

Spectres hertziens de solutions du n-hexanol dans l'octane

Autor(en): **Moriamez, M. / Lebrun, A.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **13 (1960)**

Heft 9: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738540>

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.

Spectres hertziens de solutions du n-hexanol dans l'octane

par M. MORIAMEZ et A. LEBRUN

Laboratoire de Radio-Electricité et Electronique de la Faculté des Sciences, Lille

INTRODUCTION.

Il est connu que les alcools se comportent, du point de vue diélectrique, comme du point de vue thermodynamique, en liquides anormaux: étant donné le moment dipolaire d'une molécule isolée d'alcool, la valeur de la *permittivité statique* ϵ_0 de cet alcool apparaît *anormalement grande*; d'autre part, la fréquence de relaxation (ou fréquence critique) est *relativement basse* par rapport à celle des liquides normaux. Ces deux propriétés caractéristiques ont fait l'objet d'études nombreuses: la mesure de ϵ_0 conduit à déterminer la polarisation anormale P_0 des alcools, la mesure des fréquences de relaxation f_c (correspondant à un temps de relaxation τ défini par $2\pi f_c \tau = 1$) faisant l'objet d'études plus récentes [1].

La dilution d'un alcool dans un solvant non polaire permet d'étudier les variations de ces deux quantités P_0 et f_c en tenant compte de la structure particulière des alcools; dans ces liquides, les liaisons hydrogène donnent lieu à des forces inter-moléculaires assez grandes et possèdent une durée de vie assez longue pour qu'une structure d'association soit suffisamment stable pour se refléter sur les propriétés diélectriques du liquide étudié. Des travaux récents [2, 3, 4] montrent qu'une étude quantitative de la structure et de l'équilibre statistique de l'association devrait être possible à partir des résultats expérimentaux obtenus sur les variations de la permittivité ϵ^* . Il faut alors effectuer des mesures de ϵ^* sur une large gamme de fréquence, de concentration et de température [5].

1. MESURE DE LA PERMITTIVITÉ ϵ^* DE SOLUTIONS D'ALCOOL DANS UN SOLVANT NON POLAIRE.

Dans le cas particulier de liquides associés par liaisons hydrogène, nous avons déterminé le spectre hertzien de relaxation diélectrique du

n-hexanol dilué dans l'octane pour les températures de -50 , -25 , 0 et $+25$ degré C et dans l'intervalle de fréquence compris entre $0,1$ et 4000 mégahertz.

Aux températures choisies, l'alcool et les solutions se trouvent à l'état liquide.

La concentration des solutions est indiquée par le titre en poids.

Pour déterminer ϵ^* , nous utilisons:

- a) un comparateur d'admittances [6] mesurant des variations de 1 à $200 \mu\text{U}$ dans la bande de 1 à 10 MHz et de 10 à $200 \mu\text{U}$ depuis 10 à 100 MHz (la capacité mesurée variant de 2 à 20 pF environ).
- b) des lignes résonnantes coaxiales réglées sur 138 , 500 et 1000 MHz.
- c) un mesureur de taux d'ondes stationnaires terminé par un tronçon coaxial court-circuité, rempli du liquide à étudier et de longueur variable pour les fréquences comprises entre 500 et 5.000 MHz [7].

Dans l'intervalle de fréquences choisi, la précision des mesures sur ϵ' et ϵ'' dépasse toujours 2% sur ϵ' et 5% sur ϵ'' quelle que soit la température ou la concentration (pour $C > 20\%$).

2. RÉSULTATS OBTENUS POUR $\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$.

L'ensemble des mesures effectuées sur ϵ' et ϵ'' des solutions d'hexanol dans l'octane permet de retrouver un certain nombre de résultats connus sur les propriétés diélectriques des alcools liquides et de leurs solutions dans un solvant non polaire; des renseignements nouveaux concernant les modifications des spectres hertziens et de leurs paramètres caractéristiques (ϵ_0 , ϵ_∞ , fc), lors de la dilution, sont également obtenus.

L'analyse des résultats expérimentaux en ϵ' et ϵ'' est effectuée à partir des représentations graphiques: ϵ'' fonction de ϵ' (R. Cole et Cole) — ϵ' fonction de f . ϵ'' et ϵ' fonction de $\frac{\epsilon''}{f}$.

