

## ANALYSE DE L'ELECTROSTRICION DANS LES LIQUIDES

*Eugène MEGNASSAN*

*UFR Sciences Fondamentales et Appliquées, Université d'Abobo-Adjamé,  
02 BP 801, Abidjan 02 Côte d'Ivoire*

(Reçu le 10-09-1999 - Révisé le 13-04-2000)

---

**Summary** : Theoretical expressions of refractive index variation ( $\Delta n$ ) and volume contraction ( $\Delta V/V_0$ ) due to electrostriction in organic solvents are derived in a way similar to one previously used for the density fluctuation of refractive index and dielectric constant in pure liquids. They have been tested on carbon tetrachloride, benzene and carbon disulfide for  $n$  and ten organic solvents for ( $\Delta V/V_0$ ). In spite of strong discrepancies observed in polar solvents, our values are in most cases better than those derived from Lorentz-Lorenz, Clausius-Mossotti, Onsager relations.

**Key words** : Electrostriction, dielectric constant, refractive index, density fluctuation.

---

### I - INTRODUCTION

De toutes les techniques d'étude des interactions spécifiques dans les liquides, l'électrostriction compte parmi les moins fournies en données expérimentales eu égard aux difficultés que présente la mesure [1]. Depuis les travaux précurseurs [2, 3, 4] peu nombreux sont ceux qui ont pu fournir à la littérature des données expérimentales exploitables [5, 6, 7].

Le phénomène se traduit par la contraction d'un diélectrique lorsque ce dernier est soumis à l'action d'un champ électrostatique.

Un des nombreux intérêts de l'étude de l'électrostriction dans les liquides réside dans l'analyse de la perte de volume d'un solvant lorsqu'on y dissout un sel ; cette diminution pouvant dépasser dans certains cas 10% [8].

Proutière [9], en utilisant une expression plus exacte du champ agissant au niveau d'une molécule (champ local) ainsi qu'un modèle moléculaire ellipsoïdal, propose des formules théoriques qui rendent bien compte des variations d'indice du benzène et du sulfure de carbone mesurées par Minard [5].

Plus récemment, Rappon [7], dans une étude d'électro-dilatométrie, propose des mesures et des calculs de contraction volumique d'une dizaine de liquides organiques. Les valeurs mesurées sont largement supérieures (au moins 100 fois) à celles de Zahn [6] et Minard [5]. Elles sont plus grandes (dans les mêmes proportions) que ses propres valeurs calculées.

Brevik et al.,<sup>[10]</sup>, en recourant à un modèle ellipsoïdal et déformable de la molécule, ont tenté sans succès de concilier leurs calculs et les mesures de Rappon [7].

C'est dans le but de confirmer le rôle extrêmement primordial d'une expression plus exacte du champ local dans la théorie électro-optique en général et dans les interactions spécifiques en particulier que nous approchons l'analyse de l'électrostriction par une démarche similaire à celle de la fdir et fdcd. Ainsi, à partir de nos travaux sur les fluctuations en densité de l'indice de réfraction (FDIR) et de la constante diélectrique (FDCD) [11,12,13,14] nous avons élaboré des expressions de grandeurs électrostrictives<sup>[15]</sup>. Nous comparons ensuite les valeurs calculées aux mesures de certains auteurs. Enfin dans une discussion nous apprécions l'intérêt de notre approche.

#### LES GRANDEURS ELECTROSTRICTIVES

a) 
$$\frac{\Delta \epsilon_r}{E^2}$$

Soit un diélectrique de constante  $\epsilon_r$ , de densité  $d$ , maintenu à une pression constante. Une partie de ce diélectrique, de volume  $V$  ( $V_0$  étant le volume initial) est comprise entre les armatures d'un condensateur, où l'on applique un champ électrostatique  $E$ . La densité de matière dans la région où règne le champ va augmenter entraînant ainsi une augmentation de la constante diélectrique  $\epsilon_r$ . C'est l'électrostriction.

