

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

Artikel: La saturation diélectrique dans les paraffines
Autor: Chelkowski, A.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739598>

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>

La saturation diélectrique dans les paraffines

par A. CHELKOWSKI

Laboratoire de Physique de l'Université Adam Mickiewicz, Poznan, Pologne

1. INTRODUCTION

On définit la saturation diélectrique comme la variation de la constante diélectrique, $\Delta\epsilon$, qui apparaît lorsqu'on place un diélectrique dans un champ électrique. Cette variation s'exprime par $\Delta\epsilon = \epsilon_E - \epsilon_0$, où ϵ_E désigne la constante diélectrique dans un champ d'intensité E , tandis que ϵ_0 est sa valeur en absence d'un champ extérieur. Expérimentalement on a trouvé des variations positives $\Delta\epsilon > 0$ ainsi que des variations négatives $\Delta\epsilon < 0$ dans l'effet de saturation.

Le plus ancien travail expérimental portant sur cet effet est dû à Herweg [1] qui, en 1919-1922, mesura la saturation dans l'éther éthylique. Kautzsch [2], en 1928, reprit cette étude, en y ajoutant encore le chloroforme et le chlorobenzène. Leurs résultats s'accordent bien avec la théorie de Debye pour les gaz. Ensuite, Malsch [3] et Gundermann [4] étudièrent, en 1929-1930, la saturation dans l'eau, le nitrobenzène et la série des alcools. Toutefois, leurs résultats ne trouvèrent pas de confirmation de la part des auteurs plus récents. Dans tous les cas que nous venons de citer, la saturation était négative, $\Delta\epsilon < 0$.

En 1936, A. Piekara et B. Piekara [5] procédèrent à une étude de la saturation diélectrique dans les solutions de nitrobenzène. Pour la première fois, leurs mesures donnèrent une valeur positive de la saturation, $\Delta\epsilon > 0$. Lorsqu'on faisait diminuer la concentration du nitrobenzène en solution dans le benzène, cette valeur tombait à zéro et ensuite devenait négative, pour redevenir zéro dans le benzène pur.

Récemment, J. Malecki [6] étudiait la saturation dans les alcools. Ici encore, il trouva un changement de signe dans les solutions. Toutefois, le sens de ce changement est l'opposé de celui que l'on constate pour les solutions de nitrobenzène dans le benzène.

Les résultats de A. Piekara [5] pour le nitrobenzène et ceux de J. Malecki [6] pour les alcools sont en désaccord avec les anciens travaux de Malsch [3, 4]. Ceci tient à ce que Malsch employait des liquides dont la conductivité électrique était trop prononcée, ainsi qu'un dispositif qui était sensible aux variations de la conductivité (la résistance du condensateur); à cause de cela, ses résultats ne sauraient pas être maintenus.

Dernièrement, j'ai étudié l'effet de saturation dans la série des paraffines en solution dans le benzène et le tétrachlorométhane, pour les liquides suivants:

1,2-dibromo- et dichloroéthane, 1,3-dibromo- et dichloropropane, 1,4-dibromo- et dichlorobutane, 1,5-dibromopentane, 1,6-dibromo- et dichlorohexane, 1,8-dibromooctane, ainsi que pour quelques chlorodérivés de l'éthane différemment substitués, notamment, le 1,1-dichloroéthane, le bromoéthane, et le 1,1,2,2-tétrachloroéthane.

2. MÉTHODE DES MESURES

Le dispositif consistait en deux générateurs de haute fréquence et un pont de mesure à valves (fig. 1). L'un des générateurs était stabilisé à quartz. Le circuit de l'autre générateur contenait le condensateur avec le

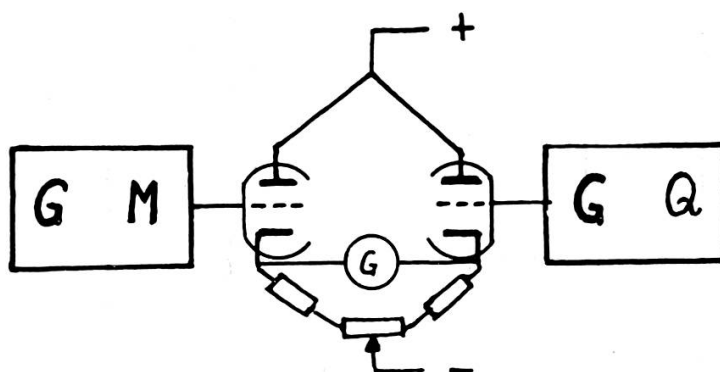


Fig. 1.

