

La rotation des molécules d'eau et les propriétés diélectriques des zéolites

Autor(en): **Ducros, Pierre**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **12 (1959)**

Heft 8: **Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739098>

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.

La rotation des molécules d'eau et les propriétés diélectriques des zéolites

par Pierre DUCROS

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris

Résumé.

L'étude analytique précise de la dispersion diélectrique de la chabasie montre l'insuffisance de l'expression de Cole pour représenter le phénomène. Une expression plus générale est proposée. Elle est, comme celle de Cole, totalement empirique.

Relaxation diélectrique dans la chabasie :

La chabasie est un silicate naturel de la famille des zéolites dont la composition chimique est voisine de $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} 6\text{H}_2 \text{O}$.

La mobilité des molécules d'eau donne lieu à un important phénomène de dispersion diélectrique [1, 2]. Dans le plan $\epsilon' \epsilon''$ (diagramme de Cole-Cole), les points représentatifs pour chaque fréquence, après correction de la conductibilité en courant continu, se placent sur un arc de cercle (fig. 1), sauf aux fréquences les plus basses, où doit s'exercer l'influence d'un second phénomène.

Représentation analytique :

Seul le domaine des fréquences les plus élevées peut être étudié quantitativement. Nous avons cherché à le représenter par l'expression de Cole [3]:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1)$$

Il est important de noter que lorsque le diagramme de Cole-Cole est un arc de cercle, la représentation analytique de ϵ ne correspond pas forcément à l'expression [1]. Pour qu'il en soit ainsi, il faut vérifier que le paramétrage de l'arc de cercle en fonction de la fréquence est conforme à l'ex-

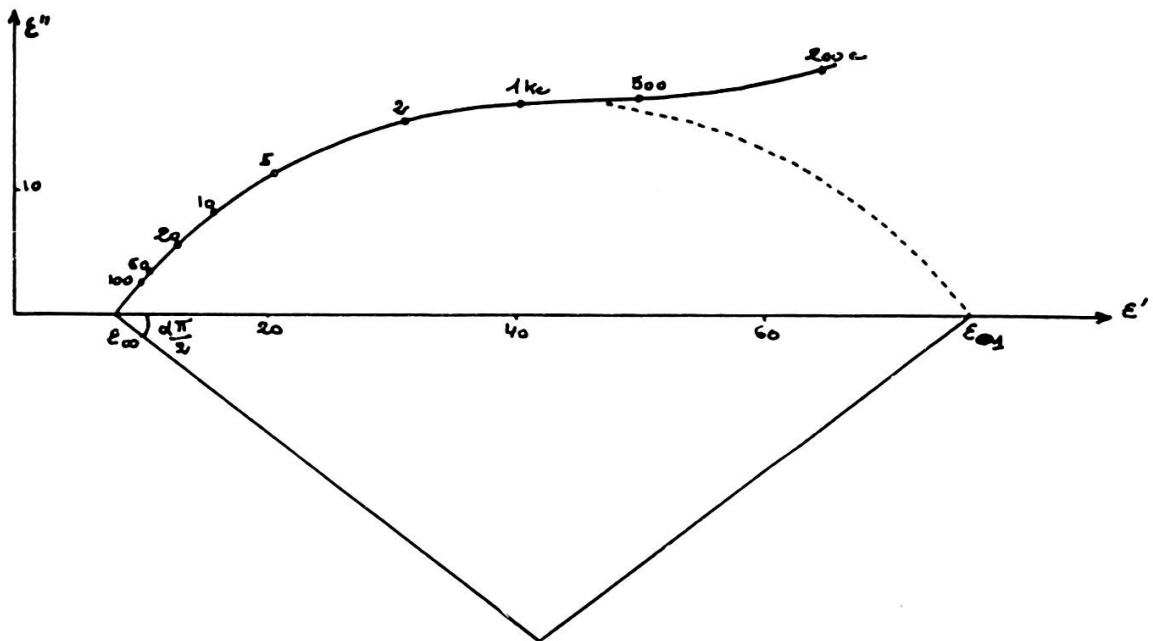


Fig. 1.

