

# La dispersion et l'absorption de l'alcool isobutylique dans les ondes courtes

Autor(en): **Häfelin, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **28 (1946)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742862>

## **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 DISPERSION ET L'ABSORPTION DE L'ALCOOL ISO-BUTYLIQUE

DANS LES ONDES COURTES

PAR

**J. HÄFELIN**

(Avec 12 fig.)

---

## I. INTRODUCTION.

La constante diélectrique (c. d.) d'un liquide dont les molécules portent des dipôles électriques permanents, mesurée dans un champ statique, est toujours sensiblement plus grande que le carré de son indice de réfraction. Cet effet est dû à l'orientation des dipôles par le champ, orientation qui ne se produit plus aux fréquences élevées. Le frottement intérieur ne permet en effet plus aux dipôles de suivre le champ. Il y a donc un domaine de fréquences pour lequel il se produit une dispersion et une absorption anormale qui provient du déphasage entre le mouvement des dipôles et le champ. Debye<sup>1</sup> a donné une théorie élémentaire de ce phénomène. Il introduit la c. d. sous la forme

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1)$$

<sup>1</sup> P. DEBYE, *Polare Molekeln*. Leipzig, 1929.

et trouve pour la partie réelle  $\varepsilon'$  et pour la partie imaginaire  $\varepsilon''$  en fonction de la pulsation  $\omega$  du champ électrique les expressions

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2} \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \frac{\frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2} \omega \tau}{1 + \left(\frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2} \quad (3)$$

$\varepsilon_0$  étant la c. d. optique ( $= n^2$ ),  $\varepsilon_1$  la c. d. statique et  $\tau$  le temps de relaxation qui mesure approximativement le temps que prennent les dipôles orientés pour reprendre une position désorientée lorsque le champ cesse d'agir et que l'agitation thermique brouille le mouvement. Pour  $\tau$  on a la relation

$$\tau = \frac{4 \pi \eta a^3}{k T} = \frac{\zeta}{2 k T} \quad (4)$$

lorsqu'on suppose que le mouvement des dipôles peut être considéré comme un mouvement brownien de particules sphériques de rayon  $a$  dans un milieu dont le coefficient de viscosité est  $\eta$ . Au temps de relaxation  $\tau$  correspond une fréquence  $\nu_0$  ou une longueur d'onde du champ  $\lambda_0$  à partir de laquelle les dipôles ne s'orientent presque plus. Cette longueur d'onde détermine la région dans laquelle la dispersion se fait sentir fortement. La théorie de Debye, à cause des suppositions qu'elle introduit, à savoir: *a*) que les molécules sont sphériques; *b*) que l'on peut appliquer la loi de Stokes au mouvement d'une particule de l'ordre de grandeur moléculaire; *c*) que la relation de Clausius-Mosotti est exacte; *d*) que les molécules avoisinantes n'orientent pas le dipôle considéré, ne peut être juste. Cependant, par sa simplicité et par sa description du phénomène essentiel qui produit la dispersion, elle rend de grands services pour l'analyse qualitative des faits expérimentaux. Ainsi, alors même que la dispersion ne suit pas exactement la loi indiquée par Debye, la diminution de la c. d. étant par exemple trop rapide, on peut tout de même parler d'une longueur d'onde  $\lambda_0$  ou d'un temps

de relaxation. Ou encore si la dispersion se fait en plusieurs étapes on pourra parler de plusieurs temps de relaxation alors que la théorie n'en prévoit qu'un. Debye et Ramm<sup>1</sup> ont du reste essayé d'établir une théorie plus complète en tenant compte de la structure des liquides et des champs moléculaires qui en sont la conséquence. Mais cette nouvelle théorie se heurte à des difficultés et n'est pas d'une grande utilité.

Les expériences faites avec des ondes entretenues dans ce domaine sont peu nombreuses<sup>2</sup>, car si l'on veut avoir une image complète du phénomène il faut mesurer la c. d. et l'absorption des liquides purs ou en solution dans un très grand domaine de longueurs d'onde et surtout dans les très petites longueurs d'onde. Une autre méthode, employée pour la première fois par Malsch, et qui consiste à mesurer l'absorption à une fréquence unique et le plus souvent mille fois plus petite que la fréquence  $\nu_0$  qui représente le centre de la dispersion, a donné lieu à un grand nombre de travaux. Ceux-ci permettent de comparer entre eux différents liquides au point de vue des pertes diélectriques à la fréquence considérée. Par contre ils ne donnent pas de renseignements directs sur ce qui se passe dans la région proprement dite de dispersion de la constante diélectrique. On trouvera du reste dans un article de Müller<sup>3</sup> un excellent résumé des résultats expérimentaux obtenus avant 1938 et des données très complètes sur la bibliographie.

Dans notre travail nous avons mesuré la constante diélectrique de l'alcool iso-butylique pur et en solution dans le benzène et dans deux solvants très visqueux, l'huile de paraffine et l'huile Texaco extra heavy. Les mesures ont été faites entre 9 cm et 300 m de longueur d'onde.

<sup>1</sup> P. DEBYE et W. RAMM, *Ann. des Phys.*, 28, 28, 1937.

<sup>2</sup> S. MIZUSHIMA, *Proc. Imp. Acad. Tokio*, 4, 205, 1928; J. W. WILLIAMS, *Phys. Rev.*, 34, 1438, 1929; J. MALSCH, *Ann. der Physik*, 12, 865, 1932; R. LUTHI, *Helv. Phys. Acta*, 6, 139, 1933; ESAU et BÄZ, *Phys. Z.S.*, 38, 774, 1937; P. GIRARD et P. ABADIE, *Journ. de Phys.* 8, 441, 1937; *Phys. Z.S.*, 39, 691, 1938; *Journ. de Phys. et Radium* (8), 1, 34 et 281, 1940; E. PLÖTZE, *Phys. Z.S.*, 39, 848, 1938; E. FISCHER und G. KLAGES, *Phys. Z.S.*, 40, 721, 1939.

<sup>3</sup> H. MÜLLER, *Ergeb. der Exakt. Naturw.*, 17, 164, 1938.

## II. MÉTHODES DE MESURE ET APPAREILS.

La gamme très étendue de longueurs d'onde employées a nécessité l'emploi de plusieurs méthodes de mesure.

a) La détermination de la c. d. « statique » se faisait à l'aide d'un pont de Wheatstone alimenté par une oscillation de fréquence audible. La figure 1 montre le schéma de l'installation. Nous obtenions au moyen de ce montage une précision de

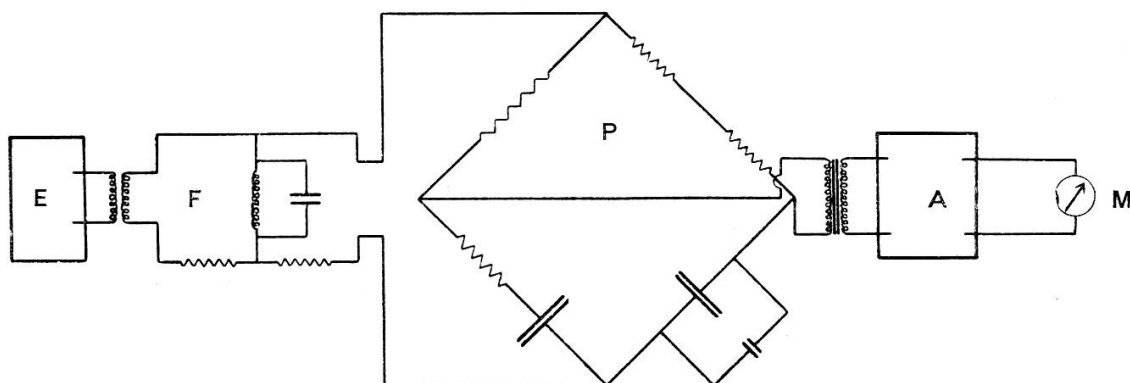


Fig. 1.

E: émetteur, F: filtre, P: pont de Wheatstone, A: amplificateur.  
M: milliampèremètre.

$\pm 0,1 \mu\mu\text{F}$ . Nous avons été obligés d'intercaler un filtre entre l'émetteur des oscillations audibles (émetteur à lampes) et le pont pour rendre les oscillations sinusoïdales et obtenir ainsi des déviations symétriques du milliampèremètre en fonction de la capacité du condensateur de mesure. Entre le pont et l'amplificateur se trouve un transformateur dont le noyau de fer est à la terre. Cette précaution est nécessaire pour obtenir une grande sensibilité.

Nous avons étalonné le condensateur au moyen de liquides dont la c. d. était connue. La précision était de 0,1% environ. Comme liquides étalons nous avons employé l'huile de paraffine (c. d. = 2,21), le  $\text{CCl}_4$  (2,24), le  $\text{C}_6\text{H}_6$  (2,282), le  $\text{CS}_2$  (2,67), l'éther éthylique (4,335) et des mélanges de benzène et d'acétone. Ces dernières solutions changent assez vite de c. d. à

cause de la grande évaporation d'acétone et nous leurs avons souvent préféré des mélanges de benzène et de chlorobenzène. Toutefois, comme ces étalons devaient aussi servir aux mesures à hautes fréquences, nous avons dû nous assurer qu'ils ne dispersaient pas. Les solutions de benzène-chlorobenzène commencent à disperser autour de 20 cm de longueur d'onde; nous ne les avons donc pas employés au-dessous de 200 cm. Nous avons aussi vérifié, grâce à la première méthode de Drude, qu'aux plus hautes fréquences (9 cm.) la c. d. des corps purs non polaires cités plus haut avait la même valeur qu'aux fréquences audibles. Cela n'était toutefois pas le cas pour l'huile Texaco, comme nous le verrons plus loin.

b) Pour les ondes d'une longueur plus grande que 5 m, nous avons employé une méthode de résonance. Comme les solutions ne dispersent pas encore dans ce domaine, la détermination de la c. d. se fait facilement (au moyen des liquides étalons). L'appareil est semblable à celui de Luthi<sup>1</sup>. Il donne une précision de l'ordre de 0,2% pour des valeurs de la c. d. comprises entre 2 et 3.

c) Pour les longueurs d'onde de 9 à 500 cm, nous avons essayé plusieurs méthodes. La deuxième méthode ordinaire de Drude donne des bons résultats pour les liquides non ou peu absorbants. Mais déjà pour la solution de 20% de l'alcool iso-butylique dans le benzène l'absorption se fait sentir et fausse les résultats. Pour déterminer l'absorption il faut recourir à un étalonnage à l'aide de liquides dont on a déterminé la conductibilité à basse fréquence. On ne sait pas du reste si cette conductibilité reste la même aux hautes fréquences et par conséquent cette méthode ne semble pas indiquée pour nos mesures. Une méthode électro-optique a été donnée par Malsch<sup>2</sup>. Un système de fil de Lecher plonge verticalement dans une éprouvette remplie de la solution à étudier. En variant la hauteur du liquide, on obtient une courbe de résonance par réflexion des ondes sur la surface du liquide absorbant. Mais cette méthode présente beaucoup d'inconvénients. Tout d'abord elle

<sup>1</sup> R. LUTHI, *loc. cit.*

<sup>2</sup> J. MALSCH, *Ann. der Phys.*, 20, 33, 1934.

n'est applicable qu'au cas où le coefficient de réflexion dépasse une certaine valeur minimum d'à peu près 0,6. Ensuite on est obligé d'utiliser une colonne de liquide relativement longue, pour que les réflexions à l'extrémité des fils de Lecher ne se fassent pas sentir. Tous nos essais avec les ondes de 9 à 40 cm n'ont pas été satisfaisants.

