CELLULE DE MESURE DE CONSTANTES DIÉLECTRIQUES DANS LE DOMAINE DE TEMPÉRATURE S'ÉTENDANT DE 320 °K A 77,2 °K

A. MOLITON et J. GERBIER

Laboratoire de Physique Moléculaire, Faculté des Sciences, 87, Limoges

(Reçu le 15 décembre 1970)

Résumé. — Nous avons réalisé une cellule de mesure de constantes diélectriques permettant les études de 320 °K à 77,2 °K dans des conditions d'étanchéité aux liquides et de stabilité de température très satisfaisantes. Nous donnons une description technique du dispositif en insistant sur ses améliorations par rapport à une cellule du commerce dont la nôtre est particulièrement inspirée. Nous l'appliquons dans le domaine de température indiqué ci-dessus, à l'étude de différents corps qui ont un point de solidification particulièrement bas.

Abstract. — Cell for dielectric constants measurements in the temperature range between 320 °K and 77.2 °K.

We realized a cell for dielectric constants measurements, allowing the studies from 320 °K to 77.2 °K in very satisfying conditions of impermeability to liquids and temperature stability. We give a technical description of apparatus and we insist on its improvements comparatively to a commercial cell from which ours is particularly drawn from. We apply it in the temperature range mentioned above to the study of substances which have a low melting-point.

I. Introduction. — Les cellules de mesure de constantes diélectriques disponibles dans le commerce, et en particulier celles produites par les Etablissements Ferisol [1] ne permettent guère de travailler au-dessous des températures de l'ordre de -50 °C dans des conditions satisfaisantes. En effet le domaine des basses températures pose d'importants problèmes d'étanchéité et le fonctionnement est très vite perturbé par la condensation de vapeur d'eau et le givrage qui nuisent en particulier à l'isolement des connexions. Notre dispositif a l'avantage de résoudre ces problèmes et d'assurer, par une méthode simple, des conditions de stabilité de température propices à des mesures précises et reproductibles. La cellule proprement dite est inspirée d'un modèle existant déjà dans le commerce. Nous signalerons donc uniquement les modifications et perfectionnements que nous avons dû lui apporter pour la rendre utilisable dans la large gamme de température désirée. Nous décrirons ensuite le montage permettant la variation continue et le contrôle de la température. Nous indiquerons enfin, à titre d'exemple, les résultats obtenus entre 0 °C et $-195,8\text{ °C}$, dans le cas de différents corps polaires ou non, dont le point de solidification est extrêmement bas : *n*-pentane et isopentane, qui à notre connaissance n'avaient pas été étudiés dans ce domaine de température et diéthyl-éther dont l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température présente, comme nous le verrons, des anomalies si on n'opère pas avec toutes les précautions désirables.

FIG. 1. — Cellule de mesure munie de l'électrode B; ($C_a = 10\text{ pF}$); (les cotes sont exprimées en mm). Ct : couvercle en téflon; Bo : bouchon en invar; Ee : électrode externe en invar; Ei : électrode interne en invar; I : isolement en téflon des électrodes; P : soudures au chalumeau à plasma.

II. Etude de la cellule. — La cellule de mesure que nous avons réalisée est, dans son principe, semblable à celle produite par les Etablissements Ferisol [1], [2] copiée elle-même sur celle conçue par Liebaert [3]. C'est un condensateur cylindrique (Fig. 1) à influence totale et à électrode interne interchangeable (électrodes A, B, C, D) suivant l'ordre de grandeur de la constante diélectrique ε à mesurer. Cette mesure, qui revient à comparer les capacités du condensateur vide et plein du diélectrique étudié, se fait à l'aide d'un Q -mètre [1] qui permet, par des formules classiques, de déterminer la partie réelle ε' et la partie imaginaire ε'' de ε .

Le large domaine de température d'utilisation nous a obligé à construire notre cellule non en acier inoxydable comme celle du commerce, mais en invar dont le coefficient de dilatation est extrêmement faible. Ainsi la géométrie du condensateur ne varie sensiblement pas dans le domaine de température utilisé. Il en résulte que :

— d'une part, la contenance en diélectrique est pratiquement constante, ce qui supprime notamment une cause de formation de lame d'air au moment de la solidification, entraînant une perturbation dans la mesure de ε ,

— d'autre part, la capacité active C_a de la cellule (c'est-à-dire lorsque le diélectrique est l'air) est sensiblement indépendante de la température (un calcul simple, dans le cas le plus défavorable de l'électrode A, donne, pour une variation de 200 °C, un écart ΔC_a de 10^{-2} pF, qui est de l'ordre de la précision de la mesure à l'aide du Q -mètre, alors que, dans le cas de la cellule Ferisol, cet écart est d'environ 40×10^{-2} pF).

