Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Non-linéarité des diélectriques gazeux et liquides
Autor: Piekara, A.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739591

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: 12.07.2025

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

Non-linéarité des diélectriques gazeux et liquides

par A. Piekara

Institut de Physique de l'Académie Polonaise des Sciences,
Université A. Mickiewicz, Poznan

1. Introduction

A l'époque où Debye précisait sa théorie, les propriétés non-linéaires des diélectriques n'étaient pas encore connues; on savait que la polarisation diélectrique augmente linéairement avec l'intensité du champ, c'est-à-dire que la constante diélectrique est en effet indépendante du champ. Debye [1], en donnant preuve d'une grande justesse de vue, introduisit un nouveau mécanisme de la polarisation diélectrique qui s'avéra d'une importance fondamentale non seulement pour le phénomène de polarisation diélectrique, mais aussi dans tous les autres effets d'orientation moléculaire, comme par exemple dans l'effet électro-optique de Kerr, etc. Ce mécanisme consiste en l'orientation, dans un champ électrique extérieur, des molécules douées de dipôles électriques permanents. Un tel mécanisme conduit nécessairement à un effet de saturation, donc à une non-linéarité des diélectriques.

En effet, la théorie de Debye, qui ne s'applique strictement qu'aux gaz, conduit à la conclusion que ceux-ci sont des diélectriques non-linéaires, puisque, d'après cette théorie, la polarisation des gaz est décrite par une fonction non-linéaire du champ, notamment par la fonction de Langevin

$$P = N\mu L\left(\frac{\mu F}{kT}\right) \tag{1}$$

Ici, N désigne le nombre des molécules par unité de volume. Le paramètre $\frac{\mu F}{kT}$, en unités sans dimensions, présente une mesure de l'interaction du moment μ de la molécule avec le champ F, c'est-à-dire avec le champ qui

agit sur elle effectivement. La figure 1 représente un diagramme de la fonction de Langevin.

La constante diélectrique est donnée par la formule

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{\partial P}{\partial E} \tag{2}$$

où E (champ polarisant) est l'intensité du champ extérieur qui, pour les gaz, ne diffère pas sensiblement du champ F agissant sur la molécule;

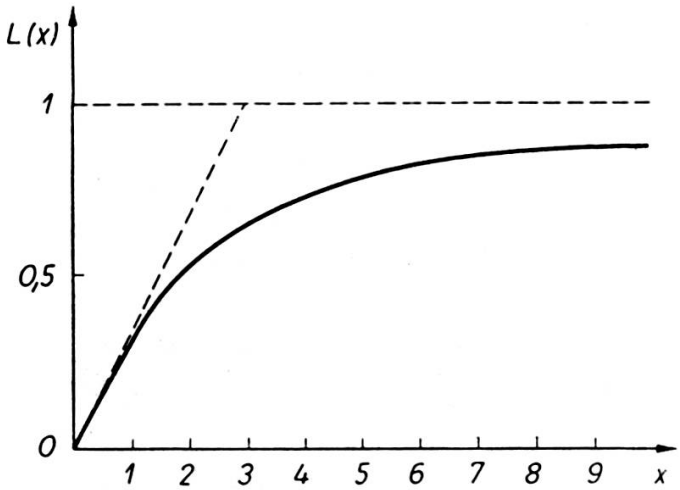


Fig. 1.

Fonction de Langevin d'argument $x = \frac{\mu F}{kT}$

∂E est l'accroissement de ce champ, accroissement appliqué lors de la mesure de ε (champ mesurant). En considérant cette formule en même temps que la courbe de la fonction L on voit immédiatement que la constante diélectrique d'un gaz diminue à mesure que l'on augmente le champ polarisant. Ceci constitue l'effet normal de saturation diélectrique que nous désignerons aussi comme effet de saturation négatif.

Jusqu'à présent, on n'a point pu déceler d'effet de saturation dans les gaz. Il était à prévoir que ce phénomène serait plus accessible à l'observation dans les liquides dipolaires, par suite du fait que la valeur de N y est presque 10^3 fois plus grande. En effet, la saturation diélectrique fut découverte dans l'éther éthylique par Herweg [2] en 1920, ce qui fut confirmé par Kautzsch [3] en 1928.

Leurs résultats prouvèrent non seulement que la saturation diélectrique dans l'éther éthylique et le chloroforme est normale, c'est-à-dire négative, mais qu'elle correspond quantitativement à la valeur théorique de l'équation (1), d'où l'on put conclure que ces liquides se comportent comme des systèmes de molécules librement orientables.

2. Facteurs de corrélation

Pour les champs électriques que l'on peut appliquer dans les conditions du laboratoire, il suffit de développer la fonction L en série, en se bornant aux deux premiers termes:

$$\frac{P}{N\mu} = \frac{1}{3}\frac{\mu F}{kT} - \frac{1}{45}\left(\frac{\mu F}{kT}\right)^3 + \ldots \tag{3}$$

Cette formule est valable pour les systèmes de molécules librement orientables, c'est-à-dire pour les gaz et les liquides avec une très faible interaction des molécules.

Nous avons démontré, M. Kielich et moi [4], que, pour des systèmes de molécules présentant des interactions arbitraires, les « facteurs de corrélation » R_p et R_s responsables pour le changement de la polarisation et de la saturation diélectriques apparaissent dans les termes de la formule (3):

$$\frac{P}{N\mu} = \frac{1}{3}\frac{\mu F}{kT} R_p - \frac{1}{45}\left(\frac{\mu F}{kT}\right)^3 R_s \,. \tag{4}$$

Ces deux facteurs sont des fonctions de l'énergie d'interaction moléculaire. La formule ci-dessus a été calculée d'une manière générale en tenant compte de la polarisabilité anisotrope ainsi que des hyperpolarisabilités anisotropes des molécules [5].

