



Contribution à l'étude de la conductibilité électrique des liquides polaires purs

Georges Brière

► To cite this version:

Georges Brière. Contribution à l'étude de la conductibilité électrique des liquides polaires purs. Physique [physics]. Faculté des sciences de l'Université de Grenoble, 1963. Français. <NNT : >. <tel-03783332>

HAL Id: tel-03783332

<https://hal.science/tel-03783332v1>

Submitted on 22 Sep 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

N° d'ordre :
344

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Georges BRIÈRE

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude de la conductibilité électrique
des liquides polaires purs

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 22 Juillet 1963 devant la Commission d'examen :

MM. M. SOUTIF	<i>Président</i>
N. FÉLICI	} <i>Examineurs</i>
P. TRAYNARD	
P. GRIVET	<i>Invité</i>

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
P A R I S — 1 9 6 3

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens honoraires : MM. FORTRAT P., MORET L., Membre de l'Institut.

Doyen : M. WEIL L.

Professeurs :

WOLFERS F.	Physique.
NÉEL L.	Physique expérimentale, Membre de l'Institut.
DORIER A.	Zoologie.
HEILMANN R.	Chimie organique.
KRAVTCHENKO J.	Mécanique rationnelle.
CHABAUTY C.	Calcul différentiel et intégral.
PARDE M.	Potamologie.
BENOIT J.	Radioélectricité.
CHÈNE M.	Chimie papetière.
BESSON J.	Électrochimie.
WEIL L.	Thermodynamique.
FELICI N.	Électrostatique.
KUNTZMANN J.	Mathématiques appliquées.
BARBIER R.	Géologie appliquée.
SANTON L.	Mécanique des fluides.
OZENDA P.	Botanique.
FALLOT M.	Physique industrielle.
MOUSSA A.	Chimie nucléaire.
TRAYNARD P.	Chimie.
SOUTIF M.	Physique.
GRAYA A.	Hydrodynamique.
REEB G.	Mathématiques M. P. C.
BLAMBERT M.	Mathématiques.
BONNIER E.	Électrochimie.
DESSAUX G.	Physiologie animale.
PILLET E.	Électrotechnique.
DEBELMAS J.	Géologie.
VAUQUOIS B.	Mathématiques appliquées.
PEAUD-LE-NOEL	Biosynthèse de la cellulose.

Professeurs à titre personnel :

GALVANI O.	Mathématiques.
REULOS R.	Théorie des champs.
AYANT	Physique approfondie.
GALLISSOT F.	Mathématiques appliquées.
M ^{lle} LUTZ ÉLIZ	Mathématiques.
BOUCHEZ R.	Physique nucléaire.
LIBOUTRY L.	Géophysique.
MICHEL R.	Géologie et Minéralogie.
GERBER R.	Mathématiques.
PAUTHENET R.	Électrotechnique.

Professeurs sans chaire :

SILBER R.	Mécanique des fluides.
MOUSSIEGT J.	Électronique.
BARBIER J.-C.	Physique.
BUYLE-BODIN	Electronique.
M ^{me} KOFER	Botanique.
DREYFUS	Thermodynamique.
VAILLANT	Zoologie et Hydrobiologie.

Professeurs associés :

RADENKOVIC D.	Mécanique.
BEUN	Thermodynamique.
BORELLI	Mécanique.
REIZMICK	Physiologie végétale.
LUMER	Mathématiques.

Maîtres de Conférences :

M ^{me} LUMER L.	Mathématiques.
PERRET R.	Servomécanismes.
ARNAUD P.	Chimie.
M ^{me} BARBIER M.-J.	Électrochimie.
BRISSENEAU P.	Physique.
COHEN J.	Électrotechnique.
M ^{me} SOUTIF J.	Physique.
DEPASSEL R.	Mécanique.
ROBERT A.	Chimie papetière.
ANGLES D'AURIAC	Mécanique des fluides.
BIAREZ J.	Mécanique physique.
COUMES A.	Electronique.
DODU J.	Mécanique des fluides.
DUCROS P.	Minéralogie et Cristallographie.
GIDON P.	Géologie et Minéralogie.
GLENAT R.	Chimie.
HACQUES G.	Calcul numérique.
LANCIA R.	Physique automatique.
PEBAY-PEROULA J.	Physique.
GASTINEL N.	Mathématiques appliquées.
LACAZE A.	Thermodynamique.
GAGNAIRE D.	Chimie papetière.
DEGRANCE C.	Zoologie.
KLEIN J.	Mathématiques.
M ^{me} KAHANE J.	Physique.
RASSAT	Chimie systématique.
DEPORTES C.	Chimie.
DEPOMMIER P.	Physique nucléaire.
POLOUJADOFF M.	Électrotechnique.
BARRA J.	Mathématiques appliquées.
M ^{me} BOUCHE L.	Mathématiques.
PERRIAUX J.	Géologie.
SARROT-REYNAUD	Géologie.
CAUQUIS G.	Chimie générale.
LABBÉ A.	Botanique.
BETHOUX P.	Mathématiques appliquées.

A MA FEMME

A MONSIEUR LE PROFESSEUR N. FÉLICI

Je tiens à présenter le témoignage respectueux de ma reconnaissance à M. le Professeur L. Néel pour l'accueil bienveillant qui m'a été réservé au Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal qu'il dirige à Grenoble.

Cette étude a été accomplie sous la direction de M. le Professeur N. Félici; je suis heureux de pouvoir lui rendre l'hommage de toute ma gratitude et dire combien la qualité de son enseignement ainsi que la sollicitude qu'il n'a cessé de me prodiguer ont fortement stimulé mon travail d'initiation à la recherche en m'apportant le plus précieux des encouragements.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à M. le Professeur P. Traynard auprès de qui j'ai trouvé le conseiller éminent et le directeur de mes nouvelles fonctions d'enseignant.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M. le Professeur M. Soutif qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury de cette Thèse.

Que M. P. Grivet, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, veuille bien recevoir l'hommage de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a manifesté avec bienveillance pour mon travail.

Je veux enfin remercier M. E. Gartner, Chef de Laboratoire au C. N. R. S., ainsi que tout le personnel technique du Laboratoire pour l'aide constante qu'ils m'ont apportée avec beaucoup d'obligeance et de cordialité.

LABORATOIRE D'ÉLECTROSTATIQUE

(Professeur N. FÉLICI)

Faculté des Sciences, Grenoble

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES LIQUIDES POLAIRES PURS

Par

GEORGES BRIÈRE

INTRODUCTION

Le but de ce travail est d'apporter une contribution à l'étude de la conductibilité électrique des liquides polaires.

Il pourrait sembler étonnant, à une époque où les méthodes d'investigation des propriétés de la matière deviennent chaque jour à la fois plus puissantes et considérablement plus compliquées, qu'un tel sujet, qui reste à tout moment dans le cadre de la physique élémentaire, ait vu son évolution condamnée depuis plus d'un demi-siècle à être constamment rétrograde.

Et pourtant la résistivité « spécifique » de nombreux liquides polaires, réputés isolants à l'époque d'Arrhénius, n'a fait que décroître au cours des années si l'on en juge par ces quelques valeurs relevées dans les Tables de Constantes, par ordre chronologique.

Alcool méthylique :

1,25 $M\Omega \cdot cm$ (Carvallo 1914)
0,6 » (Müller 1926)

Alcool éthylique :

100 $M\Omega \cdot cm$ (Carvallo 1914)
740 » (Danner 1922)
2,5 » (Müller 1926)

Thèse G. BRIÈRE, 1963 (p.)

Acétone :

8 000 $M\Omega \cdot cm$ (Carvallo 1914)
16 » (Kendall et Cross 1920)
5 » (Sata 1926)

Le nitrobenzène fait exception cependant :

1,1 $M\Omega \cdot cm$ (Walden 1911)
33 » (Bruner 1915)
80 » (Rabinowitsch 1926).

Pour faire le point à une date plus récente, nous reproduisons un extrait de la rubrique « Diélectriques » de la dernière édition (1962-1963) du Handbook of Chemistry and Physics.

Liquides.

Substances	Temp. °C	Résistivité $\Omega \times cm$
Alcool méthylique	...	$0,14 \cdot 10^6$
Alcool éthylique	15	$0,3 \cdot 10^6$
Eau distillée	18	$0,5 \cdot 10^6$

Cependant les exigences actuelles de certaines industries en matière de pureté, sont à l'origine de l'élaboration de procédés physico-chimiques révolutionnaires, capables même de bouleverser les méthodes du Laboratoire. La technique des résines échangeuses d'ions en est un exemple convaincant. Des mètres cubes d'eau de conductivité minimale sont préparés aujourd'hui à la demande, à l'aide d'un matériel réduit, tandis qu'il fallut les précautions infinies de Kohlrausch pour mener à bien la célèbre mesure de la conductibilité de l'eau pure.

Il revient à M. le professeur Félici d'avoir, le premier, suggéré l'épuration ionique des liquides organiques, purs chimiquement, par les résines synthétiques. Des résultats remarquables avaient déjà été obtenus avec l'acétone et le nitrobenzène (20) lorsque cette étude me fut confiée.

Armé de ce moyen nouveau dont l'efficacité incomparable devait se révéler dans tous les solvants polaires, j'ai été constamment stimulé par l'originalité des résultats qu'il m'était donné d'obtenir en nombre et la grande liberté avec laquelle j'ai pu conduire ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES D'ÉPURATION, CRITÈRES ÉLECTRIQUES ET RÉSULTATS

La conductibilité électrique des liquides polaires est très sensible à la présence d'impuretés de nature électrolytique, ce qui s'explique par le caractère de solvant ionisant que confère à ces liquides une permittivité élevée.

Une épuration ionique du liquide déjà purifié chimiquement est donc indispensable avant toute mesure ou utilisation électrique. La méthode générale inspirée des travaux de Kohlrausch et préconisée jusqu'ici, consiste à distiller soigneusement le liquide envisagé dans un appareillage irréprochable, en quartz ou en verre dur par exemple.

Dans le cas particulier de l'eau, il s'est avéré que la distillation permet d'atteindre une pureté extrême et n'impose pas une limite infranchissable ; la concentration d'ion minimale (10^{-7} E.g./litres) ainsi obtenue étant due à l'état physique de l'eau elle-même (29). Il est permis de parler alors de conductibilité spécifique. Par contre, pour tous les autres liquides la discordance et le manque de reproductibilité des résultats annoncés par les auteurs montrent que la conductibilité spécifique n'a jamais été atteinte (13) : la distillation est donc un procédé de purification insuffisant au-delà d'une certaine limite de concentration variable selon la nature du liquide.

Une méthode complémentaire, dite d'épuration électrique, sorte d'électrolyse en milieu non aqueux, très efficace dans le cas des liquides non polaires ainsi que l'a montré Jaffé (32), voit son action limitée par les phénomènes secondaires aux électrodes dans les solvants polaires (47). Tels sont les moyens d'épuration ionique dont on disposait jusqu'à ces dernières années et, bien souvent, leur inefficacité n'avait pas été clairement aperçue.

Cependant dès 1914, J. Carvallo (13), à la suite de travaux remarquables émettait l'idée paradoxale « que la majorité des liquides purs, même ceux dont le pouvoir ionisant est élevé, n'ont pas de conductibilité

propre appréciable », et dénonçait « le danger que peut présenter la manière de faire d'un grand nombre d'auteurs, consistant à attribuer à un liquide pur la conductibilité minimale observée sur lui ». Nous verrons bientôt à quel point ce jugement sévère était justifié.

Nous expliquerons dans cette première partie comment l'utilisation des techniques modernes d'échange d'ions sur résines synthétiques a permis de lever ces incertitudes en atteignant, dans deux cas au moins ce qui paraît bien être la résistivité spécifique.

I. — Pratique des échangeurs d'ions en milieu organique

Les propriétés remarquables des échangeurs d'ions synthétiques rendent possible une désionisation très poussée de nombreux liquides polaires. Il s'agit d'une méthode dynamique dont les modalités de fonctionnement, dans des conditions optimales, ont fait l'objet de notre Diplôme d'Études Supérieures et dont l'essentiel a été publié au *Journal de Physique* (5). Nous ne rappellerons brièvement que les points fondamentaux.

1° Choix des résines. Colonne d'échange. Circuit de recyclage. — Afin d'obtenir une efficacité maximale d'échange, nous avons envisagé d'opérer dans les conditions les plus favorables à la désionisation des solutions salines, dont l'exemple quotidien est celui de la déminéralisation de l'eau compte-tenu des exigences introduites par l'emploi d'un solvant nécessairement anhydre. Ces résines doivent être du type analytique, c'est-à-dire débarrassées des résidus de polymérisation, synthétisées à l'aide de produits purs, d'une granulométrie homogène, etc. Leur régénération aura été faite à un niveau très élevé à l'aide d'acide et de base pour usage analytique. Dans le cas d'une désioni-

sation totale, il convient d'utiliser des résines dont les groupes fonctionnels sont du type fort, à faible indice de réticulation et coefficient de sélectivité élevé, et mélangées en quantités équivalentes de telle sorte que le pH moyen reste constamment voisin de la neutralité (procédé Monobed-Amberlite) (34).

La hauteur du lit d'échangeur doit atteindre au moins 60 cm pour assurer un déplacement convenable de l'équilibre, ce qui dicte les dimensions de la colonne dans laquelle circule le liquide à épurer. Nous avons opéré en colonnes d'un mètre de hauteur environ. Lorsque la résine est restée au repos et en contact avec le liquide après un cycle d'épuration, le liquide effluent, lors de la remise en circulation se trouve dès le départ dans l'état de pureté ionique maximal si la vitesse d'écoulement est suffisamment lente (inférieure à 5 l/h pour une colonne de section égale à 10 cm² dans le cas de l'éthanol). Cependant, le circuit lui-même est une cause permanente de pollution et le liquide ne demeure propre, loin de l'échangeur, qu'après un temps de lavage compris entre quelques minutes et quelques heures selon la nature du liquide et des parois qu'il baigne. D'où la nécessité de recycler constamment le liquide dont la pureté ionique se dégrade plus ou moins rapidement dès qu'on arrête la circulation.

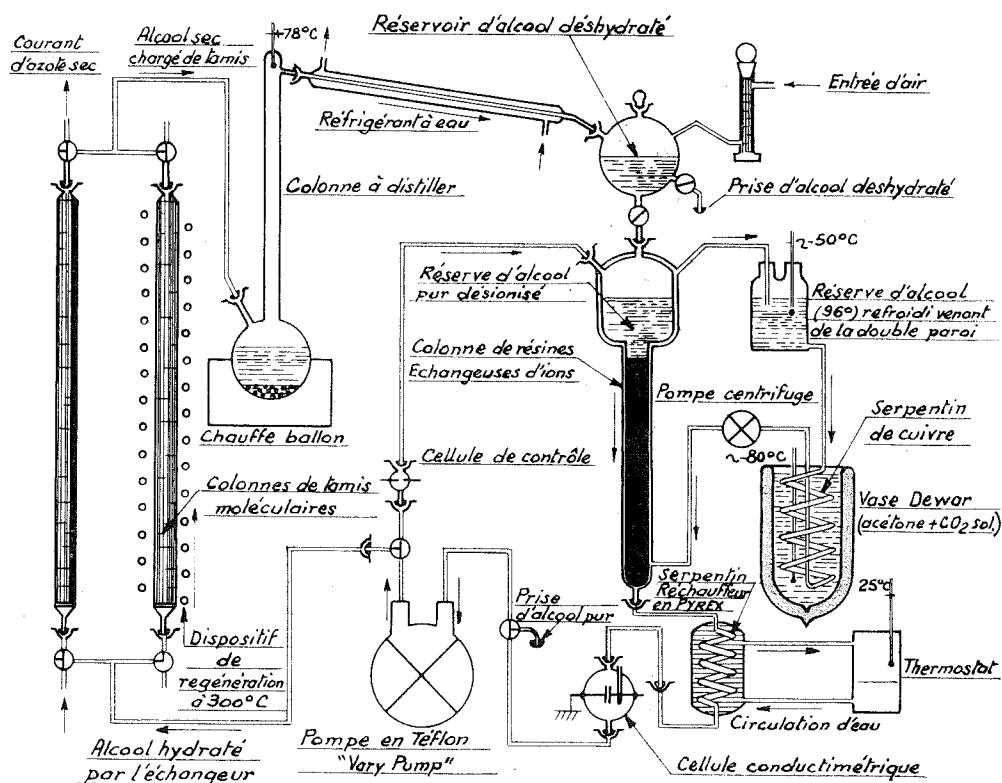
Nous reprenons le schéma général de l'installation définitive, on y trouve deux circuits distincts :

— Le circuit d'épuration ionique proprement dit, comprenant principalement l'échangeur et les cellules conductimétriques.

— Le circuit de déshydratation comprenant des colonnes de tamis moléculaires suivies d'un appareil à distiller qui permettent de maintenir très faible la teneur en eau du liquide traité.

2° Échange en milieu anhydre. — La transposition pure et simple en milieu organique des méthodes d'épuration des solutions aqueuses par les échangeurs synthétiques soulève entre autres une difficulté majeure : opérer en l'absence de toute trace d'eau, alors que la résine en contient à la livraison entre 45 et 60 p. 100. D'autre part, les auteurs qui ont étudié l'efficacité des échangeurs d'ions en milieu non aqueux, n'ont jamais poussé très loin la déshydratation préalable de l'échangeur de telle sorte qu'on doit se demander *a priori* si une partie de cette eau ne représente pas un milieu fonctionnel indispensable. Il faut souligner en effet que les sites actifs régénérés portent soit des groupements OH⁻, soit des groupements H⁺ et que l'effet global de fixation d'une impureté saline binaire se traduit par la libération d'une molécule d'eau. En fait, même après une déshydratation pratiquement totale, l'efficacité des résines s'est toujours maintenue.

D'une élimination aisée au début, l'eau de la résine

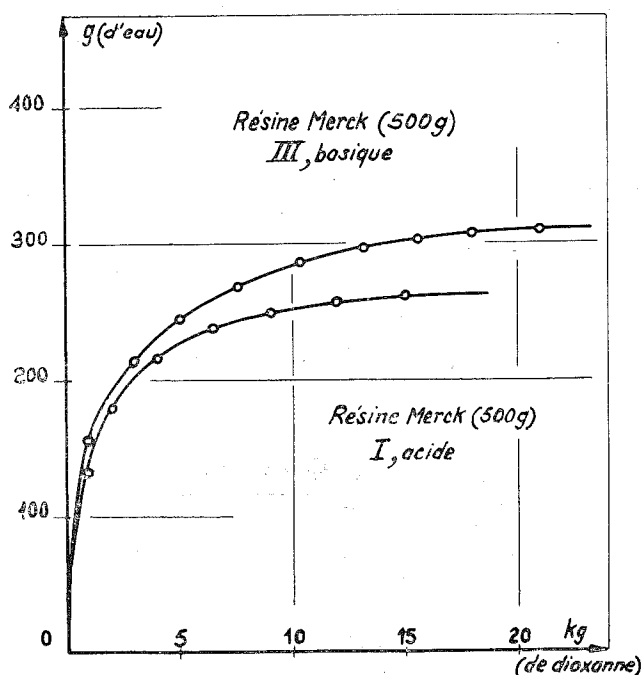


1. — Schéma général de l'appareillage de purification.

devient de moins en moins libérable. On peut grossièrement considérer qu'il existe des forces capillaires de rétention de l'eau « libre », des forces d'imbibition voire même osmotiques de nature physique, qui absorbent l'eau dans le réseau du polymère et peut-être des liaisons chimiques fixant l'eau de constitution (la synthèse des résines étant effectuée en solution hydro-organique).

