



HAL
open science

Étude expérimentale de la permittivité complexe de solutions électrolytiques en solvant non polaire : développement d'une méthode de mesure entre 8 et 106 MHz

Jacques Pouget

► **To cite this version:**

Jacques Pouget. Étude expérimentale de la permittivité complexe de solutions électrolytiques en solvant non polaire : développement d'une méthode de mesure entre 8 et 106 MHz. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1974. Français. NNT : 1974PA066409 . tel-04795585

HAL Id: tel-04795585

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04795585v1>

Submitted on 21 Nov 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

THESE présentée

pour l'obtention

du

DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITE DE PARIS VI

Spécialité : Sciences Physiques

Mention : Sciences des Matériaux

Par Monsieur Jacques POUGET

Sujet de la Thèse : Etude expérimentale de la permittivité
complexe de solutions électrolytiques
en solvant non polaire. Développement
d'une méthode de mesure entre 8 et 106 MHz.

Soutenue le : 11/12/1974 devant la Commission composée de :

M... A. LUTHIER.....	Président
M... F. FREYMANN.....	examinateur
M... C. CHEMLA.....	"
M... F. PELBOIN.....	"
M... L. ESTRADE.....	"
M... C. ACHET.....	"
M.....	invité

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur A.AUTHIER qui a bien voulu m'accueillir dans le 3ème cycle de Sciences des Matériaux.

Ce travail a été réalisé dans le Groupe de Recherche n°4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie", associé à l'Université de Paris VI Pierre et Marie Curie, et dirigé par Monsieur I.EPELBOIN que je remercie pour son accueil.

Je remercie particulièrement Monsieur J.C.LESTRADE qui m'a proposé ce sujet et qui m'a constamment conseillé au cours de ce travail.

J'exprime également ma reconnaissance à Monsieur H.CACHET et J.P.BADIALI, Chargés de Recherche du C.N.R.S. pour leur aide constante et leurs conseils efficaces.

Je tiens également à remercier Madame le Professeur F.F.HANNA, Directeur du "Microwave Laboratory" (N.R.C. - Le Caire - Egypte), dont l'aide efficace sur le plan expérimental m'a permis d'obtenir un certain nombre de résultats présentés dans ce travail.

Je remercie enfin tous les chercheurs, techniciens et secrétaires du laboratoire pour leur dévouement et la sympathie dont ils m'ont entouré.

PLAN DE LA THESE

* Introduction.

* Chapitre I : Mesure de la permittivité complexe de liquides conducteurs entre 8 et 106 MHz

1) Principe du pont utilisé.

2) Réalisation pratique du pont.

2-1 Description générale

2-2 Impédances d'accord

2-3 Condensateurs de mesure

2-3-1 Constitution mécanique

2-3-2 Linéarité des condensateurs

2-4 Cellules de mesure

2-5 Conditions d'utilisation

2-5-1 Montage - Sensibilité

2-5-2 Reproductibilité des mesures

2-5-3 Limites d'utilisation du pont.

3) Analyse des effets parasites.

4) Etalonnage.

4-1 Etalons utilisés

4-1-1 Liquides étalons

4-1-2 Conductances étalons

4-2 Procédure d'étalonnage

4-2-1 Utilisation des mesures sur les conductances

a - évaluation du terme $\omega^2 \lambda k$

b - évaluation du terme $\alpha' k_a$

c - évaluation du terme $\alpha'' k_a / \omega$

4-2-2 Utilisation des mesures sur les liquides étalons pour la détermination de k_b

4-3 Résultats d'étalonnage

4-4 Discussion sur la précision des mesures

4-5 Contrôle de qualité des mesures au pont - Résultats sur des solutions de perchlorate de lithium dans l'acétate d'éthyle

TABLE DES MATIÈRES

* Chapitre II : Mesures en guides d'ondes à 9,3348 et 34,719 GHz.

1) Rappel du principe et montages utilisés.

1-1 Mesure de la permittivité complexe par une méthode de transmission

1-2 Montages utilisés

1-2-1 Cellule utilisée à 34 GHz

1-2-2 Cellule utilisée à 9 GHz

1-3 Calcul des coefficients de transmission

1-4 Analyse des résultats

2) Vérification expérimentale du bon fonctionnement de la cellule à 9 GHz.

2-1 Résultats sur les liquides non polaires

2-1-1 Benzène

2-1-2 Cyclohexane

2-2 Résultats sur le chlorobenzène à 25°C

3) Vérification du bon fonctionnement des montages en guides à différentes fréquences.

4) Estimation de la précision des mesures sur un liquide quelconque.

* Chapitre III : Etude de solutions électrolytiques en solvant non polaire.

1) Présentation des systèmes étudiés.

2) Résultats sur les solutions de picrate de tri-n-butylammonium dans le benzène.

2-1 Origine de la polarisation - Existence de paire d'ions

2-2 Etude de la relaxation

3) Résultats sur des solutions de sels de tétra-n-butylammonium en solvant non polaire.

3-1 Origine de la polarisation

3-2 Relaxation diélectrique d'agrégats déformables

3-3 Analyse et discussion des résultats

3-3-1 Description des spectres à l'aide du modèle d'agrégats

3-3-2 Propriétés statiques

3-3-3 Aspect dynamique.

* Conclusion

* Bibliographie

INTRODUCTION

L'étude de la permittivité complexe d'un liquide et de ses variations avec la fréquence fournit des informations de nature structurale et dynamique sur celui-ci. Si le liquide est une solution électrolytique, la réponse spectrale traduit les mécanismes de relaxation liés à la fois aux mouvements des molécules et à ceux des ions. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés diélectriques des solutions électrolytiques en solvant polaire [1]. Dans les solvants de forte permittivité, on n'observe en général que la relaxation moléculaire, toute information sur le spectre étant limitée vers les basses fréquences du fait de la conductivité notable des solutions dans de tels solvants. Au laboratoire, l'intérêt s'est porté plus particulièrement sur l'étude des solutions électrolytiques dans des solvants polaires de faible permittivité comme, par exemple, des solutions de perchlorate de lithium dans le tétrahydrofurane (THF) [2] ou d'autres solvants tel l'acétate d'éthyle [3] ou des mélanges THF-benzène [4]. Pour de telles solutions, il a été montré que le spectre de relaxation, obtenu entre 140 et 35000 MHz, pouvait être décomposé en deux contributions : l'une liée aux mouvements de réorientation moléculaire, l'autre liée au mouvement brownien de translation des ions. En solvant non polaire, et tant que l'on ne considère que des fréquences inférieures à quelques centaines de GHz, la réponse spectrale d'une solution sera essentiellement liée au mouvement des ions. L'étude de la relaxation de transport de charges en sera a priori facilitée du fait qu'il n'y aura pas à la séparer de la relaxation d'origine moléculaire, non observable aux fréquences considérées.

Compte tenu de l'absence de résultats suffisamment complets dans la littérature, le présent travail a pour objet l'étude expérimentale des spectres de relaxation de solutions électrolytiques concentrées en solvant non polaire, entre 140 et 35000 MHz. Des mesures préliminaires ayant montré que de tels

systemes pouvaient presenter des temps caracteristiques relativement longs, de l'ordre de 10^{-9} s, il est apparu necessaire de developper une methode de mesure de la permittivite complexe dans la gamme 10-100 MHz. Cette methode sera exposee dans le premier chapitre. Diverses ameliorations et controles effectues sur les interferometres utilises a 9 et 35 GHz seront decrits dans le second chapitre. Enfin, les resultats experimentaux obtenus au cours de ce travail seront presentes et commentes dans le troisieme et dernier chapitre.

CHAPITRE I.

MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE DE LIQUIDES CONDUCTEURS

ENTRE 8 ET 106 MHz.

Tant que l'on peut négliger les problèmes de propagation, la permittivité relative complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$, où ϵ' et ϵ'' dépendent de la fréquence, se déduit de la variation δy de l'admittance d'un condensateur de capacité à vide C_0 , celui-ci étant vide puis plein du liquide considéré. Dans ces conditions, on a en effet :

$$\delta y = j \omega C_0 (\epsilon^* - 1)$$

Formellement, il est équivalent de caractériser le système étudié par une conductivité complexe $\sigma^* = \sigma' + j \sigma''$ reliée à la permittivité complexe par

$$\sigma^* = j \omega \epsilon_0 \epsilon^*$$

où $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi} 10^{-9}$ F/m dans le système M K S A. Dans la suite de ce chapitre,

nous exprimerons la plupart de nos résultats à partir d'une permittivité réelle ϵ' et d'une conductivité réelle σ' , c'est-à-dire $\epsilon^* = \epsilon' - j \sigma' / \epsilon_0 \omega$; la variation d'admittance définie plus haut s'écrira :

$$(1) \quad \delta y = \frac{C_0 \sigma'}{\epsilon_0} + j \omega C_0 (\epsilon' - 1)$$

Tant que σ' est négligeable, c'est-à-dire tant que la partie résistive de l'admittance à mesurer est faible, les méthodes de résonance sont d'un emploi courant. Ceci n'étant pas vérifié pour les solutions que nous devons étudier, nous avons été conduits à développer une méthode de mesure utilisant un pont.

Parmi tous les choix possibles de ponts, celui construit au laboratoire et que nous avons utilisé est du type double té. Ce choix a été effectué compte tenu de l'existence d'une réalisation décrite dans la littérature [5] pouvant fonctionner jusqu'à 300 MHz. Ce type de pont peut donner lieu à une réalisation pratique relativement simple ne faisant intervenir que des composants courants n'ayant pas de spécification particulière.

On exposera tout d'abord le principe de ce pont basé sur une méthode de substitution et on décrira la réalisation pratique qui en a été faite au laboratoire. On verra qu'une analyse détaillée du schéma réel, qui conduit à une procédure d'étalonnage, est nécessaire pour une utilisation correcte jusqu'à des fréquences de l'ordre de 100 MHz.

1) PRINCIPE DU PONT UTILISE.

Ce pont utilise une méthode de substitution. La mesure de l'admittance inconnue δy se fait à partir des variations δy_a et δy_b de deux admittances de réglage. La relation la plus simple pouvant exister entre δy , δy_a et δy_b est une relation linéaire de la forme

$$(2) \quad \delta y = a \delta y_a + b \delta y_b$$

dans laquelle a et b sont des coefficients complexes ; cette relation n'est valable qu'en un point précis où l'on peut effectivement comparer les différentes admittances.

Pour réaliser cette condition, nous nous sommes inspirés du travail de Woods [5] qui a choisi un schéma de pont double té ayant comme éléments de réglage deux condensateurs étalonnés C_a et C_b . Comme nous le verrons plus loin, l'intérêt de cette réalisation est que, tout au moins dans son principe, les parties réelle et imaginaire de l'impédance inconnue sont mesurées indépendamment, l'une à partir de la variation du condensateur C_a , l'autre à partir de celle du condensateur C_b .

Le schéma de principe utilisé par Woods et que nous avons adopté est représenté sur la figure 1. Sur cette figure, G représente le générateur et D le détecteur dans lequel le courant doit être nul à l'équilibre. Les éléments C_1 , C_2 , C_3 sont des capacités fixes et G_s est une conductance fixe. Z_a et Z_b sont des impédances qui permettent de réaliser un équilibre du pont à une fréquence donnée mais n'interviennent pas dans la mesure lorsque l'on opère par substitution. Le condensateur C_b et l'impédance inconnue sont branchés en parallèle entre les points P et M , le condensateur C_a est branché entre les points Q et M .

Un calcul classique de circuit montre aisément que toute variation δy de l'inconnue est reliée aux variations δy_a et δy_b des condensateurs de

mesure en Q et P par l'équation :

$$(3) \quad \delta y = - \delta y_b + a \delta y_a$$

a étant a priori une quantité complexe tenant compte des imperfections des composants fixes du pont (pertes dans les condensateurs, capacités parasites...).

Dans le cas du schéma de principe représenté sur la figure 1, on a : $\delta y_a = j \omega \Delta C_a$, $\delta y_b = j \omega \Delta C_b$, $a = -\frac{G_s C_3}{j C_1 C_2 \omega}$

En posant $\delta y = \Delta G + j \omega \Delta C$, on obtient

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta G = -\frac{G_s C_3}{C_1 C_2} \Delta C_a \\ \Delta C = -\Delta C_b \end{array} \right.$$

Les équations (4) ne sont valables que dans le cas simple du schéma de principe considéré. Compte tenu de la construction réelle du pont que nous décrivons au paragraphe suivant, nous verrons que ces relations ne constituent en fait qu'une première approximation.

2) REALISATION PRATIQUE DU PONT.

Le pont utilisé a été construit en structure coaxiale à partir du schéma de principe représenté sur la figure 1. Nous allons en décrire les différents éléments.

2-1 Description générale du pont

Le bâti de base du pont est un boîtier en laiton massif constituant le conducteur extérieur de la structure coaxiale, le conducteur intérieur étant un tube en laiton creux contenant les éléments fixes C_1 , C_2 , C_3 , G_s , comme indiqué sur la figure 2.

Les condensateurs C_1 , C_2 , C_3 sont des condensateurs ajustables à air, dont la capacité peut varier de 1 à 30 pF ; la conductance G_s est un élément hyperfréquence. La grandeur de ces différents éléments est déterminée par la valeur des impédances à mesurer et la nécessité d'avoir une sensibilité suffisante. La conductance a été prise égale à 5 m Ω . Les condensateurs ont été ajustés expérimentalement (des orifices étant prévus à cet effet) aux valeurs qui se sont montrées les mieux adaptées pour permettre le bon fonctionnement du pont dans toute la gamme de mesure avec une sensibilité convenable. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 20 pF.

Sur le bâti, des fiches coaxiales standard permettant de connecter les autres éléments du pont ont été prévues. Elles sont représentées sur la figure 2. L'inconnue se fixe sur la borne 1B, les condensateurs de mesure sur les bornes 2A et 2B, les impédances Z_a et Z_b sur les bornes 3A et 3B.

Nous remarquons qu'une telle conception permet d'obtenir une structure relativement compacte. Elle permet, en particulier, de minimiser et de symétriser les longueurs des connexions entre les éléments extérieurs au bâti (l'inconnue y et les condensateurs de mesure C_A et C_B) et le conducteur intérieur du pont (points P et Q sur la figure 1) ; ces points P et Q peuvent, en effet, être situés aux intersections du plan passant par les différentes fiches avec le conducteur intérieur.

2-2 Impédances d'accord

Les impédances Z_a et Z_b (Fig. 1) sont des circuits oscillants du type $L - C$ parallèle, montés dans des boîtiers en laiton. Ces modules doivent être changés à chaque fréquence de travail, les inductances L_a et L_b devant avoir des valeurs différentes pour que le pont puisse être équilibré. Les condensateurs C sont variables et permettent de réaliser un équilibre pour une valeur donnée de la capacité des condensateurs de mesure ; ils ne doivent pas être retouchés pendant la durée de la mesure. L'utilisation de tels modules, si elle nécessite donc de travailler à des fréquences fixes dans la gamme choisie, réduit le temps nécessaire à la recherche des équilibres.

2-3 Condensateurs de mesure

2-3-1 Constitution mécanique.

Un condensateur de mesure est représenté schématiquement sur la figure 3. Il est constitué de trois parties de révolution : une armature interne A, reliée au conducteur central d'une embase coaxiale à platine (type UG 58 A/U), une armature externe B, sur laquelle est fixée l'embase et une armature mobile C couissant dans l'armature externe à laquelle elle est reliée électriquement, l'isolement entre l'armature interne et l'armature mobile étant assuré par des bagues de téflon.

L'armature mobile est fixée à une vis micrométrique par l'intermédiaire d'une bille en acier, celle-ci palliant un léger écart éventuel entre les axes de l'armature mobile et de la vis. L'électrode mobile est plaquée contre la vis micrométrique à l'aide d'une lame métallique souple. Cette lame permet de tirer l'électrode mobile en dévissant la vis, mais, dans ce cas, il peut exister un certain jeu entre l'extrémité de la vis et la bille en acier. La lecture sur la vis doit donc toujours être faite en poussant l'électrode mobile, c'est-à-dire en vissant la vis micrométrique.

2-3-2 Linéarité des condensateurs.

Les condensateurs utilisés permettent des variations de capacité de 10 pF pour une variation d'enfoncement de 20 mm. Les dimensions des condensateurs ont été choisies de telle sorte que la loi de variation de la capacité en fonction de l'enfoncement soit linéaire. Toutefois, pour les grandes valeurs de capacité, ceci n'est plus vérifié. En effet, l'électrode mobile entre alors dans un champ électrique perturbé du fait de la transition de sortie. Les courbes $C = f(x)$ ont été tracées pour chacun des deux condensateurs, d'une part à 1 KHz à l'aide d'un pont à transformateur, d'autre part à 110 MHz à l'aide d'une ligne de mesure. Dans tous les cas, la forme de la courbe est la même (linéaire pour les faibles valeurs de capacité, concavité tournée vers le bas ensuite) et la pente $\Delta C/\Delta x$ est du même ordre de grandeur, soit - 0,5 pF/mm. A partir de ces courbes, des abaques de correction ont été construites (fig. 4), permettant à partir de la valeur vraie, x , de l'enfoncement de déterminer une valeur fictive $x_c = x + \Delta x_c$ dont la variation est proportionnelle à la variation de capacité des condensateurs. Les variations d'admittance des condensateurs peuvent donc s'écrire :

$$(5) \quad \begin{cases} \delta y_a = - j \omega k_a \delta x_a \\ \delta y_b = - j \omega k_b \delta x_b \end{cases} \quad (\text{avec } k_a \text{ et } k_b \text{ positifs})$$

les valeurs δx_a et δx_b étant corrigées comme indiqué précédemment.

Remarque : étant donné l'imprécision relativement grande pouvant exister sur les abaques (cf. fig. 4), nous nous sommes attachés à ne faire des mesures que dans la zone pour laquelle la correction n'est pas trop importante. Nous avons toujours travaillé avec $x > 4$ mm.

2-4 Cellules de mesure

Les cellules de mesure utilisées sur le pont sont du même type que celles utilisées pour les mesures sur ligne coaxiale jusqu'à 3000 MHz [6]. Elles sont constituées d'un cylindre en acier inoxydable à l'une des extrémités

duquel est fixé un connecteur coaxial (voir figure 5).

Du point de vue électrique, cette cellule est composée d'une portion de ligne terminée par un guide d'ondes cylindrique au-dessous de sa fréquence de coupure, ensemble qui se comporte aux fréquences où nous travaillons comme un condensateur cylindrique de capacité C_0 constante.

Nous avons utilisé trois cellules de ce type, différentes uniquement par les dimensions du conducteur central et par le métal dont il est constitué. Outre la possibilité de faire plusieurs mesures indépendantes sur un liquide, ceci permet de mettre en évidence d'éventuels effets d'électrode ; ceux-ci sont en effet liés à la nature de l'interface liquide-métal et dépendent des dimensions des électrodes. Les trois cellules utilisées sont décrites dans le tableau ci-dessous qui regroupe les valeurs des capacités à vide C_0 . Celles-ci ont été mesurées à 1 KHz à l'aide de liquides de permittivité ϵ' connue ; nous avons utilisé le benzène et le chlorobenzène. Le pont utilisé est un pont Général Radio type G R 1620, qui nous a permis de mesurer des capacités à deux bornes à l'aide d'un montage trois bornes, de manière à compenser au maximum les impédances de liaison. Les valeurs trouvées sont :

Type de cellule	C_0 pF	Conducteur central
F L	$0,555 \pm 0,01$	Cylindre en laiton soudé sur fiche UG 58 A/U
F C	$0,184 \pm 0,004$	Fiche UG 58 A/U tronquée
A U	$0,208 \pm 0,002$	Comme F C, plus un dépôt électrolytique d'or

l'incertitude sur ces valeurs étant estimée à partir de la dispersion des mesures.

2-5 Conditions d'utilisation

Nous avons utilisé le pont à trois fréquences, à savoir 8,200 MHz , 26,620 MHz et 106,200 MHz.

2-5-1 Montage - sensibilité.

Nous avons utilisé un générateur Férisol L 308 D à 8,2 et 26,62 MHz et un générateur Férisol OS 101 A à 106,2 MHz. Dans les deux cas, la stabilité relative en fréquence est de l'ordre de 10^{-5} . De plus, nous disposons d'un fréquencemètre qui nous permet de contrôler la dérive en fréquence pendant toute la durée de la mesure.

La détection est assurée par un récepteur radio du type C R M, type RUT/5, le niveau de sortie étant apprécié sur un microampèremètre à aiguille. Aux deux plus basses fréquences, nous avons pu utiliser ce récepteur directement ; à 106,2 MHz, nous avons dû effectuer un changement de fréquence sur le signal de sortie du pont de manière à rester dans la gamme de fonctionnement du récepteur.

Avec ces montages, nous ne disposons pas d'une puissance suffisante pour lire directement le minimum et nous avons dû effectuer chaque mesure par interpolation en supposant que le courant de déséquilibre du pont varie de la même façon de part et d'autre du minimum.

2-5-2 Reproductibilité des mesures.

Nous avons fait des essais systématiques de manière à vérifier la reproductibilité de nos mesures, chaque mesure étant effectuée par rapport à la cellule vide, celle-ci n'étant pas démontée pour faire la mesure avec liquide.

Les résultats de ces essais montrent que les variations δx_a et δx_b de l'enfoncement des condensateurs varient de 1 à 2 centièmes de millimètres. Cependant, nous avons remarqué que la position des condensateurs change en valeur absolue, surtout lorsque l'on démonte entre temps les modules contenant

les circuits oscillants. Il s'avère donc bien nécessaire de faire à chaque fois une mesure sur la cellule vide avant celle sur la cellule pleine.

