x^2}$$

et  $\alpha_1$  est racine de l'équation (I-22).

Connaissant  $K_{1T}$  et  $K_{2T}$  et la fonction molaire X, il est possible de déterminer toute la statistique d'association présentée par les alcools tertiaires étudiés (pourcentage de monomères  $\alpha_1$ , de dimères ouverts, etc ...) Pour calculer le paramètre de corrélation  $g_T$ (déterminé par ailleurs expérimentalement), il faut connaitre les paramètres de corrélation partiels,  $g_2$  et  $g_3$  correspondant respectivement aux molécules associées sous forme de dimères et de trimères ouverts. On a alors :

$$gT = \alpha_{1}g_{1+} \qquad \alpha_{2}g_{2} + \alpha_{3}g_{3} + \alpha_{2}'g'_{2} + \alpha_{3}'g'_{3} \quad (IV-1)$$

Si l'on admet que les structures fermées ne sont pas polaires  $(g'_2 = 0, g'_3 = 0)$  la relation (IV-1) se simplifie et devient :

$$g_{T} = \alpha_{1} + \alpha_{2}g_{2} + \alpha_{3}g_{3} \qquad (IV-2)$$

Les relations (I-I9 et I-22) établies au chapitre I permettent le calcul de  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ .De là, nous en déduisons (relation IV-2) l'expression de g en fonction de  $K_{1T}$ ,  $K_{2T}$ ,  $g_2$ ,  $g_3$ .

Inversement, connaissant les variations expérimentales de g<sub>T</sub> avec la fraction molaire x, on peut tenter de déterminer les constantes d'association et les paramètres de corrélation partiels. Il est bien évident qu'une telle détermination n'est possible que si les variations de g = f(x) sont connues avec une précision suffisante (1 à 2 %) et ce, dans un large domaine de concentration ( $IO^{-4} < x < 1$ ).

Grâce au concours du Laboratoire de Calcul de la Faculté des Sciences de Lille<sup>x</sup>, nous avons pu paramétrer les courbes expérimentales g<sub>T</sub> fonction de x aux différentes températures.

Nous trouvons à la précision des mesures (l à 2 %) une bonne concordance entre les courbes expérimentales et théoriques pour une large gamme de concentration (fig. 25 et 26). On obtient ainsi les valeurs possibles des constantes d'association et les paramètres de corrélation partiels de l'éthyl 3 pentanol 3 (tableau XXXIV) et du tri méthyl 223 pentanol 3 (Tableau XXXV).

On remarque que l'association en dimères fermés semble très peu probable pour les alcools étudiés. Par contre, le trimère fermé serait ici. la forme la plus stable. Nos résultats sont confirmés par les travaux de HUYSKENS sur plusieurs alcools primaires, et la série des butanols (43-44-45). A partir de la détermination du moment dipolaire moyen, cet auteur admet que la structure cyclique la plus probable est le trimère fermé.

Ethyl 3 Pentanol 3	- Constantes d'éc	quilibre et paramè	tre de corrélation
$\mathbf{T} \circ \mathbf{C}$	0	25	50
Kl	II	6	3
K2	2	I	0,5
K <sup>1</sup> 2	37	II	3,5
g2	I,3	I,25	I,2
<b>8</b> 3	2,65	2,9	2,8
K <sub>2</sub>	0,05	0,08	0,12
K2 + K'2			

TABLEAU XXXIV

x Nous tenons à remercier ici Monsieur DESCOURCELLES pour l'aide considérable qu'il nous a apportée dans l'exploitation numérique de nos résultats.

8I

TABLEAU XXXV

Tri Méthyl 223 Pentanol 3 - Constantes d'équilibre et paramètres de corrélation.					
ΤοC	5	25	45		
Kl	IO	6	3,5		
K <sub>2</sub>	0,35	0,25	0,15		
K'2	9,6	3,7	Ι,4		
පි <u>2</u>	Ι,2	I,I	I,I		
ළිටු	2,7	2,9	2,9		
K <sub>2</sub>	0,035	0,062	Ο,Ι		
K <sub>2</sub> + K' <sub>2</sub>					

#### AII 1.3 Détermination des énergies d'activation.

Les variations des constantes d'équilibre en fonction de la température permettent le calcul de l'énergie d'activation  $\triangle H$  de la liaison hydrogène. Si on porte log K en fonction de <u>I</u>, les valeurs respectives des différentes constantes K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K'<sub>2</sub>, aux différentes températures, sont sensiblement alignées. Le tableau (XXXVI) donne les énergies déterminées à partir de la pente de ces.droites.

	Energies d'activation	∆H en Kcal/mole
	Ethyl 3 Pentanol 3	Tri Méthyl 223 Pentanol 3
Kl	4 , 5	4,5
K <sub>2</sub>	4 9 7	4
K'2	9	8,5

T	A	B	L	H	A	U	XXXVI
and the second second	and the second second second	-	-				

La valeur moyenne de l'énergie d'activation  $\Delta H = 4,4$  Kcal/mole par liaison, est en bon accord avec les valeurs couramment admises dans la littérature (79). Remarque : La proportion de trimères ouverts par rapport à l'ensemble des trimères est donnée par : Ko

Pour les deux alcools étudiés, cette proportion reste faible :  $(\leq IO \%)$  dans toutes les gammes de température. En première approximation notre hypothèse d'une association limitée au trimère se justifie. Cependant, la valeur relativement élevée du paramètre de corrélation partiel g<sub>3</sub> (g<sub>3</sub>~2,8) laisse supposer que des associations en chaînes peuvent également exister (confirmation donnée par le spectre hertzien des corps purs aux basses températures).

<u>Conclusions</u> : L'étude conjointe de la polarisation statique, et de la polarisation dynamique donne une image cohérente de l'auto-association présentée par les alcools tertiaires : éthyl 3 pentanol 3 et tri-méthyl 223 pentanol 3.

Nous avons mis en évidence les caractéristiques essentielles suivantes :

- Les alcools tertiaires sont faiblement associés. La constante de dimérisation K<sub>1</sub> est de l'ordre de 6 à 25°C.
- Les structures associées les plus probables sont le dimère ouvert et le trimère fermé.Une faible proportion (< IO %) de trimères ouverts indique une possibilité d'association en polymères d'ordre supérieur. La valeur relativement élevée du facteur de corrélation partiel g<sub>3</sub> (g<sub>3</sub> ~ 2,8) confirme cette hypothèse. (Il faut cependant remarquer que le nombre de polymères ouverts reste faible à toute concentration).

- L'énergie d'activation est de l'ordre de 4,4 kcal/mole par liaison.

#### B. ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES PHENOLS

B I Interprétation qualitative.

La grande diversité de structure des phénols permet une étude systématique de l'influence de l'encombrement stérique sur l'association et la relaxation. Pour préciser ces effets, nous avons étudié les substances suivantes : phénol, ortho, méta, para-crésols, diméthyl 2-6 phénol, ditert butyl 2-6 méthyl 4 phénol. La plupart de ces corps étant fortement associés, nous avons limité notre étude aux solutions diluées  $(IO^{-3} < x < 0, I)$ , les associations en chaîne sont alors faibles. Nos résultats d'ensemble sont donnés chapitre III. Les similitudes existant entre les diverses courbes expérimentales g = f(x) et les spectres hertziens permettent une interprétation commune des propriétés électriques du phénol et de ses dérivés les plus associés (ortho, méta, para-crésols). Par contre, les dérivés disubstitués en 2-6 ont des caractéristiques différentes, et nous analysons ces résultats indépendamment.

#### B I.1 - Propriétés électriques "statiques".

BIL. Phénol, ortho, méta, para-crésols (fig. 36)

Nos résultats expérimentaux montrent :

 a) En solutions très diluées (solvant tétrachlorure de carbone, x<0,005) les courbes g = f(x) sont croissantes. Nous pensons qu'à ces concentrations le monomère et le dimère ouvert, sont les structures associées majoritaires.La tangente à l'origine est bien définie, et permet de déterminer la constante de dimérisation (cf chapitre I).



- b) Aux concentrations supérieures à 0,5 %, les modifications importantes présentées par les courbes expérimentales pour diverses températures indiquent la présence de structures associées d'ordre supériour à 2. Aux basses températures (T = 5°C) g décroît, et passe par un minimum pour augmenter de nouveau. Les études antérieures sur les alcools tertiaires permettent d'interpréter cette diminution comme résultant de la formation de structures cycliques peu ou non polaires, dont la forme la plus probable est le trimère fermé. Cependant, contrairement aux alcools tertiaires, il y a également présence de multimères ouverts, dont la contribution devient rapidement prépondérante lorsque la concentration augmente. Aux températures élevées (45°C) les courbes g = f(x) sont toujours croissantes, la contribution des trimères fermés n'apparaît pas explicitement sur nos courbes expérimentales.
- c) Lorsque le substituant méthyl se rapproche de l'hydroxyle phénolique, les facteurs stériques "retardent" fortement l'association (I3). Nos résultats montrent qu'à concentration égale, les valeurs mesurées du paramètre de corrélation sont plus faibles (cas de l'orthocrésol notamment).

