Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 11 (1958)

Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Étude des modifications du spectre hertzien d'orientation du monochlorobenzene en solution

Autor: Mayer, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738858

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Etude des modifications du spectre hertzien d'orientation du monochlorobenzene en solution

par H. Mayer

Laboratoire de Radioélectricité et Electronique
de la Faculté des Sciences de Lille (France)

Résumé. — Nous avons étudié l'influence de la viscosité du milieu sur la fréquence critique du monochlorobenzène en solution dans un liquide non polaire, en utilisant des solutions à 20%, 50% et 80% du corps polaire dans des liquides non polaires: huile de paraffine, nujol, benzène et toluène.

Pour les deux premières solutions nous avons effectué les mesures à 25° C et 0° C, pour les deux dernières uniquement à 25° C. Pour les deux premières solutions, nous sommes parvenus au résultat net et surprenant que l'influence du solvant non polaire sur la fréquence critique est pratiquement nulle. Le résultat est moins net quand on prend pour solvant le benzène. Quant au toluène, il y a une influence sur la fréquence critique due à la faible polarité de ce solvant.

Différents travaux ont déjà été publiés relatifs à l'étude des pertes (tg δ) des solutions diluées (jusqu'à 4,5%) de liquides polaires dans des solvants non polaires [1, 2, 3, 4]. Pour tous ces travaux on a effectué des mesures sur l'absorbtion des solutions diluées des corps polaires dans des solvants non polaires. A des solutions diluées de ce genre, on peut appliquer la théorie de Debye et on arrive à expliquer d'une manière satisfaisante les phénomènes observés.

Plus récemment, Smyth et ses collaborateurs [5] ont étudié comment varie, avec la concentration, la fréquence critique de solutions étendues (concentration inférieure à 0,1 mole/litre).

Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence des solvants non polaires de différentes viscosités sur la fréquence critique de solutions concentrées de monochlorobenzène. Nous avons utilisé pour cela des solutions à 20%, 50% et 80% du corps polaire dans les solvants suivants: huile de paraffine, nujol, benzène et toluène. Pour le nujol, nous avons étudié

uniquement une solution à 50%. Les solutions dans l'huile de paraffine et le nujol ont été étudiées à 25° C et à 0° C, tandis que les deux dernières solutions ont été étudiées uniquement à 25° C. En ce qui concerne le toluène, il faut signaler que ce solvant est légèrement polaire. Nous l'avons choisi justement pour étudier l'influence de cette légère polarité.

A notre connaissance, des études sur des solutions aussi concentrées que celles-ci n'ont jamais été publiées. Nous avons choisi les solvants de telle manière que l'on puisse voir l'influence de viscosités très différentes.

Les mesures ont été effectuées à 0° C et à 25° C, aux fréquences 0,7 MHz, 3.000 MHz,et 10.000 MHz, et à 25° C à 24.000 MHz.

Pour les mesures effectuées à 0,7 MHz nous avons utilisé un « comparateur d'admittance » réalisé au laboratoire [6]. A cette fréquence, nous n'avons pas pu constater de pertes appréciables. Nous avons donc considéré la permittivité, à cette fréquence, comme égale à la permittivité « statique ».

A 3.000 MHz nous nous sommes servi, soit de la « ligne coaxiale fendue » General Radio, soit, quand les pertes étaient peu importantes, d'une ligne coaxiale résonante construite au laboratoire.

A 10.000 MHz, nous avons utilisé la méthode classique du guide d'onde. Toutefois, nous inspirant d'un travail effectué au laboratoire [7], nous y avons introduit une légère amélioration:

Partant du fait que les mesures effectuées sur des impédances dont la valeur est considérable sont particulièrement bonnes, nous nous sommes efforcé de nous rapprocher autant que possible de ce cas. Pour cela nous avons utilisé, à la place d'une cellule ordinaire, une « cellule à hauteur variable », c'est-à-dire une cellule dans laquelle on peut déplacer le court-circuit terminal à l'aide d'un piston. On fait varier ainsi la hauteur de la cellule remplie de liquide jusqu'à ce que l'on obtienne le taux d'onde stationnaire le moins élevé. En même temps le guide a été placé sur son petit côté, afin de réduire l'influence d'une bulle d'air pouvant se former au cours des mesures, surtout lorsqu'on opère à température variable.

