

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Quelques résultats sur les différents domaines d'adsorption du cyclohexanol en solution dans le cyclohexane et dans un huile de paraffine
Autor: Moriamez, M.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738859>

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: 30.03.2026

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

Quelques résultats sur les différents domaines d'absorption du cyclohexanol en solution dans le cyclohexane et dans une huile de paraffine

par M. MORIAMEZ

Laboratoire de Radio-électricité et Electronique, Faculté des Sciences, Lille

L'étude du spectre hertzien d'absorption des liquides dipolaires — en particulier de ceux présentant des phénomènes d'association par liaison hydrogène — a été effectuée sur des solutions d'alcools dans divers solvants non polaires.

Nous avons d'abord étudié, entre 1 et 10.000 MHz, le spectre d'absorption de solutions de cyclohexanol dans le cyclohexane à la température de $t = 25^\circ \text{C}$. La constitution moléculaire du solvant était, dans ce cas, voisine de celle du corps polaire.

La relation existant entre la viscosité macroscopique mesurée et les paramètres caractérisant le milieu (à l'échelle moléculaire) n'est définie qu'approximativement; mais on peut penser, à la suite de nombreux auteurs [3, 7], qu'aux variations de la viscosité des solutions correspondent celles du temps de relaxation des dipôles. Une analogie entre les variations des valeurs obtenues pour la viscosité et celles du temps de relaxation, correspondant à f_{c1} , est en effet observée, à quelques exceptions près.

L'étude a été poursuivie en choisissant ensuite comme solvant une huile de paraffine, de viscosité comparable à celle du cyclohexanol à la température de 25°C . Huile de paraffine: $\epsilon_0 = 2,15$; $\left(n \frac{25}{D}\right)^2 = 2,15$.

Des mesures furent effectuées enfin à $t = 0^\circ \text{C}$. Nous remarquons que la variation des fréquences critiques devient moins importante mais que l'influence du solvant sur les modifications du spectre hertzien, apparaît davantage avec l'huile de paraffine.

Quelques résultats obtenus sont donnés dans les pages suivantes; ils concernent des solutions de cyclohexanol dans l'huile de paraffine à des concentrations relativement *fortes*. La dilution est effectuée de telle sorte que les concentrations en poids soient comparables à celle des solutions dans le cyclohexane.

Toutefois, il faut noter que toutes les comparaisons ultérieures doivent tenir compte de deux faits importants:

- a) Le cyclohexanol employé pour chaque groupe de solutions n'est pas de même provenance;
- b) l'huile de paraffine est elle-même un mélange paraffinique; sa constitution chimique reste malaisée à définir; son poids moléculaire apparent a été mesuré et trouvé égal à $M = 336 \pm 3$. Nous avons choisi ce produit pour son point de fusion relativement bas (de l'ordre de -45°C); sa viscosité facilement variable avec la température et sa très faible polarité.

Par dilution du cyclohexanol dans des solvants non polaires, nous avons à plusieurs températures:

- A. mesuré les variations des paramètres caractérisant la première bande d'absorption;
- B. défini et étudié les paramètres de la seconde bande d'absorption, située à fréquence plus haute, ainsi que leurs variations, à ces températures, pour des concentrations molaires de 1,00 à 0,20;
- C. montré l'existence d'une ou plusieurs bandes d'absorption, située aux très hautes fréquences pour les températures de 0° et 25°C . Notons que le nombre de points de mesure est insuffisant dans cette bande (3.000 à 30.000 MHz). Les techniques de mesure utilisées ne possèdent pas une sensibilité suffisante pour étudier des solutions à plus forte dilution.

Remarques. — L'ensemble des résultats obtenus, en diluant le cyclohexanol, soit dans le cyclohexane, soit dans une huile de paraffine, fait apparaître que l'influence d'un solvant non polaire sur les modifications du spectre hertzien d'un alcool, est complexe, mais contrôlable quantitativement.