2-5-3 Limites d'utilisation du pont.

Les équations (4) qui, comme nous l'avons dit, ne donnent qu'une indication d'ordre de grandeur, permettent de déterminer une limite grossière d'utilisation du pont, limite provenant d'une part des valeurs des éléments fixes, d'autre part des variations possibles des capacités des condensateurs. Nous pouvons estimer ces limites à

$$\begin{cases} \Delta G \leq 2,8 \text{ m}\Omega \\ \Delta C \leq 7,5 \text{ pF} \end{cases}$$

Nous allons voir, dans le paragraphe suivant, quelles modifications doivent être apportées aux équations (4) pour tenir compte des effets supplémentaires qui s'introduisent du fait de la réalisation pratique du pont.

3) ANALYSE DES EFFETS PARASITES.

Dans l'étude du pont, nous avons jusqu'ici négligé d'une part les pertes dans les composants fixes du pont, d'autre part tous les effets de propagation. Ces hypothèses conduisent, comme nous l'avons montré au paragraphe 1, aux relations (4).

En fait, on doit prendre en considération tous ces effets, ce qui conduirait, si on les explicitait en terme d'éléments de circuit, à un schéma électrique réel compliqué. Une méthode pourrait être d'essayer de calculer ou de mesurer indépendamment chacun des éléments du circuit équivalent, comme cela est fait dans [5]. Une autre méthode, que nous avons adoptée ici, consiste à introduire des paramètres phénoménologiques pour caractériser ces effets et à les évaluer par étalonnage.

Dans cette voie, on peut tenir compte d'une part des éléments parasites des composants du pont, d'autre part des effets de propagation dans les branches du pont ne contenant pas les condensateurs de mesure, en considérant la quantité a de l'équation (3) comme un paramètre complexe et non plus imaginaire pur. Si δY représente une variation d'admittance au point P ou Q, cette équation, parfaitement rigoureuse, s'écrit :

$$(6) \quad \delta Y = - \delta Y_b + a \delta Y_a$$

Le deuxième point à prendre en considération est que la relation (6) ne permet de comparer que des admittances localisées aux points de jonction P et Q de la figure 1. En fait, on doit tenir compte de ce que les admittances des condensateurs de mesure et de la cellule sont reliées à ces points par des tronçons de ligne que l'on a schématisés sur la figure 6 et caractérisés par les éléments λ' et γ . Dans le cadre de cette approximation, à toute variation δy de l'admittance par rapport à une admittance de référence y_r considérée comme une capacité pure, il correspond une variation δY de la forme :

$$(7) \quad \delta Y = \frac{\delta y}{u(1+j \omega \lambda \delta y)}$$

en ayant posé :

$$\begin{cases} u = (1 - \omega^2 \Gamma \lambda')^2 \\ v = j \omega \lambda' (1 - \omega^2 \Gamma \lambda') \\ v/u = j \omega \lambda \\ \Gamma = (y_r / j \omega) + \gamma \end{cases}$$

et des relations analogues pour δy_a et δy_b :

$$\begin{aligned} \delta Y_a &= \frac{\delta y_a}{u_a (1 + j \omega \lambda_a \delta y_a)} \\ \delta Y_b &= \frac{\delta y_b}{u_b (1 + j \omega \lambda_b \delta y_b)} \end{aligned}$$

Si l'on pose $\delta Y = \frac{X}{u} = \frac{1}{u} (X' + j \omega X'')$ et $a = (\alpha' + j \alpha'') / (-j \omega)$

et compte tenu des relations (5) traduisant la linéarité des condensateurs, l'expression (6) s'écrit :

$$(8) \quad \begin{cases} X' = \frac{\alpha' k_a \delta x_a}{1 + \omega^2 \lambda_a k_a \delta x_a} \\ X'' = \frac{k_b \delta x_b}{1 + \omega^2 \lambda_b k_b \delta x_b} + \frac{(\alpha'' k_a / \omega) \delta x_a}{1 + \omega^2 \lambda_a k_a \delta x_a} \end{cases}$$

Les relations (8) supposent que $u \neq u_a \neq u_b$, hypothèse qui se justifiera par la suite.

Compte tenu de la relation (7) et de ce que $\delta y = \Delta G + j \omega \Delta C$, on a :

$$(9) \quad \begin{cases} \Delta G = \frac{X'}{(1+\omega^2 \lambda X'')^2 + \lambda^2 \omega^2 X'^2} \\ \Delta C = \frac{(1+\omega^2 \lambda X'')X'' + \lambda X'^2}{(1+\omega^2 \lambda X'')^2 + \lambda^2 \omega^2 X'^2} \end{cases}$$

L'ensemble des relations (8) et (9) permet de relier pratiquement l'admittance inconnue δy aux déplacements des deux condensateurs étalonnés. On peut remarquer que, contrairement aux relations (4), les mesures de ΔC et ΔG ne sont plus indépendantes. Les différents paramètres intervenant dans ces relations (8) et (9) seront estimés à partir d'une procédure d'étalonnage qui sera exposée dans le paragraphe suivant.

4) ETALONNAGE.

Les difficultés d'un étalonnage dans la gamme de fréquence considérée sont liées essentiellement à l'absence d'étalons d'admittance dont les deux composantes soient simultanément bien définies. Nous utiliserons deux types d'étalons : d'une part des étalons de conductance ayant une capacité parallèle non négligeable, d'autre part des étalons de capacité par l'intermédiaire de différents liquides dont la partie réelle de la permittivité est bien connue.

4-1 Etalons utilisés

4-1-1 Liquides étalons.

Nous avons utilisé des liquides non conducteurs ne présentant pas de relaxation dans la gamme de fréquence utilisée de manière à avoir des étalons de capacité et dont les valeurs de ϵ' couvrent la gamme de permittivité mesurable avec notre pont. Nous donnons dans le tableau suivant la permittivité ϵ' et la conductivité σ' de ces liquides, celle-ci étant un ordre de grandeur de la conductivité des échantillons utilisés (tous de qualité p.p.a.). Dans tous les cas, la conductivité est très petite, mais aussi très mal connue :

: Liquide	: ϵ' à 25°C	: σ'	:
:	: [7]	: $\mu \Omega/\text{cm}$:
: Benzène	: 2,274	: 0,001	:
: Chlorobenzène	: 5,621	: 0,01	:
: 1,2 dichloro- éthane	: 10,36	: 0,03	:
: Acétone	: 20,7	: 1	:

4-1-2 Conductances étalons.

Les conductances étalons utilisées sont constituées à partir d'éléments résistifs soudés sur un connecteur du type UG 58 A/U ; le tout est monté dans un cylindre en laiton assurant le blindage électrique. Nous avons utilisé des conductances dont les valeurs vont de 20 $\mu\Omega$ à 2,5 m Ω , c'est-à-dire couvrant la gamme de mesure possible avec notre pont, compte tenu de la plage de variation du condensateur C_a . Leur impédance a été mesurée d'une part à 1 kHz à l'aide d'un pont General Radio 1608 A, d'autre part entre 100 et 380 MHz à l'aide d'une ligne coaxiale, dans tous les cas par rapport à un circuit ouvert ($G = 0$) situé approximativement dans le même plan que les capacités C_o des cellules de mesure. Nous avons constaté un bon accord entre les différentes mesures, de telle sorte que nous avons pu représenter ces conductances par un circuit R.C. parallèle à toutes les fréquences d'utilisation du pont, y compris 106 MHz pour les conductances de valeur supérieure ou égale à 200 $\mu\Omega$. En ce qui concerne la conductance la plus faible (20 $\mu\Omega$), la valeur à 106 MHz s'éloigne notablement de celle mesurée en B.F. Nous donnons dans le tableau suivant les valeurs des différentes conductances utilisées ainsi que les valeurs des capacités parasites associées :

Conductance	ΔG (m Ω)	ΔC (pF)
ΔG_1	2,470	0,43 \pm 0,04
ΔG_2	2,024	0,45 \pm 0,04
ΔG_3	1,006	0,48 \pm 0,02
ΔG_4	0,200	0,46 \pm 0,02
ΔG_5	f < 80 MHz	0,01964
	f = 106 MHz	~ 0,03

La précision sur ΔG est de l'ordre de 0,1 % (précision du pont de mesure) ; celle sur ΔC est estimée expérimentalement à partir de la dispersion des valeurs aux différentes fréquences de mesure.

4-2. Procédure d'étalonnage

Les paramètres à rechercher nous sont donnés par les relations (8) et (9) ; ils varient a priori avec la fréquence et sont au nombre de 6 :

$$\alpha''k_a, k_b, \frac{\alpha''k_a}{\omega}, \lambda, \lambda_b, \lambda_a k_a.$$

De manière à réduire le nombre de paramètres, nous allons introduire un certain nombre d'approximations, justifiées a posteriori par les ordres de grandeur de ces paramètres :

- $\lambda = \lambda_a = \lambda_b$ et $k_a = k_b = k$ dans la recherche des termes $\omega^2 \lambda_a k_a$, $\omega^2 \lambda_b k_b$ et λ .

Ceci revient à considérer comme parfaitement symétriques les connexions des différentes admittances y , y_a et y_b .

- $\alpha''k_a/\omega$, étant mal connu comme nous le verrons, est considéré comme indépendant de la fréquence. Dans le schéma de principe, le coefficient qui intervient est $G_s C_3 / C_1 C_2$. Considérer $\alpha''k_a/\omega$ comme indépendant de la fréquence revient à admettre par exemple que G_s est en série avec une inductance parasite et chacun des condensateurs C_1 , C_2 , C_3 est en parallèle avec une résistance parasite.

- Tous les termes de la forme $\omega^2 \lambda k$ varient comme ω^2 .

Nous sommes ainsi amenés à rechercher quatre paramètres propres au pont :

- Les deux paramètres principaux $\alpha''k_a$ et k_b que l'on doit déterminer à chaque fréquence.
- Deux autres paramètres $\alpha''k_a/\omega$ et $\omega^2 \lambda k$ qu'il suffit de déterminer à une seule fréquence.

Remarque : pour l'étalonnage et l'utilisation du pont, nous négligerons les termes de la forme $\lambda^2 \omega^2 X'^2$ dans les relations (9), compte tenu des ordres de grandeur considérés dans ce travail.

4-2-1 Utilisation des mesures sur les conductances.

a) Evaluation du terme $\omega^2 \lambda k$

En vue de la meilleure estimation de ce terme, nous utiliserons les mesures faites à 106,2 MHz sur les conductances étalonnées ayant les plus grandes valeurs. Par ailleurs, toutes les conductances étalonnées ayant des capacités parasites du même ordre de grandeur, les termes $[1 + \omega^2 \lambda X'']^2$ peuvent être considérés comme les mêmes. D'où, d'après (9) :

$$\omega^2 \lambda k = \frac{1}{\Delta G_1 - \Delta G_2} \left[\frac{\Delta G_2}{(\delta x_a)_2} - \frac{\Delta G_1}{(\delta x_a)_1} \right]$$

Les valeurs de ce terme aux autres fréquences sont calculées à partir de cette estimation en admettant une proportionnalité en ω^2 .

b) Evaluation du terme $\alpha' k_a$

On considère à chaque fréquence une mesure faite sur la conductance la plus élevée. Dans ce cas, on a :

$$\alpha' k_a = \frac{\Delta G}{\delta x_a} (1 + \omega^2 \lambda k \delta x_a)$$

avec une bonne approximation, car $\Delta G \neq X'$ à mieux que 0,5 % près, même à 106,2 MHz.

c) Evaluation du terme $\alpha'' k_g / \omega$

Pour déterminer ce terme, nous nous sommes servis des valeurs des capacités parasites des conductances étalons, les trois autres paramètres étant déterminés. Nous avons utilisé les mesures faites à 106,2 MHz de manière à avoir l'estimation la plus précise.

4-2-2 Utilisation des mesures sur les liquides étalons pour la détermination de k_b .

Les liquides choisis présentent peu ou pas de perte dans la bande de fréquence considérée. Dans tous les cas, nous avons trouvé $\delta x_a \leq 0,04$ mm. On négligera donc dans (8), ce que nous pourrions justifier par la suite, les termes en δx_a . On obtient alors :

$$\Delta C = C_0 (\epsilon' - 1) = \frac{k_b \delta x_b}{1 + 2 \omega^2 \lambda k \delta x_b}$$

Compte tenu de cette relation, nous voyons que c'est le rapport k_b / C_0 qui intervient. Dans la limite de précision où nous connaissons les valeurs de capacités utiles C_0 des différentes cellules (cf. paragraphe 2-4), nous recherchons l'ensemble de valeurs ($k_b(\omega)$, capacités utiles) rendant au mieux compte de toutes les mesures sur les liquides étalons, les valeurs de C_0 étant considérées comme indépendantes de la fréquence. Ces valeurs sont les suivantes :

Type de cellule	FL	FC	AU
C_0	0,555	0,182	0,2063
pF			

4-3 Résultats de l'étalonnage

Nous avons donné le principe de l'étalonnage. En pratique, on est amené à reprendre plusieurs fois cette procédure, en opérant par approximations successives. Nous estimons avoir obtenu un bon ensemble de valeurs pour les paramètres si les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs de départ pour les étalons (ϵ' pour les liquides, ΔG pour les conductances) se situent dans une fourchette de 1 % pour toutes les mesures faites à toutes les fréquences, compte tenu des essais de reproductibilité.

Les valeurs trouvées pour les paramètres sont reportées dans le tableau suivant, ainsi que leurs erreurs relatives, supposées les mêmes à toute fréquence. Ces erreurs correspondent aux variations des paramètres qui maintiennent la qualité des ajustements dans la limite d'environ 1 % citée précédemment. Sur les figures 7 et 8, nous avons reporté les valeurs de ϵ' et ΔG pour les étalons, calculées avec les paramètres du tableau, l'incertitude sur les valeurs de ΔG étant déterminée en admettant uniquement une incertitude de 0,03 millimètre sur δx_a (voir paragraphe 4-4).

Fréquence MHz	8,200	26,620	106,200	Erreur relative
$\alpha'k_a$ mS/mm	0,17788	0,17788	0,17462	1 %
k_b pF/mm	0,51459	0,51944	0,62478	1 %
$\frac{\alpha''k_a}{\omega}$ pF/mm	- 0,0292	- 0,0292	- 0,0292	25 %
$\omega^2 \lambda k$ mm ⁻¹	0,000013	0,000139	0,002207	5 %

4-4 Discussion sur la précision des mesures

La précision des mesures dépend d'une part de l'incertitude sur les variations δx_a et δx_b , d'autre part de l'incertitude sur les paramètres d'étalonnage.

Les essais de reproductibilité faits sur les liquides étalons, (en particulier le 1-2 dichloroéthane et l'acétone) ainsi que sur les conductances étalons montrent que les valeurs des déplacements δx_a et δx_b des condensateurs de mesure sont reproductibles avec une dispersion inférieure ou égale à 0,03 millimètre. Cette valeur observée est en accord avec l'estimation que l'on peut faire directement de cette erreur en tenant compte du fait que la valeur de δx_a (ou δx_b) est déterminée à partir de deux mesures de minimum et à l'aide des abaques de correction. Nous admettrons donc dans la suite :

$$d(\delta x_a) = d(\delta x_b) = 0,03 \text{ mm.}$$

Un calcul d'erreur classique [8] effectué à partir des relations (8) et (9) et en ne tenant compte que des termes prépondérants, conduit à :

$$\left| \begin{array}{l} d(\Delta G) = \alpha' k_a \left[d(\delta x_a)^2 + \delta x_a^2 \left(\frac{d(\alpha' k_a)}{\alpha' k_a} \right)^2 \right]^{1/2} \\ d(\Delta C) = \left[k_b^2 \left[d(\delta x_b)^2 + \delta x_b^2 \left(\frac{dk_b}{k_b} \right)^2 \right] + \left(\frac{\alpha'' k_a}{\omega} \cdot \delta x_a \right)^2 \left(\frac{d(\alpha'' k_a / \omega)}{\alpha'' k_a / \omega} \right)^2 \right]^{1/2} \end{array} \right.$$

avec, pour un liquide :

$$(10) \quad \left| \begin{array}{l} d \varepsilon' = \frac{1}{C_0} d(\Delta C) \\ d \sigma' = \frac{\varepsilon_0}{C_0} d(\Delta G) \\ d \varepsilon'' = \frac{1}{C_0 \omega} d(\Delta G) \end{array} \right.$$

4-5 Contrôle de qualité des mesures au pont - Résultats sur des solutions de perchlorate de lithium dans l'acétate d'éthyle.

Le but de ce contrôle est la comparaison des mesures faites au pont à des mesures obtenues sur un même échantillon de liquide, à l'aide d'autres montages utilisés au laboratoire.

On peut vérifier ainsi d'une part l'absence de différence systématique entre les divers montages de mesure utilisés, d'autre part, compte tenu de l'étalonnage effectué, de voir le domaine d'utilisation pratique du pont. Ce contrôle est à faire dans les conditions variées où nous utiliserons le pont, c'est-à-dire pour l'étude de liquides présentant des pertes. Nous nous comparerons essentiellement avec les mesures obtenues sur ligne coaxiale entre 140 et 385 MHz [6].

Le choix des liquides utilisés a été effectué de manière à balayer la gamme de conductance mesurable au pont ; nous avons utilisé des solutions de perchlorate de lithium dans l'acétate d'éthyle, solutions déjà étudiées au laboratoire entre 100 et 10000 MHz du point de vue de la relaxation diélectrique [3]. Les concentrations que nous avons considérées sont 0,1 - 0,2 - 0,3 M .

Comme il a été montré dans [3], le spectre de relaxation de ces solutions peut se représenter de la manière suivante

$$(11) \quad \epsilon^* = \frac{\sigma_0}{j\omega\epsilon_0} + \frac{\Delta \epsilon_i}{(1+j\omega\tau_i)^\beta} + \frac{\Delta \epsilon_m}{1+j\omega\tau_m} + \epsilon_\infty$$

ϵ^* est la somme de la contribution due à la conductivité statique σ_0 , de celle due aux molécules du solvant (relaxation moléculaire - de type Debye) et de celle due à la présence des ions (du type Cole-Davidson).

Pour vérifier l'homogénéité des valeurs de ϵ^* mesurées sur le pont et sur ligne entre 8 et 385 MHz, on lissera à chaque concentration l'ensemble des points expérimentaux suivant la relation (11) dans laquelle on supposera connu le domaine moléculaire, les valeurs des paramètres de ce domaine étant tirées de [3]. La recherche des paramètres inconnus dans (11) est effectuée selon une procédure décrite en détail par ailleurs [4].

Pour chaque solution, les mesures au pont ont été faites avec les trois types de cellule ("FL", "FC", "AU"), les mesures sur ligne avec les

cellules "FL" et "FC". Les résultats des mesures sur le pont sont regroupés dans le tableau 1. Nous avons aussi indiqué les valeurs des erreurs estimées à partir des relations (10). L'examen de ce tableau montre que pour σ' et ϵ' , la dispersion des valeurs mesurées en utilisant les différentes cellules est de l'ordre de grandeur des erreurs estimées.

Nous avons représenté sur la figure 9 les résultats $\epsilon'(f)$ et $\sigma'(f)$ entre 8,2 et 385 MHz. A chaque fréquence et pour chaque concentration, nous avons indiqué la dispersion maximale entre les différentes cellules, compte tenu des erreurs estimées. Les courbes en trait plein représentent la relation (11).

Pour les solutions 0,1 M et 0,2 M, l'accord est bon entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques. Ces solutions correspondent à des conditions de mesure telles que $\sigma' < 200 \mu\text{S}/\text{cm}$ et $\text{tg } \delta \leq 2$, où $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$. L'accord sur la conductivité est toujours de l'ordre de 1 %. L'écart maximum sur ϵ' (à 8,2 MHz pour la solution 0,2 M) atteint 2 %.

Pour la solution 0,3 M, l'accord en σ' reste de l'ordre de grandeur de la précision des mesures. Sur ϵ' , il semble exister un écart systématique augmentant quand la fréquence décroît et atteignant 3 % à 8,2 MHz. Pour cette solution, les conditions de mesure sont telles que $\sigma' \sim 300 \mu\text{S}/\text{cm}$ et $\text{tg } \delta \sim 6$.

Dans les conditions correspondant aux deux premières solutions, conditions qui sont celles rencontrées lors de l'étude des solutions en solvant non polaire étudiées dans ce travail, on peut dire que l'erreur sur ϵ' et σ' est non systématique et de l'ordre de grandeur des erreurs estimées.

