ANNALES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

P. MAURET

Contribution à l'étude des moments dipolaires en chimie organique

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4e série, tome 18 (1954), p. 5-95
<http://www.numdam.org/item?id=AFST_1954_4_18__5_0>

© Université Paul Sabatier, 1954, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (http://picard.ups-tlse.fr/~annales/) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (http://www.numdam.org/conditions). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM
Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
http://www.numdam.org/

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MOMENTS DIPOLAIRES EN CHIMIE ORGANIQUE

par P. MAURET

INTRODUCTION

Pour l'étude des architectures moléculaires, les phénomènes d'interaction de la matière et du rayonnement se sont révélés de puissants moyens d'investigation.

Depuis les basses fréquences jusqu'aux rayons X, on a mis à contribution de larges portions du spectre électro-magnétique, plus particulièrement dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge.

Ce sont les travaux de DEBYE qui ont conduit à l'utilisation du domaine hertzien; les mesures de pouvoir inducteur spécifique très précises, que l'on peut effectuer à ces fréquences, permettent en effet le calcul du moment électrique des molécules.

Ces déterminations nécessitent toutefois la mesure de très faibles variations de capacité. La précision requise est supérieure à celle que peuvent fournir les appareils courants.

Dans la première partie de l'exposé qui va suivre, nous nous proposons d'étudier un dispositif expérimental qui nous a paru avantageux, tant au point de vue de la simplicité des montages que de la précision des résultats.

Après une indication des principales méthodes de mesure, nous donnerons la description de l'appareil utilisé : il s'agit de l'émetteur monolampe de P. COHEN-HENRIQUEZ [1] auquel nous avons apporté un certain nombre de modifications. Dans sa version originale, en effet, ce dispositif ne paraît pas avoir donné entièrement satisfaction; mais après une étude de l'alimentation et des couplages du circuit oscillant, nous montrerons qu'il est possible d'améliorer considérablement sa fidélité et sa sensibilité. La précision des mesures de capacité que l'on peut effectuer alors, convient très bien aux déterminations de moments polaires.

Pour les mesures de constantes diélectriques absolues il est indispensable d'utiliser des condensateurs de forme spéciale, à plusieurs positions; on parvient ainsi à éliminer totalement les capacités parasites. Cependant, ces condensateurs sont d'une construction et d'une utilisation délicates; chaque détermination requiert une grande quantité de substance.

On doit excepter le condensateur à liquide de E. DARMOIS [2] qui permet d'opérer sur 12 cc.

Mais les mesures relatives suffisent au calcul des dipôles; aussi nous orienterons-nous vers la réalisation de condensateurs à une position, ne nécessitant qu'une très petite quantité de substance (1 à 2 cc. pour les liquides). Il sera indispensable de réduire le plus possible les capacités parasites par un choix convenable des formes et des dimensions des armatures et on devra utiliser une gamme convenable d'étalons ayant fait l'objet de déterminations absolues.

Par une série de mesures sur des liquides et des gaz de constantes diélectriques connues, nous montrerons que ces condensateurs donnent des résultats satisfaisants.

Les mesures de dipôles s'effectuent le plus souvent par la méthode des solutions diluées à une seule température. Nous serons conduits à simplifier celle-ci en montrant que l'on peut se passer des déterminaitons de densité lorsqu'il est possible d'effectuer sur des solutions très diluées des mesures de constantes diélectriques et d'indices de réfraction suffisamment précises. Puis nous utiliserons cette méthode pour la détermination de nouveaux dipôles.

Dans la deuxième partie nous envisagerons quelques applications des mesures de moments électriques à la stéréochimie.

Il nous a paru intéressant de reprendre en premier lieu l'étude du dioxane, nous proposant d'utiliser ce solvant dans la suite de nos recherches. Plusieurs auteurs avaient indiqué une polarité appréciable; nous avons voulu nous assurer qu'il s'agissait bien d'une molécule apolaire, de structure parfaitement symétrique. Nous effectuerons ensuite la mesure des moments électriques de quelques dérivés benzoylés du méthane pour établir d'une manière plus précise leur architecture moléculaire et essayer de trouver une explication à certaines anomalies.

On sait que les moments polaires sont susceptibles d'apporter une intéressante contribution à l'étude des structures électroniques. Pour les molécules simples, ils permettent souvent d'évaluer l'importance de la contribution des différentes formes ioniques possibles.

Une étude comparative des moments d'une série de dérivés acètyléniques, non symétriques et symétriques, fera l'objet de la troisième partie de ce travail; nous nous attacherons plus particulièrement à rechercher l'influence des conjugaisons de liaisons multiples sur la polarité.

Le premier groupe est du type $R - C \equiv C - X$; on examinera l'influence de la substitution de l'atome d'hydrogène terminal du carbure acétylénique vrai par des groupements non saturés de polarité croissante.

On étudiera ensuite quelques dérivés du type $CH_2 = CH - C \equiv C - X$ pour comparer l'influence des radicaux saturés et du radical vinyle.

Le deuxième groupe est du type $X - C \equiv C - X$, les deux atomes d'hydrogène de l'acétylène étant simultanément remplacés par les mêmes groupements non saturés de polarité croissante.

De cette étude systématique nous essaierons de déduire, lorsque cela sera possible, l'importance de la contribution des formes polaires pour avoir une idée de l'état hybride réel. Nous examinerons enfin dans quelle mesure ces formes sont compatibles avec le comportement chimique de ces composés.

PREMIÈRE PARTIE

MESURE DES MOMENTS DIPOLAIRES

CHAPITRE I.

MÉTHODES ET APPAREILS DE MESURE DES CONSTANTES DIÉLECTRIQUES

Nous laisserons de côté les mesures de constantes diélectriques par la méthode « des forces électriques ». En effet la mesure des forces d'attraction ou de répulsion qu'exerce un champ électrique sur un conducteur immergé dans la substance étudiée donne la constante diélectrique ε avec une précision médiocre (2 à 3 %). Nous allons examiner seulement les détermination basées sur des mesures de capacité.

On sait que $$\varepsilon = \frac{C}{C_V}$$

C_V étant la capacité d'un condensateur ayant pour diélectrique le vide.

C la capacité du même condensateur ayant pour diélectrique la substance.

On a pratiquement abandonné les mesures de capacité basées sur la détermination soit d'une différence de potentiel et d'une quantité d'électricité, soit de la décharge à travers un galvanomètre balistique.

Toutes les méthodes récentes peuvent se caractériser par le fait qu'elles utilisent le courant alternatif à basse ou à haute fréquence et les phénomènes de résonance.

Pont de Nernst : On alimente à l'aide d'une source de courant alternatif, généralement de fréquence audible, les extrémités E et C d'un pont du type Wheatstone composé d'un ensemble de capacités et de résistances tel que le système puisse entrer en résonance. C_2 est une capacité étalonnée en parallèle avec la capacité à mesurer M. Une résistance électrolytique variable R_3 permet de compenser les fuites éventuelles de M dans le cas de corps relativement conducteurs. L'appareil de zéro est un téléphone si la fréquence est inférieure à 20.000, un galvanomètre précédé d'un détecteur pour les fréquences de radio. CAGNIARD [3] a utilisé aussi un électromètre à quadrants dont la sensibilité est rendue suffisante par un artifice de montage.

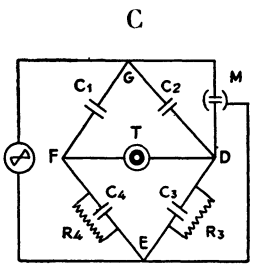


Fig. a

Avec la fréquence $\nu = 1000$ et un téléphone, l'appareil de HARTSHORN [4] fournissait des mesures à 5. 10^{-2} cm[1] près. Mlle HADAMARD [5], utilisant un amplificateur à triode avant l'écouteur, était arrivée 5. 10^{-3} cm.

Résonance de courant ou de tension : Un couplage lâche relie à un émetteur H. F. fixe, un circuit oscillant dans lequel est insérée la capacité à mesurer. Un condensateur étalonné, en parallèle, permet de rétablir la résonance dont le contrôle s'effectue soit à l'aide d'un système thermocouple-galvanomètre (résonance de courant), *fig.* b, soit à l'aide d'un galvanomètre précédé d'un amplificateur monté en parallèle (résonance de tension), *fig.* c. En se plaçant dans la partie la plus aiguë de la courbe de résonance, la sensibilité atteint 10^{-3} pF. Pratiquement il n'est pas possible, vu l'instabilité du système, d'avoir des mesures reproductibles à plus de 10^{-2} pF.