Le fonctionnement aux basses températures posait également un problème d'étanchéité nécessitant une amélioration de la cellule déjà existante. Nous l'avons résolu de la manière suivante : l'isolement entre les deux électrodes et l'étanchéité (Fig. 2) sont assurés à l'aide d'une bague en téflon T munie d'une collerette C de 5/10 mm d'épaisseur. Pour réaliser l'assemblage, on refroidit dans l'azote liquide l'électrode interne (E. i.) que l'on emboîte à l'aide d'une presse en assurant le guidage, dans la bague de téflon préalablement chauffée. Après montage des différents éléments, comme l'indique la figure 2, l'embase E est vissée à force, à la température de l'azote liquide, sur le corps de la cellule constituant l'électrode externe (E. e.), la bague en invar B assurant ainsi une pression suffisante sur la collerette C, quelle que soit ensuite la température d'utilisation de la cellule.

En outre, pour diminuer l'inertie thermique de la cellule qui entraînerait un gradient de température à l'intérieur du liquide, nous avons évidé l'électrode interne pour réduire sa masse métallique : nous avons utilisé un cylindre creux sur lequel nous avons soudé au chalumeau à plasma un couvercle conique auquel avait été fixé par le même procédé une tige centrale.

FIG. 2. — Détail de l'embase de la cellule ; E : embase en invar ; Ee : électrode externe ; Ei : électrode interne ; B : bague en invar ; C : collerette en téflon ; T : bague en téflon.

Le raccordement au circuit de mesure est réalisé à l'aide d'une « prise B. N. C. » dont le conducteur central est vissé à l'extrémité de cette tige, alors que la partie masse est vissée dans l'embase E.

III. Dispositif permettant la variation et le contrôle de la température de la cellule. — Nous avons opté pour un système « cryostat à réserve de froid » [4], en raison de sa simplicité de fonctionnement et de son faible prix de revient.

Il comprend différents organes dont les principaux sont les suivants (les numéros entre parenthèses correspondent aux notations de la figure 3) :

FIG. 3. — Dispositif général ; 1. Vase Dewar ; 2. Bouteille d'azote gazeux ; 3. Réserve d'azote liquide ; 4. Régulateur du niveau d'azote liquide ; 5. Electrovanne ; 6. Thermistances ; 7. Enceinte extérieure ; 8. Vannes d'alimentation en hélium ; 9. Bouteille d'hélium gazeux ; 10. Thermocoax ; 11. Cellule ; 12. Câble coaxial ; 13. Pont de mesure ; 14. Alternostat ; 15. Enregistreur de températures ; 16. Thermocouples.

- un vase Dewar (1) contenant l'azote liquide,
- un système d'alimentation et de régulation du niveau de cet azote (2, 3, 4, 5, 6),
- une enceinte étanche (7) munie de deux tuyaux pour l'alimentation en gaz sec (8, 9) et la sortie des connexions,
- une résistance chauffante (10), entourant la cellule (11) reliée par un coaxial (12) au pont de mesure (13), et alimentée par un alternostat (14),
- un dispositif (15) de mesure de température par thermocouple (16).

1) ENCEINTE EXTÉRIEURE (Fig. 4). — Elle est cylindrique et réalisée en acier inoxydable. Pour obtenir l'étanchéité parfaite à l'azote liquide, on place un joint en téflon T de 2/10 mm d'épaisseur sur la bride plate de chaque couvercle Co que l'on visse jusqu'à blocage du joint sur les bords arrondis de la partie cylindrique (Cy).

FIG. 4. — Enceinte extérieure; Co : couvercles en acier inoxydable; Cy : partie cylindrique en acier inoxydable; R : bride plate des couvercles; T : joint en téflon; S : raccordement des tuyaux en acier inoxydable avec l'enceinte; V : vannes d'alimentation en hélium gazeux.

Il faut éviter la condensation de vapeur d'eau à l'intérieur de cette enceinte qui contient la cellule. Comme on ne peut pas y faire le vide sous peine de provoquer l'évaporation du liquide à étudier, on y introduit de l'azote ou de l'hélium gazeux et sec à l'aide de deux tubes qui servent aussi au passage des cables de connexion.

