

Constante diélectrique et association moléculaire

Autor(en): **Sänger, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **9 (1927)**

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740892>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

R. SÄNGER (Zurich). — *Constante diélectrique et association moléculaire.*

Si une molécule se compose d'un système de charges électriques et si le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives, de sorte que la molécule possède un dipôle électrique, du moment μ , on aura, pour la relation de la constante diélectrique de gaz et de vapeurs avec la température, la relation de Debye ¹:

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} = n\alpha + n \frac{\mu^2}{3k} \cdot \frac{1}{T}, \quad (1)$$

dans laquelle n représente le nombre de molécules par cm^3 et α_0 la déformabilité de la molécule.

D'après cette loi, la constante diélectrique à densité constante doit être une fonction linéaire de la valeur réciproque de la température. Toutes les recherches faites jusqu'à présent sur des gaz et des vapeurs ont confirmé en principe ce rapport.

Lorsqu'il s'agit d'un gaz dont les molécules possèdent une structure chimique symétrique, elles n'auront pas de dipôle; en effet, la constante diélectrique de gaz de cette espèce, par exemple Ar, H₂, C₂H₆, CCl₄, n'est pas fonction de la température. Dans le cas de gaz dont la structure moléculaire chimique laisse supposer une structure électrique dissymétrique, comme pour HCl ou CH₃Cl, l'expérience montre que la constante diélectrique varie fortement avec la température. A l'aide de cette dépendance de la température, on peut calculer avec la formule de Debye la valeur du moment électrique. Ce sont précisément ces recherches sur la valeur de la constante diélectrique en fonction de la température qui donnent des renseignements précieux sur la structure des molécules de gaz et de vapeurs.

Nous avons fait dernièrement des déterminations de ce genre à densité constante pour l'éther éthylique et l'alcool

¹ Résumé de P. DEBYE dans MAX, *Handbuch für Radiologie*, vol. 6.

éthylrique¹. Voici les valeurs du moment électrique des molécules que nous avons obtenues:

Ether éthylique	0,99. 10^{-18}
Alcool »	1,11. 10^{-18}

Dans le cas de l'éther, la loi de relation linéaire entre la température et la constante diélectrique était réalisée dans tout le domaine de température étudié. L'alcool par contre montre une augmentation de la constante diélectrique, supérieure à celle que prévoit la loi de Debye, aux températures se rapprochant du point d'ébullition. Iona² a fait les mêmes constatations pour la vapeur d'eau. Cet auteur a essayé d'interpréter ces phénomènes par l'hypothèse d'une association par suite de laquelle les molécules simples de la vapeur d'eau s'associeraient vers la température d'ébullition en molécules doubles ou multiples. Il est facile en effet de montrer que la formation de molécules doubles provoquerait une augmentation de la constante diélectrique plus forte que celle qui résulte de la loi de Debye.

Au point de vue chimique, cette explication d'association en molécules multiples n'est absolument pas satisfaisante: les propriétés chimiques de cette vapeur à molécules associées par exemple sont absolument identiques à celles qu'elle possède lorsque ses molécules sont à l'état de molécules simples. Mais on pourrait essayer d'interpréter l'association par des phénomènes purement électriques, en tenant compte de l'effet réciproque des forces moléculaires électriques pour des distances quelconques entre les molécules. Mais alors, contrairement à ce qui a lieu dans l'interprétation chimique, il faut tenir compte de toutes les possibilités d'orientation en attribuant à ces dernières un poids tiré du principe de Maxwell-Boltzmann. C'est là en quelque sorte un parallèle à la théorie des électrolytes forts de Debye-Hückel; les propriétés de ces électrolytes sont également ramenées à une influence électrique réciproque des ions, sans intervention d'association chimique en molécules.

Considérons, comme Debye, la molécule comme une sphère du diamètre d , munie d'un dipôle électrique de moment μ , placé

¹ R. SÄNGER, *Phys. Zeitschr.*, 28, p. 455 (1927).