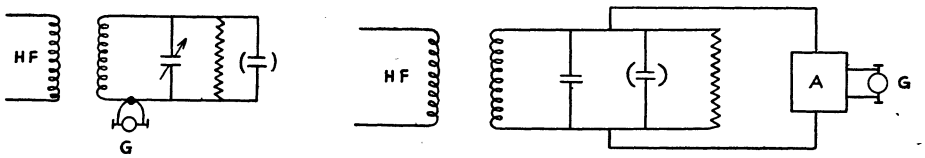


Fig. b Fig. c

Méthode hétérodyne : On dispose de deux oscillateurs H.F; l'un fixe E_1 (généralement stabilisé par Quartz) l'autre variable E_2 contenant la capacité à mesurer, toujours en parallèle avec un condensateur étalonné. Les deux ondes émises sont captées dans un même récepteur dont la lampe de sortie attaque un téléphone (ou haut-parleur). Lorsque l'accord est réalisé, le récepteur ne fait entendre aucun son. Pour une fréquence de E_2 supérieure ou inférieure à la fréquence de E_1, on entendra des battements dont la fréquence est d'autant plus élevée qu'on est plus éloigné de l'accord.

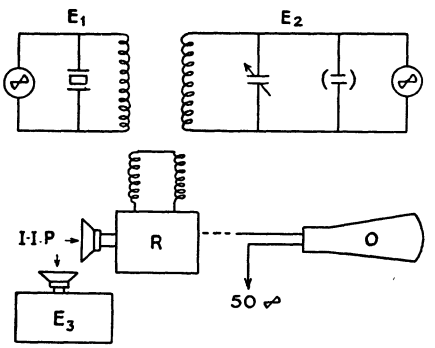


Fig. d

1. 0,9 cm = 1 pF.

La détermination de la zone de silence est malaisée et ne permet pas de dépasser la précision de 10^{-2} pF. Si l'on accorde le son de battement sur un émetteur sonore stable E_3 la précision atteint 10^{-3} pF. Cette méthode de double battement, indiquée par BEDEAU [**6**], est aujourd'hui très répandue. On peut, avec GROVES [**7**] remplacer E_3, par un oscillographe cathodique dont le balayage est assuré par le secteur à 50 périodes. On obtiendrait ainsi 2.10^{-4} pF (1).

Limites de la précision : Les champs électriques vagabonds, les vibrations des supports, les variations de température et surtout l'instabilité du courant d'alimentation peuvent provoquer des perturbations dont l'ordre de grandeur dépasse souvent la sensibilité des montages utilisés. Aussi apporte-t-on les plus grands soins à l'élimination de ces diverses causes d'erreurs par l'emploi de blindages, de supports, de thermostats et de régulateurs de tension appropriés. GROVES par exemple a dû placer son appareil sur un socle de béton dans une salle thermostatique en sous-sol.

Condensateurs étalonnés : Ce sont les condensateurs qui servent à mesurer la variation de capacité due à l'introduction de la substance étudiée dans le condensateur-cellule de mesure. Les condensateurs de capacité supérieure à 10 pF sont en général demi-circulaire (T.S.F.); la variation de capacité devant être rigoureusement proportionnelle à l'angle de rotation (au moins dans un certain intervalle) leur construction présente quelques difficultés. HARTSHORN disposait d'un condensateur de ce type, allant de 200 à 30.000 cm. avec lecture à 0,05. (Erreur relative minimum : 1/50.000). TRUNEL avait construit un condensateur de 3.000 cm.; il admettait une erreur relative minimum de 1/1.800 [**9**].

Pour les capacités inférieures à 10 cm., BEDEAU [**6**] a proposé en 1926 un type de condensateur particulièrement commode et universellement utilisé à l'heure actuelle : c'est le condensateur cylindrique avec déplacement longitudinal de l'armature interne. commandé par vis micrométrique à tambour gradué (Type Palmer). Le premier condensateur réalisé par BEDEAU avait une capacité totale de 2,5 cm. avec lecture à 0,001; l'un des plus récents, celui de GROVES, a une capacité totale de 5 cm. avec lecture à 0,0002 (erreur relative : 1/25.000).

On a intérêt à ce que la précision sur la lecture du condensateur soit au moins égale à la précision que l'appareil de mesure est susceptible de fournir. Il y a aussi avantage à ce que la capacité totale soit la plus grande possible, pour diminuer l'erreur relative. On est cependant limité par les difficultés de réalisation d'un condensateur strictement linéaire dans un intervalle appréciable.

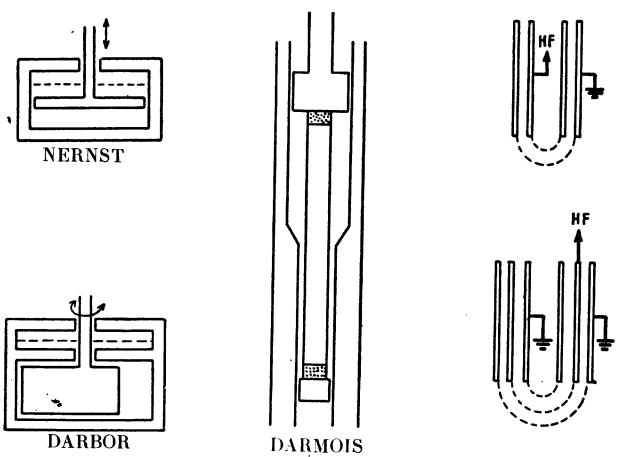
Condensateurs-cellules de mesures : Ces condensateurs et principalement ceux qui sont destinés à des mesures absolues, doivent présenter une répar-

1. On peut aussi contrôler l'accord de fréquence des émetteurs E.1 et E.2 en déterminant le point de déphasage nul à l'aide d'un oscilloscope. On atteint également 2.10^{-4} pF [8].

tition des lignes de forces bien définie, la même quelque soit le diélectrique; dans la partie utile aucun corps étranger (cale isolante), ne devrait s'interposer dans le trajet de ces lignes de forces. On adopte généralement une disposition se rapprochant le plus possible du condensateur à anneau de garde.

Pour les cellules à liquide, il faut prévoir un dispositif évitant la formation de bulles d'air pendant le remplissage. Les cellules à gaz appelées à subir de fortes variations de température devront avoir une capacité insensible à ces variations.

Les armatures sont le plus souvent en platine, argent, ou acier inoxydable; avec l'acier INVAR on peut obtenir une capacité à vide indépendante de la température. La plupart des cellules sont constituées par des condensateurs cylindriques à 2 ou 3 armatures (P. TRUNEL, Mlle HADAMARD, E. DARMOIS et ses élèves, GROVES, etc...), quelquefois aussi par des condensateurs plans-circulaires (HARTSHORN, DARMOIS et TAVASSOLI [**10**]). Les capacités varient de 50 à plusieurs centaines de pF. Les quantités de substances nécessaires étant généralement comprises entre 10 et 100 cm³. Les mesures absolues s'effectuent à l'aide de condensateurs à capacité variable (2 positions au minimum). Le plus ancien décrit par NERNST (v. *fig.*) présente deux inconvénients graves : Le champ est assez mal défini, les volumes de



liquide et de vapeur surmontant l'électrode interne varient avec la position de celle-ci. DARBOR a imagine un dispositif (v. *fig.*) qui remédie à ce dernier défaut, tout en ne supprimant pas entièrement le premier. La réalisation pratique du projet, publié aux Comptes-rendus, s'étant révélé fort malaisée, DARBOR introduisit certaines modifications et les résultats primitivement escomptés ne furent pas atteints (cf. Thèse TAVASSOLI).

Le condensateur plan circulaire à 2 positions d'HARTSHORN a permis des mesures précises mais semble d'une utilisation délicate, l'appareil devant être démonté pour passer d'une capacité à l'autre.