#### B I 1.2 Diméthyl 2-6 phénol, ditert butyl 2-6 méthyl 4 phénol.

Dans la gamme de concentration étudiée (x < 0, I) le paramètre de corrélation, à la précision des mesures reste voisin de l'unité. Les phénols disubstitués en 2-6, gênés stériquement semblent ne pas être associés. Ce fait a été vérifié en Infra-Rouge pour le di tert butyl 2-6 méthyl 4 phénol.Par contre, le diméthyl 2-6 phénol (77) est faiblement associé (Apparition d'une bande "associée" aux concentrations supérieures à 0,I mole/litre).

85

B I.2 - "Informations" apportées par le spectre hertzien.

#### BI 2.1 Phénol, ortho, méta, para-crésols.

Si l'on admet que le phénol et ses dérivés les plus associés (ortho, méta, para-crésols) présentent des associations en chaîne, on doit retrouver des spectres hertziens comparables à ceux obtenus pour les alcools primaires en solution dans un solvant non polaire. La dilution, provoquant une dépolymérisation du soluté, les polymères sont fractionnés en chaînes plus courtes. On peut prévoir, à dilution croissante, une diminution de l'amplitude des premier et second domaines, et une augmentation relative du troisième. On peut même espérer obtenir, à dilution suffisamment grande, le seul domaine T.H.F. attribué aux molécules libres.

Signalons, toutefois, la difficulté expérimentale pour obtenir des valeurs précises de  $\mathcal{E}^*$  pour le tracé du spectre hertzien aux grandes dilutions. Pour des concentrations de l'ordre de 0,005 par exemple, la proportion d'édifices polaires en solution est très faible, et l'amplitude maximum des spectres ( $\mathcal{E}''$ max) reste inférieure à 5.10<sup>-3</sup>. Nous avons, cependant, grâce à des méthodes sensibles et précises (chapitre II), surmonté ces difficultés, et obtenu de bons résultats dans une très large gamme de fréquences (IMHz < F < 150 000 MHz).

Nous donnons (fig. 37 à 40) les spectres hertziens de solutions diluées de phénol, ortho, méta, para-crésols, dans le tétra-chlorure de carbone. Nous remarquons :

- a) L'amplitude relative de la partie basse-fréquence des spectres (ler domaine) augmente avec la concentration, et la décomposition graphique est difficile, les différents domaines élémentaires ayant des amplitudes comparables.
- b) Les fréquences critiques apparentes diminuent avec la concentration.
   L'effet est important pour les corps associés (fig. 4I).





 c) Seuls les spectres des solutions les plus diluées (x = 0,005) peuvent, en première approximation, être décrits par des équations de type DEBYE, et on obtient un ordre de grandeur de la fréquence critique du domaine moléculaire (tableau XXXVII).

Fréquence critique du monomère								
Substance	Fc (GHz)	Substance	Fc (GHz)					
Phénol	32	Méta Crésol	I8					
Ortho Crésol	20	Para Crésol	19					

TABLEAU XXXVII

#### B I 2.2 Cas des dérivés disubstitués (fig. 42 et 43)

#### Diméthyl 2-6 phénol, ditert butyl 2-6 méthyl 4 phénol

A partir du spectre hertzien, se trouvent confirmés les résultats et les interprétations fournis par l'étude de la permittivité statique. Aux concentrations inférieures à IO % aucune association n'est décelable. Les spectres sont simples, et décrits par un seul mécanisme de relaxation. Les fréquences critiques ne varient sensiblement pas avec la concentration (tableau XXXVIII). L'encombrement stérique "gêne" l'association de ces substances.

TABLEAU XXXVIII

Fréquenc	ces critiqu	es appar	entes		
diméthyl 2-6 phénol	x	0,0116	0,0264	0,059	0,125
armount a control	Fca(GHz)	20	20	20	19
litert hutri 2 6	x	0,0116	0,0216	0,0426	0,I
méthyl 4 phénol	Fca(GHz)	36,5	36	36	36



Salutions de diméthyi 2-6 phénal - CCl4 T = 25"

Solutions de di tert butyl 2-6 paracrésol - CCl4 T = 25\*



<u>Remarque</u> : Nos résultats font apparaître une fréquence critique élevée pour le ditert butyl 2-6 méthyl 4 Phénol. Cette substance n'étant pas associée, on peut se demander si l'absorption est due à la rotation de la molécule entière, où à l'orientation du groupement OH. Nous pensons que la seconde hypothèse est la plus plausible. DAVIES et MEAKINS (27) ont montré pour une molécule de structure analogue (tri tert butyl 2-4-6 phénol), la présence de deux domaines d'absorption, d'amplitude et de fréquence critique très différentes, correspondant respectivement à fréquence croissante à la rotation de la molécule, et à l'orientation du groupement OH. (fig.44).



#### B II Interprétation quantitative.

Nos résultats expérimentaux montrent qu'aux grandes dilutions le phénol et les crésols étudiés sont principalement associés en dimères ouverts et trimères fermés, mais à concentration croissante, la contribution des polymères en chaîne n'est plus négligeable. Pour interpréter quantitativement nos résultats, nous avons proposé (87) un modèle de statistique d'association qui suppose un double équilibre monomère – dimère, et monomère – trimère. Il est bien évident que ce modèle ne décrit pas la réalité expérimentale dans un large domaine de concentration, mais il permet toutefois de préciser les ordres de grandeur des constantes de dimérisation. Nous rappelons les résultats obtenus par cette méthode, et donnons ensuite (page 91) une statistique d'association plus élaborée, qui tient compte des polymères ouverts d'ordre élevé.

## B II.1 - Détermination des constantes de la statistique d'association (dimère ouvert, trimère fermé) (87).

Les équations d'équilibre s'écrivent :

Monomère + Monomère  $\frac{K_1}{\langle}$  Dimère ouvert

Monomère + Dimère ouvert  $\stackrel{K_2}{<}$  Trimère fermé.

La détermination des constantes  $K_1$  et  $K'_2$  à partir des courbes expérimentales g = f(x) est parallèle à celle donnée pour les alcools tertiaires (A.II.12). Le tableau XXXIX donne pour le phénol et les crésols étudiés, les valeurs possibles des constantes d'association, et du paramètre de corrélation partiel du dimère.

A la précision des mesures, nous obtenons aux faibles concentrations, une concordance satisfaisante entre les courbes expérimentales et théoriques (fig.36).

Constantes d'association des phénols dans l'hypothèse de la formation de dimères ouverts et trimères fermés.							
	Т	5°C	25°C	45°C			
	K1	23	I3	8			
Phénol	K'2	30	7	2			
	<u> </u>	Ι,5	I,55	I,56			
	Кľ	II	5	3,2			
Ortho crésol	K'2	I3	4	I			
	g2	I,57	I,55	I,56			
	Kl	30	I5	9			
Méta crésol	K'2	30	7	2			
	g2	Ι,55	I,56	Ι,6			
	Kl	40	23	I5			
Para crésol	K'2	33	9	25			
	<sup>ළ</sup> 2	Ι,6	Ι,6	I,62			

TABLEAU XXXIX

#### B II 1.1 Constantes d'association et énergies d'activation.

Les variations des constantes d'association avec la température donnent une valeur acceptable de l'énergie de la liaison hydrogène. La valeur moyenne déterminée sur l'ensemble des résultats est de 5,5 kcal/mole par liaison.

# B II.2 - Association du phénol dans l'hypothèse de la formation de multimères d'ordre élevé.

Le modèle simplifié que nous venons d'étudier n'est applicable qu'aux solutions diluées. Une statistique d'association valable dans un plus large domaine de concentration est possible si l'on envisage la formation de multimères.en chaîne.

Les hypothèses de MECKE (68) et GOGESHALL et SAIER (I2) ne sont pas applicables ici, car elles ne tiennent pas compte des associations non polaires mises en évidence aux basses températures par l'étude de la permittivité statique.