A l'aide de considérations thermodynamiques, on évalue l'incrément [16] Böttcher :

$$\left(\frac{\partial D}{\partial E}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial D}{\partial E}\right)_{T,d} + \left(\frac{\partial D}{\partial d}\right)_{T,E} \left(\frac{\partial d}{\partial E}\right)_{P,T} \quad (1)$$

Le premier terme de cet incrément, un terme isodensité, correspond aux effets non linéaires. C'est le second qui se rapporte à l'électrostriction :

$$\Delta \epsilon_r = E \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial d}\right)_{T,E} \left(\frac{\partial d}{\partial E}\right)_{P,T} \quad (2)$$

la constante diélectrique varie selon la densité  $d$ .

De la différentielle  $dG$  de l'enthalpie libre du diélectrique entre les armatures du condensateur lors d'une transformation isotherme

$$dG = VdP - \frac{V_0 E}{4\pi} \epsilon_r dE \quad \text{on déduit à l'équilibre :}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{P,T} = -\frac{V_0 E}{4\pi} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial P}\right)_{T,E} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial P}\right)_{T,E} = \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial d}\right)_{T,E} \left(\frac{\partial d}{\partial P}\right)_{T,E} = \beta_T d_0 \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial d}\right)_{T,E} \quad \text{avec } \beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,E}$$

$\beta_T$  représente la compressibilité isotherme. La constante diélectrique varie selon la pression.

Il en s'ensuit : 
$$\frac{\Delta\epsilon_r}{E^2} = \frac{\beta_T d_o^2}{4\pi} \left( \frac{\partial\epsilon_r}{\partial d} \right)_T \quad (4)$$

$\Delta\epsilon_r$  dépend ici de  $\beta_T$  et de la densité  $d$  mais à partir de la relation 3, on peut l'exprimer en fonction de la pression comme l'indique la relation 9.  $\Delta\epsilon_r$  est en  $E^2$  car les termes non - linéaires d'ordre supérieur sont négligés.

b) 
$$\frac{\Delta V}{V_o}$$

La variation de volume  $\Delta V$  due à l'application du champ  $E$  vaut<sup>(6)</sup> :

$$\Delta V = \int_0^E \left( \frac{\partial V}{\partial E} \right)_{T,P} dE = - \frac{V_o E^2}{8\pi} \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial P} \right)_{T,E} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,E}$$

Il s'en suit :

$$\frac{\Delta V}{V_o} = \frac{\beta_T V_o E^2}{8\pi} \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial V} \right)_{T,E} \quad (5)$$

ou 
$$\frac{\Delta V}{V_o} = - \frac{\beta_T d_o E^2}{8\pi} \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial d} \right)_{T,E} \quad (6)$$

### LES DIFFERENTES RELATIONS

L'expression de la grandeur électrostrictive à travers une variation de l'indice de réfraction ou du volume dépend, comme le montrent les deux relations précédentes, des termes évoquant les fluctuations en densité de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique :

$$\left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial d} \right)_{T,E} \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial n^2}{\partial d} \right)_{T,E}$$

Ces deux termes correspondent à une transformation isotherme, d'autres termes analogues, correspondant à une transformation adiabatique, ont été calculés. Ces termes n'étant pas directement issus de l'expérience, ils n'ont jusqu'à présent été calculés que par des formules approchées [2]. Nous nous proposons ici, en première approximation, de les estimer par un raisonnement similaire à ceux issus des fluctuations en densité.

Les deux grandeurs électrostrictives sont exprimées dans les deux relations suivantes :

$$\frac{\Delta n}{E^2} = \frac{\beta_T \epsilon_o d_o^2}{4n} \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial d} \right)_{T,E} \left( \frac{\partial n^2}{\partial d} \right)_{T,E} \quad (7)$$

$$R = \frac{\Delta V}{V_o E^2} = - \frac{\beta_T \epsilon_o d_o}{2} \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial d} \right)_{T,E} \quad (8)$$

$$\text{ou} \quad R = \frac{\Delta V}{V_o E^2} = - \frac{\epsilon_o}{2} \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial P} \right)_{T,E} \quad (9)$$

On peut exprimer les dérivées partielles par différenciation des relations de Lorentz - Lorenz (LL) et Clausius-Mossotti (CM), ou à partir des expressions de fluctuations en densité fdir (fluctuations en densité de l'indice de réfraction) et FDCD (fluctuations en densité de la constante diélectrique) découlant des relations LL et CM ; ou enfin directement à partir des relations complètes de la FDIR et FDCD [11,12,13,14].

