

Dispersion dans les ondes courtes

Autor(en): **Luthi, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **6 (1933)**

Heft II

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110269>

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.

Dispersion dans les ondes courtes

par R. Luthi.

(1. III. 33.)

Résumé. Nous avons étudié la dispersion anormale de la constante diélectrique du nitrobenzène, du butylalcool et de l'amylalcool, en solutions très diluées dans une huile minérale de haute viscosité, pour des champs électriques de fréquences comprises entre 0 et $1,7 \cdot 10^9$ (long. d'ondes entre ∞ et 18 cm.). Nous avons reconnu deux dispersions partielles, l'une autour de 100 m. de longueur d'onde l'autre autour de 1 m. Nous attribuons la première de ces dispersions aux molécules polaires entourées de molécules d'huile, et la seconde aux molécules polaires associées au sein de la solution. Nous en tirons des renseignements sur la nature de ces associations.

I. Introduction.

Les molécules à moment électrique permanent (dipôles) placées dans un champ électrique s'orientent partiellement dans la direction du champ. C'est pourquoi les corps composés de telles molécules manifestent des constantes diélectriques considérablement plus grandes que les carrés de leurs indices de réfraction optique. Placés dans des champs alternatifs de fréquences de plus en plus élevées, ces corps présentent à un certain moment le phénomène de dispersion anormale: leurs molécules n'ont plus le temps de s'orienter à cause des forces de viscosité qui existent entre elles. L'étude de la dispersion anormale peut donc nous renseigner sur les grandeurs et les formes des molécules, sur les forces qui agissent entre elles, et sur leur arrangement à l'intérieur des corps.

DEBYE¹⁾ a étudié au point de vue théorique le comportement de tels dipôles dispersés dans un solvant non polaire, en fonction de la fréquence du champ, de la température, de la dilution et de la nature du solvant. Pour les petites concentrations, en négligeant l'interaction des molécules immédiatement voisines, la valeur du moment électrique permanent moyen \bar{m} des molécules placées dans un champ constant faible est donnée par l'expression:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (1)$$

¹⁾ DEBYE, Polare Molekeln (1929).

où μ est le moment électrique moléculaire, k la constante de BOLTZMANN et T la température absolue. Ce moment moyen diminue quand la température augmente, à cause de l'agitation thermique. La polarisation est:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 k T} \right) \quad (2)$$

où ε est la constante diélectrique, M le poids moléculaire, ρ la densité, N le nombre d'AVOGADRO et α la déformabilité.

Dans le cas d'un champ alternatif, DEBYE considère le temps de relaxation:

$$\tau = \frac{\zeta}{2 k T} . \quad (3)$$

C'est le temps nécessaire pour que le moment électrique moyen produit par un champ constant diminue dans le rapport $\frac{1}{e}$ quand on supprime le champ. Le facteur ζ est le coefficient de frottement défini par:

$$\mathfrak{M} = \zeta \Omega \quad (4)$$

où \mathfrak{M} est le moment mécanique produit par le champ et Ω la vitesse angulaire de rotation des molécules. Si l'on suppose la loi de Stokes applicable, la formule (3) devient:

$$\tau = \frac{8 \pi a^3 \eta}{2 k T} \quad (5)$$

où a est le rayon de la molécule, et η le coefficient de viscosité. Pour un champ électrique de période peu différente de τ , le liquide polaire envisagé présente le phénomène de dispersion anormale. On a plus précisément:

$$\omega \tau = \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_1 + 2} \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + \varepsilon_0} + \sqrt{4 + \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + \varepsilon_0} \right)^2} \right\}} \quad (6)$$

où ε_1 est la constante diélectrique dans un champ statique, ε_0 la constante diélectrique dans un champ de fréquence infinie et ω la pulsation¹⁾ pour laquelle la constante diélectrique ε vaut:

$$\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1}{2} .$$

Pour vérifier expérimentalement cette théorie dans le cas des liquides, il faut disposer de champs électriques de très haute

¹⁾ Nombre d'oscillations dans 2π secondes.

fréquence; en effet, pour l'eau par exemple, la formule (5) donne, pour l'ordre de grandeur de τ , la valeur:

$$\tau = 0,25 \cdot 10^{-10} \text{ seconde,}$$

c'est-à-dire qu'on a besoin d'oscillations électriques de l'ordre du centimètre de longueur d'onde. Ces ondes sont difficiles à produire et à utiliser. Cette même formule (5) laisse espérer qu'en dissolvant le liquide polaire à étudier dans un milieu de haute viscosité, on obtiendrait la dispersion anormale pour des ondes de l'ordre du mètre, faciles à étudier. Plusieurs auteurs ont déjà obtenu des résultats dans cette voie.

HEIM¹⁾ étudie une solution d'alcool dans l'huile de paraffine. Il n'obtient qu'un commencement de dispersion entre 20 et 200 m. de longueur d'onde.

KITCHIN et MULLER²⁾ obtiennent une courbe complète, mais il s'agit de substances techniques mal définies (rosin oils).

JOHNSTONE et WILLIAMS³⁾ étudient le nitrobenzène en solution dans une huile minérale de haute viscosité; ils obtiennent un commencement de dispersion pour les ondes de 50 et 35 m.

MIZUSHIMA⁴⁾ observe le comportement des alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique et amylique, ainsi que de la glycérine. Il donne les courbes de dispersion de la constante diélectrique en fonction de la température. Il obtient aussi les courbes de l'absorption. Pour cela, il établit expérimentalement la relation entre le courant de résonance et la conductivité apparente du liquide étudié, en se servant de solutions titrées de KCl de conductivité connue; et il exprime l'absorption en termes de conductivité électrique.

En ce qui concerne les alcools, les expériences de Mizushima semblent confirmer la théorie de DEBYE, tandis que dans le cas de la glycérine, le désaccord est considérable. Ces résultats sont peu probants. En effet, la dispersion anormale en fonction de la température n'est pas un phénomène simple. La température agit à la fois sur le moment moléculaire moyen, sur les densités et les viscosités du solvant et du corps dissous, et sur les phénomènes dits d'association. Les expériences de MIZUSHIMA permettent, il est vrai, de tracer les courbes de dispersion de la constante diélectrique en fonction de la fréquence (ondes de 50 m,

¹⁾ HEIM, Z. f. Hochfr. **40**, H. 5/6 (1927).

²⁾ KITCHIN et MULLER, Phys. Rev. **32**, 979 (1928).

³⁾ J. H. L. JOHNSTONE et J. WARREN WILLIAMS, Phys. Rev. **34**, 1483 (1929).

⁴⁾ MIZUSHIMA, Bull. of the Chem. Soc. of Japan **1**, N° 3, p. 47; Proc. of the Imp. Acad. Tokio **4**, N° 5, p. 205.

9 m., 3 m. et 58 cm.), mais une grave difficulté subsiste: On sait que la polarisation des alcools, en solution dans le benzène par exemple, change beaucoup avec la concentration. A concentration croissante, la polarisation augmente, puis diminue, pour atteindre, à concentration infinie, une valeur voisine de celle qu'elle avait à dilution infinie. Il y a des exceptions: par exemple la polarisation de l'un des alcools amyliques diminue continuellement; pour un autre, elle présente deux maxima¹⁾. Ces phénomènes, dits d'association, quelles que soient d'ailleurs leurs causes, dénotent un état du liquide contraire aux hypothèses de la théorie de DEBYE. Celle-ci considère en effet chaque molécule comme manifestant entièrement son moment électrique moyen et comme soustraite à l'interaction des molécules voisines. Le cas expérimental le plus proche de ces conditions idéales est celui d'une concentration très faible dans un solvant non polaire. Ce cas est très éloigné des expériences de MIZUSHIMA, qui portent sur des liquides compacts. Nous reviendrons plus tard sur ces considérations.

