Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 13 (1960)
Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Sur les spectres hertziens d'orientation de quelques acides monocarboxyliques saturés

Autor: Constant, E. / Lebrun, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738542

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 17.07.2025

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

Sur les spectres hertziens d'orientation de quelques acides monocarboxyliques saturés

par E. Constant et A. Lebrun

Laboratoires de Radio-Electricité et Electronique, Faculté des Sciences de Lille, France

Sommaire.

Les spectres hertziens d'orientation des acides acétique et propionique sont donnés pour des températures comprises entre $-20°$ et $+90°$, et pour des fréquences de 0,1 à 40 000 MHz.

Les grandeurs caractérisant les spectres de relaxation de ces différents acides sont comparées entre elles et à celles des alcools correspondants.

Les variations de ces grandeurs peuvent être prévues en tenant compte d'un équilibre dimère multimère existant au sein du liquide.

Les propriétés diélectriques des liquides présentant des phénomènes d'association par liaison hydrogène ont été et sont très étudiés: les alcools et glycols sont souvent choisis comme liquide d'étude [1, 2] car de nombreuses difficultés sont rencontrées dans l'étude des acides gras (attaque de paroi de cellules, conductivité, faible valeur de ε' et ε'', fréquences critiques élevées).

Dans un travail d'ensemble, nous étudions l'influence de la longueur de chaîne sur les propriétés diélectriques des acides monocarboxyliques saturés et nous donnons ici les résultats obtenus pour l'acide acétique et l'acide propionique.

Les mesures de permittivité complexe ε' et ε'' sont effectuées à température constante et fréquences variables. On utilise différents dispositifs expérimentaux:

— de 0,1 à 50 MHz Pont General Radio type 716 C et comparateur d'admittance réalisé au Laboratoire.

— de 100 à 300 MHz résonance de tronçons coaxiaux.

— de 300 à 37 000 MHz nous utilisons une cellule de profondeur variable associée à une ligne de mesure de T.O.S. Ce dispositif (publication 108)

permet d'effectuer de bonnes mesures dans une très large bande de fréquence. Les précisions sont de 0,5% sur ε' et de 3% sur ε''. Les cellules de mesure utilisées sont en acier inoxydable.

I. Analyse des résultats expérimentaux.

A. *Spectre hertzien de l'acide acétique* (fig. 1)

Les résultats obtenus (ε' et ε'' fonction de la fréquence à température constante) ont été analysés au moyen des représentations classiques:

$$\varepsilon' = \varphi(f\varepsilon'')\ (A)\ , \quad \varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')\ (B) \quad \text{et} \quad \varepsilon'' = \varphi(\log f)\ (C)\ .$$

