



HAL
open science

Contribution à l'étude des processus de relaxation électrique dans les solutions électrolytiques. Relations avec la solvatation et l'association ionique

Jean-Pierre Badiali

► **To cite this version:**

Jean-Pierre Badiali. Contribution à l'étude des processus de relaxation électrique dans les solutions électrolytiques. Relations avec la solvatation et l'association ionique. Chimie. Université de Pierre et Marie Curie, 1969. Français. NNT : . tel-04604543

HAL Id: tel-04604543

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04604543>

Submitted on 7 Jun 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE

DE PARIS

pour obtenir le titre de Docteur-Ingénieur

par

J.P. BADIALI

1ère thèse: Contribution à l'étude des processus de
relaxation électrique dans les solutions
électrolytiques. Relations avec la
solvatation et l'association ionique

2ème thèse: Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 14 Avril 1969 devant la Commission d'Examen

M. CUREN Président

M. FREYMANN Examineurs

M. EPILBOIN

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années on a entrepris au laboratoire l'étude des propriétés diélectriques des solutions électrolytiques [1][9]. Les solutions aqueuses ayant donné lieu à une littérature relativement abondante, il était plus intéressant d'aborder le problème des solutions ioniques en milieu organique. Les alcools primaires, éthanol et méthanol, furent d'abord choisis; nous avons ensuite étudié le diméthylformamide (DMF) et l'acétate d'éthyle. L'intérêt de ces solvants réside dans le fait que leur structure intermoléculaire, même si elle n'est pas entièrement connue, est cependant beaucoup plus simple que celle de l'eau. Par suite, les résultats expérimentaux obtenus avec ces solvants seront susceptibles d'être interprétés plus simplement. Les cations choisis ont été des alcalins ou alcalinoterreux (Li^+ , Na^+ , Mg^{++}); pour les anions nous nous sommes limités au perchlorate et aux halogénures (Cl^- , I^-).

Les méthodes de mesures, les résultats expérimentaux, ainsi qu'un début d'interprétation pour expliquer le comportement des solutions alcooliques, ont été exposés dans la thèse de H. CACHET [8] et dans un certain nombre de publications [1][9]. L'objet de ce travail sera principalement d'approfondir l'interprétation de ces résultats. Pour cela nous commencerons par élaborer un cadre théorique général dans lequel ils pourront se placer. Nous pourrons alors dégager clairement les hypothèses permettant d'accéder à un comportement microscopique de la solution. Nous préciserons ainsi le modèle déjà proposé dans le cas des alcools [6] et du D.M.F. [7], nous analyserons ensuite en détail les résultats obtenus dans le

cas des solutions de Li ClO_4 dans l'acétate d'éthyle.

Au préalable, nous rappellerons brièvement le principe des méthodes expérimentales utilisées au laboratoire pour la détermination de la permittivité complexe.

I - MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE

Les principaux résultats obtenus au laboratoire l'ont été dans la gamme de 100 MHz-10 000 MHz. De 100 MHz à 3 000 MHz nous utilisons une méthode d'ondes stationnaires en ligne coaxiale, à 10 000 MHz par contre on utilise la technique des ondes guidées.

Récemment nous avons étendu ce domaine de fréquence en transposant à 34 GHz (8mm de longueur d'onde) le montage réalisé à 10 000 MHz. Cette mesure nous permettra de mieux déterminer la relaxation dans des solvants tels que le N,N-diméthylformamide ou l'acétate d'éthyle dont les fréquences caractéristiques se situent aux environs de 25 GHz. A titre d'exemple, nous donnerons les premiers résultats obtenus à cette fréquence et concernant l'acétate d'éthyle.

1 - Méthodes utilisées entre 100 MHz et 3 000 MHz.

Les détails concernant cette méthode ont été donnés par ailleurs [2][8] aussi nous nous contenterons ici d'en rappeler le principe.

On mesure par une méthode d'ondes stationnaires, l'admittance d'une cellule assimilable, en très basse fréquence, à un condensateur de faible capacité (0,2 pF environ). Aux fréquences plus élevées, la cellule ne se comporte plus comme un circuit à constantes localisées, on la considère alors comme une portion de ligne coaxiale ouverte. Entre la région où est située la cellule et celle où est placé le système détecteur de champ électromagnétique, des réflexions parasites peuvent perturber les résultats. On tient compte de ces effets en assimilant l'espace situé entre ces deux régions à un

quadripôle passif. Les paramètres de ce quadripôle sont déterminés à chaque fréquence de mesure, par un étalonnage préalable. La cellule de mesure est conçue de façon à ce qu'on puisse simultanément mesurer la permittivité et vérifier que la conductivité de la solution n'évolue pas avec le temps. Les mesures ne sont retenues que si les variations de conductivité n'excèdent pas 0,2%.

2 - Méthode utilisée à 10 GHz et 34 GHz.

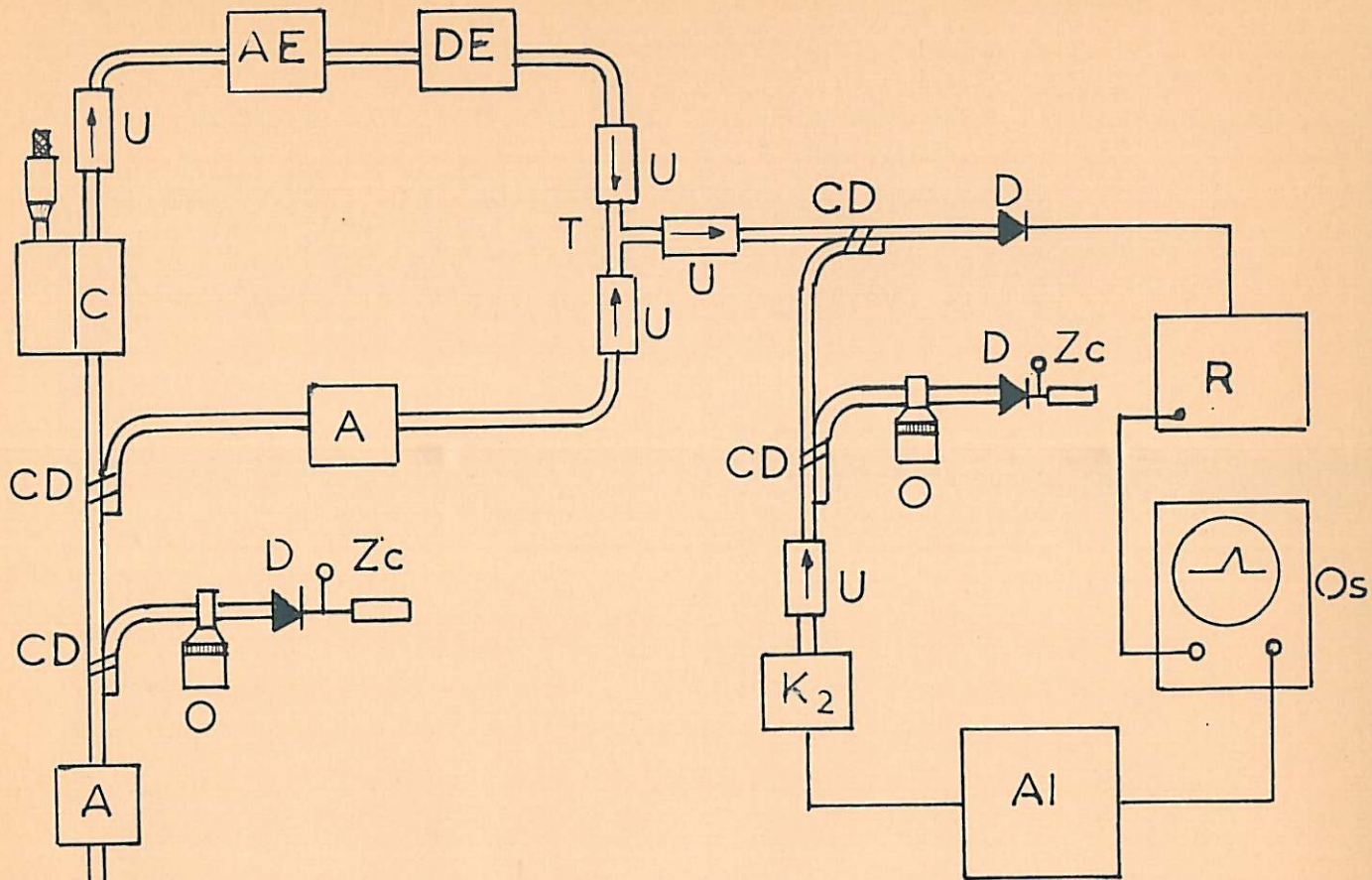
A ces deux fréquences nous utilisons une méthode de transmission en propagation guidée, qui a déjà été utilisée dans le cas des solutions aqueuses (voir par exemple BUCHANAN [10]). Une analyse des causes d'erreurs possibles a été faite au laboratoire [5] et a permis, entre autre, d'étendre cette méthode au cas des liquides à faibles pertes comme l'acétate d'éthyle. Nous détaillerons ici plus particulièrement le montage à 34GHz, identique dans son principe à celui utilisé à 10 GHz mais dont la réalisation est récente.

2.1 - Principe de la méthode et montage utilisé.

La permittivité complexe ϵ^* est déterminée à partir de facteur de propagation complexe k de l'onde se propageant dans une portion de guide remplie par le liquide à étudier. Le principe du montage est le suivant (fig. 1): une onde guidée traverse une hauteur variable h de liquide. Le déphasage et l'atténuation qu'elle y subit sont compensés par un déphaseur et un atténuateur étalonné. L'onde est ensuite mélangée dans un té hybride à une onde de référence issue de la même source. Le signal ainsi formé est ensuite détecté par un battement hétérodyne avec un oscillateur local modulé linéairement en fréquence.

A partir de la théorie classique des lignes on peut calculer l'amplitude et la phase du champ qui a traversé le liquide. Ces calculs ont été faits

Fig : 1



A_ atténuateurs

AE_ atténuateur étalonné

Al_ alimentation

C_ cellule

CD_ coupleur directif

D_ détecteurs

Zc_ adaptateur d'impédance
pour le détecteur

DE_ déphaseur étalonné

T_ Té hybride

U_ isolateurs à ferrite

K₁K₂_ klystrons

R_ récepteur

O_ ondemetre

Os_ oscilloscope

en supposant que le système détecteur n'est pas parfaitement adapté (module du coefficient de réflexion $\neq 0$) et en tenant compte des réflexions multiples à l'interface liquide-air. L'expression théorique du champ qui a été ainsi calculée [5] montre que ni la phase φ ni l'amplitude α ne doivent varier linéairement avec h . Dans le cas des liquides non polaires (benzène - tétrachlorure de carbone), on constate pour φ et α la superposition d'une droite et d'une sinusoïde dont la période correspond à celle que l'on aurait dans le guide rempli de liquide. Cette perturbation peut être attribuée aux réflexions parasites dans le liquide. Pour les liquides polaires et absorbants au contraire la période des oscillations correspond à celle dans le guide vide et leur cause peut être recherchée dans le résidu de désadaptation du système détecteur. Pour ces liquides, il est nécessaire de faire varier h d'une demi longueur d'onde guidée au moins.

Dans ce montage trois éléments jouent un rôle important; le déphaseur et l'atténuateur étalonnés, la cellule de mesure. Pour les deux premiers appareils nous avons vérifié leur étalonnage et nous avons tenté d'analyser les causes d'erreurs systématiques qu'ils peuvent introduire.

Dans le déphaseur la variation de phase est produite en modifiant la longueur du chemin parcouru par l'onde guidée. Pour vérifier l'étalonnage nous plaçons à une extrémité du déphaseur un court-circuit fixe, l'autre extrémité est reliée à un klystron par l'intermédiaire d'une ligne de mesure. Nous avons vérifié que les variations de phase $\Delta\varphi$ sont directement liées au déplacement Δx du minimum du champ électrique sur la ligne

$$(1) \quad \Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_g} \Delta x$$

où λ_g est la longueur d'onde dans le guide vide.

D'après sa conception même ce déphaseur produit une variation systématique d'atténuation due aux pertes sur les parois du guide. Cet affaiblissement est trop faible pour être mesuré expérimentalement. Il peut être estimé théoriquement à partir des données du constructeur, il est de l'ordre de 0,01 db pour une variation totale de phase de l'ordre de 720°. L'atténuateur n'étant pas étalonné à mieux que 0,1 db, cet effet sera négligeable.

Dans ce dernier appareil l'affaiblissement est produit par une membrane résistive qui peut tourner autour de l'axe longitudinal d'un guide à section circulaire. Nous avons vérifié l'étalonnage en reliant l'atténuateur d'une part à un klystron, d'autre part à une ligne fermée sur un court-circuit fixe. Pour deux positions α_a et α_b de l'atténuateur, on cherche sur la ligne deux positions x_a et x_b correspondant à la même valeur du champ électrique. Si le ^{court}circuit est parfait, on a :

$$(2) \quad \alpha_a - \alpha_b = 20 \log_{10} \frac{\sin 2\pi \frac{x_b}{\lambda_g}}{\sin 2\pi \frac{x_a}{\lambda_g}}$$

En pratique le court-circuit n'est pas parfait et si l'on introduit un coefficient de réflexion complexe $r e^{j(\pi - 2\varepsilon)}$, la relation (2) devient

$$(3) \quad \alpha_a - \alpha_b = 20 \log_{10} \frac{\sin 2\pi \frac{x_b}{\lambda_g}}{\sin 2\pi \frac{x_a}{\lambda_g}} + \frac{20}{2,3} \varepsilon \left(\cotg 2\pi \frac{x_b}{\lambda_g} - \cotg 2\pi \frac{x_a}{\lambda_g} \right)$$

On pourra utiliser la relation (3) si l'on opère sur des plages d'atténuation suffisamment faibles. L'étalonnage ainsi obtenu est en accord avec celui donné par le constructeur.

Afin de déterminer les variations de phases introduites par l'atténuateur, nous avons réalisé le montage suivant: à partir d'un klystron on produit deux ondes. L'une traversera un atténuateur de référence et viendra attaquer une ligne de mesure par l'intermédiaire d'un isolateur à ferrite. L'autre onde suivra un chemin symétrique, mais en traversant l'élément étalon. On étudie le déplacement du minimum de champ électrique sur la ligne en fonction des indications de l'atténuateur étalonné. La relation entre ces deux grandeurs n'est pas simple du fait des réflexions parasites qui peuvent prendre naissance aux deux extrémités de la ligne. Le calcul montre que pour opérer dans de bonnes conditions il est nécessaire que les deux ondes soient d'amplitude voisine; il faut maintenir sur la ligne un taux d'ondes stationnaires supérieur à 20. Cette restriction nous oblige à travailler sur des plages d'atténuation de l'ordre de 3 db. Dans de telles conditions, il est difficile de relier entre elles les différentes gammes de mesure; on peut cependant affirmer que dans chaque plage le déphasage est constant à $\pm 1,5^\circ$ près.

La cellule (fig. 2), réalisée en acier APX, se compose d'un réservoir contenant le liquide et dans lequel plonge un piston B. Suivant l'enfoncement de celui-ci une quantité déterminée de liquide peut être introduite dans une portion de guide E. Ce tronçon est séparé du reste du montage, d'une part par une fenêtre de mica G sur laquelle repose le liquide, d'autre part par une fenêtre de mylar assurant la protection des

autres éléments du montage contre d'éventuelles vapeurs corrosives provenant de la solution.

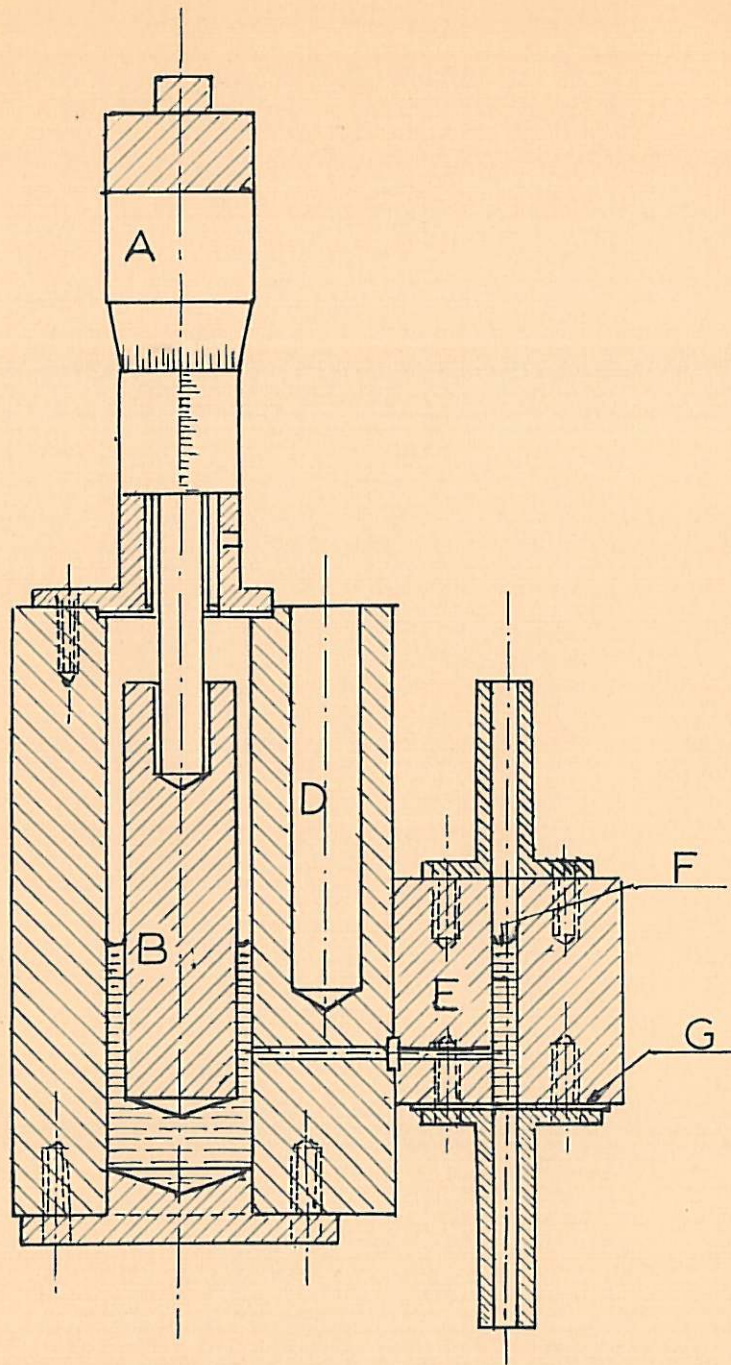
La constante de cellule, c'est-à-dire le rapport entre l'enfoncement du piston plongeur et l'élévation du liquide dans le guide a été déterminée à partir des cotes géométriques connues au 1/100 de millimètre. La précision avec laquelle cette constante est connue est de 1%, il y a donc un risque d'erreur systématique de l'ordre de $\pm 1\%$. Comme dans le montage à 10 GHz, nous plaçons la cellule ainsi que les autres éléments variables, déphaseur et atténuateur, dans la même voie.

Plusieurs éléments viennent limiter la gamme d'utilisation de cet appareillage. Nous avons vu que pour avoir une bonne détermination des pentes moyennes des courbes $\alpha(h)$ et $\varphi(h)$ il est nécessaire de faire varier la hauteur de liquide d'une demi longueur d'onde λ_g dans le guide vide (5,25mm à 34 GHz). En pratique à cause de l'influence du trou de communication entre le réservoir et le guide, il est nécessaire d'effectuer des variations plus importantes. Ceci ne pourra être réalisé que si le liquide n'est pas trop absorbant.

Ce trou introduit également une autre limitation. En effet il peut être assimilé à un guide circulaire et par suite il peut réaliser un couplage électrique entre les deux parties de la cellule de mesure. Pour éviter un tel effet, il est nécessaire que ce guide travaille en dessous de sa fréquence de coupure. La constante de propagation dépendant de ϵ' et ϵ'' , les valeurs de ϵ^* mesurables seront limitées par le diamètre de ce trou.

Les premiers essais ont montré que la méthode utilisée à 34 GHz est adaptée pour l'étude de liquides tels que le 1.2 dichloroéthane, le tétrahydrofurane, l'acétate d'éthyle.

Fig: 2



A_vis micrométrique

B_piston plongeur

D_emplacement d'un
thermomètre

E_guide d'ondes

F_niveau du liquide

G_fenêtre en mica

2.2 - Résultats expérimentaux.