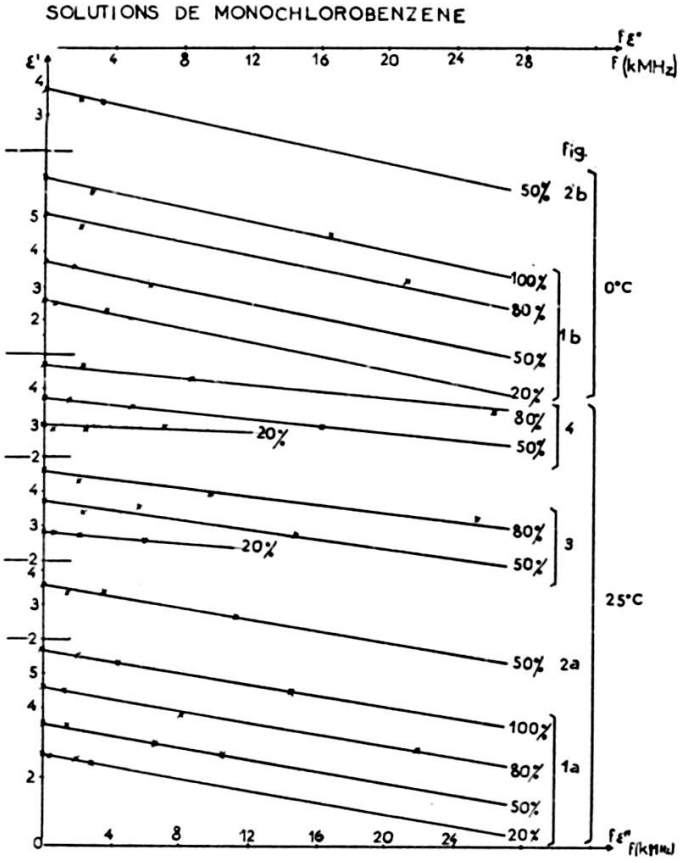
Enfin, à 24.000 MHz nous nous sommes servi d'un guide d'onde classique avec « cellule à hauteur variable », suivant une technique décrite par ailleurs [7].

Pour analyser au mieux la variation de la fréquence critique des solutions, nous avons porté ε' en fonction de $f \cdot \varepsilon''$ (f fréquence à laquelle on effectue la mesure). On obtient, en effet, à partir des équations de Debye, la relation suivante [8]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 - f/f_c\, \varepsilon''$$

où ε_0 est la constante diélectrique « statique » et f_c la fréquence critique. Ce genre de représentation, qui donne une droite de pente $-1/f_c$, nous indique de la manière la plus simple tout changement de la fréquence critique.

Nos résultats de mesures apparaissent clairement sur les graphiques des figures: 1*a*, 1*b*, 2*a*, 2*b*, 3 et 4.



Les figures 1*a* et 1*b* montrent que pour les solutions du monochlorobenzène dans l'huile de paraffine, les droites ε', fonction $f\varepsilon''$, restent pratiquement parallèles entre elles, aussi bien à 25° C qu'à 0° C.

Donc, *malgré le changement considérable de la viscosité de la solution* par rapport à celle du corps pur, contrairement à ce à quoi on pourrait s'attendre, *la fréquence critique reste pratiquement invariable.* Ceci est encore plus étonnant pour la solution de monochlorobenzène dans le nujol (figure 2*a* et 2*b*) dont la viscosité est, à 25° C, 230 fois plus grande que celle du monochlorobenzène pur.

La comparaison des droites obtenues à 25° C avec celles obtenues à 0° C montre que ces dernières ont une pente plus grande, correspondant à une

fréquence critique plus petite. Ceci est en bon accord avec la variation de la fréquence critique en fonction de la température trouvée par Smyth et ses collaborateurs [9].

