

Sur quelques propriétés des couches de dipôles moléculaires

Autor(en): **Guye, Ch. Eug.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **7 (1934)**

Heft VI

PDF erstellt am: **28.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110389>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Sur quelques propriétés des couches de dipôles moléculaires

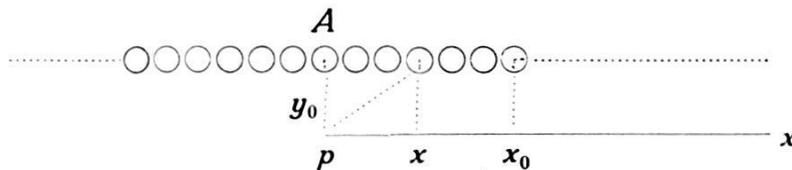
par Ch. Eug. Guye.

(21. VI. 34.)

Résumé. L'auteur montre que si l'on envisage une couche monomoléculaire de dipôles, ayant tous leur axe normal à la surface de la couche, l'action statistique f exercée par cette couche à son voisinage immédiat, est généralement considérablement plus faible que celle φ_A qu'exercerait, à la même distance, un seul des dipôles moléculaires. — Il en est de même, si au lieu d'envisager une seule couche, on calcule f pour un ensemble de couches superposées dont les dipôles ont une orientation moyenne décroissante, au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la surface de séparation où l'orientation est maximum. — Dans ces deux cas la force statistique calculée « par intégration » tend à s'annuler au fur et à mesure que grandit le rayon de la couche. En réalité le calcul discontinu, effectué au voisinage du point P , conduit non à une annulation mais à un affaiblissement très notable de la force statistique f relativement à la force individuelle φ_A .

Les considérations qui précèdent semblent avoir quelque intérêt, au point de vue du mode d'action des micelles sur le milieu qui les entoure, comme nous l'exposons ailleurs.

I. Soit une *couche circulaire* constituée par des dipôles moléculaires semblablement orientés, ayant leur axe polaire perpendiculaire au plan de la couche (fig. 1).



Le potentiel dû à l'un des dipôles a pour expression

$$V_1 = \frac{\mu y_0}{(x^2 + y_0^2)^{3/2}}$$

μ étant son moment électrique.

En désignant par a le nombre de dipôles moléculaires par unité de longueur, on a pour l'ensemble du disque

$$V_P = \int_{x=0}^{x=x_0} \frac{2 \pi \mu a^2 y_0 x}{(x^2 + y_0^2)^{3/2}} dx = - \frac{2 \pi \mu a^2 y_0}{(x_0^2 + y_0^2)^{1/2}}$$

et pour la force agissant au point P

$$f = - \frac{dV}{dy} = \frac{2\pi\mu a^2 x_0^2}{(x_0^2 + y_0^2)^{3/2}}$$

expression qui se réduit à

$$f = \frac{2\pi\mu a^2}{x_0} \quad (1)$$

lorsque le rapport $\frac{y_0}{x_0}$ est suffisamment petit.

On voit par cette relation, qu'au fur et à mesure que l'on envisage un disque de plus grand diamètre, la force qu'exerce statistiquement l'ensemble des dipôles sur un point P voisin tend à devenir nulle.

Si d'autre part on envisage l'action qu'exercerait le dipôle median A sur le point P , si ce dipôle était seul, on aurait

$$\varphi_A = \frac{2\mu}{y_0^3} \quad (2)$$

Il en résulte donc que cette action tend à être annulée par l'ensemble des forces statistiques qu'exercent sur le point P les molécules qui entourent A .

Cela résulte du fait que les lignes de force qui émanent des molécules dipolaires qui entourent la molécule A sont au point P dirigées en sens inverse de celles qui sortent de cette molécule pour atteindre le point P .

Si nous comparons maintenant l'action statistique f à l'action individuelle φ_A , nous aurons l'«*affaiblissement relatif*».

$$\frac{f}{\varphi_A} = \frac{\pi a^2 y_0^3}{x_0} \quad (3)$$

Exemple numérique. — Dans le cas des molécules d'eau, au nombre de 33,7 milliards au micron cube $a = \frac{10^4}{3}$. Si l'on fait y_0 égal au diamètre moléculaire $\varepsilon = 3 \times 10^{-4}$ microns et si le rayon x_0 comprend au moins 300 molécules (soit $x_0 = 0.09$ microns) on a approximativement $\frac{f}{\varphi_A} = 0.01$ pour l'«*affaiblissement relatif*».

II. Au lieu d'envisager une seule couche de dipôles, agissant sur le point P , considérons maintenant l'action due à la *superposition d'un grand nombre de couches d'orientation décroissante*.