Le condensateur réalisé par E. DARMOIS [2] et ses élèves (v. *fig.*) est d'un maniement beaucoup plus commode. Il se compose essentiellement d'une armature externe cylindrique à 2 sections dans laquelle se déplace une armature interne également cylindrique. Cette armature est maintenue par 2 pistons isolés coulissant à frottement doux dans la section correspondant à leur diamètre respectif et jouant le rôle d'anneau de garde. On remarquera que la partie utile présente un champ radial bien défini. Dans la dernière version, ce condensateur a une capacité à vide indépendante de la température, la construction est entièrement réalisée en acier invar et quartz. Une petite pompe fait circuler le liquide à mesurer du thermostat dans le condensateur; ceci afin de maintenir le liquide à une température bien homogène. L'ensemble est entièrement plongé dans un thermostat, le condensateur étant protégé par une enceinte dans laquelle on peut faire circuler un courant d'air à température stabilisée. Ce dispositif permet d'opérer sur des quantités de liquide relativement faibles : 12 cm^3 dans le condensateur, 36 cm^3 dans la pompe et la circulation. Sa capacité maxima est de 8,82 UES.

Les déterminations de moments électriques n'exigent pas des mesures de constantes diélectriques absolues mais des mesures de faibles variations de capacité entre un solvant et des solutions diluées. Aussi n'est-il pas indispensable d'utiliser des condensateurs à plusieurs positions. On choisit généralement des cellules à deux ou trois armatures cylindriques fixes, à espace annulaire aussi réduit que possible. Avec ce type de condensateur, le trajet des lignes de forces n'est bien défini qu'à l'intérieur de l'espace annulaire. Aux extrémités, le champ n'étant plus radial, sa répartition dépend de la constante diélectrique du milieu.

Pour réduire le plus possible l'influence de cette capacité de bord mal définie, on s'arrange pour la rendre très petite devant la capacité totale. On peut y parvenir en construisant des condensateurs cylindriques de petit diamètre et de grande hauteur, à faible espace annulaire.

En raison de l'impossibilité de déterminer exactement la capacité à vide d'après les dimensions, ces condensateurs ne sont pas utilisables pour des mesures de constantes diélectriques absolues. Mais, si on les étalonne avec des substances de référence dont les constantes diélectriques ont été déterminées par des mesures absolues, ils peuvent donner des résultats très acceptables lorsqu'une précision moyenne suffit.

Pour la détermination des moments dipolaires, ces condensateurs permettent d'obtenir une précision satisfaisante. En effet, la répartition des lignes de force aux extrémités du condensateur cylindrique sans anneau de garde est très peu modifiée quand on passe du solvant à la solution très

diluée. On peut estimer que l'erreur commise en négligeant cette variation de capacité de bord, n'est pas supérieure, dans la plupart des cas, aux erreurs de mesure proprement dites.

La concordance des résultats obtenus par des auteurs utilisant l'un et l'autre type de condensateurs, en est une preuve.

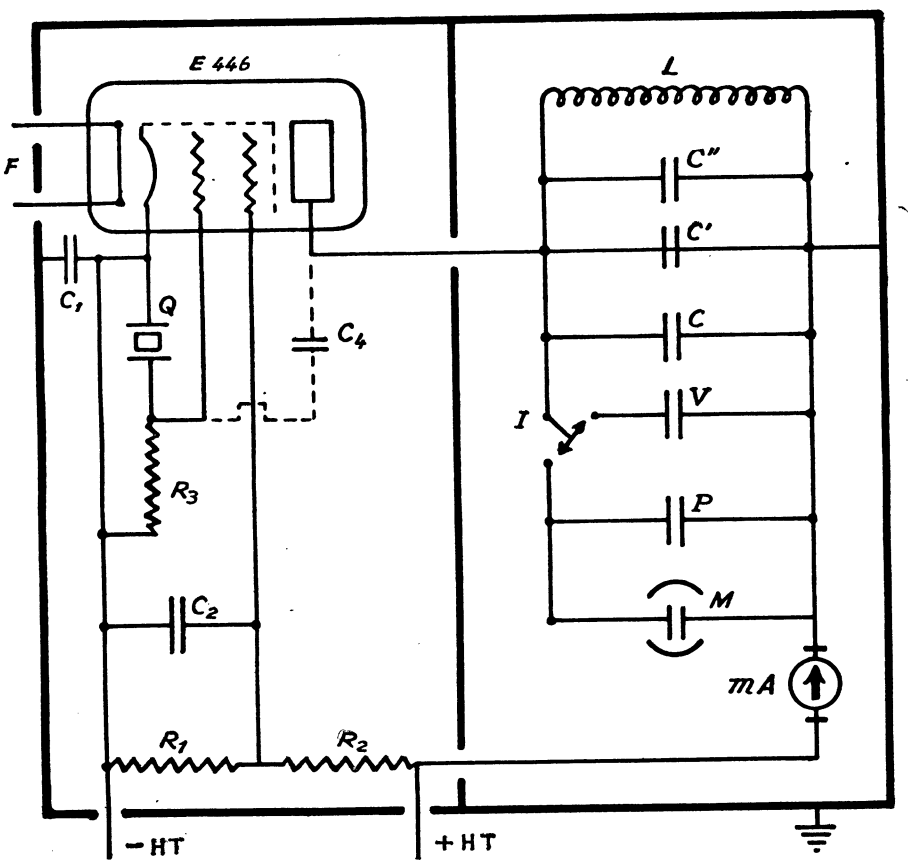
CHAPITRE II.

DESCRIPTION DU DISPOSITIF DE MESURE

I. — Montage de Cohen-Henriquez.

Nos mesures de constantes diélectriques ont été effectuées à l'aide d'un dispositif très simple constitué par un oscillateur H.F. monolampe piloté par un quartz piezo-électrique.

L'appareil a été construit par KIPP et ZONEN d'après P. COHEN HENRIQUEZ [1].



CARACTÉRISTIQUES :

E 446	Pentode H.F. Philips Miniwatt.
Q	Quartz « Konstant » (Steeg et Reuter 1.507 KHz).
R_1	Résistance 80.000 ohms.

R_2	Résistance 50.000 ohms.
R_3	Résistance 5 Mégohms.
mA	Milliampéremètre O-5 millis.
C_1 et C_2	Condensateurs 1 μF, 600 V.
C_3	Condensateurs 0,01 μF.
L	Self-Inductance.
C	Condensateur variable demi-circulaire : 100 divisions, vernier au 1/10. Capacité totale 200 pF.
C′	Condensateur variable de quelques 1/100 de pF.
C″	Condensateur ajustable de 100 pF.
V	Condensateur variable demi-circulaire : 100 divisions, capacité totale 100 pF.
P	Condensateur variable cylindrique, de précision. Déplacement de l'armature interne assuré par vis micrométrique à tambour : 5.000 divisions, capacité totale 5 pF.
M	Condensateur-cellule de mesure.
I	Inverseur à mercure permet de mettre en circuit soit M + P soit V.

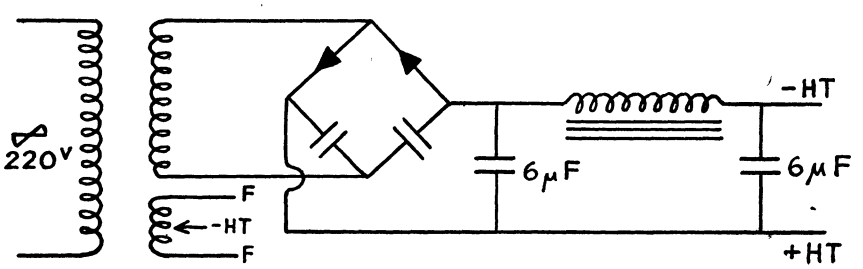
La self L et le jeu de capacités permettent de faire l'accord sur la fréquence du quarts. Le système peut osciller s'il se produit un transport d'énergie du circuit-plaque sur le circuit-grille. On a réalisé ce couplage par l'intermédiaire de la capacité C_4. Un choix approprié de C_4 permet d'atteindre un courant anodique minimum correspondant à un maximum d'amplitude pour les vibrations du quartz.

On a les polarisations suivantes :

Cathode : - 200 V; grille - 2 V; écran + 100 V; plaque + 200 V.

