

50376
1967
83

UNIVERSITÉ DE LILLE
FACULTÉ DES SCIENCES

50376
1967
83

DIPLOME D'ÉTUDES SUPÉRIEURES
DE SCIENCES PHYSIQUES



**Sur l'absorption en infra-rouge lointain
de molécules polaires simples diluées
dans des solvants non polaires**

Membres du Jury : M. LEBRUN Président
 M. MORIAMEZ Examinateur
 M. CONSTANT //

Présenté à Lille, le 29 Juin 1967

par

Roland HURTREZ

Licencié Es Sciences

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES:

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES:

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY,
GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG,
MAZET, MICHRL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL,
PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN,
ZAMANSKY, KAMPE de FERIET.

DOYEN:

M. TILLIEU, Professeur de Physique

ASSESSEURS:

MM. DURCHON Professeur de Zoologie
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
BONTE	Géologie appliquée
BOUGHON	Mathématiques
BOUISSET	Physiologie animale
BOURIQUET	Botanique
CELET	Géologie
CORSIN	Paléobotanique
DECUYPER	Mathématiques
DEDEKER	Mathématiques
DEFRETIN	Biologie marine
DEHORS	Physique industrielle
DELATRE	Géologie
DELEAU	Géologie
DELHAYE	Chimie minérale
DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral
GABILLARD	Electronique
GERMAIN	Chimie générale et organique
GLACET	Chimie
GONTIER	Mécanique des fluides
HEIM de BALZAC	Zoologie
HOCQUETTE	Botanique générale

MM. LEBEGUE	Botanique
Mme LEBEGUE	Physique
MM. LEBRUN	Electronique
Mle LENOBLE	Physique
MM. LIEBAERT	Radioélectrité
LINDER	Botanique
LUCQUIN	Chimie minérale
MARION	Chimie
Mle MAEQUET	Mathématiques
MM. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des fluides
MAUREL	Chimie
MENESSIER	Géologie
MONTREUIL	Chimie biologie
PARREAU	Mathématiques
PEREZ	Physique expérimentale
PHAN MAU QUAN	Mécanique rationnelle
POUZET	Calcul numérique
PROUVOST	Géologie
SAVARD	Chimie générale
SCHALLER	Zoologie
SCHILTZ	Physique
Mme SCHWARTZ	Analyse supérieure
MM. TRIDOT	Chimie
VIVIER	Boiologie animale
WATERLOT	Géologie et minéralogie
WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES:

MM. BEAUFILS	Chimie appliquée
BLANCHARD	Chimie générale
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CHASTRETTE	Chimie générale
COMBET	Mathématiques
CONSTANT	Physique
DERCOURT	Géologie et minéralogie
DEVRAINNE	Chimie minérale
Mme DRAN	Chimie appliquée
MM. FOATA	Mathématiques
FOURET	Physique
GAVORET	Physique
HERZ	Mathématiques
HUARD de la MARRE	Calcul numérique
LACOMBE	Mathématiques
MAES	Physique
MONTARIOL	Chimie
MORIAMEZ	Physique
MOUVIER	Chimie
NGUYEN PHONG CHAU	Physique
PANET	Electromécanique

MM. RAUZY	Mathématiques
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie biologie
TUDO	Chimie minérale appliquée
VAZART	Botanique
VAILLANT	Mathématiques
VIDAL.	Physique industrielle

SECRETAIRE GENERAL , ATTACHE PRINCIPAL:

M. LEGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION:

MM. COLLIGNON
FACON
JANS
LEROY

A MA FEMME

A MA MERE

A MA FILLE

Ce travail a été réalisé dans le service de Radioélec-
tricité ^{et} d'Electronique de la Faculté des Sciences de LILLE, dirigé
par Monsieur le Professeur GABILLARD.

Monsieur le Professeur LEBRUN m'a donné de précieux
conseils et il me fait l'honneur de présider mon jury. Je le prie
d'accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur CONSTANT m'a accueilli au
Laboratoire de "Spectrométrie des liquides". Il m'a confié ce travail
et l'a dirigé. Sans cesse il m'a conseillé et guidé au cours de sa
réalisation. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma
profonde gratitude.

Monsieur le Professeur MURIAMEZ me fait l'honneur de juger
mon travail. Je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur LEROY m'a fait bénéficier de ses connaissances
et m'a constamment aidé au cours de mon initiation aux techniques de
mesure. Qu'il trouve ici l'expression de mon amicale gratitude.

J'ai également bénéficié des conseils de tous les membres
de l'équipe "Spectrométrie des liquides". Je les en remercie sincè-
rement. Je ne puis oublier les chercheurs, Techniciens et Employés
du service, leur collaboration compétante et sympathique me fut d'un
grand secours.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I.

Rappel des principales théories de l'absorption
des liquides polaires

I.1 - Introduction

I.2 - Polarisation d'un matériau diélectrique soumis à un
champ électrique statique.

I.3 - Polarisation d'un matériau diélectrique soumis à un
champ variable.

I.3.1 - Théorie macroscopique et "fonction de
relaxation" $\phi(t)$

I.3.2.- Théorie microscopique et "fonction de
corrélation" $\varphi(t)$

I.4 - Les théories de la relaxation

I.4.1 - Les théories de "type Debye"

I.4.2 - Les équations de Debye

I.4.3 - Distribution des temps de relaxation

I.5 - Les insuffisances de la théorie de la relaxation

I.6 - La théorie de "l'effet inertiel"

I.7 - L'absorption supplémentaire

I.8 - Conclusion

-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE II.

Dispositifs expérimentaux

II.1 - Introduction

II.2 - Les solutions étudiées

II.2.1 - Produits utilisés

II.2.2 - Concentration et préparation des solutions

II.3 - Description du matériel utilisé et des techniques de mesures employées

II.3.1 - Stabilisation en température

II.3.2 - Mesure de la permittivité statique

II.3.3 - Mesures de T.O.S. à 9,5 GHz

II.3.4 - Mesures au réflectomètre à 35 GHz

II.3.5 - Techniques interférométriques en guides d'ondes surdimensionnés à 68 GHz et 309 GHz

II.3.5.1 - Avantages des guides d'onde surdimensionnés.

II.3.5.2 - Dispositifs interférométriques de type "Michelson"

II.3.5.3 - Détermination de ϵ^*

II.3.6 - Mesures en infra rouge lointain

II.3.6.1 - Le spectromètre S I 36

II.3.6.2 - Mesure de α_p en infra rouge lointain

II.3.7 - Mesure de l'indice de réfraction

II.3.8 - Tableau récapitulatif des solutions étudiées et des mesures effectuées.

-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE III

Méthodes d'exploitation des mesures et Résultats expérimentaux

- III.1 - Introduction
- III.2 - L'absorption supplémentaire des solutions de Chloroforme et de Bromoforme
 - III.2.1 - Détermination du spectre hertzien et de ses grandeurs caractéristiques
 - III.2.2 - Détermination du moment d'inertie et des grandeurs caractéristiques de l'effet inertiel.
 - III.2.3 - Mesures en infra rouge lointain
 - III.2.4 - Détermination de l'absorption supplémentaire et de ses grandeurs caractéristiques
- III.3 - L'absorption supplémentaire des solutions de Bromochlorométhane
 - III.3.1 - Grandeurs caractéristiques du spectre hertzien
 - III.3.2 - Détermination approximative du moment d'inertie.
Grandeurs caractéristiques de l'effet inertiel et de l'absorption supplémentaire

CHAPITRE IV

Synthèse des résultats expérimentaux

IV.1 - Introduction

IV.2 - Etude comparative des grandeurs caractéristiques de l'absorption supplémentaire

IV.2.1 - Etude de d_{c3}

IV.2.2 - Etude de $\Delta\alpha_{pMax}$

IV.2.3 - Etude de $\Delta\alpha_{pMax} / \alpha_{pthéo.Max}$

IV.2.4 - Etude de

a) $\xi_{03} - \xi_{\infty 3}$

b) $= \frac{\xi_{03} - \xi_{\infty 3}}{\xi_{01} - \xi_{\infty 1}}$

IV.2.5 - Etude de

a) d_{c1} / d_{c3}

b) d_{c3} / d_{c2}

IV.2.6 - Etude de

a) Δf

b) $\Delta f / f_{c3}$

IV.3 - Conclusion

-:-:-:-:-

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

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

Les études effectuées en infra-rouge lointain connaissent actuellement un développement considérable. En particulier elles fournissent des informations précieuses sur la structure de la matière quelque soit son état physique. En ce qui concerne la spectrométrie des liquides polaires, elles ont permis, tout récemment (5), (19), (21) de mettre en évidence d'une part une décroissance brutale de l'absorption que l'on peut attribuer à un "effet inertiel" et d'autre part pour certaines molécules une "absorption supplémentaire". Le but de notre travail a été d'étudier plus particulièrement ce dernier phénomène.

Le présent mémoire qui rend compte de notre travail se divise en quatre parties.

Dans un premier chapitre nous faisons un rappel succinct des principales théories de l'absorption des liquides polaires.

Le second chapitre est consacré à la description du matériel utilisé et des techniques de mesure employées.

Dans le troisième chapitre nous présentons les méthodes permettant de déterminer les grandeurs caractéristiques de l'absorption supplémentaire ainsi que nos résultats expérimentaux.

Dans un dernier chapitre nous tentons de faire une synthèse de nos résultats expérimentaux et de les comparer aux résultats prévus par les différentes théories proposées pour expliquer le phénomène de l'absorption supplémentaire.

C H A P I T R E I.

RAPPEL DES PRINCIPALES THEORIES

DE L'ABSORPTION DES LIQUIDES

POLAIRES

CHAPITRE I.

Rappel des principales théories de l'absorption des liquides polaires

I. 1 - INTRODUCTION.

L'étude de la réponse d'un matériau diélectrique soumis à un champ électrique statique ou variable nécessite l'introduction d'une fonction $\Phi(t)$ dite "fonction de corrélation". De nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques ont permis de proposer différentes formes à cette fonction, dans le cas de liquides à molécules polaires, purs ou en solution.

Les théories de type "Debye" présentant ce phénomène comme un mécanisme de relaxation expliquent de façon convenable le comportement du liquide tant que la fréquence du champ électrique est faible (de 10 MHz à 300 GHz), mais ne conviennent plus pour les fréquences nettement supérieures.

La théorie de "l'effet inertiel" (4), (19) interprète de façon convenable le comportement du diélectrique dans un domaine beaucoup plus large (de 10 MHz à 6000 MHz), c'est à dire, des ondes centimétriques à l'infra-rouge lointain, mais uniquement dans le cas particulier de molécules polaires, de type "toupie symétrique" et de forme quasi sphérique.

Dans le domaine allant de 1 mm à 50 μ , des molécules rigides, toupies symétriques ou non symétriques, présentent un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé que celui prévu par l'effet inertiel (19), (21). C'est cette absorption anormale qui a été appelée "absorption supplémentaire".

I. 2 - POLARISATION D'UN MATERIAU DIELECTRIQUE SOUMIS A UN CHAMP E STATIQUE.

Quand un matériau diélectrique est soumis à un champ électrique \vec{E} extérieur, et statique, le vecteur induction électrique \vec{D} y prend la valeur :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_{ov} \vec{E} + \vec{P} \quad (I.1)$$

- \vec{P} = vecteur polarisation
- ϵ = Permittivité du milieu
- ϵ_{ov} = permittivité absolue du vide

On en déduit :

$$\vec{P} = \epsilon_{ov} \vec{E} (\epsilon_o - 1) \quad (I.2)$$

avec $\epsilon_o = \frac{\epsilon}{\epsilon_{ov}}$ permittivité relative du milieu.

D'autre part \vec{P} est la résultante des deux vecteurs $\vec{P}_i + \vec{P}_{or}$
 \vec{P}_i = polarisation induite due à l'apparition d'un moment induit, les orbitales moléculaires se déformant sous l'effet du champ \vec{E}
 \vec{P}_{or} = polarisation d'orientation due au moment dipolaire permanent de la molécule qui tend à s'orienter parallèlement au champ électrique.

On peut encore écrire :

$$\vec{P} = \vec{P}_i + \vec{P}_{or} = \epsilon_{ov} \vec{E} \left[(\epsilon_\infty - 1) + (\epsilon_o - \epsilon_\infty) \right] \quad (I.3)$$

Nous introduisons ainsi la permittivité aux "fréquences infinies" ϵ_∞ qui rend compte de la polarisation induite. Elle seule persiste quand le champ \vec{E} étant trop rapidement variable, les

molécules ne s'orientent plus. ϵ_{∞} s'obtient en mesurant la permittivité à des fréquences suffisamment élevées (en infra-rouge lointain par exemple).

Les relations (1), (2), (3) sont valables tant que la condition $\vec{E} \ll kT$ est respectée. (k = constante de Boltzmann, T = température absolue).

I.3. - POLARISATION D'UN MATERIAU DIELECTRIQUE SOUMIS A UN CHAMP VARIABLE.

I.3.1. - Théorie macroscopique et fonction de relaxation $\bar{\phi}(t)$

On montre de façon générale qu'un système linéaire dont la réponse à une excitation "échelon unité" est $\psi(t)$ aura pour réponse $r(t)$ à une excitation quelconque $e(t)$:

$$r(t) = \int_0^{t_0} e(t) \cdot \frac{d\psi(t - t_0)}{dt} dt \quad (I.4)$$

Considérons un matériau diélectrique polarisé par un champ \vec{E} . Quand le champ \vec{E} s'annule en un temps infiniment court, le système revient à un état d'équilibre thermodynamique, et ce retour est caractérisé par une fonction décroissante $\bar{\phi}(t)$ appelée "fonction de relaxation". Le principe de superposition permet d'écrire :

$$P(t) = P_i - \int_0^{t_0} \epsilon_{ov} E(t) \cdot \frac{d\bar{\phi}(t - t_0)}{dt} dt \quad (I.5)$$

$$P(t) = \epsilon_{ov} \left[E(t) \cdot (\epsilon_{\infty} - 1) - \int_0^{t_0} E(t) \cdot \frac{d\bar{\phi}(t - t_0)}{dt} dt \right] \quad (I.5')$$

Dans le cas particulier d'un champ sinusoïdal, la polarisation résultante ne conserve généralement pas sa

valeur d'équilibre mais en diffère en module et en phase d'où :

$$E = E_0 e^{j\omega t} \qquad P = P_0 e^{j(\omega t + \varphi)}$$

Si nous introduisons la permittivité relative complexe ϵ^* , compte tenu des relations précédentes (I.3), (I.5), (I.5') nous obtenons :

$$P = (\epsilon^* - 1) \cdot \epsilon_{ov} E(t) \qquad (I.6)$$

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = - \int_0^\infty e^{-j\omega t} \cdot \frac{d\bar{\phi}(t)}{dt} \cdot dt = - \mathcal{L} \left[- \frac{d\bar{\phi}}{dt} \right] \qquad (I.7)$$

où $\mathcal{L} \left[- \frac{d\bar{\phi}}{dt} \right]$ est la transformée de Laplace de $-\frac{d\bar{\phi}}{dt}$

Du point de vue expérimental, la fonction de relaxation $\bar{\phi}(t)$ n'est pas directement accessible, mais on peut espérer l'atteindre par la connaissance de la permittivité relative complexe ϵ^* du matériau. Le moyen le plus commode pour déterminer ϵ^* est l'étude de la propagation d'une onde électromagnétique sinusoidal dans ce diélectrique. ⁽¹⁸⁾

En effet, soit un matériau caractérisé par les grandeurs :

$$\epsilon_a^* = \epsilon^* \cdot \epsilon_{ov} \qquad \text{permittivité complexe absolue}$$

$$\mu_a^* = \mu^* \cdot \mu_{ov} \qquad \text{perméabilité complexe absolue}$$

$$\sigma \qquad \text{conductivité}$$

En régime harmonique, les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\vec{\text{rot}} \vec{H} = j\omega \epsilon_a^* \cdot \vec{E} \qquad \text{div } \epsilon_a^* \vec{E} = 0$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{E} = -j\omega \mu_a^* \vec{H} \qquad \text{div } \mu_a^* \vec{H} = 0$$

Une de leurs solutions s'écrit :

$$E_x = E_0 e^{j\omega t} \cdot e^{-\gamma' x}$$

γ' = constante de propagation dans le diélectrique et telle que $\gamma'^2 + \omega^2 \epsilon_a^* \cdot \mu_a^* = 0$

$$\gamma' = j\omega \sqrt{\epsilon_a^* \cdot \mu_a^*} = j\omega \sqrt{\epsilon_{0v} \cdot \mu_{0v} \cdot \epsilon^* \cdot \mu^*} = \alpha' + j\beta'$$

avec c = vitesse de la lumière

α' = constante d'affaiblissement

λ = longueur d'onde dans le vide

λ' = longueur d'onde dans le diélectrique

nous obtenons, dans le cas d'un diélectrique non magnétique ($\mu^* = 1$) les relations suivantes :

$$\epsilon' = \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2 - \left(\frac{\alpha' \lambda}{2\pi}\right)^2 \quad (1.8) \qquad \epsilon'' = \frac{\alpha' \cdot \lambda^2}{\pi \lambda'} \quad (1.8')$$

$$\epsilon' = n^2 - \left(\frac{\alpha' \lambda}{2\pi}\right)^2 \quad (1.9) \qquad \epsilon'' = n \frac{\lambda}{\pi} \alpha' \quad (1.9')$$

$n = \frac{\lambda}{\lambda'}$ = indice de refraction du milieu.

La connaissance de ξ' , donc de λ' et de α' permettra donc de calculer la partie réelle ϵ' et la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe ϵ^* du diélectrique.

I.3.2. Théorie microscopique et "fonction de corrélation" : $\varphi(t)$

A partir de la théorie statistique des phénomènes dissipatifs linéaires de Kubo ⁽¹⁶⁾, Glarum S.H. ⁽¹⁰⁾ et Cole R.H. ⁽²⁾ on réussi à relier la fonction macroscopique de décroissance $\Phi(t)$ à une "fonction microscopique de corrélation" $\varphi(t)$ caractérisant l'aptitude de la molécule à suivre les variations du champ électrique.

$\varphi(t)$ est une grandeur statistique qui caractérise le comportement d'un ensemble de molécules. Chacun des dipôles considéré présente un moment $\vec{\mu}(0)$ à l'instant zéro et $\vec{\mu}(t)$ à l'instant t . On pose alors :

$$\varphi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle} \quad (I.10)$$

$\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle$ étant la valeur moyenne du produit scalaire $\vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t)$ pris sur un ensemble de molécules. Glarum et Cole obtiennent la relation suivante entre $\Phi(t)$ et $\varphi(t)$:

$$L \left[- \frac{d\Phi(t)}{dt} \right] = \frac{1}{1 + \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty}} \left[L \left[- \frac{d\varphi(t)}{dt} \right] - 1 \right] \quad (I.11)$$

Dans le cas particulier de liquides peu polaires ou

de liquides polaires en solution dans des solvants non polaires, l'approximation

$$\frac{3 \epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \neq 1 \quad \text{est généralement justifiée.}$$

En utilisant les relations (7) et (11) on obtient alors :

$$L \left[- \frac{d\Phi(t)}{dt} \right] \neq L \left[- \frac{d\varphi(t)}{dt} \right] = \frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = - \int_0^\infty e^{-j\omega t} \frac{d\varphi(t)}{dt} \cdot dt \quad (I.12)$$

Les relations suivantes (I.13, I.14, I.15) déduites de (I.12), (I.9') permettent donc de déterminer $\Phi(t)$ par des méthodes numériques à partir des grandeurs expérimentales ϵ'' , ϵ' , et n' (5)

$$\Phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \cos \omega t \cdot \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \cdot \frac{d\omega}{\omega} \quad (I.13)$$

$$\Phi(t) = \frac{4c}{\pi} \int_0^\infty \cos \omega t \cdot \frac{n'(\omega) \cdot n(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \cdot \frac{d\omega}{\omega^2} \quad (I.15)$$

$$\Phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \sin \omega t \cdot \frac{\epsilon_0 - \epsilon'(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \cdot \frac{d\omega}{\omega} \quad (I.14)$$

où n est la partie réelle de l'indice de la substance à la pulsation ω .

Toutefois, le plus souvent on préfère prendre pour $\varphi(t)$ une expression analytique qui, reportée dans l'expression (I.12) permet de retrouver les valeurs expérimentales de ϵ^* .

Ainsi la forme de $\phi(t)$ la plus souvent proposée jusque maintenant est :

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau_1) \quad (I.16)$$

où τ_1 est le temps de relaxation ou temps de corrélation microscopique.

I. 4. - LES THEORIES DE LA RELAXATION

I. 4. 1. Les théories de "type Debye"

La théorie de Debye ⁽⁸⁾ est un cas qui correspond à une fonction de corrélation exponentielle du type (I.16), bien que le concept de fonction de corrélation soit très postérieur à Debye.

Pour cet auteur ⁽⁸⁾ τ_1 appelé temps de relaxation est relié à la viscosité du milieu :

$$\tau_1 = \xi / 2kT ; \quad \xi = 8\pi\eta a^3 ; \quad \tau_1 = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (I.17)$$

a = rayon de la molécule supposée sphérique

η = coefficient de viscosité du milieu

ξ = coefficient de frottement proportionnel à la vitesse angulaire moyenne de la molécule.

Pour Van Vleck et Weisskopf ⁽³⁰⁾, τ_1 représente l'intervalle de temps moyen entre 2 chocs forts distribués au hasard. On admet que ces chocs sont assez intenses pour détruire toute cohérence entre positions initiale et finale du moment $\mu(t)$ de la molécule. De plus le moment d'inertie de la molécule est supposé suffisamment important pour que entre 2 chocs la position de la molécule reste inchangée. Dans une autre

interprétation Van Vleck définit τ_1 à partir de la probabilité qu'a un dipole initialement pointé dans un angle solide élémentaire $d\omega$ d'être transféré en $d\omega'$.

Pour Fröhlich ⁽⁹⁾ la molécule peut prendre deux positions d'équilibre distinctes, séparées par une barrière de potentiel H . Dans ces conditions :

$$\tau_1 = \frac{\tau_0}{2} \exp(-H/kT) \quad (I.18)$$

où τ_0 est la durée d'un aller et retour, d'un niveau énergétique à l'autre.

I. 4. 2. Les équations de Debye

L'expression $\varphi(t) \neq \Phi(t) = e^{-t/\tau_1}$ conduit aux équations classiques de Debye

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + j\omega\tau_1} \quad (I.19)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_1)^2} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (f/f_{c1})^2} \quad (I.19')$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \frac{\omega\tau_1}{1 + (\omega\tau_1)^2} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \frac{f/f_{c1}}{1 + (f/f_{c1})^2} \quad (I.19'')$$

où $f_{c1} = \frac{1}{2\pi\tau_1}$ est la fréquence critique de relaxation.

Le coefficient d'atténuation devient alors d'après (I.9') :

$$\alpha' = \frac{\epsilon'' \cdot \pi \cdot \lambda'}{\lambda^2} = \frac{\pi (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot f^2 / f_{c1}}{nc \left[1 + (f/f_{c1})^2 \right]} \quad (I.20)$$

et le coefficient d'absorption en puissance $\alpha_p = 2 \alpha'$

$$\alpha_p = \frac{2 \pi}{nc} \cdot \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot f^2/f_{c1}}{1 + (f/f_{c1})^2} \quad (I.20')$$

Quand $f \gg f_{c1}$, α_p tend vers une valeur limite

$$\alpha_{p1M} = \frac{2 \pi \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{n_\infty c} \cdot f_{c1}$$

Les expressions (I.19') et (I.19'') sont représentées graphiquement par les diagrammes circulaires de R.H. Cole et K.S. Cole ⁽³⁾ $\epsilon'' = f(\epsilon')$ obtenus en éliminant f/f_{c1} entre ϵ' et ϵ'' .

L'équation

$$\left[\epsilon' - \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{2} \right]^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad ((I.21))$$

est celle d'un demi cercle,
de centre :

de rayon : $\left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2} \right)$

Cette représentation permet une détermination aisée de f_{c1} (figure I.1)

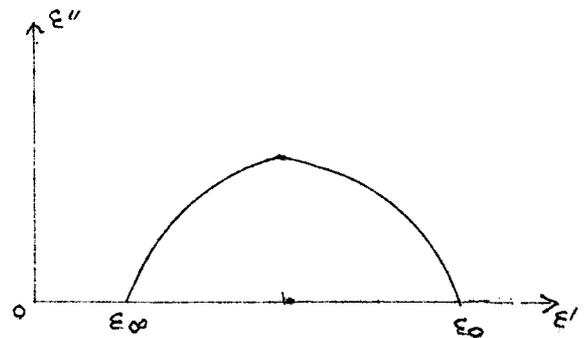


Fig. I.1.

I. 4. 3. Distribution des temps de relaxation

Dans certaines conditions, qui sont liées aux caractéristiques de la molécule polaire et de son environnement, les résultats expérimentaux ne peuvent être interprétés qu'en supposant l'existence de plusieurs temps de relaxation. On en

arrive ainsi à introduire la notion de distribution des temps de relaxation.

Soit $G(\tau)$ la fonction de distribution des temps de relaxation. $G(\tau)$ est une fonction normalisée

$$\left(\int_0^{\infty} G(\tau) d\tau = 1 \right) .$$

Les expressions donnant ϵ^* se présentent sous la forme suivante :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\epsilon^* - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} &= \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \\ \epsilon' &= \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \cdot \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} d\tau \\ \epsilon'' &= (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{\omega\tau \cdot G(\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} d\tau \end{aligned} \right\} \quad (I.22)$$

Certains auteurs ont proposé des formes "à priori" de $G(\tau)$, sa détermination directe s'avérant très difficile. Citons en particulier le modèle de K.S. Cole et R.H. Cole ⁽³⁾ qui conduit aux équations : (I.23)

$$\left. \begin{aligned} \frac{\epsilon^* - \epsilon_0}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} &= \frac{1}{1 + (j\omega\tau_1)^{1-\alpha}} \\ \epsilon' &= \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \left[1 + (\omega\tau_1)^{1-\alpha} \cdot \cos \frac{\pi}{2} (1-\alpha) \right]}{\left| 1 + (j\omega\tau_1)^{1-\alpha} \right|} \\ \epsilon'' &= \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \cdot (\omega\tau_1)^{1-\alpha} \cdot \sin \frac{\pi}{2} (1-\alpha)}{\left| 1 + (j\omega\tau_1)^{1-\alpha} \right|} \end{aligned} \right\} \quad (I.23)$$

$$\alpha_p = \frac{2\pi(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{nc} \cdot \frac{f \times (f/f_{c1})^{1-\alpha} \sin \frac{\pi}{2} (1-\alpha)}{|1 + (jf/f_{c1})^{1-\alpha}|} \quad (I.23')$$

où α est le "paramètre de distribution"

Remarquons que pour $f \gg f_{c1}$, α_p tend asymptotiquement vers un maximum

$$\alpha_{p1m} = \frac{2\pi(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{n_\infty c} \cdot f_{c1} \sin \frac{\pi}{2} (1 - \alpha) \quad (I.24)$$

La représentation graphique $\epsilon'' = f(\epsilon')$ est d'une exploitation aisée. Ce diagramme est un arc de cercle dont le centre est en dessous de l'axe réel (figure I.2)

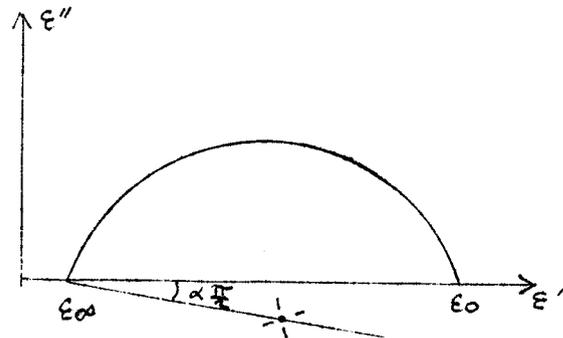


Fig. I.2

D. W. Davidson et R.H. Cole (7) proposent pour les diagrammes $\epsilon'' = f(\epsilon')$ ayant une forme d'arc assymétrique (figure I.3) l'expression empirique :

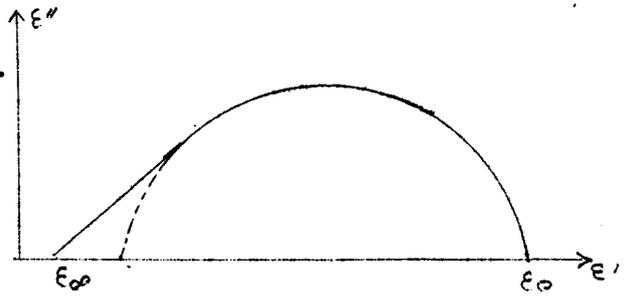


Fig. I.3

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (I.25)$$

I. 5. - LES INSUFFISSANCES DE LA THEORIE DE LA RELAXATION

La plupart des liquides polaires purs ou en solution, étudiés à ce jour présentent une permittivité relative complexe ϵ^* qui jusqu'aux longueurs d'ondes centimétriques s'explique de façon

satisfaisante par la théorie de la relaxation et l'introduction d'une fonction de corrélation $\varphi(t) = e^{-t/\tau_1}$, avec ou sans distribution des temps de relaxation.