A partir du modèle de MECKE (association en chaînes ouvertes avec constante unique K<sub>1</sub>) et en sur osant la formation de trimères fermés, nous proposons une statistique d'association régie par les équilibres suivants :

Monomère	+	Monomère	K	Dimère ouvert
Monomère	+	Dimère ouvert		Trimère ouvert
Monomère	+	Dimère ouvert	K2	Trimère fermé
Monomère	+	Trimère	Ki	Tétramère
Monomère	+	(n-I) mère	K1>	n Mère

Avec les notations du chapitre I, la loi d'action de masse appliquée à ces équilibres, donne la loi de récurrence entre les  $\propto$ n :

$$\propto n = n \propto_{1} w^{n-1}$$
 et  $w = \frac{x \propto_{1} K_{1}}{X}$   
us, nous avons  $\sum_{1}^{\infty} \propto n + \propto_{3}' = 1$ 

De pl

En éliminant X et  $\propto_1$ , il est possible d'obtenir une relation entre la concentration x et w :

$$x = \frac{W}{K_{1}} \left\{ \frac{(1 + 3 W^{2} (1 - w)^{2} K}{(1 - w)^{2} + \frac{1}{K_{1}} [2w^{3} K(1 - w)^{2} + w^{2}]} \right\} (IV - 3)$$

où K est la constante de fermeture du trimère correspondant à l'équilibre :

Trimère ouvert 
$$\xrightarrow{K}$$
 Trimère fermé

Le calcul du paramètre de corrélation  $g_T$  est possible en introduisant les paramètres de corrélation partiels  $g_2$  et  $g_{\infty}$  (18) correspondant respectivement au dimère, et à une molécule située à l'intérieur d'un multimère d'ordre élevé.

$$g_T = \sum_{n=1}^{\infty} \propto n g_n \text{ avec } g_n = \frac{2 g_2 + g_\infty (n-2)}{n} \text{ pour } n > 2$$

En éliminant « n on obtient :

$$g_{\rm T} = \frac{(1-w)^2 + 2 g_2 w(1-w) + g_{\infty} w^2}{1 + 3w^2 (1-w)^2 \kappa} \qquad (\rm IV - 4)$$

Les relations (IV-3 et IV-4) fournissent une représentation paramétrique du facteur de corrélation total, et de la concentration, en fonction de w.

Nous avons appliqué ce calcul à l'étude de l'auto-association du phénol. Le laboratoire de calcul de Lille a tabulé les fonctions g = f(w) et x = h(w). Par approximations successives, nous avons ainsi pu déterminer les constantes d'association du phénol à différentes températures, ainsi que les paramètres de corrélation partiels  $g_2$ et g.Le tableau XL résume les résultats obtenus.

Auto-associ	ation du phéno	du phénol - Association en chaînes				
T	5°C	25°C	45°C			
Kl	30	15	IO			
K	3	I,5	0,9			
g2	Ι,6	Ι,5	Ι,5			
gø	2,7	2,7	2,7			

TABLEAU XL

Les courbes théoriques tracées à partir des valeurs du tableau XL sont en bon accord avec les résultats expérimentaux sur l'ensemble du domaine de concentration étudié (fig. 45) (0,1 % < x < 10 %).

<u>Remarque</u> : Les valeurs obtenues pour la constante de dimérisation K<sub>l</sub>, dans le cas où l'association est limitée aux dimères ouverts et trimères fermés (tableau XXXIX), sont comparables à celles obtenues dans le cas d'une association en chaîne, et ceci malgré les nombreuses hypothèses simplificatrices adoptées. Nous avons porté dans le tableau XLI, les valeurs de K<sub>l</sub> et g<sub>2</sub>, relatives au phénol, données par les deux méthodes.

PHENOL	T	5°C	25°C	45°C
Dimères ouverts	Kl	23	I3	8
Trimères fermés	g2	I,5	I,55	I,56
Multimères ouverts	Kl	30	15	IO
Trimères fermés	g5	I,6	I,5	I.,5

TABLEAUXLI

## B II.3 - Vérification de la statistique d'association du phénol à partir du spectre hertzien.

Considérons une solution diluée de phénol dans un solvant inerte. La statistique d'association en chaîne, obtenue à partir de l'étude de la permittivité statique, permet de déterminer les pourcentages respectifs de molécules associées en multimères d'ordre i.

Les théories de COLE et GLARUM étendues aux liquides associés, permettent, connaissant les  $\propto$ i, de déterminer le spectre hertzien de chaque structure associée. Si  $\varphi$ i (t) est la fonction de corrélation caractérisant la structure d'ordre i, nous avons :

$$g^* = \sum_{1}^{n} \alpha_{i} g_{i}^* = \sum_{1}^{n} \alpha_{i} g_{i} \mathcal{L}\left(\frac{-d \rho_{i}}{dt}\right)$$



Le spectre hertzien global, est une combinaison linéaire des spectres élémentaires correspondant à chaque structure associée particulière. Les courbes expérimentales (fig.46) donnant la partie imaginaire de la polarisation complexe, en fonction de la fréquence, doivent satisfaire pour chaque concentration  $x_i$  à la relation :

$$P''_{jexp}(\omega) = \alpha_{j1} P''_{1} (\omega) + \alpha_{j2} P''_{2} (\omega) + \dots + \alpha_{j1} P''_{1}(\omega)$$

Si l'on dispose de n courbes expérimentales correspondant à n concentrations différentes, on peut écrire sous forme matricielle :

$$|P"_{jexp}| = ||\alpha_{jn}|| \cdot ||P"_{n}||$$

Les coefficients  $\propto_{jn}$  étant connus, la détermination des P" est immédiate :

 $||P''_n|| = ||\alpha_{jn}|| - 1.$   $||P''_{jexp}||$  (IV - 5)

Nous avons, en négligeant en première approximation les multimères d'ordre supérieur à 4, calculé les pourcentages respectifs de monomères dimères, trimères et tétramères, pour quatre concentrations différentes (tableau XLII).

xl	11	0,0046	0,869	0,106	0,010	0,001	
x2	=	O,OIII	0,737	0,177	0,032	0,006	11-1 11
x3	=	0,0305	0,5II	0,240	0,085	0,072	=
x4	-	0,0564	0,374	0,243	0,118	0,072	

La relation IV-5 permet, en principe, après inversion de la matrice ( $\propto$  ji), la détermination graphique des fonctions élémentaires P"n ( $\omega$ ).Malheureusement, il s'avère que la précision expérimentale est insuffisante.Les termes de la matrice inverse introduisent des "domaines" négatifs dont le sens physique est très incertain.



Nous avons cependant obtenu une bonne vérification expérimentale de la statistique proposée, en admettant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- Les fonctions de corrélations sont des sommes de fonctions exponentielles :

$$\mathcal{L}\left(\frac{-d\varphi}{dt}\right) = \sum_{1}^{n} \frac{a_{i}}{1+j\omega\tau_{i}}$$

- Le temps de relaxation d'une molécule située à l'intérieur d'un polymère ne dépend pas de l'ordre de celui-ci, mais dépend uniquement de la place occupée par cette molécule. Le temps de relaxation sera :
- T's'il s'agit d'une molécule monomère, ou d'une molécule située en bout de chaîne dont la liaison H se porte sur l'oxygène.
- τ<sub>2</sub> pour une molécule située à l'extrêmité d'une chaîne, mais perturbée sur l'hydrogène.
- T∞pour une molécule située à l'intérieur d'un polymère. Nous admettons de plus que ces divers temps de relaxation sont indépendants.

R OTIH

 $\mathbb{R} \xrightarrow{0} \mathbb{T}_{2} \mathbb{H} \xrightarrow{--0} \mathbb{T}_{1} \stackrel{(\tau_{1})}{\mathbb{H}} \mathbb{H}$ 

 $\frac{R}{0 - \frac{\tau_2}{H} - \frac{\tau_{\infty}}{D} - \frac{\tau_{\infty}}{H} - \frac{R}{0 - \frac{\tau_1}{H}} - \frac{\tau_1}{H}$ 

 $\mathbb{R} \xrightarrow{\Gamma_{2}} H \xrightarrow{--} 0 \xrightarrow{\tau_{\infty}} H \xrightarrow{--} 0 \xrightarrow{\tau_{\infty}} H \xrightarrow{--} 0 \xrightarrow{\tau_{1}} (\tau_{1}')$ 

Monomère

Dimère

Trimère

#### Tétramère

La statistique d'association en chaîne permet d'évaluer les pourcentages respectifs de molécules ayant les temps de relaxation:  $T_1, T_2, T_{\infty}$  Pour des solutions diluées on peut se limiter à l'ordre 4. Nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\tau_1 &\longrightarrow \left( \frac{\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \frac{\alpha_4}{4} \right) \\
\tau_2 &\longrightarrow \left( \frac{\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \frac{\alpha_4}{4} \right) \\
\tau_\infty &\longrightarrow \left( \frac{\alpha_3}{3} + \frac{\alpha_4}{4} \right)
\end{aligned}$$

Connaissant ces pourcentages, le spectre de la solution la plus diluée, donne  $T_1$ . En retranchant du domaine global la contribution des molécules monomères et des molécules situées en bout de chaîne, nous en déduisons  $T_2$ .

De proche en proche, en analysant les spectres de solutions de plus en plus concentrées, on peut en déduire To.

Cependant, pour décrire parfaitement les résultats expérimentaux, nous devons admettre que les molécules situées en bout de chaînes et non perturbées sur l'hydrogène, ont un temps de relaxation légèrement supérieur à celui du monomère ( $\tau'_1 > \tau_1$ ).

Nous avons en adoptant les valeurs suivantes :

Kl	11	I5	Fcl	=	32	GHz
K	=	Ι,5	F'cl	=	25	GHz
gS	=	I,5	F <sub>c2</sub>	=	7	GHz
g	=	2,7	Fc	п	I	GHz

obtenu un bon accord entre les courbes expérimentales, et les courbes théoriques obtenues par recomposition de domaines élémentaires (fig.47).


