

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Band: 13 (1960)
Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Liaison hydrogène et saturation diélectrique
Autor: Piekara, A.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738533>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.10.2024

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

Liaison hydrogène et saturation diélectrique

par A. PIEKARA

Institut de Physique de l'Académie polonaise des Sciences
Université A. Mickiewicz, Poznan

Un liquide diélectrique placé dans un champ électrique intense E subit une polarisation non linéaire. La constante diélectrique ϵ , mesurée en même temps par un champ très faible superposé parallèlement au champ de polarisation E , cesse d'être constante et diminue avec le carré de l'intensité du champ de polarisation. Cette diminution, $\Delta\epsilon^e = \epsilon - \epsilon_0$ (ϵ_0 est la constante diélectrique mesurée en l'absence du champ E), constitue un effet par lequel le phénomène de la saturation diélectrique se manifeste; elle s'exprime par la formule:

$$\Delta\epsilon^e = Q^{ee} S_M^{ee} E^2 \quad (1)$$

Q^{ee} étant un facteur dépendant de la méthode par laquelle le champ interne dans le diélectrique a été calculé. D'autre part, S_M^{ee} représente la constante molaire de la saturation diélectrique, donnée par l'expression [1]:

$$S_M^{ee} = \frac{4\pi N_A}{45} \left(\frac{2\mathcal{X}^{e2}}{kT} R_{CM} + \frac{4\mathcal{X}^e \mu^2}{k^2 T^2} R_K - \frac{\mu^4}{k^3 T^3} R_S \right) \quad (2)$$

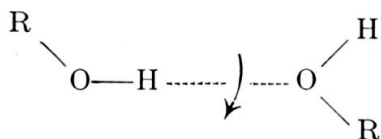
Cette formule s'applique au cas où les molécules peuvent être considérées comme ayant une symétrie de rotation, $\mathcal{X} = a_{33}^e - a_{11}^e$ étant son anisotropie électrique. R_{CM} , R_K et R_S sont des facteurs de corrélation résultant d'interactions mutuelles des molécules; les deux premiers apparaissent dans l'effet Cotton-Mouton et dans l'effet électro-optique de Kerr.

Parmi les trois termes de la formule (2), anisotropique, mixte et polaire, c'est le troisième terme qui, pour les liquides polaires, a la plus grande importance. Il est responsable de la diminution de la constante diélectrique dans les gaz ($R_S = 1$) ainsi que dans de nombreux liquides ($R_S > 0$). Cependant, pour certains liquides polaires, nous avons trouvé une augmentation de la constante diélectrique, due au champ électrique: $\Delta\epsilon^e > 0$, $R_S < 0$ [2, 3, 4]. Cet effet de la saturation diélectrique positive se comporte différemment lors de la dilution du liquide polaire dans un solvant non polaire:

ou il change de signe et devient négatif, ou bien il diminue sans changement du signe. Dans le premier cas l'effet est *intermoléculaire*, dans le deuxième, *intramoléculaire*. Dans les deux cas le mécanisme de cet effet reste pareil: les dipôles voisins — ceux des molécules voisines ou de groupements voisins dans la même molécule — forment une paire dont la configuration change sous l'action du champ électrique. Ceci augmente le moment électrique effectif d'une telle paire de dipôles, ce qui provoque une augmentation de la constante diélectrique du liquide.

Récemment, M. J. Malecki [5] a trouvé dans notre laboratoire un nouveau type de saturation diélectrique: c'est la saturation négative dans les liquides polaires purs, qui devient positive quand on dilue ce liquide dans un liquide non polaire. M. Malecki a trouvé ce phénomène pour quelques alcools (normaux et iso): butanol, pentanol, etc. Evidemment, cet effet dont le signe dépend de la concentration, est de nature intermoléculaire. L'interaction entre les molécules d'un alcool est bien connue: ce sont des liaisons hydrogènes, produisant des dimères, trimères, etc. quand la concentration augmente.

