

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Serge BARRET

**Méthodes de contrôle de la conduction électrique
dans les diélectriques liquides
Contribution à l'étude des effets électrohydrodynamiques
en phase isotrope et en phase nématique**

Soutenue le 23 juin 1975, devant la Commission d'examen

JURY

MM.	M. SOUTIF	President
	A. COCHE] Examineurs
	G. CAUQUIS	
	R. COELHO	
	F. GASPARD	

MM.	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	NEGRE Robert	Mécanique
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PERRET Jean	Neurologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM.	ROBERT Jean Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	COLE Antony	Sciences nucléaires
	FORELL César	Mécanique
	MOORSANI Kishin	Physique

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	FAURE Gilbert	Urologie
	MALLION Jean Michel	Médecine du travail
	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : M. Louis NEEL
 Vice-Présidents : MM. Jean BENOIT
 Lucien BONNETAIN

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSENEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
FELICI Noël	Electrostatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanisme
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RABINS Michaël	Automatique
ROUXEL Roland	Automatique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
COHEN Joseph	Electrotechnique
DURAND Francis	Métallurgie
FOULARD Claude	Automatique
LANCIA Roland	Electronique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADWORNÝ François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
BOUVARD Maurice	Génie mécanique
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
LACQUME Jean-Louis	Géophysique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique fondamentale et appliquée

CHARGE DE FONCTIONS DE MAITRE DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
PIERRARD Jean-Marie	Hydraulique

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

M. FRUCHART Robert

Directeur de recherche

M. ANSARA Ibrahim

Maître de recherche

M. DRIOLE Jean

Maître de recherche

M. MATHIEU Jean-Claude

Maître de recherche

M. MUNIER Jacques

Maître de recherche

La première partie de ce travail a été effectuée au LEPM, section électrostatique dirigée par Monsieur le Professeur FELICI. Qu'il me soit permis de le remercier de m'avoir accueilli dans son laboratoire à cette époque.

Une grande partie de la thèse a été dirigée par Monsieur G. BRIERE, disparu en 1972. Je voudrais rappeler ici le rôle de pionnier qu'il a eu dans l'étude de la conductibilité des liquides polaires et apporter le témoignage de ma gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée. En particulier, la prise en considération des phénomènes physico-chimiques aux interfaces qu'il a constamment préconisée, est une ligne directrice de ce travail.

Je tiens à présenter le témoignage respectueux de ma reconnaissance à Monsieur le Professeur SOUTIF, Président de l'Université Scientifique et Médicale qui a bien voulu présider cette commission d'examen.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur COCHE de l'Université de Strasbourg pour l'intérêt qu'il a porté à l'ensemble de cette étude et plus particulièrement à la partie consacrée aux cristaux liquides.

Je remercie bien vivement Monsieur le Professeur CAUQUIS, directeur du Laboratoire de Chimie Organique Analytique qui a bien voulu s'intéresser à l'aspect électrochimique de ce travail.

Monsieur COELHO, Maître de Recherches au C.N.R.S., au Laboratoire de Génie Electrique des Universités de Paris a bien voulu me faire part de ses critiques et participer à la commission d'examen, je l'en remercie vivement.

Monsieur F. GASPARD a accepté la tâche difficile de diriger notre équipe, qu'il soit ici remercié pour l'aide constante qu'il m'a apportée.

Je remercie également mes camarades du LEPM, section électrostatique, du Laboratoire de Chimie Organique Analytique et du CERMO pour leur collaboration, ainsi que Madame CLOT, Messieurs NEUMANN et CHRISTIN pour l'aide qu'ils m'ont apportée avec beaucoup de cordialité.