Nous avons envisagé la déshydratation en deux temps :

— Entraînement de l'eau par diffusion dans un liquide anhydre avide d'eau. Pour des raisons de commodité, le dioxanne nous a paru le mieux adapté : il peut être déshydraté et distillé sur sodium et de plus son point d'ébullition supérieur au point de fusion du sodium assure une déshydratation par contact avec le métal liquide. Le dioxanne est miscible à l'eau en toutes proportions ce qui est utile lorsque la résine neuve, gorgée d'eau, y est mise à macérer. Nous reprenons les courbes de déshydratation obtenues avec deux échantillons de 500 g à l'état initial, de résines Merck I et III (courbe I).



COURBE I. — Déshydratation des résines Merck I et III par le dioxanne. Quantité d'eau extraite de 500 g de résine en fonction du poids de dioxanne utilisé.

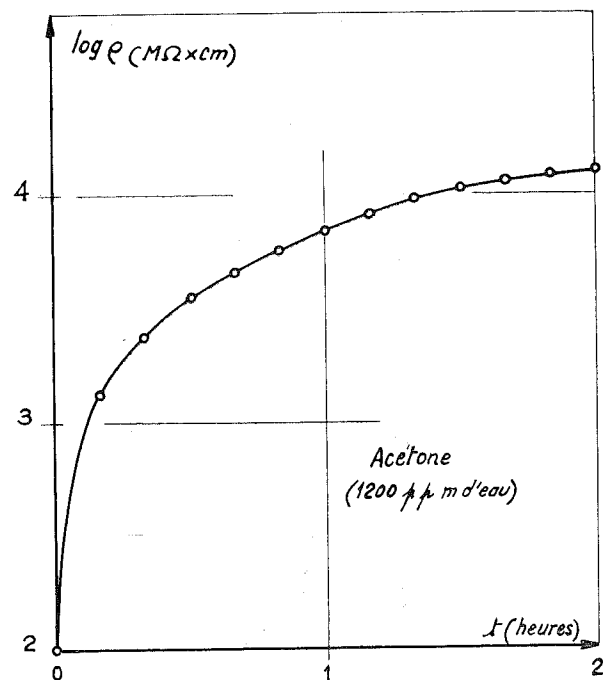
Précisons que le passage de la résine à l'étuve doit être évité, même à une température inférieure à la température de décomposition. Nous avons observé dans ce cas une tendance souvent signalée des particules au fractionnement lors de la remise en contact avec un liquide.

— Le dioxanne qui imprègne la résine étant peu volatil est remplacé ensuite par de l'éther éthylique, déshydraté et distillé lui aussi sur sodium. L'éther est évaporé sous vide anhydre ou bien on lui substitue progressivement le liquide à épurer par simple écoulement en colonne.

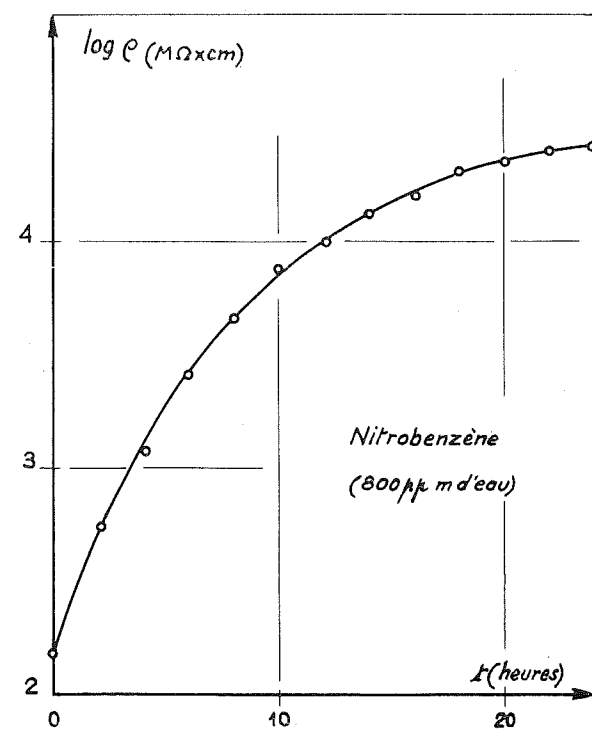
Finalement nous avons pu effectuer en présence de l'échangeur, des cycles successifs d'épuration sur des liquides dont l'humidité relative n'atteignait pas 20 p. p. m. (cas du nitrobenzène et du propanol). Dans le cas des alcools méthyliques et éthyliques cette limite était de quelques centaines de p. p. m.

3° Évolution de la conductibilité électrique du liquide en cours d'épuration. — Une fois la résine et le liquide à épurer, déshydratés au mieux de nos possibilités, l'appareillage de verre est lavé avec soin à l'acétone et séché sous courant d'azote. Le liquide, introduit à l'abri de l'air extérieur, est mis en circulation à l'aide de la pompe en téflon pendant plusieurs heures, de manière à nettoyer les parois qui seront en contact avec le liquide désionisé.

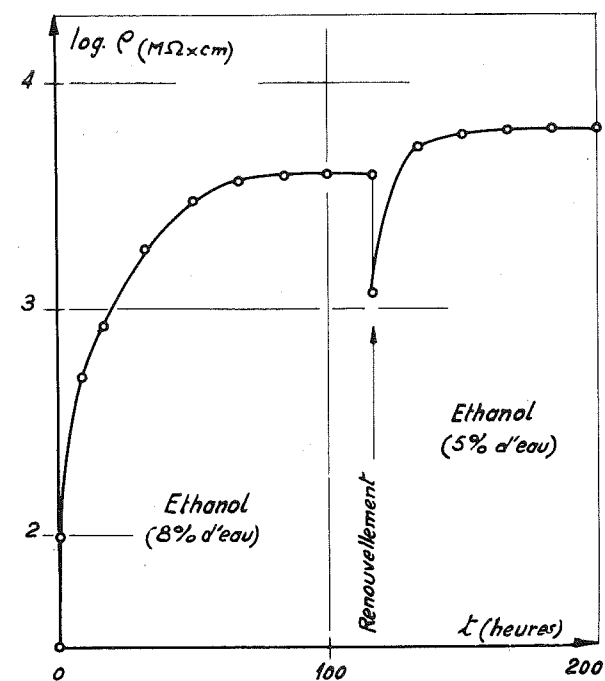
Après remplacement du liquide pollué, par une nouvelle prise anhydre et fraîchement distillée, la résine est mise en colonne. Nous avons relevé alors l'évolution, grâce à une cellule placée dans le circuit de recyclage, de la conduction électrique dans le liquide à la sortie du lit d'échange. Les courbes suivantes représentent la variation de la résistivité en fonction du temps,



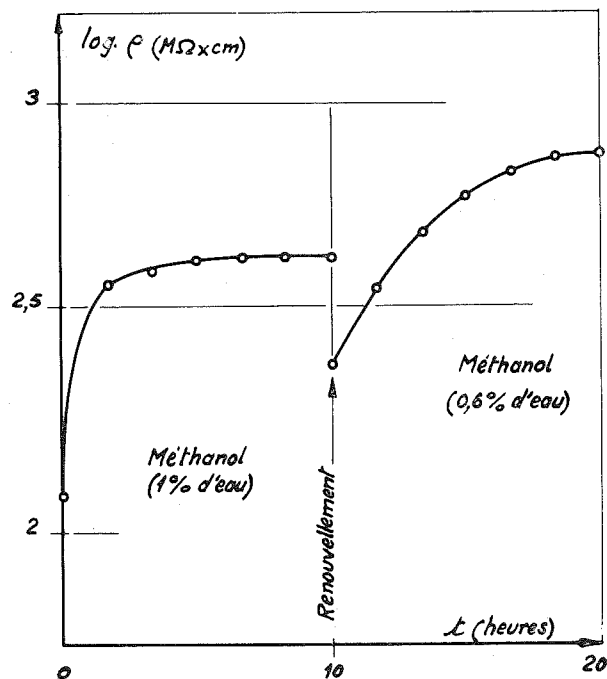
COURBE 2. — Désionisation de l'acétone à la température ordinaire. Logarithme de la résistivité mesurée en fonction du temps de circulation sur résines.



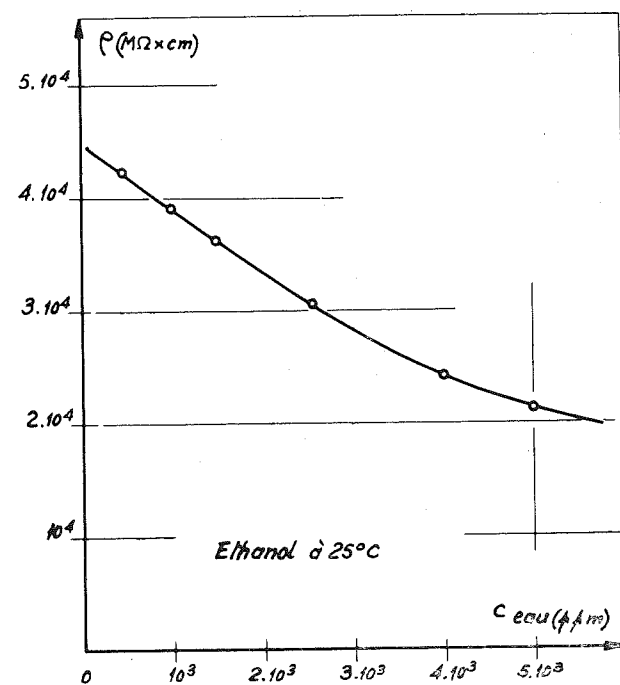
COURBE 3. — Désionisation du nitrobenzène à la température ordinaire. Logarithme de la résistivité mesurée en fonction du temps de circulation sur résines.



COURBE 5. — Influence de la teneur en eau sur la désionisation de l'éthanol à la température ordinaire. Logarithme de la résistivité mesurée en fonction du temps de circulation sur résines.



COURBE 4. — Influence de la teneur en eau sur la désionisation du méthanol à la température ordinaire. Logarithme de la résistivité mesurée en fonction du temps de circulation sur résines.



COURBE 6. — Désionisation de l'éthanol sur résines portées à $80^\circ C$. Résistivité maximale de l'éthanol à $25^\circ C$ en fonction de sa concentration en eau.

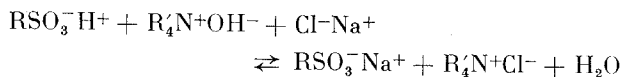
La pureté relative des liquides se trouve donc améliorée du même facteur. Pourtant l'activité des résines, dans des conditions déterminées, doit elle aussi être limitée, à un niveau bien supérieur il est vrai, à celui de la distillation. Le rôle du froid, le prouve nettement.

Nous verrons de même dans la troisième partie de notre exposé que l'étude des liquides ioniquement purs ainsi obtenus, lorsqu'ils sont soumis à des champs électriques intenses, conduit à admettre l'existence d'ions parasites, étrangers au liquide, en concentration infime que l'échangeur semble incapable de fixer.

III. — Discussion de la méthode proposée

1^o Limitation de l'activité de l'échangeur. — Après l'exposé succinct des résultats donnés par la méthode précédemment décrite, nous devons nous demander d'où viennent les limitations nouvelles, rencontrées dans la recherche d'une purification toujours plus poussée des liquides, et pourquoi il nous a été possible de les faire varier au profit d'une désionisation plus complète.

Les équations de principe, qui caractérisent l'échange peuvent se résumer à celle-ci :



ce qui porte à considérer l'épuration comme une réaction équilibrée, très déplacée vers la droite. L'opération effectuée en colonne accentue ce déplacement de la même manière qu'une distillation comportant de nombreux plateaux théoriques ou une extraction fractionnée par partages multiples. Or nous avons constaté expérimentalement que la pureté ionique atteint vite une limite qu'une augmentation de hauteur du lit de résine, ou ce qui revient au même un recyclage indéfiniment prolongé, ne parviennent pas à modifier.

Le schéma équilibré, laissant entrevoir la possibilité d'une épuration en principe totale, ne rend donc plus compte de la nature des phénomènes mis en jeu aux très faibles concentrations. Une première objection, aisément écartée, pourrait invoquer l'influence de l'eau que contiennent, malgré une déshydratation efficace, les liquides épurés. Il ne s'agit pas tant de l'eau libérée par la réaction d'échange (au plus égale en concentration équivalente à celle, infime, des impuretés initiales : le liquide distillé avant désionisation possède une résistivité voisine de $10^7 \Omega \times \text{cm}$, ce qui correspond à une teneur en eau, après échange total, de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-3} p. p. m.) mais plutôt des quelques 10 à 100 p. p. m. d'eau que le liquide retient encore après passage sur tamis moléculaire, ou acquiert lors de son contact avec la résine. Nous avons pu montrer qu'une telle hydratation parasite a une influence absolument négligeable sur la conductibilité des liquides polaires dans l'état de pureté où nous les avons obtenus ; l'extrapolation à une concentration en eau nulle étant d'ailleurs toujours possible.

Une autre objection qui vient à l'esprit a trait au rôle des parois comme cause permanente de pollution et l'on est en droit de penser que la limite finale viendrait de l'établissement d'un équilibre entre la pollution par les parois et l'épuration sur l'échangeur. Nous avons suivi effectivement, à chaque début d'expérience, la lutte entre ces deux antagonismes qui se traduit ici par des fluctuations du courant électrique mesuré, chaque impulsion de la pompe volumétrique faisant décroître le courant en injectant dans la cellule un liquide fraîchement épuré. Cependant d'autres observations montrent qu'après une période prolongée de lavage la conductibilité minimale n'est pas due à la pollution par les parois. En fabriquant le bas de colonne et la cellule de mesure en silice pure au lieu du pyrex, on n'a pas observé d'augmentation de la résistivité dans le cas du nitrobenzène. Elle n'a pas été affectée non plus dans le cas de l'éthanol et du méthanol par un serpentin de pyrex dont la longueur atteignait cependant 8 m, seul le temps de lavage s'est trouvé accru.

Il apparaît donc que c'est la résine elle-même qui introduit une limite maximum d'épuration, ce qui revient à dire que l'échangeur, au terme de son efficacité possède un caractère polluant, supérieur à celui du circuit, qui impose une concentration minimale, non nulle, d'impuretés ioniques.

2^o Essai d'interprétation du rôle de la température sur l'efficacité de l'échange.

— La cinétique de désionisation est régie avant tout par la diffusion des ions à travers les mailles du polymère avant leur accès aux sites d'échange : une élévation de température équivaut donc à un accroissement de la vitesse de réaction, c'est pourquoi le domaine de stabilité des résines avant décomposition thermique est une caractéristique importante à considérer dans toute application. Cependant nous venons de voir que, dans le but qui nous intéresse, le recyclage prolongé du liquide doit mener à l'équilibre même si la vitesse de réaction est relativement faible. Nous avons constaté effectivement qu'une augmentation de la température n'apporte pas d'amélioration quant à la pureté finale du liquide ; c'est bien au contraire, vers les basses températures qu'un effet favorable très marqué a été relevé. Il semble alors qu'une interprétation énergétique, plutôt que cinétique, rende mieux compte de ce résultat expérimental dont l'origine est sans doute fort complexe. L'étude thermodynamique de l'échange d'ions a montré que la réaction, écrite en début de paragraphe, est fortement exothermique, la chaleur dégagée ne correspond pas uniquement à la neutralisation des ions de l'eau, il s'ajoute un terme dû à la substitution des cations de la solution aux protons mobiles de la résine et des anions aux hydroxiles. Le coefficient de sélectivité qui traduit l'aptitude de la résine à l'échange d'ions doit nécessairement être sensible à la température,

un abaissement de celle-ci favorisant l'équilibre par application de la loi de Van't Hoff (à condition toutefois que le temps de passage de la solution sur l'échangeur soit suffisant pour ne pas gêner l'évolution cinétique vers l'équilibre final, ce qui est toujours le cas pour un recyclage indéfini).

D'un tout autre point de vue, les liaisons existant entre la résine et les impuretés retenues peuvent avoir leur origine dans un mécanisme d'adsorption générale, à la surface des macromolécules.

La chromatographie sur résines saturées en est une manifestation très démonstrative, que l'adsorbat soit ionique ou non. Dans ce cas, il est bien connu que les températures décroissantes favorisent d'une manière considérable ce genre de phénomènes.

Nous avons tenté d'observer une action semblable en interposant après la colonne de résines acide et basique mélangées, maintenue à 25° C, une seconde colonne contenant uniquement de la résine acide et portée à — 30° C, l'alcool éthylique ainsi désionisé et ramené à 25° C possédait à la sortie de chaque colonne une résistivité à peu près identique ($10^4 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$),

bien inférieure à la résistivité limite ($5 \cdot 10^4 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$). La seconde colonne n'a donc pas eu d'action apparente, mais il est difficile de distinguer le rôle de l'adsorption de celui de l'échange puisqu'ils agissent simultanément et dans cette expérience, en sens inverse (l'échange acidifie l'alcool en le rendant plus conducteur).

Signalons enfin le rôle très important de la constante diélectrique du liquide sur l'activité de l'échangeur. Toutes deux croissent ensemble. Ce parallélisme a été observé sur une série de solvants de permittivité croissante (35); il doit se retrouver sur un même liquide, lorsqu'un abaissement de température voisin de 100° C parvient presque à doubler la constante diélectrique initiale (éthanol-méthanol). Dans un essai de désionisation de l'isopropanol pour qui la constante diélectrique possède un maximum, nous avons pu voir effectivement la résistivité maximale ramenée à une température constante, croître progressivement avec le refroidissement du lit de résine puis diminuer brusquement au-delà d'une certaine température, ce qui correspond précisément à des variations de même sens de la constante diélectrique.

DEUXIÈME PARTIE

AUTOPROTOLYSE DES LIQUIDES PURS; LEUR CONDUCTIBILITÉ. GÉNÉRALISATION

Dans une étude récente consacrée à l'autoprotolyse de certains alcools, A. Tézé et R. Schaal (42) signalent le manque de mesures systématiques consacrées à la détermination des produits ioniques des solvants purs et ils indiquent que les difficultés rencontrées expérimentalement en sont la cause principale.

Il semble pourtant qu'il faille rechercher bien plus loin l'origine de cette indifférence envers un sujet dont l'étude ne serait cependant pas sans intérêt, car les chimistes organiciens affirment régulièrement qu'une des insuffisances principales des schémas réactionnels courants, réside dans le fait que ces schémas font abstraction du solvant dont l'influence doit pourtant être grande, surtout sur les réactions hétérolytiques, mais dont on ignore presque tout (44). Autant aborder en effet l'étude des solutions électrolytiques en faisant abstraction des connaissances acquises sur l'état physique de l'eau pure et son caractère amphotère.

Dans le cas de l'eau, depuis l'hypothèse d'une ionisation naturelle faite par Van't Hoff jusqu'aux célèbres mesures conductimétriques de Kohlrausch, que l'électrométrie des solutions acido-basiques a confirmées ensuite, le succès a été total. Pour tous les autres liquides, il en a été différemment et la généralisation hâtive faite au début de ce siècle par Walden (46), a fait dire en 1914 à J. Carvallo (13) que l'affirmation d'une ionisation

naturelle des liquides autres que l'eau, pour rendre compte des conductibilités minimales observées n'était au fond qu'une hypothèse gratuite.

Par la suite, au cours des années 1920-1930, des mesures électrométriques en solutions organiques ont fourni d'autres valeurs des produits ioniques de plusieurs solvants, fort différentes de celles annoncées auparavant par Walden.

