

Comportement diélectrique de solutions d'alcool

Autor(en): **Brot, C. / Soulard, A.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **12 (1959)**

Heft 8: **Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference**

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739088>

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.

Comportement diélectrique de solutions d'alcool

par C. BROT et A. SOULARD

Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris

L'étude diélectrique des solutions de différents alcools dans des solvants non polaires n'est pas nouvelle, et de nombreux mémoires ont été publiés sur ce sujet. Certains travaux visent à la détermination du moment dipolaire en solution diluée, tandis que d'autres, plus récents, s'attachent à déterminer l'influence de la viscosité du solvant sur les fréquences critiques. Pour notre part, nous tentons plutôt de déterminer quantitativement, par le procédé diélectrique, l'équilibre d'association par liaison hydrogène des molécules d'alcool entre elles. Pour cela il y a intérêt à se placer d'abord dans un cas simple: monoalcool, solvant peu visqueux et aussi inerte que possible par rapport au soluté.

On connaît l'arrangement d'association de ces alcools à l'état pur: leurs molécules s'associent pour former des télomères en chaîne par l'intermédiaire des liaisons hydrogène que forment entre eux leurs groupements OH. A une extrémité de la chaîne se trouve un oxygène non associé, à l'autre extrémité un hydrogène. Ces télomères sont labiles et peuvent de plus se déformer par rotations autour des différentes liaisons O-H ... O. L'angle de deux liaisons hydrogènes successives étant supérieur à 90° ($\simeq 109^\circ$) le moment quadratique moyen est supérieur à la somme des carrés des moments, ce qui se traduit par une polarisation d'orientation anormalement élevé, le paramètre de corrélation g est supérieur à l'unité. En admettant avec Oster et Kirkwood [1] que les chaînes ont une longueur très grande, on peut calculer [2] un g théorique égal à 2,40, valeur qui s'avère trop grande aux températures élevées et trop faible aux basses températures.

Tenant compte du fait que les différentes chaînes ont une longueur finie, dont on peut calculer la statistique à partir de l'amplitude du troisième domaine de dispersion attribué aux dipôles libres, et introduisant un paramètre rendant compte d'une certaine gêne à la rotation autour des liaisons H, l'un de nous a pu récemment calculer [3] des valeurs de g en

assez bon accord avec les valeurs expérimentales aux différentes températures.

Si l'on tentait d'appliquer ce calcul à un alcool en solution dans un solvant inerte, il ferait prévoir des polarisations molaire toujours croissantes avec la concentration. Or les résultats expérimentaux connus, en particulier les mesures de Smyth et Stoops [4] sur des solutions d'octanol 1- n dans l'heptane n , font apparaître un minimum suivi d'un maximum pour cette polarisation, calculée par la formule de Debye. Le minimum suggère l'existence, aux faibles concentrations, de télomères cycliques à moment nul. Quant au maximum, son existence ne peut s'expliquer que par l'inapplicabilité de la formule de Debye aux concentrations élevées; il disparaît si l'on utilise le champ interne d'Onsager, comme l'a montré Oster pour l'éthanol dans l'heptane [5].

Nous avons repris cette détermination de la polarisation d'orientation en utilisant la formule de Fröhlich

$$P_0 = \frac{M}{d} \frac{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)(\varepsilon_0 + 2)}{3\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)} \left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \right) = \frac{4\pi N}{9kT} g \mu^2$$

qui, étant identique à la formule d'Onsager avec introduction du paramètre de corrélation g , offre l'avantage d'être applicable jusqu'à l'alcool pur, et d'être asymptote à la formule de Debye pour les solutions diluées, où celle-ci donne de bons résultats.

Les mesures que nous présentons ont porté sur des solutions d'hexanol-1- n dans l'heptane n . Nous avons choisi ces deux corps car leurs molécules ont presque même structure et même dimension. On peut ainsi penser que le solvant non polaire joue le rôle de diluant idéal lorsqu'on passe progressivement de l'alcool pur (où l'on peut considérer que les dipôles OH se trouvent « dilués » par leur chaîne hydrocarbonée) jusqu'aux solutions diluées.

TABLEAU I.

χ	0	0,01	0,05	0,10	0,30	0,50	0,70	1
x	0	0,0117	0,0582	0,1154	0,3347	0,5399	0,7325	1
ε + 25°	1,917	1,941	2,008	2,090	2,746	4,40	7,45	12,50
+ 50°	1,879	1,8996	1,983	2,069	2,633	3,71	5,84	9,76

Nos mesures ont été effectuées à + 25° C et + 50° C (thermostat à circulation) à l'aide d'un dipolemeter WTW type DM01 (précision pratiquement atteinte sur ϵ_0 : $\pm 5.10^{-4}$), et à l'aide d'un pont Twin T General Radio pour l'alcool pur et les solutions les plus concentrées.

