

COMMUNICATIONS

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ANKARA

Série A: Mathématiques, Physique et Astronomie

TOME 16 A

ANNÉE 1967

**l'Etude de l'Association des Molecules Dipolaires en
Solition par la Mesure de Constante Diélectrique
Complexe dans la Région des Ondes Décimétriques**

par

E. TOKMAKÇIOĞLU

4

Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara
Ankara, Turquie

Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara

Comité de Rédaction de la Série A

S. Süray B. Tanyel A. N. Eskiöglü

Secrétaire de publication

B. C. Ünal

La Revue "Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara" est un organe de publication englobant toutes les disciplines scientifiques représentées à la Faculté: Mathématiques pures et appliquées, Astronomie, Physique et Chimie théoriques, expérimentales et techniques, Géologie, Botanique et Zoologie.

La Revue, à l'exception des tomes I, II, III, comprend trois séries

Série A: Mathématiques, Physique et Astronomie.

Série B: Chimie.

Série C: Sciences naturelles.

En principe, la Revue est réservée aux mémoires originaux des membres de la Faculté. Elle accepte cependant, dans la mesure de la place disponible, les communications des auteurs étrangers. Les langues allemande, anglaise et française sont admises indifféremment. Les articles devront être accompagnés d'un bref sommaire en langue turque.

L'Étude de l'Association des Molecules Dipolaires en Solution par la Mesure de Constante Diélectrique Complexe dans la Région des Ondes Décimétriques (*)

E. TOKMAKÇIOĞLU

Chaire de Physique Experimentale de la Faculté des Sciences d'Ankara

(Reçu le 9 février 1967)

Les constantes diélectriques complexes (ϵ' et ϵ'') d'Acétophénone, de Benzcnitrile, d'Aldéhyde salicylique, d'Ether méthylsalicylique pures et en solution dans C Cl₄ ont été mesurées dans la région d'onde décimétriques ($\lambda_1 = 15$ cm, $\lambda_2 = 28$ cm, $\lambda_3 = 40$ cm, $\lambda_4 = 66$ cm). On a constaté des déviations entre nos mesures et les courbes de Debye tracées pour un seul temps de relaxation. Cela indique qu'il y a une association faible mais remarquable entre les molecules des trois premières matières. De plus une, association entre les molecules de Phénole et d'Acétophénone en solution dans C Cl₄ a été constatée.

I - INTRODUCTION

L'étude de la dispersion et de l'absorption d'une liquide ou d'une solution polaire, c'est-à-dire la relation entre la pulsation du champs électrique et la constante diélectrique complexe (ϵ' et ϵ'') a un seul temps de relaxation τ , peut être decrite par les formules classiques, de Debye (1)

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (1)$$

Des molecules ayant plusieurs temps de relaxation peuvent avoir d'important influence sur la dispersion et l'absorption de leurs solutions. Cet effet a été examiné par Fischer (2) et les formules de Debye ont été modifiées de façon sivante:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad \epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (2)$$

* Ce travail a été fait sous la direction de M. le Prof. E. Fischer (1958) et a été présenté comme thèse de doctorat à la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara.

Dans le cas des petites fréquences, c'est-à-dire en dehors de région de dispersion ou $\omega^2\tau_1^2 \ll 1$ ces formules deviennent

$$\epsilon' = \epsilon_0, \quad \epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega \bar{\tau} \quad (3)$$

$$\text{où } \bar{\tau} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n a_i \tau_i}$$

Dans le cas fréquences supérieures à la fréquence de dispersion, la situation sera différente et les formules (2) seront employées comme elles sont données. Les valeurs mesurées de ϵ' et ϵ'' dans cette région de fréquence seront différentes suivant qu'il existe ou non une association entre les molécules. C'est-à-dire suivant qu'il existe un seul temps de relaxation (3) ou non.

Sachant que la région de dispersion de ces solutions est dans les longueurs d'onde décimétrique, le but de notre travail est de mesurer ϵ' et ϵ'' de nos solutions dans cette région. Nos valeurs mesurées sont comparées avec les courbes de Debye en fonction de longueur d'onde tracées suivant les formules (4) données ci-dessous

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_s}\right)^2} \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_s}\right)^2} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_s} \quad (4)$$

Ces formules sont dérivées pour un seul temps de relaxation moyen. Si les valeurs mesurées ne s'accordent pas avec les courbes qui présentent les formules (4), l'idée de Fischer sur la multitude de temps de relaxation sera justifiée.