Toutefois, puisque l'expérience nous apprend [6] que c'est le mécanisme purement dipolaire qui joue le rôle principal dans le phénomène de saturation tandis que les hyperpolarisabilités des molécules n'apportent que des corrections d'importance secondaire, nous nous bornerons dans cet exposé à des problèmes relevant de la saturation, afin d'éviter de nuire à sa clarté, au mécanisme purement dipolaire, en laissant de côté les polarisabilités des molécules.

Nous n'allons pas non plus tenir compte ici des variations de la constante diélectrique dues à l'électrostriction et à l'effet calorique réversible (adia-

batique). Ces variations s'expriment par des corrections ne dépassant pas sensiblement l'erreur expérimentale; d'ailleurs, on en tient compte lors des mesures de la saturation [7].

A partir des formules (1) et (4), la constante diélectrique mesurée dans un champ électrique polarisant intense est donnée par la formule suivante:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi N \frac{\mu^2}{3kT} g R_p - 4\pi N \frac{\mu^4}{15k^3 T^3} g^3 R_s E^2 \tag{5}$$

où g est le coefficient du champ intérieur:

$$F = gE \tag{6}$$

Pour le champ de Lorentz, nous avons $g = \frac{\varepsilon + 2}{3}$; pour le champ d'Onsager, $g = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}$, puisque F est uniquement le champ de la cavité (vu que nous avons négligé les polarisabilités moléculaires des dipôles, le champ de réaction n'entre pas en ligne de compte ici). La constante diélectrique mesurée en l'absence du champ polarisant s'exprime par

$$\varepsilon_0 = 1 + 4\pi N \frac{\mu^2}{3kT} g_0 R_p \tag{7}$$

où $g_0 = \frac{\varepsilon_0 + 2}{3}$ pour le champ de Lorentz et $g_0 = \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + 1}$ pour celui d'Onsager.

A partir des équations (5) et (7), nous pouvons calculer la variation de la constante diélectrique sous l'effet du champ électrique extérieur appliqué E, variation due uniquement au phénomène d'orientation des dipôles non-polarisables dans ce champ électrique:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0 = - \frac{12\pi N}{1 - \frac{\varepsilon_0 - 1}{g_0} \frac{\partial g}{\partial \varepsilon}} \Theta_3 g^3 R_s E^2 . \tag{8}$$

Ici, en tenant compte de la petite valeur de $\Delta\varepsilon$, nous avons remplacé $g - g_0$ par $\frac{\partial g}{\partial \varepsilon} \Delta\varepsilon$. En outre, nous y avons introduit la notation traditionnelle de la théorie de Debye:

$$\Theta_3 = \frac{\mu^4}{45k^3 T^3} .$$

A partir des mesures de $\Delta\varepsilon$ et en se servant de l'équation (8), on peut calculer le facteur de corrélation R_s pour un liquide donné. Comme valeur du coefficient g, on peut admettre aussi bien celui de Lorentz que celui d'Onsager. Toutefois, l'interprétation unitaire et quantitative des mesures de plusieurs effets d'orientation moléculaire, comme l'effet de polarisation et de saturation diélectrique, l'effet électro-optique de Kerr et magnéto-optique de Cotton-Mouton [8], ainsi que l'effet récemment trouvé du champ magnétique sur la constante diélectrique des liquides [9] parle en faveur du champ d'Onsager. On a donc employé le champ d'Onsager en calculant les facteurs R_p et R_s à partir des résultats expérimentaux. Dans ce cas, l'équation (8) prend la forme suivante:

$$\Delta\varepsilon = -12\pi N \Theta_3 A R_s E^2 , \tag{9}$$

avec

$$A = \frac{27\varepsilon^4}{(2\varepsilon^2+1)(2\varepsilon+1)^2} \tag{10}$$

La formule (8) peut servir non seulement pour calculer R_s dans le cas d'un liquide dipolaire pur, mais encore lorsqu'il s'agit de sa solution dans un solvant non-dipolaire. Ceci est possible parce que, pour un liquide non-dipolaire, $\Delta\varepsilon$ est zéro. Evidemment, dans ce cas N dans la formule précédente aura la signification du nombre des molécules dipolaires par unité de volume de la solution. Il faut tenir compte du fait que, pour une solution, la formule (8) n'est valable que s'il n'y a pas d'interaction entre le solvant et les molécules de la substance dissoute. Or, l'expérience montre que l'hexane est un tel solvant neutre, tandis que le benzène donne un effet d'interaction [6].

Pour des gaz, la dépendance entre la saturation diélectrique $\Delta\varepsilon$ et N doit être presque idéalement linéaire. Ceci devrait être aussi le cas (il s'agira aussi de la dépendance entre $\Delta\varepsilon$ et la concentration molaire) pour les solutions des liquides polaires dans un solvant non-polaire, si le liquide en question ne présente qu'une faible interaction dipôle-dipôle et dipôle-solvant, compte tenu de la faible dépendance du coefficient A de la constante diélectrique ε de la solution. Sous ce rapport, l'expérience a confirmé les prévisions théoriques pour certains liquides, comme, par exemple, l'éther

et l'ortho-nitrobenzène (fig. 2, courbe 1), tout en produisant de vraies surprises dans le cas d'un grand nombre d'autres liquides.