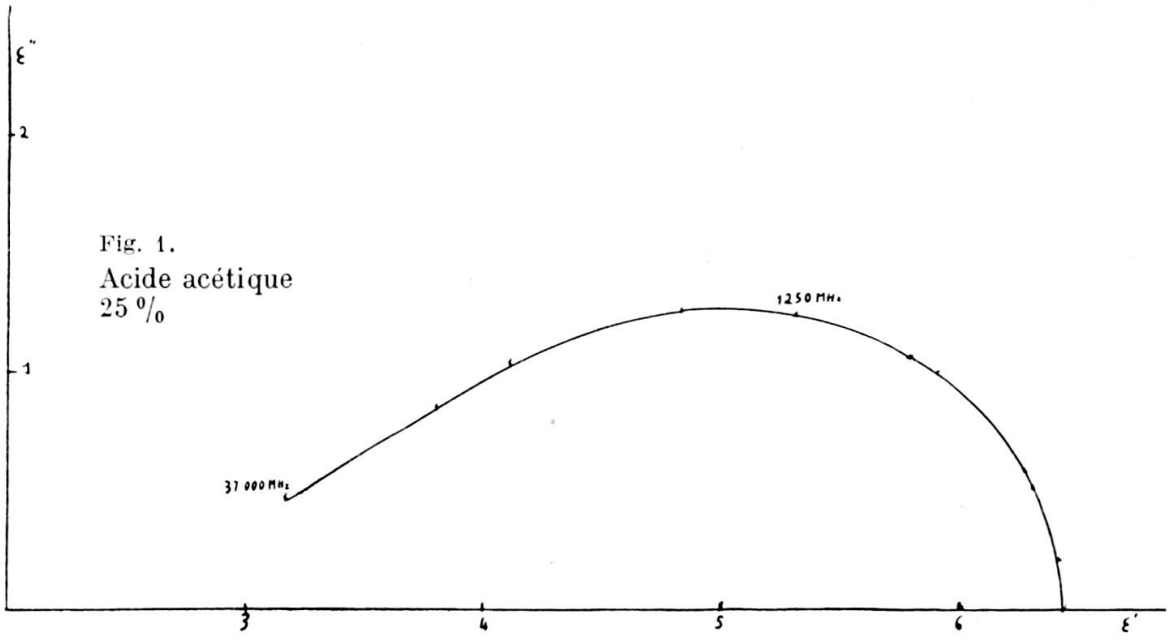


Fig. 1.
Acide acétique
25 %

a) Nous observons un premier domaine de dispersion qui peut être décrit par des « équations de type de Debye ». Le tableau I ci-après, donne pour les différentes températures d'expérience, les valeurs des paramètres caractéristiques de cette première région de dispersion: les constantes diélectriques aux basses fréquences et à fréquence infinie ε_{01} et $\varepsilon_{\infty 1}$ et la fréquence critique f_{c1}.

La valeur de l'énergie d'activation E_1 du phénomène d'orientation dipolaire est calculée à partir de la pente de droite représentant les variations de log f_c en fonction de l'inverse de la température absolue.

TABLEAU I.

Temp. ° C	ε_{01}	$\varepsilon_{\infty 1}$	$\varepsilon_{01} - \varepsilon_{\infty 1}$	f_{c1} (MHz)	E_1 (kcal/mole)
25°	6,43	4,62	1,81	1 180	
45°	6,52	4,57	a,95	1 900	4,4
65°	6,58	4,53	2,05	2 780	

b) L'examen des diagrammes A, B, C montre que les courbes expérimentales s'écartent des courbes théoriques (correspondant au premier domaine) pour des fréquences voisines et plus élevées que la fréquence critique et l'importance des écarts est supérieure aux erreurs de mesure; on met ainsi en évidence l'existence d'un second domaine de dispersion. Nous avons soustrait des valeurs expérimentales les valeurs prévues par la théorie de Debye pour le premier domaine de dispersion et analysé comme précédemment les résultats de ces soustractions. Le second domaine de dispersion obtenu ne peut être décrit par des équations de Debye: il présente une distribution du temps de relaxation (paramètre α). Le tableau II donne les paramètres caractéristiques de ce domaine.

TABLEAU II.

Temp. ° C	ε_{02}	$\varepsilon_{\infty 2}$	$\varepsilon_{02} - \varepsilon_{\infty 2}$	f^{c}_{2} (MHz)	α_2	E_2 (kcal/mole)
25°	4,62	3,27	1,35	6 500	0,10	3,5
45°	4,57	3,23	1,34	9 700	0,08	
65°	4,53	3,21	1,32	13 800	0,08	

Pour cet acide, les domaines « basses fréquences et hautes fréquences » ont des importances sensiblement égales et ce fait rend assez difficile l'analyse du spectre expérimental et la séparation en domaine. Pour des fréquences voisines et supérieures à f_{c1}, la contribution du second domaine est loin d'être négligeable, il faut donc déterminer les paramètres caractéristiques du premier domaine *uniquement* à partir des points expérimentaux correspondant à des fréquences inférieures à

f_{c1}. La précision sur la détermination de ces paramètres caractéristiques des deux domaines est ainsi assez faible. (5% sur f_{c1} et 5 à 10% cur f_{c2}).

c) Un troisième domaine de dispersion apparaît aux fréquences plus élevées; des mesures aux ondes de l'ordre du mm sont nécessaires pour en préciser les caractéristiques.

B. *Etude du spectre hertzien de l'acide propionique* (fig. 2).

Le spectre expérimental peut-être également décomposé en plusieurs domaines de dispersion. Tous deux présentent ici une distribution du temps de relaxation et ne peuvent être décrit par des équations de type « Debye ».