<u>Remarque</u> : Le temps de relaxation  $\mathcal{T}_{\infty}$  d'une molécule située à l'intérieur d'un polymère représente en fait, la durée de vie de la liaison hydrogène. La valeur obtenue est voisine de celle fournie par extrapolation de la fréquence critique du premier domaine du phénol pur fondu.

### CONCLUSIONS.

Nous avons, pour les alcools tertiaires et différents phénols, à partir des <u>seules</u> données de la permittivité statique et du spectre hertzien, donné une interprétation qualitative puis quantitative des phénomènes d'auto-association.

Nos résultats montrent que les alcools tertiaires fortement gênés stériquement, sont faiblement associés. Les structures les plus probables sont le dimère ouvert et le trimère fermé. Les modifications du spectre hertzien avec la température, permettent cependant de déceler la présence de multimères en chaîne, en particulier aux fortes concentrations et à l'état pur. Les constantes de dimérisation et de trimérisation à 25°C sont respectivement de 6 et 12 pour l'éthyl 3 pentanol3, 6 et 4 pour le triméthyl 223 pentanol 3.

Le pnénol, et les crésols étudiés (ortho, méta, para-crésols) par contre, sont fortement associés. L'association dépend de la nature et de la place du substituant. La diminution du moment dipolaire moyen aux basses températures montre l'existence de trimères fermés. Lorsque la concentration augmente, la "polarisation" statique et le spectre hertzien révèlent la présence de nombreux multimères ouverts d'ordre élevé. La statistique d'association que nous proposons (équilibres monomères - multimères ouverts, et monomères-trimères (fermés) permet de décrire quantitativement les modifications des courbes expérimentales avec la température et la concentration.

Ces résultats sont comparés, chapitre V, à ceux obtenus par d'autres méthodes physico-chimiques, en particulier l'Infra-Rouge et la Résonance Magnétique Nucléaire.

## CHAPITRE V

Comparaison des résultats obtenus par différentes méthodes physico-chimiques

En dehors de l'étude des propriétés diélectriques, de nombreuses méthodes physico-chimiques permettent actuellement l'étude des associations intermoléculaires. On peut envisager deux classes distinctes.

A) les méthodes thermo-dynamiques.

- étude des tensions de vapeur
- cryoscopie
- ébullioscpie ... etc ...
- B) les méthodes spectroscopiques
  - spectrographie infra-rouge
  - résonance magnétique nucléaire
  - spectrographie Raman ... etc ...

Historiquement les plus récentes, les méthodes spectroscopiques (notamment l'infra-rouge et la R.M.N.) se sont révélées riches de possibilités. Elles permettent une mise en évidence directe des différentes associations existant au sein des solutions et des liquides purs. Nous rappelons sommairement les caractéristiques essentielles de ces méthodes et donnons les résultats quantitatifs obtenus par différents auteurs<sup>\*</sup> dans l'étude des associations présentées par les alcools tertiaires et le phénol.

### V.I. Infra-rouge

Il est connu que les spectres d'absorption I.R. des molécules organiques présentent des bandes caractéristiques des groupements contenus dans la molécule (C = O, O-H, par exemple). Sous l'action des forces intermoléculaires, la fréquence et l'intensité de ces bandes sont modifiées. Dans le cas particulier des alcools, la fréquence de vibration du groupement O-H ( $_{v}$  (OH) présente, dans la région de  $\mathcal{J}_{\mu}$ , suivant la concentration

L'éthyl 3 pentanol 3 et le triméthy 223 pentanol 3 ont été étudiés dans le cadre des Recherches coopératives sur ... programme N°I du C. N. R. S. et la température, une ou deux bandes de largeurs inégales (33). La bande d'absorption fine ou "bande libre"(située vers  $3630 \text{ cm}^{-1}$ ) qui persiste seule en solutions très diluées a été attribuée initialement à la vibration fonda. mentale  $\nu(OH)$  des seuls groupements hydroxyle des molécules monomères (34-83). Par la suite, on y inclut également les molécules situées en bout de chaîne (9I-49). En solutions concentrées, une bande d'absorption plus large dite "bande associée" accompagne la "bande libre". Sa forme et sa position évoluent avec la concentration et la température des solutions elle est considérée comme la superposition des bandes des différents polymères formé (33).



L'étude quantitative de l'auto-association des alcools est basée sur l'application de la loi de BEER-LAMBERT à la "bande libre" :

$$D = \varepsilon_{i}(v) \cdot C_{i}$$
 (V.I.)

D = densité optique = log Io

 $I_o = Intensité incidente$ I = Intensité transmise

 $\epsilon_i(v)$  : coefficient d'extinction moléculaire apparent pour le nombre d'onde v du composé i.

l : épaisseur de la cuve (cm).

En admettant que les groupements hydroxyle des monomolécules, et ceux en bout de chaîne des polymères ouverts ont le même coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$ , la loi de BEER-LAMBERT permet de relier la densité optique D du maximum de la "bande libre" à la somme C<sub>OH</sub> des concentrations des monomères et des polymères ouverts.

$$\frac{D}{1} = \varepsilon \cdot C_{OH}$$

Si C est la concentration en mole/litre de l'alcool dissous, à dilution infinie nous avons :

$$\lim(C_{OH}/C)_{C \to O} = I$$

ce qui entraîne :

$$\varepsilon = \lim \left( \frac{D}{1} - \frac{I}{C} \right)_{C \neq 0}$$

Pour une solution de concentration donnée, la somme des concentrations des molécules monomères et des polymères ouverts peut donc être mesurée à partir du doefficient d'extinction molaire, déterminé par extrapolation à concentration nulle du rapport D/1.C.

Cette information est pour nous fondamentale, car elle permet une comparaison aisée des résultats expérimentaux obtenus en I.R. et par les méthodes diélectriques.

<u>Remarque</u> Il apparaît que l'I.R. permet de déterminer quantitativement le nombre de vibrateurs OH libres, mais ne donne pas directement la structure des différents polymères formés (80). Si les dimères sont linéaires par exemple, les vibrateurs OH en bout de chaîne participent à la "bande libre", s'ils sont cycliques, ils n'apparaissent pas dans cette bande. Une méthode mise au point à BORDEAUX par BUCHOWSKI et OLIVER (75) permet en principe de préciser la nature des polymères formés (ouverts et fermés), bien que dans le cas du triméthyl 223 pentanol 3, la discrimin**gtion** n'a pu ôtre faite (75).

## V.II. Résonance Magnétique Nucléaire

Un champ alternatif de fréquence  $v_o$  permet d'induire des transitions de résonance si la relation (V.2.) est satisfaite :

$$y_{0} = \frac{\gamma}{2\pi} H_{0} \qquad (V-2)$$

 $H_o$  est le champ magnétique agissant sur le noyau,  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du noyau ( $\gamma = \mu/I\hbar$ ).

Lorsque le noyau appartient à un édifice moléculaire, le champ effectif auquel est soumis le noyau est différent du champ extérieur

$$H' = H(I - \sigma)$$

vest fa constante d'écran.

Si deux noyaux de nature identique, ont des constantes d'écran  $\sigma_{\overline{I}}$  et  $\sigma_{\overline{2}}$  différentes, ils résonnent pour des champs extérieurs  $H_{\overline{I}}$  et  $H_{2}$  tels que :

$$H_{o} = H_{I}(I - \overline{\sigma_{I}}) = H_{2}(I - \overline{\sigma_{2}})$$

La connaissance exacte de  $H_I$  et  $H_2$  permettrait d'atteindre les grandeurs  $\overline{v_I}$  et  $\overline{v_2}$ . Dans l'impossibilité technique de mesurer le champ avec une précision suffisante, on mesure l'écart relatif des fréquences de résonance :

$$s = \frac{H_1 - H_2}{H_2} = \frac{v_1 - v_2}{v_2} \overline{v_1} - \overline{v_2}$$

§ est appelé déplacement chimique du proton et s'exprime généralement en p.p.m. (parties par million).

Les spectres R.M.N. sont donc composés d'autant de raies que de groupes de prétons différents. Dans le cas de substances hydroxylées on conçoit que la formation de liaisons hydrogène va perturber le proton du groupement OH. Cette perturbation modifie la constante d'écran, et de là la fréquence de résonance du proton. Or par suite du passage rapide du proton hydroxylique de la forme liée à la forme non liée, et vice-verça, on n'observe qu'une seule raie de résonance, moyenne péndérée des différents états du proton, ceci en conformité avec la théorie de GUTOWSKY (39). La position de cette raie par rapport à la raie du même proton dans la molécule libre (monomère) s'exprime par :

$$\delta = \frac{\frac{1}{2} n_i \sigma_i}{\prod_{i=1}^{n_i} n_i}$$

 $\delta_i$  est le déplacement chimique, par rapport au proton du monomère, de l'état particulier d'association i et n, la population de cet état.