SOLUTIONS DE LiClO_4 DANS L'ACETATE D'ETHYLE

CONCENTRATION M/L	FREQUENCE MHz	FICHE	ϵ'	$\delta\epsilon'$	ϵ''	$\delta\epsilon''$	σ' $\frac{\mu\text{mhos} \times 1}{\text{cm}}$	$\delta\sigma'$ $\frac{\mu\text{mhos} \times 1}{\text{cm}}$
0,1	8.2	FL	7,73	0,08	4,92	0,19	22,4	0,88
		FC	7,74	0,11	4,75	0,57	21,6	2,60
		AU	7,81	0,10	5,02	0,50	22,9	2,30
	26.62	FL	7,73	0,08	1,55	0,06	22,9	0,88
		FC	7,72	0,11	1,58	0,17	23,3	2,60
		AU	7,75	0,11	1,60	0,15	23,6	2,30
	106.2	FL	7,69	0,08	0,53	0,015	31,1	0,89
		FC	7,68	0,13	0,51	0,043	30,3	2,56
		AU	7,74	0,12	0,56	0,038	33,3	2,27
0,2	8.2	FL	9,58	0,13	23,2	0,30	106	1,36
		FC	9,66	0,16	23,2	0,61	106	2,80
		AU	9,61	0,15	23,4	0,55	107	2,53
	26.62	FL	9,48	0,13	7,17	0,09	106	1,36
		FC	9,58	0,16	7,36	0,19	109	2,81
		AU	9,65	0,15	7,27	0,17	107	2,53
	106.2	FL	9,35	0,16	2,20	0,027	130	1,59
		FC	9,50	0,19	2,33	0,049	137	2,90
		AU	9,40	0,18	2,15	0,044	127	2,59
0,3	8.2	FL	11,42	0,29	62,8	0,65	286	2,98
		FC	11,37	0,30	62,8	0,85	286	3,86
		AU	11,20	0,29	61,0	0,79	277	3,60
	26.62	FL	11,10	0,29	19,6	0,20	290	3,03
		FC	11,11	0,30	19,5	0,26	288	3,88
		AU	11,14	0,30	19,5	0,25	289	3,69
	106.2	FL	10,84	0,35	5,55	0,06	328	3,60
		FC	10,83	0,35	5,49	0,07	324	4,18
		AU	10,87	0,35	5,53	0,07	326	4,03

TABLEAU I

Schéma de principe du pont

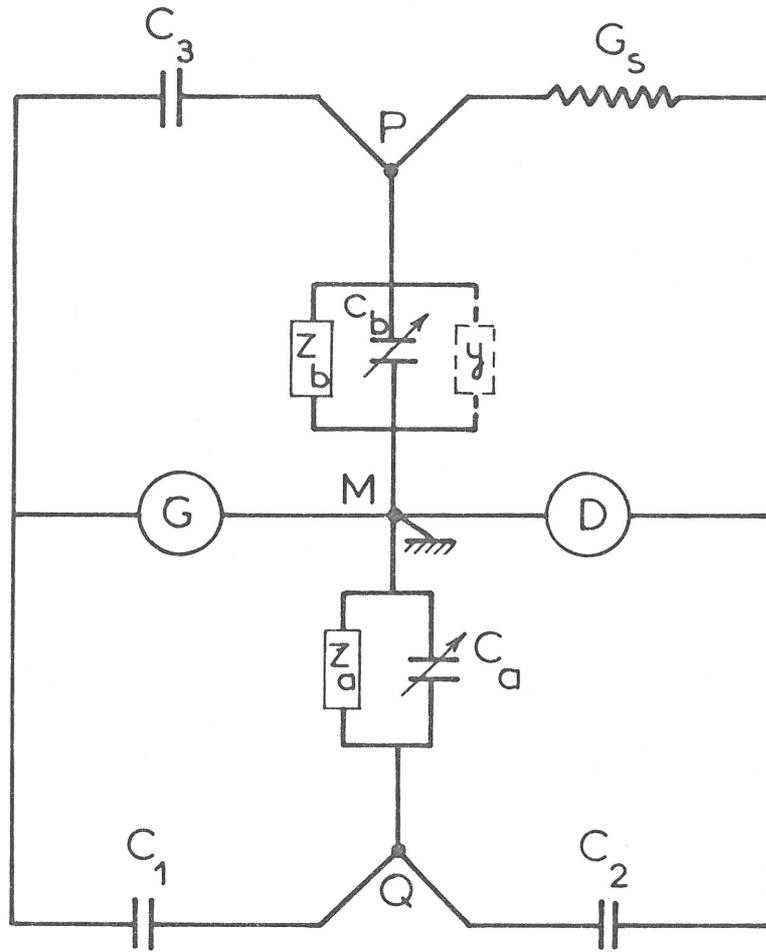


Figure 1

Bâti du pont échelle: $\frac{1}{2}$

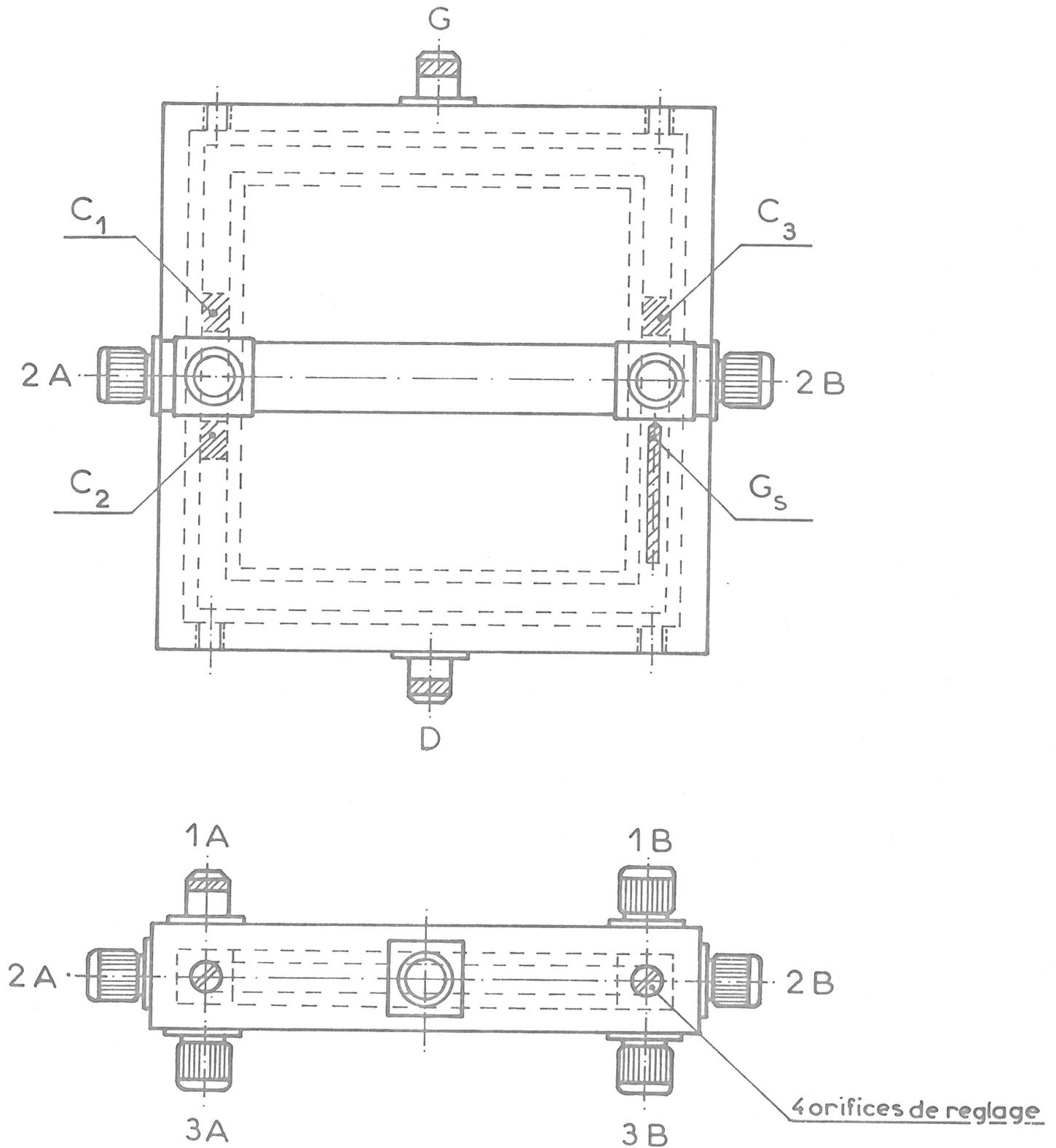


Figure 2

Condensateur de mesure
 échelle: $\frac{1}{2}$

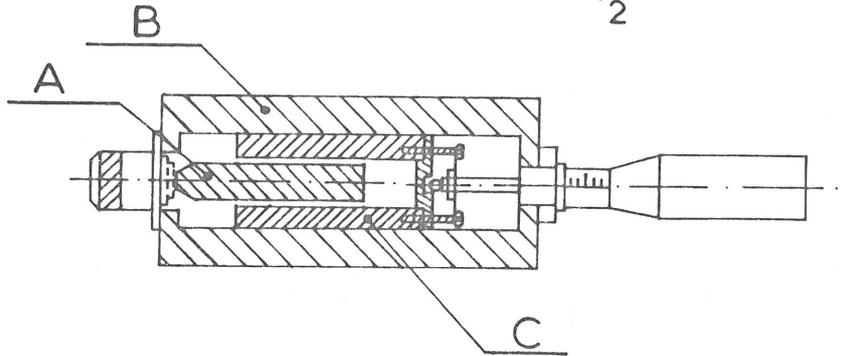


Figure 3

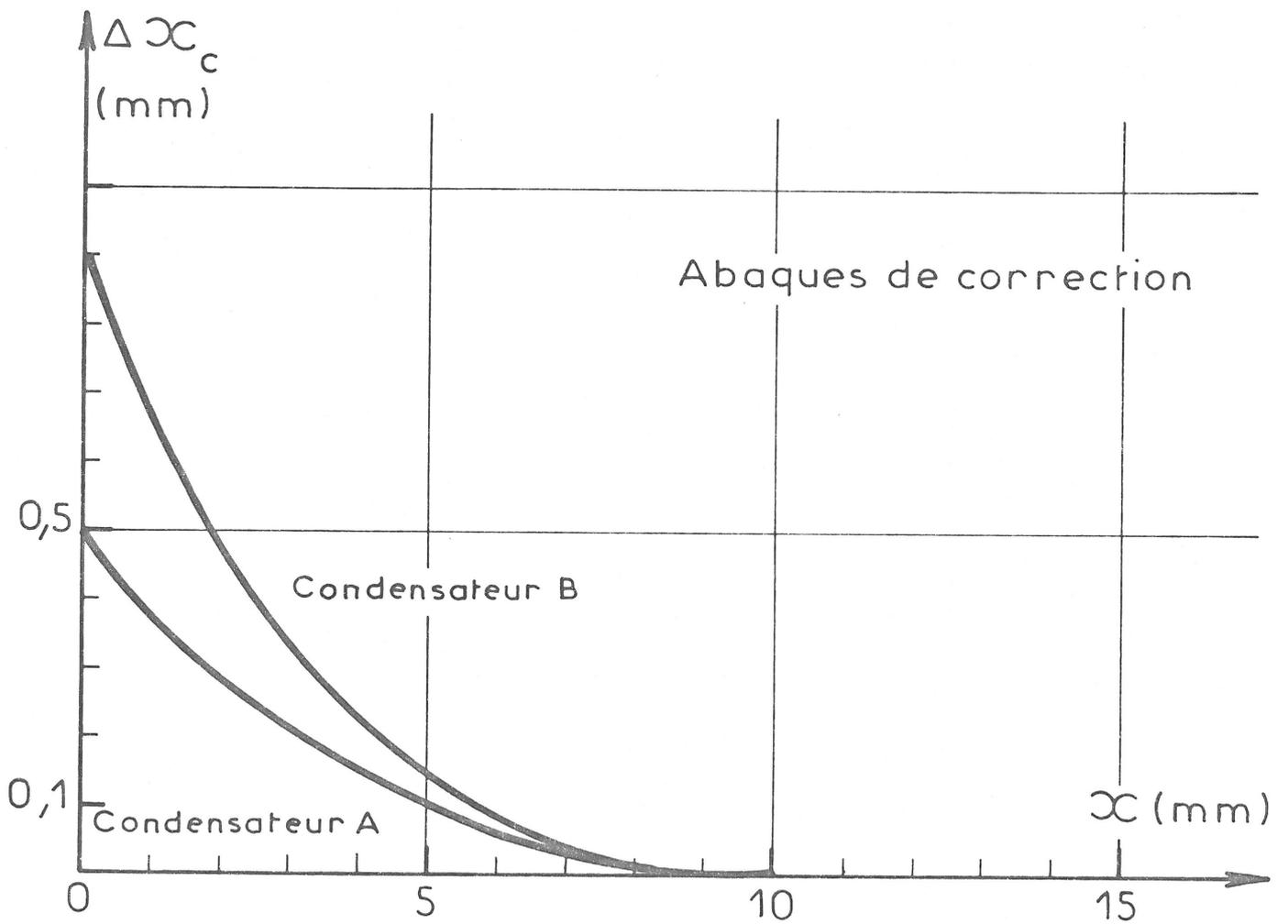
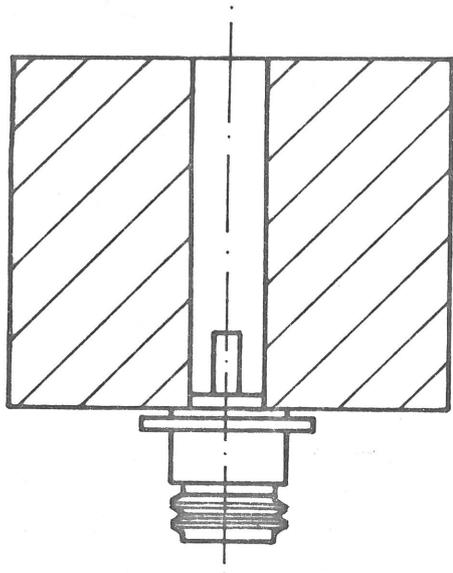


Figure 4



Cellule de mesure

Figure 5

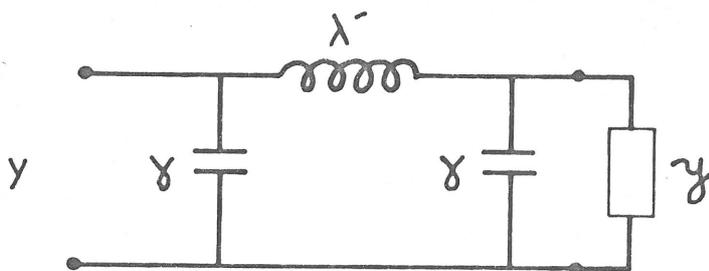
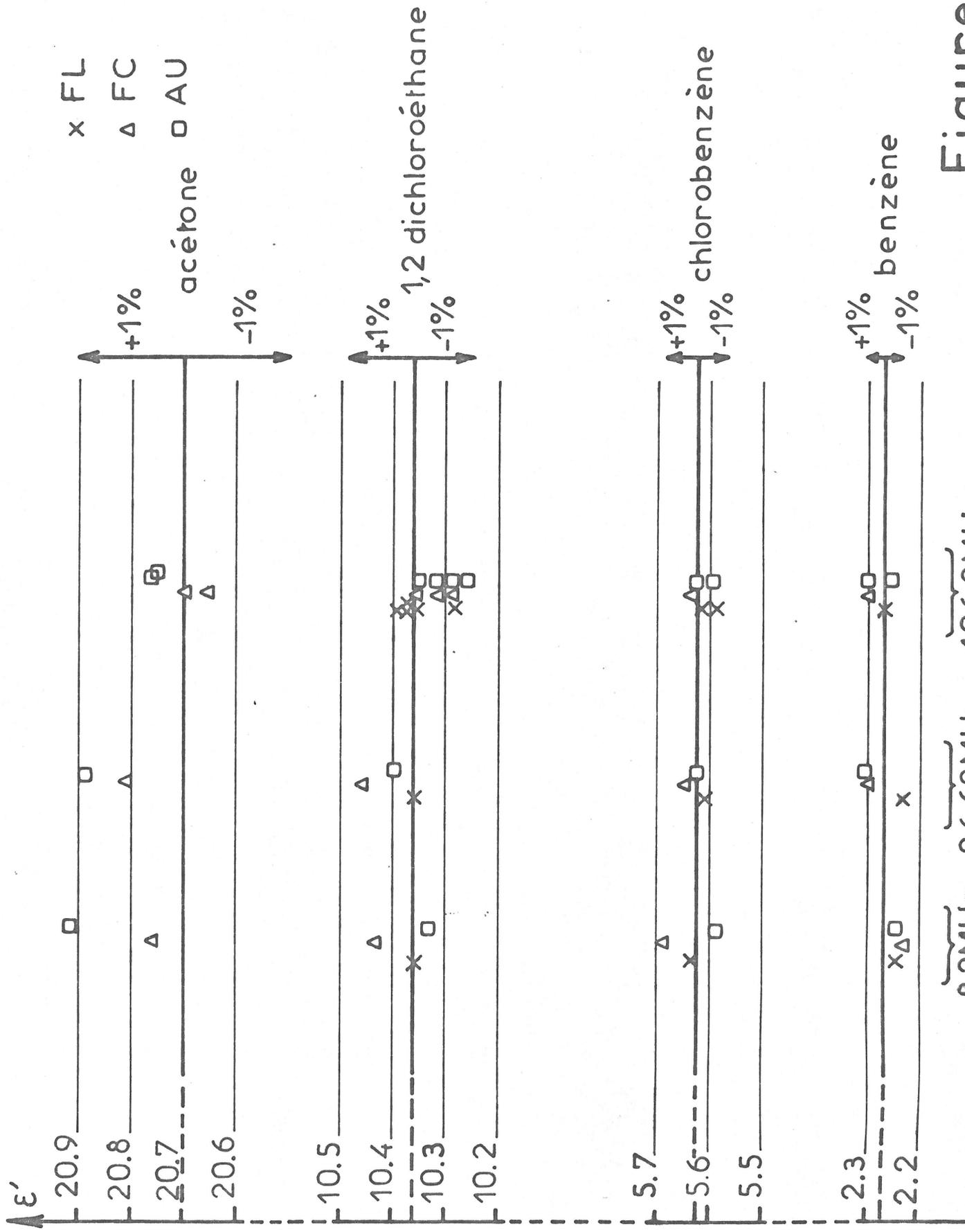