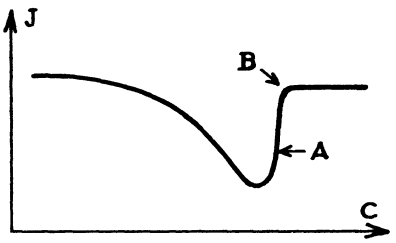
Les condensateurs de découplage C_1, C_2, C_3 stabilisent les tensions de polarisation de la grille et de l'écran. Comme dans les oscillographes cathodiques, on remarquera la mise du + H T à la masse; ceci facilite le montage des condensateurs et supprime pour l'opérateur le risque de se trouver en contact avec des connexions de cellule à + H T et une masse à -H T.

Alimentation : Le constructeur utilise le secteur 220 V avec le montage ci-dessous :



Étant donné le faible débit de la lampe E. 446, on a utilisé un petit redresseur R.R. au fer-sélénium. Pour la stabilisation du courant redressé, on a prévu un filtre comprenant un bobinage à fer et un condensateur électrolytique : $2 \times 6\ \mu$ F.

Contrôle d'accord : On mesure le courant anodique à l'aide d'un milliampéremètre; ses indications rapportées aux variations de capacité permettent de tracer une courbe en crevasse dont la pointe correspond à l'accord du circuit oscillant sur la fréquence du quartz.



Mesures de capacité : Les mesures de capacité doivent s'effectuer en prenant pour référence non la pointe de la crevasse qui présente toujours un certain arrondi, mais un point situé sur la partie de plus grande pente (entre A et B sur la courbe).

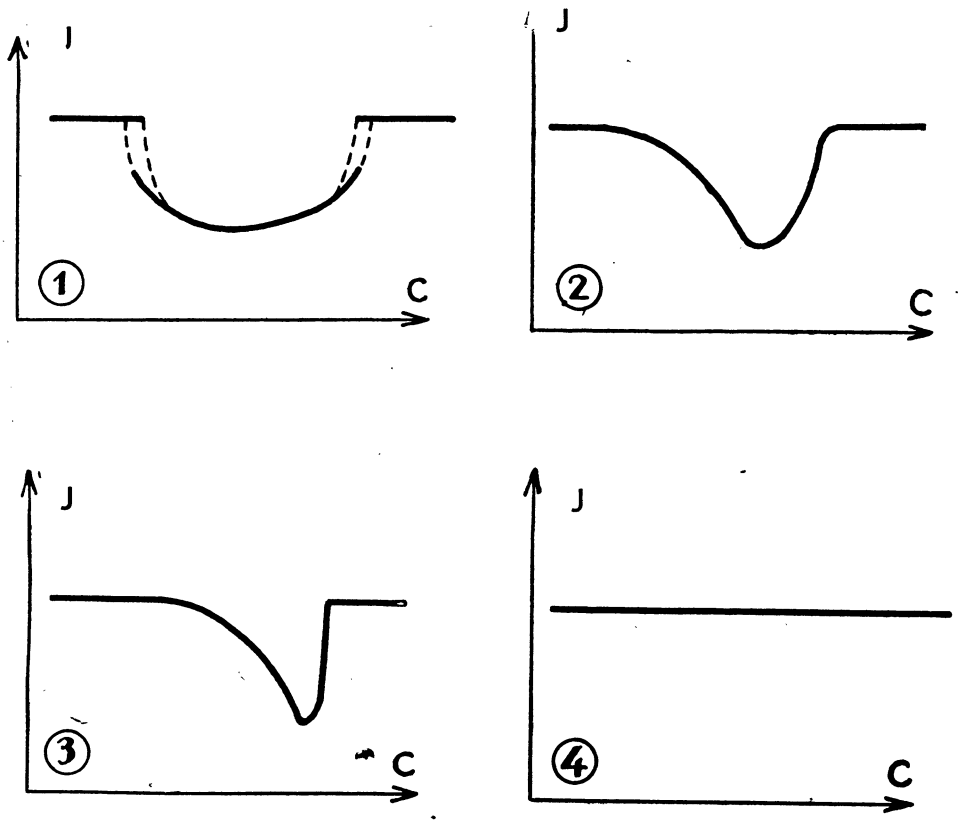
Condensateur de mesure : La cellule est d'un type courant. Elle a la forme générale d'un picnomètre dont le réservoir est constitué par deux tubes concentriques en verre platiné (l'un intérieurement, l'autre extérieurement) servant de condensateur cylindrique. L'électrode externe et le support métallique du thermostat sont reliés à la masse. Un chauffage électrique permet d'agir sur la température du bain thermostatique. Le constructeur annonce une capacité à vide voisine de 10 cm.

II. — **Modifications.**

Malgré sa grande simplicité, il semble que le dispositif proposé par Cohen Henriquez n'ait pas rencontré le succès des autres méthodes récentes que nous avons décrites au chapitre I. De divers côtés, on lui a reproché un défaut de stabilité et de sensibilité qui le rendait pratiquement inutilisable pour des mesures précises. Nous avons pu constater nous-mêmes que l'appareil construit par Kipp et Zonen ne fournissait pas les résultats intéressants annoncés par Cohen Henriquez; la courbe de l'intensité plaque en fonction de la capacité présentait d'incessantes variations on avait tantôt un minimum franchement arrondi, tantôt une crevasse plus ou moins aiguë. La reproductibilité des mesures était comprise entre 1 et 0,1 pF. Reprenant le travail de P. Cohen Henriquez sur les oscillateurs H. F. à quartz, en vue de leur utilisation pour les mesures de capacité, nous avons pu préciser d'une part l'influence du couplage grille-plaque sur la sensi-

bilité, et mettre en évidence d'autre part, l'influence de la stabilité de l'alimentation sur la fidélité de ce dispositif.

La capacité C_4, qui assure la liaison grille-plaque, devant être très petite, on s'était contenté de la réaliser par un simple fil de cablage issu de la grille et passant à proximité des connexions de plaque. En introduisant un condensateur ajustable de précision, nous avons pu nous rendre compte du rôle essentiel que joue cette capacité. Une variation minime de celle-ci, de l'ordre de 10^{-2} pF, entraîne une modification considérable de l'allure de la courbe de résonance. Pour différentes valeurs comprises entre 0,05 et 0,5 pF, on a obtenu successivement des courbes à minimum arrondi, puis toute une série de crevasses de plus en plus aiguës jusqu'au blocage des oscillations, qui correspond à une droite.

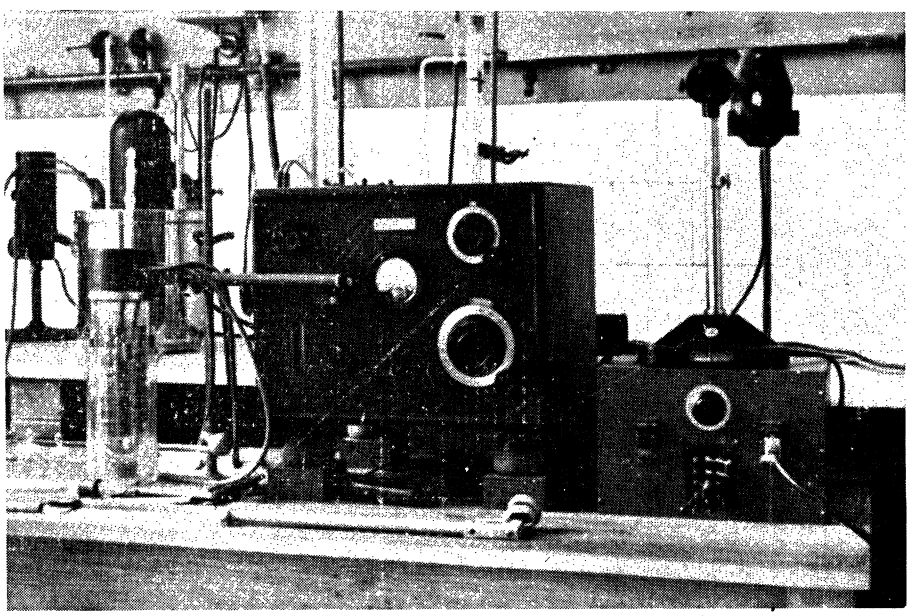


Nous avons pu choisir ainsi la courbe présentant la plus grande pente (3). L'appareil atteint alors un maximum de sensibilité, on fixe le condensateur C_4 à cette valeur optima (0,45 pF).