Diverses hypothèses sont généralemnt admises dans l'étude des interactions moléculaires (56-66). Notamment :

- la perturbation du proton engagé dans une liaison H est indépendante du milieu, et la perturbation du proton du monomère par le milieu est négligeable par rapport à la perturbation apportée par l'association.

- dans le cas d'associations en chaîne, tous les protons engagés dans les liaisons H subissent la même perturbation δA par rapport au proton du monomère.

- le proton libre du motif terminal d'un polymère ouvert n'est pas perturbé (même fréquence de résonance que le monomère). (Notons que BIAIS (5) envisage également l'hypothèse où les protons terminaux sont perturbés par l'association).

Le déplacement chimique  $\delta$ , permet donc d'évaluer la proportion de protons non perturbés (monomères + "bouts de chaines"), mais de même qu'en infra rouge, les méthodes de la R.M.N. pour déterminer les structures supposent le choix des types et du nombre des associations : dimères, trimères, ..., polymères, ouverts et cycliques, c'est-à-dire d'un modèle de solution associée.

# V.III. <u>Résultats obtenus par les différentes méthodes (I.R., R.M.N.,</u> "Polarisations".

Nous donnons pour l'éthyl 3 pentanol 3, le triméthyl 223 pentanol 3, et le phénol, les statistiques d'association proposées par différents auteurs pour interpréter leurs résultats expérimentaux. Nous avons résumé sous forme de tableaux les caractéristiques essentielles des modèbes proposés, en précisant les constantes d'association, et les conditions expérimentales. ETHYL 3 PENTANOL 3

TE CHN I QUE	DOMAINE DE CONCENTRATION	SOLVANT	etted om	STRUCTURES ASSOCIEES MAJORITAIRES ADMISES	CONSTANTES D'ASSOCIATION	AUTEUR
解 ω ω	0,002<× <1	cc1_4	Monomêres Dimêres Trimêres	Dimères ouverts Trimères formés	$K_1 = 6$ $K^2_2 = II$	Co travail
I.R	0,001< ×<0,5	cc1 <sub>4</sub>	Coggoshall ot Saior	Polymères ouverts	$K_1 = 5$ K = 13 250	OLIVER (75)
I.R * cryométric	0,004 < ×40,14	FréonII2	Monomèro Binèros ouverts	Dimèros ouvorts	$K_{\rm I} = 15 \ 23^{\circ}5$	DOS SANTOS (32)
R M II	0,006< < < 1	cc14	Monomèro Dimères	Dinèros ouverts	K <sub>1</sub> = 4,95 25°	MARTEN (63)
R.M.N	0,01 <	cc14	Constantos do polymérisation décroissantes	Polymères ouverts	$K_1 = 3,25$ $K_n = 9,25 \beta n-2$	BIAIS (5)
- de	Bus				$\beta = \frac{k}{k} = 0, \beta$	

Errour systématique due à la largeur de la fente

M

 $\mathbf{K}_{1}$  : constante de dimérisation

K : constante d'association en chaine.

## TRI METHYL 223 PENTANOL 3

	n men feleren der eine Anders ander son der eine Sternen der einen Andere der einen der eine Bereichen eine Ber	and the second of the second s	and a second state of the second state with a second state of the			
TECHNIQUE	DOMAINE DE CONCENTRATION	SOLVANT	MODELE	STRUCTURES ASSOCITES MAJORITAIRES ADMISTS	CONSTANTES D'ASSOCIATION	AUTTUR
e <sup>3</sup> ∞	0,002 < x ≪ 1	ccı <sub>4</sub>	Monomèros Dimèros Trimèros	Dimèros ouverts Trimères formés	K <sub>1</sub> = 6 K' <sub>2</sub> = 3,7	Co tra- vail
I.R	0,001 <x<0,08< td=""><td>ccı<sub>4</sub></td><td>Coggoshall ot Saicr</td><td>Polymères ouverts</td><td>K = 8</td><td>OLIVER (75<b>)</b></td></x<0,08<>	ccı <sub>4</sub>	Coggoshall ot Saicr	Polymères ouverts	K = 8	OLIVER (75 <b>)</b>
I.R	0,001< x<0,08	cci <sup>4</sup>	Coggeshall ot Saier	Polymères formós	$K'_{1} = 2,5$ K' = 4	OLIVER (75 <b>)</b>
R.M.N	0,01 < x < 1	cci <sup>4</sup>	Monomère Dimères ouverts Dimères formés	Dimères ouverts Dimères formés	K <sub>1</sub> + K' <sub>1</sub> =1,2/ 25°	BIAIS (5)
1						

# PHENOL

and the second se	Construction and a second s	The condition the second second state of the local data and the second	the still a subject ment with resident states and a subject of a subject ment of the subject of	Contractor in the and the state of the stat	And a surger an international statement was an and a surger of the surge	
TE CHN I QUE	DOMAINE DE CONCENTRATION	SOLVANT	MODELE	STRUCTURES ASSOCIERS MAJORITAIRES	CONSTANTES D'ASSOCIATION	AUTEU R
о *з	0,002 <x<0,i< td=""><td>cc14</td><td>Mocko + trimèros formés</td><td>Polymèros ouvorts trimèros formés</td><td>K<sub>1</sub> = 15 25° <b>*</b> K<sub>Trim</sub> = 1,5</td><td>co travail</td></x<0,i<>	cc14	Mocko + trimèros formés	Polymèros ouvorts trimèros formés	K <sub>1</sub> = 15 25° <b>*</b> K <sub>Trim</sub> = 1,5	co travail
I.R	0,00I< x<0,02	cc14	Monomère Dimère	Dimèro formé	7,22 /300	MM. HAGUIRE ot R. WEST (60)
I.R	0,005< x < 0,1	ccı <sub>4</sub>	Coggeshall et Saier	Polymèros ouverts	K <sub>1</sub> = 11,2 K = 30	COGGENSHALL ot SAIER (12)
R.M.N	0,02 < x < 1	ccı <sub>4</sub>	Mocko	Polymères ouverts	K <sub>1</sub> = 35 22 à 28°	M. MARTIN (65)
R.IM	0,01<∡<0,3	ccı <sub>4</sub>	Monomèro Dimèro	Dimèros ouvorts	13 28°	CM HUGGINS GC PINTEL (42)
RM,N	0,001 <b>(</b> x (1	ccı <sub>4</sub>	Monomèro Trimèros	(la forme cyclique Est la + probable) trimères	4,781 <sup>2</sup> /M <sup>2</sup> 21°	M. SAUNDERS ot JB HYNE (88)

K<sub>Trim</sub> = constante de "formeture" du trimère

- Ethyl 3 pentanol 3 Tableau XLIII
- Triméthyl 223 pentanol 3 Tableau XLIV
- Phénol Tableau XLV

Des divergences notables apparaissent suivant les auteurs et les techniques de mesure, quant à la structure et à l'ordre des polymères formés, bien que dans la majorité des cas le même solvant inerte ait été utilisé (Tétrachlorure de carbone). Pratiquement le seul résultat positif, admis par la plupart des auteurs est l'existence de dimères ouverts dans les alcocle tertiaires et le phénol. Il s'avère donc que la comparaison directe de nos résultats et de ceux fournis par les autres techniques est très délicate. On peut en effet remarquer :

I°) les domaines de concentration où la précision est maximum différent suivant les techniques utilisées : solutions diluées pour l'I.R., solutions concentrées pour le R.M.N. et la "polarisation statique".

2°) l'association en polymères fermés, n'est généralement pas envisagée dans les modèles de statistiques proposées en I.R. et R.M.N.

3°) d'une façon générale, les résultats donnés tableaux XLIII, XLIV, XLV, sont obtenus en supposant pour chaque méthode un modèle d'association différent pour une même substance.

Il nous semble plus logique d'essayer de décrire l'ensemble de tous les résultats expérimentaux à partir d'un modèle unique.

Les modèles proposés en I.R. et R. M., ne permettent pas de décrire nos résultats expérimentaux, particulièrement dans le cas des alcools tertiaires. En effet, les résultats obtenus en "polarisation statique" et le spectre hertzien, montrent d'une façon formelle qu'il ne peut y avoir de polymères ouverts en nombre important dans tout le domaine de concentration. Cette constatation nous incite à utiliser notre modèle afin de vérifier sa validité à partir des informations expérimentales fournies par l'Infra-rouge et la Résonance Magnétique Nuclésire sans faire aucune hypothèse de modèle et de structure. En effet pour l'Infra Rouge, quels que soient la forme et le nombre de polymères en présence, si l'on suppose simplement que les molécules situées en bout de chaîne ont le même coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$ , la loi de BEER-LAMBERT, appliquée à la "bande libre" permet de calculer le pourcentage d'édifices ayant un hydroxyle libre (monomère + Polymères ouverts). On a :

$$\frac{n}{\Sigma} \frac{\alpha n}{n} = \frac{C_{OH}}{C} \frac{D}{1 \epsilon C}$$
(V-3)

( $\propto_n$  est le pourcentage de molécules associées en multimères d'ordre n. Les autres grandeurs ont été définies page 99).