Figure 6



8,2MHz 26,62MHz 106,2MHz

Figure 7

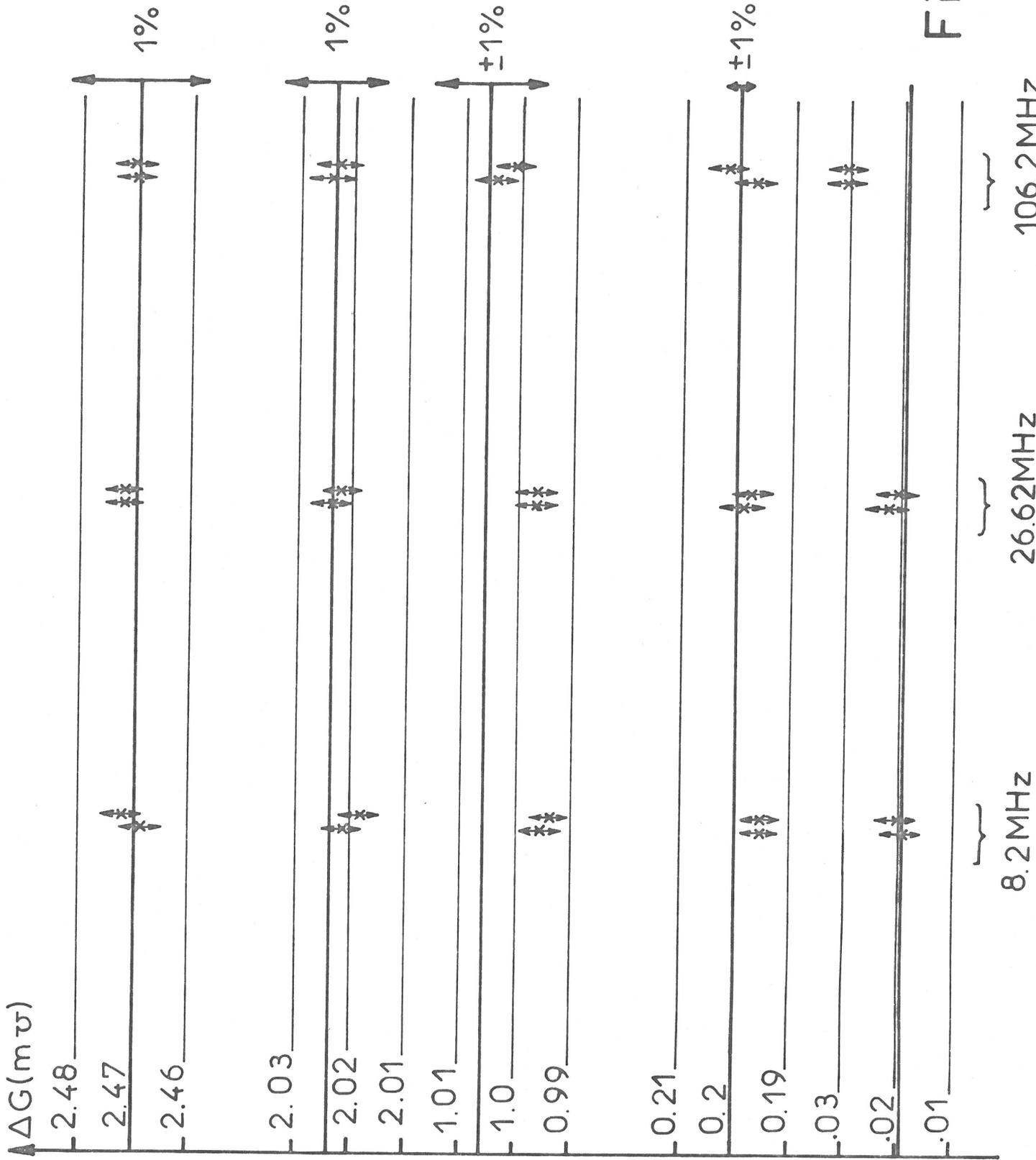


Figure 8

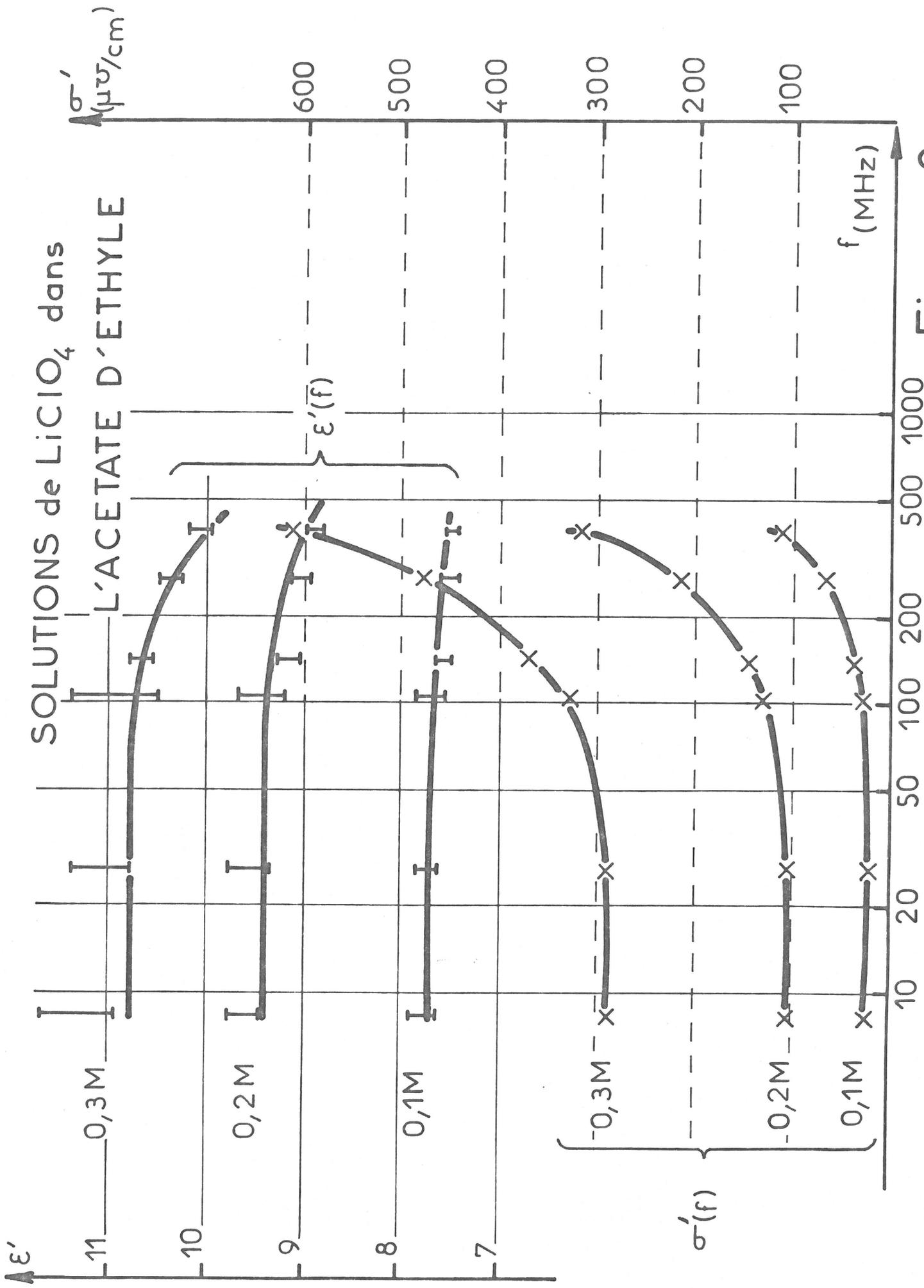


Figure 9

CHAPITRE II

MESURES EN GUIDES D'ONDES A 9,3348-ET 34,719 GHz.

Les mesures à ces deux fréquences sont effectuées à l'aide d'une méthode de transmission. Les montages correspondants, développés au laboratoire, ont été décrits par ailleurs [9], [10]. Nous en rappellerons brièvement le principe au cours de ce chapitre. Notre contribution a été de mettre en oeuvre une nouvelle cellule de mesure sur le montage à 9 GHz et d'en vérifier le bon fonctionnement. Par ailleurs, nous nous sommes attachés à vérifier le bon fonctionnement des deux bancs de mesure autour des fréquences de travail choisies, dans le but de voir dans quelle plage de fréquence on peut admettre que les mesures ne sont pas entachées d'erreur systématique. Ce contrôle nous a paru d'autant plus important qu'on trouve dans la littérature [11], [12], des exemples où les montages en guides d'onde sont utilisés à plusieurs fréquences dans leur plage d'utilisation (par exemple, entre 8 et 12 GHz en bande X).

1) RAPPEL DU PRINCIPE ET MONTAGES UTILISES.

1-1 Mesure de la permittivité complexe par une méthode de transmission

La permittivité complexe est déterminée à partir de l'étude des variations du coefficient de transmission $T(x)$ d'une colonne de liquide de hauteur variable. La mesure de la phase et de l'atténuation de l'onde émergente par rapport à l'onde incidente permet de déterminer le facteur de propagation complexe $k = k' - j k''$ dans le liquide. Il est relié à la permittivité complexe par [9] :

$$\left| \begin{array}{l} \epsilon' = (1-p^2) \frac{k'^2 - k''^2}{k_0^2} + p^2 \\ \epsilon'' = -(1-p^2) \frac{2 k' k''}{k_0^2} \end{array} \right.$$

avec $p = \lambda/\lambda_c$, λ_c étant la longueur d'onde de coupure du guide, k_0 étant le coefficient de propagation guidée dans l'air.

Le coefficient k s'obtient à partir de $T(x)$ qui dépend a priori des caractéristiques des cellules et des réflexions parasites pouvant avoir lieu dans le liquide et dans le montage en aval de la cellule. Nous donnerons son expression dans le cas des deux cellules utilisées que nous allons décrire brièvement.

1-2 Montages utilisés

Les montages employés utilisent une méthode interférométrique dont le schéma de principe est rappelé sur la figure 10. L'un des problèmes principaux est la réalisation de la cellule.

1-2-1 Cellule utilisée à 34 GHz.

Le type de cellule utilisée à 34 GHz, et initialement à 9 GHz, est représenté sur la figure 11. Les mesures se font en enfonçant le piston dans le réservoir, c'est-à-dire à hauteur de liquide croissante dans le guide, de manière à ne pas mouiller les parois au-dessus du niveau du liquide.

L'un des inconvénients de ce système est que le niveau du liquide dans le guide ne peut être connu qu'indirectement et la constante de cellule (rapport entre l'enfoncement du piston et la variation du niveau de liquide dans le guide) ne peut pas être déterminé à mieux que 1 %. De plus, pour les liquides volatils, on a observé, principalement sur le montage à 9 GHz, une évaporation due à l'existence d'une surface à l'air libre. Une autre difficulté

vient de ce que le système de vases communicants fonctionne de manière d'autant moins satisfaisante que la viscosité du liquide étudié est plus élevée. Pour remédier à ces inconvénients, nous avons utilisé une cellule conçue différemment pour le montage à 9 GHz.

1-2-2 Cellule utilisée à 9 GHz.

Cette cellule est représentée sur la figure 12. Les deux inconvénients cités plus haut sont éliminés : en effet, le piston s'appuyant directement sur le liquide, il n'y a plus d'évaporation, on peut avoir une lecture directe de l'enfoncement du piston, et les liquides visqueux ne posent pas de problèmes particuliers.

1-3 Calcul des coefficients de transmission

Les schémas électriques permettant de calculer les coefficients de transmission de nos cellules sont représentés sur les figures 13 (à 35 GHz) et 14 (à 9 GHz). Dans ces schémas, les indications k , k_0 , k_1 représentent les coefficients de ^{propagation} ~~transmission~~ des différents milieux traversés par les ondes, et les coefficients r , r_0 , ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 , ρ_4 représentent les coefficients de réflexion sur les surfaces de séparation de deux milieux successifs. Le plan C est un plan fictif, muni d'un coefficient de réflexion (r ou ρ_4) destiné à représenter la désadaptation du circuit en aval du liquide.

Si nous effectuons le calcul des coefficients de transmission $T(x)$ en appliquant la méthode générale du calcul de la propagation dans les milieux stratifiés [13], nous sommes conduits dans les deux cas à des expressions formellement identiques que l'on peut écrire :

$$(12) \quad T(x) = \frac{\alpha_0 \exp[-j(k'-k_0)x] \exp(-k''x)}{1-u(x)}$$

$$\text{avec } u(x) = \alpha_1 \exp[-2j(k'-k_0)x] \exp(-2k''x) + \alpha_2 \exp(2j k_0 x) \\ + \alpha_3 \exp(-2j k'x) \exp(-2k''x)$$

les coefficients $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ étant indépendants de la hauteur x de liquide.

L'expression (12) montre que dans le cas général, l'atténuation et la phase du coefficient de transmission $T(x)$ présentent des oscillations de périodes spatiales la demi-longueur d'onde guidée dans l'air et la demi-longueur d'onde guidée dans le liquide. Pour pouvoir déterminer sans erreur systématique les valeurs des pentes de l'amplitude et de la phase (respectivement égales à $-k''$ et $-(k'-k_0)$), il faut que la variation de hauteur de liquide soit supérieure à la plus grande des périodes d'oscillation, à savoir la demi-longueur d'onde guidée dans l'air.

1-4 Analyse des résultats

Les données expérimentales sont les valeurs de la phase et de l'atténuation de $T(x)$ pour des valeurs de x régulièrement espacées. Pour calculer le coefficient de propagation $k'-j k''$ dans le liquide, on effectue un lissage des résultats expérimentaux en utilisant la fonction $T(x)$ par une méthode de moindres carrés itérative programmée sur ordinateur. Pour toute hauteur de liquide x_1 considérée, on peut écrire formellement la relation (12) sous la forme

$$\text{Log } T(x_1) = \alpha_0 - j(k'-k_0)x_1 - k''x_1 - \text{Log}[1 - u(x_1, k', k'', \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)]$$

Cette expression dépend de manière non linéaire de 5 quantités complexes $k, \alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, c'est-à-dire de 10 paramètres.

Le programme fournit les valeurs de ϵ' et ϵ'' , une estimation des erreurs sur ces valeurs et le coefficient de corrélation entre ces erreurs.

2) VERIFICATION EXPERIMENTALE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CELLULE A 9 GHz.

Le but de ce travail est d'une part de vérifier la reproductibilité des mesures effectuées avec cette cellule, d'autre part de contrôler les valeurs absolues obtenues pour les permittivités.

Nous avons effectué ces contrôles sur deux sortes de liquides. D'une part sur des liquides non polaires dont la permittivité est parfaitement déterminée, ces liquides ne présentant pas de relaxation dans la gamme de fréquence considérée. D'autre part sur un liquide polaire, le chlorobenzène, pour lequel nous disposons de résultats récents dans la littérature.

Dans tous les cas, nos mesures ont été effectuées avec des variations de hauteur de liquide supérieures à 50 mm (la demi-longueur d'onde guidée dans l'air étant 22,54 mm).

2-1 Résultats sur les liquides non polaires

Les résultats de nos mesures sont regroupés dans le tableau 2.

2-1-1 Benzène.

La permittivité diélectrique du benzène est 2,274 à 25°C. Pour toutes les mesures que nous avons faites, nous avons constaté sur les valeurs de ϵ' des écarts inférieurs à 1 %. En ce qui concerne ϵ'' , nous avons obtenu des pertes significativement non nulles. Ce fait, déjà constaté avec l'ancienne cellule, pourrait être attribué à la teneur en eau de nos échantillons (0,1 g/l pour un échantillon de même provenance).

2-1-2 Cyclohexane.

La permittivité du cyclohexane est 2,015 à 25°C. La pente de l'atténuation (reliée à ϵ'') a été trouvée non significative dans tous les cas. La comparaison de nos résultats avec les valeurs de la littérature montre des écarts maximum sur ϵ' inférieurs à 0,5 %.

2-2 Résultats sur le chlorobenzène à 25°C

Le choix de ce liquide polaire a été fait compte tenu de ce que l'ordre de grandeur de sa permittivité complexe est le même que celui des solutions que nous avons à étudier.

En ce qui concerne la reproductibilité, nous avons constaté sur l'ensemble de nos résultats des écarts ne dépassant pas 0,7 % pour ϵ' et 1 % pour ϵ'' . La valeur moyenne obtenue à 9,3348 GHz est : $\epsilon^* = 4,623 - j 1,410$. Nous avons comparé cette valeur avec les résultats obtenus par Nicol et Hill [14] à 9 GHz, avec ceux de Smyth et coll. obtenus à 9,31 GHz [15], et avec des résultats obtenus au laboratoire avec l'ancienne cellule [9]. Cette comparaison a nécessité d'une part une interpolation en température, que nous avons faite graphiquement, pour les résultats de Nicol et Hill, d'autre part une interpolation en fréquence, que nous avons faite en approximant localement la relaxation du liquide par une relaxation de type Debye.

Cette comparaison nous a montré que le montage n'introduisait pas d'erreur systématique (Tableau 3).

3) VERIFICATION DU BON FONCTIONNEMENT DES MONTAGES EN GUIDES A DIFFERENTES FREQUENCES.

La limitation de la bande de fréquence utile de nos montages peut provenir en particulier de l'emploi d'isolateurs à ferrite dont la plage d'utilisation est en général plus limitée que celle des autres composants. Ces essais ont été faits en employant le chlorobenzène. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

Sur le banc de mesure à 9 GHz, nous avons constaté un bon accord pour des fréquences comprises entre 8,7 et 9,6 GHz, en comparant nos résultats à ceux déjà cités en 2-2 ; ϵ' est connu à mieux que 1 % et ϵ'' à mieux que 0,05 en valeur absolue. Un écart systématique a été mis en évidence à 9,9 GHz, écart qui peut s'expliquer du fait que l'on sort de la plage de fonctionnement optimum des isolateurs.

Sur le banc de mesure à 35 GHz, nous avons fait varier la fréquence de 33,4 à 36,7 GHz. En nous comparant aux résultats de Nicol et Hill (obtenus à la fréquence de 35,35 GHz), l'accord est meilleur que 2,5 % sur ϵ' et 0,04 en valeur absolue sur ϵ'' .

4) ESTIMATION DE LA PRECISION DES MESURES SUR UN LIQUIDE QUELCONQUE.

D'après nos différents essais, nous pouvons conclure que nos montages n'introduisent pas d'erreur systématique dans la mesure de la permittivité complexe.

On estimera la précision des mesures sur un liquide quelconque à partir de la dispersion observée sur plusieurs mesures faites avec le même liquide. Compte tenu des essais effectués ici, l'erreur minimale sera de 1 % pour ϵ' et de 0,01 en valeur absolue pour ϵ'' .

PERMITTIVITE COMPLEXE DU BENZENE ET DU CYCLOHEXANE
A 9,3347 GHz

BENZENE				
T °C	ϵ' mesuré	ϵ'' mesuré	ϵ' littérature	
22,5	2,294	0,016	2,279	
22,4	2,280	0,013	2,279	
23,9	2,299	0,020	2,276	
24,9	2,249	0,007	2,274	
22,6	2,296	0,018	2,280	
26	2,263	0,043	2,272	
25	2,270	0,011	2,274	

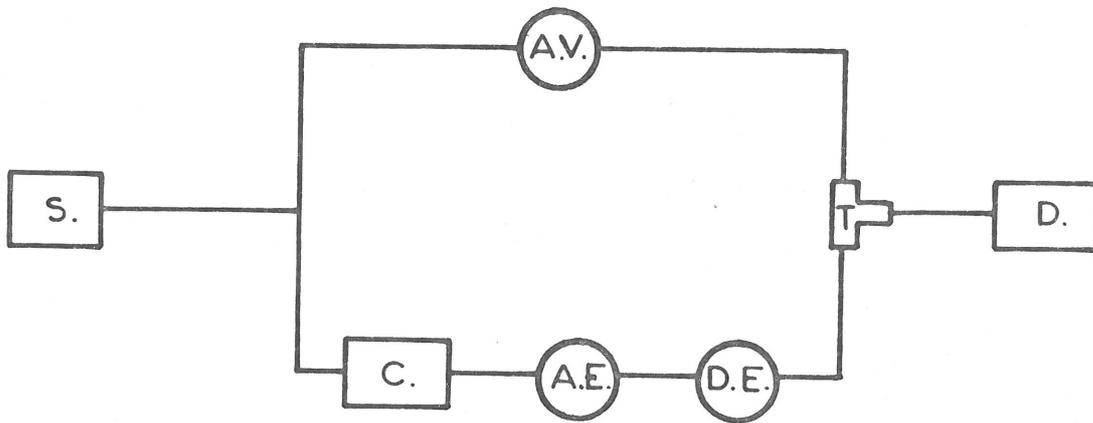
CYCLOHEXANE				
T °C	ϵ' mesuré	ϵ'' mesuré	ϵ' littérature	
25 ± 0,1 °C	1,994	NON SIGNIFICATIF	2,015	
	2,016		"	
	2,016		"	
	2,023		"	
	1,997		"	
	2,013		"	

TABLEAU 2

PERMITTIVITE COMPLEXE DU CHLOROBENZENE
A DIFFERENTES FREQUENCES

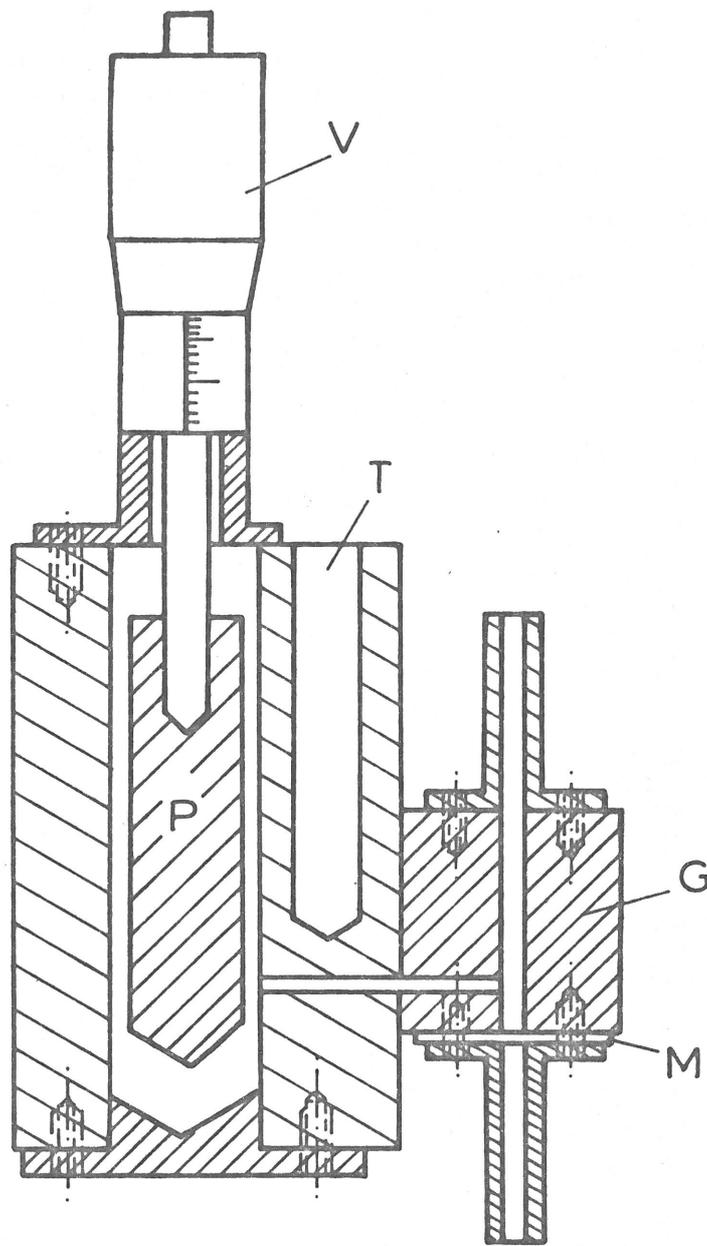
FREQUENCE(GH z)	8,7575	9,33478	9,603	9,913	33,39	34,719	36,65
ϵ^* mesuré	4,71-j1,41	4,62-j1,41	4,60-j1,47	4,40-j1,46	3,03-j1,11	2,96-j1,12	2,96-j1,05
ϵ^* Smyth	4,72-j1,38	4,64-j1,41	4,60-j1,42	4,56-j1,44			
ϵ^* Nicolet Hill	4,72-j1,36	4,64-j1,40	4,61-j1,42	4,56-j1,43	2,96-j1,11	2,93-j1,08	2,89-j1,04
ϵ^* Badiali	4,71-j1,38	4,62-j1,41	4,58-j1,43	4,54-j1,44			
ϵ^* Gelas et Lestrade	4,73-j1,41	4,64-j1,45	4,60-j1,46	4,56-j1,48			

TABLEAU 3



S: source - D: détecteur - T: té hybride
 A.V.: atténuateur variable - A.E.: atténuateur étalonné
 D.E.: déphaseur étalonné - C: cellule.