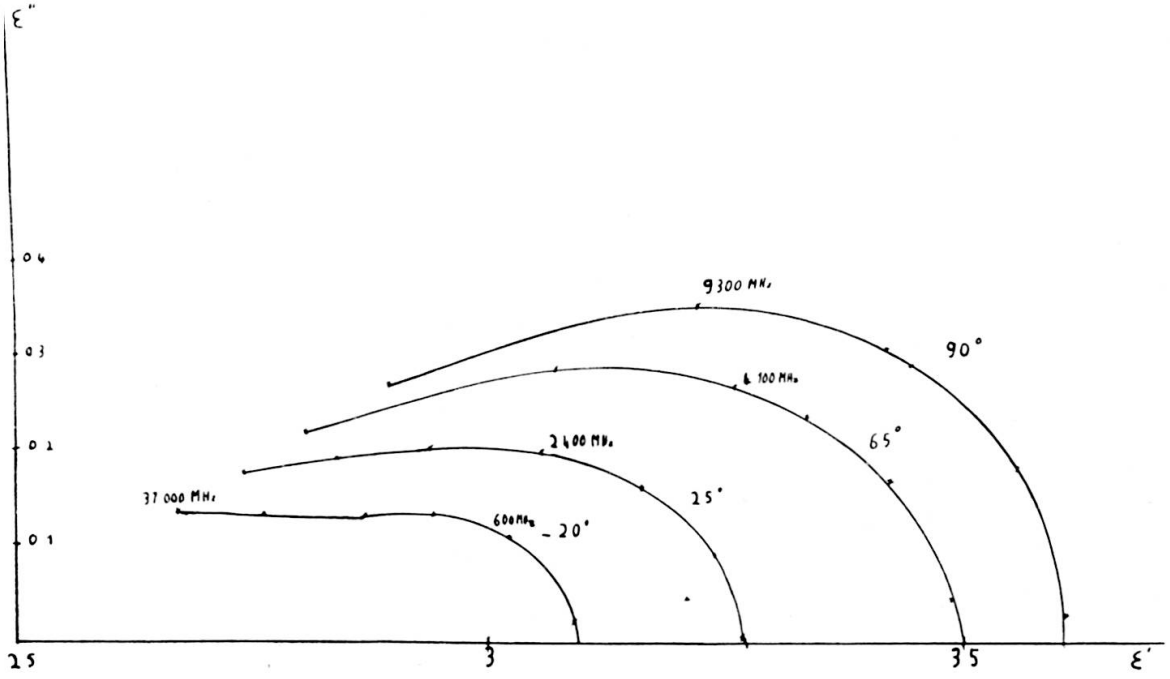


Fig. 2.
Acide propionique

Le tableau III donne les paramètres caractéristiques de ces deux domaines.

Les amplitudes des deux domaines de dispersion sont comparables, la décomposition est difficile et la précision sur la détermination des paramètres caractéristiques des deux domaines demeure assez faible. La fréquence critique correspondant au second domaine est généralement supé-

rieure à la fréquence maximum (40 000 MHz) à laquelle nous effectuons nos mesures; nous disposons donc de très peu de points expérimentaux pour déterminer les paramètres correspondant à ce domaine. Les valeurs du tableau III pour le second domaine sont peu précises (erreur souvent supérieure à 10% pour f_{c2} et α_2).

TABLEAU III.

Premier domaine.

Temp. ° C	f^{c}_{1} (MHz)	ε_{01}	$\varepsilon_{\infty 1}$	$\varepsilon_{01} - \varepsilon_{\infty 1}$	α_1	E_1 (kc/mole)
90°	7 300	3,64	2,94	0,70	0,19	
65°	5 300	3,50	2,92	0,58	0,16	
45°	3 650	3,39	2,90	0,49	0,16	3,3
25°	2 480	3,27	2,98	0,38	0,10	
0°	1 480	3,16	2,85	0,31	0,10	
— 20°	950	3,09	2,85	0,24	0,075	

Second domaine.

Temp. ° C	f^{c}_{2} (MHz)	ε_{02}	$\varepsilon_{\infty 2}$	$\varepsilon_{02} - \varepsilon_{\infty 2}$	α_2	E_2 (kc/mole)
90°	170 000	2,94	2,38	0,56	0,39	
65°	120 000	2,92	2,395	0,525	0,32	
45°	88 000	2,90	2,42	0,48	0,28	2,4
25°	68 000	2,89	2,435	0,45	0,28	
0°	47 000	2,85	2,48	0,375	0,24	
— 20°	30 000	2,85	2,53	0,32	0,20	

II. ESSAI D'INTERPRÉTATION DES SPECTRES HERTZIENS OBTENUS: COMPARAISON AVEC LES SPECTRES HERTZIENS DES ALCOOLS.

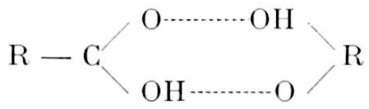
Nous avons comparé les spectres obtenus pour les acides avec ceux trouvés par d'autres auteurs pour les alcools de même longueur de chaîne, à la température de 20°. Les alcools ont en effet des moments dipolaires très voisins des moments des acides correspondants (éthanol $\mu = 1{,}67$, acide acétique $\mu = 1{,}68$, propanol $\mu = 1{,}66$, acide propionique $\mu = 1{,}68$) et présentent eux aussi des phénomènes d'association par liaison H.

TABLEAU IV.

	ε_{01}	$\varepsilon_{\infty 1}$	F_{c1} (MHz)	E_1 (kcal/mole)
Ethanol	25	4 à 4,5	1 110	4,9
Acide acétique . .	6,38	4,62	1 050	4,4
Propanol	21,3	4	300	5,3
Acide propionique	3,24	2,88	2 250	3,3

On constate que les permittivités ε_{01} des acides sont beaucoup plus faibles que celles des alcools correspondants. Une élévation de température augmente la constante diélectrique des acides alors qu'elle diminue celle des alcools.

