

ABSORPTION DIÉLECTRIQUE DES AMINES EN SOLUTIONS ENTRE  $10^4$  ET  $10^8$  c/s

Par MANSEL DAVIES et A. H. PRICE,

The Edward Davies Chemical Laboratories, University College of Wales,  
Aberystwyth (Grande-Bretagne).

L'étude de l'absorption diélectrique de molécules simples en solution a été faite systématiquement par divers chercheurs au cours des quatre ou cinq dernières années. Les propriétés générales de l'absorption dipolaire suivent les relations de Debye, c'est-à-dire que l'absorption est interprétée quantitativement soit par un temps de relaxation unique  $\tau$ , soit par une gamme de temps de relaxation (envisagée d'ailleurs différemment dans les développements par Fuoss-Kirwood ou par Cole-Cole de la conception primitive de Debye).

Nous désirons souligner plus particulièrement, dans le présent Mémoire, les caractéristiques d'une absorption de résonance trouvée pour la triéthylamine : cette absorption n'est pas du type Debye, mais correspond de façon assez satisfaisante à la fréquence d'absorption par inversion de l'ammoniac; elle a peut-être la même origine intramoléculaire que cette dernière.

Nos mesures ont été faites avec le dispositif de Hartshorn-Ward de mesures des pertes diélectriques; il couvre la gamme de 10 kc à 100 Mc/s. Comme il a été montré (par comparaison avec des liquides mesurés au National Physical Laboratory), on peut mesurer des pertes faibles de l'ordre de  $\text{tg } \delta = 10^{-3}$  avec une erreur inférieure à 2 pour 100. Pour déterminer la perte due au composé dissous, la valeur de  $\text{tg } \delta$  du solvant est retranchée de celle de la solution (à la même fréquence); la différence, appelée «*incrément de  $\text{tg } \delta$* » ( $\Delta \text{tg } \delta$ ), est la perte attribuée au composé dissous. A l'exception de la triéthylamine, qui a été mesurée également à l'état de liquide pur, les données se rapportent à des solutions diluées dans le Nujol des substances purifiées (concentrations de corps dissous de l'ordre de 5 g par 100 ml dans le solvant hydrocarboné non volatil, à faible perte).

Comme exemple d'absorption Debye typique, nous pouvons donner les observations sur la triéthylamine. Pour les solutions dans les solvants non polaires, la perte par orientation dipolaire est représentée par l'équation de Debye [1] :

$$\frac{\Delta \text{tg } \delta}{c} = \frac{(\epsilon_0 + 2)^2}{\epsilon_0} \frac{\pi N \mu^2}{6750 k T} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1)$$

où

- $\Delta \text{tg } \delta$ , perte due à la substance en solution;  
 $c$ , concentration en molécule-gramme par litre;  
 $\epsilon_0$ , constante diélectrique de la solution;  
 $N$ , constante d'Avogadro;  
 $k$ , constante de Boltzmann;  
 $\mu$ , moment dipolaire;  
 $\omega$ , fréquence angulaire du champ appliqué, c'est-à-dire  $2\pi f$ ;  
 $\tau$ , temps de relaxation des dipôles dissous.

Cette équation peut être écrite

$$\frac{\omega c}{\Delta \text{tg } \delta} = \frac{\tau}{R} \omega^2 + \frac{1}{\tau R}, \quad (2)$$