Figure 10



V: Vis micrométrique

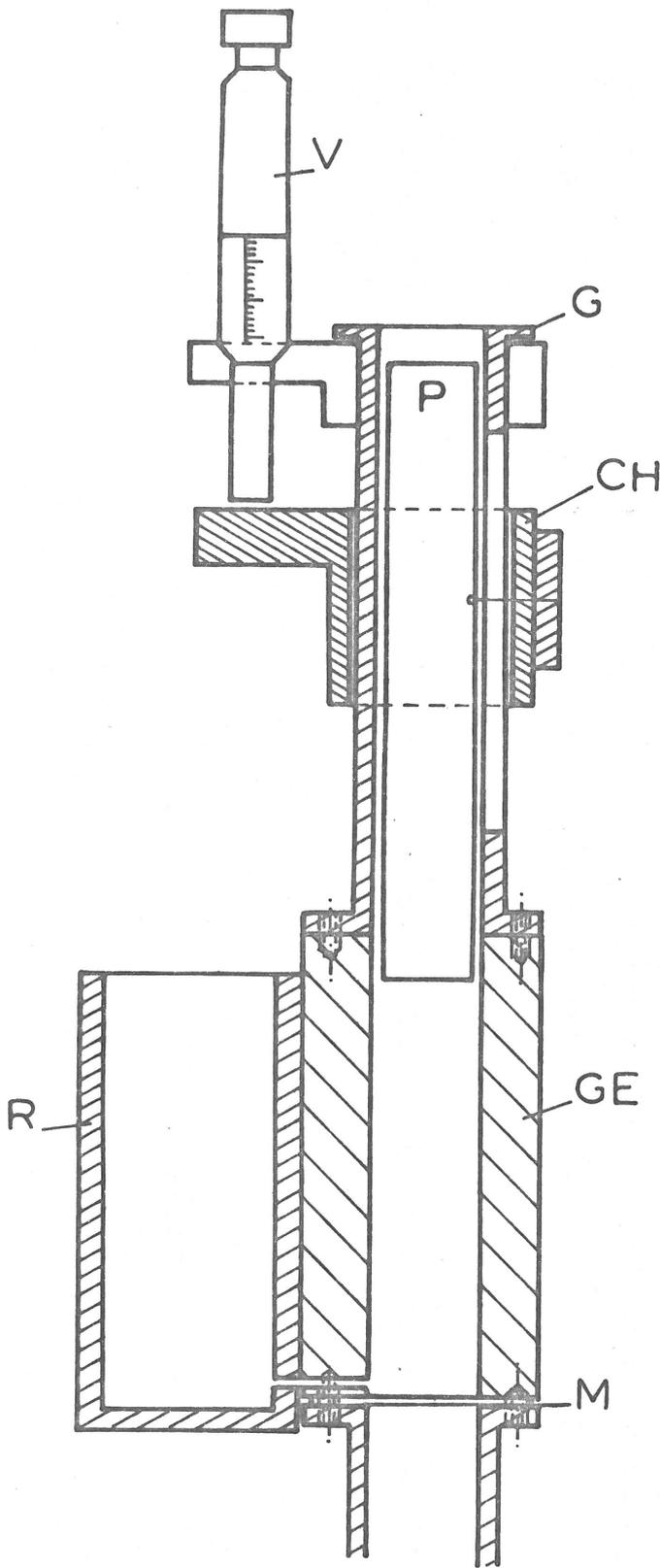
P: Piston

T: Emplacement d'un
thermomètre

M: Fenêtre en mica

G: Guide d'ondes

Figure 11



V : Vis micrométrique

P: Piston

G: Guide fendu

GE: Guide usiné par
électro-érosion

M: Mica

R: Reservoir

CH: Chariot

Figure 12

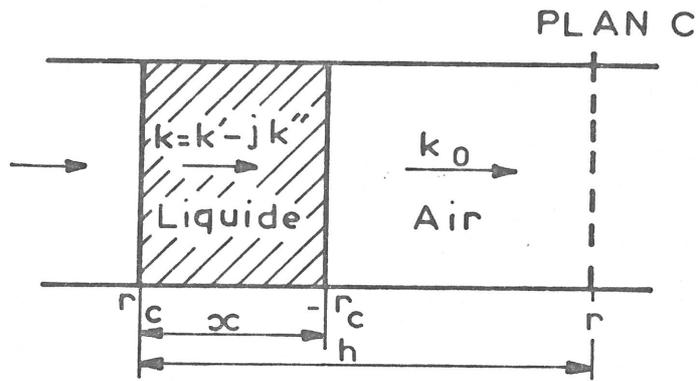


Figure 13

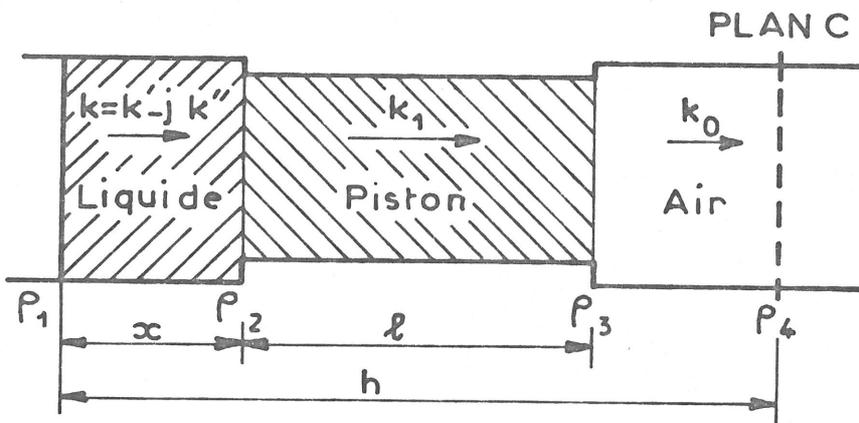


Figure 14

CHAPITRE III

ETUDE DE SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

EN SOLVANT NON POLAIRE

i) PRESENTATION DES SOLUTIONS ETUDIEES

Il existe dans la littérature un certain nombre de résultats concernant la relaxation de solutions électrolytiques en solvant non polaire. Comme l'avaient déjà montré les premiers travaux [16], [17], des comportements diélectriques variés peuvent être observés, ces remarques étant corroborées par des travaux plus récents [18], [19][20]. Ainsi, les solutions de picrate de trialkylammonium dans le benzène, très faiblement conductrices, ont un comportement diélectrique qui a été caractérisé par un temps unique de relaxation, compte tenu tout au moins de l'étroitesse relative des gammes de fréquences explorées [19][20]. Par exemple, le travail le plus récent, celui de Cavell et coll. portant sur des solutions de picrate de tri-n-butylammonium dans le benzène, a été effectué dans la gamme 0,2 - 3 GHz. Pour d'autres sels de tri ou tétraalkylammonium des comportements plus compliqués ont été mis en évidence [18] mais les résultats expérimentaux sont limités à des concentrations de quelques centièmes de mole par litre ou moins.

Etant donné ces résultats, il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude d'un certain nombre de systèmes soluté-solvant non polaire à des concentrations plus élevées, d'au moins 0,1 M en sel, et dans une gamme de fréquence plus large. Les systèmes que nous avons retenus sont présentés dans les tableaux 2 et 3. Ce sont des solutions de picrate de tri-n-butylammonium, de bromure de tétra-n-butylammonium et de thiocyanate de tétra-n-butylammonium dans le benzène, ainsi que

de bromure de tétra-n-butylammonium dans le tétrachlorure de carbone. Ces tableaux contiennent, outre la composition de chaque solution, des grandeurs telles que le poids spécifique, la viscosité, la conductivité statique, l'indice de réfraction. La viscosité a été mesurée à l'aide soit d'un viscosimètre à tube capillaire, soit d'un rhéomètre à cylindres coaxiaux (CONTRAVES type T5). La conductivité a été mesurée à l'aide de cellules TACUSSEL CMO1 à l'électrodes de platine et d'un pont GENERAL RADIO type 1608-A entre 0,5 et 10 KHz. L'indice de réfraction a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe.

Pour tous ces systèmes les mesures de permittivité complexe ont été effectuées entre 140 et 35 000 MHz à 25°C. Les mesures entre 140 et 2825 MHz ont été effectuées à l'aide de la méthode de mesure d'impédance sur ligne coaxiale déjà utilisée pour les solutions de LiClO_4 dans l'acétate d'éthyle (cf Ch I) et décrite dans [6]. Nous avons fait des mesures entre 8,2 et 106,2 MHz avec le pont décrit dans le chapitre I sur les solutions les moins conductrices. Les mesures à 9,3347 et 34,719 GHz ont été effectuées selon les techniques décrites dans le chapitre II. De plus les solutions de sels de tétra-n-butylammonium dans le benzène ont fait l'objet de mesures de ϵ'' à 285 GHz (1,05 mm de longueur d'onde) en collaboration avec F.F.HANNA, à "l'Institut für Physik" de l'Université de Mayence [21] selon une méthode d'absorption différentielle due à H.KILP [22].

Les résultats de nos mesures sont présentés dans les tableaux 6 à 9, dans lesquels nous avons indiqué pour chaque fréquence les valeurs expérimentales de ϵ' et ϵ'' relatives aux différentes solutions. Pour chacun des systèmes étudiés, nous avons représenté sur les figures 15 à 22 les variations avec la fréquence de ϵ' et celles du facteur de perte ϵ'' , corrigé de la contribution due à la conductivité statique de la solution. Ces courbes sont données ici à titre d'illustration car elles résultent d'une analyse de spectres expérimentaux qui sera détaillée par la suite. Les valeurs données par les tableaux sont des moyennes pondérées de résultats obtenus sur différentes

cellules. Dans le cas des solutions de bromure de tétra butylammonium dans le benzène, des résultats très récents obtenus par A. CYROT entre 8,2 et 106 MHz sont reportés fig. 17 et 21, mais n'ont pas été reportés dans le tableau 8; les mesures n'ont pas été effectuées sur les mêmes échantillons et des contrôles sont actuellement en cours pour assurer l'homogénéité des résultats.

L'absence de moment dipolaire permanent pour les molécules de solvant nous conduit à admettre que pour l'échelle de temps considérée ici, c'est-à-dire des temps plus longs que 10^{-12} s, la relaxation observée est attribuable au seul soluté. Cette remarque s'appuie sur des données récentes sur la relaxation des solvants non polaires en infrarouge lointain [22]. De ce fait le spectre de relaxation observé dans la gamme de fréquence considérée ici sera relié aux seuls mouvements des ions. Ceux-ci peuvent d'une manière générale se caractériser par une conductivité complexe $\sigma^*(\omega) = \sigma_0 + \Delta\sigma^*(\omega)$ [24]. $\sigma^*(\omega)$ tend vers la conductivité statique σ_0 de la solution lorsque la fréquence tend vers zéro. $\sigma^*(\omega)$ est équivalente à une permittivité complexe $\sigma^*(\omega)/j\omega\epsilon_0$ qui est la somme de deux termes. Le premier, $\sigma_0/j\omega\epsilon_0$, représente la contribution due à la conductivité statique. Le second terme $\epsilon_i^*(\omega) = \Delta\sigma^*/j\epsilon_0\omega$ est un terme de relaxation que nous appellerons "relaxation ionique" et qui est formellement analogue à une polarisation. La permittivité complexe de la solution s'écrit alors

$$\epsilon^*(\omega) = \sigma_0/j\epsilon_0\omega + \epsilon_i^*(\omega) + \epsilon_\infty \quad (13)$$

ϵ_∞ étant une constante représentant l'ensemble des processus ayant lieu à plus haute fréquence.

Les différences apparaissant dans le comportement diélectrique pour les solutions de sels de tri ou tétraalkylammonium en solvant non polaire [18], [19] sont à rapprocher de résultats de mesures non diélectriques. En effet, KRAUS a déduit de mesures de l'abaissement du point de congélation de certaines de ces solutions un nombre d'association mesurant le rapport de

la masse moléculaire apparente à la masse moléculaire du soluté [25]. Il varie de 1 à 2,6 suivant la concentration dans le cas des solutions de picrate de tri-iso-amylammonium dans le benzène et est de l'ordre de plusieurs dizaines dans le cas des solutions de thiocyanate de tétra-n-butylammonium. Ces différences se retrouvant dans nos résultats, nous discuterons séparément les spectres de relaxation relatifs aux solutions de picrate de tri-n-butylammonium dans le benzène et ceux relatifs aux solutions de sels de tétra-n-butylammonium.

2) RESULTATS SUR LES SOLUTIONS DE PICRATE DE TRI-N-BUTYLAMMONIUM DANS LE BENZENE

2-1 Origine de la polarisation. Existence de paires d'ions

L'hypothèse couramment admise sur la structure des solutions de picrate de tri-n-butylammonium est l'existence de paires d'ions, tout au moins pour les faibles concentrations. Cette hypothèse a été élaborée à partir de mesures de moments dipolaires et de mesures de masses moléculaires apparentes à forte dilution qui conduisent à un nombre d'association de l'ordre de 1 [25]. De plus, des mesures en infrarouge faites sur des solutions de picrate de triéthylammonium ont été interprétées par l'existence d'une liaison hydrogène N-H...O entre l'anion et le cation [26]. Nous supposons donc que tous les ions de la solution sont regroupés sous forme de paires d'ions. En effet la faible valeur de la conductivité conduit à admettre que la proportion d'ions libres en solution par rapport à celle des paires d'ions est très faible (de l'ordre de 10^{-6}). C'est d'ailleurs une hypothèse habituelle pour l'étude de ces systèmes [18].

En attribuant la polarisation observée à l'existence de dipôles rigides non corrélés en orientation de moment électrique μ_D , nous pouvons calculer la valeur de ce moment à partir de l'amplitude de la relaxation à l'aide de la formule d'Onsager qui s'écrit

$$\frac{4 \pi N}{3} \times \frac{\mu_D^2}{3 kT} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) (2 \epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2}$$

où : N est le nombre de dipôles par unité de volume de solution
k est la constante de Boltzmann
T est la température absolue
 ϵ_s et ϵ_∞ sont les limites basse et haute fréquence de la permittivité correspondant à la polarisation d'orientation.

Les mesures en basse fréquence que nous avons faites à l'aide du pont permettent de déterminer directement les valeurs de ϵ_s : à ces fréquences, ϵ' a une valeur pratiquement constante que l'on peut facilement extrapoler à fréquence nulle (cf figure 15). La valeur de ϵ_∞ est proportionnelle au carré de l'indice de réfraction (n_D) de la solution considérée. Le coefficient de proportionnalité fait intervenir la polarisation atomique des constituants de la solution. Nous prendrons, pour le calcul de μ_D , $\epsilon_\infty = 1,10 n_D^2$ comme cela est fait usuellement et admettrons une incertitude de 10% sur cette valeur.

Les calculs faits pour les quatre concentrations étudiées montrent qu'aux incertitudes près, le moment dipolaire trouvé est le même dans tous les cas et a une valeur que l'on peut estimer à $\mu_D = 11 \pm 1$ D. On peut comparer cette valeur avec celles qui ont été trouvées par différents auteurs à l'aide de la même formule d'Onsager et qui sont des valeurs obtenues à faible concentration ou extrapolées à concentration nulle. Celles-ci sont regroupées dans le tableau suivant :

AUTEURS	μ_D	Debye
GEDDES et KRAUS	27	13,2
DIETZ et FUOSS cité dans	26	11,7
MARYOTT cité dans	26	11,9
DAVIES et WILLIAMS	18	11,4
BAUGE et SMITH	26	11,8
CAVELL et SHEIKH	20	11,2

Ces valeurs sont cohérentes entre elles mise à part celle obtenue par GEDDES et KRAUS qui, plus élevée, ne semble pas avoir été retenue dans les travaux les plus récents. Elles sont équivalentes à celle que nous avons trouvée aux fortes concentrations.

On peut admettre l'existence de paires d'ions non corrélées dans les solutions que nous étudions. Toutefois, cette hypothèse peut ne constituer qu'une approximation; en effet les mesures de masse moléculaire apparente effectuées par KRAUS sur ce système conduisent à des nombres d'association de 2 et 2,6 respectivement à des concentrations de 0,3 et 0,6 M |24|.

2-2 Etude de la relaxation

D'après ce qui a été vu au paragraphe précédent, nous pouvons supposer l'existence de paires d'ions dans les solutions étudiées. L'interprétation la plus simple consiste alors à attribuer la relaxation observée à la rotation visqueuse de ces paires d'ions. Celles-ci peuvent être considérées approximativement comme des ellipsoïdes dont les dimensions ont été

estimées par DAVIES [18]. VAUGHAN et coll. ont traité le cas de la rotation d'un ellipsoïde [28]. L'expression trouvée, compte tenu des caractéristiques géométriques des paires d'ions considérées, s'écarte numériquement très peu d'une relaxation du type Debye de la forme :

$$\epsilon_i^* = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) (1 + j\omega\tau)^{-1} \quad (14)$$

expression que l'on adoptera pour décrire la relaxation, comme cela a été fait par CAVELL et coll. [20]. La comparaison de l'expression théorique de la permittivité mesurée $\epsilon^* = \epsilon_i^* + \epsilon_\infty + \sigma_0 / j\omega\epsilon_0$ au spectre expérimental est effectuée à l'aide d'une méthode d'analyse numérique décrite en détail par ailleurs [4]. Cette analyse montre qu'une expression telle que (14) pour ϵ_i^* représente imparfaitement nos résultats expérimentaux. Formellement on peut chercher une représentation dans laquelle ϵ_i^* est la somme de plusieurs contributions de type Debye. L'analyse nous a montré que trois domaines de ce type sont nécessaires pour représenter correctement les données expérimentales jusqu'à 35 GHz. Les spectres sont alors décrits par l'expression :

$$\epsilon^* = \frac{\sigma_0}{j\epsilon_0 \omega} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_1}{1 + j\omega\tau_0} + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{\epsilon_2 - n_D^2}{1 + j\omega\tau_2} + n_D^2 \quad (15)$$

où n_D^2 est le carré de l'indice de réfraction de la solution,

$\epsilon_0 > \epsilon_1 > \epsilon_2 > n_D^2$ et $\tau_0 > \tau_1 > \tau_2$. Les valeurs de ces paramètres sont données dans le tableau 10 avec une estimation d'un écart type pour chacun d'eux.

Ainsi, les mesures que nous avons effectuées entre 0,008 et 35 GHz font apparaître un comportement plus compliqué que celui décrit par CAVELL et coll. [20] à partir de mesures entre 0,2 et 3 GHz. Remarquons toutefois que nos résultats montrent que la première relaxation est beaucoup plus importante que les deux autres et que son amplitude $(\epsilon_0 - \epsilon_1)$ est toujours supérieure à 85% de l'amplitude totale $(\epsilon_0 - n_D^2)$. Les valeurs des temps de relaxation trouvées par CAVELL sont significativement

plus faibles que celles que nous avons obtenues pour le premier domaine, comme le montre le tableau suivant :

	ce travail	CAVELL	20
concentration M	ϵ_1	$10^{12} \frac{\text{xt}}{\text{s}}$	ϵ_∞
			$10^{12} \frac{\text{xt}}{\text{s}}$
0,3	3,03	543	2,7
			441
0,6	3,31	751	3,1
			648

Ceci est dû aux analyses différentes effectuées (CAVELL : $\epsilon^* = \frac{\sigma_0}{j\omega\epsilon_0} + \epsilon_i^* + \epsilon_\infty$, ϵ_i^* étant donné par la relation (14) - Ce travail : relation (15)). En effet CAVELL attribue à la rotation visqueuse des paires d'ions une partie plus importante des spectres de relaxation ($\epsilon_\infty < \epsilon_i$). Ceci revient à considérer un déplacement du phénomène vers les hautes fréquences, c'est-à-dire vers les temps courts.

Notre représentation ne permet cependant pas d'interpréter toute la relaxation observée, car la fonction utilisée est purement empirique. Une discussion sera faite dans la suite sur différentes hypothèses pouvant justifier l'existence de plusieurs domaines de relaxation.

Nous avons relié le premier domaine de relaxation à la rotation visqueuse de paires d'ions rigides pouvant être assimilées à des molécules; le temps de relaxation observé croît avec la concentration en sel. Il est habituel dans la littérature |18|, |20| d'essayer de tirer de la valeur du temps de relaxation des informations à l'échelle microscopique. Il est alors nécessaire d'effectuer une correction de champ interne sur la valeur du temps observé. Différentes corrections de ce type ont été

proposées (voir par exemple [29]), qui conduisent dans le cas des solutions que nous étudions à des valeurs pouvant être très différentes. Par ailleurs, les formules permettant de calculer a priori le temps de rotation d'une molécule font intervenir la viscosité du milieu dans lequel elle se trouve. A dilution très grande ou infinie, cette viscosité est égale à celle du solvant; dans le cas des solutions concentrées que nous étudions, elle ne correspond pas nécessairement à la viscosité macroscopique que l'on peut mesurer. A dilution infinie, on peut utiliser une formule du type Debye-Perrin $\tau = \frac{3V}{kT} f\eta$ où η est la viscosité du solvant et f un facteur caractérisant la forme de la molécule de volume V ; une telle formule nécessite cependant une information a priori sur la forme géométrique de la molécule. En solvant non polaire, toutes les corrections de champ interne sont égales à l'unité à dilution infinie. On peut donc comparer la valeur du temps extrapolée à partir de nos mesures ($\tau = 380 \pm 100$ ps) à une valeur calculée a priori. Nous avons fait ce calcul en prenant comme volume moléculaire celui calculé à partir des mesures de densité en supposant la paire d'ions sphérique ($f=1$) ou elliptique comme proposé dans [18] ($f=1,25$). Les valeurs trouvées ($\tau=260$ ps et 325 ps) sont compatibles avec la valeur précédente.

Nos résultats ont mis en évidence, en plus de celui attribuable à la rotation de paires d'ions, d'autres processus de relaxation à plus haute fréquence, contrairement à ce qui avait été trouvé jusqu'ici dans la littérature [20]. Toutefois, compte tenu du fait que la gamme de fréquence que nous avons pu explorer pour ces solutions est limitée à 35 GHz, nous n'avons qu'une information réduite sur ces relaxations et la description que nous en avons donnée est purement formelle. De manière qualitative, on peut formuler certaines hypothèses quant à l'origine de ces relaxations. Le picrate de tri-*n*-butylammonium est le résultat de l'interaction de l'acide picrique et d'une base, la tri-*n*-butylamine. Dans la littérature [26] il est suggéré que les interactions acide faible - base faible peuvent donner lieu à un ensemble d'équilibres de la forme :



AH---B représente le complexe formé par liaison hydrogène entre l'acide et la base. Cette forme est peu polaire devant celle correspondant au complexe par liaison hydrogène $A^{\ominus} \cdots H^{\oplus}B$ qui est la forme de paire d'ions à laquelle nous avons attribué la majeure partie de la relaxation observée. Si l'entité principale existant en solution est cette forme de paire d'ions, l'existence d'autres formes polaires en équilibre pourrait être à l'origine des relaxations supplémentaires. Cependant cette hypothèse n'est pas la seule envisageable. On peut aussi penser par exemple à une déformation de la paire d'ions (flexion), à des interactions ion-solvant (collisions) ou à des effets inertiels.