Cependant cette modification n'a pas apporté d'amélioration à la fidélité de l'appareil; au contraire, le manque de stabilité devient plus évident. Mais nous avons alors constaté que les variations de l'intensité plaque

étaient dues à l'instabilité du courant d'alimentation. Le dispositif prévu par KIPP et ZONEN ne peut assurer une stabilisation suffisante du secteur alternatif et il nous a été possible d'obtenir d'emblée des résultats très intéressants en alimentant le chauffage et la tension plaque de la lampe à l'aide d'une batterie d'accumulateurs.

En effectuant le contrôle d'accord avec le milliampèremètre de l'appareil, on peut alors faire des mesures de capacité à 5.10^{-3} pF près. Avec un galvanomètre à cadre la sensibilité peut être accrue. Pratiquement on obtient des mesures reproductibles à 5.10^{-4} pF; quelques précautions concernant la stabilité de la température de la salle et l'élimination rigoureuse des vibrations des supports de l'appareil, permettent d'arriver à 2.10^{-4} pF. On est à la limite de lecture du condensateur de mesure. La précision atteinte est comparable à celle qu'à obtenu en Angleterre L. G. GROVES (1939-1940) avec le dispositif à double battement contrôlé par oscillographe. Utilisant un contrôle acoustique TAVASSOLI (Thèse Paris 1937) a obtenu 10^{-3} cm.; tandis que TRUNEL (Th. Paris 1939), arrivait à 10^{-2} cm. avec la méthode hétérodyne classique.



Dispositif de mesure des constantes diélectriques.

On a envisagé de substituer aux accumulateurs un dispositif stabilisateur de tension. Mais il est nécessaire de stabiliser à plus de 1/2.000. Aussi avons-nous préféré conserver les accumulateurs. La mise en charge ou en utilisation s'effectue aisément par le jeu d'un inverseur fixé sur une boîte de commande; celle-ci contient les chargeurs à fer-sélénium et un rhéostat,

qui shunte le galvanomètre, permettant de faire varier la sensibilité de l'appareil.

Pour la commodité des lectures, le déplacement du spot d'une division sur l'échelle du galvanomètre doit correspondre à une variation d'une demi-division du condensateur de mesure, c'est-à-dire à 5.10^{-4} pF.

III. — Mesure d'une constante diélectrique.

On vérifie la stabilité de l'appareil. Généralement on ne constate pas de variations supérieures à 5.10^{-4} pF dans l'intervalle d'une dizaine de minutes, après une heure de fonctionnement. On met d'abord en circuit la cellule contenant une substance 1 et, en agissant sur P et C, on s'arrange pour que le spot vienne dans la région sensible. Grâce à l'inverseur on met ensuite en circuit le condensateur de contrôle V qu'on manœuvre jusqu'à placer le spot dans la même région; en agissant sur le petit condensateur C′ on amène le spot sur un point de l'échelle bien déterminé que l'on note.

On manœuvre l'inverseur pour passer sur la position cellule. En agissant sur P on amène le spot en coïncidence avec le point noté précédemment. On lit alors la capacité P_1. La cellule est ensuite vidée, lavée et séchée puis remplie avec la substance 2. On fait varier P de façon à ramener le spot dans la position notée. Une nouvelle lecture donne P_2. On contrôle la stabilité de l'oscillateur en remettant V en circuit. La variation de capacité $P_2 - P_1$ correspond à la différence des constantes diélectriques $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ des deux substances.

C_V étant la capacité de la cellule dans le vide, on a :

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{P_2 - P_1}{C_V}$$

Si 1 correspondait au vide (ou à l'air dont $\varepsilon \# 1$) on a

$$\varepsilon_2 = \frac{P_2 - P_1}{C_V} + 1$$

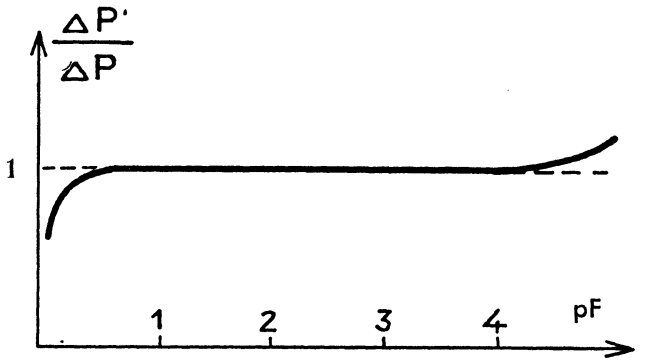
IV. — Vérification du condensateur de précision.

Pour que ce condensateur puisse fournir des mesures correctes, il est indispensable que sa variation de capacité soit linéaire, au moins dans un certain intervalle. L'index étant situé au milieu de la graduation (2,500) on accorde l'appareil. On introduit dans le circuit oscillant un petit condensateur fixe (0,1 pF environ); une variation ΔP rétablit l'accord.

Au moyen du condensateur C on modifie la capacité en circuit pour pouvoir refaire l'accord avec P dans une autre partie de l'échelle graduée. On enlève la capacité auxiliaire; une variation P′ rétablit l'accord; dans la partie linéaire on doit avoir :

$$\Delta P = \Delta P'$$

On peut ainsi par une vérification de proche en proche aussi serrée que l'on voudra, construire le graphique $\frac{\Delta P'}{\Delta P}$ en fonction de la graduation du condensateur.



On a constaté que le condensateur P était pratiquement utilisable entre 0,500 et 4,100 pF. Dans cet intervalle les différentes $\Delta P' - \Delta P$ sont inférieures aux erreurs de mesure.

Chapitre III.

MESURES DES CONSTANTES DIÉLECTRIQUES DE LIQUIDES

I. — Réalisation de la cellule.

Nous avons adopté une disposition générale assez voisine de celle que présente la cellule à liquide classique (v. *fig.*).

Les modifications que nous avons apportées ont pour but de rendre la cellule démontable et de permettre son utilisation à l'extérieur de l'appareil.

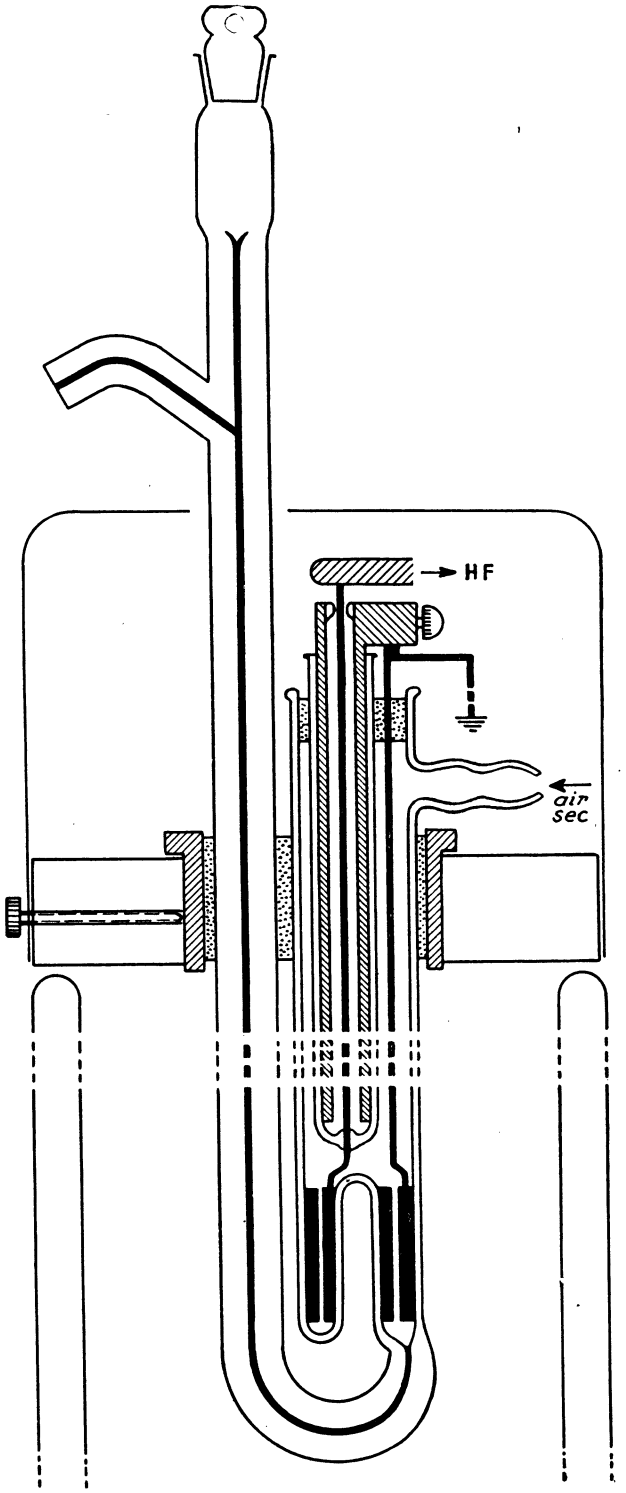
Les armatures sont des tubes cylindriques en acier inoxydable. L'armature externe rentre à frottement doux dans le tube réservoir en verre Pyrex ouvert à l'extrémité supérieure; l'armature interne vient s'adapter sur un manchon de verre soudé à l'extrémité inférieure et soigneusement centré. Le liquide est introduit par un tube capillaire qui débouche à la base. Les connexions sont assurées par des fils d'acier Inox soudés électriquement. L'électrode externe est reliée à la masse. Le conducteur issu de l'électrode interne passe à l'intérieur d'un tube de verre par une soudure étanche; un tube concentrique en laiton entrant à frottement dans ce tube de verre est connecté à la masse, en assurant la protection électrostatique; pour que les mesures soient correctes il est nécessaire que le liquide dépasse le niveau de ce blindage. Un ciment soluble au silicate-kaolin assure l'étanchéité de la cellule et fixe l'ensemble des amenées de courant. Un tube latéral permet d'envoyer un courant gazeux pour chasser les liquides introduits par l'entonnoir situé à l'extrémité supérieure du capillaire.