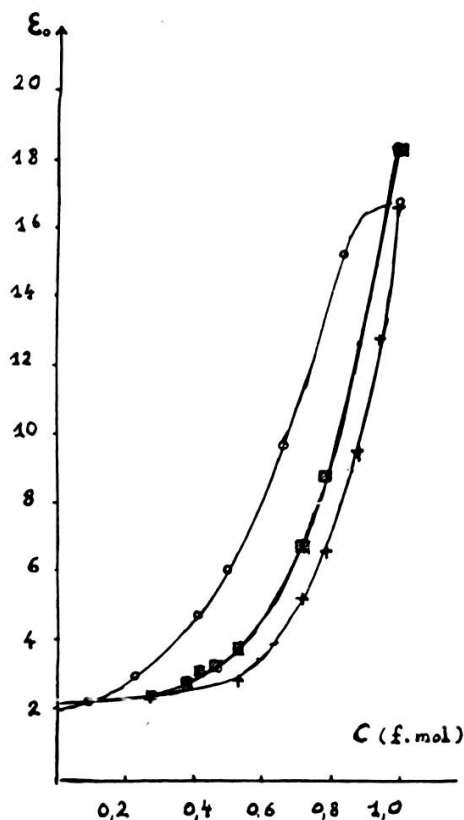
La plupart des paramètres caractérisant la dispersion et l'absorption de l'alcool, varient avec la concentration. Nous remarquons cependant que:

- a) le temps de relaxation correspondant au premier domaine d'absorption reste unique, quelle que soit la concentration. Ce premier domaine devient très difficile à définir et à préciser aux très faibles dilutions;
- b) pour le second domaine d'absorption, une distribution des temps de relaxation apparaît pour chaque solution mesurée. Le facteur α de Cole

et Cole [2], caractérisant la distribution, semble peu sensible aux variations de la température et de la dilution, au moins dans le cas des solutions de cyclohexanol dans l'huile de paraffine;

Graphique n° 1.

Variation de ϵ_0 en fonction de la concentration C.
Solutions de cyclohexanol dans divers solvants et aux températures 0° et 25° C.