GOLDAMMER et SACK²⁾ étudient des solutions d'alcools dans l'huile de paraffine ou dans des mélanges de benzène et d'huile de paraffine; ils envisagent aussi la dispersion en fonction de la température. Ils disposent d'ondes de 53, 77 et 139 cm. Ils observent aussi une solution de bromure de naphthalène dans la vaseline; mais les résultats n'ont pas de relation avec la viscosité mesurée, le mélange se présentant sous forme d'un milieu colloïdal trouble. Dans d'autres cas, la dispersion paraît inversée, ce qui est dû, semble-t-il, aux associations. Les auteurs pensent que des agrégats de molécules de grosseurs diverses doivent disperser dans des régions différentes; mais leur gamme de longueurs d'ondes est trop restreinte pour pouvoir le vérifier.

GOLDAMMER³⁾ reprend ces travaux au moyen d'ondes de 72 cm., 25 m. et 250 m., et calcule les polarisations. Les solvants sont l'huile de paraffine et le tétrachlorure de carbone. Il essaye de grosses molécules polaires comme le camphre ou l'acétate d'amyle, qui ne montrent pas de dispersion. Ce fait reste inexplicable. Les alcools semblent se comporter d'une manière conforme à la théorie, mais les phénomènes d'association brouillent tous les résultats.

GIRARD et ABADIE⁴⁾ obtiennent les courbes de dispersion et

¹⁾ L. LANGE, Z. f. Phys. **33**, 169 (1925).

²⁾ GOLDAMMER et SACK, Phys. Zeit. **31**, 224 (1930).

³⁾ GOLDAMMER, Phys. Zeit. **33**, 361 (1932).

⁴⁾ GIRARD et ABADIE, C. R. Acad. Sc., **195**, 119 (1932).

d'absorption en fonction de la fréquence dans le cas de la glycérine, du glycol, de la dichlorhydrine et des alcools. Ils disposent d'une gamme de longueurs d'ondes comprises entre 45 et 600 cm. Ils trouvent que la théorie est vérifiée en ce qui concerne la dispersion des constantes diélectriques, mais non pas dans le cas de l'absorption. Ils étudient les corps compacts.

Tous ces essais sont peu satisfaisants. Le problème de la dispersion anormale est compliqué au moins par deux ordres de phénomènes encore très obscurs: 1^o les phénomènes dits d'association, 2^o la vraie nature du facteur ζ de DEBYE, qui n'est certainement pas directement calculable au moyen de la viscosité macroscopique.

Pour tenter de jeter un peu de lumière sur ces questions, il nous a paru nécessaire de nous placer dans des cas simples et conformes aux hypothèses de la théorie de DEBYE. Nous avons donc étudié des solutions très diluées pour éviter autant que possible les phénomènes d'association. Nous avons choisi le nitrobenzène qui a un moment élevé et une courbe de polarisation simple. Nous avons opéré à température constante et cherché à obtenir une courbe de dispersion dans une région de longueurs d'ondes facilement accessible à l'expérience. Enfin, nous avons utilisé une gamme étendue de longueurs d'ondes allant de 334 m. à 18 cm. L'examen de la formule de DEBYE:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_0 \omega^2 \tau^2 \left(\frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2} \right)^2}{1 + \omega^2 \tau^2 \left(\frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2} \right)^2} \quad (7)$$

montre en effet que, pour pouvoir observer une dispersion complète, il faut disposer d'un domaine de fréquences étendu. On voit facilement que ε passe de:

$$\varepsilon_0 + 2 \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{3} \right) \quad \text{à} \quad \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{3},$$

ce qui représente le $\frac{1}{3}$ médian de la dispersion, entre deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 telles que l'on a:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 2.$$

Pour comprendre de même les $\frac{9}{10}$ de la dispersion, ces longueurs d'ondes doivent satisfaire à:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 20$$

Pour en comprendre les $99/100$, on doit avoir:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 200 .$$

Nous pensons que l'extension de telles études pourra apporter une précieuse contribution à l'explication de la viscosité, des phénomènes dits d'association et de la structure des liquides en général.

II. Description des appareils.

Le domaine de longueurs d'ondes dont nous disposons s'étend de 330 m. à 18 cm. Trois oscillateurs différents sont nécessaires pour cela:

1° Un oscillateur avec montage symétrique (Mesny) muni de deux lampes Fotos type E 2, dont le champ d'action s'étend

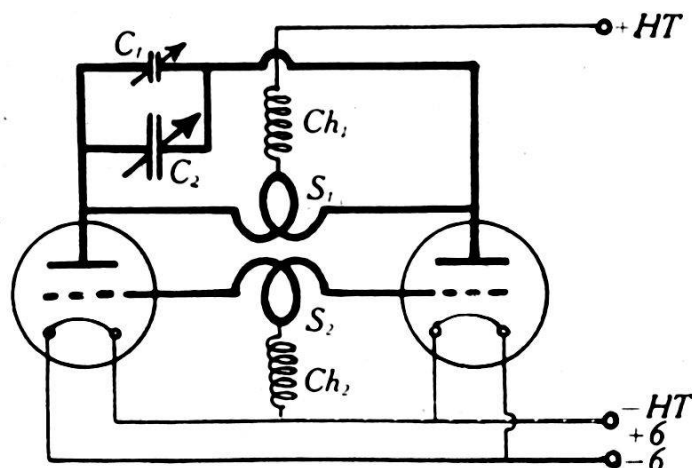


Fig. 1.

Schéma des oscillateurs N° 1 et 2.

S_2 = Self grille. S_1 = Self plaque. C_2 = Condensateur d'accord. C_1 = Condensateur pour réglage fin. Ch_1 et Ch_2 = Selfs de choc.

de 330 à 3 m. de longueur d'onde, et dont le schéma est celui de la figure 1.

2° Un oscillateur avec montage symétrique, muni de deux lampes TMC, qui donne une onde de 1 m. 65, et dont le schéma est celui de la figure 1 dans lequel le condensateur variable C_2 a été supprimé.

3° Un oscillateur de Barkhausen-Pierret¹⁾, constitué par une lampe TMC, qui fournit notamment des ondes de 57 et 18 cm. Un potentiomètre, placé dans le circuit plaque, permet de réglage fin de la longueur d'onde.

¹⁾ PIERRET, C. R. Cad. Sc., **187**, 1132 (1928).

Dans le premier cas, la mesure de la constante diélectrique se fait par la méthode de résonance; dans les deux derniers cas, on emploie des fils de Lecher (2ème méthode de DRUDE)¹⁾.

Le circuit de mesure à résonance (fig. 2) comprend un condensateur de mesure, une self accordée interchangeable, une self induite, un détecteur à cristal, un galvanomètre et le petit condensateur contenant le liquide étudié. Le tout, ainsi que l'oscillateur N° 1, est placé dans une cage en zinc.