On peut admettre, en effet, qu'à la limite de séparation de deux milieux ($y = y_0$), la projection selon l'axe des y du «moment

électrique moyen μ d'un dipôle appartenant à la couche limite» est maximum. En d'autres mots, la dissymétrie des deux milieux en contact, tend à produire une première assise de dipôles moléculaires, ayant par exemple tous leur axe polaire perpendiculaire au plan de la couche; dans ce cas $\mu = \mu_0$. Mais au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la limite de séparation, la lutte entre l'agitation thermique et l'action orientante de la surface va s'accroissant; et lorsqu'on parvient dans la région que l'on appelle «inactive», l'agitation thermique règne en maîtresse. Les molécules sont alors orientées dans toutes les directions possibles et la projection du «moment électrique moyen μ_y d'un dipôle moléculaire» appartenant à une couche d'ordonnée y de cette région devient pratiquement nulle.

En supposant que la diminution du moment électrique moyen soit proportionnelle à ce moment et à la différence dy , on aura:

$$d \mu_y = -K \mu_y \cdot dy$$

d'où

$$\frac{\mu_y}{\mu_0} = e^{-K(y-y_0)}$$

ce qui revient à supposer une diminution du moment électrique moyen analogue à celle du gradient barométrique.

Dans ce cas la force statistique f aura pour expression

$$f = 2 \pi \mu_0 a^3 x_0^2 \int_{y_0}^y \frac{e^{-K(y-y_0)}}{(x_0^2 + y^2)^{3/2}} dy.$$

Elle devient lorsque $\frac{y}{x_0}$ demeure très petit; ce qui suppose une petite épaisseur à la couche active

$$f = \frac{2 \pi \mu_0 a^3}{x_0} e^{K y_0} \int_{y_0}^y e^{-K y} \cdot dy = \frac{2 \pi \mu_0 a^3}{K x_0} [e^{-K(y-y_0)} - 1].$$

Si nous voulons savoir maintenant dans quelle proportion la force statistique se trouve affaiblie, relativement à la force individuelle de la molécule A , nous aurons

$$\frac{f}{\varphi_A} = \frac{\pi a^3}{K x_0} [e^{-K(y-y_0)} - 1] y_0^3.$$

Or, il est possible de se rendre compte approximativement de la valeur qu'il convient de donner à K (constante de désorien-

tation) et à y limite supérieure de l'intégration, soit limite pratique supérieure de la couche active.

On sait en effet en se basant sur l'étude des phénomènes capillaires, que la couche active (liquides) a une épaisseur de 50 à 250 millièmes de mm. (Sir W. THOMSON et QUINCKE); ce qui dans le cas de l'eau correspondrait de 160 à 800 assises de molécules.

En posant que $y - y_0 = 0.24$ microns au maximum et en admettant que pour cette couche on ait $\frac{\mu_y}{\mu_0} = 0.001$ on en déduit $K = 29$ approximativement.

Dans ces conditions $K(y - y_0) = 7$; d'où $e^{-K(y - y_0)}$ négligeable vis-à-vis de 1; la formule se réduit alors à

$$\frac{f}{\varphi_A} = \frac{\pi a^3 y_0^3}{K x_0}. \quad (4)$$

Il est aisé de se rendre compte que tant que l'épaisseur de la couche active $y - y_0$ est petite vis-à-vis du rayon x_0 de la surface de séparation des deux milieux, ce rapport reste très petit.

Exemple numérique. — Dans le cas des molécules d'eau, nous aurions en effet pour une couche active pratique de 150 molécules, $y - y_0 = 0.045$ microns d'où pour $\frac{\mu_y}{\mu_0} = 0.001$, $K = 153$. Il en résulte pour un affaiblissement relatif $\frac{f}{\varphi_A} = 0.01$, $x_0 = 2$ microns environ.

Pour une couche active pratique de 800 molécules $y - y_0 = 0.24$ microns; d'où pour $\frac{\mu_y}{\mu_0} = 0.001$ $K = 29$. Il en résulte pour un affaiblissement relatif $\frac{f}{\varphi_A} = 0.01$; $x_0 = 10$ microns.

On voit donc que suivant que l'on donne à la couche active pratique une épaisseur de 150 ou de 800 molécules, la valeur qu'il faut donner à x_0 pour réduire la force à 1%, varie de 2 à 10 microns. Ce sont là, en valeur absolue, de bien faibles grandeurs.

III. Cas d'une couche sphérique de dipôles orientés radialement.

Ce cas correspond approximativement à celui d'un granule de forme «rigoureusement» sphérique, dont les dipôles superficiels seraient orientés radialement et tous dans le même sens.