La Résonance Magnétique Nucléaire permet également d'évaluer le pourcentage d'édifices ayant un hydroxyle libre. Si l'on admet,que le proton du motif terminal d'un polymère ouvert n'est pas perturbé, et que s'il existe des plymères fermés, tous les protons hydroxyliques subissent la même perturbation  $\delta A$  par rapport au proton du monomère, on peut écrire :

A partir de ces remarques nous avons, pour chacune des substances étudiées, porté sur un même graphique les courbes  $\Sigma - \frac{\alpha n}{n} = f(x)$ obtenues à partir des données expérimentales de l'Infra-Rouge et de la R.M.N. en adoptant les valeurs suivantes de  $\delta A$ :

> Ethyl 3 Pentanol 3 :  $\delta A = -3,5$ ppm Tri méthyl 223 pentanol 3 :  $\delta A = -2,7$ ppm Phénol :  $\delta A = -4$ ppm

Nous portons également les courbes théoriques <u>calculées</u> d'après les statistiques d'association que nous proposons chapître V (figures 49-50-51).







Ces courbes montrent que dans la plupart des cas les modèles que nous proposons décrivent correctement, non seulement nos propres résultats expérimentaux (chapître IV) mais également ceux de l'Infra-rouge et à un degré moindre ceux de la R.M.N. Dans les paragraphes qui suivent nous développons ces comparaisons et discutons de la validité des hypothèses émises.

#### Comparaison I. R. Polarisation

L'accord est excellent entre nos résultats et ceux de l'Infra-Rouge pour le phénol et les alcools tertiaires aux concentrations inférieures à IO%. Pour illustrer cette concordance, nous avons calculé (relation V-3) à partir des données de la "polarisation" statique les courbes théoriques : densité optique par unité de longueur, en fonction de la concentration de l'éthyl 3 pentanol 3 et triméthyl 223 pentanol 3. Les valeurs expérimentales données par OLIVER (75) confirment la validité de notre modèle lorsque la concentration est inférieure à IO%. (fig.52).

Aux concentrations supérieures, la divergence entre nos résultats et ceux de l'Infra rouge, montre que certaines de nos hypothèses sont criticables :

I°) le modèle de statistique proposé (association limitée à l'ordre 3) est insuffisant pour décrire le comportment des alcools tertiaires auc fortes concentrations et à l'état pur.

2°) le calcul du paramètre de corrélation g, à partir de la formule de FROHLICH implique la connaissance de  $\varepsilon_{\infty}$ , or dans l'état actuel des techniques de mesure, cette détermination n'est pas toujours très précise, et peut être une cause d'erreur suppÉmentaire.

3°) le paramétrage des courbes expérimentales de polarisation est plus délicat qu'en Infra-rouge, car il nécessite la déterminstion desparamètres de corrélation partiels g<sub>n</sub> dont l'influence est considérable aux fortes concentrations.



4°) Pour interpréter les résultats de l'Infra-rouge nous avons admis que les vibrateurs OH situés à l'extrémité d'une chaîne ont le même coefficient d'extinction molaire que le monomère.

En fait, les fréquences de vibrations doivent être légèrement différentes et l'erreur: sur la détermination de  $\Sigma - \frac{on}{11}$  est d'autant plus importante que les multimères sont nombreux (solutions concentrées).

Nous pensons que ces diverses critiques permettent de justifier les écarts constatés entre les résultats expérimentaux de l'Infra-rouge et les modèles que nous avons proposés pour interpréter le comportement diélectrique des alcools tertiaires.

## Comparaison R. M. N. - Polarisation -

Les courbes des figures 49 - 50 - 51 montrent que l'accord entre nos résultats et ceux de la R.M.N. n'est satisfaisant que pour les solutions de phénol. Dans le cas des alcools tertiaires, il y a divergence, particulièrement en solutions diluées. Pour interpréter les écarts constatés il y a lieu, en dehors des remarques déjà formulées dans le paragraphe précédent, de noter que la R. M. N. impose le choix d'un paramètre supplémentaire : le déplacement chimique 6A correspondant à un proton engagé dans une liaison hydrogène. De plus, nous avons admis que le proton libre d'un motif terminal d'un polymère ouvert n'est pas perturbé, et que toutes les perturbations sont identiques quelle que soit la structure des polymères en présence. Il faudrait en toute rigueur introduire deux paramètres supplémentaires :

I°)  $\delta'_{\lambda}$ : déplacement chimique du proton hydroxylique situé à l'extrémité d'un polymère ouvert.

2°)  $\delta A_2$ : déplacement chimique du proton dans un dimère ou un polymère cyclique.

106

## Conclusion

Les alcools tertiaires, et le phénol ayant été étudiés par différentes méthodes physico-chimiques, nous avons tenté dans ce chapître une comparaison de nos résultats et de ceux fournis par l'Infra-rouge et la Résonance Magnétique Nucléaire.

Nous avons montré, sans faire aucune hypothèse de structure, que les résultats expérimentaux de l'I. R. et de la R.M. N. sont dans la plupart de cas correctement décrits par les modèles de statistique d'association que nous avons proposé chapître IV. En particulier, dans le cas des alcools tertiaires : Ethyl 3 Pentanol 3 et tri méthyl 223 pentanol 3, l'accord entre nos résultats et ceux de l'Infra-rouge est excellent aux concentrations inférieures à IO%. De même, dans le cas du phénol nous obtenons une concordance satisfaisante entre les résultats de l'Infra-Rouge, de la Résonance Magnétique Nucléaire, et de la polarisation statique.

Cette comparaison confirme la validité de nos modèles, et nous pensons qu'ils décrivent correctement la réalisé physique.

### CONCLUSION

L'étude expérimentale de la permittivité statique et du spectre hertzien d'absorption dipolaire d'alcools tertiaires et de différents phénols nous a permis de montrer que la connaissance des "polarisations" statiques et dynamiques, conduit à une détermination qualitative, et souvent quantitative des diverses structures associées présentes au sein du liquide.

Les alcools tertiaires : Ethyl 3 pentanol 3 et tri méthyl 223 pentanol 3 ont un comportement diélectrique très différent de celui des alcools primaires. Nous avons mis en évidence l'influence de l'encombrement stérique, qui pratiquement limite l'association aux dimères cuverts et trimères fermés. Ce travail sur les substances génées stériquement, a été poursuivi en étudiant différents phénols, et nous avons montré quantitativement, comment l'association se modifie suivant les dispositions relatives des substituants par rapport à l'hydrosyle phénolique. Les hypothèses d'association en chaîne de MECKE, GOGGESHALL et SAIER, s'étant révélées insuffisantes pour décire correctement l'association du phénol, nous avons introduit un modèle de statistique plus complexe, dans lequel nous envisageons la possibilité de cyclisation du trimère.

Ce travail montre, qu'en utilisant les techniques sensibles et précises de mesure de la permittivité statique et le tracé du spectre hertzien dans un très large domaine de fréquences, les "méthodes diélectriques" peuvent apporter aux spécialistes de l'Infra-rouge et de la Résonance Magnétique Nucléaire, des informations souvent indispensables, pour interpréter l'association au sein du liquide, en particulier lors de la présence simultanée de structures ouvertes et fermées. Nous avons montré par une comparaison des résultats obtenus par différentes méthodes physico-chimiques que les divergences observées entre les différentes interprétations résultent de la multiplicité des modèles proposés. En effet à partir d'un modèle unique, pour une substance donnée, nous avons pu décrire d'une façon satisfaisante l'ensemble des résultats experimentaux fournis par l'Infra-Rouge, la Résonance Magnétique Nucléaire, la polarisation statique et le spectre hertzien. Nous pensons que ceci constitue l'un des points essentiels de notre travail, car il nous parait difficile et bien souvent impossible d'entreprendre l'étude des associations intermoléculaires à partir d'une sseule méthode d'investigation.

Il parait aussi possible, en utilisant simultanément les informations expérimentales données par différentes méthodes, d'obtenir des renseignements précieux sur les mécanismes régissant un phénomène fondamental de la physico-chimie : la liaison Hydrogène.