Le recouplement entre conductimétrie et électrométrie, qui avait fait triompher la théorie de l'ionisation spontanée de l'eau, se montrait donc impossible pour les autres solvants. C'est dans ce divorce, semble-t-il, qu'il faut rechercher la cause profonde du discrédit jeté sur l'idée d'ionisation spontanée et les mesures s'y référant.

De nos jours cependant, l'hypothèse de l'ionisation est conservée par les auteurs qui font confiance à la potentiométrie et tiennent en piètre estime les mesures conductimétriques. Effectivement, la conductimétrie, pour être significative, exigerait une pureté ionique extrême de manière à atteindre la spécificité tandis que la construction d'une chaîne d'électrodes, quelle que soit la nature du solvant pour peu qu'il ionise les électrolytes dissous, requiert des quantités notables d'ions introduits, dont on connaît par conséquent la nature et la concentration avec précision.

Notre présent travail nous a fait retrouver des valeurs

de conductibilité électrique, à propos du méthanol et de l'éthanol, en concordance parfaite avec l'électrométrie, ce qui permet de reprendre les idées de Walden sur une base bien plus solide.

I. — Conductibilité spécifique et produit ionique des solvants ionisés

Rappelons les deux principales méthodes de détermination directe des concentrations ioniques d'un liquide pur dont on suspecte l'ionisation spontanée. La généralisation du cas bien connu de l'eau permettra de mener rapidement cet exposé.

1° Conductimétrie. — La mesure précise de la conductibilité de l'eau la plus pure permet de calculer le produit ionique de l'eau si les mobilités des ions hydratés H^+ et OH^- sont connues. Elles sont données globalement par la conductibilité équivalente limite :

$$\Lambda_0, H_2O = \lambda_0, H^+ + \lambda_0, OH^- \text{ (en } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ E. g}^{-1}\text{)}$$

obtenue par application de la loi d'additivité des conductibilités équivalentes extrapolées à concentration nulle, des solutions d'un acide et d'une base, tous les deux forts et de leur sel correspondant. Ainsi :

$$\Lambda_0, H_2O = \Lambda_0, HCl - \Lambda_0, ClNa + \Lambda_0, NaOH = 10^3 \frac{\chi}{c_{\pm}}$$

c_{\pm} (en E.g/litre) étant la concentration ionique de l'eau qui peut être confondue avec l'activité $a_{\pm} = c_{\pm} \gamma_{\pm}$ (le coefficient d'activité γ_{\pm} tendant vers l'unité aux faibles concentrations).

Le produit ionique de l'eau s'écrit :

$$K = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-} = (c_{\pm} \cdot \gamma_{\pm})^2$$

soit :

$$K \neq (c_{\pm})^2 = 10^6 \left(\frac{\chi}{\Lambda_0} \right) \text{ en (E.g/litre)}^2.$$

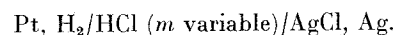
L'expression se généralise à tous les solvants partiellement ionisés et donne :

$$pK = -2 \log \left(10^3 \frac{\chi}{\Lambda_0} \right).$$

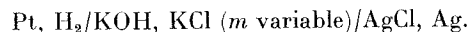
2° Électrométrie. — Les électrodes à hydrogène-platine platiné et argent-chlorure d'argent, par exemple, fonctionnent réversiblement dans la plupart des solvants habituels et ne nécessitent pas obligatoirement l'introduction de jonctions liquides (41), elles ont, par suite, permis la détermination électrométrique précise du pK de l'eau pure ainsi que d'autres liquides polaires.

Les mesures potentiométriques se font en deux temps :

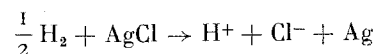
1° Détermination du potentiel normal E_0 de l'électrode Ag-AgCl par rapport à l'hydrogène, à l'aide de la cellule :



2° Détermination du potentiel E , extrapolé à force ionique nulle de la pile suivante :



La réaction globale identique pour les deux chaînes se résume à :



par suite,

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \log a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} = E_0 - \frac{RT}{F} \log K$$

($n = 1$ et $a_{Cl^-} = a_{OH^-}$ quand la force ionique tend vers zéro) ce qui donne finalement :

$$pK = \frac{F}{2,303 RT} (E - E_0).$$

Dans le cas des solvants autres que l'eau, il suffit en principe de remplacer la potasse par la base de Brönsted qui lui correspond.

TABLEAU II

$t = 25^\circ \text{C}$		Λ_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{E.g}^{-1}$)	χ mesurée ($\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	pK conductimétrie	pK électrométrie
H_2O	$\lambda_0 OH^-$	197,6	547,4	0,055	13,997 (29)
	$\lambda_0 H^+, H_2O$	349,8			
CH_3OH	$\lambda_0 CH_3O^-$	51,8	194,0	9,1 · 10 ⁻⁴	16,66 (6)
	$\lambda_0 H^+, CH_3OH$	142,2			
C_2H_5OH	$\lambda_0 C_2H_5O^-$	23,3	82,8	2,3 · 10 ⁻⁵	19,12 (6)
	$\lambda_0 H^+, C_2H_5OH$	59,5			

3° Confrontation des résultats. — Les mesures indiquées précédemment s'accordent parfaitement lorsqu'elles sont effectuées dans l'eau pure. Nous avons vérifié que l'épuration sur échangeurs d'ions, telle qu'elle est décrite au chapitre premier, conduit dans le cas des alcools purs malgré les incertitudes dues au fait que les concentrations ioniques mises en jeu sont infiniment plus faibles, à une concordance qui n'avait jamais pu être atteinte auparavant.

Ce qui est résumé dans le tableau II.

D'un autre point de vue le tableau III présente les valeurs remarquablement élevées des résistivités obtenues, comparées à celles que l'électrométrie prévoit :

TABLEAU III

$t = 25^\circ \text{C}$	H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
ρ calculée (M Ω .cm).	18,25	$1\ 100 \leq \rho \leq 1\ 570$	$31\ 900 \leq \rho \leq 59\ 000$
ρ mesurée (M Ω .cm).	18,20	1 100	43 500

Ainsi l'étude des propriétés électriques des solvants cités, montre l'intérêt qu'il y a de connaître avec précision leur état d'ionisation spontanée. Ils doivent être considérés, en effet, comme des solutions électrolytiques idéales dont la conductivité est due à l'existence d'ions créés au sein du liquide par une réaction dite d'autoprotolyse traduite par l'équation :

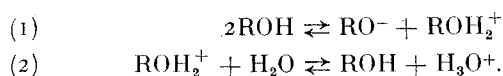


où le radical R désigne un groupement tel que H, CH₃, C₂H₅, etc.

4° Influence de l'eau sur les mesures de conductibilité électrique effectuées dans les alcools purs. — Nous venons de voir qu'il est possible de retrouver les constantes d'ionisation de ces liquides à condition d'admettre toutefois que leur teneur en eau résiduelle, abaissée jusqu'à 500 p. p. m., joue un rôle pratiquement négligeable sur la conductibilité électrique, ce qui est étayé expérimentalement par le fait que l'extrapolation du courant de conduction, faite en fonction de la teneur en eau lorsqu'elle tend vers zéro, indique une conductibilité électrique du liquide anhydre très peu différente de celles effectivement mesurées. Nous avons cherché à préciser l'influence d'une hydratation même faible, dans le cas des alcools étudiés. Le calcul suivant corrobore nos résultats expérimentaux (8).

Soit un alcool pur, totalement privé d'ions étrangers et contenant une faible concentration d'eau : c mole/litre (1 p. p. m. = 10^{-6} en volume, équivaut à $55,5 \cdot 10^{-6}$ mole/litre). Trois espèces ioniques sont alors en présence : les ions alcoolates RO^- et les protons solvatés, soit par l'eau (H^+ , H_2O) soit par l'alcool

(H^+ , ROH) ; leurs concentrations sont régies par l'existence de deux équilibres simultanés répondant aux équations :



L'équilibre d'autoprotolyse (1) permet d'écrire le produit ionique de l'alcool :

$$K_1 = [\text{RO}^-] \cdot [\text{ROH}_2^+] \text{ en (E.g./litre)}^2$$

et l'équilibre (2) fixe la constante de basicité de l'eau par rapport à l'alcool :

$K_2^* = [\text{ROH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{ROH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ indépendante de l'échelle de concentration choisie. La concentration molale de l'alcool étant égale à $10^3 d/M$ (d = densité de l'alcool et M , masse moléculaire), posons :

$$K_2 = K_2^* \frac{M}{10^3 d} = \frac{1}{c} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ROH}_2^+]}$$

Les concentrations de chaque ion s'obtiennent après avoir écrit la condition d'électroneutralité du liquide, il vient :

$$[\text{RO}^-] = \sqrt{K_1(1 + K_2c)} \quad [\text{ROH}_2^+] = \sqrt{\frac{K_1}{1 + K_2c}}$$

et :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_2c \cdot \sqrt{\frac{K_1}{1 + K_2c}}$$

On vérifie que lorsque :

$$c = 0, \quad [\text{RO}^-] = [\text{ROH}_2^+] = \sqrt{K_1} \text{ (E.g./litre)}.$$

La conductibilité théorique du mélange est définie par :

$$\chi = \sum \chi_i = 10^{-3} \sum \lambda_i c_i$$

soit :

$$\chi_1(\text{ROH} + \text{H}_2\text{O}) = 10^{-3} \cdot \sqrt{\frac{K_1}{1 + K_2c}}$$

$$[K_2c(\lambda_0, \text{RO}^- + \lambda_0, \text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_0, \text{RO}^- + \lambda_0, \text{ROH}_2^+]$$

tandis que la conductibilité de l'alcool anhydre est donnée par :

$$\chi_2(\text{ROH}) = 10^{-3} \sqrt{K_1}(\lambda_0, \text{RO}^- + \lambda_0, \text{ROH}_2^+).$$

La contribution relative de l'eau au transport du courant s'exprime donc par :

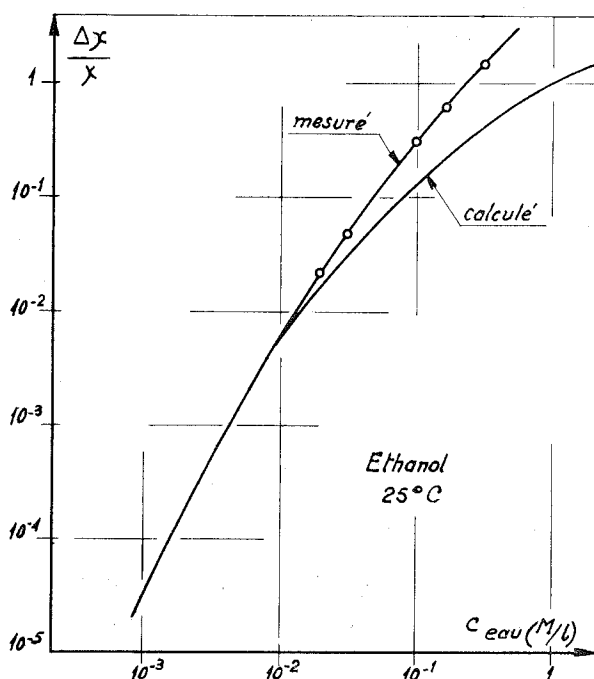
$$\begin{aligned} \frac{\Delta\chi}{\chi} &= \frac{\chi_1 - \chi_2}{\chi_1} \\ &= \frac{K_2c}{\sqrt{1 + K_2c}} \cdot \frac{\lambda_0, \text{RO}^- + \lambda_0, \text{H}_3\text{O}^+}{\lambda_0, \text{RO}^- + \lambda_0, \text{ROH}_2^+} + \frac{1 - \sqrt{1 + K_2c}}{\sqrt{1 + K_2c}} \end{aligned}$$

Le tableau IV indique les valeurs utiles au calcul de $\Delta\chi/\chi$, à 25°C et la courbe 9 en représente les varia-

tions, en fonction de la concentration en eau c . La courbe expérimentale indique des écarts mesurés, du même ordre.

TABLEAU IV

$t = 25^\circ \text{C}$	M	d	K_2^*	K_2	$\Lambda_0, \text{ROH}_2^+$	$\Lambda_0, \text{H}_3\text{O}^+$	Λ_0, RO^-
CH_3OH .	32	0,785	98	4,0	142,2	46	51,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.	46	0,786	327	19,1	59,5	19	23,3



COURBE 9. — Contribution de l'eau à la conductibilité de l'éthanol hydraté. Variation relative de la conductibilité minimale mesurée en fonction de la concentration en eau.

Une teneur en eau de 2 000 p. p. m. dans le méthanol et de 500 p. p. m. dans l'éthanol peut donc être tolérée sans que l'erreur introduite dans la mesure de conductibilité excède 2 à 3 p. 100. Le facteur limitatif de la précision de nos résultats n'est donc pas dû à l'eau résiduelle mais plus probablement aux ions étrangers qui ont échappé à l'échange.

Notons que les mesures électrométriques se prêtent à une discussion tout à fait analogue et que, dans ce cas, l'influence de l'eau semble bien plus marquante. Nonhebel et Hartley (28) ont ainsi observé que la f. e. m. d'une pile destinée à la détermination de la constante d'ionisation du méthanol anhydre était complètement modifiée par l'addition d'une goutte d'eau ; ce qui a dû conduire à une hydratation de l'ordre de 500 p. p. m. dans le volume de la pile,

Il y aurait peut-être là une manière (entre autres) de rendre compte des écarts parfois importants qu'il existe entre les résultats de l'électrométrie obtenus par différents auteurs pour un même solvant, l'effet de la concentration en eau résiduelle n'ayant jamais été suivi systématiquement.

II. — Étude et interprétation théorique élémentaire de l'autoprotolyse des solvants polaires en fonction de la température

L'analyse des valeurs expérimentales très précises fournies par l'étude de l'ionisation naturelle de l'eau en fonction de la température permet de vérifier sur le solvant lui-même les idées émises sur l'ionisation des électrolytes faibles en solution dans l'eau et par là de mener une étude parallèle dans le cas d'autres liquides faiblement dissociés tels que le méthanol et l'éthanol (6) et (11).

1° **Modèle électrostatique de l'ionisation d'un électrolyte en solution.** — L'ionisation dans un milieu diélectrique homogène d'une molécule d'électrolyte quelconque en deux ions de signes contraires, supposés sphériques, nécessite l'apport d'une certaine énergie dont une partie correspond à la création des ions, énergie A supposée indépendante de la permittivité du milieu et de la température, et une autre partie électrostatique qui correspond à l'énergie accumulée par le diélectrique soumis au champ électrique créé par les ions, égale pour chaque ion monovalent à :

$$\iint \frac{\epsilon E^2}{8\pi} d\tau = \int_{r_i}^{\infty} \frac{\epsilon}{8\pi} \left(\frac{e}{\epsilon r^2} \right)^2 4\pi r^2 dr = \frac{e^2}{2\epsilon r_i}$$

r_i étant le rayon de l'ion envisagé $[r_{i(+)} + r_{i(-)}]$: distance minimum d'approche des ions (+) et (-).

On est ainsi conduit à l'expression couramment proposée : $\Delta G_{\text{ionisation}} = A + \frac{B}{\epsilon}$. Si la réaction est équilibrée comme c'est le cas pour les électrolytes faibles, la valeur de cette énergie libre est liée directement à la constante d'équilibre d'ionisation par l'expression de Boltzmann mise sous la forme :

$$\Delta G = -RT \log K_x$$

et l'on devrait vérifier la relation :

$$pK_{x, \text{ionisation}} = \frac{A + B/\epsilon}{2,303 RT}$$

Une telle vérification a été tentée de deux manières différentes :

— Soit en changeant de solvant donc de constante diélectrique, la température étant identique.

— Soit en faisant varier la température d'un même solvant, et par suite sa constante diélectrique.

La première méthode offre peu d'intérêt car elle ne tient pas compte des interactions solvant-soluté qui doivent modifier à la fois les termes A et B définis plus haut, lorsque le milieu n'est plus le même. Elle échoue d'ailleurs dans tous les cas si l'on considère uniquement les constantes d'ionisation absolues d'un soluté quelconque et demeure une approximation grossière, comportant de nombreuses exceptions si l'on s'intéresse aux constantes relatives d'ionisation, par rapport à un électrolyte de référence. Il ne s'agit plus, à vrai dire, d'une ionisation véritable mais d'un échange de protons (24).

Par contre, il est possible de trouver un recoupement très précis dans un solvant donné dont la constante diélectrique varie notablement avec la température, ce qui permet d'en apprécier l'influence sur la constante d'ionisation des corps dissous. Cette deuxième méthode, indiquée par R. W. Gurney (23) à propos de l'acide acétique permet, nous l'avons vérifié, de rendre compte parfaitement de l'état d'ionisation de tous les acides faibles étudiés en solution aqueuse, de 0 à 50° C; nous l'avons donc reprise ici pour étudier l'autoprotolyse de l'eau pure elle-même, électrolyte amphotère dont le taux d'ionisation et les propriétés électriques (sous champ faible) sont bien connus, à toute température.

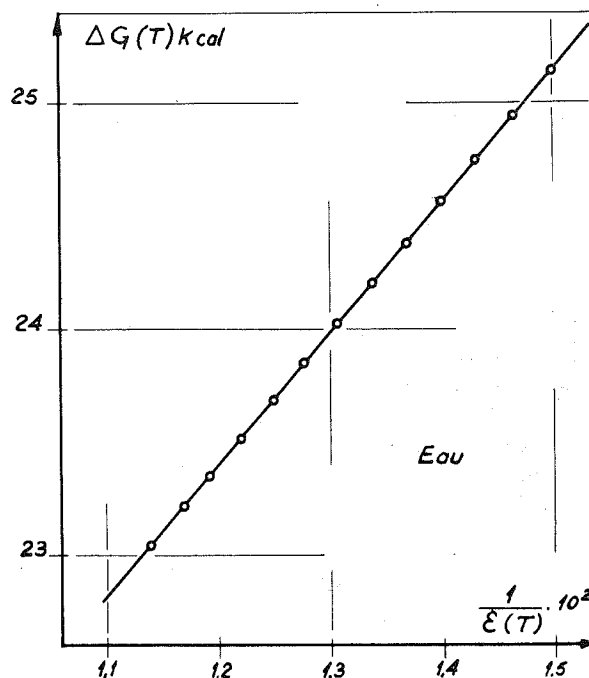
2° Vérification dans le cas de l'ionisation de l'eau pure. — Nous reportons dans le tableau V les valeurs les plus précises fournies par les tables, de la constante diélectrique (38), du pK ionique (30) et de la densité (41) de l'eau en fonction de la température. Elles permettent de calculer, pour chaque température, le pK_x (ramené aux fractions molaires) défini par :

$$pK_x = pK_i + 2 \log \frac{10^3 \cdot d}{M}$$

(M : masse moléculaire de l'eau = 18,016 g) et l'enthalpie libre d'ionisation ΔG_{H_2O} .

Les variations de $\Delta G(T)$ ainsi obtenues, portées sur un graphique en fonction de $\frac{1}{\epsilon(T)}$ se situent remarquablement bien sur une droite dont l'équation calculée avec la même précision que celle des données s'écrit :

$$\Delta G(T) \text{ calories} = \frac{590\,024}{\epsilon(T)} + 16\,314,7 \text{ (courbe 10).}$$



COURBE 10. — Ionisation de l'eau pure à toutes températures. Variation de l'enthalpie libre d'ionisation en fonction de l'inverse de la constante diélectrique.