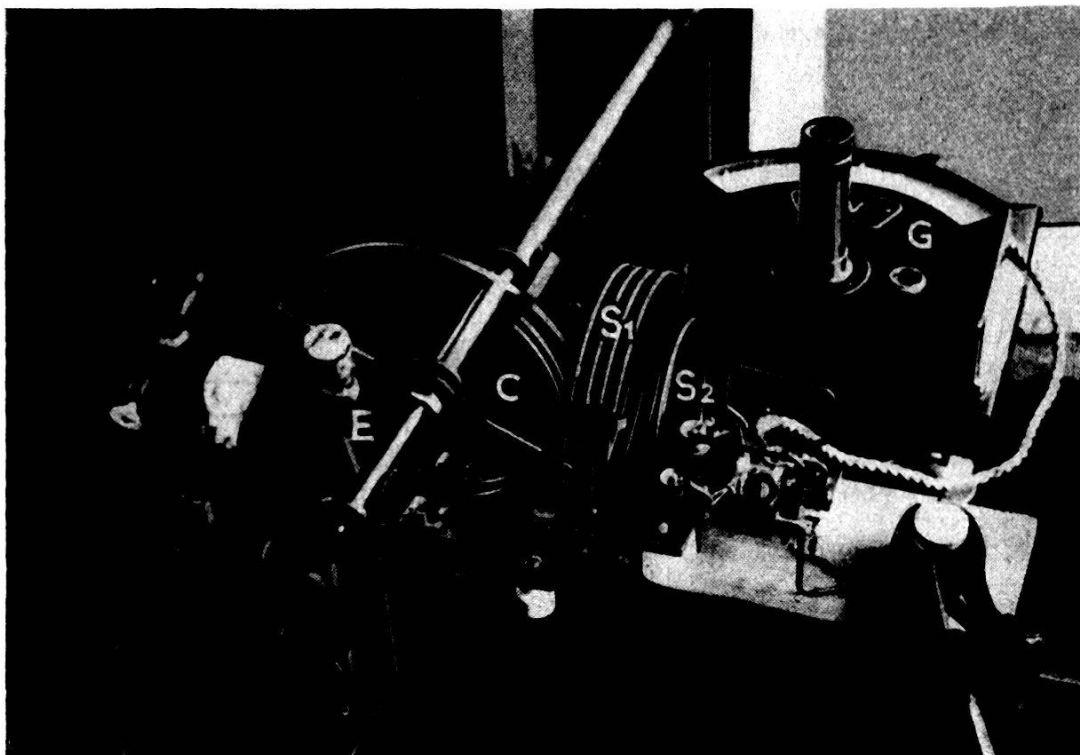


Fig. 2.

Circuit de mesure à résonance. ($\lambda = 18$ m.).

C = Condensateur de mesure. E = Eprouvette. S_1 = Self d'accord. S_2 = Self induite. D = Détecteur à cristal. G = Galvanomètre.

Le condensateur variable est formé de deux arcs de cercle en laiton, soutenus par un bloc de matière isolante. Entre ces arcs de laiton, dont les plans sont distants de 7 mm., s'introduit une plaque de verre plane semi-circulaire. Un axe en ébonite de 50 cm. de longueur, qui traverse le blindage de zinc, entraîne la plaque de verre, dont l'introduction plus ou moins complète entre les arcs de laiton assure la variation de capacité du condensateur. L'axe d'ébonite est entraîné lui-même par un disque gradué muni d'une vis micrométrique et placé à l'extérieur du blindage. Les deux arcs de cercle en laiton sont en relation avec deux bornes

¹⁾ DRUDE, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 267 (1897).

robustes auxquelles se fixent les selfs interchangeables, et, d'autre part, avec les deux électrodes du petit condensateur qui contient le liquide soumis à l'expérience.

Ce condensateur est constitué par une éprouvette dans la paroi de laquelle sont soudés deux fils de platine. A l'intérieur du tube, ces fils supportent deux plaques du même métal, qui forment électrodes. Leur surface est d'environ 2 cm^2 , et leur distance de 2 mm . Le bouchon de l'éprouvette est traversé par un thermomètre qui plonge dans le liquide.

Le galvanomètre est à lecture directe et indique 10^{-8} ampère. Un système optique permet de faire la lecture de l'extérieur du blindage.

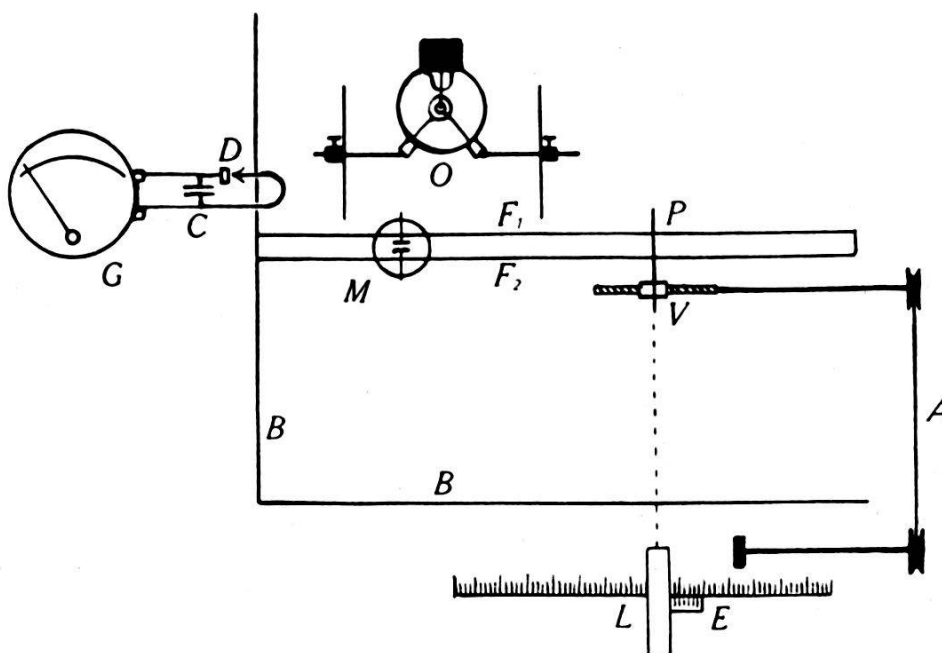


Fig. 3.

Schéma de réalisation de la 2e méthode de DRUDE.

D = Détecteur à cristal. O = Oscillateur de Barkhausen-Pierret. G = Galvanomètre. C = Condensateur $2/1000 \mu \text{Fd}$. $F_1 F_2$ = Fils de Lecher. P = Pont mobile. V = Vis micromètre. B = Blindage. L = Lunette. E = Echelle. M = Eprouvette. A = Dispositif d'entraînement.

Un *ondemètre*, étalonné par des mesures sur fils de Lecher, permet de connaître les longueurs des ondes produites par l'oscillateur N° 1. Cet *ondemètre* est formé d'une spire de cuivre et d'un condensateur de précision. Il est muni d'un détecteur à cristal et d'un galvanomètre à lecture directe. Sa gamme de longueurs d'ondes est comprise entre 3 et 8 mètres. Il est sensible aux harmoniques de l'oscillateur jusqu'au cinquième ordre. Au-dessus de 40 mètres, il est fait usage d'un *ondemètre* technique.

