



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude des propriétés diélectriques, entre 0,1 et 10 GHz, de solutions électrolytiques dans l'éthanol et le méthanol

Michel Poulain

► **To cite this version:**

Michel Poulain. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques, entre 0,1 et 10 GHz, de solutions électrolytiques dans l'éthanol et le méthanol. Chimie. Faculté des Sciences de Paris, 1968. Français. NNT: . tel-04795631

**HAL Id: tel-04795631**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04795631v1>**

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

T H E S E S

présentées à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention du titre

de DOCTEUR de l'UNIVERSITE  
de PARIS

(mention Sciences)

par

Michel POULAIN

Première Thèse: "Contribution à l'étude des propriétés  
diélectriques, entre 0,1 et 10 GHz, de  
solutions électrolytiques dans l'éthanol  
et le méthanol".

Deuxième Thèse: Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le *20 Juin 1968* devant la Commission

composée de: Président .....M.

Examineurs .....M.

M.

## - INTRODUCTION -

Nous avons étudié dans un domaine de fréquence allant de 0,1 à 10 GHz, la permittivité complexe  $\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$  de solutions électrolytiques. Aux plus basses fréquences de mesure, pour des solutions concentrées, la conductivité représente une partie importante du facteur de pertes  $\epsilon''$  et peut masquer tout effet diélectrique. La méthode utilisée [1], nous permet de tenir compte de ces conditions difficiles.

Dans une première partie, nous rappelons son principe et nous estimons ses possibilités d'application dans le domaine considéré. Dans un second chapitre nous décrivons le dispositif expérimental utilisé.

L'analyse des résultats expérimentaux conduisant à la détermination des paramètres de relaxation a été conduite suivant une méthode graphique. Par la suite, l'acquisition d'un calculateur électronique nous a permis de mettre en application une méthode d'analyse statistique. L'exposé de ces méthodes fait l'objet d'une troisième partie.

Nous donnons dans un quatrième chapitre, l'ensemble des résultats obtenus avec différents sels en solutions alcooliques (perchlorates et halogénures de métaux alcalins et alcalin<sup>o</sup> terreux ainsi que d'ammonium quaternaire).

Nous discutons les modifications apportées au spectre de relaxation du solvant par la présence de sels, dans la gamme de fréquence étudiée.

- CHAPITRE I -

METHODE DE MESURE

I - PRINCIPE DE LA METHODE.

Les mesures effectuées entre 9 et 300cm de longueur d'onde sont réalisées sur une ligne coaxiale terminée par un condensateur de faible capacité (environ 0,2 pF) constituant la cellule de mesure.

La méthode employée ayant déjà fait l'objet d'une publication [1], nous n'en ferons ici qu'un rappel sommaire.

Son principe repose sur le fait que, vu de la ligne et sous certaines conditions, la cellule de mesure peut être assimilée à une portion de ligne de longueur  $l$ , dont une extrémité est en circuit ouvert, c'est-à-dire présente un noeud de champ magnétique. L'autre extrémité définit un plan M sur la ligne de mesure (fig. 1).

A une longueur d'onde  $\lambda$ , la cellule détermine dans le plan M une admittance  $a(\epsilon)$  fonction de la permittivité telle que:

$$(1) \quad a(\epsilon) = jY_c \sqrt{\epsilon} \operatorname{tg} \frac{2\pi l}{\lambda} \sqrt{\epsilon}$$

$Y_c$  étant l'admittance caractéristique à vide de la portion de ligne de longueur  $l$ .

Si la cellule de mesure (fig. 2) pouvait être assimilée à un condensateur localisé de capacité  $C$ , l'admittance  $a(\epsilon)$  serait une fonction linéaire de la permittivité :

$$(2) \quad a(\epsilon) = j C \omega \epsilon$$

On peut ramener la relation (1) à une forme similaire

$$(3) \quad a(\epsilon_a) = j C \omega \epsilon_a$$

en introduisant une "permittivité apparente" complexe, qui se

réduit à  $\epsilon$  quand  $1/\lambda$  tend vers zéro:

$$(4) \quad \epsilon_a = \sqrt{\epsilon} \frac{\operatorname{tg} \frac{2\pi l}{\lambda} \sqrt{\epsilon}}{\operatorname{tg} \frac{2\pi l}{\lambda}}$$

On choisit un plan  $M'$  sur la ligne, tel que le champ électrique  $y$  soit minimum quand la cellule est vide. Si l'impédance mesurée en  $M'$  est  $z'(\epsilon)$  ou  $z(1)$  selon que la cellule contient ou non le liquide, on a une relation de la forme:

$$(5) \quad \epsilon_a - 1 = \frac{\alpha [-j z(\epsilon)]}{1 + \beta [-j z(\epsilon)]}$$

dans laquelle  $z(\epsilon) = z'(\epsilon) - z(1)$ .

Dans cette dernière relation,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres complexes, indépendants de la permittivité et caractéristiques du quadripôle passif compris entre les plans  $M$  et  $M'$  à une fréquence donnée. La détermination de ces deux paramètres se fait par un étalonnage préalable de l'ensemble de mesure, réalisé avec des liquides dont les permittivités sont bien connues à toutes les fréquences (benzène, chlorobenzène, 1-2 dichloroéthane, acétone, eau). L'ajustement des mesures aux valeurs données par la littérature donne des valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  à chaque fréquence.

Dans la relation (5), on peut remplacer l'impédance réduite mesurée  $z(\epsilon) = x + j y$  par:

$$(6) \quad Z = Y - j X = \frac{\lambda}{2\pi l} [-j z(\epsilon)]$$

La relation (5) devenant alors:

$$(7) \quad \epsilon_a - 1 = \frac{a Z}{1 + b Z}$$

Si  $1/\lambda \ll 1$ , on peut montrer [1] que  $a \sim 1$ ,  $b \sim 0$  et  $\epsilon_a \sim \epsilon$ . On obtient alors:

Fig: 1

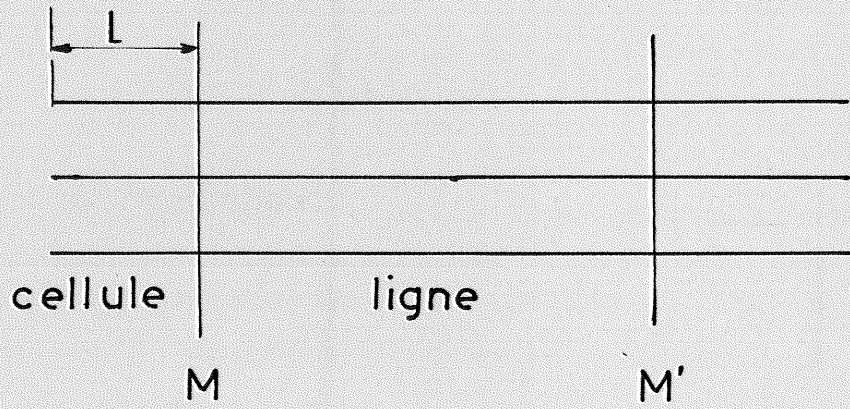
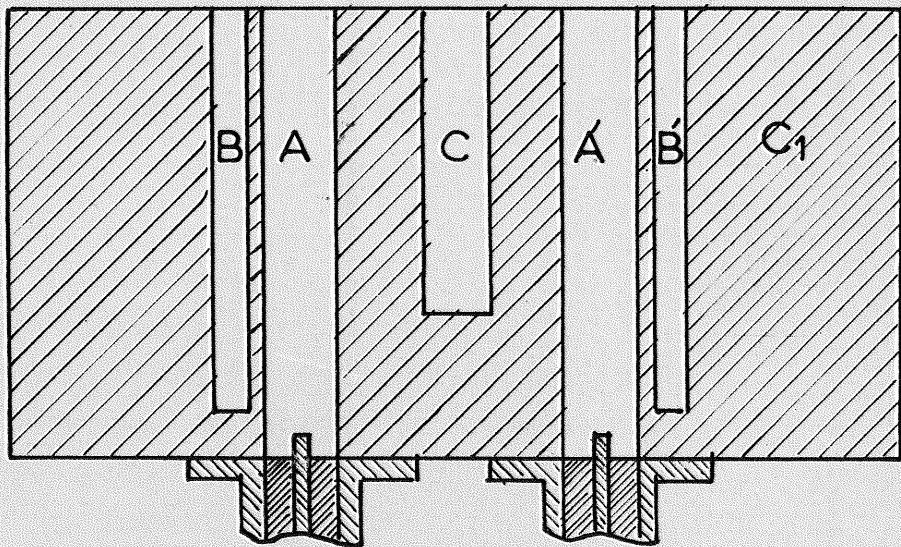


Fig: 2



Cellule de mesure

10 mm  
|-----|

$$(8) \quad Y \sim \epsilon' - 1 \quad X \sim \epsilon''$$

Ceci permet d'avoir très vite un ordre de grandeur de la permittivité aux fréquences les plus basses, mais l'étalonnage et le calcul complet restent nécessaires dans tous les cas.

## II - METHODE DE CALCUL.

Les mesures consistent en un relevé simultané de taux d'ondes stationnaires (T.O.S.) et du déplacement du minimum de champ électrique, la cellule étant ou non remplie de liquide.

A partir des données expérimentales, le calcul de la permittivité peut se décomposer en trois phases :

- a) Calcul de  $Z = Y - j X$
- b) Calcul de  $\epsilon_a$  par la relation (7)
- c) Résolution de l'équation (4)

a) - La mesure du T.O.S. se fait en déterminant l'acuité de la courbe de répartition du champ électrique  $E$  au voisinage d'un minimum. Pour cela, on utilise un détecteur directement gradué en valeurs de T.O.S. Si  $m_i$  est l'indication lue sur l'appareil, correspondant à un minimum de  $E$  et  $q_i$  celle lue à une distance  $x_i/2$  de ce minimum,  $m_i/q_i$  représente la variation d'amplitude du champ entre ces deux positions. On peut alors exprimer le T.O.S.  $s_i$  par la relation suivante :

$$(9) \quad \frac{1}{s_i} = \frac{\sin \frac{\pi}{\lambda} x_i}{[(m_i/q_i)^2 - 1 + \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} x_i]^{1/2}}$$

où  $i = 0$  correspond à la mesure à vide

$i = 1$  correspond à la mesure avec liquide.

La partie réelle et la partie imaginaire de  $Z$  sont alors obtenues par :

$$\begin{aligned}
 (10) \quad X &= \left[ \frac{1}{s_1} \left( 1 + \operatorname{tg}^2 \frac{2\pi l}{\lambda} x_2 \right) \left( 1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \frac{2\pi l}{\lambda} x_2 - 1}{s_1^2} \right) - \frac{1}{s_0} \right] \frac{\lambda}{2\pi l} \\
 Y &= \left[ \left( 1 - \frac{1}{s_1^2} \right) \operatorname{tg} \frac{2\pi l}{\lambda} x_2 \left( 1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \frac{2\pi l}{\lambda} x_2 - 1}{s_1^2} \right) \right] \frac{\lambda}{2\pi l}
 \end{aligned}$$

$x_2$  étant le déplacement du minimum de champ électrique.

b) - Connaissant  $Z$ , on obtient  $\epsilon_a$  en appliquant (7) qui est une relation homographique en nombres complexes.

c) - Le passage de  $\epsilon_a$  à  $\epsilon$ , nécessite la résolution de l'équation transcendante (4). On peut mettre cette relation sous la forme d'un développement en termes complexes de  $\epsilon$  en fonction de  $\epsilon_a$ :

$$\begin{aligned}
 (11) \quad \epsilon &= \epsilon_a \frac{\operatorname{tg} h}{h} \left[ 1 - \frac{\epsilon_a \operatorname{tg} h}{h} \cdot \frac{h^2}{3} + \frac{4}{5} \left( \frac{\epsilon_a \operatorname{tg} h}{h} \cdot \frac{h^2}{3} \right)^2 \right. \\
 &\quad \left. - \frac{16}{35} \left( \frac{\epsilon_a \operatorname{tg} h}{h} \cdot \frac{h^2}{3} \right)^3 + \dots \right]
 \end{aligned}$$

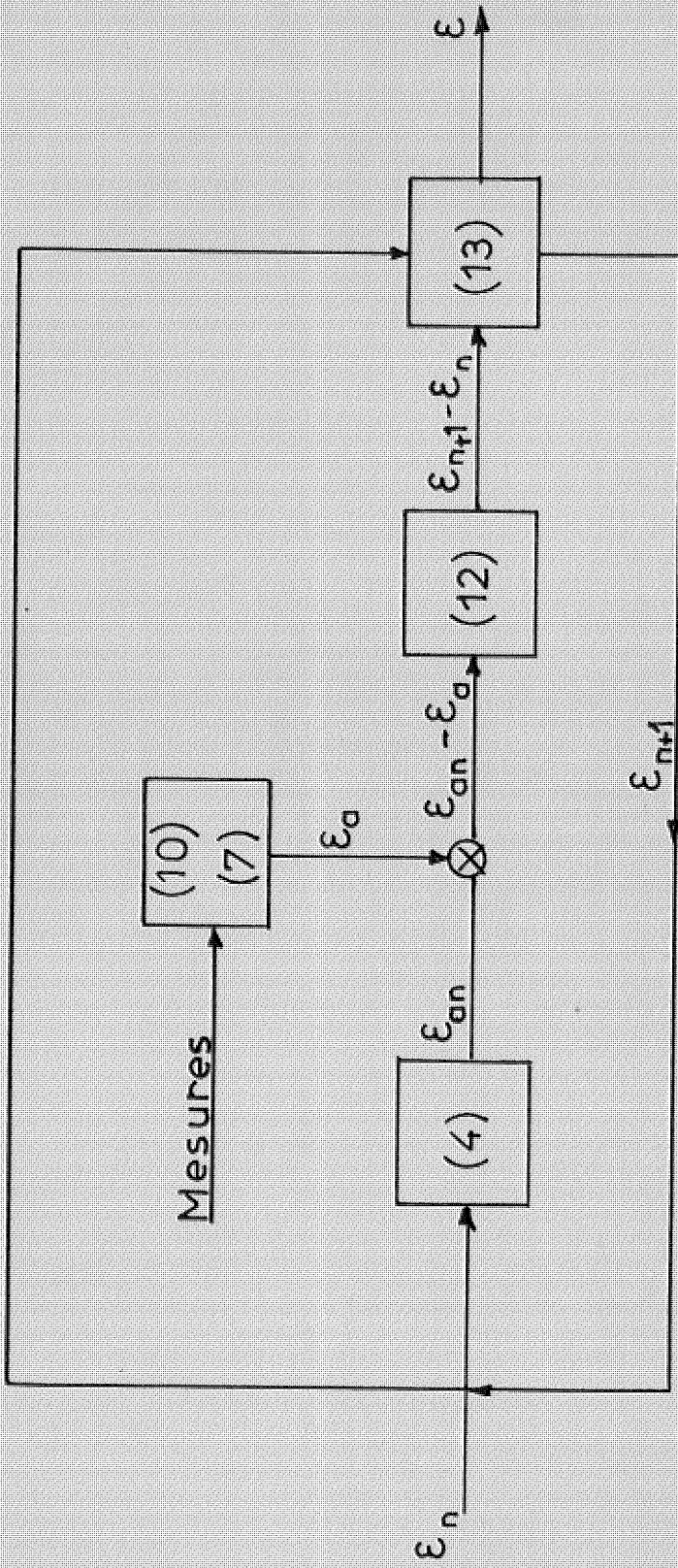
où  $h = \frac{2\pi l}{\lambda}$

Ce développement est utilisable lorsque la condition  $(2\pi l/\lambda)^2 |\epsilon|/3 \ll 1$  est réalisée, c'est-à-dire tant que l'argument de  $\operatorname{tg} \frac{2\pi l}{\lambda} \sqrt{\epsilon}$  n'est pas trop grand en module. Ceci correspond à la majorité des cas rencontrés. Sinon, on est conduit à utiliser une méthode d'itération dont le principe est schématisé sur la fig. 3.

