

Principes et mise en œuvre de la détermination du moment dipolaire électrique de la molécule en solution

par Józef Hurwic

(Professeur à l'Université de Provence, Laboratoire de chimie
des diélectriques, 3, place Victor-Hugo, 13331 Marseille
Cedex 3)



1. Introduction

Je propose d'appeler *diélectrochimie* la partie de la chimie physique qui s'occupe des relations entre les propriétés chimiques et propriétés diélectriques des substances. Ce néologisme est commode et, je pense, bien justifié par l'analogie avec des appellations telles que : électrochimie, thermochimie, photochimie et, en particulier, magnétochimie.

La diélectrochimie, surtout de non électrolytes, constitue le domaine des recherches de plusieurs laboratoires dans différents pays dont quelques laboratoires en France. On peut, à titre

d'exemples, indiquer les laboratoires dirigés : à Nancy par J. Barriol et son élève J.-L. Rivail, à Paris par H. Lumbroso, à Montpellier par J. Regnier, à Poitiers par M. Gomel, à Toulouse par P. Mauret, à Limoges par J. Gerbier et à Marseille par Y. Doucet et un autre par l'auteur de cet article. Cette liste, nécessairement incomplète, même sans parler de chercheurs d'autres spécialités mais faisant appel aux méthodes diélectrochimiques, constitue, d'une certaine façon, la preuve de l'intérêt du domaine.

Une des grandeurs diélectrochimiques les plus importantes est le moment dipolaire électrique moléculaire. Avant de passer à la détermination de cette grandeur, je voudrais rappeler brièvement quelques notions générales.

2. Permittivité électrique

Chaque milieu diélectrique est caractérisé par sa permittivité ϵ par rapport au vide. Cette grandeur peut être définie comme le rapport de la force F_0 exercée dans le vide entre deux charges électriques ponctuelles Q_1 et Q_2 à celle F_ϵ dans le milieu diélectrique, les charges et la distance r entre elles demeurant inchangées :

$$\epsilon = \frac{F_0}{F_\epsilon} \quad (2.1)$$

F_ϵ et F_0 peuvent être calculées suivant la loi de Coulomb :

$$F_\epsilon = k \frac{Q_1 Q_2}{\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (2.2)$$

ϵ_0 étant la permittivité absolue du vide et k , le coefficient de proportionnalité.

Dans le système électrostatique cette formule sert de base pour le choix de l'unité de la charge électrique qu'on définit en prenant $k = 1$ et $\epsilon_0 = 1$. La formule (2.2) se met alors sous la forme

$$F_\epsilon = \frac{Q_1 Q_2}{\epsilon r^2} \quad (2.3)$$

Donc $F_0 = \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$ et $\frac{F_0}{F_1}$, c'est-à-dire on revient à la formule (2.1).

Dans le Système International, pour simplifier l'expression mathématique du théorème de Gauss, on introduit le coefficient $k = \frac{1}{4\pi}$. La formule (2.2) se transforme en :

$$F_e = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2.4)$$

Toutes les grandeurs y figurant s'expriment avec des unités définies à partir d'autres lois. Alors ϵ_0 prend une valeur déterminée différente de 1, aussi bien en ce qui concerne sa valeur numérique que ses dimensions : $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$. La permittivité du vide par rapport au vide est naturellement $\epsilon = 1$, donc $F_0 = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ et encore $\frac{F_0}{F_1} = \epsilon$.

Il est évident que ϵ ne dépend pas du système d'unités adopté et est sans dimensions.

3. Moment dipolaire

Soit une charge électrique ponctuelle $Q_A = Q > 0$ placée au point A (figure 1) et au point B la charge ponctuelle $Q_B = -Q$. L'ensemble

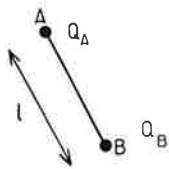


Figure 1.

de ces deux charges séparées par la distance l constitue un dipôle électrique. Les points A et B sont appelés pôles, respectivement positif et négatif, du dipôle. Dirigeons le vecteur l du pôle positif vers le pôle négatif (les physiciens utilisent souvent la convention inverse). Le vecteur $\vec{\mu} = Q \cdot \vec{l}$ est appelé moment électrique du dipôle considéré.

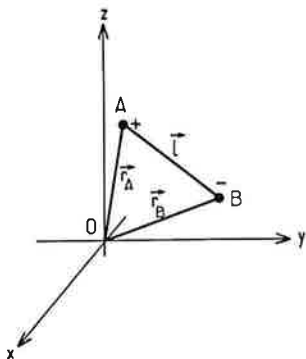


Figure 2.