La comparaison entre les résultats que nous avons obtenus à 34 GHz et ceux publiés par ailleurs dans la littérature est malaisée pour deux raisons. D'une part les résultats à cette fréquence sont peu nombreux. D'autre part les solvants étudiés peuvent contenir une quantité d'eau assez importante pour perturber appréciablement la permittivité complexe mesurée à cette fréquence.

Notre comparaison a porté principalement sur l'acétate d'éthyle. Ce solvant peut être obtenu relativement anhydre sans traitement spécial. Celui que nous avons utilisé est d'origine Merck. Sa teneur en eau mesurée par la méthode de Karl FISHER est d'environ 0,2 grs/litre. La relaxation diélectrique du solvant a été étudiée à 3°C, 20°C, 40°C et 60°C par SMYTH et ses collaborateurs [11]. La permittivité statique déterminée par une mesure à 577 mm, est connue à mieux de 1%. Pour les autres mesures effectuées à 1,25, 3,22 et 100 cm de longueur d'onde ϵ' est connu à 0,5% et ϵ'' à 3%. Pour obtenir ϵ^* à $\lambda = 0,86$ cm et à la température de 20°C, nous avons analysé les résultats de Smyth par une méthode de moindres carrés. Si nous supposons comme cet auteur que la relaxation est de type Cole-Cole

$$(4) \quad \epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

ϵ_s et ϵ_{∞} sont les permittivités statique et à fréquence infinie, τ est la valeur centrale du temps de relaxation dont la dispersion est caractérisée par α . L'analyse nous donne pour ce paramètre une valeur non significativement différente de zéro ($0,02 \pm 0,06$). Les résultats

de Smyth peuvent donc s'analyser en supposant une relaxation de type Debye ($\alpha = 0$). Les paramètres sont alors:

$$\epsilon_s = 6,04$$

$$\epsilon_{00} = 2,80 \pm 0,55$$

$$\tau = (5,20 \pm 1,37) 10^{-12} \text{ sec}$$

$$f_c = \frac{1}{2\pi\tau} = 30,6 \pm 8,06 \text{ GHz}$$

et à la longueur d'onde de 8,6mm, cet ensemble de valeurs nous permet de calculer par extrapolation:

$$\epsilon' = 3,22 \pm 0,58$$

$$\epsilon'' = 1,61 \pm 0,27$$

Sur le tableau I nous avons fait figurer quelques propriétés des solvants étudiés par Smyth et nous-même (la viscosité et la permittivité statique déduites de [11] sont interpolées à 25°C).

	Densité 25°C	Viscosité 25°C Cp	Teneur en eau g/l.	Permittivité statique 25°C
SMYTH [11]	0,894	0,436	non pré- cisée	5,94
Ce travail	0,892	0,423	0,16	5,98 \pm 0,01

Les mesures de ϵ' et ϵ'' à 8,6mm de longueur d'onde ont été effectuées sur plusieurs échantillons. Les pentes moyennes des courbes $\alpha(h)$ et $\varphi(h)$ ont été déterminées par moindres carrés. Les valeurs que l'on obtient pour la permittivité complexe sont:

$$\epsilon' = 4,29 \pm 0,13$$

$$\epsilon'' = 1,67 \pm 0,05$$

Ces valeurs ne diffèrent pas significativement de celles que l'on a obtenues en extrapolant les résultats de SMYTH [11].

II - EXPRESSION THEORIQUE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE

Avant de tenter toute interprétation théorique des données expérimentales un certain nombre de constatations s'imposent.

Les résultats récents de la littérature sont en général obtenus à des concentrations relativement élevées (quelques dixièmes à quelques moles par litre). Dans ces conditions les lois limites issues de la théorie de Debye-Huckel ne sont plus valables. De plus, nous avons montré récemment [6], que dans des solvants de constantes diélectriques voisines, un même sel peut avoir des effets macroscopiques quantitativement très différents. Ainsi toute mise en équation valable devra tenir compte de la structure moléculaire du liquide.

Si l'on considère plus particulièrement la permittivité complexe du liquide, un autre problème surgit. Dans le cas des solvants purs (on suppose le liquide non ionisé) la permittivité diélectrique ϵ^* est un coefficient phénoménologique que l'on introduit dans les équations de Maxwell macroscopiques. Pour caractériser les liquides ioniques, deux représentations sont adaptées suivant le type de mesure que l'on effectue.

Si les mesures sont faites aux fréquences acoustiques, on ne mesure que la composante du courant électrique I en phase avec le champ appliqué E . Il est alors usuel d'introduire un coefficient positif σ appelé conductivité et définie par

$$\sigma = \frac{I}{E}$$

Lorsque les mesures sont effectuées à des longueurs d'onde allant du décimètre au millimètre, on peut mesurer les deux composantes du courant. Pour un champ de pulsation ω que l'on représente par le nombre complexe $E e^{j\omega t}$, on convient alors par analogie au cas des liquides non ioniques d'introduire une permittivité complexe ϵ^* dont la définition est:

$$\frac{I}{E} = j \omega \cdot \epsilon^*$$

Dans la ^{suite} limite de ce travail nous utiliserons cette représentation pour caractériser la réponse de la solution à toute fréquence. Remarquons que l'on pourrait très bien, par analogie avec les mesures à fréquence acoustique introduire une conductivité complexe

$$\frac{I}{E} = \sigma^*$$

Nous voyons donc que pour interpréter ϵ^* , c'est-à-dire lui donner un contenu microscopique, il sera nécessaire de traiter le courant I . Ceci revient à dire que nous serons obligés de traiter à la fois, ce que l'on appelle couramment la conductivité et la relaxation diélectrique.

Nous commencerons par définir le courant I . Pour que cette définition ne souffre d'aucun caractère arbitraire, nous la poserons à partir des équations de Maxwell microscopiques.

Nous calculerons la valeur moyenne de I et par suite ϵ^* en supposant que le champ appliqué est suffisamment faible pour que la solution ne s'écarte qu'infinitement peu de son état d'équilibre. Nous montrerons alors que l'on peut appliquer dans les solutions électrolytiques un formalisme analogue à celui de KUBO [12] et qu'il est

possible d'obtenir pour ε^* une expression valable des fréquences acoustiques au domaine ultrahertzien, et quelle que soit la concentration en sel. Ce passage des propriétés microscopiques aux effets macroscopiques fera l'objet de ce chapitre. Dans le suivant nous nous préoccupons essentiellement de l'interprétation microscopique des phénomènes.

Dans le cadre de la physique classique, on peut considérer la matière comme un ensemble de charges électriques (électrons et noyaux) placés dans le vide. Le champ électromagnétique en tout point de l'espace est lié aux positions et aux vitesses des particules par les équations de Maxwell microscopiques. MAZUR et NIJBOER [13] ont montré que l'on peut appliquer à toutes les grandeurs intervenant dans ces équations les méthodes habituelles de la mécanique statistique et que l'on retrouve alors la forme habituelle sous laquelle on utilise les équations de Maxwell macroscopiques.

C'est à partir des équations de Maxwell microscopiques que nous allons définir les différentes grandeurs que nous utiliserons.

1 - Définition des grandeurs utilisées.

En utilisant les notations de MAZUR et NIJBOER [13] les équations de Maxwell microscopiques, en un point \vec{R} , s'écrivent :

$$(5) \quad \text{div } \vec{b} = 0$$

$$(6) \quad \text{rot } \vec{e} = - \dot{\vec{b}}$$

$$(7) \quad \text{div } \varepsilon_0 \vec{e} = \sum_{k,i} e_{ki} \delta(\vec{R}_k + \vec{r}_{ki} - \vec{R})$$

$$(8) \quad \frac{1}{\mu_0} \text{rot } \vec{b} = \varepsilon_0 \dot{\vec{e}} + \sum_{k,i} e_{ki} (\vec{R}_k + \vec{r}_{ki}) \delta(\vec{R}_k + \vec{r}_{ki} - \vec{R})$$

où \vec{b} et \vec{e} sont les champs électrique et magnétique, δ est la distribution de Dirac à 3 dimensions, $\epsilon_0 = 1/36\pi \cdot \text{F/m}$, 10^{-9}
 $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$, les opérateurs div et rot sont pris relativement à \vec{R} . Pour écrire ces équations on suppose les charges élémentaires i (électrons ou noyaux) regroupées en espèces k (molécules, ions....). Chaque charge élémentaire e_{ki} est repérée par rapport au centre de gravité de l'espèce k par \vec{r}_{ki} , le centre de gravité est lui-même repéré par \vec{R}_k .

Dans les solutions électrolytiques, nous regrouperons les charges élémentaires en deux types d'espèces: les espèces polaires ou non chargées (molécules de solvant, agrégats ioniques....) et les espèces chargées (ions, ions solvatés....). Nous supposerons, pour simplifier l'exposé et comme on le fait habituellement dans les théories diélectriques, que les espèces polaires sont immobiles et que leurs moments quadrupolaires ou d'ordre supérieur sont négligeables. Nous nous intéresserons aux liquides dépourvus de propriétés magnétiques macroscopiques. Nous supposerons également que les espèces chargées sont indéformables et qu'elles ont une répartition électronique suffisamment symétrique pour que

$\sum_i e_{ki} \vec{r}_{ki} = 0$. Leur moment quadrupolaire sera aussi supposé nul. Développons comme [13], les distributions par rapport aux puissances de \vec{r}_{ki} ; les équations (7) et (8) s'écrivent:

$$(9) \quad \text{div}[\epsilon_0 \vec{e} + \sum_{k,i} e_{ki} \vec{r}_{ki} \delta(\vec{R}_k - \vec{R}) + \dots] \\ = \sum_k e_k \delta(\vec{R}_k - \vec{R})$$

$$(10) \quad \frac{1}{\mu_0} \text{rot} [\vec{b}_+ \dots] = \epsilon_0 \dot{\vec{e}} + \sum_{k,i}^m e_{ki} \dot{\vec{r}}_{ki} \delta(\vec{R}_k - \vec{R}) + \sum_k^c e_k \dot{\vec{R}}_k \delta(\vec{R}_k - \vec{R})$$

Dans (10) les sommations $\sum_{k,i}^m$ et $\sum_{k,i}^c$

portent respectivement sur les espèces polaires et les espèces chargées. Nous poserons:

$$(11) \quad \vec{p}(\vec{R}) = \sum_{k,i}^m e_{ki} \vec{r}_{ki} \delta(\vec{R}_k - \vec{R})$$

$$(12) \quad \rho(\vec{R}) = \sum_k^c e_k \delta(\vec{R}_k - \vec{R})$$

$$(13) \quad \vec{i}_c(\vec{R}) = \sum_k^c e_k \dot{\vec{R}}_k \delta(\vec{R}_k - \vec{R})$$

$$(14) \quad \vec{i}_d(\vec{R}) = \sum_{k,i} e_{ki} \dot{\vec{r}}_{ki} \delta(\vec{R}_k - \vec{R}) + \epsilon_0 \dot{\vec{e}}$$

$$(15) \quad \vec{i}(\vec{R}) = \vec{i}_c(\vec{R}) + \vec{i}_d(\vec{R})$$

où $\vec{p}(\vec{R})$, $\rho(\vec{R})$, $\vec{i}_c(\vec{R})$, $\vec{i}_d(\vec{R})$ et $\vec{i}(\vec{R})$ représentent respectivement les densités de polarisation, de charge, de courant de conduction, de courant de déplacement et de courant total. Ces quantités sont des grandeurs dynamiques et il est nécessaire de passer aux valeurs moyennes pour trouver les grandeurs mesurables.

Pour un système isolé (T), MAZUR et NIJBOER [13], après IRVING et KIRKWOOD [14] ont montré que toute variable dynamique \vec{y} vérifie la relation

$$(16) \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{y} \rangle_T = \langle \dot{\vec{y}} \rangle_T$$

où $\langle \rangle_T$ représente une moyenne sur un tel système. Ceci permet, compte tenu des hypothèses précédentes, de retrouver à partir de (5), (6), (7), (8) les équations de Maxwell sous leur forme habituelle:

$$(17) \quad \text{div} \langle \vec{b} \rangle_T = 0$$

$$(18) \quad \text{rot} \langle \vec{e} \rangle_T = - \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{b} \rangle_T$$

$$(19) \quad \text{div} [\epsilon_0 \langle \vec{e} \rangle_T + \langle \vec{p} \rangle_T] = \langle \rho \rangle_T$$

$$(20) \quad \frac{1}{\mu_0} \text{rot} \langle \vec{b} \rangle_T = \langle \vec{i}_c \rangle_T + \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon_0 \langle \vec{e} \rangle_T + \langle \vec{p} \rangle_T]$$

On peut ajouter à ceci la relation

$\langle \rho \rangle_T = 0$ exprimant l'électroneutralité de la solution. La densité de courant total s'écrit alors :

$$(21) \quad \langle \vec{i}(\vec{R}) \rangle_T = \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{e}(\vec{R}) \rangle_T + \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{p}(\vec{R}) \rangle_T + \langle \vec{i}_c(\vec{R}) \rangle_T$$

où $\langle \vec{e}(\vec{R}) \rangle_T$, $\langle \vec{i}_c(\vec{R}) \rangle_T$ et $\langle \vec{p}(\vec{R}) \rangle_T$ représentent les moyennes en \vec{R} du champ électrique, de la densité de courant de conduction et de la polarisation. Pour relier les différents termes de l'équation (21) à des grandeurs moléculaires, il est nécessaire de connaître la fonction de distribution sur (T) ou sur un système plus adapté au problème.

2 - Fonction de distribution pour un système non isolé.

Pour étudier les propriétés diélectriques des solvants purs, on néglige le transport de charge dû à l'autodissociation du liquide; de plus, on suppose généralement que les molécules ne subissent pas de translation. Ceci permet de considérer l'échantillon comme un système fermé. On peut supposer que le générateur de champ électromagnétique est assez éloigné pour qu'il n'existe aucune

corrélation entre les particules du générateur et celles du liquide étudié. Il est alors possible de montrer que le système se comporte comme un système isolé [15]. Dans ces conditions, on peut, comme l'a fait GLARUM [16], utiliser la théorie de la réponse linéaire de KUBO [12] pour étudier le liquide dans son ensemble.

Dans le cas d'une solution électrolytique le problème est différent car il n'est plus possible, à cause du transport de charges, d'assimiler le liquide à un système isolé. On pourra toutefois trouver un système isolé qui contienne la solution. Supposons par exemple que celle-ci remplisse tout l'espace entre deux électrodes planes, parallèles, reliées à un générateur d'énergie électromagnétique (fig. 3A). Cet ensemble constitue un système isolé (T) dont on peut formellement connaître la fonction de distribution ρ . Cependant le système (T) est peu maniable car pour décrire, par exemple, le transport de charges au sein du liquide, il est nécessaire de tenir compte des effets aux électrodes.

Au lieu d'étudier (T), il est plus simple de considérer au sein du liquide un système (S) (fig. 3B) constitué par les particules contenues à l'intérieur d'un volume V; on peut toujours choisir V assez petit et assez éloigné des électrodes pour que les propriétés électriques y soient uniformes, mais assez grand pour contenir un grand nombre de particules. Le système (S) sera en général ouvert et hors de l'équilibre; les moyennes sur (S), notées $\langle \rangle$, auront les mêmes valeurs que celles prises sur (T); mais sur (S) la relation (16) ne pourra pas être considérée a priori comme vérifiée et l'expression du courant total sera:

$$(22) \quad \langle \vec{i}(\vec{R}) \rangle = \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{e}(\vec{R}) \rangle + \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{p}(\vec{R}) \rangle + \langle \vec{i}_c(\vec{R}) \rangle$$

Le problème consiste maintenant à trouver la fonction de distribution f du système (S) pour exploiter (22). Si (R) est le système formé des particules de (T) qui n'appartiennent pas à (S), f s'obtient en intégrant ρ sur l'espace des phases relatif à (R). Mc LENNAN [15] a montré que si les interactions entre particules de (S) et de (R) sont indépendantes de la quantité de mouvement, c'est-à-dire se réduisent à un potentiel v , f obéit à l'équation:

$$(23) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \{f, H\} + \sum_{\alpha} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}_{\alpha}} \vec{F}_{\alpha}$$

où H est la partie de l'hamiltonien de (T) qui ne dépend pas de la phase de (S); l'indice α repère les particules de (S), \vec{F} représente l'effet de (R) sur (S) et a pour expression:

$$(24) \quad \vec{F}_{\alpha} = - \int g X \frac{\partial v}{\partial q_{\alpha}} d\psi$$

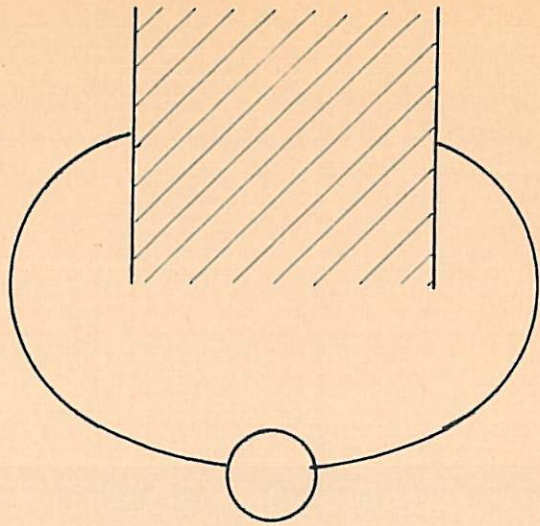
g et $d\psi$ sont la fonction de distribution et l'élément de volume dans l'espace des phases de (R). La corrélation entre les particules de (S); et de (R) est exprimée par $X = \rho/fg$. En l'absence de corrélation ($X = 1$), la forme \vec{F}_{α} dérive d'un potentiel d'action moyen:

$$(25) \quad \langle v \rangle_R = \int g v d\psi$$

et \vec{F}_{α} est indépendant de \vec{p}_{α} . Nous supposons que \vec{F}_{α} ne dépend que de \vec{q}_{α} même si $X \neq 1$

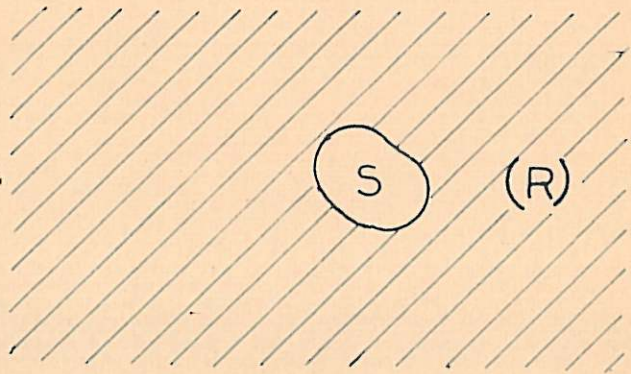
Lorsque (T) est à l'équilibre, on peut trouver une solution f_0 de (23) en introduisant une fonction potentielle $U_0 = \sum_{\alpha} U_{\alpha 0}(\vec{q}_{\alpha})$, reliée au potentiel v par:

$$(26) \quad \frac{\partial U_0}{\partial q_{\alpha}} = \frac{\partial U_{\alpha 0}}{\partial q_{\alpha}} = \int g_0 X_0 \frac{\partial v_0}{\partial q_{\alpha}} d\psi$$



(T)

Fig: 3 A



(T)

Fig: 3 B

Dans ce cas (23) a pour solution, C étant une constante de normalisation:

$$(27) \quad f_0 = C e^{-\beta [H+U_0]}$$

En dehors de l'équilibre, nous considérerons des perturbations assez faibles pour que soient infiniment petites les quantités:

$$\Delta f(t) = f(t) - f_0$$

$$\Delta \vec{F}_\alpha(t) = \vec{F}_\alpha(t) - \vec{F}_{\alpha 0}$$

L'équation (23) s'écrit alors:

$$(28) \quad \frac{\partial}{\partial t} \Delta f(t) + [\Delta f(t), H+U_0] + \Delta \vec{F}_\alpha(t) \frac{\partial f_0}{\partial \vec{p}_\alpha} + \vec{\Delta F}_\alpha(t) \frac{\partial \Delta f(t)}{\partial \vec{p}_\alpha} = 0$$

Le dernier terme peut être considéré comme infiniment petit devant celui qui le précède, aussi le négligerons-nous. Compte tenu des hypothèses faites sur v:

$$(29) \quad \frac{\partial f_0}{\partial \vec{p}_\alpha} = -\beta f_0 \frac{\partial}{\partial \vec{p}_\alpha} [H+U_0] = -\beta f_0 \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_\alpha} = -\beta f_0 \vec{q}_\alpha$$

L'équation (28) admet une solution formelle analogue à celle de KUBO qui s'écrit, si le système est à l'équilibre en $t = -\infty$:

$$(30) \quad \Delta f(t) = \int_{-\infty}^t e^{jL(t-t')} \sum_{\alpha} \vec{q}_\alpha \Delta \vec{F}_\alpha(t') f_0 dt'$$

où L est l'opérateur de Liouville

$$(31) \quad j L. \vec{A}(t) = - [\vec{A}, H + U_0]$$

L'expression (30) diffère de celle obtenue par KUBO [12] pour les systèmes isolés par la force $\Delta \vec{F}_\alpha(t)$ qui est ici une variable de phase. Pour préciser la signification de cette force, nous transformerons son expression (24) en écrivant:

$$(32) \quad X = \frac{P}{f.g} = 1 + h$$

il est aisé de voir que (24) s'écrit:

$$(33) \quad \vec{F}_\alpha = - \frac{\partial}{\partial \vec{q}_\alpha} \langle v \rangle_R - \int gh \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{q}_\alpha} d\Psi$$

Si les systèmes (S) et (R) ne sont plus en contact matériel mais suffisamment éloignés, l'intégrale sera nulle ($h=0$), de plus le premier terme du second membre ne dépendra que de (R); alors \vec{F}_α peut être rigoureusement considéré comme une quantité macroscopique et sa signification est la même que celle intervenant dans la théorie de KUBO. Si les deux systèmes sont en contact, chacun des deux termes intervenant dans (33) dépend de la phase de (S).