PLAN

METHODES DE CONTROLE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE DANS LES DIELECTRIQUES LIQUIDES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES EFFETS ELECTROHYDRODYNAMIQUES

EN PHASE ISOTROPE ET EN PHASE NEMATIQUE

INTRODUCTION	1
--------------------	---

1ère PARTIE : ELECTRODIALYSE DES SOLVANTS POLAIRES

INTRODUCTION	5
--------------------	---

A/ L'ELECTRODIALYSE, DESCRIPTION DE LA METHODE ET RESULTATS	7
--	---

B/ ETUDE THEORIQUE ELEMENTAIRE DE LA CINETIQUE DE L'ELECTRODIALYSE	
1°) Relations générales relatives à la dissociation des électrolytes et à leur conductibilité	12
2°) Cas des milieux fortement dissociants	13
a) cas d'un électrolyte fort	
b) cas d'un électrolyte faible	

3°) Cinétique de l'électrodialyse	14
a) cas d'un électrolyte fort	
b) cas d'un électrolyte faible	
C/ ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DE L'ELECTRO-DIALYSE, RENDEMENT FARADIQUE	
1°) Cinétique de l'électrodialyse	16
2°) Rendement faradique de l'électrodialyse	21
a) rendement faradique de l'électrodialyse à courant constant	
b) rendement faradique de l'électrodialyse à tension constante	
c) résultats expérimentaux	
D/ CRITIQUE DU MODELE DE L'ELECTRODIALYSE	24
1°) Le nombre de transport de l'ion mobile dépend des concentrations ioniques	
2°) Rôle des compartiments latéraux	
E/ ANGLE DE PERTES D'UN SOLVANT POLAIRE PUR	
CRITERE DE PURETE IONIQUE	29
1°) Angle de pertes d'un solvant polaire	
2°) Critère de pureté ionique du solvant	30
3°) Pertes par relaxation dipolaire	34
4°) Une remarque à propos de la relation de COLE et COLE	35
BIBLIOGRAPHIE DE LA 1ère PARTIE	36

2ème PARTIE : INJECTION UNIPOLAIRE DE PROTONS DANS LE

NITROBENZENE

INTRODUCTION	39
A/ INJECTION EN MILIEU CONDUCTEUR, METHODES DE	
L'ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE	
1°) Injection d'ions dans un solvant conducteur	44
2°) Limitation de la réaction électrochimique par la diffusion	
3°) La polarographie	45
B/ CHAMP ELECTRIQUE ET PRESSION EN REGIME STATIONNAIRE	
D'INJECTION UNIPOLAIRE DANS UN SOLVANT ISOLANT	
1°) Les porteurs ont une mobilité bien définie	
2°) La densité des porteurs est supposée uniforme	
C/ DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE L'INJECTION	
1°) Choix et préparation du solvant : le nitrobenzène	50
2°) Le circuit du nitrobenzène	
3°) Les cellules d'étude de l'injection	
4°) Mesure du champ électrique par effet KERR	53
D/ INJECTION UNIPOLAIRE DE PROTONS ENTRE MEMBRANES	
ECHANGEUSES DE CATIONS	
1°) Mécanisme de l'injection	55
2°) Régime transitoire de l'injection entre membranes sélectives	
3°) Influence de la teneur en eau sur le régime station- naire de l'injection	56

4°) Influence de la teneur en eau sur la conducti- bilité de la membrane	63
E/ INJECTION UNIPOLAIRE DE PROTONS DANS LE NITROBENZENE A L'AIDE D'UN INJECTEUR EN PLATINE	
1°) Principe de la méthode	66
2°) Mode opératoire, conditionnement de l'injecteur	
3°) Caractéristique courant-tension	67
4°) Influence de la teneur en eau sur l'injection ...	69
5°) Comparaison avec la réaction électrochimique en milieu conducteur	71
F/ ETUDE ELECTROHYDRODYNAMIQUE	
1°) Carte du champ, vitesse et mobilité des porteurs .	76
2°) Détermination de la mobilité vraie à partir de la mobilité électrohydrodynamique moyenne	
3°) Effet de pompe électrohydrodynamique	79
a) relation champ-pression	
b) mise en circulation du liquide par l'injection.	81
CONCLUSION DE LA 2ème PARTIE	85
BIBLIOGRAPHIE DE LA 2ème PARTIE	86