Pour les ondes de 9 cm, j'ai essayé aussi la première méthode de Drude. Mais je n'ai retenu que les résultats pour les concentrations de 10 et 20% de l'alcool iso-butylique dans le benzène. Cette méthode consiste à mesurer les longueurs d'onde  $\lambda'$  et  $\lambda$  dans l'air et dans le liquide à étudier respectivement. La c. d. est alors donnée par:

$$\varepsilon = \left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right)^2 \quad (5)$$

En employant une machine à diviser pour les mesures des longueurs on pouvait faire des lectures à 0,5% près, ce qui donne pour  $\varepsilon$  une précision de 2%; autrement dit la détermination de la c. d. se fait à  $\pm 0,05$  unité près pour une valeur moyenne de 2,5. Mais le saut de la constante diélectrique n'est que 0,15 unité pour la solution de 2,5% et de 0,275 pour celle de 5%. La précision est donc insuffisante pour ces liquides. Elle suffit pour des mesures de contrôle pour les solutions de 10% et 20% où les sauts de la c. d. valent 0,555, respectivement 1,305 unités. Pour les solutions plus concentrées la méthode n'est plus applicable, car les maxima de deuxième ordre sont déjà très aplatis et il est impossible de mesurer les longueurs d'onde. D'ailleurs les réflexions sur la surface des liquides se font sentir et provoquent souvent des maxima supplémentaires. Mais cette méthode est indépendante des liquides étalons et était utile pour contrôler les résultats obtenus par la deuxième méthode de Drude modifiée, finalement adoptée pour mes mesures.

Pour mesurer l'absorption avec la deuxième méthode de Drude ordinaire il faut, comme nous l'avons mentionné plus haut, étalonner le système de Lecher à l'aide de liquides étalons dont on connaît l'absorption. Une modification de cette méthode permet d'éviter cet étalonnage et de déterminer

l'absorption d'une façon absolue. En partant des équations fondamentales pour la propagation des ondes le long de deux fils parallèles, on trouve la relation suivante entre la déviation  $\delta$  du galvanomètre et la longueur  $x$  des fils de Lecher:

$$\delta(x) = \text{const.} \frac{\text{tg}^2 2\pi \frac{x}{\lambda} + 2A \text{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda} + A^2 + B^2}{(A^2 + B^2) \text{tg}^2 2\pi \frac{x}{\lambda} - 2A \text{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda} + 1} \quad (6)$$

La connaissance de  $A = \gamma_0 + \epsilon' \gamma$  nous donne  $\epsilon'$ ,  $B = \epsilon'' \gamma$  nous fournit  $\epsilon''$ . Pour  $\gamma$  et  $\gamma_0$  on a

$$\gamma = \omega \sqrt{\frac{L}{C}} \cdot c_a \quad \gamma_0 = \omega \sqrt{\frac{L}{C}} \cdot c_r \quad (7)$$

où  $L$  est la self-induction et  $C$  la capacité du système de deux fils parallèles. La capacité du condensateur se compose de

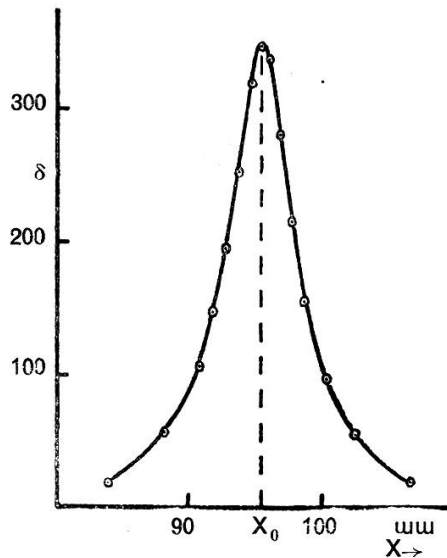


Fig. 2.

Courbe de résonance de l'alcool iso-butylque pur  
( $\lambda = 9$  cm).

deux parties: la capacité « active »  $c_a$ , qui change par l'introduction d'un diélectrique, et la capacité « résiduelle »  $c_r$ , qui reste invariante. Pour déterminer ces deux capacités il suffit d'étalonner l'éprouvette à l'aide de deux liquides non dispersifs





dont on connaît la c. d.<sup>1</sup>. On peut démontrer par un changement de variable que la courbe  $\delta(x)$  est symétrique par rapport à la position  $x_0$  des déviations maximum. C'est encore le cas si on tient compte de la résistance des fils, qu'on a négligé dans la formule (6). La figure 2 montre la courbe de résonance de l'alcool iso-butylique pur pour la longueur d'onde de 9 cm. Le trait plein représente la courbe (6), calculée avec des valeurs A et B choisies convenablement. On voit que les points expérimentaux se placent bien sur la courbe, malgré les grandes difficultés que présentent les mesures avec des fréquences si élevées et ce liquide de grande absorption. D'ailleurs une autre vérification des mesures consiste dans l'emploi de plusieurs condensateurs de différentes dimensions. Le tableau I montre que notre installation correspondait bien à toutes les exigences de cette méthode.

TABLEAU I.

$\lambda = 44 \text{ cm}$	Condens. 1	Condens. 2
$\epsilon'$	3,29	3,31
$\epsilon''$	0,21	0,19

L'installation se compose de trois circuits: 1<sup>o</sup> l'émetteur, 2<sup>o</sup> le système de mesure, 3<sup>o</sup> le circuit détecteur. (Figure 3.)

1. *L'émetteur.* — Pour les ondes de 5 à 2 m j'employais le même oscillateur que pour les ondes plus longues en choisissant des selfs convenables. Pour les ondes plus petites que 2 m j'employais tout d'abord différents émetteurs, soit du type ordinaire avec des lampes américaines de petites dimensions (type Acorn), soit du type Barkhausen. Mais la puissance de ces émetteurs est très faible et il faut coupler l'émetteur et le système de mesure très fortement à cause de la grande absorption de ces solutions pour obtenir des déviations suffisantes. Comme nous avons pu le remarquer, le couplage joue un rôle

<sup>1</sup> Une description détaillée de la méthode a été donnée par P. ABADIE, *L'onde électrique*, février 1937.

important dans les mesures. En effet, en diminuant de plus en plus le couplage, la valeur trouvée pour la c. d. convergeait vers une limite. Nous avons donc dû employer des émetteurs plus puissants et nous avons finalement choisi des magnétrons comme se prêtant le mieux à nos expériences. Trois magnétrons différents nous ont servis: un magnétron Philips TAM 1,5/50 B

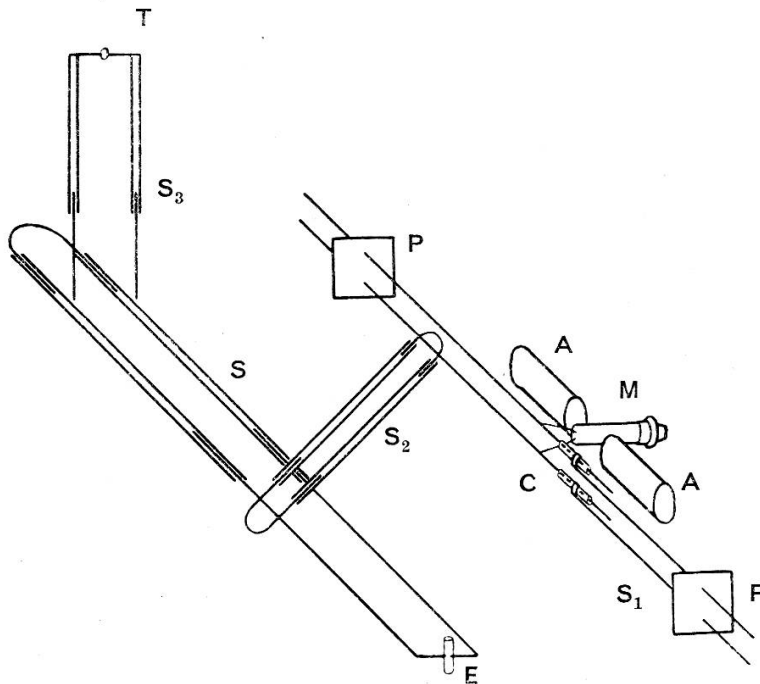


Fig. 3.

M: magnétron, A: électro-aimant, S: système principal de Lecher (système de mesure), S<sub>1</sub>: système d'accord, S<sub>2</sub>: système auxiliaire, S<sub>3</sub>: système détecteur, C: petits condensateurs, E: éprouvette, T: thermo-couple, P: ponts.

pour les ondes de 40 à 80 cm, avec lequel on obtient aussi facilement les ondes de 80 à 200 cm; un magnétron de la Gen. Electric Co. pour les ondes de 20-40 cm, et enfin un troisième magnétron<sup>1</sup> pour les ondes de 9 cm. Ces lampes étaient placées dans le champ d'un électro-aimant. Pour obtenir le maximum de débit les tubes étaient montés sur un système mécanique qui permettait de changer la position du tube par rapport aux lignes du flux du champ magnétique. De petits condensateurs étaient intercalés dans les fils de Lecher d'un

<sup>1</sup> KILGORE, *Proc. Soc. Rad. Eng.*, p. 1153, 1936.

système d'accord pour permettre de changer aisément la longueur d'onde. Les magnétrons étaient protégés par un Kenotron. La tension plaque était donnée par un redresseur à deux lampes, dont le courant continu était stabilisé par des lampes stabilisatrices Philips.

2. *Le système de mesure.* — Le circuit de mesure est un système de fils de Lecher. Deux fils rectilignes peuvent coulisser dans deux tubes court-circuités à l'autre extrémité. Les deux fils sont pontés par un petit condensateur à liquide. Les tubes sont portés par deux tiges fixes d'ébonite. Les tiges qui portent les fils sont fixées à un chariot. Celui-ci est lié à un système mécanique qui permet d'allonger ou de raccourcir le système de Lecher. C'est un double système dont l'un permet les grands déplacements et l'autre le réglage fin de la longueur des fils. On mesure les déplacements à l'aide d'une lunette éloignée d'environ deux mètres. L'éprouvette-condensateur est soudée au bout des fils. Le tout est placé sur une table de telle façon que l'extrémité court-circuitée des tubes peut facilement s'approcher du système d'accord de l'émetteur. Ainsi on a toujours la possibilité de varier le couplage entre l'émetteur et le système de mesure.

Les fils et les tubes étaient en cuivre. Pour les ondes de 2 à 5 m, leur distance était 3 cm, le diamètre extérieur des tubes de 0,5 cm et celui des fils de 0,4 cm. Pour les ondes de 40 à 200 cm, nous avons utilisé un appareil de dimensions beaucoup plus petites. Les diamètres étaient de 0,2, respectivement de 0,3 cm, et la distance de 2 cm. Enfin, pour les ondes de 9 à 40 cm, les valeurs correspondantes étaient 0,1, respectivement 0,08 et 1,5 cm. Cette dernière valeur ne pouvait pas être réduite davantage à cause de l'éprouvette qu'il fallait placer entre les deux fils. De ce fait on ne pouvait pas mesurer l'absorption qui dépend de la largeur de la courbe de résonance, très exactement pour les ondes de 9 à 20 cm, car en effet la théorie demande que le rapport de la longueur d'onde à la distance des fils soit petit ainsi que le rapport entre la distance et le diamètre des fils. Ce qui n'était plus le cas pour les ondes les plus petites que nous avons utilisées.

L'étendue de la gamme d'ondes ainsi que la grande différence des valeurs de la c. d. des solutions nécessitait l'emploi de plusieurs éprouvettes. Les électrodes étaient faites de plaques de platine plus ou moins grandes ou plus ou moins rapprochées l'une de l'autre. Dans le cas des ondes de 9-20 cm, ce n'étaient que deux fils de platine de diamètre de 0,2 cm, distants de 0,3 cm.

3. *Circuit détecteur.* — Pour mesurer le courant dans le système de mesure, nous nous sommes servi d'un système de Lecher auxiliaire, perpendiculaire au premier. La distance des fils et leurs diamètres étaient les mêmes que pour le système principal. Le système était aussi fait de deux fils de cuivre qui pouvaient glisser dans deux tubes. Les tubes étaient court-circuités à leur extrémité supérieure par un thermocouple relié à un galvanomètre. Le bout inférieur des fils était ouvert. On plaçait l'extrémité ouverte à un ventre de tension et la longueur du système devait alors être  $(n/2 + 1/4) \lambda$  ( $n$  est nombre entier) pour avoir résonance. L'indicateur était un thermocouple de faible résistance. Le galvanomètre avait une sensibilité d'environ  $10^{-9}$  amp/mm à une distance d'un mètre.

d) La détermination de l'indice de réfraction se faisait à l'aide d'un réfractomètre de Pulfrich.

e) La viscosité des solutions était mesurée avec des viscosimètres du type d'Ostwald, dont le diamètre du tube capillaire variait selon la viscosité des solutions.