Pour faciliter les calculs il est commode de placer ce dipôle dans un système des coordonnées (figure 2). Notons : $\vec{OA} \equiv \vec{r}_A$ et $\vec{OB} \equiv \vec{r}_B$. On peut remarquer que : $\vec{r}_A + \vec{l} = \vec{r}_B$, d'où : $\vec{l} = \vec{r}_B - \vec{r}_A$. Alors : $\vec{\mu} = Q(\vec{r}_B - \vec{r}_A) = Q\vec{r}_B - Q\vec{r}_A = -Q_B\vec{r}_B - Q_A\vec{r}_A = -(Q_A\vec{r}_A + Q_B\vec{r}_B)$
 $= -\sum_{i=1}^2 Q_i \vec{r}_i$. Passant à un ensemble de $n > 2$ charges électriques ponctuelles dont la somme est nulle $\sum_{i=1}^n Q_i = 0$, on peut généraliser la définition du moment dipolaire pour ce système :

$$\vec{\mu} = -\sum_{i=1}^n Q_i \vec{r}_i \quad (3.1)$$

Une situation semblable peut se rencontrer dans une molécule neutre. Il faut néanmoins tenir compte du fait que dans ce cas seulement la charge de chaque noyau atomique (soit n noyaux) peut être considérée comme ponctuelle tandis que la charge électrique des (k) électrons est répartie continuellement, suivant la fonction d'onde $\Psi(1, 2, 3, \dots, k)$, ce qui exige l'intégration de l'expression (3.1). En définitive donc, le moment dipolaire de la molécule s'exprime de la façon suivante :

$$\vec{\mu} = -e \sum_{i=1}^n Z_i \vec{r}_i + e \int \dots \int \sum_{i=1}^k \vec{r}_i [\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, n)]^2 dv_1 dv_2 \dots dv_{i-1} dv_{i+1} \dots dv_k \quad (3.2)$$

e étant la charge élémentaire (positive), Z_i le nombre des protons dans le noyau i , v le volume.

En connaissant la géométrie de la molécule et la fonction Ψ on peut trouver la position du centre de gravité des charges positives des noyaux et du centre de gravité du nuage électronique. Lorsque ces deux barycentres ne coïncident pas la molécule est polaire c'est-à-dire possède un moment dipolaire électrique. Dans le cas de la coïncidence de ces deux barycentres, la molécule est non polaire. L'unité SI du moment dipolaire électrique est : $1 \text{ C} \cdot \text{m}$. Mais jusqu'à présent on exprime traditionnellement le moment dipolaire moléculaire en debyes. $1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ u.e.s. du moment électrique}$. $1 \text{ C} \cdot \text{m} = 3 \cdot 10^{11} \text{ u.e.s. du moment électrique}$. Donc : $1 \text{ C} \cdot \text{m} = 3 \cdot 10^{29} \text{ D}$ ou $1 \text{ D} = 3,3 \cdot 10^{-20} \text{ C} \cdot \text{m}$.

4. Polarisation

Chaque diélectrique soumis à l'action d'un champ électrique extérieur subit une polarisation, c'est-à-dire qu'il apparaît un moment électrique dans chaque élément de volume du diélectrique. En général, c'est un phénomène complexe dans lequel on peut distinguer trois effets différents :

1. polarisation électronique qui consiste en la déformation du nuage électronique dans chaque molécule ;
2. polarisation atomique, se traduisant par le déplacement des noyaux les uns par rapport aux autres dans chaque molécule ; et
3. polarisation d'orientation ; c'est l'effet d'orientation partielle des dipôles moléculaires (permanents) suivant le champ extérieur appliqué. Naturellement dans un milieu polaire interviennent à la fois les trois processus tandis que dans un milieu non polaire ont lieu uniquement les deux premiers.

L'aptitude à la polarisation d'une masse unité (1 g ou 1 kg) d'un diélectrique peut être caractérisée par une grandeur p , que nous appelons polarisabilité massique, ou par la grandeur correspondante pour une mole, P , qu'il faut appeler polarisabilité molaire. Évidemment $P = pM$, M étant la masse molaire de la substance considérée.

Entre parenthèses, on peut remarquer que dans la littérature, et pas seulement française, ces grandeurs sont souvent appelées injustement : polarisations respectivement massique ou molaire. Polarisation signifie soit un phénomène, soit un certain vecteur dont nous ne parlons pas dans cet article, tandis que les grandeurs scalaires P et p caractérisent la capacité du diélectrique d'être polarisé par le champ extérieur.

La **polarisabilité molaire** est liée aux grandeurs directement mesurables : permittivité ϵ et masse volumique ρ (ou volume molaire : $V = \frac{M}{\rho}$) par la formule :

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} \quad (4.1)$$

La polarisabilité molaire totale peut être décomposée en trois termes : P_E , polarisabilité molaire électronique ; P_A , polarisabilité molaire atomique ; et P_{Or} , polarisabilité molaire d'orientation ; correspondant aux trois différents phénomènes de la polarisation décrits précédemment :

$$P = P_E + P_A + P_{Or} \quad (4.2)$$

Debye a calculé la polarisabilité molaire d'orientation pour un gaz polaire sous faible pression, c'est-à-dire dans les conditions où les molécules polaires sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que leurs interactions électrostatiques soient négligeables devant l'action exercée par le champ extérieur. Cette dernière action est contrariée par l'agitation thermique. L'état diélectrochimique du gaz polaire résulte de l'équilibre qui s'établit entre ces deux phénomènes. Compte tenu de cet équilibre, en utilisant les méthodes de la mécanique statistique, Debye a obtenu :

$$P_{Or} = \frac{4}{9} \pi N \frac{\mu^2}{kT} \quad (4.3)$$

μ étant le moment dipolaire permanent de la molécule du gaz ; k , la constante de Boltzmann et T , la température absolue. Par substitution de la formule (4.3) dans la formule (4.2) on obtient :

$$P = P_E + P_A + \frac{4}{9} \pi N \frac{\mu^2}{kT} \quad (4.4)$$

Cette formule permet de déterminer expérimentalement le moment dipolaire moléculaire. En mesurant P à une température donnée et connaissant P_E et P_A on trouve la valeur de μ .