Ce type de cellule est d'une réalisation facile. Le support de verre est tres simple et peut être aisément remplacé. Les armatures en acier inoxydable sont solides et d'un coût peu élevé. Au besoin, on pourrait facilement les remplacer par des électrodes en argent, nickel ou platine.

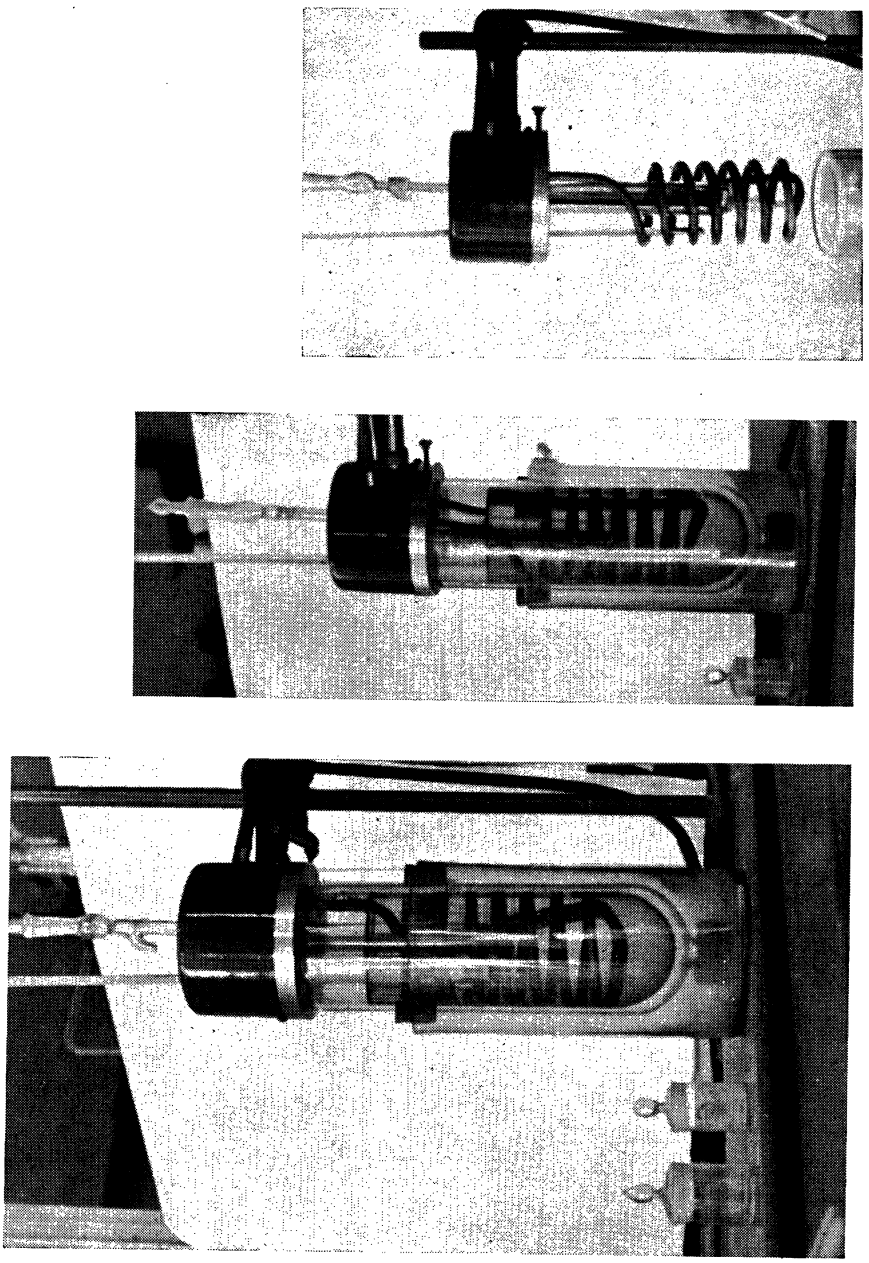
Si les lavages ne permettent pas d'atteindre une propreté suffisante, à la suite d'une polymérisation par exemple, il est très facile de démonter la cellule, d'en nettoyer séparément les divers éléments, de les sécher à l'étuve.

Cette cellule peut en outre être utilisée à l'extérieur de l'appareil. Elle est cimentée au centre d'une bague de laiton qui se fixe au milieu d'une tête cylindrique en dural; celle-ci est munie d'un couvercle de blindage et d'un tube latéral métallique, relié à la masse. Une tige de cuivre, traversant coaxialement ce tube et isolée par deux bornes de stéatite, relie l'armature interne au circuit plaque de l'oscillateur. Les connexions sont assurées par des contacts à vis.

L'ensemble est fixé à un bâti-support stable. On a pu constater qu'un léger choc sur une partie quelconque du dispositif ne modifiait pas la capacité de l'ensemble d'une manière sensible.

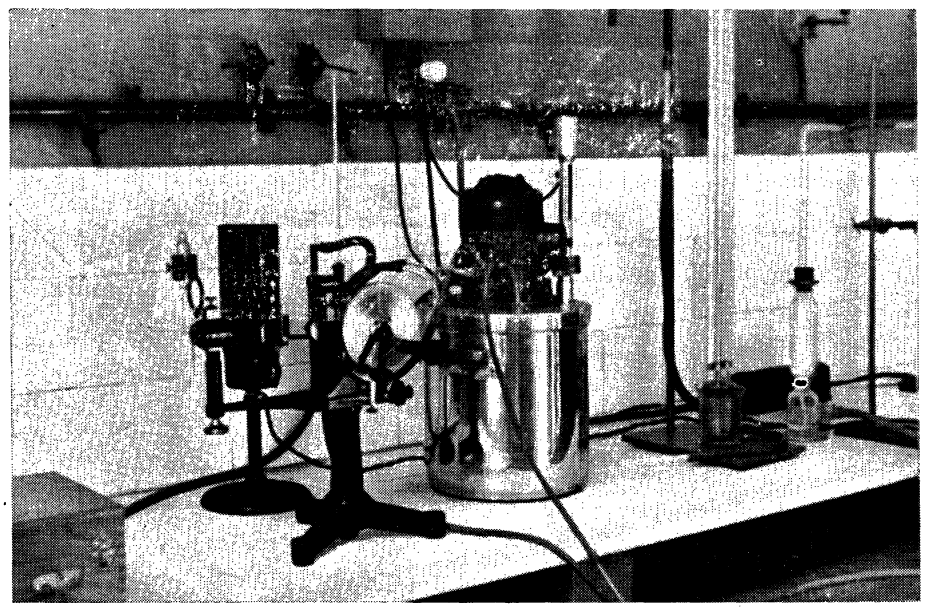


Cellule à liquides



Cellules à liquides.