*a) Formules simplifiées issues des relations de Lorentz-Lorenz et de Clausius-Mossotti*

Dans le modèle classique, la différenciation des relations donne :

$$\frac{d\epsilon_r}{dd} = \frac{1}{3d_0} (\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2) \quad \text{et} \quad \frac{dn^2}{dd} = \frac{1}{3d_0} (n^2 - 1)(n^2 + 2).$$

En notant que  $\frac{dN}{N} = -\frac{dV}{V_0} = \frac{dd}{d_0}$ , on obtient :

$$\frac{\Delta n_0}{E^2} = \frac{\beta_T}{144\pi n} (\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)(n^2 - 1)(n^2 + 2) \quad (10)$$

$$\text{et} \quad R_0 = -\frac{\beta_T}{24\pi} (\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2) \quad (11)$$

b) Relations plus complètes issues de la FDIR et de la FDCD

L'expression de la FDCD<sup>[13]</sup> est :

$$\left(\frac{d\epsilon_r}{dd}\right)_p = \frac{\epsilon_r - 1}{d} + \frac{2\epsilon_r(\epsilon_r - 1)(n^2 - 1)\left[3\epsilon_r(n^2 - 1) + 2(\epsilon_r - 1)(2\epsilon_r + 1)\right] \left[1 + 2\left(\frac{n^2 - 1}{3n}\right)^2\right]}{3d(2\epsilon_r + 1)(2\epsilon_r^2 + n^4)} - \frac{\epsilon_r(2\epsilon_r + n^2)(\epsilon_r - n^2)}{T(2\epsilon_r^2 + n^4)\left(\frac{dd}{dT}\right)_p} \quad (12)$$

Sans distinguer les dérivées partielles c'est-à-dire comme dans la méthode classique conduisant à la relation  $\frac{\partial n^2}{\partial d} = \frac{n^2 - 1}{d} \cdot \frac{n^2 + 2}{3}$  (13),<sup>[11,12]</sup> la

même grandeur dans le cas de la relation de Onsager devient :

$$\left(\frac{d\epsilon_r}{dd}\right)_p = \frac{\epsilon_r(\epsilon_r - 1)(2\epsilon_r + n^2)(n^2 + 2) + 2(n^2 - 1)(\epsilon_r - n^2)}{3d(2\epsilon_r^2 + n^4)} - \frac{\epsilon_r(2\epsilon_r + n^2)(\epsilon_r - n^2)}{T(2\epsilon_r^2 + n^4)\left(\frac{dd}{dT}\right)_p} \quad (14)$$

Dans le cas de la relation de Clausius - Mossotti on obtient :

$$\left(\frac{d\epsilon_r}{dd}\right)_p = \frac{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)}{3d} - \frac{(\epsilon_r + 2)(\epsilon_r - n^2)}{T(n^2 + 2)\left(\frac{dd}{dT}\right)_p} \quad (15)$$

Ainsi, d'après la relation (15), nous avons une deuxième expression de  $\Delta n$  reliée à la première par :

$$\frac{\Delta n_1}{E^2} \approx \frac{\Delta n_0}{E^2} - \frac{\beta_T d_0}{40\pi T} \frac{(\epsilon_r - n^2)(\epsilon_r + 2)(n^2 - 1)}{\frac{dd}{dT}} \quad (16)$$

$$\text{et } R_1 = R_0 + \frac{\beta_T d_0}{8\pi T} \frac{(\epsilon_r - n^2)(\epsilon_r + 2)}{\frac{dd}{dT}(n^2 + 2)} \quad (17)$$

*c) Relations complètes directement issues de la FDCCD*

Ici  $\frac{d\epsilon_r}{dd}$  correspond à l'expression complète de la relation (12). Le second terme, en  $n^2$  est inchangé. Nous proposons dans les tableaux suivants une comparaison de la variation d'indice  $\Delta n$ , parfois  $\frac{\Delta n}{E^2}$  ou  $R = \frac{\Delta V}{V_0 E^2}$  selon les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature.