Le *système des fils de Lecher* (fig. 3) nécessaire à l'emploi de la seconde méthode de DRUDE est constitué par deux fils de cuivre

de 1,5 mm. de diamètre, distants de 3 cm. Il est soustrait aux influences extérieures par un blindage en zinc. Le pont mobile est placé sur un chariot dont la position peut être fixée par un écrou. Quand le chariot est fixé, une vis mue de l'extérieur du blindage assure le réglage fin. Une lunette permet la lecture de la position exacte du pont à travers une fente de l'écran de zinc. Le résonance est indiquée par un galvanomètre couplé avec les fils selon le schéma de la figure 3. Le montage du galvanomètre et le galvanomètre lui-même sont les mêmes que précédemment.

L'éprouvette-condensateur contenant le liquide à étudier est placée sur les fils dans une position convenable et invariable. Elle a une capacité d'autant plus faible que l'onde est plus courte. Dans le cas de l'onde de 18 cm., les électrodes ne sont plus constituées que par les extrémités des deux fils de platine qui pénètrent de 4 mm. environ dans le tube à essai.

La recherche d'un point sensible du cristal est de plus en plus difficile à mesure que l'onde diminue.

III. Etalonnage et précision des mesures.

L'huile minérale employée comme solvant est l'huile claire (non figée), la plus visqueuse que nous ayons trouvée¹⁾. C'est le type Shell BL3²⁾. Nous reviendrons plus loin sur les propriétés physiques de ce solvant, ainsi que sur celles des diverses autres huiles et graisses que nous avons essayées. Nous voulons seulement montrer ici que l'huile Shell BL3 est convenable pour l'usage que nous en avons fait, car elle n'a pas de moment électrique. Sa constante diélectrique reste en effet égale à 2,32 à 20°, entre 300 m. et 3 m. de longueur d'onde; et cette valeur est celle du carré de son indice de réfraction, 1,522 à la même température. Cette constante de 2,32 marque le seuil inférieur de la courbe de dispersion de la solution de nitrobenzène à très faible concentration, comme on peut le voir sur la figure 5.

Au moyen de cette huile, nous avons préparé quatre solutions de nitrobenzène. Leurs concentrations en poids sont:

0,625 % 1,25 % 2,5 % 5 %.

Nous avons également étudié une solution à 15 % en poids d'alcool amylique (Merk) et une solution à 7,5 % d'alcool butylique normal.

¹⁾ La viscosité de cette huile est de 23 poises à 20° C.

²⁾ Cette huile a été mise obligeamment à notre disposition par la Maison Lumina S.A., à Genève, que nous tenons à remercier ici.

Pour connaître les seuils inférieurs des courbes de dispersion de ces solutions, des mesures d'indices de réfraction ont été faites au réfractomètre de Pulfrich, à la lumière jaune de sodium. Cette lumière convient, car l'huile envisagée ne présente pas de bande d'absorption optique dans le jaune. Une large bande commence dans le vert et se continue jusqu'au delà du violet. Les indices de réfraction ont été mesurés à diverses températures entre 0° et 35° , et les valeurs à -32° ont été déterminées par extrapolation, ce qui est suffisamment précis vu le peu d'exactitude de nos courbes à -32° . Les résultats sont reportés dans les fig. 4 et 5.

Les liquides polaires étudiés manifestent, dans nos solutions, des constantes diélectriques comprises, suivant la fréquence, entre 2,32 et 3,3. Pour suivre la dispersion de ces constantes, il faut disposer d'une gamme de liquides de référence, de constantes diélectriques connues et indépendantes de la fréquence; c'est-à-dire des liquides sans moment électrique, ou des liquides à moments électriques pour lesquels la dispersion anormale commence à des fréquences plus grandes que celles utilisées dans les mesures. Nous avons utilisé comme liquides de référence des solutions diluées d'acétone dans du benzène, dont nous avons mesuré les constantes diélectriques au pont de Wheatstone, à l'aide d'un courant alternatif de fréquence audible. Pour cela, les liquides-étalons ont été placés dans une éprouvette en verre contenant de nombreuses plaques métalliques très rapprochées, séparées par des baguettes de verre et formant condensateur. Les constantes de l'éprouvette ont été déterminées à l'aide de deux mesures préliminaires faites l'une dans l'air ($\epsilon = 1$), l'autre dans le benzène ($\epsilon = 2,283^1$) à 20° C).

Nous avons utilisé, outre le benzène, cinq liquides-étalons. Leurs constantes diélectriques à 20° C ont été mesurées à $\frac{1}{2}^{\circ}/_{00}$ près; pour cela, la température doit être maintenue constante à moins de $\frac{1}{10}$ de degré près.

Ces cinq liquides-étalons ne présentent pas le phénomène de dispersion anormale jusqu'à l'onde de 18 cm. Ce fait est mis en évidence par l'absence d'absorption importante pendant leur emploi. Une absorption faible, qui se manifeste à toutes les longueurs d'ondes est attribuable à une certaine conductibilité ionique. Pour confirmer ce point, nous avons vérifié que la constante diélectrique du sulfure de carbone mesurée grâce à la courbe d'étalonnage donnée par nos liquides-étalons ne variait pas avec la longueur d'onde. En effet, le sulfure de carbone n'ayant pas de moment électrique, doit manifester une constante diélectrique

¹) Critical Tab., VI, p. 90.

indépendante de la fréquence et égale au carré de son indice de réfraction, soit à 20° : $\epsilon = (1,6295)^2 = 2,6553$. Si nos liquides-étalons avaient dispersé, on aurait trouvé une constante diélectrique trop grande. Or l'expérience a donné:

λ	1,65 m.	57 cm.	18 cm.
ϵ	2,66	2,66	2,65

ce qui montre que les liquides-étalons ne présentent pas de dispersion.

Les constantes diélectriques des liquides-étalons une fois connues, les expériences sont conduites de la façon suivante:

On met en marche l'oscillateur sur la longueur d'onde désirée. S'il s'agit de la méthode de résonance (ondes de 330 m. à 3 m.), on place sur l'appareil récepteur une self appropriée, ainsi que l'éprouvette-condensateur remplie de benzène, et on règle le condensateur de mesure sur le maximum de capacité (demi-disque de glace entièrement introduit entre les armatures). On règle finement la longueur d'onde de l'émetteur N^o 1, à l'aide de son condensateur C_1 , pour obtenir la résonance. Le benzène donne une première lecture sur le disque gradué du condensateur de mesure. On introduit successivement dans l'éprouvette les divers liquides-étalons, et on établit une courbe de la constante diélectrique en fonction des lectures faites. Sur cette courbe viennent ensuite se placer les mesures relatives aux liquides étudiés dont les constantes diélectriques sont ainsi déterminées¹⁾. S'il s'agit d'une mesure par la méthode des fils de Lecher (ondes de 1,65 m., 57 et 18 cm.), on observe les positions du pont qui donnent la résonance. La distance de deux positions de résonance est égale à une demi-longueur d'onde. On place l'éprouvette-condensateur au tiers de cette distance. Le benzène donne une première lecture et la suite de l'expérience est conduite comme précédemment.