La méthode de mesure de ϵ' et ϵ'' est la même que celle de Fischer et Dierringer (4).

2 - ASSOCIATION DES MOLECULES DIPOLAIRES

Les valeurs de ϵ' et ϵ'' des solutions d'Acétophénone, de Benzonitrile, d'Aldéhyde salicylique, d'Ether méthylsalicylique en C Cl_4 de quatre différentes concentrations ont été mesurées pour les longueurs d'onde

$$\lambda_1 = 14,8 \text{ cm. } \lambda_2 = 28,2 \text{ cm. } \lambda_3 = 40,1 \text{ cm. } \lambda_4 = 66,5 \text{ cm.}$$

Les courbes suivant les formules (4), où λ est la longueur d'onde de mesure et λ_s la longueur d'onde de dispersion, c'est-à-dire la longueur d'onde qui fait ϵ'' maximum ont été tracées. Les valeurs mesurées de ϵ' et de ϵ'' (table I à 4) ont été portées sur les mêmes graphiques (Fig. I à 4). Les valeurs de λ_s données dans les tables suivantes ont été mesurées par Fischer et Fessler (3).

Table 1
Acétophénone

Conc.	ϵ_0	ϵ_∞	$\epsilon \lambda_s$	$\lambda_1=14.8$ cm		$\lambda_2=28.5$ cm		$\lambda_3=40.3$ cm		$\lambda_4=66.5$ cm	
				ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
% 25	5.70	2.26	4.67	5.38	1.06	5.49	0.58	5.56	0.47	5.84	0.32
% 50	9.35	2.29	6.50	8.79	2.09	8.96	1.77	9.18	1.22	9.31	0.74
% 75	13.40	2.32	8.23	11.00	3.79	12.43	3.03	13.00	2.16	13.38	1.54
%100	17.20	2.35	9.38	13.09	5.50	15.46	4.34	16.72	3.19	16.89	1.95

Table 2
Benzonitrile

% 25	7.80	2.26	6.64	7.18	2.04	7.39	1.25	7.50	0.98	7.67	0.52
% 50	13.80	2.28	6.94	12.28	4.32	13.17	2.72	13.34	2.01	13.47	1.15
% 75	19.70	2.30	7.26	16.90	6.20	18.34	4.53	19.04	2.96	19.21	1.96
%100	25.30	2.33	7.94	21.50	8.10	23.15	5.54	24.35	3.67	24.40	2.35

Table 3
Aldehyde Salicylique

% 25	5.10	2.33	3.79	4.92	0.70	4.95	0.38	5.15	0.34	4.98	0.18
% 50	8.40	2.41	5.37	7.12	1.48	7.90	1.10	8.50	0.87	8.54	0.58
% 75	12.30	2.50	7.54	10.91	3.20	11.40	2.42	12.33	1.87	12.36	1.15
%100	16.20	2.58	10.26	12.60	5.10	15.00	3.61	15.46	3.17	15.67	1.87

Table 4
Ether Methylsalicylique

% 25	4.30	2.31	5.31	4.01	0.67	4.10	0.38	4.17	0.32	4.24	0.19
% 50	6.20	2.37	7.06	5.73	1.56	5.84	0.92	6.09	0.77	6.10	0.46
%75	7.90	2.42	9.05	6.69	2.49	7.39	1.71	7.72	1.35	7.80	0.82
%100	9.60	2.46	11.50	7.30	3.31	8.40	2.60	8.96	1.93	9.26	1.36