avec

$$R = \frac{(\epsilon_0 + 2)^2}{\epsilon_0} \frac{[\pi N \mu^2]}{6750 k T}.$$

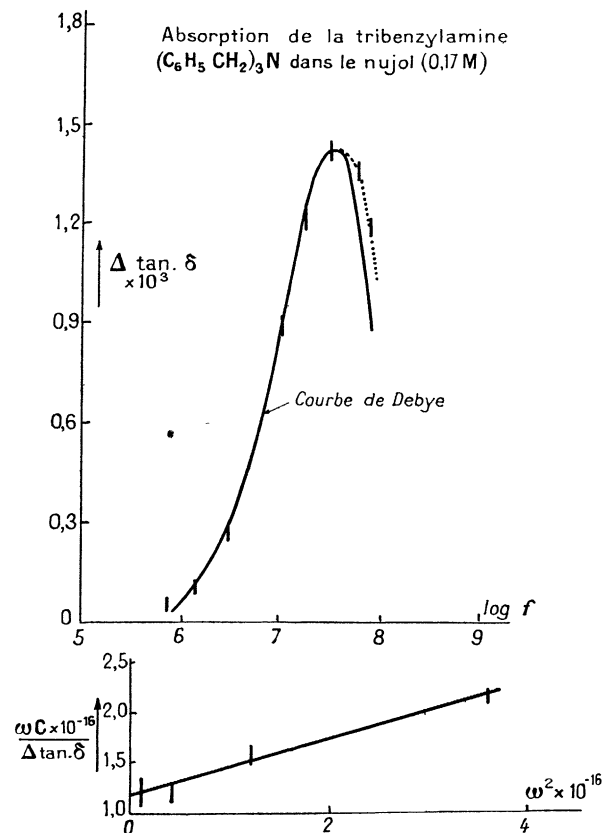
Ainsi, en portant  $\frac{\omega^2}{\Delta \text{tg } \delta}$  en fonction de  $\omega^2$ , on doit

Fig. 1.

obtenir, pour une perte du type Debye, une ligne droite de gradient positif et d'interception positive. On peut déduire de ces paramètres de la raie de relaxation et le moment dipolaire du composé dissous.

Pour une solution diluée 0,17 mol-g/l de triéthylamine dans le Nujol, les pertes observées sont représentées sur la figure 1, où les valeurs de l'incrément

de  $\text{tg} \delta$  sont portées en fonction du logarithme de la fréquence  $f$  (en cycles par seconde). La raie définie par représentation de  $\frac{\omega c}{\Delta \text{tg} \delta}$  en fonction de  $\omega^2$  conduit à

$$\tau = 5,2 \cdot 10^{-9} \text{ s}, \quad \mu = 0,55 \text{ D.}$$

En introduisant ces valeurs dans la relation de Debye (équ. (1)), une courbe d'absorption calculée peut être construite; elle s'accorde de façon satisfaisante avec les valeurs observées de  $\Delta \text{tg} \delta$ . Notons cependant

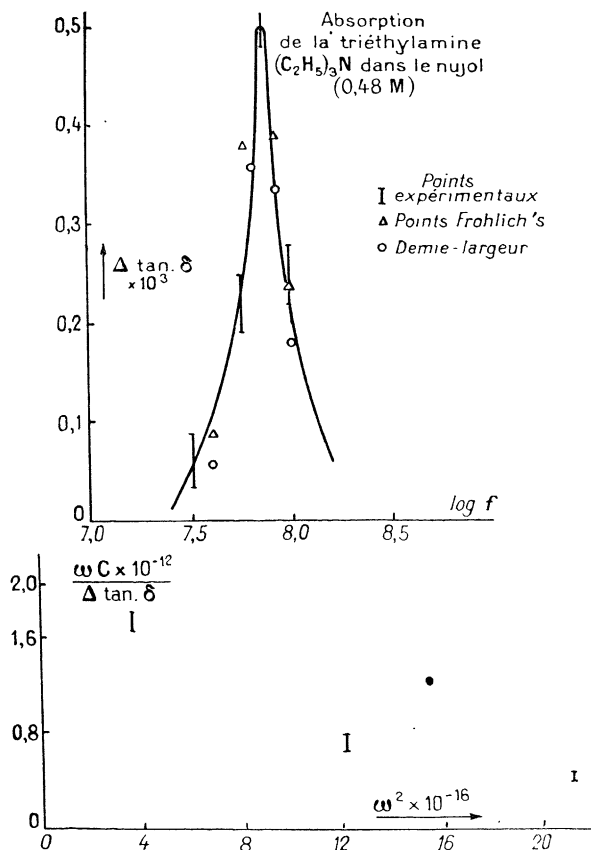


Fig. 2.

que des écarts apparaissent du côté haute fréquence du pic d'absorption (qui est assez voisin de la limite de la gamme de fréquences mesurables).