Appareil de mesure.

GM — Générateur à mesures; GQ — Générateur à quartz; G — Galvanomètre à haute sensibilité.

liquide étudié, bloqué avec un condensateur d'une capacité de $0,25 \mu F$ par lequel on appliquait la haute tension, ainsi que les condensateurs de mesure. La haute fréquence des générateurs passait par des amplificateurs dont la sortie comportait un amplificateur cathodique et était transmise au pont

de mesure. Celui-ci se distinguait par une très haute sensibilité lors des fréquences égales des signaux, et le décalage de phase pouvait être mesuré avec un haut degré de précision. La sensibilité du dispositif, $\frac{\Delta C}{C}$, dépend de la stabilité du circuit et s'exprime par une valeur de l'ordre de 10^{-7} — 10^{-8} .

3. LES RÉSULTATS

Les résultats de mes mesures sont représentés dans les diagrammes (fig. 2 et 3). Je n'ai nullement pu constater de changement de signe lors

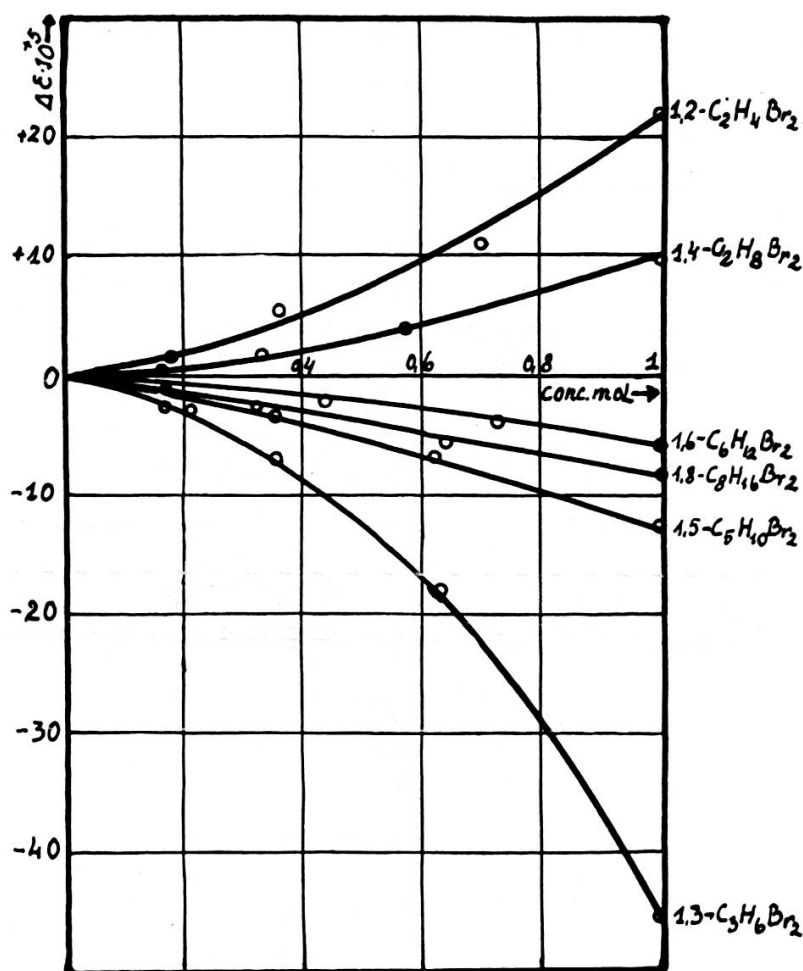


Fig. 2.

Variation de la constante diélectrique, dans le champ d'intensité $E = 5 \frac{kV}{cm}$, en fonction de la concentration molaire pour les 1,n-dibromoparaffines.