Mais de nombreux liquides polaires (l'eau en particulier) sont transparents aux longueurs d'ondes optiques, alors que la théorie de la relaxation implique un coefficient d'absorption α_{p1M} non négligeable aux courtes longueurs d'ondes (millimétriques et optiques). Il faut donc admettre que la fonction

$\varphi(t) \neq \Phi(t) = e^{-t/\tau_1}$ est insuffisante pour expliquer ce phénomène.

Du point de vue expérimental, la décroissance du coefficient α_p dans le domaine des ondes submillimétriques et infrarouge lointain a été mise en évidence de façon systématique en particulier par E. CONSTANT et Y. LEROY (5), (6), (13), (25)

Du point de vue théorique, E. CONSTANT et ses collaborateurs (4), (19) montrent que cette décroissance pouvait être prévue mathématiquement.

Le développement asymptotique de (I.12)

$$\frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_0}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = - \int_0^{\infty} e^{-j\omega t} \frac{d\varphi}{dt} dt \quad \text{conduit à}$$

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = \left[\frac{\varphi^{(2)}(0)}{\omega^2} - \frac{\varphi^{(4)}(0)}{\omega^4} + \dots \right] \quad (\text{I.26})$$

$$\alpha' = \frac{\epsilon'' \omega}{nc} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{nc} \left[- \frac{\varphi^{(1)}(0)}{\omega} + \frac{\varphi^{(3)}(0)}{\omega^3} - \frac{\varphi^{(5)}(0)}{\omega^5} + \dots \right] \quad (\text{I.27})$$

$$\text{où } \varphi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle}{\mu(0)^2}, \quad \varphi^{(1)}(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}^{(1)}(t) \rangle}{\mu(0)^2}$$

$$\varphi^{(2)}(t) = - \frac{\langle \vec{\mu}^{(1)}(0) \cdot \vec{\mu}^{(1)}(t) \rangle}{\mu(0)^2} \quad (\text{I.28})$$

Les relations (I.26) à (I.28) amènent les remarques suivantes. A l'origine, $\varphi^{(1)}(0) = 0$ (I.29)
il n'y a pas de corrélation entre position et vitesse au même instant.

$$\varphi^{(2)}(0) = - \frac{\langle \vec{\mu}^{(1)}(0) \cdot \vec{\mu}^{(1)}(0) \rangle}{\mu(0)^2} < 0 \quad (\text{I.30})$$

puisque $\varphi^{(2)}(0) = 1/\tau_1^2$ si $\varphi(t) = e^{-t/\tau_1}$

En reportant (I.29) et (I.30) dans (I.26) et (I.27) on en déduit que :

1°) Le coefficient d'absorption, de toute substance polaire α_p tend vers 0 quand $\omega \rightarrow \infty$ ($f \gg f_{c1} = \frac{1}{2\pi\tau_1}$)

2°) La permittivité $\epsilon' - \epsilon_\infty$ de cette même substance tend vers 0 par valeur négative quand $\omega \rightarrow \infty$

Ces deux résultats importants sont contraires à ceux que prévoient les théories de "type Debye" qui considèrent un phénomène de relaxation.

I. 6. - LA THEORIE DE L'EFFET INERTIEL

En fonction de ces derniers résultats, les mêmes auteurs (4), (19) déterminent une nouvelle expression de la fonction de corrélation $\varphi(t)$ et des grandeurs $\epsilon^* = \epsilon^*(\omega)$ et $\alpha_p = \alpha_p(\omega)$ dans le cas de molécules polaires rigides.

- En introduisant :

a) I , le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe perpendiculaire au moment dipolaire.

b) τ_2 , le temps de corrélation de la vitesse angulaire.

Ils proposent pour $\varphi(t)$ la forme suivante :

$$\varphi(t) \neq e^{-t/\tau_1} \times e^{+t/\tau_2} \times e \left[-\frac{\tau_2}{\tau_1} \exp - t/\tau_2 \right] \quad (I.31)$$

Les trois grandeurs I , τ_1 et τ_2 sont reliées par la relation très importante :

$$\tau_1 \times \tau_2 = I/2 kT \quad (I.32)$$

où T est la température absolue, k la constante de Boltzmann.

Signalons que la relation (I.31) avait déjà été obtenue à partir de traitements différents par W.A. Steele ⁽²⁶⁾ pour interpréter des résultats de R.M.N. et par L. Galatry ⁽¹¹⁾ dans le cas d'un mouvement de translation.

Cette expression de $\varphi(t)$ (I.31) conduit, tant que l'approximation $\tau_2/\tau_1 \ll 1$ reste valable aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} &= \frac{1 - \omega^2 \tau_1 \tau_2}{\left[1 + (\omega \tau_1)^2 \right] \left[1 + (\omega \tau_2)^2 \right]} \\ &= \frac{1 - f^2/f_{c1} \cdot f_{c2}}{\left[1 + (f/f_{c1})^2 \right] \left[1 + (f/f_{c2})^2 \right]} \end{aligned} \quad (I.33)$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\omega (\tau_1 + \tau_2)}{\left[1 + (\omega \tau_1)^2 \right] \left[1 + (\omega \tau_2)^2 \right]} \quad (\text{I.33'})$$

$$= \frac{f \cdot (f_{c1} + f_{c2}) / f_{c1} \cdot f_{c2}}{\left[1 + (f/f_{c1})^2 \right] \left[1 + (f/f_{c2})^2 \right]}$$

$$\alpha_p = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \frac{\omega (\tau_1 + \tau_2)}{\left[1 + (\omega \tau_1)^2 \right] \left[1 + (\omega \tau_2)^2 \right]} \quad (\text{I.33''})$$

$$= \frac{2\pi (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{nc} \frac{f^2 (f_{c1} + f_{c2}) / f_{c1} \cdot f_{c2}}{\left[1 + (f/f_{c1})^2 \right] \left[1 + (f/f_{c2})^2 \right]}$$

en admettant $f_{c1} \ll f_{c2}$ (puisque $\tau_2/\tau_1 \ll 1$)

$$\alpha_p = \frac{2\pi (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{nc} \cdot \frac{f^2 / f_{c2}}{\left[1 + (f/f_{c1})^2 \right] \left[1 + (f/f_{c2})^2 \right]} \quad (\text{I.34})$$

D'après cette dernière expression, aux basses fréquences, c'est à dire pour :

$$f \ll f_{c2}, \quad \alpha_p \approx \frac{2\pi (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{nc} \cdot \frac{f^2 / f_{c1}}{\left[1 + (f/f_{c1})^2 \right]} \quad (\text{I.34'})$$

on retrouve l'expression (I.20') classique de la théorie de la relaxation, mais il n'est plus ainsi aux fréquences élevées

puisque pour $f \gg f_{c1}$

$$\alpha_p \approx \frac{2\pi(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{nc} \cdot \frac{f_{c1}}{1 + (f/f_{c2})^2} = \alpha_{p1M} \times \frac{1}{1 + (f/f_{c2})^2} \quad (I.34)$$

et pour $f \gg f_{c2}$ α_p tend vers zéro.

Par conséquent, à l'effet de la relaxation s'ajoute un effet complémentaire lié au moment d'inertie de la molécule (I.32) appelé pour cette raison "effet inertiel".

Contrairement à ce que prévoit la théorie de la relaxation, ces derniers résultats permettent de dire que l'absorption dipolaire d'orientation est caractérisée par une bande d'absorption entre les longueurs d'ondes $\lambda_{c1} = \frac{c}{f_{c1}}$ et

$\lambda_{c2} = c/f_{c2}$ où $\lambda_1 > \lambda_2$ (figure I.4)

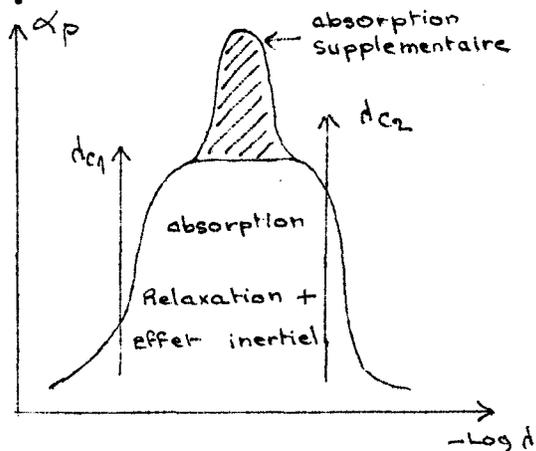


Fig. I.4

Des travaux expérimentaux systématiques effectués au laboratoire de "Spectrométrie des liquides" de la Faculté des Sciences de LILLE (5), (19), (21) et relatifs à de nombreux corps polaires purs ou en solution dans des solvants non polaires, ont permis de vérifier la validité des expressions I.31, I.32, I.33 et I.33' particulièrement en ce qui concerne l'influence de la température.

D'autre part, dans tous les cas, la bande d'absorption prévue par la nouvelle théorie s'observe expérimentalement dans une

de fréquences telle que (I.32) est vérifiée. En particulier la valeur expérimentale de λ_{c2} , longueur d'onde qui caractérise la décroissance de α_p aux fréquences élevée est toujours conforme à sa valeur calculée.

Néanmoins, on constate parfois, en gamme submillimétrique dans le domaine compris entre λ_1 et λ_2 , que le coefficient d'absorption α_p est nettement supérieur à sa valeur théorique.

Cet effet, qui a été appelé "absorption excédentaire" ou "absorption supplémentaire" peut être attribué à un phénomène différent de ceux que nous avons déjà envisagés. C'est à lui que nous avons spécialement consacré notre étude.

I. 7. - L'ABSORPTION SUPPLEMENTAIRE

Le tracé du profil de l'absorption supplémentaire s'obtient de la façon suivante. Tout d'abord on relève expérimentalement le spectre $\alpha_p = f(\log \lambda)$. Ensuite on calcule le spectre théorique prévue par la théorie de la relaxation et de l'effet inertiel à partir des expressions (I.34), (I.34') et (I.34"). La différence entre ces deux spectres fournit la contribution de l'absorption supplémentaire.

Des travaux préliminaires (5), (19), (21) ont déjà montré que cette absorption dépend de la forme de la molécule et de la nature du solvant où elle est dissoute mais qu'elle n'est pas modifiée de façon sensible par une variation de température.

Le travail qui nous a été confié consiste à déterminer systématiquement, les spectres d'absorption supplémentaire de quelques molécules polaires rigides et simples en solution et d'en

examiner les modifications qui apparaissent quand la nature des solvants est très différente.

Avant d'exposer nos résultats expérimentaux nous présentons de façon succincte les différents matériels et techniques expérimentales qui nous ont permis de conduire ce travail à son terme.

CHAPITRE II

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

C H A P I T R E I I

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II.1 - INTRODUCTION

Dans ce second chapitre nous indiquons les produits que nous avons utilisés et les raisons qui nous les ont fait choisir. Nous précisons les précautions prises dans la confection des solutions. Nous décrivons rapidement les différents appareillages utilisés et les techniques de mesure employées pour chacun d'eux. Les différents dispositifs utilisés font, que la gamme de fréquences étudiée particulièrement étendue et couvre le spectre des ondes centimétriques à l'infrarouge lointain (fréquence comprises entre 1 MHz et 6000 GHz c'est à dire $\lambda > 50 \mu$). C'est là un des intérêts principaux de notre travail.

En conclusion nous donnons un tableau récapitulatif de l'ensemble des mesures effectuées.

II.2 - LES SOLUTIONS ETUDIEES

II.2.1 - Produits utilisés

a) Molécules polaires

Pour étudier l'effet de la mise en solution sur l'absorption supplémentaire nous avons opéré sur trois molécules polaires. deux de ces molécules sont assez semblables de type "toupie symétrique", mais non sphériques, Il s'agit du Bromoforme et du Chloroforme dont l'axe de symétrie, qui est colinéaire au moment dipolaire, passe par le centre de gravité de la molécule. La troisième molécule est d'un type

différent : c'est le Bromochlorométhane dont le moment dipolaire, sensiblement parallèle à la bissectrice de l'angle que forment les directions de valences CCl et CB_r, ne passe pas par le centre de gravité de la molécule.

Ces trois molécules sont simples et surtout rigides

b) Solvants

Comme solvants nous avons utilisé le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane, l'hexane et l'hexadécane.

- Le sulfure de carbone : petite molécule, linéaire et rigide
- Le tétrachlorure de carbone : molécule sphérique rigide
- le cyclohexane : molécule "quasi" plane, rigide.

Ces trois solvants ont une molécule dont les dimensions sont comparables à celles des solutés, tandis que l'hexane et l'hexadécane, également employés, ont des molécules longues donnant des isomères de rotation et par conséquent peuvent présenter différents types de configuration.

Tous ces produits sont d'origine commerciale (Prolabo ou Eastmann - Kodak) et portent la qualification "Pur" ou "Pour analyses". Nous avons vérifié la teneur en eau par un procédé Karl Fischer, et éventuellement avons procédé à des distillations.

II.2.2 - Concentration et Préparation des solutions

Nous avons traité toutes nos solutions à une température de 20°C, le Bromoforme et le Chloroforme à une concentration molaire de 0,20 et le Bromochlorométhane à une

concentration molaire de 0,10.

Pour le Bromochlorométhane, une concentration molaire de 0,10 permet de déterminer α_p dans des conditions expérimentales meilleurs que pour une concentration de 0,20 où α_p devient trop important.

Les solutions sont préparées par simple pesée, directement dans le flacon, bouché émeri, (préalablement nettoyé et séché avec soin) où elles seront conservées jusqu'à utilisation. On peut espérer ainsi une précision de l'ordre de 1 % sur la concentration molaire.

Cette méthode, bien que peu précise a le gros avantage de limiter l'évaporation (certains produits sont très volatils), et l'absorption d'eau atmosphérique qui ne manqueraient pas de se produire au cours de manipulation trop nombreuses.

Ces solutions conservées à l'abri de la lumière sont utilisées dans les 4 jours qui suivent leur préparation. Des mesures faites à 15 jours d'intervalle sur la même solution n'ont pas présenté de différences appréciables.

II.3 - DESCRIPTION DU MATERIEL UTILISE ET DES TECHNIQUES DE MESURE EMPLOYEES

II.3.1 - Stabilisation en température

Les différents appareils utilisés présentent un dispositif à circulation de liquide réfrigérant permettant de maintenir constante la température de la cellule de mesure et de son contenu. Nous avons utilisé comme liquide réfrigérant de l'eau dont la température est stabilisée à 0,2°C près par un thermostat.

II.3.2 - Mesure de la permittivité statique : o

Pour déterminer la permittivité statique de nos solutions nous avons utilisé un appareil de haute précision réalisé par R. Liébart (21') permettant une détermination de ϵ_0 avec une précision de l'ordre de 10^{-4} . Cet appareil consiste en un oscillateur de type Fromy très stable fonctionnant à capacité constante sur 1 MHz. La constante de la fréquence est assurée par comparaison avec une fréquence étalon de 200 kHz. Les variations de capacité de la cellule de mesure sont compensées par les variations de capacité d'un condensateur étalon de grande précision mécanique placé en parallèle sur la cellule de mesure. (Figure II.1)

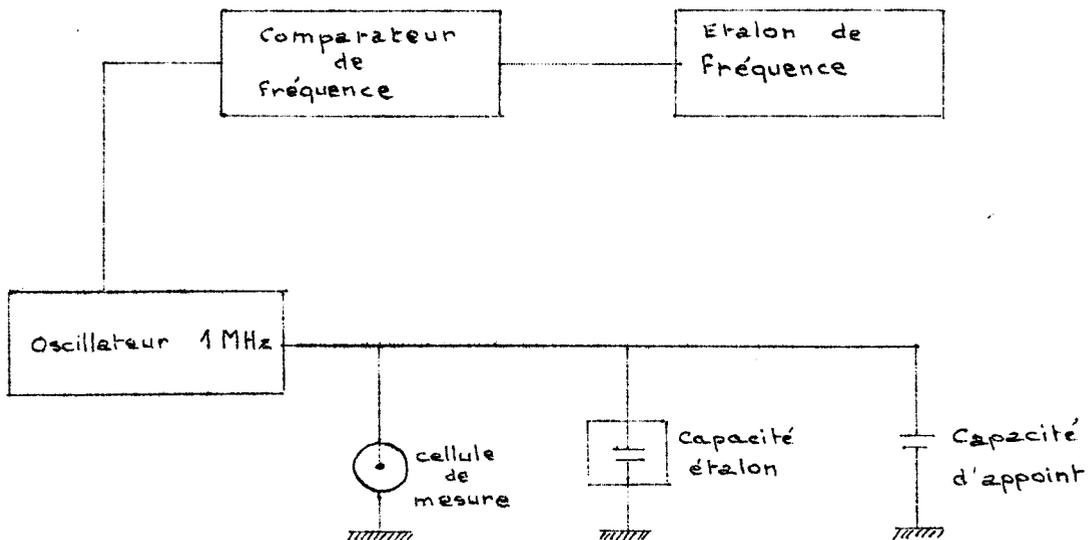
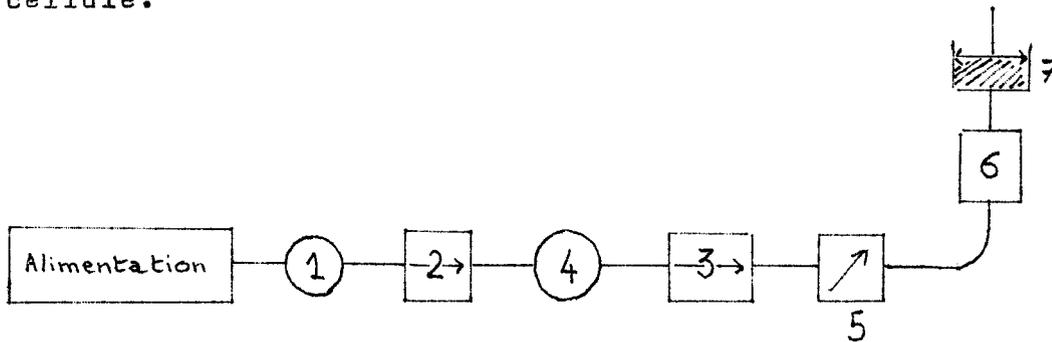


Figure II.1

II.3.3 - Mesures de T.O.S. à 9,5 GHz

II.3.3.1 - Description de l'appareillage : La disposition générale de l'appareillage est précisée figure II.2. La ligne de transmission est un guide d'onde à section rectangulaire. La position verticale de la cellule en permet le

remplissage facile, sans risque de bulles. La position du mesureur évite les perturbations dues aux coefficients de réflexion parasites que pourrait provoquer le coude. Nous avons utilisé une cellule de mesure à hauteur variable dont l'entrée est une mince feuille de mica qui assure à la fois la transmission de l'onde électromagnétique et l'étanchéité de la cellule.



1. Source : Klystron Philips
- 2 et 3. lignes unidirectionnelles
4. Ondemètre de précision
5. atténuateur à lamme
6. Mesureur de précision Philips
7. Cellule de hauteur variable précédée d'un tronçon à forte inertie thermique ou "joint thermique"

Figure II.2

II.3.3.2 - Méthode de mesure

La détermination de ϵ^* peut se faire suivant deux techniques que nous avons employées :

a) par mesure de la longueur d'onde dans la cellule vide λ_g , de la longueur d'onde dans la cellule pleine λ'_g et du taux d'onde stationnaire S : $S = \sqrt{\frac{V_{\max}}{V_{\min}}}$ puisque la détection est quadratique.

b) par mesure de λ_g , λ'_g et de la largeur Δl de la courbe $V = f(l)$ au point $V = 2 \times V_{\text{minimum}}$, l étant la position de la sonde dans la ligne de mesure.

II.3.4 - Mesures au réflectomètre de ϵ^* à 35 GHz

La nature et la disposition générale de l'appareillage situé en amont du coupleur (figure II.3) est identique à celle du banc 9 GHz. (figure II.2). La ligne de transmission est un guide de section rectangulaire mais nous avons utilisé 2 types de cellule, à section soit rectangulaire, soit cylindrique. La cellule est ici associée à un réflectomètre (Figure II.3) et non plus à un détecteur de T.U.S.

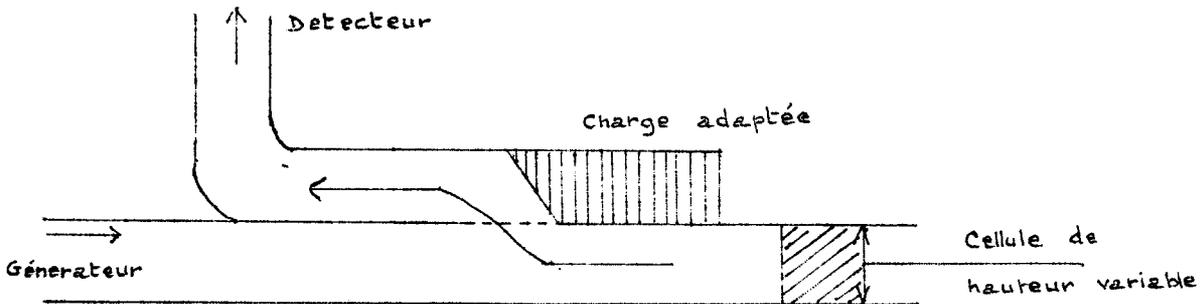


Figure II.3

La tension détectée (Figure II.4) est proportionnelle au coefficient de réflexion de l'ensemble cellule - liquide le coefficient d'absorption se détermine rapidement à partir de l'amortissement des franges obtenues pour une hauteur de cellule telle que le coefficient de réflexion ne varie plus dans un rapport supérieur à 2 (au delà de AR') λ_g et λ'_g se déterminent directement par déplacement du piston.

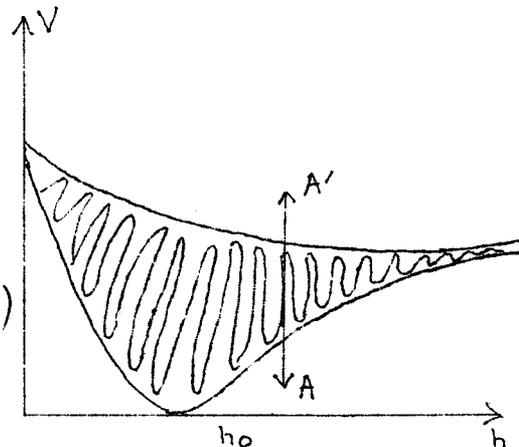


Fig. II.4

Les relations (II.1) et (II.2) permettent de calculer ϵ^*

$$\text{Soit } B_g = \frac{A_g}{d'_g}, \quad A_g = \frac{\alpha_p d_g}{4\pi}, \quad d = \left(\frac{d}{d_c}\right)^2$$

f_c étant la fréquence de coupure du guide, on a :

$$\epsilon' = (B_g^2 - A_g^2) (1 - d) + d \quad (\text{II.1})$$

$$\epsilon'' = 2 A_g \cdot B_g (1 - d) \quad (\text{II.2})$$

La théorie des trois techniques de mesures indiquées ci-dessus est classique et a été largement développée (18)(24)(23)

II.3.5. - Techniques interférométriques en guides d'ondes surdimensionnés aux fréquences 68 GHz et 309 GHz

II.3.5.1 - Avantages des guides d'onde surdimensionnés

Dans le domaine ultrahertzien (ondes millimétriques et submillimétriques) les dispositifs classiques utilisant des guides de dimensions standards présentent de graves inconvénients.

En effet, les dimensions de ces guides deviennent très faibles, et les tolérances dans l'usinage des éléments mécaniques sont de plus en plus sévère (tolérance de 3μ pour obtenir un fonctionnement convenable et des pertes à vide acceptables pour un guide 1 mm classique).

En outre aux fréquences supérieures à 70 GHz ($\lambda \approx 4\text{mm}$) les pertes d'énergie dans les parois deviennent prohibitives. On démontre que l'affaiblissement α_j d'une onde T.E. dans un guide de dimensions a et b, en métal de conductivité σ , de perméabilité μ_1 est donné par la relation :

$$\alpha_j = \frac{1}{b^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi c \epsilon}{\sigma \mu}} \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{x^{3/2} + \frac{b}{2a} x^{1/2}}{(1-x^2)^{1/2}} \right) \quad (\text{II.3})$$

où $x = f/f_c$ f_c : fréquence de coupure du guide

ϵ, μ : permittivité et perméabilité du matériau remplissant le guide

Cette expression (II.3) conduit aux valeurs :

$\alpha_j = 0,094$ dB/m pour un guide 10 GHz en cuivre

$\alpha_j = 14$ dB/m pour un guide 300 GHz à paroi recouvertes d'argent

Enfin le volume de l'échantillon devenant très faible les défauts d'homogénéité (bulles - poussières) risquent de perturber gravement la mesure.

Pour pallier à ces graves inconvénients, il a été mis au point, dans le cadre du laboratoire (4), (25), un dispositif interférométrique, dont les lignes de transmission de l'énergie sont des guides d'ondes surdimensionnés (G.S.D.), cylindriques, de diamètre 25 mm.

Etant donné leurs dimensions, les G.S.D. sont faciles à usiner d'autant plus que les champs ayant une faible amplitude au voisinage des surfaces, les coefficients de réflexion parasite que peuvent introduire les imperfections de ces surfaces sont généralement négligeables. L'atténuation de ces guides reste faible, même aux très hautes fréquences
 $\alpha_j = 0,15$ dB/m à 70 GHz ; $\alpha_j = 0,30$ dB/m à 300 GHz)

Un autre avantage de ce dispositif interférométrique est qu'il équipe indifféremment des banc de mesure fonctionnant de 70 GHz à 1200 GHz.

II.3.5.2 - Dispositif interférométrique de type Michelson

La figure (II.5) donne le schéma de principe de l'appareil. Son organe essentiel est la séparatrice, ou lame semi réfléchissante, inclinée à 45° sur le faisceau incident ; cette lame est généralement en mica ; pour une fréquence de travail donnée, on utilise l'épaisseur de lame qui donne le maximum de signal sur le détecteur.