On peut toutefois remarquer que si les temps τ_1 et τ_2 dépendent des hypothèses faites sur la forme de la relaxation, le temps τ en est pratiquement indépendant. Nous verrons en effet dans la suite (paragraphe III-3-3) que des hypothèses ne faisant pas a priori intervenir la rotation visqueuse de paires d'ions conduisent aussi à déterminer un temps caractéristique de l'ordre de τ_0 .

3) RESULTATS SUR LES SOLUTIONS DE SELS DE TETRA-N-BUTYLAMMONIUM EN SOLVANT NON POLAIRE

3-1 Origine de la polarisation

Si on regarde les spectres de relaxation obtenus pour les solutions de sels de tétra-n-butylammonium dans le benzène ou de tétrachlorure de carbone (fig. 20,21,22), on constate qu'ils ne sont pas interprétables par un domaine caractérisé par un seul temps de relaxation, même en première approximation comme dans le cas précédent (paragraphe II-2). La complexité montrée par ces spectres est à rapprocher des données cryoscopiques que KRAUS a obtenues sur des solutions de thiocyanate de tétra-n-butylammonium dans le benzène : si à très faible concentration ($10^{-5} M$) le sel est sous forme de paires d'ions, dès que celle-ci atteint quelques centièmes de mole par litre, le nombre d'association peut atteindre plusieurs dizaines. Pour ces

solutions, on attribuera plutôt la polarisation à l'existence d'agrégats non rigides formés par un grand nombre d'ions. On pourra alors construire un modèle diélectrique rendant compte de cette polarisation. Sur le plan mathématique, ce modèle est identique à un modèle de relaxation de transport de charges déjà employé pour décrire le comportement de solutions de perchlorate de lithium en solvant peu polaire [4]. Nous commencerons par décrire ce modèle.

3-2 Relaxation diélectrique d'agrégats déformables

Soit V le volume moyen occupé par un agrégat. Nous le supposons électriquement neutre, ce qui permet de définir son moment électrique $\vec{M}(t)$, fonction du temps. Le modèle envisagé postule que la polarisation est due, non à la rotation d'un moment dipolaire permanent comme dans le cas des paires d'ions, mais à la déformation de ces agrégats. La relaxation ionique ϵ_i^* peut être reliée à la fonction de corrélation du moment électrique, $\phi(t) = \langle \vec{M}(0) \vec{M}(t) \rangle$ qui est une fonction de corrélation sur les positions des ions. Un premier paramètre que l'on peut introduire est la durée de vie d'un agrégat, de valeur moyenne τ_1 . La déformation de cet agrégat peut être caractérisée par la série suivante d'hypothèses sur le mouvement des ions qui le composent :

- à l'intérieur d'un agrégat, les ions sont animés d'un mouvement brownien rectiligne perturbé par des collisions; le carré moyen de la distance parcourue par un ion pendant un temps Δt est de la forme $l^2 \sim D \cdot \Delta t$ où D est un coefficient de diffusion moyen d'un ion.

- les instants de collision sont distribués suivant une loi de Poisson de densité τ_s^{-1} ; τ_s représente alors le temps moyen entre collisions.

- après chaque collision, l'orientation de la trajectoire d'un ion est uniforme.

Dans le cadre de ce modèle, l'expression de ϵ_i^* est de la forme :

$$\epsilon_i^* = \frac{\Delta \epsilon_0}{1 + j\omega\tau_1} \left[1 - \frac{j\omega\gamma\tau_1}{\sqrt{1 + j\omega\tau_s}} \right] \quad (16)$$

avec $\Delta \epsilon_0 = 4 \pi \langle M^2(o) \rangle / 3kTV$

et $\langle M^2(o) \rangle \gamma = \langle \vec{M}(o) \sum_i e_i \vec{U}_i \rangle \sqrt{D\tau_s}$

où \vec{U}_i est la direction à l'instant initial de l'ion i de charge électrique e_i , la sommation étant étendue à tous les ions de l'agrégat.

Il faut noter que ce modèle est de type "diélectrique", en ce sens qu'il décrit un milieu de conductivité nulle [24]. L'existence d'une conductivité non nulle peut se justifier soit par le fait qu'il existe une certaine proportion d'ions libres, ici très faible [19], soit par le fait qu'on admette que le mouvement des ions ici décrit constitue une approximation valable pour trouver les variations de ϵ^* avec la fréquence, non valable pour en déduire la conductivité σ_0 pour $\omega = 0$ [1]. Une telle approximation apparaît justifiée quand on considère la variation de ϵ'' avec la fréquence : la limite pour $\omega=0$, soit σ_0 , est négligeable vis à vis des valeurs trouvées dans le domaine de relaxation étudié.

3-3 Analyse et discussion des résultats

3-3-1 Description des spectres à l'aide du modèle d'agrégats

Nous avons lissé les spectres expérimentaux en utilisant la méthode exposée dans [4] et en nous servant de l'expression (13) où ϵ_i^* est donné par (16). Pour tous les spectres étudiés ce lissage donne un bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales pour des fréquences inférieures à quelques GHz. Sur les figures 20 à 22, nous avons indiqué (en trait plein) les variations avec la fréquence de la quantité $(\epsilon'' - \sigma / \epsilon \omega)$ correspondant au modèle, les valeurs des paramètres étant celles résultant de l'ajustement; les courbes en trait interrompu sont celles joignant les points expérimentaux. Aux fréquences

supérieures à quelques GHz on observe des pertes supplémentaires par rapport à celles extrapolées à partir du modèle. Pour contrôler dans quelle mesure l'estimation des paramètres du modèle peut être dépendante de la représentation plus ou moins correcte de la partie haute fréquence des spectres, nous avons rajouté de façon purement formelle à l'expression de ϵ^* un terme que nous avons pris de type Debye. L'expression ajustée devient donc :

$$\epsilon^* = \frac{\sigma_0}{j\omega\epsilon_0} + \epsilon_i^* + \epsilon_\infty - \frac{(\epsilon_\infty - n_D^2) j\omega\tau_D}{1+j\omega\tau_D} \quad (17)$$

De manière à avoir une contribution aux pertes croissante en ω , nous avons imposé $\omega\tau_D < 1$ pour toutes les fréquences utilisées. Les valeurs calculées pour les paramètres ($\Delta\epsilon_0, \epsilon_\infty, \gamma, \tau_1, \tau_s, \sigma_0$) sont pratiquement les mêmes que celles obtenues si on ne tient pas compte des mesures à 1 mm de longueur d'onde et si en même temps on supprime le dernier terme dans (17).

Les valeurs des paramètres obtenues à l'aide de l'expression (17) sont données dans le tableau 11 ainsi qu'une estimation d'un écart-type sur chacun d'eux.

3-3-2 Propriétés statiques

Si nous supposons, comme nous l'avons fait pour les solutions de picrate de tri-n-butylammonium dans le benzène, l'existence de paires d'ions non corrélées en orientation nous pouvons en calculer le moment dipolaire.

Il existe dans la littérature peu de mesures du moment dipolaire de ces sels obtenus par extrapolation à concentration nulle de la permittivité statique à très basse concentration. GEDDES et KRAUS d'une part [27], BAUGE et SMITH d'autre part [26] ont mesuré celui du bromure de tétra-n-butylammonium dans le benzène. Il n'existe pas à notre connaissance de mesure de moment dipolaire à concentration très basse du thiocyanate de tétra-n-butylammonium. Lors de ses études sur ce sel, DAVIES [18] prend comme valeur de comparaison celle donnée par GEDDES

et KRAUS pour le thiocyanate de tétra-isoamylammonium [27]; nous avons employé la même valeur de référence. Pour comparer nos résultats à ces valeurs, nous avons calculé à partir de nos mesures une limite supérieure du moment dipolaire en prenant $\epsilon_{\infty} = n_D^2$ dans la formule d'Onsager (cf paragraphe II-1). Les valeurs de ϵ_s sont déterminées soit directement dans le cas des solutions dans le tétrachlorure de carbone pour lesquelles nous avons fait des mesures jusqu'à 8,2 MHz, soit comme résultat des ajustements précédents (paragraphe III-3-1) pour les autres. Les valeurs calculées sont comparées à celles de la littérature dans le tableau suivant :

SOLUTIONS	C (M/L)	μ obs (D)	μ littérature (D)
(nBu) ₄ N SCN	0,1	7,2	
dans le benzène	0,3	5,4	15,4 [27]
	0,6	5,0	Am ₄ N SCN dans le benzène
	1,2	4,3	
(nBu) ₄ N Br	0,1	5,1	11,6 [27]
dans le benzène	0,3	4,2	11,2 [26]
	0,6	4,1	
(nBu) ₄ N Br	0,3	4,1	11,6 [27]
dans le tétrachlorure de carbone	0,6	4,0	11,2 [26]
	1,2	4,0	

Les valeurs que nous avons obtenues dépendent de la concentration tout au moins pour les solutions dans le benzène. La comparaison avec les valeurs de la littérature montre que les valeurs observées sont dans tous les cas bien plus faibles que celles attribuées à des paires d'ions indépendantes. Pour pouvoir attribuer ces moments à des paires d'ions il serait nécessaire de supposer de très fortes corrélations sur leurs orientations relatives, donc sur leurs mouvements. Ceci nous rapproche de l'hypothèse d'agrégats que nous avons utilisée.

3-3-3 Aspects dynamiques

Sur le plan dynamique, le modèle proposé fait intervenir deux temps caractéristiques. Le premier, τ_1 , représente la durée de vie moyenne des agrégats. Sa valeur est de 0,2 à 3 ns selon les solutions. Pour chaque type de solution, cette valeur varie uniformément avec la concentration mais dans des sens différents suivant le solvant. Dans le benzène, τ_1 décroît lorsque la concentration croît; dans le tétrachlorure de carbone, τ_1 croît avec la concentration. Cela laisse penser à un effet important du solvant. Le second temps, τ_s , caractérise le temps moyen pendant lequel un ion ne subit pas de collision. Il est de l'ordre de 0,04 à 0,4 ns. Le rapport τ_1/τ_s , qui mesure le nombre de collisions que subit un ion pendant la durée de vie de l'agrégat, varie de 5 à 12 et pour chaque type de solution, décroît lorsque la concentration croît. On peut noter que l'ordre de grandeur de τ_1 et τ_s ($\sim 10^{-9} - 10^{-10}$ s) est grand par rapport à la limite de validité du modèle, qui est de l'ordre de 10^{-13} s. Cette limite est due principalement à l'hypothèse de l'établissement entre chaque collision d'un mouvement de diffusion des ions |1|,

Le paramètre γ a toujours une valeur inférieure à - 0,4. Cette valeur négative peut se relier qualitativement à la déformation des agrégats, déformation qui tend à annuler leur moment électrique. On peut montrer que, dans le cadre de ce modèle, les mouvements de rotation d'entités polaires rigides conduisent à une valeur nulle de γ |1|. Les valeurs expérimentales de γ sont donc cohérentes avec l'hypothèse d'agrégats non rigides.

Par ailleurs, nous avons analysé les spectres obtenus avec les solutions de picrate de tri-n-butylammonium dans le benzène à l'aide de ce modèle. Les temps τ_1 obtenus sont de l'ordre de grandeur des temps τ_0 et croissent avec la concentration en sel. Les valeurs de γ sont très faibles (de l'ordre de - 0,06) ce qui indique une forme de relaxation très proche de celle correspondant à une relaxation de type Debye.

Cependant, au sens de notre modèle, la signification du temps τ_1 n'est plus celle d'un temps de rotation mais d'une durée de vie des paires d'ions. Si nous supposons que ces solutions sont constituées de paires d'ions labiles qui tournent, on obtient formellement une expression de la relaxation de type Debye (à un seul temps de relaxation). Si τ_o est le temps observé, τ le temps de réorientation et τ_v la durée de vie de la paire d'ions, on peut montrer que : $\tau_o^{-1} = \tau_{or}^{-1} + \tau_v^{-1} |10|$.

En ce qui concerne l'absorption supplémentaire observable à partir de 35 GHz, et mesurable à 285 GHz, elle ne saurait être interprétée par le modèle de relaxation proposé, qui, par nature, est limité aux temps suffisamment longs. Cette absorption soulève un certain nombre de problèmes. En effet on sait que le solvant lui-même présente une absorption en I.R. très lointain. Les valeurs de ϵ'' qui en découleraient à 285 GHz sont beaucoup plus faibles que les valeurs trouvées ici. Toutefois, selon des résultats très récents communiqués par J. YARWOOD [30] qui a effectué des mesures en infra rouge très lointain sur des solutions de chlorure de tétrabutylammonium dans le benzène, l'absorption due au solvant serait beaucoup plus intense dans la solution. De plus les ions eux mêmes donneraient lieu à une absorption. Ces informations sont en ore insuffisantes pour qu'on puisse proposer une interprétation de l'absorption supplémentaire que nous avons observée. Toutefois, il est évident que les résultats obtenus au cours de ce travail sont à prendre en compte dans l'analyse des spectres en infra rouge très lointain.

COMPOSITION ET PROPRIETES DES SOLUTIONS DE $(n\text{Bu})_4\text{NBr}$ DANS LE
BENZENE ET LE TETRACHLORURE DE CARBONE A 25 °C

Solution	C sel M/L	C solvant M/L	C eau M/L	ρ g/cm ³	η cp	∇ statique $\mu\text{J}/\text{cm}$	n_D
$(n\text{Bu})_4\text{NBr}$ dans le BENZENE	0	11,2	0,005	0,874	0,607	—	1,498 ₀
	0,1	10,8	0,005	0,878	0,87	3,4	1,499 ₂
	0,3	10,2	0,010	0,892	1,58	22	1,500 ₅
	0,6	9,2	0,04	0,911	2,47	81	1,502 ₃
$(n\text{Bu})_4\text{NBr}$ dans le TETRACHLORURE DE CARBONE	0	10,3	—	1,590	0,92	—	1,458 ₀
	0,3	9,4	—	1,543	4,18	2	1,468 ₂
	0,6	8,5	—	1,504	9,65	8	1,475 ₈
	1,2	6,8	—	1,425	50	35	1,491 ₀

TABEAU 4

COMPOSITION ET PROPRIETES DES SOLUTIONS DE
 $(nBu)_4NSCN$ et $(nBu)_3HNP_i$ DANS LE BENZENE A 25 °C

Solution	C sel M/L	C solvant M/L	C eau M/L	ρ g/cm ³	η cP	∇ statique $\mu U/cm$	n_D
$(nBu)_4NSCN$ dans le BENZENE	0,1	10,8	0,007	0,875	0,61	7	1,498 ₅
	0,3	10,1	0,009	0,880	1,27	71	1,499 ₉
	0,6	9,1	0,018	0,890	2,02	325	1,501 ₅
	1,2	7,0	—	0,907	5,21	1270	1,504 ₅
$(nBu)_3HNP_i$ dans le BENZENE	0,3	10,0	—	0,907	0,88	4,3	1,507
	0,6	8,8	—	0,939	1,39	29	1,514
	1,0	7,3	—	0,983	2,69	73	1,528 ₅
	1,4	5,7	—	1,026	5,96	94	1,540 ₅

TABLEAU 5

RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES SOLUTIONS DE
(nBu)₃ HNP_i DANS LE BENZENE

Concentration (M/L)	0,3		0,6		1		1,4	
	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''
Fréquence (GHZ)								
0,0082	8,47	0,993	16,4	6,50	27,8	16,2	37,5	22,1
0,02662	8,36	0,750	16,0	3,46	26,8	9,07	34,6	15,3
0,1062	7,80	1,80	13,6	5,43	18,7	12,4	16,8	17,1
0,140	7,37	2,21	12,1	6,42	15,1	12,9	12,5	15,9
0,265	5,99	2,79	8,31	6,48	8,87	10,2	7,17	10,3
0,375	5,08	2,71	6,42	5,52	6,65	7,89	5,74	7,46
0,385	5,01	2,70	6,30	5,63	6,53	8,08	5,62	7,59
0,625	3,95	2,26	4,58	4,08	4,80	5,40	4,58	4,92
1,0606	3,25	1,62	3,65	2,73	3,92	3,48	4,02	3,14
1,6667	2,92	1,18	3,24	1,90	3,55	2,38	3,75	2,17
2,825	2,71	0,778	2,99	1,24	3,30	1,54	3,52	1,43
9,3347	2,49	0,295	2,70	0,482	2,96	0,623	3,21	0,620
34,719	2,46	0,118	2,63	0,204	2,84	0,285	3,08	0,318

TABLEAU 6

RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES SOLUTIONS DE
(nBu)₄ NSCN DANS LE BENZENE

Concentration (M/L)	0,1		0,3		0,6		1,2	
	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''
Fréquence (GHz)								
0,140	2,65	0,273	3,40	1,255	4,36	4,38	5,3	16,5
0,265	2,61	0,193	3,24	0,809	4,20	2,56	5,57	9,03
0,375	2,59	0,166	3,19	0,639	4,14	1,99	5,46	6,46
0,385	2,57	0,163	3,17	0,645	4,07	1,94	5,46	6,48
0,625	2,56	0,139	3,08	0,496	3,91	1,48	5,23	4,23
1,0606	2,51	0,115	2,97	0,384	3,71	1,045	4,94	2,90
1,6667	2,49	0,098	2,91	0,322	3,56	0,820	4,67	2,16
2,8250	2,47	0,090	2,83	0,274	3,40	0,662	4,34	1,625
9,3348	2,43	0,095	2,66	0,237	3,04	0,460	3,61	0,953
34,719	2,38	0,055	2,54	0,147	2,78	0,304	3,28	0,567
285,00	—	0,040	—	0,091	—	0,167	—	—

TABLEAU 7

RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES SOLUTIONS DE
(nBu)₄ NBr DANS LE BENZENE

Concentration (M/L)	0,1		0,3		0,6	
	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''
Fréquence (GHz)						
0,140	2,51	0,137	2,95	0,430	3,64	1,244
0,265	2,49	0,091	2,89	0,296	3,52	0,811
0,375	2,46	0,074	2,85	0,243	3,45	0,660
0,385	2,47	0,074	2,84	0,248	3,44	0,664
0,625	2,44	0,070	2,80	0,222	3,32	0,536
1,0606	2,43	0,061	2,74	0,183	3,22	0,447
1,6667	2,42	0,056	2,70	0,169	3,12	0,396
2,8250	2,41	0,054	2,65	0,158	3,01	0,352
9,3348	2,39	0,045	2,55	0,142	2,74	0,250
34,719	2,35	0,029	2,43	0,087	2,68	0,173
285,00	—	0,031	—	0,064	—	0,117

TABLEAU 8

RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES SOLUTIONS DE
 $(nBu)_4 NBr$ DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE

Concentration (M/L)	0,3		0,6		1,2	
	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
0,0082	2,82	0,471	3,58	1,80	5,09	6,90
0,0266	2,76	0,191	3,44	0,668	4,93	2,56
0,1062	2,73	0,104	3,32	0,330	4,37	1,17
0,140	2,70	0,102	3,27	0,322	4,21	1,07
0,265	2,66	0,100	3,18	0,294	3,92	0,87
0,375	2,65	0,099	3,13	0,294	3,77	0,76
0,385	2,66	0,100	3,13	0,290	3,76	0,78
0,625	2,62	0,114	3,04	0,291	3,56	0,654
1,0606	2,58	0,121	2,93	0,282	3,35	0,538
1,6667	2,54	0,121	2,84	0,263	3,22	0,445
2,8250	2,50	0,116	2,75	0,227	3,11	0,335
9,3348	2,47	0,088	2,60	0,150	2,95	0,214
34,719	2,38	0,048	2,56	0,088	2,81	0,142

TABLEAU 9

Concentration M/L	ϵ_0	ϵ_1	ϵ_2	$10^2 \times \tilde{\nu}_0 \Delta$	$10^2 \times \tilde{\nu}_1 \Delta$	$10^2 \times \tilde{\nu}_2 \Delta$	σ $\mu\text{J/cm}$	n^2_D
0,3	8,39 $\pm 0,03$	3,05 $\pm 0,04$	2,49 $\pm 0,02$	544 ± 6	93 ± 9	1,1 $\pm 0,2$	4,4 $\pm 0,7$	2,271
0,6	15,98 $\pm 0,09$	3,37 $\pm 0,05$	2,70 $\pm 0,03$	755 ± 8	84 ± 9	1,2 $\pm 0,2$	28,1 $\pm 1,5$	2,292
1	27,6 $\pm 0,2$	4,43 $\pm 0,12$	3,09 $\pm 0,03$	1250 ± 20	193 ± 17	4,5 $\pm 0,5$	66 ± 3	2,335
1,4	37,4 $\pm 0,4$	4,20 $\pm 0,06$	3,20 $\pm 0,04$	1977 ± 31	106 ± 9	1,2 $\pm 0,1$	83 ± 4	2,372