En pratique, le plus souvent, on fait les mesures en solutions diluées du composé étudié dans un solvant non polaire, comme : benzène, tétrachlorure de carbone, n -hexane, n -heptane, cyclohexane, etc... Je me limite donc à la description uniquement de cette méthode.

5. Propriétés diélectrochimiques de la solution diluée d'un composé polaire dans un solvant non polaire

Considérons une solution diluée d'un composé polaire dans un solvant non polaire. Les molécules polaires se trouvent comme à

l'état gazeux mais avec le remplacement du vide par un solvant non polaire.

Dans les considérations suivantes, l'indice « 1 » concerne le solvant, l'indice « 2 » se réfère au soluté, les termes sans indice étant propres à la solution.

Par mesures directes de la permittivité ϵ et de la masse volumique ρ on peut trouver :

$$\rho = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} \quad (5.1)$$

où la masse molaire moyenne de la solution

$$M = M_1 x_1 + M_2 x_2 \quad (5.2)$$

x étant la fraction molaire.

On connaît :

$$P_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_1}{\rho_1} \quad (5.3)$$

Il faut trouver P_2 . Dans ce but on peut utiliser l'additivité de la polarisabilité molaire totale sous forme :

$$P = P_1 x_1 + P_2 x_2 \quad (5.4)$$

En réalité, la valeur de P_2 , obtenue à partir de cette formule, dépend, dans un certain degré, de x_2 , autrement dit, il y a un écart à l'additivité. C'est la conséquence des interactions électrostatiques entre les molécules polaires du soluté malgré la grande dilution. Pour éliminer cette influence, il convient de préparer une série de solutions diluées de la substance étudiée dans le même solvant non polaire à différentes concentrations et, suivant les mesures relatives à ces solutions, extrapoler la valeur de P_2 à dilution infinie.

Les valeurs de P_2 obtenues pour les concentrations élevées sont trop éloignées de la valeur cherchée, et les valeurs obtenues pour les concentrations très faibles sont entachées d'une très grande erreur expérimentale. C'est pourquoi l'extrapolation directe graphique n'est pas convenable et, normalement, on utilise d'autres méthodes d'extrapolation.

Dans l'équation (5.4) substituons les équations (5.1) et (5.2) et posons $x_1 = 1 - x_2$:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho} [M_1(1 - x_2) + M_2 x_2] = P_1(1 - x_2) + P_2 x_2$$

d'où :

$$P_2 x_2 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho} [M_1(1 - x_2) + M_2 x_2] - P_1(1 - x_2)$$

Cette équation exprime l'additivité de la polarisabilité molaire totale, c'est-à-dire l'indépendance de P_2 sur x_2 , autrement dit la constance de P_2 . Différencions les deux membres de cette équation en tenant compte du fait que P_1 , P_2 , M_1 et M_2 sont constantes tandis que ϵ et ρ dépendent de x_2 :

$$P_2 = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho} \right)' [M_1(1 - x_2) + M_2 x_2] + \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{\rho} [M_1(1 - x_2) + M_2 x_2]' + P_1$$

$$= \frac{\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} (\epsilon + 2) \rho - (\epsilon - 1) \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \cdot \rho + (\epsilon + 2) \frac{\partial \rho}{\partial x_2} \right]}{(\epsilon + 2)^2 \rho^2} \cdot [M_1(1 - x_2) + M_2 x_2] + \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho} (M_2 - M_1) + P_1$$

On cherche maintenant la limite de cette expression lorsque $x_2 \rightarrow 0$ et alors $\epsilon \rightarrow \epsilon_1$ et $\rho \rightarrow \rho_1$:

$$P_{2\infty} \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} P_2 = \frac{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} (\epsilon_1 + 2) \rho_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1^2} M_1 - (\epsilon_1 - 1) \frac{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} \rho_1 + (\epsilon_1 + 2) \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_2} \right)_{x_2=0}}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1^2} M_1$$

$$+ \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{1}{\rho_1} M_2 - \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{1}{\rho_1} M_1 + P_1$$

Après simplification :

$$P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_1^2} \left[M_2 \rho_1 - M_1 \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} \right] + \frac{3 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \quad (5.5)$$

La méthode d'extrapolation de Hedestrand (1) suppose la linéarité approchée de la permittivité et de la masse volumique par rapport à la fraction molaire du soluté :

$$\epsilon = \epsilon_1 (1 + \alpha x_2) \quad (5.6)$$

et

$$\rho = \rho_1 (1 + \beta x_2) \quad (5.7)$$

α et β étant des coefficients constants.

$$\text{D'après (5.6)} : \frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} = \alpha \epsilon_1 = \text{cte} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{x_2=0}$$

$$\text{D'après (5.7)} : \frac{\partial \rho}{\partial x_2} = \beta \rho_1 = \text{cte} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_2} \right)_{x_2=0}$$

