

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 9 (1956)
Heft: 5: Colloque Ampère

Artikel: Sur la dispersion ultrahertzienne de quelques alcools
Autor: Brot, Claude
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739002>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 29.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Sur la dispersion ultrahertzienne de quelques alcools

par Claude BROT,

Laboratoire de Chimie physique, Paris.

Nous avons mesuré la constante diélectrique complexe de six alcools primaires normaux (C_6 à C_{10} , C_{12}) entre $-60^\circ C$ et $+60^\circ C$, aux longueurs d'onde de 9,0 cm, 3,17 et 1,18 cm [1, 2, 3]. Les valeurs obtenues, jointes à celles obtenues à plus basses fréquences par d'autres auteurs [4, 5, 6, 7], permettent de conclure qu'il existe dans ces alcools un troisième domaine de dispersion situé à fréquence plus élevée que les deux domaines antérieurement connus. C'est ce que montre en particulier la valeur élevée qu'a encore ϵ'' à $\lambda = 1,18$ cm.

La longueur d'onde critique de ce domaine est légèrement inférieure à 1 cm à $20^\circ C$, et varie assez peu avec la température. L'énergie d'activation de réorientation associée à cette variation est donc petite (de l'ordre de 2 kcal/Mole) ce qui montre que les dipôles intéressés n'ont qu'une interaction assez faible avec le milieu environnant.

Nous avons donc cru pouvoir attribuer l'origine du domaine considéré à la relaxation des « dipôles libres ». On sait en effet que les alcools à l'état liquide sont associés par liaison hydrogène en polymères labiles linéaires, les liaisons hydrogène se rompant et se reconstituant constamment entre molécules voisines (Réaction de polymérisation limitée à l'équilibre). Les « dipôles libres » sont alors tous ceux qui sont situés à un instant donné à l'extrémité d'un polymère (bouts de chaîne), et ceux qui appartiennent à des molécules se trouvant à l'état de monomère.

Cette interprétation est étayée essentiellement par le fait que l'amplitude du troisième domaine est faible, mais croît assez vite avec la température, c'est-à-dire quand décroît le degré de polymérisation instantané moyen.

Nous avons par ailleurs déterminé les températures auxquelles une solution à 1% d'heptanol dans l'heptane présente son maximum d'absorption à 1,18 et à 3,17 cm: c'est à $-5^\circ C$ et $-48^\circ C$ respectivement que ces longueurs d'onde sont les longueurs d'onde critiques de la solution.

Elles sont très voisines de celles du troisième domaine de l'heptanol pur aux mêmes températures.

On peut alors, à partir des valeurs des paliers limites du troisième domaine ($\epsilon_{0,3}$ et $\epsilon_{\infty 3}$) et de la valeur connue du moment dipolaire orientable, calculer à chaque température le pourcentage des « dipôles libres ».

En admettant que la constante de dissociation K est unique pour tous les équilibres $P_n \longleftrightarrow P_{n-m} + P_m$ on montre facilement [8, 9] que $K/C = \alpha / (1 - \sqrt{\alpha})$, C étant la concentration globale en moles par litre, α la fraction de monomères. $C \sqrt{\alpha}$ est alors égal à la concentration totale en polymères de différentes espèces et, par conséquent, à la concentration en bouts de chaîne + monomères (« dipôles libres »). $f = 1/\sqrt{\alpha}$ est par définition le degré de polymérisation moyen.

Ces formules nous ont permis de calculer, aux différentes températures, la constante d'équilibre K et le degré de polymérisation moyen f : celui-ci est compris entre 5 et 6 aux températures ambiantes. Si l'on trace les graphiques $\log K$ en fonction de $1/T$, on obtient des droites, dont les pentes indiquent une énergie d'association égale à 5,8 kcal/Mole pour tous les alcools étudiés. Ce chiffre est en bon accord avec d'autres valeurs (6kcal/Mole) obtenues par voie théorique [10] ou expérimentale [11, 12].

1. BROT, C., M. MAGAT et L. REINISCH, *Koll. Zeits.*, 134, 2/3, 101 (1953).
2. BROT, C., *C. R.*, 239, 160 (1954).
3. —— *C. R.*, 240, 1989 (1955).
4. OPPENHEIM, C., *J. Chim. Phys.*, 48, 377 (1951).
5. DALBERT, R., *J. Chim. Phys.*, 50, 330 (1953).
6. LEBRUN, A., thèse, Paris, 1953. Colloque A.M.P.E.R.E. C.N.R.S. (1955).
7. REINISCH, L. *J. Chim. Phys.*, 51, 114 (1954).
8. MECKE, R. et KEMPTER, *Z. Phys. Chem.*, 46 B, 229 (1940).
9. MECKE, R. et KREUZER, *Z. Phys. Chem.*, 49 B, 309 (1941).
10. SCHNEIDER, W. G., *J. Chem. Phys.*, 23, 26 (1955).
11. PAULING, L., *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1945, p. 304.
12. WELTNER, W., Jr. et K. S. PITZER, *J.A.C.S.*, 73, 2606 (1951).