Après chaque mesure, on observe à nouveau le réglage du benzène qui ne doit pas avoir changé; on corrige s'il y a lieu la longueur d'onde de l'émetteur. Pour chaque mesure, la température est maintenue constante au demi-degré près. Dans ces conditions et à la température de 20° C (fig. 5), la précision obtenue sur les constantes diélectriques est de l'ordre de 2 à 3^o/₁₀₀ sauf pour

¹⁾ A ce sujet, il est bon de remarquer qu'il n'y a pas à faire, dans notre cas, de correction de lecture à cause de l'absorption. En vertu des faibles concentrations utilisées, celle-ci reste petite et n'affecte pas sensiblement la position de résonance.

l'onde de 18 cm., où, par suite de la disposition des appareils construits primitivement pour des ondes plus longues, elle n'est que de 1%.

Les mesures faites à la température de 34°, ainsi que celles faites à 1° et à -32° (fig. 4) n'atteignent pas la précision ci-dessus. On a utilisé des thermostats maintenus aux températures de 35°, 0° et -35°, dans lesquels l'éprouvette-condensateur contenant le liquide étudié était introduite pendant un temps convenable, déterminé par quelques essais. Mais pendant la mesure, l'éprouvette était de nouveau soumise à la température de la chambre, voisine de 18°. La lecture était faite après une minute 10 secondes environ.

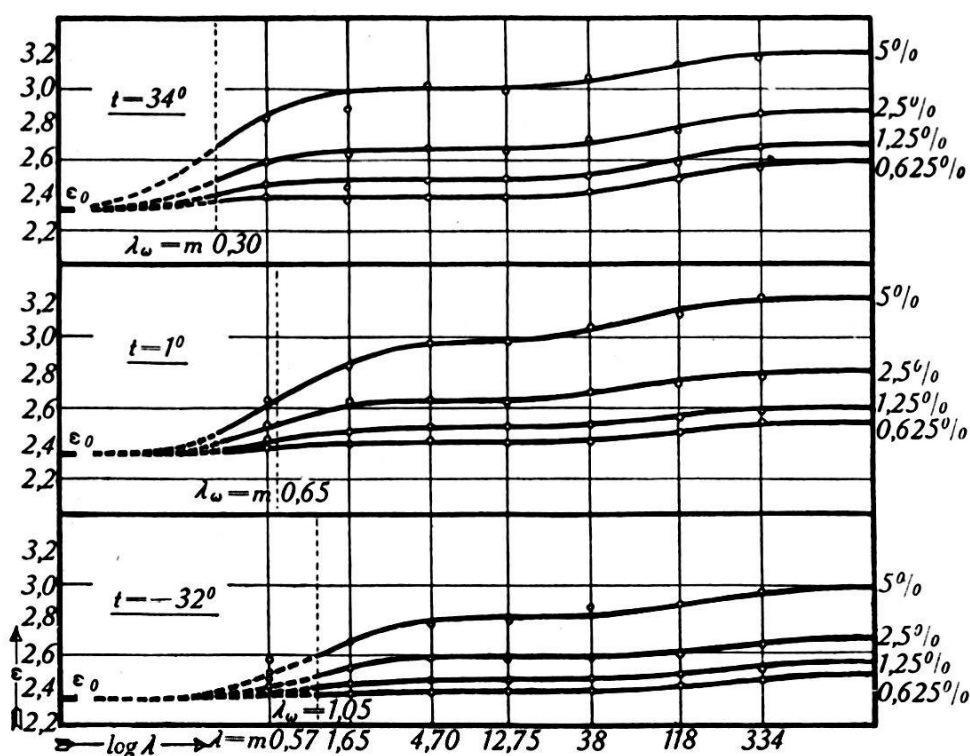


Fig. 4.

Dispersion du nitrobenzène dissous dans l'huile Shell BL3.
Action de la température.

Les températures avaient passé respectivement à +34°, +1° et -32°, comme l'ont montré les essais préliminaires. Dans ces conditions, les constantes diélectriques sont connues à 2 ou 3% près.

Les mesures de viscosité ont été prises à l'aide d'un viscomètre technique à tube fin, adapté au cas des huiles.

IV. Expériences et résultats.

Dès nos premières expériences, il est apparu clairement que, comme on pouvait s'y attendre, la formule (5) ne rendait pas compte des faits. En effet, toutes les solutions de nitrobenzène

dans l'huile Shell BL3 ayant, à 20° C, une viscosité de 10 à 20 poises, on aurait dû, en vertu de (5) et de (6), obtenir toute la courbe de dispersion pour des ondes de l'ordre de 10 m. Or l'onde de 3 m. révéla toujours des constantes diélectriques à peine inférieures de 10% à celles mesurées avec l'onde de 300 m.

Nous avons tout d'abord attribué ce résultat au fait que la viscosité mesurée n'était pas égale à celle qui se manifestait à l'ordre de grandeur moléculaire. En outre, il est évident que la loi de STOKES ne peut pas être employée pour calculer avec exac-

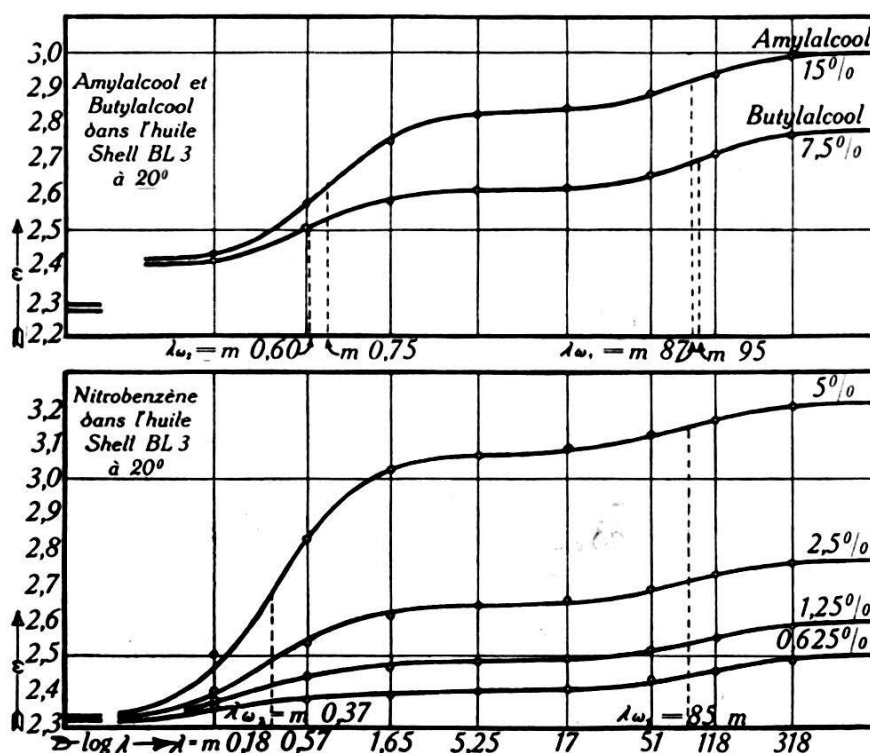


Fig. 5.