- a) En représentant ϵ'' fonction de ϵ' , nous obtenons, pour l'hexanol pur et les solutions de concentration supérieure à 40% , un spectre hertzien de forme *semi-circulaire* (en négligeant la faible contribution des domaines haute-fréquence). La figure 1 en donne un exemple.
- b) les spectres hertziens obtenus s'éloignent de plus en plus de cette forme « classique » (pour un monoalcool) quand la dilution augmente. Nous constatons la croissance de l'*asymétrie* du spectre hertzien global avec la dilution (fig. 2 et 3).

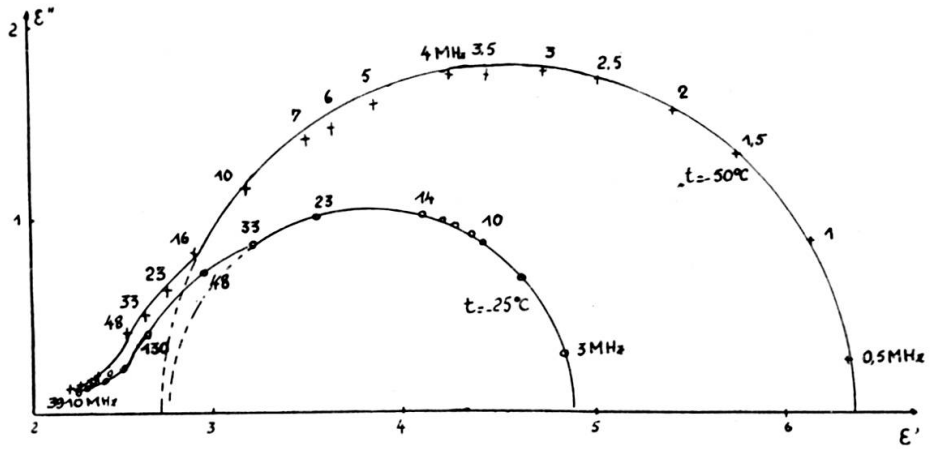


Fig. 1.

ϵ'' fonction de ϵ' : 30% hexanol dans octane.

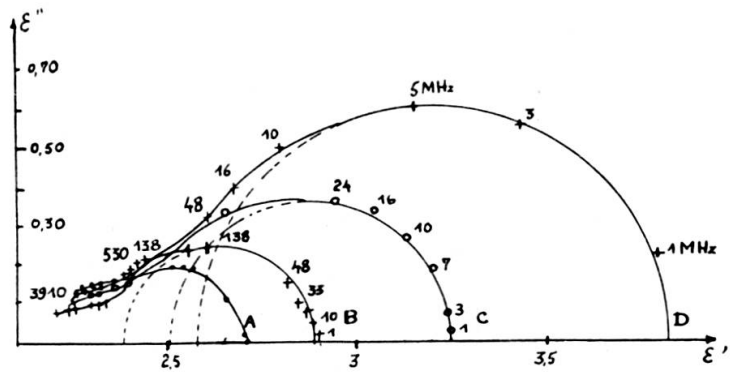


Fig. 2.

ϵ'' fonction de ϵ' : 30% hexanol dans octane aux températures:
A: + 25° C; B: 0° C; C: - 25° C; D: - 50° C.

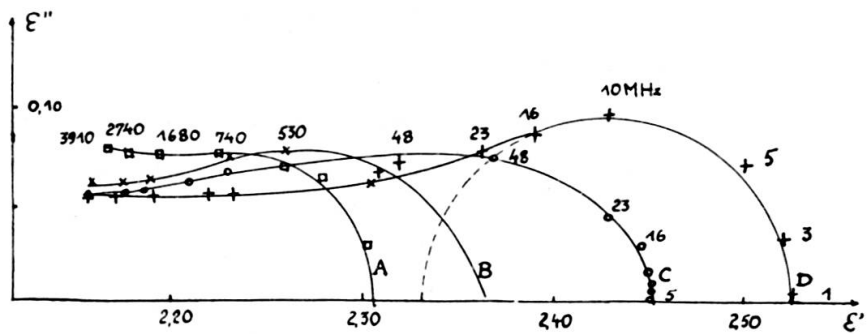


Fig. 3.

ϵ'' fonction de ϵ' : 20% hexanol dans octane aux températures:
A: + 25° C; B: 0° C; C: - 25° C; D: - 50° C.

Dans le cas de l'alcool liquide et des solutions concentrées, les spectres hertziens d'absorption et de dispersion peuvent se décomposer en plusieurs « domaines »: on rend bien compte des résultats expérimentaux en considérant le spectre global comme résultant de l'addition de trois contributions (nous appellerons « premier » domaine d'absorption celui situé aux plus basses fréquences).

CARACTÉRISTIQUES DU PREMIER DOMAINE D'ABSORPTION.