² M. JONA, *Phys. Zeitschr.*, 20 p. 14 (1919).

au centre de la sphère. Si on néglige la polarisabilité α_0 de la molécule dans le calcul de l'association, on aura pour la constante diélectrique la relation suivante:

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} = n\alpha_0 + n \frac{\mu^2}{3k} \cdot \frac{1}{T} \left[1 + \pi \frac{nd^3}{9} \frac{e^{\frac{\Theta}{T}}}{\Theta} \right] \quad (2)$$

où Θ est une température caractéristique, définie par l'expression:

$$\Theta = \frac{\mu^2}{kd^3}$$

Dans ce calcul, on suppose que $\frac{\mu^2}{kd^3T}$ est grand par rapport à 1. Nous ne voulons pas discuter jusqu'à quel point les suppositions simplificatrices sont admissibles. Le fait est qu'ainsi, on peut expliquer une forte augmentation de la constante diélectrique vers le point de condensation. Pour le cas de grandes distances entre les molécules, on a toujours la relation précédente (1). Mais si la densité augmente ou, ce qui correspond à nos expériences, si la température diminue à densité constante, l'influence réciproque commence à se faire sentir.

Pour pouvoir appliquer la formule (2) à nos mesures sur l'alcool, il nous faut admettre un diamètre moléculaire de $d = 1,8 \cdot 10^{-8}$ cm ($\Theta = 3150$). Comme nous considérons des molécules comme des sphères portant à leur centre un dipôle de dimensions négligeables, ce résultat est tout à fait satisfaisant. Pour l'éther, dont la constante diélectrique présente une allure normale malgré son moment électrique d'un ordre de grandeur analogue à celui de l'alcool, il faudra probablement, comme la formule moléculaire l'indique déjà, admettre un diamètre considérablement plus grand. Il en résulte que Θ devient beaucoup plus petit. Il est vrai qu'alors la condition $\frac{\mu^2}{kd^3T} > 1$ n'est plus guère remplie. Le terme additionnel dans l'expression pour la constante diélectrique n'aura donc plus de valeur appréciable.

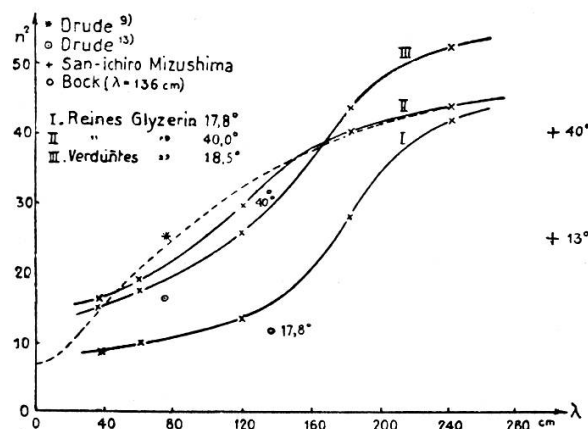
Des recherches ultérieures devront préciser encore les variations thermiques de la constante diélectrique. A côté de l'accumulation nécessaire de données expérimentales nou-

velles, il faudra aussi compléter la théorie; il faudra faire rentrer, par exemple, la déformabilité de la molécule dans le calcul de l'association. Mais, dès maintenant, on peut affirmer que les propriétés diélectriques anormales des vapeurs qui se comportent comme s'il y avait association peuvent être ramenées exclusivement à l'effet réciproque de forces moléculaires électriques.

W. HEIM (Zurich). — *Mesures de dispersion dans la région des ondes électriques courtes.*

Nous avons utilisé des ondes courtes non amorties dans la région de $\frac{\lambda}{2} = 18$ cm jusqu'à $\frac{\lambda}{2} = 160$ cm (obtenues d'après la méthode de Barkhausen et Kurz) pour faire des mesures de dispersion dans les liquides d'après la première méthode de Drude. Contrairement aux résultats de Colley, Yvanew et Weichmann, l'eau n'a pas présenté de dispersion anormale. L'écart maximum de la moyenne, $\varepsilon = 80,67$, a été de 4 ‰ . Le coefficient de température était de $0,367$, en parfaite harmonie avec les résultats de Drude et d'autres auteurs; il est indépendant de la longueur d'onde, ce qui confirme l'absence de dispersion anormale.

La glycérine à 98 ‰ a montré une forte diminution de la dispersion (voir courbe I de la figure, à $17,8^\circ$). La courbe II



indique l'allure du phénomène à une température plus élevée (40°). La courbe III donne le résultat obtenu après dilution de la glycérine avec de l'eau jusqu'à une teneur de 88 ‰ de