Nous supposerons néanmoins en première approximation que $\Delta \vec{F}_\alpha(t)$ peut être remplacée par une grandeur macroscopiques et compte tenu de l'expression (33), nous relierons $\Delta \vec{F}_\alpha(t)$ au champ $\vec{E}(t)$ existant effectivement dans la matière ($\vec{E}(t) = \langle \vec{e}(\vec{R}) \rangle = \langle \vec{e}(\vec{R}) \rangle_T$), c'est-à-dire celui intervenant dans les équations de Maxwell par la relation

$$(34) \quad \Delta \vec{F}_\alpha(t) = e_\alpha \vec{E}(t)$$

Nous verrons que cette hypothèse est justifiée par le fait qu'elle nous permettra de retrouver dans le cas des liquides purs, un certain nombre de relations déterminées par des voies différentes. La fonction de distribution de (S) est alors:

$$(35) \quad f = f_0 + \beta f_0 \int_{-\infty}^t e^{jL(t-t')} \vec{E}(t') \sum_{\alpha} \dot{\vec{q}}_{\alpha} e_{\alpha} dt'$$

Cette expression peut être transformée en introduisant le moment dipolaire total de (S),

$$(36) \quad \vec{M} = \sum_{\alpha} \vec{q}_{\alpha} e_{\alpha}$$

sa dérivée par rapport au temps,

$$(37) \quad \dot{\vec{M}} = \sum_{\alpha} \dot{\vec{q}}_{\alpha} e_{\alpha} = \dot{\vec{M}}_c + \dot{\vec{M}}_m$$

et l'évolution de $\dot{\vec{M}}$ avec le temps

$$(38) \quad \dot{\vec{M}}(t'-t) = e^{-jL(t'-t)} \dot{\vec{M}}$$

Chacune de ces quantités introduites peut se mettre sous la forme d'une somme de deux termes, l'un relatif aux espèces polaires, l'autre relatif aux espèces chargées. On notera par exemple:

$$\vec{M} = \vec{M}_c + \vec{M}_m$$

Compte tenu de ces définitions nous écrivons

$$(39) \quad f = f_0 + \Delta f(t) = f_0 + \beta f_0 \int_{-\infty}^t \dot{\vec{M}}(t'-t) \vec{E}(t') dt'$$

Si l'on considère une grandeur vectorielle \vec{A} sa valeur moyenne est indépendante de \vec{R} si la matière est isotrope. Dans le cas où le champ électrique est sinusoïdal $\vec{E}(t) = \vec{E} e^{j\omega t}$, il est facile de montrer que la projection de $\vec{A}(t)$ sur la direction de \vec{E} est

$$(40) \quad A(t) = \frac{\beta E}{j} e^{j\omega t} \int_{-\infty}^t \phi_A(\tau) e^{j\omega \tau} d\tau$$

où $\phi_A(\tau)$ est la fonction réponse. Elle se présente sous la forme d'une fonction de corrélation:

$$(41) \quad \phi_A(\tau) = \langle \vec{A}(0) \dot{\vec{M}}(\tau) \rangle = \int_{\Gamma} \vec{A}(0) \dot{\vec{M}}(\tau) f_0 d\Gamma$$

Nous allons appliquer la relation (40) aux différentes grandeurs que nous avons définies.

3 - Expression du courant total $\langle \vec{i}(R) \rangle$

Celui-ci se calcule à partir de (22) en utilisant (40) et (41) et en remplaçant chaque variable dynamique par son expression tirée de (11) ou (13); le champ $\langle \vec{e}(\vec{R}) \rangle$ est par définition égal à $\vec{E}e^{j\omega t}$. On peut faire abstraction des distributions de Dirac qui figurent dans (11) et (13), le résultat final étant indépendant de \vec{R} ; ceci permet d'écrire,

$$\vec{i}_c(\vec{R}) = v^{-1} \dot{\vec{M}}_c = \sum_k^c e_k \dot{\vec{R}}_k$$

$$\vec{p}(\vec{R}) = v^{-1} \dot{\vec{M}}_m = \sum_{k,i} e_{ki} \dot{\vec{r}}_{ki}$$

On voit immédiatement que les fonctions de corrélation du type (41) font apparaître des effets croisés entre polarisation et courant, d'une part parce que la fonction de distribution f_0 tient compte de toutes les particules, d'autre part, et de manière explicite, parce que $\phi(\tau)$ contient la grandeur $\dot{\vec{M}}(\tau) = \dot{\vec{M}}_c(\tau) + \dot{\vec{M}}_m(\tau)$. En la conservant sous cette forme, on peut exprimer l'amplitude complexe du courant total comme la somme de trois termes:

$$(42) \quad \vec{I}(\omega) = \vec{I}_d(\omega) + \vec{I}_c(\omega) + \vec{I}_Z(\omega)$$

$$(42) \quad \vec{I}_d(\omega) = j\omega \vec{E} + j\omega (\beta \vec{E} / 3V) \int_{-\infty}^0 e^{j\omega \tau} \langle \dot{\vec{M}}_m(0) \dot{\vec{M}}_m(\tau) \rangle d\tau$$

$$(43) \quad \vec{I}_c(\omega) = (\beta \vec{E} / 3V) \int_{-\infty}^0 e^{j\omega \tau} \langle \dot{\vec{M}}_c(0) \dot{\vec{M}}_c(\tau) \rangle d\tau$$

$$(44) \quad \vec{I}_Z(\omega) = \left(\beta \vec{E} / 3V \right) \int_{-\infty}^0 e^{j\omega z} \langle \dot{\vec{M}}_c(0) \dot{\vec{M}}_m(z) \rangle dz + j\omega \left(\beta \vec{E} / 3V \right) \int_{-\infty}^0 e^{j\omega z} \langle \dot{\vec{M}}_m(0) \dot{\vec{M}}_c(z) \rangle dz$$

Le courant $I_d(\omega)$ représente la valeur que prendrait $I(\omega)$ si l'on supposait immobiles les espèces chargées. On peut ainsi introduire une permittivité complexe ϵ_d^* que l'on appellera, arbitrairement, "permittivité diélectrique":

$$(45) \quad \begin{aligned} \vec{I}_d(\omega) &= j\omega \epsilon_0 \epsilon_d^* \vec{E} \\ \epsilon_d^* &= \epsilon_d'(\omega) - j \epsilon_d''(\omega) \\ \epsilon_d^* &= 1 + \left(\beta / 3V \epsilon_0 \right) \int_{-\infty}^0 e^{j\omega z} \langle \dot{\vec{M}}_m(0) \dot{\vec{M}}_m(z) \rangle dz \end{aligned}$$

Ceci revient à écrire pour la polarisation une expression analogue à celle de GLARUM [16]. On peut transformer aisément (45) en faisant une intégration par partie

$$(46) \quad \epsilon_d^* = 1 + \frac{\beta}{3V \epsilon_0} \langle \dot{\vec{M}}_m^2(0) \rangle \left[\frac{1 - j\omega \int_{-\infty}^0 e^{j\omega z} \langle \dot{\vec{M}}_m(0) \dot{\vec{M}}_m(z) \rangle dz}{\langle \dot{\vec{M}}_m^2(0) \rangle} \right]$$

Le courant $\vec{I}_c(\omega)$ est celui qu'on obtiendrait en négligeant de faire figurer explicitement les espèces polaires. On peut décomposer $\vec{I}_c(\omega)$ en faisant apparaître la vitesse des particules chargées:

$$(47) \quad \vec{I}_c(\omega) = \vec{I}_{c1}(\omega) + \vec{I}_{c2}(\omega)$$

$$(48) \quad \vec{I}_{c1}(\omega) = \left(\beta \vec{E} / 3V \right) \int_{-\infty}^0 e^{j\omega z} \sum_k \epsilon_k^2 \langle \dot{\vec{R}}_k(0) \dot{\vec{R}}_k(z) \rangle dz$$

$$(49) \quad \vec{I}_{c2}(\omega) = \left(\beta \vec{E} / 3V \right) \int_{-\infty}^0 e^{j\omega\tau} \sum_k e_k \sum_{j \neq k} e_j \cdot \\ \langle \dot{\vec{R}}_j(0) \dot{\vec{R}}_k(\tau) \rangle d\tau$$

Alors que $\vec{I}_{c1}(\omega)$ est lié à la vitesse quadratique moyenne des espèces chargées, $\vec{I}_{c2}(\omega)$ représente la corrélation dans le temps entre leur vitesse de déplacement et la variation de polarisation de leur "atmosphère ionique". C'est l'expression rigoureuse de l'effet de relaxation prévu par DEBYE et FALKENHAGEN [17]. En particulier cette expression est valable à toute concentration et n'apparaît pas comme une conséquence de la théorie de Debye et Huckel.

Le terme $\vec{I}_Z(\omega)$ représente les effets croisés entre courant et polarisation. Il provient du calcul de $\langle \dot{\vec{i}}_c \rangle$, comme l'avaient prévu BOYD [18] et ZWANZIG [19], mais aussi du calcul de $\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{p} \rangle$. En intégrant par parties la première intégrale figurant dans $\vec{I}_Z(\omega)$, on peut écrire:

$$(50) \quad \vec{I}_Z(\omega) = \left(\beta \vec{E} / 3V \right) \langle \dot{\vec{M}}_c(0) \dot{\vec{M}}_m(0) \rangle \\ + j\omega \left(\beta \vec{E} / 3V \right) \int_{-\infty}^0 e^{j\omega\tau} \left[\langle \dot{\vec{M}}_m(0) \dot{\vec{M}}_c(\tau) \rangle \right. \\ \left. - \langle \dot{\vec{M}}_c(0) \dot{\vec{M}}_m(\tau) \rangle \right] d\tau$$

En remarquant que les fonctions de corrélation sont stationnaires et en leur appliquant le principe de réversibilité microscopique [12], on peut écrire:

$$\langle \vec{M}_c(0) \vec{M}_m(\tau) \rangle = \langle \vec{M}_c(-\tau) \vec{M}_m(0) \rangle = - \langle \vec{M}_m(0) \vec{M}_c(\tau) \rangle$$

On obtient ainsi:

$$(51) \quad \vec{I}_Z(\omega) = (\beta \vec{E} / 3V) \langle \vec{M}_c(0) \vec{M}_m(0) \rangle + 2j\omega (\beta \vec{E} / 3V) \int_{-\infty}^0 e^{j\omega\tau} \langle \vec{M}_m(0) \vec{M}_c(\tau) \rangle d\tau$$

Il est facile de vérifier que le premier représente $I_Z(0)$, c'est-à-dire la contribution des effets croisés au courant continu.

Si l'on revient à l'expression globale de $I(\omega)$, on voit aisément en intégrant $I_c(\omega)$ par parties, qu'elle peut se mettre sous la forme:

$$(52) \quad \vec{I}(\omega) = j\omega \epsilon_0 \epsilon_d^*(\omega) \vec{E} + \sigma_0 \vec{E} + j\omega \epsilon_0 \chi^*(\omega) \vec{E}$$

où $\epsilon_d^*(\omega)$ est défini en (45) et où

$$(53) \quad \sigma_0 = (\beta / 3V) \langle \vec{M}_c(0) [\vec{M}_c(0) + \vec{M}_m(0)] \rangle$$

$$(54) \quad \chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - j \chi''(\omega) \\ = (\beta / 3V) \int_{-\infty}^0 \langle \vec{M}_c(\tau) [\vec{M}_c(0) + 2\vec{M}_m(0)] \rangle e^{j\omega\tau} d\tau$$

Le terme $\sigma_0 \vec{E}$ représente le courant mesuré à fréquence nulle; il contient à la fois la contribution de l'effet Debye-Falkenhagen et de l'effet Boyd-Zwanzig. Pratiquement c'est le courant mesuré à une fréquence suffisamment basse.

Si l'on néglige la contribution de $\chi^*(\omega)$, on voit que les mesures de permittivité complexe peuvent s'interpréter en admettant la superposition de deux phénomènes: d'une part des pertes ohmiques représentées par une conductivité σ_0 , indépendante de la fréquence, d'autre

part une relaxation des espèces polaires, représentée par la variation de $\epsilon_d^*(\omega)$ avec la fréquence. Cette relaxation est la même qu'en l'absence d'un transport d'espèces chargées à ceci près que la fonction de corrélation $\langle \vec{M}_m(0) \vec{M}_m(\tau) \rangle$ est calculée à partir d'une fonction de distribution où interviennent toutes les particules.

La susceptibilité complexe $\chi^*(\omega)$ représente l'écart entre la situation simple précédente et la réalité. On peut calculer aisément $\chi^*(\omega)$ pour $\omega = 0$. On trouve:

$$(55) \quad \chi(0) = (\beta/3V\epsilon_0) \langle \vec{M}_c(0)^2 \rangle + 2(\beta/3V\epsilon_0) \langle \vec{M}_c(0) \vec{M}_m(0) \rangle$$

Cette quantité correspond à une variation de permittivité statique en présence des espèces chargées. Le premier terme représente l'accroissement prévu par Debye et Falkenhagen. Le second est un terme analogue dû aux effets croisés mais il est difficile de préjuger de son signe.

La permittivité complexe $\epsilon^*(\omega)$ effectivement mesurée étant définie par

$$(56) \quad \begin{aligned} \vec{I}(\omega) &= j\omega \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) \vec{E} \\ &= j\omega \epsilon_0 \left[\epsilon_d^*(\omega) + \frac{\sigma_0}{j\omega \epsilon_0} + \chi^*(\omega) \right] \vec{E} \\ &= j\omega \epsilon_0 \left[\epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \right] \end{aligned}$$

on obtient en séparant les parties réelles et imaginaires

$$(57) \quad \epsilon'(\omega) = \epsilon_d'(\omega) + \chi'(\omega)$$

$$(58) \quad \epsilon''(\omega) = \epsilon_d''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\omega \epsilon_0} + \chi''(\omega)$$

Les termes $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ étant majorés par $|\chi^*(\omega)|$, et ce module étant lui-même majoré par $\chi^*(0)$ comme on le vérifie aisément, l'hypothèse $\chi(0) = 0$ est suffisante pour entraîner:

$$(53) \quad \epsilon^* = \epsilon_d^*(\omega) - j \sigma_0 / \omega \epsilon_0$$

4 - Permittivité diélectrique.

On a vu plus haut que ϵ_d^* était défini en supposant immobiles les espèces chargées. Dans ce cas on doit retrouver formellement les relations habituelles des liquides non conducteurs. Pour comparer l'expression de ϵ_d^* que nous avons obtenue aux différentes relations établies dans la littérature, nous supposons que le liquide se réduit à un ensemble de molécules rigides ($\epsilon_{00} = 1$). Pour faire ces comparaisons nous nous placerons dans le système u.e.s.c.g.s couramment utilisé dans la théorie des diélectriques. L'expression (45) devient:

$$(60) \quad \epsilon_d^* - 1 = \frac{4\pi\beta}{3V} \int_{-\infty}^0 e^{j\omega\tau} \langle \vec{M}_m(0) \dot{\vec{M}}_m(\tau) \rangle d\tau$$

et la permittivité statique $\epsilon_d^*(0) = \epsilon$ s'écrit

$$(61) \quad \epsilon - 1 = \frac{4\pi\beta}{3V} \langle M_m^2(0) \rangle$$

KIRKWOOD [20] le premier a montré que l'on pouvait relier la permittivité statique à des fluctuations de moment dipolaire. Il a établi la relation:

$$(62) \quad \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi\beta}{9V} \langle M^2 \rangle_v$$

où $\langle M^2 \rangle_v$ représente la valeur quadratique moyenne du moment dipolaire d'un échantillon de forme sphérique placé

dans le vide et en l'absence de champ appliqué. Il a montré aussi par des considérations électrostatiques que $\langle M^2 \rangle_V$ peut s'exprimer à partir du moment moyen $\langle \vec{M}(\vec{\mu}_i) \rangle$ d'une petite sphère polarisée par une molécule $\vec{\mu}_i$ placé en son centre. La relation (62) devient:

$$(63) \quad \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{3\epsilon} = \frac{4\pi}{9} \beta \frac{N}{V} \langle \vec{M}(\vec{\mu}_i) \rangle$$

où N/V est le nombre de molécules par unité de volume. Cette relation est plus souvent écrite sous la forme:

$$(64) \quad \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{3\epsilon} = \frac{4\pi}{9} \beta \frac{N}{V} g \mu^2$$

où l'on introduit le paramètre g de corrélation d'orientation entre molécules voisines. Par un certain nombre de considérations et d'hypothèses supplémentaires, on peut tenir compte de la déformation des molécules. La relation généralement utilisée actuellement dans la théorie des diélectriques s'écrit:

$$(65) \quad \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{3\epsilon} = \frac{4\pi}{9} \beta \frac{N}{V} g \mu_v^2 \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2$$

où ϵ_∞ est la permittivité que l'on aurait pour $\vec{\mu} = 0$ et où μ_v est le moment dipolaire des molécules placées dans le vide. Dans le cas où $g = 1$, la relation (65) se réduit à la formule d'Onsager.

Une dizaine d'années après KIRKWOOD, FROHLICH [22] a retrouvé (64) et (65) mais par une démarche très différente, c'est-à-dire, en considérant comme nous l'avons fait ici un système plongé dans son propre milieu. Toutefois le moment quadratique moyen trouvé par FROHLICH a une expression différente de celle que nous trouvons en (61). La relation 7-11 du mémoire de FROHLICH [22] s'écrit en effet:

$$(66) \quad \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{3\epsilon} = \frac{4\pi}{3V} \beta \langle \vec{M}^2 \rangle$$

où M a la même signification que $M_m(0)$ dans (61). On constate qu'entre (61) et (66) apparaît le rapport $3\varepsilon/2\varepsilon + 1$

Pour rechercher la cause de cette différence, nous avons repris la démonstration de FRÖHLICH. Celle-ci contient en réalité une hypothèse implicite très importante. FRÖHLICH choisit a priori une fonction de distribution ([22] équation 7-11) pour caractériser son système. Ce choix le conduit pour calculer l'hamiltonien, à utiliser le champ de cavité (\bar{G}), c'est-à-dire le champ produit par un milieu infini, homogène et polarisé uniformément dans une petite cavité creusée en son sein. En fait nous avons vu que la fonction de distribution est donnée par la formule (30). Nous avons vu aussi que la force qui intervient dans cette expression est en toute rigueur une variable de phase et que le champ E_α que l'on doit utiliser a pour définition

$$(67) \quad e_\alpha \vec{E}_\alpha = - \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial q_\alpha} R - \int gh \frac{\partial V}{\partial q_\alpha} d\psi$$

Il est aisé de voir que le champ E_α se réduira au champ de cavité si $h = 0$, c'est-à-dire si on néglige toutes les interactions entre la sphère et le milieu dans lequel elle est plongée. L'introduction du champ de cavité suppose donc une hypothèse importante sur les interactions entre (S) et le reste de l'échantillon.