Elle sépare l'onde incidente en deux faisceaux, qui après avoir parcouru 2 trajets optiques différents ("bras 2 et 3") viennent interférer dans le "bras 4" où se trouve le détecteur. L'un des bras (2 ou 3) se termine par la cellule de mesure à hauteur variable. [1]

II.3.5.3 - Détermination de ϵ^*

Soit a_2 faisceau issu du bras 2 et a_3 issu du bras 3 a_2 et a_3 interfèrent en 4.

Quand la hauteur de cellule h varie, la cellule étant vide :

$$a_2 = A_2 e^{j\omega t} \quad a_3 = A_3 e^{j(\omega t + \varphi + 2\beta h)}$$

Le détecteur étant quadratique, le signal détecté est

$$S = k \left[A_2^2 + A_3^2 + 2 A_2 A_3 \cos 2\beta h \right]$$

SCHEMA DE PRINCIPE DE L'INTERFEROMETRE

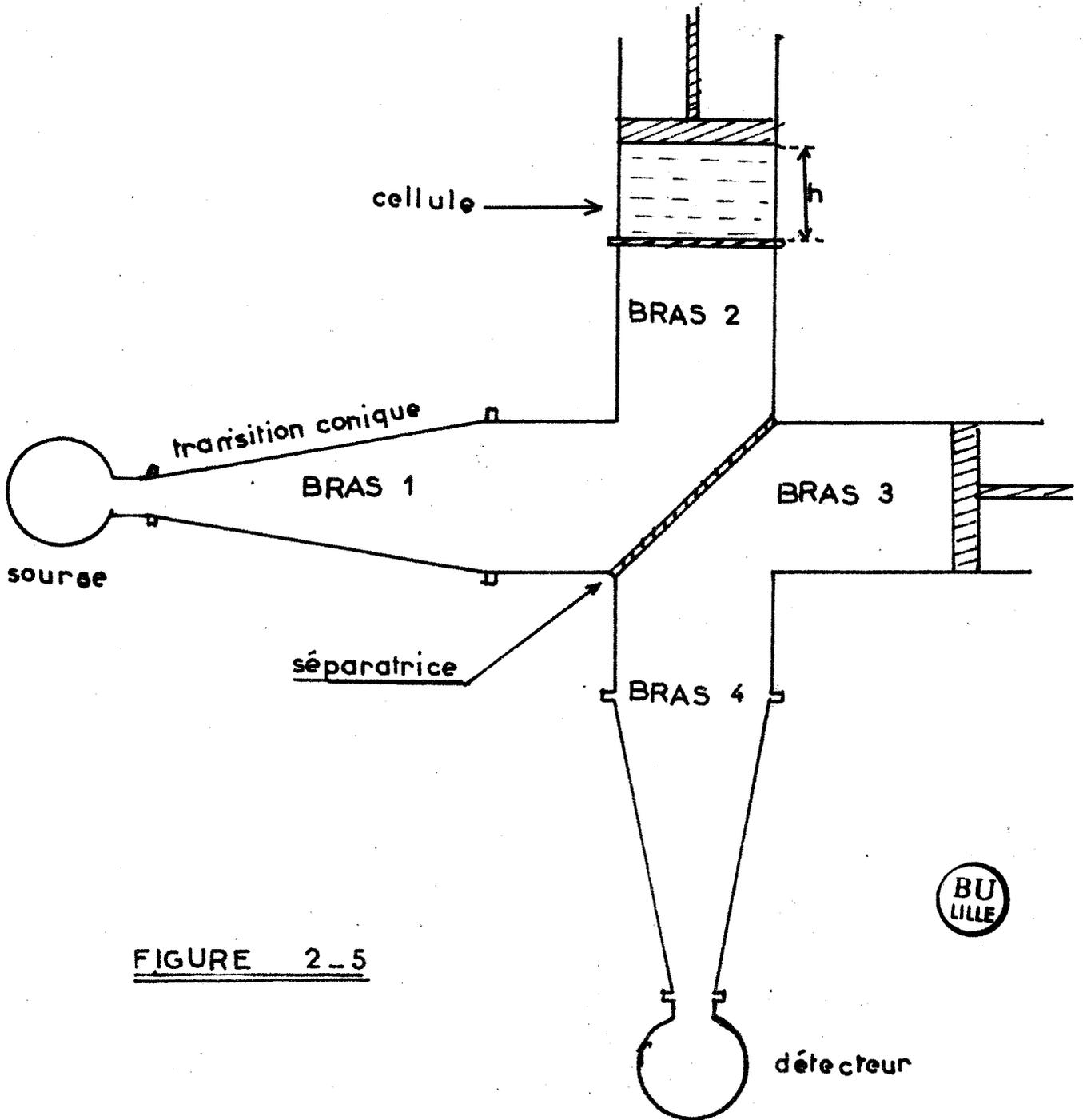


FIGURE 2-5



Si la cellule est pleine d'un liquide ayant une constante de propagation :

$$\gamma' = \alpha' + j\beta'$$

$$a_3 = A_3 e^{j(\omega t + \varphi + 2\beta' h) + 2\alpha' h}$$

$$\text{d'où } S' = k' \left[A_2^2 + A_3^2 e^{-4\alpha' h} + 2A_2A_3 e^{-2\alpha' h} \cos 2\beta' h \right]$$

Pour h assez grand et tel que $e^{-4\alpha' h} \ll e^{-2\alpha' h}$

$$S' \approx k' \left[A_2^2 + 2A_2A_3 e^{-2\alpha' h} \cos 2\beta' h \right]$$

L'enveloppe des extrémums de S' :

$$f(h) = k' \left[A_2^2 \pm 2A_1A_2 e^{-2\alpha' h} \right]$$

donne directement $\alpha'_p = 2\alpha'$

D'autre part d et d' sont mesurées directement d'après les intervalles entre les franges.

Nous avons utilisés deux bancs de mesure équipé de ce dispositif interférométrique. Le banc 68 GHz et le banc 309 GHz

Le banc 68 GHz utilise un klystron Philips comme source et un détecteur à cristal. Pour le banc 309 GHz la source est un carcinotron C.O.E. 10 de la C.S.F., le détecteur est une cellule pneumatique de Golay munie de son modulateur, de son détecteur synchrone et d'un amplificateur à grand gain.

Il est à remarquer que de tous les dispositifs existants, la cellule de Golay est dans la très large gamme où elle est ici utilisée (de 2 mm à 50 μ) le détecteur le plus sensible, lorsqu'on veut opérer à température ambiante.

II.3.6 - Mesures en infra-rouge lointain

II.3.6.1 - Le spectromètre S.I. 36 à infra-rouge lointain

Le spectromètre que nous avons utilisé, mis au point par Leconte et Hadni (12') est fabriqué par Caméca. Il comporte trois ensembles :

- a) un ensemble de servitudes (alimentation de la source, pompe à vide)
- b) un ensemble optique logé dans une cuve où il est possible de faire le vide.
- c) un ensemble détecteur - amplificateur - enregistreur.

L'ensemble optique (figure 26) comprend :

- une source polychromatique à large spectre d'émission : de l'infra rouge lointain (700μ) à l'ultra-violet (lampe à vapeur de mercure haute pression)

- un système optique composé de miroirs fixes, de réseaux et de fentes interchangeables et un réseau principal ou "réseau disperseur" interchangeable et mobile. Ce système optique permet de sélectionner une seule longueur d'onde avec une résolution suffisante dans le cadre de nos mesures. Actuellement le domaine de longueur d'ondes exploitables s'étend de 50μ à 650μ répartie en 5 gammes, suivant le jeu de réseaux et filtres utilisés.

La résolution de l'appareil dépend des paramètres : largeur de fente, vitesse de rotation du réseau disperseur, constante de temps du système détecteur. Des abaques fournies

SPECTROMETRE SI 36 - SCHEMA OPTIQUE

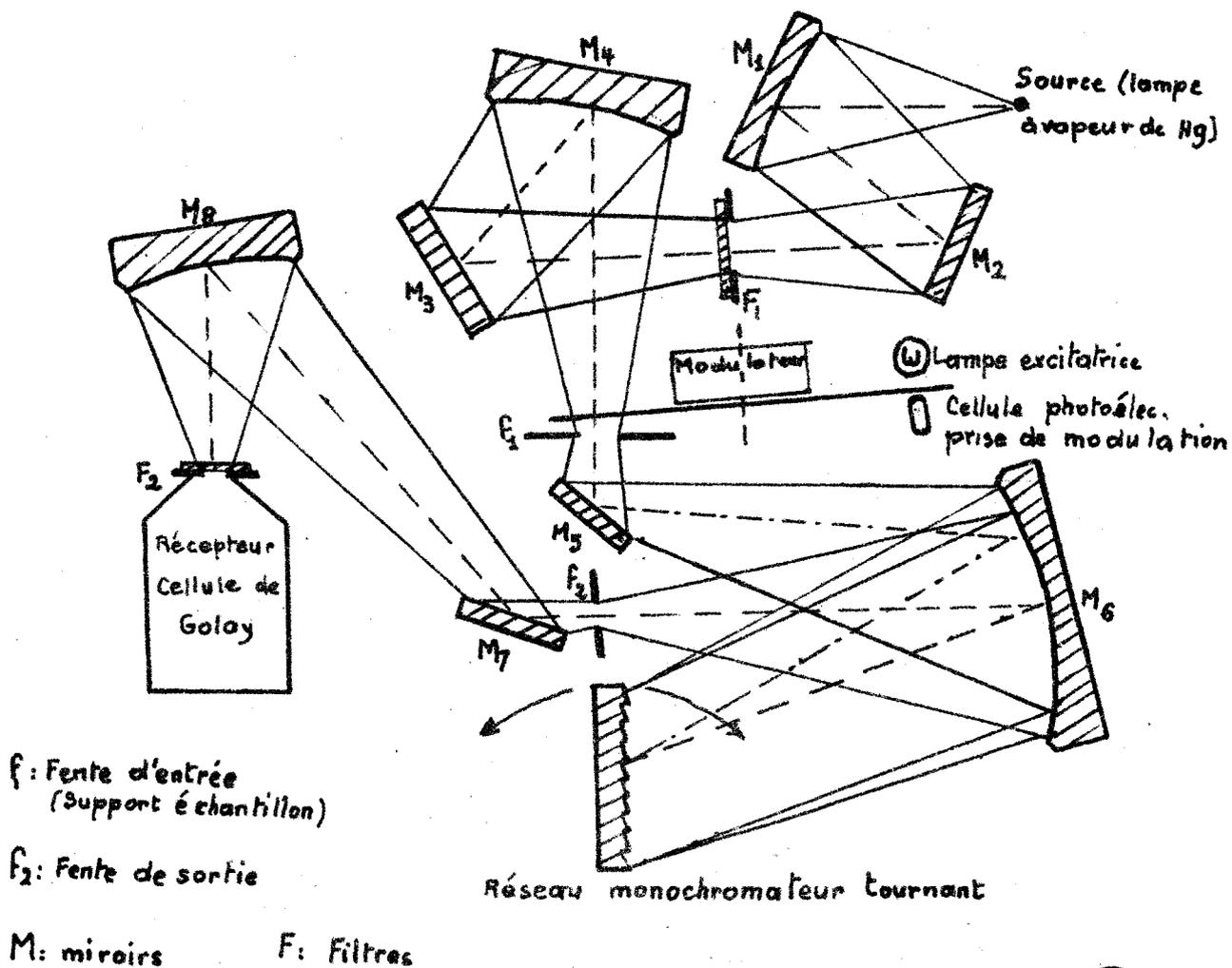


FIGURE 2_6



par le constructeur permettent de déterminer la résolution en fonction des différents paramètres.

La sélection d'une fréquence s'opère pour une gamme donnée par orientation du réseau disperser.

L'ensemble détecteur est constitué par un modulateur de faisceau, une cellule pneumatique de Golay, un système amplificateur - démodulateur synchrone à grand gain (de 10^3 à $2 \cdot 10^5$) et d'un potentiomètre enregistreur.

L'appareil est équipé de trois types de cellules de mesure. Les cellules à hauteur fixe permettent de travailler sous vide (figure II.7). Les cellules à hauteur variable (figure II.8) et les cellules à hauteur et température variables permettent des mesures plus précises, mais ne permettent pas les mesures sous vide. Elles sont équipés de fenêtres en téflon dont la transmission est supérieure à 50 % pour $d > 50 \mu$

II.3.6.2 - Mesures de α_p en infra rouge lointain

Le spectromètre ainsi équipé présente 2 modes d'utilisation : Soit à d variable et h fixe (éventuellement sous vide), soit à d fixe et h variable (mesures sous vide impossibles)

Afin d'améliorer le rapport signal/bruit très défavorable quand le gain nécessaire est élevé, il y a intérêt à se placer dans des conditions telles que l'énergie parvenant au détecteur soit maximale. Dans certaines régions du spectre, l'absorption de l'air atmosphérique est importante, la transmission de l'appareil est très faible et il persiste un taux de lumière parasite non négligeable.

CELLULE DE MESURE A HAUTEUR FIXE

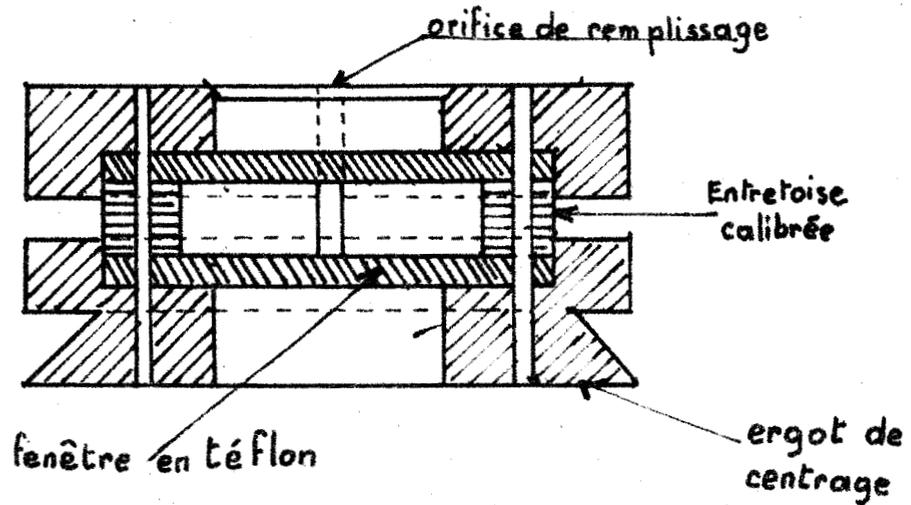


FIGURE 2_7

CELLULE DE MESURE A HAUTEUR VARIABLE

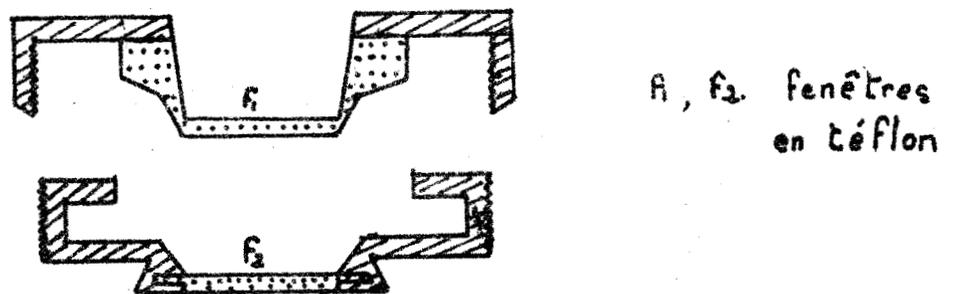


FIGURE 2_8

Pour limiter les risques d'erreurs nous avons procédé aux opérations suivantes :

- 1) Enregistrement sous vide du signal de l'appareil
- 2) Enregistrement sous vide de la lumière parasite
- 3) Enregistrement à la pression atmosphérique du signal de l'appareil

Ces trois enregistrements nous ont permis de sélectionner dans chaque gamme de 1 à 3 points où la transmission de l'appareil est maximum, la lumière parasite et l'absorption atmosphérique minimum. Pour chacun de ces points 3 hauteurs différentes de liquide permettent la détermination de trois valeurs de α_p dont il suffit de prendre la moyenne. Il est évident que au préalable, nous enregistrons un spectre complet de façon continue afin de nous assurer que la bande d'absorption qui nous intéresse ne présente pas de discontinuités.

Cette façon de procéder est acceptable puisque le phénomène étudié est très large et ne présente pas de raies étroites. Nous n'avons utilisé l'enregistrement sous vide (h fixe, d variable) que pour quelques spectres dans les régions où α_p varie très rapidement.

II.3.7 - Mesure de l'indice de réfraction :

Nous avons utilisé le réfractomètre universel O.P.L. qui donne l'indice de réfraction des liquides pour une longueur d'onde moyenne du spectre visible (raie D du sodium) avec une précision de 10^{-4}

L'ensemble des appareils et des différentes techniques de mesures utilisées permettent d'opérer avec une précision de

l'ordre de 1 % sur la valeur de ϵ' et de 5 % sur la valeur de ϵ'' et de α_p dans les cas les plus défavorables.

II.3.8 - Tableau récapitulatif des solutions étudiées et des mesures effectuées

I. Solution de chloroforme et de Bromoforme

Solvant	Conc. molaire	Temp.	ϵ_0	9,5 GHz	35 GHz	68 GHz	309 GHz	n_D	IRL
Sulfure de carbone.....	0,20	20°C	+	+	+	+	+	+	+
Tétrachlorure de carbone..	0,20	20°C	+	+	+	+	+	+	+
Cyclohexane.	0,20	20°C	+	+	+	+	+	+	+
Hexane.....	0,20	20°C	+	+	+	+	+	+	+
Hexadécane..	0,20	20°C	+	+	+	+	+	+	+

II. Solutions de Bromochlorométhane

Solvant	Conc. molaire	Temp.	ϵ_0	9,5 GHz	35 GHz	68 GHz	309 GHz	n_D	IRL
Tétrachlorure de carbone..	0,10	20°C	+	+	+	+	+	+	+
Cyclohexane.	0,10	20°C	+	+	+	+	+	+	+
Hexane.....	0,10	20°C	+	+	+	+	+	+	+

CHAPITRE III

METHODES D'EXPLOITATION

DES MESURES

ET

RESULTATS EXPERIMENTAUX

C H A P I T R E I I I

METHODES D'EXPLOITATION DES MESURES

ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1 - INTRODUCTION

Afin de mettre en évidence le spectre d'absorption supplémentaire des différentes solutions nous avons procédé de la façon suivante :

- 1) Détermination et exploitation du spectre hertzien
- 2) Détermination et utilisation du moment d'inertie
- 3) Mesure de $\alpha_p = \alpha_p(d)$ de 50μ à 650μ (infrarouge lointain)
- 4) Tracé et exploitation des courbes $\alpha_p = \alpha_p(d)$ de $d = 3 \text{ cm}$ à $d = 50 \mu$
- 5) Tracé du spectre de l'absorption supplémentaire $\Delta \alpha_p = f(d)$ et détermination des différentes grandeurs pouvant la caractériser.

L'étude des solutions de Chloroforme et de Bromoforme a été menée de front, elle fait l'objet de la première partie du présent chapitre. Les solutions de Bromochlorométhane ayant été étudiées un peu différemment, elles seront traitées dans la seconde partie.

III.2 - L'ABSORPTION SUPPLEMENTAIRE DES SOLUTIONS DE BROMOFORME ET DE CHLOROFORME

III.2.1 - Détermination du spectre hertzien et de ses grandeurs caractéristiques

Après avoir mesuré la permittivité relative complexe (ϵ' et ϵ'') aux fréquences : 1 MHz (ϵ_0) ; 9,5 GHz ; 35,1 GHz ; 68,3 GHz et 309 GHz et l'indice de réfraction n_D nous avons tracé le diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ (diagramme circulaire de Cole et Cole (3)).

L'exploitation ; par des méthodes graphiques de ce diagramme permet la détermination des grandeurs caractéristiques :

f_{c1} = fréquence critique du phénomène de relaxation

$\lambda_{c1} = \frac{c}{f_{c1}}$ longueur d'onde correspondant à f_{c1}

α dist paramètre de distribution des temps de relaxation τ_1

ϵ_{01} = permittivité relative de la solution quand $f \rightarrow 0$

$\epsilon_{\infty 1}$ = permittivité relative de la solution quand $f \gg f_{c1}$

$\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}$ = amplitude du domaine de relaxation.

$$\alpha_{P1M} = \frac{2 \pi (\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}) f_{c1}}{\sqrt{\epsilon_{\infty 1}} \cdot c}$$

Maximum du coefficient d'absorption en puissance prévu par la théorie de la relaxation.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats des mesures (tableau III.1) et le diagramme circulaire (Fig. III.1) de la solution de Chloroforme dans le Cyclohexane.

Les grandeurs caractéristiques des solutions de Chloroforme et de Bromoforme sont groupées tableau III.2 et III.3

Chloroforme / Cyclohexane - 20 % molaire - 20° C							
f	9,5	35,1	68,20	310	$\epsilon_0 = 2,3562$	$\epsilon_{\infty 1} = 2,066$	
d	3,16	8,54	4,43	0,97	$n_D = 1,4285$	$\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1} = 0,2902$	
α_p	0,100	0,704	1,24	2,61	$n_D^2 = 2,040$	$\alpha_{p1M} = 1,60$	
ϵ'	2,345	2,211	2,177	2,054	$\alpha_{dist} = 0,062$	$f_{c1} = 37 \text{ GHz}$	
ϵ''	0,0771	0,130	0,129	0,0578		$d_{c1} = 8,10 \text{ mm}$	

Tableau III.1

III.2.2 - Détermination du moment d'inertie et des grandeurs caractéristiques de l'effet inertiel

Un des moyens de déterminer le moment d'inertie des molécules polaires simples et rigides est d'utiliser la position

CHLOROFORME / Cyclohexane
 20 % mol. - 20 °C
 SPECTRE HERTZIEN

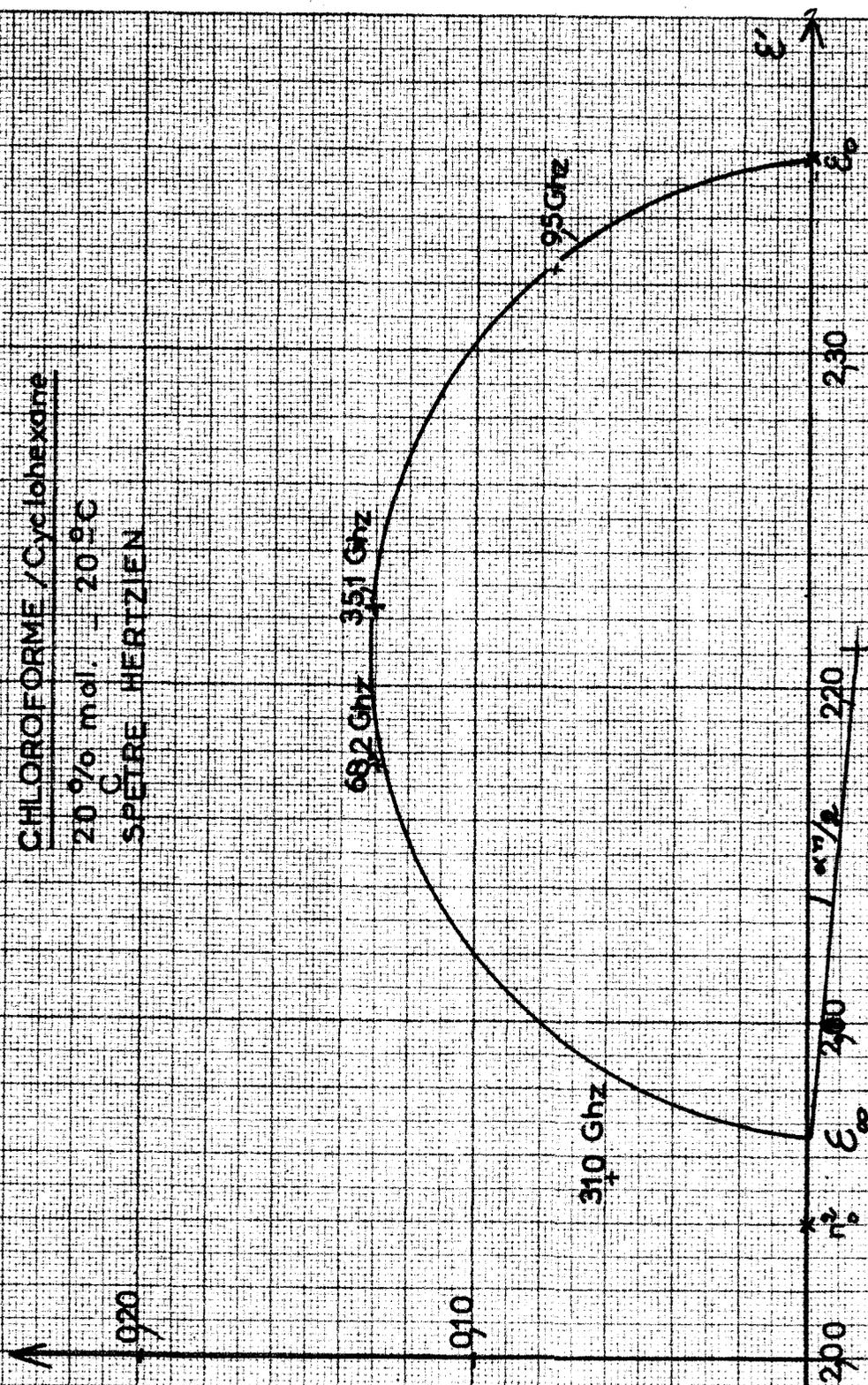


FIGURE 3-1



Solvant	Conc.: mol.	temp.	ϵ_{01}	$\epsilon_{\infty 1}$	n_D^2	α_{dist}	f_{c1}	$\lambda_{c1_{mm}}$	$\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}$	α_{PJM}
Sulfure de carbone.....	0,20	20°C	3,048	2,526	2,4828	0	40 GHz	7,5	0,5586	2,95
Tétrachlorure de carbone....	"	"	2,5937	2,255	2,1258	0	29 GHz	10,5	0,3387	1,35
Cyclohexane.....	"	"	2,3562	2,066	2,0400	0,062	37 GHz	8,10	0,2902	1,60
Hexane.....	"	"	2,1770	1,922	1,918	0,069	50 GHz	6,0	0,255	2,00
Héxadécane.....	"	"	2,1782	2,0595	2,0595	0,043	32 GHz	9,4	0,119	0,56

Tableau 3-2

Spectre hertzien des solutions

de Chloroforme

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Solvant	conc. mol.	temp.	ϵ_{01}	$\epsilon_{\infty 1}$	n_D^2	$\alpha_{dist.}$	f_{c1} GHz	λ_{c1} mm	$\epsilon_{0J} - \epsilon_{\infty}$	α_{p1M}
Sulfure de carbone.....	0,20	20°C	3,0032	2,6218	2,6218	0	30	10	0,3814	1,48
Tétrachlorure de carbone:	"	"	2,5520	2,3075	2,2073	0,05	18	16,8	0,2445	0,60
Cyclohexane.....	"	"	2,3159	2,123	2,1112	0	20	15	0,193	0,57
Hexane.....	"	"	2,1502	1,9800	1,9816	0	30	10	0,170	0,76
Héxadécane.....	"	"	2,1626	2,085	2,085	$\neq 0$	20	15	0,0776	0,22

Tableau 3-3

Spectre hertzien des solutions de
Bromoforme

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

(en fréquence) des raies d'absorption relatives à la rotation en phase vapeur. Selon Grody Smith et Trambarulo ⁽¹²⁾ la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée à la rotation d'une molécule rigide et linéaire conduit aux valeurs discrètes de l'énergie :

$$E_j = h \cdot B \cdot J(J + 1) \quad (\text{III.1})$$

$$\text{avec } B = \frac{h}{8 \pi^2 I} \quad (\text{III.2})$$

h : constante de Planck

J : nombre quantique de ~~la~~ molécule *rotation*

B : constante de rotation de la molécule

I : moment d'inertie par rapport à l'axe de rotation de la molécule.

et prévoit un profil spectral constitué de raies d'absorption correspondantes aux fréquences $f = 2 B (J + 1)$. Ces prévisions théoriques sont en excellent accord avec les observations expérimentales.