Soit  $\epsilon_n$  une valeur approchée de la permittivité  $\epsilon$  cherchée. On détermine à partir de  $\epsilon_n$  une quantité  $\epsilon_{an}$  par (4), que l'on compare à la permittivité apparente  $\epsilon_a$  déduite des mesures par (7) et (10). Le développement en série de Taylor de  $\epsilon_a$  au voisinage de  $\epsilon_n$  s'écrit:



Fig : 3



$$\varepsilon_a - \varepsilon_{an} \sim \left[ \frac{d\varepsilon_a}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon = \varepsilon_n} (\varepsilon - \varepsilon_n)$$

si on le limite au premier terme. On en déduit une nouvelle valeur approchée de  $\varepsilon$ , soit  $\varepsilon_{n+1}$ , qui s'explicité en:

$$(12) \quad \varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n + \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_{an}}{\frac{1}{2} \frac{h}{\operatorname{tgh}} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{an}}{\varepsilon_n} + h \operatorname{tgh} \frac{\varepsilon_{an}^2}{2 \varepsilon_n}}$$

Pour les valeurs numériques que nous avons à traiter, l'expérience montre que  $\varepsilon_n$  converge vers  $\varepsilon$ . On s'impose alors d'arrêter l'itération quand les inégalités suivantes sont toutes deux vérifiées:

$$(13) \quad \begin{aligned} \frac{\varepsilon'_{n+1} - \varepsilon'_n}{\varepsilon'_n} &< 0,2\% \\ \frac{\varepsilon''_{n+1} - \varepsilon''_n}{\varepsilon''_n} &< 0,2\% \end{aligned}$$

La première valeur choisie de  $\varepsilon_n$  peut être  $\varepsilon_a$  ou, pour les fréquences plus élevées, la valeur de  $\varepsilon$  résultant du développement limité (11), ou encore telle autre valeur choisie empiriquement.

Les calculs décrits ci-dessus qui étaient effectués jusqu'à présent sur une machine électromécanique (DIEHL transmatic), ont pu être programmés sur un calculateur électronique (LOCI-2), utilisant un langage assez proche de la formulation mathématique usuelle. La programmation se fait à la fois à l'aide de cartes perforées à lecture statique et de bandes perforées. On peut inclure sur les cartes, des sous-programmes, tels que: lignes trigonométriques et hyperboliques, produits de nombres complexes, intervenant plusieurs fois dans les

calculs. Chaque carte est dotée de 80 niveaux d'instruction, le temps moyen de réalisation de chacun d'entre eux étant de 1 ms.

Les parties (a) et (b) du calcul, ainsi que (c) traitées par la méthode du développement, sont effectuées à l'aide de cartes et d'une bande supportant les données numériques relatives à une fréquence. La méthode itérative utilise deux cartes ainsi qu'une bande programme bouclée sur elle-même. La machine étant capable de décisions logiques arrête les calculs lorsque la précision désirée est atteinte. Les résultats sortent sur un téléimprimeur.

### III - CAUSES D'IMPRECISION.

Nous ne discuterons pas les causes d'erreurs classiques intervenant dans les mesures sur ligne. Pour les éviter, nous avons pris les précautions usuelles telles que: accord de la sonde, utilisation de filtres éliminant les harmoniques du générateur, détection à un niveau assez bas pour que le cristal suive une loi quadratique, contrôle d'une dérive possible en fréquence du générateur.

Nous étudierons plus particulièrement, deux sources d'erreurs inhérentes à la méthode ainsi qu'au type de liquide dont on mesure la permittivité et pouvant intervenir soit en hautes, soit en basses fréquences.

#### a) Cas des hautes fréquences:

Les causes d'erreurs possibles, résident ici dans la limite de validité de la relation (4), reliant la permittivité apparente à la permittivité  $\epsilon$ . Cette expression a été établie en faisant l'hypothèse que la ligne était terminée par un circuit ouvert. En fait, nous ne disposons pas ici d'une ligne ouverte idéale. Une représentation plus réelle de l'ensemble consiste à l'assimiler à une ligne

coaxiale, couplée à un guide d'onde circulaire [1]. On peut montrer que, s'il n'y a pas de propagation dans le guide, l'ensemble est effectivement équivalent à une ligne coaxiale ayant une extrémité en circuit ouvert.

Si l'on considère une permittivité purement réelle, il existe une fréquence de coupure au-delà de laquelle on a une propagation dans le guide, la relation (4) n'ayant plus alors aucune signification.

Du point de vue expérimental, on peut mettre cette propagation en évidence, par l'introduction dans la cellule, au voisinage du conducteur central, d'un objet métallique qui perturbe la mesure.

Par exemple, si la méthode est valable pour les liquides étalons jusqu'à 1200 MHz, on ne peut plus l'appliquer pour l'eau au-delà de cette fréquence.

b) Cas des basses fréquences:

Aucune difficulté particulière n'apparaît pour les liquides dont le facteur de perte  $\epsilon''$  est assez faible. Mais, dans le cas de solutions conductrices, les pertes par conductivité étant inversement proportionnelles à la fréquence,  $\epsilon''$  peut être élevé. Ceci se traduit par un T.O.S. souvent inférieur à 2, c'est-à-dire une faible variation du champ électrique le long de la ligne. En outre, lorsque la conductivité augmente, les déplacements de minimum de champ électrique deviennent voisin de  $\lambda/4$ . En admettant dans ces conditions particulières, la même précision relative sur la détermination d'un minimum, on constate des imprécisions notables sur la partie réelle  $\epsilon'$  de la permittivité.

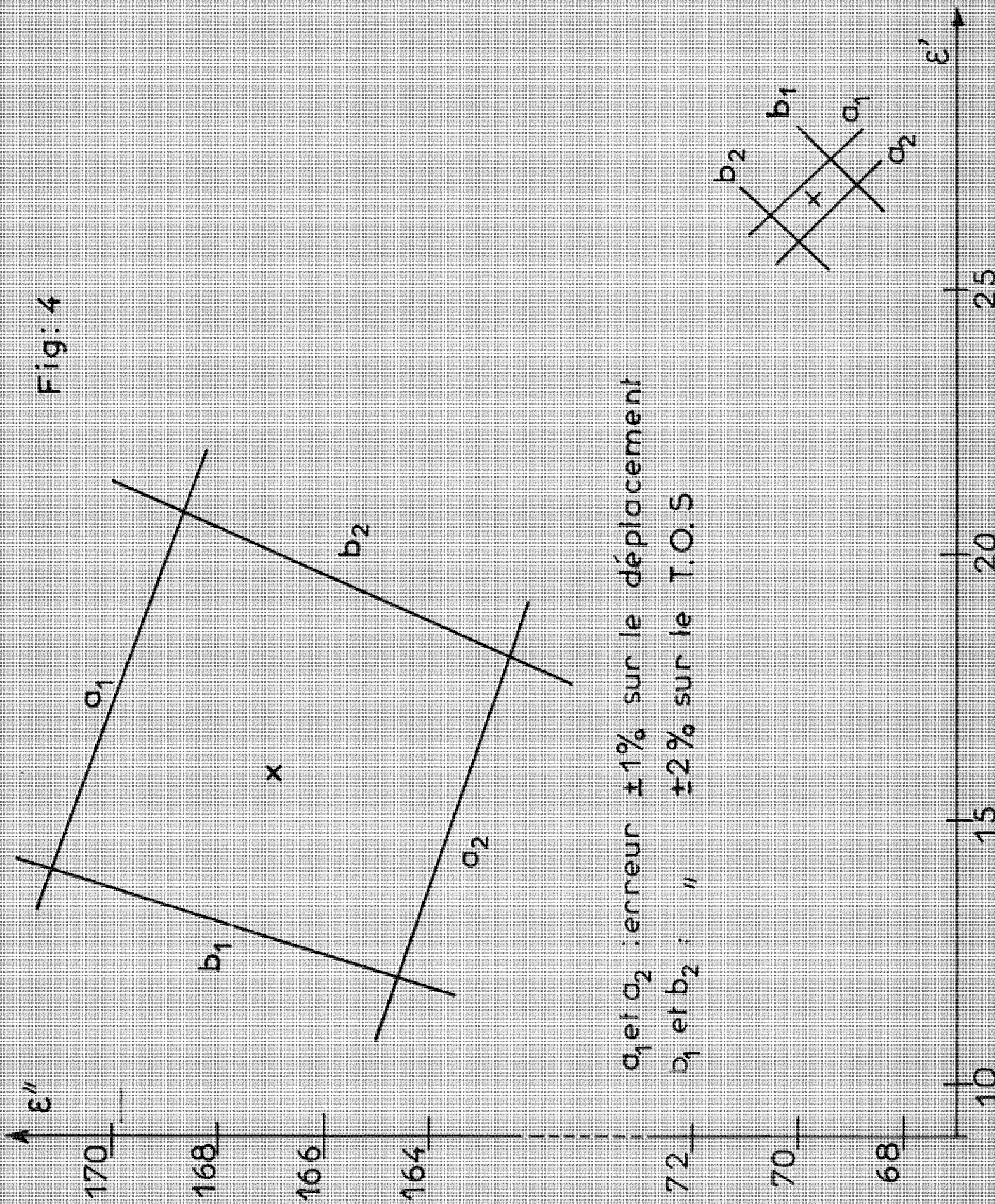
A titre d'exemple, nous avons porté sur la fig. 4 les valeurs  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  déduites de mesures effectuées à 166cm de longueur d'onde sur une solution très conductrice de perchlorate de lithium dans le méthanol :

(  $16 \text{ m}\overline{\nu}/\text{cm}$ ). Le T.O.S. mesuré est de 1,80, le déplacement du minimum  $37,7 \text{ cm}$  ( $\sim \frac{\lambda}{4,5}$ ). En admettant des erreurs de mesure respectivement de  $\pm 2\%$  et de  $\pm 1\%$  sur ces deux quantités, nous avons calculé les nouvelles valeurs du couple  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ . Ceci nous permet de constater que dans les cas les plus défavorables on obtient une variation de 25% sur  $\epsilon'$  et seulement de 3% sur  $\epsilon''$ .

Par contre, nous avons vérifié, fig. 4, que si l'on impose les mêmes écarts à une solution dont la conductivité est de  $6,6 \text{ m}\overline{\nu}/\text{cm}$ , on n'observe qu'une variation de 3% sur  $\epsilon'$  et de 1,2% sur  $\epsilon''$ .

Ces constatations nous ont amené lors de l'analyse de nos résultats expérimentaux, à éliminer les mesures effectuées aux plus basses fréquences de travail sur les solutions dont la conductivité est sensiblement supérieure à  $10 \text{ m}\overline{\nu}/\text{cm}$ .

Fig: 4



$a_1$  et  $a_2$  : erreur  $\pm 1\%$  sur le déplacement  
 $b_1$  et  $b_2$  : "  $\pm 2\%$  sur le T.O.S

- CHAPITRE II -

TECHNIQUE DE MESURE

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Un banc de mesure classique est composé d'une ligne de mesure, d'un générateur associé à un filtre passe-bas et d'un dispositif permettant de mesurer la fréquence.

Nos premières mesures ont été effectuées dans un domaine de fréquences allant de 330 à 3300 MHz, à l'aide d'un montage déjà décrit dans un travail antérieur [2]. La ligne utilisée est une ligne à plans parallèles (HEWLETT PACKARD 805 A) d'une longueur utile de 350mm, pourvue d'une sonde accordable entre 300 et 3300 MHz et équipée d'une vis micrométrique de 50mm.

Nous donnons dans le tableau 1 les fréquences auxquelles nous avons opéré :

F MHz	330,04	540,66	881,10	1324,00	2015,70	3318,70
cm	90,898	55,488	34,048	22,659	14,888	9,040

Tableau 1

Par la suite nous avons élargi la gamme de fréquences en descendant jusqu'à 100 MHz, grâce à l'utilisation d'une nouvelle ligne coaxiale (STAREC LM 101), explorable sur 1500mm et équipée de deux sondes. L'une, accordable de 100 à 400 MHz et 1000 à 3000 MHz, l'autre, de 400 à 1000 MHz. Cette ligne est composée d'une armature rectangulaire en laiton, constituant le conducteur extérieur, et d'un conducteur central de section circulaire

qui est positionné en trois points par des vis en téflon. Nous l'avons équipée d'un poussoir micrométrique d'une course de 80mm, dont le tambour est gradué en centièmes de millimètre . Ce poussoir est solidaire d'un support pouvant être déplacé le long de la ligne.

Nous avons constaté l'existence d'un rayonnement de la fente du conducteur extérieur pour des fréquences supérieures à 1200 MHz. Ceci nous a amené à conserver la ligne à plans parallèles pour les mesures effectuées au-delà de cette fréquence.

Nous donnons dans le tableau 2, les nouvelles fréquences de travail ainsi que les longueurs d'ondes correspondantes.

Jusqu'à 1200 MHz, les fréquences sont mesurées directement à l'aide d'un fréquencesmètre à quartz (SCHOMMANDL) stable à  $10^{-6}$ . Ceci nous permet d'avoir une précision supérieure à  $10^{-5}$  sur les fréquences de travail;

Au-delà de 1200 MHz, les fréquences étant trop élevées pour être mesurées directement par cet appareil, nous utilisons un montage hétérodyne.

	Ligne à section quadrangulaire				Ligne à plans parallèles	
F MHz	105,02	180,22	471,06	1225,14	2064,94	3234,89
cm	285,462	166,348	63,642	24,470	14,518	9,267

Tableau 2

A cette fin, nous avons mis en oeuvre un générateur à quartz (ARENA) fonctionnant à 649,976 MHz. Nous avons vérifié que pour des variations de  $\pm 10\%$  sur la tension d'alimentation et de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  autour de la température ambiante, ce générateur fournissait un signal dont



la fréquence est stable à  $\pm 10^{-6}$ .

Les battements de ce pilote à quartz avec l'oscillateur principal, sont détectés par un récepteur de trafic accordé sur 15 MHz.

Les bancs sont pourvus d'une gamme de filtres passe-bas (GENERAL RADIO) dont les fréquences de coupure sont 185 , 500 , 2000 et 4000 MHz. Nous disposons d'autre part de quatre générateurs (FERISOL) couvrant les domaines de fréquence suivants:

70 à 500 MHz  
200 à 900 MHz  
900 à 2000 MHz  
2000 à 4000 MHz

Les indications détectées par la sonde sont relevées sur chaque banc à l'aide d'un indicateur de T.O.S. (HEWLETT PACKARD 415 B, FERISOL AG 201).

Les cellules de mesure (fig. 2) sont construites à partir de blocs en acier inoxydable, afin d'éviter une corrosion éventuelle due aux solutions étudiées.

A l'extrémité du conduit A est fixée une fiche coaxiale standard D (type N, UG 58 A/U) réalisant avec le bloc C<sub>1</sub> le condensateur de mesure. La cavité B est destinée à recevoir un thermomètre pour le contrôle de la température, la cavité C recevant un thermomètre à contact qui, associé à un ruban chauffant, permet de réguler la température à  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

On remarque sur la fig. 2 que le bloc métallique C<sub>1</sub> comprend en fait deux cellules identiques. Un commutateur coaxial donne la possibilité de passer à volonté de l'une à l'autre cellule. Il est ainsi possible de faire successivement des mesures à différentes fréquences, sans qu'aucun démontage soit nécessaire, la cellule vide servant de référence.

## II - MESURES COMPLEMENTAIRES.

Nos résultats sont complétés par des mesures effectuées à 3cm de longueur d'onde, par J.P. BADIALI suivant une méthode interférométrique [3].

Nous avons en outre réalisé sur toutes les solutions étudiées, des mesures de densité à l'aide d'un picnomètre, ainsi que des mesures de teneur en eau suivant la méthode de K. FISCHER. D'autre part, les mesures de conductivité ont été effectuées à l'aide d'une cellule TACUSSEL CMOI, sur un pont d'impédance (GENERAL RADIO 1608A) à 1 KHz. La conductivité est également contrôlée en permanence pendant les mesures de permittivité [2].

- CHAPITRE III -

METHODES D'ANALYSE DES RESULTATS

Les résultats expérimentaux bruts se traduisent par un couple de valeurs ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) pour chaque fréquence de mesure. Le facteur de pertes  $\epsilon''$  est habituellement représenté par la somme de deux termes, l'un purement diélectrique  $\epsilon''_d$ , l'autre  $\epsilon''_c$  correspondant aux pertes par conductivité. Ce dernier est relié à la conductivité  $\sigma$  par l'expression  $\epsilon''_c = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}$ , où  $\omega = 2 \pi f$ ,  $f$  étant la fréquence et  $\epsilon_0 = \frac{1}{36 \pi} 10^{-9}$  F/m.

Deux cas sont à considérer suivant que le rapport  $\epsilon''_c / \epsilon''_d$  est négligeable ou non. Dans le premier cas nous trouvons les solvants purs dont la conductivité est de l'ordre de quelques  $\mu \Omega/\text{cm}$ . Pour ces liquides, on mesure directement  $\epsilon''_d$ . Le second cas correspond aux solutions électrolytiques pour lesquelles la détermination de  $\epsilon''_d$  impose la connaissance de la conductivité.

Dans les deux cas, en traçant les courbes  $\epsilon'(f)$ ,  $\epsilon''_d(f)$  et  $\epsilon''_d(\epsilon')$ , il sera en général possible de préciser la relation entre  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''_d$  et  $f$ , et de l'identifier à une formule connue comme celle de Debye (14) ou de Cole et Cole (22), rappelées plus loin.

Nous analyserons tout d'abord les résultats sur les deux solvants que nous avons utilisés, l'éthanol et le méthanol.

1 - PERMITTIVITE COMPLEXE DES SOLVANTS.