## II - RESULTATS DES CALCULS DE VARIATION D'INDICE OU DE VOLUME

Les composés présentés dans le tableau 1 ont leur moment dipolaire nul. Pour de tels composés, on s'attend à ce que les grandeurs  $\Delta n_1$  et  $\Delta n$  diffèrent très peu, à l'image de la fluctuation en densité de  $r$  et se détachent de  $\Delta n_0$  issu du modèle classique et de LL et CM.



### 2.1 - Variation d'indice de réfraction $\Delta n$

Tableau 1 : Variation d'indice de réfraction  $n$  de trois solvants du fait de l'électrostriction ; valeurs calculées et mesurées

Corps	T[1] $10^{-10}$ $m^2N^{-1}$	$\left(\frac{d\epsilon_r}{d\sigma}\right)_P$	$\left(\frac{dn^2}{d\sigma}\right)_P$	$\Delta n$ calc. $10^{-7}$		$\Delta n$ exp.[5] $10^{-7}$
				$\Delta n_o$		
		1,10	0,98	$\Delta n_o$	0,9[9]	
CCl <sub>4</sub>	10,5	1,29	0,98	$\Delta n_l$	1,4	2,1
		1,13	0,87	$\Delta n$	1,3	
		2,09	2,02	$\Delta n_o$	0,8[9]	
Benzène	9,5	2,19	2,02	$\Delta n_l$	1,6	1,8
		1,89	1,81	$\Delta n$	1,2	
		2,01	2,02	$\Delta n_o$	1,3[9]	
CS <sub>2</sub>	9,4	1,99	2,02	$\Delta n_l$	2,8	2,8
		1,74	1,84	$\Delta n$	2,2	

### 2.2 - Contraction diélectrique $\frac{\Delta V}{V_o E^2}$

Les valeurs expérimentales ne sont pas des mesures directes de

contraction  $b = \frac{1}{\beta_T} \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial P} \right)_T$  ; la grandeur mesurée est ; nous en

déduisons la variation de la constante diélectrique en fonction de la pression puis nous appliquons la relation 9.

Les composés présentés dans le tableau 2 ont pour la plupart un moment dipolaire non nul. Comme plus haut on présente  $R_o$ ,  $R_l$  et  $R$  pour dix (10) composés organiques.

Corps	b [6]	$10^{10} \frac{\beta_r}{m^2 N \cdot 11181}$	$\left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial d}\right)_p$	$10^3 \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial P}\right)_T$	$\frac{-10^{21} \frac{\Delta V}{V_0 E^2}}{V-2m^2 \text{ calc.}}$	$\frac{-10^{21} \frac{\Delta V}{V_0 E^2}}{V-2m^2 \text{ exp.}}$	$\frac{-10^{12} \frac{\Delta V}{V_0 E^2}}{\text{exp. (7)}}$
Benzène	1.77	9.5	2.19	1.59	R <sub>0</sub> 6.8		
			1.89	1.59	R <sub>1</sub> 8.1	7.4	12.5
Toluène	2.01	8.9	2.87	1.79	R 7.0		
			2.54	1.79	R <sub>0</sub> 7.9		
					R <sub>1</sub> 9.8	8.6	9.4
m-Xylène	1.96	8.5	2.85	1.66	R 7.9		
			2.53	1.66	R <sub>0</sub> 7.5		
Éthyl Ether	6.39	18.7	22.1	11.2	R <sub>1</sub> 61.0		
			14.7	11.2	R 130.6	8.7	
					R <sub>0</sub> 52.8		
Anisole	4.99	6.7	19.2	3.3	R 21.9		
			14.3	3.3	R <sub>1</sub> 56.6	14.7	
					R 42.2		
Chlorobenzène	6.64	7.45	29.2	4.9	R <sub>0</sub> 39.0		
			18.8	4.9	R <sub>1</sub> 106.6	21.9	121.0
					R 68.6		
Aniline	7.9	4.53	51.1	3.6	R <sub>0</sub> 35.0		
			30.1	3.6	R <sub>1</sub> 104.7	15.8	
					R 61.7		
Acétone	24.6	12.5	524.2	30.8	R <sub>0</sub> 825.1		
			98.2	30.8	R <sub>1</sub> 2275.9	136.1	
					R 426.3		
Nitrobenzène	44.7	4.9	1347.6	21.9	R <sub>0</sub> 948.2		
			178.3	21.9	R <sub>1</sub> 3518.3	97.0	381.0
					R 465.4		
CCl4	10.5	1.29					
					R <sub>0</sub> 8.13		
			1.13	1.56	R <sub>1</sub> 9.56	6.9	