Au-dessous de la boîte cylindrique se trouve l'enceinte calorifugée où plonge le condensateur. Elle est constituée par un vase d'ARSONVAL, rempli d'eau ou d'huile, dans lequel on a disposé un serpentin en tube d'aluminium, entourant le condensateur. Ce serpentin est parcouru par une circulation d'eau à température constante provenant d'un ultra-thermostat (type Höppler) : nous avons construit un appareil fournissant un courant d'eau dont la température peut être fixée entre —20° et +100° C. à un centième de degré près.



Réfractomètre et Thermostat.

Un thermomètre au 1/50e de degré, un agitateur à bulle, de même que le serpentin sont fixés à la tête de dural, par des serrages à vis qui assurent un blocage parfait et permettent un démontage aisé.

Ce dispositif permet l'examen du liquide en cours de mesure. On peut ainsi contrôler l'absence de bulles et, le cas échéant, suivre des changements de coloration.

Le blindage de l'ensemble est très suffisant; on ne constate aucune variation par effet de main.

Nous disposons de 5 paires d'armatures cylindriques en acier inoxydable. Les dimensions sont les suivantes :

Armatures internes	: diamètre intérieur	:	7,4 mm.
	extérieur	:	8,5 —
externes	: diamètre intérieur	:	10,5 mm.
	— —	:	11,7 —

Hauteurs des cylindres : 3 mm. à 40 mm.

Les capacités s'échelonnent de 1 à 11 pF. Les quantités de liquide nécessaires vont de 0,5 cm³ à 2,5 cm³, à condition d'adapter à chaque format le dispositif en verre convenable.

Avec une cellule sans manchon central et en utilisant comme armature interne un fil de platine, on obtient des capacités pouvant aller, selon les dimensions, de 0,2 à 0,05 pF.

II. — Étalonnage.

Choix des étalons. — On a vu que

$$C_V = \frac{P_2 - P_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

On en déduit $$\frac{\Delta C_V}{C_V} = \frac{\Delta (P_2 - P_1)}{P_2 - P_1} + \frac{\Delta (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

Pour déterminer C_V on devra utiliser 2 substances dont les constantes diélectriques sont connues avec une précision aussi grande que possible et sont telles que $P_2 - P_1$ soit aussi voisin que possible de la variation maxima Δ P.M = 4 pF. Pour une cellule dont la capacité est de l'ordre de 10 pF, l'étalonnage ne pourra s'effectuer qu'à l'aide de substances telles que

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0{,}4$$

Le benzène et l'hexane ayant fait l'objet de mesures absolues nombreuses et suffisamment concordantes pourraient convenir.

Dans l'International Critical Table, on trouve pour le benzène :

$$\varepsilon_t = 2{,}282\ [1 - \alpha\,(t - 20)] \qquad \text{avec } \alpha = 1{,}8\ 10^{-3}$$

D'après Hartshorn et Oliver [4] ces chiffres sont relatifs à un benzène pur ayant séjourné plusieurs mois sur Na. Nous relevons dans le mémoire de Hartshorn les chiffres correspondant à divers degrés d'humidité.

Benzène purifié (A. R. quality), tel quel :	$\varepsilon_{15°}$	= 2,300
— — après quelques heures sur Na		= 2,294
— — après 6 mois		= 2,292

Toujours d'après Hartshorn, on peut estimer que ces valeurs sont exactes à 5.10^{-4} près.

Pour l'hexane, on a les chiffres publiés par Heil [12]

t° C	0°	20°	40°
ε	1,923	1,893	1,864

La valeur interpolée $\varepsilon_{25°}$ = 1,886 correspond à celles que donnent Tavassoli [10] $\varepsilon_{25°}$ = 1,886, et Thomson [11] $\varepsilon_{25°}$ = 1,887.

Nous avons adopté les chiffres de Tavassoli et Heil, admettant une erreur absolue de 10^{-3} (1).

1. On verra que nos mesures effectuées par la suite avec une cellule de 3 pF étalonnée avec le benzène et l'air concordent avec ces chiffres à 10^{-3} près.

Purification. — Nous sommes partis d'un échantillon de benzène déthiophéné conservé sur Cl_2 Ca. On fait une ébullition à reflux sur Cl_3 Al pendant 2 jours. On lave 5 fois à l'eau distillée et on laisse séjourner sur Cl_2 Ca une semaine. Après distillation, on procède à une ébullition à reflux sur poudre de Cu électrolytique, pendant un jour. Le benzène est enfin distillé à l'abri de l'air atmosphérique et conservé sur des fils de Na très propres.

Nous sommes partis d'un échantillon d'hexane KAHLBAUM. On lave à l'acide sulfurique, à l'eau alcaline ($CO_3 Na_2$) et 5 fois à l'eau distillée. On sèche pendant une semaine sur Cl_2 Ca, on distille sur permanganate. Après un séjour sur Na en fil, on fait une dernière distillation et on conserve sur fils de Na.

A l'aide d'ampoules spéciales nous avons pu conserver et manipuler les produits purifiés à l'abri de l'air humide.

Mesures. — On a effectué une double mesure en introduisant le benzène, l'hexane, puis à nouveau le benzène comme vérification. Entre chaque remplissage on lave avec de l'éther de pétrole distillant entre 30° et 40° C. On vide et sèche la cellule à l'aide d'un courant d'air fourni par une petite souflerie; trois colonnes de Cl_2 Ca en assurent la déshydratation.

Pour contrôler la fidélité de l'appareil nous avons effectué plusieurs déterminations, dont les résultats figurent au tabeau I :

TABLE I

$t°$	10° 75	11° 1	13° 4	16°	20° 1
$\varepsilon_2 - \varepsilon_1$	0,392	0,392	0,391	0,391	0,390
$P_2 - P_1$	3,299	3,294	3,296	3,289	3,280
Cv	8,41	8,40	8,41	8,41	8,41

Pour l'une des cellules, on trouve

$$C_V = 8{,}41 + 0{,}005 \text{ pF}.$$

On a vu que

$$\frac{d\,C_V}{C_V} = \frac{d\,(P_2 - P_1)}{P_2 - P_1} + \frac{d\,(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

On a, en admettant sur P une erreur maxima de 10^{-3} pF

$$\frac{d\,(P_2 - P_1)}{P_2 - P_1} = \frac{2}{3\,000}$$

Mais on a vu que ε_1 était connu à 10^{-3} près et ε_2 à 5.10^{-4} près.

On a donc

$$\frac{d\,(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \frac{1{,}5}{400}$$

et, en fait $$\frac{d\,C_V}{C_V} = \frac{1}{240} \qquad \text{d'où } C_V = 8{,}41 \pm 0{,}03.$$

L'erreur principale est due à l'incertitude sur la constante de l'hexane. Il semblerait donc indiqué d'utiliser des cellules de petite capacité pouvant

être étalonnées avec le benzène, et l'air dont on connaît la constante à la 5e décimale près :

$$\varepsilon = 1{,}00055 \pm 1.10^{-5} \text{ à } 20° \text{ C.}$$

Pour Δ P.M = 4 pF on trouve alors C_V = 3 pF.

Cependant quand on veut déterminer des différences de constantes diélectriques très petites (mesures de moments électriques) il est indispensable d'utiliser une cellule de grande capacité; on devra l'étalonner soit avec le benzène et une autre substance ayant fait l'objet de déterminations absolues précises; soit encore avec le benzène et une solution benzénique de constante diélectrique connue. Nous avons utilisé indifféremment le benzène et l'hexane ou le benzène et une solution benzénique de benzophénone.

III. — Mesures de quelques constantes diélectriques de liquides.

Utilisation de la cellule de 8,41 pF. — Pour mesurer une constante diélectrique on prendra pour référence le benzène pur conservé sur sodium.

Les cellules de grande capacité sont principalement destinées à des mesures de faibles différences de constantes diélectriques.