TABLEAU V

Données expérimentales				Valeurs déduites			Valeurs calculées	
t° C	ε	pK _i	d	pK _x	$\frac{1}{\epsilon} \cdot 10^2$	ΔG cal	ΔG cal	$\frac{d(\Delta G)}{\Delta G} \cdot 10^5$
0	87,74 ₆	14,943 ₅	0,99987	18,432 ₁	1,1397 ₃	23 038,1	23 039,4	5,6
5	85,76 ₃	733 ₈	999	222 ₄	1 660 ₀	192,9	194,4	6,5
10	83,83 ₂	534 ₉	973	023 ₀	1 928 ₆	351,4	352,9	6,4
15	81,94 ₅	346 ₃	913	17,834 ₂	2 203 ₃	514,8	514,9	0,4
20	80,10 ₃	166 ₈	423	654 ₀	2 483 ₉	681,1	680,5	2,5
25	78,00 ₃	13,996 ₅	707	882 ₆	2 770 ₉	851,2	849,8	5,9
30	76,54 ₆	833 ₀	568	317 ₉	3 064 ₀	24 022,7	24 022,8	0,4
35	74,82 ₃	680 ₁	406	163 ₆	3 364 ₉	201,3	200,3	4,1
40	73,15 ₁	534 ₈	224	016 ₇	3 670 ₄	383,5	380,5	12,3
45	71,51 ₁	396 ₀	024	16,876 ₂	3 983 ₉	568,3	565,5	11,4
50	69,91 ₀	261 ₇	0,9880 ₇	740 ₀	4 304 ₁	753,0	754,6	6,1
55	68,34 ₄	136 ₉	57 ₈	613 ₁	4 631 ₉	945,4	947,9	10
60	66,81 ₃	017 ₁	32 ₄	491 ₁	4 967 ₁	25 139,5	25 145,7	24,6

Nous avons inséré dans le tableau V les valeurs de ΔG recalculées à l'aide de cette relation, l'erreur relative moyenne est voisine de $7 \cdot 10^{-5}$ et correspond parfaitement à l'incertitude expérimentale.

Dans le cas présent, l'interprétation envisagée semble donc parfaitement vérifiée.

D'autre part la variation de la constante diélectrique $\epsilon_{H_2O}(T)$ peut être représentée expérimentalement par :

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{-T/\theta} \quad \text{avec} \quad \epsilon_0 = 305,7 \quad \text{et} \quad \theta = 219,$$

ce qui conduit aux expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G(T) \text{ calories} = 1\,930,08 e^{-T/219} + 1\,6314,7 \\ pK_x(T) = \frac{\Delta G}{4,57\,566 T} = \frac{421,813 e^{-T/219} + 3\,565,54}{T} \\ \Delta H(T) \text{ calories} = \Delta G - T \frac{d(\Delta G)}{dT} \\ \quad = 1\,930,08 e^{+T/219} \left(1 - \frac{T}{219} \right) + 16\,214,7. \end{array} \right.$$

Cette dernière relation fait retrouver les valeurs de l'effet thermique de neutralisation acide fort-base forte, à toute température, l'imprécision étant due à l'erreur introduite sur ϵ par l'équation empirique $\epsilon = \epsilon_0 e^{-T/\theta}$.

Le tableau VI permet la comparaison avec les valeurs calorimétriques expérimentales (45) et celles que donne l'équation d'Helmholtz :

$$\Delta H = -R \frac{d(\text{Log } K)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \neq -R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \text{Log} \left(\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} \right).$$

TABLEAU VI

$^{\circ}\text{C}$	0	10	20	30	40	50
ΔH calories :						
ΔH calculé . .	14 656	14 254	13 821	13 352	12 854	12 303
ΔH interpolé . .	—	14 212	13 752	13 302	12 745	12 378
ΔH mesuré . .	—	—	13 654	13 224	12 794	12 364

Pour $T = 180^{\circ}\text{C}$, l'effet thermique s'annule montrant ainsi que l'ionisation de l'eau elle-même doit passer par un maximum, comme cela a déjà été observé pour de nombreux acides faibles (25).

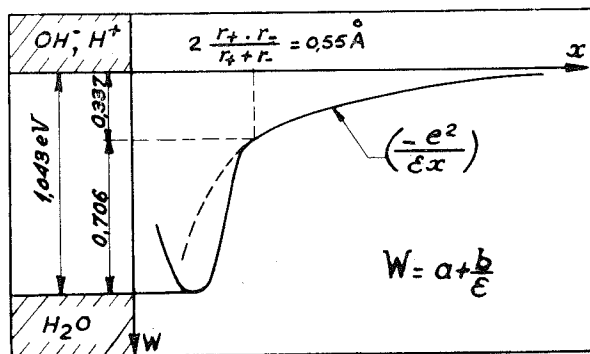
De plus, des mesures anciennes du pH de l'eau pure (33) faites par hydrolyse de l'acétate d'ammonium, indiquent l'existence de ce maximum, d'une manière d'ailleurs très peu précise, à une température comprise entre 156° et 306°C , ce qui est aussi en accord avec l'expression purement empirique proposée par Robinson et Harned (26) :

$$pK_i(H_2O) = \frac{4\,471,33}{T} - 6,0846 + 0,017\,053 T.$$

Enfin le calcul de l'énergie d'ionisation ramenée à une molécule d'eau conduit à une valeur de $1,043\text{ eV}$ (à 25°C) dont $0,706\text{ eV}$ correspondent au terme non électrostatique A , et $0,337\text{ eV}$ au terme B/ϵ qui permet d'évaluer grossièrement l'ordre de grandeur des rayons ioniques. En effet :

$$B = \frac{e}{2} \left(\frac{1}{r_i(-)} + \frac{1}{r_i(+)} \right).$$

si l'on prend $r_i(-) \sim r_i(+)$, on trouve alors $r_i(\pm) \leq 1\text{ Å}$. Ceci peut se résumer par le tracé schématisé de la barrière de potentiel d'ionisation de la molécule d'eau en solution dans l'eau (schéma II).

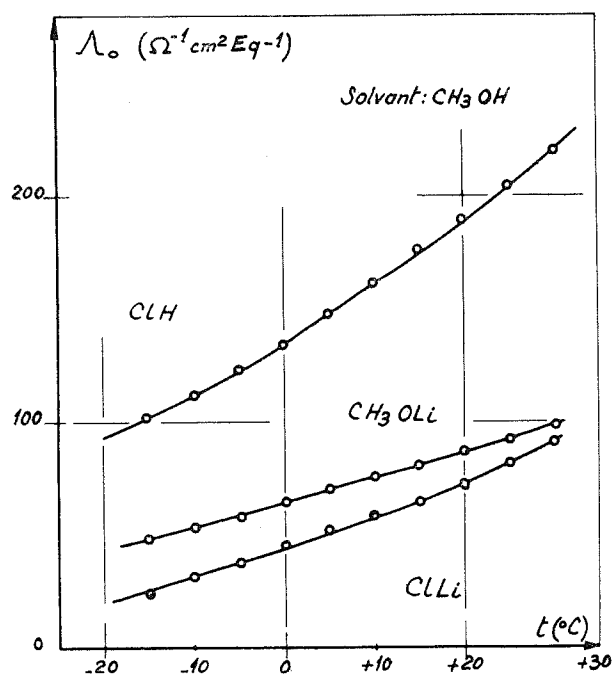
SCHÉMA II. — Barrière de potentiel relative à l'ionisation de l'eau à 25°C .

3^o Détermination des pK du méthanol et de l'éthanol en fonction de la température. Généralisation. — La méthode d'épuration décrite au chapitre premier nous ayant conduits à retrouver par une voie indirecte les valeurs de pK dans le méthanol et l'éthanol, nous avons entrepris d'en déterminer les variations avec la température de manière à reprendre l'analyse que nous venons de faire dans le cas de l'eau.

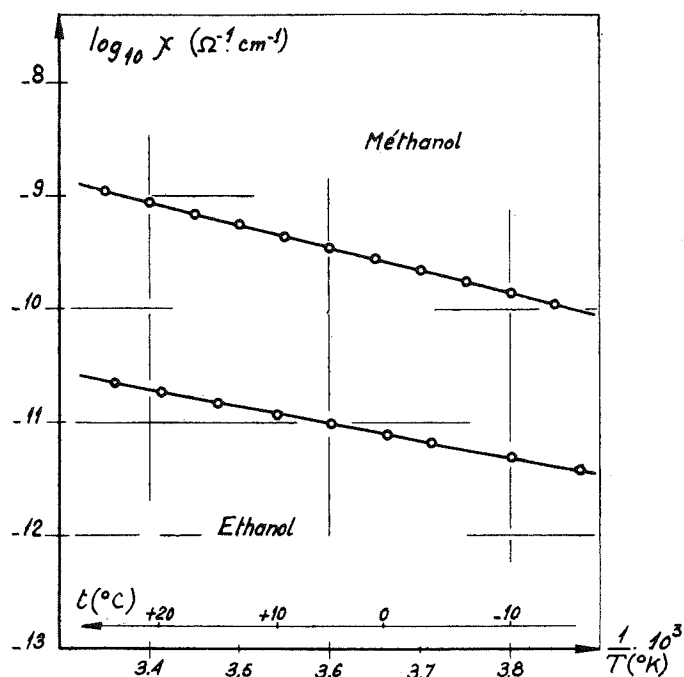
Cependant le calcul du pK (ionisation), à T donnée, exige non seulement la connaissance de la conductivité du liquide ioniquement pur (accessible, nous l'avons vu, à l'aide des échangeurs d'ions) mais de plus, celle des conductibilités équivalentes limites λ_0 des ions résultant de la dissociation (c'est-à-dire leurs mobilités). Ces valeurs n'étant indiquées qu'à 25°C par les auteurs, nous avons effectué leur détermination par la méthode classique de Kohlrausch. Les mesures ont été faites (6) entre -20° et $+30^{\circ}\text{C}$, sur des solutions anhydres de concentration faible et variable de ClH , ClLi (ou ClNa) et ROLi (ou RONa). Les courbes (11) (12) et (13) en donnent un tableau succinct ; finalement nous avons pu calculer à toute température, dans l'intervalle exploré, les pK_i du méthanol et de l'éthanol à l'aide de la relation :

$$pK_i(T) = -2 \log \frac{10^3 \cdot \sigma(T)}{\Lambda_0(T)}$$

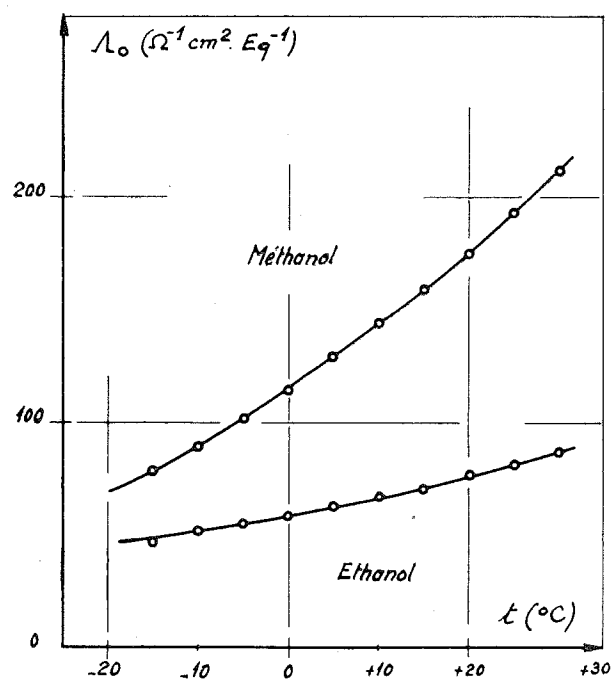
et tracer les courbes (14).



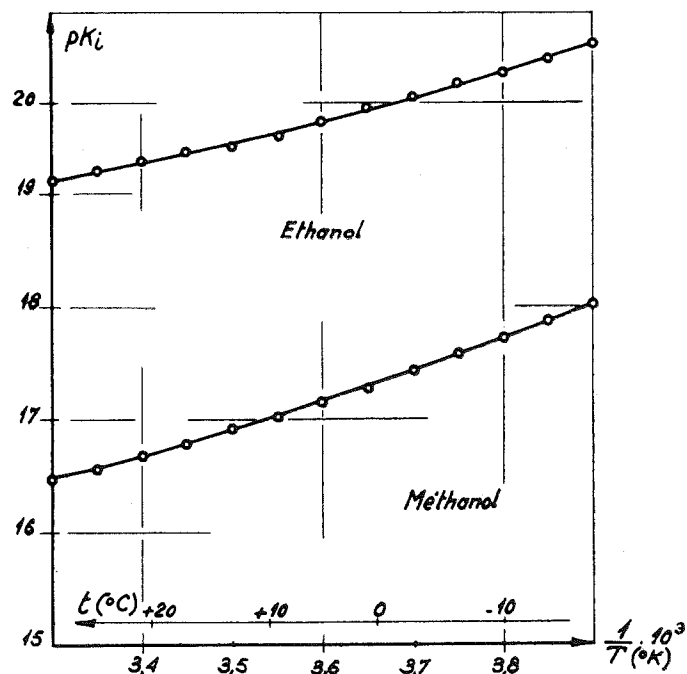
COURBE 11. — Conductibilités équivalentes limites de ClH , CH_3OLi et CLLi dans le méthanol en fonction de la température.



COURBE 13. — Conductibilités spécifiques du méthanol et de l'éthanol à toutes températures. Logarithme de la conductibilité minimale portée en fonction de l'inverse de la température absolue.

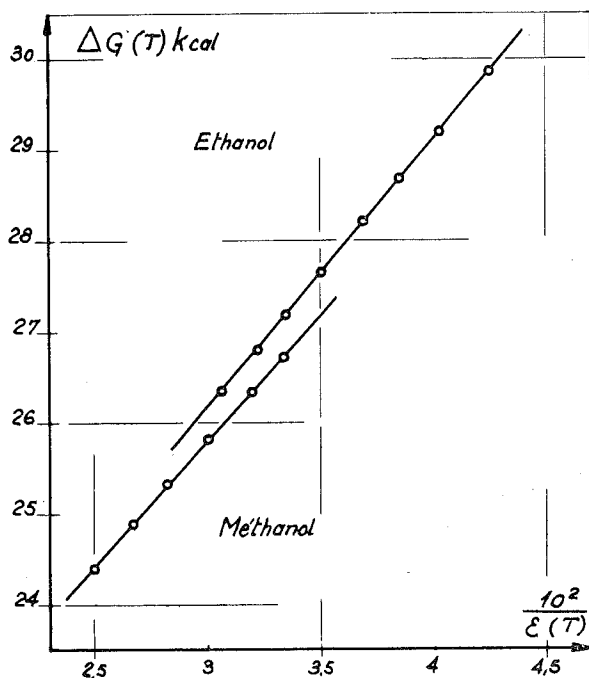


COURBE 12. — Conductibilités équivalentes limites du méthanol et de l'éthanol en fonction de la température.



COURBE 14. — Autoprotolysé du méthanol et de l'éthanol à toutes températures. Leur pK_i en fonction de l'inverse de la température absolue.

La loi de variation linéaire de l'enthalpie libre d'ionisation de ces deux solvants en fonction de l'inverse de leur constante diélectrique a été vérifiée ensuite (11) comme l'indiquent les courbes (15). Il faut souligner que



COURBE 15. — Ionisation du méthanol et de l'éthanol à toutes températures. Variation de l'enthalpie libre d'ionisation en fonction de l'inverse de leur constante diélectrique.

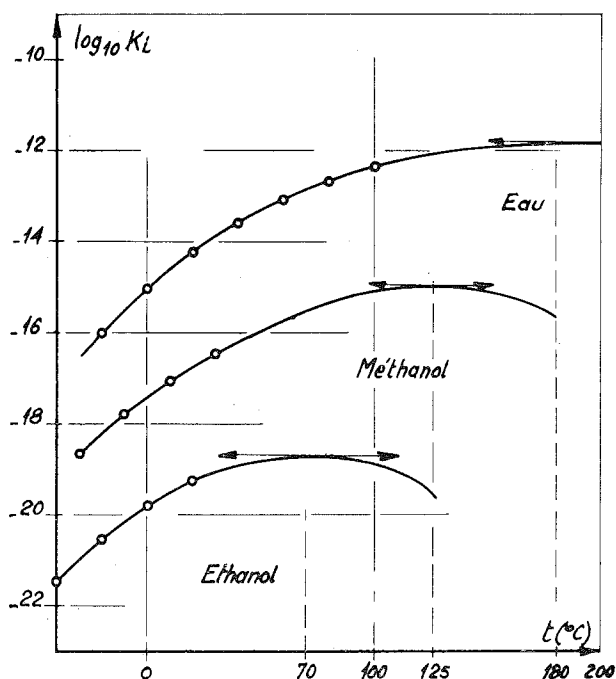
les incertitudes expérimentales sont d'un ordre de grandeur 10^2 ou 10^3 fois supérieur à celles des déterminations dans l'eau pure ; une vérification aussi précise pour ces solvants serait donc illusoire, cependant la droite représentative ΔG (ionisation) = $A + \frac{B}{\epsilon}$ passe par tous les points, compte tenu de leur imprécision ; nous donnons dans le tableau VII les coefficients A et B atteints de cette façon, ΔG étant rapporté aux fractions molaires, ainsi que ceux de la relation :

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{-T/\theta}$$

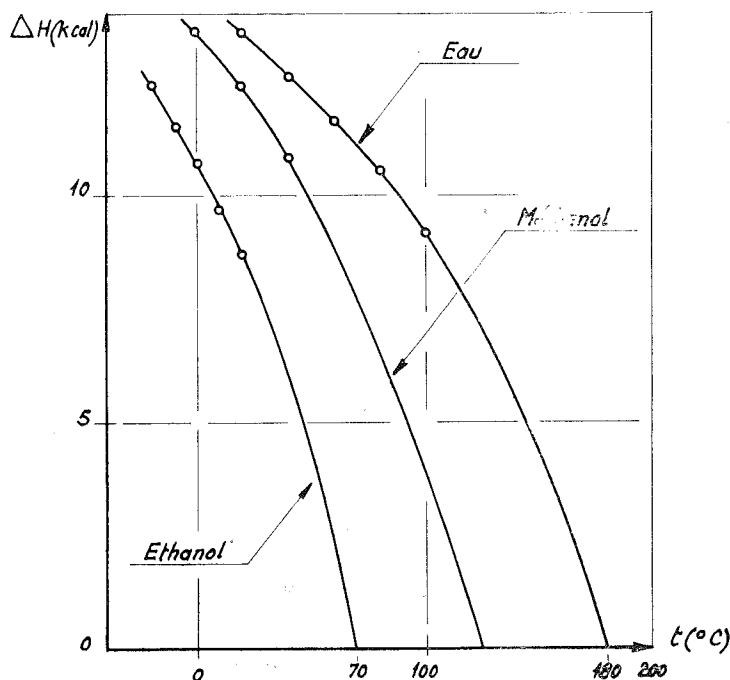
pour chacun des liquides étudiés.

TABLEAU VII

	A cal	B cal. 10^{-2}	ϵ_0	θ deg. K
H ₂ O	16 314,7	5 900,24	305,7	219,0
CH ₃ OH	17 210	2 840	157,1	185,4
C ₂ H ₅ OH	17 420	2 920	148,5	164,5



COURBE 16. — Variations des constantes d'ionisation recalculées de l'eau, du méthanol et de l'éthanol en fonction de la température.