Tableau 2 : Concentration diélectrique de 10 solvants organiques ; valeurs calculées et mesurées

### III- DISCUSSION

Les valeurs expérimentales de la contraction diélectrique proposées dans la dernière colonne <sup>(10)</sup> sont 100 fois supérieures aux valeurs proposées dans la colonne précédente ; l'auteur présente dans la même publication des valeurs calculées des mêmes grandeurs ; ces valeurs calculées sont de 10<sup>2</sup> à 10<sup>3</sup> fois plus petites que les mesures (incerti-

tudes absolues sur les mesures :  $\pm 6 \%$ ), c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les nôtres. Pour ces raisons, nous avons limité notre analyse et notre interprétation aux valeurs expérimentales des autres auteurs [5,6].

### 3.1 La variation d'indice $\Delta n$ (tableau 1)

De par leur géométrie, nous distinguons un édifice tétraédrique ( $\text{CCl}_4$ ), plan (benzène) et linéaire ( $\text{CS}_2$ ). Le premier, plus propice au modèle sphérique, le deuxième intégralement équatorial et enfin le troisième, linéaire, propice au modèle ellipsoïdal.

— Les valeurs calculées de  $\Delta n$  selon la relation de Lorentz-Lorenz ( $\Delta n_0$ ) sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales proposées (écart de 41 %). Comme annoncé dans l'introduction au § 2,  $\Delta n_1$  et  $\Delta n$  tenant compte des fluctuations en densité de  $n$  et  $\epsilon_r$  se détachent de  $\Delta n_0$  et sont proches de l'expérience. Des deux valeurs calculées,  $\Delta n_1$  (écart de 15 %) se rapproche plus de l'expérience que  $\Delta n$  (écart de 31 %).

— Les résultats ci-dessus sont à rapprocher de ceux de Proutière [9] qui présentait des valeurs de  $\Delta n$  pour ces trois composés dans le modèle classique ( $\Delta n_0$ ), dans le modèle de la cavité moléculaire sphérique utilisant une expression plus exacte du champ local et enfin dans celui de la cavité moléculaire ellipsoïdale. Dans son travail, le modèle ellipsoïdal semblait mieux adapté que le modèle sphérique et un affinement de ce modèle pourrait rendre mieux compte de l'expérience.

— Le facteur que nous privilégions dans ce nouveau calcul n'est plus structural, il n'est pas non plus intramoléculaire, il est collectif (intermoléculaire) : des fluctuations en densité de l'indice de réfraction  $n$  et de la constante diélectrique  $\epsilon_r$  ; un phénomène isotrope comme l'électrostriction.

### 3.2 - Interprétation de la contraction diélectrique $\frac{\Delta V}{V_0 E^2}$ (Tableau 2)

Compte tenu de la relative pauvreté en données expérimentales relatives à l'électrostriction (mise en œuvre difficile des mesures) et du trop grand écart des valeurs de la dernière colonne du Tableau 2, notre analyse de la contraction diélectrique sera limitée à une seule source expérimentale pour le terme b.

L'analyse de ce tableau révèle deux types de composés : les composés à faible effet associatif et ceux à fort effet associatif.

Dans le cas des premiers (Benzène et dérivés, tétrachlorure de carbone), les résultats des calculs issus de la méthode classique et de la FDIR et FDCD utilisant les relations de Lorentz-Lorenz et Clausius-Mossotti ( $R_0$  et  $R_1$  respectivement) sont pratiquement les-mêmes que ceux provenant de notre expression de la FDIR et FDCD ( $R$ ).