Les résultats obtenus sur la permittivité complexe  $\epsilon^*$  des deux solvants utilisés sont en accord avec la littérature [5] [6] [7], une discussion en a été donnée précédemment [2]. Ces permittivités obéissent dans la gamme de fréquences où nous avons travaillé à une relation du type Debye:

$$(14) \quad \epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j f/f_c}$$

où  $f$  est la fréquence de mesure,  $f_c$  la fréquence de relaxation,  $\epsilon_{\infty}$  et  $\epsilon_s$  les limites haute et basse fréquence de  $\epsilon'$ .

Les résultats sur l'éthanol ont pu être ajustés avec  $\epsilon_s = 24,3$ ,  $\epsilon_{\infty} = 4,4$  et  $f_c = 0,970$  GHz pour des fréquences de travail allant jusqu'à 3 GHz. Au-delà, si l'on garde pour  $\epsilon'$  un bon accord entre la valeur mesurée et celle déduite de (14), ce n'est plus vrai pour  $\epsilon''$ . La valeur expérimentale est supérieure d'environ 10%. Ceci peut s'interpréter par l'existence aux fréquences plus élevées, d'un autre domaine de relaxation [5] [8], comme cela a été mis en évidence pour d'autres alcools de la même série [9]. Par ailleurs, la valeur de  $\epsilon'$  mesurée à 10 GHz s'écarte de moins de 5% de  $\epsilon_{\infty}$  et permet d'obtenir une bonne détermination de ce paramètre.

Dans le cas du méthanol, les résultats ont été obtenus à l'aide d'un appareillage différent, les mesures étant effectuées entre 100 et 2000 MHz. D'autre part, la mise en application d'une nouvelle méthode d'analyse des résultats (voir paragraphe suivant), nous a permis de calculer pour chacun des paramètres intervenant dans (14) une estimation de l'erreur sous forme d'un intervalle de confiance pris à un seuil donné.

Nous donnons dans le tableau 3 les résultats obtenus sur du méthanol provenant de différentes distillations, que nous avons été amené à étudier.

	eau g/l	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	$f_c$ GHz
(1)	0,25	$32,6 \pm 0,4$	$5,55 \pm 0,4$	$3,05 \pm 0,10$
(2)	0,5	$32,6 \pm 0,4$	$5,35 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,1$
(3)	0,7	$32,5 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,15$	$3,10 \pm 0,05$

Tableau 3

Comme dans le cas de l'éthanol, ces résultats ont été ajustés en ne tenant pas compte de la valeur  $\epsilon''$  des pertes mesurées à 10 GHz. Mis à part cette fréquence, tous les autres points expérimentaux se situent à des fréquences inférieures à la fréquence de relaxation du méthanol, de l'ordre de 3 GHz. Ceci permet de bien déterminer la valeur de  $\epsilon_s$ , sans aucune extrapolation vers les basses fréquences. Par contre, la valeur de  $\epsilon'$  à 10 GHz s'écarte de près de 50% de  $\epsilon_\infty$ ; ce paramètre sera donc plus mal déterminé.

On peut remarquer dans le tableau 3 que compte tenu des intervalles d'erreur, pour des teneurs en eau allant de 0,25 à 0,7 g/l, les valeurs de  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_\infty$  et  $f_c$  se recoupent pour les différents échantillons et on trouve pour valeurs moyennes:

$\epsilon_s = 32,6 \pm 0,15$  ,  $\epsilon_\infty = 5,4 \pm 0,2$  ,  $f_c = (3,09 \pm 0,04)$  GHz en accord avec les données de la littérature [5] [7] interpolées à 25°C [1].

## 2 - PERMITTIVITE DES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES.

La conductivité des solutions électrolytiques étant beaucoup plus importante que celle des solvants, le

facteur de pertes  $\epsilon''$  déduit des mesures, varie de façon monotone avec la fréquence à partir de quelques centièmes de mole de sel par litre (fig. 5). Il importe donc de connaître la conductivité  $\sigma$  afin de retrancher du facteur de pertes mesuré  $\epsilon''$ , les pertes  $\epsilon''_c$  dues à la conductivité. Celles-ci, comme nous l'avons vu, s'expriment dans le système GIORGI par :

$$\epsilon''_c = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}$$

Si  $\sigma$  est en m $\Omega$ /cm et f en GHz, on utilise la formule pratique :

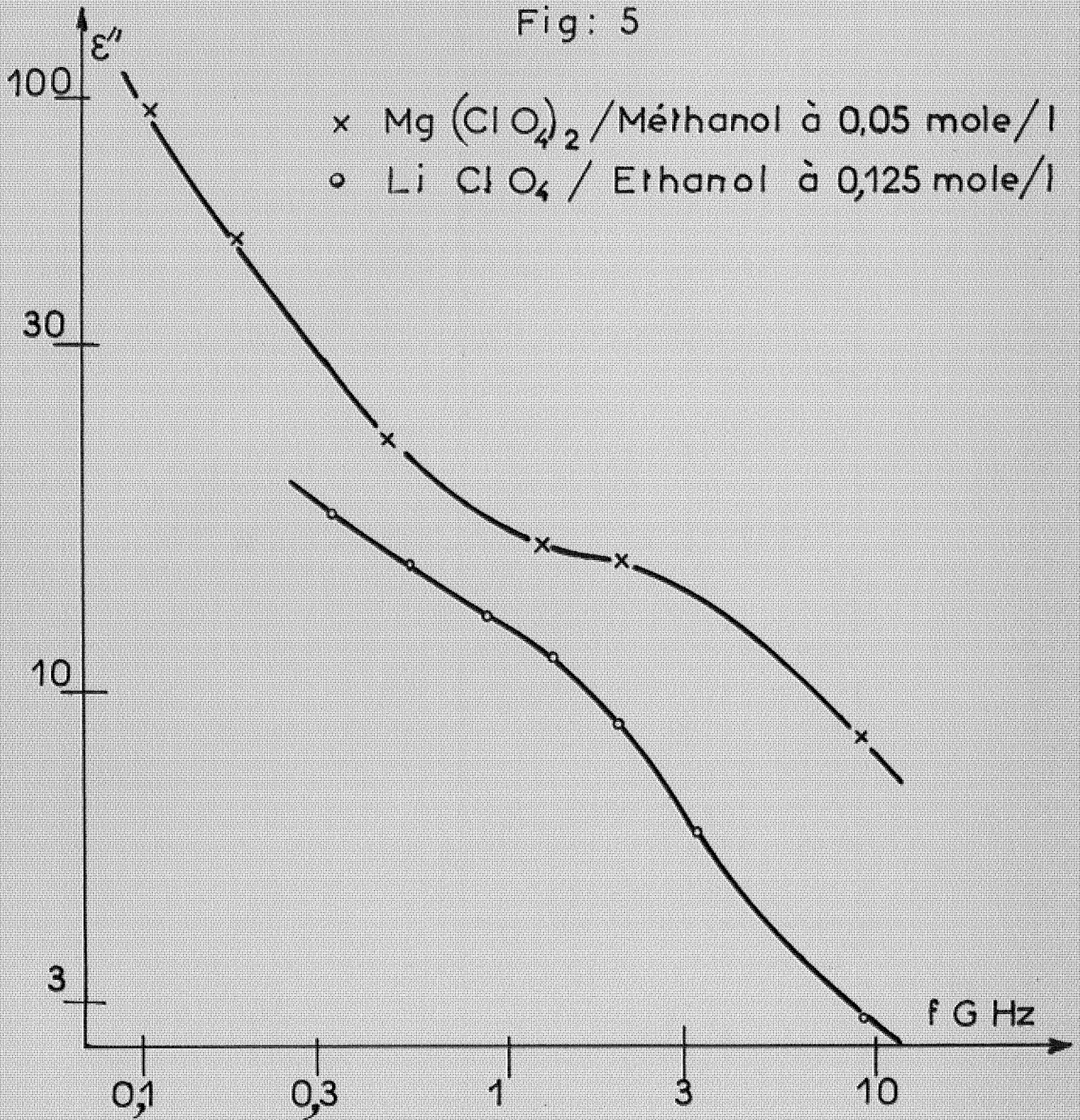
$$\epsilon''_c = \frac{1,8 \sigma}{f}$$

Nous mesurons la conductivité en basse fréquence à 1 KHz. A partir de cette valeur  $\sigma_{BF}$ , en admettant qu'elle est indépendante de la fréquence comme cela est généralement fait [10] [11], on peut effectuer la correction due à la conductivité. Pour la majorité des solutions que nous avons étudiées dans l'éthanol et le méthanol, on met alors en évidence une relaxation analogue à celle du solvant ; c'est à dire de type Debye. Toutefois, aux fréquences les plus basses, le facteur de pertes diélectriques  $\epsilon''_d = \epsilon'' - \epsilon''_c$  dépend fortement de la valeur de  $\sigma$  choisie pour effectuer la correction de conductivité. C'est pourquoi il nous a paru moins restrictif de considérer une conductivité  $\sigma$  a priori inconnue, mais constante dans tout le domaine de fréquence considéré et déterminée à partir des pertes  $\epsilon''$  mesurées en ondes décimétriques.

Le comportement observé sera représenté par l'expression suivante :

$$(15) \quad \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j f/f_c} - j \frac{1,8 \sigma}{f}$$

Fig: 5



qui dépend de quatre paramètres ajustables  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $f_c$  et  $\nabla$ . Pour estimer ces quantités, nous avons utilisé une première méthode dont le principe est le suivant : de (15) on déduit des relations linéaires entre  $\epsilon_d''/f$  et  $\epsilon'$  d'une part (16), et  $\epsilon_d'' \cdot f$  et  $\epsilon'$  d'autre part (17).

$$(16) \quad \epsilon_d''/f = (\epsilon' - \epsilon_\infty) \cdot 1/f_c$$

$$(17) \quad \epsilon_d'' \cdot f = (\epsilon_s - \epsilon') \cdot f_c$$

Les pertes par conductivité étant inversement proportionnelles à la fréquence,  $\epsilon'' \cdot f$  varie linéairement avec  $\epsilon'$ , comme  $\epsilon_d'' \cdot f$ , et la pente de la droite obtenue est égale à  $f_c$ . On cherche alors quelle valeur de la conductivité  $\nabla$  conduit à une relation linéaire entre  $\epsilon_d''/f$  et  $\epsilon'$  avec une pente égale à  $1/f_c$ . Une première analyse de l'ensemble des résultats expérimentaux sur les solutions dans l'éthanol a été menée suivant cette méthode.

Par la suite, l'utilisation d'un calculateur électronique nous a permis de mettre en application une méthode statistique d'analyse des résultats à la fois plus rapide et plus objective. La relation de Debye peut en effet se mettre sous la forme :

$$(18) \quad \epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + (f/f_c)^2}$$

$$(19) \quad \epsilon'' = \frac{1,8 \nabla}{f} + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{f/f_c}{1 + (f/f_c)^2}$$

Si l'on connaît des valeurs suffisamment approchées des paramètres  $\epsilon_{s_0}$ ,  $\epsilon_{\infty_0}$ ,  $f_{c_0}$  et  $\nabla_0$ , auxquelles correspondent pour  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  des valeurs  $\epsilon'_0$  et  $\epsilon''_0$ , on peut développer en série de Taylor les expressions précédentes et écrire par exemple pour  $\epsilon''$  :



$$(20) \quad \frac{\xi'' - \xi''_0}{\xi''_0} = (\xi_s - \xi_{s_0}) \left[ \frac{1}{\xi''_0} \frac{\partial \xi''}{\partial \xi_s} \right]_0$$

$$+ (\xi_\infty - \xi_{\infty_0}) \left[ \frac{1}{\xi''_0} \frac{\partial \xi''}{\partial \xi_\infty} \right]_0 + (f_c - f_{c_0}) \left[ \frac{1}{\xi''_0} \frac{\partial \xi''}{\partial f_c} \right]_0$$

$$+ (\nabla - \nabla_0) \left[ \frac{1}{\xi''_0} \frac{\partial \xi''}{\partial \nabla} \right]_0$$

l'indice  $_0$  se réfèrent toujours aux valeurs calculées pour les valeurs approchées des paramètres. Une expression analogue s'obtient pour  $\xi'$ , et on peut synthétiser le calcul par une relation linéaire homogène :

$$(21) \quad y = (\xi_s - \xi_{s_0})x_1 + (\xi_\infty - \xi_{\infty_0})x_2$$

$$+ (f_c - f_{c_0})x_3 + (\nabla - \nabla_0)x_4$$

où  $y$  représente un écart relatif entre  $\xi'$  (ou  $\xi''$ ) et la valeur calculée avec l'ensemble des valeurs approchées des paramètres ;  $x_1, x_2, x_3, x_4$  sont les dérivées partielles logarithmiques correspondantes.

La relation (21) est alors susceptible d'un traitement classique par la méthode des moindres carrés [12]. Les éléments aléatoires sont les valeurs de  $y$  qui sont toutes supposées des variables de Laplace Gauss centrées de même variance. Plus concrètement, nous faisons implicitement l'hypothèse que les erreurs relatives sur  $\xi'$  et  $\xi''$  sont toutes de même ordre, quelle que soit la fréquence. Cette hypothèse est très simplificatrice mais plus proche de la réalité que si l'on admettait une même erreur absolue pour l'ensemble des valeurs de  $\xi'$  et  $\xi''$ .

Il est d'ailleurs toujours possible d'appliquer des coefficients de pondération à certains résultats pour lesquels des conditions expérimentales permettent de prévoir des erreurs plus importantes (cf chapitre I).

Le calcul complet est itéré jusqu'à ce que les écarts du type  $(\xi_s - \xi_{s_0})$  soient assez faibles et l'expérience a toujours conduit à une convergence du procédé. De plus, la méthode des moindres carrés permet d'attribuer, par la méthode de Student [12], des intervalles de confiance pour chaque paramètre. Si par exemple, on trouve pour  $\xi_s$  un intervalle de confiance  $[\xi_{s_0} - \Delta \xi_s, \xi_{s_0} + \Delta \xi_s]$ , "au seuil de 10%", ceci signifiera que la probabilité pour que  $\xi_s$  soit effectivement contenu dans cet intervalle est supérieure à 90%.

Cette méthode d'analyse des résultats, qui nécessite pour chaque solution étudiée, une somme de calcul importante, en particulier l'inversion d'une matrice 4x4, n'a pu être mise en application que grâce à l'utilisation du calculateur électronique LOCI 2 (voir chapitre I paragraphe 2).

A titre d'exemple, nous donnons dans les tableaux 4 et 5, les écarts relatifs sur  $\xi'$  et  $\xi''$  entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, respectivement pour une solution de perchlorate de lithium dans l'éthanol et une solution de perchlorate de magnésium dans le méthanol. Ceux-ci font apparaître la répartition des écarts en fonction de la fréquence. Pour la recherche des paramètres de la relation (15), nous avons été conduit à éliminer les valeurs de  $\xi'$  mesurées aux deux plus basses fréquences pour la solution de perchlorate de magnésium dans le méthanol, la tangente d'angle de perte étant largement supérieure à 2. Pour les deux solutions, on ne tient pas compte de la valeur de  $\xi''$  mesurée à 10 GHz entachée d'un écart systématique, comme cela a été expliqué pour les solvants. On note alors dans le cas le plus défavorable, un écart de 2,4% sur  $\xi'$  et de 2,5% sur  $\xi''$ . Le calcul statistique permet de calculer une erreur relative quadratique moyenne  $\Omega$ . Dans les deux

f GHz	$\epsilon'$	$\frac{\epsilon' - \epsilon'_0}{\epsilon'_0}(\%)$	$\epsilon''$	$\frac{\epsilon'' - \epsilon''_0}{\epsilon''_0}(\%)$
0,330	18,77	0,32	20,44	0,36
0,540	16,72	0,48	16,22	-0,07
0,881	13,12	-1,04	13,48	-1,45
1,324	9,85	-2,40	11,27	-1,25
2,015	7,61	1,06	8,83	0,96
3,318	5,84	-1,25	5,82	-0,41
9,345	4,65	-0,46	[2,74]	[2,52]

Tableau 4

Solution de  $\text{LiClO}_4$  dans l'éthanol  
à une concentration de 0,125 M/l.

exemples choisis on obtient  $\Omega \neq 1,3\%$ .

Nous donnons dans le tableau 6, les résultats concernant l'estimation des paramètres cherchés, avec les intervalles de confiance qui leur sont associés. Ces derniers sont pris à un seuil de 10%. Nous avons placé dans ce même tableau les résultats sur la solution de perchlorate de lithium, obtenus par la méthode graphique. Celle-ci ne permet pas d'évaluer une erreur absolue sur chacun des paramètres. On constate que ces derniers se situent dans les intervalles de confiance déterminés par la méthode statistique. Ceci montre le bon accord entre les deux méthodes d'analyse.