Nous allons montrer de plus que la relation (66), compte tenu de la définition de M ne peut se réduire à (64) dans le cas particulièrement simple où l'on peut négliger toute corrélation d'orientation entre molécules voisines ($g = 1$). Dans ce cas on peut en première approximation assimiler le solvant à un milieu continu. Supposons de plus que chaque molécule occupe le centre d'une sphère vide. Ces hypothèses reviennent à prendre un modèle analogue à celui d'ONLAGER [21]. L'échantillon étant

homogène toutes les molécules qui le composent sont équivalentes et l'on peut écrire:

$$(68) \quad \langle M^2 \rangle = N \langle \vec{\mu} \cdot \vec{M}(\vec{\mu}) \rangle = N \vec{\mu} \langle \vec{M}(\vec{\mu}) \rangle$$

où $\vec{M}(\vec{\mu})$ est le moment du système polarisé par une molécule de moment $\vec{\mu}$, et dont l'orientation est fixée.

Avec le modèle choisi, nous pouvons calculer le potentiel ϕ créé par $\vec{\mu}$ dans le milieu continu et en un point \vec{r} de son centre

$$(69) \quad \phi = \frac{3}{2\epsilon + 1} \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{r}}{r^3}$$

La polarisation \vec{P} dans le milieu continu de volume V et dont on a exclu le volume V_0 de la molécule sera

$$(70) \quad \vec{P} = - \frac{\epsilon - 1}{4} \text{ grad } \phi$$

et le moment du milieu continu sera

$$(71) \quad \langle \vec{M}(\vec{\mu}) \rangle = \vec{\mu} + \int_{V_0}^V \vec{P} \, dv = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{\mu}$$

Nous avons donc

$$(72) \quad \langle M^2 \rangle = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} N \mu^2$$

Reportée dans (61) cette expression conduit bien à (64) pour $g = 1$. FRÖHLICH trouve également (64), mais en égalant, en fin de compte, $\langle M^2 \rangle$ à $N \langle \mu^2 \rangle$ directement (relations 7-32, 8-4 et 8-6 de [22], en posant $n^2 = 1$), ce qui est inexact comme nous venons de le voir.

En partant de la théorie de KIRKWOOD et du formalisme de KUBO [12], GLARUM [16] a retrouvé la relation de Powles, reliant temps de relaxation macroscopique T et microscopique τ , dans le cas où la fonction de corrélation varie exponentiellement avec le temps.

$$(73) \quad T = \frac{3 \varepsilon}{2\varepsilon + 1} \tau$$

Dans un article de mise au point COLE [23] a examiné un certain nombre de relation entre T et τ . La relation (73) est celle qui s'accorde le mieux avec les résultats expérimentaux. Nous allons montrer que (73) peut également être obtenue à partir de (61). Cette dernière équation peut se transformer simplement en

$$(74) \quad \varepsilon_d^* - 1 = \frac{4\pi\beta}{3V} \langle M_m^2(0) \rangle \mathcal{L} [-\dot{\phi}(t)]$$

$$(75) \quad \frac{\varepsilon_d^* - 1}{\varepsilon - 1} = \mathcal{L} [-\dot{\phi}(t)]$$

où nous avons introduit la fonction de corrélation normalisée

$$(76) \quad \phi_m(\tau) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \vec{M}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \vec{M}(0) \rangle}$$

et la transformée de Laplace de sa dérivée par rapport au temps $\mathcal{L} [-\dot{\phi}_m(t)]$.

Utilisant les mêmes arguments que GLARUM [16] et COLE [24], nous pouvons relier $\phi_m(t)$ à une fonction de relaxation microscopique

$$(77) \quad \varphi_m(\tau) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(0) \rangle}$$

par la relation

$$(78) \quad \mathcal{L} [-\dot{\phi}_m(t)] = \frac{\mathcal{L} [-\dot{\varphi}_m(t)]}{(1-A) + A \mathcal{L} [-\dot{\varphi}_m(t)]}$$

avec

$$1 - A = \frac{3 \varepsilon}{2 \varepsilon + 1}$$

La permittivité complexe s'écrit alors:

$$(79) \quad \frac{\epsilon_d^* - 1}{\epsilon - 1} = \frac{1}{A + \frac{1 - A}{\mathcal{L}[-\varphi_m(t)]}}$$

Pour une fonction $\varphi_m(t)$ de la forme $\varphi_m(t) = e^{-t/\tau}$
 (33) devient:

$$(80) \quad \frac{\epsilon_d^* - 1}{\epsilon - 1} = \frac{1}{1 + j\omega T} \quad \text{avec} \quad T = \frac{3 \epsilon}{2 \epsilon + 1} \tau$$

Nous voyons donc que la mise en équation que nous proposons est en accord avec les théories diélectriques aussi bien pour la permittivité statique que pour la réponse en fréquence. De plus cette mise en équation nous permet d'éviter l'écueil rencontré dans certaines généralisations de la formule de FRÖHLICH au cas du champ alternatif [25] généralisations qui conduisent à une relation quadratique en ϵ_d^* , ce qui soulève un certain nombre de difficultés soulignées par COLE [23] et GLARUM [16].

III - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

A partir d'un certain nombre d'hypothèses nous avons pu donner une expression générale de la permittivité complexe d'une solution électrolytique

$$(56) \quad \varepsilon^* = \varepsilon_d^* - j \frac{\sigma_o}{\omega \varepsilon_o} + \chi^*(\omega)$$

Rappelons que σ_o est la conductivité à fréquence basse ($\omega \rightarrow 0$) et que $\chi^*(\omega)$ représente la variation avec la fréquence du transport de charge ainsi que les effets croisés. Nous nous proposons dans ce qui suit de relier cette expression aux données expérimentales obtenues au laboratoire ou extraites de la littérature.

Pour chaque solution nous ne connaissons ε^* que dans une gamme limitée de fréquence (quelque décades). Pour quelques-unes de ces solutions une mesure supplémentaire a été faite à une fréquence acoustique; seul ε'' est alors connu.

Nous ne citerons que pour mémoire les premiers résultats expérimentaux concernant la permittivité des solutions électrolytiques. Ils portaient sur des solutions diluées et les incréments ou décréments diélectriques observés ont été controversés [26]. Les résultats moins anciens portent tous sur des solutions relativement concentrées (quelques dixièmes à quelques moles par litre), trop conductrices pour être étudiées en basse fréquence à la température ordinaire. Deux types d'étude ont été entrepris. D'une part les résultats obtenus sur les solutions aqueuses, résumés en particulier par HASTED en 1961 [27], ont fait

apparaître l'existence d'un domaine de relaxation dont les caractéristiques, quand la concentration tend vers zéro, tendent vers celles du solvant. D'autre part, des résultats ont été obtenus sur des solutions en solvant non polaire ou peu polaire et il apparaît alors un domaine de relaxation qu'on attribue à l'existence d'agrégats ioniques polaires; dans un article de mise au point de 1949, COLE et STROBEL [28] prévoient un avenir prometteur pour ce type d'études, susceptibles de fournir des informations plus riches que les mesures de conductivité; mais les résultats publiés depuis cette date sont relativement rares et les difficultés d'interprétation, comme nous le verrons plus loin, sont nombreuses. Enfin des résultats plus récents, comme ceux de POTTEL [29][30] sur les solutions aqueuses ou les nôtres sur des solutions non aqueuses [1][9], font apparaître simultanément les deux types de relaxation.

Un point qu'il est essentiel de signaler concerne la "correction de conductivité". En effet, nous avons parlé de domaines de relaxation, considérés comme un phénomène diélectrique, mais ceux-ci sont obtenus après avoir soustrait aux pertes mesurées (ϵ'') une quantité $\sigma_0 / \omega \epsilon_0$ où σ_0 est la conductivité mesurée en basse fréquence. Deux sortes de critique peuvent être faites à ce procédé. La première d'ordre théorique, réside dans le fait qu'on ignore délibérément les termes $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ dans les expressions de $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$ données en (57) et (58). Il ne semble pas y avoir de discussion très claire à ce sujet dans la littérature; on peut noter néanmoins certaines tentatives pour chercher l'existence d'un effet Debye-Falkenhagen (par exemple [31]), mais ces tentatives échouent car les formules proposées sont inapplicables aux solutions concentrées, les seules pour lesquelles les mesures de permittivité sont significatives.

Une seconde critique qu'on peut faire aux corrections de conductivité habituelles est d'ordre pratique: aux fréquences les plus basses où l'on mesure ϵ^* , le terme $\sigma_0/\omega \epsilon_0$ est largement prépondérant devant ϵ'' . Une erreur très faible sur σ_0 entraîne alors sur ϵ'' une erreur si importante qu'elle peut fausser radicalement le spectre qu'on cherche à déterminer. Il est certain que la conductivité peut être mesurée avec une très bonne précision (10^{-3} à 10^{-4}) en basse fréquence, mais il ne faut pas oublier que cette mesure ne se fait jamais exactement sur le même échantillon de solution ni exactement à la même température que la mesure de ϵ^* , et cette circonstance peut conduire à des erreurs sur le terme $\sigma_0/\omega \epsilon_0$, la conductivité dépendant fortement aussi bien de la concentration que de la température.

Cette dernière remarque nous a conduit à une exploitation différente des résultats expérimentaux obtenus en haute fréquence [6][8]. Nous introduisons une conductivité σ , constante dans tout le domaine de fréquence et inconnue a priori. Nous supposons que la quantité

$$\epsilon^* + j \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}$$

obéit à l'une des relations phénoménologiques habituelles traduisant la relaxation. Cette relation pouvant ou non faire apparaître une distribution des temps de relaxation, cette distribution pouvant elle-même être discrète (existence de plusieurs domaines) ou continue (type COLE-COLE [32] ou COLE-DAVIDSON [33]). Le nombre de paramètres à déterminer pour ajuster cette loi aux points expérimentaux est plus ou moins grand selon la complexité du spectre; σ est considéré également comme l'un de ces paramètres. Ceux-ci sont calculés par une méthode de moindres carrés, ce qui permet d'en prendre un nombre minimum [6][8]. De plus

on peut associer à chaque paramètre un intervalle de confiance à un seuil déterminé. Nous pouvons vérifier alors objectivement s'il y a lieu de distinguer τ de τ_0 . Dans tous les résultats que nous avons analysés ces deux quantités ont toujours pu être considérées comme égales. Nous allons d'abord examiner le cas des solutions où la relaxation tend vers celle du solvant lorsque la dilution croît.

1 - LA RELAXATION OBSERVEE EST DU MEME TYPE QUE CELLE DU SOLVANT.

1.1 - Solutions de perchlorates et d'halogénures dans les alcools et le D.M.F.

Nous avons choisi trois solvants: l'éthanol, le méthanol, le D.M.F. Un grand nombre de recherches ont été entreprises pour déterminer la structure intermoléculaire des alcools primaires à l'état liquide. Des techniques expérimentales diverses telles que la diffraction des rayons X [34][35] la spectroscopie infrarouge [36] ou la résonance magnétique nucléaire [37] ont conduit à penser que les molécules d'alcool sont associées en chaîne par liaison hydrogène. L'étude des propriétés diélectriques a permis de préciser ces associations ([38][41]). On a d'abord supposé les chaînes de longueur infinie avec rotation libre autour des liaisons hydrogène [38] puis a été introduite une distribution des longueurs de chaînes [39]. Enfin, pour expliquer le comportement avec la température des alcools de C_6 à C_{12} , BROT [41] a admis que ces chaînes étaient labiles et rigides et que tous les oxhydriles avaient tendance à se mettre en position trans les uns par rapport aux autres (fig. 4).

Le D.M.F. est un liquide de la classe des solvants aprotiques, c'est-à-dire qu'il ne possède pas

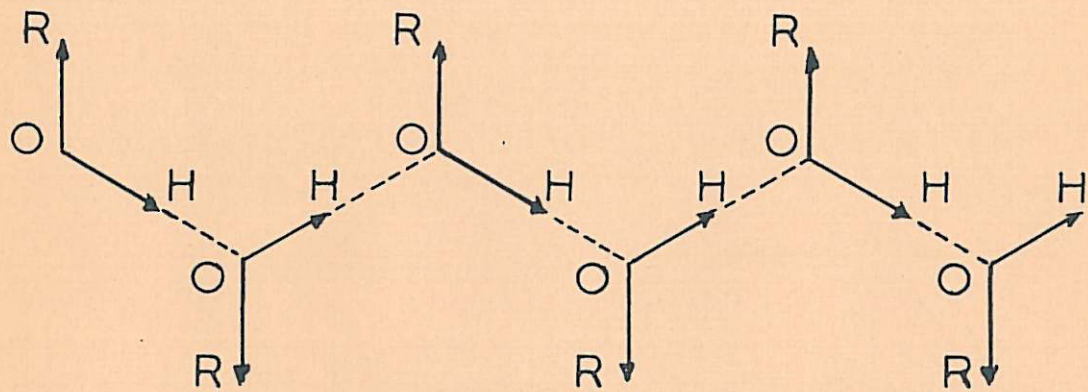


Fig: 4

d'atome d'hydrogène susceptible de donner des liaisons [42]. MEIGHAN, COLE et collaborateurs [43], en déterminant expérimentalement le paramètre g de la relation de Fröhlich Kirkwood, ont montré que celui-ci reste sensiblement égal à l'unité entre -60° et $+150^{\circ}\text{C}$. Ceci peut correspondre soit à une absence de corrélation d'orientation entre molécules voisines, soit à des équilibres entre différentes espèces de polymères, certains étant non polaires; seule la première hypothèse a été retenue dans la littérature [43]. Nous avons tenté de la confirmer en étudiant la variation de g pour des mélanges D.M.F.-benzène et D.M.F.-dioxane [7][44]. Les résultats montrent que g reste égal à l'unité à 10% près. L'ensemble de ces données expérimentales nous permettra de supposer négligeable toute interaction directionnelle dans le D.M.F.

L'éthanol, le méthanol, le D.M.F., dans la gamme de fréquences C, 1 MHz - 10000 MHz, présentent une relaxation qui peut se caractériser par un temps de relaxation macroscopique unique T

$$(81) \quad \epsilon_d^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega T}$$

Pour les deux alcools la valeur de ϵ_s est différente de la permittivité ϵ_{∞} , résultant de la seule polarisation induite, qui figure dans la relation de Fröhlich Kirkwood (65). On sait en effet que les alcools présentent d'autres domaines de relaxation en ondes millimétriques [45]. Pour l'éthanol, la relation (81) est suffisante sauf en ce qui concerne la valeur ϵ'' mesurée à 10000 MHz, valeur que nous nous abstenons d'utiliser.

Nous avons publié par ailleurs de manière détaillée les résultats obtenus pour des solutions de divers perchlorates (Li^+ , Na^+ , Mg^+) ou d'halogénures de lithium dans ces solvants [3][4][6][9]. A titre d'exemple les figures 5 et 6 illustrent les variations avec la longueur

d'onde des parties réelle et imaginaire de la permittivité mesurée.

Pour toutes ces solutions ϵ^* peut se mettre sous la forme

$$(82) \quad \epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega T} - j \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}$$

Le paramètre σ est identique à la conductivité σ_0 que nous avons mesurée à 1000 Hz. Si nous comparons les expressions (56), (81), (82) on peut être tenté de supposer que $\chi^*(\omega) = 0$. En fait l'expression (82) ne nous permet pas de conclure à l'inexistence de l'effet Debye Falkenhagen ou des effets croisés. Elle ne peut que nous laisser supposer que ces effets sont négligeables par rapport à d'autres, ou bien qu'ils se traduisent par une relation phénoménologique utilisée habituellement pour décrire la relaxation d'espèces polaires. L'hypothèse $\chi^*(\omega) = 0$ pourra trouver une justification si un modèle microscopique est proposé pour interpréter ϵ^* .

Nous ferons cette hypothèse, c'est-à-dire que nous négligerons toute polarisation d'origine ionique ou liée aux effets croisés. Dans ce cas les deux premiers termes du second membre de (82) représentent une permittivité diélectrique ϵ_d^* . Dans cette quantité n'interviennent ici que les dipôles de solvant, les ions sont supposés immobiles, sa limite à fréquence nulle vérifie la relation de Fröhlich Kirkwood.

A la précision où on peut les déterminer, les paramètres T et ϵ_{∞} de la relation (82) ne varient pas avec la concentration c en sel, tout au moins jusqu'à 0,4 mole par litre. Le fait observé le plus intéressant est l'abaissement de ϵ_s que l'on peut caractériser par une relation quadratique:

Fig : 5

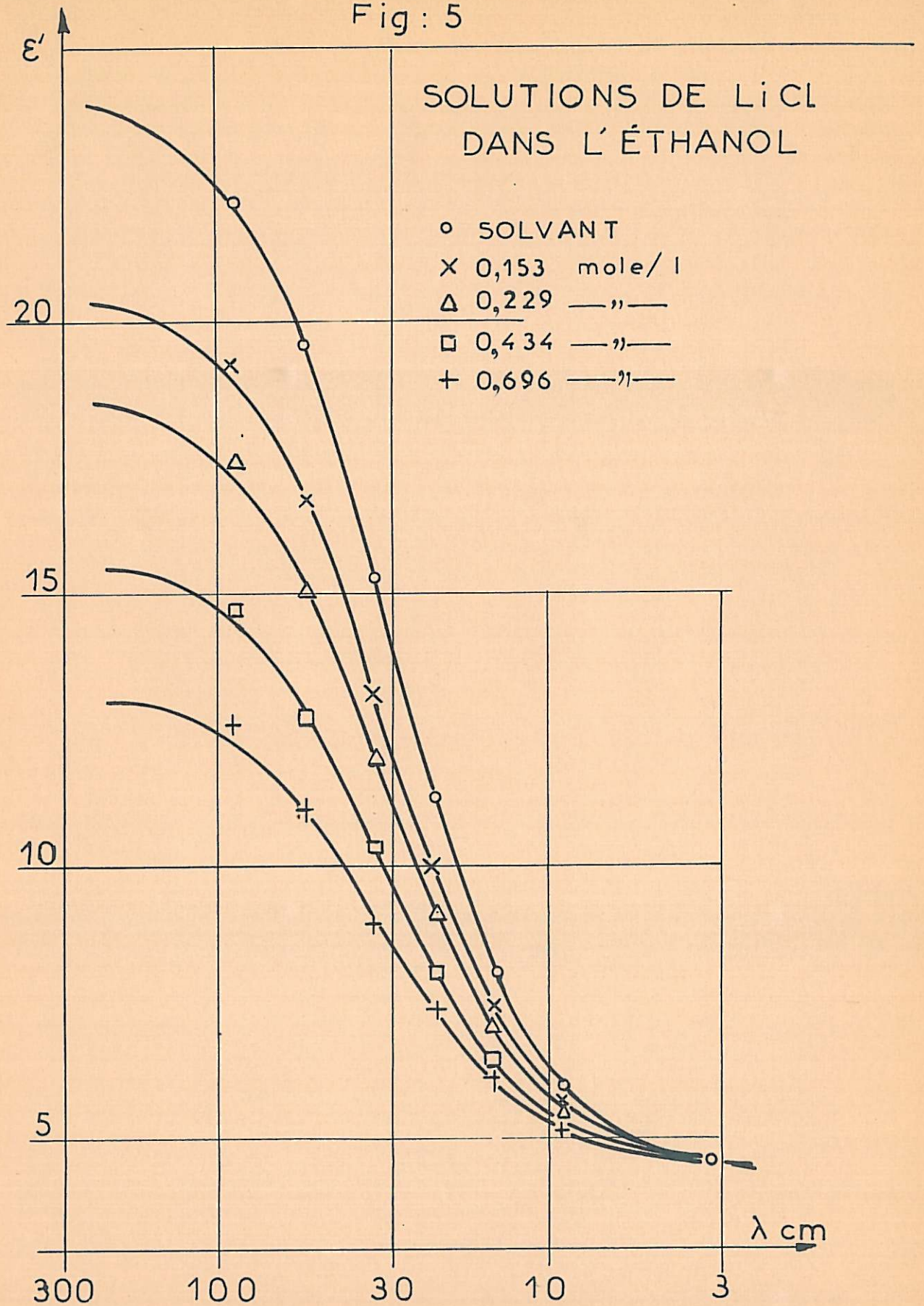
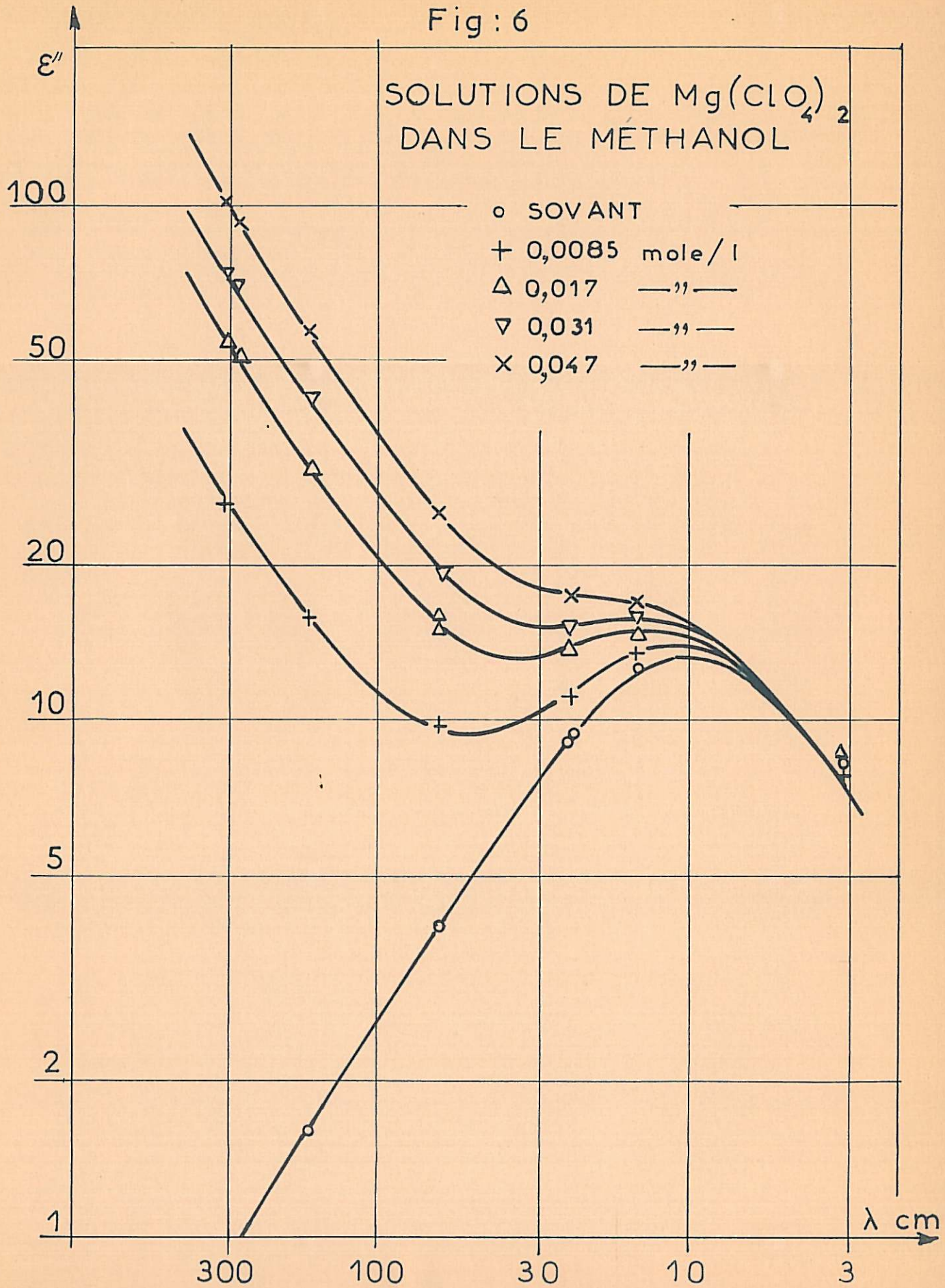