La marche de l'expérience était la suivante: On mettait en marche l'oscillateur pendant quelque trente minutes, avant de commencer les mesures, pour être sûr que la longueur d'onde reste constante. On déterminait celle-ci en court-circuitant le système de mesure par un fil au lieu du condensateur. Par des essais préliminaires, nous avons étalonné le système d'accord de l'émetteur à magnétron. On pouvait obtenir de petits changements de la longueur d'onde en variant la capacité des condensateurs intercalés dans ce système. On plaçait ensuite l'éprouvette au bout des fils et on établissait la courbe de résonance avec une des solutions à étudier, en choisissant un couplage aussi faible que possible. Si cette courbe n'était pas symétrique, on changeait la position du système de mesure par rapport au système d'accord de l'émetteur, et on déplaçait le système détecteur le long du système de mesure jusqu'à ce qu'on obtienne une courbe symétrique. C'était là la partie difficile de la mesure.

Une fois la courbe établie, on remplaçait la solution successivement par deux ou plusieurs liquides-étalons pour déterminer les constantes de l'éprouvette. On vérifiait la constance de la longueur d'onde après chaque liquide en déterminant la position de la courbe de résonance avec l'éprouvette vide. Au besoin on rétablissait la même longueur d'onde à l'aide du système d'accord ou en changeant le champ magnétique dans lequel se trouvait l'émetteur. Ces changements peuvent influencer sensiblement l'allure de la courbe de résonance. On est donc souvent obligé de chercher à nouveau les positions convenables des différents systèmes. On ne pouvait pas faire l'expérience avec plusieurs solutions successivement sans déterminer chaque fois exactement la longueur d'onde, en court-circuitant de nouveau le système par un fil. D'ailleurs, pour tenir compte de la résistance des fils, on avait besoin de tracer la courbe de résonance avec ce court-circuit. L'ordre chronologique des mesures était donc le suivant: court-circuit, première solution, air, premier étalon, air, second étalon, air, court-circuit, deuxième solution, etc. De cette façon nous croyons avoir évité toutes les erreurs accidentelles.

### III. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Nous avons établi les courbes de dispersion et d'absorption pour l'alcool iso-butylique pur, des solutions de cet alcool dans le benzène, dans l'huile de paraffine et dans l'huile « Texaco extra heavy » à la température de 20° C. (fig. 4-8). Pour les solutions de concentrations faibles, nous ne donnons que les courbes de dispersion, car l'absorption ne pouvait pas être déterminée avec une exactitude suffisante. En effet les déviations maximum du galvanomètre étaient de la même grandeur que les maxima des liquides étalons tels que le benzène pur, le sulfure de carbone, etc., ce qui montre qu'on peut traiter ces solutions comme des liquides non absorbants. Pour les solutions de concentrations fortes, les valeurs de  $\varepsilon''/\varepsilon'$  dans les petites longueurs d'onde, surtout à 9 cm, sont peut-être un peu fortes, car les pertes dans le système de Lecher par rayonnement sont presque comparables aux pertes du milieu absorbant (distance trop grande entre les fils de Lecher, voir sous IIc).

Dans les figures 4-8, les courbes en trait plein sont calculées d'après la théorie de Debye, formules (2) et (3), dans lesquelles on a mis le temps de relaxation  $\tau$  tiré des expériences. On

obtient la valeur de  $\tau$  à partir des courbes expérimentales de la façon suivante: en introduisant l'expression

$$X = \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2} \omega \tau \quad (8)$$

dans la formule (2), on obtient

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{1 + x^2} \quad (9)$$

Pour la longueur d'onde où  $\varepsilon'$  atteint la valeur moyenne entre  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_1$ , on a

$$\varepsilon' \equiv \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_0}{2} = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{1 + x^2} \quad (10)$$

on obtient donc pour  $x^2$ :

$$x^2 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} = 1 \quad (11)$$

En reprenant l'équation (8), on trouve finalement

$$\tau = \frac{\lambda_0}{2 \pi c} \cdot \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_1 + 2} \quad (12)$$

En mesurant  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_1$  et en déterminant la longueur d'onde  $\lambda_0$ , pour laquelle  $\varepsilon'$  atteint la valeur moyenne entre  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_1$ , on peut calculer le temps de relaxation  $\tau$ . L'équation (4) permet ensuite de calculer le rayon  $\alpha$  de la molécule supposée sphérique.

TABLEAU II.

*Alcool iso-butylique dans benzène.*

Concentration % (poids)	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_0$	$\eta$ en poises	$\lambda_0$ (cm)		$\tau \cdot 10^{10}$ sec		$\alpha \cdot 10^8$ cm	$r$
				Théor.	Exp.	Théor.	Exp.		
100	18,1	1,948	0,034	159	145	1,66	1,52	2,43	1
94,88	17,0	1,955	0,032	141	127	1,56	1,40	2,41	0,98
90,02	16,2	1,967	0,029	122	106	1,41	1,23	2,38	0,95
79,61	14,0	1,992	0,022	80,7	94,5	1,07	1,25	2,63	1,27
49,88	8,2	2,068	0,012	28,1	51,8	0,59	1,10	3,08	2,05
19,90	3,49	2,178	0,0072	8,69	13,9	0,35	0,56	2,92	1,74
10,02	2,76	2,215	0,0067	6,94	7,23	0,33	0,34	2,5	1,13
5,00	2,51	2,234	0,0065	6,36	5,02	0,32	0,25	2,3	0,86
2,52	2,40	2,244	0,0065	6,21	6,45	0,32	0,33	2,5	1,13

Dans le tableau II j'ai réuni les résultats des expériences. La concentration est donnée par le pourcentage en poids de l'alcool dans le solvant.  $\epsilon_1$  signifie la c. d. « statique »,  $\epsilon_0$  la c. d. « optique » ( $=$  le carré de l'indice de réfraction),  $\eta$  la viscosité mesurée,  $\lambda_0$  la longueur d'onde pour laquelle  $\epsilon'$  atteint la valeur moyenne entre  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_1$ ,  $\tau$  le temps de relaxation. Les valeurs théoriques de  $\tau$  et de  $\lambda_0$  sont calculées d'après les équations (4) et (12) en donnant au rayon de la molécule la valeur usuelle de 2,5 Å, tandis que la colonne des  $a$  contient les valeurs du rayon de la molécule calculée d'après (4) en employant la valeur expérimentale de  $\tau$ . Enfin nous avons donné encore le rapport des valeurs de  $\tau/\eta$  pour la solution et pour le liquide pur.

En analysant les courbes expérimentales nous constatons les trois cas suivants :

1. Les solutions en benzène de faibles concentrations suivent presque parfaitement la théorie de Debye non seulement qualitativement mais encore quantitativement ;
2. Les solutions concentrées en benzène sont à première vue en concordance qualitative avec la théorie ;
3. Les solutions en benzène de concentrations moyennes et les solutions à solvants visqueux sont en discordance complète avec la théorie.

#### IV. DISCUSSION DES RÉSULTATS.

1. *Solutions en benzène de faibles concentrations.* — La figure 4 nous montre que les points mesurés se placent d'une façon satisfaisante sur les courbes théoriques. Outre cet accord qualitatif, l'accord quantitatif est assuré d'après le tableau II au moins pour les solutions de 2,5 et 10%. En effet le rayon de la molécule polaire, calculé avec les données expérimentales correspond bien à la valeur donnée par la théorie cinétique des gaz, qui est 2,5 Å. Ce n'est pas le cas pour la solution de 5%, pour laquelle la valeur correspondante est égale à  $2,3 \cdot 10^{-8}$  cm. Mais dans le cas de ces trois solutions quelques remarques sur la précision de mesure sont nécessaires.

Comme le montrent les courbes, la dispersion ne commence dans les cas de 2,5 et de 5% qu'avec 10 cm de longueur d'onde environ. Nous n'avons donc qu'un seul point expérimental dans la région de dispersion. Pour la solution de 10% nous avons déjà trois points dans son domaine de dispersion. La c. d. est mesurée à 0,5% près pour une valeur moyenne de 2,5, c'est-à-dire à  $\pm 0,015$  unités près. Pour la solution de 5% nous obtenons par conséquent les valeurs suivantes:

$$\lambda_0 = 5 \text{ cm} \pm 1 ; \quad \tau = 0,25 \cdot 10^{-10} \text{ sec} \pm 0,05 ;$$

$$a = 2,31 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \pm 0,15 .$$

On voit que la précision n'est pas très grande, de sorte que nous n'attachons donc pas trop d'importance aux mesures des deux

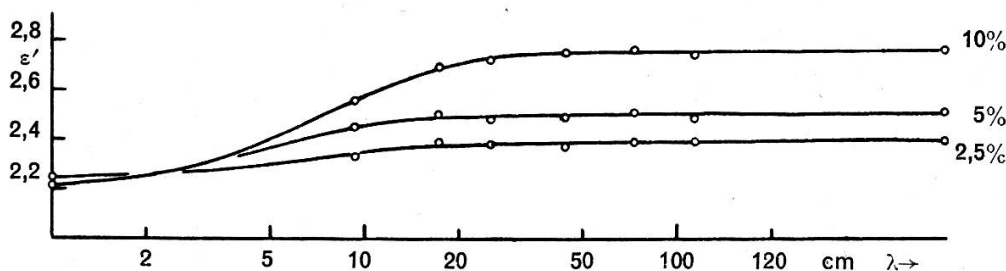


Fig. 4.

Courbes de dispersion de l'alcool isobutylique dissous dans le benzène (10, 5 et 2,5%).

solutions les plus faibles, mais nous avons cherché à fixer la position de la courbe de dispersion de la solution de 10% aussi exactement que possible. Par conséquent il nous faut être sûr du point critique de la courbe, c'est-à-dire de la valeur de  $\epsilon'$  pour la longueur d'onde la plus petite, soit 9,3 cm. Pour cette raison nous l'avons aussi déterminée avec la première méthode de Drude, donc indépendamment des liquides étalons. Nous avons trouvé  $2,56 \pm 0,04$  au lieu de 2,54 par la deuxième méthode de Drude.

L'accord parfait de cette courbe expérimentale avec la théorie nous conduit à affirmer l'applicabilité de la théorie élémentaire de Debye aux solutions très diluées.



2. *Solutions en benzène de fortes concentrations.* — Un deuxième groupe de courbes de dispersion et d'absorption paraît être à première vue en concordance avec la théorie. Ce

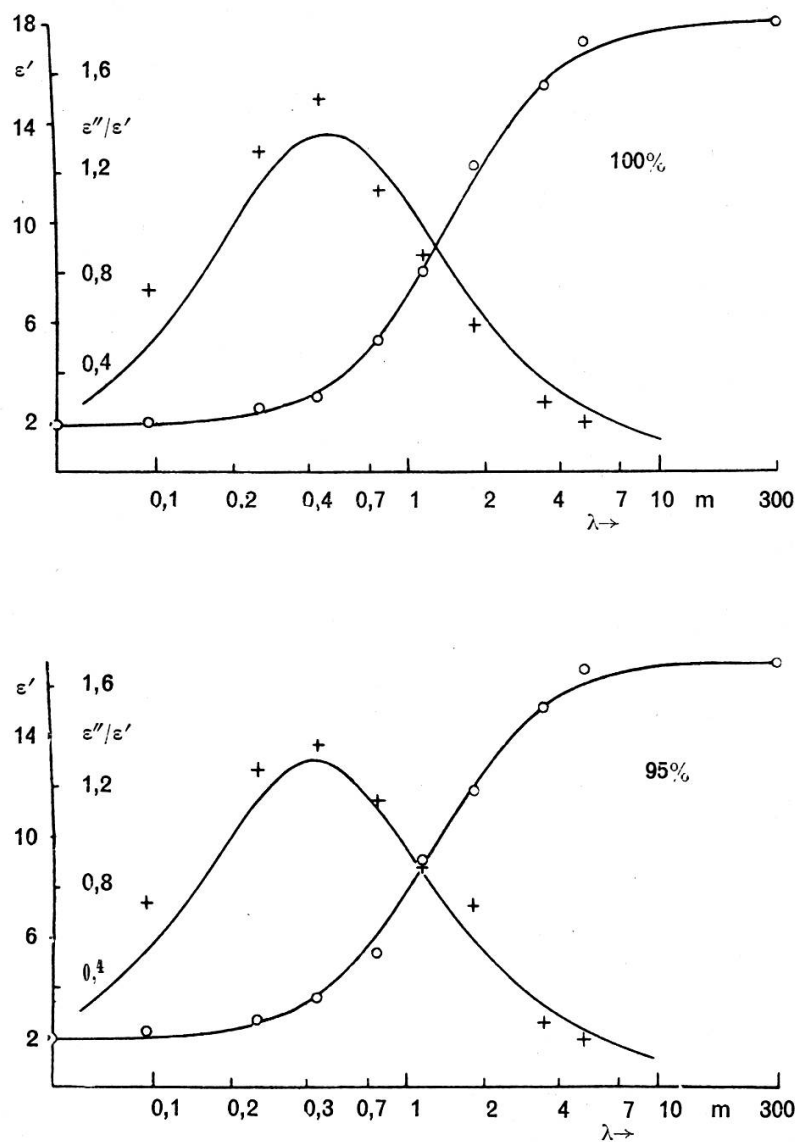


Fig. 5.