COURBE 17. — Variations des enthalpies d'ionisation recalculées de l'eau, du méthanol et de l'éthanol en fonction de la température.

Il est possible ensuite de calculer pK_i et ΔH à toute température (les relations ont été écrites plus haut, à propos de l'eau pure), l'extrapolation permet de prévoir de la même manière un maximum de dissociation qui a lieu aux alentours de 125° C (CH_3OH) et 70° C ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) si toutefois les relations empiriques utilisées pour la représentation des constantes diélectriques sont encore valables à ces températures. Il est intéressant de constater que les termes A et B sont très voisins pour le méthanol et l'éthanol, c'est-à-dire que l'énergie non électrostatique de création des ions d'une part et la distance minimum d'approche de ces ions d'autre part sont très peu différentes pour les deux liquides. Au total, seule la constante diélectrique interviendrait pour modifier l'énergie d'ionisation de ces deux derniers liquides.

Les courbes (16) (17) montrent la parenté profonde qu'il existe entre les trois liquides considérés et conduisent à penser qu'il s'agit là d'un comportement commun à tous les solvants protolytiques pour lesquels le modèle électrostatique d'ionisation demeure valable.

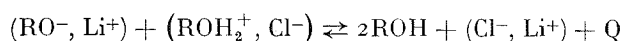
4° Détermination calorimétrique directe de l'enthalpie d'ionisation du méthanol et de l'éthanol. —

Nous venons de voir que le recoupement entre la valeur de la chaleur d'ionisation de l'eau déduite de la relation d'Helmholtz et les résultats calorimétriques, constitue un test très sévère puisque la vérification porte alors sur la dérivée de la fonction initialement mesurée. C'est ainsi que l'accord entre nos mesures conductimétriques et les constantes d'autoprotolyse proposées par différents auteurs est satisfaisant tandis que les variations en fonction de la température que nous avons observées sont très éloignées de celles qu'indiquent les rares expérimentateurs qui ont opéré à plusieurs températures. Nous donnons, afin d'en juger, les valeurs de l'enthalpie de réaction du méthanol et de l'éthanol déduites soit de l'électrométrie, soit de la conductimétrie.

TABLEAU VIII

	CH_3OH (4)			$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (42)	
$t^\circ \text{C.}$	18	25	37	20	25
pK_i	16,96	16,66	16,15	19,15	18,88
ΔH (22°5) (électrométrie). .	$\sim 17\ 500 \text{ cal}$			$\sim 21\ 600 \text{ cal}$	
ΔH (22°5) (conductimétrie).	12 000 cal			8 000 cal	

Il était donc intéressant d'observer directement l'effet thermique lors d'une réaction en solution alcoolique du type :



la quantité de chaleur Q dégagée provenant de la recom-

binaison des ions de l'alcool ROH. Des mesures calorimétriques rudimentaires ont donné (11) après extrapolation linéaire à une concentration nulle de réactants les valeurs suivantes :

$$t = 22^\circ \text{C} \begin{cases} \text{CH}_3\text{OH} & 10\ 700 < \Delta H < 11\ 700 \text{ calories} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} & 9\ 300 < \Delta H < 10\ 300 \text{ calories.} \end{cases}$$

Nos mesures conductimétriques semblent donc plus correctes et permettent finalement, de déterminer avec une grande souplesse expérimentale les fonctions thermodynamiques des réactions protolytiques sans avoir recours obligatoirement aux mesures délicates des potentiels normaux en solution non aqueuse.

III. — Classification des liquides

Nous montrerons dans ce dernier paragraphe comment l'étude précédente permet de préciser la classification que l'on donne généralement des liquides considérés comme solvants et voir qu'il devient possible d'interpréter très simplement leurs propriétés électriques en évitant les hypothèses parfois très discutables qui étaient invoquées jusqu'alors à propos des liquides polaires.

Distinguons en premier lieu les liquides dont le moment dipolaire de la molécule est nul, de ceux dont les molécules possèdent par leur dissymétrie un moment électrique permanent.

1° Liquides non polaires. — Tout porte à considérer ces liquides dont l'hexane est le type comme des gaz de densité élevée, dont la dissociation naturelle est nulle lorsqu'ils sont placés à l'abri de tout rayonnement ionisant. Ils ionisent très peu les impuretés électrolytiques qu'ils contiennent, la solvation étant pratiquement inexistante et la constante diélectrique faible (toujours voisine de 2). Leur purification électrique est donc particulièrement aisée et leur conductibilité tend rapidement vers zéro (sous champ faible appliqué) après quelques distillations soignées succédant à une déshydratation énergique. Il a d'ailleurs été démontré que la conductibilité ionique résiduelle est due à la très faible quantité d'eau qu'ils renferment, celle-ci étant seule capable d'ioniser les impuretés dissoutes.

Les liquides non polaires sont donc caractérisés par une constante de dissociation inappréciable et une conductibilité pratiquement nulle, facile à atteindre expérimentalement. C'est la conséquence d'une énergie libre d'ionisation très élevée dont la partie non électrostatique est grande par suite de la symétrie complète et de la stabilité chimique de la molécule, et la partie purement électrostatique d'autant plus grande que la constante diélectrique est faible.

En résumé, ces liquides peuvent être dits inertes car ils sont à la fois non ionisés et non ionisants.

2° Liquides très polaires. — Les liquides très polaires auxquels nous avons consacré cette étude, sont d'ordinaire divisés en deux classes selon qu'ils sont ou ne sont pas ionisés spontanément. Lorsque l'ionisation existe, il y a généralement création d'un proton et d'un ion négatif, le liquide est alors qualifié de protolytique. Dans le cas contraire le liquide est dit aprotolytique. Nous verrons plus loin que ces deux termes ne recouvrent pas la totalité des liquides polaires.

a) Liquides très polaires non ionisés. — La stabilité moléculaire de ces liquides se traduit comme pour les solvants inertes par une composante non électrostatique de l'énergie d'ionisation dont la valeur est grande ; ils s'en différencient cependant par leur qualité de solvant ionisant due à leur permittivité élevée. Leur conductibilité électrique résulte uniquement de la présence d'impuretés de nature électrolytique auxquelles ils se montrent extrêmement sensibles. Il serait donc vain d'invoquer une ionisation spécifique du liquide pour rendre compte des conductibilités résiduelles observées, celles-ci varient d'ailleurs considérablement avec l'efficacité des méthodes d'épuration. C'est ce que nous a montré clairement l'étude du nitrobenzène en particulier.

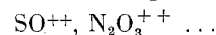
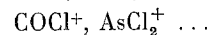
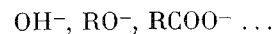
Ajoutons que, lorsque les propriétés chimiques du liquide laissent supposer une dissociation pratiquement nulle (par exemple l'absence d'hydrogène « labile » conduisant à une inertie chimique en présence de sodium) (20), l'état de pureté parfaite doit se traduire par une conductibilité nulle elle aussi.

b) Liquides très polaires ionisés. — De nombreux liquides sont susceptibles d'ionisation spontanée. Le phénomène aurait lieu en deux étapes schématiques (3).

1. — Émission d'un ion atomique

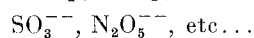
Un atome particulièrement labile tel que H (dans H_2O , ROH , $RCOOH$, etc.), Cl (dans $COCl_2$, $AsCl_3$, etc.) ou O (dans SO_2 , N_2O_4 , etc.) se libère en emportant

une charge électrique pour former un ion instable tel que H^+ , Cl^- ou O^{--} , tandis que le reste de la molécule chargée de signe contraire constitue un ion stable tel que :



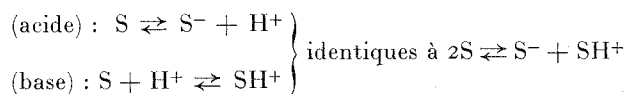
2. — Solvation primaire

L'atome chargé est stabilisé ensuite par fixation à une molécule neutre du liquide. Ce qui donne dans les cas cités :



Au total il y a création de deux ions dont la formule chimique est très apparentée à celle du liquide et dont la concentration et les mobilités sont des caractéristiques de ce liquide.

Le cas le plus étudié est, de loin, celui de l'ionisation par émission et solvation de protons ; il conduit à la notion de deux couples acide-base, au sens de Brønsted, pour chaque solvant S ; celui-ci est un ampholyte dont le comportement se traduit par les équations équilibrées :



On conçoit donc que de tels solvants aient une conductibilité minimale limite d'autant plus appréciable que l'équilibre de dissociation se trouve déplacé vers la droite. En somme, le liquide s'ionisant lui-même joue à la fois le rôle de solvant et de soluté, l'énergie d'agitation thermique étant d'un ordre de grandeur comparable à l'énergie d'ionisation ; ce qui nécessite

TABLEAU IX

		pK_i	pK_x	ΔG_x (calories)	ϵ	$\chi \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
SO_4H_2	(2)	3,1	5,6	7 700	101	$\sim 10^{-2}$
$NH_2C_2H_4OH$	(31)	5,14	7,56	10 300	37,2	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$
$HCOOH$	(2)	6,2	9,05	12 400	57 (21° C)	$\sim 10^{-5}$
CH_3COOH	(2)	12,6	15,1	20 600	6,1 (20° C)	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$
H_2O		14,00	17,50	23 850	78,3	$5,5 \cdot 10^{-10}$
CH_3OH		16,66	19,44	26 500	32,6	$9,1 \cdot 10^{-10}$
$HC \equiv N$	(2)	18,7 (12° C)	21,5	28 000	118 (18° C)	$\sim 4 \cdot 10^{-11}$
C_2H_5OH		19,12	21,58	29 400	2,43	$2,3 \cdot 10^{-11}$
C_3H_7OH (n)	(42)	19,43	21,68	29 600	20	$\sim 2 \cdot 10^{-11}$
C_3H_7OH (iso)	(42)	20,80	23,03	31 400	18	$\sim 1,5 \cdot 10^{-11}$
NH_3	(2)	22 (— 33° C)	25,5	28 200	22 (— 33° C)	$\sim 5 \cdot 10^{-12}$
$CH_3C \equiv N$	(14)	26,52 (20° C)	29,1	39 700	36,2	$\sim 8 \cdot 10^{-15}$

que les termes A et B/ ϵ définis plus haut soient tous deux suffisamment petits.

C'est pour cette classe de liquide dont l'eau est le type, et elle seulement, que la généralisation de Walden est justifiée. Nous avons montré que les propriétés des alcools se prêtent parfaitement à une telle interprétation.

Il ne paraît pas hasardeux de tirer les mêmes conclusions, quant à leur conductibilité spécifique, pour tous les liquides ionisés. Le tableau suivant (IX) indique les valeurs des conductivités limites que laissent prévoir les pK rencontrés dans la littérature pour différents solvants purs (lorsque les mobilités des ions ne sont pas connues nous donnons seulement un ordre de grandeur cependant très significatif).

3° Conclusion. — Nous présentons dans le tableau X, en étroite liaison avec celle des caractéristiques physico-chimiques des liquides, une classification qui rend compte des conductibilités électriques de ces liquides dans leur état de pureté maximale.

Il existe bien entendu tous les intermédiaires possibles entre chacune des classes ainsi délimitées et l'on passe progressivement du liquide franchement conducteur qu'est l'acide sulfurique anhydre à l'isolant parfait que représente l'hexane par exemple.

Retenons qu'il est erroné de postuler l'ionisation spontanée d'un liquide simplement parce que sa constante diélectrique est élevée. Ainsi l'acide acétique dont l'ionisation fixe la conductibilité à $2 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et le chlorobenzène qui n'est pas ionisé, ont-ils une cons-

TABLEAU X

Liquides non polaires (inertes)	Liquides très polaires	
	(non ionisés)	(ionisés)
$W_{\text{ionisation}}$	$\sim 1 \text{ eV}$	$\sim 1 \text{ eV}$
pK_x	≥ 25	≤ 25
$\rho \Omega \times \text{cm}$	$\geq 10^{12}$	$\leq 10^{12}$
Type	Nitrobenzène ($\epsilon = 35$)	Eau ($\epsilon = 78$)
	Hexane ($\epsilon = 2$)	

tante diélectrique à peu près identique et voisine de 6. Tandis que l'acide cyanhydrique dont la constante est remarquablement élevée ($\epsilon = 120$ à 18°C) est aussi isolant que l'éthanol dont la constante est presque cinq fois plus faible, on relève que l'eau ($\epsilon = 80$) est 1 000 fois plus conductrice et l'acide sulfurique ($\epsilon = 101$) cent millions de fois plus.

Le terme énergétique d'origine non électrostatique dépendant de la structure chimique est dans tous les cas déterminant. Une connaissance précise de la variation de l'énergie d'ionisation de chacun des corps cités permettrait d'en faire la vérification plus complète.

D'un tout autre point de vue, notons avant de terminer ce chapitre que le diélectrique liquide de haute permittivité et de résistivité élevée n'apparaît plus comme une chimère inaccessible à l'électrotechnique en particulier puisque déjà le laboratoire en dispose.

TROISIÈME PARTIE

COMPORTEMENT DES LIQUIDES POLAIRES DANS LE CHAMP ÉLECTRIQUE

L'étude du comportement des diélectriques liquides dans le champ électrique soulève des difficultés nombreuses qui sont à la fois d'ordre expérimental en raison des méthodes de mesures très élaborées qu'elle nécessite, et d'ordre fondamental par la grande variété des hypothèses émises entre lesquelles il est le plus souvent impossible de trancher.

Malgré les travaux considérables effectués au cours de ces dix dernières années visant à la compréhension des propriétés électriques intrinsèques des isolants liquides, le but paraît encore très loin d'être atteint (37) et (43).

Il faut souligner cependant que toutes les recherches récentes consacrées aux phénomènes de conduction électrique dans les liquides s'adressent toujours à la même classe de solvants : celle des corps non polaires dont on est sûr au départ de ne jamais mesurer la conduc-

tibilité spécifique même sous champ faible puisque celle-ci est en principe nulle. D'infimes quantités d'ions étrangers sont capables d'imposer un régime de conduction nullement spécifique du liquide et de plus, il est bien arbitraire d'adopter pour critère de pureté la limite de sensibilité d'un appareil de mesure aussi perfectionné soit-il ; on conçoit que les résultats ainsi obtenus ne puissent jamais être considérés comme définitifs. A ces incertitudes viennent s'ajouter les conditions non moins déterminantes de l'état des interfaces métal-liquide aux électrodes, très difficilement reproductibles.

Par contre, nous venons de voir que pour certains liquides polaires, il est possible d'atteindre une pureté vraiment spécifique, la concentration des ions (malgré la migration dans le champ électrique appliqué lors des mesures) est maintenue constante par l'équilibre de

dissociation du liquide lui-même, et d'autre part, sous des champs suffisamment faibles, ou suffisamment brefs, la conduction est peu influencée par les phénomènes d'électrodes.

Il existe donc une opposition complète entre la conductibilité résiduelle des solvants inertes et la conductibilité naturelle des solvants ionisés que nous étudierons dans ce dernier chapitre en fonction du champ électrique.

I. — Conductibilité électrique sous champs faibles des liquides ionisés

Les propriétés électriques des solutions ioniques en général font l'objet de deux disciplines de base nettement distinctes :

— La conductimétrie qui s'intéresse à la migration des ions soumis au champ électrique au sein même de la solution.

— La polarographie qui traite du transfert des charges électriques entre les ions et le métal des électrodes.

Afin d'étudier séparément chacun de ces phénomènes qui rendent compte du passage du courant électrique l'électrochimiste peut modifier à son gré les conditions expérimentales ; ainsi l'emploi d'électrodes de platine-platiné sous tension alternative faible, permet-il en conductimétrie de négliger la polarisation, tandis que l'addition d'un électrolyte support permet en polarographie de ne pas tenir compte de la migration des ions étudiés.

Nous avons vu que les liquides ionisés possèdent une conductibilité ionique naturelle qui les rend semblables à des solutions électrolytiques très diluées, il pourrait paraître facile de leur appliquer les méthodes que nous venons de citer ; cependant la gamme de concentrations ioniques se trouve être pour ces liquides infiniment plus étendue vers les faibles valeurs que celle des solutions électrolytiques habituelles (10^{-10} N et moins, au lieu de 10^{-5} N) et leur comportement évolue progressivement avec leur état d'ionisation naturelle : la loi d'Ohm cesse rapidement d'être vérifiée sous champ croissant, la polarisation aux électrodes modifie le courant en fonction du temps, d'une façon comparable à ce qu'il a été observé depuis toujours dans le cas des isolants liquides non polaires.

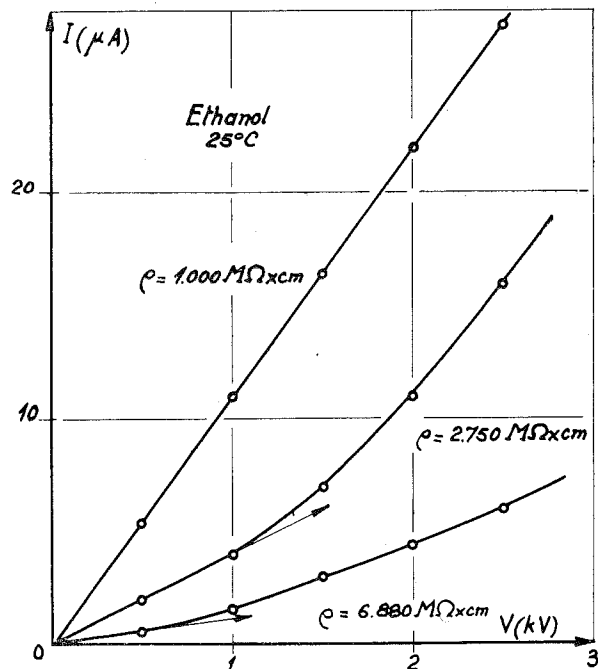
Nous décrirons rapidement des expériences effectuées sous champ faible alternatif et continu qui montreront la nécessité d'opérer après des impulsions de tension très courtes de manière à saisir les propriétés initiales du liquide dans le cas des champs électriques intenses.

1° Observations en champ continu. — La méthode de Kohlrausch n'étant plus applicable lorsque les résistances à mesurer dépassent le mégohm, nous avons suivi sous tension continue pour chaque liquide épuré le courant passant entre électrodes planes parallèles. Une alimentation stabilisée capable de fournir

200 μ A entre 0 et 2 000 V et un galvanomètre sensible ($1,1 \cdot 10^{-9}$ A/mm) suffisent. Le circuit parfaitement isolé est muni d'un inverseur de polarité.

On sait que les solutions électrolytiques donnent dans ces conditions une courbe tension-courant pratiquement rectiligne dont l'ordonnée à l'origine est négative et correspond à la force contre-électromotrice de la cellule d'électrolyse ainsi constituée, la pente n'étant autre que la résistance de la colonne liquide située entre les deux électrodes. Les liquides polaires, dans l'état de pollution habituel, se comportent de la même manière et pour peu que les tensions appliquées dépassent quelques dizaines de volts, la droite obtenue expérimentalement passe sensiblement par l'origine, la f. c. e. m. étant toujours de l'ordre du volt et par suite négligeable. Dans tous les cas on observe une légère décroissance du courant en fonction du temps comme si le champ électrique effectif diminuait dans la masse du liquide lorsque la tension de mesure est appliquée en permanence ; mais il est facile de lire le courant initial en prenant soin d'inverser régulièrement le signe des électrodes afin d'annuler cet effet de « polarisation » gênant.

