

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 10 (1957)
Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Sur la permittivité des électrolytes à base d'ions ClO₄
Autor: Epelboin, I. / Froment, M. / Froment, M. / Viet, L. / Viet, L.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738747>

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: 05.05.2025

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

Sur la permittivité des électrolytes à base d'ions ClO_4^-

I. EPELBOIN, M. FROMENT et L. VIET

Laboratoire de physique (Enseignement), Faculté des sciences de Paris

Les solutions d'acide perchlorique ou de perchlorate dans l'acide acétique ou l'alcool éthylique présentent un intérêt particulier car elles permettent le polissage électrolytique de nombreux métaux et alliages. Le rôle des différents constituants de la solution dans le mécanisme du nivellement est encore peu connu et, pour essayer de le préciser, nous avons étudié les composantes ϵ' et ϵ'' de la permittivité complexe de certains électrolytes.

Une précédente note [1] a déjà montré qu'avec les solutions concentrées à base d'ions ClO_4^- , il existe dans le domaine des ondes métriques, une bande de fréquences où la polarisation des électrodes n'intervient plus et où la dispersion de Debye n'est pas encore notable. Il est donc possible de déterminer la permittivité $\epsilon' - j\epsilon''$ en fonction de la concentration sans faire d'extrapolation.

Nous utilisons souvent la solution de perchlorate de magnésium $[(\text{ClO}_4)_2 \text{Mg}, 2\text{H}_2\text{O}]$ dans l'alcool éthylique, car elle permet de polir de nombreux métaux Ag, Al, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Tl, U, V, Zn, Zr avec des concentrations de perchlorate comprises entre 30 et 200 g. par litre d'alcool suivant le métal. Des mesures, effectuées avec une cellule électrolytique placée dans une ligne coaxiale, nous ont montré [2] qu'à la précision des mesures près (5 à 10%), ϵ' et $\epsilon''\omega$ prennent les mêmes valeurs entre 50 et 300 MHz lorsque la concentration est inférieure à 200 gr. Aux fréquences plus élevées, on constate une diminution nette de ϵ' et une augmentation de $\epsilon''\omega$ qui indiquent l'apparition d'une dispersion de Debye. A titre d'exemple, nous donnons, sur le tableau I, des valeurs de ϵ' , ϵ'' et $\epsilon''\omega$ mesurées à 25° C, pour différentes concentrations, aux 2 fréquences 300 et 450 MHz. On voit que la dispersion de Debye s'accroît aux fortes concentrations.

TABLEAU I.

Concentration en $(\text{ClO}_4)_2 \text{Mg}$, $2\text{H}_2\text{O}$ en grammes par litre de solution	0	10	30	50	100	150	200
Molarité	0	0,038	0,11	0,19	0,38	0,56	0,75
ϵ' 300 MHz	26	24	23	20	15	12	10
ϵ' 450 MHz	26	24	21	18	10	4	
ϵ'' 300 MHz	5	15	31	43	70	91	103
ϵ'' 450 MHz	9	16	30	36	52	66	78
$\epsilon'' \omega \cdot 10^{-9}$ 300 MHz	2	25	55	80	135	180	216
$\epsilon'' \omega \cdot 10^{-9}$ 450 MHz	4	45	85	105	150	190	220

Ces solutions que nous étudions sont en réalité des mélanges ternaires car le perchlorate de magnésium $(\text{ClO}_4)_2 \text{Mg}$, $2\text{H}_2\text{O}$, apporte avec lui son eau de cristallisation. Pour séparer l'influence de $(\text{ClO}_4)_2 \text{Mg}$ de celle de l'eau sur la valeur de la permittivité complexe, nous avons mesuré cette dernière en remplaçant le mélange ternaire par un mélange binaire d'alcool éthylique et d'eau. Le tableau II donne les valeurs de ϵ' et ϵ'' obtenues lorsqu'on ajoute à de l'alcool des quantités d'eau Q qui correspondent à celles apportées par le $(\text{ClO}_4)_2 \text{Mg}$, $2\text{H}_2\text{O}$ introduit de façon à obtenir des concentrations déterminées (C en g de $(\text{ClO}_4)_2 \text{Mg}$, $2\text{H}_2\text{O}$ par litre de bain). On voit que lorsque la teneur en eau s'élève, ϵ' croît tandis que ϵ''

TABLEAU II.

Concentration équivalente de $(\text{ClO}_4)_2 \text{Mg}$, $2\text{H}_2\text{O}$ en g/litre	0	10	30	50	100	200
Quantité d'eau en centimètres cubes par litre de bain	0	1,39	4,17	6,95	13,9	27,8
ϵ'	26	26	28	29	32	36
ϵ''	5	5	5	5	4	4

a plutôt tendance à diminuer. Si l'on compare ces résultats à ceux du tableau I obtenus avec les solutions à trois constituants on peut en conclure que le perchlorate de magnésium est seul responsable de la diminution de ϵ' et de l'augmentation des pertes.

Les solutions aqueuses d'acide perchlorique dans l'anhydride acétique constituent un autre type usuel de bain de polissage électrolytique. Les compositions donnant les meilleurs résultats sont voisines de celle correspondant à la transformation complète de l'anhydride en acide grâce à l'eau apportée par la solution perchlorique. Avec les concentrations usuelles d'acide perchlorique ($d = 1,6$) et d'anhydride acétique (pureté 97 à 99%), la transformation se situe entre 22 et 24% en volume d'acide perchlorique. Des mesures effectuées aux fréquences acoustiques montrent que la conductibilité électrique K est alors minimum [3].

