

Contribution à l'étude des modifications du spectre hertzien de quelques glycols en fonction de la température

Autor(en): **Moriamez, Claude**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **11 (1958)**

Heft 7: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738856>

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.

Contribution à l'étude des modifications du spectre hertzien de quelques glycols en fonction de la température

par M^{me} Claude MORIAMEZ

Laboratoires de Radio-électricité et Electronique, Faculté des Sciences de Lille

Sommaire. — L'étude du comportement diélectrique de l'éthane-diol du propane-diol 1-2 et du pentane-diol 1-5, dans la bande de fréquence 0,1-25.000 MHz, et dans l'intervalle de température — 40° C à + 25° C, ayant déjà été effectuée [1], nous avons déterminé la permittivité complexe du butane-diol 1-3 dans la même bande de fréquence et dans l'intervalle de température — 20° C à + 25° C, afin de compléter l'étude de la série des glycols à courte chaîne.

Nous comparons ensuite les résultats obtenus pour ces quatre premiers termes.

I. ETUDE DU SPECTRE HERTZIEN DU BUTANE-DIOL 1-3.

Le butane-diol utilisé (produit Eastman) a été distillé sous vide et conservé en flacons scellés jusqu'au moment de l'utilisation. Pas plus que, pour le propane-diol 1-2 et le pentane-diol 1-5, nous n'avons pu en déterminer le point de fusion, ni en trouver la valeur dans les tables.

Les dispositifs expérimentaux ont été décrits par ailleurs [1].

Les résultats ont été analysés au moyen des représentations [2]:

$$\varepsilon' = \varphi(f \cdot \varepsilon''), \quad \varepsilon' = \varphi(\varepsilon''/f), \quad \varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$$

1° Nous avons observé un premier domaine de dispersion qui peut être décrit par des « Equations de Debye » et donnons dans le tableau I ci-après et, pour les différentes températures d'expérience, les valeurs des paramètres caractéristiques de cette première région de dispersion: Constante diélectrique à fréquence « nulle » ε_{01} à fréquence « infinie » $\varepsilon_{\infty 1}$ et fréquence critique f_{cI} (correspondant au maximum d'absorption).

Nous avons également déterminé la valeur de l'énergie d'activation E_1 , du phénomène d'orientation dipolaire à partir de la pente de la droite

représentant les variations de $\log f_{c1}$ en fonction de l'inverse de la température absolue.

TABLEAU I.

Température ° C	ϵ_{01}	$\epsilon_{\infty 1}$	f_{c1} (MHz)	E_1 (Kcal/mole)
— 20	$37,6 \pm 0,3$	$9,2 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,15$	} $11,2 \pm 0,5$
0	$33,0 \pm 0,3$	$8,6 \pm 0,2$	$35,6 \pm 0,8$	
+ 25	$28,8 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,2$	176 ± 6	

2° L'examen des trois diagrammes précités montre que, dans chaque cas, la courbe expérimentale s'écarte de la courbe théorique pour des fréquences plus élevées que la fréquence critique et l'importance des écarts est supérieure aux erreurs de mesure; ce fait met en évidence l'existence d'un second domaine de dispersion. Nous avons soustrait des valeurs expérimentales les valeurs prévues par la théorie pour le premier domaine de dispersion et analysé, comme précédemment, les résultats de ces soustractions. Nous avons ainsi constaté que le second domaine de dispersion ne peut être décrit par des « équations de Debye »: il présente une distribution du temps de relaxation.

Les valeurs des paramètres caractérisant ce second domaine: ϵ_{02} , $\epsilon_{\infty 2}$, f_{c2} et α (paramètre caractérisant l'importance de la distribution du temps de relaxation [2]) sont groupées dans le tableau II.

En outre, nous avons comme précédemment, déterminé E_2 .

TABLEAU II.

Température ° C	ϵ_{02}	$\epsilon_{\infty 2}$	f_{c2} (MHz)	α	E_2 (Kcal/mole)
— 20	$10,2 \pm 0,2$	$4,15 \pm 0,2$	58 ± 5	$0,32 \pm 0,03$	} $9,4 \pm 0,7$
0	$10,9 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,3$	160 ± 10	$0,29 \pm 0,03$	
+ 25	$5 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	800 ± 50	$0,21 \pm 0,02$	

Il est à remarquer que, dans tous les cas, ϵ_{02} est légèrement supérieur à $\epsilon_{\infty 1}$; cette particularité a déjà été signalée par d'autres auteurs pour d'autres corps [3, 4].

Nous voyons apparaître à 0° et — 20° C un troisième domaine de dispersion (pour lequel nous ne pouvons encore actuellement préciser la valeur des paramètres caractéristiques).

II. COMPARAISON ENTRE LES SPECTRES HERTZIENS DES DIFFÉRENTS GLYCOLS.

Nous avons comparé les résultats obtenus sur les glycols, à 20° C, avec ceux trouvés par d'autres auteurs sur les monoalcools de même longueur de chaîne.