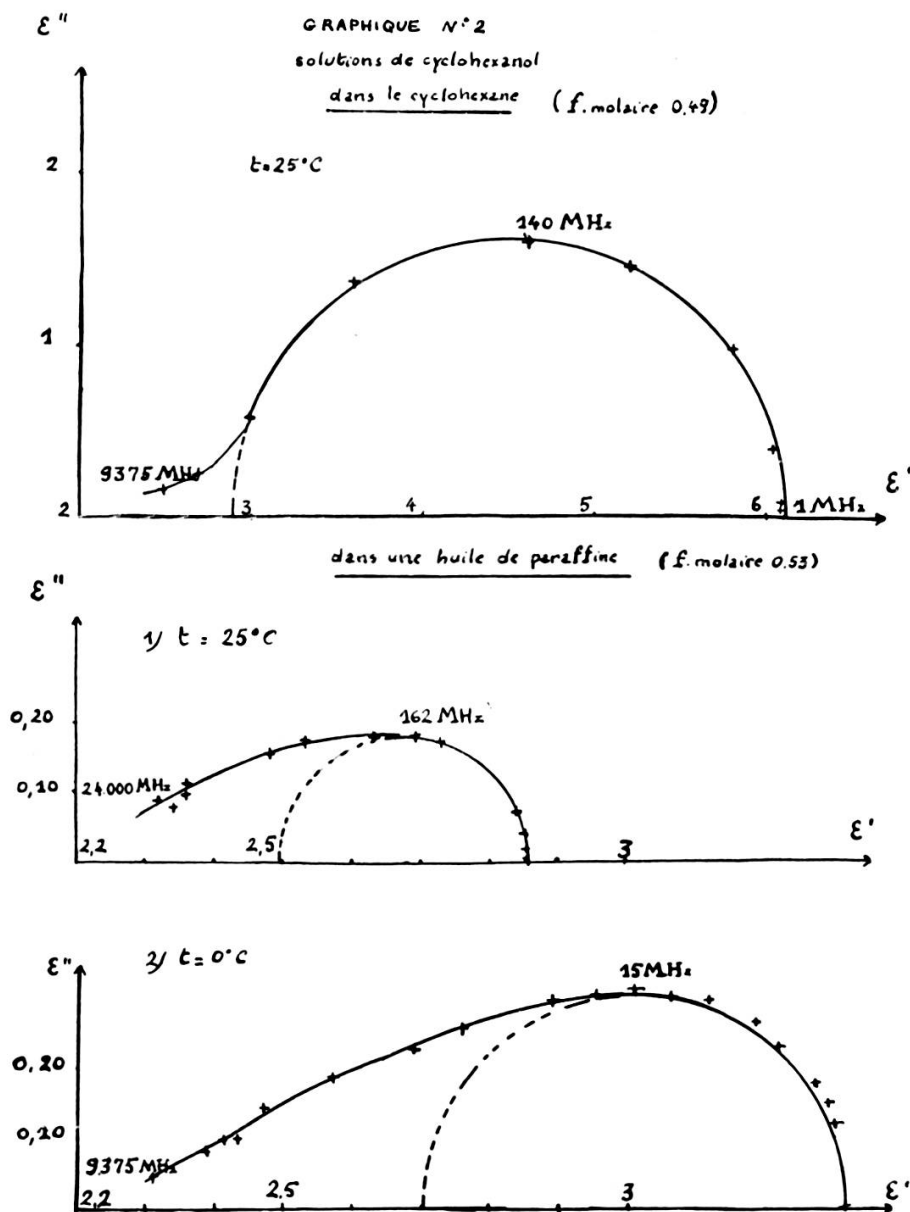


cyclohexanol dans :
 o cyclohexane à $t = 25^{\circ}\text{C}$
 + huile de paraffine à $t = 25^{\circ}\text{C}$
 ■ huile de paraffine à $t = 0^{\circ}\text{C}$

c) la contribution du troisième domaine est faible et située en très haute fréquence; sa détermination est peu précise. Il faut tenir compte des pertes, d'ailleurs très faibles, de l'huile de paraffine dans cette bande de fréquences ($\epsilon'' \leq 0,02$ jusqu'à 2.000 MHz).

Nous avons déterminé les variations de la permittivité à fréquence très basse (ϵ_0 « statique ») en fonction de la concentration. Nous avons tracé

Le diagramme correspondant : graphique n° 1. La décroissance de ϵ_0 semble suivre l'atténuation rapide du premier domaine.

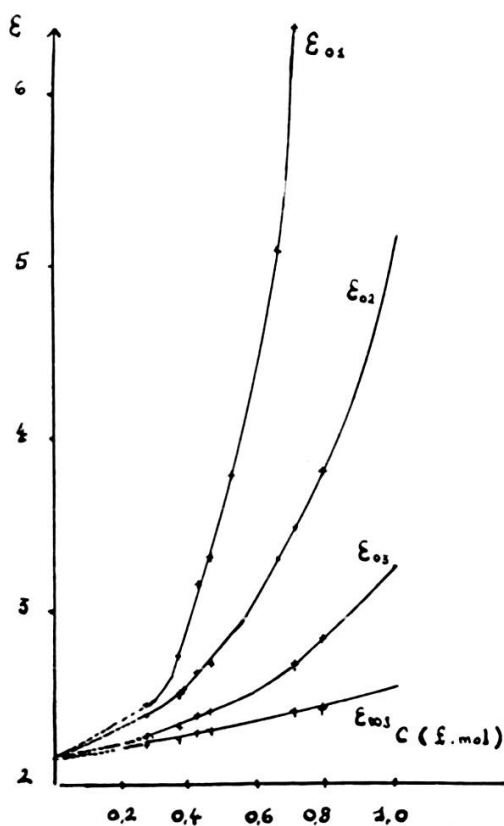


Les spectres hertziens des solutions de cyclohexanol considérées s'étendent depuis 0,6 à 10.000 MHz et parfois jusqu'à 24.000 MHz. Dans la représentation de Cole et Cole $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$, l'allure de l'ensemble des bandes d'absorption varie avec le solvant, la température et la concentration. Les modifications considérées concernent essentiellement les écarts entre le spectre réel et l'allure circulaire classique (Debye): demi-cercle obtenu en