Par contre, pour les 6 autres composés, nous observons un grand écart calcul-expérience ; trois d'entre eux (Ether d'éthyle, Acétone et Nitrobenzène) présentent des valeurs de  $R$  plus proches de l'expérience que  $R_0$  et  $R_1$ , quoique très éloignées des valeurs expérimentales. Ce grand écart est en relation avec celui observé sur leur FDCD. Des écarts similaires observés dans notre premier travail sur la FDIR, se sont résorbés dans un deuxième travail du fait de la correction du volume réellement occupé par les molécules au moyen du coefficient de remplissage  $\phi$  [14]. Nul doute qu'une telle correction de volume aura un effet tout aussi positif dans la mesure où la FDCD est particulièrement sensible à certains effets associatifs en solution ainsi qu'aux changements conformationnels qui les accompagnent.

Il convient d'ajouter à cette amélioration future, la prise en compte du facteur de corrélation d'orientation  $g$  de Kirkwood [16].

Dans ce travail, nous avons choisi d'interpréter l'électrostriction par une expression approchée de la variation d'indice et de la contrac-

tion diélectrique uniquement représentées par la FDIR et la FDCD. L'approximation ainsi faite n'est pas grossière étant donné que les conditions de mesure de l'incrément de constante diélectrique imposent le maintien à une pression constante comme les termes de type  $\left(\frac{d\epsilon_r}{dd}\right)_P$ .

Les résultats obtenus sont encourageants et semblent indiquer dans le cas des composés non polaires que les deux types de fluctuations expliquent à elles seules les observations expérimentales. Une correction de la FDCD comme la fdir corrigée<sup>[14]</sup>, suffira-t-elle à interpréter à elle seule les mesures dans le cas des composés polaires ? Le travail en cours dans notre laboratoire<sup>[17]</sup> nous le dira.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] - PAUTHENIER M. Jour. Phys. Rad., (1924), Série VI, tome VI, 10, 311-320
- [2] - BRUHAT G. ET PAUTHENIER M., Jour. Phys. Rad., (1925), Série VI, Tome VI, 1, 1-9
- [3] - FALKENHAGEN H. AND JACOB H., Analen der Physik, (1950) 8, 105 108
- [4] - SCAIFE B.K.P., Proc. Phys. Soc., B, 69, 3, 153 160
- [5] - MINARD J. Jour. Rech. CNRS, (1962) 60, 253-280
- [6] - ZAHN W. Zeit. Phys., (1962), 166, 275 288
- [7] - RAPPON M., Chem. Phys. Lett., (1985) 118, 3, 340-344
- [8] - MARCUS Y., *Introduction to liquid state chemistry*, John Wile & Sons Ltd (1977), London
- [9] - PROUTÈRE A. Jour Chem. Phys., (1976) 73, 6, 665-672
- [10] - BREVIK I. and HØYE J. S., Phys., (1988) 149A, 206 214
- [11] - PROUTÈRE A., MEGNASSAN E., and HUCTEAU H., Jour. Phys. Chem., (1992) 96, 8, 3485-3489
- [12] - PROUTÈRE A., MEGNASSAN E., and HUCTEAU H., Jour. Phys. Chem., (1994) 98, 4769
- [13] - MEGNASSAN E., LE GOFF D. and PROUTÈRE A., Jour. Mol. Liq., (1994) 59, 37-58
- [14] - HUCTEAU H. and Proutière A., Jour. Mol. Liq., (1994), 62, 93 - 112
- [15] - MEGNASSAN E., Thèse d'Etat ès Sciences Physiques N° 269, (1998), Abidjan
- [16] - BÖYTCHER C.J.F., *Theory of dielectric polarization*, Elsevier, (vol. 1, 1973 et vol. 2, 1975), Amsterdam

- [17] - GUEU K., E. MEGNASSAN, E. S. BAMBA and PROUTIERE A.,  
*Dielectric constant and density variations liquids. Progress in theoretical formulation*, Journal of molecular Liquids , à paraître
- [18] - *Handbook of Chemistry and physics*, 69th ed., Chemical Rubber Co. (1989)
- [19] - KASPROWICZ B. AND KIELICH S., *Acta Phys. Polon.*, (1967), 31, 787.