En haut: courbes de dispersion de l'amyalcool et du butylalcool dissous dans l'huile Shell BL3. — En bas: courbes du nitrobenzène dans le même solvant. Température: 20° C.

titude le facteur de frottement ζ de DEBYE, car les molécules de nitrobenzène tournent dans un milieu qui est, à leur ordre de grandeur, certainement très éloigné de l'homogénéité. Nous avons donc cherché à augmenter encore la viscosité du solvant. Nous avons successivement utilisé l'huile Autol SS, qui est figée à la température ordinaire; puis l'huile Valvoline GT¹⁾, qui est noirâtre et possède, à 20° C, une viscosité considérable. Nous avons enfin essayé, des vaselines et des mélanges divers des corps ci-dessus, sans jamais observer de dispersion importante quand la longueur

¹⁾ Nous tenons ici à remercier la firme Valvoline, qui a mis gracieusement à notre disposition plusieurs échantillons d'huile de haute viscosité.

d'onde passait de 300 m. à 3 m. Il a fallu d'autres expériences, au moyen d'ondes de 57 et 18 cm., pour nous faire voir que ces insuccès étaient dus à une troisième cause que nous expliquerons plus loin en détail, à savoir de larges associations de nitrobenzène au sein de la solution; de sorte que seule une petite fraction des molécules dissoutes pouvait être affectée par ces solvants de viscosité de plus en plus considérable.

Les résultats de ces dernières expériences sont réunis dans les figures 4 et 5. Les courbes de dispersion relatives au nitrobenzène y manifestent deux domaines de dispersion différents; celles relatives aux alcools, trois domaines. La figure 4, de faible précision, tend à montrer la façon dont les courbes de dispersion sont affectées par la température. La figure 5 donne les courbes précises dont nous avons tiré les essais d'interprétation qui suivent.

A) Nitrobenzène.

On peut penser que si les courbes expérimentales dans leur ensemble ne sont pas conformes à l'expression (7) de DEBYE, chacune de leurs parties lui obéit sensiblement. Sur la figure 5, nous avons tracé, selon cette hypothèse, les courbes théoriques (conformes à 7) passant le plus près possible des points expérimentaux. La différence n'est jamais plus forte que les erreurs d'expérience. Nous constatons donc que nos courbes, quant à leurs dispersions partielles, vérifient les recherches théoriques de DEBYE et qu'il est légitime de leur appliquer les éclaircissements de cette théorie. Elles permettent donc de déterminer les valeurs de ω aux points d'inflexion, et, selon DEBYE, les grandeurs des temps de relaxation τ et des coefficients de friction ζ intérieurs aux liquides étudiés.

Affectons d'un indice inférieur 1 les signes relatifs à la dispersion dans les grandes longueurs d'ondes, et d'un indice 2 ceux des ondes courtes, et calculons les temps de relaxation et les facteurs ζ par l'application des formules (6) et (3). On trouve:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 2,27 \cdot 10^7; & \tau_1 &= 4,33 \cdot 10^{-8}; & \zeta_1 &= 3,48 \cdot 10^{-21} \\ \omega_2 &= 5,38 \cdot 10^9; & \tau_2 &= 1,64 \cdot 10^{-10}; & \zeta_2 &= 1,32 \cdot 10^{-23} \end{aligned}$$

On voit que les particules polaires de la solution se trouvent dans deux conditions très différentes l'une de l'autre. Dans l'une, la force de friction qui s'oppose à la rotation de la particule portant le moment, est 264 fois plus grande que dans l'autre. Or cette force de friction dépend:

- a) des dimensions de la particule,
- b) de la viscosité du milieu dans lequel elle tourne.

Pour expliquer la présence de deux régions de dispersion¹⁾, on peut donc penser, soit qu'on a à faire à deux sortes de particules de dimensions différentes tournant dans le même milieu, soit que la même particule tourne dans deux milieux de viscosités différentes.

Nous allons envisager successivement ces deux hypothèses:

A. *Particules de dimensions différentes tournant dans le même milieu.* Pour avoir une idée des ordres de grandeur auxquels nous serons conduits pour les dimensions de ces particules, nous admettrons que, comme dans la loi de STOKES, le facteur ζ est proportionnel à $a^3 \eta$. On peut donc écrire:

$$\frac{\zeta_1}{\zeta_2} = \frac{a_1^3}{a_2^3} = 264.$$

Si a_2 correspond au rayon d'une molécule de nitrobenzène, il faudrait donc, pour expliquer la dispersion N° 1, supposer d'autres particules, d'un rayon 6,4 fois plus grand et contenant environ 264 molécules. Il est fort peu probable que de tels groupes puissent agir rigidement et s'orienter comme un tout sous l'influence d'un champ électrique extérieur agissant sur un moment résultant fixe. D'autre part, on ne voit pas pourquoi il se formerait des groupes de 264 molécules et pas de groupes plus petits ou plus grands. Notre courbe de dispersion est à ce point de vue catégorique; il n'y a que deux sortes de particules dont les rayons sont a_2 et $a_2 \times 6,4$.

De plus, on sait que la loi de STOKES est applicable au cas d'une sphère en mouvement dans un fluide dont les molécules sont petites par rapport à la sphère. On sait aussi que cette loi est approximativement exacte pour une molécule se déplaçant parmi d'autres molécules de mêmes dimensions qu'elle-même. On peut donc l'appliquer sans grande erreur à ces grosses particules de rayon $a_2 \times 6,4$. Or, en prenant pour a_2 la valeur $2,8 \cdot 10^{-8}$ cm., on obtient pour η calculé d'après (5), la valeur:

$$\eta = 0,025 \text{ poise}$$

¹⁾ Ces effets doivent évidemment provenir de l'association du nitrobenzène. La courbe de polarisation de celui-ci en fonction de la concentration montre en effet qu'à dilution infinie, la polarisation est voisine de 350 cm³; elle diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration pour arriver à une valeur de 100 cm³ pour le nitrobenzène pur. On admet que cet effet est dû à l'« association » sans préciser par quel mécanisme exact les molécules de nitrobenzène perdent apparemment une partie de leur moment électrique. Certains auteurs voient dans cette association un groupement des molécules dont les moments électriques se compenseraient. Nous montrerons plus loin comment nos résultats viennent modifier ces conceptions.

qui est très éloignée de la viscosité de l'huile (23 poises), milieu dans lequel ces particules doivent être en solution.

En conséquence, nous rejetons cette première hypothèse.

B. *Particules identiques dans deux milieux de viscosité différente.* Nous supposons que les particules sont des molécules de nitrobenzène. Le premier milieu sera l'huile, et le second sera un milieu produit par les associations. Dans le premier cas, la molécule polaire sera complètement entourée d'huile et c'est la viscosité de celle-ci qui doit intervenir. Dans le second cas, la molécule se trouvera entourée principalement (et peut-être complètement) d'autres molécules de nitrobenzène, au sein d'un groupe qui constituera une forme d'association; et c'est un coefficient de viscosité voisin de celui du nitrobenzène pur qui doit entrer en jeu. D'après ce que nous avons dit plus haut, on peut s'attendre à ce que la loi de STOKES soit approximativement applicable dans le cas de la dispersion des molécules de nitrobenzène associées (dispersion N° 2); tandis que, pour les molécules libres (dispersion N° 1), il se peut qu'elle conduise à des résultats erronés puisque les molécules d'huile sont vraisemblablement de dimensions beaucoup plus considérables que les molécules de nitrobenzène.