Fig: 6



(83)

$$\epsilon_s = \epsilon_{so} - \delta c + \gamma c^2$$

Tableau 2

Solvant	Sel	$\delta (\text{mol/l})^{-1}$	$\gamma (\text{mol/l})^{-2}$	q	f
Ethanol $\epsilon_s = 24,1 \pm 0,4$	Li ClO ₄	25,4±9,6	12,2±11	18,5±7	4,6±1,7
	Mg(ClO ₄) ₂	20,7±6,7	5,3±9	15,1±4,8	3,8±1,2
	Li I	32,9±3,7	19,5±5	24 ±2,7	6±0,7 à 4,8±0,5
	Li Cl	26,6±2,5	15,7±4	19,5±1,8	4,9±0,4 3,9±0,4
Méthanol $\epsilon_{so} = 32,5 \pm 0,2$	Li ClO ₄	34,5±5,3		30±3,1	7,5±0,8
	Na ClO ₄	38,6±3,9		27±4,2	6,8± 1
	Mg(ClO ₄) ₂	32,7±5,9		25,8±4,8	6,5±1,2
Eau-dioxane $\epsilon_{so} = 34$	Li ClO ₄	7 à 9			
D.M.F. $\epsilon_{so} = 37,5 \pm 0,4$	Na ClO ₄	14,4±2,6		4,6±0,9	

dans laquelle ϵ_{so} est la permittivité du solvant. Nous avons regroupé dans le tableau 2 les valeurs de δ et γ concernant les solutions étudiées. Dans ce tableau nous avons fait figurer également les valeurs relatives aux solutions de Li ClO₄ dans un mélange eau-dioxane sensiblement isodiélectrique du méthanol ($\epsilon_s = 34$) [6].

Une première cause d'abaissement possible de ϵ_s vient simplement du fait que le nombre de molécules de solvant par unité de volume diminue avec la concentration comme on peut le constater par des mesures de densité. Celles-ci nous montrent que pour les valeurs de c que nous utilisons:

$$(84) \quad \frac{N}{V} = \frac{N_0}{V} - q_1 \mathcal{N} c$$

où \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro et N_0/V est lié à la densité du solvant pur; q_1 représente la diminution du nombre de molécules de solvant consécutive à la présence d'une molécule de sel. Si l'on reporte (84) dans la relation de Fröhlich Kirkwood (65), toutes choses étant égales par ailleurs, on trouve pour ϵ_s un abaissement

$$\epsilon_s = \epsilon_s - \delta_1 c$$

en se limitant au premier terme en c . La valeur de δ_1 est donnée par

$$(85) \quad \delta_1 = \epsilon_{s0} \left(\frac{N_0}{V} \right)^{-1} \frac{\left(1 - \frac{\epsilon_{\infty 0}}{\epsilon_{s0}} \right) \left(1 + \frac{\epsilon_{\infty 0}}{2 \epsilon_{s0}} \right)}{1 + \left(\frac{\epsilon_{\infty 0}}{2 \epsilon_{s0}} \right)^2} \quad q_1$$

La valeur δ_1 est ici notablement plus faible que la grandeur expérimentale δ et même pratiquement négligeable pour les solutions dans l'éthanol et le méthanol. Une autre cause doit être recherchée pour interpréter les phénomènes observés.

Dès 1926 SLICK [46] pour expliquer l'abaissement de constante diélectrique qu'il avait observée en solution aqueuse avait supposé que les ions empêchent les molécules d'eau situées dans leur voisinage de s'orienter dans le champ extérieur. Cette idée a été reprise dans tous les travaux postérieurs et nous la

retiendrons également. Nous appellerons solvatation de l'ion le blocage des molécules de solvant dans le champ ionique et nous supposerons que c'est la principale origine de l'effet observé. Pour les solutions étudiées ici deux constatations s'imposent. D'une part, δ est étroitement lié à la structure du solvant: le tableau 2 nous montre qu'un même sel produit dans deux solvants de même permittivité statique des effets quantitativement très différents. D'autre part, il ne semble pas y avoir pour les alcools de corrélations évidentes entre δ et la charge ou la taille des cations par exemple. Ce dernier point nous conduit à penser que la solvatation ne peut se réduire à une interaction ion-dipôle, de la même façon que l'association intermoléculaire des alcools ne peut se décrire uniquement par des interactions dipôle-dipôle. Ces interactions ion-dipôle sont probablement suffisantes pour rendre compte des effets de l'ion à grande distance. A courte distance, par contre, la notion de moment dipolaire est insuffisante pour décrire électriquement une molécule et des moments d'ordre supérieur doivent être introduits ([23][47]). De plus des interactions d'autre nature peuvent intervenir [48]. En ce qui concerne les anions, si on peut considérer $(\text{ClO}_4)^-$ comme non solvaté [49][50], il faut tenir compte d'une liaison hydrogène possible entre Cl^- ou I^- et une molécule d'alcool ([48][50]). Les cations étudiés ici peuvent donner lieu à des liaisons de coordination avec les différents solvants dont l'oxygène sera l'atome donneur. Pour Li^+ , le nombre de liaisons de ce type est limité à 4, il correspond à une hybridation tétraédrique des orbitales (sp^3) [51]. Les atomes Na et Mg ont tous deux à l'état ionisé la même configuration électronique, ils ont donc la même possibilité de liaison donneur-accepteur. Pour ces éléments la couche M contient une orbitale 3s, 3 orbitales 3p et 5 orbitales 3d. Ces dernières

ayant une énergie plus grande que les autres, ce sont les orbitales 3p et 3s qui, en général, contribueront de façon prépondérante à la formation des liaisons (51)[52]). Pour ces deux ions, le nombre de liaisons donneur-accepteur pourra être pris égal à 4. Avec ce nombre, lorsque les liaisons sont formées, la configuration électronique est celle de l'argon.

Nous voyons que cette conception nous amène à la conclusion que les trois cations Li^+ , Na^+ , Mg^{++} sont "en contact" avec le même nombre de molécules du solvant et par suite qu'ils doivent produire un effet comparable sur la permittivité. C'est bien ce qu'on constate en considérant le tableau 2. Pour les sels de lithium en solution dans l'éthanol on voit que les halogénures ont un effet plus marqué que le perchlorate. Bien que la différence soit peu significative, ceci serait à rapprocher de la possibilité évoquée plus haut d'une liaison hydrogène entre Cl^- ou I^- et le solvant.

La notion de molécules "en contact" avec l'ion n'exclut pas que des molécules autres que ces dernières puissent être bloquées dans leur réorientation. Dans le cas des alcools on peut très bien imaginer l'existence d'interaction directionnelle entre molécules "en contact" et d'autres qui ne le sont pas. Une telle éventualité peut être exclue pour les solutions dans le D.M.F.

Pour décrire plus quantitativement la solvatation nous allons supposer que les molécules de solvant peuvent être regroupées en deux catégories. La première est constituée par les molécules solvatantes, c'est-à-dire par celles qui sont fixées rigidement à l'ion et qui seront supposées ne plus participer à la polarisation d'orientation. La seconde catégorie comprendra les molécules capables de participer librement à la polarisation d'orientation. Nous supposerons aussi qu'il n'y

a pas de modification de la structure intermoléculaire du solvant, c'est-à-dire que g demeure constant. Le nombre de molécules solvatantes peut alors être calculé en utilisant la relation (85). Dans l'avant dernière colonne du tableau 2, nous avons fait figurer les valeurs de q . C'est rappelons-le, le nombre de molécules de solvant qui ne participent plus à la polarisation d'orientation par molécule de sel.

Le tableau 2 nous montre que la valeur de q peut être prise égale à 4 dans le cas du D.M.F. en accord avec le chiffre prévu. Dans le cas des alcools ainsi que nous pouvions le prévoir la valeur de q est significativement différente de 4 ($q \sim 20$ à 30). Nous avons été amenés à proposer un modèle plus complet pour décrire la solvataion dans ces solvants.

Dans les alcools purs, la fraction de molécules à l'état de monomères ne dépasse pas quelques % du nombre total de molécules, engagées pour la plupart dans des chaînes rigides et labiles [41]. Il n'est pas exclu qu'il en soit de même pour les molécules solvatantes, autrement dit que la solvataion se fasse par chaîne. Les liaisons les plus stables seraient alors par l'extrémité de ces chaînes. Il s'agit évidemment de celle qui porte un atome d'hydrogène pour les anions susceptibles de solvataion, c'est-à-dire les halogénures. Pour les cations, si tous les oxygènes d'une chaîne peuvent jouer le rôle de donneur, celui qui n'est pas engagé dans une liaison hydrogène conduit à la liaison la plus stable, compte tenu pour les autres des dipôles OH voisins, orientés défavorablement dans le champ ionique (fig. 4). Un tel modèle n'implique pas a priori qu'aucune molécule des chaînes solvatantes ne participe à la polarisation. En particulier, dans le cas des anions, rien ne permet de

penser que ces molécules, sauf peut être les plus proches de l'ion, ne se comportent pas de la même façon que dans le solvant pur. Il en va autrement dans le cas des cations étudiés ici. Les quatre chaînes solvatantes ont des directions relatives dans l'espace imposées par celles de leurs molécules qui sont les plus proches de l'ion. L'ensemble possède alors un moment dipolaire nul, par raison de symétrie. Les dipôles OR, ou les oxhydriles en bout de chaîne, peuvent peut-être s'orienter librement ou quasi librement comme dans le solvant pur [41]. Ceci expliquerait pourquoi ϵ_{∞} ne diminue pas avec la concentration [4][6]. Par contre, le mécanisme de réarrangement des chaînes après rupture de liaison hydrogène, qui conduit selon BROU [41], à la suite de BAUER et MAGAT [53], au domaine de relaxation observé ici, ne peut pas contribuer à la polarisation pour les molécules solvatantes si la position relative des chaînes est imposée par le champ ionique.

On peut calculer le nombre moyen f de molécules par chaîne solvatante. Le calcul se fait en divisant q par 4 pour les perchlorates et par 4 ou 5 pour les halogénures car on n'a aucun moyen de savoir quelle proportion de molécules est bloquée, dans une chaîne qui solvate Cl^- ou I^- . Les valeurs de f figure dans le tableau 2. On trouve $f = 7 \pm 1$ pour les solutions dans le méthanol et $f = 5 \pm 1$ pour celles dans l'éthanol. Ces valeurs peuvent être considérées comme égales au degré de polymérisation moyen des alcools dont on s'accorde aujourd'hui à penser qu'il est de l'ordre de 5 à 7 [54].

Le modèle proposé ici est évidemment très simplifié. A défaut de renseignements sur l'état du sel en solution, on l'a supposé totalement dissocié. On a admis également que toute polarisation d'origine ionique ou due aux effets croisés était nulle et que la structure du solvant n'est pas modifiée. Tout ce qui précède suppose

aussi les solutions parfaitement anhydres. En fait, le modèle proposé ci-dessus est certainement perturbé par la présence de l'eau. Une solution de perchlorate de sodium dans le méthanol a été étudiée à différentes teneurs en eau (2 - 5 - 10 g/l.) [6]. Aucune variation systématique de ϵ_s ou σ n'a été mise en évidence. Par contre une étude similaire de chlorure de lithium dans l'éthanol [4] indiquait une augmentation de permittivité de 5% pour une teneur en eau passant de 3,2 à 38 g/l.

Il est beaucoup plus difficile de donner une interprétation quantitative au terme γc^2 . La valeur même de γ est assez mal déterminée: ceci s'explique par le fait que les caractéristiques des spectres de relaxation sont d'autant moins bien connues que la concentration, donc la conductivité, est élevée. Pour les solutions de perchlorates de sodium dans le D.M.F., γ diffère pourtant significativement de zéro. L'origine de γ peut être recherchée dans les interactions ioniques ou dans les interactions entre ion soluté et molécules libres. Les données expérimentales sont toutefois encore insuffisantes pour tenir compte de tels effets.

1.2 - Remarques concernant les solutions aqueuses.

Il nous a semblé intéressant de comparer ici les résultats obtenus par HASTED [55] concernant des solutions aqueuses de chlorure de magnésium et ceux obtenus par POTTEL pour des solutions de $(C_4H_9)_4 N Br$ [30]. Ces deux études ont été faites à la même température et dans la même gamme de concentration. Pour chacune ϵ_s décroît et l'on observe le même décrement ($\delta \sim 30 (m/l)^{-1}$). Ceci peut constituer un résultat a priori surprenant vu le peu de similitude existant entre les deux solutés.

Pour les deux sels nous avons calculé δ . Pour les mesures de POTTEL, nous avons utilisé les

densités données par cet auteur à 15°C. Pour les solutions de $Mg Cl_2$, nous avons utilisé les valeurs données dans les tables [56]. Le tableau 3 nous montre alors que les valeurs de $\delta - \delta_1$ c'est-à-dire les interactions ions solvants sont quantitativement très différentes. Pour $(C_4 H_9)_4 N Br$ c'est l'encombrement du sel qui diminue la permittivité/prépondérante de façon. Par contre pour $Mg Cl_2$, l'origine de l'abaissement de ϵ_s doit être recherché principalement dans les interactions ion-solvant.

Nous voyons donc que sans hypothèse supplémentaire, la théorie statistique développée plus haut (Chapitre II) nous permet de tirer des conclusions.

L'interprétation de δ dans le cas des solutions aqueuses est rendue difficile par la structure complexe de l'eau. Remarquons toutefois que si l'on suppose que la structure de l'eau n'est pas modifiée, nous pouvons, comme dans le cas des alcools, calculer le nombre q de molécules de solvant qui ne participent plus à la polarisation d'orientation par molécules de sel. Ce calcul revient à affecter tout l'effet observé à la solvatisation des ions.

Nous voyons que la valeur obtenue pour $Mg Cl_2$, où l'on peut admettre qu'il y a solvatisation est nettement supérieur à 4 ou même 6. Ce résultat n'est pas en désaccord avec le modèle que nous avons proposé dans le cas des alcools. En effet on peut s'attendre ici aussi à ce que les molécules solvatantes puissent avoir des liaisons directionnelles avec celles qui ne le sont pas.

	$(C_4H_9)_1N Br$	Mg Cl ₂
$\delta (mol/l)^{-1}$	30	30
$\delta_1 (mol/l)^{-1}$	22,6	2
$\delta_2 = \delta - \delta_1$ $(mol/l)^{-1}$	7,4	28
q	5	20

Tableau 3

2 - EXISTENCE D'UN NOUVEAU DOMAINE DE RELAXATION.

A côté du comportement simple que nous venons de décrire, il en existe un autre caractérisé par l'existence de nouveaux domaines de relaxation. Ce comportement a été observé dans des solvants aussi différents que le benzène [57], l'acétone [58], le 1-2 dichloréthane [59], l'éthanol [4], le D.M.F. [44], l'eau [29], l'acétate d'éthyle [8][9].

Si l'apparition d'une nouvelle dispersion ne se traduit pas nécessairement par des difficultés expérimentales accrues, l'analyse des spectres par contre est rendue plus difficile. Les différents paramètres ne seront bien connus que si d'une part la conductivité n'est pas trop élevée et d'autre part les différents temps caractéristiques des domaines sont assez différents. Sur le plan théorique l'interprétation est rendue plus difficile parce que différentes raisons peuvent être invoquées pour interpréter cette nouvelle dispersion. Nous analyserons ici les résultats obtenus sur des solutions de perchlorate de lithium dans l'acétate d'éthyle.

2.1 - Résultats expérimentaux.

Nous avons vu dans le premier chapitre de ce mémoire que la relaxation de ce solvant a été étudiée par SMYTH jusqu'à 30 GHz [11]. Bien que ce dernier déduise de ses mesures l'existence d'une distribution de temps de relaxation de type Cole-Cole, il est possible de montrer que le paramètre caractérisant cette distribution ne diffère pas significativement de zéro. Nos propres mesures conduisent à 25°C à une relaxation de type Debye dont les paramètres sont en accord avec ceux de Smyth:

$$\epsilon_s = 5,99 \pm 0,01 \quad \epsilon_{\infty} = 3,5 \pm 0,5 \quad T = (6,9 \pm 1,5) 10^{-12} \text{ s.}$$

On voit que ϵ_{∞} et T sont mal déterminés, nos mesures ne couvrant que la partie basse fréquence du spectre. Par contre, la permittivité statique est bien déterminée, elle nous a permis de calculer le facteur de corrélation g de Kirkwood: celui-ci est voisin de l'unité. Des mesures de permittivité statique de solution d'acétate d'éthyle dans le cyclohexane ont montré que celui-ci varie peu avec la dilution [8]. De même les résultats de Smyth entre 3 et 60°C n'indiquent pas de variation de g avec la température [11].