3. Saturation diélectrique dans les solutions

Ce furent les recherches sur la saturation diélectrique dans les solutions du nitrobenzène (fig. 2, courbe 2) qui conduisirent à des résultats tout à fait inattendus. Ainsi, l'on trouva que les solutions de nitrobenzène d'une faible

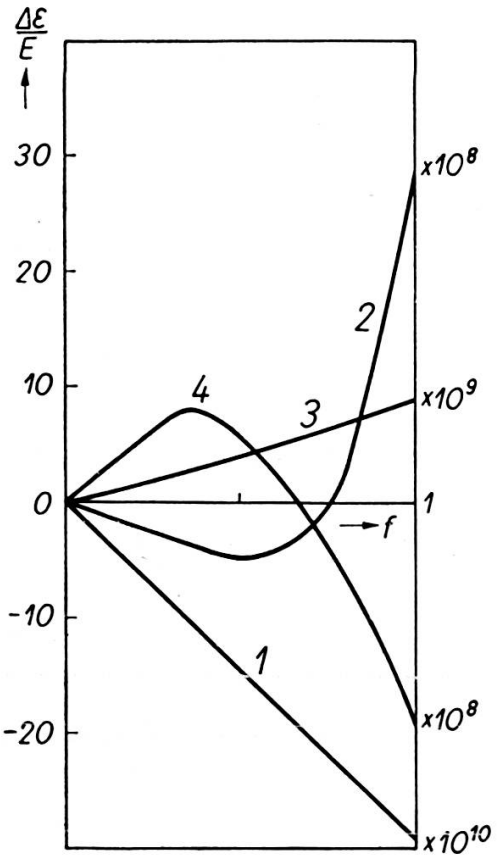


Fig. 2.
Quatre types de la saturation diélectrique
d'après sa dépendance de la concentration:

1. Système de molécules librement orientables (éther éthylique);
2. Interaction dipôle-dipôle (nitrobenzène);
3. Rotation interne avec une barrière de potentiel ou isomérie rotationnelle (transitions trans-gauche induites par le champ électrique dans ClH_2C-CH_2Cl);
4. Liaison hydrogène (déplacement du proton induit par le champ dans les alcools).

concentration (toujours dans un solvant non-polaire) présentent un effet normal, donc négatif, de saturation qui, vers les concentrations plus grandes, prend la valeur zéro afin de devenir positif [11]. Ici, on se trouve devant le fait d'un « effet positif de saturation », effet complètement inexplicable du point de vue de la théorie d'orientation des molécules librement orientables. Cet effet consiste en une augmentation de la constante diélectrique du liquide dipolaire ou de sa solution par suite de l'application d'un champ électrique extérieur.

Du fait que non seulement la valeur de cet effet, mais encore son signe dépendent fortement de la concentration, on concluera que la cause de l'effet positif de saturation réside dans l'interaction moléculaire. Cette conclusion a trouvé une confirmation de la part des recherches cryoscopiques [7, 10].

L'interaction directionnelle dipôle-dipôle rend compte de ce phénomène de manière satisfaisante si l'on admet que le minimum d'énergie potentielle d'une paire de dipôles a lieu lorsqu'ils sont en position antiparallèle, puisque alors le moment résultant d'une telle paire transitoire est généralement beaucoup plus petit que celui d'un dipôle unique ($R_p < 1$). Le champ électrique extérieur réduira la valeur moyenne de l'angle entre les deux dipôles de la paire, ce qui entraîne un accroissement de son moment résultant moyen et, par suite, un accroissement de la constante diélectrique. Si cet accroissement dépasse en valeur la diminution de la constante diélectrique dûe à l'effet normal de saturation, il en résulte un effet de saturation positif ($R_s < 0$).

Un troisième type d'effet de saturation [11] fut décelé dans les liquides dont les molécules possèdent une rotation interne, comme, par exemple, le 1,2-dichloroéthane ($ClH_2C - CH_2Cl$). Ce qui caractérise ce type d'effet, c'est qu'il est positif pour toutes les concentrations du liquide dans le solvant non-dipolaire (fig. 2, courbe 3). Son mécanisme ressemble à celui de l'effet précédent, avec cette différence toutefois que les deux dipôles interagissants sont ceux des liaisons $C - Cl$ de la même molécule. Leur énergie mutuelle présente un minimum pour la position trans; c'est pour cette raison que nous avons ici $R_p < 1$, $R_s < 0$. Il s'agit donc d'un effet intramoléculaire et, de ce fait, indépendant de la concentration.

On a trouvé un quatrième type d'effet de saturation diélectrique dans les alcools et leurs solutions dans des solvants non-dipolaires [12]. Nous l'avons porté en figure 2, courbe 4. On voit que ce nouvel effet se distingue par une saturation positive pour les solutions de faible concentration et

par une saturation négative dans les solutions concentrées et dans les alcools purs. Malgré certaines différences entre les différents alcools et solvants, l'allure de l'effet est la même partout dans ce groupe; elle est de nature à démontrer que, dans les alcools, la saturation est un phénomène essentiellement intermoléculaire, qui doit être attribué à la liaison hydrogène [18]. Nous allons discuter son mécanisme dans le chapitre 8.