L'analyse du spectre hertzien permet de déterminer un premier domaine de relaxation à fréquence d'absorption maximum (ou « fréquence critique » f_{c1}) *unique* et dont l'amplitude ($\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}$) demeure importante pour les concentrations supérieures à 40% en poids. Pour les concentrations inférieures ou égale à 30%, nous avons déjà souligné l'*allure asymétrique* des spectres hertziens que l'on peut attribuer à la *diminution* de l'importance *relative* de ce domaine $\frac{\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}}{\epsilon_{\infty 1} - (n_D)^2}$ lors de la dilution; il faut remarquer également l'énorme variation, en valeur *absolue*, de cette amplitude ($\epsilon_{01} - \epsilon_{\infty 1}$) en fonction de la concentration: la contribution de ce premier domaine semble diminuer plus vite que la concentration en dipôles et même devenir négligeable à partir de la concentration 10%: *aux concentrations inférieures à 10%, le premier domaine semble disparaître.*

L'amplitude de ce premier domaine décroît à la fois quand on augmente la dilution et la température.

L'ensemble des paramètres caractéristiques de ce domaine (ϵ_{01} , $\epsilon_{\infty 1}$ et f_{c1}) apparaît dans le tableau I.

Domaines HF.

L'aspect des différentes représentations de ϵ' et ϵ'' fonction de la fréquence conduit à admettre l'existence d'une ou plusieurs autres régions de dispersion situées à des fréquences plus élevées. Il est nécessaire d'étendre la mesure de ϵ^* en microondes pour préciser la valeur des paramètres caractéristiques de ces domaines.

3. ESSAI D'INTERPRÉTATION DES SPECTRES HERTZIENS OBTENUS.

Pour interpréter les variations de la permittivité ϵ^* de ces solutions d'hexanol, il faut tenir compte de la structure particulière des liquides étudiés: ceux-ci sont constitués de molécules « associées » par liaisons hydro-

gène. La mesure de la permittivité permet de préciser le rôle des liaisons hydrogène quand on fait varier la fréquence, la température et la concentration des dipôles.

Dans le cas particulier de solutions d'hexanol dans l'octane, ce n'est qu'en considérant toute la cinétique chimique assimilant le phénomène de relaxation dipolaire à une réaction d'association et de désassociation à l'équilibre [2] que l'on peut expliquer les rotations « retardées » des dipôles

TABLEAU N° I.

*Solutions de n-Hexanol dans l'octane :
Paramètres caractéristiques du premier domaine d'absorption.*

| C (titre) | Température de + 25° C | | | Température de 0° C | | |
|-----------|------------------------|-----------------------|--------------|---------------------|-----------------------|--------------|
| | ϵ_{01} | $\epsilon_{\infty 1}$ | f_{c1} MHz | ϵ_{01} | $\epsilon_{\infty 1}$ | f_{c1} MHz |
| n-Hexanol | 12,9 | 3,0 | 165 ± 6 | 15,2 | 3,1 | 55 ± 1 |
| 90% | 11,05 | 2,9 | 175 ± 8 | 13,65 | 3,1 | 57 ± 1 |
| 80 | 9,30 | 2,9 | 165 ± 10 | 11,42 | 3,2 | 54 ± 3 |
| 70 | 7,70 | 2,8 | 160 ± 20 | 9,80 | 3,3 | 60 ± 3 |
| 60 | 5,90 | 2,8 | 230 ± 30 | 7,55 | 3,2 | 72 ± 6 |
| 50 | 4,45 | 2,6 | 330 ± 30 | 5,50 | (2,5) | 90 ± 8 |
| 40 | 3,40 | 2,45 | 400 ± 80 | 4,05 | 2,7 | 100 ± 10 |
| 30 | 2,75 | (2,3) | (700) | 2,90 | 2,4 | 140 ± 15 |
| 20 | 2,31 | — | (1500) | 2,36 | — | 400 ± 100 |
| 10 | 2,13 | — | — | 2,13 | — | (1500) |
| Octane | 1,95 | 1,95 | — | 1,98 | 1,98 | — |