Les figures 7 et 8 représentent les variations de ϵ' et ϵ'' avec la fréquence pour une série de solutions (les concentrations sont indiquées sur les figures). Pour les deux concentrations les plus faibles, la figure 8 montre nettement l'apparition d'un maximum d'absorption. L'accroissement de ϵ' avec la concentration est tel que l'on pourrait être tenté de soustraire à ϵ^* les valeurs obtenues à même fréquence pour le solvant. Cette méthode est effectivement appliquée par certains auteurs dans des cas analogues (solutions dans le 1,2 dichloréthane [59] ou l'acétone [58]). Il nous a paru

Fig: 7
 $\text{LiClO}_4 / \text{ACÉTATE D'ÉTHYLE}$

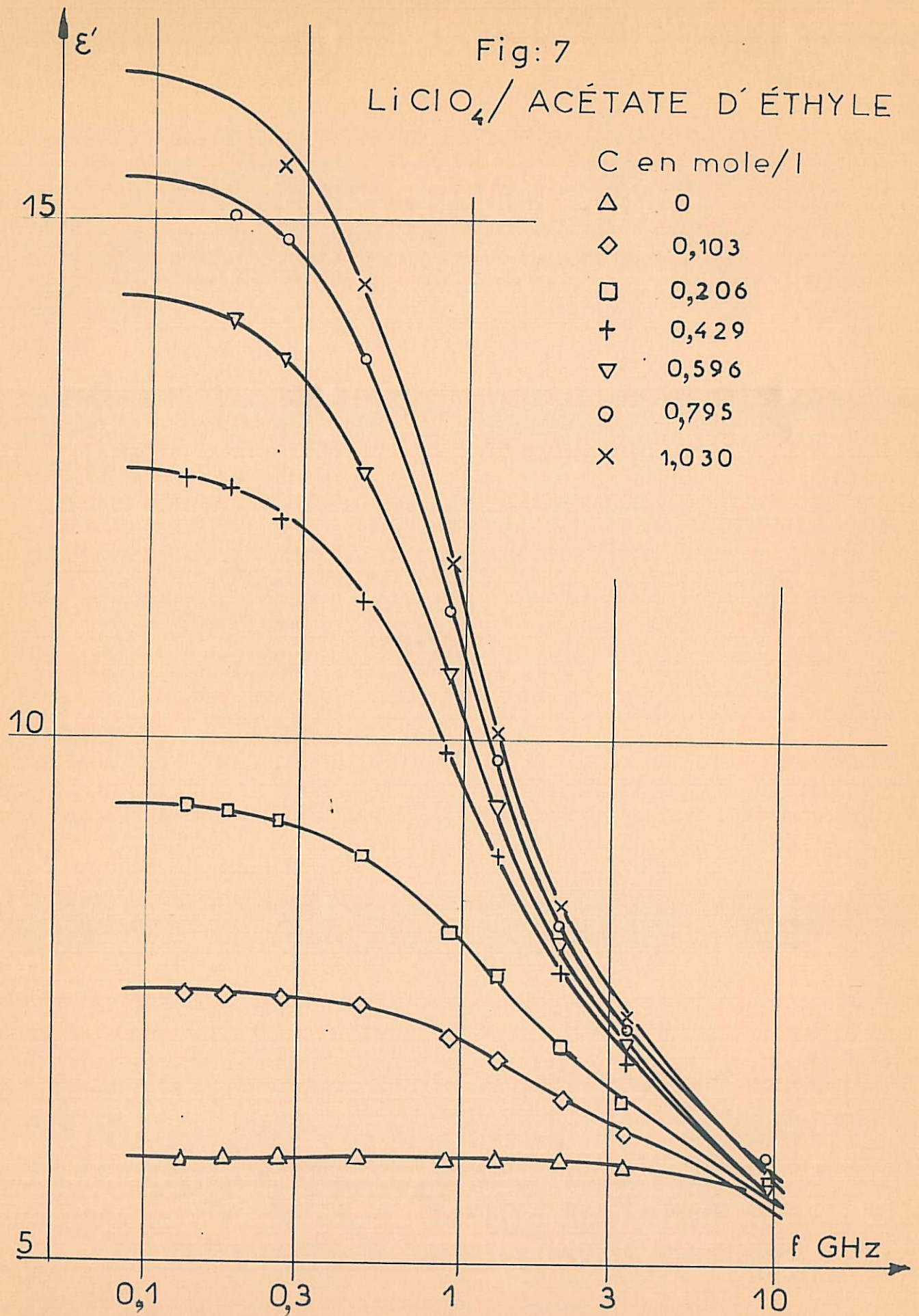


Fig:8

LiClO₄/ACÉTATE D'ÉTHYLE

C en mole / l

- △ 0
- ◇ 0,103
- 0,206
- + 0,429
- ▽ 0,596
- 0,795
- × 1,030

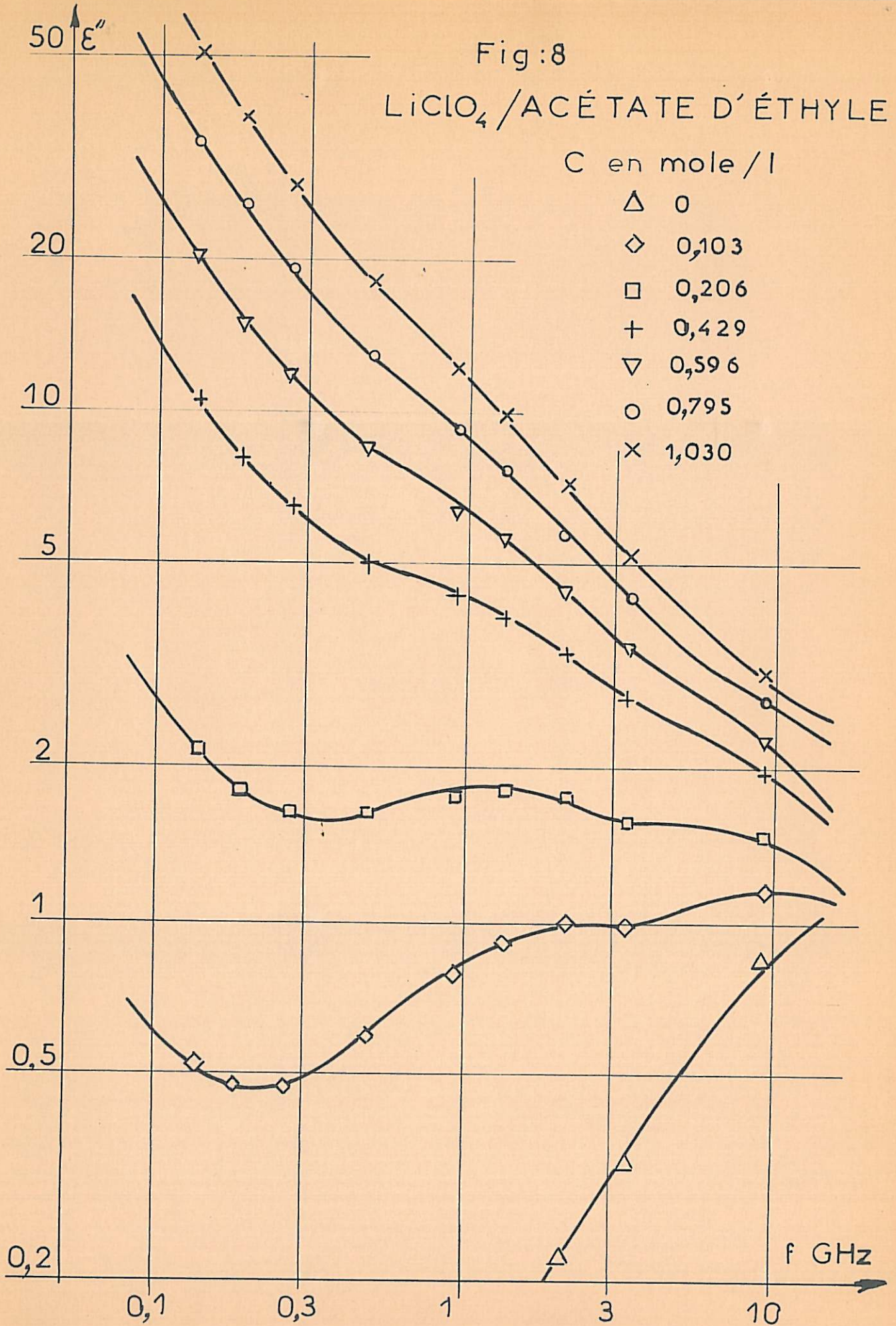
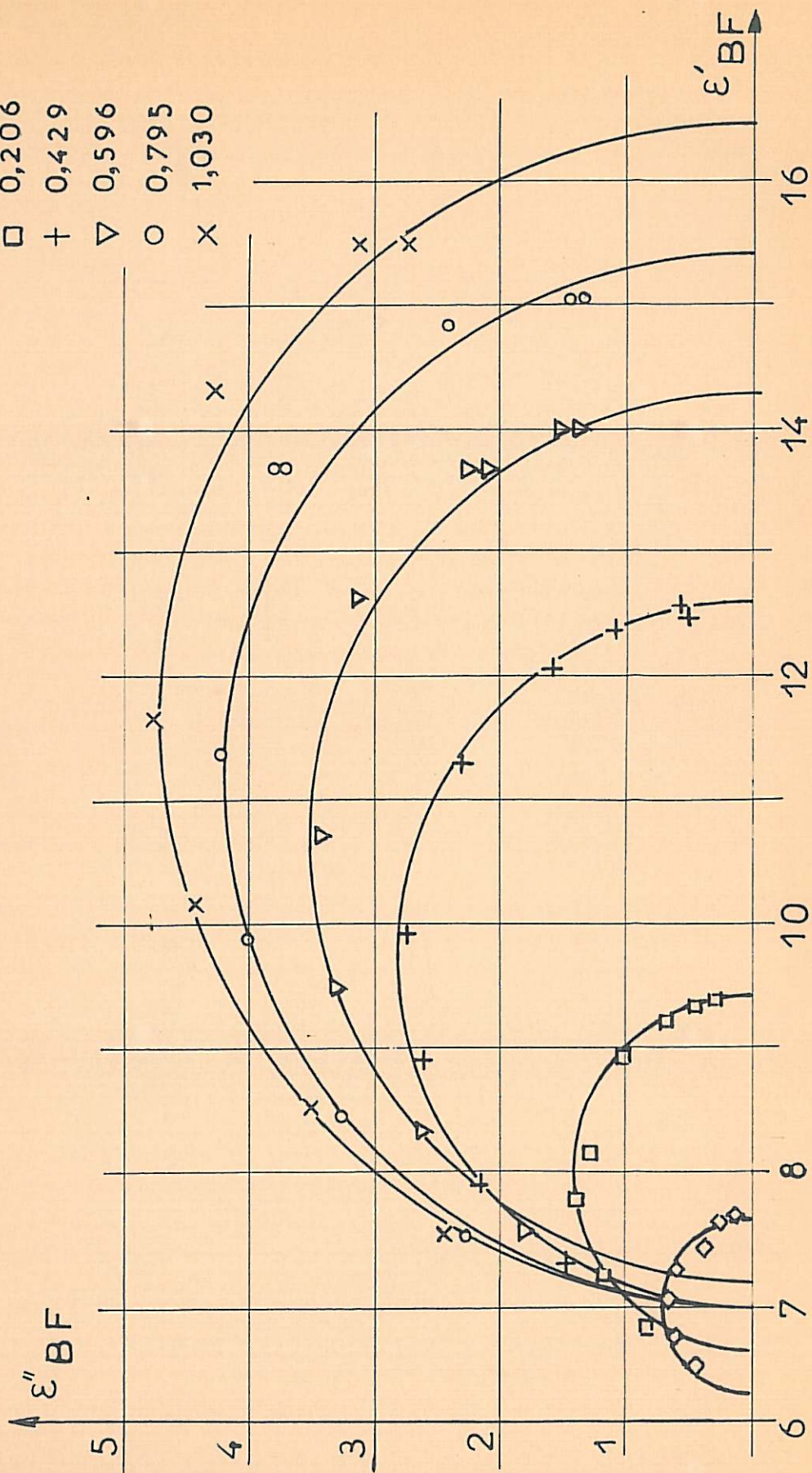


Fig: 9
 LICLO₄ / ACÉTATE D'ÉTHYLE

C mole/l
 ◇ 0,103
 □ 0,206
 + 0,429
 ▽ 0,596
 ○ 0,795
 × 1,030



plus objectif de supposer que les paramètres du solvant peuvent aussi varier. L'expérience a montré que les résultats peuvent s'analyser suivant la loi

$$(86) \quad \epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{a_2}{1 + j\omega T_2} + \frac{a_1}{1 + j\omega T_1} - j \sigma / \omega \epsilon_0$$

σ est comme précédemment une conductivité constante dans tout le spectre et qui ne diffère pas significativement de la conductivité mesurée à 1000 Hz. Les paramètres (a_1, T_1) caractérisant la relaxation de temps le plus long restent bien déterminés à toutes concentrations, ce qui n'est plus le cas pour les paramètres caractérisant l'autre domaine, centré à des fréquences supérieures à celles où sont effectuées les mesures. Sur la figure 9 nous avons porté des diagrammes du type Cole-Cole représentant le domaine basse fréquence:

$$\epsilon_d^* + j \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} - \frac{a_2}{1 + j\omega T_2} = \epsilon_{BF}^*$$

Ce sont des demi-cercles centrés sur l'axe réel et de diamètre a_1 . Les différents paramètres figurent dans le tableau 4. Celui-ci appelle les commentaires suivants. Le temps de relaxation le plus court T_2 , ne varie pratiquement pas avec la concentration, il est à peu près le double du temps de relaxation unique pour le solvant pur. Il faut toutefois remarquer que T_2 est déterminé à peu près uniquement par la mesure à la fréquence la plus élevée (9300 MHz) et le calcul montre qu'une erreur systématique possible de l'ordre de 2% peut avoir sur T_2 des répercussions si importantes qu'elles enlèvent toute signification aux intervalles de confiance ΔT_2 figurant dans le tableau 4. Par contre l'augmentation de l'amplitude du domaine haute fréquence, par rapport à celui du solvant est assez significative pour être notée, elle reste

néanmoins peu supérieure aux intervalles de confiance. Le résultat le plus intéressant est l'accroissement de a_1 avec la concentration en sel et l'absence d'une distribution du temps de relaxation de T_1 .

Sur la figure 10 nous avons porté la conductivité équivalente

$$\Lambda = 1000 \sigma (\text{mho cm}^{-1}) / c (\text{mol l}^{-1})$$

en fonction de \sqrt{c} . On constate que pour toutes les concentrations, la valeur de Λ est faible. En particulier, aux dilutions les plus grandes pour lesquelles ont été faites les mesures de permittivité, la conductivité de la solution ne diffère pas de celle du solvant aux erreurs expérimentales près. D'autre part Λ est une fonction monotone croissante de \sqrt{c} dans la gamme de concentrations explorée.

2.2 - Interprétation.

2.2.1 - Relation entre la conductivité σ_0 et les propriétés diélectriques.

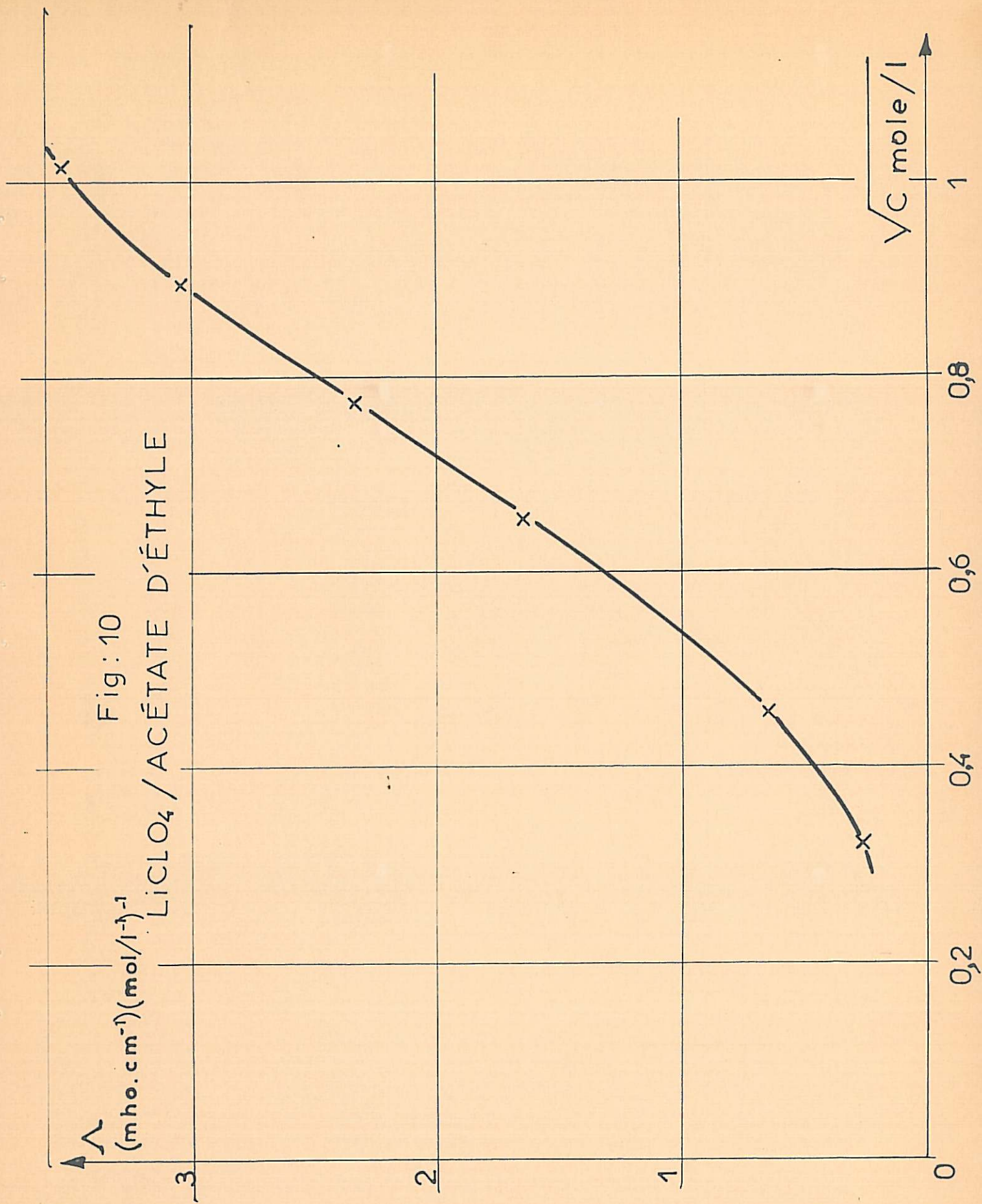
Comme nous l'avons rappelé plus haut, un certain nombre de résultats de la littérature font apparaître un comportement diélectrique analogue à celui que nous venons de décrire. Les interprétations proposées ont toujours pour point de départ, à notre connaissance, le concept d'"association ionique" ou de "paires d'ions". Ce concept, depuis le travail de BJERRUM [60], est également très utilisé pour interpréter les mesures de conductivité en fonction de la concentration. L'équation de FUOSS-ONSAGER (voir par exemple [61]), permet d'accéder à une constante d'équilibre entre les ions libres et les ions qui ne participent plus au transport de charge.

Bien que cette équation ne s'applique qu'aux solutions diluées, il n'est pas douteux qu'une

Tableau 4

C mole/l	a_1	a_2	σ mmho/cm	$T_1 \pm \Delta T_1$ 10^{12} sec	$T_2 \pm \Delta T_2$ 10^{12} sec
0,103	$1,35 \pm 0,09$	$2,05 \pm 0,16$	$0,0275 \pm 0,0007$	117 ± 7	$12,9 \pm 2,4$
0,206	$2,77 \pm 0,14$	$2,28 \pm 0,18$	$0,134 \pm 0,003$	147 ± 10	$16,3 \pm 3,3$
0,429	$5,63 \pm 0,20$	$2,66 \pm 0,22$	$0,703 \pm 0,011$	174 ± 11	$18,7 \pm 3,8$
0,596	$7,15 \pm 0,18$	$2,74 \pm 0,19$	$1,39 \pm 0,02$	183 ± 10	$19,7 \pm 3,7$
0,795	$8,56 \pm 0,24$	$3,02 \pm 0,37$	$2,42 \pm 0,03$	173 ± 9	$13,3 \pm 4,3$
1,030	$9,51 \pm 0,31$	$3,09 \pm 0,45$	$3,47 \pm 0,05$	178 ± 13	$13,5 \pm 5,2$

Fig: 10
LiClO₄ / ACÉTATE D'ÉTHYLE



certaine corrélation semble exister entre les résultats obtenus à partir des mesures de conductivité et le comportement diélectrique des solutions. Par exemple, les mesures de conductivité indiquent l'absence totale d'association pour Na ClO_4 dans le D.M.F., et par contre l'existence d'une association pour Li Cl dans le même solvant [42]. Or si l'on observe aucun nouveau domaine de relaxation pour les solutions de Na ClO_4 , on peut affirmer avec certitude qu'il en existe un pour les solutions de Li Cl [44]. Toutefois il est difficile de comparer quantitativement les deux types de mesures car elles ne correspondent pas aux mêmes gammes de concentration.