Courbes de dispersion et d'absorption de l'alcool iso-butylique pur (100%) et dissous dans le benzène (95%).

sont les courbes des solutions en benzène de 80-100%. Les figures 5 et 6 nous montrent que l'allure des courbes est celle d'une courbe de Debye. Mais on voit dans le tableau II qu'une différence assez considérable existe entre les valeurs expérimentales

tales de  $\tau$  et  $\lambda_0$  et les valeurs théoriques calculées avec la valeur usuelle de  $a = 2,5 \text{ \AA}$ . En d'autres termes: la courbe expérimentale est déplacée sur la gamme des ondes vers des fréquences soit plus hautes (90-100%), soit plus basses (80%).

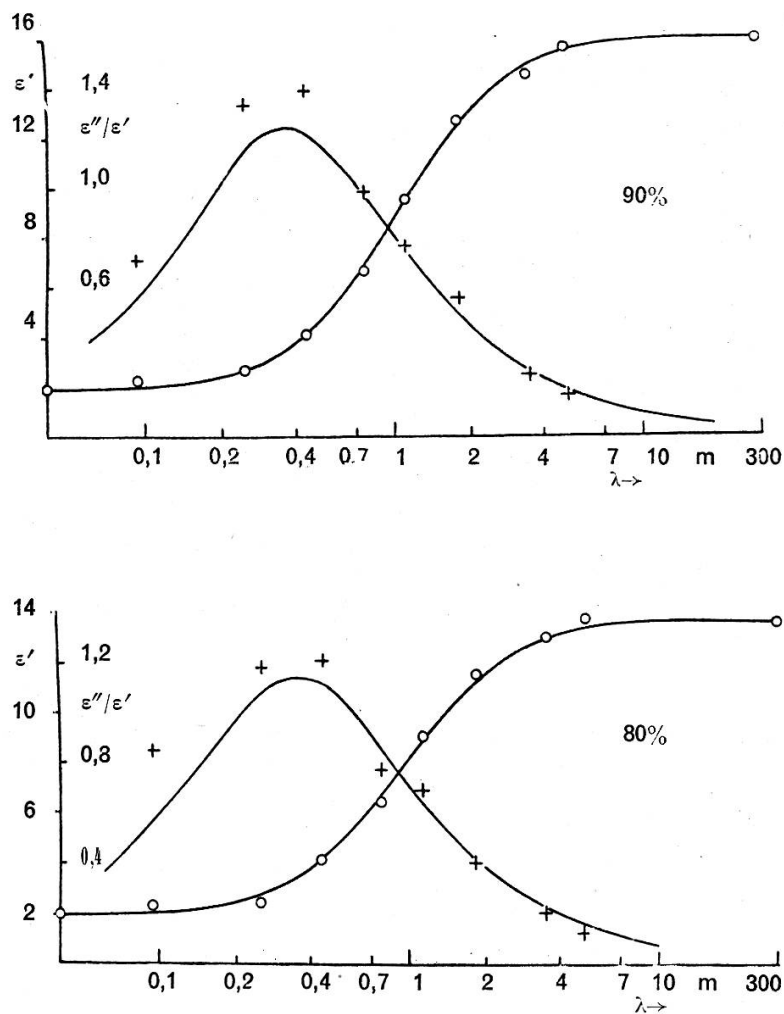


Fig. 6.

Courbes de dispersion et d'absorption de l'alcool iso-butylique dissous dans le benzène (90 et 80%).

L'accord quantitatif n'est pas réalisé. Mais de plus nous remarquons que les points expérimentaux ne se placent pas aussi bien sur la courbe théorique déplacée. Il y a même des courbes, comme celle de la solution de 95% ou de 80%, qui laissent soupçonner deux ou plusieurs régions de dispersion. La précision de mesure est ici de 3% environ pour les ondes longues,

mais elle diminue avec la longueur d'onde à 10% environ. En admettant une seule courbe de dispersion (ou un seul temps de relaxation) nous pouvons fixer sa position très précisément, parce que toute la dispersion se trouve dans le domaine de 0,1 à 10 m, où nous avons assez de points expérimentaux.  $\lambda_0$  est mesuré au moins à  $\pm 5$  cm près et par conséquent les déplacements calculés sont réels. Nous y attachons une certaine importance, car jusqu'à maintenant aucun expérimentateur n'a observé dans des cas semblables un déplacement vers les fréquences plus hautes, comme le manifestent les concentrations 100-90%. En ce qui concerne l'absorption, l'accord avec la théorie est bon pour la branche de la courbe située du côté des ondes longues à l'exception de l'alcool pur. Dans ce cas la courbe d'absorption est déplacée vers les hautes fréquences plus que la courbe de dispersion. Vers les hautes fréquences, la valeur de l'absorption est partout plus grande que ne le veut la théorie. Mais la précision n'atteint que 8-10% pour les ondes de moins de 50 cm et les valeurs de l'absorption sont surtout pour 9 cm un peu grandes (voir page 30).

3. *Solutions en benzène de concentrations moyennes et solutions visqueuses.* — Toutes les autres courbes montrent un désaccord sensible avec la théorie. On voit qu'on ne peut plus trouver une courbe théorique pour les solutions en benzène de 20 et 50% (fig. 7), qui passe bien par les points mesurés. L'allure n'est plus celle d'une courbe de Debye. De même l'accord quantitatif n'est pas du tout réalisé. D'après le tableau II, le déplacement des courbes est encore plus grand que pour les autres solutions et le rayon de la molécule vaut 2,9, respectivement 3,1 .  $10^{-8}$  cm, si on calcule selon la théorie élémentaire, un procédé qui n'est évidemment plus applicable dans ce cas. Nous y reviendrons sous VII.

Tout d'abord nous discutons les courbes de dispersion des solutions à 10% dans des solvants visqueux (fig. 8). Ces liquides montrent plusieurs régions de dispersion et un fort déplacement de la dispersion vers des fréquences plus hautes par rapport à celle calculée d'après la théorie élémentaire de Debye. Pour s'assurer que ces deux solvants sont vraiment non-polaires, on

a déterminé leurs c. d. à plusieurs fréquences, ainsi que leurs c. d. statiques et les indices de réfraction (tabl. III). Pour

TABLEAU III.  
*Solutions et solvants visqueux.*

Liquides	Concentration % (poids)	$\epsilon_1$	$\epsilon_0$	$\eta$ en poises
Alcool dans paraffine . . .	10,03	2,595	2,174	0,608
Alcool dans Texaco . . . .	9,98	2,90	2,258	3,92
Huile de paraffine . . . . .	—	2,20	2,20	1,42
Huile Texaco extra heavy	—	2,39	2,30	20

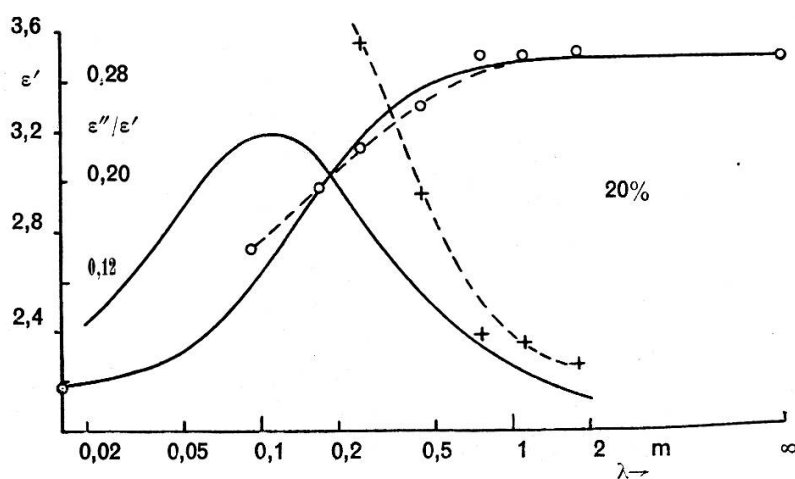
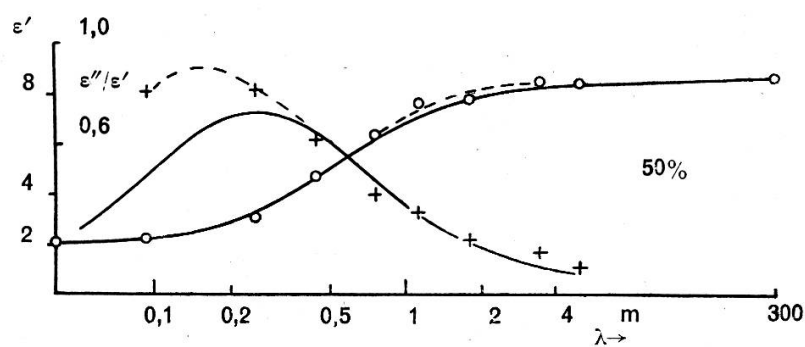


Fig. 7.

Courbes de dispersion et d'absorption de l'alcool iso-butylque dissous dans le benzène (50 et 20%).

l'huile de paraffine, nous avons toujours trouvé une valeur de  $2,20 \pm 0,01$ , valeur qui est exactement le carré de l'indice de réfraction; mais nous avons constaté que l'huile Texaco est un liquide polaire. Tout d'abord le carré de l'indice de réfraction vaut 2,30 alors que la c. d. « statique » a la valeur 2,39. Enfin on pouvait observer la fin de la courbe de dispersion qui tombe

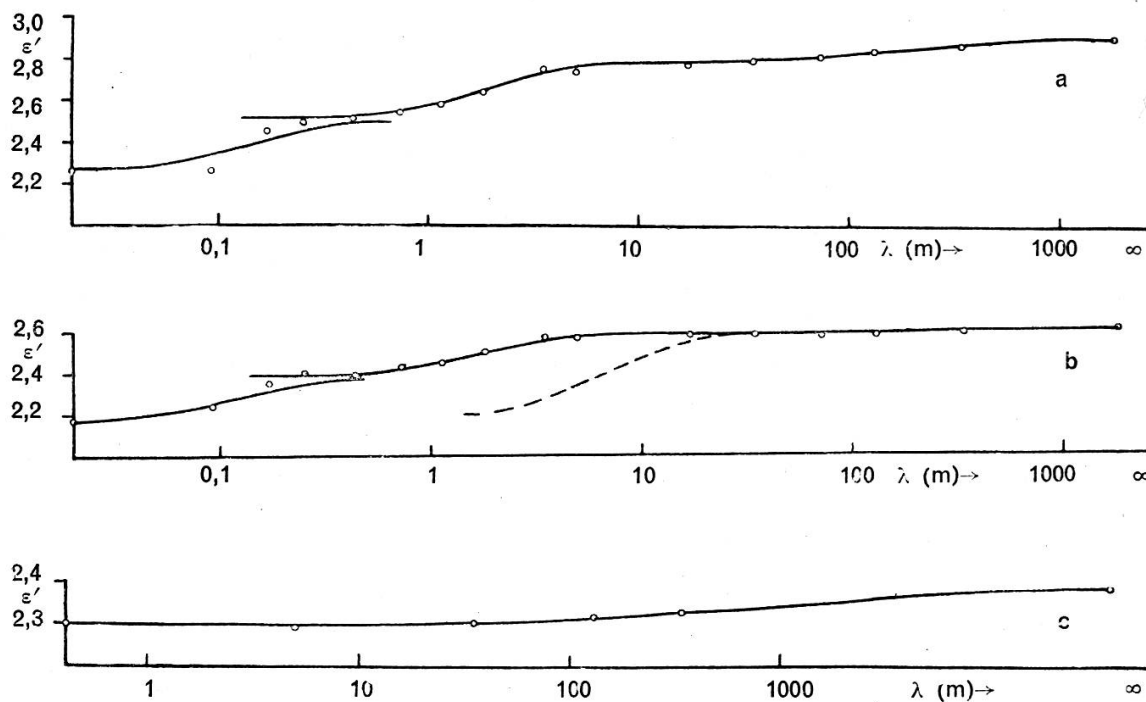


Fig. 8.