Admettons que le rayon de la molécule de nitrobenzène soit

$$a = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}^1)$$

et calculons par (5) au moyen de nos valeurs τ_1 et τ_2 les coefficients de viscosité η_1 et η_2 des deux milieux. On trouve:

η_1 mesuré	η_1 calculé	η_2 mesuré	η_2 calculé
23	6,5	0,020	0,025

Les viscosités calculées et mesurées sont bien du même ordre de grandeur. Pour la viscosité de l'huile, l'écart entre les valeurs calculées et mesurées peut être imputé à l'inexactitude de la loi de STOKES, ou à une différence entre la viscosité « macroscopique », qui se mesure au viscosimètre, et la viscosité « microscopique », que nous calculons. Quant à l'écart, du reste très faible, des valeurs relatives au nitrobenzène, il peut être expliqué, soit par un mauvais choix du diamètre des molécules, soit par une viscosité plus grande

¹⁾ On a sensiblement:

$$a = \sqrt[3]{\frac{M}{8 d N}} \quad (8)$$

où M est le poids moléculaire, N le nombre d'Avogadro et d la densité.

à l'intérieur des groupes d'association que dans le nitrobenzène pur¹⁾.

Quoi qu'il en soit, l'hypothèse de molécules identiques dispersant dans deux milieux différents (huile et nitrobenzène en état d'association) nous paraît en accord avec les faits. D'autres considérations viennent d'ailleurs donner plus de poids à cette hypothèse des deux milieux.

1° La position des régions de dispersion ne paraît pas affectée par la concentration. Les facteurs ζ_1 et ζ_2 paraissent donc relatifs aux liquides purs: huile et nitrobenzène.

2° Les courbes de la figure 5 traduites en polarisation montrent que, pour les concentrations de 5% et de 2,5%, la plus grande partie des molécules de nitrobenzène dispersent dans le domaine 2, c'est-à-dire sont associées. Par contre, pour la concentration 0,625%, c'est le contraire qui a lieu. On peut penser que le rapport $\frac{P_2}{P_1}$ diminuerait de plus en plus avec la dilution augmentant, le nitrobenzène étant de plus en plus dispersé dans l'huile²⁾.

3° Les courbes relatives au butylalcool et à l'amyralcool, que nous discuterons plus loin donnent les mêmes résultats que le nitrobenzène.

4° Si l'application de la loi de STOKES au cas des molécules dissoutes paraît abusive, on peut toutefois admettre, si l'on considère un seul et même liquide et une même dispersion, que le facteur ζ de DEBYE est en première approximation proportionnel à la viscosité macroscopique. Dans le cas de trois températures différentes T_1 , T_2 et T_3 , et en remarquant que les temps de relaxation correspondants τ_1 , τ_2 et τ_3 sont, d'après DEBYE, sensiblement proportionnels aux longueurs d'onde λ_1 , λ_2 et λ_3 , pour lesquelles la constante diélectrique ϵ vaut:

$$\frac{\epsilon_1 + \epsilon_0}{2},$$

¹⁾ L'incertitude du rayon exact à attribuer à la molécule de nitrobenzène ne permet pas de prouver cette seconde manière de voir. Si par exemple on avait admis $a = 3.10^{-8}$ cm., on aurait obtenu $\eta_1 = 5$ et $\eta_2 = 0,02$, c'est-à-dire que la viscosité à l'intérieur des groupes d'association aurait été trouvée égale à celle du nitrobenzène pur. Cependant, l'hypothèse d'une viscosité plus grande à l'intérieur des associations nous paraît en accord avec certains faits sur lesquels nous reviendrons plus loin. Elle pourrait être due à des molécules d'huile présentes parmi les molécules de nitrobenzène associé. Elle pourrait résulter aussi d'une orientation plus ou moins complète des molécules de nitrobenzène à l'intérieur des groupes d'association.

²⁾ La grande viscosité de l'huile employée ne nous a pas permis la détermination très exacte des concentrations, ce qui a enlevé à nos courbes de polarisation la précision nécessaire pour leur publication.

la formule (3) permet d'écrire:

$$\frac{\lambda_1 T_1}{\eta_1} = \frac{\lambda_2 T_2}{\eta_2} = \frac{\lambda_3 T_3}{\eta_3} . \quad (9)$$

La vérification sur les courbes expérimentales de la fig. 4 donne, pour le deuxième domaine de dispersion (courtes λ):

$$\frac{3 \cdot 307}{1,57 \cdot 10^{-2}} = 59 \cdot 10^4; \quad \frac{64 \cdot 274}{3 \cdot 10^{-2}} = 59 \cdot 10^4; \quad \frac{107 \cdot 241}{5,5 \cdot 10^{-2}} = 47 \cdot 10^4 .$$

Les mesures à 34° et à 1° sont en accord avec la théorie. La mesure à -32° s'en écarte. Cela n'est pas très étonnant. En effet, au-dessous de 3° C, le nitrobenzène est solide. Sa viscosité en solution ne peut donc pas être connue expérimentalement. La valeur de 5,5 qui figure dans le calcul a été déterminée par une extrapolation lointaine, et n'est probablement pas exacte. Il est par contre remarquable que dans nos solutions le nitrobenzène paraisse se comporter comme un liquide, même au-dessous de cette température et que l'on puisse, semble-t-il, définir la viscosité au-dessous du point de solidification.

Remarque. Une solution de nitrobenzène dans le benzène n'a pas manifesté de dispersion notable jusqu'à et y compris 0,57 m. de longueur d'onde. La dispersion ne faisait que commencer pour l'onde de 18 cm., en sorte que nous n'avons pas pu l'étudier. Pour expliquer ce fait, il faut penser, ou bien que les associations du nitrobenzène en solution dans le benzène sont complètement différentes des associations dans l'huile, ou bien que la nature du solvant n'est pas sans action sur la viscosité à l'intérieur des groupes associés. Ce serait le cas par exemple si, pour les solutions dans l'huile, un certain nombre de molécules d'huile se trouvaient dispersées dans les groupes de nitrobenzène associé, comme nous avons vu que des molécules libres de nitrobenzène étaient dispersées dans l'huile. Dans le cas expérimental ci-dessus, des molécules de benzène dispersées à l'intérieur des groupes de nitrobenzène associé en diminueraient la viscosité, repoussant la dispersion dans un domaine de fréquences plus élevées. Nous avons déjà été amenés précédemment à former l'hypothèse d'une action du solvant sur la viscosité à l'intérieur des associations (voir p. 155, note 1).

B) *Alcools.*

La figure 5 montre encore les courbes de dispersion relatives à l'amylalcool et au butylalcool. Ces courbes sont formées de deux parties distinctes, visibles sur la figure, qui suivent chacune la théorie de DEBYE et suggèrent la même hypothèse que les courbes

du nitrobenzène: soit des groupes d'association dans le liquide en solution. Le tableau suivant donne les valeurs numériques déduites des courbes par l'application des formules (6) et (3).

Amylalcool 15% dans l'huile Shell BL3.

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 2,17 \cdot 10^7; & \tau_1 &= 4,84 \cdot 10^{-8}; & \zeta_1 &= 3,885 \cdot 10^{-21} \\ \omega_2 &= 2,49 \cdot 10^9; & \tau_2 &= 3,76 \cdot 10^{-10}; & \zeta_2 &= 3,02 \cdot 10^{-23} \end{aligned}$$

Butylalcool 7,5% dans l'huile Shell BL3.