| C (titre) | Température de — 25° C | | | Température de — 50° C | | |
|-----------|------------------------|-----------------------|--------------|------------------------|-----------------------|--------------|
| | ϵ_{01} | $\epsilon_{\infty 1}$ | f_{c1} MHz | ϵ_{01} | $\epsilon_{\infty 1}$ | f_{c1} MHz |
| n-Hexanol | 18,4 ± 0,1 | 3,3 ± 0,2 | 11,1 ± 0,1 | 22,1 | 3,4 ± 0,2 | 2,28 ± 0,1 |
| 90% | 16,7 ± 0,1 | 3,1 ± 0,1 | 11,5 ± 0,5 | 19,7 | 3,3 ± 0,2 | 2,1 ± 0,1 |
| 80 | 14 ± 0,1 | 3,1 ± 0,2 | 11,9 ± 0,1 | 17,65 | 3,3 ± 0,1 | 2,2 ± 0 |
| 70 | 12,3 ± 0,1 | (3,5) ± 0,1 | 11,3 ± 1 | 15,1 | 3,15 ± 0,1 | 2,31 ± 0,0 |
| 60 | 9,7 ± 0,1 | 3,1 ± 0,1 | 13 ± 1 | 12,3 ± 0,3 | 3,0 ± 0,1 | 2,4 ± 0,0 |
| 50 | 7,1 ± 0,1 | 3,5 ± 0,05 | 15 ± 1 | 9,2 ± 0,1 | 3,0 ± 0,1 | 2,7 ± 0,3 |
| 40 | 4,9 ± 0,1 | 2,8 ± 0,2 | 17 ± 1 | 6,3 ± 0,1 | 2,8 ± 0,1 | 3,2 ± 0,4 |
| 30 | 3,24 ± 0,1 | 2,5 ± 0,2 | 28 ± 3 | 3,8 ± 0,1 | 2,6 ± 0,1 | 4,3 ± 0,3 |
| 20 | 2,45 ± 0,1 | (2,3) | 80 ± 20 | 2,53 ± 0,1 | 2,33 ± 0,05 | 9 ± 1 |
| 10 | 2,13 ± 0,1 | — | (200) | 2,16 ± 0,1 | — | 60 ± 20 |
| Octane | 2,00 ± 0,1 | $\epsilon' = (n_D)^2$ | — | 2,03 | $\epsilon' = (n_D)^2$ | — |

de l'hexanol: l'hypothèse plus ancienne d'une rotation moléculaire simple ne permettant même plus d'expliquer qualitativement l'allure complexe du spectre hertzien. Une analyse convenable de ce dernier devrait nous conduire à préciser l'ordre de grandeur du nombre de dipôles associés, la durée moyenne de leur association, l'énergie de la liaison correspondante.

Toutefois, on peut déjà interpréter les spectres hertziens de relaxation obtenus si l'on choisit un modèle convenable de liquide associé dans lequel l'équilibre d'association s'établit non seulement entre molécules liées et molécules libres mais aussi entre molécules liées en édifices polaires ou non polaires:

- a) Nous attribuons l'*existence* d'un domaine d'absorption situé en basse-fréquence à l'orientation de dipôles liés momentanément par liaisons hydrogène, la vitesse de rupture ou « durée de vie » de ces liaisons déterminant la fréquence critique f_{c1} .
- b) Quand la température ou la dilution augmente, le degré de « polymérisation » des solutions diminue et on peut ainsi prévoir la *diminution rapide de l'amplitude du premier domaine d'absorption*.
- c) La *disparition* même de ce premier domaine peut donc être prévue par « dépolymérisation » lors de la dilution. Cependant la détermination du spectre hertzien de relaxation de solutions peu concentrées (1 à 10%) nous conduit à penser que, pour ces concentrations, la statistique d'association se modifie profondément sous l'action du solvant. Ce résultat peut d'ailleurs être prévu à partir des travaux effectués avec d'autres moyens d'études de la liaison hydrogène (thermodynamique, absorption infra rouge, Résonance Magnétique Nucléaire): Dans cette gamme de concentrations (1 à 20%), *la présence de plus en plus nombreuse d'édifices non polaires* (et surtout de dimères) peut seule expliquer et la faible amplitude relative du domaine d'absorption basse-fréquence (20% en fig. n° 3) — ou sa disparition (1 à 10%) — et le minimum de polarisation d'orientation P_0 (caractérisé par la faible valeur absolue de $\Delta\varepsilon' = \varepsilon_0 \text{ solution} - \varepsilon_0 \text{ solvant}$).
- d) Quand le degré de « polymérisation » au sein du liquide est suffisamment élevé pour que ce soit la vitesse de rupture des liaisons hydrogène qui détermine le temps de relaxation mesuré, on obtient un premier domaine de fréquence critique f_{c1} .

Si nous représentons graphiquement les variations de la fréquence critique f_{c1} en fonction de l'inverse de la température $1/T$, la pente des

parties linéaires des courbes obtenues fournit l'énergie d'activation E_1 du phénomène de relaxation étudié:

Si l'énergie E_1 semble varier peu pour des concentrations supérieures à 30%, l'accroissement de la dilution ou de la température tend à augmenter la valeur de cette énergie d'activation (fig. n° 4).