Acetophénone

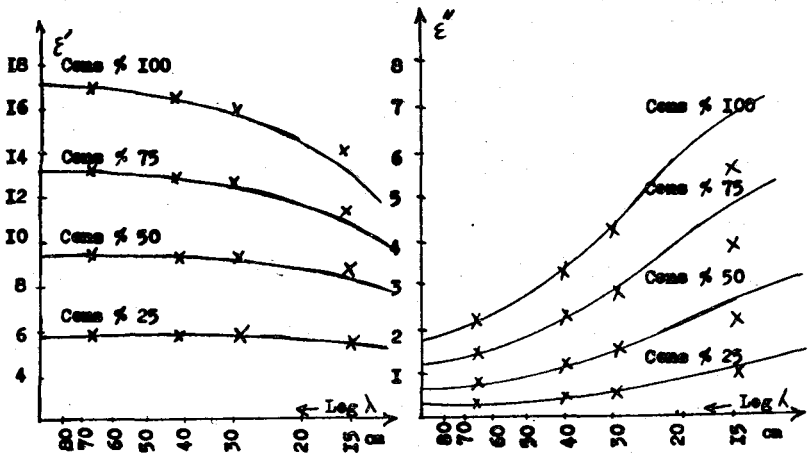


Fig. I

Benzonitrile

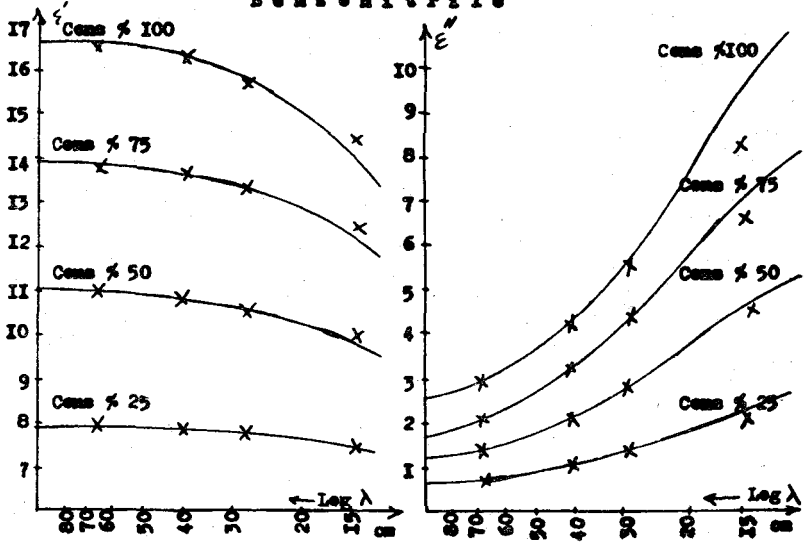


Fig. 2

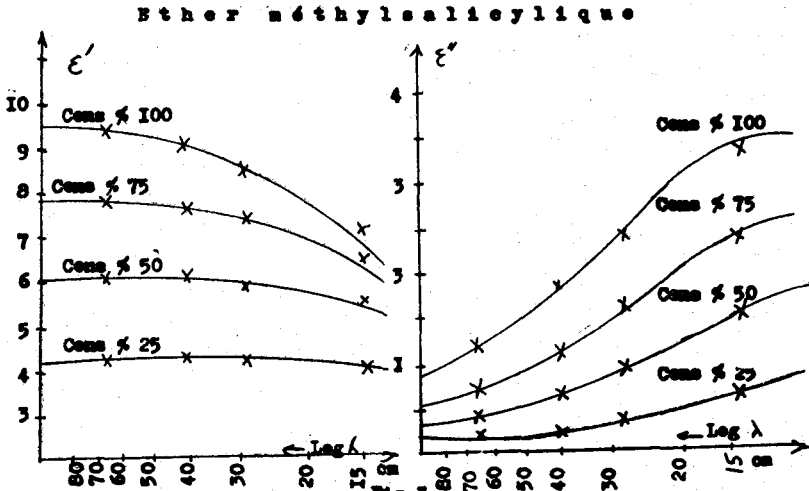


Fig. 3

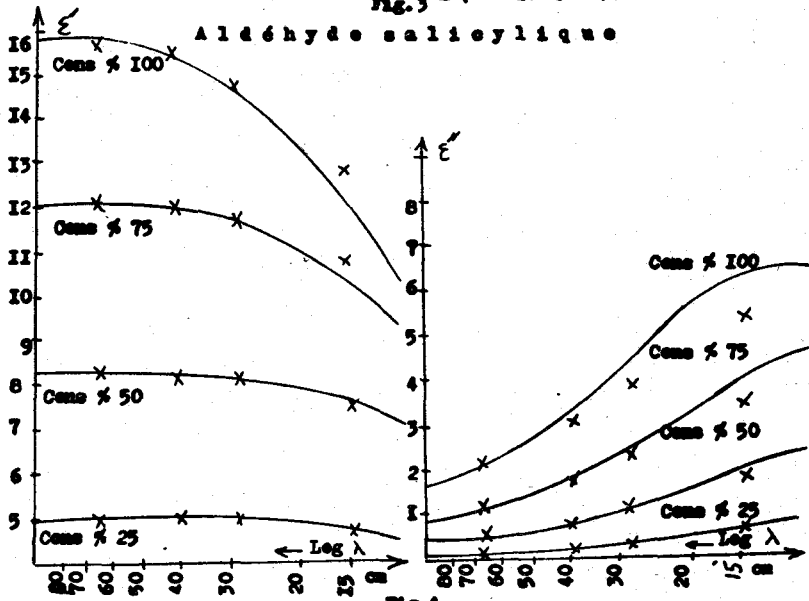


Fig. 4

Dans le cas de solution d'Acétophénone dans C Cl_4 les valeurs mesurées de ϵ' et ϵ'' jusqu'à $\lambda = 40$ cm. s'accordent bien avec les formules (4). Mais audessous de cette longueur d'onde les points

Table 6

 ϵ' et ϵ'' mélange pour la concentration totale de % 25

Conc.	$\lambda_1=14.8$ cm		$\lambda_2=28.5$ cm		$\lambda_3=40.3$ cm		$\lambda_4=66.5$ cm		ϵ_∞	ϵ_0	$\eta \cdot 10^2$
	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''			
Phé. 25	4.76	1.36	4.85	0.94	5.07	0.80	5.14	0.56	2.22	5.5	1.58
Acé. 75	3.98	1.30	4.45	1.14	4.80	1.08	4.94	0.78	2.22	5.2	1.82
Phé. 50	3.28	0.80	3.60	0.88	3.86	0.90	4.08	0.78	2.22	4.5	2.09

Table 7

Les Valeurs de ϵ' et de ϵ'' de solution d'Acétophénone en C Cl₄ de différentes concentrations.

Conc. %	$\lambda_1=14.8$ cm		$\lambda_2=28.5$ cm		$\lambda_3=40.3$ cm		$\lambda_4=66.5$ cm		ϵ_0	$\eta \cdot 10^2$
	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''		
6.25	1.70	0.16	1.75	0.07	1.80	0.06	1.85	0.05	2.90	0.95
12.25	3.20	0.40	3.20	0.20	3.25	0.15	3.35	0.13	3.80	1.00
18.75	4.30	0.68	4.40	0.37	4.50	0.32	4.65	0.22	4.80	1.05