Dispersion diélectrique dans la chabasia à 46°.

pression mathématique. Ce contrôle est particulièrement aisé lorsqu'on utilise le diagramme

$$\log \left| \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_\infty} \right|, \quad \log f$$

qui doit être une droite de pente $1 - \alpha$ d'après l'expression (1):

$$\log \left| \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_\infty} \right| = (1 - \alpha) \log f + (1 - \alpha) \log (2\pi\tau). \quad (2)$$

Un contrôle expérimental a été fait dans le cas de la chabasia. Le diagramme est bien rectiligne sauf, peut-être, au voisinage de ε_∞ , où les erreurs deviennent très grandes (fig. 2). Mais la pente de cette droite diffère notablement de la valeur $1 - \alpha$ déterminée à partir de l'arc de cercle de Cole-Cole. Soit $1 - \beta$ cette pente. Les valeurs trouvées dans le cas de la figure 1, sont:

$$\alpha = 0,41, \quad \beta = 0,32.$$

On peut faire une critique expérimentale à cette étude analytique, à propos de l'incertitude du tracé de l'arc de cercle. En effet, nous avons obtenu ε_0 et ε_∞ à partir d'une extrapolation. L'incertitude est particulièrement importante pour ε_0 . Nous avons tracé plusieurs arcs de cercles pos-

sibles et pu constater que les valeurs de α et β correspondantes varient dans le même sens, sans jamais être égales.

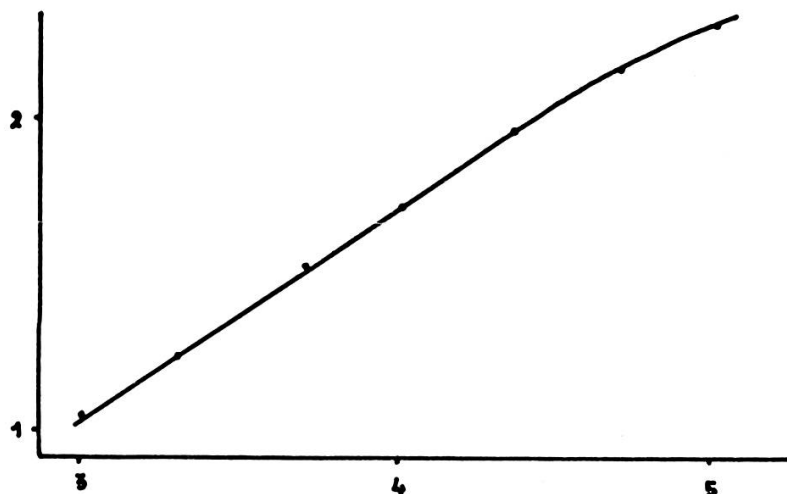


Fig. 2.

Variations de $\log \left| \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_\infty} \right|$ en fonction de $\log f$.

La représentation analytique compatible avec un diagramme $\epsilon' \epsilon''$ circulaire et un diagramme

$$\log \left| \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_\infty} \right|, \log f$$

linéaire est:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i^{1-\alpha} (\omega \tau)^{1-\beta}} \quad (3)$$

La figure 3 schématise l'effet des variations de β par rapport à α .

Interprétation physique:

L'expression analytique que nous proposons n'a pas plus de signification physique que celle de Cole. Il est mathématiquement possible de décrire les résultats à l'aide de la théorie de Debye généralisée par l'hypothèse d'une dispersion des temps de relaxation. Fuoss et Kirkwood ont indiqué une méthode de calcul explicite de la fonction de distribution [4]. Cela ne signifie nullement que la réalité physique corresponde à un spectre continu des temps de relaxation. Hoffman [5] a montré qu'un spectre discret pouvait donner des courbes ϵ'' , $\log f$ plus aplaties que ne le prévoit la théorie de Debye.