En substituant ces résultats dans la formule (5.5) on obtient :

$$P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_1^2} (M_2 \rho_1 - M_1 \beta \rho_1) + \frac{3 M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \alpha \epsilon_1 \quad (5.8)$$

On s'aperçoit que $\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_1} = \rho_1$ et on peut poser $\frac{3 M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \equiv K_1$. Alors la formule définitive devient :

$$P_{2\infty} = \rho_1 (M_2 - \beta M_1) + K_1 \alpha \epsilon_1 \quad (5.9)$$

Dans cette formule ρ_1 , K_1 et M_1 sont les constantes connues caractérisant le solvant, et M_2 est aussi connu. Il ne reste qu'à déterminer expérimentalement les coefficients $\alpha \epsilon_1$ et β . On les trouve à partir des mesures de la permittivité et de la masse volumique d'une série de solutions de la substance étudiée dans le solvant choisi à différentes concentrations.

La méthode de Le Fèvre et Vine (2) applique l'additivité suivant la formule :

$$\rho = \rho_1 w_1 + \rho_2 w_2 \quad (5.10)$$

w étant la fraction massique, et suppose des relations linéaires approchées analogues à (5.6) et (5.7) mais par rapport à la fraction massique du soluté :

$$\begin{cases} \epsilon = \epsilon_1 (1 + \alpha w_2) \\ \rho = \rho_1 (1 + \beta w_2) \end{cases} \quad (5.11)$$

Naturellement, les coefficients α et β ont ici une autre signification que dans la méthode de Hedestrand. Dans l'équation (5.10) on prend

$$\rho = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho}; \rho_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{1}{\rho_1} \text{ et } w_1 = 1 - w_2; \text{ et on différencie}$$

les deux membres de l'équation obtenue, par rapport à w_2 . On obtient de cette façon ρ_2 et on cherche ensuite $\rho_{2\infty} = \lim_{w_2 \rightarrow 0} \rho_2$. Dans l'expression

obtenue on introduit, à partir des équations (5.11), $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial w_2} \right)_{w_2=0} = \frac{\partial \epsilon}{\partial w_2} = \text{cte} = \alpha \epsilon_1$ et $\left(\frac{\partial \rho}{\partial w_2} \right)_{w_2=0} = \frac{\partial \rho}{\partial w_2} = \text{cte} = \beta \rho_1$. Le résultat final est :

$$\rho_{2\infty} = \rho_1 (1 - \beta) + K_1 \alpha \epsilon_1 \quad (5.12)$$

où la constante $K_1 = \frac{3}{\rho_1 (\epsilon_1 + 2)^2}$. Ensuite on calcule $P_{2\infty} = \rho_{2\infty} \cdot M_2$.

Il suffit, comme dans la méthode précédente, de trouver expérimentalement les coefficients $\alpha \epsilon_1$ et β .

Dans la formule (5.12) n'intervient pas la masse molaire du solvant. L'avantage de cette méthode est donc qu'elle permet d'utiliser aussi des solvants de masse molaire inconnue donc des mélanges, par exemple l'essence de pétrole.

Halverstadt et Kumler (3) au lieu de la masse volumique, prennent en considération le volume massique $v = \frac{1}{\rho}$ qui dans leur approximation doit varier linéairement avec la fraction massique. Ils remplacent donc les équations (5.11) par :

$$\begin{cases} \epsilon = \epsilon_1 + \alpha w_2 \\ v = v_1 + \beta w_2 \end{cases} \quad (5.13)$$

où α et β ont ici encore une autre signification. Par différenciation de ces équations on obtient $\frac{\partial \epsilon}{\partial w_2} = \alpha$ et $\frac{\partial v}{\partial w_2} = \beta$ et on est conduit au résultat final suivant :

$$\rho_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) + \frac{3 v_1 \alpha}{(\epsilon_1 + \beta)^2} \quad (5.14)$$

dans lequel les seules valeurs à déterminer expérimentalement sont les coefficients α et β .

Les méthodes décrites d'extrapolation (il en existe d'autres) donnent la valeur $P_{2\infty}$ extrapolée de P_2 . Lorsque l'influence des interactions

électrostatiques entre les dipôles moléculaires du soluté est éliminée, on peut appliquer à cette valeur la formule (4.4). Cette formule exige la connaissance des polarisabilités molaires électronique et atomique.

6. Polarisabilités molaires électronique et atomique

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que la polarisation dans un champ électrostatique. Mais nos considérations demeurent valables aussi pour la polarisation d'un diélectrique dans un champ alternatif d'une fréquence pas trop élevée, bien que les moments électriques induits changent de signe d'une demi-période à l'autre. Lorsque la fréquence croît suffisamment les changements de direction sont trop rapides pour qu'ils puissent être suivis par l'orientation des dipôles permanents. Par conséquent, la polarisation d'orientation s'annule. Si, en augmentant la fréquence on passe dans le domaine de la lumière infrarouge et visible les déplacements des noyaux atomiques, relativement lourds, cessent aussi, c'est-à-dire, il n'y a pas également de polarisation atomique. C'est seulement la polarisation électronique qui subsiste.