Courbes de dispersion de l'alcool iso-butylique dissous dans l'huile Texaco (courbe *a*) et dans l'huile de paraffine (courbe *b*). En bas courbe de dispersion de l'huile Texaco (courbe *c*).

dans le domaine des ondes de 70 à 400 m (fig. 8). On retrouve cette chute de la c. d. dans la courbe de dispersion de la solution. Mais tandis que la région de dispersion de l'huile pure se trouve autour de 600 m, celle de la solution est déplacée vers les 100 m environ. Ce déplacement s'explique encore bien par la théorie de Debye. La viscosité de l'huile pure est à peu près six fois plus grande que la viscosité de la solution; donc le temps de relaxation doit aussi être six fois plus grand. D'autres expérimentateurs<sup>1</sup> ont aussi trouvé cette dispersion dans les

<sup>1</sup> LUTHI, MÜLLER, *loc. cit.*

ondes longues, en employant des huiles très visqueuses. On peut donc dire qu'elle est due au fait que ces liquides sont polaires et qu'on ne peut pas appliquer la théorie de Debye à ces solutions sans précaution. Néanmoins il semble remarquable que l'effet de l'alcool sur l'huile ne se manifeste que par le déplacement de la courbe de dispersion, c'est-à-dire le temps de relaxation devient plus petit pour les molécules polaires de l'huile dans la solution dans le même rapport que la viscosité, comme le veut la théorie de Debye.

Mais à part cette dispersion, il y a encore deux régions de dispersion dans les ondes courtes autour de  $\lambda = 100$  cm et  $\lambda = 10$  cm. On pourrait attribuer ce phénomène à l'influence du solvant polaire sur le liquide polaire; mais on constate tout de suite qu'on trouve les mêmes domaines de dispersion avec l'huile de paraffine comme solvant, qui est, comme nous l'avons démontré, non polaire. Luthi avait déjà trouvé deux dispersions pour des solutions de l'alcool butylique et de l'alcool amylique dans l'huile Shell BL3. Mais cette huile est polaire comme l'huile Texaco et la dispersion dans les ondes longues est produite par les molécules polaires de l'huile.

Nous avons cherché à appliquer la théorie de Debye, soit à chacune des parties des courbes de dispersion séparément, soit à leur ensemble. Dans la figure 8 nous avons tracé les deux courbes théoriques pour les solutions en paraffine et en Texaco. Nous constatons tout d'abord que les points expérimentaux se placent assez bien sur les courbes de dispersion dans les grandes longueurs d'onde, mais que l'accord n'est plus très satisfaisant dans les ondes courtes. Les valeurs expérimentales sont réunies dans le tableau IV, où nous avons nommé

TABLEAU IV.

*Solutions à 10% de l'alcool iso-butylique dans les solvants visqueux.*

Solvant	$N_0$	$\lambda_0$ (cm)	$\tau \cdot 10^{10}$ sec	$a \cdot 10^8$ cm	$\eta$ (poise)
Paraffine . .	1	160	8,1	1,62	0,166
	2	14	0,7	0,72	0,014
Texaco . . .	1	180	9,0	0,90	0,184
	2	14	0,7	0,39	0,014

dispersion n° 1 celle relative aux ondes longues, et dispersion n° 2 celle relative aux ondes courtes. Dans le tableau IV,  $\lambda_0$  représente la longueur d'onde pour laquelle  $\epsilon'$  atteint la valeur moyenne des étapes particulières de dispersion;  $\tau$  est calculé de nouveau d'après l'équation (12),  $a$  d'après l'équation (4) en introduisant le  $\tau$  du tableau IV et  $\eta$  la viscosité calculée d'après l'équation (4) en employant pour  $a$  la valeur usuelle de 2,5 Å. On voit que la valeur de  $a$  est dans les deux cas plus petite que celle que nous avons trouvée dans le benzène. Luthi<sup>1</sup> a envisagé deux hypothèses pour expliquer les deux régions de dispersion trouvées dans une solution de nitro-benzène dans l'huile Shell BL3. Mais nous savons que ses considérations s'appliquaient à deux dispersions bien différentes, c'est-à-dire à la dispersion de la molécule du nitrobenzène et à celle de la molécule de l'huile. Mais nous pouvons maintenant vérifier ses hypothèses à l'aide de la courbe de dispersion de la solution en paraffine dont les molécules sont non-polaires et même de la solution en Texaco, en ne regardant que la partie gauche de la courbe qui ne nous paraît pas affectée par la polarisabilité de l'huile.

L'une des hypothèses supposait que la même molécule tournait dans deux milieux de viscosité différente. La molécule polaire serait donc entourée soit de molécules de l'huile (dispersion n° 1 dans les ondes longues), soit de molécules de l'alcool iso-butylique dans un groupe d'association (dispersion n° 2 dans les ondes courtes). Dans le premier cas ce serait la viscosité de l'huile qui entrerait en jeu, dans le second cas celle de l'alcool iso-butylique. Mais en comparant les viscosités calculées d'après la théorie de Debye (l'équation (4)), réunies dans le tableau IV, avec les viscosités mesurées (tabl. II et III) nous ne pouvons plus retenir cette hypothèse, car les valeurs calculées ne sont pas même, quelquefois, du même ordre de grandeur. La deuxième hypothèse admettait des particules de dimensions différentes tournant dans le même milieu. Dans ce cas la dispersion dans les ondes courtes (dispersion 2) serait produite par les molécules isolées de l'alcool, tandis que la dispersion

<sup>1</sup> R. LUTHI, *loc. cit.*

n° 1 viendrait des groupes associés de plusieurs molécules. Le facteur de frottement  $\zeta$  dans la loi de Stokes est proportionnel à  $a^3$ . On peut donc calculer le rapport entre les rayons des deux particules de dimensions différentes et on trouve :

$$\frac{a_1}{a_2} = 2,26 \text{ pour la solution en paraffine,}$$

$$\frac{a_1}{a_2} = 2,34 \text{ pour la solution en Texaco.}$$

C'est-à-dire des groupes de 12 à 13 molécules polaires se formeraient dans les solutions avec un rayon deux à trois fois plus grand que celui de la molécule polaire. Evidemment des groupes plus petits ou plus grands peuvent exister dans le liquide, mais le plus grand nombre des groupes devraient contenir 12 à 13 molécules environ. En ce qui concerne le nombre des molécules associées et le rayon du groupe cette hypothèse paraît encore acceptable. Mais on pourrait dire que ces grosses particules devraient tourner dans la solution et qu'il faut trouver une viscosité voisine de celle de la solution. Mais on trouve pour les deux solutions la même valeur de 0,014 poises, qui est très éloignée de la viscosité mesurée. Cependant les expériences faites jusqu'à maintenant ont nettement démontré que  $\tau$  n'est proportionnel à  $\eta$  que pour les petites valeurs de la viscosité. D'ailleurs on ne sait pas encore s'il y a une différence entre la viscosité mesurée macroscopiquement et la viscosité microscopique de nos calculs. Evidemment cet argument pourrait aussi être employé pour expliquer l'insuccès de la première hypothèse; mais celle-ci tombe naturellement, dès que la viscosité microscopique est différente de la viscosité macroscopique. L'hypothèse de deux sortes de particules de dimensions différentes est donc plus acceptable que l'autre.

D'ailleurs, pour démontrer qu'on ne peut plus trouver une seule courbe de Debye pour ces solutions visqueuses, comme pour la solution dans le benzène de même concentration, nous avons tracé cette courbe théorique pour la solution dans la paraffine, en la laissant à la place qu'elle devrait occuper d'après la théorie élémentaire de Debye (courbe pointillée, figure (8)).



## V. INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE LA MOLÉCULE.

Les recherches récentes <sup>1</sup> ont suggéré une modification des anciennes hypothèses sur la dispersion. Nous savons qu'une molécule n'est pas nécessairement rigide, mais que des groupes d'atomes peuvent tourner ou osciller par rapport à l'ensemble de la molécule. D'après le principe de la rotation libre, que Van t'Hoff a déjà postulé <sup>2</sup> et que la théorie quantique de la valence a approuvé <sup>3</sup>, deux groupes d'atomes couplés par une liaison simple peuvent tourner autour de l'axe qui les réunit, à moins que des forces intramoléculaires n'empêchent cette rotation. La formule de l'alcool iso-butylique est



Sa structure est représentée dans la figure 9. On voit que toutes les liaisons sont simples. Il est donc possible que les différents groupes d'atomes peuvent tourner autour de ces liaisons simples. Mais, tandis que la rotation du groupe  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ne change pas le moment total de la molécule, celle du groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$  provoque une variation sensible du moment. D'ailleurs c'est le groupe OH qui porte le moment électrique, alors que le reste de la chaîne n'apporte presque aucune contribution à celui-ci. Si, sous l'effet du champ électrique, ce n'est pas la molécule qui s'oriente, mais seulement le groupe OH ou  $\text{CH}_2\text{OH}$ , la dispersion se manifestera sûrement pour des fréquences plus élevées.

On peut donc penser que l'orientation, par exemple du groupe OH, peut entraîner aussi la molécule entière dans une certaine mesure. Par conséquent on doit s'attendre à trouver que la molécule entière ne peut plus suivre le champ alternatif

<sup>1</sup> MÜLLER, *loc. cit.*; E. FISCHER, *Phys. Z.S.*, 39, 845, 1938 et 40, 345, 1939.

<sup>2</sup> Voir par exemple: HJELT, *Geschichte der organ. Chemie*, 1916, p. 57.

<sup>3</sup> Voir par exemple: H. A. STUART, *Molekülstruktur*, Berlin, 1934 ou W. G. PENNEY, *The Quantum Theory of valency*, London, 1935.

à une fréquence, où le groupe OH peut encore s'orienter. La dispersion n° 1 dans les solutions visqueuses serait donc produite par la molécule entière, alors que la dispersion n° 2 serait due au groupe OH seul.

Mais il est aussi possible que la dispersion dans les ondes courtes soit provoquée par la rotation du groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$

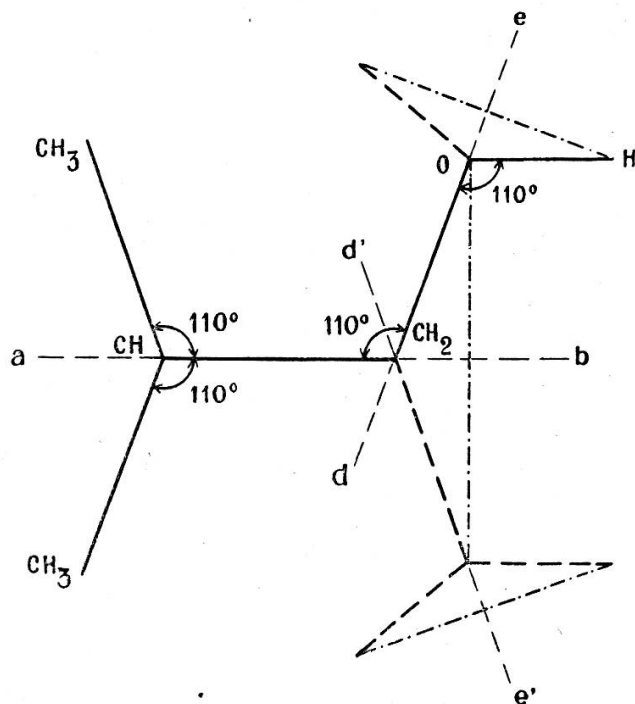


Fig. 9.