3ème PARTIE : CONTROLE DE LA CONDUCTION ET DE SES EFFETSELECTROHYDRODYNAMIQUES DANS UNE LAMENEMATIQUE SOUMISE A UNE TENSION CONTINUE

INTRODUCTION

1°) Qu'est-ce qu'un cristal liquide nématique ?	89
2°) Les effets électrohydrodynamiques du champ électrique	90
a) les striations de WILLIAMS et le modèle de CARR-HELFRICH	
b) le D.S.M. ou opalescence dynamique	93
c) la structure en nid d'abeilles	
d) la structure à pas variable de VISTIN'	99
3°) Objet de cette étude	
A/ CONTROLE DE LA CONDUCTION ET CLASSIFICATION DES EFFETS E.H.D. DANS UNE LAME NEMATIQUE EN TENSION CONTINUE	
1°) Influence de la stabilité chimique et électrochimique	101
2°) Influence d'un dopage approprié sur la conduc- tibilité et les effets E.H.D. dans une lame de M.B.A.B.	103
a) dopage avec une espèce susceptible de conduire à la formation de complexes à transfert de charges	
b) dopage avec une espèce facilement oxydable ; le ferrocène	104
c) dopage avec une espèce susceptible d'augmenter la conduction en volume : $K^{\circ}SbCl_6$	108

3°) Comportement E.H.D. du M.B.A.B. pur	109
4°) Classification des divers effets E.H.D.	
B/ SUR LE MECANISME DU D.S.M.	112
C/ ANALYSE DE LA STRUCTURE A PAS VARIABLE DE VISTIN'	
1°) Traitement des électrodes et dispositif expérimental	114
2°) Analyse des images	
3°) La double dépendance spatiale de la fluctuation du directeur	131
D/ STABILISATION DU D.S.M. PAR DES REACTIONS ELECTRO- CHIMIQUES REVERSIBLES	
1°) Le modèle de VOÏNOV et DUNNET	136
2°) Principe de la méthode	137
3°) Etude électrochimique	137
4°) Etude pratique	144
a) le contraste	
b) la transparence	
comportement du M.B.A.B. pur	148
M.B.A.B. dopé avec du ferrocène	
préparation avec du H.M.D.P.A.	
préparation avec du T.P.P.D.	150
BIBLIOGRAPHIE DE LA 3ème PARTIE	151
CONCLUSION	153

ABREVIATIONS

ΦNO_2	Nitrobenzène
E.H.D.	Electrohydrodynamique
D.S.M.	Dynamic scattering mode : opalescence dynamique
MeOH	Méthanol
M.B.B.A.	Méthoxy benzilidène butyl aniline
M.B.A.B.	Méthoxy butyl azoxy benzène
P.A.A.	Para azoxy anisole
T.C.N.E.	Tétracyanoéthylène
T.P.P.D.	Tétraphényle phénylène diamine
H.M.D.P.A.	Hexaméthoxy diphényle amine

I N T R O D U C T I O N

Les mécanismes de la conduction électrique dans un liquide organique appartiennent à deux grandes classes : d'une part la conduction en volume ou conduction électrolytique, et d'autre part, la conduction par injection. La première est le fait d'ions préalablement présents dans le liquide et qui proviennent de la dissociation thermique d'impuretés ou bien de l'autodissociation du solvant. La conduction par injection est due à de nouveaux ions, introduits à partir des électrodes, à la suite de réactions électrochimiques et qui migrent dans le solvant sous l'action du champ.

Bien connus dans les solutions électrolytiques en milieu très polaire, les mécanismes de la conduction le sont beaucoup moins dans les solvants purs. Pour le chimiste, un solvant est considéré comme pur dès que la concentration résiduelle des impuretés est inférieure à 10^{-6} eq.g/l; ceci correspond à des résistivités comprises entre $10^7 \Omega \times \text{cm}$ (pour le nitrobenzène par exemple) et $10^{16} \Omega \times \text{cm}$ pour l'hexane. Or, ces deux solvants non dissociés, devraient avoir à l'état pur une résistivité infinie. Il apparaît donc que le critère de pureté du chimiste est insuffisant dès que l'on considère les phénomènes de conductibilité.