4. Interaction dipôle-dipôle

Si, dans un système de N molécules présentant la symétrie axiale, des forces d'interaction agissent, le facteur de corrélation R_p pourra être exprimé comme fonction de $< \cos \Theta_{pq} >$, c'est-à-dire de la valeur moyenne du cosinus de l'angle entre les axes de la p-ième et q-ième molécule [13.] En ce qui concerne le facteur R_s, il rend nécessaire le calcul de valeurs moyennes pour des molécules prises par quatre, $< \cos \Theta_{pq} > < \cos \Theta_{rs} >$ et $< \cos \Theta_{pq} \cos \Theta_{rs} >$ [4]:

$$R_p = \sum_{q=1}^{N} < \cos \Theta_{pq} > , \tag{11}$$

$$R_s = \frac{1}{2_0} \left\{ 5 \sum_{q=1}^{N} < \cos \Theta_{pq} > \sum_{r=1}^{N} \sum_{s=1}^{N} < \cos \Theta_{rs} > - \right.$$
$$\left. -3 \sum_{q=1}^{N} \sum_{r=1}^{N} \sum_{s=1}^{N} < \cos \Theta_{pq} \cos \Theta_{rs} > \right\} \tag{12}$$

Ces formules sont valables pour des forces d'interaction moléculaire de nature arbitraire, et sont d'une portée générale. D'autre part, on ne pourra calculer numériquement les valeurs moyennes qu'en admettant des hypothèses simplifiantes. En particulier il y en a une dont la valeur pratique est considérable. Elle consiste à admettre qu'une molécule donnée n'agit que sur sa voisine momentanément la plus proche, et que l'on peut négliger l'interaction entre les molécules plus éloignées. Avec cette hypothèse, les formules précédentes (pour $N = 2$) prennent la forme

$$R_p = 1 + < \cos \Theta_{12} >, \tag{13}$$

$$R_s = 1 - 3\left(< \cos^2 \Theta_{12} > - \frac{1}{3} \right) + (4 + 5 < \cos \Theta_{12} >) < \cos \Theta_{12} >. \tag{14}$$

En simplifiant davantage le problème, on admettra qu'il suffit d'écrire l'énergie U de l'interaction directionnelle des deux molécules d'une paire sous la forme

$$U = -W \cos \Theta.$$

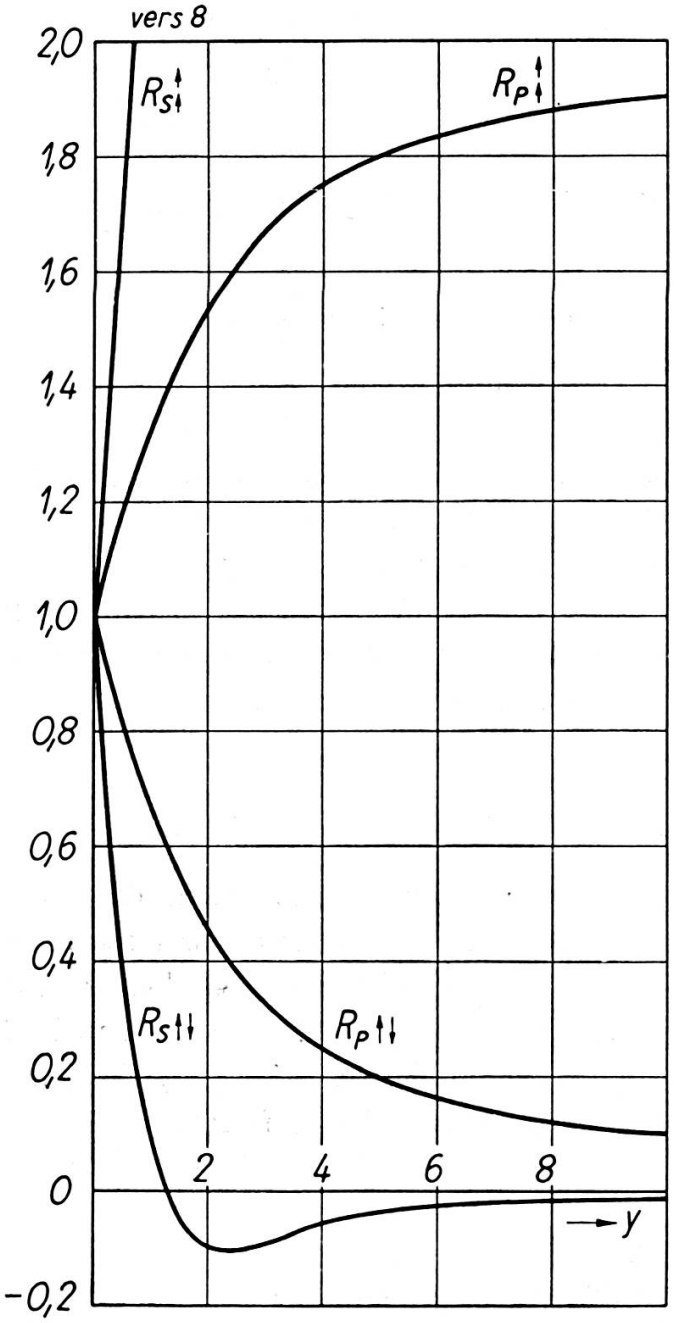


Fig. 3.
Les facteurs de corrélation R_p et R_s d'après les formules (15) et (16); cas d'interaction dipôle-dipôle.