Le moment dipolaire mesuré ci-dessus,  $\mu = 0,55 \text{ D}$  dans le Nujol peut se comparer de façon acceptable avec la valeur  $\mu = 0,65 \text{ D}$  mesurée récemment dans le benzène [2]. Les temps de relaxation ont été discutés qualitativement à l'aide de la relation de Debye basée sur le facteur de Stokes pour une sphère de rayon  $a$

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

On sait que cette relation est quantitativement peu satisfaisante [3]. Fischer a suggéré [5] de remplacer  $\eta$  par  $0,36 \eta$ , afin de tenir compte de la « viscosité moléculaire » du solvant.

Sur cette base, notre valeur de  $\tau$  suggère un volume moléculaire d'environ  $100 \text{ \AA}^3$ , soit à peu près  $1/3$  de ce que l'on pouvait attendre pour la molécule de tribenzylamine. Ces valeurs soulignent que l'absorption introduit l'orientation dipolaire de l'ensemble mais que la molécule de tribenzylamine n'est pas rigide. Une approximation bien meilleure, tenant compte du facteur de viscosité correct, a été faite récemment [6].

En ce qui concerne la triéthylamine, elle a été étudiée pour quatre concentrations dans le Nujol, (dans la gamme  $0,4$  à  $1,6 \text{ mol-g/l}$ ), et également pour le liquide pur. Les résultats, pour la solution la plus diluée sont donnés par la figure 2. Il est clair que le contour est très différent de celui d'une absorption de relaxation dipolaire de Debye; le pic est beaucoup plus aigu. En outre, la courbe reliant  $\frac{\omega c}{\Delta \text{tg} \delta}$  à  $\omega^2$  est fort éloignée ici de la ligne droite et donne un gradient négatif inadmissible.

Le contour trouvé ici est, en fait, très semblable à celui de l'absorption non résolue de l'ammoniac pour la longueur d'onde de  $1,2 \text{ cm}$ . Cette absorption bien connue de l'ammoniac perd toute sa structure fine pour des pressions de l'ordre de  $10 \text{ cm}$  et le contour de la bande résultante a été étudié par Fröhlich sous le nom « d'absorption de résonance, [7]. La relation de Fröhlich est

$$\text{tg} \delta = \frac{\Delta \varepsilon}{2\varepsilon} \left[ \frac{\omega\tau}{1 + (\omega + \omega_0)^2 \tau^2} + \frac{\omega\tau}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2} \right], \quad (4)$$

où  $\Delta \varepsilon$  est l'abaissement de la constante diélectrique, lorsqu'on passe des basses aux hautes fréquences par rapport au pic d'absorption;  $\frac{\omega_0}{2\pi}$  est la fréquence propre de l'oscillateur absorbant. Il résulte de (4) que :

$$\omega_{\text{max}} = \frac{1}{\tau} (1 + \omega_0^2 \tau^2)^{\frac{1}{2}}; \quad \text{tg} \delta_{\text{max}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \omega_{\text{max}} \tau,$$

où le maximum se rapporte à la valeur de  $\text{tg} \delta$ .

En appliquant ces relations nous avons trouvé, pour la concentration  $0,48 \text{ mol-g/l}$ ; les valeurs

$$\tau = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ s}; \quad \omega_0 = 4,5 \cdot 10^8 \text{ c/s.}$$

Les points calculés en portant ces valeurs dans l'équation (4) sont donnés dans la figure 2; on pourra les comparer aux données expérimentales. Pour la solution  $0,83 \text{ mol-g/l}$ , les valeurs, qui s'accordent avec l'absorption donnée par l'expérience, sont

$$\tau = 0,44 \cdot 10^{-8} \text{ s}; \quad \omega_0 = 5,1 \cdot 10^8 \text{ c/s.}$$

Il y a une différence marquée entre ces deux valeurs de  $\tau$ ; la signification de ce changement de la valeur de  $\tau$  est plus clairement exprimée par une autre représentation de l'absorption de résonance.