Alcool iso-butylique.

autour de l'axe  $a - b$  (fig. 9), la rotation du groupe OH étant empêchée par des forces intramoléculaires. Dans ce cas ce serait donc l'orientation du groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$  qui provoquera le saut de la *c. d.* dans les ondes courtes et l'orientation de la molécule entière celui dans les ondes longues.

Ou, enfin, il serait possible que la rotation du groupe OH provoque la dispersion dans les ondes courtes et la rotation du groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$  celle dans les ondes longues, l'orientation de la molécule entière étant empêchée par des forces intramoléculaires, par exemple par la forme spéciale des molécules du solvant.

Il faut donc essayer de déterminer les rayons de toutes ces particules et de les comparer avec les dimensions des groupes d'atomes correspondants. Les expériences nous ont donné  $\lambda_0$ , c'est-à-dire la longueur d'onde pour laquelle  $\epsilon'$  atteint la valeur moyenne des sauts particuliers de la c. d. Par la formule (12) nous pouvons calculer les temps de relaxation correspondants. Mais pour trouver la relation entre les coefficients de frottement des particules et les différents temps de relaxation nous ne pouvons plus appliquer la théorie élémentaire de Debye. Il faut tout d'abord étendre la théorie au cas d'une molécule avec un ou plusieurs groupes mobiles, comme l'a fait A. Budò<sup>1</sup>. Celui-ci a suivi pour ce calcul une voie tout à fait analogue à celle que Debye a suivi pour une molécule rigide. Cependant son calcul se réfère au cas où les axes de rotation des groupes mobiles sont fixes par rapport à la molécule. On ne peut donc pas appliquer sa théorie à la troisième possibilité que nous avons mentionnée plus haut, c'est-à-dire au cas où le groupe OH peut tourner autour de l'axe  $d - e$  et le groupe  $\text{CH}^2\text{OH}$  autour de l'axe  $a - b$ . Mais cette théorie est applicable aux deux premières possibilités, où n'existe qu'un seul axe de rotation.

Le calcul de Budò peut se résumer, en se bornant donc au cas d'un seul groupe mobile avec un axe de rotation fixe par rapport à la molécule, comme suit: La composante parallèle à l'axe de rotation du moment fixe plus celle du moment variable (qui ne change pas au cours d'un tour), soit  $\mu_a$ , la composante perpendiculaire du moment fixe seul, soit  $\mu_b$ , et la composante perpendiculaire du moment variable  $\mu_1$ . Les coefficients de frottement correspondants, soient  $\zeta_a$ ,  $\zeta'_b$  et  $\zeta_1$ , où  $\zeta_a$  et  $\zeta'_b$  se réfèrent à la rotation de la molécule entière, provoqués par les moments  $\mu_a$  et  $\mu_b$  et supposés en général différents et  $\zeta_1$  à celle du groupe mobile seulement. Les coefficients résultants de frottement sont alors donnés d'après Budò par

$$\zeta_a ; \quad \frac{2}{\zeta_b} = \frac{1}{\zeta_a} + \frac{1}{\zeta'_b} ; \quad \frac{2}{\zeta_1} = \frac{1}{\zeta_a} + \frac{1}{\zeta_1} \quad (13)$$

<sup>1</sup> A. BUDÒ, *Phys. Z.S.*, 39, 706, 1938; 40, 603, 1939.

et les temps de relaxation par

$$\tau_a = \frac{\zeta_a}{2kT} ; \quad \tau_b = \frac{\zeta_b}{2kT} ; \quad \tau_1 = \frac{\zeta_1}{2kT} . \quad (14)$$

Le moment moyen provoqué par le champ électrique alternatif  $F \cdot e^{i\omega t}$  est alors donné par

$$\bar{m} = \frac{F \cdot e^{i\omega t}}{3kT} \left( \frac{\mu_a^2}{1 + i\omega\tau_a} + \frac{\mu_b^2}{1 + i\omega\tau_b} + \frac{\mu_1^2}{1 + i\omega\tau_1} \right) . \quad (15)$$

On devrait donc trouver trois temps de relaxation en tant qu'un des moments  $\mu_a$  ou  $\mu_b$  ne soit pas nul. Mais c'est justement le cas pour les deux possibilités mentionnées sur la page 43, où la dispersion dans les ondes longues est provoquée par l'orientation de la molécule et celle des ondes courtes par l'orientation du groupe OH ou du groupe CH<sub>2</sub> OH. En effet, si nous considérons la rotation du groupe CH<sub>2</sub> OH, le seul moment fixe est le moment résultant du groupe (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CH, qui tombe, à cause de la structure tétraédrique des valences de l'atome C, dans la direction de l'axe de rotation  $a - b$  et qui vaut, comme le moment C — H, aussi 0,4 D. La composante perpendiculaire est donc nulle. Si nous considérons alors la rotation autour de l'axe  $a - b$  comme empêchée, mais celle du groupe OH autour de l'axe  $d - e$  comme libre, la composante perpendiculaire à l'axe de rotation se compose de deux parties, celle du moment du groupe (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CH et celle du moment CH<sub>2</sub>, mais qui s'égalisent complètement. Ainsi s'explique bien le fait que les expériences n'ont donné que deux temps de relaxation.

Essayons maintenant de déterminer, d'après la théorie de Budò, les rayons des particules qui entrent en jeu, en supposant la molécule sphérique. Cette hypothèse se justifie pour l'alcool iso-butylique, car l'axe le plus long n'est qu'environ 1,4 fois plus grand que l'axe le plus court. Les deux temps de relaxation, que nous avons trouvés expérimentalement, sont donc  $\tau_a$  et  $\tau_1$ , où  $\tau_a$  se réfère à la dispersion aux ondes longues (dispersion n° 1, tabl. IV) et  $\tau_1$  à celle relative aux ondes courtes (disper-

sion n° 2). En calculant les coefficients de frottement d'après les équations (14) on obtient:

$$\zeta_a = 2 k T \cdot \tau_a = \begin{cases} 6,5 \cdot 10^{-23} \text{ erg.sec} & (\text{paraffine}) \\ 7,2 \cdot 10^{-23} \text{ erg.sec} & (\text{Texaco}) \end{cases} \quad (16)$$

$$\zeta_1 = 2 k T \cdot \tau_1 = \begin{cases} 0,6 \cdot 10^{-23} \text{ erg.sec} & (\text{paraffine}) \\ 0,6 \cdot 10^{-23} \text{ erg.sec} & (\text{Texaco}) \end{cases}$$

Avec ces valeurs nous pouvons calculer le coefficient de frottement  $\zeta_1$  du groupe mobile par la formule (13) et nous trouvons avec les deux solutions la même valeur

$$\zeta_1 = 0,3 \cdot 10^{-23} \text{ erg.sec} . \quad (17)$$

Le rapport  $\zeta_a/\zeta_1$ , qui est d'après la loi de Stokes ( $\zeta = 8\pi\eta a^3$ ) égal au rapport du volume de la molécule et du groupe mobile, vaut 21,0 avec la solution de paraffine et 23,2 avec celle de Texaco. Nous trouvons donc pour le rapport des diamètres des deux particules:

$$r_a : r_1 = \begin{cases} 2,76 & (\text{solution en paraffine}) \\ 2,85 & (\text{solution en Texaco}) \end{cases} \quad (17)$$

Cette valeur diffère sensiblement de celle calculée d'après la théorie élémentaire de Debye (= 2,26, respectivement 2,34, page 41) où on n'a pas tenu compte des modifications qui interviennent par le fait que la molécule contient des groupes mobiles.

Il nous faut maintenant comparer cette valeur  $r_a/r_1$  avec les dimensions des différents groupes mobiles de la molécule, afin qu'on puisse éventuellement décider entre les trois possibilités mentionnées à la page 43. A ce sujet nous avons besoin des distances entre les noyaux des atomes, qui sont <sup>1</sup>:



L'angle près de l'atome C vaut 110° (angle de tétraèdre); celui de l'atome O n'est pas connu exactement, mais il se trouve entre 90 et 110°. Nous avons accepté 110°. D'ailleurs une

<sup>1</sup> H. A. STUART, *Molekülstruktur*.

variation de cet angle de 20 degrés n'a pas d'influence sensible sur le calcul suivant. Sous ces conditions nous obtenons pour la structure de la molécule celle de la figure 9. Si on veut déterminer les dimensions de la molécule, il faut ajouter encore les rayons d'action des atomes extérieurs, qui ne sont également pas connus très exactement. Comme valeurs les plus probables<sup>1</sup> nous acceptons pour l'atome H 1,2 Å et pour le groupe CH<sub>3</sub> 2,0 Å. Avec ces valeurs nous obtenons les rapports suivants des demi-diamètres:

$$\frac{\text{Molécule entière}}{\text{groupe OH}} = 3,2$$

$$\frac{\text{Molécule entière}}{\text{groupe CH}_2\text{OH}} = 2,4$$

$$\frac{\text{Groupe CH}_2\text{OH}}{\text{groupe OH}} = 1,5$$

La valeur expérimentale est 2,8 et on peut donc exclure la troisième possibilité, même si on tient compte du fait que le calcul du rapport des rayons d'après la théorie de Budò n'est pas valable pour ce système avec deux axes de rotation, dont l'un n'est pas fixe par rapport à la molécule. D'ailleurs il est peu probable que l'orientation de la molécule entière soit complètement empêchée, mais il faut plutôt penser qu'un des groupes mobiles soit fixé par des forces intramoléculaires.

Dans les calculs précédents nous avons traité la molécule de l'alcool iso-butylique comme sphérique. Ce n'est pas tout à fait correct, parce que la molécule possède un axe un peu plus long que les autres. Le calcul donne, en admettant la forme d'un ellipsoïde et les distances et les rayons d'action donnés plus haut, pour les demi-axes, les valeurs:

$$3,8 \text{ \AA} ; \quad 3,0 \text{ \AA} ; \quad 2,8 \text{ \AA} .$$

La théorie de la dispersion anormale pour les molécules qui ont une forme ellipsoïdale a été donnée par Perrin<sup>2</sup>. Basant sur ces calculs, Budò, Fischer et Miyamoto<sup>3</sup> ont publié un tableau

<sup>1</sup> H. A. STUART, *loc. cit.*

<sup>2</sup> F. PERRIN, *Journ. de Physique* (7), 5, 497, 1934.

<sup>3</sup> A. BUDÒ, E. FISCHER et S. MIYAMOTO, *Phys. Z.S.*, 40, 337, 1939.

pour le rapport entre le temps de relaxation d'un ellipsoïde et d'une sphère en fonction des axes de l'ellipsoïde. D'après ce tableau il faut diviser le temps de relaxation  $\tau_a$  par 1,1. Avec ce facteur nous obtenons pour le coefficient de frottement :

$$\zeta_a = \begin{cases} 5,9 \cdot 10^{-23} \text{ erg.sec} & (\text{paraffine}) \\ 6,5 \cdot 10^{-23} \text{ erg.sec} & (\text{Texaco}) \end{cases}$$

et pour

$$r_a/r_1 = \begin{cases} 2,64 & (\text{paraffine}) \\ 2,76 & (\text{Texaco}) \end{cases} .$$

Cette valeur correspond donc passablement à celle de la seconde possibilité, c'est-à-dire au cas où la dispersion 1 est produite par la molécule entière et la dispersion 2 par le groupe  $\text{CH}_2 \text{OH}$ . Il paraît donc que la rotation du groupe OH autour de l'axe  $d - e$  est empêchée par des forces intramoléculaires. Nous y reviendrons au paragraphe suivant. Mais j'aimerais ajouter que la précision des expériences et des calculs ne permette pas de décider définitivement entre ces deux hypothèses. D'ailleurs il n'est pas certain qu'on puisse appliquer la loi de Stokes aussi à ces particules de dimension moléculaire. Quelques expériences laissent même reconnaître que la viscosité mesurée doit être diminuée légèrement avant qu'on puisse l'appliquer à ces calculs <sup>1</sup>.