Prenons en considération la grandeur introduite par Lorentz et Lorenz :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (6.1)$$

n étant l'indice de réfraction. On appelle souvent R la réfraction molaire. Je préfère, par analogie à la notion de polarisabilité molaire, appeler cette grandeur *réfractivité molaire*.

L'indice de réfraction et la réfractivité molaire dépendent de la longueur d'onde mais varient en sens inverse (sauf pour les domaines de dispersion anormale dans l'infrarouge). Désignons par n_∞ la valeur de l'indice de réfraction extrapolée, à partir du domaine visible, à la longueur d'onde infinie, c'est-à-dire correspondant au champ statique. Suivant la relation de Maxwell, $n_\infty^2 = \epsilon_E$, ϵ_E étant la contribution de la permittivité statique liée à la polarisation électronique seulement. Alors

$$R = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{\epsilon_E - 1}{\epsilon_E + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = P_E \quad (6.2)$$

Il est particulièrement facile de mesurer l'indice de réfraction n_D pour la raie D jaune du sodium.

Or $n_\infty < n_D$ et $R_D > R_\infty = P_E$. La différence $R_D - P_E$ est de l'ordre de grandeur de P_A . Conventionnellement on prend $P_A \cong R_D - P_E$, c'est-à-dire :

$$P_E + P_A \cong R_D. \quad (6.3)$$

Cette convention est justifiée par la petitesse de P_A devant P_E qui d'ailleurs, pour les composés polaires, est elle-même petite par rapport à P_{O_2} . Il faut cependant remarquer qu'il y a des auteurs qui posent $P_E + P_A = 1.05 R_D$ ou $P_E + P_A = 1.1 R_D$ et même plus. En tenant compte de la relation (6.3) on peut transformer la formule (4.4) :

$$P = R_D + \frac{4}{9} \pi N \frac{\mu^2}{kT}. \quad (6.4)$$

Dans la méthode des solutions diluées de la substance étudiée dans un solvant non polaire, on détermine R_D aussi en solution, en utilisant la formule d'additivité de la réfractivité molaire :

$$R_D = R_{D1}x_1 + R_{D2}x_2 \quad (6.5)$$

ou la réfractivité massique

$$r_D = r_{D1}w_{D1} + r_{D2}w_{D2} \quad (6.6)$$

où

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

On peut extrapoler la valeur R_{D2} ou r_{D2} à dilution infinie, comme c'était expliqué pour la polarisabilité molaire. En pratique, on peut éviter une telle extrapolation parce que l'additivité de la réfractivité est assez bien respectée et, par conséquent, la correction, introduite par l'extrapolation, est négligeable, en particulier par rapport à l'erreur introduite par la supposition (6.3).

Alors remplaçant dans la formule (6.4) P par $P_{2\infty}$ et R_D par R_{D2} on a :

$$P_{2\infty} = R_{D2} + \frac{4}{9} \pi N \frac{\mu^2}{kT}. \quad (6.7)$$

et cette formule nous donne le moment dipolaire μ .

7. Mesures

La méthode décrite exige la mesure de trois grandeurs : la permittivité par rapport au vide, l'indice de réfraction et la masse volumique des solutions étudiées.

La grandeur la plus importante et la plus sensible est la permittivité. Pour la mesurer on utilise différents dispositifs électroniques à basse fréquence (de 1 kHz à 5 MHz). Le plus souvent c'est l'appareillage dont le fonctionnement est basé sur le principe des battements. Je me contenterai donc de donner le schéma simplifié d'un tel dispositif (figure 3). Deux générateurs, G_1 et G_2 , produisent des oscillations

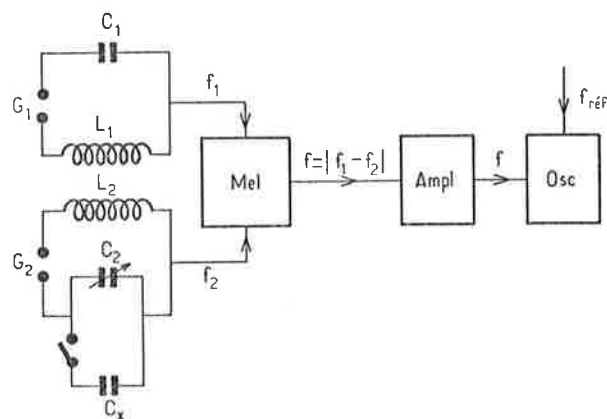


Figure 3.

électriques. Dans le circuit du premier se trouve une capacité C_1 constante et une inductance L_1 constante; alors, suivant la formule de Thomson, la fréquence d'oscillations $f_1 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1C_1}}$ est fixe. Dans

le circuit du second générateur l'inductance L_2 est aussi constante mais la capacité C_2 (d'un condensateur étalonné avec une grande précision) est variable. Alors la fréquence d'oscillations f_2 est variable. Le mélangeur (Mel) produit des battements avec la fréquence $f = |f_1 - f_2|$. Cette fréquence, après l'amplification d'oscillations des battements dans l'amplificateur (Ampl), est comparée dans un oscillographe cathodique (Osc), avec une fréquence $f_{réf}$ de référence. Le dipôl-mètre DM 01 W.T.W., utilisé dans plusieurs laboratoires, fait appel dans ce but à la fréquence fixe du réseau urbain (50 Hz).

