

Sur la dispersion ultrahertzienne de quelques alcools

Autor(en): **Brot, Claude**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **9 (1956)**

Heft 5: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739002>

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.

Sur la dispersion ultrahertzienne de quelques alcools

par Claude BROT,

Laboratoire de Chimie physique, Paris.

Nous avons mesuré la constante diélectrique complexe de six alcools primaires normaux (C_6 à C_{10} , C_{12}) entre -60°C et $+60^\circ\text{C}$, aux longueurs d'onde de 9,0 cm, 3,17 et 1,18 cm [1, 2, 3]. Les valeurs obtenues, jointes à celles obtenues à plus basses fréquences par d'autres auteurs [4, 5, 6, 7], permettent de conclure qu'il existe dans ces alcools un troisième domaine de dispersion situé à fréquence plus élevée que les deux domaines antérieurement connus. C'est ce que montre en particulier la valeur élevée qu'a encore ϵ'' à $\lambda = 1,18$ cm.

La longueur d'onde critique de ce domaine est légèrement inférieure à 1 cm à 20°C , et varie assez peu avec la température. L'énergie d'activation de réorientation associée à cette variation est donc petite (de l'ordre de 2 kcal/Mole) ce qui montre que les dipôles intéressés n'ont qu'une interaction assez faible avec le milieu environnant.

Nous avons donc cru pouvoir attribuer l'origine du domaine considéré à la relaxation des « dipôles libres ». On sait en effet que les alcools à l'état liquide sont associés par liaison hydrogène en polymères labiles linéaires, les liaisons hydrogène se rompant et se reconstituant constamment entre molécules voisines (Réaction de polymérisation limitée à l'équilibre). Les « dipôles libres » sont alors tous ceux qui sont situés à un instant donné à l'extrémité d'un polymère (bouts de chaîne), et ceux qui appartiennent à des molécules se trouvant à l'état de monomère.

Cette interprétation est étayée essentiellement par le fait que l'amplitude du troisième domaine est faible, mais croît assez vite avec la température, c'est-à-dire quand décroît le degré de polymérisation instantané moyen.

Nous avons par ailleurs déterminé les températures auxquelles une solution à 1% d'heptanol dans l'heptane présente son maximum d'absorption à 1,18 et à 3,17 cm: c'est à -5°C et -48°C respectivement que ces longueurs d'onde sont les longueurs d'onde critiques de la solution.

Elles sont très voisines de celles du troisième domaine de l'heptanol pur aux mêmes températures.

On peut alors, à partir des valeurs des paliers limites du troisième domaine ($\varepsilon_{0,3}$ et $\varepsilon_{\infty,3}$) et de la valeur connue du moment dipolaire orientable, calculer à chaque température le pourcentage des « dipôles libres ».

En admettant que la constante de dissociation K est unique pour tous les équilibres $P_n \longleftrightarrow P_{n-m} + P_m$ on montre facilement [8, 9] que $K/C = \alpha / (1 - \sqrt{\alpha})$, C étant la concentration globale en moles par litre, α la fraction de monomères. $C \sqrt{\alpha}$ est alors égal à la concentration totale en polymères de différentes espèces et, par conséquent, à la concentration en bouts de chaîne + monomères (« dipôles libres »). $f = 1/\sqrt{\alpha}$ est par définition le degré de polymérisation moyen.

Ces formules nous ont permis de calculer, aux différentes températures, la constante d'équilibre K et le degré de polymérisation moyen f : celui-ci est compris entre 5 et 6 aux températures ambiantes. Si l'on trace les graphiques $\log K$ en fonction de $1/T$, on obtient des droites, dont les pentes indiquent une énergie d'association égale à 5,8 kcal/Mole pour tous les alcools étudiés. Ce chiffre est en bon accord avec d'autres valeurs (6kcal/Mole) obtenues par voie théorique [10] ou expérimentale [11, 12].

1. BROT, C., M. MAGAT et L. REINISCH, *Koll. Zeits.*, **134**, 2/3, 401 (1953).
2. BROT, C., *C. R.*, **239**, 160 (1954).
3. ——— *C. R.*, **240**, 1989 (1955).
4. OPPENHEIM, C., *J. Chim. Phys.*, **48**, 377 (1951).
5. DALBERT, R., *J. Chim. Phys.*, **50**, 330 (1953).
6. LEBRUN, A., thèse, Paris, 1953. Colloque A.M.P.E.R.E. C.N.R.S. (1955).
7. REINISCH, L. *J. Chim. Phys.*, **51**, 114 (1954).
8. MECKE, R. et KEMPTER, *Z. Phys. Chem.*, **46 B**, 229 (1940).
9. MECKE, R. et KREUZER, *Z. Phys. Chem.*, **49 B**, 309 (1941).
10. SCHNEIDER, W. G., *J. Chem. Phys.*, **23**, 26 (1955).
11. PAULING, L., *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1945, p. 304.
12. WELTNER, W., JR. et K. S. PITZER, *J.A.C.S.*, **73**, 2606 (1951).