### 3 - DISPERSION DES TEMPS DE RELAXATION.

Le choix de la relation de Debye (14), quant à l'interprétation de nos résultats pouvant sembler arbitraire, nous avons également essayé d'interpréter ceux-ci

f GHz	$\epsilon'$	$\frac{\epsilon' - \epsilon'_0}{\epsilon'_0} (\%)$	$\epsilon''$	$\frac{\epsilon'' - \epsilon''_0}{\epsilon''_0} (\%)$
0,097	[31,60]	[0,33]	74,20	-2,51
0,105	[32,75]	[4,00]	71,81	1,92
0,180	31,44	0,07	41,83	-0,78
0,471 (1)	30,76	-0,12	19,74	-0,01
0,471 (2)	31,07	0,88	20,19	2,27
1,225 (1)	27,19	-0,38	15,26	-1,23
1,225 (2)	27,22	-0,27	15,49	0,26
2,065	22,38	0,30	15,75	-0,27
9,345	8,02	-0,14	[8,32]	[8,21]

Tableau 5

Solution de  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  dans le méthanol  
à une concentration de 0,031 M/l.

en admettant l'existence d'une dispersion des temps de relaxation, par exemple symétrique et se traduisant par la relation proposée par R.H. Cole et K.S. Cole:

$$(22) \quad \epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j.f/f_c)^{1-\alpha}}$$

Le paramètre  $\alpha$  caractéristique d'une telle dispersion est difficile à déterminer. A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau 7, les résultats de calculs effectués sur trois solutions d'iodure de lithium dans l'éthanol. Les valeurs de  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_\infty$  et  $\tau$  sont assez peu différentes de celles obtenues par la relation de Debye. L'application de la relation (22) à d'autres solutions dans l'éthanol n'a jamais conduit à des valeurs de  $\alpha$  supérieures à 0,08. De plus, l'accord n'est jamais significativement meilleur que pour  $\alpha = 0$ .

	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	$f_c$ (GHz)	$V$ (mV/cm)	
Méthode graphique	20,7	4,5	0,94	2,7	LiClO <sub>4</sub> dans l'éthanol
Méthode statistique	20,3 ± 0,4	4,5 ± 0,1	0,98 ± 0,03	2,86 ± 0,1	
	31,50 ± 0,27	6,00 ± 0,27	2,75 ± 0,10	4,05 ± 0,05	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> dans le méthanol

Tableau 6

	$C(M/l)$	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	$f_c(GHz)$	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	$f_c(GHz)$	$\epsilon_\infty$	$f_c(GHz)$	$\alpha$
Ethanol + LiI	0,09	21,45	4,5	0,937	21,7	4,4	0,920	0,02		
	0,23	18,5	4,5	0,937	19,6	4,15	0,885	0,05		
	0,34	16,8	4,6	0,937	17,6	4,35	0,890	0,05		
			Debye							Cole-Cole

Tableau 7

- CHAPITRE IV -

- RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Nous avons étudié à 25°C dans un domaine de fréquence allant de 0,1 à 10 GHz, des solutions de perchlorates et d'halogénures dans l'éthanol, le méthanol et un mélange eau dioxane isodiélectrique du méthanol.

Dans les alcools, les solutions de sels de lithium, de sodium et de magnésium étudiées présentent le comportement diélectrique le plus simple, il peut se caractériser par un seul temps de relaxation, nous le décrirons dans une première partie. Par contre, les solutions d'iodure de tétra n-butyl ammonium dans l'éthanol et celles de perchlorate de tétra éthyl ammonium dans le méthanol donnent lieu à une relaxation diélectrique plus compliquée. Nous présenterons les résultats obtenus avec des solutions de perchlorate de lithium dans le mélange eau dioxane. Pour terminer, nous discuterons brièvement les résultats dans un dernier paragraphe.

I - SELS DE LITHIUM, SODIUM ET MAGNESIUM EN SOLUTIONS ALCOOLIQUES.

Nos mesures ont porté sur des solutions dans le méthanol de perchlorates de lithium, de magnésium et de sodium et sur des solutions dans l'éthanol de chlorure et d'iodure de lithium. Nous avons aussi complété les résultats obtenus auparavant au laboratoire [2], [34] pour les solutions de perchlorates de lithium et de ma-

gnésium dans l'éthanol.

Tous les résultats expérimentaux ont pu être interprétés phénoménologiquement par la méthode décrite au chapitre précédent, sous une forme valable, rappelons-le, quand la permittivité complexe mesurée peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned}
 (14) \quad \epsilon^* &= \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon' - j \epsilon''_d - j \frac{\nabla}{\omega \epsilon_0} \\
 &= \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + jf/f_c}
 \end{aligned}$$

Il est alors possible de présenter les résultats sous la forme habituelle ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''_d$ ),  $\epsilon'(f)$  et  $\epsilon''_d(f)$ . Pour illustrer ceci nous avons choisi comme exemple les solutions d'iodure de lithium dans l'éthanol. Sur les figures 6a, 6b, et 6c nous avons porté les points expérimentaux. Les courbes de la figure 6a sont les courbes théoriques correspondant à la méthode de calcul décrite précédemment dans laquelle  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $f_c$  et  $\nabla$  sont obtenus par la relation (14). On voit sur cette figure que le lieu des points ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''_d$ ) est bien un demi cercle centré sur l'axe des  $\epsilon'$  pour toutes les concentrations étudiées. On peut remarquer que l'amplitude du domaine décroît lorsque la teneur en sel augmente. Pour la plus basse fréquence de mesure (330 MHz), la valeur  $\epsilon'$  mesurée s'écarte à moins de 10% de la limite à fréquence nulle  $\epsilon_s$  pour le domaine de relaxation considéré. Les figures 6a et 6b montrent que la mesure de  $\epsilon'$  à 10 GHz est très proche de  $\epsilon_\infty$ , limite à fréquence infinie de  $\epsilon'$ . On observe également que la valeur  $\epsilon'$  mesurée pour les solutions est toujours inférieure à celle du solvant. Sur la figure 6c, les pertes diélectriques  $\epsilon''_d$  passent par un maximum pour une fréquence d'environ 1 GHz, du même ordre de grandeur



Fig: 6a

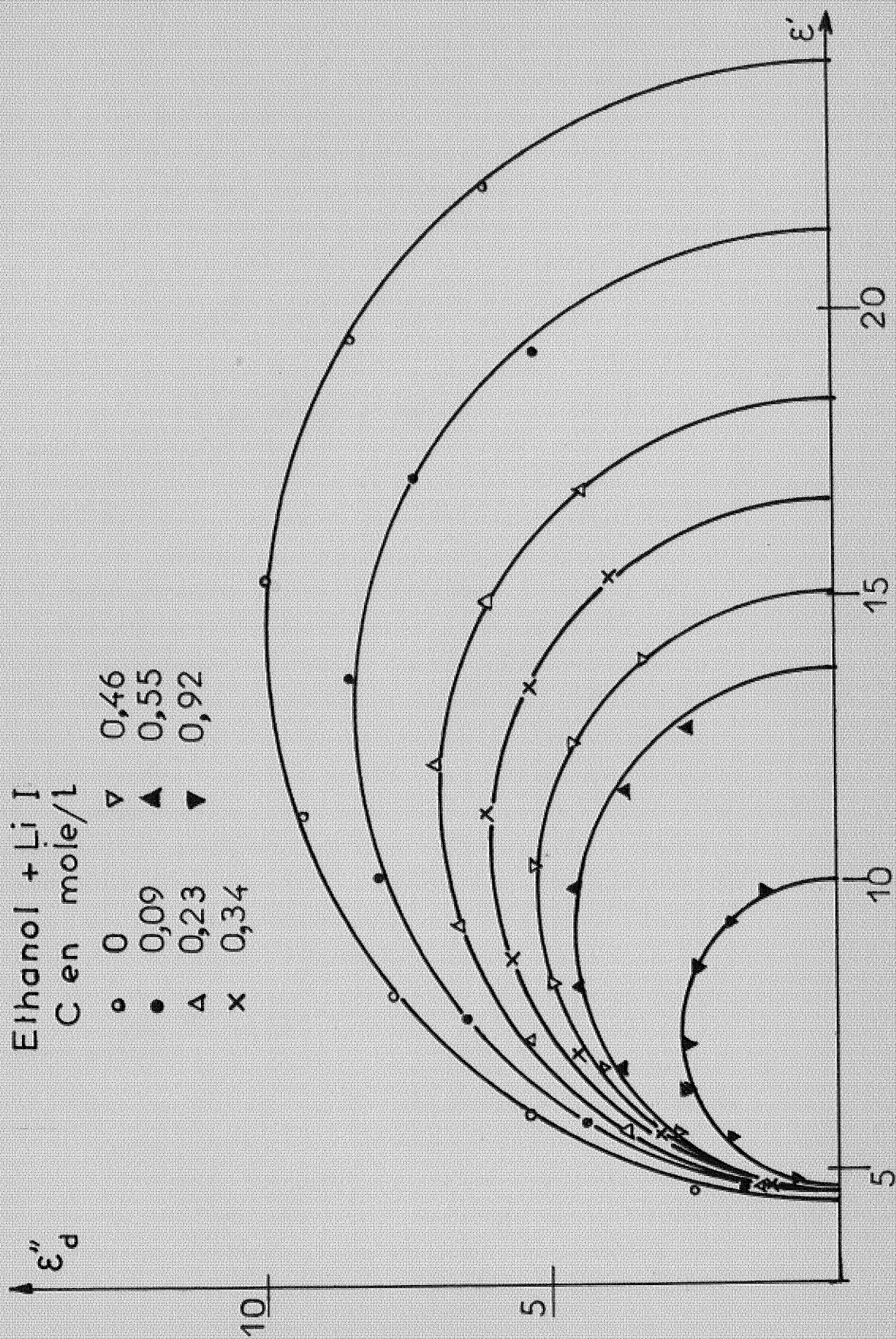


Fig: 6 b

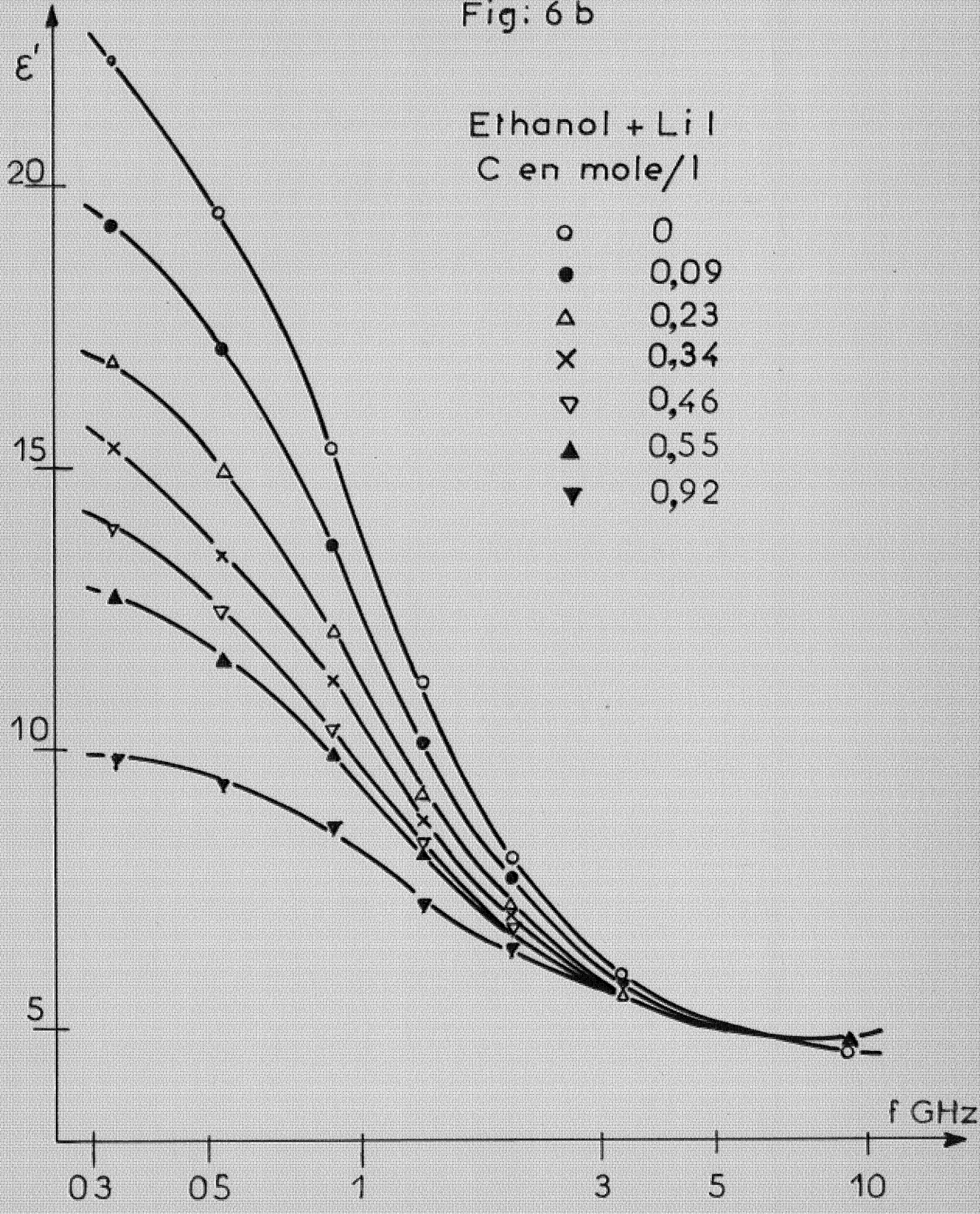
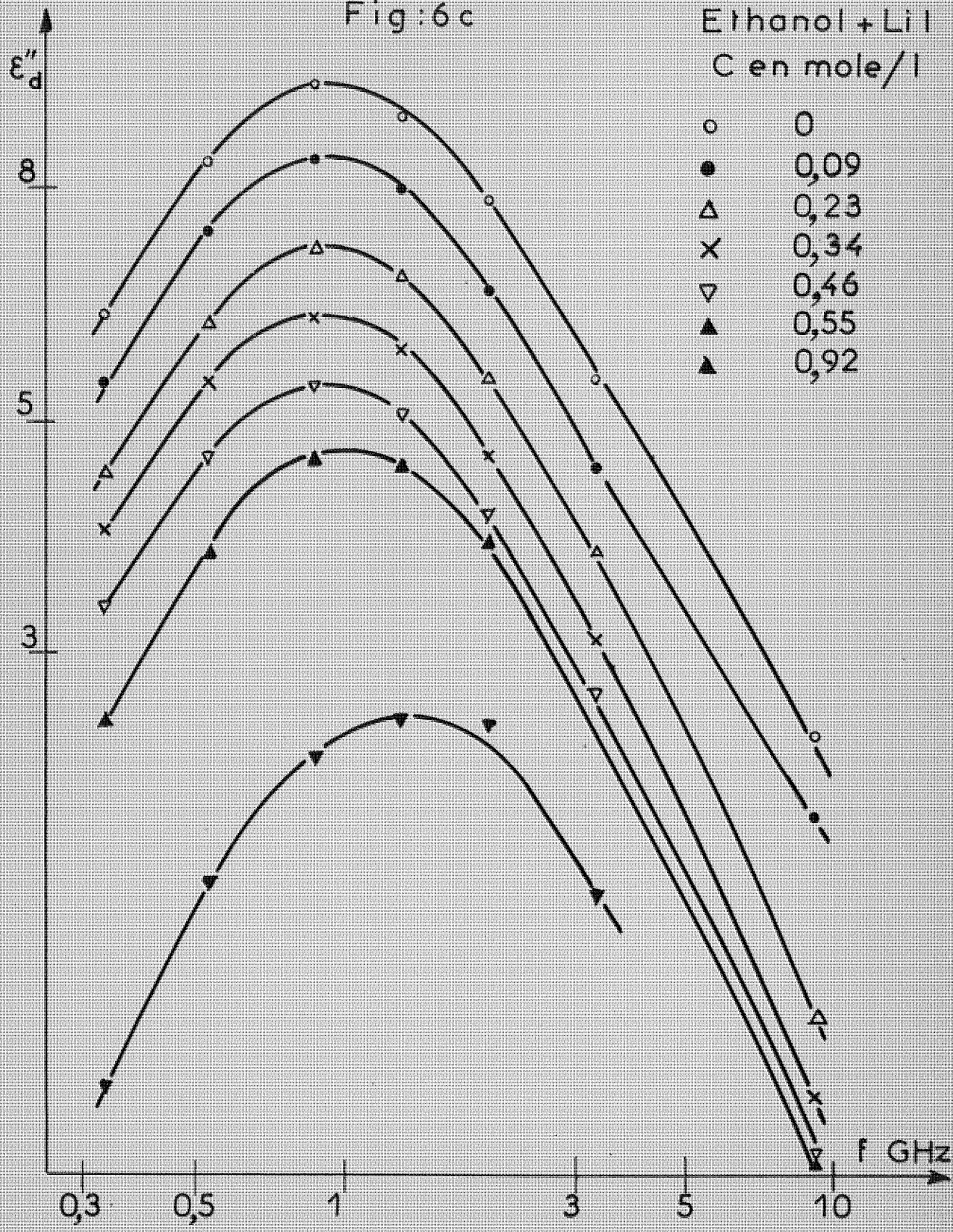


Fig:6c

Ethanol + LiI  
C en mole/l

- 0
- 0,09
- △ 0,23
- × 0,34
- ▽ 0,46
- ▲ 0,55
- ▲ 0,92



que la fréquence de relaxation  $f_c$  du solvant. Les courbes  $\epsilon''(f)$  sont symétriques par rapport à cette fréquence. Les mêmes remarques peuvent être faites pour toutes les solutions dans l'éthanol. Pour les solutions dans le méthanol il en est de même, à ceci près que les domaines de concentration choisis sont plus faibles ( $C \leq 0,1$  mole/l) du fait que la conductivité, à concentration molaire égale et pour un même sel, est deux à trois fois plus élevée que pour les solutions dans l'éthanol. A titre d'exemple la figure 7 représente les courbes  $\epsilon'(f)$  et  $\epsilon''(f)$  pour une solution de perchlorate de magnésium à 0,047 mole/l. La fréquence de relaxation est de l'ordre de 3 GHz, comme pour le solvant, comme on le constate sur la figure 7. Cette fréquence étant plus élevée que pour l'éthanol, la valeur de  $\epsilon'$  à 10 GHz est moins proche de  $\epsilon_\infty$ ; par contre on observe un palier en basse fréquence pour  $\epsilon'$ , ce qui fournit une meilleure détermination de  $\epsilon_s$ .

