

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Band: 17 (1935)

Artikel: Le champ moléculaire des liquides
Autor: Weigle, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-741599>

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: 04.10.2024

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

J. Weigle. — *Le champ moléculaire des liquides.*

Des expériences très différentes les unes des autres sont venues nous indiquer que les liquides possédaient une structure beaucoup plus semblable à celle des solides qu'à celle (chaotique) des gaz. Il faut s'imaginer qu'autour d'une molécule considérée comme fixe, les autres molécules s'arrangent d'une façon cristalline, mais qu'en vertu de l'amplitude relativement grande des mouvements d'agitation thermique, cette structure devient de plus en plus mal définie à mesure qu'on s'éloigne de la molécule considérée. Du point de vue dynamique, cette structure a pour conséquence un mouvement d'oscillation des molécules autour de leurs positions instantanées d'équilibre, sur lequel se superpose un mouvement beaucoup plus lent de diffusion. Andrade¹, le premier, a donné une théorie de la viscosité des liquides, basée sur ces hypothèses. Ensuite, Mott² a repris cette idée pour calculer la conductibilité électrique des métaux à l'état liquide. Ces deux théories donnent des résultats en très bon accord avec l'expérience. Enfin, Fowler³ a essayé de voir quelle influence cette structure pourrait avoir sur la constante diélectrique des liquides. Tout dernièrement, Debye⁴, indépendamment de Fowler, obtient les mêmes résultats que celui-ci. Nous donnons ci-dessous une nouvelle méthode de calcul et quelques-unes de ses applications.

Nous supposerons qu'une molécule polaire placée au sein d'un liquide non-polaire n'est pas libre de tourner, mais qu'un champ de force (provenant des molécules qui l'entourent et de leur arrangement cristallin) lui fait préférer une certaine orientation. Elle aura une énergie potentielle:

$$- E \cos \theta$$

¹ ANDRADE, *Phil. Mag.*, 17, 497 et 698, 1934.

² N. F. MOTT, *Proc. Roy. Soc.*, 146, 465, 1934.

³ FOWLER, *Helv. Phys. Act.*, suppl. au volume 7, 72, 1934 et *Proc. Roy. Soc.*, 149, 1, 1935.

⁴ DEBYE, *Phys. Zeit.*, 36, 100, 1935.

où E est une constante dépendant du liquide et θ l'angle entre une direction donnée de la molécule (ne coïncidant pas nécessairement avec la direction de son moment électrique) et le champ de force cristallin.

Sous l'influence d'un champ électrique extérieur d'intensité F , la molécule prend une énergie potentielle

$$- F\mu \cos \varphi$$

où μ est son moment et φ l'angle entre le moment et le champ F . Dans ces conditions, l'action orientatrice du champ extérieur est contrecarrée par la présence du champ cristallin et la constante diélectrique est diminuée. Pour calculer cet effet, il suffit de connaître l'augmentation m du moment moyen des molécules dans la direction F produite par F . On peut montrer facilement que si un seul champ quelconque G produit un moment moyen dans sa propre direction m_G , le moment moyen dans toute autre direction est donné par la projection de m_G dans cette direction.

Nous admettrons donc que le champ E/μ se compose avec F pour donner une résultante G faisant avec F un angle α alors que F fait avec E l'angle β . Dans ces conditions, on sait que

$$m_G = \mu L\left(\frac{G\mu}{kT}\right) \quad \text{avec} \quad L(x) = \operatorname{cotangh} x - \frac{1}{x}$$

et par conséquent l'augmentation m du moment moyen dans la direction F est

$$m = \mu L\left(\frac{G\mu}{kT}\right) \cos \alpha - \mu L\left(\frac{E}{kT}\right) \cos \beta \quad (1)$$

Le second terme provenant du fait que, même en l'absence de champ extérieur, il y a déjà un moment moyen dans la direction F , dû à l'orientation par E .

La formule (1) est valable pour toutes les grandeurs de E et F . Si maintenant on suppose qu'à différents endroits du liquide le champ E/μ a différentes orientations, il faut prendre

la valeur moyenne \bar{m} de m pour toutes celles-ci. On trouve alors en première approximation:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{3kT} \left[1 - \left\{ L\left(\frac{E}{kT}\right) \right\}^2 \right] \quad (2)$$

On sait, d'autre part, que la polarisation est donnée par:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\bar{m}}{F} \right).$$

où ε est la constante diélectrique, M et d sont respectivement le poids moléculaire et la densité du liquide, N le nombre d'Avogadro et α la polarisabilité. Si l'on mesure P expérimentalement, on voit qu'on peut alors calculer $\frac{\bar{m}}{F}$ et, portant cette valeur dans (2), obtenir une relation entre μ et E . Le moment μ n'est connu que pour les corps dont on a mesuré la constante diélectrique à l'état gazeux, ce qui n'est pas le cas en général. Mais on peut calculer E en donnant à μ différentes valeurs approchées.

On trouve pour le nitrobenzène dissous dans le benzène, le toluène et le sulfure de carbone que, quelle que soit la valeur donnée à μ , E peut être représenté par les formules:

$$\begin{aligned} E &= E_0 + af & 0 \leq f \leq 0,5 \\ E &= bf & 0,5 \leq f \leq 1 \end{aligned}$$

E_0 est l'énergie d'orientation du solvant considéré et a dépend aussi de celui-ci, tandis que b est une constante ne dépendant que du nitrobenzène, f est la concentration moléculaire.

Ces résultats semblent donc montrer que, jusqu'à une concentration de 50%, le champ cristallin E dépend du nombre relatif de molécules de nitrobenzène et de solvant, mais que, pour des concentrations plus grandes que 50%, seules les molécules de nitrobenzène agissent les unes sur les autres pour s'orienter mutuellement.