Ces mêmes auteurs précisent la valeur de B pour de nombreuses molécules, en particulier pour les molécules toupies symétriques qui nous concernent. Nous avons déduit de (III.2)

$$\text{Pour le Bromoforme } I/2kT = 832 \cdot 10^{-27} \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

$$\text{Pour le Chloroforme } I/2kT = 314 \cdot 10^{-27} \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

La connaissance du moment d'inertie permet, d'après les relations (I.32) et (I.34) le calcul des grandeurs caractéristiques de l'effet inertiel :

$$f_{c2} = \frac{2kT}{I} \cdot \frac{1}{4\pi^2 f} , \text{ fréquence caractéristique de l'effet inertiel,}$$

$$\lambda_{c2} = c/f_{c2} \text{ longueur d'onde correspondant à } f_{c2}$$

α_p théo. coefficient d'absorption en puissance prévu par la théorie de l'effet inertiel.

Nous indiquons (Tableau III.4) les grandeurs caractéristiques f_{c2} et λ_{c2} des solutions de chloroforme et de Bromoforme.

Les tableaux III.5 et III.6 où nous comparons les valeurs expérimentales et théoriques de α_p aux fréquences 9,5 GHz - 35,1 GHz - 68,2 GHz et 309 GHz montrent que, compte tenu des erreurs expérimentales, l'accord entre les deux valeurs de α_p est convenable pour les trois premières fréquences mais que dès 309 GHz l'absorption supplémentaire se manifeste par un excès de α_p expérimental.

Remarques : Le coefficient d'absorption des solvants utilisés est négligeable aux fréquences inférieures à 300 GHz

Solutions de Chloroforme			Solutions de Bromoforme		
Solvant.....	f_{c2} GHz	d_{c2} μ	Solvant.....	f_{c2} GHz	d_{c2} μ
CS ₂	1990	150	CS ₂	1000	300
CCl ₄	2770	108	CCl ₄	1690	178
Cyclohexane.	2130	140	Cyclohexane.	1460	206
Hexane.....	1590	190	Hexane.....	1000	300
Hexadécane..	2490	120	Hexadécane..	1500	200

Tableau III.4

Solutions de Chloroforme

COMPARAISON : α_p EXPERIMENTAL - α_p THEORIQUE

	f GHz	9,5	35,13	68,3	309
Solvants	λ_{mm}	31,6	8,5	4,4	0,970
Sulfure de carbone	α_p expér.	0,148	1,25	2,00	4,00
	α_p théor.	0,145	1,23	2,16	2,90
Tétrachlorure de carbone	α_p expér.	0,136	0,84	1,20	2,86
	α_p théor.	0,126	0,79	1,14	1,33
Cyclohexane	α_p expér.	0,10	0,70	1,24	2,61
	α_p théor.	0,09	0,75	1,18	1,53
Hexane	α_p expér.	0,07	0,54	1,10	2,70
	α_p théor.	0,065	0,61	1,23	1,85
Hexadécane	α_p expér.	0,050	0,295	0,44	0,93
	α_p théor.	0,043	0,290	0,45	0,54

Tableau 3-5

Solutions de Bromoforme

COMPARAISON α_p EXPERIMENTAL, α_p THEORIQUE

Solvants	f GHz	:	:	9,5	:	35,1	:	68,3	:	309
	λ_{mm}	:	:	31,6	:	8,5	:	4,4	:	0,97
Sulfure de carbone	α_p expér.	:	:	0,147	:	0,815	:	1,04	:	2,10
	α_p théor.	:	:	0,127	:	0,83	:	1,22	:	1,34
Tétrachlorure de carbone	α_p expér.	:	:	0,132	:	0,451	:	0,60	:	1,58
	α_p théor.	:	:	0,128	:	0,471	:	0,595	:	0,58
Cyclohexane	α_p expér.	:	:	0,112	:	0,46	:	0,55	:	1,02
	α_p théor.	:	:	0,096	:	0,42	:	0,52	:	0,54
Héxane	α_p expér.	:	:	0,087	:	0,52	:	0,58	:	1,22
	α_p théor.	:	:	0,085	:	0,44	:	0,57	:	0,61
Héxadécane	α_p expér.	:	:	0,053	:	0,18	:	0,200	:	0,56
	α_p théor.	:	:	0,041	:	0,17	:	0,206	:	0,21

tableau 3-6

III.2.3. Mesures en infra rouge lointain

Les mesures effectuées en Infra rouge lointain, grâce au spectromètre S I 36 de 50μ à 650μ nous ont permis de déterminer le coefficient d'absorption en puissance α_p .

- a) des solvants : figures III.2, III.3 et ~~III.4~~
- b) des solutions.

Nous avons regroupé sur les graphiques correspondants à chacune des solutions (figures III.4 à III.13) les 4 courbes suivantes pour les longueurs d'ondes allant de 3 cm à 50μ

Courbe I : $\alpha_p = f(\log d)$ pour la solution

Courbe II : $\alpha_p = f(\log d)$ pour le solvant pur

Ces deux courbes sont déterminées expérimentalement, soit d'après les mesures en spectre hertzien (de $d = 3 \text{ cm}$ à $d = 970 \mu$) soit d'après les mesures en infra rouge lointain (de $d = 650 \mu$ à $d = 50 \mu$)

Courbe III : $\alpha_{p\text{théo}} = f(\log d)$ valeur calculée d'après la théorie de l'effet inertiel (relation I.34)

Courbe IV : $\alpha_p = f(\log d)$ contribution due à la mise en solution du soluté. Cette courbe est obtenue en retranchant graphiquement de l'absorption de la solution (courbe I), l'absorption du solvant pur (courbe II).

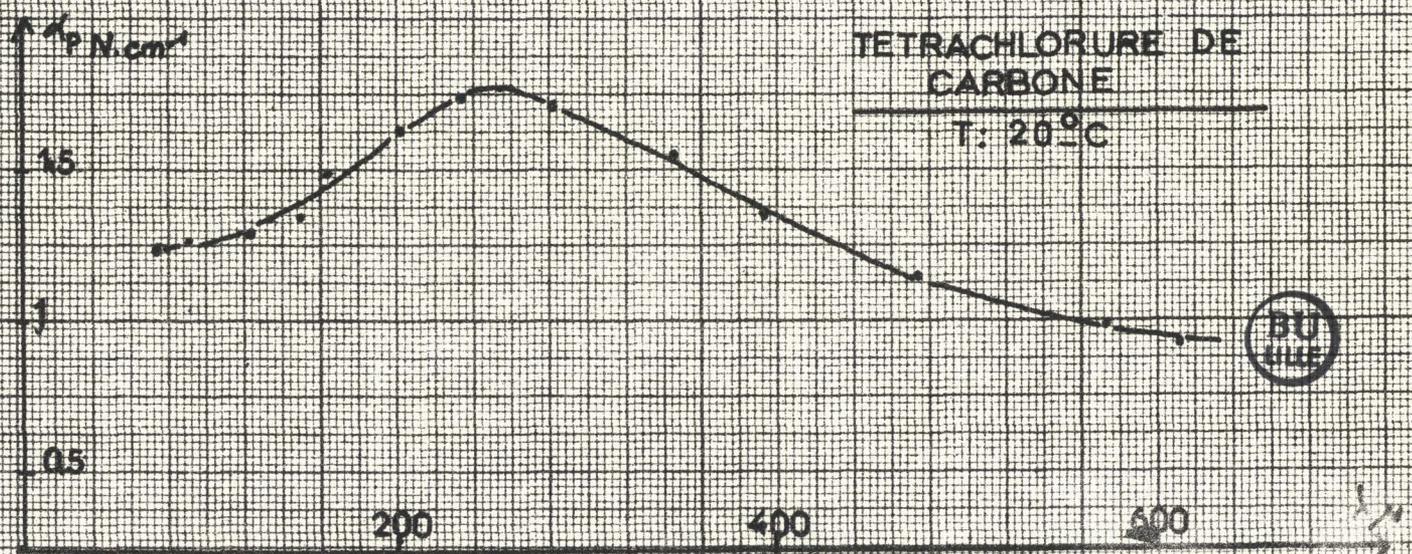
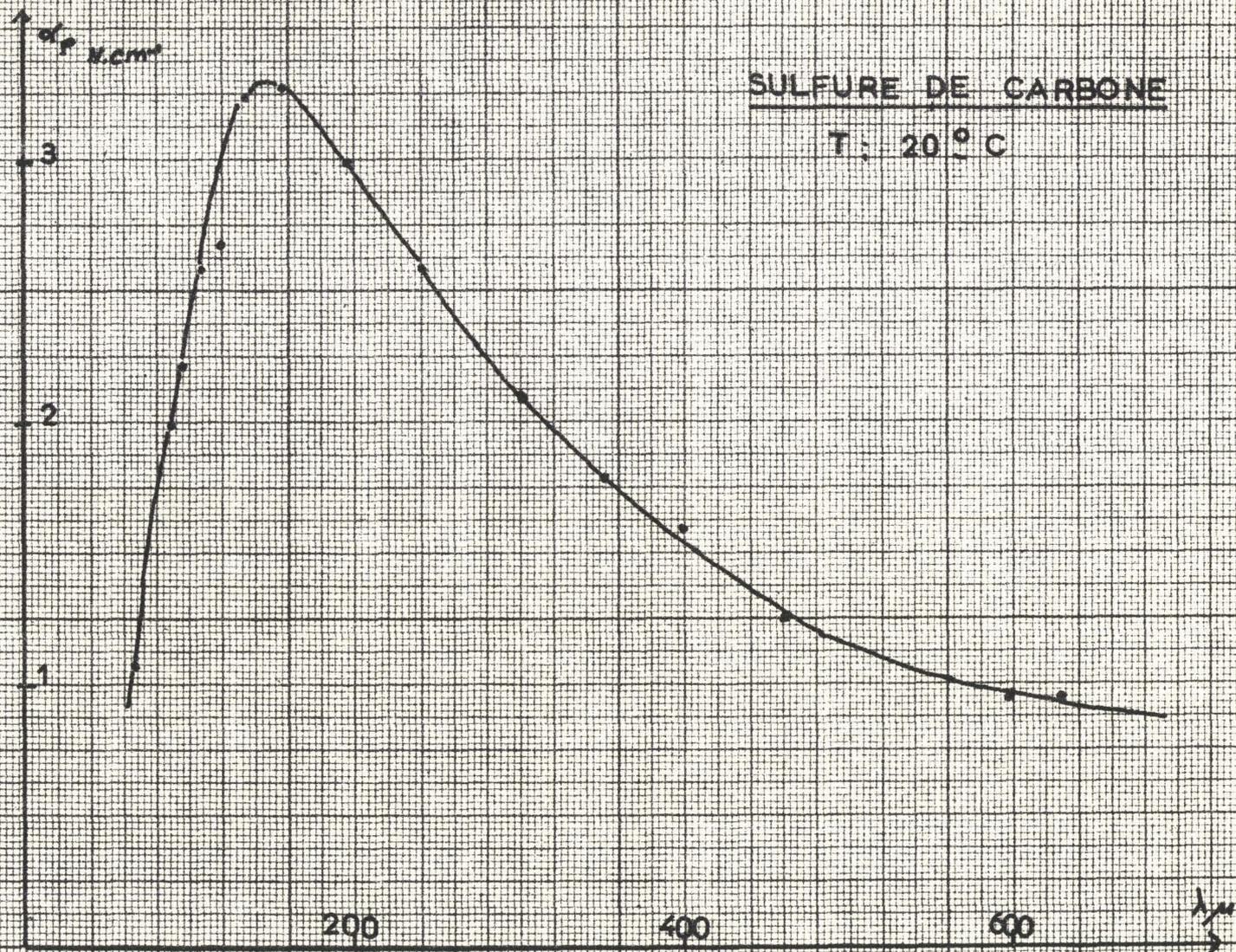


FIGURE 3 - 2

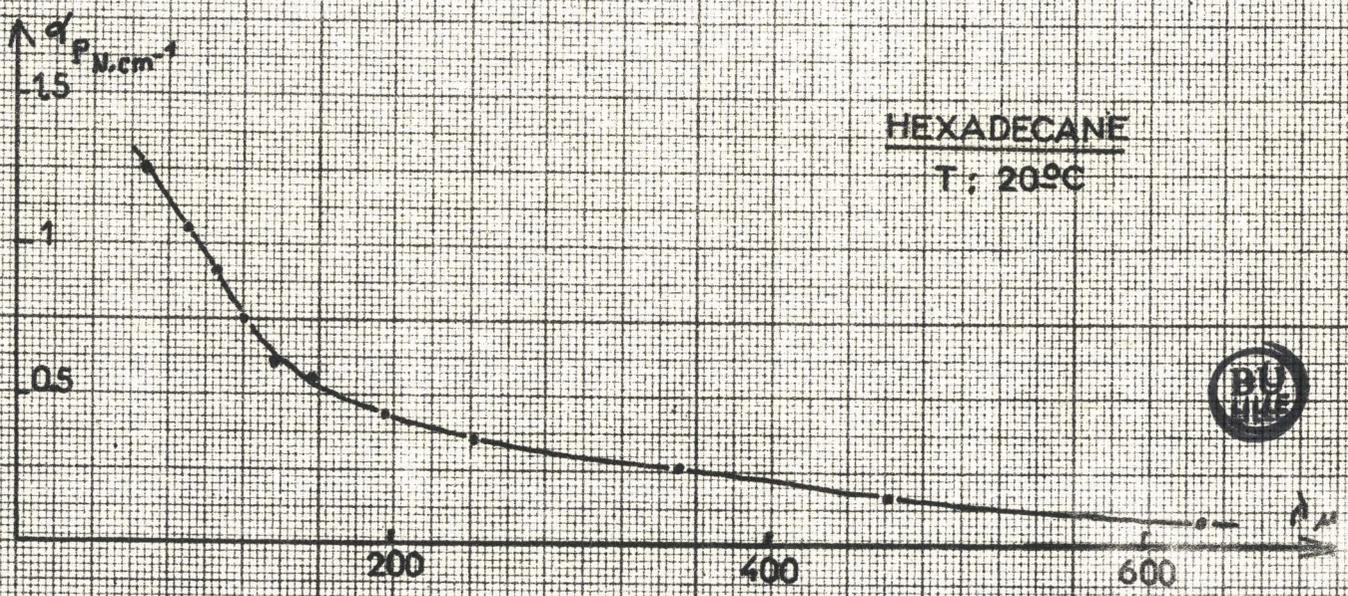
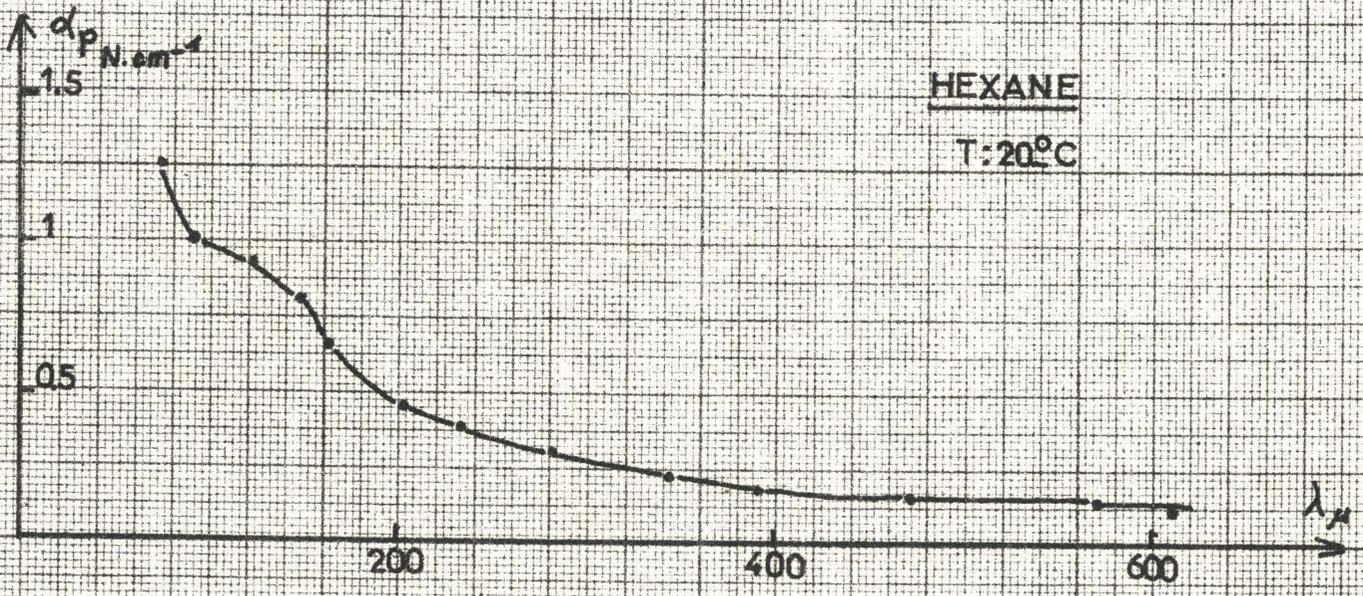
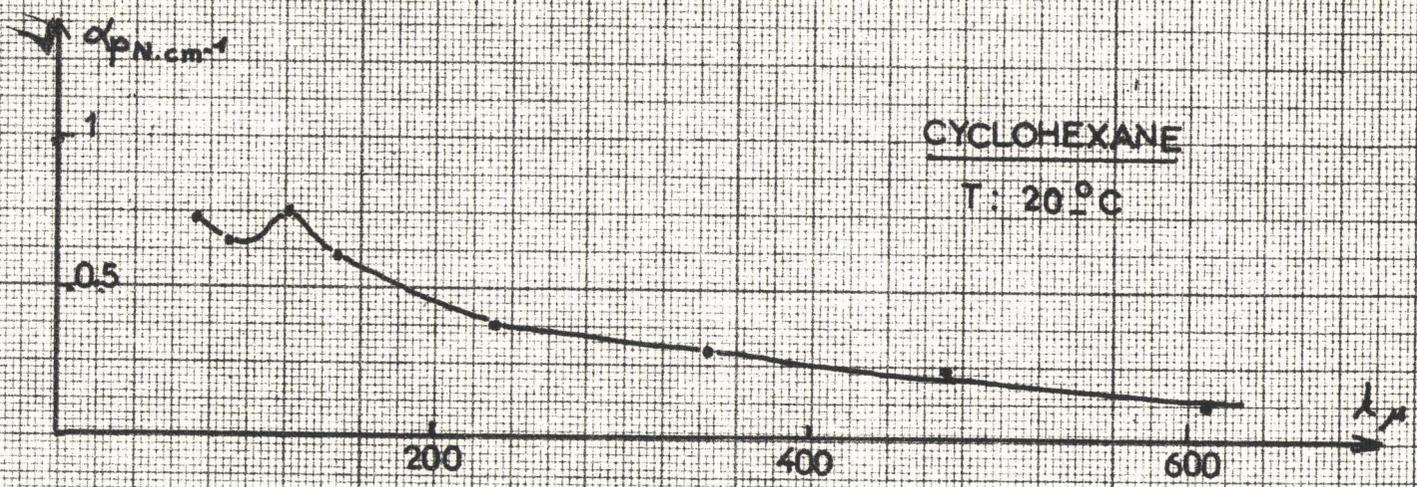