L'ensemble des résultats est caractérisé par les valeurs des quatre paramètres  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $f_c$  et  $\nabla$  pour chaque solution. Cet ensemble figure dans les tableaux 8 et 9 qui donnent lieu à un certain nombre de remarques. Tout d'abord à chacune des valeurs des paramètres est associé un intervalle de confiance pris à un seuil de 10%, comme cela a déjà été fait pour les solvants. Pour les paramètres  $\epsilon_\infty$  et  $f_c$ , il n'existe pas de variations significatives en fonction de la concentration. La conductivité  $\nabla_{HF}$ , déterminée à partir des pertes en ondes métriques, reste pratiquement identique à celle  $\nabla_{BF}$  mesurée à 1 KHz. Dans certains cas, relativement rares, les deux tableaux indiquent des différences de l'ordre de 5 à 10% (par exemple, tableau 8, LiCl dans l'éthanol à 0,23 mole/l). Bien que ces écarts, quand ils existent, soient toujours par valeurs supérieures il est difficile de conclure à un effet systématique, compte tenu de l'im-

précision sur  $\nabla_{BF}$  et  $\nabla_{HF}$ . En particulier, pour déterminer  $\nabla_{BF}$ , nous n'employons pas les techniques délicates utilisées pour les études conductimétriques : à notre avis ceci serait illusoire étant donné qu'il nous est impossible de faire les mesures diélectriques et de conductivité à 1 KHz sur un même échantillon.

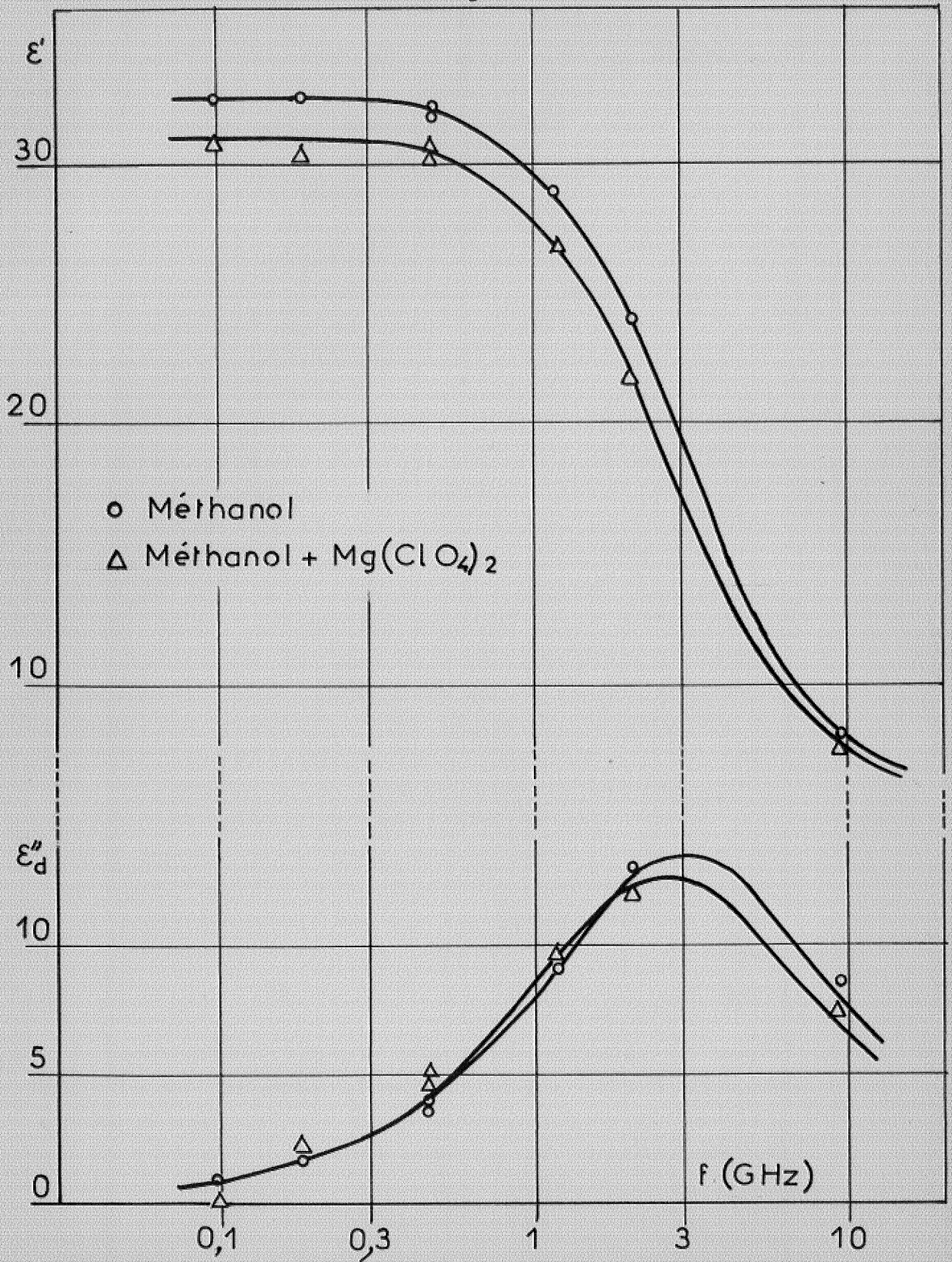
Le point le plus intéressant est l'abaissement de la permittivité statique  $\epsilon_s$  avec la concentration en électrolyte. Avant de préciser les variations  $\epsilon_s(C)$ , il faut rappeler que les solutions étudiées ici ne sont pas totalement anhydres. Les teneurs en eau sont mentionnées dans les tableaux 8 et 9. Pour mettre en évidence l'influence de l'eau sur les paramètres de relaxation, nous avons procédé à des mesures systématiques sur les solvants et certaines solutions. Pour le méthanol jusqu'à 0,7 g/l, l'éthanol jusqu'à 4 g/l, on ne note pas de modifications. Pour une teneur en eau de 20 g/l,  $\epsilon_s$  augmente d'environ 5%. Pour les deux solvants une étude similaire portant sur des solutions de chlorure de lithium dans l'éthanol à 0,23 mole/l et de perchlorate de sodium dans le méthanol à 0,05 mole/l montre également une augmentation de  $\epsilon_s$ . Ceci nous permet d'affirmer que l'abaissement de  $\epsilon_s$  observé est bien dû à la seule présence du sel.

Les figures 8 et 9 illustrent les variations de  $\epsilon_s$  avec la concentration pour les solutions étudiées respectivement dans l'éthanol et le méthanol. Ces variations sont représentables par une loi parabolique de la forme :

$$(23) \quad \epsilon_s = \epsilon_{s_0} - \mathcal{J} \cdot C + \mathcal{Y} \cdot C^2$$

où  $\mathcal{J}$  est usuellement appelé décrément diélectrique. Dans le cas des solutions dans le méthanol, étant donné la gamme de concentrations assez étroite, une représentation linéaire est suffisante ( $\mathcal{Y} = 0$ ). Le tableau 10

Fig: 7



	C M/l	eau g/l	$\nabla_{BP}$ mV/cm	$\nabla_{HP}$ mV/cm	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	$f_c$ GHz
Ethanol	0	0,1 à 4g/l		0,01 ± 0,02	24,17 ± 0,14	4,40 ± 0,03	0,97 ± 0,01
	0	23		0,04 ± 0,03	25,17 ± 0,22	4,49 ± 0,06	1,08 ± 0,02
	0,045	4	1,45	1,47 ± 0,06	23,12 ± 0,37	4,49 ± 0,11	0,97 ± 0,02
Ethanol + Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,12	4,5	2,85	2,97 ± 0,10	22,39 ± 0,55	4,73 ± 0,14	0,89 ± 0,03
	0,24	8	5,15	5,23 ± 0,14	20,03 ± 0,61	4,77 ± 0,18	0,91 ± 0,05
	0,40	14	8,40	8,23 ± 0,20	15,74 ± 0,72	4,81 ± 0,14	1,04 ± 0,08
	0,81	25	11,60	12,30 ± 0,39	11,00 ± 0,63	5,20 ± 0,30	1,34 ± 0,24
	0,125	4	2,60	2,86 ± 0,09	20,30 ± 0,42	4,50 ± 0,09	0,98 ± 0,03
Ethanol + LiClO <sub>4</sub>	0,31	4	5,51	5,59 ± 0,10	17,29 ± 0,40	4,67 ± 0,14	1,01 ± 0,04
	0,47	4	7,10	7,53 ± 0,09	15,20 ± 0,37	4,83 ± 0,11	1,05 ± 0,05
	0,94	4	11,70	11,85 ± 0,13	10,88 ± 0,43	4,73 ± 0,24	1,31 ± 0,15

Tableau 8

	C M/l	eau g/l	$\nabla_{\text{m}}^{\text{BP}}$ m U/cm	$\nabla_{\text{m}}^{\text{HF}}$ m U/cm	$\epsilon_s$	$\epsilon_{\infty}$	$f_c$ GHz
Ethanol + LiCl	0,15	0,7	1,57	1,69 ± 0,07	20,57 ± 0,38	4,45 ± 0,09	0,96 ± 0,03
	0,23	1,1	2,31	2,60 ± 0,07	18,72 ± 0,37	4,50 ± 0,08	0,93 ± 0,03
	0,23	3,2	2,68	2,94 ± 0,07	18,01 ± 0,35	4,46 ± 0,07	0,92 ± 0,03
	0,23	22	2,94	3,21 ± 0,10	19,09 ± 0,45	4,57 ± 0,10	1,04 ± 0,04
	0,23	38	3,14	3,43 ± 0,11	20,13 ± 0,47	4,68 ± 0,12	1,15 ± 0,05
	0,43	2,9	3,50	3,79 ± 0,09	15,75 ± 0,38	4,55 ± 0,08	0,91 ± 0,04
	0,70	4,2	4,42	4,65 ± 0,10	15,27 ± 0,46	4,55 ± 0,09	0,92 ± 0,05
Ethanol + LiI	0,08	7	1,93	2,07 ± 0,08	20,89 ± 0,41	4,46 ± 0,08	0,99 ± 0,03
	0,20	8	3,75	4,05 ± 0,08	18,01 ± 0,34	4,52 ± 0,07	1,00 ± 0,03
	0,29	11	5,06	5,34 ± 0,12	16,27 ± 0,42	4,60 ± 0,10	1,01 ± 0,05
	0,40	12	6,17	6,57 ± 0,13	14,48 ± 0,46	4,63 ± 0,10	1,05 ± 0,06
	0,47	15	7,00	7,46 ± 0,15	13,34 ± 0,56	4,66 ± 0,11	1,11 ± 0,08
	0,80	20	9,50	10,23 ± 0,13	10,06 ± 0,38	4,77 ± 0,08	1,36 ± 0,11

Tableau 8 (Suite)



	C M/l	eau g/l	$\nabla_{BP}$ mV/cm	$\nabla_{HP}$ mV/cm	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	$f_c$ GHz
Méthanol	0	0,25		0,003 $\pm$ 0,004	32,6 $\pm$ 0,4	5,55 $\pm$ 0,4	3,05 $\pm$ 0,10
	0	0,5		0,017 $\pm$ 0,003	32,6 $\pm$ 0,35	5,35 $\pm$ 0,45	3,1 $\pm$ 0,1
	0	0,7		0,004 $\pm$ 0,001	32,5 $\pm$ 0,15	5,5 $\pm$ 0,15	3,10 $\pm$ 0,05
	0	2		0,021 $\pm$ 0,004	32,9 $\pm$ 0,6	6,15 $\pm$ 0,5	2,80 $\pm$ 0,15
	0	5		0,006 $\pm$ 0,002	33,05 $\pm$ 0,3	5,45 $\pm$ 0,25	3,05 $\pm$ 0,10
	0	20		0,011 $\pm$ 0,005	34,25 $\pm$ 0,55	6,1 $\pm$ 0,45	2,75 $\pm$ 0,15
Méthanol + LiClO <sub>4</sub>	0,02	0,34	1,69	1,95 $\pm$ 0,04	31,6 $\pm$ 0,3	5,5 $\pm$ 0,4	3,10 $\pm$ 0,15
	0,05	0,37	3,74	3,86 $\pm$ 0,09	30,45 $\pm$ 0,5	5,9 $\pm$ 0,5	2,95 $\pm$ 0,20
	0,07	0,54	5,10	5,37 $\pm$ 0,14	29,75 $\pm$ 0,6	6,2 $\pm$ 0,6	2,85 $\pm$ 0,25
	0,1	0,71	6,70	6,92 $\pm$ 0,14	28,8 $\pm$ 0,4	5,35 $\pm$ 0,5	3,15 $\pm$ 0,25

Tableau 9

	C M/l	eau g/l	$\nabla_{BP}$ m $\nu$ /cm	$\nabla_{HP}$ m $\nu$ /cm	$\epsilon_B$	$\epsilon_\infty$	$f_c$ GHz
Méthanol + NaClO <sub>4</sub>	0,02	0,31	1,71	1,85 ± 0,03	31,6 ± 0,25	5,9 ± 0,3	3,0 ± 0,1
	0,05	0,37	3,80	4,00 ± 0,15	30,7 ± 0,45	6,0 ± 0,5	2,95 ± 0,25
	0,05	2		3,85 ± 0,06	30,7 ± 0,4	6,0 ± 0,4	2,9 ± 0,2
	0,05	5	3,40	3,82 ± 0,05	30,8 ± 0,35	6,05 ± 0,35	2,95 ± 0,15
	0,05	10	3,27	3,75 ± 0,06	31,05 ± 0,4	5,2 ± 0,4	3,0 ± 0,2
	0,07	0,37	5,05	5,29 ± 0,11	29,95 ± 0,5	6,05 ± 0,5	2,95 ± 0,25
	0,1	0,55	6,80	7,16 ± 0,16	29,4 ± 0,5	6,15 ± 0,45	2,80 ± 0,25
	Méthanol + Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,0085	0,91	1,42	1,45 ± 0,04	32,2 ± 0,35	6,0 ± 0,4
0,017		1,57	2,85	2,92 ± 0,04	32,15 ± 0,3	6,1 ± 0,35	2,8 ± 0,1
0,031		1,51	3,90	4,05 ± 0,05	31,5 ± 0,3	6,0 ± 0,3	2,75 ± 0,10
0,047		1,52	5,50	5,53 ± 0,10	31,0 ± 0,5	5,8 ± 0,4	2,7 ± 0,2

Tableau 9 (suite)

Fig: 8

Erhanol +  $\left\{ \begin{array}{l} \times \text{Mg} (\text{ClO}_4)_2 \\ \circ \text{Li} \text{ClO}_4 \\ \Delta \text{Li} \text{Cl} \\ + \text{Li} \text{I} \end{array} \right.$