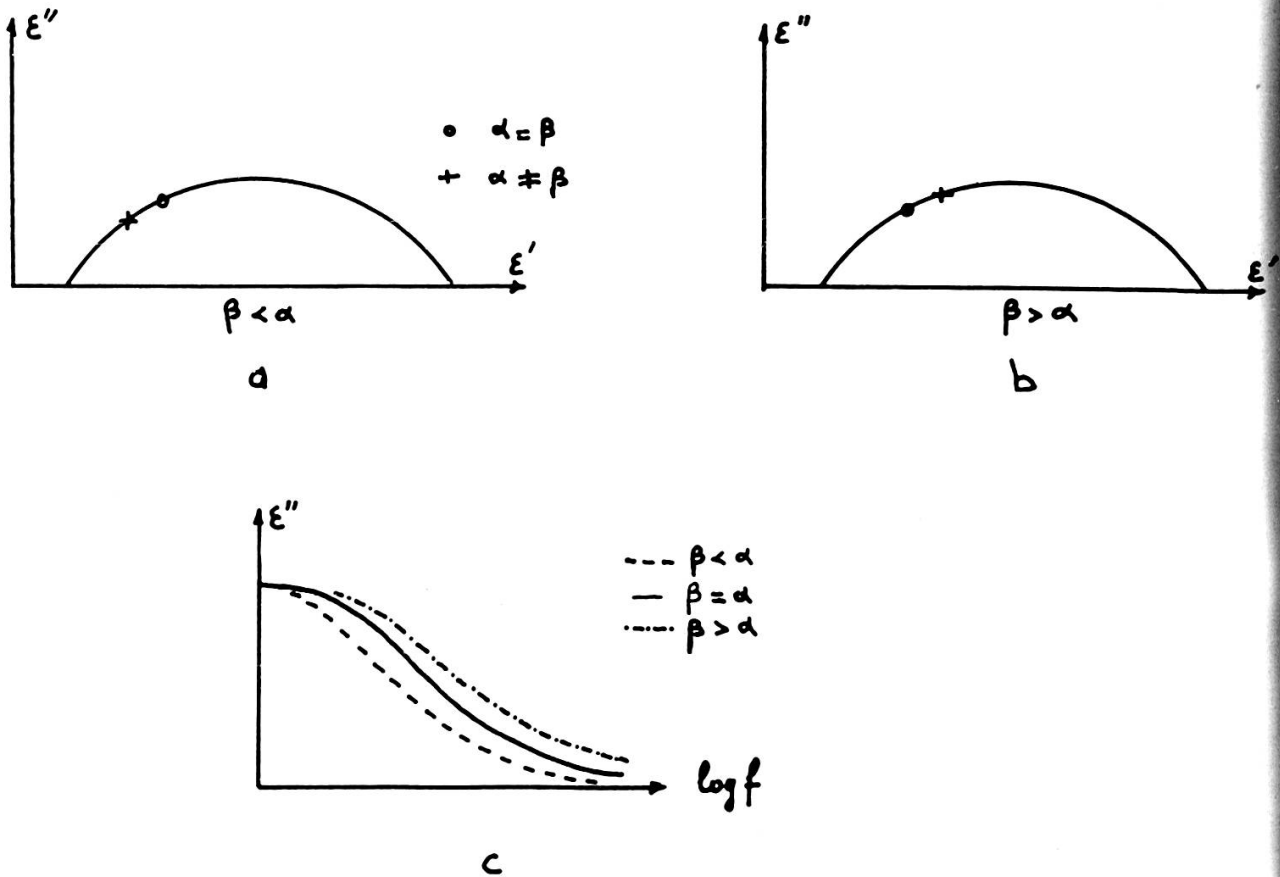


Fig. 3.

Influence des variations de β par rapport à α .

Il est possible qu'il faille attribuer à l'existence de deux domaines et à une sorte d'interaction entre eux certains écarts à la théorie de Debye.

Conclusion :

Etant donné le nombre restreint d'informations que peut fournir un diagramme de dispersion diélectrique, il est nécessaire de les exploiter au maximum. Dans le plan ϵ' , ϵ'' , lorsque la courbe a l'allure d'un arc de cercle, il ne faut pas se contenter d'étudier les trois paramètres classiques: $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$, τ et α . Il faut également étudier avec soin la loi de paramétrage. On ne devra adopter l'expression (1) que si la courbe

$$\log \left| \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_\infty} \right|, \quad \log f$$

est une droite de pente $1 - \alpha$.

Une étude approfondie des lois de paramétrage devrait faciliter la compréhension des mécanismes à l'échelle microscopique.

RÉFÉRENCES

1. DUCROS, P., *C. R. Acad. Sc.* (1958), 246, 934.
 2. ——— *Arch. Sc.* (1958), 11, 31.
 3. COLE, K. S., R. H. COLE, *Jour. of Chem. Phys.* (1941), 9, 341.
 4. FUOSS, R., J. G. KIRKWOOD, *Jour. Am. Chem. Soc.* (1941), 63, 385.
 5. HOFFMAN, J. D., *J. Chem. Phys.* (1954), 22, 132 et 1144; *id.* (1955), 23, 1331.
——— *J. Res. Nat. Bur. St.* (1955), 54, 357; *id.* (1957), 58, 61.
-