25.00	5.38	1.06	5.49	0.58	5.56	0.47	5.84	0.36	5.75	1.10
35.50	7.10	1.60	7.40	1.15	7.70	0.83	7.90	0.55	7.80	1.20
50.00	8.79	2.09	8.96	1.77	9.18	1.22	9.31	0.73	9.60	1.30

Table 8

Les valeurs de ϵ' et de ϵ'' de solution Phénole en C Cl₄ de différentes concentrations

Conc %	$\lambda_1=14.8$ cm		$\lambda_2=28.5$ cm		$\lambda_3=40.3$ cm		$\lambda_4=66.5$ cm		ϵ_0	$\eta \cdot 10^2$
	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''		
6.25	2.36	0.04	2.38	0.04	2.39	0.03	2.39	0.02	2.42	0.97
12.50	2.59	0.13	2.62	0.15	2.63	0.10	2.63	0.08	2.65	1.09
18.75	2.80	0.22	2.84	0.26	2.90	0.24	2.96	0.17	2.97	1.22
25.00	2.97	0.33	3.13	0.43	3.22	0.42	3.26	0.29	3.38	1.41
37.50	3.49	0.65	3.63	0.80	3.82	0.95	4.09	0.65	4.40	1.93
50.00	3.67	1.26	4.24	1.42	4.47	1.56	4.98	1.56	5.80	2.68

Table 9

La somme des ϵ'' des solutions Acétophénone et Phénole en C Cl₄ pour la concentration totale % 25

Conc. séparement		$\lambda=14.8$ cm ϵ''	$\lambda=28.5$ cm ϵ''	$\lambda=40.3$ cm ϵ''	$\lambda=66.5$ cm ϵ''
Phénole	% 6.25	0.04	0.03	0.04	0.02
Acétophénone	% 18.75	0.68	0.37	0.32	0.22
La somme	% 25	0.72	0.41	0.35	0.24
Phénole	% 12.50	0.13	0.15	0.10	0.08
Acétophénone	% 12.50	0.40	0.20	0.15	0.13
La somme	% 25	0.53	0.35	0.25	0.21
Phénole	% 18.75	0.22	0.26	0.24	0.17
Acétophénone	% 6.25	0.16	0.07	0.06	0.05
La somme	% 25	0.38	0.33	0.30	0.22