## VI. MOMENT ÉLECTRIQUE. ROTATION LIBRE OU GÊNÉE.

Pour obtenir encore d'autres informations sur la rotation des groupes mobiles dans la molécule de l'alcool iso-butylique, nous allons calculer le moment électrique et comparer sa valeur avec les valeurs théoriques.

Le calcul du moment électrique se fait à l'aide de la formule principale pour la polarisation moléculaire <sup>2</sup>:

$$P = \frac{4\pi}{3} N \left( \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) . \quad (19)$$

<sup>1</sup> E. FISCHER, *Phys. Z.S.*, 40, 645, 1939.

<sup>2</sup> Voir P. DEBYE, *Polare Molekeln*.

Il est nécessaire de déterminer la première partie de cette expression

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha_0 = P_0 \quad (20)$$

qui n'est autre chose que la polarisation par déformation et qui peut être calculée par la formule:

$$P_0 = \frac{r^2 - 1}{r^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (21)$$

où  $r$  est l'indice de réfraction du liquide polaire. En mettant pour  $N$  et  $k$  les valeurs usuelles on obtient:

$$\mu = 0,0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P - P_0) \cdot T} \quad (22)$$

Pour pouvoir déterminer la polarisation moléculaire du liquide polaire de nos solutions, on doit tout d'abord calculer la polarisation moléculaire de la solution à l'aide de la formule suivante:

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{\rho} = P_1 f_1 + P_2 f_2 \quad (23)$$

L'index 1 se réfère au solvant non polaire, l'index 2 au liquide polaire.  $M$  est le poids moléculaire,  $f$  la fraction molaire,  $\rho$  la densité de la solution. La polarisation moléculaire du solvant non polaire (benzène) se calcule facilement par la formule:

$$P_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{f_1} = 26,7 \text{ cm}^3 \quad (24)$$

Il est donc possible de calculer la polarisation  $P_2$ , c'est-à-dire la polarisation du liquide polaire, pour les différentes concentrations. Mais pour éviter l'interaction entre les molécules polaires et les molécules du solvant, il faut déterminer la polarisation moléculaire pour la concentration zéro. On doit donc extrapoler la valeur de la polarisation moléculaire de nos solutions à la concentration zéro. Le tableau V donne les valeurs observées et calculées, tandis que la figure 10 montre la courbe de polarisation en fonction de la concentration. La valeur de



la polarisation à la concentration zéro ( $P$ ) se détermine donc par extrapolation de cette courbe à  $88,4 \text{ cm}^3$ .

Il nous reste encore à calculer la polarisation à déformation (ou mieux la réfraction moléculaire)  $P_0$  d'après l'équation (21),

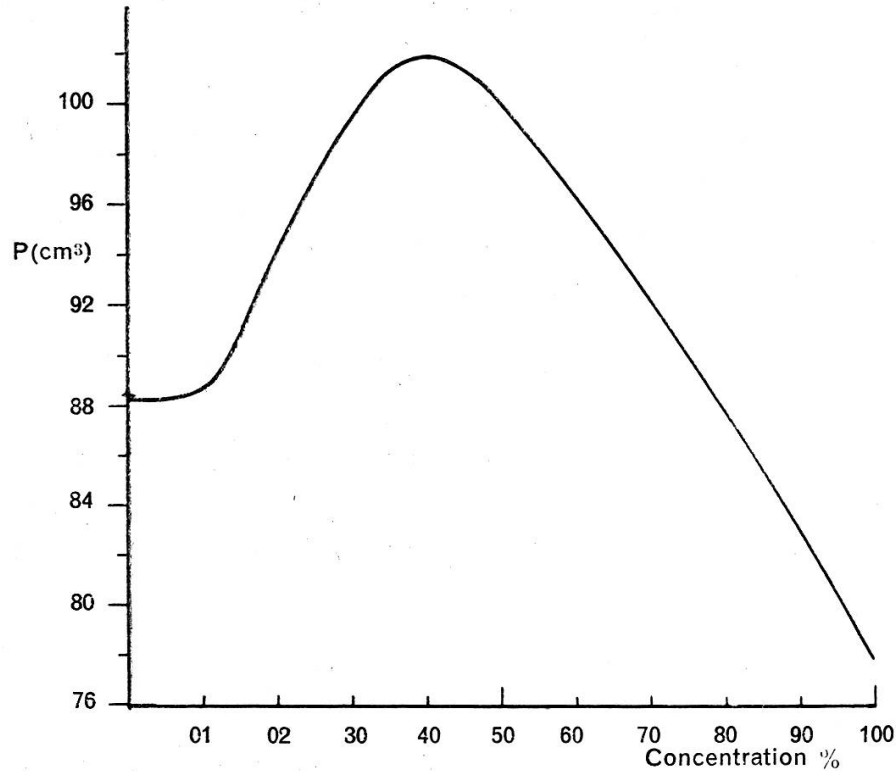


Fig. 10.

Polarisation moléculaire de l'alcool iso-butylique dissous dans le benzène en fonction de la concentration.

qui donne une valeur de  $22,8 \text{ cm}^3$ . On obtient donc finalement pour le moment électrique:

$$\mu = 1,76 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.s.} \quad (25)$$

Cette valeur correspond bien aux valeurs trouvées par d'autres expérimentateurs, qui sont  $1,72 \text{ D}^1$  et  $1,79 \text{ D}^2$  ( $\text{D} = 1 \cdot 10^{-18} \text{ u. e. s.}$ ).

<sup>1</sup> L. LANGE, *Z.S. für Physik*, 33, 169, 1925.

<sup>2</sup> P. N. GOSH, *Nature*, 123, 413, 1929; P. C. MAHANTI und R. N. DAS GUPTA, *Ind. Journ. Phys.*, 3, 467, 1929.

TABLEAU V.

*Polarisation moléculaire des solutions de l'alcool iso-butylique dans le benzène.*

Concentration % (poids)	$\epsilon$	$\rho$	$f_1$	$f_2$	$P_{1,2}$	$P_1 \cdot f_1$	$P_2$
100	18,1	0,801	0,000	1,000	79,1	0,0	78,6
94,88	17,0	0,805	0,049	0,951	77,7	1,3	80,3
90,02	16,2	0,809	0,105	0,895	77,2	2,5	83,4
79,61	14,0	0,815	0,196	0,804	74,5	5,2	86,2
49,88	8,2	0,832	0,458	0,515	64,4	12,9	100
19,90	3,49	0,858	0,792	0,208	40,8	21,2	94,3
10,02	2,76	0,865	0,894	0,106	33,3	23,9	88,6
5,00	2,51	0,871	0,948	0,052	29,9	25,3	88,4
2,52	2,395	0,872	0,974	0,026	28,3	26,0	88,4

On peut maintenant comparer cette valeur expérimentale du moment électrique avec les valeurs calculées par une méthode donnée par Zahn<sup>1</sup>, en admettant des configurations spéciales de la molécule de l'alcool iso-butylique. D'après cette méthode la valeur moyenne du carré du moment électrique est donnée par

$$\overline{\mu^2} = \mu_0^2 + \sum \mu_k^2 \quad (26)$$

où  $\mu_0$  est la somme vectorielle des moments des parties fixes de la molécule et des composantes des moments mobiles parallèles aux axes de rotation correspondants.  $\mu_k$  est la composante du moment du groupe mobile  $k$ , perpendiculaire à l'axe  $k$ . La somme se réfère à toutes les rotations possibles. Ce procédé est valable pour une molécule qui ne contient que des axes de rotation fixes. Si deux ou plusieurs axes de rotation sont liés directement l'un à l'autre, il faut procéder par étapes, en tenant fixes toutes les rotations sauf une à la fin de la chaîne, puis on laisse libre l'axe suivant, etc., jusqu'à l'autre bout de la chaîne.

<sup>1</sup> C. T. ZAHN, *Phys. Z.S.*, 33, 1932, 400.

Nous faisons ce calcul pour quatre cas différents :

- Rotation autour de l'axe C — O et celle autour de l'axe C — C absolument libre;
- Rotation autour de l'axe C — O libre, celle autour de l'axe C — C complètement gênée;
- Rotation autour de l'axe C — O complètement gênée, celle autour de l'axe C — C libre;
- Toutes les deux rotations empêchées. (Fig. 11.)

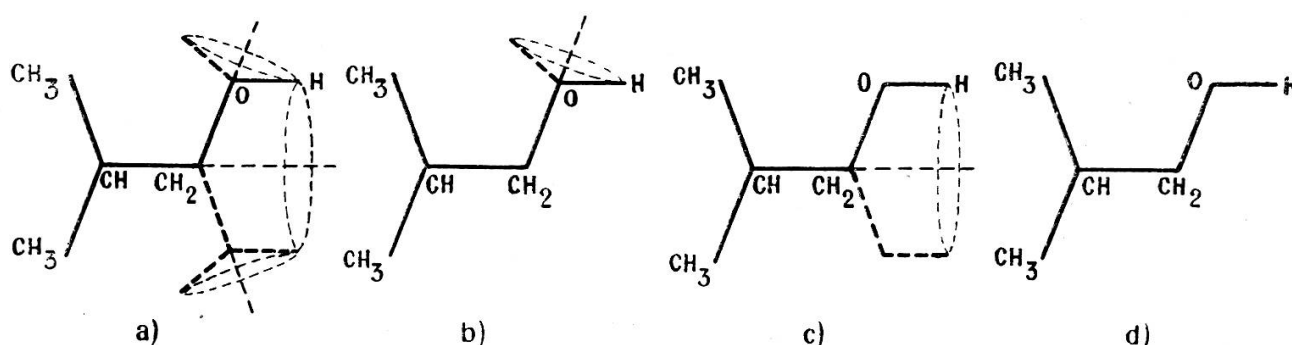


Fig. 11.

La structure de l'alcool iso-butylique.

Pour ce calcul il nous faut savoir la valeur et la position des moments caractéristiques des différentes liaisons et les angles entre les moments et les axes de rotation. Nous admettons, selon l'avis général, que les moments se trouvent dans la direction des valences. Et tandis que l'angle pour l'atome C est bien connu comme angle de tétraèdre avec une valeur de  $110^\circ$  environ, celui de l'atome O n'est pas certain, mais il doit se trouver entre  $90^\circ$  et  $110^\circ$ . Nous faisons donc le calcul pour ces deux angles extrêmes. Les moments caractéristiques des liaisons ont les valeurs suivantes<sup>1</sup>:

$$\text{C} - \text{H} \quad + 0,4 \text{ D} ; \quad \text{C} - \text{O} \quad - 0,7 \text{ D} ; \quad \text{O} - \text{H} \quad + 1,6 \text{ D} .$$

Avec ces valeurs nous obtenons pour les quatre cas:

<sup>1</sup> H. A. STUART, *Molekülstruktur*.

TABLEAU VI.  
Moment électrique de l'alcool iso-butylrique.

Angle près de l'atome O	110°	90°
a) Rotation C — O et rotation C — C libre .	1,76	2,16
b) Rotation C — O libre, rotation C — C fixe	1,61	1,94
c) Rotation C — O fixe, rotation C — C libre	1,84	2,20
d) Molécule fixe . . . . .	1,61	1,94

Moment observé 1,76 D

Les valeurs sont presque égales, de sorte qu'on ne peut pas exclure définitivement une ou plusieurs des configurations admises. Avec un angle convenable il est bien possible d'obtenir une valeur du moment égale à la valeur observée pour chacun des quatre cas. Mais au chapitre précédent nous avons démontré que les deux étapes de dispersion dans les solutions visqueuses sont provoquées d'une part par l'orientation de la molécule entière, d'autre part par l'orientation soit du groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$ , soit du groupe OH seul. Nous pouvons donc exclure les cas a) et d). En comparant les valeurs calculées avec la valeur expérimentale on peut aussi dire que, sous condition d'une rotation absolument libre, l'angle près de l'atome O doit être égal ou voisin de  $110^\circ$ . D'ailleurs on voit que la valeur expérimentale du moment s'approche assez fortement de la valeur du cas c) et que, par conséquent, le résultat du paragraphe précédent paraît être approuvé par ce calcul. Mais j'aimerais insister sur le fait que la précision des expériences ainsi que celle des calculs de ces deux chapitres n'est pas telle qu'on puisse décider définitivement entre ces deux hypothèses.