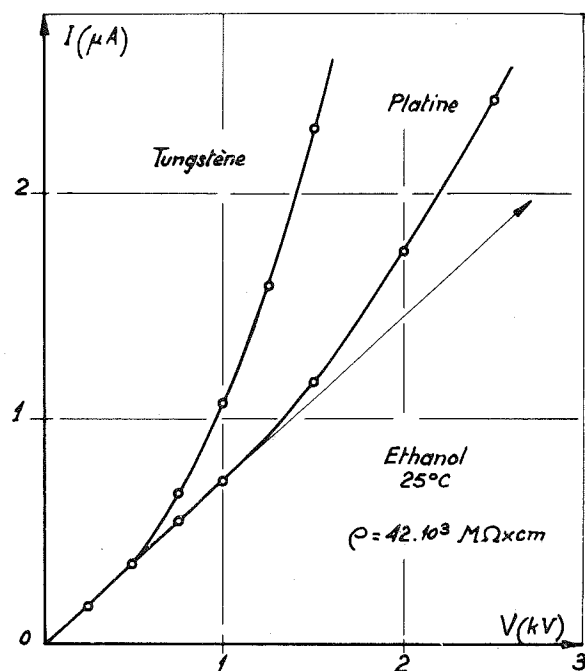
Nous reproduisons une série de courbes courant-tension (courbe 18) relevées dans le cas de l'éthanol, pour différents degrés de pureté, les pentes décroissantes reflètent le progrès de l'épuration. Plus la conductibilité et par suite la concentration ionique est faible, plus la



COURBE 18. — Caractéristiques de l'éthanol dans différents états de pureté ionique (Électrodes planes en tungstène).

$d = 2$ mm ; $S = 2$ cm².

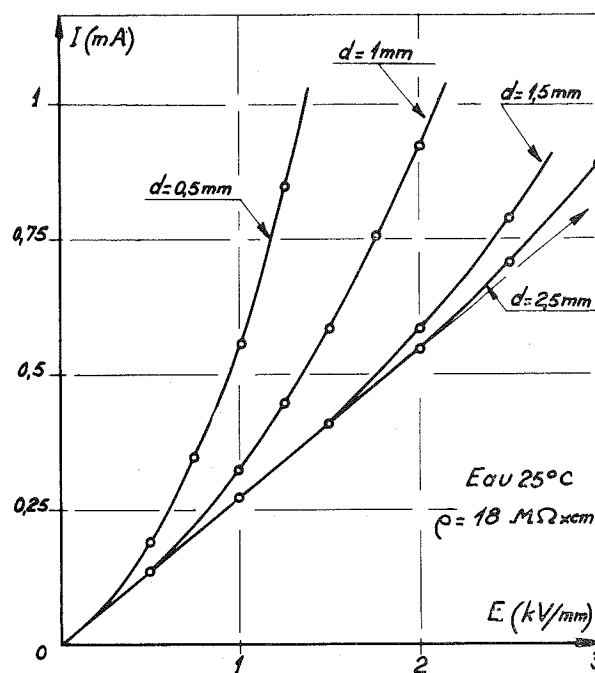
portion rectiligne des courbes se trouve réduite et en même temps, plus l'effet de polarisation en fonction du temps est marqué. Soulignons qu'il ne peut s'agir d'une transformation dans le liquide puisque l'échantillon de mesure est constamment renouvelé par la circulation, mais bien d'un phénomène d'électrode. Nous avons pu constater effectivement sur plusieurs cellules mises en série, la nature du métal des électrodes étant seule différente, que la pente de la partie rectiligne vers l'origine reste constante tandis que la longueur de cette partie rectiligne est variable pour chaque métal (courbe 19). D'une manière tout à fait analogue



COURBE 19. — Caractéristiques de l'éthanol ioniquement pur tracées à l'aide d'électrodes de tungstène et de platine ($d = 3 \text{ mm}$).

nous avons pu noter, sur de l'eau désionisée, que des électrodes d'un même métal, mais d'écartement différent, donnent des caractéristiques d'autant plus linéaires que la distance de séparation des électrodes est plus grande (courbe 20).

Nous avons tenté un essai avec du platine-platiné préparé selon la méthode habituelle, dans l'espoir de vérifier la loi d'Ohm dans un plus large domaine de champ ou sur des liquides éventuellement plus résistants. De telles électrodes se montrent capables d'empoisonner presque indéfiniment tout liquide suffisamment pur ; ainsi l'éthanol voit sa résistivité passer de 10^{10} à $10^7 \Omega \times \text{cm}$ à leur simple contact et cela pendant 15 jours sans qu'un lavage ininterrompu apporte la moindre amélioration.



COURBE 20. — Caractéristiques de l'eau désionisée tracées à l'aide d'électrodes en acier inoxydable, d'écartement variable.

Seule la partie linéaire des caractéristiques tracées avec des électrodes métalliques propres représente donc une indication véritablement spécifique du liquide et de sa teneur en ions. Nous avons pu suivre sur de l'éthanol amené dans son état de pureté extrême, la diminution progressive du domaine de champ où le liquide possède un comportement ohmique par simple refroidissement de la cellule conductimétrique. La résistivité croît en effet lorsque la température s'abaisse et vers -20°C elle dépasse plusieurs $10^{11} \Omega \times \text{cm}$.

Il faut, pour pouvoir parler encore de résistivité diminuer l'intensité du champ électrique (ainsi que son temps d'application) ce qui entraîne des valeurs très faibles du courant de mesure même si la surface des électrodes est augmentée dans les limites réalisables.

Ainsi l'observation des propriétés ohmiques des conducteurs électrolytiques devient-elle de plus en plus difficile lorsque la concentration ionique décroît pour laisser place aux phénomènes aberrants qui ont été rencontrés par tous les chercheurs avec des liquides impurs, polaires ou non, dont la résistivité dépasse 10^7 ou $10^8 \Omega \times \text{cm}$, qu'il s'agisse de l'anhydride sulfurique ou de l'éther éthylique (13), de l'acétone ou du nitrobenzène (19), de l'hexane ou des huiles de transformateur (22). Cependant nous n'avons jamais observé avec les liquides polaires ioniquement purs, un quelconque palier de saturation du courant initial.

Il apparaît donc que l'application au liquide, pendant un certain temps, d'un champ électrique constant fait

évoluer le mode de conduction initial par suite de transformations de nature physique et chimique qui se produisent au voisinage des électrodes et qui viennent masquer le courant de migration des charges pré-existantes à l'établissement du champ. Une quantité limitée d'électricité, d'autant plus petite que le liquide est plus pur, suffit à déclencher des phénomènes secondaires qui deviennent rapidement dominants.

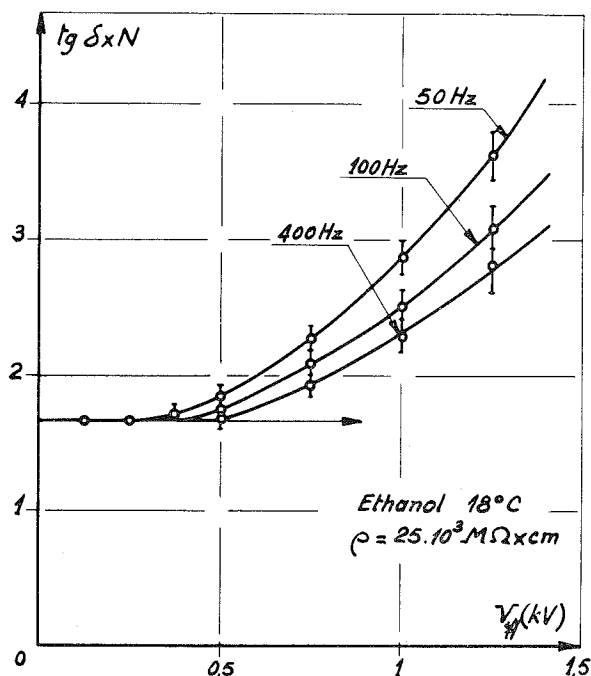
Ce sont de telles difficultés qui ont conduit à l'élaboration des méthodes modernes d'impulsion pour l'étude de la conduction des liquides diélectriques non polaires.

2° Observations en champ alternatif sinusoïdal. —

Nous venons de voir combien les mesures effectuées en régime continu sur des liquides isolants deviennent délicates et, bien que l'interprétation que nous en avons donné paraisse très vraisemblable puisque la concordance avec les valeurs prévues par l'électrométrie est excellente, une vérification en champ alternatif était souhaitable.

Un montage en pont, soigneusement blindé, composé de résistances et capacités de précision, nous a permis de déterminer l'angle de perte de l'alcool éthylique pris pour liquide type.

Nous disposions pour alimenter le pont, outre le secteur, de deux groupes générateurs de 100 et 400 Hz délivrant une tension d'amplitude variable comprise entre 0 et 120 V. Une précision voisine de 1 p. 100 a été



COURBE 21. — Angle de pertes de l'éthanol désionisé, mesuré en fonction de la tension, sous différentes fréquences (Électrodes d'acier inoxydable $d = 2,25$ mm).

obtenue à l'aide d'un amplificateur à grand gain utilisé comme détecteur de zéro.

Les courbes (21) présentent un résumé des mesures les plus significatives et conduisent à ces deux constatations :

1° L'angle de perte de l'éthanol relevé dès l'application du champ sous 50, 100 et 400 Hz, à température et teneur en eau fixe, correspond à la précision des mesures près, à la valeur théorique calculée par la relation :

$$\text{tg } \delta = \frac{2}{\epsilon \rho N} \cdot 9 \cdot 10^{11}$$

ρ étant la résistivité en $\Omega \times cm$ mesurée en continu.

2° L'angle de perte reste constant dans un intervalle de champ appliqué bien plus large que celui correspondant au comportement ohmique du liquide en continu et cela, d'autant plus que la fréquence est plus élevée.

Ces faits s'interprètent simplement si l'on considère que les causes de perturbations aux électrodes, dues au passage du courant, sont en raison directe de la durée d'application du champ (donc la période, en alternatif) et d'autre part, sont neutralisés au moins partiellement à chaque alternance.

En conclusion, il semble bien établi que les conductibilités mesurées en champ continu ou alternatif faible sont le fait d'une conduction ohmique due à la mobilité des ions contenus dans les liquides polaires étudiés, et représentent un cas extrême de conduction purement électrolytique.

II. — Conductibilité électrique des liquides ionisés sous champs intenses

Les mesures électriques des propriétés des diélectriques liquides sous champ intense sont systématiquement faites aujourd'hui en régime d'impulsion. A. H. Sharbaugh a montré que même au voisinage du champ disruptif le courant initial demeure constant pendant les premières microsecondes d'application de la tension ; viennent ensuite, au bout d'un temps variable selon les conditions expérimentales et l'intensité du champ, les fluctuations rencontrées en régime continu (il s'agit le plus souvent d'une décroissance dans le cas des liquides non polaires purs).

Nous avons entrepris d'observer dans les mêmes conditions le comportement des liquides polaires. Cependant la détection de quantités d'électricité comprises entre 10^{-12} et 10^{-9} Cb, rendue aisée par la méthode conventionnelle condensateur sans perte-électromètre (voir schéma III, 1) se trouve difficile à mettre en œuvre lorsque la résistance de fuite que représente le liquide de la cellule devient trop faible et cause la décharge du condensateur de mesure.

Puisque bon nombre de liquides polaires sont ionisés spontanément, il nous a paru intéressant d'orienter

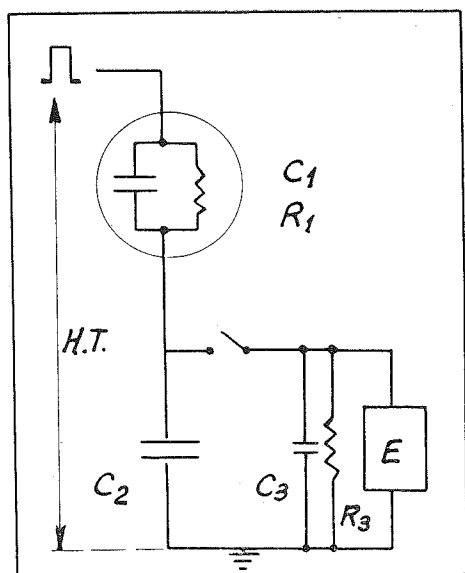


SCHÉMA III, 1. — Circuit de mesure de conductibilité en régime d'impulsion, avec électromètre.

- C_1 : capacité de la cellule de mesure.
 R_1 : résistance liquide à mesurer.
 C_2 : capacité étalon.
 C_3 : capacité d'entrée de l'électromètre E.
 R_3 : résistance d'entrée de l'électromètre E.

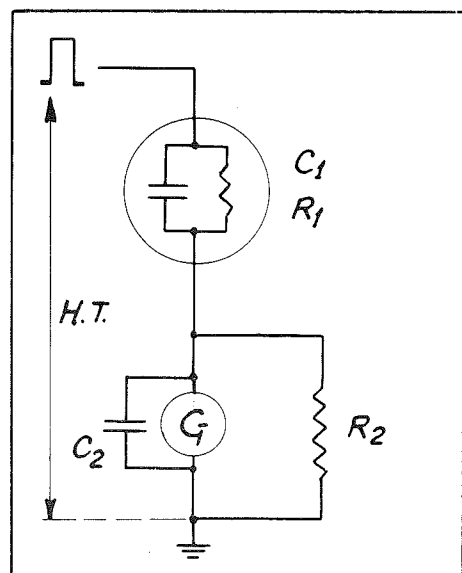


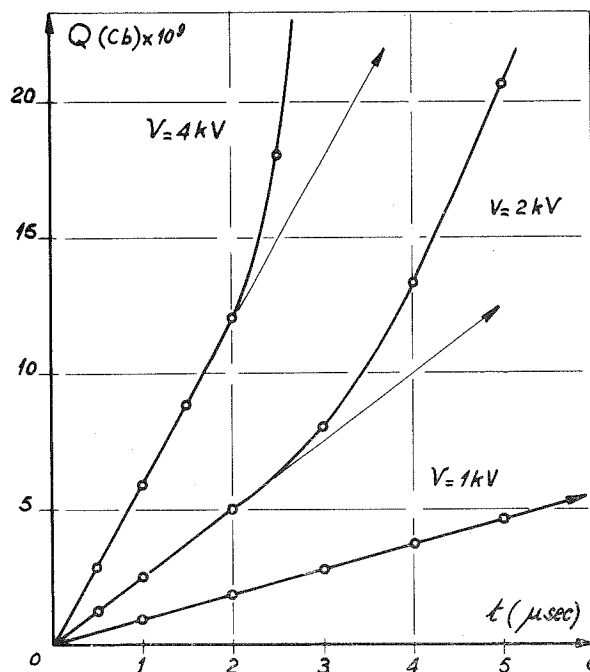
SCHÉMA III, 2. — Circuit de mesure de conductibilité en régime d'impulsion, avec galvanomètre balistique.

- C_1 : capacité de la cellule de mesure.
 R_1 : résistance liquide à mesurer.
 C_2 : capacité de protection.
 R_2 : résistance critique du galvanomètre.
 G : galvanomètre balistique.

cette étude en champ intense vers un liquide contenant, à l'état pur, une quantité notable d'ions. L'eau dont la conductivité naturelle est grande nous a permis d'effectuer des mesures en impulsion, à l'aide d'un simple galvanomètre balistique, sensible à 10^{-9} Cb/mm (schéma III, 2).

1° Variation de la conductibilité de l'eau pure en fonction du champ électrique appliqué. — Un générateur d'impulsions a été construit, capable de fournir un signal rectangulaire de tension dont l'amplitude maximale peut atteindre 5 000 V et la durée est réglable entre 0,5 et 20 μ sec. L'étude a été menée avec de l'eau éluée sur résines échangeuses d'ions de manière à retrouver sous champ faible, la conductibilité indiquée par Kohlrausch (à la précision des mesures près, c'est-à-dire 2 p. 100 environ). La cellule faisant partie intégrante du circuit de recyclage est équipée d'électrodes planes et polies d'acier inoxydable dont les bords sont profilés de manière à créer un champ uniforme. L'écartement et le parallélisme des électrodes sont déterminés au comparateur; la distance a dû être réduite jusqu'à 30 μ de manière à dépasser à l'aide de la tension maximale du générateur un champ de 10^6 V/cm.

Nous avons porté sur les courbes (22) les valeurs des quantités d'électricité lues au galvanomètre balistique en fonction de la durée de l'impulsion unique traversant la cellule. L'amplitude de l'impulsion de tension



COURBE 22. — Conductivité électrique de l'eau ioniquement pure en régime d'impulsion sous champ intense. Quantité d'électricité relevée en fonction de la durée d'une impulsion unique, $d = 170 \mu$, électrodes d'acier inoxydable.

est prise pour paramètre. Nous constatons que la linéarité des courbes disparaît avec les champs croissants et que le courant ne demeure constant que pendant un temps limité, il décroît avec le temps sous champs faibles tandis qu'il croît sous champs intenses. Nous avons d'ailleurs observé l'existence d'un maximum de courant en régime d'impulsions répétées. Nous avons tracé les tangentes à l'origine des temps de manière à déterminer les conductibilités initiales pour chaque valeur du champ électrique, le tableau XI présente les résultats obtenus (nous avons de plus fait varier l'écartement des électrodes et vérifié la continuité des mesures).

TABLEAU XI

Écartement des électrodes : 170 μ									
E (kV.cm ⁻¹)	25	58	100	175	290				
χ (Ω^{-1} .cm ⁻¹) $\times 10^{-1}$	7,3	8	9,6	10,7	13,6				
Écartement des électrodes : 80 μ									
E	69	120	180	275	310	380	470		
$\chi \times 10$	8,9	10,4	11,4	12,7	14,3	15,6	17,8		
Écartement des électrodes : 30 μ									
E	71	160	260	345	420	510	640	715	900
$\chi \times 10$	7,9	10,7	12,3	13,8	15,3	17,7	19,7	22,7	25,6

Ainsi la conductibilité en régime d'impulsion de faible amplitude et de durée quelconque se confond avec la valeur trouvée sous champ faible en continu, elle croît lorsque l'intensité du champ électrique est augmentée; même à l'instant initial la conductibilité de l'eau pure est multipliée par 5 au voisinage du champ disruptif.

D'autre part, les conductibilités déterminées sous un champ donné se retrouvent avec la précision des mesures quel que soit l'écartement des électrodes que nous avons fait varier cependant de 30 à 170 μ . Il s'agit donc d'une propriété du liquide lui-même et l'hypothèse d'un renforcement de la dissociation ionique par le champ extérieur, depuis longtemps émise pour expliquer le comportement des électrolytes faibles ou des isolants liquides soumis à l'action d'un champ intense, semble devoir être invoquée ici.

2° Interprétation théorique des résultats. — Lars Onsager a donné en 1934 (39) un traitement complet basé sur la théorie générale du transport rendant compte de l'accroissement de la constante de dissociation K d'un électrolyte faible placé dans un champ électrique. L'équation proposée est de la forme :

$$K(E) = K(O) \left[1 + \frac{2b}{2!} + \frac{(2b)^2}{2!3!} + \frac{(2b)^3}{3!4!} + \dots \right]$$

b étant un paramètre caractéristique de l'électrolyte et du solvant défini par la relation :

$$b = \frac{z_1\omega_1 + z_2\omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \frac{ze^3}{2\epsilon k^2 T^2}$$

z_1, z_2 : valence des ions ;
 ω_1, ω_2 : mobilités des ions ;
 e : charge électrique élémentaire ;
 E : champ électrique extérieur ;
 ϵ : constante diélectrique du solvant ;
 k : constante de Boltzmann ;
 T : température absolue ;

dans le cas d'un électrolyte binaire, le paramètre b se réduit à :

$$b = \frac{Ee^3}{2\epsilon k^2 T^2}$$

La fonction $K(E)$ admet pour expression asymptotique quand le champ est très grand :

$$K(E) = K(O) \sqrt{2/\pi} (8b)^{-3/4} \exp \sqrt{8b}.$$

Les données expérimentales obtenues par conductimétrie en solution aqueuse d'électrolytes faibles vérifient assez bien la théorie d'Onsager en particulier pour les valeurs élevées du champ électrique.