FIGURE 3-3

FIGURES 3.4 à 3.13

LEGENDE

 α_p SOLUTION: Courbe I

 α_p SOLVANT: Courbe II

 α_p THEORIQUE Courbe III

 α_p Solu.-solvant Courbe IV

FIGURE 3-4

CHLOROFORME / Sulfure de carbone

20 % mol. - 20°C

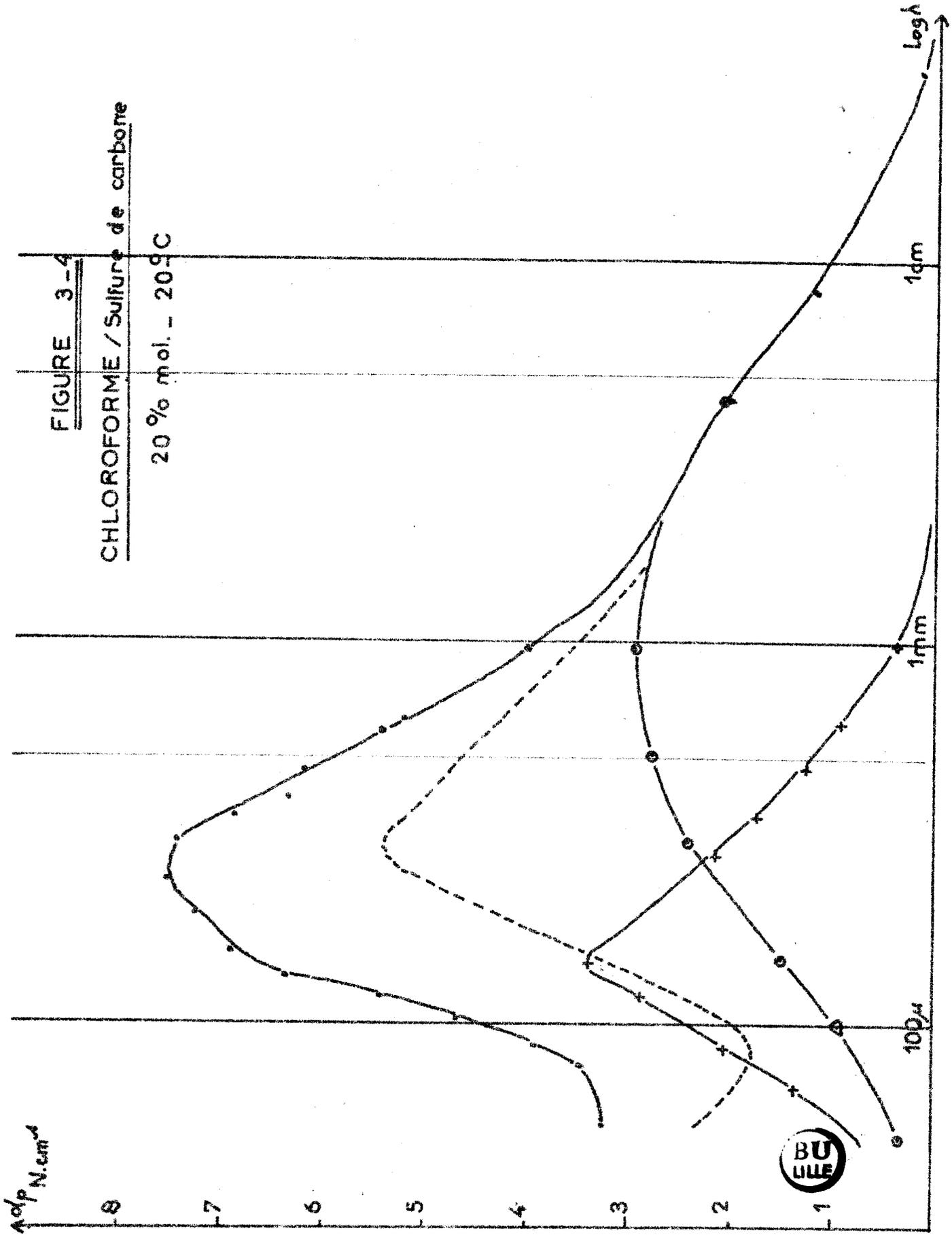


FIGURE 3-5

CHLOROFORME / Tétrachlorure de C

20% mol. - 20°C

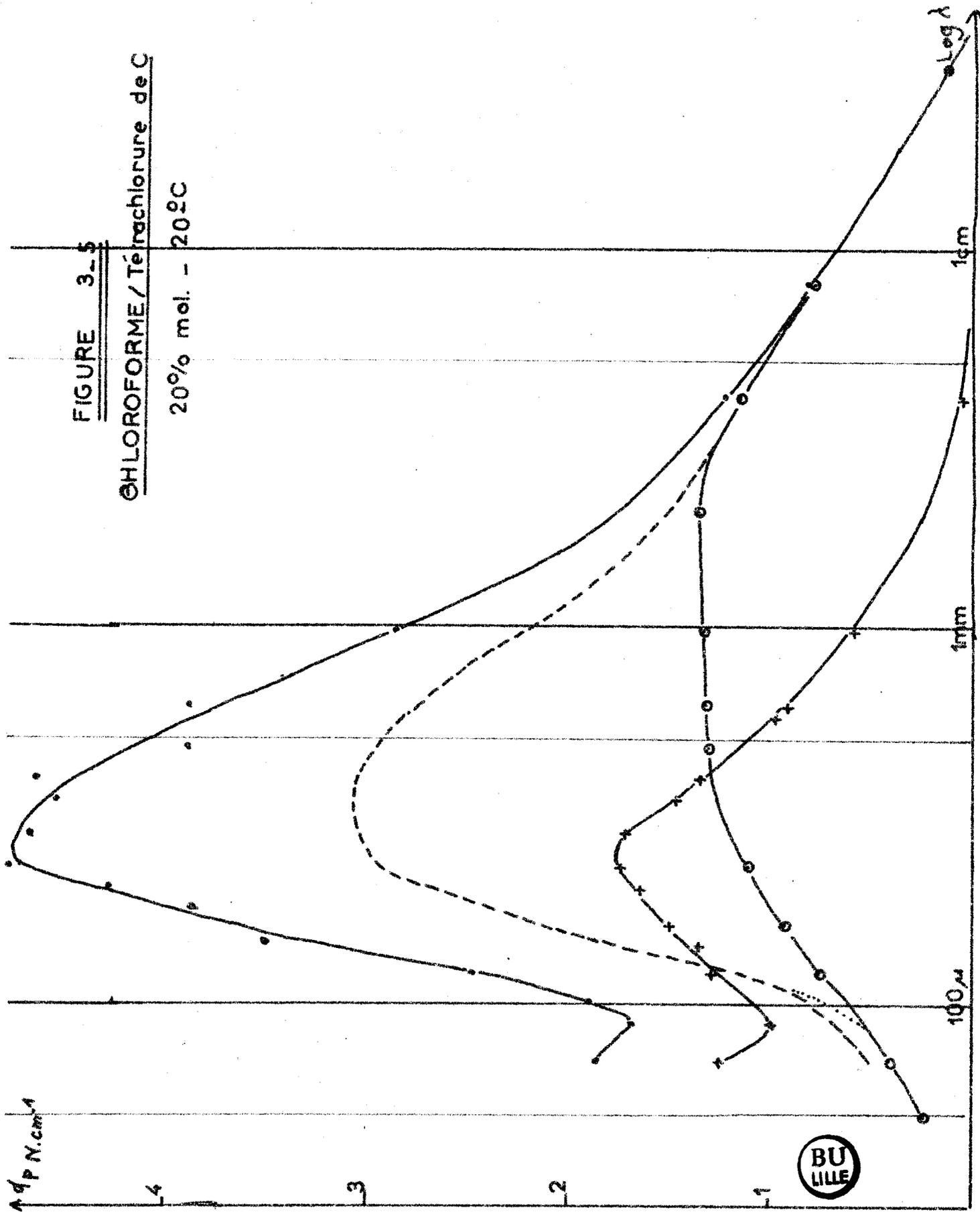


FIGURE 3-6

CHLOROFORME / Cyclohexane
20% mol. - 20°C

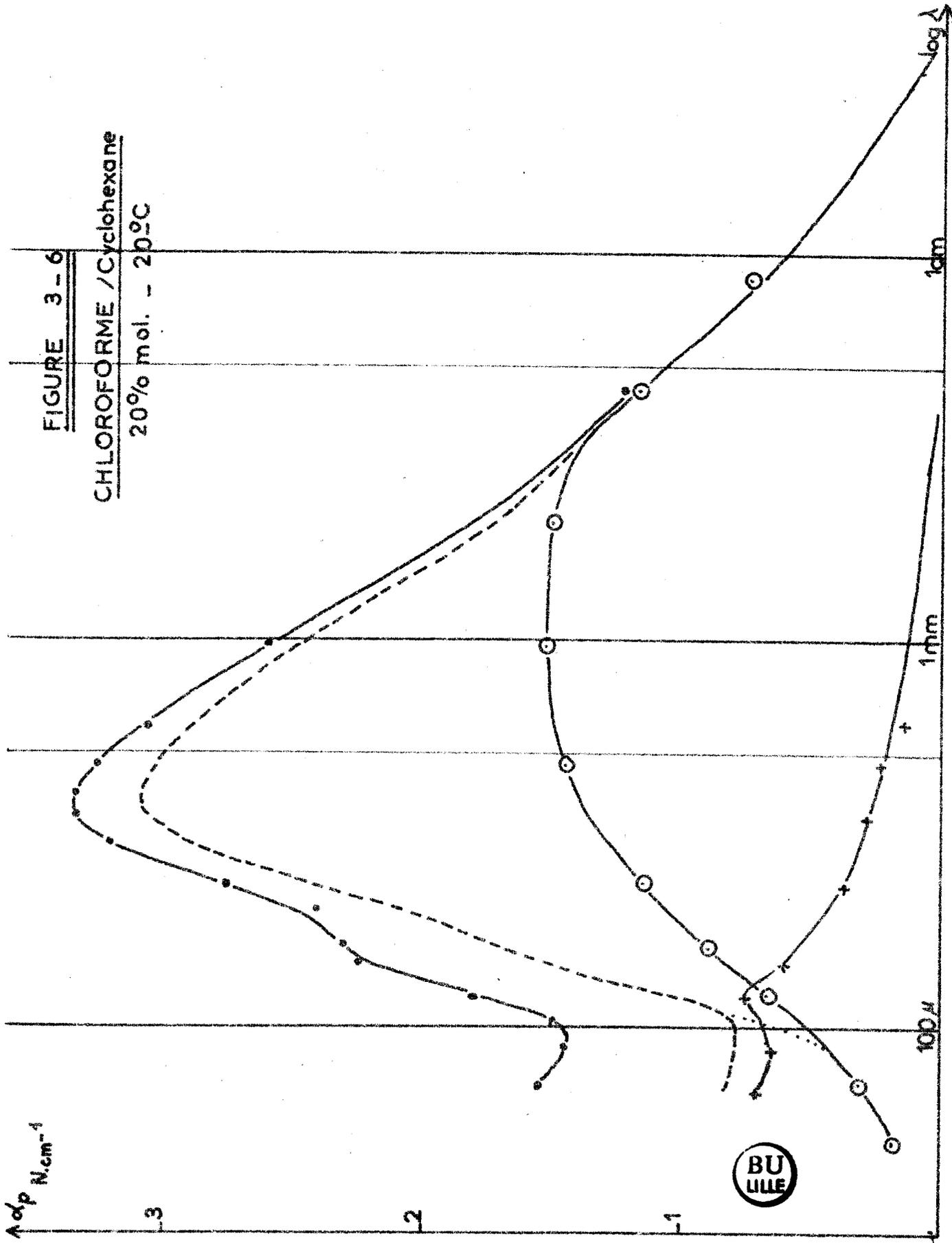


FIGURE 3 - 7

CHLOROFORME / Hexane

20% mol. - 20°C

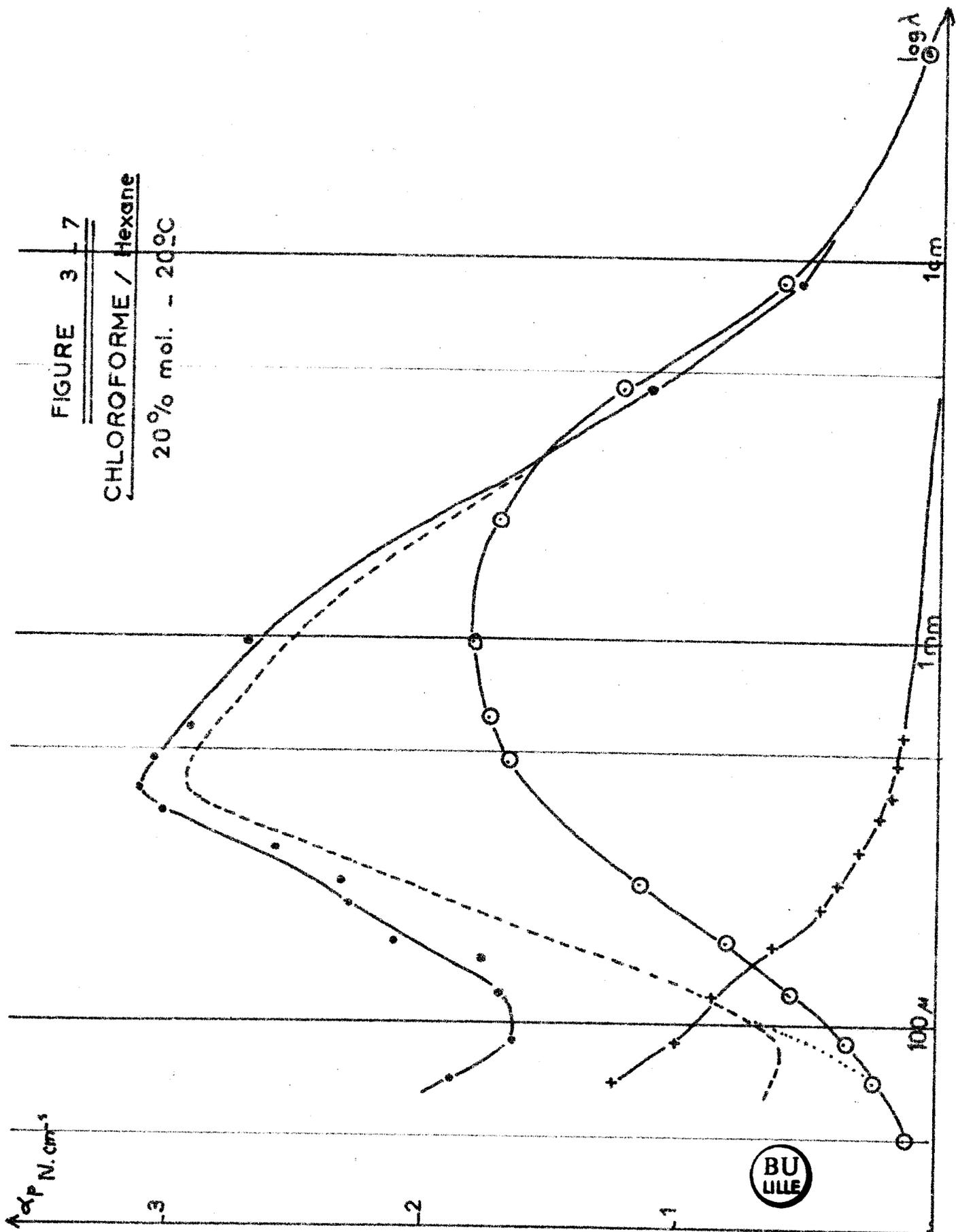


FIGURE 3-8

CHLOROFORME / Hexadécane

20% mol. - 20°C

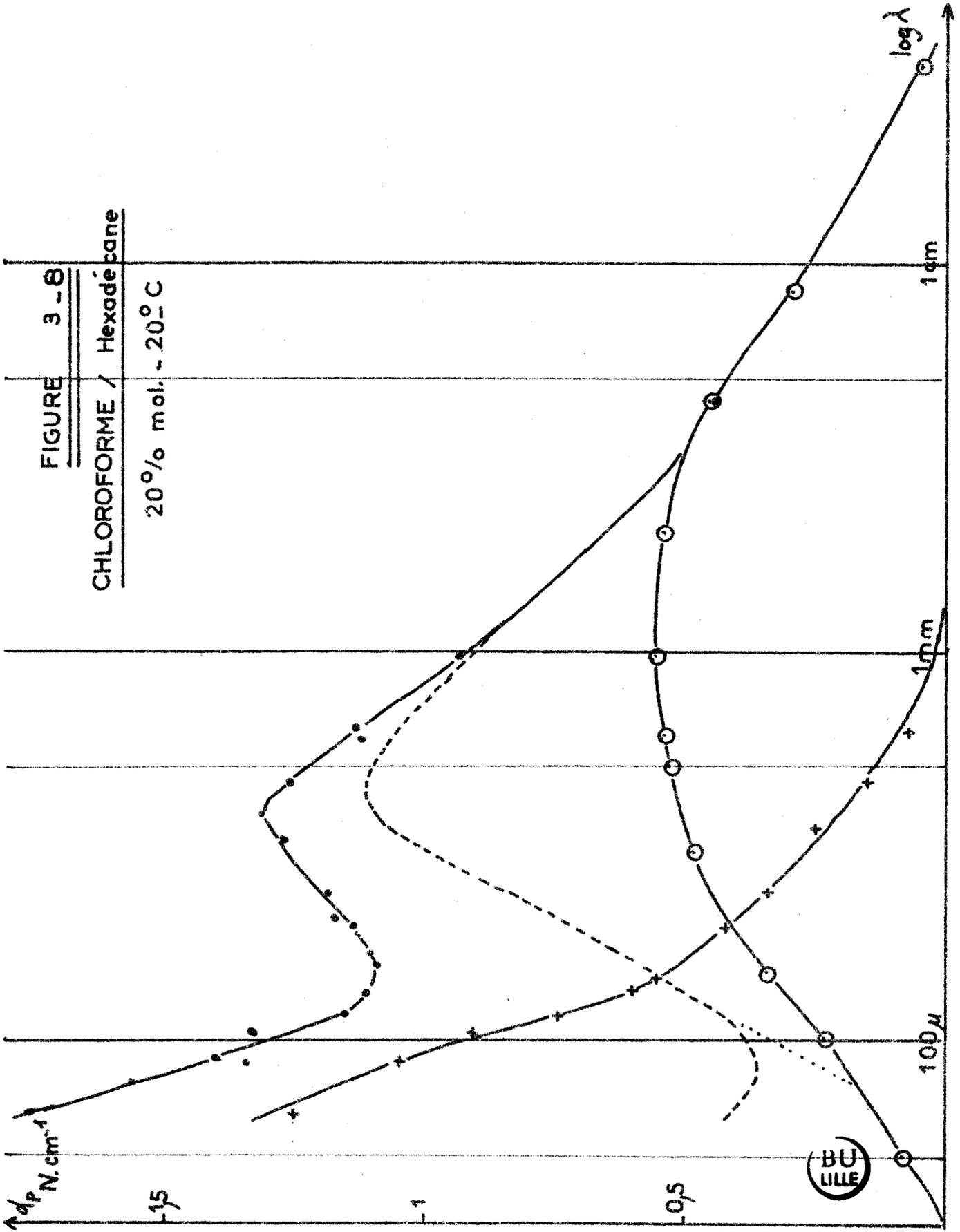


FIGURE 3-9

BROMOFORME / Sulfure de C

20 % mol. - 20° C

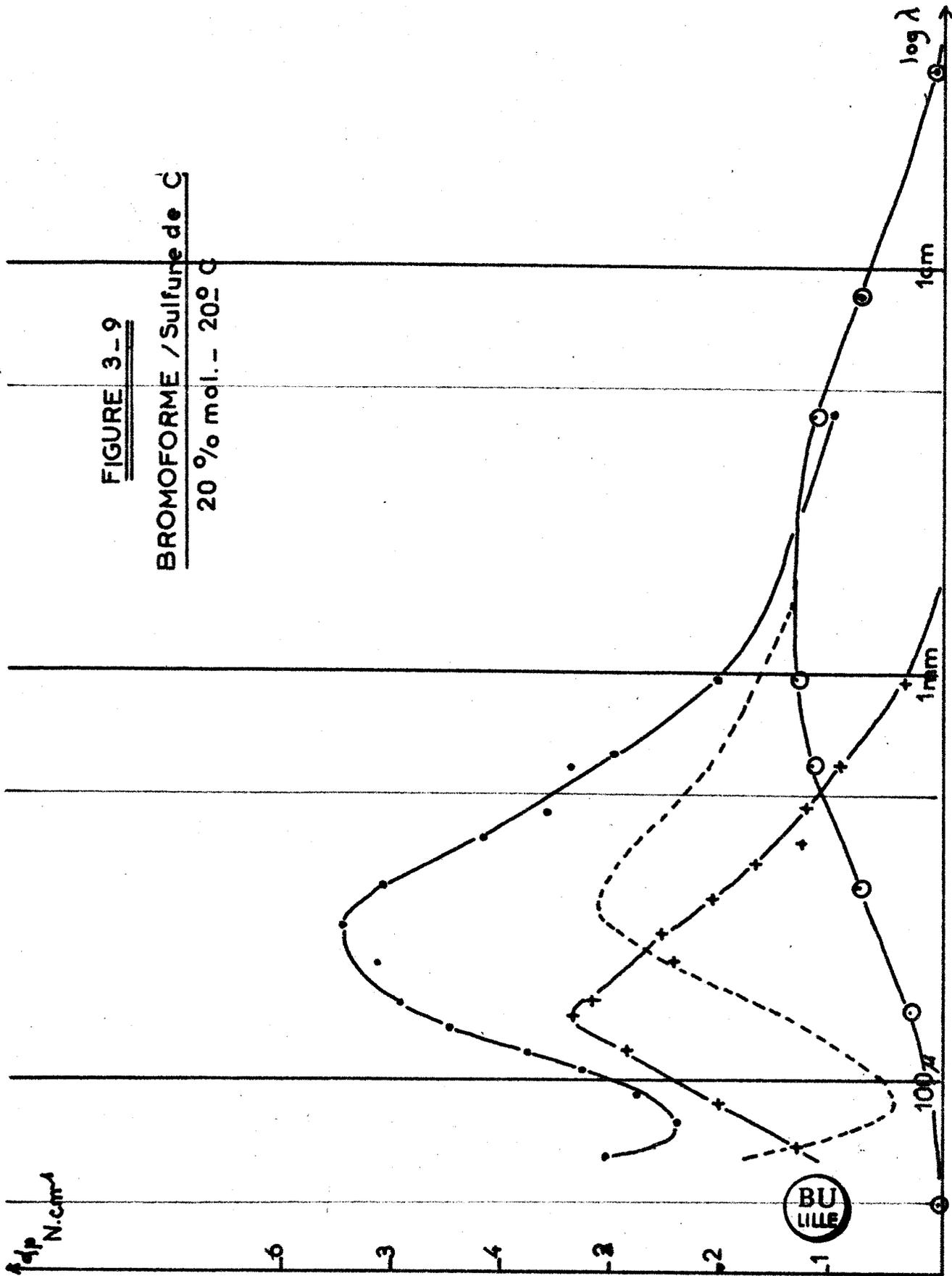


FIGURE 3-10

BROMOFORME / Tétrachlorure de C

20% mol. - 20° C

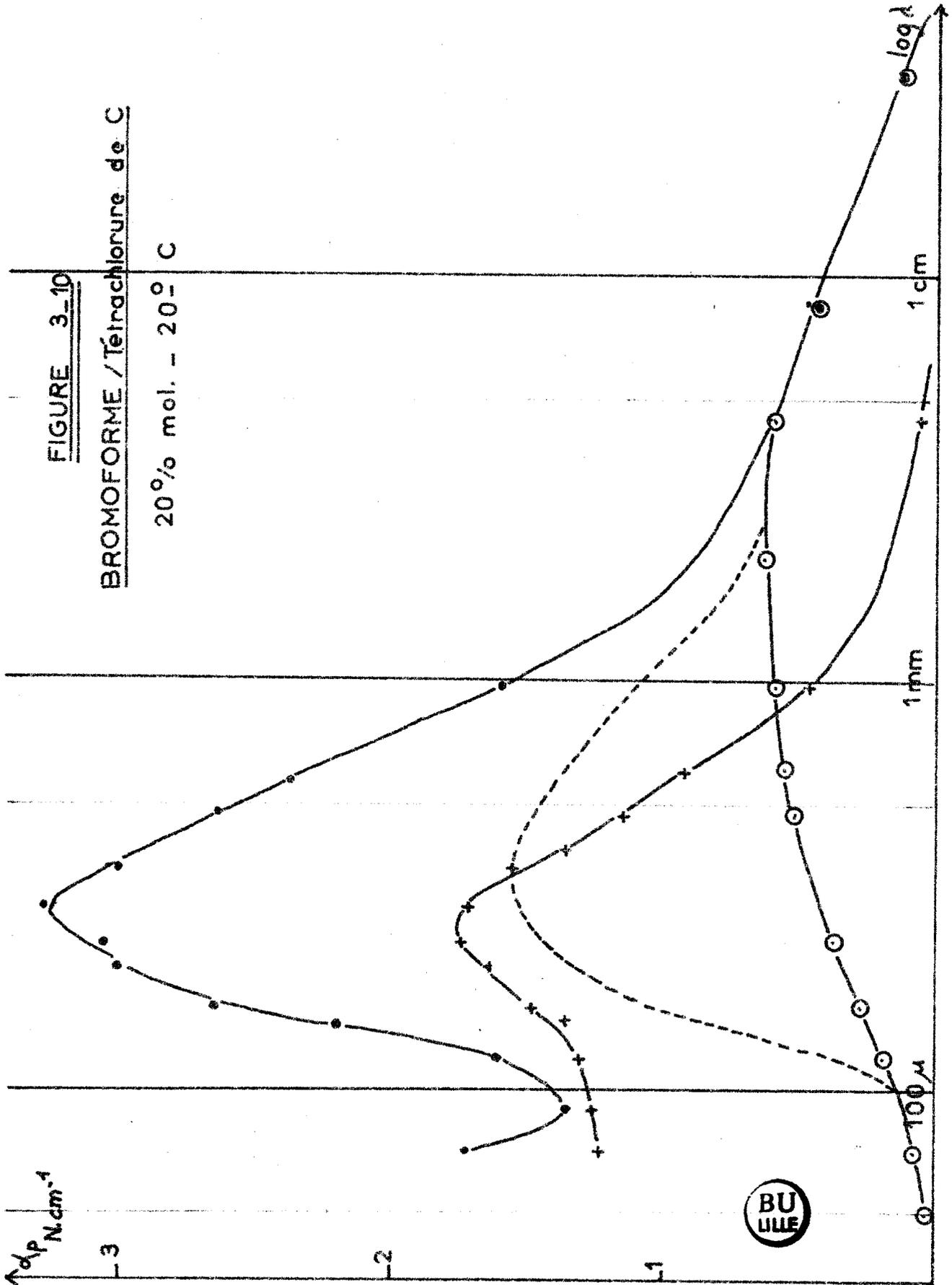


FIGURE 3-11

BROMOFORME / Cyclohexane

20% mol. - 20°C

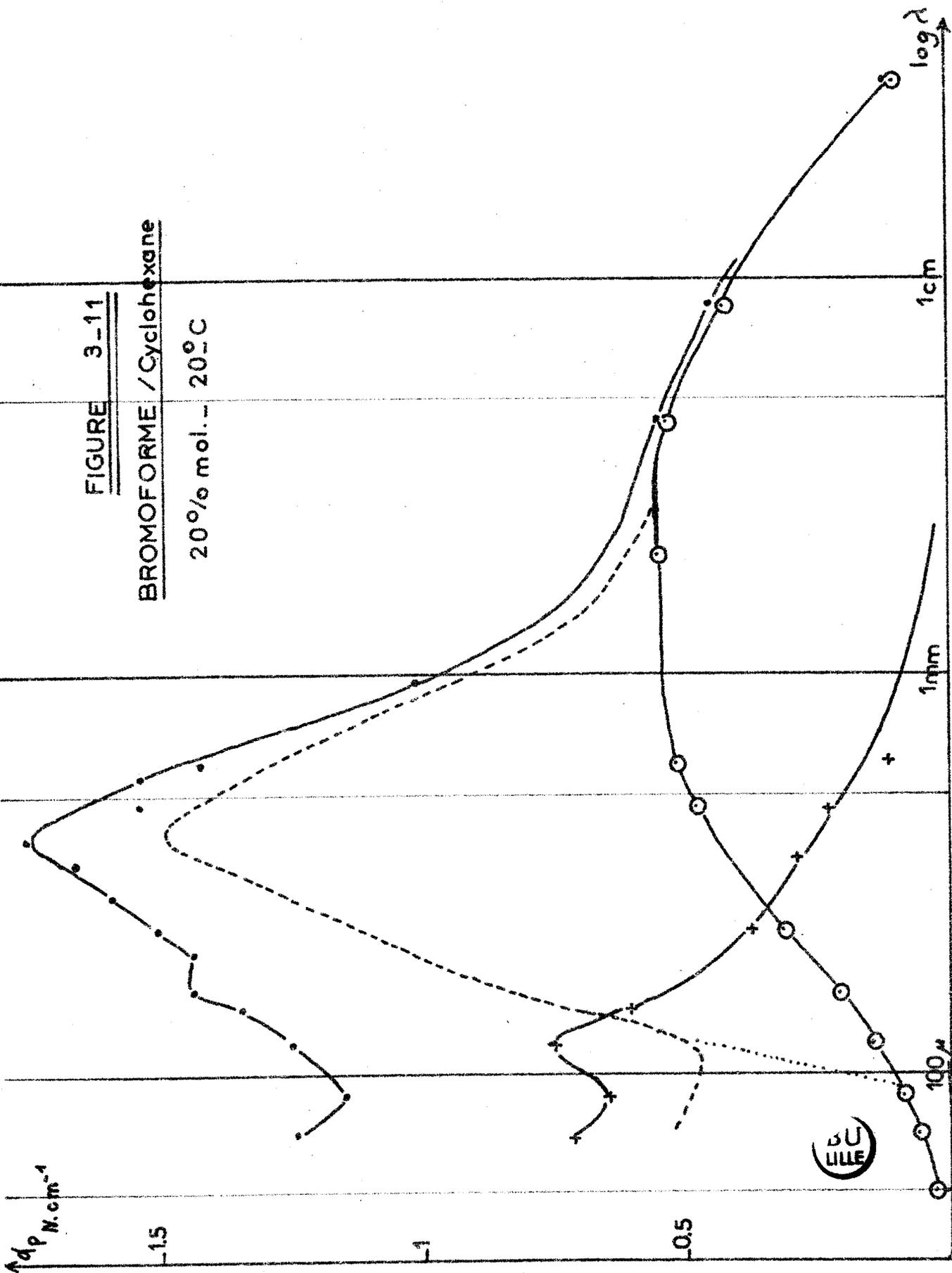


FIGURE 3-12
BROMOFORME / Hexane
20% mol. - 20°C

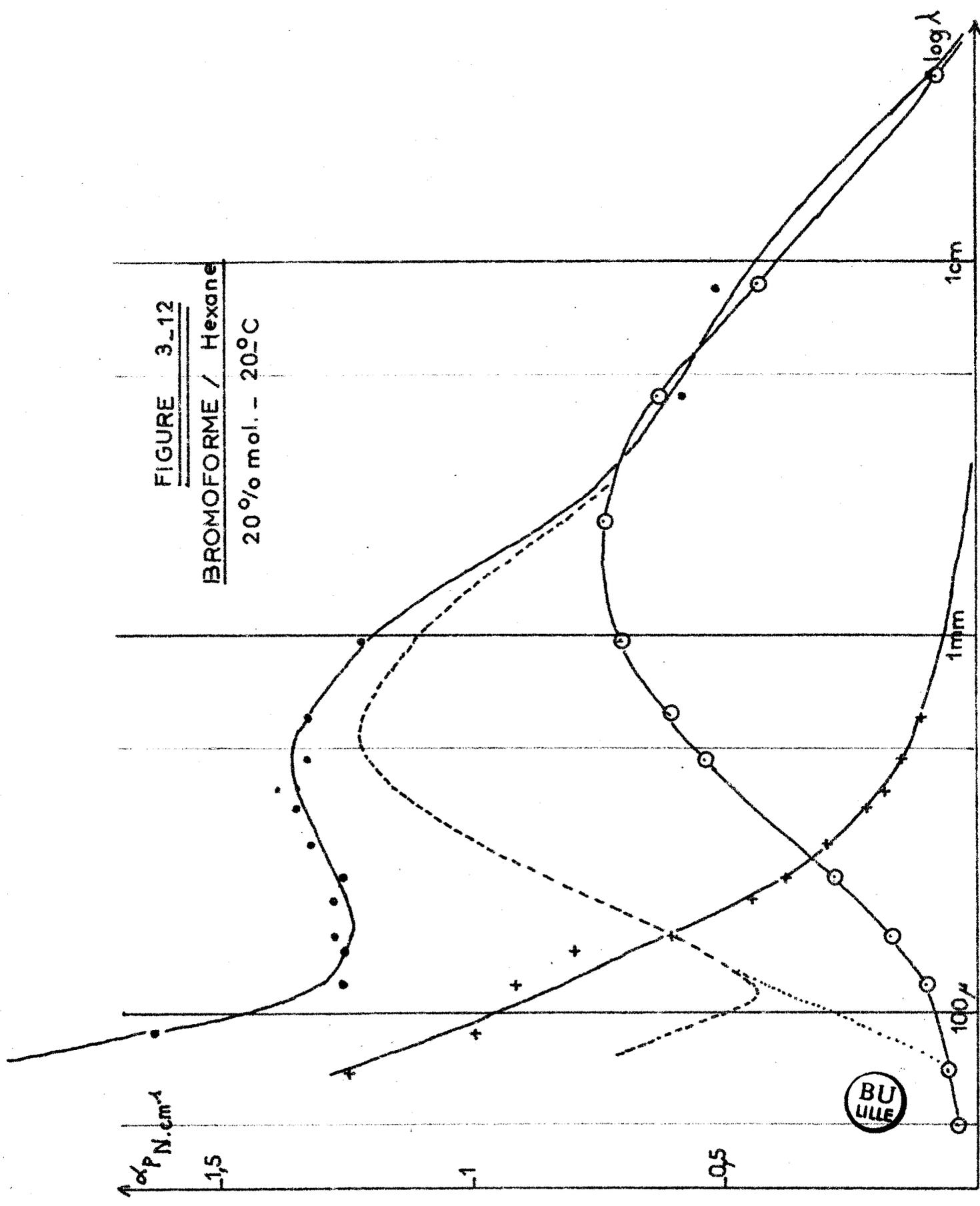
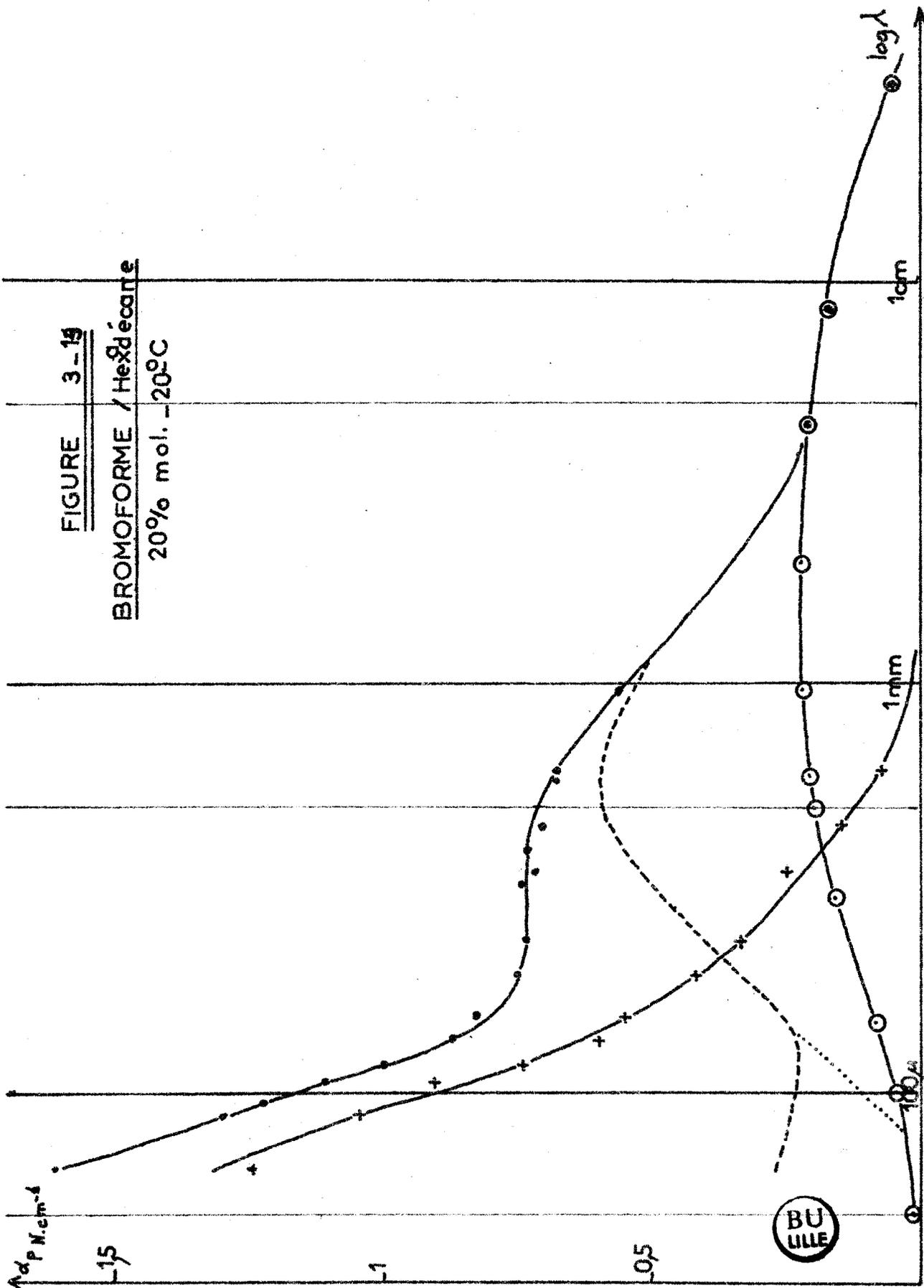


FIGURE 3-19

BROMOFORME / Hexécane

20% mol. -20°C



III.2.4. Détermination de l'absorption supplémentaire et de ses grandeurs caractéristiques

L'absorption supplémentaire $\Delta\alpha_p$ est obtenue graphiquement en retranchant à l'absorption "solution - solvant" (courbe IV), l'absorption théorique prévue par l'effet inertiel (courbe III).