Comme zéro on peut prendre l'égalité $f = f_{réf}$. La figure de Lissajous, sur l'écran de l'oscillographe représente alors une ellipse (dans le cas particulier un cercle ou un segment d'une droite). Pour mesurer une capacité C_m on la branche dans le circuit du générateur G_2 en parallèle avec C_2 . Cela provoque la variation de la fréquence f_2 , et par conséquent aussi f , donc on obtient sur l'écran une autre image. On peut compenser la capacité C_m en agissant sur le condensateur variable (par variation de C_2) et de cette façon revenir au zéro. La valeur C_m est égale à la différence des deux valeurs de C_2 qu'on peut lire sur l'échelle du condensateur variable.

La façon décrite de la mesure de la capacité électrique permet de déterminer la permittivité d'un liquide. Il faut dans ce but placer le liquide étudié dans une cellule-condensateur, thermostatée. Avant les mesures, il faut évidemment étalonner cette cellule au moyen d'un liquide dont la valeur de la permittivité est bien connue et proche de la valeur cherchée. Le plus commode est d'employer, comme étalons, les solvants qu'on utilisera ensuite.

On cherche d'abord la capacité C' de la cellule vide. La valeur trouvée est composée de la capacité efficace C_e de la cellule et de sa capacité de contact C_0 :

$$C' = C_0 + C_e. \quad (7.1)$$

On remplit ensuite la cellule d'un liquide étalon de permittivité connue ϵ_0 . Soit la capacité trouvée C'' .

$$C'' = C_0 + \epsilon_0 C_e. \quad (7.2)$$

Des équations (7.1) et (7.2) on déduit C_0 et C_e . La cellule étant étalonnée, c'est-à-dire connaissant les valeurs C_0 et C_e , on la remplit du liquide de permittivité ϵ_m à étudier et on mesure la capacité C_m :

$$C_m = C_0 + \epsilon_m C_e$$

d'où on trouve ϵ_m , avec une précision atteignant la quatrième décimale. Dans les mesures très précises, dans l'équation (7.1) on tient compte du fait que la permittivité de l'air par rapport au vide ϵ_{air} est un peu supérieur à 1. Alors cette équation prend la forme :

$$C' = C_0 + \epsilon_{air} \cdot C_e.$$

Il faut remarquer que la permittivité des solvants non polaires utilisés et des solutions diluées étudiées est comprise entre 2 et 3, tandis que la valeur correspondante pour l'eau est environ 80. Alors une trace d'eau augmente un peu la permittivité. C'est pourquoi les étalons et les solvants utilisés doivent être non seulement bien purifiés mais surtout très soigneusement séchés et il faut tenir compte du danger d'introduire une certaine quantité d'humidité, provenant de l'air pendant les essais.

Les mesures de l'indice de réfraction, avec une précision de la quatrième et même cinquième décimale, à l'aide d'un réfractomètre ou, encore mieux, d'un interféromètre, sont relativement simples.

La détermination pycnométrique de la masse volumique, avec une précision de la quatrième ou cinquième décimale, bien que très simple du point de vue théorique, n'est en réalité pas très facile, surtout pour les liquides volatils. C'est pourquoi la méthode de Guggenheim et Smith évitant les mesures de la masse volumique peut être particulièrement recommandée.

8. Méthode de Guggenheim et Smith

Cette méthode a été proposée en 1949 par Guggenheim (4) et en 1950 améliorée par Smith (5). On peut déduire la formule finale de la façon suivante. On part de l'additivité de la polarisabilité molaire totale et de la réfractivité molaire extrapolée à la longueur d'onde infinie :

$$P = P_1 X_1 + P_2 X_2 \quad (5.4)$$

et

$$R_\infty = R_{\infty 1} X_1 + R_{\infty 2} X_2. \quad (8.1)$$

En développant P et $R_\infty = P_E$ et compte tenu de la non polarité du solvant ($P_{Or1} = 0$), on a :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} V_1 X_1 + (P_{E2} + P_{A2} + P_{Or2}) X_2 \quad (8.2)$$

et

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V = \frac{n_{D1}^2 - 1}{n_{D1}^2 + 2} V_1 X_1 + P_{E2} X_2. \quad (8.3)$$

On soustrait l'équation (8.3) de (8.2) :

$$\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) V = \left(\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{n_{D1}^2 - 1}{n_{D1}^2 + 2} \right) V_1 X_1 + (P_{A2} + P_{Or2}) X_2. \quad (8.4)$$

Guggenheim suppose la proportionnalité de la polarisabilité molaire atomique au volume molaire :

$$\frac{P_{A2}}{P_{A1}} = \frac{V_2}{V_1} \text{ d'où } P_{A2} = P_{A1} \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{n_{D1}^2 - 1}{n_{D1}^2 + 2} \right) V_2.$$

En introduisant cette expression dans l'équation (8.4) on obtient :

$$\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) V = \left(\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{n_{D1}^2 - 1}{n_{D1}^2 + 2} \right) (V_1 X_1 + V_2 X_2) + P_{Or2} X_2.$$