En ce qui concerne les solutions de perchlorate de lithium dans l'acétate d'éthyle, l'aspect de la courbe $\wedge(\sqrt{c})$ pourrait laisser penser qu'il existe un minimum à une concentration inférieure à la plus basse de celles où ont été effectuées les mesures. Ce minimum est généralement attribué à l'existence d'ions triples [62]. Toutefois, dans un travail récent concernant des solutions de picrate de tributyl-ammonium dans le 1-2 dichloréthane, CAVELL et KNIGHT [63] ont montré que ce minimum pouvait être attribué en majeure partie à une variation de la constante d'association avec la permittivité statique, permittivité qui augmente avec la concentration d'une manière encore plus forte que pour les solutions étudiées ici. Dans une première approximation, ceci permet de tenter une interprétation des résultats qui ne mette pas en jeu d'interaction ionique entre trois ions ou plus, mais seulement entre deux ions.

La valeur très faible de \wedge , tout au moins aux concentrations les plus faibles, par exemple $< 0,4 \text{ m/l.}$, permet de simplifier encore le modèle et de supposer que tous les ions sont associés en paires, de moment dipolaire bien déterminé μ a. Dans le

formalisme adopté au Chapitre II, on peut alors considérer ces paires d'ions comme des espèces non chargées et calculer μ_a à partir de la formule de Fröhlich-Kirkwood généralisée aux mélanges et de la variation de permittivité statique avec la concentration. Cette méthode, que nous avons présentée dans une publication récente [9], trouve sa justification dans le fait que μ_a a un ordre de grandeur voisin de celui qu'on peut calculer en considérant deux ions rigides "en contact"; μ_a est sensiblement égal au produit de la charge de l'électron par la somme des rayons cristallographiques. Toutefois un tel point de vue passe sous silence le mécanisme même de la relaxation, alors que le formalisme développé au chapitre précédent permet au contraire de donner du phénomène une image encore simplifiée, mais moins sommaire et plus claire que nous allons explorer.

2.2.2 - Relaxation ionique.

Au lieu de considérer a priori des paires d'ions de moment dipolaire déterminé, et de ranger ces paires d'ions parmi les espèces non chargées au sens de la classification adoptée au Chapitre II, nous pouvons aussi bien considérer que seules les molécules de solvant, dans leur totalité ou non, appartiennent à ce type d'espèces. Tous les ions solvatés ou non, "associés" ou non, appartiennent alors à la catégorie des espèces chargées. Si l'on néglige les effets croisés, la permittivité mesurée peut s'écrire sous la forme

$$(87) \quad \epsilon^* = \epsilon_d^* - j\sigma^*/\omega\epsilon_0$$

avec

$$(88) \quad \sigma^* = \int_0^{\infty} e^{-j\omega t} \langle \dot{\vec{M}}_c(0) \dot{\vec{M}}_c(t) \rangle dt$$

Une double intégration permet de faire apparaître la fonction de corrélation, non plus des vitesses, mais des positions des ions

$$(89) \quad \varphi(t) = \langle \vec{M}_c(o) \vec{M}_c(t) \rangle = \left\langle \sum_i e_i \vec{R}_i(o) \sum_j e_j \vec{R}_j(t) \right\rangle$$

ce qui conduit à:

$$(90) \quad \sigma^* = \sigma_o + j\omega \frac{\beta}{3V} \left[\varphi(o) - j\omega \int_0^{\infty} e^{-j\omega t} \varphi(t) dt \right]$$

$$(91) \quad \text{avec} \quad \sigma_o = \frac{\beta}{3V} \dot{\varphi}(o)$$

Les résultats expérimentaux nous ont conduit à écrire

$$(86) \quad \epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{a_2}{1+j\omega T_2} + \frac{a_1}{1+j\omega T_1} - j \sigma / \omega \epsilon_o$$

On est alors amené à identifier $\epsilon_{\infty} + \frac{a_1}{1+j\omega T_2}$ à ϵ_d^* ,

et ce qui reste du membre de droite à $\sigma^* / j\omega \epsilon_o$. Comme

$\sigma = \sigma_o$ aux erreurs expérimentales près, on peut aisément montrer que

$$(92) \quad \frac{\beta}{3V} \varphi(o) = a_1$$

$$(93) \quad \varphi(t) = \varphi(o) e^{-t/T_1}$$

Les variations avec ω des deux paramètres a_1 et T_1 , qui caractérisent $\varphi(t)$, ont été portées sur les figures (11) et (12).

A ce stade apparaît une contradiction entre (91) et (93): le caractère exponentiel de $\varphi(t)$ conduit à une valeur négative de $\dot{\varphi}(o)$, qui par ailleurs représente une conductivité positive. Ceci est à rapprocher de la situation qui se présente en théorie des diélectriques

où l'on a pu montrer que $\dot{\varphi}(0)$ est nécessairement nul et que par conséquent une représentation exponentielle de $\varphi(t)$ est insuffisante et ne constitue qu'une approximation limitée au spectre hertzien. On a montré que pour les faibles valeurs de t , le développement de $\varphi(t)$ est de la forme $1 - 2/\beta I$ où I est le moment d'inertie [64]. Dans le cas présent, les effets inertiels jouent certainement un rôle, mais on peut montrer aussi qu'un modèle approprié permet de construire une fonction $\varphi(t)$ qui conduise bien à $\dot{\varphi}(0) > 0$, même sans tenir compte des effets inertiels. C'est un tel modèle que nous allons essayer de construire

Si l'électrolyte est symétrique, on peut associer à tout cation α (ou γ), de charge e , un anion β (ou δ) de charge $-e$ et écrire

$$(94) \quad \varphi(t) = \left\langle \sum_i e_i \vec{R}_i(0) \sum_j e_j \vec{R}_j(t) \right\rangle$$

$$= \left\langle \sum_{\alpha, \beta(\alpha)} e [\vec{R}_\alpha(0) - \vec{R}_\beta(0)] \sum_{\gamma, \delta(\gamma)} e [\vec{R}_\gamma(t) - \vec{R}_\delta(t)] \right\rangle$$

On simplifiera les notations en posant pour moment électrique d'un couple

$$\vec{S}_j = e [\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta]$$

ce qui conduit à:

$$(95) \quad \varphi(t) = \left\langle \sum_i \vec{S}_i(0) \sum_j \vec{S}_j(t) \right\rangle$$

Dans un but de simplification, nous supposerons que $\varphi(t)$ se réduit à:

Fig: 11

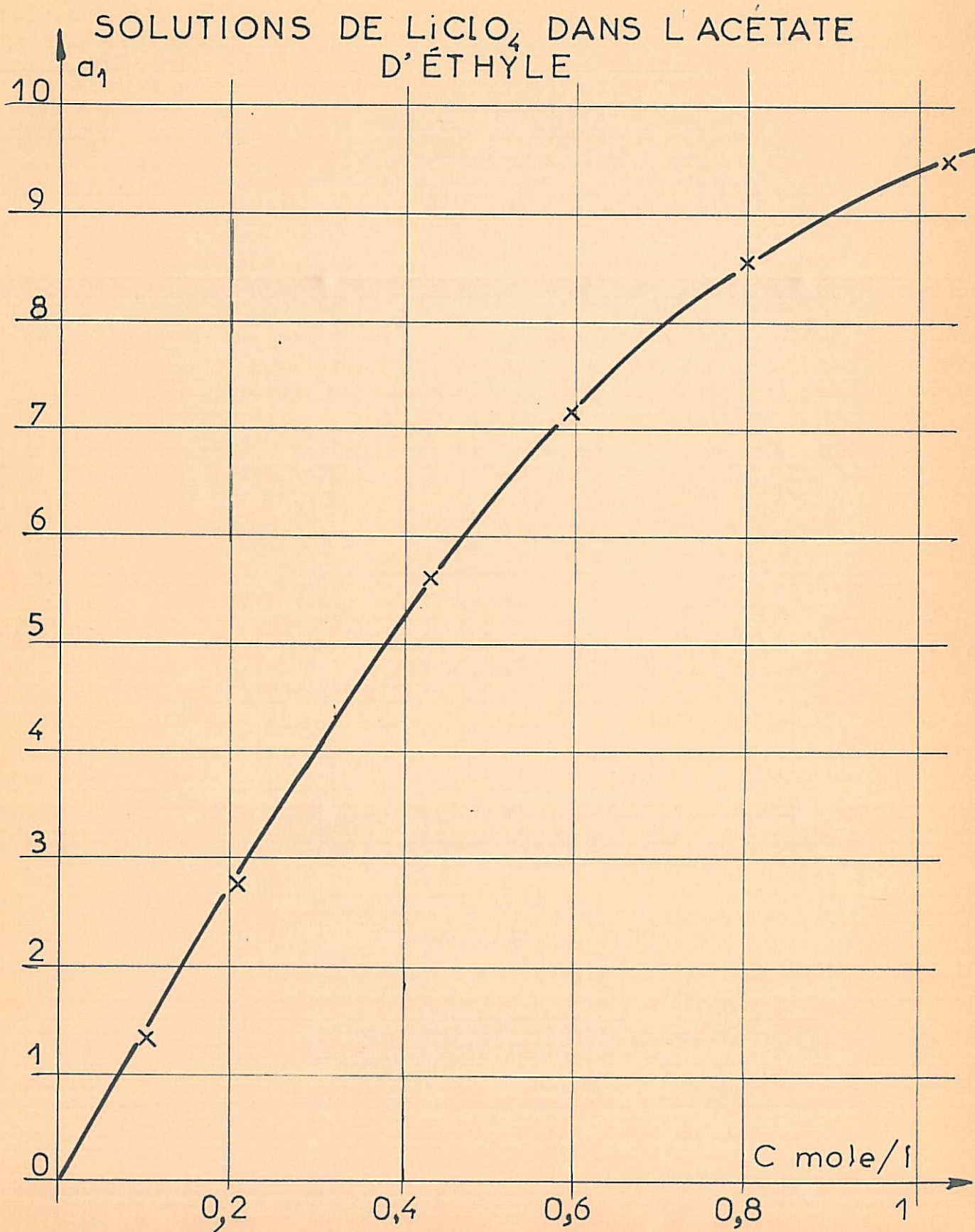
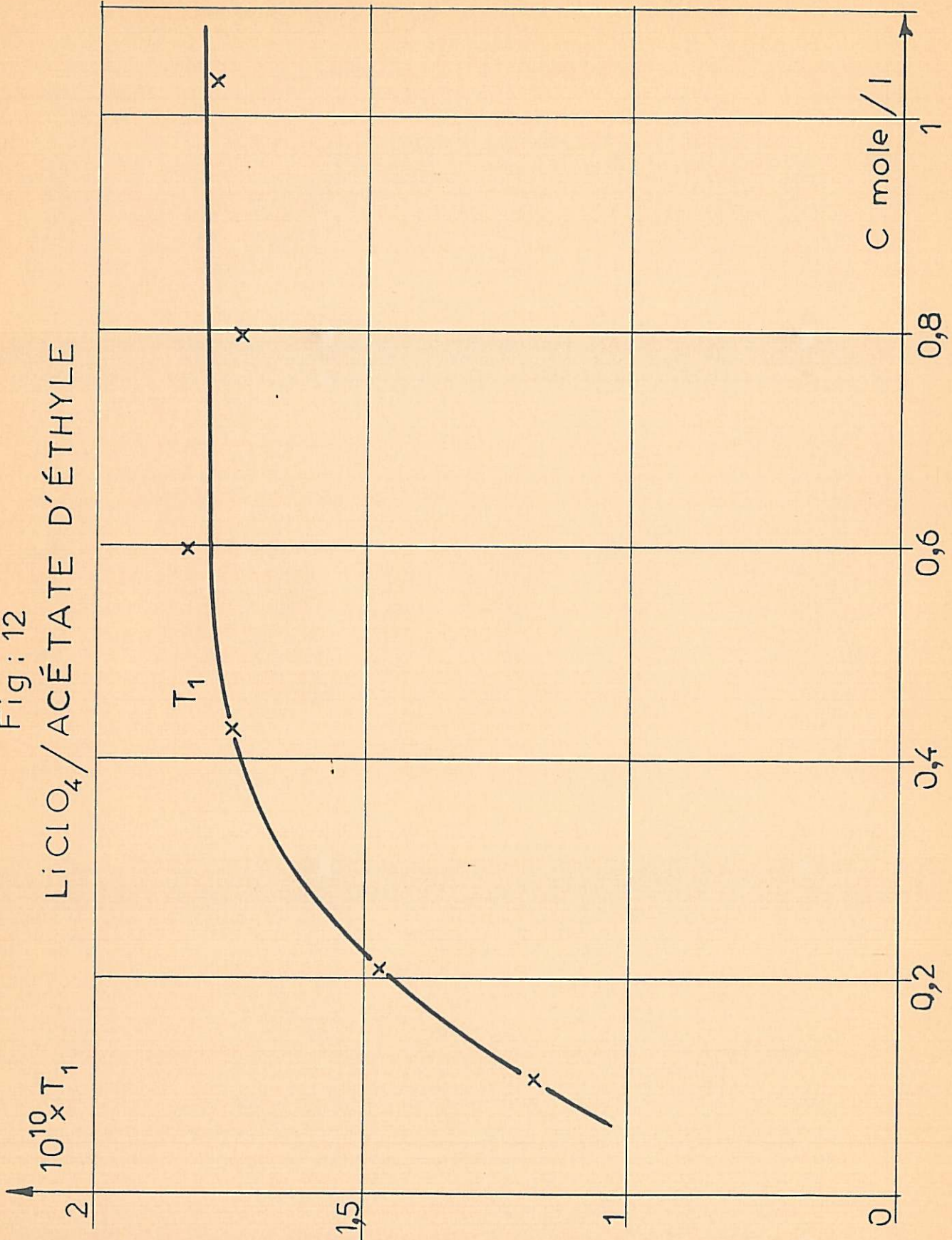


Fig: 12
LiClO₄ / ACÉTATE D'ÉTHYLE



$$(96) \quad \langle \varphi(t) = \left\langle \sum_i \overrightarrow{s_i(o)} \overrightarrow{s_i(t)} \right\rangle$$

ce qui revient à négliger toute corrélation entre un couple d'ions et tous les ions qui l'entourent. L'approximation est importante mais elle n'est pas susceptible de modifier profondément les propriétés relatives à l'évolution stochastique du modèle.

On peut faire intervenir l'association en imposant au couple d'ions d'être nécessairement à un instant t dans un état choisi parmi un nombre fini d'états possibles. L'évolution du système peut alors être définie par un processus stochastique. Si on considère tous les couples qui passent de l'état m , à l'instant t_0 à l'état q , à l'instant t , par une série de changements d'états définie par un type d'évolution ε_r , on peut associer à ceci une fonction d'autocorrélation $\Psi_{mq}(t_0, t, \varepsilon_r)$ pour $\overrightarrow{S(t)}$ et une probabilité de transition $P_{m,q}(t_0, t, \varepsilon_r)$.

La probabilité de passer de l'état m en t_0 , à l'état q en t , par tous les changements d'états possibles entre t_0 et t s'écrit

$$(97) \quad P_{m,q}(t_0, t) = \sum_r P_{m,q}(t_0, t, \varepsilon_r)$$

et la fonction d'autocorrélation concernant tous les couples qui suivent ce processus est

$$(98) \quad \Psi_{m,q}(t_0, t) = \sum_r P_{m,q}(t_0, t, \varepsilon_r) \Psi_{m,q}(t_0, t, \varepsilon_r)$$

Si $P_s(t)$ est la probabilité a priori qu'un couple soit dans l'état s au temps t , on peut écrire:

$$(99) \quad \varphi(t, t_0) = \sum_s P_s(t_0) \sum_q \Psi_{s,q}(t_0, t)$$

Si $P_{m,q}(t_0, t, \epsilon_r)$ ne dépend du temps que par l'intermédiaire de $t - t_0$, il en est de même pour $P_{m,q}(t-t_0)$ et on a affaire à un processus de Markov homogène dans le temps. Pour rendre compte de ce que le système physique est à l'équilibre, nous imposerons à ce processus d'être stationnaire, ce qui exige que $P_s(t)$ soit indépendant du temps. Enfin si $\Psi_{m,q}(t_0, t, \epsilon_r)$ ne dépend du temps que par $t-t_0$, on aura bien pour $\Psi(t)$ une fonction stationnaire, c'est-à-dire indépendante de l'origine des temps.

Nous avons développé ce qui précède de manière assez générale pour permettre la construction de $\Psi(t)$ dans des cas très nombreux. On peut ainsi envisager comme états possibles des couples les paires d'ions contenant deux ions séparés ou non par un nombre fini de molécules de solvant. On conserve toutefois autant de généralité en considérant seulement deux états, le couple étant dit "associé" s'il est dans l'état 1, "non associé" s'il est dans l'état 0. Le choix du critère d'association est alors absolument libre. Ce peut être entre autres celui de Bjerrum : les ions seront dits dans l'état 1 si leur distance $|s/e|$ est inférieure à une distance critique b , dans l'état 0 dans le cas contraire. A ce stade, il n'est pas nécessaire de préciser le critère d'association et nous ne le ferons pas.

Si on considère seulement deux états possibles pour le couple d'ions, on peut préciser ce qu'on entend par ϵ_r , type d'évolution du système: ce sera le nombre r de changements d'états pour passer de l'état m en $t = 0$ à l'état q en t . Les probabilités de passage s'écrivent alors:

$$(100) \quad P_{m,q}(t; r) \quad m, q \in [1, 2]$$

Nous supposons que le couple ne peut subir qu'un nombre fini de changements d'états en un temps fini. Ceci entraîne

$$(101) \quad \lim_{t \rightarrow 0} P_{m,q}(t;r) = 0 \quad \text{si } r \neq 0$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} P_{m,m}(t;0) = 1$$

Si k est la probabilité que le couple soit dans l'état 1 au temps $t = 0$, la stationnarité du système impose:

$$P_1(t) = P_1(0) = P_0(0)P_{01}(t) + P_1(0)P_{11}(t) = k$$

Comme $P_{10}(t) + P_{11}(t) = P_{01}(t) + P_{00}(t) = 1$, la condition ci-dessus entraîne, quel que soit t :

$$(102) \quad \frac{k}{1-k} = \frac{1 - P_{00}(t)}{1 - P_{11}(t)} = \frac{P_{01}(t)}{P_{10}(t)}$$

Le processus stochastique pourrait aussi bien être décrit en partant des probabilités $f_0(t)$ et $f_1(t)$ qu'un couple reste dans l'état 1 (ou l'état 0) pendant une durée inférieure à t . Si on prend pour ces fonctions des exponentielles, on peut écrire

$$(103) \quad P_{00}(t;0) = 1 - f_0(t) = e^{-t/\tau_0}$$

$$(104) \quad P_{11}(t;0) = 1 - f_1(t) = e^{-t/\tau_1}$$

Il est alors facile de calculer $1 - P_{00}(t)$ et $1 - P_{11}(t)$ au voisinage de $t = 0$ et on trouve

$$(105) \quad \frac{k}{1-k} = \tau_1 / \tau_0$$

On remarque que l'évolution du système physique est régi par trois paramètres τ_0 , τ_1 et k dont deux seulement sont indépendants; c'est-à-dire qu'il

apparaît l'analogie de la relation classique entre la constante d'équilibre et les deux constantes de vitesse d'un équilibre chimique du type $AB \rightleftharpoons A + B$.

Si nous revenons à la fonction d'auto-corrélation de S, nous l'écrivons à l'aide des fonctions $\Psi_{m,q}(t,r)$ représentant la fonction d'autocorrélation des couples d'ions passant de m en q après r changements d'états entre 0 et t. Nous introduirons alors la simplification consistant à évaluer à zéro $\Psi_{m,q}(t,r)$ pour $r \neq 0$. Deux raisons justifient cette simplification. D'une part, le fait qu'un nombre fini de changements d'état se produisent entre 0 et t impose que $P_{m,q}(t,r)$ s'annule quand r tend vers l'infini; il revient au même de supposer nulle la valeur de $\Psi_{m,q}(t,r)$ correspondante. D'autre part, il est légitime de supposer qu'à l'état "non-associé" la fonction de corrélation correspondante, soit

$\Psi_{00}(t;0)$, devienne très petite en un temps très court. Comme la probabilité qu'un état dure infiniment peu est nulle, tout changement d'état conduira alors à une décroissance rapide de $\Psi_{m,q}(t,r)$. La condition $\Psi_{m,q}(t,r)=0$ pour $r \neq 0$ permet alors d'écrire

$$(106) \quad \varphi(t) = k P_{11}(t;0) \Psi_{11}(t;0) + (1-k) P_{00}(t;0) \Psi_{00}(t;0)$$

Soit en introduisant le nombre n de couples d'ions du système et les fluctuations de moment électriques $n \langle S_1^2(0) \rangle$ et $n \langle S_0^2(0) \rangle$ correspondant à la totalité des ions dans l'état 1 ou 0 respectivement:

$$(107) \quad \varphi(t) = k n P_{11}(t;0) \langle S_1^2(0) \rangle \Psi_1(t) + (1-k) n P_{00}(t;0) \langle S_0^2(0) \rangle \Psi_0(t)$$

où $\Psi_1(t)$ et $\Psi_0(t)$ sont les fonctions de corrélation normalisées ($\Psi_1(0) = \Psi_0(0) = 1$) correspondant aux ions restant indéfiniment dans les états 1 ou 0.