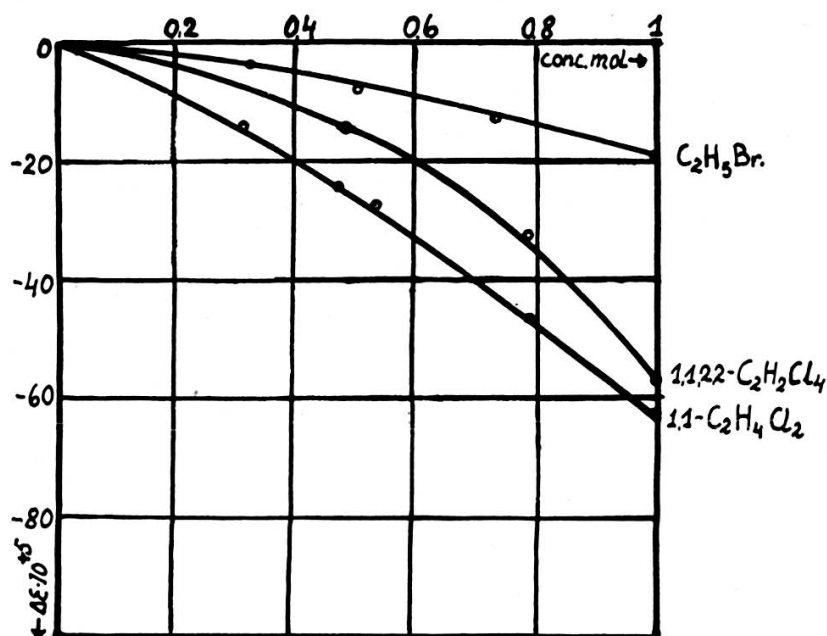


Fig. 3.

Variation de la constante diélectrique, dans le champ d'intensité $E = 5 \frac{kV}{cm}$, en fonction de la concentration molaire pour chlorodérivés de l'éthane.

de la dilution dans un solvant non-dipolaire, comme c'est le cas pour le nitrodérivé de l'anneau benzénique et les alcools. Quand même, la saturation différait quant au signe entre les différents liquides. Notamment, le 1,2-dibromo- et dichloroéthane ainsi que le 1,4-dibromo- et dichlorobutane présentaient une saturation positive, $\Delta\epsilon > 0$, tandis que, chez les autres liquides, elle était négative, $\Delta\epsilon < 0$.

A partir des études de l'effet Raman et des spectres infrarouges, études dont nous sommes redevables surtout à Mizushima [7, 8] et ses collaborateurs, on sait que les molécules de ces liquides présentent l'isomérisation de rotation.

Dans des conditions données, la proportion des différents isomères est définie statistiquement. Un champ électrique extérieur y amène un changement. Dans le cas des dérivés de l'éthane, il y a les deux formes durables *trans* et *gauche*. Le champ extérieur modifie l'équilibre en faveur de la forme *gauche*, ce qui produit une augmentation du moment dipolaire résultant, ainsi que de la constante diélectrique [9].

Dans ces liquides, d'après la théorie de A. Piekara [10, 12], l'effet de saturation est essentiellement régi par les interactions intramoléculaires

entre les groupes extrêmes liés aux atomes de carbone. Dans les molécules ayant un nombre pair d'atomes de carbone dans la chaîne, les moments dipolaires des groupes extrêmes ont la possibilité de se ranger parallèlement, entraînant ainsi une forte interaction. Celle-ci diminue à mesure que la distance entre ces groupes devient plus grande dans la série et, pour cette raison, la saturation est déjà négative dans le 1,6-dibromo- et dichloro-éthane, $\Delta\epsilon < 0$. Dans les molécules dont la chaîne contient un nombre impair d'atomes de carbone, l'interaction est très faible, puisque les moments dipolaires des groupes extrêmes forment un angle qui diffère peu de 90° .

Dans le 1,1-dichloroéthane et le bromoéthane, toutes les positions possibles pouvant résulter de la rotation des groupes sont équivalentes et, de ce fait, l'effet est négatif, c'est-à-dire tel qu'il existe dans les liquides dans lesquels l'interaction à longue distance est le facteur décisif. D'autre part, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane admet deux isomères différents, ce qui est prouvé par les études de l'effet Raman et de l'infrarouge. Bien qu'il y ait les deux formes stables *trans* et *gauche*, l'effet de saturation y est négatif $\Delta\epsilon > 0$. Ceci paraît être dû à la petite différence d'énergie entre ces deux formes.