Avec $\Theta = \Theta_{12}$, les moments électriques des deux molécules présentent un minimum d'énergie potentielle, — W, pour l'orientation parallèle ($\uparrow\uparrow$), tandis que l'hypothèse $\Theta = \pi - \Theta_{12}$ entraîne un minimum d'énergie potentielle correspondant à l'orientation antiparallèle ($\downarrow\uparrow$) des deux dipôles. Dans les deux cas, les formules exprimant les facteurs de corrélation se réduisent à

$$R_p = 1 \pm L(y), \tag{15}$$

et

$$R_s = 6\frac{L(y)}{y} - [1 \mp 5L(y)][1 \pm L(y)], \tag{16}$$

où $L(y)$ est la fonction de Langevin de paramètre $y = \frac{W}{kT}$. Les signes d'en haut correspondent au cas des paires moléculaires présentant un minimum d'énergie potentielle avec les dipôles en position parallèle, tandis que ceux d'en bas sont pour le cas antiparallèle. La figure 3 montre les courbes de R_p et R_s dans les deux cas; le deuxième ($\downarrow\uparrow$), comportant la chute de R_p, présente le changement de signe de R_s qui a lieu dans les solutions du nitrobenzène pour des valeurs suffisamment grandes du paramètre y (c'est-à-dire pour des concentrations suffisamment élevées). L'accord quantitatif avec les résultats expérimentaux est satisfaisant [8.]

5. Rotation interne

Dans les molécules présentant le phénomène de rotation interne, par exemple du type $XH_2C - CH_2X$, nous avons aussi à faire avec l'interaction de deux moments μ_1 localisés dans les deux radicaux en rotation autour de la liaison $C - C$. Nous admettrons d'après Mizushima [14] qu'il n'existe qu'un minimum unique de l'énergie potentielle pour la position trans, et que cette énergie varie selon la formule

$$U = U_0(1 - \cos\varphi'), \tag{17}$$

où φ' est l'angle complémentaire par rapport à l'azimuth φ entre les deux moments μ_1, $\varphi' = \pi - \varphi$, et $2U_0$ désigne la hauteur de la barrière du potentiel. Ici, nous avons encore l'équation (4), toutefois avec $\mu = \mu_1\sqrt{2}$, ainsi que R_p sous une forme coïncidant avec le résultat de Mizushima:

$$R_p = 1 - \frac{J_1(z)}{J_0(z)}, \tag{18}$$

comportant des fonctions de Bessel d'argument $z = \frac{U_0}{kT}$. Pour le facteur de corrélation R_s, le calcul donne [15]

$$R_s = \frac{1}{4} - 2\frac{J_1(z)}{J_0(z)} + \frac{5}{2}\left[\frac{J_1(z)}{J_0(z)}\right]^2 - \frac{3}{4}\frac{J_2(z)}{J_0(z)}. \tag{19}$$

La figure 4 montre les deux courbes. On constatera que, pour $z \geqq 0{,}30$, R_s change de signe en devenant négatif. Ceci signifie que, pour une barrière de potentiel suffisamment haute, l'effet de saturation est positif.

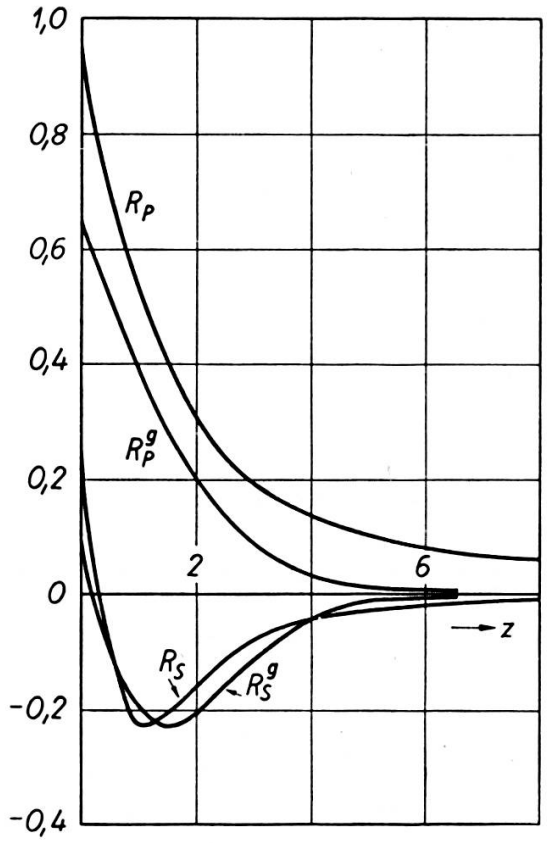


Fig. 4.
Les facteurs de corrélation R_p et R_s d'après les formules (18) et (19); cas de la rotation interne des radicaux.

Les facteurs R_p^g et R_s^g d'après les formules (23) et (24); cas de l'isomérie rotationnelle.

6. Isomérie rotationnelle

Une barrière de potentiel simple s'écarte sensiblement de la réalité s'il s'agit des composés tels que $ClH_2C - CH_2Cl$ qui présentent, comme nous le savons à partir des études des spectres Raman et infrarouges, les formes isomériques *trans* et *gauche* [14]. Dans la forme *trans*, les moments électriques des deux radicaux sont antiparallèles entraînant un moment de la molécule égal à zéro. Dans la forme *gauche*, les deux composantes du moment de la molécule forment un angle de 60°, ce qui donne un moment résultant non-zéro de la molécule.