Indépendamment de son intérêt technologique, l'étude des diélectriques liquides fait apparaître des phénomènes nouveaux, inconnus dans les solutions électrolytiques. Prenons par exemple le cas de la conduction en volume : les interactions électrostatiques faibles décrites par le modèle de DEBYE et HÜCKEL font place, en milieu non aqueux, à des interactions beaucoup plus fortes conduisant à la formation de paires d'ions. D'autre part, les cinétiques chimiques de transfert de charges qui aboutissent à la formation des paires, peuvent être particulièrement lentes,

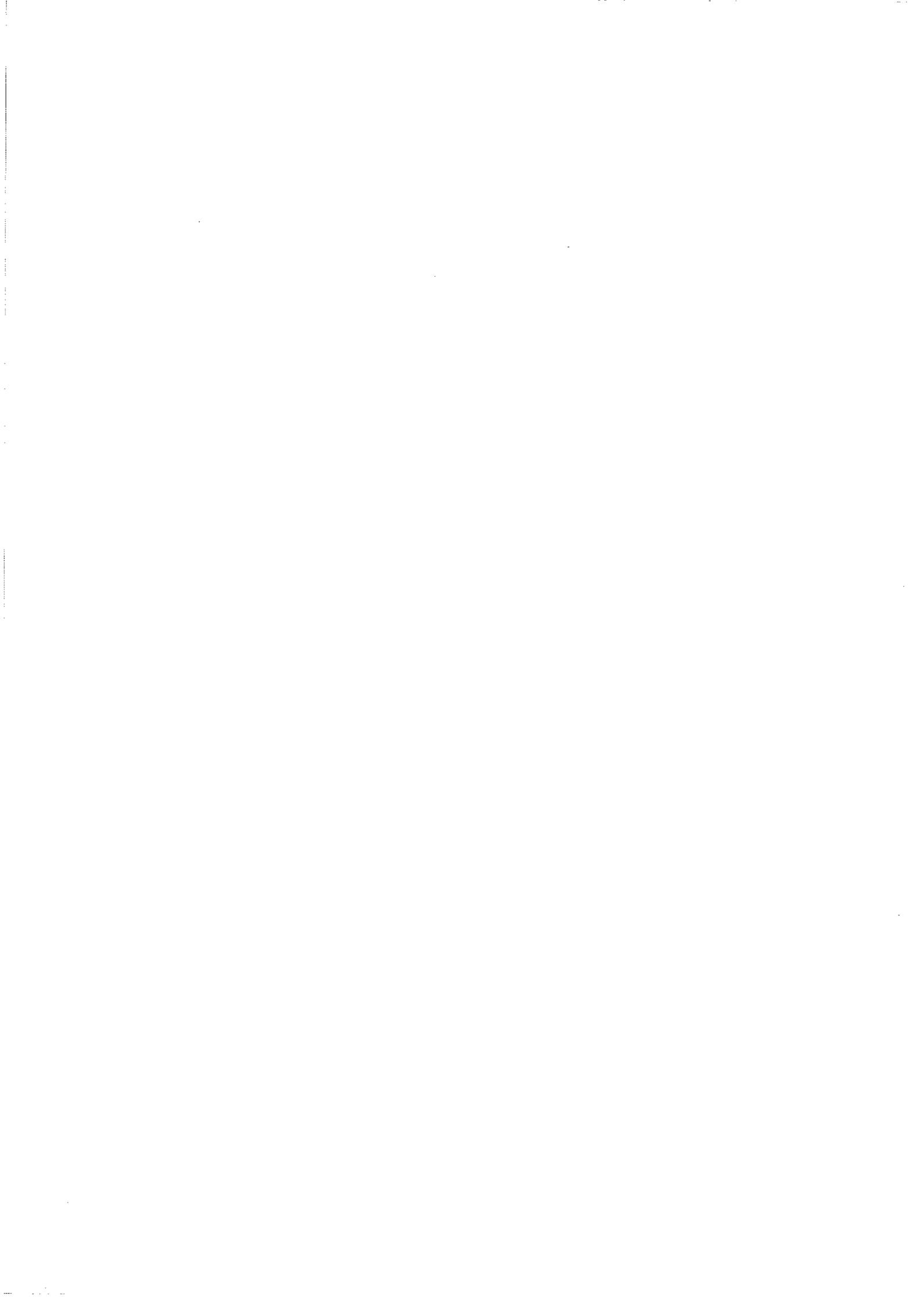
elles confèrent à la conduction en volume un caractère original comme GASPARD l'a mis en évidence, Quant à la conduction par injection, elle donne naissance en milieu isolant, à des charges d'espace et à des phénomènes électrohydrodynamiques qui n'existent pas en milieu conducteur.