En divisant les deux membres de cette équation par $V = V_1 X_1 + V_2 X_2$ on arrive à :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{n_{D1}^2 - 1}{n_{D1}^2 + 2} + P_{Or2} \frac{X_2}{V}. \quad (8.5)$$

X_2 étant le nombre de moles du soluté dans 1 mole moyenne de la solution, alors $\frac{X_2}{V} = c_2$ (la molarité du soluté). Dans 1 unité de masse

de la solution se trouvent w_2 unités de masse du soluté, c'est-à-dire $\frac{W_2}{M_2}$ moles. Donc $c_2 = \frac{W_2}{M_2 \cdot V} = \frac{W_2 \rho}{M_2}$.

Alors l'équation (8.5) prend la forme :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{n_{D1}^2 - 1}{n_{D1}^2 + 2} + P_{Or2} \frac{W_2 \rho}{M_2}.$$

Dans cette dernière équation remplaçons la différence

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} - \frac{n_{D1}^2 - 1}{n_{D1}^2 + 2} \text{ par la différence } \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} - \frac{n_{D1}^2 - 1}{n_{D1}^2 + 2}.$$

Alors :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{n_{D1}^2 - 1}{n_{D1}^2 + 2} + P_{Or2} \frac{W_2 \rho}{M_2}.$$

Après transformation algébrique :

$$\frac{3(\epsilon - n_D^2)}{(\epsilon + 2)(n_D^2 + 2)} = \frac{3(\epsilon_1 - n_{D1}^2)}{(\epsilon_1 + 2)(n_{D1}^2 + 2)} + P_{Or2} \frac{W_2 \rho}{M_2}. \quad (8.6)$$

Dans le membre gauche de la dernière équation le numérateur est petit par rapport au dénominateur. On peut donc, compte tenu de la grande dilution de la solution, négliger la variation introduite par la

transformation de ce dénominateur :

$$(\epsilon + 2)(n_D^2 + 2) \cong (\epsilon_1 + 2)(n_{D1}^2 + 2) \cong (\epsilon_1 + 2)(\epsilon_1 + 2) = (\epsilon_1 + 2)^2.$$

Alors l'équation (8.6) se simplifie :

$$\frac{3(\epsilon - n_D^2)}{(\epsilon_1 + 2)^2} = \frac{3(\epsilon_1 - n_{D1}^2)}{(\epsilon_1 + 2)(n_{D1}^2 + 2)} + P_{Or2} \frac{W_2 \rho}{M_2}. \quad (8.7)$$

Par différenciation de deux membres de l'équation (8.7) par rapport à w_2 et négligeant la variation de ρ avec w_2 on obtient :

$$\frac{3}{(\epsilon_1 + 2)^2} \cdot \frac{\partial}{\partial w_2} (\epsilon - n_D^2) = P_{Or2} \cdot \frac{\rho}{M_2},$$

d'où :

$$P_{Or2} \rho = \lim_{w_2 \rightarrow 0} P_{Or2} = \frac{3}{(\epsilon_1 + 2)^2} \left(\lim_{w_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \epsilon}{\partial w_2} - \lim_{w_2 \rightarrow 0} \frac{\partial n_D^2}{\partial w_2} \right) \frac{M_2}{\rho_1}.$$

Notons :

$$\lim_{w_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \epsilon}{\partial w_2} \equiv a_\epsilon \quad (8.8)$$

et

$$\lim_{w_2 \rightarrow 0} \frac{\partial n_D^2}{\partial w_2} \equiv a_n. \quad (8.9)$$

En appliquant la formule de Debye, on a :

$$\frac{4}{9} \pi N \frac{\mu^2}{kT} = \frac{3}{\rho_1 (\epsilon_1 + 2)^2} (a_\epsilon - a_n) M_2$$

et enfin :

$$\mu^2 = \frac{27 kT}{4 \pi N} \cdot \frac{1}{\rho_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \cdot (a_\epsilon - a_n) M_2. \quad (8.10)$$

Il reste à déterminer expérimentalement les coefficients a_ϵ et a_n . En pratique, on peut supposer la linéarité de ϵ et de n_D^2 en fonction de w_2 . Suivant cette supposition a_ϵ et a_n sont les pentes des droites représentées respectivement par les équations :

$$\epsilon - \epsilon_1 = a_\epsilon w_2 \quad (8.11)$$

et

$$n_D^2 - n_{D1}^2 = a_n w_2. \quad (8.12)$$

Pour trouver les coefficients a_ϵ et a_n , le plus commode est d'appliquer la méthode des moindres carrés. Cherchons par exemple la pente a de la meilleure droite $f(x) = ax$ passant par l'origine du système des coordonnées x, y correspondante à une série de valeurs expérimentales (x_i, y_i) . L'écart entre la valeur théorique de y et celle expérimentale pour x_i est $(\Delta y)_i = ax_i - y_i$. La somme des carrés des écarts pour toutes les (k) mesures :

$$U = \sum_{i=1}^k (\Delta y)_i^2 = \sum_{i=1}^k (ax_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^k a^2 x_i^2 - 2a \sum_{i=1}^k x_i y_i + \sum_{i=1}^k y_i^2.$$