Dans l'état d'équilibre thermodynamique, les deux isomères rotationnels coexistent donnant un mélange dans lequel le quotient des nombres des molécules *trans* et *gauche*,

$$r = \frac{N_t}{N_g}, \tag{20}$$

est donné par la loi de Boltzmann:

$$r = \frac{1}{g} e^{\frac{\Delta U}{kt}} \tag{21}$$

où $\Delta U = U_g - U_t$ est l'écart d'énergie entre une molécule dans la forme *gauche* et *trans*; g est la multiplicité avec laquelle paraît la forme gauche ($g = 2$).

Puisque la forme *trans* est non-polaire, ce n'est que la forme *gauche* qui contribuera à la polarisation du milieu. En conséquence, l'équation (4) prend la forme

$$P = N\left(\frac{\mu_g^2 F}{3kT} R_p - \frac{\mu_g^4 F^3}{45 k^3 T^3} R_s\right), \tag{22}$$

où les facteurs R_p et R_s s'expriment par

$$R_p^g = \frac{1}{1+r}, \tag{23}$$

et

$$R_s^g = \frac{1 - \frac{3}{2} r}{(1+r)^2} . \tag{24}$$

Ces facteurs sont portés en fonctions de $z = \frac{\Delta U}{kT}$ en figure 4. Ici encore, nous constatons qu'ils présentent une allure semblable à celle qui résulte de la rotation interne avec une barrière simple. Plus particulièrement, R_s change de signe en devenant négatif pour $z \geqq 0{,}24$. Ainsi, l'isomérie rotationnelle explique l'existence de l'effet positif de saturation diélectrique. En outre, elle est en bon accord avec les valeurs expérimentales [15].

7. Transitions induites par le champ électrique

Le problème se pose de savoir quel est le mécanisme de l'effet positif de saturation diélectrique en présence de l'isomérie rotationnelle ?

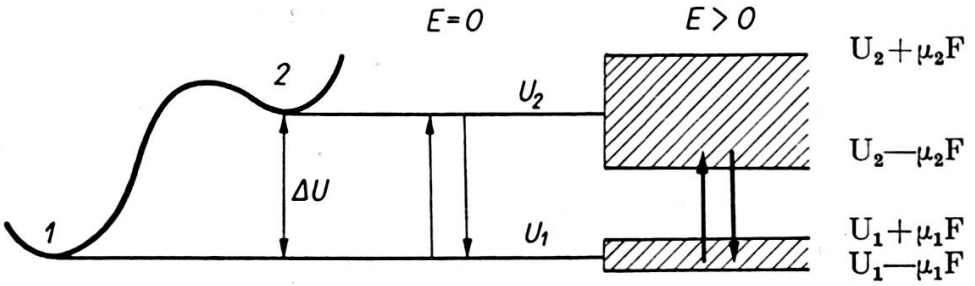


Fig. 5.

A gauche: une barrière de potentiel séparant deux configurations, 1 et 2, d'une molécule. *Au milieu:* deux niveaux de l'énergie potentielle correspondant aux deux configurations en absence du champ extérieur. *A droite:* les mêmes niveaux, présentant un élargissement par l'effet du champ électrique; transitions plus probables.

Nous reprendrons ce problème ici pour le cas général d'un milieu gazeux ou liquide dont les molécules (considérées comme étant librement orientables) sont présentes dans deux conformations 1 et 2. Les deux conformations sont polaires, avec les moments électriques μ_1 et μ_2, respectivement. A la transition d'une molécule de la conformation 1 dans la conformation 2

correspond un accroissement d'énergie $\Delta U = U_2 - U_1$. Dans l'état d'équilibre, les transitions $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 1$ dûes aux collisions ont lieu en nombres égaux. Soit le nombre des molécules en conformation 1 en équilibre N_1^0, et celui des molécules en conformation 2 – N_2^0. Lorsqu'on place un tel milieu dans un champ électrique d'intensité E, les molécules des deux conformations reçoivent l'énergie additionnelle $-\mu_1 F \cos \Theta_1$ et $-\mu_2 F \cos \theta_2$ qui dépend de la valeur du moment électrique et de l'angle entre celui-ci et le vecteur du champ (fig. 5). Les transitions conduisant à l'une ou à l'autre conformation deviennent plus ou moins fréquentes, et l'équilibre se déplace d'un côté, d'ailleurs toujours de manière à enrichir la conformation présentant le plus grand moment électrique. Si $\mu_2 > \mu_1$, l'équilibre se déplacera en faveur de la configuration 2. Désignons par N_1 et N_2 les nombres des molécules dans les deux conformations dans le champ électrique extérieur. Alors, un simple calcul donne

$$N_2 = N_2^0 \left(1 + \frac{N_1^0}{N} \frac{X_2^2 - X_1^2}{6}\right), \tag{25}$$

avec

$$X_1 = \frac{\mu_2 F}{kT} \qquad et \qquad X_2 = \frac{\mu_2 F}{kT} \cdot \tag{26}$$

Donc, le champ électrique entraîne l'enrichissement de la conformation ayant le plus grand moment électrique, ce qui implique des transitions additionnelles ($1 \rightarrow 2$, si $\mu_2 > \mu_1$). Ces transitions additionnelles induites par le champ font augmenter la constante diélectrique du milieu et, si l'effet négatif de saturation ordinaire ne prédomine pas, elles produisent l'effet positif de saturation diélectrique. Dans le cas de l'isomérie rotationnelle, ce seront des transitions additionnelles *trans-gauche* qui feront que le facteur R_s^g donné par l'équation (24) prendra des valeurs négatives.