Les difficultés principales que l'on rencontre dans l'étude des faibles conductibilités viennent de ce que le nombre, la nature, la concentration et les propriétés des espèces mises en jeu, sont presque toujours inconnus. Il en résulte des comportements divers que la seule donnée de la résistivité ne saurait décrire. Nous retrouverons ces difficultés dans le domaine qui nous préoccupe plus particulièrement celui de la conduction par injection en milieu isolant. Cette injection est toujours instable et aléatoire et personne n'a jamais su déterminer quels sont les paramètres qui la gouvernent. Par ailleurs, la nature des porteurs est là encore généralement inconnue.

Bien que la somme des travaux consacrés à ce jour à l'injection dans les milieux isolants soit importante, rien de définitif ne semble acquis. La raison en est sans doute que les milieux apolaires qui sont le plus couramment étudiés dans ce cadre, sont aussi les plus mal connus sur le plan des mécanismes physico-chimiques. Pour comprendre l'injection en milieu isolant il est nécessaire de la contrôler et pour cela de s'inspirer de ce qui aujourd'hui est solidement établi concernant le transfert d'électricité entre un métal et un liquide polaire conducteur. A partir des bases sûres de l'électrochimie, il sera donc plus facile d'étudier le comportement du système lorsque la conduction en volume devient de plus en plus faible. Cette méthode d'étude implique, selon la démarche de FELICI et BRIERE, que l'on sache au préalable contrôler la conduction en volume à l'aide de procédés plus puissants que les procédés usuels.

La mise au point et l'étude d'une technique puissante de purification ionique, dérivée de l'électrodialyse, fera l'objet de la première partie de ce mémoire, Ceci étant acquis nous chercherons dans la deuxième partie à maîtriser les processus

d'électrodes pour obtenir une injection reproductible d'ions connus. Nous étudierons d'autre part l'interaction électrohydrodynamique de ces ions avec le solvant. Dans la troisième partie, nous appliquerons la méthode mise au point, aux cristaux liquides nématiques, nous montrerons quel intérêt peut présenter le contrôle des phénomènes d'électrodes dans ces milieux. Il nous permettra de produire et d'analyser dans de meilleures conditions que les conditions habituelles, les phénomènes électrohydrodynamiques qui apparaissent dans une lame nématique soumise à une d.d.p. continue. Il est remarquable de constater à ce propos, que des études qui jusqu'à présent ne semblaient devoir intéresser que quelques spécialistes de l'électrotechnique, soulèvent soudain un intérêt plus vif.