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 1,96 \cdot 10^7; & \tau_1 &= 4,96 \cdot 10^{-8}; & \zeta_1 &= 3,98 \cdot 10^{-21} \\ \omega_2 &= 3,14 \cdot 10^9; & \tau_2 &= 3,07 \cdot 10^{-10}; & \zeta_2 &= 2,465 \cdot 10^{-23} \end{aligned}$$

Conformément à l'hypothèse d'une seule sorte de particules polaires (mol. d'alcool) dispersant dans deux milieux différents, nous pouvons tenter ici, comme dans le cas du nitrobenzène, et avec les mêmes réserves, d'appliquer la loi de STOKES. Choisissons pour les rayons moléculaires les valeurs données par la formule (8) et appliquons la formule (5) au calcul des viscosités en nous basant sur les données expérimentales ci-dessus. Le tableau suivant résume les résultats:

	a	η_1		η_2	
		mesuré	calculé	mesuré	calculé
amylalcool	$2,8 \cdot 10^{-8}$	23	6,9	0,044	0,054
butylalcool	$2,7 \cdot 10^{-8}$	23	8,4	0,029	0,052

Comme dans le cas du nitrobenzène, les viscosités dans les groupes d'association sont plus grandes que celles des liquides purs, et la viscosité calculée pour l'huile est plus petite que celle que l'on mesure dans un viscosimètre. Ces constatations appellent les mêmes commentaires que précédemment.

En résumé, pour η_1 tout se passe comme si, par exemple, la viscosité de l'huile minérale, à l'ordre de grandeur moléculaire, n'était qu'une fraction de celle que l'on mesure dans un viscosimètre. Ou encore, comme si la loi de STOKES, applicable à des sphères tournant dans un milieu homogène, devait être affectée ici d'un coefficient correctif, dépendant de la forme et de la grosseur des molécules en présence. Pour η_2 , il faut admettre qu'à l'intérieur des groupes d'association, la viscosité est à peu près égale à celle du liquide pur (peut-être par suite de la présence de quelques molécules d'huile parmi les molécules polaires associées est-elle un peu plus grande).

Une solution d'amylalcool dans le benzène n'a pas montré de dispersion jusqu'à et y compris l'onde de 1,65 m. L'onde de 57 cm. montre le commencement de la dispersion. Comme pour le nitrobenzène, ce fait confirme les vues ci-dessus. C'est ainsi que des

molécules de benzène présentes dans les groupes associés en diminueraient la viscosité, repoussant la dispersion du côté des hautes fréquences.

La figure 5 montre encore que dans le domaine de fréquences étudiées les courbes de dispersion des alcools n'atteignent pas le palier inférieur déterminé par les carrés des indices de réfraction. Nous avons obtenu d'autres courbes aux températures de $+35^{\circ}$ et 0° , qui manifestent le même phénomène. Il doit y avoir dans les très hautes fréquences un troisième domaine de dispersion. Cette dispersion, que nous n'avons pas pu étudier, car nous ne disposons pas d'ondes plus courtes que 18 cm., est peut-être due à une orientation, sous l'effet du champ, d'une partie seulement de la molécule, qui serait en quelque sorte articulée. Il en serait ainsi par exemple du radical $-COH$ des alcools qui porte le moment électrique. Il est remarquable que les courbes de MIZUSHIMA, tracées dans le cas des liquides compacts, ne présentent pas cette dispersion aux très hautes fréquences.

V. Conclusions.

Les courbes de constantes diélectriques en fonction de la fréquence, relatives à des solutions de nitrobenzène et d'alcools amyliques et butyliques dans une huile minérale de haute viscosité, montrent deux régions de dispersion anormale. Chacune de ces deux dispersions satisfait séparément à la théorie de DEBYE.

Nous avons attribué la première de ces dispersions (longueur d'onde environ 100 m.) aux molécules polaires sur lesquelles agit la viscosité de l'huile pure. Ces molécules ne sont donc pas associées; elles sont libres.

La seconde région de dispersion (longueur d'onde environ un mètre) serait due à des molécules polaires associées en groupes, au sein desquels règneraient des propriétés voisines de celles du liquide polaire pur.

Si nos résultats peuvent être interprétés de différentes façons, ils sont toutefois suffisants pour permettre un choix parmi tous les mécanismes qu'on a imaginés pour expliquer les phénomènes d'association. C'est ainsi que, par exemple, dans le cas du nitrobenzène, ceux d'entre eux qui ne font pas intervenir deux milieux différents (ou deux sortes de particules) et deux seulement, sont incompatibles avec nos résultats.

Jusqu'ici deux tendances se sont manifestées dans l'explication de l'association (on sait du reste qu'elles ne sont ni l'une ni l'autre entièrement satisfaisantes). L'une voudrait que deux molécules de nitrobenzène se groupent de façon à compenser leurs moments, ce qui expliquerait la diminution de polarisation

avec l'augmentation de concentration. Dans les alcools dont la polarisation augmente initialement avec la concentration, il faudrait que deux molécules se groupent de façon à ajouter leurs moments. Nos courbes ne montrent aucun effet de ce genre. Elles sont incompatibles aussi avec des groupes associés de quelques molécules ayant un moment résultant et s'orientant comme un tout.

La seconde théorie est l'analogie pour les dipôles de la théorie des électrolytes de DEBYE-HÜCKEL. Il n'est pas invraisemblable que cet effet joue un rôle important à l'intérieur d'un groupe associé pour diminuer le moment apparent des molécules, mais il n'est pas suffisant puisqu'il n'expliquerait pas la formation de groupes associés.

L'hypothèse des groupes d'association a déjà été employée par STEWART¹⁾ et ses élèves pour expliquer la diffraction des rayons X par les liquides purs. En réalité, ce « cybotactic state » des liquides, comme le nomme STEWART, fait surtout intervenir dans ces groupes une *orientation* des molécules. Ce ne sont pas les groupes, mais cette orientation qui est primordiale dans l'explication de STEWART, tandis qu'au contraire nos résultats nécessitent des groupes mais ne nous donnent aucune indication sur l'orientation des molécules, si ce n'est que celles-ci peuvent encore tourner sous l'influence d'un champ électrique extérieur.

Les alcools semblent montrer une troisième région de dispersion anormale dans les très courtes longueurs d'ondes, que nous n'avons pas pu étudier.

Des expériences ultérieures faites avec des solvants mieux définis du point de vue moléculaire, et de différentes viscosités, diront jusqu'à quel point nos résultats et hypothèses peuvent être généralisés. Cependant nous pensons avoir montré que notre méthode d'investigation permet d'obtenir des renseignements exacts sur ce qu'on a appelé l'association, sur les forces visqueuses et, d'une façon générale, sur la structure des liquides.

En terminant, je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. WEIGLE pour sa direction éclairée, pour ses précieux conseils et suggestions, pour l'intérêt et les soins de tous les instants qu'il a voués à mon travail.

Ma vive gratitude va à Monsieur le Professeur P.-A. MERCIER et à Messieurs les Membres du Fonds du Jubilé, dont la générosité m'a permis d'accorder à ces recherches tout le temps nécessaire.

Je remercie Mademoiselle I. ARCHINARD, Docteur ès Sciences, pour sa précieuse collaboration pendant la seconde partie des mesures.

Institut de Physique, Université de Genève.

¹⁾ STEWART, Rev. Mod. Phys. 2, 116, 1930.