# Bibliographie

(I) ANTONY A.A Thèse, Princeton University, (1963)
(2) BARRIOL J., WEISBECKER A C. R. Acad. Sci. fr., 259, 2831, (1964)
(3) BARRIOL J., WEISBECKER A C. R. Acad. Sci. fr., 259, 4643, (1964)
(4) BAUER E Cahiers Physique, 20, 21, (1944)
(5) <sub>BIAIS J.</sub> - Thèse 3°Cycle, BORDEAUX, 1965
(6) BOTTCHER C.J.F "Theory of electric polarization", ELSEVIER, 1962
(7) <sub>BROT C.</sub> , Thèse, PARIS, 1956
(8) BROT C., MAGAT M., REINISCH L., Kolloid-Z., Dtsch, 134, IOI, (1953)
(9) BROT C., MAGAT M., J. chem. phys. U.S.A., <u>39</u> , 841, (1965)
(IO) <sub>BROT C.</sub> , Ann. Phys. fr., <u>I3-2</u> , 714, (1957)
(II) BRUHAT G., "Optique", MASSON, (1959)
(12) <sub>COGGESHALL N.D., SAIER E.L., J. amer. chem. soc., <u>73</u>, 5414, (1951)</sub>
(I3) <u>COGGESHALL N.D.</u> , J. amer. chem. Soc., <u>69</u> , I620, (I947)
(14) COBURN W.C., GRUNWALD E., J. amer. chem. Soc., 80, 1318, (1957)

- (15)<sub>COLE R.H.</sub>, J. chem. phys. U.S.A., <u>27</u>, 33, (1957)
- (16)<sub>COLE R.H.</sub>, J. chem. phys. U.S.A., <u>42</u>, 637, (1965)
- (17)<sub>COLE R.H., COLE K.S., J. chem.phys.U.S.A., 9, 341, (1941)</sub>
- (18) CONSTANT E., Thèse Doctorat, LILLE, (1962)
- (19)<sub>CONSTANT E., D. E. S., LILLE, (1958)</sub>
- (20) CONSTANT E., LEBRUN A., X°Coll. A.M.P.E.R.E., PISE, (1960)
- (21) CONSTANT E., LEROY Y., RACZY L., C. R. Acad. Sci. fr., <u>261</u>, 4687, (1965) (22) CONSTANT E. & Coll., (à paraître)
- (23) CONSTANT E., GABILLARD R., C. R. Acad. Sci. fr., 262, 664, (1966)
- (24) CONSTANT E., RACZY L., C. R. Acad. Sci. fr., 253, 2493, (1961)
- (25) DAMBLIN J.J., Thèse 3°Cycle, LILLE, (1965)
- (26) DAVIDSON D.W., COLE R.H., J. chem. phys. U.S.A., 19, 1484, (1951)
- (27) DAVIES M., MEAKINS R.J., J. chem. phys. U.S.A., 26, 6, 1584, (1957)
- (28) DAVIS J.C., PITZER K.S., RAO C.N.R., J. Phys. Chem., 64, 1744, (1960)
- (29) DEBYE P., "Polar molecules", DOVER PUBLICATIONS N.Y., (1945)

- (30) DE WAVRECHIN R., Thèse 3°Cycle, LILLE, (1963)
- (31) DE WAVRECHIN R., D. E. S., LILLE, (1961)
- (32) DOS SANTOS J., Thèse 3°Cycle, BORDEAUX, (1963)
- (33) ERRERA J., MOLLE T.P., Nature G.B., 882, (1936)
- (34) ERRERA J., GASPART R., SACK J., J. chem. phys. U.S.A., 8, 36 (1940)
- (35) EYRING H., J. chem. phys. U.S.A., 4, 283, (1936)
- (36) FRÖLICH H., "Theory of Dielectrics", CLARENDON PRESS, OXFORD, (1949)
- (37)<sub>GLARUM S.H.</sub>, J. chem. phys. U.S.A., <u>33</u>, 1371, (1960)
- (38) GLASS TONE, LAIDLER, EYRING H., "The theory of rate processes", McGRAW-HILL, (1941)
- (39) GUTOWSKY H.S., SAIKA A., J. chem. phys. U.S.A., 21, 1689, (1953)
- (40)<sub>HASSION F.X., COLE R.H.,</sub> J. chem.phys. U.S.A., <u>23</u>, 1756, (1955)
- (41) <u>HILL N.E.</u>, Proc. Roy. Soc., LONDON, A240, IOI, (1957)
- (42)<sub>HUGGINS C.M., PIMENTEL G.C., SHOOLERY J.N.,</sub> J. Phys. Chem. G.B., <u>60</u>, I3II, (1956)
- (43)<sub>HUYSKENS P., GILLEROT G., ZEEGERS-HUYSKENS Th., Bull. Soc. Chim. Belg., 72</sub> 66, (1963)

(4'4) <sub>HUYSKENS P., CRACC) F.</sub> , Ball. Soc. Chim. Belg., <u>69</u> , 422, (1960)
(45) HUYSKENS P., HENRY R., GILLEROT G., Bull. Soc. Chim. fr., 720, (1962)
(46) KALMAN O.F., SMYTH C.P., J. amer. chem. Soc., 82, 783, (1960)
(47) KIRKWOOD J.G., J. Chem. Phys. U.S.A., 7, 911, (1939)
(48) KUBO R., J. Phys. Soc. Japan, <u>12</u> , 570, (1957)
(49) <u>KUHN L.P.</u> , J. amer. Chem. Soc., <u>74</u> , 2492, (1952)
(50) LIDDEL U., BECKER E.D., Spectrochimica Acta G.B., 10, 70, (1957)
(51) <u>LIEBAERT R.</u> , Cr. Acad. Sci. fr., <u>253</u> , 2496, (1961)
(52) <u>LIEBAERT R.</u> , Thèse Doctorat, LILLE, (1962)
(53) LEBRUN A., Thèse Doctorat, LILLE, (1953)
(54) LEBRUN A., Cours Troisième Cycle, (1961)
(55) LEBRUN A., Rapport interne I.R.E.L., (1964)
(56) LEMANCEAU B. & Col., J. chim. phys. fr., <u>61</u> , 195, (1964)
(57) LEROY Y., CONSTANT E., C. R. Acad. Sci. fr., 262, (1966)
(58) LEROY Y., BAROIS J.L., CONSTANT E., (à paraître)

(59)<sub>MAGAT M.</sub>, J. chim. phys., <u>45</u>, 93, (1948)

(60) MAGUIRE M.M., WEST R., Spectrochimica Acta G.B., <u>17</u>, nº4, 369, (1961) (61) MANDEL M., Bull. Soc. Chim. fr., n°7, IOI8, (1955) (62) MARCHAL E., MARCHAL J., IX° Coll. A.M.P.E.R.E., (1950) (63)<sub>MARTIN J.,</sub> C. R. Acad. Sci. fr., <u>256</u>, 3651, (1963) (64)<sub>MARTIN J.</sub>, Thèse, PARIS, (1961) (65), ARTIN M., J. chim. phys. fr., <u>59</u>, 736, (1962) (66)<sub>MAVEL G.</sub>, Thèse, PARIS, (1961) (67) MEAKINS R.J., Trans. Faraday Soc., <u>54</u>, 1120, (1958) (68) MECKE R., Disc. Faraday Soc., 9, 161, (1950) (69) MILLER R.C., SMYTH C.P., J. amer. chem. Soc., <u>79</u>, 3310, (1957) (70) MORIAMEZ M., RACZY L., CONSTANT E., LEBRUN A., J. chim. phys., 61, 146, (1964)(71) MORIAMEZ M., Thèse, LILLE, (1959) (72) MORIAMEZ M., Arch. Sci. (Genève) VII° Coll. A.M.P.E.R.E., 11, 90, (1958)

- (73) MORIAMEZ M., LASCOMBE J., MARTIN J., LEMANCEAU B., RACZY L., Rapport R.C.P., C.N.R.S., n°I, Mai (1963)
- (74) MORIAMEZ-BOULLET C. Mme, Thèse, LILLE, (1960)
- (75) OLIVER J., Thèse 3°Cycle, BORDEAUX, (1965)
- (76)<sub>ONSAGER L., J. amer. chem. Soc., 58, 1486, (1936)</sub>
- (77) PARC G., Thèse Ingénieur-Docteur, PARIS, (1959)
- (78) PHILIPPE R., Bull. classe Sc. Acad. Roy. Belg., 40, 544, (1954)
- (79) PIMENTEL G.C., McCLELLAN, "The hydrogen bond", FREEMAN, (1960)
- (80) PINEAU P., Thèse, BORDEAUX, 1961
- (81) PITT D.A., SMYTH C.P., J. amer. chem. Soc., 81, 783, (1959)
- (82) POWLES J.C., J. chem. phys. U.S.A., <u>33</u>, 1371, (1960)
- (83) PRIGOGINE I., DESMYTER A., Trans. Faraday Soc. 47, 1137, (1951)
- (84) RACZY L., MORIAMEZ M., CONSTANT E., XI° Coll. A.M.P.E.R.E., EINDHOVEN, (1962)
- (85) RACZY L., CONSTANT E., C. R. Acad. Sci. fr., 256, 1478, (1963)
- (86) RACZY L., CONSTANT E., C. R. Acad. Sci. fr., 261, 1642, (1965)

(87) RACZY L., C. R. Acad. Sci. fr., 257, 2272, (1963)