Le tableau III permet de comparer les paramètres caractéristiques du premier domaine de dispersion pour les différents glycols examinés et, pour chaque glycol, avec le ou les monoalcools de même longueur de chaîne.

TABLEAU III.

	ϵ_{01}	$\epsilon_{\infty 1}$	f_{cI} (MHz)	E_1 (Kcal/mole)
Ethanol	25,0 [5]	4 à 4,5 [5]	1110 [5]	4,9 état surfondu) [6]
Ethane-diol . .	42,8	7,8	1000	7,5
Propanol 1 . .	21,3 [5]	4 [5]	300 [5]	5,3 [5]
Propanol 2 . .	20,1 [7]		130 [7]	6,2 [7]
Propane-diol 1-2	30,4	6,1	420	11,6
Butanol 1 . . .	18,5 [8]	3,8 [8]	240 [8]	7,3 [8]
Butane-diol 1-3	29,3	5	140	11,2
Pentanol 1 . .	15,4 [5]	3,45 [5]	222 [5]	8,8 [5]
Pentane-diol 1-5	26,8	5,1	182	10,5

On peut formuler les remarques suivantes:

- a) La constante diélectrique statique est nettement plus élevée pour chaque glycol que pour le monoalcool correspondant;
- b) Il en est de même pour $\epsilon_{\infty 1}$;
- c) Exception faite pour le propane-diol 1,2, la fréquence critique est plus faible pour chaque glycol que pour le monoalcool de même longueur de chaîne;

d) L'énergie d'activation E_I correspondant au premier domaine de dispersion est toujours supérieure, pour chaque glycol, à celle qui se rapporte au monoalcool correspondant.

A l'exception de l'éthane-diol, elle a sensiblement la même valeur pour les différents glycols examinés.

Nous avons également étudié, pour les quatre glycols considérés, la variation en fonction de la température, du rapport $\frac{f_{c2}}{f_{c1}}$ et de l'importance relative du second domaine de dispersion par rapport au premier (de façon plus précise du rapport $\frac{\epsilon_{02} - \epsilon_{\infty 2}}{\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}}$

Les résultats sont groupés dans les tableaux IV et V.

TABLEAU IV.

$$\frac{f_{c2}}{f_{c1}}$$

Température ° C .	— 40	— 20	0	+ 25
Ethane-diol			15,8 ± 0,8	
Propane-diol 1-2 .	21 ± 1		6,2 ± 0,3	4,3 ± 0,2
Butane-diol 1-3 . .		10 ± 0,5	4,5 ± 0,2	4,5 ± 0,2
Pentane-diol 1-5 .		83 ± 4	25 ± 1	12 ± 0,5

TABLEAU V.

$$\frac{\epsilon_{02} - \epsilon_{\infty 2}}{\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}}$$

Température ° C	— 40	— 20	0	+ 25
Ethane-diol . .		0,077 ± 0,007 (liq. surf.)	0,12 ± 0,01 (liq.)	
Propane-diol 1-2	0,19 ± 0,02		0,12 ± 0,01	0,092 ± 0,006
Butane-diol 1-3		0,22 ± 0,02	0,24 ± 0,02	0,046 ± 0,004
Pentane-diol 1-5		0,089 ± 0,008	0,089 ± 0,008	0,085 ± 0,008

On peut remarquer que, dans tous les cas, l'augmentation de la température a pour effet de rapprocher les fréquences critiques du second et du

premier domaines, leur rapport, cependant, paraît tendre vers une limite (exemple du propane-diol 1-2 et du butane-diol 1-3).

L'importance du second domaine paraît demeurer constante en fonction de la température pour le pentane-diol 1-5.

S'il en est de même pour le butane-diol 1-3 aux basses températures, elle a, par contre, fortement diminué à 25° C.

Le même effet, quoique plus atténué, est observé pour le propane-diol 1-2.

Par contre, nous ne pouvons tirer aucune conclusion en ce qui concerne l'éthane-diol qui n'est pas dans le même état physique aux deux températures où l'étude du second domaine de dispersion a été possible.

Il sera intéressant, par la suite, d'étudier les variations de ces différents facteurs pour un isomère de l'un de ces glycols. Nous avons l'intention d'entreprendre une série de mesures sur le butane-diol 1-2.

BIBLIOGRAPHIE

1. M^{me} Claude MORIAMEZ-BOULLET, *C. R. Ac. Sci. Paris*, 246, 1958, pp. 2964-2966.
2. R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 194; K. S. COLE et R. H. COLE, *id.*, 9, 1941, p. 341.
3. C. BROT, thèse doctorat, Paris, juin 1956.
4. R. WEMELLE, *C. R. Ac. Sci. Paris*, 244, 1957, pp. 775-777.
5. D'après les résultats rassemblés par BROT, MAGAT, M^{me} REINISCH dans *Kolloid Z.*, 134, 1953, pp. 101-134.
6. F. X. HASSION et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1756.
7. Valeur extrapolée d'après [6].
8. M^{me} DALBERT, MAGAT, SURDUT, *Coll. Inter. CNRS*, 17, Paris, 1949, p. 1420.