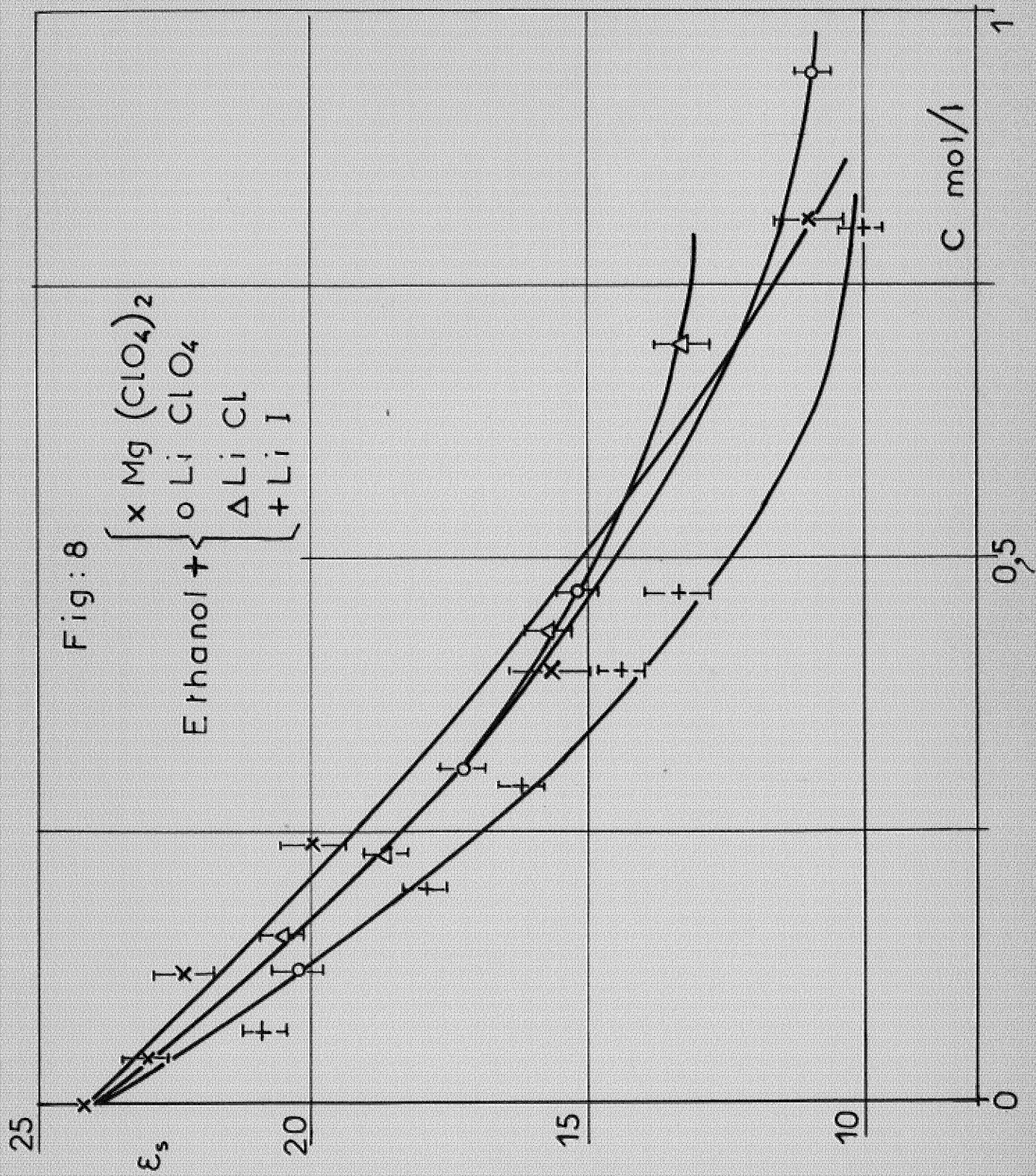
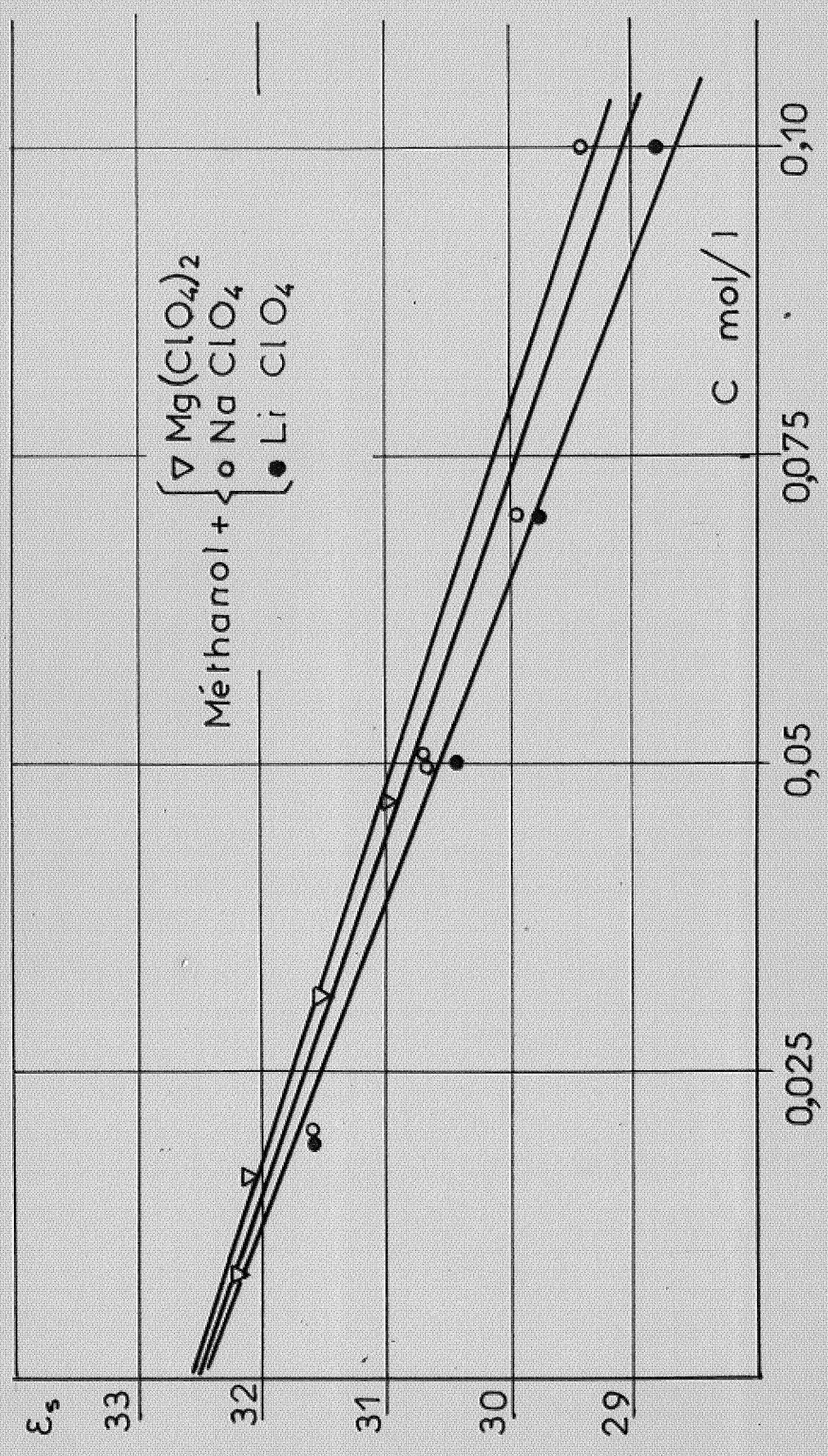


Fig:9



regroupe les résultats obtenus.

	$\epsilon_{s_0} - \delta \cdot c + \gamma \cdot c^2$
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + Ethanol	$(24,2 \pm 0,4) - (20,7 \pm 6,7)c + (5,3 \pm 8,9)c^2$
LiClO <sub>4</sub> + Ethanol	$(24,1 \pm 1,0) - (25,5 \pm 9,6)c + (12,2 \pm 11,2)c^2$
LiCl + Ethanol	$(24,2 \pm 0,2) - (26,5 \pm 2,5)c + (15,7 \pm 4,1)c^2$
LiI + Ethanol	$(24,1 \pm 0,4) - (32,9 \pm 3,7)c + (19,4 \pm 5,1)c^2$
LiClO <sub>4</sub> + Méthanol	$(32,5 \pm 0,15) - (38,6 \pm 3,9)c$
NaClO <sub>4</sub> + Méthanol	$(32,5 \pm 0,2) - (34,5 \pm 5,3)c$
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + Méthanol	$(32,6 \pm 0,1) - (32,7 \pm 5,9)c$

Tableau 10

Les seules données de la littérature auxquelles nous pouvons comparer certains de nos résultats sont celles de Hasted et Roderick [13]. Leurs mesures ont porté

sur des solutions d'halogénures dans l'éthanol et le méthanol, à la seule fréquence de 10 GHz. On peut rapprocher favorablement la valeur du décrément diélectrique  $(31 \pm 2,5)(\text{mole/l})^{-1}$  obtenue par [13] pour des solutions d'iodure de lithium dans l'éthanol à celle que nous avons observée  $(32,9 \pm 3,7)(\text{mole/l})^{-1}$ . Par contre, dans le cas des solutions de chlorure de lithium dans l'éthanol, la valeur  $(10 \pm 2,5)(\text{mole/l})^{-1}$  trouvée par [13], diffère sensiblement de la notre  $(26,5 \pm 2,5)(\text{mole/l})^{-1}$ . Mais en fait les résultats de Hasted et Roderick sont critiquables pour différentes raisons. Les valeurs de  $\epsilon_s$  s'obtiennent par une extrapolation sur presque tout le domaine de relaxation du fait que les mesures sont effectuées à une seule fréquence, très supérieure à la fréquence de relaxation. La détermination de  $\epsilon_s$  est par conséquent très sensible, surtout pour les solutions dans l'éthanol, au choix de  $\epsilon_\infty$ ; par ailleurs il n'est pas possible de trouver  $\epsilon_\infty$ , comme nous l'avons fait, à partir des mesures de  $\epsilon$ ; choisir la même valeur que pour le solvant [13] est dans une certaine mesure arbitraire.

## II - SALIS D'AMMONIUM QUATERNAIRE DANS LES ALCOOLS.

Nous avons étudié des solutions de perchlorate de tétra éthyl ammonium dans le méthanol. Le domaine de concentration ne dépasse pas 0,07 mole/l car on est à la limite de solubilité. La méthode de calcul exposée précédemment échoue car il existe des écarts systématiques entre valeurs calculées et expérimentales pouvant atteindre 4%. Ceci montre qu'il n'est pas possible de représenter le comportement observé par une relation de type Debye, c'est à dire suivant un temps unique de relaxation. Nos résultats expérimentaux sont insuffisants pour nous permettre de proposer une autre description de la relaxation.

Une situation analogue se retrouve dans l'éthanol pour des solutions d'iodure de tétra n-butyl ammonium que nous avons pu étudier dans une gamme de concentrations beaucoup plus large ( $C \leq 1,3$  mole/l) que dans l'exemple précédent. Une analyse suivant un seul temps de relaxation est impossible, comme cela apparaît nettement sur les figures 10a et 10b où sont portées les courbes  $\epsilon'(f)$  et  $\epsilon''_d(f)$ ;  $\epsilon''_d$  est obtenu en prenant pour  $\sigma$  la conductivité  $\sigma_{BF}$ . Les courbes  $\epsilon''_d(f)$  font apparaître un maximum à des fréquences inférieures à 0,6 GHz pour  $C \geq 0,35$  mole/l. A 1 GHz, la relaxation propre au solvant, se traduit par une déformation des courbes. D'autre part, pour la solution la plus concentrée, il existe un palier de  $\epsilon'$  entre 0,5 et 1 GHz. Ces constatations rendent probable l'existence d'un second domaine de relaxation, distinct de celui du solvant. Toutefois il serait illusoire de chercher à en estimer les paramètres car il se situe à la limite de la gamme de fréquence couverte par notre appareillage.

Un tel comportement diélectrique a déjà été observé pour des solutions électrolytiques dans d'autres solvants : bromure de tétra butyl ammonium dans l'acétone [14] et dans le 1,2-dichloroéthane [15], différents sulfates dans l'eau [11], chlorure de lithium dans le N,N diméthylformamide [17]. La séparation en deux domaines de relaxation, dans tous ces exemples, est toujours délicate. Le domaine "basse fréquence" est lié à la présence d'agrégats polaires ioniques dans la solution. Ce type d'étude, qui sort du cadre de ce travail, a été repris au laboratoire sur un autre système (perchlorate de lithium dans l'acétate d'éthyle) où la séparation en deux domaines était plus facile à effectuer [18].

III - SOLUTIONS DE PERCHLORATE DE LITHIUM DANS UN MELANGE  
EAU DIOXANE.

Le mélange utilisé ici comme solvant contient environ 50% d'eau en poids. La figure 11 représente les variations  $\epsilon'(f)$  et  $\epsilon''_d(f)$  pour le solvant et une solution de perchlorate de lithium à la concentration de 0,07 mole/l. Les valeurs de la conductivité utilisées dans le cas des solutions pour calculer  $\epsilon''_d$  sont déterminées en négligeant les pertes dipolaires aux fréquences inférieures à 3 GHz. On constate sur la figure 11 que  $\epsilon'$  ne varie pratiquement pas pour  $f < 0,5$  GHz, ce qui permet d'obtenir directement une valeur de  $\epsilon_s$ . Nous discuterons d'abord les résultats relatifs au solvant, pour lequel on trouve  $\epsilon_s = 34,0$  correspondant selon les résultats d'Akerlöf [19] à 49,6% d'eau en poids. En ce qui concerne la relaxation, la méthode de calcul précédente échoue ici pour déterminer simultanément  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_\infty$  et  $f_c$ ; on observe en effet des écarts systématiques trois à quatre fois supérieurs aux erreurs de mesure, entre les valeurs expérimentales de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  et les valeurs calculées. Il faut alors rejeter l'hypothèse d'un temps de relaxation unique. Cette constatation est à rapprocher des résultats obtenus par Smyth [20], [21] pour des mélanges eau dioxane à faible teneur en eau : les mesures de permittivité font apparaître deux domaines de relaxation, chacun de type Debye, l'un en ondes millimétriques, l'autre en ondes centimétriques. Les fréquences de relaxation correspondant à ce dernier sont portées sur la figure 12, en fonction de la composition du mélange. Des mesures ont également été effectuées sur des mélanges à forte teneur en eau par Hasted [22] qui a interprété ses résultats sur la base d'une fréquence de relaxation unique, portée également sur la figure 12. Si l'on néglige les écarts systématiques, signalés plus haut, sur