8. Liaison hydrogène [18]

Un quatrième type de saturation diélectrique (voir fig. 2), qui a lieu dans les alcools aliphatiques, se signale par une singularité qui n'apparaît que lorsqu'on calcule les facteurs R_p et R_s à partir des valeurs expérimentales de la saturation $\Delta\varepsilon$. Ces facteurs sont portés en figure 6 en fonctions de la concentration. On notera les valeurs élevées de R_p et R_s jusqu'à

présent inconnues dans les liquides. Du fait que le facteur R_p augmente depuis l'unité jusqu'à la valeur d'à peu près 3,5, on conclura à l'association de plusieurs molécules de l'alcool donnant des assemblages dont le moment diélectrique est, en moyenne, 3,5 fois plus grand (avec diminution, dans la même proportion, du nombre des assemblages par rapport à celui des molécules). En même temps, le facteur R_s augmente pour atteindre presque exactement la valeur de $(3{,}5)^3 = 43$, ce qui montre que les assemblages qui se sont formés peuvent être considérés, sans commettre d'erreur sensible, comme librement orientables. Il est quand même tout à fait surprenant

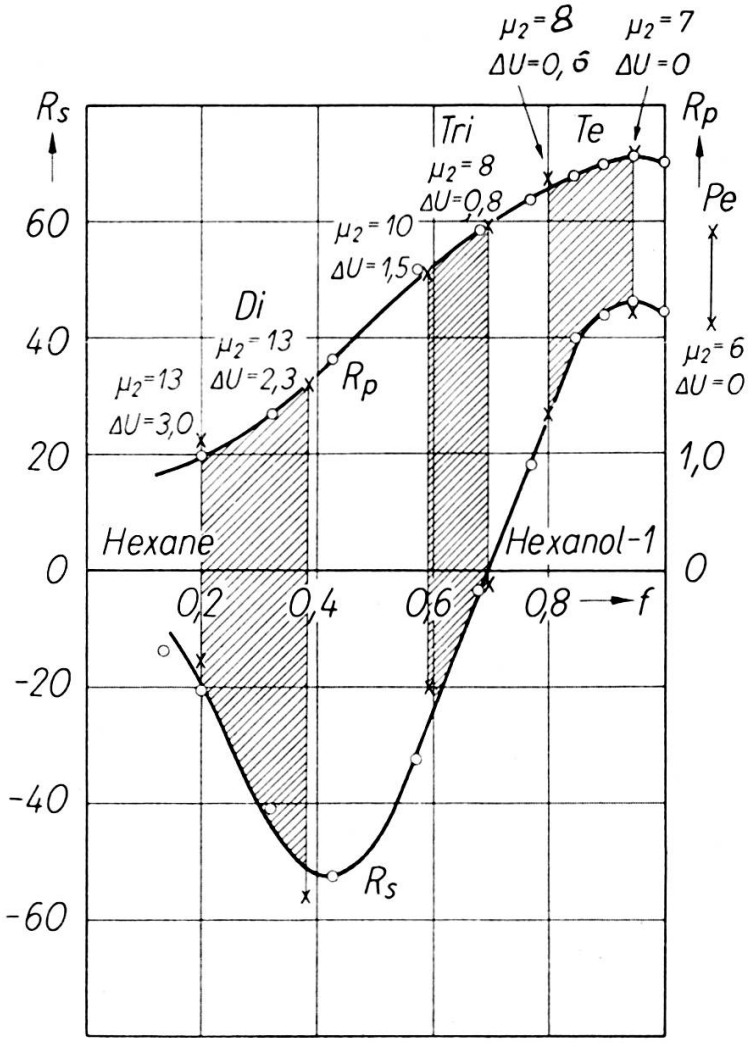


Fig. 6.

Les facteurs R_p et R_s d'après les mesures de J. Malecki [12] pour l'hexanol - 1 dans l'hexane (la plus faible interaction avec le solvant). Les petites croix indiquent les valeurs de R_p et R_s calculées d'après les formules (27) et (28) pour un système de dimères (Di), trimères (Tri), tétramères (Té) et pentamères (Pe); c. [18].

que, aux basses concentrations où commencent à se former les assemblages à deux molécules (dimères), la saturation diélectrique est fortement positive, R_s prenant d'immenses valeurs négatives dépassant — 50. Un tel effet, dans des dimères, ne saurait pas dériver uniquement de la rotation des radicaux autour de la liaison hydrogène $O - H \ldots O$, puisque ceci n'entraînerait pour R_s que des valeurs de l'ordre de — 0,1 (cf. fig. 4). Nécessairement, le mécanisme d'un effet positif tellement accentué doit résider dans le fait que le champ extérieur fait apparaître un moment électrique considérable dans les dimères.

Une telle conclusion sera justifiée si l'on considère que, outre des liaisons hydrogène normales, un système des dimères contient un nombre restreint de liaisons dans lesquelles le proton est déplacé vers un second minimum d'énergie potentielle plus élevé que le premier. Ceci aurait notamment la forme suivante:

liaison normale (1): : O — H . . . . . O

← 1Å →

← — 2,8Å — →

liaison à proton déplacé (2): O . . . . . H . . . . O

← 1,7Å →

A un tel déplacement, accompagné comme il l'est d'un déplacement de la charge des électrons dans le sens opposé, doit correspondre une augmentation considérable du moment électrique, ce qui résulte effectivement de la théorie de McKinney et Barrow [16]. Or, le champ électrique extérieur induit des transitions 1 → 2 supplémentaires, conformément au diagramme de la figure 5, ce qui entraîne un changement du signe du facteur R_s. Afin de tenir compte des résultats expérimentaux, il faut admettre une valeur d'environ $\mu_2 = 13$.