Le fond de l'enceinte a été réalisé en tirant de la masse la partie AB du tuyau par lequel passe le coaxial qui alimente la cellule. A l'extrémité B a été soudé sous argon un coude en acier inoxydable et le rebord R

du couvercle a été rectifié au tour, pour assurer après la soudure, sa planéité. Le tuyau supérieur se visse en S dans un coude en acier inoxydable préalablement soudé sur l'enceinte cylindrique. A chaque extrémité des tuyaux, nous avons fixé une vanne V permettant l'alimentation de l'enceinte en azote ou en hélium gazeux.

2) RÉSISTANCE CHAUFFANTE. — Pour en déterminer les caractéristiques, nous avons utilisé les formules classiques de calcul d'un four [5] qui nous ont conduits à choisir une résistance permettant d'obtenir une puissance maximum de l'ordre de 600 W. Elle est constituée d'un « Thermocoax » de fabrication Sodern (référence 1 NC AC 15) muni de connexions étanches. Nous avons bobiné cette résistance sur un cylindre en acier inoxydable, dont le diamètre est légèrement supérieur à celui du condensateur de mesure, et dont la partie interne a été peinte en noir avec de la poudre des Etablissements Harshaw-Poulenc-Coiffe (référence 15-22) afin d'assurer un rayonnement maximum vers la cellule.

3) MESURE DE TEMPÉRATURES. — On utilise deux thermocouples Cuivre-Constantan. L'un d'eux plonge dans le liquide étudié contenu dans le réservoir situé dans la partie supérieure du bouchon de la cellule. L'autre traverse l'embase et est placé dans l'électrode centrale. L'extrémité de ces thermocouples est enrobée d'araldite afin de les isoler et de ne pas perturber les mesures diélectriques. Ils sont reliés à un potentiomètre manuel ou enregistreur Meci. On admet que l'équilibre et l'homogénéité de température à l'intérieur de l'enceinte sont atteints lorsque les différences de potentiel indiquées par les deux thermocouples sont constantes et identiques.

4) RÉGULATEUR DU NIVEAU D'AZOTE LIQUIDE. — L'enceinte précédente baigne dans de l'azote liquide contenu dans un vase Dewar.

Le niveau est régulé par un dispositif inspiré de celui de Machet [6] dont les éléments essentiels sont les suivants (Fig. 3) :

- deux thermistances (6) du type C. T. P. produites par la Radiotechnique (référence E 220 ZZ/14) dont la gaine céramique a été remplacée par un isolant non cassant à l'azote liquide et dont la résistance est de $50\ \Omega$ à $20\ ^\circ\text{C}$ et supérieure à $5\ \text{M}\Omega$ à $-195,8\ ^\circ\text{C}$;
- un système de relais à commande électronique (4) ;
- une électrovanne (5) montée sur la phase gazeuse (2) de la réserve d'azote liquide (3).

Lorsqu'une thermistance est chaude, le relais primaire commute, à l'aide d'un relais à blocage et à inversion mécanique, la deuxième thermistance ; selon que cette dernière est chaude ou froide le relais secondaire qui commande l'alimentation en 220 V alternatif de l'électrovanne sera ou non ouvert. Cette ouverture, consécutive au blocage du transistor

AC 128 est facilitée par la diode BY 126 (qui fixe le seuil d'enclenchement du relais à une valeur minimum de 0,6 V) (Fig. 5).

FIG. 5. — Schéma du montage électronique du régulateur du niveau d'azote liquide.

5) ÉQUILIBRE DE TEMPÉRATURE. — L'enceinte contenant la cellule étant constamment immergée dans l'azote liquide, la source froide reste un point de température fixe. Pour faire varier la température de la cellule, et par conséquent du liquide étudié, on agit sur la tension d'alimentation, donc sur la puissance délivrée par la résistance intérieure à l'enceinte. La température désirée est alors obtenue grâce à l'équilibre des échanges thermiques qui s'établit entre la source froide et la source chaude ; cet équilibre est suffisamment stable dans le temps pour permettre d'effectuer les mesures diélectriques.

IV. Mesure de la constante diélectrique de différents corps : *n*-pentane, isopentane, diéthyl-éther. — Nous avons étudié à la fréquence de 1 MHz, l'évolution en fonction de la température de la constante diélectrique des corps suivants :

— *n*-pentane, corps non polaire dont le point de solidification est ($-129,72^{\circ}\text{C}$) [7] ;

— isopentane, corps faiblement polaire dont le point de solidification est (-160°C) [7] ;

— diéthyl-éther, corps polaire dont le point de solidification est ($-116,2^{\circ}\text{C}$) [7].