Fig:10a

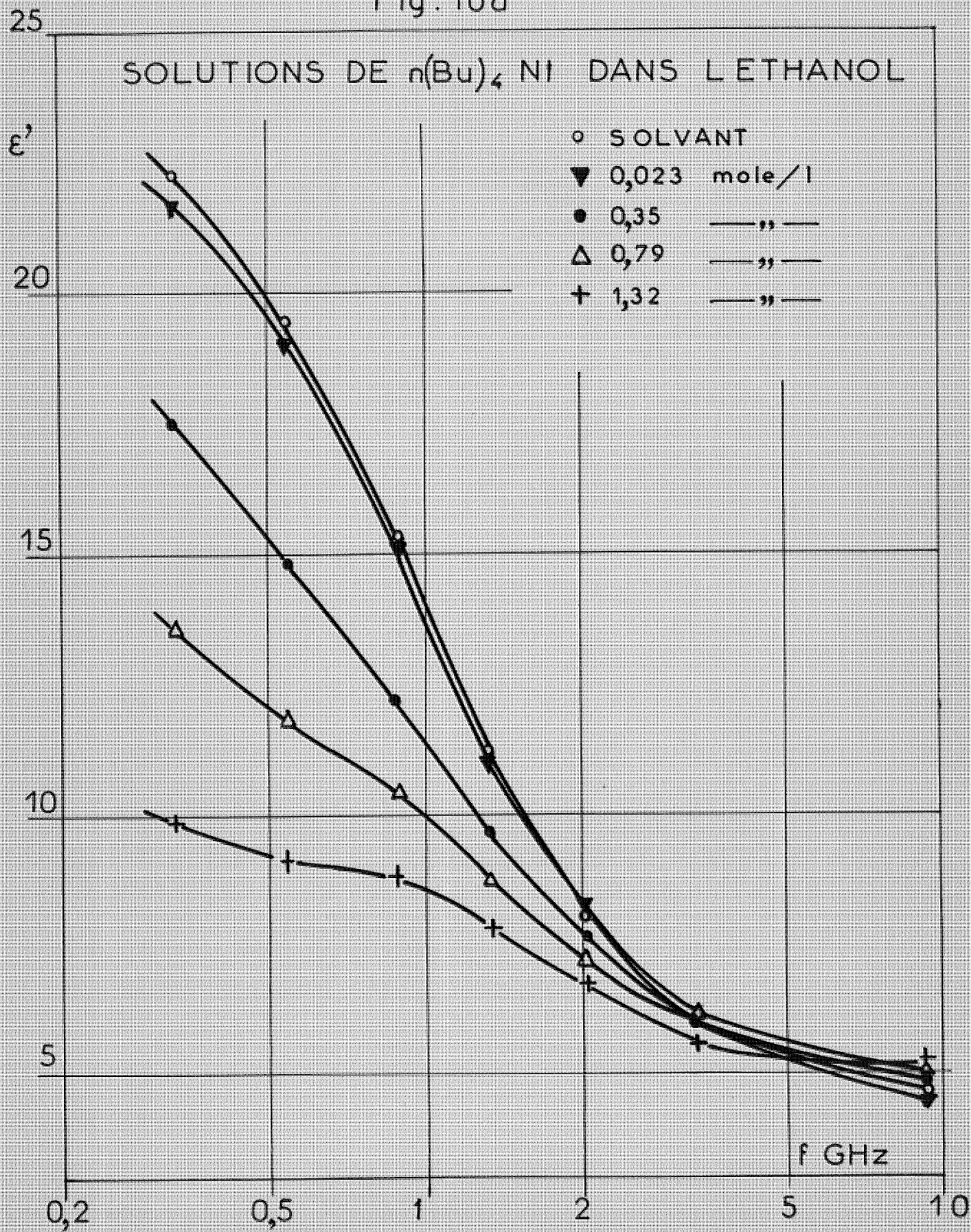


Fig: 10 b

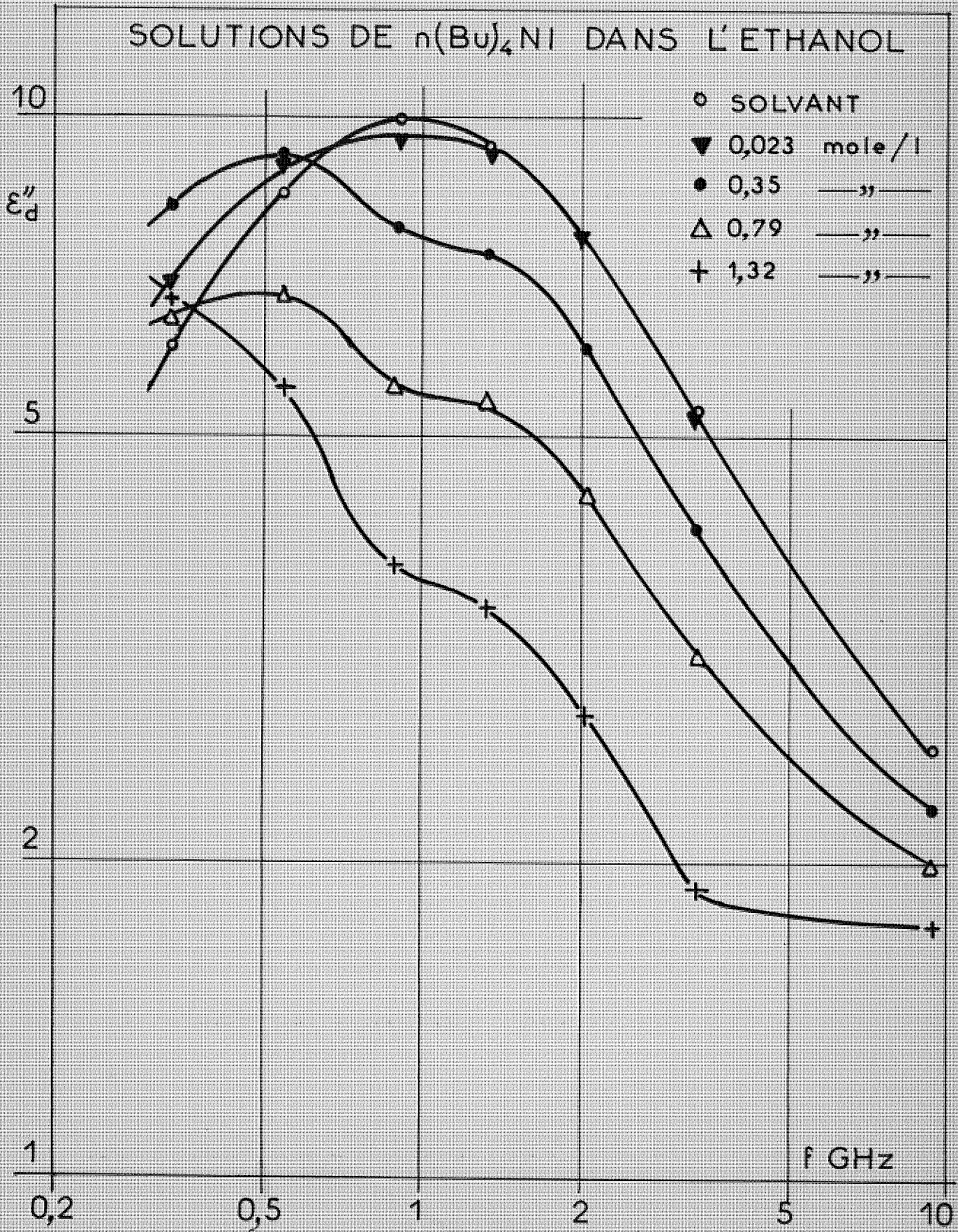


Fig: 11

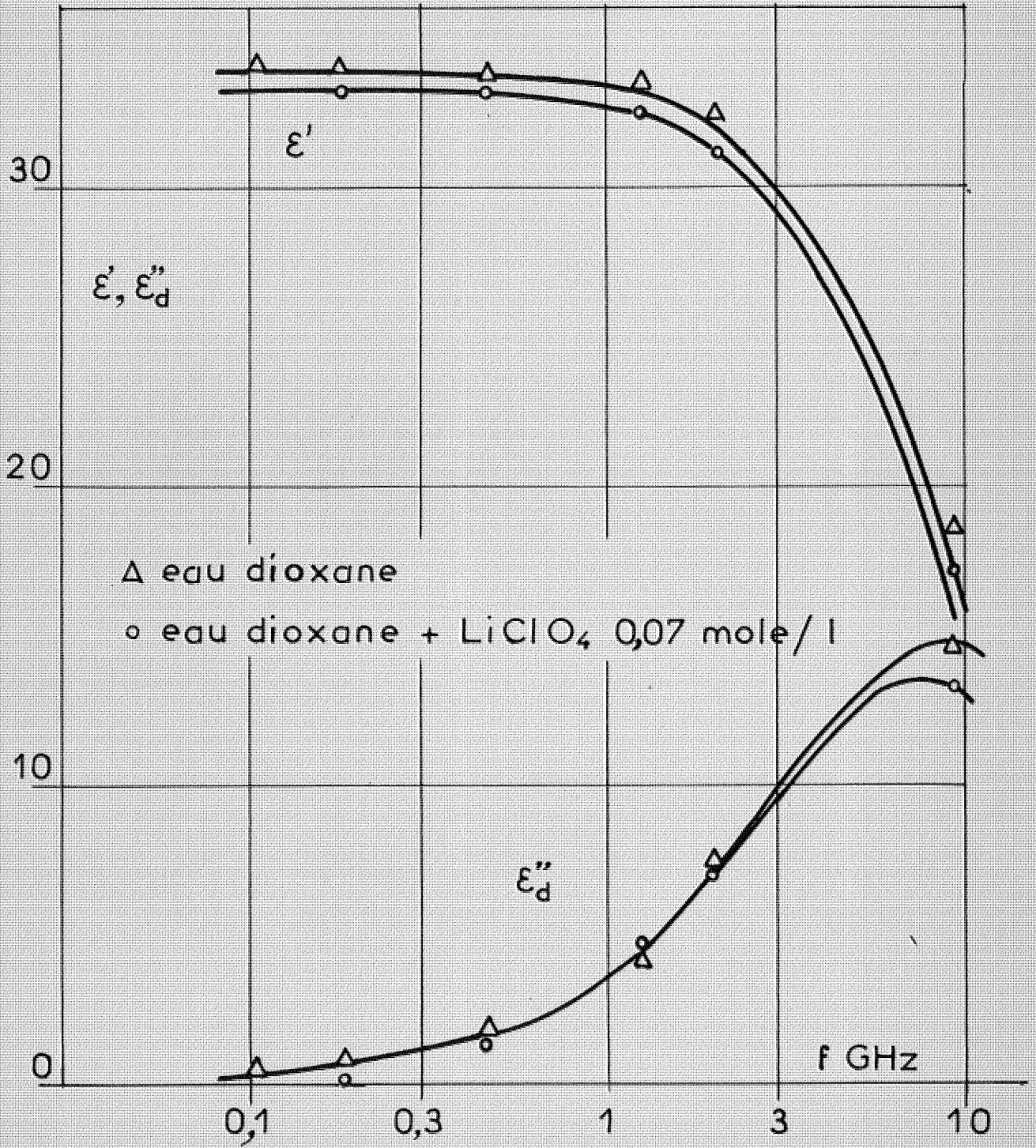
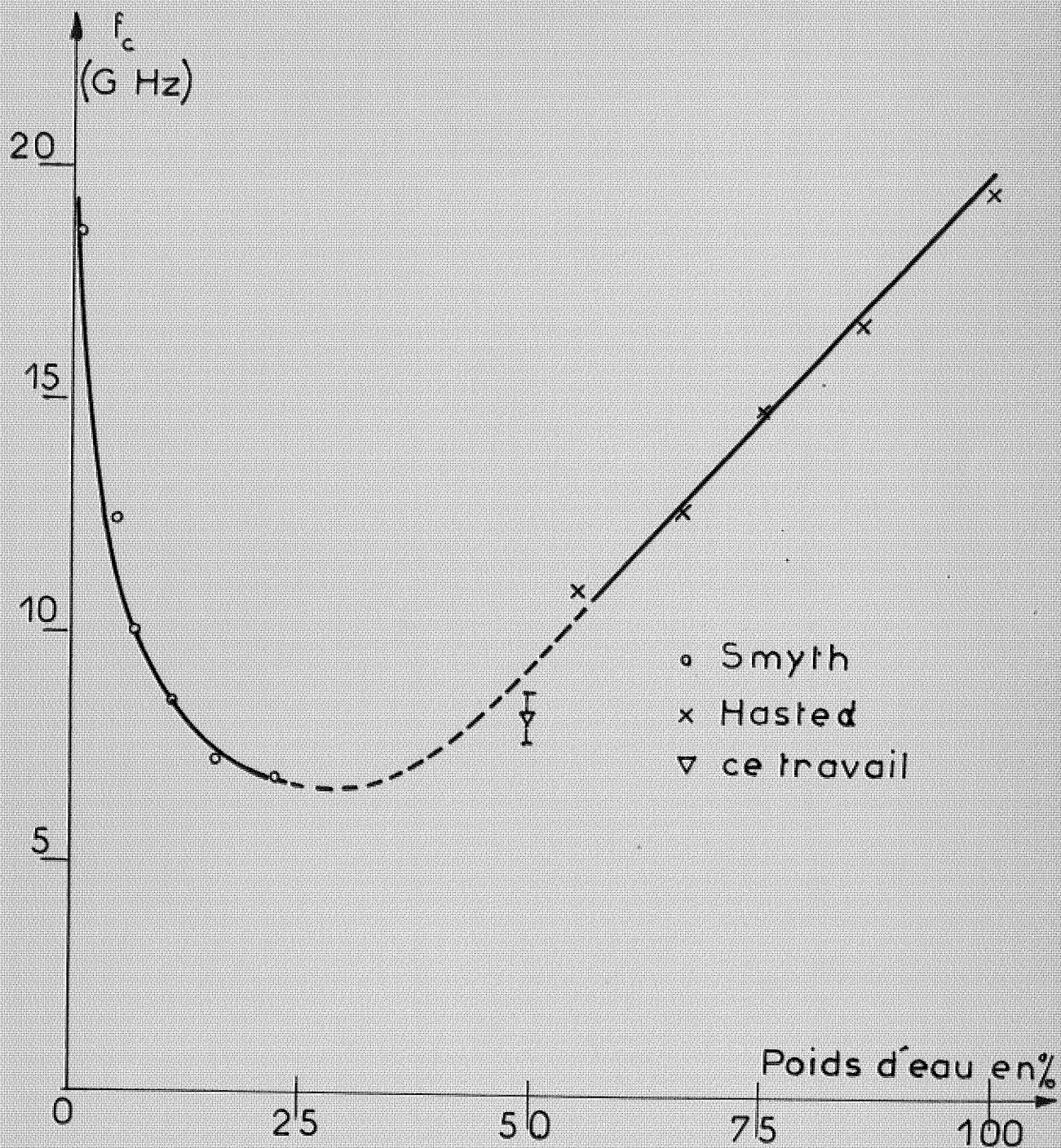


Fig: 12



$\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , on trouve  $f_c = (8,1 \pm 0,5)$  GHz ; on voit sur la figure 12 que cette valeur n'est pas en désaccord avec celles de la littérature.

Pour les solutions étudiées ici, comme nous l'avons vu plus haut,  $\epsilon'$  présente un palier pour  $f < 0,5$  GHz, ce qui permet de calculer  $\epsilon_s$ . Toutefois l'existence d'une conductivité qui peut être assez élevée (3,3 m $\Omega$ /cm pour  $C = 0,1$  mole/l) réduit l'information sur  $\epsilon'$  aux fréquences les plus basses. Une meilleure détermination de  $\epsilon_s$  est alors obtenue en calculant la permittivité statique pour toutes les fréquences inférieures à 1,5 GHz, par la relation  $\epsilon_s \sim \epsilon' + (\epsilon' - \epsilon_\infty)(f/f_c)^2$  ce qui revient à faire sur  $\epsilon'$  une légère correction dépendant peu des valeurs choisies pour  $\epsilon_\infty$  et  $f_c$  ( $\epsilon_\infty = 5$  et  $f_c = 8,1$  GHz). On obtient ainsi les valeurs figurant dans le tableau 11 qui mettent en évidence une diminution de  $\epsilon_s$  avec la concentration. Le décrément diélectrique  $d\epsilon_s/dC$  est de 7 à 9 (mole/l) $^{-1}$ .

C mole/l	0	0,02	0,05	0,07	0,1
$\epsilon_s$	34,0	33,9	33,35	33,4	33,3

Tableau 11

La figure 13 montre les variations de la permittivité statique avec la concentration en perchlorate de lithium, exprimée par le rapport  $n_1/n_2$  du nombre de molécules de sel au nombre de molécules polaires, dans les trois solvants étudiés. L'ajustement a été fait par moindres

dres carrés, suivant une relation quadratique de la concentration. Les pentes à l'origine sont représentées en trait plein. En traits mixtes, nous avons porté les valeurs extrêmes de ces pentes, estimées à partir d'intervalles de confiance. Avec l'échelle de concentration adoptée, qui semble la plus appropriée pour comparer des propriétés diélectriques dans des solvants différents, il apparaît que le décrement  $d \epsilon_s / dC$  diminue quand on passe du méthanol à l'éthanol, puis au mélange isodiélectrique du méthanol.