Les résultats de ces mesures sont données dans le tableau I où χ est la concentration de l'alcool en volume et x sa fraction molaire.

[P] et P_s étant les polarisations molaires totales de la solution et du solvant respectivement,

$$[P] = (1 - x) P_s + x P_d$$

définit la polarisation molaire totale du soluté P_d . Si l'on ne s'intéresse qu'aux polarisations d'orientation P_0 , celle du solvant étant nul, il reste $[P_0] = xP_{0,d}$. La formule de Fröhlich appliquée à la solution s'écrit (en admettant l'additivité des volumes)

$$[P_0] = \left[x \left(\frac{M}{d} \right)_d + (1 - x) \left(\frac{M}{d} \right)_s \right] \frac{(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)(\epsilon_0 + 2)}{3\epsilon_0(\epsilon_\infty + 2)} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right).$$

D'où

$$P_{0,d} = \frac{1}{\chi} \frac{M_d}{d_d} \frac{(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)(\epsilon_0 + 2)}{3\epsilon_0(\epsilon_\infty + 2)} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right).$$

Les ϵ_∞ pour les différentes concentrations ont été calculés en admettant l'additivité des polarisations de déformation du solvant et du soluté: ϵ_∞ à 25° croit de 1,917 pour l'heptane pur jusqu'à 2,257 [3] pour l'alcool pur.

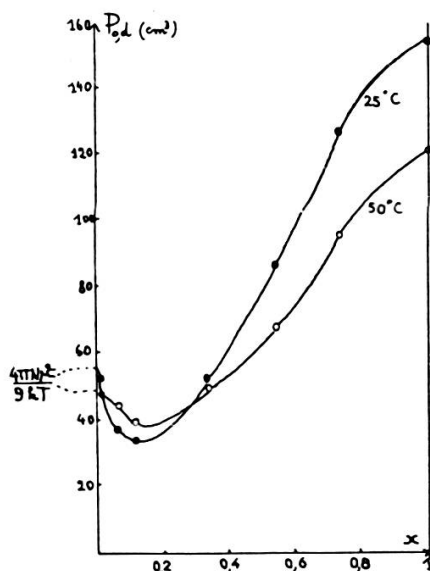
Sur la figure sont représentées les valeurs ainsi calculées de la polarisation molaire d'orientation de l'hexanol en fonction de la fraction molaire de celui-ci, tandis que le tableau II donne les valeurs de g correspondantes, calculées avec $\mu = 1,65$ Debye.

TABLEAU II.

x	0,0117	0,0582	0,1154	0,3347	0,5399	0,7325	1
g + 25°	0,948	0,658	0,603	0,936	1,55	2,27	2,78
+ 50°	0,954	0,887	0,780	0,984	1,12	1,91	2,43

On constate que les courbes de polarisation ne présentent pas de maximum. Le minimum, vers 0,1 molaire, semble d'autant plus attribuable à la

présence de télomères cycliques que la polarisation croît avec la température dans cette zone de concentration, reflétant l'ouverture de ces télomères. Des mesures infrarouges [6, 7, 8] démontrent d'ailleurs aussi l'existence de télomères fermés (interprétés le plus souvent comme des dimères) dans les solutions d'alcools.



Etant donné que la présence de tels télomères ne se fait sentir qu'à des concentrations relativement faibles, et que leur probabilité de formation doit décroître pour ceux d'ordre plus élevé, il est vraisemblable qu'à haute concentration, ils sont assez peu nombreux. Le calcul à priori que nous avons donné [3] pour g dans l'alcool pur reste donc sans doute valable en première approximation.

Par contre, si l'on veut calculer des valeurs théoriques de g en accord avec l'expérience dans toute la gamme de concentrations, il y a lieu de tenir compte de la présence des télomères cycliques. Moyennant certaines hypothèses approchées — même constante d'équilibre pour la cyclisation d'un télomère que pour son association avec un voisin (sauf peut-être pour les dimères, où les liaisons hydrogènes sont coudées) — il est possible d'effectuer un tel calcul, qui fera l'objet d'une publication prochaine au *Journal de Chimie physique*.

BIBLIOGRAPHIE

1. OSTER, G. et J. C. KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.*, 11, 175 (1943).
2. DANNHAUSER, W. et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 23, 1762 (1955).

3. BROU, C., *Annales de Physique*, 13-2, 714 (1957).
 4. SMYTH, C. P. et W. N. STOOPS, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 3312 (1929).
 5. OSTER, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2036 (1946).
 6. COGGESHALL, N. D. et E. L. SAIER, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5414 (1951).
 7. SMITH, F. A. et E. C. CREITZ, *J. Res. NBS*, 46, 145 (1951).
 8. LIDDEL, U. et E. BECKER, *Spectrochimica Acta*, 10, 70 (1957).
-