Nous avons tenté de caractériser l'absorption supplémentaire par les grandeurs suivantes :

$\Delta\alpha_{p_{Max}}$ = Amplitude maximum de l'absorption supplémentaire

λ_{c3} = longueur d'onde correspondant au maximum de l'absorption supplémentaire

f_{c3} = c/λ_{c3} fréquence caractéristique correspondant à λ_{c3}

Δf = largeur" de la courbe, ou différences de fréquence entre les 2 points où $\Delta\alpha_p = \frac{\Delta\alpha_{p_{max}}}{2}$

En utilisant la relation de Kramers Krönig ⁽¹⁵⁾ nous avons déterminé $(\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3})$ qui est la variation de la partie réelle de la permittivité complexe correspondant au domaine d'absorption excédentaire.

Appliquée à notre cas particulier cette relation donne :

$$\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\infty} \sqrt{\epsilon} \cdot \Delta\alpha_p \cdot d\lambda \quad (III.3)$$

En admettant $\varepsilon(\lambda)$ sensiblement constant dans le domaine d'intégration où $\Delta\alpha_p \neq 0$, (III.3) devient :

$$\varepsilon_{03} - \varepsilon_{\infty 3} = \frac{\sqrt{\varepsilon_{\infty}}}{\pi^2} \int_0^{\infty} \Delta\alpha_p \cdot d\lambda \quad (\text{III.3'})$$

où ~~ε_{∞}~~ $\varepsilon_{\infty} = \frac{\varepsilon_{\infty 1} + n_0^2}{2}$

L'hypothèse ci-dessus semble justifiée puisque

$$\frac{\varepsilon_{\infty 1} - n_0^2}{\varepsilon_{\infty 1}} \text{ n'est jamais supérieur à 5 \%}$$

L'intégrale $\int_0^{\infty} \Delta\alpha_p \cdot d\lambda$ est calculée par intégration graphique.

Finalement la grandeur $B = \frac{\varepsilon_{03} - \varepsilon_{\infty 3}}{\varepsilon_{01} - \varepsilon_{\infty 1}}$ permet de

rendre compte de l'importance relative du domaine de l'absorption excédentaire par rapport au domaine d'absorption du à la relaxation et à l'effet inertiel.

Signalons, pour conclure que, dans les cas les plus défavorables la valeur des différentes grandeurs caractéristiques de l'absorption supplémentaire peut être entachée d'une erreur allant jusque 25 %.

En effet les causes d'erreurs expérimentales sont nombreuses (détermination de d_{c1} , ε_{01} , $\varepsilon_{\infty 1}$, α_p), le calcul de α_p théorique est assez complexe et il intervient dans le tracé du spectre de l'absorption supplémentaire trois opérations graphiques.

(retrancher α_p solvant de α_p solution, retrancher α_p théorique de α_p solution - solvant, intégration graphique de

$\int_0^{\infty} \Delta^{\alpha} p d \lambda$) qui sont des méthodes de détermination peu précises.

Nous présentons les spectres d'absorption supplémentaire $\Delta^{\alpha} p = f(\log \lambda)$ de nos solutions, comparés au spectre d'absorption supplémentaire du corps pur (5) (19) (19')

pour le chloroforme : figure III.14, III.15

pour le Bromoforme : figure III.16, III.17

D'autre part nous avons regroupé les valeurs obtenues pour les grandeurs caractéristiques de l'absorption supplémentaire

tableau III.7 pour le chloroforme

tableau III.8 pour le bromoforme.

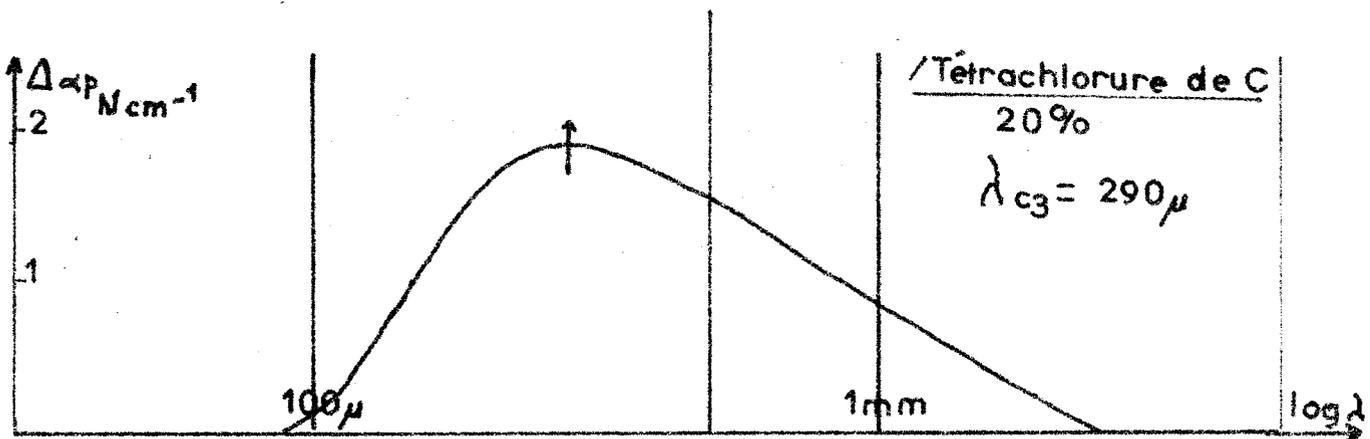
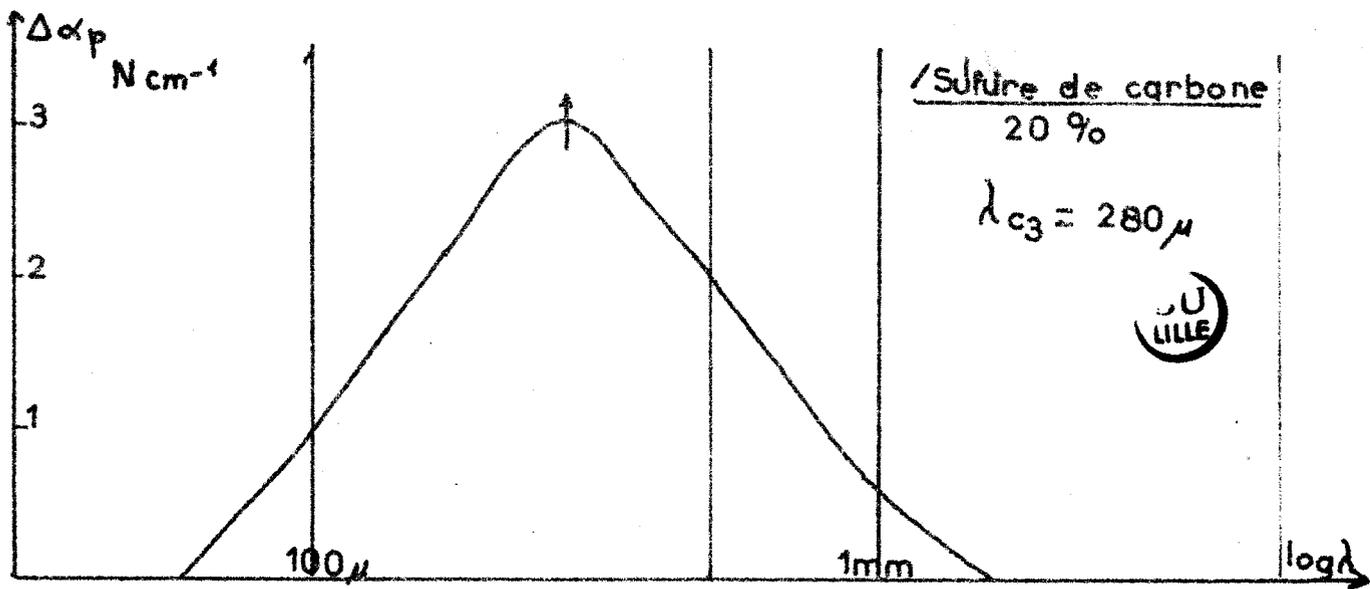
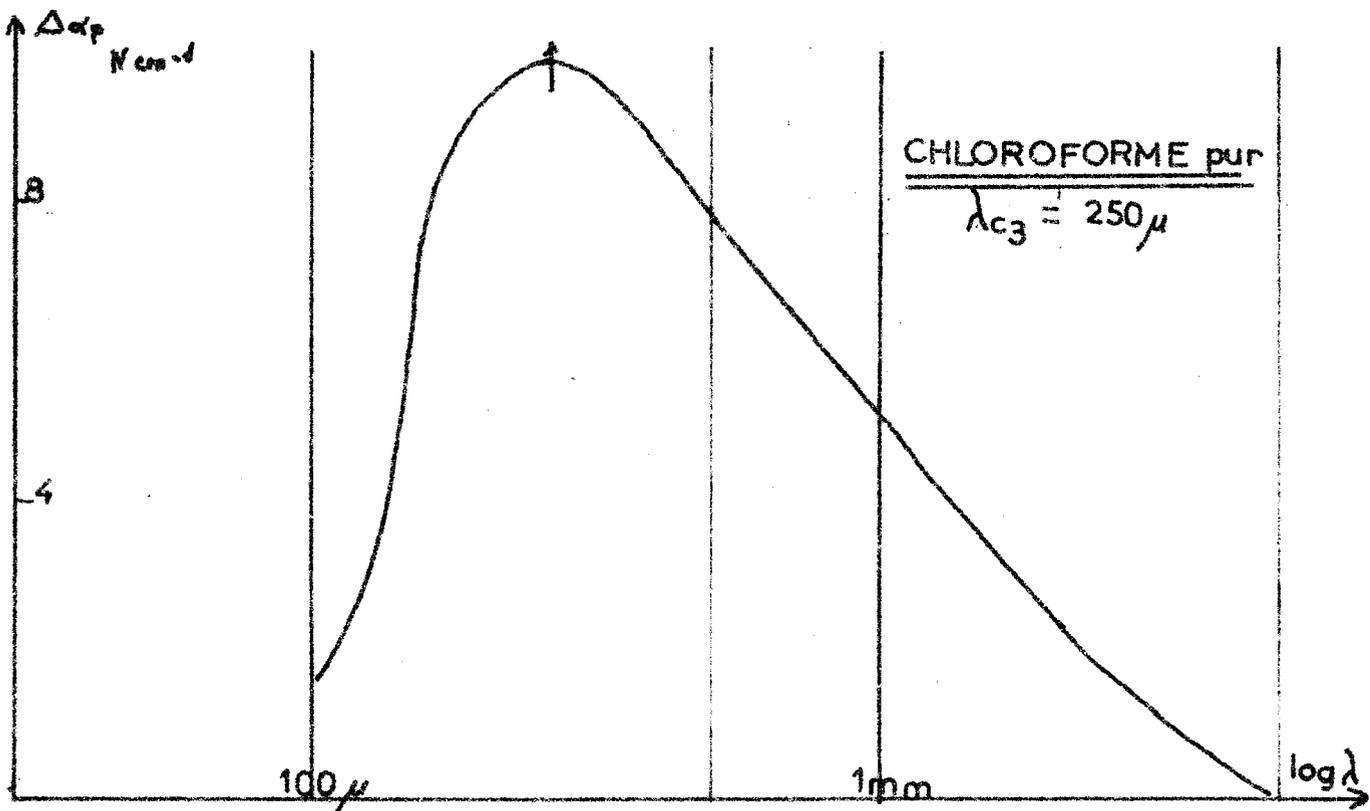


FIGURE 3-14

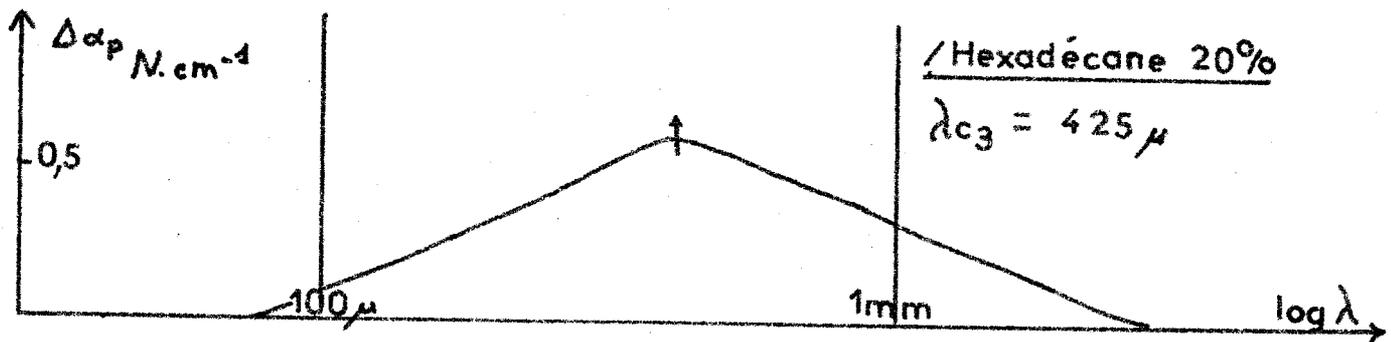
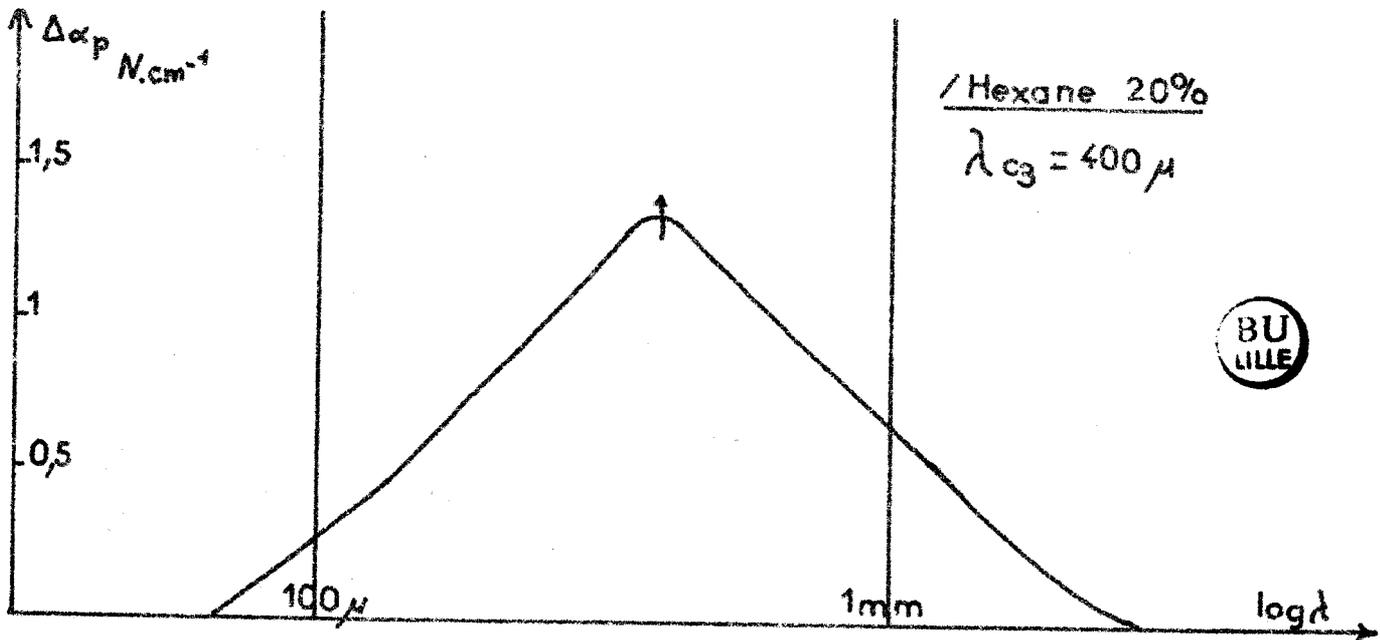
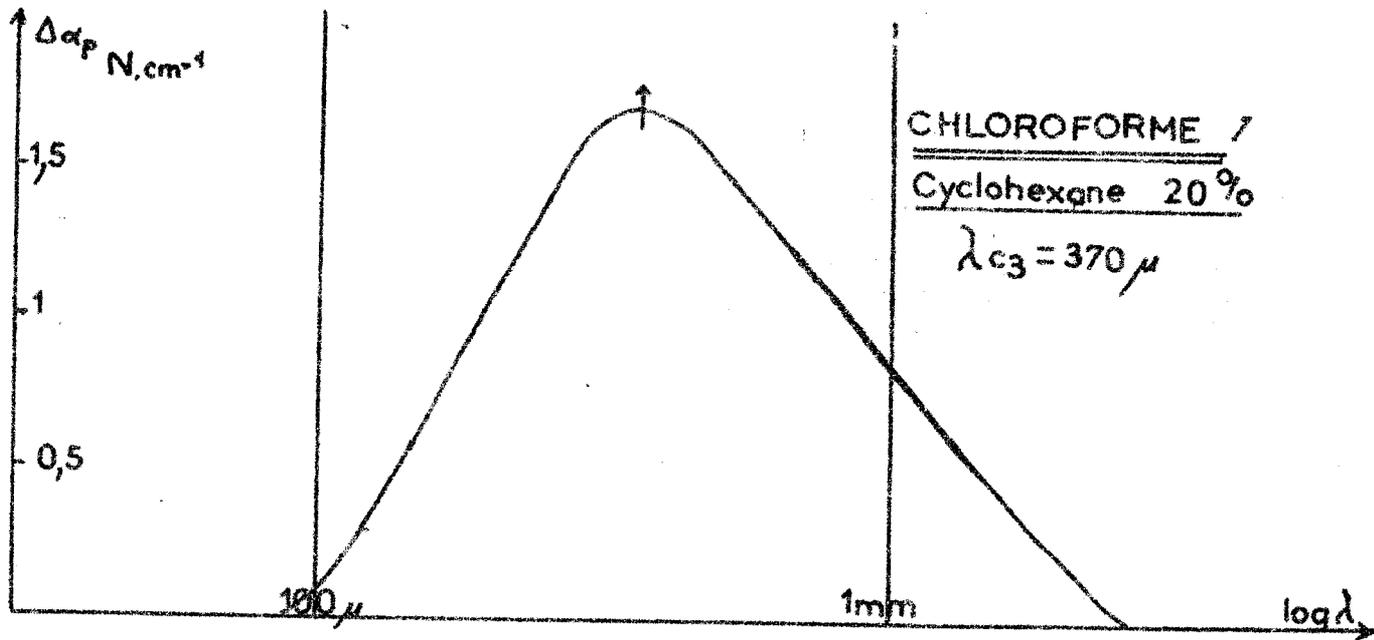


FIGURE 3-15

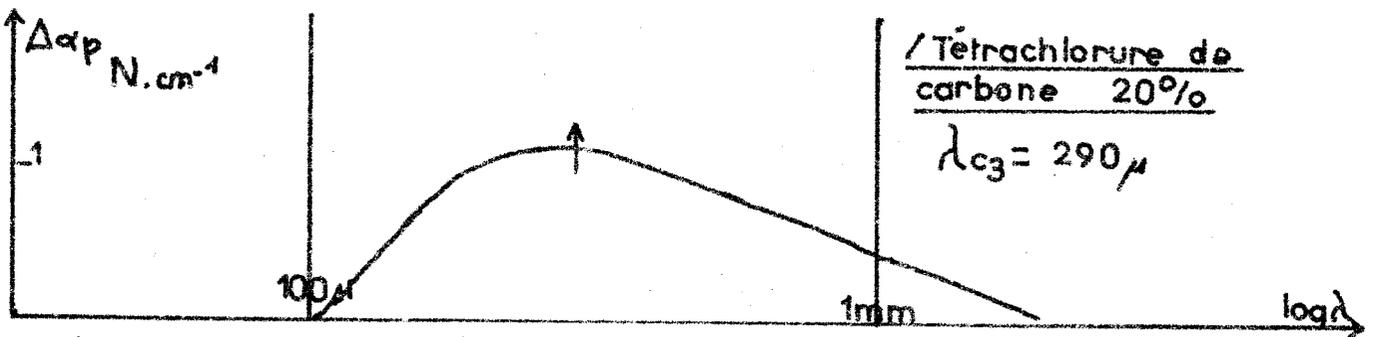
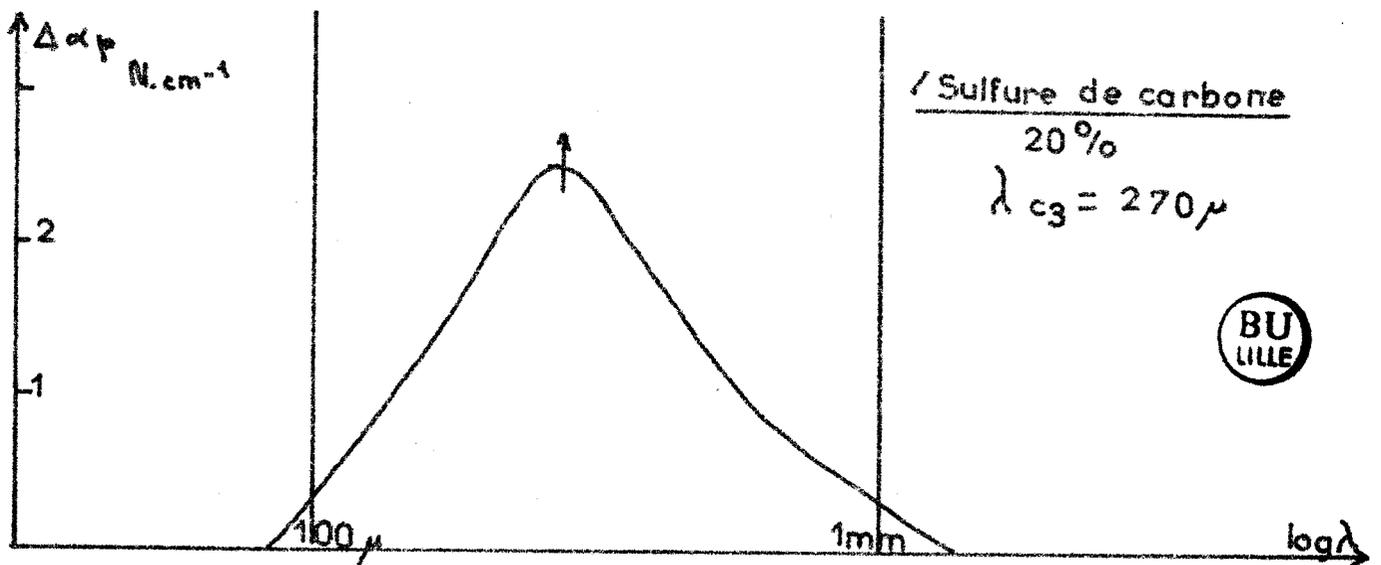
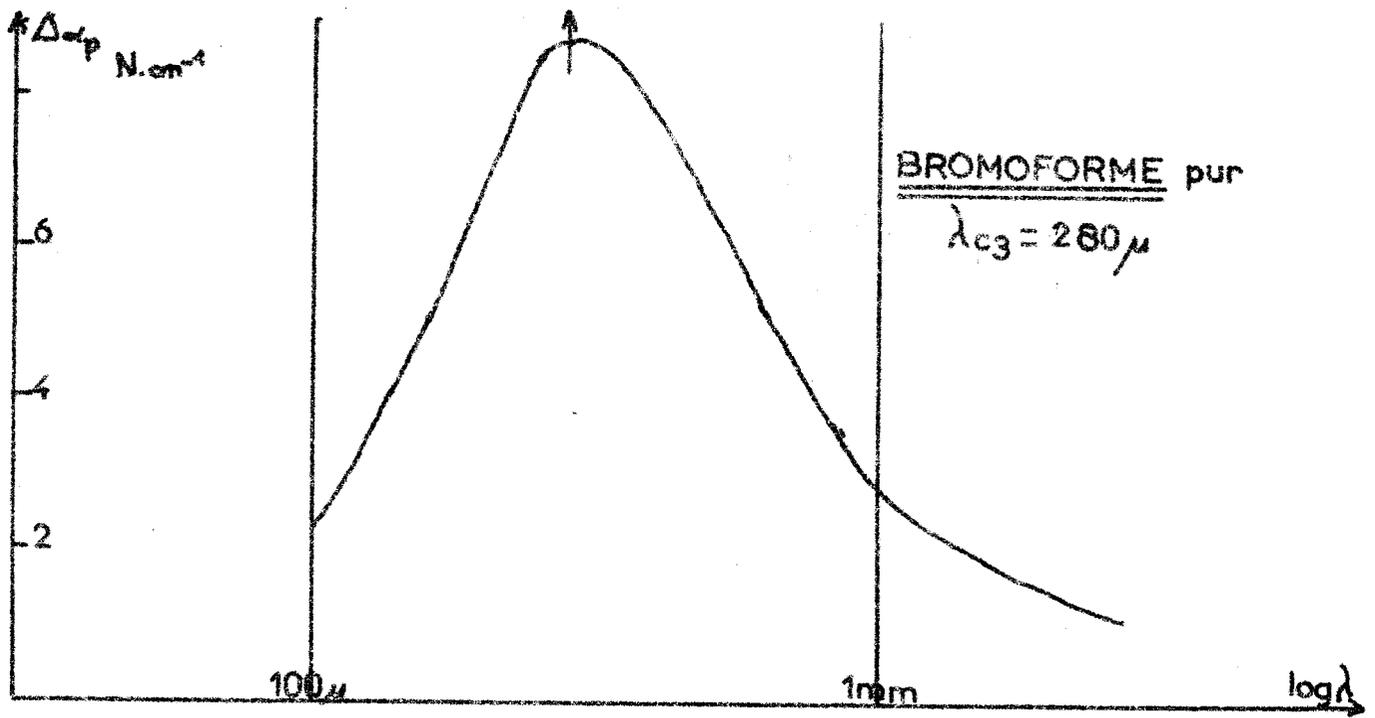