Table 10

La somme des ϵ'' des solutions Acétophénone et Phénole en C Cl₄ pour la concentration totale % 50

Conc. séparement		$\lambda_1=14.8$ cm ϵ''	$\lambda_2=28.5$ cm ϵ''	$\lambda_3=40.3$ cm ϵ''	$\lambda_4=66.5$ cm ϵ''
Phénole	% 12.50	0.13	0.15	0.10	0.08
Acétophénone	% 37.50	1.60	1.15	0.84	0.55
La somme	% 50	1.73	1.30	0.94	0.63
Phénole	% 25	0.33	0.43	0.42	0.29
Acétophénone	% 25	1.06	0.58	0.47	0.35
La somme	% 50	1.39	1.01	0.89	0.64
Phénole	% 37.50	0.65	0.80	0.95	0.65
Acétophénone	% 12.50	0.40	0.20	0.15	0.13
La somme	% 50	1.05	1.00	1.10	0.78

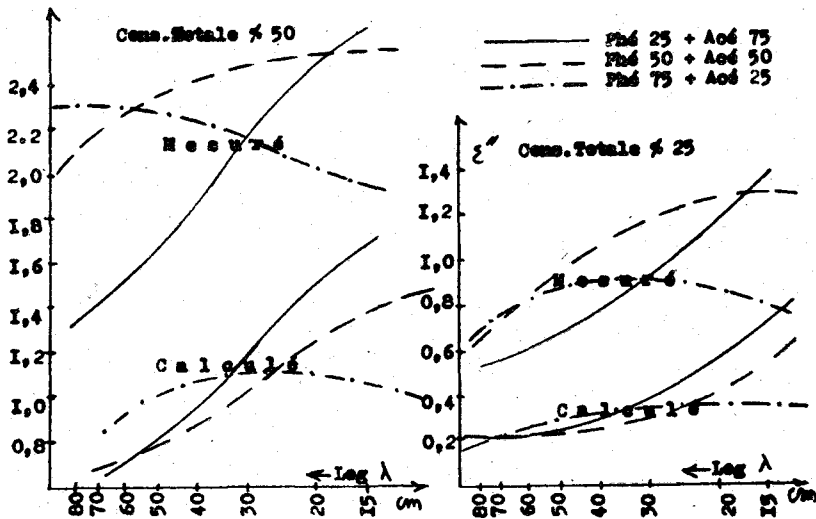


Fig. 5

Comparasion des valeurs mesurées et calculées ϵ' et ϵ'' des mélanges des solutions de Phénole et d'Acétophénone

Ces résultats indiquent clairement qu'il y a une association entre les molécules de Phénole et d'Acétophénone en $C Cl_4$. Il est bien probable que cette association se fasse par l'Hydrogène du radical $-OH$ du Phénole et du radical $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ d'Acetophénone.

REFERENCES

- 1 P. Debye, Polar molekolen, Verl. S. Hirzel, Leipzig 1929
- 2 E. Fischer, Z. Naturforschung 8 a, 168 (1953)
- 3 E. Fischer, R. Fessler Z. Naturforschung 8 a 177 (1953)
- 4 E. Fischer F. Dieringer Communication tome IV, série A, Fasc. 2, 43

ÖZET

Saf ve $C Cl_4$ içinde çözülmüş Asetofenon, Benzonitril, Salisilaldehid ve Salisilik metilester'in kompleks dielektrik katsayıları (ϵ' ve ϵ'') desimetrik dalgalar bölgesinde ($\lambda_1 = 15$ cm, $\lambda_2 = 28$ cm., $\lambda_3 = 40$ cm. $\lambda_4 = 66$ cm) ölçülmüştür. Bizim ölçülerimizle, yalnız bir relaksasyon zamanı için çizilmiş olan Debye eğrileri arasında bir sapma tesbit edilmiştir. Bu da, ilk üç maddenin molekülleri arasında zayıf fakat dikkate değer bir bağın (association) mevcut olduğunu gösterir. Bundan başka $C Cl_4$ içinde çözülmüş Fenol ve Asetofenon molekülleri arasında da bir bağın bulunduğu tesbit edildi.

Prix de l'abonnement annuel pour 1967 :

Turquie : 15 TL ; Etranger : 30 TL.

Prix de ce numéro : 5 TL (pour la vente en Turquie).

Prière de s'adresser pour l'abonnement à : Fen Fakültesi Dekanlığı,
Ankara, Turquie.