- (88) <u>SAUNDERS M., HYNE J.B., J. chem. phys. U.S.A., 29, 6, (1958)</u>
  (89) <u>SCHRAMA</u>, Thèse, LEIDEN, (1959)
  (90) <u>SENEZ J., D. E. S., LILLE, (1960)</u>
- (91) SMITH C. A., CREITZ F.C., J. Res. Nation. Bur. Stand., 46, 145, (1951)
- (92) SMYTH C.P., Proc. Nation. Acad. Sci. fr., 42, 234, (1956)
- (93)<sub>VON HIPPEL A.R.,</sub> "Dielectric and waves", WILEY, N.Y., (1954)
- (94) WEISSBERGER & Col., "Organic Solvents", Interscience Pub. N.Y., (1955)
- (95) HANDBOOK OF CHEMESTRY AND PHYSICS, Chem. RUBBER Pub., 1961-1962

;=:=:=:=:=:=:

# CHAPITRE .I.

Permittivités statiques et complexes, méthodes de détermination	
des associations intermoléculaires	4
I.I. Relation entre le moment dipolaire de la molécule et la	
permittivité statique	4
I.II. Permittivité statique et association	6
I.II.I. Application des théories de la permittivité	
statique aux corps associés	6
I.II.2. Détermination de la statistique d'association	7
I.II.2.I. Association en dimères	8
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
I.II.2.I.I. Dimères ouverts	8
I.II.2.I.2. Dimères fermés	IO
I.II.2.I.3. Association simultanée :	II
dimères ouverts - dimères	
fermés	
I.II.2.2. Association en dinères et trinères	12
I.II.2.3. Association en chaînes	15
I.II.2.3.I. Statistiques d'associa-	I5
tion possibles	
I.II.2.3.2. Expression de g <sub>m</sub> en	I8
fonction des grandeurs	
caractéristiques de	
l'association	
T TIT Polarization dum matériau cour l'estion d'un champ variable	20
1.111. TOtall'sation a un material sous i action a un champ valiable	20
I.III.I. Théorie macroscopique	20
I.III.2. Théorie microscopique	21
I.III.2.I. Cas général	22
I.III.2.2. Cas particuliers	23

유민님 방법에 다 가락 분석 방법이 없을 것이 것 같아. 방법에 가지 않는 것이 없는 것이 없다.	(11)
I.III.2.2.I. (t) = $e^{-t/\tau\mu}$	23
I.III.2.2.2. (t) = $\Sigma a_{e}e^{-t/\tau \mu}i$	24
I.III.2.3. Distribution des temps de relaxation	25
I.IV. Extension des théories de GLARUM et COLE aux liquides associés	27
T TV T Détermination d'étail à la construction	
1.1V.1. Determination experimentale des fonctions de	29
Correlation	
CHAPTTRES	
Sur différentes méthodes et techniques de mesure des permittivités	эт
statiques et complexes	71
I. Mesure de la permittivité statique	31
II Masura de la normittivité complexe our fréese	00
entre 0.5 et ISO CHz	32
II.I. Introduction	32
II.2. Relations entre γ', Γ, n° pour une cellule terminée	34
par un court-circuit	
11.3. Description des différents dispositifs de mesure de	35
la permittivite complexe dans la bande 0,5 - I50 GHz	
11.3.1. Dispositifs utilisés dans la gamme 0,5 - 6 GHz	36
11.3.1.1. Cellule de hauteur variable associée	36
a une ligne de mesure de T.O.S.	
II 2 I I I Déclara initial de	07
II 2 I I 2 Coloul do not k è mortin des	31
informations experimentales	31
II.3.I.I.3. Dispositif experimental	20
II.3.I.I.4. Choix des fréquences de traveil	20
II.3.I.I.5. Mode opératoire	29
II.3.I.I.6. Précision des résultats	40 ЦТ
II.3.I.2. Utilisation d'une cellule de hauteur	
variable en résonateur	4I
II.3.I.2.I. Principe	4I
II.3.I.2.2. Relation liant $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$ aux	42
grandeurs expérimentales	

(III)

II.3.I.2.3. Choix des fréquences	
II.3.I.2.4. Précision des résultats	
II.3.2. Dispositifs utilisés dans les bandes X et Q	44
II.3.2.I. Description du banc de mesure bande X	45
II.3.2.I.I. Précision des mesures bande X	45
II.3.2.2. Banc de mesure bande Q Précision des	46
résultats	
II.3.3. Dispositifs de mesure utilisé bande E	46
II.3.3.I. Criver beur d'impédances	46
II.3.3.I.I. Principe	47
II.3.3.I.2. Réglage initial	48
II.3.3.I.3. Relations liant les grandeurs	48
expérimentales aux composantes	
n et k	
II.3.3.I.4. Précision des résultats	50
II.3.3.2. Mesure des pertes moyennes et fortes	51
en bande E. Réflectomètre	
II.3.3.2.I. Principe	51
II.3.3.2.2. Détermination de n et k	51
II.3.3.2.3. Précision des résultats obtenus	52
II.3.4. Mesures en bande B. Montage interférométrique	53
II.3.4.I. Principe	53
II.3.4.2. Détermination de n et k	54
II.3.4.3. Précision des résultats	54
II.3.4.4. Description de l'appareillage	55
II.3.5. Caractéristiques générales et description de	56
quelques cellules à h variable	
II.3.6. Mesures à température variable	57
II.3.7. Contrôle des dispositifs de mesure	58
II.3.8. Conclusions	59

CHAPITRE .III.

nesurcaus experimentaux	Résultats	expérimentaux	
-------------------------	-----------	---------------	--

60

III.I.	Produits utilisés	60
III.II.	Mesures sur les solutions	61

	(IV)
III.III. Présentation des résultats expérimentaux	62
III.III.I. Permittivité statique	62
III.III.2. Permittivité complexe	63
CHAPITRE .IV.	
Analyse et interprétation des résultats	64
A. Alcools tertiaires	65
A.I. Interprétation qualitative	66
A.I.I. "Informations" apportées par l'étud" de la permittivité	66
statique	
A.I.I.I. Alcool butylique tertiaire	66
A.I.I.2. Ethyl 3 pentanol 3 et tri méthyl 223	67
pentanol 3	
A.I.I.2.I. Influence de la dilution	67
A.I.I.2.2. Influence de la température	67
A.I.I.2.3. Influence de la nature du solvant	68
a) cas des solvants inertes	68
b) cas des solvants "complexants"	69
A.I.2. "Informations" apportées par le spectre hertzien	70
A.I.2.I. Spectres hertziens de l'alcool butylique	71
tertiaire pur et en solution	
A.I.2.2. Spectre hertziens de l'éthyl 3 pentanol 3	72
et triméthyl 223 pentanol 3	
A.I.2.2.I. Corps purs	72
A.I.2.2.2. Solutions	74
A.I.2.3. Détermination de l'énergie d'activation	75
A.I.2.4. Influence 'a solv no sur la fréquence critique	76
A.I.2.4.I. Solvants inertes	76
A.I.2.4.2. Solvants complexants	77

A.II. Interprétation quantitative	78
A.II.I. Statistique d'association présentées par les	78
alcools tertiaires	
A.II.I. Choix d'un modèle	78
A.II.I.2. Association en dimères et trimères	79
A.II.I.3. Détermination des énergies d'activation	82
B. Etudes des propriétés électriques des phénols	84
B.I. Interprétation qualitative	84
B.I.I. Propriétés électriques "statiques"	84
B.I.I.I. Phénol, ortho, méta, para-crésols	84
B.I.I.2. Diméthyl 2-6 phénol, di-tert butyl 2-6	85
méthyl 4 phénol	
B.I.2. "Informations" apportées par le spectre hertzien	86
B.I.2.I. Phénol, ortho, méta, para-crésols	86
B.I.2.2. Cas des dérivés disubstitués	87
B.II. Interprétation quantitative	89
B.II.I. Détermination des constantes de la statistique	89
d'association (dimère ouvert, trimère fermé)	
B.II.I.I. Constantes d'association et énergies d'activation	90
B.II.2. Association du phénol dans l'hypothèse de la	90
formation de multimères d'ordre élevé	
B.II.3. Vérification de la statistique d'association	93
du phénol à partir du spectre hertzien	

# Conclusions

97

(V)

CHAPITRE .V.

Comparaison des résultats obtenus par différentes méthodes physico-chimiques

5.I. Infra-rouge

5.II. Résonance Magnétique nucléaire

5.III.	Résultats obtenus par les différentes méthodes	102
	(I.R., R.M.N., "Polarisations")	
	5.III.I. Comparaisons I.R. Polarisation	105
	5.III.2. Comparaisons R.M.N. Polarisation	106

## CONCLUSION

## BIBLIOGRAPHIE

TABLE DES MATIERES



108

DEUXIENE THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

ETUDE DES SOLUTIONS IONIQUES - SOLVATATION DES IONS -

:=:=:=:=:=:=:=:

Lille, le 27 Avril 1966 Le Doyen de la Faculté des Sciences de LILLE,

Pour le Doyen empêché L'Assesseur,

G. DEBEYRE

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de LILLE,

J. HEUBEL