Il est facile de voir que dans ce cas l'action qu'exerce le granule sur un point extérieur est théoriquement nulle.

En effet l'ensemble des pôles extérieurs (positifs par exemple) peut être assimilé à une couche d'électricité positive dont l'action sur tout point extérieur est la même que si la charge totale était

concentrée au centre du granule. Il en est de même pour la couche sphérique de signe contraire, constituée par les pôles intérieurs (négatifs). Comme les charges totales, positives et négatives sont égales et de signe contraire, il en résulte sans autre démonstration que l'action d'une couche sphérique de dipôles ainsi constituée est théoriquement nulle sur tout point extérieur. Mais c'est là bien entendu un cas schématique dont les granules qui constituent les micelles doivent s'écarter sensiblement. En réalité la force statistique f ne doit pas être nulle, mais vraisemblablement beaucoup moindre que la force φ_A individuelle qu'exercerait une seule molécule du granule à la même distance.

Remarques. Il importe de remarquer cependant que la validité des démonstrations précédentes est subordonnée :

1^o au fait que les molécules dipolaires sont de *petites molécules*, c'est-à-dire des molécules dont le rayon d'action sensible englobe un grand nombre de molécules identiques (telles les molécules d'eau, d'alcool, de mercure, etc.) Dans le cas des *grosses molécules* de la matière vivante, dont les dimensions sont du même ordre de grandeur que les rayons d'action des atomes et des radicaux qui les constituent, elles ne seront plus nécessairement applicables. Toutefois lorsqu'un granule constitué par de grosses molécules se trouve entouré d'une couche périgranulaire constituée par de petites molécules, et que cette couche est de l'ordre d'épaisseur de la couche active, les conséquences qui se déduisent des formules précédentes redeviennent valables.

2^o En second lieu nous avons substitué dans nos calculs, une intégration de dipôles élémentaires à une sommation discontinue de dipôles. Cela ne fait aucune différence pratique dès que la grandeur y_0 est de quelques diamètres moléculaires; mais si l'on envisage un point P situé dans le « voisinage immédiat » de la couche limite de séparation (par exemple à une distance $y_0 = \frac{\varepsilon}{2}$ ce qui correspondrait approximativement au contact des molécules) la force statistique qui tend à devenir rigoureusement nulle dans le cas de l'intégration, ne doit plus s'annuler complètement. Toutefois un ensemble de calculs, que nous ne pouvons reproduire ici, nous a montré dans tous les cas examinés, un « affaiblissement relatif » très important de la force statistique par rapport à la force individuelle moléculaire.

Si par exemple, pour une distance y_0 égale à un demi diamètre moléculaire $\frac{\varepsilon}{2}$, on calcule d'une part l'action qu'exercent sur le point P la molécule A et les six molécules dipolaires qui l'en-

tourent, et qu'on y ajoute d'autre part la force statistique résultant de l'intégration étendue au reste du disque, la force statistique résultante totale n'est guère que le tiers de celle qu'exercerait la molécule A si elle agissait seule sur le point P . Pour une distance $y_0 = 10 \epsilon$, les deux modes de calcul donnent des résultats pratiquement identiques.

3^o Dans tous les calculs qui précèdent, nous avons supposé que l'axe du dipôle moléculaire est petit relativement à la dimension de la molécule; c'est en effet pratiquement le cas lorsque les charges positives et négatives qui constituent la molécule sont réparties de façon «à peu près uniforme» dans le volume moléculaire. Il n'en serait vraisemblablement plus de même pour des molécules ionisées.

Les considérations qui précèdent ne doivent donc pas être envisagées, comme absolument générales, mais elles nous paraissent cependant devoir s'appliquer à de très nombreux cas.

4^o On sait enfin que plusieurs physico biologistes¹⁾ semblent admettre actuellement que l'élément vital de la cellule et du sérum serait non pas micellaire, mais moléculaire.

Or les considérations qui précèdent nous semblent apporter un nouvel argument à l'appui de cette manière de voir; en ce sens que l'action statistique d'un ensemble de molécules peut dans certains cas être très inférieure à l'action individuelle qu'exercerait l'une des molécules de cet ensemble.²⁾

Genève, juin 1934.

¹⁾ A. LUMIÈRE, LECOMTE DU NOUY, H. DEVAUX.

²⁾ CH. EUG. GUYE. — Dissymétrie moléculaire et dissymétrie micellaire. — (Suppl. Séance 2 Nov. 1933.) Archiv. des Sc. phys. et nat. 1933.