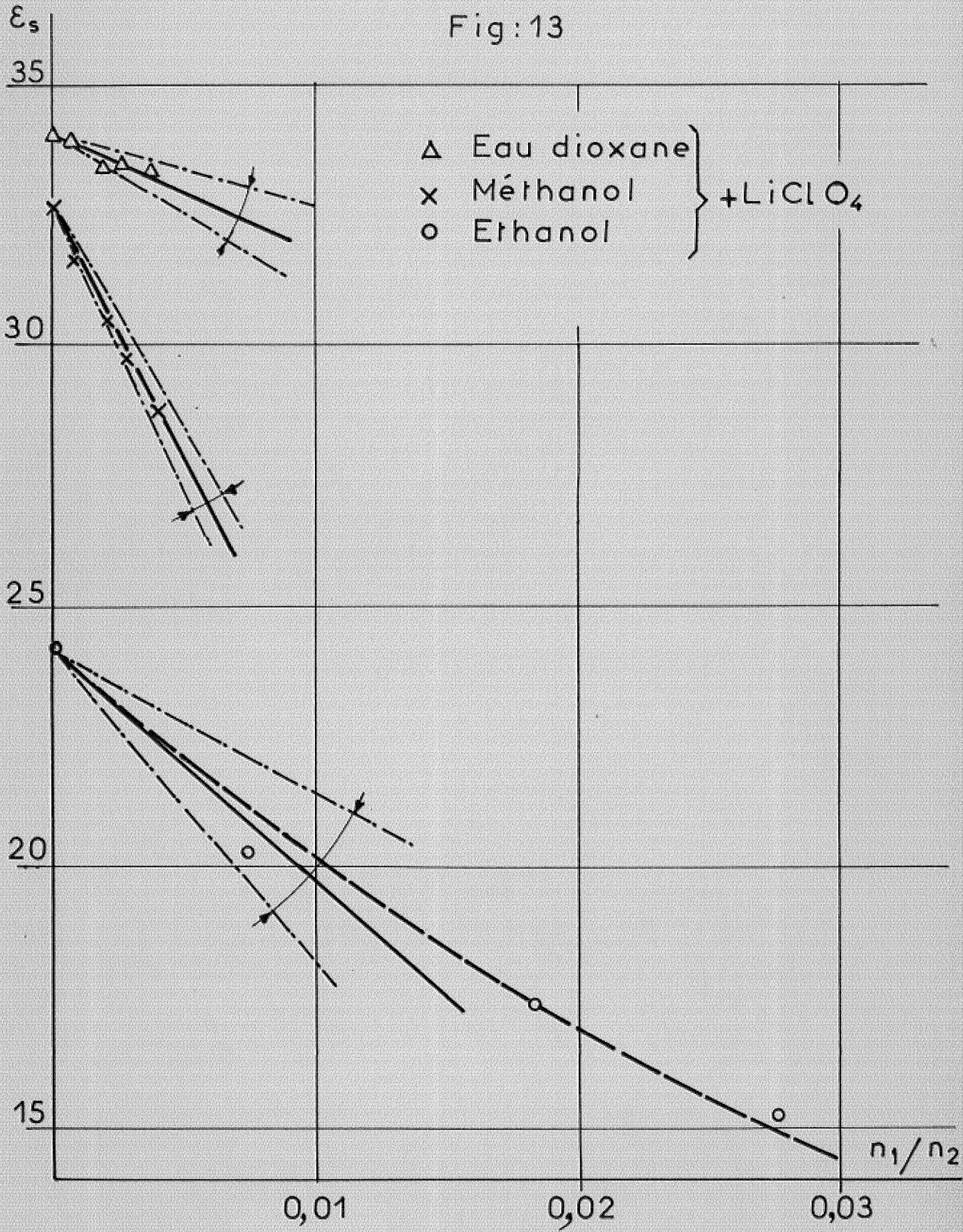
Bien qu'il nous soit difficile d'interpréter le comportement des solutions de perchlorate de lithium dans un mélange eau dioxane, étant donnée l'absence de renseignements sur la structure intermoléculaire de ce solvant [23], les résultats très différents que nous avons obtenu dans deux solvants isodiélectriques mettent en évidence le rôle fondamental joué par la structure du solvant.

#### IV - DISCUSSION DES RESULTATS.

Les mesures de permittivité complexe de solutions électrolytiques existant dans la littérature concernent essentiellement les solutions aqueuses ([11], [13], [24] à [27]).

En particulier, Hasted et Roderick, en 1958, ont élaboré à partir d'un travail expérimental important, une interprétation théorique de leurs résultats [13]. Ils observent deux effets : un abaissement de la permittivité statique  $\epsilon_s$  et un accroissement de la fréquence de relaxation  $f_c$  lorsque la teneur en sel augmente. De plus, la diminution de  $\epsilon_s$  dépend de la taille et de la charge des ions. L'explication proposée fait appel à deux mécanismes. D'une part, un certain nombre de molécules d'eau

Fig:13



sont bloquées par les ions, elles ne peuvent plus s'orienter librement dans le champ extérieur appliqué. Le nombre de dipôles participant à la polarisation diminue : c'est le phénomène de solvatation. D'autre part les ions peuvent être à l'origine d'une destruction de la structure du solvant perturbant ses associations par liaison hydrogène. Toutefois cet effet reste petit devant la solvatation.

Cette théorie intimement liée à la structure de l'eau s'accorde bien aux valeurs expérimentales trouvées par ces auteurs pour les solutions aqueuses. Par contre, ils n'ont pu donner aucune interprétation du comportement des solutions dans l'éthanol et le méthanol.

Nos propres résultats ne font pas apparaître les corrélations qui font intervenir la nature électrostatique des interactions ions solvant, mentionnées plus haut. En effet, dans le méthanol, nous avons obtenu le même décrément diélectrique pour des solutions de perchlorates avec les cations :  $\text{Li}^+$  (0,60 Å),  $\text{Na}^+$  (0,95 Å) et  $\text{Mg}^{++}$  (0,65 Å) ; les rayons cristallographiques sont donnés entre parenthèses selon [28]. D'autre part l'abaissement de  $\epsilon_s$  observé correspond essentiellement à la solvation du cation. En effet il y a de fortes présomptions pour que l'anion perchlorate ne soit pas solvaté dans les alcools. Les atomes d'oxygène de l'anion étant faiblement chargés, celui-ci ne se prête guère à la formation de liaison hydrogène avec le solvant [29], [30]. Une étude par spectroscopie infra rouge a montré par ailleurs que cet anion n'était pas solvaté dans le méthanol [30]. Les trois cations  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{++}$  seraient donc solvatés de la même manière, ce qui conduit à penser que la solvatation ne peut se réduire à des interactions ion dipôle.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce travail sont à l'origine d'un modèle de solvatation



proposé par Badiali, Cachet et Lestrade [31], et que nous décrirons brièvement. On suppose que les cations sont susceptibles de former avec les atomes d'oxygène du solvant des liaisons du type donneur-accepteur, l'oxygène étant l'atome donneur. L'hypothèse la plus simple consiste à admettre que les trois cations considérés ici peuvent constituer le même nombre de liaisons de ce type. Dans le cas de  $\text{Li}^+$ , ce nombre est au plus égal à quatre, cette valeur étant par ailleurs la plus probable. Les liaisons se disposent alors suivant les directions tétraédriques. Ainsi le cation et les molécules du solvant qui lui sont liées forment à tout moment un ensemble de moment dipolaire nul. Ceci n'exclut pas la possibilité pour d'autres molécules du solvant de participer à la solvatation. On peut s'en rendre compte en utilisant la formule de Kirkwood - Fröhlich [32] :

$$(24) \quad \epsilon_s - \epsilon_{\infty_0} = \frac{3 \epsilon_s}{2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty_0}} \frac{4 \pi N}{3KT} \left( \frac{\epsilon_{\infty_0} + 2}{3} \right)^2 g \mu^2$$

Dans cette relation,  $\epsilon_s$  est la permittivité statique,

$\epsilon_{\infty_0}$  la contribution de la polarisation induite à la permittivité,  $\mu$  le moment dipolaire d'une molécule dans le vide, K la constante de Boltzmann, T la température absolue et N le nombre de molécules par unité de volume qui participent à la polarisation d'orientation. Le paramètre

g tient compte de la corrélation d'orientation entre dipôles voisins.

Aux faibles concentrations, on peut écrire

$\epsilon_s = \epsilon_{s_0} - \delta . C$ . Dans ces conditions, en utilisant la formule (24) on montre que l'on a :

$$(25) \quad N = N_0 - q . C N^{\wedge}$$

où  $N^{\wedge}$  est le nombre d'Avogadro, avec :

$$(26) \quad q = \frac{N_0}{N^{\wedge} \epsilon_{s_0}} \frac{2 \epsilon_{s_0}^2 + \epsilon_{\infty_0}^2}{(\epsilon_{s_0} - \epsilon_{\infty_0})(2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty_0})}$$

où  $q$  représente le nombre de molécules de solvant bloquées par molécule de sel. Pour les perchlorates de sodium, lithium et magnésium dans le méthanol,  $q$  est de l'ordre de 26 à 30, c'est à dire très supérieur à 4. Il apparaît nécessaire de compléter le modèle en faisant intervenir explicitement la structure intermoléculaire du solvant.

Il est connu que les alcools sont associés par liaison hydrogène en chaînes labiles, pour lesquelles la position trans est favorisée [9] : ces chaînes peuvent être considérées comme droites et rigides. Dans le solvant pur, il n'existe que quelques % de monomères. On est ainsi amené à supposer que le cation est solvatoé par des chaînes telles que celles qui existent au sein du solvant.

Une première justification de ce modèle est

la suivante : en divisant le nombre  $q$  de molécules bloquées par molécule de sel par le nombre de liaisons, qui est de quatre, on obtient un nombre qui est en bon accord avec les données actuelles sur le degré de polymérisation moyen des alcools [33]. En second lieu, une étude récemment réalisée au laboratoire sur les propriétés diélectriques de solutions de perchlorate de sodium dans le N, N diméthylformamide [16] a conduit à un nombre de molécules bloquées par molécules de sel très voisin de quatre. Ce solvant se comportant comme un liquide polaire normal, ceci entraîne l'existence de quatre liaisons du type donneur accepteur entre  $\text{Na}^+$  et le N, N diméthylformamide, ce qui corrobore le modèle proposé dans les alcools.

- CONCLUSION -

Après avoir rappelé le principe de la méthode utilisée, nous avons décrit la manière dont étaient conduites les mesures sur ligne coaxiale.

Une discussion des limites d'application de cette méthode a été proposée. En particulier, ceci nous a permis d'estimer un ordre de grandeur des erreurs expérimentales, compte tenu des conditions de chaque mesure. De cette manière nous avons pu montrer qu'aux fréquences les plus basses et dans le cas de valeurs élevées de la tangente de l'angle de pertes  $\epsilon''/\epsilon'$ , la valeur  $\epsilon'$  mesurée pouvait être entachée d'une erreur importante. Ce critère nous permet pour une solution donnée, c'est à dire un ordre de grandeur de permittivité, de définir une valeur  $\epsilon''/\epsilon'$  au delà de laquelle il convient d'éliminer les valeurs  $\epsilon'$  mesurées.

En un premier temps, l'appareillage utilisé nous a permis de couvrir un domaine de fréquence allant de 330 à 3300 MHz. Par la suite, nous avons pu élargir ce domaine en descendant jusqu'à 100 MHz. Une mesure effectuée à 10 GHz sur un autre appareillage complète nos

points expérimentaux.

L'étude de la permittivité complexe de solutions alcooliques nous a permis de faire apparaître les modifications apportées dans le spectre de relaxation des solvants par la présence de différents sels (perchlorate, iodure, chlorure de lithium, perchlorate de magnésium et iodure de tétra n-butyl ammonium dans l'éthanol ; perchlorates de lithium, sodium, magnésium et tétra éthyl ammonium dans le méthanol).

Nous avons montré qu'il est possible de représenter la relaxation observée pour chacune des solutions, sauf pour celles de tétra n-butyl ammonium dans l'éthanol, par un seul domaine du type Debye :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + jf/f_c}$$

en tenant compte d'une conductivité constante dans tout le domaine étudié, déterminée à partir des mesures en ondes décimétriques.

L'analyse des résultats expérimentaux, d'abord effectuée graphiquement, a été par la suite réalisée suivant une méthode statistique. Pour toutes les solutions étudiées nous avons déterminé les paramètres de la relaxation, à savoir :  $\epsilon_{\infty}$  (permittivité à fréquence infinie),  $f_c$  (fréquence de relaxation) et  $\epsilon_s$  (permittivité statique extrapolée à la fréquence nulle dans le

domaine étudié).

Les spectres calculés montrent qu'il n'y a pas de variation importante de  $\epsilon_{\infty}$  et de la fréquence de relaxation avec la teneur en sel. Nous avons fait des mesures à des fréquences suffisamment basses vis à vis des fréquences de relaxation des solvants utilisés, afin d'avoir une bonne estimation de la permittivité statique  $\epsilon_s$  du domaine étudié. Nous avons montré que la valeur de  $\epsilon_s$  diminue lorsque la teneur en sel augmente.

D'autre part, le comportement diélectrique différent d'un même sel dans le méthanol et dans un mélange eau dioxane isodiélectrique du méthanol, nous a permis de mettre en évidence le rôle fondamental joué par la structure du solvant.

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans ce travail a contribué à l'élaboration d'un modèle de solvatation proposé au laboratoire [31]. Ce modèle peut se caractériser par deux points essentiels d'une part on tient compte d'interactions ion solvant non purement électrostatiques ; d'autre part, le modèle fait intervenir d'une manière explicite la structure intermoléculaire du solvant.

- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] - H. CACHET, J.C. LESTRADE, I. EPELBOIN.  
J. Chimie Physique 62, 808 (1965)
- [2] - M. WIEDMER.  
D.E.S. Paris (1965)
- [3] - J. GELAS, J.C. LESTRADE.  
Onde Electrique 46, 989 (1966)
- [4] - H. CACHET, I. EPELBOIN, J.C. LESTRADE.  
Electrochimica Acta 11, 1759 (1966)
- [5] - E.H. GRANT.  
Proc. Phys. Soc. London B70, 937 (1957)
- [6] - M.W. SAGAL.  
J. Chem. Phys. 36, 2437 (1962)
- [7] - J.A. LANE, J.A. SAXTON.  
Proc. Roy. Soc. London A213, 400 (1962)
- [8] - J.A. SAXTON, R.A. BOND, G.T. COATS, R.M. DICKINSON.  
J. Chem. Phys. 37, 2132 (1962)
- [9] - C. BROT.  
Annales de Physique 13-2, 714 (1957)
- [10] - J.B. HASTED.  
"Progress in dielectrics" vol. 3, p. 132  
Wiley New York (1961)

- [11] - R. POTTEL.  
Ber. Busengesellsch. Phys. Chem. Dtsch 69,  
363 (1965)
- [12] - Y.V. LINNIK.  
"Méthode des moindres carrés" (traduit du Russe)  
Dunod Paris (1963)
- [13] - J.B. HASTED, G.W. RODERICK.  
J. Chem. Phys. 29, 17 (1958)
- [14] - E.A.S. CAVELL.  
Trans. Faraday Soc. 61, 1578 (1965)
- [15] - E.A.S. CAVELL, P.C. KNIGHT.  
Chem. Communic. 16, 570 (1966)
- [16] - J.P. BADIALI, H. CACHET, F. GOVAERTS, J.C. LESTRADE.  
C.R. Acad. Sci. 265-C, 149 (1967)
- [17] - Melle F. GOVAERTS.  
D.E.S. Paris (1967)
- [18] - GOSSET.  
D.E.S. Paris (1967)
- [19] - G.A. AKERLOF, D.A. SHORT.  
J. Amer. Chem. Soc. 58, 1241 (1936)
- [20] - C.J. CLEMETT, E. FOREST, C.P. SMYTH.  
J. Chem. Phys. 40, 2123 (1964)
- [21] - S.K. GARG, C.P. SMYTH.  
J. Chem. Phys. 43, 2959 (1965)
- [22] - J.B. HASTED, G.H. HAGGIS, P. HUTTON.  
Trans. Farad. Soc. 47, 577 (1951)



- [23] - C. BROU.  
J. Chim. Phys. 61, 142 (1964)
- [24] - J.A. LANE, J.A. SAXTON.  
Proc. Roy. Soc. A214, 531 (1952)
- [25] - F.E. HARRIS, C.T. O'KONSKI.  
J. Chem. Phys. 61, 310 (1957)
- [26] - J.B. HASTED.  
"Progress in Dielectrics" vol. 3, p. 103,  
Wiley, New York (1961)
- [27] - W.D. KRAEFT, E. GARDES.  
Z. Phys. Chem. 228, 331 (1965)
- [28] - L. PAULING.  
"The nature of the chemical bond" (Cornell  
Univ. Press N.Y.) 3<sup>rd</sup> Ed. 1960
- [29] - S. MINC, S. KUROWSKI.  
Spectrochim. Acta 19, 339 (1963)
- [30] - I.S. PERELYGIN.  
Optics and Spectroscopy (U.S.S.R.) 13,  
194 (1962)
- [31] - J.P. BADIALI, H. CACHET, J.C. LESTRADE.  
J. Chim. Phys. 64, 1350 (1967)
- [32] - H. FROHLICH.  
"Theory of dielectrics" (Clarendon Press,  
Oxford) 2<sup>nd</sup> ed. 1958
- [33] - F. FRANKS, D.J.G. IVES.  
Quarterly Rev. 1, 1 (1966)

[34] - H. CACHET, J.C. LESTRADE, I. EPELBOIN.

C.R. Acad. Sc. 261, 678 (1965)

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche Physique des Liquides et Electrochimie du C.N.R.S. dirigé par Monsieur I. Epelboin, Directeur de Recherche au C.N.R.S. qui, m'ayant proposé ce sujet, m'a éclairé de ses conseils. Je tiens à lui exprimer tous mes remerciements et ma plus vive reconnaissance.

Je tiens également à remercier Monsieur M. Lafargue, Directeur de l'Ecole Supérieure d'Applications Electroniques et d'Automatisme, qui m'a donné toutes les facilités pour faire une partie de ce travail au cours de ma scolarité.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J.C. Lestrade, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a constamment pris à mon étude et pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie enfin tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire pour leur dévouement et la sympathie dont ils m'ont entouré, et en particulier Monsieur H. Cachet, Attaché de Recherche au C.N.R.S. qui, dans le cadre de sa thèse, m'a initié aux techniques expérimentales ; je le remercie pour son aide ainsi que Monsieur J.P. Badiali, Attaché de Recherche au C.N.R.S., qui a bien voulu se charger des mesures effectuées à 10 GHz.