Envisageons un dimère d'alcool ayant deux molécules liées par un pont hydrogène:



Supposons qu'il y ait rotation gênée des deux molécules autour de la liaison hydrogène. Ce système possédant deux dipôles capables de rotation tend vers la configuration *trans* des deux composantes des moments dipolaires perpendiculaires à l'axe O — H ... O. Le champ électrique, qui oriente ces deux dipôles, diminue un peu l'angle entre eux, provoquant une augmentation du moment effectif des dimères et, par suite, un effet de saturation diélectrique positive apparaît.

Le calcul basé sur cette hypothèse ne nous donne qu'un accord qualitatif avec les résultats expérimentaux, parce que ce sont, avant tout, les agrégats plus grands que les dimères qui jouent un rôle important et, pour de plus grandes concentrations, deviennent prépondérants, dans ce phénomène.

De même, il est possible qu'il existe encore une autre action du champ électrique sur la liaison hydrogène. C'est la possibilité d'un déplacement du proton suivant l'axe O — H ... O, jusqu'à un deuxième minimum

d'énergie potentielle, ce qui provoque une augmentation du moment électrique effectif. Il est possible que cet effet influence le phénomène de saturation diélectrique d'une façon moins importante. Par exemple, dans le cas des acides gras, où les liaisons hydrogène sont en général doubles et fermées, et la rotation est impossible, la saturation diélectrique est négligeable.

RÉFÉRENCES

1. PIEKARA, A. et S. KIELICH, Comptes rendus du Colloque Ampère, Paris 1958. *Arch. Sc.*, **11**, 304, 1958 (fascicule spécial).
2. — et B. PIEKARA, *C. R.*, **203**, 852, 1936.
3. — et A. CHELKOWSKI, *Journ. Chem. Phys.*, **25**, 794, 1956; A. PIEKARA, *Acta Phys. Polonica*, **18**, 361, 1959.
4. CHELKOWSKI, A., *Journ. Chem. Phys.*, **28**, 1249, 1958.
5. MALECKI, J., thèse, 1960.

DISCUSSION

M. Lebrun. — Amplitude du phénomène de saturation ?
Dimère ou autre association responsable de la saturation ?

M. Piekara. — La valeur maximum de la saturation positive $\Delta\epsilon$ pour les solutions des alcools, dans un champ de 60 kV/cm, est de $12 \cdot 10^{-4}$ dans le benzène et de $22 \cdot 10^{-4}$ dans l'hexane. Cependant, dans le cas des alcools purs, la saturation diélectrique est négative et la diminution $\Delta\epsilon$ de la constante diélectrique pour la même intensité du champ est de $80 \cdot 10^{-4}$ pour le butanol 1, $70 \cdot 10^{-4}$ pour le pentanol 1 et $60 \cdot 10^{-4}$ pour l'hexanol 1.

Ce sont les dimères et peut-être les trimères qui sont responsables de la saturation positive, c'est-à-dire de l'augmentation de la constante diélectrique sous l'action du champ électrique, tandis que la saturation négative (diminution de la constante diélectrique) est due aux multimères unissant un nombre plus élevé de molécules simples.

M. Moriamez. — Quelle est la concentration correspondant au maximum de saturation pour les alcools ?

Varie-t-elle avec la longueur de chaîne de l'alcool ?

M. Piekara. . La concentration molaire (f) du butanol 1 dans un dissolvant non polaire, correspondant au maximum de saturation positive, est de 0,35 dans le benzène comme dissolvant et de 0,40 dans l'hexane.

Cette concentration augmente avec la longueur de chaîne moléculaire de l'alcool. D'après les mesures de M. J. Malecki pour les alcools dissous dans le benzène on trouve:

Alcool	concentration molaire f correspondant au maximum
Butanol 1	0,35
Pentanol 1	0,40
Hexanol 1	0,45

M. Skalinski. — L'explication de l'effet négatif de la variation de ϵ^2 suggère la possibilité de la vérification en examinant les changements dans le spectre Raman des solutions en cause. On doit attendre les raies nouvelles appartenant aux dimères.