D'un tout autre point de vue H. J. Plumley (40) en 1941 a proposé une interprétation de la conductibilité électrique des diélectriques liquides en admettant que le champ extérieur facilite l'ionisation du liquide lui-même. La constante de dissociation dans un champ nul donnée par $K(O) = \exp(-W/kT)$, W étant l'énergie d'ionisation d'une molécule, devient en présence d'un champ électrique $K(E) = K(O) \exp(+\delta W/kT)$, δW étant la contribution énergétique due au champ et dont le calcul est analogue à celui fait dans le cas de l'émission thermoélectronique renforcée. Il vient :

$$\delta W = \frac{e^2}{\epsilon x_0} + eEx_0 = 2e^{3/2} \left(\frac{E}{\epsilon} \right)^{1/2}$$

et $x_0 = \left(\frac{e}{\epsilon E} \right)^{1/2}$ représente la distance de séparation des ions au maximum de la barrière de potentiel relative à la dissociation. Nous avons montré dans la deuxième partie de cet exposé que la variation d'enthalpie libre d'ionisation d'un liquide pur, effectivement ionisé en l'absence de tout champ extérieur, tel que l'eau, le méthanol ou l'éthanol, comprend une part d'origine purement électrostatique que le champ électrique doit nécessairement modifier.

La théorie de Plumley conduit finalement à la relation :

$$K(E) = K(O) \exp 2 \frac{e^{3/2}(E/\epsilon)^{1/2}}{kT}$$

qui n'est autre que le terme principal $K(O) \exp \sqrt{8b}$ de la relation asymptotique d'Onsager écrite plus haut.

La similitude des deux résultats est remarquable, ils diffèrent nettement cependant pour les faibles valeurs du champ électrique. Nous avons calculé dans le cas de l'eau pure à la température ordinaire les différents paramètres cités ainsi que les variations théoriques de la conductibilité spécifique en fonction du champ (les ions sont en concentration si faible que leur mobilité est indépendante du champ extérieur par suite de l'absence d'interactions entre eux).

D'après Onsager :

$$\chi(E) = \chi(0) \left(1 + \frac{b}{2} + \frac{b^2}{24} \dots \right)$$

et :

$$b = 1,35 \cdot 10^{-6} \times E$$

E étant en volts par centimètre.

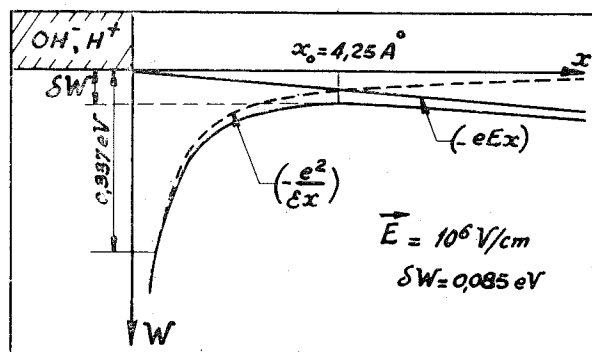
D'après Plumley :

$$\chi(E) = \chi(0) \cdot \exp(16 \cdot 10^{-4} E^{1/2})$$

et :

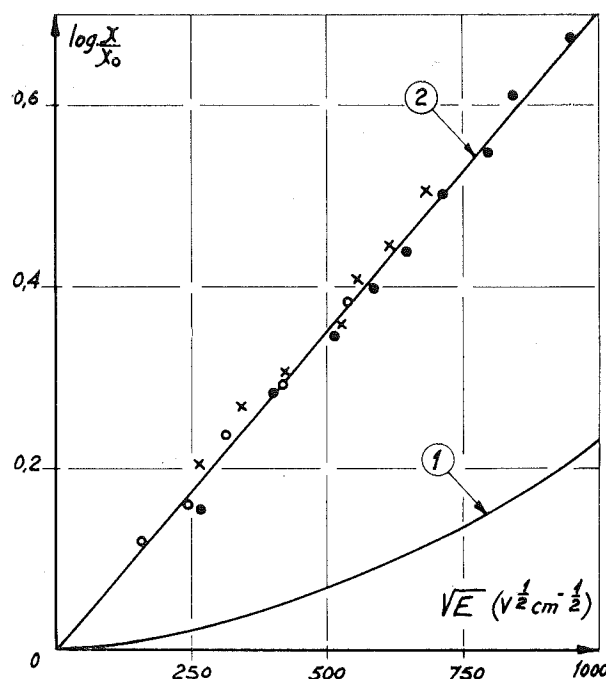
$$x_0 = \frac{4 \cdot 250}{E^{1/2}} \text{ (en Å)}, \quad \delta W = 85 \cdot 10^{-6} E^{1/2} \text{ (en eV)}.$$

Le schéma IV représente la barrière de potentiel relative à l'ionisation de l'eau pure, modifiée par un champ extérieur de 10^6 V/cm.



SCHEMA IV. — Abaissement de la barrière de potentiel relative à l'ionisation de l'eau à 25° C dans un champ électrique de 10^6 V/cm.

Nous avons tracé les courbes correspondant à chaque expression sous la forme $\log_{10} \frac{\chi(E)}{\chi(0)} = f(E^{1/2})$. La relation de Plumley devient linéaire dans ce système d'axe et les points correspondant aux valeurs expérimentales reportées dans le tableau XI se situent remarquablement bien au voisinage de la droite théorique dont la pente, égale à $7 \cdot 10^{-4}$ se trouve vérifiée (courbe 23). Récemment, R. Coelho (15) a montré que l'heptane obéit à la même loi à cette différence près que la conduction mesurée dans ce cas doit être le fait d'impuretés contenues dans le liquide et non de la dissociation du liquide lui-même. Il est intéressant de constater que



COURBE 23. — Conductibilité électrique de l'eau en fonction du champ électrique.

1 : Courbe tracée d'après l'équation d'Onsager.

2 : Courbe calculée dans l'hypothèse de l'ionisation renforcée.

Écartement des électrodes : \circ 170 μ \times 80 μ \bullet 30 μ .

pour deux liquides aussi éloignés que l'eau et l'heptane, la même relation se trouve vérifiée compte tenu des valeurs très différentes des constantes diélectriques ; ainsi le rapport des pentes calculées et observées est voisin de 6 comme :

$$\sqrt{\frac{\epsilon(\text{H}_2\text{O})}{\epsilon(\text{C}_7\text{H}_{16})}}$$

La théorie de Plumley rend compte dans ces deux cas au moins du comportement des liquides purs dans le champ électrique. En conclusion, la constante d'ionisation régit encore, même aux champs très intenses, le mode de conduction initiale. S'il existe en plus un courant dû à une émission d'électrons prenant naissance aux électrodes, il demeure cependant négligeable devant le courant ionique détecté.

3° Discussion. — Les résultats que nous venons de relater conduisent à penser d'une manière très générale qu'un champ électrique appliqué à un liquide quelconque modifie l'équilibre d'ionisation des impuretés partiellement dissociées, dont la présence se rencontre toujours même en concentration infime, ou du liquide lui-même. Les théories d'Onsager et de Plumley s'accordent pour indiquer une variation exponentielle de la

conductibilité ionique des liquides avec le champ extérieur dans la limite des champs intenses.

Il serait sans doute imprudent de faire un choix décisif entre l'une ou l'autre théorie, dans le domaine des champs moyens pour lequel elles sont en désaccord. Les mesures peu précises et leur interprétation souvent délicate ne peuvent être considérées comme définitives. Elles impliquent en effet que certaines conditions difficiles à contrôler mais, pourtant impératives soient remplies :

1° Le champ appliqué au liquide doit être uniforme dans l'interstice compris entre les électrodes, l'électroneutralité étant conservée en tout point du liquide.

2° Les impulsions doivent être suffisamment longues pour que le nouvel équilibre de dissociation induit par le champ électrique soit pratiquement atteint et maintenu pendant toute leur durée.

Seule l'observation directe de la répartition du champ par la méthode électro-optique de Kerr permettrait de vérifier simultanément à la mesure, la première condition.

D'autre part, les temps de relaxation des équilibres ioniques rapides déterminés par Eigen (18) montrent que la seconde condition serait parfaitement remplie pour la plupart des électrolytes faibles en solution aqueuse avec des impulsions dont la durée dépasse une microseconde tandis que pour l'eau le temps de relaxation serait de 30 μ sec !

L'effet de champ aurait dû passer inaperçu dans nos expériences. Cependant Eigen opérant par conductimétrie n'a pu s'assurer de l'homogénéité du champ pendant une durée aussi longue, et la relaxation observée par lui devait plutôt correspondre à l'établissement d'un régime stationnaire nullement spécifique du liquide. Rappelons que l'application prolongée d'un champ élevé à un liquide peu conducteur a soulevé jusqu'à ces derniers temps de telles difficultés d'interprétation qu'il valait mieux renoncer provisoirement à en faire l'étude quantitative. Des expériences préliminaires mettant à profit les propriétés remarquables des membranes sélectives échangeuses d'ions nous ont montré que l'étude des diélectriques liquides soumis à des champs électriques intenses en régime permanent ne serait cependant pas inaccessible à la mesure.

III. — Diélectriques liquides polaires

Nous relaterons au terme de ce travail, plusieurs séries de mesures dont le but est de montrer dans les conditions pratiques d'une utilisation éventuelle, les qualités diélectriques des isolants liquides de forte permittivité que la méthode d'épuration décrite au chapitre premier permet de préparer. Nous avons déjà indiqué que les résistivités très élevées que nous avons obtenues ne se conservent dans de tels milieux que sous certaines conditions impératives qu'il est utile de rappeler, à savoir :

1° Un matériau de grande inertie physico-chimique indispensable à la fabrication du récipient qui contient le liquide et de toute pièce en contact avec lui.

2° Une étanchéité absolue interdisant tout contact avec l'atmosphère en particulier.

3° Une épuration dynamique capable d'assurer un renouvellement continu par du liquide purifié.

4° Enfin un champ électrique limité aux faibles valeurs (< 1 kV/mm).

Tout champ électrique trop intense ou toute cause de pollution réduisent la résistivité atteinte dans des proportions prohibitives.

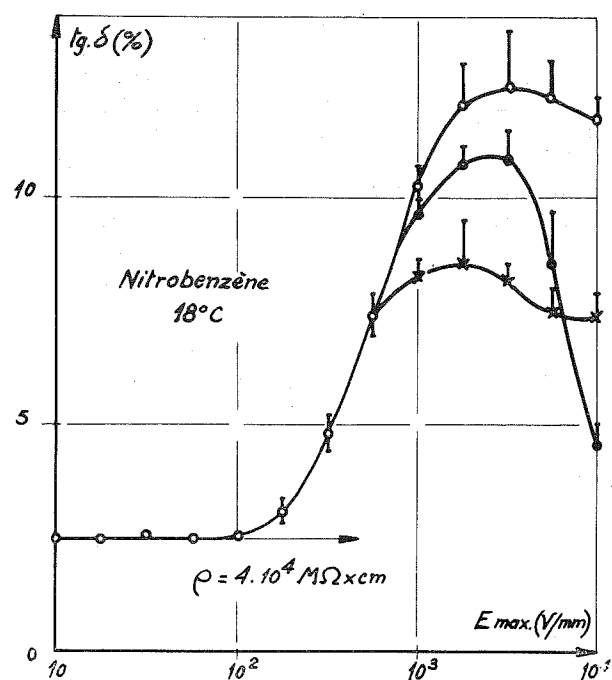
Est-il possible cependant d'envisager l'application d'un champ électrique intense (c'est-à-dire d'un ordre de grandeur comparable au champ critique de claquage du liquide, soit au moins quelques dizaines de kV/mm) sans voir les pertes devenir intolérables ? L'étude en champ continu offre peu d'intérêt dans ce sens (à moins d'opérer en impulsions très brèves) puisque nous avons vu que les écarts positifs à la loi d'Ohm, sans jamais être reproductibles ni même stables, deviennent vite très importants. Par contre, le régime alternatif de basse fréquence nous a permis de montrer comment et pourquoi les pertes anormales peuvent être considérablement réduites.

1° Pertes diélectriques sous champ alternatif intense dans l'éthanol et le nitrobenzène purifiés. —

Nous avons pu disposer d'un pont de Schering perfectionné fonctionnant jusqu'à des tensions alternatives efficaces de 100 kV (50 Hz) et permettant de déterminer des angles de pertes dont la tangente est comprise entre 10^{-4} et 1 sur des échantillons dont la capacité n'excédait pas quelques centaines de pF.

Les mesures ont été effectuées jusqu'au claquage du diélectrique sur des distances variant de 1 à 5 mm ; dans ces conditions le champ disruptif des liquides dépasse toujours 10 kV/mm et atteint souvent 25 kV/mm quand l'écartement des électrodes est faible (précisons qu'il ne s'agit nullement de valeurs intrinsèques). Les courbes 24 représentent les variations de l'angle de pertes du nitrobenzène en fonction du champ. La valeur constante de $\tan \delta = 2,5$ p. 100 obtenue jusqu'à 0,1 kV/mm environ correspond à la conductibilité mesurée en continu sous champ très faible et égale à 40 000 $M\Omega \times \text{cm}$.

On remarque l'évolution de l'angle de perte et le manque de reproductibilité avec le temps d'application de la tension (les courbes continues correspondent aux valeurs minimales). En effet, même en régime alternatif parfaitement symétrique, la « polarisation » se manifeste fortement : l'angle des pertes anormales évolue avec le temps, il croît d'abord très rapidement (si vite parfois qu'il est déjà très grand lorsque l'équilibre du pont est réalisé) passe par un maximum, puis décroît ensuite plus lentement pour atteindre après une ou plusieurs minutes une valeur approximativement sta-

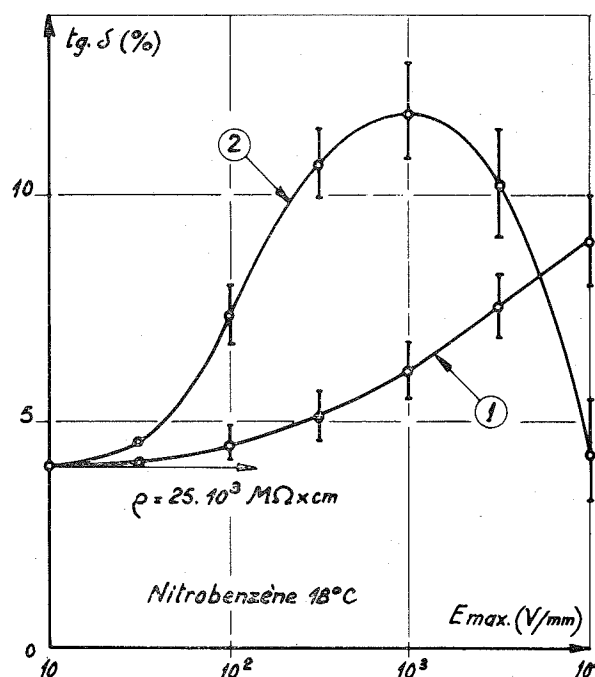


COURBE 24. — Angle de pertes (en 50 Hz) du nitrobenzène désionisé, mesuré en fonction du champ électrique. Différents essais effectués dans des conditions identiques (Électrodes d'acier inoxydable $d = 2,25$ mm).

tionnaire. Les mêmes observations répétées dans des conditions identiques donnent rarement les mêmes résultats numériques, seule l'allure des phénomènes se retrouve ; d'autre fois il nous est arrivé de voir l'angle de pertes en champ très intense, se maintenir cependant aux alentours d'une très faible valeur durant quelques dizaines de secondes pour croître soudain jusqu'à l'étincelle. Ce comportement commun à toutes les huiles isolantes polluées laisse à penser que le nitrobenzène désionisé contient encore suffisamment d'impuretés ioniques même lorsque sa résistivité dépasse 10^{11} ou $10^{12} \Omega \times \text{cm}$, pour être le siège de phénomènes parasites. Nous avons pu nous en rendre compte en interposant entre l'échangeur d'ions et la cellule de mesures haute tension, un épurateur électrique dans lequel le liquide en circulation très lente, est soumis à un champ électrique continu de quelques kilovolts/millimètre, entre électrodes cylindriques coaxiales.

Dans ces conditions l'épuration électrique, bien qu'incomplète se manifeste non par une décroissance notable de la conductibilité en champ faible mais par l'atténuation considérable des pertes anormales observées en champ fort (courbe 25), de plus, si la tension de l'épurateur est brusquement interrompue tandis que la cellule de mesure est maintenue sous tension, les pertes augmentent instantanément, nous avons pu

même observer directement le claquage du liquide pour un champ électrique très faible (inférieur à 1 kV/mm !).



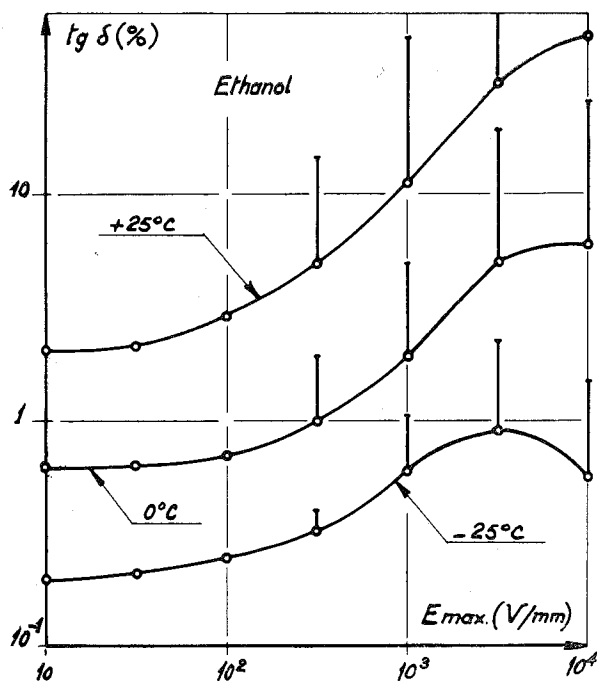
COURBE 25. — Angle de pertes (en 50 Hz) du nitrobenzène désionisé, mesuré en fonction du champ électrique (Électrodes d'acier inoxydable $d = 1$ mm).

1 : Avec épuration électrique.

2 : Épuration électrique supprimée.

La même étude faite avec de l'éthanol de conductibilité minimale a confirmé ces résultats. Les courbes 26 ont été relevées à des températures comprises entre 25° et -25°C , la résistivité minimale variant de $4 \cdot 10^4$ à $4 \cdot 10^5 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$, l'allure des courbes est pratiquement identique à celles relevées dans le nitrobenzène.