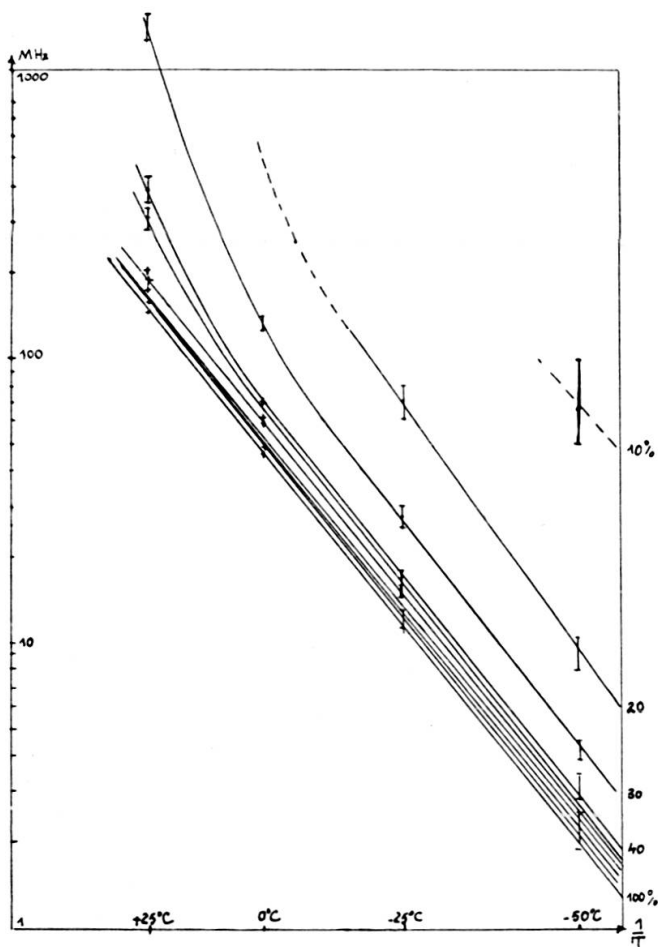


Fig. 4.

Solutions 10 à 100% hexanol dans octane.
fc fonction de $1/T$.

Domaines d'absorption HF.

On peut également interpréter l'existence et les propriétés d'un second et troisième domaines d'absorptions de solutions concentrées d'alcool à partir de l'hypothèse de « polymérisation » des molécules d'alcool [5]:

On pourrait attribuer l'existence d'un *second* domaine de dispersion à l'orientation de dipôles liés à l'intérieur de multimères dont le degré

de polymérisation serait relativement faible. Ici encore la dilution ferait disparaître ce domaine d'absorption.

Par contre, un troisième domaine de relaxation, situé à plus haute fréquence, caractériserait l'orientation des dipôles momentanément libres et existerait, quelle que soit la concentration.

Ce travail montre l'intérêt d'étudier les phénomènes d'association par liaison hydrogène au moyen de la détermination de la permittivité de solutions d'alcool dans un solvant non polaire. Mais il faut insister sur deux caractères de ces études :

- la nécessité de mettre au point des techniques de mesures de ϵ^* à la fois *sensibles*, précises mais aussi *rapides*.
- l'obligation d'étudier les variations de ϵ^* de solutions sur une *large bande de fréquence, de température et de concentration*.

C'est dans la mesure où ces deux conditions sont remplies que l'on peut espérer obtenir des renseignements intéressants au niveau moléculaire sur le phénomène statistique d'association et les modifications qu'apportent la concentration et le choix d'un solvant.

BIBLIOGRAPHIE

1. KRAMER, H., *Zs. f. Physik*, 157, 134, 1959.
 2. BROT, C., *J. de Chimie-Physique*, pp. 1036 à 1041, 1959.
 3. MORIAMEZ-BOULLET, M^{me} Cl., thèse doct. sci. phys., en cours de publication.
 4. KLAGES, G. und D. ROTH, *Zeit. für Naturf.*, Band 14a, Heft 7, 628, 1959.
 5. MORIAMEZ, M., thèse doct. sci. phys., Lille, juin 1959.
 6. LEBRUN, A. et R. LIEBAERT, *Arch. des Sci.*, 11, fasc. spéc., 14, 1958.
 7. CONSTANT, E. et A. LEBRUN, publications n^{os} 108 et 110, ce colloque.
-