Néanmoins il y a aussi d'autres réflexions qui soutiennent le résultat acquis. D'une façon générale on peut dire qu'un empêchement de la rotation autour de la liaison simple n'est possible que par des forces intramoléculaires. Si par exemple, au cours d'un tour, deux groupes d'atomes s'approchent trop fortement, l'interaction entre les moments, qui est naturellement autant plus grande que la polarité des groupes est plus forte, peut fixer

le groupe mobile. Aussi les forces stériques entre deux atomes ou groupes d'atomes qui s'approchent trop fortement, peuvent influencer la rotation. En général la rotation d'un groupe d'atomes est complètement libre pour des distances de 6 Å, plus ou moins gênée pour 3 Å et tout à fait empêchée pour 1,5 Å<sup>1</sup>. Pour l'alcool iso-butylique, la distance entre le groupe CH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et le groupe OH vaut approximativement 2,5 Å. Mais la faible polarité du groupe (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CH (0,4 D) ne peut pas influencer sensiblement la rotation du groupe OH autour de l'axe C — O. Cependant si nous acceptons une rotation absolument libre, l'atome H du groupe OH se rapproche au cours d'un tour très fortement aux atomes H des groupes CH<sub>3</sub>, car la distance la plus courte ne vaut qu'environ 1 Å. Si nous nous rappelons que le rayon d'action de l'atome H vaut approximativement 1,2 Å, on peut dire que la rotation du groupe OH autour de l'axe C — O est très probablement exclue. D'autre part la rotation du groupe CH<sub>2</sub> OH autour de l'axe C — C (fig. 11, c) ne paraît pas être sensiblement influencée par le groupe (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CH, car par cette rotation les atomes du groupe CH<sub>2</sub> OH ne s'approchent jamais davantage des atomes du groupe (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CH. Ainsi les expériences, les calculs et ces réflexions nous permettent sûrement d'expliquer les deux étapes de dispersion, trouvées dans les solutions visqueuses, d'une part par l'orientation de la molécule entière, d'autre part par l'orientation du groupe CH<sub>2</sub> OH.

On peut encore se demander si la rotation du groupe CH<sub>2</sub> OH est absolument libre ou partiellement gênée. La petite différence entre la valeur du moment calculée pour cette structure et celle du moment observé ne permet pas d'en tirer n'importe quelle conséquence. Si la rotation est gênée, le moment électrique dépendra de la température, car les forces intramoléculaires changent avec la température. Ainsi on devrait d'abord déterminer si le moment varie avec la température avant qu'on puisse répondre à cette question.

<sup>1</sup> W. BODENHEIMER, *Diss. Kiel*, 1932; E. HÜCKEL, *Z.S. Phys.*, 60, 423, 1930.

## VII. INFLUENCE DU SOLVANT.

Pour la courbe de dispersion de la solution en benzène de 10% nous avons constaté que la théorie élémentaire de Debye est applicable et qu'on y trouve une courbe et une seule, pendant que ce n'est plus le cas pour les solutions de 10% en

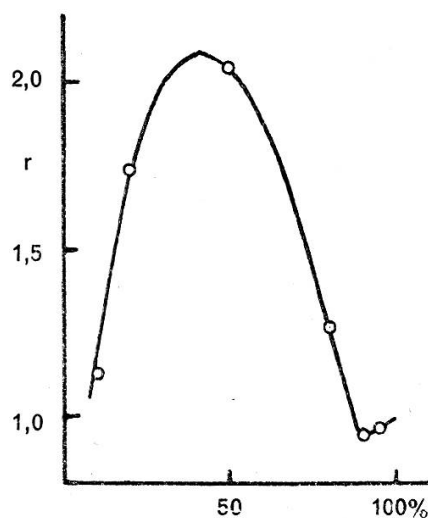


Fig. 12.

Rapport entre les valeurs de  $\tau/\eta$  de l'alcool iso-butylique dissous dans le benzène et celles de l'alcool pur en fonction de la concentration.

paraffine et en Texaco. Il nous faut donc admettre que d'autres facteurs influencent encore la dispersion des molécules pour pouvoir expliquer ces résultats différents. Parmi ces facteurs ce sont surtout les interactions entre les molécules polaires et celles du solvant qui jouent un rôle important. Les recherches d'autres expérimentateurs<sup>1</sup>, parmi lesquels sont surtout à nommer Girard et Abadie, ont nettement démontré l'influence de la nature du solvant. Pour démontrer que nos résultats sont semblables à ceux de Girard, nous avons représenté la variation

<sup>1</sup> P. GIRARD et P. ABADIE, *Journ. de Physique*, 6, 295, 1935; 7, 211, 1936; H. MÜLLER, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* (3), 20, 85, 1939; E. FISCHER und G. KLAGES, *Phys. Z.S.*, 40, 721, 1939.

de  $\tau/\eta$  avec la concentration dans la figure 12. Cette courbe a la même allure que celles de Girard et montre aussi un maximum pour les concentrations moyennes. Le même procédé ne pouvait pas être appliqué aux solutions visqueuses. Pour les concentrations plus fortes que 10% l'huile est suspendue dans l'alcool. Mais la comparaison avec la solution en benzène de 10% nous montre les réactions différentes de ces deux solvants avec l'alcool iso-butylique. Pour pouvoir expliquer le différent mécanisme il nous faut admettre que le couplage entre l'alcool et le benzène est moins fort qu'entre l'alcool et les huiles. La molécule polaire entière est fortement entraînée par la rotation du groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$  dans la solution en benzène et provoque la seule dispersion qu'on y trouve, étant donné que ce groupe semble plus fortement lié à l'ensemble de la particule et qu'on ne trouve donc pas la déformation de la courbe de dispersion. Par contre les molécules des huiles se lient beaucoup plus fortement aux molécules de l'alcool. Ils gênent donc la rotation de la particule plus considérablement que celle du groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$ , qui semble assez libre pour s'orienter seul. D'ailleurs il est très probable que la forme des molécules du solvant joue un rôle important. Mais la forme des molécules du benzène est tout à fait différente de celle des huiles. La molécule du benzène a la forme d'un disque, tandis que les molécules des huiles forment une chaîne. Il est donc bien possible que les molécules longues des huiles empêchent l'orientation de la molécule entière de l'alcool plus fortement que les molécules du benzène. Ainsi s'explique le fait qu'on trouve dans les solutions en paraffine et en Texaco de 10% deux domaines de dispersion, mais un seul dans la solution en benzène de 10%.

En outre nous acceptons que le couplage entre les molécules de l'alcool et les molécules du solvant soit le même pour chaque concentration. Mais le couplage entre les molécules polaires elles-mêmes varie sûrement avec la concentration, car en diluant progressivement l'alcool les distances entre les molécules polaires croissent de plus en plus. Dans les solutions à concentrations faibles, les distances entre les molécules polaires sont très grandes. Ces solutions suivent donc la théorie élémentaire de Debye, qui n'est exacte, à cause des hypothèses qu'elle

demande, que pour des substances gazeuses. Mais nous pouvons préciser ce résultat et dire que le couplage entre le solvant et le liquide polaire doit être assez faible pour que les solutions diluées suivent exactement la théorie élémentaire. Si le couplage est fort, la forme de la molécule polaire ainsi que celle du solvant influence fortement la dispersion. Pour les solutions à concentrations fortes, le couplage entre les molécules polaires est sûrement très grand. Les molécules avoisinantes orientent un dipole considéré et la structure du liquide n'est plus du tout gazeuse. Le passage d'un état à l'autre n'est évidemment pas brusque, c'est-à-dire pour les concentrations moyennes il y a des parties qui se comportent comme un liquide gazeux et d'autres qui ne le font plus. C'est ainsi que la courbe de dispersion sera déformée pour les concentrations de 20 et 50% (fig. 7). Dans les solutions concentrées, un dipole sera donc déjà orienté dans une certaine mesure par les dipôles avoisinantes. Cette structure n'est donc pas complètement désorganisée, elle est plutôt du type quasi-cristalline. Nous avons déjà mentionné (IV, 2) que les courbes de 95 à 80% montrent quelques faibles irrégularités. Nous pensons que ces déformations sont justement dues à une faible désorganisation de cette structure quasi-cristalline. Ces déformations pourraient aussi être influencées par la rotation du groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$ . En effet, toutes les courbes de dispersions des concentrations fortes montrent faiblement deux régions de dispersion. Mais ces irrégularités sont trop petites pour pouvoir vérifier ces hypothèses par un calcul.

### VIII. CONCLUSIONS.

Les courbes de dispersion dans les ondes courtes de l'alcool iso-butylique pur et en solution dans le benzène, dans l'huile de paraffine et dans une huile très visqueuse, l'huile Texaco extra heavy, montrent presque toutes des irrégularités et ne suivent pas exactement la théorie élémentaire de Debye. Plusieurs des courbes présentent deux ou trois domaines distincts de dispersion. Les expériences, pour préciser ces explications générales, ont donné les résultats suivants:



1. Les courbes de dispersion des solutions diluées dans le benzène (2,5 à 10%) satisfont à la théorie élémentaire.
2. La dispersion de la solution dans l'huile Texaco de 10% trouvée dans les ondes longues autour de 100 m est due au fait que l'huile n'est pas non polaire et que les molécules du solvant provoquent cette chute de la c. d.
3. Les deux domaines de dispersion trouvés dans la solution en paraffine de 10% sont très probablement provoqués par l'orientation de la molécule entière de l'alcool, d'une part, et par l'orientation du groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$ , d'autre part. Les mêmes domaines se trouvent aussi dans la solution en Texaco.
4. Les courbes de dispersion de l'alcool pur et des solutions dans le benzène de 95 à 80% montrent quelques petites irrégularités. On peut même faiblement distinguer deux régions de dispersion, qui sont probablement aussi dues au fait que le groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$  peut s'orienter seul.
5. Les solutions dans le benzène de 20 et 50% ont des courbes fortement déformées. Ce résultat est probablement provoqué par le passage du liquide d'une structure quasi-cristalline à la structure gazeuse qui existe sûrement dans les solutions diluées. La rotation du groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$  peut aussi influencer la forme de ces courbes.

Ces résultats permettent de tirer, en ce qui concerne la théorie de la dispersion, les conclusions suivantes:

- a) Les solutions diluées d'un liquide polaire dans un solvant non polaire suivent la théorie élémentaire de Debye à condition que le couplage entre les molécules du solvant et les dipôles soit assez faible;
- b) Le couplage entre la molécule polaire et celle du solvant influence fortement la dispersion. Si le couplage est grand, la molécule polaire entière est beaucoup plus gênée dans son mouvement que la rotation d'un groupe d'atome mobile. Dans ce cas la dispersion nous peut fournir des indications assez détaillées sur la structure de la molécule polaire;

- c) Si la molécule polaire contient des groupes d'atomes mobiles, la courbe de dispersion peut montrer deux ou plusieurs étapes de dispersion. Mais si le couplage entre les molécules polaires et les molécules du solvant et aussi le couplage entre les molécules polaires elles-mêmes est faible, la molécule entière est fortement entraînée par la rotation du groupe mobile, de sorte qu'une seule courbe de dispersion peut exister;
- d) Les solutions diluées d'un liquide polaire dans un solvant non polaire possèdent une structure gazeuse, pendant que les solutions à fortes concentrations et les liquides purs ont une structure quasi cristalline. La déformation des courbes de dispersion des solutions à concentrations moyennes est donc probablement due à l'état intermédiaire, où une partie des molécules possède la structure gazeuse et l'autre la structure quasi cristalline. Dans ce cas le mécanisme est encore plus compliqué, si la molécule polaire contient des groupes d'atomes mobiles.

Pour obtenir encore plus de clarté dans ce domaine, il est sûrement nécessaire de pouvoir mesurer la c. d. à des longueurs d'onde plus petites que nous en disposions et d'augmenter encore la précision des mesures. Cependant nous pensons avoir démontré que cette méthode permet d'obtenir des renseignements directs et assez précis sur la structure des molécules.

En terminant je tiens à exprimer à M. le professeur J. Weiglé mes sentiments de vive reconnaissance pour ses précieux conseils et pour l'appui bienveillant qu'il m'a apporté.

---