L'absorption de l'ammoniac gazeux a été également traitée [8] à l'aide de la théorie de l'élargissement par chocs de Van Vleck et Weisskopf [9]; on en déduit la relation

$$\varepsilon'' \text{tg} \delta = S \frac{\nu}{\nu_0^2} \left[ \frac{\Delta \nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta \nu^2} + \frac{\Delta \nu}{(\nu + \nu_0)^2 + \Delta \nu^2} \right]. \quad (5)$$

Ici,  $S$  représente une constante pour les molécules

absorbantes, dont la fréquence de résonance est  $\nu_0$ , et  $\nu$  la fréquence du champ appliqué.  $\Delta\nu$  est la largeur de la courbe de résonance à mi-hauteur du maximum. Elle se lie au temps moyen entre les chocs ( $t$ ) par l'équation :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi t}. \quad (6)$$

Quand cette relation est introduite dans l'équation [5], celle-ci se transforme justement en une expression du même type que celle de Frölich, avec  $t$  remplacé maintenant par  $\tau$ . Si cette identification de  $\tau$  à une absorption de résonance, avec un temps de choc moyen, peut être acceptée, on arrive alors à comprendre aisément sa variation avec la concentration.

De fait, Cleeton et Williams et Bleaney et Penrose [8] ont utilisé avec succès la relation :  $t \times \text{pression} = \text{const.}$  dans leurs calculs de l'ammoniac gazeux. Par suite, il est intéressant de rechercher si cette relation, sous la forme  $t \times \text{concentration} = \text{const.}$ , est applicable à nos résultats.

Tout d'abord, l'équation (6) peut être appliquée aux demi-largeurs (mesurées directement) des absorptions à 0,48 et 0,83 mol-g/l.

c (mol g/l).	$\tau \cdot 10^8$ , Froehlich par l'équation (4).	$t \cdot 10^8$ , V. V. et W. par l'équation (6).	$(\tau c) \cdot 10^8$ .	$(tc) \cdot 10^8$ .
	0,48	1,0	0,77	0,48
0,83	0,44	0,38	0,37	0,32

L'imprécision dans la détermination de  $t$  est bien

moindre que celle correspondant à la détermination de  $\tau$ ; la valeur de  $\omega_0$  (fréquence de résonance) est constante, dans la limite des erreurs expérimentales, à  $1,8 \pm 0,3 \cdot 10^8$  c/s. En prenant  $(t \times c) = 0,34 \cdot 10^8$ , les courbes expérimentales d'absorption à 1,09 et 1,59 mol-g, et pour la triéthylamine pure sont reproduites de façon satisfaisante, bien que, par suite de la variation de  $t$  avec la concentration, le maximum des courbes d'absorption, se soit déplacé, pour ces substances, au delà des limites de l'appareil utilisé.

*En résumé*, on peut dire :

a. que la triéthylamine en solution montre une absorption de résonance typique, centrée vers 80 Mc, qui se comporte de manière semblable à celle de l'absorption de l'ammoniac gazeux à 1,2 cm;

b. que le contour d'absorption s'accorde (pour quatre concentrations dans le Nujol et pour l'état liquide pur) avec les équations représentant une absorption de résonance;

c. un fait quelque peu surprenant est que, au moins qualitativement, l'influence de la concentration en solution semble suivre la représentation d'élargissement par choc, avec cette hypothèse que seuls interviennent les chocs entre les molécules de triéthylamine, le solvant ne jouant d'autre rôle que celui de là dilution;

d. en déterminant (par son absorption infrarouge) et en variant systématiquement la teneur en eau de la triéthylamine, nous avons pu éliminer l'hypothèse (aimablement signalée à nous, à Paris, par M. Freymann) que les pertes dans la triéthylamine auraient pu être dues à des traces d'eau.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- [1] DEBYE. — *Physik Z.*, 1934, **35**, 101.  
 [2] COWLEY. — *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3557.  
 [3] BOTTCHEK. — *Theory of Electric Polarisation*. Elsevier Pub. Co., 1952, p. 389 et seq.  
 [4] DEBYE. — *Polar Molecules*, Chemical Catalogue Co., New-York, 1929.  
 [5] FISCHER. — *Physik Z.*, 1939, **40**, 645.  
 [6] HILL Miss N. E. — *Nature*, 1953, **171**, 836.  
 [7] FROHLICH. — *Theory of Dielectrics*, O. U. P., 1949, p. 98 et seq.  
 [8] CLEETON et WILLIAMS. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 234.  
 BLEANEY et PENROSE. — *Proc. Phys. Soc.*, 1943, **59**, 418.  
 BLEANEY et LOUBSTER. — *Nature*, 1948, **161**, 522.  
 [9] VAN VLECK et WEISSKOPF. — *Rev. Mod. Physics*, 1945, **17**, 227.