première approximation pour un alcool pur, en négligeant les domaines haute fréquence. L'action du solvant semble caractéristique; car, dans la gamme mesurable des solutions dans le cyclohexane, l'asymétrie des diagrammes de Cole et Cole reste faible; nous interprétons ce résultat en considérant

Graphique n° 3.

Variation de ϵ_0 en fonction de la concentration C.
Pour les trois domaines d'absorption de solutions de cyclohexanol dans une huile de paraffine ($t = 0^\circ \text{C}$).



que la contribution du mécanisme responsable du second domaine demeure peu importante. Au contraire, l'asymétrie de ces diagrammes augmente avec la dilution dans le cas de l'huile de paraffine (voir fig. n° 2). Ces dernières représentations apparaissent semblables à celles obtenues par Davidson et Cole pour certains glycols. On peut les décomposer, arbitrairement peut-être, en plusieurs domaines dont les fréquences critiques ν_{c1} et ν_{c2} sont assez peu différentes:

$$\left(\frac{\nu_{c2}}{\nu_{c1}} \approx 7 \right).$$

L'importance du second domaine diminue moins vite que celle du premier. Cette action est différente suivant le solvant. Ceci a déjà été signalé par Häffelin [6] pour des solutions d'isobutanol dans le benzène. Pour un même solvant, ces modifications du spectre semblent naître et s'amplifier à dilution croissante et d'autant plus vite que la température est plus basse.

Nous donnons, pour les solutions de cyclohexanol dans l'huile de paraffine, les courbes exprimant la variation des paramètres ϵ_{01} , ϵ_{02} ($\simeq \epsilon_{\infty 1}$) (ϵ_{03} et $\epsilon_{\infty 3}$ quand il y a lieu) avec la concentration et à 0° C (voir graphique n° 3). La plupart de ces paramètres semblent varier à peu près linéairement en fonction du *titre* de la solution. Cependant, la contribution du premier domaine semble diminuer plus vite que la concentration en dipôles. Pour montrer que cette disparition du premier domaine est plus ou moins effective, l'étude des solutions les plus diluées, dont la dispersion reste mesurable, est à envisager; nous l'avons faite en fonction de la température pour la solution du titre 10%. Les résultats sont encore trop fragmentaires pour nous permettre de conclure.

L'étude des propriétés diélectriques des liquides polaires en solution (des alcools en particulier) n'est pas nouvelle et la bibliographie correspondante est très importante. Toutefois, en envisageant cette étude sur une très large gamme de fréquences, en faisant varier systématiquement la température et la concentration (de l'ordre de 1,00 à 0,05 en fraction molaire) nous obtenons des modifications des spectres d'absorption et de dispersion, que l'étude à température variable du liquide seul ne permet pas de prévoir et d'obtenir.

Des mesures sont actuellement en cours sur l'éthyl 2 hexanol 1 en solution.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 23, 494, 1955.
 2. K. S. COLE et R. M. COLE, *J. Chem. Phys.*, 9, 341, 1941.
 3. P. GIRARD et P. ABADIE, *Bull. Soc. Chim. de France*, 12, 207, 1945.
 4. BROT, MAGAT, M^{me} REINISCH, *Kolloïd Z.*, 134, pp. 101 à 134, 1953.
 5. C. BROT, thèse doctorat, Paris, juin 1956.
 6. HÄFFELIN, *J. Arch. Sci. phys. et nat.* (Suisse), 28, 19, 1946.
 7. RATHMANN, CURTIS, McGEER and C. P. SMYTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2035, 1956.
-