Cette expression peut conduire à une fonction du type $\varphi(t)e^{-t/\tau}$ pour des valeurs de t assez grandes. En effet nous avons déjà supposé que $\Psi_0(t)$ prend des valeurs très faibles même pour t assez petit. Supposons que les ions dans l'état "associé" se comportent comme des dipôles de moment $\langle S_1^2(0) \rangle$ dont l'orientation est régie par un temps de relaxation τ_{or} , sauf pour les faibles valeurs de t . Alors, si $P_{oo}(t;0)$ est une exponentielle comme nous l'avons déjà admis pour calculer une "constante d'association" k , $\varphi(t)$ se réduit à

$$(108) \quad \varphi(t) \simeq k n \langle S_1^2(0) \rangle e^{-t(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{or}})}$$

Avant de discuter cette expression, on peut écrire la conductivité

$$(109) \quad \sigma_o = -nk \langle S_1^2(0) \rangle \frac{\dot{\Psi}_1(0)}{\tau_1} + n(1-k) \langle S_0^2(0) \rangle \dot{\Psi}_0(0)$$

Si les couples d'ions se comportent effectivement comme des dipôles pendant tout le temps qu'ils passent dans l'état 1, on sait que $\dot{\Psi}_1(0) = 0$. On observe donc, du fait que $1-k \leq 1$ et $\tau_o \neq 0$, une diminution de la conductivité par rapport à celle, $n \langle S_0^2(0) \rangle \dot{\Psi}_0(0)$, qu'aurait la solution s'il n'y avait pas d'association. Mais la contradiction $\sigma_o < 0$ disparaît.

Pour en revenir au comportement diélectrique, représenté par (108), on remarque d'abord que si l'amplitude du domaine de relaxation augmente linéairement avec la concentration, $k \langle S_1^2(0) \rangle$ est indépendant de celle-ci. Le moment μ a que nous avons calculé en supposant $k = 1$ correspond donc à une valeur minimale du moment dipolaire quadratique moyen d'une "paire d'ions" au sens où celle-ci représente un couple d'ions associés dans un sens très général. Ceci explique pourquoi nous avons pu trouver une distance de l'ordre de la somme des rayons cristallographiques.

Toutefois l'information la plus intéressante qu'on peut déduire du modèle concerne le temps de relaxation, qui reflète à la fois la durée de vie τ_1 d'un couple d'ions associés et le temps de réorientation τ_{or} de ce couple. Le premier cas limite correspond à τ_{or}/τ_1 très petit. Le temps de relaxation observé correspond alors à une réorientation d'un dipôle dû à la rotation de la paire d'ions. L'autre cas limite, τ_1/τ_{or} très petit, correspond à un mécanisme de relaxation conditionné par la durée de vie de l'état associé. On rejoint le mécanisme proposé par BROT [41] pour interpréter un domaine de relaxation des alcools par rupture de liaisons hydrogène. On retrouve aussi le type de mécanisme proposé par EIGEN [65] pour interpréter la relaxation ultra sonore des solutions aqueuses de sulfates du type $SO_4 Mg$. Dans ce dernier cas, il s'agit de transitions entre différents types de paires d'ions où un certain nombre de molécules d'eau séparent le cation et l'anion. Les propriétés diélectriques de ces solutions ont été étudiées par POTTEL [29], mais l'existence d'une relaxation supplémentaire est douteuse du fait que la conductivité est très élevée.

Quoi qu'il en soit, le modèle proposé permet une description du système plus complète que celle que nous avons proposée auparavant et offre la possibilité de comparer les propriétés diélectriques aux autres données qu'on pourrait éventuellement obtenir sur l'association ionique et sa cinétique.

CONCLUSION.

L'objet de ce mémoire est l'étude des processus de relaxation électrique dans les solutions électrolytiques. Après avoir décrit dans une première partie les méthodes de mesure utilisées pour déterminer la permittivité complexe dans la gamme de fréquence 100-34000 MHz, nous avons consacré la majeure partie de ce mémoire à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus au laboratoire. Nous montrons, comment ces processus sont liés à la solvatation et à l'association ionique.

Pour les solutions électrolytiques infiniment diluées, on peut étudier théoriquement un certain nombre de propriétés en partant de la théorie élaborée par Debye et Huckel. Cependant lorsque l'on veut étudier les processus de relaxation électrique, les seuls résultats expérimentaux obtenus avec certitude le sont sur des solutions relativement concentrées (quelques dixièmes à quelques moles par litre) où cette théorie est inapplicable. Dans ce travail, nous avons d'abord montré que l'on peut obtenir une relation statistique formelle entre le courant I et le champ électrique E , valable à toute concentration et dans une très large gamme de fréquence. Pour que cette relation ne contienne aucun élément arbitraire, nous avons défini le champ et le courant à l'aide des équations de Maxwell microscopiques. Pour calculer les valeurs macroscopiques des grandeurs intervenant dans ces équations nous avons considéré au sein de la solution un système (S). Celui-ci est assez petit pour que les propriétés électriques y soient uniformes mais suffisamment grand toutefois pour que le nombre de particules qu'il contient puisse être supposé infini. Pour le système (S) qui n'est pas isolé du reste de la solution, nous avons pu calculer formellement sa fonction de distribution f moyennant quelques hypothèses.

Connaissant f nous pouvons calculer les valeurs moyennes de toutes les grandeurs définies sur (S). Celles-ci s'expriment à partir de fonctions de corrélation sur le temps. Dans un cas particulier, le formalisme développé ici se ramène à la théorie de Kubo.

Lorsque l'on veut calculer la valeur moyenne du courant, la mise en équation que nous avons adoptée fait apparaître de façon naturelle un certain nombre d'effets connus tels l'effet Boyd Zwanzig où l'effet Debye Falkenhagen. Pour ce dernier nous montrons qu'il doit a priori exister à toute concentration et qu'il est indépendant de la théorie de Debye-Huckel. Si l'on relie le courant au champ électrique par une permittivité complexe ϵ^* , nous avons établi la relation

$$I = j \omega \epsilon_0 \epsilon_d^* E = j \omega \epsilon_0 \left(\epsilon_d^* - j \frac{\sigma_0}{\omega \epsilon_0} + \chi^*(\omega) \right) E$$

où ω est la pulsation, $\epsilon_0 = 1/36 \pi 10^{-9}$ F/m, σ_0 est la conductivité à fréquence nulle et $\chi^*(\omega)$ représente la variation avec la fréquence d'une part du transport de charge et d'autre part des effets croisés entre ce phénomène et la variation de polarisation avec le temps. Quant au terme ϵ_d^* , il représente la permittivité que l'on aurait si les ions étaient fixes. Nous avons montré que cette grandeur, que nous avons appelée permittivité diélectrique, vérifie lorsque la fréquence tend vers zéro, la relation que Kirkwood a établi par une voie différente, pour les solvants purs. En ce qui concerne la réponse en fréquence, l'expression obtenue pour ϵ_d^* permet de retrouver les relations, entre temps de relaxation macroscopique et microscopique, qui ont été établies par POWLES, GLARUM et COLE.

Grâce à la théorie que nous avons développée, on peut passer des effets macroscopiques, aux processus microscopiques. Dans la troisième partie de ce travail nous avons proposé des modèles microscopiques permettant de rendre compte d'un certain nombre de résultats expérimentaux. Nous avons d'abord considéré le cas des solutions présentant une relaxation de même type que celle du solvant; les résultats que nous avons d'abord retenus concernent des solutions de perchlorates et d'halogénures (I^- , Cl^-) alcalins (Li^+ , Na^+) ou alcalin terreux (Mg^{++}) dans le méthanol, l'éthanol ou le N,N diméthylformamide (D.M.F.). Pour ces solutions nous avons négligé toute polarisation provenant soit des effets croisés, soit du transport de charge. La relaxation observée ne peut alors qu'être attribuée aux molécules de solvant. Avec ces hypothèses l'effet du sel se traduit principalement par un abaissement de la limite à fréquence nulle de ϵ_d^* . Nous avons interprété cet abaissement par appelé la solvatation des ions. Pour interpréter le fait que l'abaissement observé ne semblait dépendre, ni de la taille, ni de la charge des ions, nous avons tenu compte de la possibilité d'interactions autre que charge-dipôle entre soluté et solvant. Dans le modèle de solvatation proposé les différents cations sont en contact avec quatre molécules de solvant. Dans le D.M.F. seules ces quatre molécules ne participent plus à la polarisation d'orientation. Dans le cas des alcools des forces directionnelles peuvent exister entre molécules solvatantes et celles qui ne le sont pas. Nous avons alors proposé l'idée d'une solvatation des cations par des chaînes d'alcools analogues à celles existant dans le solvant pur. Par un calcul basé sur l'emploi de la relation de Frohlich Kirkwood dont nous avons justifié l'emploi dans le cas

des solutions électrolytiques on peut calculer le nombre de molécules solvatantes. Celui-ci peut être pris égal à 4 pour le D.M.F., pour les alcools on trouve sensiblement quatre fois le degré de polymérisation moyen des alcools.

Dans le cas des solutions aqueuses où des sels tels que $Mg Cl_2$ et $(C_4H_9)_4 NBr$ produisent un même effet macroscopique, nous avons montré que le formalisme est particulièrement utile puisqu'il nous permet de montrer sans hypothèse supplémentaire que les effets microscopiques sont quantitativement très différents pour ces deux sels.

Lorsque la relaxation de la solution est différente de celle du solvant, nous avons principalement considéré les solutions de $Li ClO_4$ dans l'acétate d'éthyle, pour lesquelles on met en évidence en basse fréquence une relaxation du type Debye que par continuité on ne peut attribuer aux molécules de solvant. Un premier modèle a été proposé dans lequel tous les ions sont associés en paire. Leur moment dipolaire peut alors être calculé et celui-ci nous montre que les ions sont sensiblement séparés par une distance égale à la somme de leur rayon cristallographique. Un tel modèle n'explique toutefois ni l'existence d'une faible conductivité, ni l'origine du temps de relaxation de ce domaine. Un modèle a alors été proposé qui tient compte de ces deux points. La description stochastique employée permet d'une façon générale d'introduire le concept d'association ionique et on montre que le temps de relaxation du nouveau domaine peut être conditionné par deux processus, la réorientation d'une paire d'ion ou la durée de vie de cette paire. Cette dernière éventualité n'avait à notre connaissance jamais été retenue dans la littérature. Il semble donc

que la relaxation électrique puisse être une méthode susceptible de nous faire accéder à la cinétique de l'association ionique. Comme nous l'avons fait remarquer dans ce travail, notre connaissance de ces mécanismes ne pourra être améliorée qu'en étendant le plus possible la gamme de fréquence de mesure.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] J.C. LESTRADE - Thèse, Paris 1959.
Rev. Gén. Electricité (1961), 70, 99.
- [2] H. CACHET, J.C. LESTRADE, I. EPELBOIN - J. Chim. Phys. (1965), 62, 808.
- [3] H. CACHET, J.C. LESTRADE, I. EPELBOIN - C.R. Acad. Sci. (1965), 261, 678.
- [4] H. CACHET, I. EPELBOIN, J.C. LESTRADE - Electrochimica Acta (1966), 11, 1759.
- [5] J. GELAS, J.C. LESTRADE - Onde électrique (1966), 46 989.
- [6] J.P. BADIALI, H. CACHET, J.C. LESTRADE - J. Chim. Phys. (1967), 64, 1350.
- [7] J.P. BADIALI, H. CACHET, F. GOVAERTS, J.C. LESTRADE - C.R. Acad. Sci. (1967) 265C, 149.
- [8] H. CACHET - Thèse Paris 1968.
- [9] J.P. BADIALI, J.C. LESTRADE - J. Chim. Phys. (à paraître).
- [10] T.J. BUCHANAN - Proc. Inst. Elec. Eng. (London) (1952), 99, 61.
- [11] P.L. Mc GEER, A.J. CURTIS, G.B. RATHMANN, C.P. SMYTH - J. Am. Chem. Soc. (1952), 74, 3541.
- [12] R. KUBO - J. Phys. Soc. Japan (1957), 12, 570.
- [13] P. MAZUR, B.R. NIJBOER - Physica (1953), 19, 971.
- [14] J.H. IRVING, J.G. KIRKWOOD - J. Chem. Phys. (1950) 18, 817.
- [15] J.A. Mc LENNAN - Advances in Chemical Physics (1963), V, 261.
- [16] S.H. GLARUM - J. Chem. Phys. (1960), 33, 1371.
- [17] H. FALKENHAGEN - Electrolytes Clarendon Press Oxford (1934).
- [18] R. BOYD - J. Chem. Phys. (1961) 35, 1281.
- [19] R. ZWANZIG - J. Chem. Phys. (1963), 38, 1603.
- [20] J.G. KIRKWOOD - J. Chem. Phys. (1939), 7, 911.
- [21] L. ONSAGER - J. Am. Chem. Soc. (1936) 58, 1486.

- [22] H. FROHLICH - Theory of dielectrics, Clarendon Press Oxford 2 n ed. (1958).
- [23] R.H. COLE - Progress in dielectrics, Wiley N.Y. (1961), 3, 49.
- [24] R.H. COLE - J. Chem. Phys. (1965), 42, 637.
- [25] E. FATUZZO, P.R. MASON - Proc. Phys. Soc. (1967), 90, 741.
- [26] C.P. SMYTH - Dielectric behavior and structure, Mc Graw Hill (1955).
- [27] J.B. HASTED - Progress in dielectrics, Wiley N.Y. (1961), 3, 103.
- [28] R.H. COLE, H.A. STROBEL - Ann. N.Y. Acad. Sci. (1949) 54, 807.
- [29] R. POTTEL - Ber. der Bunsen. fur Phys. Chem. (1965) 69, 363.
- [30] R. POTTEL, O. LOSSEN - Ber. der Bunsen fur Phys. Chem. (1907), 71, 135.
- [31] J.B. HASTED, G.W. RODERICK - J. Chem. Phys. (1958) 29, 17.
- [32] K.S. COLE, R.H. COLE - J. Chem. Phys. (1941), 9, 341.
- [33] D.W. DAVIDSON, R.H. COLE - J. Chem Phys. (1951), 19, 1484.
- [34] W.H. ZACHARIASEN - J. Chem. Phys. (1935), 3, 158.
- [35] G.C. HARVEY - J. Chem. Phys. (1938), 6, 11.
- [36] R. MECKE - Discuss. Farad. Soc. (1950), 9, 161.
- [37] J.A. POPLE, W.C. SCHNEIDER, H.S. BERNSTEIN - High resolution nuclear magnetic resonance Mc Graw Hill N.Y. 1959.
- [38] R.H. COLE - J. Chem. Phys. (1941), 9, 251.
- [39] W. DANNHAUSER, R.H. COLE - J. Chem. Phys. (1955), 23, 1762.
- [40] W. DANNHAUSER, L.W. BAHE - J. Chem. Phys. (1964), 40 3058.
- [41] C. BROT - Ann. Phys. (1957), 13, 714.
- [42] F. MADAULE-AUBRY - Bull. Soc. Chim. Fr. (1966), 1456.
- [43] S.J. BASS, W.I. NATHAN, R.M. MEIGHAN, R.H. COLE - J. Chem. Phys. (1964), 68, 509.

- [44] F. GOVAERTS - Diplôme d'Etudes Supérieures, PARIS (1967)
- [45] F. HEINEKEN, F.W. BRUIN - Physica (1957), 23, 57.
J.A. SAXTON, R.A. BOND, G.T. COATS, R.M. DICKINSON -
J. Chem. Phys. (1962), 37, 2132.
W.E. VAUGHAN, B. KRATOCHVIL - J. Chem. Phys.
(1963), 39, 1617.
- [46] H. SACK - Phys. Zeit. (1928), 29, 627.
- [47] C.J.F. BOTTCHER - Theory of electric polarization
Elsevier Publ. 1952.
- [48] A.J. PARKER - J. Chem. Soc. A₂ 220 (1966)
- [49] S. MINC, S. KUROWSKI - Spectrochim. Acta (1963), 19, 339.
- [50] I.S. PERELYGIN - Optics and Spectroscopy USSR (1962),
13, 194.
- [51] R.N. KELLER, R.W. PARRY - The Chemistry of coordination
Compounds Reinhold Publ. (1956), 57.
- [52] L. PAULING - The nature of the Chemical Bond Cornell
Univ. Press N.Y. 3rd Ed. 1960.
- [53] E. BAUER - Cahier de Phys. (1944) 20, 1; 21, 21.
M. MAGAT - J. Chim. Phys. (1948), 45, 93.
- [54] F. FRANKS, D.J.G. IVES - Quarterly Rev. (1966), 1, 1.
- [55] J.B. HASTED, D.M. RITSON, C.H. COLLIE - J. Chem. Phys.
(1948), 16, 1.
- [56] Handbook of Chemistry and Physics 4 ed. (1962-63).
- [57] M. DAVIES, G. WILLIAMS - Trans. Farad. Soc. (1960),
56, 1619.
- [58] E.A.S. CAVELL - Trans. Farad. Soc. (1965), 61, 1578.
- [59] E.A.S. CAVELL, P.C. KNIGHT - Chemical communications
(1966), 570.
- [60] N. BJERRUM - K danske vidensk. Selk (1926), 2, 7.
- [61] R.M. FUOSS, F. ACCASCINA - Electrolyte conductance
Interscience publisher New York, Londres 1959.
- [62] R.M. FUOSS, C.A. KRAUSS - J. Amer. Chem. Soc.
(1933), 55, 2387.
- [63] E.A.S. CAVELL, P.C. KNIGHT - Zeit. fur Phys. Chem.
(1968), 57, 3/6.
- [64] R.G. GORDON - J. Chem. Phys. (1965), 43, 1307.
- [65] M. EIGEN, K. TAMM - Z. Phys. Chem. (Frankfurt)
(1958), 18, 1/2.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	1
I- <u>MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE</u>	3
1- Méthode utilisée de 100 à 3000MHz.....	3
2- Méthode utilisée à 10 et 34 GHz.....	4
2.1- Principe de la méthode et montage utilisé.....	4
2.2- Résultats expérimentaux.....	9
II - <u>EXPRESSION THEORIQUE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE</u>	11
1- Définition des grandeurs utilisées.....	13
2- Fonction de distribution pour un système non isolé.....	16
3- Expression du courant total $\bar{i}(R)$	22
4- Permittivité complexe.....	28
III- <u>INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	33
1- Relaxation de même type que celle du solvant.....	36
1.1- Solutions dans les alcools et le D.M.F.....	36
1.2- Remarques concernant les solu- tions aqueuses.....	36
2- Existence d'un nouveau domaine de relaxation.....	47
2.1- Résultats expérimentaux.....	48
2.2- Interprétation.....	50
2.2.1- Relation entre la conduc- tivité σ_0 et les proprié- tés diélectriques.....	50
2.2.2- Relaxation ionique.....	52
CONCLUSION.....	63
BIBLIOGRAPHIE.....	69

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche "PHYSIQUE DES LIQUIDES ET ELECTROCHIMIE" dirigé par Monsieur I. EPELBOIN, Directeur de Recherche au C.N.R.S.

Que Monsieur EPELBOIN, qui m'a proposé ce sujet de recherche et qui s'est constamment intéressé à mon travail, trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

J'exprime également ma plus vive reconnaissance à Monsieur J.C. LESTRADE, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui a bien voulu m'accueillir dans son équipe et m'a constamment guidé dans ce travail.

Je tiens également à remercier H. CACHET, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui a bien voulu m'initier aux techniques expérimentales. Je remercie également tous les chercheurs et techniciens du laboratoire pour leur collaboration amicale.