Si la solution a déjà servi à effectuer la dissolution anodique d'un métal, le minimum de la conductibilité se produit à des concentrations différentes qui sont fonction de la nature et de la quantité d'ions métalliques. Ceci permet de déterminer la composition du bain donnant le meilleur polissage [3].

TABLEAU III.

n % en volume de $\text{ClO}_4\text{H}, 3\text{H}_2\text{O}$	0	10	15	18	20	21	22	23	24	25	27	30
ϵ'	22	13	11	9	8	7	7	7	6	6	5	
ϵ''	0,3	57	68	67	61	60	57	58	65	65	82	99

La bande de fréquence à l'intérieur de laquelle on peut déterminer la permittivité $\epsilon' - j\epsilon''$ sans extrapolation est pratiquement la même qu'avec les solutions de perchlorate de magnésium et d'alcool. Aussi, nous bornerons-nous à indiquer les résultats concernant les bains acide perchlorique, anhydride acétique à 300 MHz. Le tableau III groupe les valeurs de ϵ' et ϵ'' mesurées à 25° C, à 300 MHz, en fonction de la concentration en acide perchlorique ($d = 1,61$). (La densité 1,61 correspond à 1 molécule ClO_4H pour 3 molécules H_2O). On remarque que ϵ' passe par un minimum pour la concentration n (comprise entre 22 et 24%) qui correspond au minimum de la conductibilité K de l'électrolyte mesurée aux fréquences acoustiques; ceci est en accord avec la relation de Debye [4]:

$$K = \frac{\varepsilon'' \omega}{4 \pi}$$

La solution aqueuse d'acide perchlorique $d = 1,61$ contient en réalité 65% en poids de $\text{ClO}_4 \text{H}$. Pour séparer l'influence de $\text{ClO}_4 \text{H}$ de celle de l'eau sur la valeur de la permittivité, nous avons mesuré ε' et ε'' avec des solutions anhydride acétique — eau comme nous l'avons fait avec l'alcool éthylique et l'eau. Le tableau IV donne les valeurs de ε' et ε'' , mesurées à 25° C et 300 MHz, que l'on obtient en ajoutant à l'anhydride acétique des volumes V d'eau (2^e ligne) qui correspondent à ceux apportés par les solutions d'acide perchlorique $d = 1,61$, introduites de façon à obtenir des concentrations déterminées. ($n \text{ cm}^3$ de solution perchlorique $d = 1,61$ pour 100 cm^3 de mélange.)

TABLEAU IV.

$n\%$ en $\text{ClO}_4\text{H}, 3\text{H}_2\text{O}$	0	10	15	18	20	21	22	23	24	25	27	30	35
V en cm^3	0	5,6	8,5	10,2	11,4	11,9	12,5	13,1	13,6	14,2	15,3	17	19,8
ε'	22	17	14	13	12	12	13	13	11	11	12	13	17
ε''	0,3	0,4	0,4	0,6	0,7	0,7	0,8	0,9	1	1	1,3	1,7	3

La comparaison des tableaux III et IV amène aux mêmes conclusions que celle des tableaux I et II. On vérifie que la présence des ions ClO_4^- introduits cette fois par l'acide perchlorique, entraîne une diminution de ε' et un accroissement de ε'' .

En outre la présence des ions ClO_4^- dans les solutions anhydride acétique — eau semble accélérer la transformation de l'anhydride acétique en acide. En effet le tableau IV, relatif à des solutions fraîches d'anhydride acétique et d'eau, montre que la transformation de l'anhydride en acide n'est pas complète. Pour $n = 24\%$ correspondant à un mélange équimoléculaire d'anhydride et d'eau donnant théoriquement, $(\text{CH}_3 \text{CO})_2 \text{O} + \text{H}_2 \text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3 \text{COOH}$, ε' passe bien par un minimum comme prévu, mais sa valeur est supérieure à celle qu'aurait donné l'acide acétique ($\varepsilon' = 7$). Si l'on mesure à nouveau la permittivité après plusieurs jours, on constate qu'elle est passée de 11 à 7, ce qui semble indiquer que l'anhydride est alors intégralement transformé en acide. Par contre la permittivité des

solutions contenant des ions ClO_4^- n'évolue pratiquement pas en fonction du temps à condition que la teneur en eau soit maintenue constante.

L'introduction des ions ClO_4^- dans les solutions électrolytiques entraîne donc la diminution de la permittivité et l'accroissement de la conductibilité. Comme la couche anodique formée au cours du polissage est particulièrement riche en ions ClO_4^- il s'ensuit que sa conductibilité est relativement grande et que sa permittivité est faible. Ces deux résultats confirment que les fortes tensions qui s'établissent à l'anode ne sont pas d'origine ohmique et que le champ électrique à la surface du métal est élevé. Nous avons montré par ailleurs [5] que cette valeur élevée du champ électrique en présence d'ions ClO_4^- serait à l'origine de la dissolution anodique anormale de certains métaux: Al, Be, Ce, La, Mg, Ti, U, Zn.

BIBLIOGRAPHIE

1. EPELBOIN I., et M. FROMENT, *Archives des Sciences*, 9, fasc. Colloque A.M.-P.E.R.E. 1956, p. 27.
 2. VIET, L., *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1956.
 3. AMINE D., thèse, Paris 1951 et P. BROUILLET, thèse, Paris 1955, *Métaux et corrosion*, avril 1955, p. 141.
 4. SMYTH, C. P., *Dielectric Behaviour and Structure*, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1955.
 5. EPELBOIN I., et M. FROMENT, *Métaux et corrosion*, n° 378, février 1957, p. 55.
-