La variation de la constante diélectrique due au champ électrique extérieur fut évaluée pour la première fois par Herweg à partir de la théorie de Debye [11]. Plus tard, Debye développa sa théorie de manière à tenir compte de l'interaction entre les molécules. Cette théorie ne rend compte que du signe négatif dans l'effet de saturation.

D'après Debye,

$$\Delta\epsilon = -12\pi n \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^4 \frac{\mu^4}{45 k T^3} E^2 R_s$$

où le facteur de réduction R_s est toujours positive.

Les effets tant négatifs que positifs de saturation trouvent leur explication dans la théorie de A. Piekara [10, 12].

D'après A. Piekara le facteur de réduction R_s peut prendre des valeurs tant positives que négatives, selon l'énergie de couplage.

La théorie de Piekara tient compte non seulement de l'interaction avec le milieu, comme c'est le cas chez Debye, mais aussi de celle entre deux molécules voisines. Lorsque un champ électrique extérieur agit sur des molécules dont les moments dipolaires se trouvent momentanément (statistiquement) en position à peu près antiparallèle, elles auront tendance

à diminuer l'angle entre leurs axes, en augmentant par conséquence le moment dipolaire résultant et, par suite, la constante diélectrique. C'est ce qui se passe dans des liquides tels que le nitrobenzène et le ortho- et méta-nitrotoluène [13]. La dilution rend plus petite la probabilité d'interaction à deux, et alors c'est l'interaction à longue distance qui prédomine, ce qui entraîne une valeur négative de la saturation et, de ce fait, un changement de signe en passant à des solutions plus faibles. Or, on ne trouve pas d'effet pareil dans le 1,2-dibromo- et dichloroéthane et dans le 1,4-dibromo- et dichlorobutane. Dans ces liquides, la molécule est déjà douée de deux groupes dipolaires en interaction entre elles. L'interaction de ces groupes ne dépend que faiblement du degré de dilution et, par conséquent, le signe de la variation de la constante diélectrique reste indépendant de la concentration.

Dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane, on ne constate qu'un effet négatif ($\Delta\epsilon < 0$) puisque l'écart d'énergie *trans-gauche*, ΔU , est tellement insignifiant que R_s reste encore positif [9].

RÉFÉRENCES

1. HERWEG, J., *Z. Phys.*, **3**, 36, 1920; HERWEG, J. et W. POTSCHE, *Z. Phys.*, **8**, 1, 1922.
 2. KAUTZSCH, F., *Phys. Z.*, **29**, 105, 1928.
 3. MALSCH, J., *Phys. Z.*, **29**, 770, 1928; **30**, 837, 1930.
 4. GUNDERMANN, H., *Ann. d. Phys.*, **6**, 545, 1930.
 5. PIEKARA, A. et B. PIEKARA, *C. R. Ac. Sc.*, **203**, 852, 1936.
 6. MAŁECKI, J., *Acta Phys. Pol.*
 7. MIZUSHIMA, S. I., *Structure of Molecules and Internal Rotation*, Acad. Press Inc., New York, 1954.
 8. LECOMTE, J., *Encyclopedia of Physics*, Springer Verlag, Vol. XXVI, 1958.
 9. PIEKARA, A., S. KIELICH et A. CHELKOWSKI, *Arch. d. Sci.*, **12**, 59, 1959.
 10. —, *C. R. Ac. Sc.*, **204**, 1106, 1937; *Proc. Roy. Soc., A* **172**, 360, 1939; *Acta Phys. Pol.*, **10**, 37, 107, 1950.
— et S. KIELICH, *Acta Phys. Pol.*, **17**, 239, 1958.
 11. DEBYE, P., *Polare Molekeln*, 1929; *Phys. Z.*, **36**, 100, 193, 1935.
 12. PIEKARA, A., *Acta Phys. Pol.*, **18**, 361, 1959.
 13. CHELKOWSKI, A., *J. Chem. Phys.*, **28**, 1249, 1958.
-