FIGURE 3-16

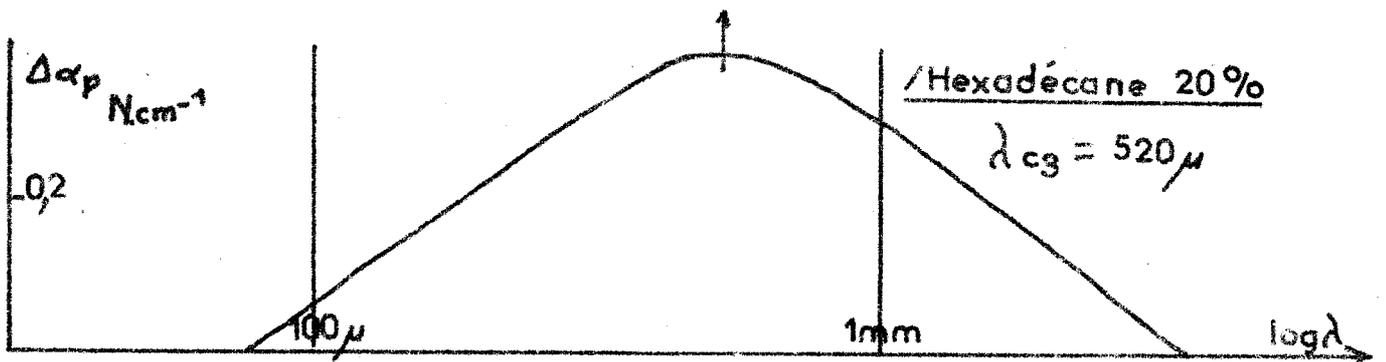
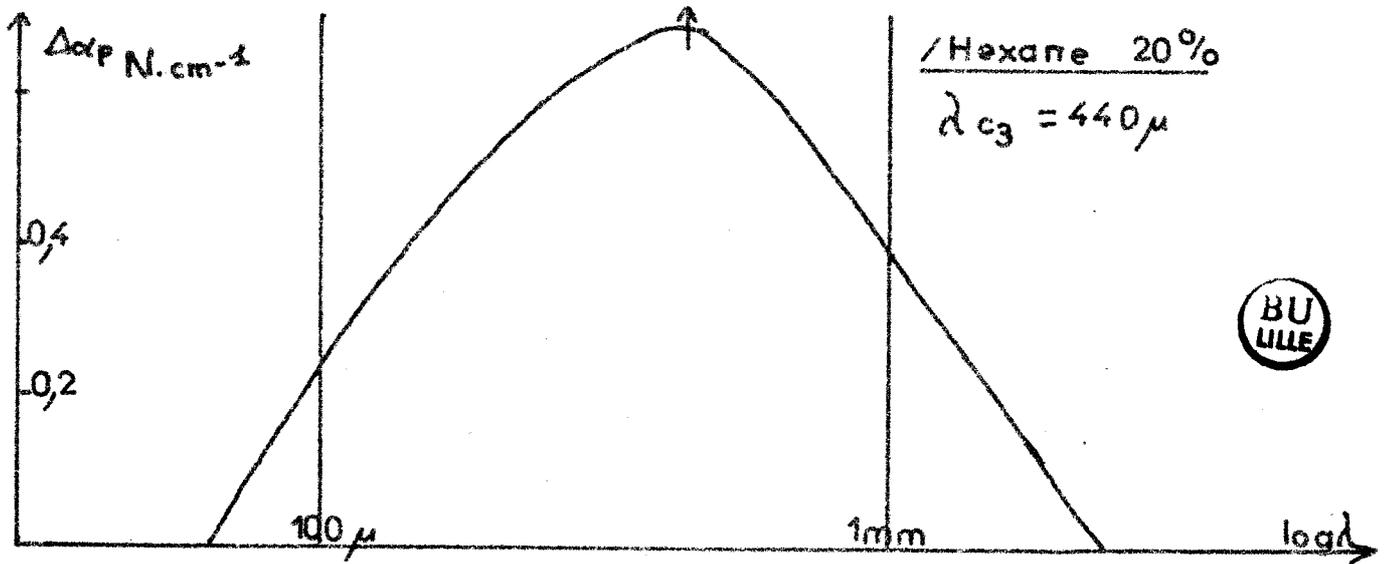
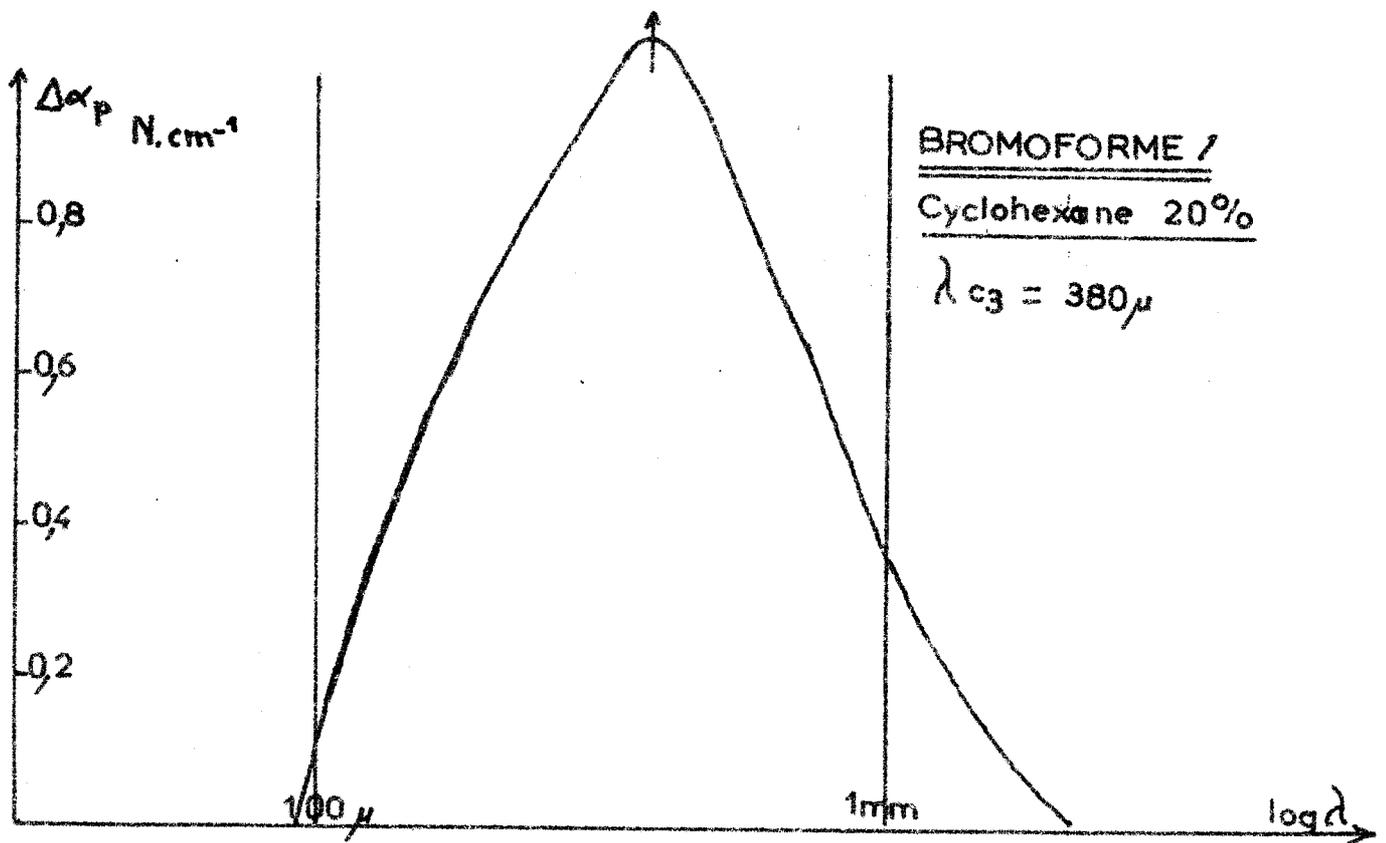


FIGURE 3-17

Solvant	$\Delta\alpha_p \text{ Max}$ N. cm ⁻¹	λ_{c_3} μ	f_{c_3} GHz	Δf GHz	$\int \Delta\alpha_p d\lambda$ (Neper)	$\sqrt{\epsilon_{\infty}}$	$\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty}$	B
Sulfure de carbone.....	3,03	280	1 070	1 850	0,175	1,58	0,028	0,041
Tétrachlorure de carbone.	1,85	290	1 030	1 720	0,162	1,48	0,024	0,071
Cyclohexane.....	1,7	370	811	1 440	0,162	1,43	0,023	0,079
Hexane.....	1,30	400	750	1 430	0,130	1,385	0,018	0,070
Héxadécane.....	0,6	425	706	1 350	0,065	1,435	0,0094	0,079

Tableau 3-7

Solutions de Chloroforme :

GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE L'ABSORPTION SUPPLEMENTAIRE

Solvant.	$\Delta\alpha_p$ Max N. cm ⁻¹	λ_{c_3} μ	f_{c_3} GHz	Δf GHz	$\int \Delta\alpha_p d\lambda$ (Neper)	$\sqrt{\epsilon_\infty}$	$\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}$	B
Sulfure de Carbone.....	2,50	276	1 110	1 430	0,110	1,62	0,0178	0,047
Tétrachlorure de carbone.	1,12	290	1 030	1 725	0,090	1,50	0,0135	0,055
Cyclohexane.....	1,05	380	790	1 635	0,082	1,45	0,0118	0,061
Hexane.....	0,67	440	680	2 180	0,075	1,40	0,0106	0,062
Hexadécane.....	0,40	520	577	1 520	0,061	1,44	0,0088	0,113

Tableau 2-8

Solutions de Bromoforme :

GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE L'ABSORPTION SUPPLEMENTAIRE

III.3 L'ABSORPTION SUPPLEMENTAIRE DES SOLUTIONS DE BROMOCHLOROMETHANE

III.3.1. - Grandeurs caractéristiques du spectre hertzien

Les grandeurs caractéristiques du spectre hertzien des solutions de bromochlorométhane sont calculées de la même façon qu'en III.2.1. Elles sont précisés dans le tableau III.9

Solvant	CCl ₄	Cyclohexane	Hexane
Conc. mol.	0,10	0,10	0,10
Temp.	20°C	20°C	20°C
n_0^2	2,137	2,040	1,915
ϵ_{01}	2,555	2,298	2,128
$\epsilon_{\infty 1}$	2,206	2,057	1,931
α_{dist}	0,13	0,05	0,06
f_{c1}	130 GHz	150 GHz	122 GHz
A_{c1}	2,30 mm	2 mm	2,46 mm
$\alpha_{p1 M}$	6,40	5,30	3,50
$\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}$	0,349	0,241	0,197

Tableau III.9

III.5.2 - Détermination approchée du moment d'inertie,
Grandeurs caractéristiques de l'effet inertiel et de
l'absorption supplémentaire

Dans le cas du Bromochlorométhane nous n'avons pas pu déterminer le moment d'inertie par la méthode indiquée au paragraphe III.2.2 l'ouvrage de Gordy et Smith et Trambaculo⁽¹²⁾ ne précisant pas la valeur de la constante de rotation B de cette molécule,

En nous basant sur des considérations purement géométriques nous avons tenté de déterminer une valeur approximative du moment d'inertie de la molécule. Pour faire ce calcul nous avons utilisé les valeurs numériques (angles de liaison - distances interatomiques) données par Smith⁽²⁷⁾

Le moment d'inertie de la molécule calculé par rapport à un axe perpendiculaire au moment dipolaire $\vec{\mu}$ et passant par le centre de gravité, (Cet axe se trouve donc dans le plan Cl. C. Br) a pour valeur :

$$I_1 \neq 2,8 \cdot 10^{-46} \text{ unités MKSA}$$

$$I_{1/2 \text{ kT}} \neq 34,6 \cdot 10^{-27} \text{ MKSA}$$

D'autre part ce même moment d'inertie calculé par rapport à un axe perpendiculaire au moment dipolaire $\vec{\mu}$, donc perpendiculaire au plan Cl.C.Br) et passant par le centre de gravité de la molécule donne :

$$I_2 = 41 \cdot 10^{-46} \text{ M K S A}$$

$$I_{2/2 \text{ kT}} = 611 \cdot 10^{-27} \text{ M K S A}$$

Nous avons ensuite calculé d_{c2} correspondant à ces deux valeurs du moment d'inertie. Les valeurs obtenues pour d_{c2} comparées à la longueur d'onde d_{c2} qu'il est possible de déterminer de façon approximative en exploitant la courbe $\alpha_p = f(\log d)$ montrent que $I_1 = 2,8 \cdot 10^{-46}$ est trop faible et $I_2 / 2 kT = 41 \cdot 10^{-46}$ beaucoup trop élevé.

En supposant que le mouvement de la molécule responsable de la décroissance de α_p est une rotation autour d'un axe perpendiculaire au moment dipolaire, et que cette rotation se fera préférentiellement suivant l'axe pour lequel le moment d'inertie est le plus faible, nous avons "pondéré" ces deux valeurs du moment d'inertie.

Pour $I/2 kT \neq 70 \cdot 10^{-27}$ donc $I \neq 2 I_1$ nous avons constaté que la longueur d'onde d_{c2} obtenue concordait bien avec la valeur approximative obtenue par dépouillement graphique.

Ces différents résultats sont résumés tableau III.10

	Br Cl CH ₂	Br Cl CH ₂	Br Cl CH ₂
	CCl ₄	Cyclohexane	hexane
d_{c2} approximative	90 μ	105 μ	110 μ
d_{c2} expérimentale			
$I = 2,8 \cdot 10^{-46} \Rightarrow d_{c2} =$	54 μ	62 μ	50 μ
$I = 41 \cdot 10^{-46} \Rightarrow d_{c2} =$	952 μ	1100 μ	895 μ
$I = 5,6 \cdot 10^{-46} \Rightarrow d_{c2} =$	110 μ	126 μ	102 μ

Tableau III.10

Nous avons également calculé α_{p1} théorique en fonction de d pour les trois valeurs du moment d'inertie. Parmi les trois courbes obtenues, celle qui correspond à $I \neq 5,6 \cdot 10^{-46}$ MKSA ($I/2 kT = 70 \cdot 10^{-27}$) permet de retrouver pour nos trois solutions le profil habituel de l'absorption supplémentaire (figures III.18, III.19, III.20). La légende indiquée figure III.18 est valable également pour III.19 et III.20.

Ayant adopté pour valeur approximative du moment d'inertie $I \neq 5,6 \cdot 10^{-46}$ MKSA, nous avons déterminé les grandeurs caractéristiques de l'effet inertiel et de l'absorption supplémentaire de la même façon que pour les solutions de Bromoforme et de Chloroforme. Nos résultats apparaissent tableau III.11 et figure III.22.

FIGURE 3-18

BROMOCHLOROMETHANE / Tétrachlorure
de carbone

10% mol. - 20°C

Courbe I

Courbe II

Courbe IV

Courbes III: I = 2,8 · 10⁻⁴⁶

I = 5,6 · 10⁻⁴⁶

I = 4,1 · 10⁻⁴⁶

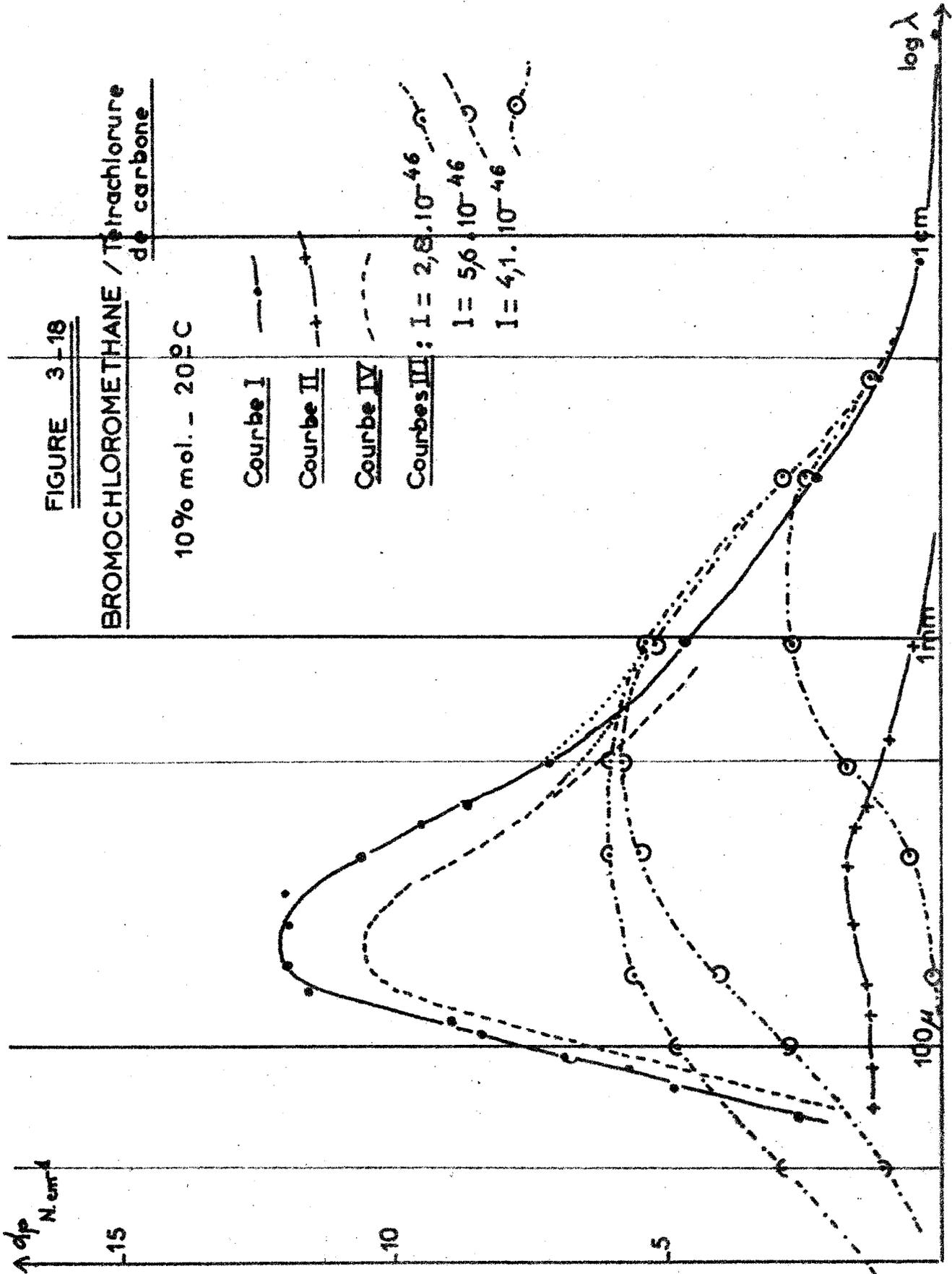


FIGURE 3-19

BROMOCHLOROMETHANE / Cyclohexane
10% mol. - 20°C

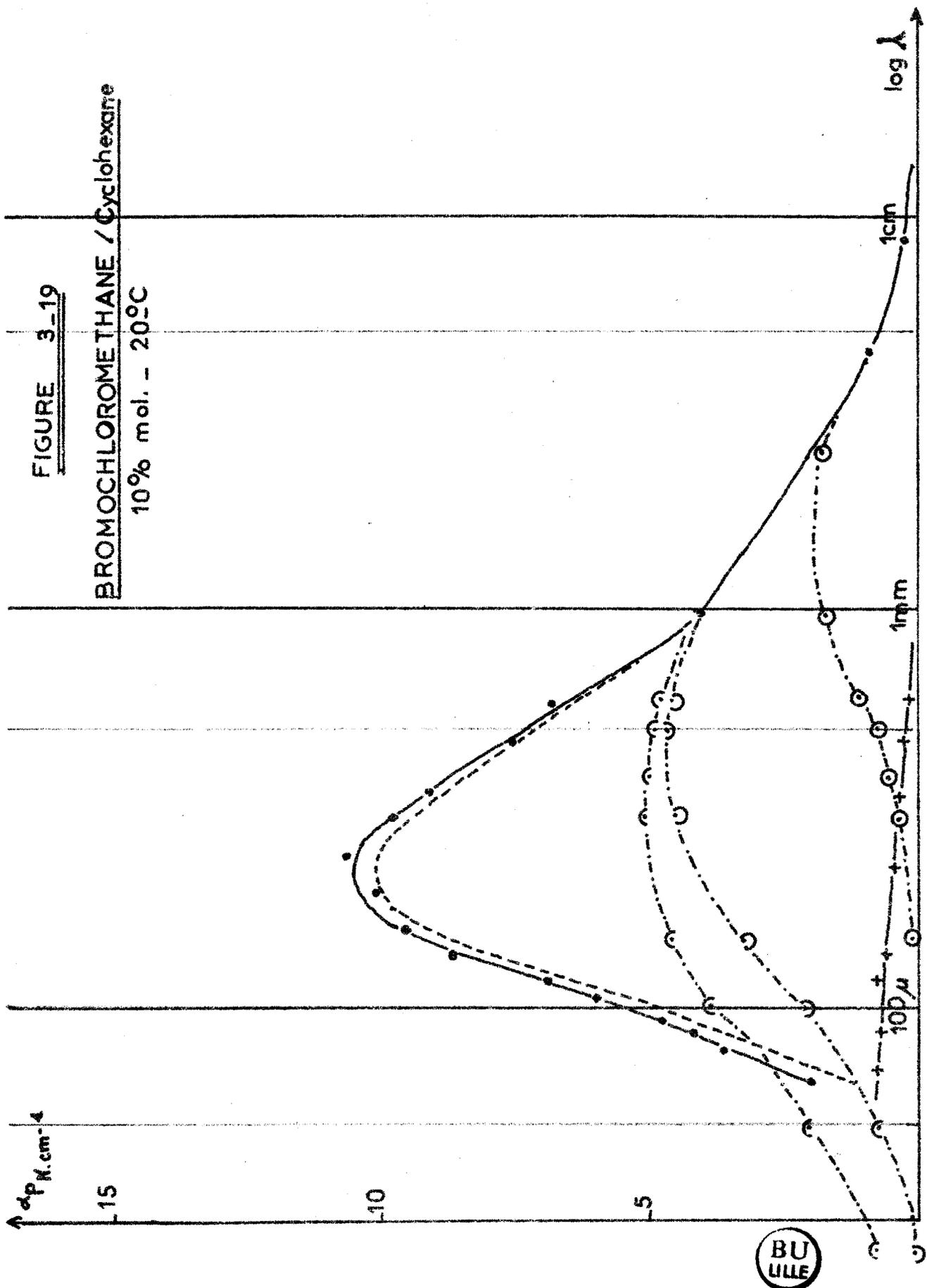
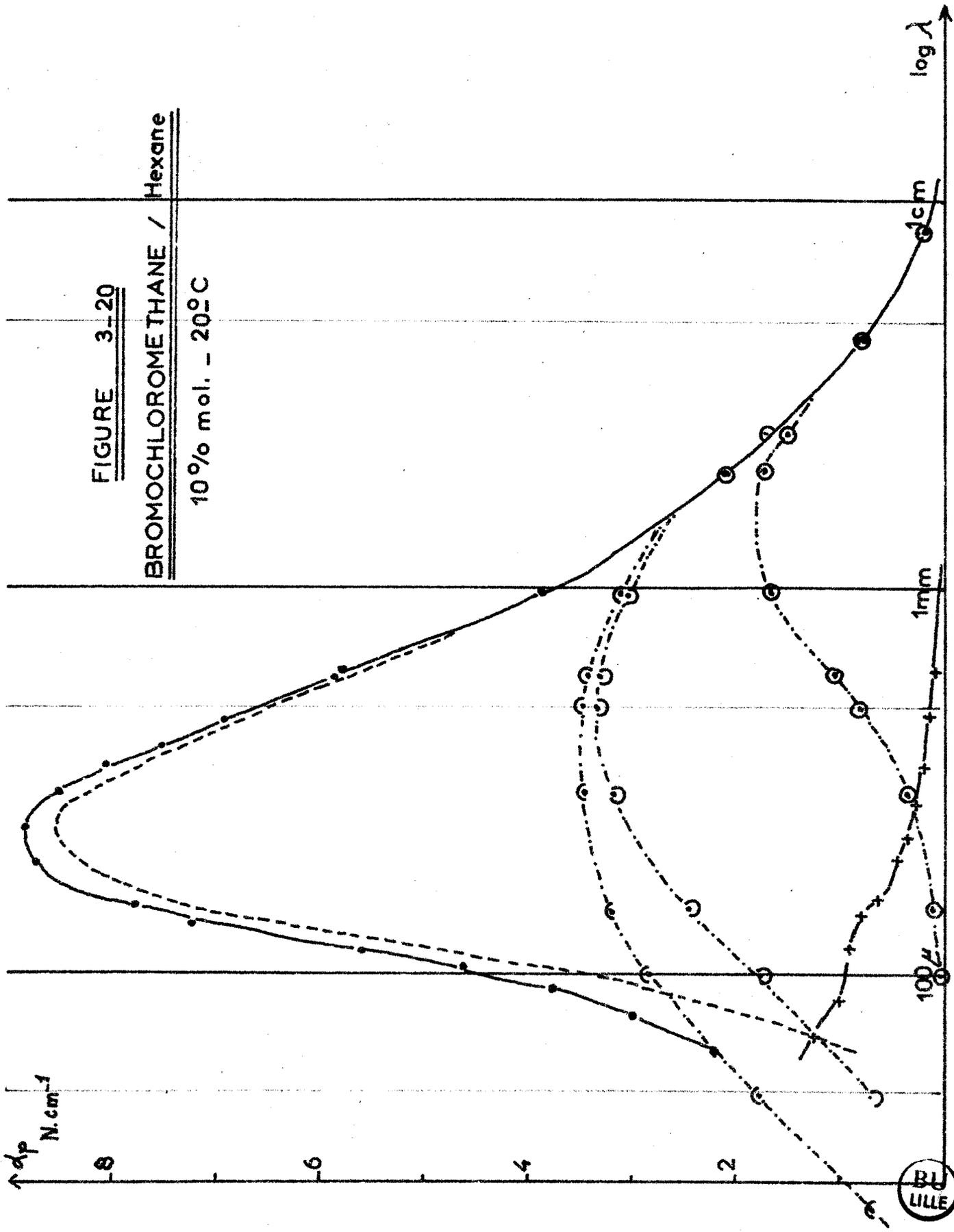