ANNEXE 1

Tableau 1 : variation d'indice de réfraction  $\Delta n$  de trois solvants du fait de l'électrostriction ; valeurs calculées et mesurées

Corps	$\beta_T^{[13]}$ $10^{16} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$	$\left(\frac{de_r}{d\lambda}\right)_p$	$\left(\frac{dn^2}{d\lambda}\right)_p$	$\Delta n \text{ calc.}$ $10^{-7}$		$\Delta n_{\text{exp.}}^{[5]}$ $10^{-7}$
				$\Delta n_0$	$\Delta n$	
CCl <sub>4</sub>	10,5	1,10	0,98	$\Delta n_0$	0,9 <sup>[9]</sup>	2,1
		1,29	0,98	$\Delta n$	1,4	
		1,13	0,87	$\Delta n$	1,3	
Benzène	9,5	2,09	2,02	$\Delta n_0$	0,8 <sup>[9]</sup>	1,8
		2,19	2,02	$\Delta n$	1,6	
		1,89	1,81	$\Delta n$	1,2	
CS <sub>2</sub>	9,4	2,01	2,02	$\Delta n_0$	1,3 <sup>[9]</sup>	2,8
		1,99	2,02	$\Delta n$	2,8	
		1,74	1,84	$\Delta n$	2,2	



ANNEXE 2

Tableau 2 : contraction diélectrique de 10 solvants organiques ; valeurs calculées et mesurées

Corps	$b$ [6]	$10^{19} \beta_T$ $m^3 N^{-1} (10)$	$\left(\frac{d\epsilon_r}{dC}\right)_P$ [11]	$10^9 \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial P}\right)_T$ $m^3 N^{-1}$	$-10^{21} \frac{\Delta V}{V_0 E^2}$ $V^{-2} m^3 \text{ calc.}$	$-10^{21} \frac{\Delta V}{V_0 E^2}$ $V^{-2} m^3 \text{ exp. (1)}$	$-10^{19} \frac{\Delta V}{V_0 E^2}$ $\text{exp. (2)}$	
Benzène	1.77	9.5	2.19 1.89	1.59 1.59	$R_0$	6.8	7.4	12.5
					$R_1$	8.1		
					$R$	7.0		
Toluène	2.01	8.9	2.87 2.54	1.79 1.79	$R_0$	7.9	8.6	9.4
					$R_1$	9.8		
					$R$	7.9		
m-Xylène	1.96	8.5	2.85 2.53	1.66 1.66	$R_0$	7.5	8.2	
					$R_1$	9.3		
					$R$	7.3		
Éthyl Ether	6.39	18.7	22.1 14.7	11.2 11.2	$R_0$	61.0	8.7	
					$R_1$	130.6		
					$R$	52.8		
Anisole	4.99	6.7	19.2 14.3	3.3 3.3	$R_0$	21.9	14.7	
					$R_1$	56.6		
					$R$	42.2		
Chlorobenzène	6.64	7.45	29.2 18.8	4.9 4.9	$R_0$	39.0	21.9	121.0
					$R_1$	106.6		
					$R$	68.6		
Aniline	7.9	4.53	51.1 30.1	3.6 3.6	$R_0$	35.0	15.8	
					$R_1$	108.7		
					$R$	61.7		
Acétone	24.6	12.5	524.2 98.2	30.8 30.8	$R_0$	825.1	136.1	
					$R_1$	2275.9		
					$R$	426.3		
Nitrobenzène	44.7	4.9	1347.6 178.3	21.9 21.9 31.7 <sup>(19)</sup>	$R_0$	948.2	97.0	381.0
					$R_1$	3518.3		
					$R$	465.4		
CCl <sub>4</sub>		10.5	1.29 1.13	1.56	$R_0$	8.13	6.9	
					$R_1$	9.56		
					$R$	7.2		