TABLEAU 10

Système	C M/L	$\Delta \epsilon_0$	ϵ_∞	γ	$10^{12} \times \tau \ell$	$10^{12} \times \tau \Delta$	∇ $\mu\text{U/cm}$	n_D^2	$10^{12} \times \tau_D$
$(n\text{Bu})_4\text{N}^+\text{SCN}^-$ dans C_6H_6	0,1	0,59 $\pm 0,02$	2,30 $\pm 0,005$	-0,39 $\pm 0,02$	1310 ± 70	80 ± 10	7,3	2,245	0,6 $\pm 0,5$
	0,3	1,01 $\pm 0,04$	2,46 $\pm 0,02$	-0,50 $\pm 0,01$	578 ± 35	78 ± 7	80 ± 1	2,250	0,18 $\pm 0,02$
	0,6	1,99 $\pm 0,05$	2,48 $\pm 0,02$	-0,52 $\pm 0,01$	335 ± 12	46 ± 3	321 ± 2	2,254	0,24 $\pm 0,04$
	1,2	2,8 $\pm 0,1$	2,85 $\pm 0,08$	-0,52 $\pm 0,02$	151 ± 15	36 ± 6	1297 ± 5	2,264	0,56 $\pm 0,26$
$(n\text{Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ dans C_6H_6	0,1	0,35 $\pm 0,03$	2,34 $\pm 0,01$	-0,37 $\pm 0,02$	2850 ± 360	222 ± 22	3 $\pm 0,3$	2,248	0,17 $\pm 0,02$
	0,3	0,68 $\pm 0,03$	2,46 $\pm 0,02$	-0,55 $\pm 0,02$	1360 ± 130	152 ± 15	21 $\pm 0,5$	2,251	0,13 $\pm 0,01$
	0,6	1,13 $\pm 0,09$	2,54 $\pm 0,03$	-0,55 $\pm 0,01$	404 ± 29	78 ± 8	83 ± 1	2,257	0,17 $\pm 0,01$
	0,3	0,42 $\pm 0,02$	2,37 $\pm 0,01$	-0,69 $\pm 0,02$	1092 ± 150	153 ± 12	2,2 $\pm 0,4$	2,1556	0,4 $\pm 0,1$
$(n\text{Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ dans CCl_4	0,6	1,00 $\pm 0,03$	2,50 $\pm 0,01$	-0,64 $\pm 0,01$	1588 ± 151	248 ± 11	7,9 $\pm 0,4$	2,178	0,4 $\pm 0,1$
	1,2	2,26 $\pm 0,04$	2,79 $\pm 0,01$	-0,47 $\pm 0,01$	1912 ± 118	407 ± 21	31,2 $\pm 0,6$	2,2231	0,54 $\pm 0,08$