FIG. 6. — Courbes $\varepsilon' = f(T)$ et $\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} = f(T)$ relatives au *n*-pentane.

FIG. 7. — Courbes $\varepsilon' = f(T)$ et $\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} = f(T)$ relatives à l'isopentane.

Nous avons tracé, pour le *n*-pentane (Fig. 6) et pour l'isopentane (Fig. 7) les courbes

$$\varepsilon' = f(T) \quad \text{et} \quad \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} = f(T),$$

pour le diéthyl-éther (Fig. 8) la courbe $\varepsilon' = f(T)$.

FIG. 8. — Courbe $\varepsilon' = f(T)$ relative au diéthyl-éther.

L'étude des figures 6 et 7 montre la concordance de nos résultats avec ceux obtenus précédemment [8], dans un domaine de température toutefois beaucoup plus restreint.

En dehors de la zone de changement de phase, nous constatons pour le *n*-pentane la variation linéaire de $\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}$ en fonction de la température conformément à l'équation de Clausius Mossotti pour un corps non polaire :

$$\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0 M}$$

qui conduit approximativement à une équation linéaire pour ε' de la forme

$$\varepsilon'_{(T_2)} = \varepsilon'_{(T_1)} - a(T_1 - T_2).$$

Cette évolution est due uniquement à l'influence de T sur la densité d . Elle se retrouve sensiblement dans le cas de l'isopentane en raison de sa très faible polarisation d'orientation.

Lors de la solidification, on constate pour le *n*-pentane une augmentation brutale de ε' qui peut être attribuée à la variation de la densité. Pour l'isopentane, deux phénomènes se produisent successivement ; l'augmentation de densité tendant à produire un accroissement de ε' comme dans le cas du *n*-pentane, suivie de la disparition de la faible polarisation d'orientation, qui entraîne une diminution de ε' . Cela permet ainsi d'expliquer la forme des courbes de la figure 7. De plus, la disparition de la polarisation d'orientation après que la solidification ait commencé, montre la possibilité de l'existence de phénomènes de rotation dans la phase solide, déjà rencontrés dans d'autres cas [9].

On ne retrouve pas ce phénomène pour le diéthyl-éther (Fig. 8) ce qui confirme l'inexistence d'une « phase de rotation » dans ce cas [10]. On constate simplement au moment de la solidification la diminution brutale de ε' correspondant à la disparition de l'importante polarisation d'orientation. Notre dispositif de montage nous permettant une évolution lente de la température (environ 1 °C en 12 mn) nous avons évité les anomalies constatées par ailleurs [11] au voisinage de la température de changement de phase.

V. Conclusion. — Le montage que nous avons conçu et que nous venons de décrire nous permet donc d'effectuer des mesures précises de constantes diélectriques ($\Delta\varepsilon' = 0,005$ dans le cas du *n*-pentane et de l'isopentane, $\Delta\varepsilon' = 0,2$ dans le cas du diéthyl-éther) dans des conditions meilleures que celles réalisées, à notre connaissance, jusqu'à maintenant dans le domaine des basses températures.

Bibliographie

- [1] FERISOL, Considérations techniques sur l'emploi du *Q*-mètre, 3^e édition.
- [2] HILL (N. E.), VAUGHAN (W. E.), PRICE (A. H.), DAVIES (M.), Dielectric Properties and Molecular Behaviour, Van Nostrand Reinhold Company, 1969, 183.
- [3] LIEBAERT (R.), Thèse d'Etat, Lille, octobre 1962.
- [4] SURUGUE (J.), Techniques générales du Laboratoire de Physique, Editions du C. N. R. S., Vol. 2, Ch. XI.
- [5] Mc ADAMS, Transmission de la Chaleur, Dunod, 1960.
- [6] MACHET (J.), *Electronique industrielle*, 1969, 123, 303.
- [7] HANDBOOK of Chemistry and Physics, 49th Edition, 1969.
- [8] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik Chemie*, Springer Verlag, 1959, 6, 669.
- [9] SMYTH (C. P.), Dielectric Behavior and structure, Mc Graw-Hill Book Company, 1955, Ch. V.
- [10] Mc NEIGHT (S. A.), SMYTH (C. P.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1718.
- [11] GRANIER (J.), Les Diélectriques, Dunod, 1948, 19-20.