On a vu que $d(\varepsilon_3 - \varepsilon_2) = 0.0002$, pour $C_V = 10$ pF on pourra les utiliser avec profit non seulement pour les mesures de dipôles mais encore pour suivre de petites variations de ε, ainsi, nous avons examiné les modifications de constante que subit le benzène au cours de sa purification.

On est parti d'un échantillon de benzène déthiophéné D conservé sur Cl_2Ca depuis plusieurs années. Désignons par benzène I, l'échantillon obtenu après traitement par Cl_3Al, séjour de quelques heures sur Cl_2Ca et distillation; par benzène P, l'échantillon final après ébullition sur cuivre, distillation et séjour de 6 heures sur sodium.

Nous avons pris le benzène P comme référence en admettant qu'il correspond au benzène pur de HARTSHORN et OLIVER conservé 6 heures sur Na.

On trouve :

Benzène P	$\varepsilon_{15°,1} = 2{,}2942$
Benzène D	$\varepsilon_{15°,1} = 2{,}2945$
Benzène I	$\varepsilon_{15°,1} = 2{,}3005$

L'échantillon dont on est parti semble donc pratiquement pur. Le produit intermédiaire est certainement humide étant donné la courte durée de son séjour sur Cl_2Ca. Remarquons en passant que ce benzène I correspond à l'échantillon « A.R. Quality » (benzène purifié non séché) de HARTSHORN et OLIVER

A.R. Quality $\varepsilon_{15°} = 2{,}300$.

Partant du benzène technique T, nous avons effectué une purification par un processus analogue. Un échantillon C après quelques heures de séjour sur Na avait pour constante :

Benzène C $\varepsilon_{15°} = 2{,}2958$

alors que :

Benzène T = 2,2995 (Réf. : Benzène D)

Les échantillons D, P, T et C ont été mis sur Na pendant 1 mois; on a alors :

Benzène D_1	$\varepsilon_{15°} = 2{,}2937$ (Réf. : Benzène D) [1]
P_1	$= 2{,}2925$
Benzène T_1	$= 2{,}2955$
C_1	$= 2{,}2930$
Après 6 mois :	
Benzène P_6	$\varepsilon_{15°} = 2{,}2922$ (Réf. : Benzène D) [1]
C_6	$= 2{,}2925$

HARTSHORN et OLIVER donnent après un séjour de 6 mois : $\varepsilon_{15°} = 2{,}2925$.

Signalons que pour tous ces échantillons de benzène l'indice de réfraction est identique jusqu'à la 4e décimale.

$$n^{D}_{15°} = 1{,}5039$$

Nous avons en outre mesuré les coefficients de température (les déterminations ont été faites, entre 13° et 16° C); on a trouvé dans tous les cas

$$\frac{d\,\varepsilon}{dt} = 0{,}0019$$

Utilisation des autres cellules. — Nous avons utilisé nos cellules démontables de 10 et 3 pF pour la mesure précise de quelques hydrocarbures, dans le but de vérifier certains chiffres publiés et de s'assurer ainsi du bon fonctionnement de l'appareillage. Nous sommes partis de produits Kahlbaum dont on a contrôlé les points d'ébullition et les indices de réfraction. Les mesures ont été faites après séjour de 1 mois sur Na.

TABLE II

	PE/760	n^{20}_{D}	Après distillation	Après 1 mois sur Na
HEXANE	68° 7	1,3750	$\varepsilon_{15°1} = 1{,}900$ $\varepsilon_{20°0} = 1{,}894$ $\varepsilon_{25°2} = 1{,}887$	$\varepsilon_{15°2} = 1{,}898$ $\varepsilon_{19°8} = 1{,}892$ $\varepsilon_{25°0} = 1{,}884$
CYCLOHEXANE	80° 9	1,4261	$\varepsilon_{14°2} = 2{,}037$ $\varepsilon_{15°8} = 2{,}035$	$\varepsilon_{13°7} = 2{,}033$ $\varepsilon_{20°} = 2{,}025$
METHYLCYCLOHEXANE	100°	1,4235	$\varepsilon_{15} = 2.087$	$\varepsilon_{15°1} = 2{,}085$
O. DIMÉTHYLCYCLOHEXANE	123°	1,4271	$\varepsilon_{15°1} = 2{,}126$	
MÉTAXYLÈNE	133° 6		$\varepsilon_{14°1} = 2{,}373$ $\varepsilon_{15°6} = 2{,}370$ $\varepsilon_{16°2} = 2{,}369$	$\varepsilon_{13°7} = 2{,}273$
DIOXANE	101°	1,4222	$\varepsilon_{20°} = 2{,}216$ $\varepsilon_{25°} = 2{,}205$	

1. Nous ne disposions pas encore du thermostat réglable au moment de ces mesures; les valeurs $\varepsilon_{15°}$ résultent d'une interpolation.

Nos résultats pour l'hexane sont en bon accord avec les chiffres de HEIL [12], TAVASSOLI [10], THOMSON [11].

Pour le cyclohexane, des mesures de Mlle HADAMARD [5] on déduit :

$$\varepsilon_{13°,7} = 2{,}032$$

En extrapolant nos résultats on a

$$\varepsilon_{25} = 2{,}017$$

alors que : THOMSON [11], EARP et GLASTONE [14], HOOPER et KRAUSS [15] donnent :

$$\varepsilon_{25} = 2{,}016 \quad 2{,}026 \quad 2{,}012 \text{ respectivement.}$$

Pour le méthylcyclohexane, des mesures de PYLE [16] on déduit

$$\varepsilon_{15} = 2{,}086.$$

Aucune publication n'a été faite, à notre connaissance, sur l'o.diméthylcyclohexane; remarquons toutefois que le méthylcyclohexane se situe exactement entre le cyclohexane et notre diméthylcyclohexane :

2,030 2,085 2,126.

Pour le métaxylène on déduit des mesures de :

OTTO et WENSKE [17]	$\varepsilon_{13,7} = 2{,}377$
HEIL [12]	$= 2{,}379$
PYLE [16]	$= 2{,}374$

Pour le dioxane également, nos résultats (1) sont en accord avec les chiffres publiés par A. TAVASSOLI [10], E. P. LINTON [18], H. LUMBROSO [19].

On voit qu'il y a une bonne concordance entre nos déterminations et celles qui viennent d'être publiées récemment.

En utilisant des cellules de capacité $C_V = 0{,}166$ pF (avec le condensateur P) ou de capacité comprise entre 2 et 6,5 pF (avec le condensateur C), nous avons fait quelques mesures sur des substances de grande constante diélectrique. On étalonne avec l'alcool éthylique absolu.

$$\varepsilon_{15°} = 25{,}4 \pm 0{,}1.$$

Un mois après sa préparation, l'alcool absolu, conservé en flacon émeri, avait une constante diélectrique légèrement différente

$$\varepsilon_{15°} = 25{,}7.$$

Pour l'alcool absolu technique on trouvait :

$$\varepsilon_{15°} = 25{,}9.$$

Le réfractomètre et l'alcoomètre ne permettaient pas de distinguer ces trois échantillons.

1. Voir p. 48.

L'alcool technique à 95° a une constante qui varie entre 28,1 et 28,4 (15° C) selon la provenance; on pourrait utiliser la constante diélectrique pour l'étude des mélanges eau-alcool; il suffirait de construire, une fois pour toutes, la courbe $\varepsilon = f$ (concentration). Une mesure de ε et une interpolation graphique permettraient de doser le mélange rapidement et avec une grande précision.

Nous avons mesuré un échantillon de glycérine du Laboratoire; on a trouvé :

$$\varepsilon_{17°} = 43{,}2 \pm 0{,}2$$

DANFORTH [**20**] donne

$$= 45{,}9$$

KEUTNER [**21**]

$$= 42{,}8 \qquad \text{pour la glycérine absolue.}$$

Avec l'eau distillée on a obtenu :

$$\varepsilon_{18°} = 80{,}5 \pm 0{,}4$$

ALIMOVA [**22**] donne

$$\varepsilon_{17} = 81{,}0$$

HALBEDEL [**23**]

$$\varepsilon_{20} = 80{,}4$$

LINTON et MASS [**24**]

$$\varepsilon_{25} = 79{,}2.$$