TABLEAU 11

SOLUTIONS de $(nBu)_3HNPI_i$
dans le BENZENE

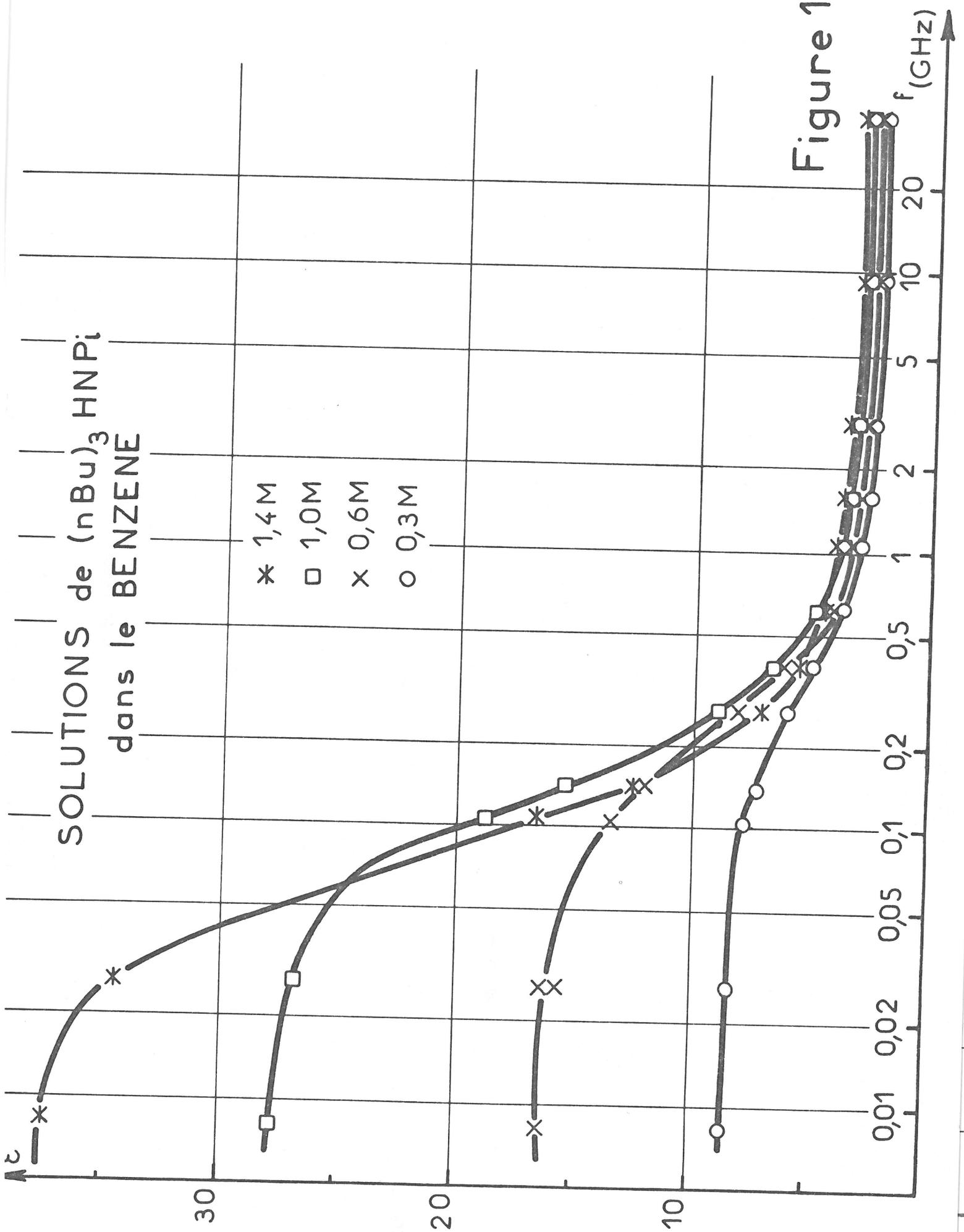


Figure 15

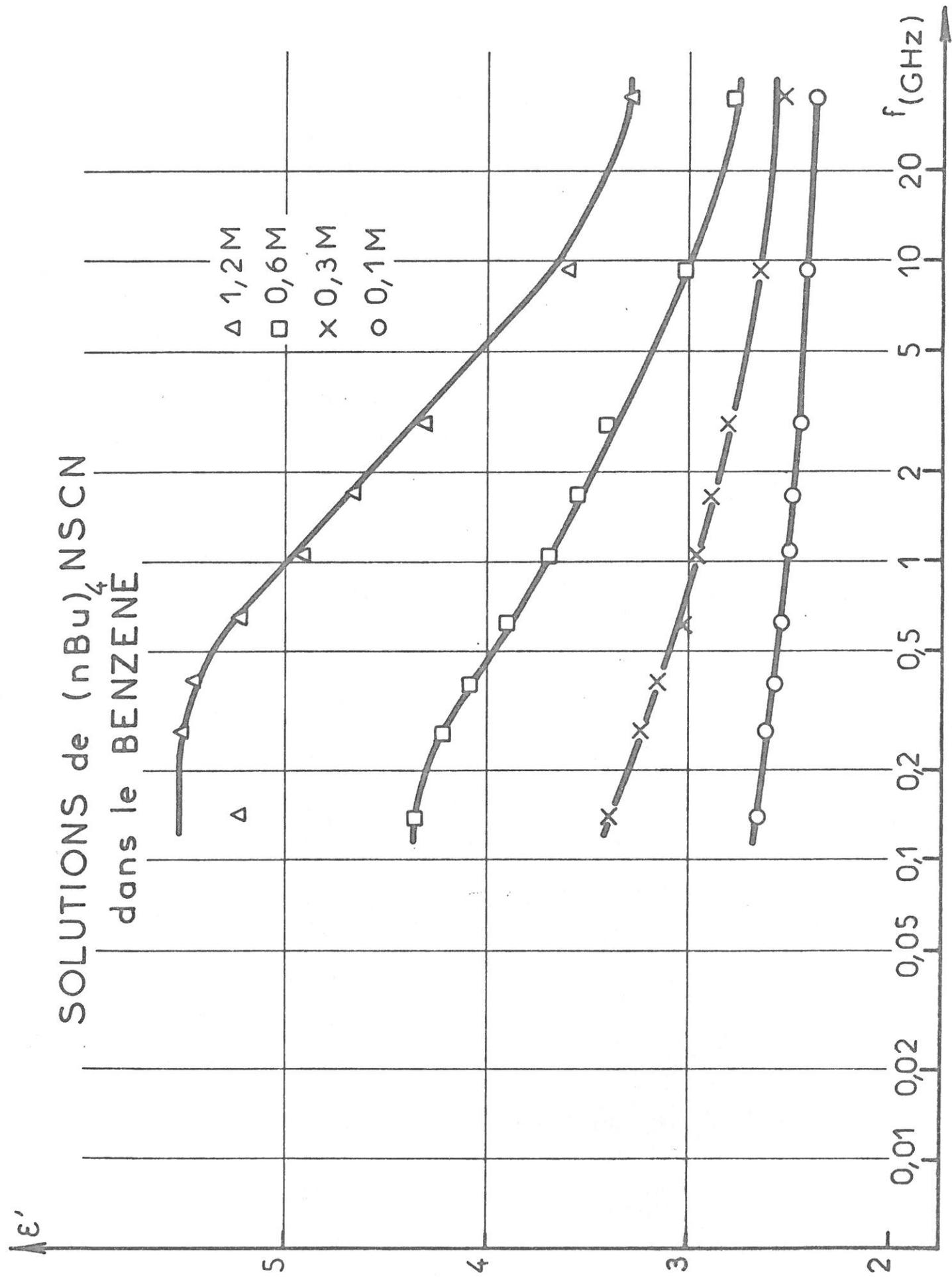


Figure 16

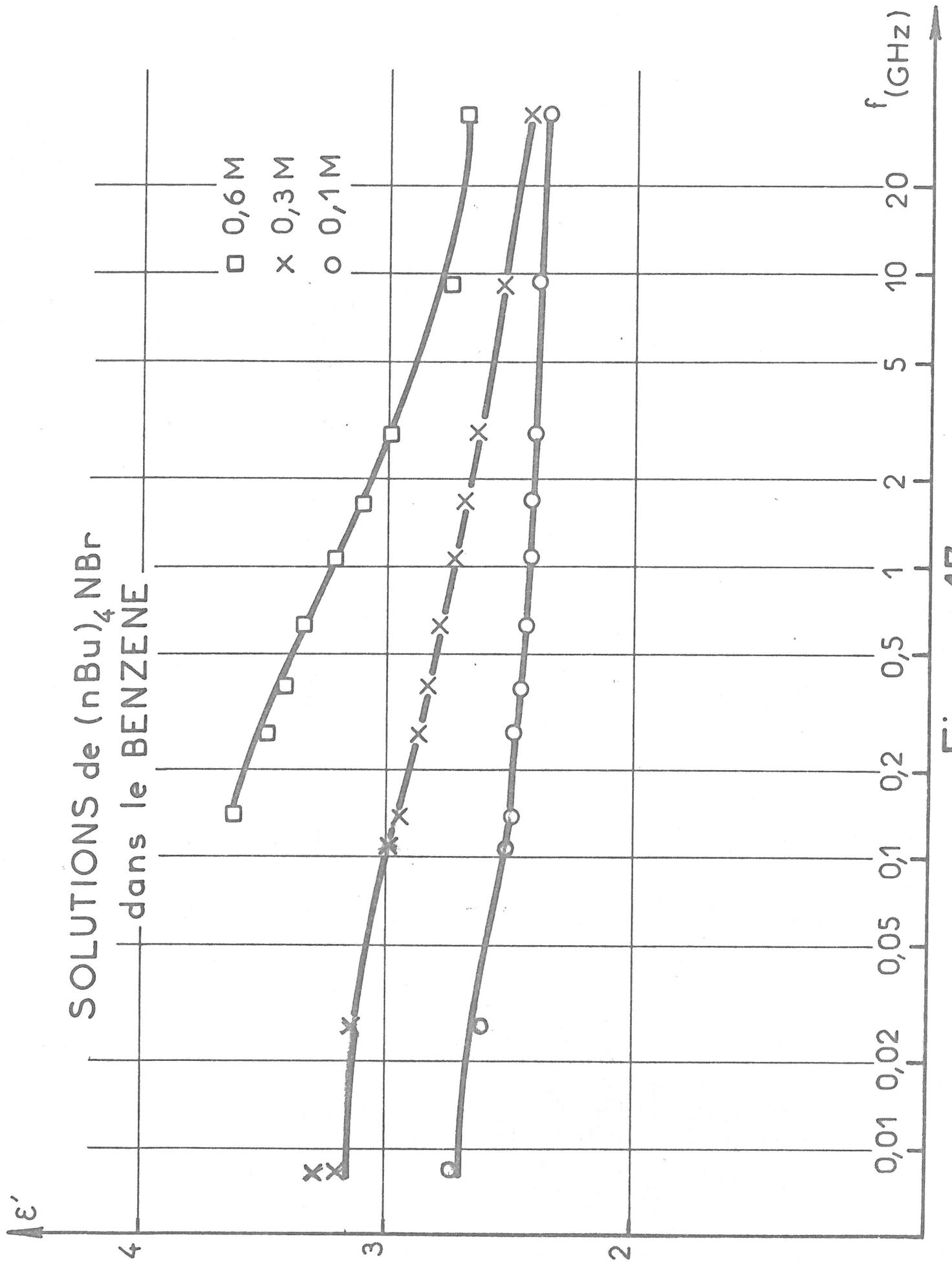


Figure 17

SOLUTIONS de $(n\text{Bu})_4\text{NBr}$ dans le
TETRACHLORURE de CARBONE

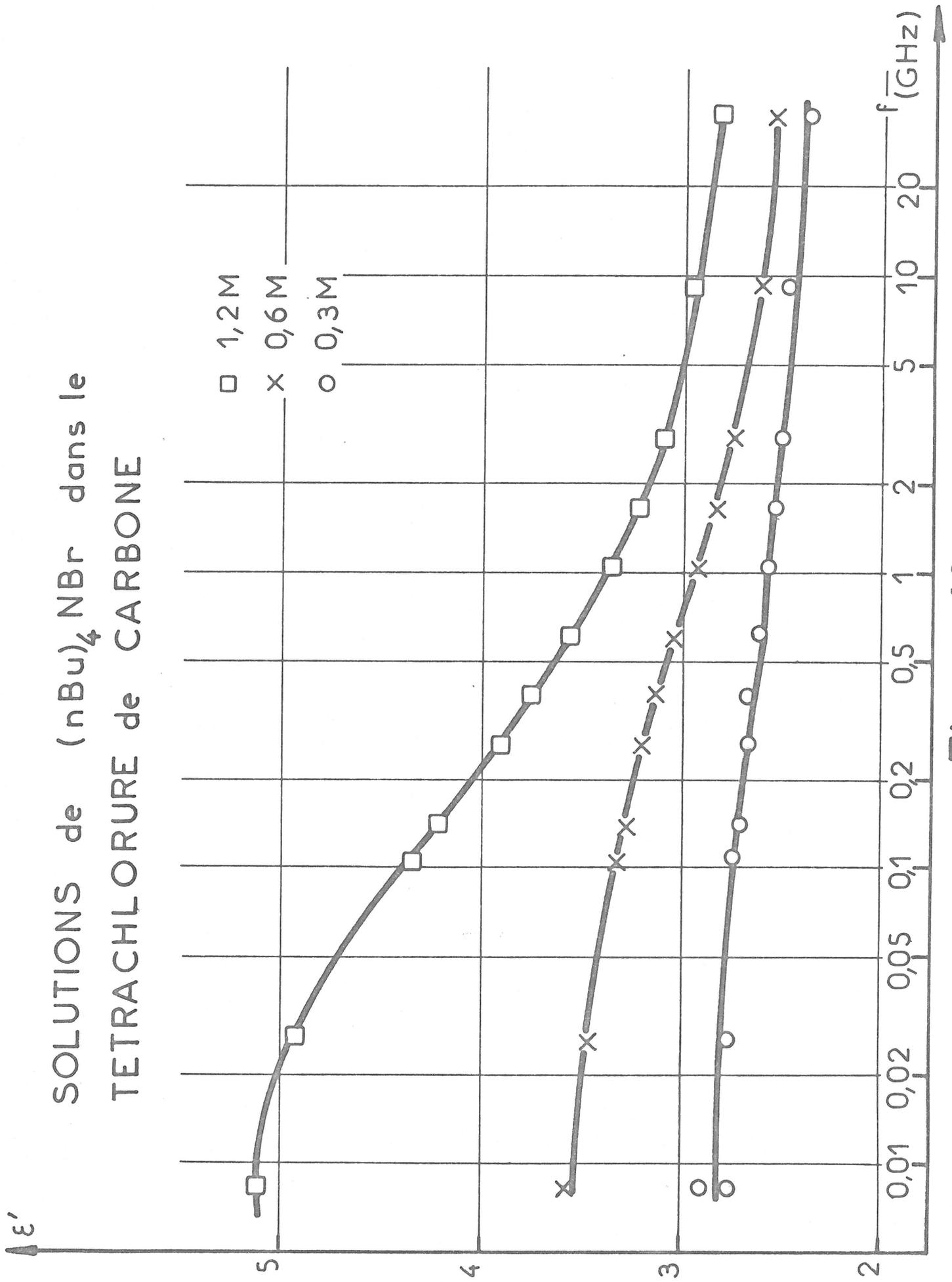


Figure 18

SOLUTIONS de $(nBu)_3HNPI$

dans le BENZENE

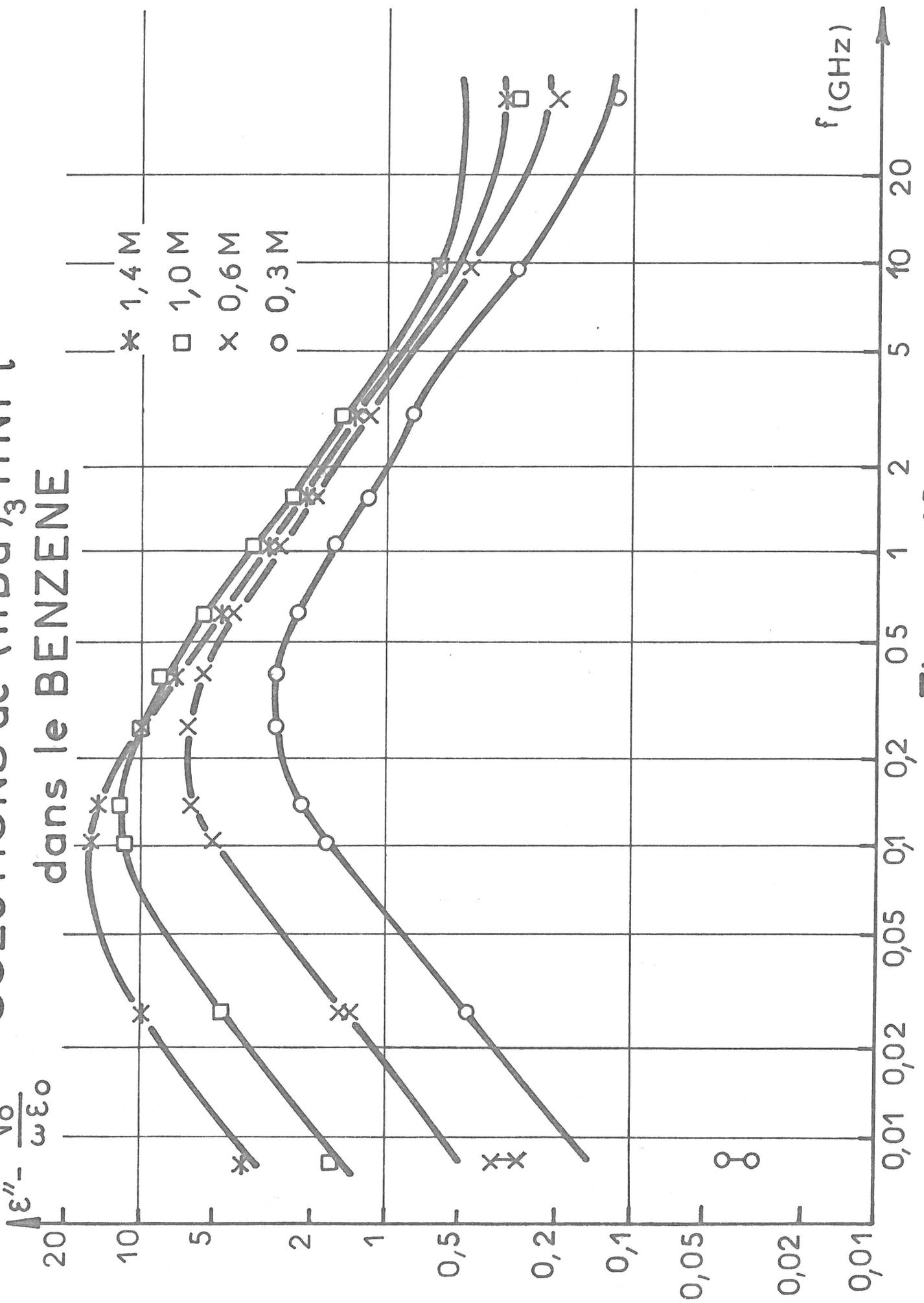


Figure 19

SOLUTIONS de $(n\text{Bu})_4\text{N}^+\text{SCN}^-$

dans le BENZENE

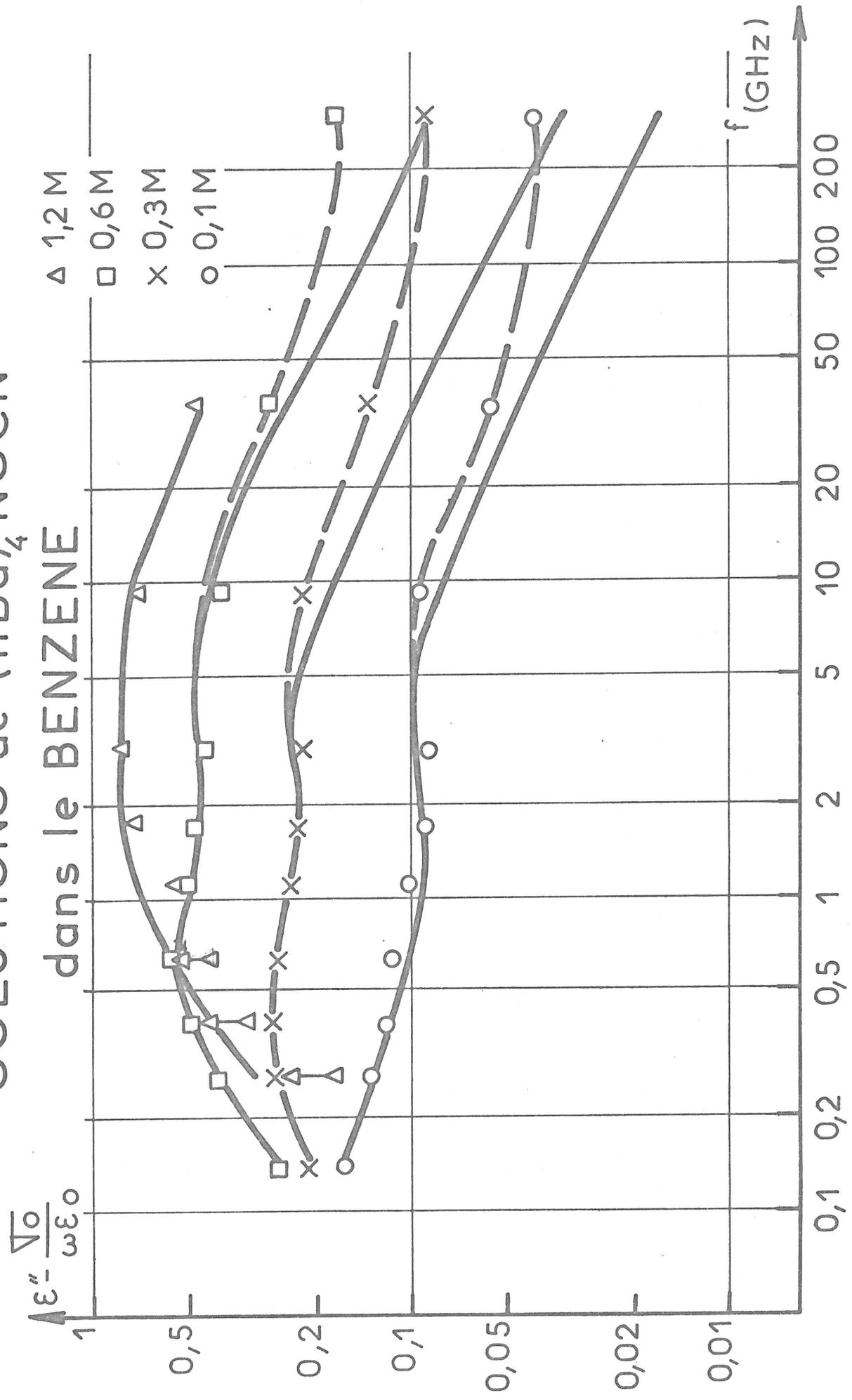


Figure 20

SOLUTIONS de $(nBu)_4NBr$

dans le BENZENE

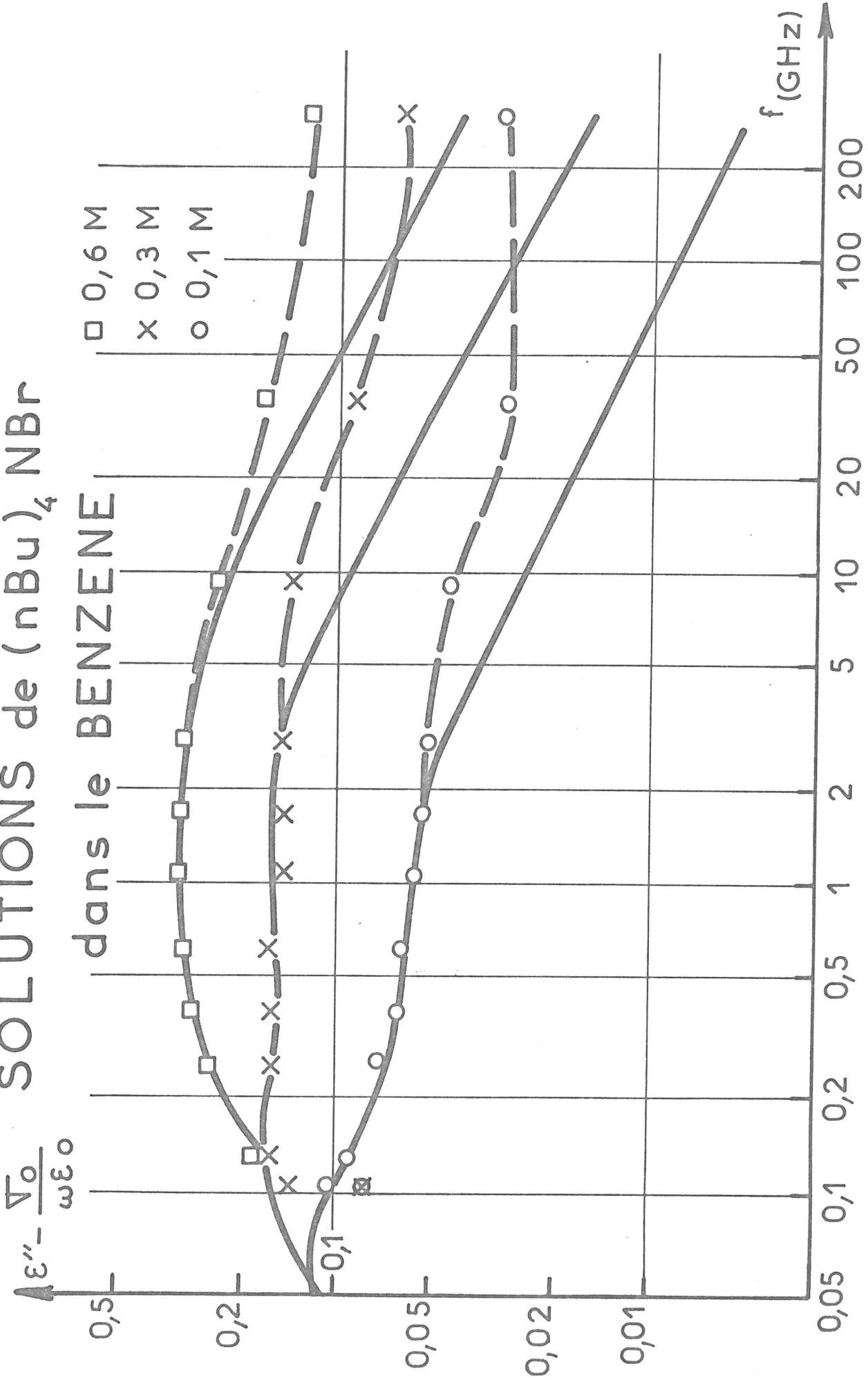


Figure 21

SOLUTIONS de $(n\text{Bu})_4\text{NBr}$ dans le
TETRACHLORURE de CARBONE

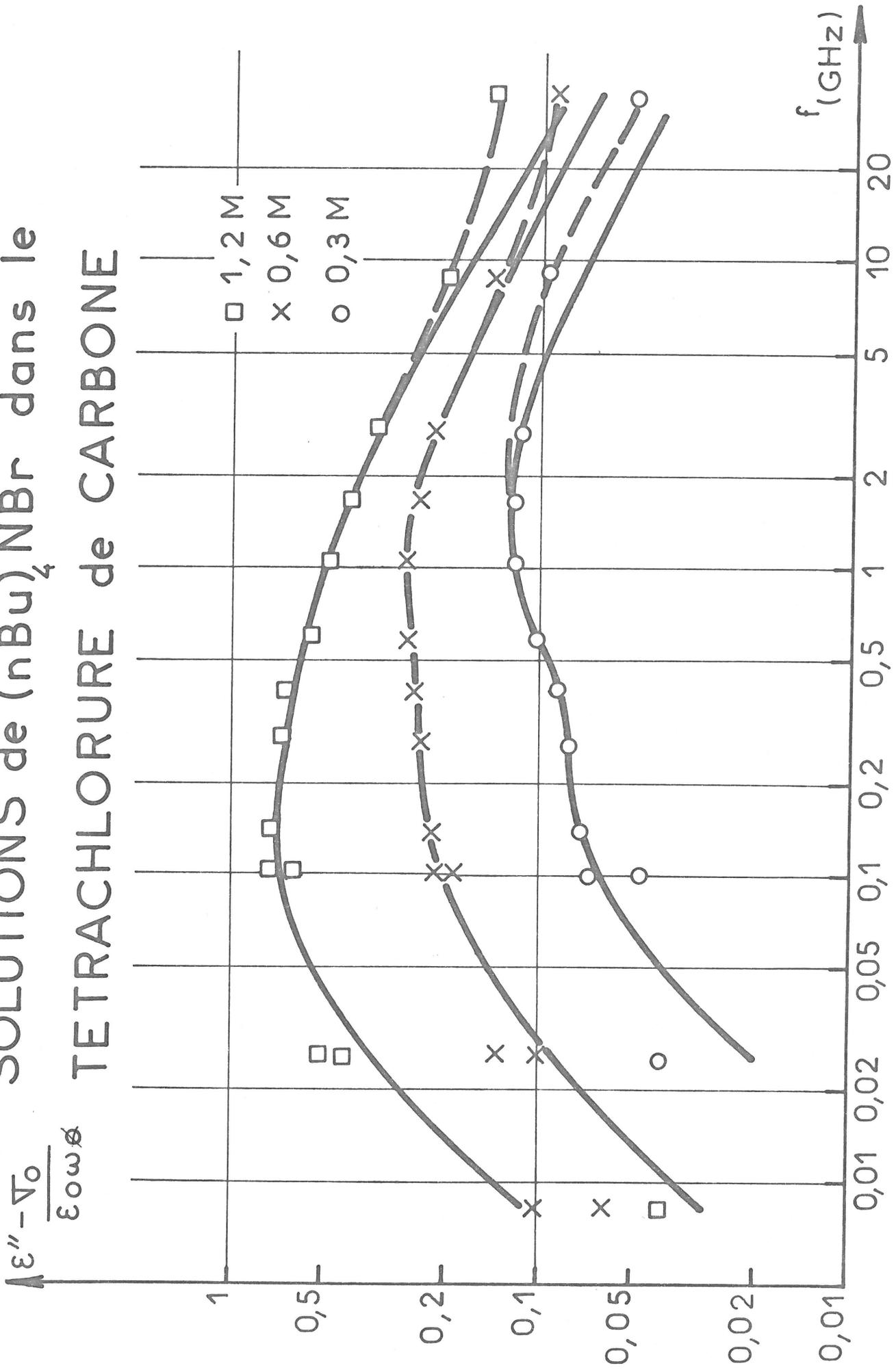


Figure 22

CONCLUSION

Ce travail est consacré à l'étude expérimentale de la permittivité complexe de solutions électrolytiques concentrées en solvant non polaire. De telles solutions pouvant présenter des temps de relaxation relativement longs (de l'ordre de 10^{-9} s), nous nous sommes attachés à développer une méthode de mesure entre 10 et 100 MHz, complétant ainsi les dispositifs existant au laboratoire couvrant la gamme 140 - 35 000 MHz. Dans la plage de fréquence 10 - 100 MHz, la difficulté à laquelle on se heurte réside dans l'absence d'étalon d'admittance dont les parties réelle et imaginaire soient simultanément bien définies dans toute la gamme considérée. Néanmoins, nous avons mis en oeuvre un pont double té réalisé en structure coaxiale, construit au laboratoire. Nous avons mené à bien l'étalonnage de ce pont, et avons pu estimer les incertitudes sur les quantités mesurées. Ce pont permet de déterminer la permittivité complexe d'un liquide à 8,2, 26,62 et 106,2 MHz, la conductivité pouvant atteindre $300 \mu\text{S}/\text{cm}$, la permittivité 30 à 40 suivant les conditions expérimentales.

Par ailleurs, les bancs de mesure à 9 et 35 GHz ont été l'objet de divers aménagements et contrôles. D'une part nous avons vérifié, à 9 GHz, le bon fonctionnement d'une nouvelle cellule dont l'emploi a conduit à une amélioration notable de la méthode dans le cas de liquides très volatils ou très visqueux. D'autre part, ces montages n'étant employés qu'à une seule fréquence, contrairement à ce qui est parfois fait dans la littérature, il nous a semblé important de nous assurer que le choix de celle-ci n'était pas critique. Des contrôles effectués, nous avons pu préciser pour chaque montage la bande de fréquence utilisable autour de la fréquence centrale, de l'ordre du GHz. De plus, ces vérifications ont permis de constater l'absence d'erreur systématique sur les deux dispositifs. Ce dernier point s'avère très important compte tenu du rôle prépondérant joué par les mesures à 9 et 35 GHz dans la définitions de la partie haute

fréquence des spectres de relaxation.

Les mesures de permittivité complexe effectuées avec les appareillages précédents, complétées par des mesures sur ligne coaxiale entre 140 et 3000 MHz et dans certains cas par des déterminations du facteur de perte à 285 GHz, nous ont permis d'étudier la relaxation diélectrique d'un certain nombre de solutions électrolytiques. Celles-ci sont des solutions de sel de tri ou tétra-n-butylammonium dans le benzène ou le tétrachlorure de carbone. Nous avons mis en évidence des comportements diélectriques différents suivant les systèmes étudiés.

Dans le cas des solutions de picrate de tri-n-butylammonium dans le benzène, et compte tenu de résultats de mesures non diélectriques existant dans la littérature, nous avons pu interpréter les spectres expérimentaux en attribuant la quasi totalité de la relaxation à la rotation visqueuse de paires d'ions rigides, formées par liaison hydrogène, comme cela avait déjà été proposé dans la littérature pour des solutions moins concentrées.

Dans le cas des solutions de sels de tétra-n-butylammonium, les résultats expérimentaux font apparaître un comportement beaucoup plus compliqué que celui observé pour les solutions citées précédemment. Aucune description de ces spectres de relaxation n'avait encore été donnée dans la littérature. Jusqu'à des fréquences de quelques GHz, nous avons pu les représenter en utilisant un modèle d'agrégats ioniques. Ce modèle décrit le mouvement des ions à l'intérieur d'un agrégat, supposé non rigide et non conducteur. En appliquant ce modèle à nos résultats expérimentaux, nous avons trouvé que la durée de vie d'un agrégat était de l'ordre de 10^{-9} s et que le temps caractérisant sa déformation était d'environ 10^{-10} s.

Dans les deux cas, l'étendue de la gamme de fréquence explorée, en particulier en haute fréquence, nous a permis de mettre en évidence, au-dessus de quelques GHz, une absorption supérieure à celle prévue par les différents modèles proposés. Ceci fait clairement ressortir l'intérêt qu'il y aura à étendre l'étude des spectres de relaxation de solutions électrolytiques en solvant non polaire aux longueurs d'onde submillimétriques.

The first part of the document is a list of names and titles, including the names of the authors and the titles of their works. The names are listed in a column on the left, and the titles are listed in a column on the right. The titles are written in a cursive hand, and some of them are underlined. The list includes names such as "John Doe" and "Jane Smith", and titles such as "The History of the United States" and "The Principles of Mathematics".

The second part of the document is a list of names and titles, similar to the first part. The names are listed in a column on the left, and the titles are listed in a column on the right. The titles are written in a cursive hand, and some of them are underlined. The list includes names such as "John Doe" and "Jane Smith", and titles such as "The History of the United States" and "The Principles of Mathematics".

The third part of the document is a list of names and titles, similar to the first two parts. The names are listed in a column on the left, and the titles are listed in a column on the right. The titles are written in a cursive hand, and some of them are underlined. The list includes names such as "John Doe" and "Jane Smith", and titles such as "The History of the United States" and "The Principles of Mathematics".

The fourth part of the document is a list of names and titles, similar to the first three parts. The names are listed in a column on the left, and the titles are listed in a column on the right. The titles are written in a cursive hand, and some of them are underlined. The list includes names such as "John Doe" and "Jane Smith", and titles such as "The History of the United States" and "The Principles of Mathematics".

The fifth part of the document is a list of names and titles, similar to the first four parts. The names are listed in a column on the left, and the titles are listed in a column on the right. The titles are written in a cursive hand, and some of them are underlined. The list includes names such as "John Doe" and "Jane Smith", and titles such as "The History of the United States" and "The Principles of Mathematics".

The sixth part of the document is a list of names and titles, similar to the first five parts. The names are listed in a column on the left, and the titles are listed in a column on the right. The titles are written in a cursive hand, and some of them are underlined. The list includes names such as "John Doe" and "Jane Smith", and titles such as "The History of the United States" and "The Principles of Mathematics".

BIBLIOGRAPHIE

- | 1 | J.P.BADIALI, H.CACHET et J.C.LESTRADE, "Dielectric relaxation processes in electrolyte solutions" à paraître dans "Dielectric and related processes", vol. II, M.DAVIES ed., the Chemical Society.
- | 2 | J.P.BADIALI, H.CACHET et J.C.LESTRADE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., (1971), 75, 297.
- | 3 | J.P.BADIALI, H.CACHET et J.C.LESTRADE, Electrochim. Acta, (1971), 16, 731.
- | 4 | J.P.BADIALI, H.CACHET, A.CYROT et J.C.LESTRADE, J.C.S. Faraday II, (1973), 69, 1339.
A.CYROT, Thèse 3e cycle - Paris (1973).
- | 5 | D.WOODS, Proc. I.E.E., Monograph 244 B, 506 (1957).
- | 6 | H.CACHET; J.C.LESTRADE et J.P.BADIALI, in "High Frequency Dielectric Measurements", ed. J.CHAMBERLAIN et G.W.C.CHANTRY. (I.P.C. Science and Technology Press Ltd, Guilford, 1973), 38.
- | 7 | A.A.MARYOTT, E.R.SMYTH, Tables of dielectric constants of pure liquids NBS circular, 514, (1951).
- | 8 | J.MANDEL, The statistical Analysis of Experimental Data, (WILEY, New York, 1964).
- | 9 | J.GELAS, J.C.LESTRADE, Onde Electrique, (1966), 474.
- | 10 | J.P.BADIALI, Thèse - Paris 1969, n° CNRS AO 4614.
- | 11 | J.BARTHEL, F.SCHMITHALS et H.BEHRET, Z. Phys. Chem., (1970), 71, 115.
- | 12 | G.GIMENEZ, Thèse 3e cycle - Marseille (1972).
- | 13 | M.BORN, E.WOLF, Principles of Optics, Pergamon Press, Ch. 1.
- | 14 | E.A.NICOL, N.E.HILL, J. Phys. Chem., (1970), 3, 2207.
- | 15 | E.J HENNELY, W.H.HESTON Jr, C.P.SMYTH, J. Am. Chem. Soc., (1948), 70, 4093.
- | 16 | A.H.SHARBAUGH Jr, H.C.ECKSTROM et C.A.KRAUS, J. Chem. Phys. (1947), 15, 54.
- | 17 | R.H.COLE et H.A.STROBEL, New York Acad. Sci., (1949), 51, 807.
- | 18 | M.DAVIES et G.WILLIAMS, Trans. Faraday Soc., (1960), 56, 1619.

- [19] M.DAVIES et G.JOHANSSON, Acta Chem. Scand., (1964), 18, 1171.
- [20] E.A.S.CAVELL et M.A.SHEIKH, J.C.S. Faraday II, (1973), 69, 315.
- [21] H.CACHET, F.F.HANNA, J.C.LESTRADE et J.POUGET, J. Chim. Phys., (1974), 71, 285.
- [22] H.KILP, G.KLAGES, W.NOERPEL, "Molecular Motions in Liquids", J.LASCOMBE ed., REIDEL Publ. co, Dordrecht Holland, 1974, p 123.
- [23] G.J.DAVIES, J.CHAMBERLAIN, Trans. Faraday Soc., (1973), 69, 1739.
- [24] J.P.BADIALI, H.CACHET, A.CYROT, J.C.LESTRADE, "Molecular Motions in Liquids", J.LASCOMBE ed., REIDEL Publ. co, Dordrecht, Holland, (1974), p 179.
- [25] D.T.COPENHAFFER, C.A.KRAUS, J.A.C.S., (1951), 73, 4557.
- [26] K.BAUGE, J.W.SMITH; J. Chem. Soc. (A). (1966), 616.
- [27] J.A.GEDDES, C.A.KRAUS, Trans. Faraday Soc., (1936), 32, 585.
- [28] D.D.KLUG, W.E.VAUGHAN, J. Chem. Phys., (1972), 56, 5007.
- [29] J.GOULON, Thèse - Nancy, (1972), CNRS n° AO 7615.
- [30] J.YARWOOD, Communication privée. Article à paraître dans J.C.S. Faraday II.