FIGURE 3-20
BROMOCHLOROMETHANE / Hexane
10% mol. - 20°C



Solutions de Bromochloromethane

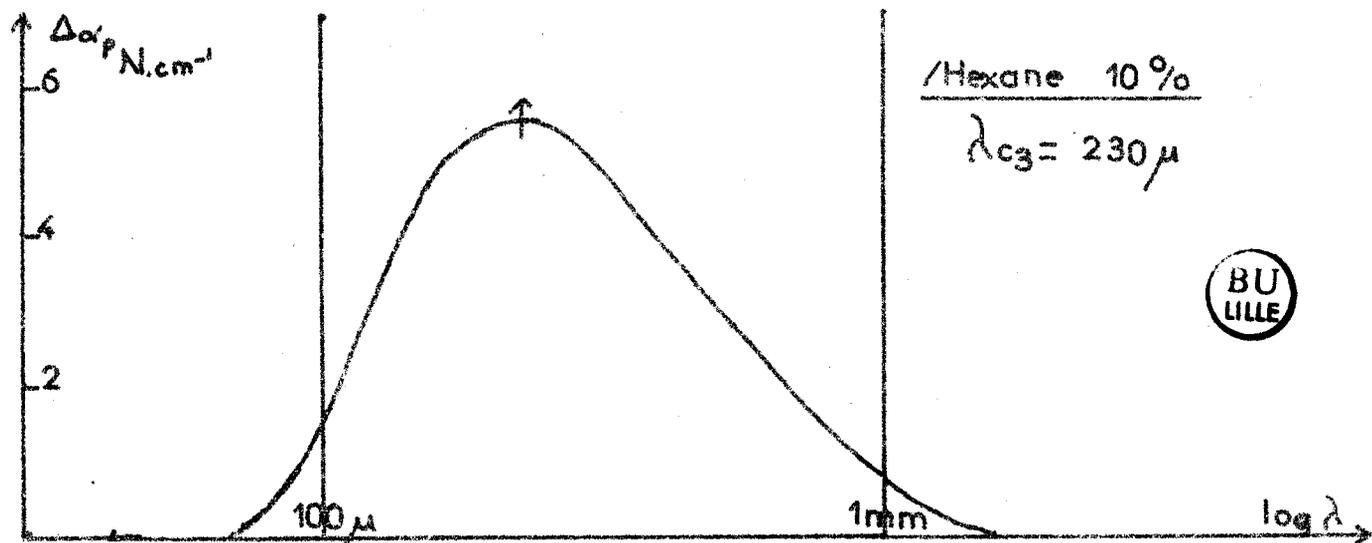
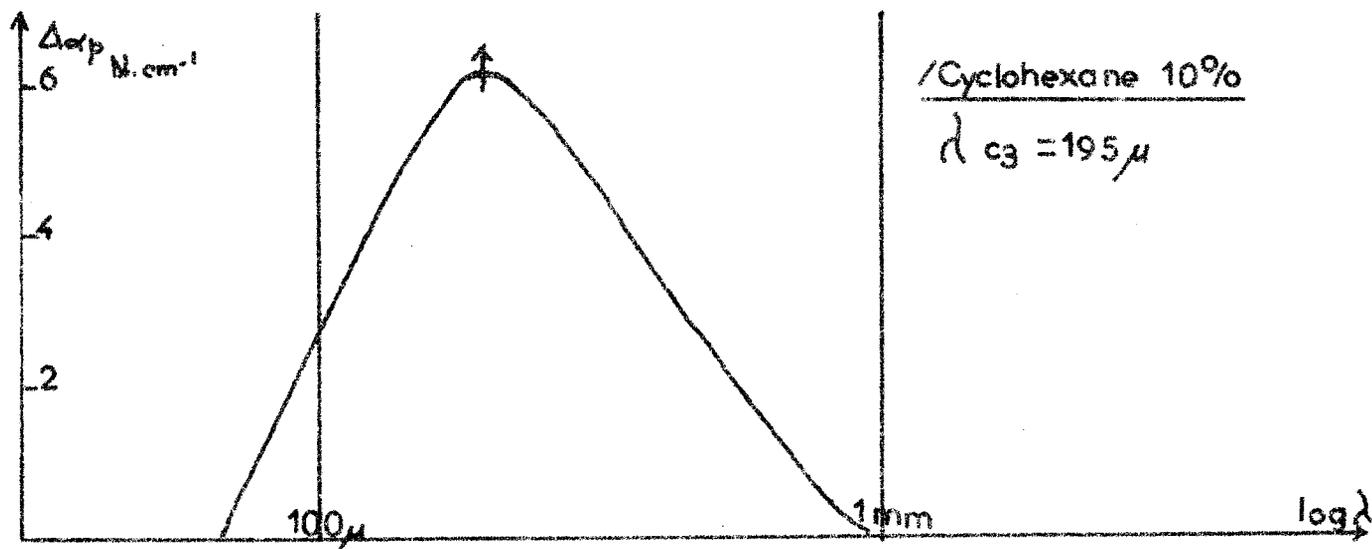
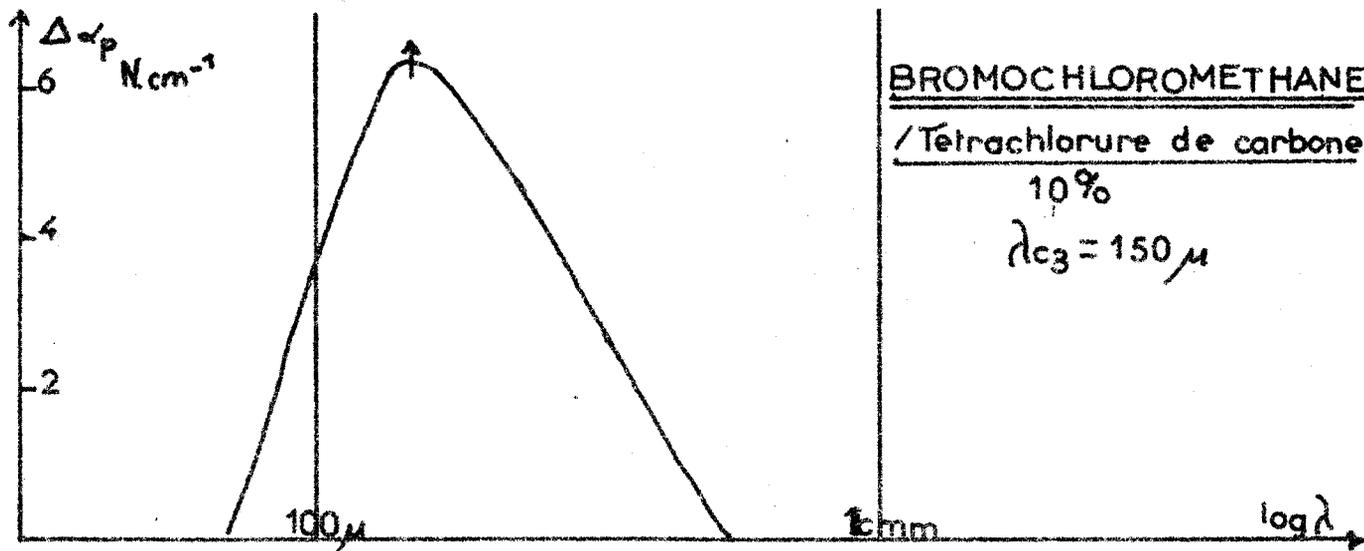
GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE L'EFFET INERTIEL
ET DE L'ABSORPTION SUPPLEMENTAIRE

Concentration molaire : 0,10

Température : 20° C.

Solvant.....	CCl ₄	Cyclohexane	Hexane
f _{c2} : GHz.....	2 750	2 380	2 930
λ _{c2} : μ.....	110	126	102
Δα _{p max} N. cm ⁻¹	6,3	6,15	5,5
λ _{c3} : μ.....	150	195	230
f _{c3} GHz.....	2 000	1 540	1 300
Δf GHz.....	2 160	2 180	1 990
∫ Δα _p · dλ (Neper).....	0,134	0,22	0,28
√ε _∞	1,47	1,43	1,38
ε ₀₃ - ε _{∞3}	0,0197	0,032	0,0385
B.....	0,056	0,133	0,196

Tableau 3-11



BU
LILLE

FIGURE 3-22

CHAPITRE IV

SYNTHESE DES RESULTATS

EXPERIMENTAUX

C H A P I T R E I V

SYNTHESE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1 - INTRODUCTION

L'examen de nos résultats expérimentaux nous a incité à classer les différents solvants dans l'ordre suivant :

Sulfure de carbone, Tétrachlorure de carbone, Cyclohexane, Hexane, Tétradécane.

En effet c'est ce classement qui fait apparaitre une continuité dans la variation du plus grand nombre de grandeurs introduites pour tenter de caractériser l'absorption supplémentaire.

Ce classement impose deux remarques importantes

a) Il correspond au classement par ordre de grandeur croissante de la dimension la plus importante de la molécule de chacun de ces solvants. Cette dimension mesurée grossièrement sur des "modèles moléculaires universels S.A.S.M." donne :

Sulfure de carbone : $5,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$ - Tétrachlorure de Carbone : $6 \overset{\circ}{\text{Å}}$
Cyclohexane : $7 \overset{\circ}{\text{Å}}$ - hexane : $9 \overset{\circ}{\text{Å}}$ - Hexadécane $21,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$

b) Dans la mesure où une phase liquide peut présenter des éléments de structure ordonnée, le précédent classement correspond à une probabilité décroissante de présence de structure ordonnée au sein de la phase solvant. En effet : le sulfure de carbone et le Tétrachlorure de carbone ont une molécule rigide de forme simple d'où possibilité de disposition ordonnée de molécules les unes par rapport aux autres. Le cyclohexane a une molécule dont la forme est plus complexe, de plus elle présente deux possibilités

de configuration (forme chaise et forme bateau) Ces divers éléments rendent la probabilité d'arrangements ordonnés moins grande. L'Hexane et à plus forte raison l'hexadécane, présentent un grand nombre d'isomères de rotation, d'où probabilité très faible de structures ordonnées.

IV.2 - ETUDE COMPARATIVE DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE L'ABSORPTION SUPPLEMENTAIRE

Cette étude a été faite sur les grandeurs suivantes :

- d_{c3} : longueur d'onde pour laquelle l'absorption supplémentaire $\Delta\alpha_p$ est maximum.
- $\Delta\alpha_{pM} / \alpha_{p \text{ théo } M}$: rapport entre le maximum de l'absorption supplémentaire $\Delta\alpha_{pM}$ et le maximum du coefficient d'absorption prévue par la théorie de la relaxation et de l'effet inertiel $\alpha_{p \text{ th } M}$
- $\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}$: variation de la partie réelle de la permittivité complexe due à l'absorption supplémentaire
- $B = \frac{\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}}{\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}}$ Rapport entre la variation de la partie réelle de la permittivité complexe due :
D'une part à l'absorption supplémentaire ($\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}$)
et d'autre part aux effets de la relaxation ^{et} inertiel ($\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}$)
- d_{c1} / d_{c3} rapport entre les longueurs d'onde caractéristiques de la relaxation et de l'absorption supplémentaire.
- d_{c3} / d_{c2} rapport entre les longueurs d'ondes caractéristiques de l'absorption supplémentaire et de l'effet inertiel.

- Δf : largeur, en fréquence du spectre $\Delta \alpha_p = f(d)$ au point $\Delta \alpha_p$ Maximum / 2
- $\Delta f / f_{c_3}$: Rapport entre la largeur du spectre et sa fréquence caractéristique.

Remarque : Toutes les données concernant le Bromoforme et le Chloroforme pur sont extraites de (19)

IV.2.1 - Etude de λ_{c_3} - (tableau IV.1)

Solvant \ Soluté	Chloroforme	Bromoforme	Bromochlorométhane
Corps pur....	250 μ	280 μ	
Sulfure de carbone.....	280 μ	270 μ	
Tétrachlorure de carbone...	290 μ	290	150
Cyclohexane..	370 μ	380	195
Hexane.....	400 μ	440	230
Hexadécane...	425 μ	520	

Tableau IV. 1

L'examen de ces résultats permet de conclure : **Si** le solvant présente ^{moins} de possibilité de structure organisée, la valeur de λ_{c_3} s'écarte de celle du corps pur, et ceci vers les longueurs d'onde plus grandes, [ce qui correspond à un glissement vers les fréquences plus basses.]

IV.2.2- Etude de $\Delta\alpha_{pMax}$. (tableau IV.2)

Solvant \ Soluté	Chloroforme	Bromoforme	Bromochlorométhane
Corps pur....	9,8	9,7	---
Sulfure de carbone.....	3	2,50	---
Tétrachlorure de carbone...	1,85	1,12	6,3
Cyclohexane..	1,7	1,05	6,15
Hexane.....	1,3	0,67	5,5
Hexadécane...	0,6	0,40	

Tableau IV.2

Nous constatons que plus le solvant est "structuré" plus $\Delta\alpha_{pMax}$ est important.

Il est à remarquer que si l'effet de solvant était nul, pour une concentration molaire de 0,20 on devrait avoir pour le chloroforme $\Delta\alpha_{pM} = 9,8/5 \neq 2$ et $\Delta\alpha_{pM} = 9,7/5 \neq 1,75$ pour le bromoforme.

Le maximum de l'absorption supplémentaire est donc exalté par la mise en solution dans des solvants à molécules plus petites que celles du solutés alors qu'il est atténué dans le cas contraire.

IV.2.3 - Etude de $\Delta \alpha_{pM} / \alpha_{pthM}$ (tableau IV.3)

Solvant	Chloroforme		Bromoforme		Bromochlorométhane	
	α_{pthM}	$\frac{\Delta \alpha_{pM}}{\alpha_{pthM}}$	α_{pthM}	$\frac{\Delta \alpha_{pM}}{\alpha_{pthM}}$	α_{pthM}	$\frac{\Delta \alpha_{pM}}{\alpha_{pthM}}$
Corps pur.....	8,4	1,16	1,6	5,4		
Sulfure de carbone.....	2,9	1,04	1,40	1,80		
Tétrachlorure de carbone....	1,35	1,37	0,63	1,82	6,1	1,03
Cyclohexane...	1,53	1,11	0,55	1,90	5,1	1,2
Hexane.....	1,85	0,70	0,73	0,92	3,7	1,50
Hexadécane....	0,55	1,09	0,22	1,82		

Tableau IV.3

Mises à part les solutions dans l'hexane, dont le comportement semble différent, la valeur du rapport $\Delta \alpha_{pM} / \alpha_{pthM}$ semble constante pour les différentes solution. (hypothèse particulièrement bien vérifiée dans le cas du Bromoforme).

La comparaison de $\Delta \alpha_{pM} / \alpha_{pthM}$ pour les solutions avec la valeur qu'il a pour le corps pur ne permet pas de conclure.

IV.2.4 - Etude de : a) $\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}$

$$b) B = \frac{\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}}{\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}}$$

tableau IV.4

Solvant	Chloroforme		Bromoforme		Bromochloro- méthane	
	$\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}$	B	$\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}$	B	$\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}$	B
Corps pur.....	0,24	0,086	0,215	0,141		
Sulfure de Carbone.....	0,028	0,041	0,0178	0,047		
Tétrachlorure de carbone.....	0,024	0,071	0,0135	0,055	0,0197	0,056
Cyclohexane....	0,023	0,079	0,0118	0,061	0,032	0,133
Hexane.....	0,018	0,070	0,0106	0,062	0,0385	0,196
Hexadécane.....	0,0094	0,079	0,088	0,113		

Tableau IV.4

Il semble que la variation de la partie réelle de la permittivité complexe due à l'absorption supplémentaire ($\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}$) décroisse avec la complexité des structures du solvant .

D'autre part l'importance relative des deux domaines d'absorption (chiffree par B) augmente également suivant le même paramètre au point d'atteindre dans le cas de l'hexadécane une valeur sensiblement égale à celle qui est obtenue pour le corps pur.

IV.2.5 - Etude de : a) d_{c1} / d_{c3} }
 b) d_{c3} / d_{c2} } tableau IV.5

Solvant \ Soluté	Chloroforme	Bromoforme	Bromochloro- méthane	
	d_{c1} / d_{c3}	d_{c3} / d_{c2}	d_{c1} / d_{c3}	d_{c3} / d_{c2}
Corps pur.....	126 48	2,65	83 127	3,4
Tétrachlorure de carbone....	36	2,7	58	1,6
Cyclohexane...	22	2,65	38	1,85
Hexane.....	15	2,1	22	1,47
Hexadécane....	22	3,55	29	2,6

Tableau IV.5

L'examen de ces deux études comparatives ne permet pas de conclure à la mise en évidence d'une corrélation quelconque entre :

- a) le phénomène de relaxation et l'absorption supplémentaire (d_{c1} / d_{c3})
- b) l'effet inertiel et l'absorption supplémentaire (d_{c3} / d_{c2}) grâce à l'étude de solutions dans des solvants différents.

Signalons cependant que le rapport d_{c3} / d_{c2} ne varie pas dans des proportions très importantes et reste toujours compris entre les deux valeurs extrêmes : 0,9 et 3,5.

IV.2.6 - Etude des grandeurs : a) Δf }
 b) $\Delta f / f_{c3}$ } (tableau IV.6)

Solvant \ Soluté	Chloroforme		Bromoforme		Bromochloro- méthane	
	Δf	$\Delta f / f_{c3}$	Δf	$\Delta f / f_{c3}$	Δf	$\Delta f / f_{c3}$
Corps pur.....	1750	1,46	1440	1,55		
Sulfure de carbone.....	1850	1,73	1430	1,29		
Tétrachlorure de carbone....	1720	1,67	1725	1,68	2160	1,08
Cyclohexane...	1440	1,78	1635	2,07	2180	1,42
Hexane.....	1430	1,9	2180	3,20	2990	1,52
Héxadécane....	1350	1,93	1520	2,63		

Tableau IV.6

L'imprécision sur la détermination de Δf est très importante. Malgré ce fait, il semble que l'on puisse conclure :

- la largeur du spectre d'absorption supplémentaire est constante.
- La grandeur $\Delta f / f_{c3}$ (comparable au "coefficient de qualité" dans le cas d'un phénomène de résonance) est elle aussi constante *(ou croît légèrement)*

IV.3 - CONCLUSION

Nous nous sommes efforcés dans le présent chapitre de synthétiser nos résultats expérimentaux. Tout d'abord nous avons comparé entre elles les différentes grandeurs caractéristiques de l'absorption supplémentaire en fonction de la nature du solvant utilisé.

Ensuite nous avons tenté de mettre en évidence la possibilité d'une liaison entre l'absorption supplémentaire et les effets inertiel et de la relaxation, en comparant entre eux certains paramètres qui leurs sont propres.

Cette étude nous a conduit à classer les solvants utilisés dans l'ordre suivant :

Sulfure de carbone - Tétrachlorure de carbone -
Cyclohexane - Hexane - Hexadécane.

Cet ordre, correspond au classement des solvants suivant la croissance de la dimension principale de leur molécule, mais également à une probabilité décroissante de présence de structures ordonnées au sein de la phase solvant, autrement dit à une complexité croissante de l'environnement de la molécule polaire.

Nous avons ainsi constaté, quand les solvants sont classés dans l'ordre indiqué ci-dessus :

a) une augmentation de λ_{c_3} : fréquence pour laquelle l'absorption supplémentaire est maximale. (c'est à dire un glissement vers les basses fréquences.)

b) une diminution de $\Delta\alpha_{pM}$ - valeur maximale de l'absorption supplémentaire. De plus $\Delta\alpha_{pM}$ semble exalté par la mise en solution dans le tétrachlorure de carbone et le sulfure

de carbone atténué dans les autres cas.

c) Une ~~augmentation~~ ^{diminution} de $\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}$, variation de la partie réelle de la permittivité complexe due à l'absorption supplémentaire. La valeur de $(\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3})$ restant inférieure à celle que l'on obtient pour le corps pur

d) une augmentation de $B = \frac{\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}}{\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}}$ rapport entre la variation de la partie réelle de la permittivité complexe due à l'absorption supplémentaire d'une part $(\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3})$, à la relaxation et à l'effet inertiel d'autre part $(\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1})$. B atteignant une valeur comparable à celle du corps pur dans le cas de l'hexadécane.

D'autre part, il semble que les grandeurs suivantes puissent être sensiblement constantes :

- 1) $\Delta\alpha_{pM} / \alpha_{pthM}$: rapport entre le maximum de l'absorption supplémentaire et le maximum du coefficient d'absorption prévue par la théorie de la relaxation et de l'effet inertiel
- 2) Δf : largeur du spectre de l'absorption supplémentaire
- 3) $\Delta f / f_{c3}$

Enfin l'étude du rapport $\lambda_{c1} / \lambda_{c3}$ ne permet pas dans le cadre de notre étude de mettre en évidence une corrélation quelconque ^{entre} la relaxation et l'absorption supplémentaire ;

Quant au rapport $\lambda_{c3} / \lambda_{c2}$ il reste toujours compris entre les valeurs extrêmes 0,9 et 3,5 c'est à dire que la longueur d'onde pour laquelle l'absorption supplémentaire est maximale est toujours légèrement supérieure (exceptionnellement égale) à la fréquence caractéristique de l'effet inertiel.

CONCLUSION

Des travaux récents effectués dans notre laboratoire ont montré que, dans la gamme de fréquence hertzienne ultra hertzienne et infra rouge lointain, les liquides polaires présentent un profil spectral non résonant que l'on peut attribuer à des effets relaxationnels et inertiels auxquels s'ajoute généralement un excédent d'absorption qui a été appelé absorption supplémentaire. Le but de notre travail est l'étude systématique de ce phénomène dans le cas des solutions de molécules polaires dans des solvants non polaires.

Pour caractériser cette absorption supplémentaire, nous avons procédé à la détermination des spectres du Chloroforme Bromoforme et Bromochlorométhane mis en solution dans des solvants de structure très variée. Les profils spectraux de ces solutions ont été établis dans un domaine de fréquence particulièrement étendu : de 9,5 GHz à 6000 GHz. (soit de 3 cm à 50 μ)

Pour mettre en évidence l'absorption supplémentaire nous avons retranché à l'absorption totale de la solution les contributions du solvant pur et des effets non résonants.

Les spectres ainsi obtenus s'observent généralement aux longueurs d'onde comprises entre 100 μ et 2 mm. Nous les avons caractérisés par un certain nombre de grandeurs liées : à l'amplitude maximum, à la largeur et à l'aire intégrée du profil spectral.

Une étude comparative des résultats obtenus nous a permis de classer les solvants utilisés, dans un ordre tel que pour chacune des trois molécules polaires, certaines de ces grandeurs caractéristiques évoluent toujours dans le même sens. Toutefois nous avons constaté que certains paramètres restent sensiblement constants.



Par ailleurs, l'étude de l'effet du solvant sur l'absorption supplémentaire nous a permis de conclure à une corrélation possible entre l'absorption supplémentaire et l'effet inertiel.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes limités à une exploitation directe de nos résultats expérimentaux, mais leur utilisation ne s'arrête pas là. En effet nous espérons avoir fourni les éléments nécessaires à une interprétation plus complète des phénomènes d'absorption présentés par les liquides polaires. Nous pensons en particulier à la détermination de $\varphi(t)$, fonction d'autocorrélation du moment dipolaire dont la connaissance devrait fournir prochainement de très intéressantes informations sur la structure et le comportement des liquides considérés.

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

- (1) J.L. BAROIS, Thèse Ing. Doct., LILLE (à paraître)
- (2) R.H. COLE, J. Chem. Phys., 42, 637, 1965
- (3) R.H. COLE, K.S. COLE, J. Chem. Phys., 9, 341, 1941
- (4) E. CONSTANT, Y. LEROY, P. DESPLANQUES, J.L. BAROIS
C.R., 264 B, 228, 1967
- (5) E. CONSTANT, Y. LEROY, P. DESPLANQUES, Colloque de
Lannion, Mai 1967
- (6) E. CONSTANT, Y. LEROY, L. RACZY, C.R. 261 B, 4687, 1965
- (7) D.W. DAVIDSON, R.H. COLE, J. Chem. Phys. 26.6, 1584, 1957
- (8) P. DEBYE, "Polar Molécules", New York, 1929
- (9) H. FROHLICH, "Théory of diélectrics". Clarendon Press
Oxford - England, 1958
- (10) P.H. GLARUM, J. Chem. Phys., 33, 1371, 1960
- (11) L. GALATRY, J. de Physique. 1967
- (12) GORDY, SMITH, TRAMBARULO, "Microwave Spectroscopy",
Wiley Edit., New Yord, 1953
- (12) A. HADNI, Ann. Phys. France, 9, 9, 1964
A. HADNI, Spectrochimica Acta, 19, 793, 1963
- (13) F.K. HERTZFELD, J. Ann. Chem. Soc. 86, n°17, 3268, 1964

- (14) N. HILL , Proceeding Phys. Soc., 82 , 723, 1963
- (15) C. KITTEL , "Eléments de Physique statistique", Dunod Ed.
- (16) R. KUBO , J. Phys. Soc. Japan., 12 , 570, 1957
- (17) R. KUBO, Nuovo Cimento 1053, 1957
- (18) A. LEBRUN , Cours de D.E.A. LILLE
- (19) Y. LEROY, Thèse Doct. Etat, LILLE (à paraître)
- (19') Y. LEROY. E. CONSTANT. P. DESPLANQUES , J. Chim. Phys.
(à paraître)
- (20) Y. LEROY. J.L. BARDIS. E. CONSTANT. C.R. 262 B, 1661, 1966
- (21) Y. LEROY. E. CONSTANT, C.R., 262 B, 1391, 1966
- (21') R. LIEBAERT , Thèse Doctorat d'Etat, LILLE, 1962
- (22) J. POWLES , Trans. of Faraday Soc., 310 , 46, 1948
- (23) L. RACZY , Thèse Doctorat d'Etat, LILLE, Juin 1966
- (24) A. RISBOURG. A. LEBRUN , Cours C.E.S. Electronique LILLE
- (25) J. RODRIGUEZ. LARA , Thèse 3ème Cycle, LILLE, 1966.
- (26) W.A. STEELE , J. Chem. Phys. 38 , 2411, 1963
- (27) SMITH, "Electric Dipole Moment" Butterworths Scientific
Publications, Londres, 1955
- (28) C.H. TOWNES. R.L. SCHAWLOW, "Microwave Spectroscopy"
Mac Graw. Hill
- (30) J. VAN VLECK. V.F. WEISSKOPF, Rev. Mod. Phys. 17, 227, 1947