Les droites qui représentent $\varepsilon' = F(f\varepsilon'')$ des solutions de monochlorobenzène dans le benzène (figure 3) restent aussi pratiquement parallèles, sauf celle relative à la concentration de 20%.

Enfin les droites qui représentent les solutions de monochlorobenzène dans le toluène (figure 4) indiquent une variation de la fréquence critique.

Pour expliquer ces phénomènes, il faut tenir compte du fait que le monochlorobenzène représente une molécule dont la forme est presque sphérique. Lorsqu'on représente $\varepsilon' = F(\varepsilon'')$ du monochlorobenzène, on obtient un demi--cercle [10], par conséquent un seul temps de relaxation et un seul domaine de dispersion. Le monochlorobenzène est donc le type d'un corps à molécules non associées ou molécules « rigides », comme les appellent Smyth et ses collaborateurs.

Pour expliquer le comportement des corps polaires dont les molécules sont sphériques dans des solvants non polaires, Smyth et ses collaborateurs ont suggéré l'idée suivante [5]: ces molécules pourraient effectuer des rotations sous l'influence d'un champ électrique, sans déplacer considérablement les molécules environantes du milieu et sans être gênées dans leur mouvement de rotation par les molécules du solvant, donc par la viscosité du milieu. Nous supposons que les dimensions de la molécule de monochlorobenzène (qui ont été déterminées par rayons X: 8 Å et 6 Å) ainsi que la forme de cette molécule seraient favorables pour effectuer des rotations sans être gênées par la viscosité du milieu non polaire. D'où la stabilité de la fréquence critique et, par conséquent, du temps de relaxation dans le solvant non polaire, quelle qu'en soit la viscosité.

Les petits écarts de la linéarité observés dans les solutions de monochlorobenzène dans du benzène sont dus, à notre avis, aux pertes, très faibles mais mesurables à 24.000 MHz, du benzène R.P. utilisé. On s'explique ainsi pourquoi cet écart intervient surtout pour la solution la plus concentrée en benzène.

Quant à la variation de la fréquence critique dans le toluène, on peut l'expliquer par l'interaction entre les dipoles du monochlorobenzène et ceux du toluène dont le moment polaire est environ le quart de celui du monochlorobenzène ($\mu = 1{,}73$ D) [5]. Le toluène que nous avons utilisé avait à 24.000 MHz, un ε'' égal à environ 7,5% de celui du monochlorobenzène.

Il résulte de nos mesures que, pour des solutions concentrées de liquides polaires dont les molécules sont presque sphériques, dans des solvants non polaires, comme la paraffine, la relation de Debye

$$\tau = \frac{4 \pi \eta a^3}{T k}$$

n'est pas vérifiée, même qualitativement.

Par contre, toute trace de polarité, survenant comme dans le cas de la solution de 20% de monochlorobenzène dans le benzène, se fait sentir par la variation de la fréquence critique. Ceci devient évident dans les solutions de monochlorobenzène dans le toluène.

BIBLIOGRAPHIE

1. Jackson and Powles, *Trans. Faraday Soc.*, *42 A*, p. 101 (1946).
2. Whiffen and Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, *42 A*, p. 114 (1946).
3. Whiffen, *Journ. Am. chem. Soc.*, *70*, p. 2245 (1948).
4. Heston, W. M., A. D. Franklin, E. J. Hennely et C. P. Smyth, *Journ.Am. chem. Soc.*, p. 3443 (1950).
5. Curtis, A. J., P. L. MacGeer, G. B. Rathmann and C. P. Smyth, *Journ. Am. chem. Soc.*, *74*, p. 644 (1952).
6. Lebrun, A. et R. Liebaert. Ce colloque (1958).
7. Lebrun, Arnoult, Risbourg, Constant. Ce colloque (1958).
8. Cole, R. H., *Journ. chem. phys.*, *23*, p. 495 (1955).
9. Hennely, E. J., W. M. Heston et C. P. Smyth, *Journ. Am. chem. Soc.*, *70*, p. 4107 (1948).
10. J. Ph. Poley, Thesis, S. Gravenhage (1955).