Le phénomène d'association par liaison H présenté par les acides est donc différent de celui présenté par les alcools. L'association des alcools est due à des chaînes de longueur finie généralement non fermées, donc polaires [1]. Pour les acides, des molécules s'associent deux à deux pour former un dimère possédant deux liaisons H.



Ces dimères non polaires ne contribuent pas à la polarisation d'orientation. La polarisation des acides semble due aux molécules existant:

— à l'état libre (monomère);
— à l'état de multimère à chaîne ouverte.

On peut considérer [3] qu'il existe au sein du liquide un double équilibre:

monomère $\rightleftharpoons$ dimère
dimère $\rightleftharpoons$ multimère à chaîne ouverte.

A température croissante, la constante diélectrique augmente, il semble donc que la formation du composé polaire (à savoir monomère ou multimères à chaîne ouverte) soit favorisée aux températures élevées.

Une étude complète du spectre hertzien d'orientation doit permettre de confirmer l'existence et le nombre de ces multimères à chaîne ouverte. En effet si, au sein du liquide, seul un équilibre monomère dimère existe,

on doit observer un seul domaine de dispersion, celui du monomère (ondes millimétriques pour les termes en C_2 et C_3); l'énergie d'activation que l'on peut déterminer est alors faible ($\# 2$ kc) voisine de l'énergie d'activation obtenue pour les bromures et chlorures correspondants, et voisine aussi de l'énergie d'activation de viscosité d'hydrocarbures a même longueur de chaîne.

La présence de multimères à chaîne ouverte se traduirait au contraire par un ou plusieurs domaines situés à des fréquences plus basses et l'énergie d'activation correspondante serait plus élevée. L'importance relative de ces domaines permettrait, tout au moins théoriquement, de calculer les pourcentages de monomère et multimère aux différentes températures.

Ces remarques peuvent nous aider à interpréter les spectres observés.

Celui de l'acide acétique pouvait être décomposé en deux domaines de dispersion décimétriques et centimétriques (énergie d'activation sensiblement supérieure à 2 kcal/mole). Il semble donc que l'on puisse attribuer ces deux domaines à la présence au sein du liquide de multimères polaires à chaîne ouverte. Remarquons que la fréquence critique et l'énergie d'activation du premier domaine sont voisines de celles déterminées pour l'éthanol (tableau IV) le monoalcool correspondant contenant lui aussi des multimères à chaîne ouverte.

Par ailleurs, puisque ces domaines augmentent à température croissante il semble qu'une élévation de température favorise la formation de multimères à chaîne ouverte.

Le troisième domaine (dont on a pu seulement déceler l'existence) semble être lié à la présence de molécules libres.

Pour l'acide propionique, bien que la molécule ait un carbone de plus, la fréquence critique du premier domaine est nettement plus élevée que celle de l'acide acétique et elle est nettement différente de celle de l'alcool correspondant (propanol) (tableau IV). On constate en outre une distribution de temps de relaxation. Il semble que l'on puisse ici encore attribuer ce premier domaine aux multimères à chaîne ouverte. Le mécanisme responsable de ce premier domaine serait proche de celui qui donne le second domaine pour l'acide acétique (les paramètres caractéristiques des deux domaines ont des valeurs voisines (tableau III et IV)).

A température croissante, l'importance du premier domaine augmente (tableau III et fig. 4); la formation de multimères ouverts semble donc être très nettement favorisée ici par une élévation de température.

Le second domaine de dispersion de cet acide correspond à des fréquences critiques très élevées et l'énergie d'activation est faible. L'origine de ce domaine semble liée à l'existence de molécules pouvant s'orienter librement. Les molécules situées en bout de chaîne et les molécules libres font partie de cette catégorie.

Une étude générale des propriétés diélectriques des acides à chaîne plus longue permettra sans doute de préciser les mécanismes responsables des différents domaines.

BIBLIOGRAPHIE

1. MAGAT, M., *Dispersion diélectrique et liaison H.* Symposium on hydrogen bonding Ljubljana, 29 july-3 August 1957.
2. BROT, C., thèse, Paris, 1956; *Ann. Phys. Paris*, 1957, 13-27, 14.
3. REEVES, L. W. and V. G. SCHNEIDER, *Trans. of the Faraday Society*, mars 1958, Vol. 54, Part 3, 314.
4. FRERI, M., *La liaison H dans les acides carboxyliques.* Symposium on Hydrogen Bonding, Ljubljana, 1957.