On cherche la valeur de a pour laquelle U atteint minimum. Cette condition est remplie lorsque

$$\frac{\partial U}{\partial a} = 2a \sum_{i=1}^k x_i^2 - 2 \sum_{i=1}^k x_i y_i = 0.$$

D'où :

$$a = \frac{\sum_{i=1}^k x_i y_i}{\sum_{i=1}^k x_i^2}.$$

En appliquant ce résultat aux droites (8.11) et (8.12) on obtient :

$$a_\epsilon = \frac{\sum_{i=1}^k (w_2)_i (\epsilon - \epsilon_1)_i}{\sum_{i=1}^k (w_2)_i^2} \quad (8.13)$$

et

$$a_n = \frac{\sum_{i=1}^k (w_2)_i (n_D^2 - n_{D1}^2)_i}{\sum_{i=1}^k (w_2)_i^2} \quad (8.14)$$

9. Précision de la détermination du moment dipolaire

L'erreur expérimentale dépend de la précision avec laquelle sont déterminées les concentrations des solutions étudiées, leur permittivité et leur indice de réfraction. En général, le coefficient a_n est très supérieur au coefficient a_n .

Aux erreurs expérimentales s'ajoutent les erreurs introduites par la méthode de calcul (6).

Le choix de la méthode de l'extrapolation à dilution infinie ne joue pratiquement pas un grand rôle. La différence entre les valeurs obtenues par les différentes méthodes d'extrapolation ne dépasse pas 1%. Au contraire, l'erreur provenant de la valeur attribuée à $(P_{E2} + P_{A2})$ n'est pas négligeable; elle peut, pour une valeur moyenne du moment dipolaire (environ 2 D), atteindre 5% et pour les substances peu polaires ($\mu < 0,7$ D) même quelques dizaines pour cent.

Enfin, il ne faut pas oublier l'effet de solvant. En appliquant la théorie de Debye aux solutions on remplace le vide par le solvant. Celui-ci, bien que non polaire, est quand même polarisable. La polarisation des molécules non polaires du solvant par les molécules polaires étudiées peut changer jusqu'à 10% la valeur trouvée du moment dipolaire. Naturellement, quand entre le soluté et le solvant existent des interactions spécifiques (liaison hydrogène ou transfert de charge), l'effet de solvant peut même dépasser 30%.

Les valeurs du moment dipolaire ne peuvent donc être comparées qu'à condition non seulement que les mesures expérimentales soient effectuées par la même méthode, à la même température et en utilisant le même solvant, mais aussi que la méthode de calcul utilisée soit la même. Les données publiées sans indication de tous ces facteurs n'ont en effet pas de grande valeur scientifique.

Bibliographie

- (1) G. Hedestrand, *Z. physik. Chem.*, 1929, 2B, 428.
- (2) R. J. W. Le Fèvre et H. Vine, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1805.

- (3) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. amer. chem. Soc.*, 1942, 64, 2988.
- (4) E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 45, 714.
- (5) J. W. Smith, *Ibid.*, 1950, 46, 394.
- (6) J. Hurwic et M.-F. Pelliccia-Galand, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1975, 280C, 1.

Littérature à consulter

- (1) P. Debye, *Polar Molecules*, The Chemical Catalog Company, Inc., New York, 1929.
- (2) A. R. von Hippel, *Dielectrics and Waves*, 2^e éd., J. Willey and Sons, Inc., New York, Chapman and Hall, Limited, London, 1959.
- (3) J. C. Anderson, *Diélectriques*, Traduction de l'anglais, Dunod, Paris, 1966.
- (4) H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, 2^e éd., Oxford at the Clarendon Press, 1968.
- (5) C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, Houston, New York, 1952.
- (6) W. F. Brown, Jr., *Dielectrics*, in : *Handbuch der Physik*, herausgegeben von S. Flügge, Band XVII, S.1., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.
- (7) A. Chelkowski, *Fizyka dielektryków*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1972.
- (8) J. Barriol, *Les moments dipolaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.
- (9) C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1955.
- (10) R. J. W. Le Fèvre, *Dipole Moments*, 4^e éd., Methuen and Co. Ltd., London, J. Willey and Sons, Inc., New York, 1964.
- (11) J. W. Smith, *Electric Dipole Moments*, Butterworths Scientific Publications, London, 1955.
- (12) N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price et M. Davies, *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, Van Nostrand Reinhold Company, London, New York, Toronto, Melbourne, 1969.
- (13) F. Oehme, *Dielektrische Messmethoden*, 2^e éd., Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., 1962.
- (14) J. R. Partington, *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*, Vol. 5, Section XI, Longmans Green and Co., London, 1954.
- (15) C. P. Smyth, *Dipole Moments*, in : A. Weisberger, editor, *Physical Methods of Organic Chemistry*, 3^e éd., Vol. 3, Chap. 39, Interscience Publishers, Inc., New York, 1960.
- (16) H. B. Thomson, *J. chem. Educ.*, 1966, 44, 66.
- (17) J. Jadzyn et J. Malecki, *Wiad. chem.*, 1970, 24, 157.