La théorie proposée par Kielich et le présent auteur [17], appliquée aux dimères, trimères, etc. et, de manière générale, aux multimères (composés de n molécules) conduit aux expressions suivantes pour les facteurs de corrélation de l'équation (4):

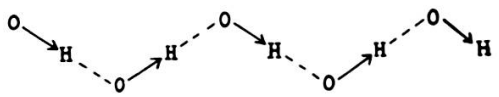
$$R_p = \frac{1}{n\mu^2} (\mu_1^2 f_1 + \mu_2^2 f_2) , \tag{27}$$

$$R_s = \frac{1}{n\mu^4}\left[\mu_1^4\left(f_1 - \frac{3}{2}f_2\right)f_1 + 5\mu_1^2\mu_2^2 f_1 f_2 + \mu_2^4\left(f_2 - \frac{3}{2}f_1\right)f_2\right] \cdot \quad (28)$$

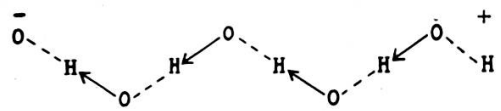
Ces formules s'appliquent au cas d'un milieu idéalisé ne comportant que des multimères du même nombre n de molécules, par exemple, seulement des dimères ou seulement des tétramères, etc. Dans un tel milieu, la concentration des multimères normaux sera $f_1 = \frac{N_1}{N}$ tandis que celle des multimères aux protons déplacés sera $f_2 = \frac{N_2}{N}$. Cette dernière valeur est d'autant plus petite que ΔU est plus grand.

Il est intéressant de constater que, pour les multimères d'un nombre de molécules plus élevé, le déplacement des protons n'entraîne qu'un accroissement peu considérable du moment, c'est-à-dire que le moment μ_1 du multimère normal ne diffère que peu de celui du multimère aux protons déplacés μ_2. Ceci est vraisemblablement lié à l'inversion des moments μ_{O-H} des liaisons par suite du déplacement collectif des protons, ce qui pourra être représenté schématiquement comme suit :

multimère normal



multimère aux protons déplacés :



A mesure que la différence entre μ_2 et μ_1 diminue, le nombre des transitions induites par le champ décroît, comme indiqué par l'équation (25). C'est pour cette raison que, à mesure que n augmente dans un ensemble de multimères, l'importance des transitions induites diminue, et le milieu se comporte comme un système de simples dipôles.

On a porté en figure 6 les valeurs numériques qui résultent des équations (26) et (27) pour un système de dimères, trimères, etc. On voit que les valeurs théoriques de R_p et R_s pour un système de dimères s'accordent

aux valeurs R_p et R_s pour l'alcool dilué. D'autre part, les valeurs prédites par la théorie pour des tétramères correspondent assez bien à celles d'un alcool concentré. Toutefois, les valeurs théoriques de R_p et R_s pour un ensemble de pentamères ne présentent pas d'accord avec les deux courbes simultanément, pour aucune valeur de la concentration. C'est un système de tétramères qui rend compte le mieux des propriétés diélectriques des alcools concentrés; ainsi, il paraît que, dans le mélange de multimères que présentent les alcools, le nombre n ne diffère pas considérablement de la valeur 4.

Les valeurs de R_p et R_s ont été calculées avec la correction tenant compte de la rotation des molécules de l'alcool autour de la liaison $O - H \ldots O$. La rotation, à elle seule, n'apporte qu'une contribution à R_s qui est tout à fait négligeable par rapport à la valeur de R_s de l'alcool; malgré celà, la rotation en coopération avec le déplacement du proton entraîne un accroissement de R_s d'environ 10%.

RÉFÉRENCES

1. Debye, P., *Polare Molekeln*, Leipzig, 1929.
2. Herweg, J., *Zeitschr. Phys.*, *3*, 36, 1920.
3. Kautzsch, F., *Phys. Zeitschr.*, *29*, 105, 1928.
4. Piekara, A. et S. Kielich, *Acta Phys. Polonica*, *17*, 209, 1958.
5. Kielich, S. et A. Piekara, *Acta Phys. Polonica*, *18*, 439, 1959.
6. Piekara, A., *Physik. Zeitschr.*, *38*, 671, 1937.
7. ——, A. Chelkowski et S. Kielich, *Zeitschr. Physik. Chemie*, *206*, 375, 1957.
8. ——, *Acta Phys. Polonica*, *10*, 37, 107, 1950.
9. —— et A. Chelkowski, *Bull. Ampère*, *9* (fasc. spéc.), 11, 1960.
10. ——, *Acta Phys. Polonica*, *11*, 99, 1951.
11. —— et A. Chelkowski, *Journ. Chem. Phys.*, *25*, 794, 1956.
12. Malecki, J., *Journ. Chem. Phys.* (sous presse).
13. Kirkwood, J., *Journ. Chem. Phys.*, *7*, 911, 1939.
14. Mizushima, San-Ichiro, « Structure of Molecules and Internal Rotation », Acad. Press Inc., New York, 1954.
15. Piekara, A., S. Kielich et A. Chelkowski, *Archive des Sc.*, *12* (fasc. spéc.), 59, 1959.
16. McKinney, P. C. et G. M. Barrow, *Journ. Chem. Phys.*, *31*, 294, 1959.
17. Piekara, A. et S. Kielich (en préparation).
18. Piekara, A., *Journ. Chem. Phys.* (sous presse).