L'hypothèse la plus simple qui puisse conduire à une interprétation de ces phénomènes est suggérée par la présence très souvent constatée, de charges d'espace dans tous les liquides faiblement conducteurs (16) et due semble-t-il à des accumulations locales d'ions particuliers dont la cinétique de neutralisation doit être particulièrement lente. Les mobilités très faibles qui ont été déterminées aussi bien dans le nitrobenzène (19) que dans les hydrocarbures (1) portent à admettre qu'elles sont relatives à des agrégats de plusieurs dizaines de molécules parfois, groupées autour d'un ion qu'elles emprisonnent. On conçoit que, lorsque ces agrégats parviennent aux électrodes, l'ion maintenu loin du métal ne puisse se neutraliser sans un apport d'énergie important. D'autre part ces mêmes ions doivent induire sur l'électrode des champs électriques incomparablement plus élevés que le champ macroscopique



COURBE 26. — Angle de pertes (en 50 Hz) de l'éthanol ioniquement pur, mesuré en fonction du champ électrique sous différentes températures (Électrodes d'acier inoxydable $d = 2,25 \text{ mm}$).

moyen appliqué, et peuvent être à l'origine d'émissions électroniques locales à l'interface métal liquide.

En résumé, cet ensemble de phénomènes que nous qualifierons de secondaires contraste pleinement avec le phénomène primaire de conduction électrolytique dû à des ions dont la neutralisation est infiniment plus rapide.

2° Dispositifs d'atténuation des pertes anormales dans les diélectriques liquides. — Nous avons cherché le moyen d'éviter que les ions non déchargés puissent s'accumuler à la surface des électrodes et provoquer les phénomènes secondaires vraisemblablement responsables des pertes élevées rencontrées en champ intense. La concentration ionique devenant hétérogène pendant l'application de la tension, nous avons essayé de favoriser la diffusion par une agitation mécanique qui tend à rétablir l'homogénéité dans la masse du liquide. De plus, il se peut que les ions encagés soient libérés et se déchargent lorsque la turbulence est capable de rompre la cohésion d'éventuels agrégats. J. L. Eck (19) a démontré qu'une distillation suffit à accroître la mobilité des charges dans le nitrobenzène, celle-ci diminue ensuite très lentement si le liquide est laissé au repos ; l'auteur admet une variation en sens inverse du nombre des particules constituant les agrégats,

Soulignons l'analogie qu'il existe avec la désolvatation des ions électrolytiques avant leur décharge. Il est admis que l'énergie élevée de déshydratation des ions en électrolyse aqueuse contribue d'une façon importante à la surtension et, récemment, il a été montré que les ondes ultrasonores abaissent la surtension de nombreuses espèces ioniques (21).

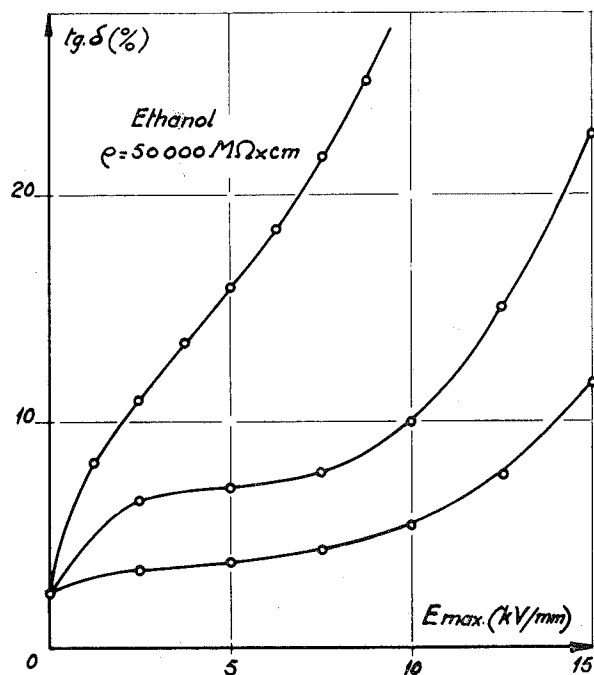
Plutôt que d'utiliser les ultra-sons, nous avons envisagé de soumettre le diélectrique à des vitesses considérables (voisines de 10 m/sec), au moyen de deux dispositifs mécaniques.

1° Une cellule de mesure à électrodes cylindriques, dont l'électrode centrale est montée sur un axe d'acier inoxydable et entraînée par un moteur universel dont la vitesse de rotation peut atteindre $6\,000 \text{ tours/mn}$ (schéma V, 1).

2° La même cellule est pourvue d'électrodes fixes entre lesquelles tourne soit une palette, soit une sorte de cage d'écureuil à barres obliques faites de matière isolante non polluante (téflon ou araldite pure) (schéma V, 2).

Le premier système cause l'entraînement de bulles qui favorisent la formation d'étincelles, ce qui nous l'a fait abandonner.

Par contre la deuxième solution a donné des résultats très démonstratifs. Nous avons constaté les faits suivants dans l'éthanol désionisé :



COURBE 27. — Angle de pertes (en 50 Hz) de l'éthanol désionisé, mesuré en fonction du champ électrique. Différents essais effectués dans des conditions identiques (Électrodes chromées $d = 1 \text{ mm}$).

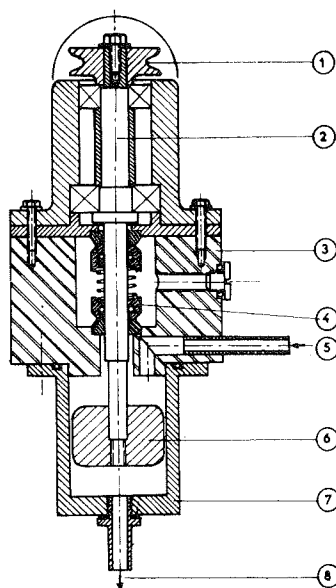


SCHÉMA V, 1

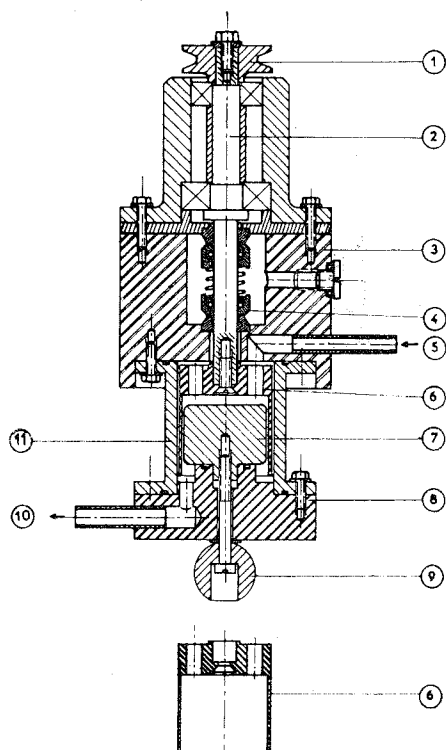


SCHÉMA V, 2

LÉGENDE DES SCHÉMAS V, 1 et V, 2.

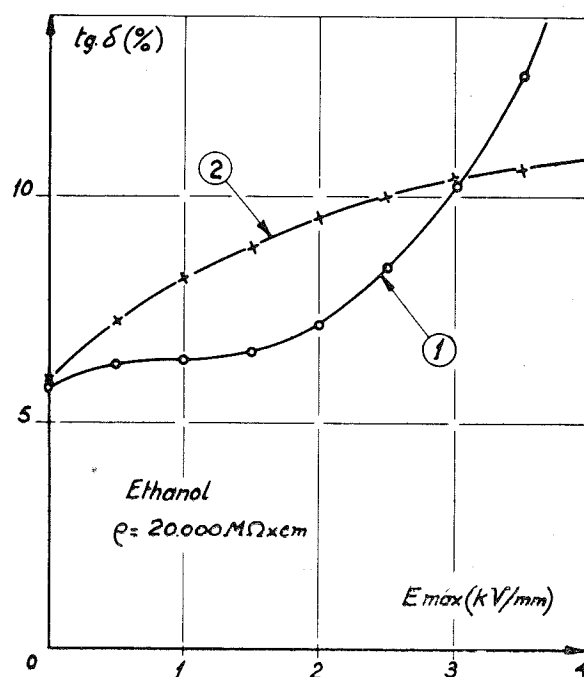
1. Poulie d'entraînement de l'axe central.
2. Axe central en acier inoxydable.
3. Pièce isolante en téflon.
4. Presse-étoupe double baignant dans l'huile.
5. Arrivée du liquide désionisé.

SCHÉMA V, 1.

6. Électrode tournante haute tension (en acier inoxydable).
7. Électrode fixe à la masse (en acier inoxydable).
8. Départ du liquide vers l'échangeur d'ions.

SCHÉMA V, 2.

6. Pièce tournante en araldite pure.
7. Électrode fixe haute tension.
8. Porte électrode haute tension (en téflon).
9. Sphère haute tension.
10. Départ du liquide vers l'échangeur d'ions.
11. Électrode fixe à la masse.

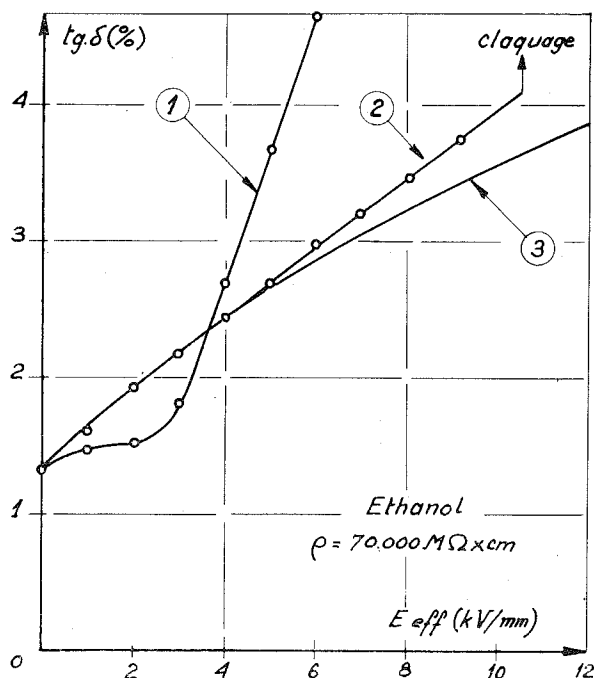


COURBE 28. — Rôle de l'agitation mécanique sur l'angle de pertes (en 50 Hz) de l'éthanol désionisé, mesuré en fonction du champ électrique (champs moyens) (Électrodes d'acier inoxydable $d = 3 mm$).

- 1 : Liquide au repos.
 2 : Liquide turbulent.

1° Les mesures effectuées en régime turbulent deviennent parfaitement reproductibles et cela presque jusqu'au champ disruptif. De plus, la turbulence fait disparaître toute évolution des pertes avec le temps.

2° L'étude des courbes relevées sur de l'éthanol au repos (courbe 27) indiquent l'action de deux effets contraires: d'une part, la diminution des pertes avec le temps qui l'emporte lorsque le champ possède une valeur faible ou moyenne, la turbulence accroît alors l'angle des pertes (courbes 28) et d'autre part, l'augmentation



anormales des pertes avec le champ électrique qui l'emporte en champ intense, la turbulence réduit alors dans de grandes proportions l'angle des pertes (courbe 29).

Nous avons tracé à titre de comparaison la courbe théorique des pertes calculées en fonction du champ électrique moyen dans l'hypothèse d'un renforcement de l'ionisation par le champ. Elle est confondue avec la courbe expérimentale jusqu'à 5 kV eff/mm, tandis que le claquage apparaît pour un champ seulement deux fois plus élevé.

Rapportons enfin que dans une autre série d'expériences, nous sommes parvenus à maintenir en permanence et pendant plusieurs heures, de l'éthanol désionisé ($t = -15^{\circ}\text{C}$) dans un champ de 15 kV max/mm sans que les pertes en régime turbulent excèdent 1 p. 100.

COURBE 29. — Rôle de l'agitation mécanique sur l'angle de pertes (en 50 Hz) de l'éthanol désionisé, mesuré en fonction du champ électrique (champs intenses) (Électrodes d'acier inoxydable $d = 2\text{ mm}$).

- 1 : Liquide au repos.
- 2 : Liquide turbulent.
- 3 : Courbe calculée (ionisation renforcée).

CONCLUSION

L'épuration par échange d'ions dans les liquides polaires nous a permis de montrer comment il est possible d'obtenir ces liquides à l'état de pureté ionique même lorsque leur ionisation naturelle correspond à des pK parfois supérieurs à 20 alors que la limite accessible aux procédés classiques est donnée par l'exemple de l'eau (pK = 14).

Les plus faibles conductibilités spécifiques mesurables se trouvent donc diminuées dans des proportions correspondantes.

L'efficacité de l'échangeur bien que très grande est cependant limitée et dans le cas de liquides dont l'ionisation est pratiquement nulle (nitrobenzène) la résistivité limite ne peut plus être atteinte. On peut seulement affirmer que les résistivités réelles de ces liquides sont bien supérieures aux meilleures valeurs mesurées. Nous avons montré ensuite comment la conduction de type purement électrolytique devient de plus en plus difficile à mettre en évidence dans des milieux de résistivités croissantes, mais se conserve cependant dans les premiers

instants d'application du champ. Au-delà de $10^{11}\ \Omega \times \text{cm}$, et même sous des champs électriques très faibles apparaissent des phénomènes complexes, variables avec le temps, que seules des mesures en régime d'impulsions permettent d'éviter.

Nous avons cherché à préciser l'influence de la température et du champ extérieur sur l'équilibre d'autoprotolyse des liquides ionisés et donné une interprétation des résultats expérimentaux.

Enfin les qualités électriques des liquides polaires élués sur résines échangeuses d'ions ont été étudiées dans certaines conditions, les performances relevées donnent quelque espoir d'une utilisation pratique ou scientifique nouvelle de ces diélectriques.

D'une manière générale, la méthode de purification ionique des diélectriques liquides ouvre la voie à une foule de recherches dans de nombreux domaines et nous sommes conscients du caractère fragmentaire que présente notre contribution.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) ADAMCZEWSKI (J.). — *Ann. Phys.*, 1937, 8, 309.
- (2) BÉZIERS (D.) et CHARLOT (G.). — *Analyse Quantitative Minérale*, 1955, 170, Masson, éd.
- (3) BÉZIERS (D.) et CHARLOT (G.). — 181.
- (4) BJERRUM, UUNMACK et ZECHMEISTER. — *Kgl. Danske Vid.*, 1925, 11, 5.
- (5) BRIÈRE (G.). — *Journ. Phys. et le Rad.*, 1961, 22, 500.
- (6) BRIÈRE (G.), CROCHON (B.) et FÉLICI (N.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1962, 254, 4458.
- (7) BRIÈRE (G.) et FÉLICI (N.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, 251, 1004.
- (8) BRIÈRE (G.) et FÉLICI (N.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1962, 255, 288.
- (9) BRIÈRE (G.) et FÉLICI (N.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1961, 252, 1011.
- (10) BRIÈRE (G.) et FÉLICI (N.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1961, 253, 108.
- (11) BRIÈRE (G.), FÉLICI (N.) et PIOT (E.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1962, 255, 107.
- (12) BUCKLEY (P. S.) et HARTLEY (H.). — *Phil. Mag.*, 1929, 8, 320.
- (13) CARVALLO (J.). — *Ann. Phys.*, 1914, 1, 171 et 1914, 2, 142.
- (14) COETZEE (J. F.). — *Journ. Phys. Chem.*, 1962, 66, 1708.
- (15) COELHO (R.). — *Bull. Soc. Fr. Elect.*, 1962, III, 8^e série, 13.
- (16) CROITORU (Z.). — *Bull. Soc. Fr. Élect.*, 1960, I, 8^e série, 362.
- (17) DANNER (P. S.) et HILDEBRAND (J. H.). — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1922, 44, 2824 et 2832.
- (18) DE MAYER (L.) et EIGEN (M.). — *Zeit. Elektrochem.*, 1955, 59, 986 et 1956, 60, 1037.
- (19) ECK (J. L.). — *Ann. Phys.*, 1949, 4, 12^e série, 37.
- (20) FÉLICI (N.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, 249, 654.
- (21) GUITTON (J.). — *Journ. Rech. C. N. R. S.*, 1959, 48, 199.
- (22) GUIZONNIER (R.). — *Rev. Gén. Elect.*, 1953, 62, 247.
- (23) GURNEY (R. W.). — *Ionic processes in Solution*, 1953, 122, McGraw-Hill Book Co.
- (24) HAMMETT (L. P.). — *Physical Organic Chemistry*, 1940, 80, McGraw-Hill Book Co.
- (25) HARNED (H. S.) et OWEN (B. B.). — *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 1958, 633, Reinhold Pub. Corp.
- (26) HARNED (H. S.) et ROBINSON (R. A.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1940, 36, 973.
- (27) HARTLEY (H.) et MACFARLANE (A.). — *Phil. Mag.*, 1932, 7, 425.
- (28) HARTLEY (H.) et NONHEBEL (G.). — *Phil. Mag.*, 1925, 50, 734.
- (29) HEYDWEILLER et KOHLRAUSCH. — *Wied. Annal.*, 1894, LIII, 209.
- (30) HODGAM (C. A.). — *Handbook of Chem. and Phys.*, 1962-1963, 1732, The Chemical Rubber Pub. Co.
- (31) JACQUINOT-VERMESSE (C.) et SCHAAL (R.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1962, 254, 3679.
- (32) JAFFÉ (G.). — *Wied. Ann.*, 1909, XXVIII, 326.
- (33) KATO (Y.), NOYES (A. A.) et SOSMAN (R. B.). — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1910, 32, 159.
- (34) KUNIN (R.). — *Ion Exchange Resins*, 1958, 2^e édition, 170, J. Wiley and Sons, Inc.
- (35) KUNIN (R.). — *Ion Exchange Resins*, 1958, 2^e édition, 307, J. Wiley and Sons, Inc.
- (36) LARSONN. — *Thèse Lund*, 1924 (cité dans *Tables Ann. Const.*).
- (37) LEWIS (T. J.). — *Progress in Dielectrics*, 1959, 1, 99, J. Wiley and Sons, Inc.
- (38) MALMBERG (C. G.) et MARYOTT (A. A.). — *Journ. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1956, 56, 1.
- (39) ONSAGER (L.). — *Journ. Chem. Phys.*, 1934, 2, 599.
- (40) PLUMLEY (H. J.). — *Phys. Rev.*, 1941, 59, 200.
- (41) ROBINSON (R. A.) et STOKES (R. H.). — *Electrolyte Solutions*, 1959, 190 et 457, Butterworths Scientific publications.
- (42) SCHAAL (R.) et TÉZÉ (A.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 5, 1783.
- (43) SHARBAUGH (A. H.) et WATSON (P. K.). — *Progress in Dielectrics*, 1962, IV, 201, J. Wiley and Sons, Inc.
- (44) TCHOUBAR (B.). — *Les Mécanismes Réactionnels en Chimie Organique*, 1960, 196, Dunod.
- (45) THOMSEN cité dans EMSCHWILLER (G.). — *Chimie Physique*, 1951, 11, 598, Presses Universitaires.
- (46) WALDEN. — *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1903, XLVI, 129.
- (47) WARBURG. — *Wied. Ann.*, 1895, LIV, 396.
- (48) WYNNES-JONES, cité par BUCKLEY (P. S.) et HARTLEY (H.) (12).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Semi-conducteurs organiques

Grenoble, le 30 mai 1963.

Le Président de Thèse,

M. SOUTIF.

VU ET APPROUVÉ :

Grenoble, le 8 juin 1963.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

L. WEIL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Grenoble, le 8 juin 1963.

Le Recteur de l'Académie de Grenoble,

R. TRÉHIN.

G. BRIÈRE

Imprimé avec les *Annales de Physique*.

Le Gérant : G. Masson

DÉPÔT LÉGAL : 1963, 4^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4081, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4747. — 12-1963.