lène P A R T I E

ELECTRODIALYSE DES SOLVANTS POLAIRES

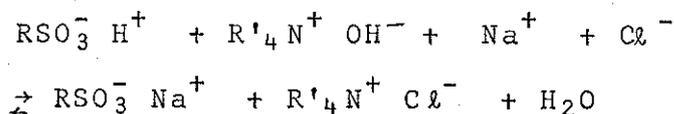
I N T R O D U C T I O N

Avec les travaux de KOHLRAUSCH (1), l'eau est le premier solvant dont les propriétés conductimétriques intrinsèques ont fait l'objet d'une étude complète. Suivant l'hypothèse de WALDEN (2) tous les solvants devaient avoir des propriétés conductimétriques comparables à celles de l'eau et notamment être partiellement dissociés ; les auteurs avaient donc tendance, à l'époque, à leur attribuer une conductibilité spécifique : la plus faible qu'ils avaient su atteindre. CARVALLO (3) a été le premier à critiquer cette façon de faire ainsi que l'hypothèse de WALDEN. En fait, seule l'électrochimie peut prévoir l'autodissociation d'un solvant : pour qu'un solvant soit autodissocié, il faut au moins que l'existence des ions correspondants ait été prouvée. Prenons l'exemple du nitrobenzène : le radical anion du nitrobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ a été identifié, mais l'ion positif correspondant n'existe pas, le nitrobenzène n'est pas dissocié.

Le problème de la purification ionique des solvants polaires était donc posé dès l'époque de KOHLRAUSCH. Il suffit par exemple d'une concentration d'impuretés ioniques égale à 10^{-10} eq/l. pour produire dans l'éthanol une conductibilité électrique égale à la conductibilité spécifique. Les moyens traditionnels de purification ionique ne permettent pas d'obtenir un tel degré de pureté, pourtant de nombreuses recherches sur les propriétés diélectriques et de nombreuses applications technologiques l'exigeraient.

Une méthode de purification ionique nouvelle qui fait appel aux résines échangeuses d'ions, a été proposée par FELICI en 1959 (4) ; les travaux de BRIERE ont montré qu'elle était d'une efficacité sans commune mesure avec celle des méthodes plus anciennes (5). Elle a notamment permis à l'auteur de retrouver par la voie conductimétrique, la constante d'autoprotolyse des alcools mesurés jusqu'alors par électrométrie.

Le principe de l'épuration par échange d'ions est le suivant : soit une solution de NaCl à désioniser, le chlorure de sodium est éliminé en faisant passer la solution à travers un lit de résines échangeuses d'ions. Les réactions chimiques sont les suivantes :



Les groupements fonctionnels sulfonique RSO_3^- et ammonium quaternaire $\text{R}'_4\text{N}^+$ appartiennent à deux résines mélangées appelées respectivement acide et basique. Dans un milieu non aqueux, l'inconvénient de la méthode est de remplacer l'impureté ionisée ($\text{Na}^+ \text{Cl}^-$) par de l'eau. Nous verrons combien la présence de l'eau peut être néfaste ; or, pour l'éliminer, il faudrait employer des méthodes qui obligeraient à une nouvelle purification ionique.

A - L'ÉLECTRODIALYSE
DESCRIPTION DE LA MÉTHODE ET RÉSULTATS

La méthode de purification ionique par échange d'ions devait être abandonnée au profit d'une autre méthode, proposée par N. FELICI et G. BRIERE, dérivée de l'électrodialyse (6). Cette méthode est notablement plus efficace et d'un emploi plus commode.

L'électrodialyse fait appel à deux membranes semi-perméables contenant des groupements fonctionnels fixés à un squelette inerte, ce sont par exemple RSO_3^- pour une membrane échangeuse de cations, R'_4N^+ pour une membrane échangeuse d'anions (ces groupements sont les mêmes que ceux des résines). Des ions compensateurs assurent la neutralité électrique de la membrane. En milieu polaire, la liaison entre les groupements fonctionnels et les ions compensateurs se relâche. La membrane acquiert une conductibilité ionique, mais seuls des ions ayant le signe des ions compensateurs peuvent en principe la traverser, sous l'effet par exemple d'un champ électrique ou d'un gradient de concentration.

La figure 1-1 donne le schéma du fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse, les ions de la solution contenue dans le compartiment central de la cellule sont entraînés par le champ dans les compartiments latéraux et ne peuvent revenir. L'efficacité de la méthode peut être mise en évidence de la manière suivante :

- le solvant introduit dans les trois compartiments est le même
- la cellule est munie de sondes qui permettent d'accéder au potentiel de chaque membrane,
- une d.d.p. continue est appliquée entre l'anode et la cathode. Quelques secondes après la mise sous-tension, toute la d.d.p. se trouve appliquée au compartiment central. Les compartiments

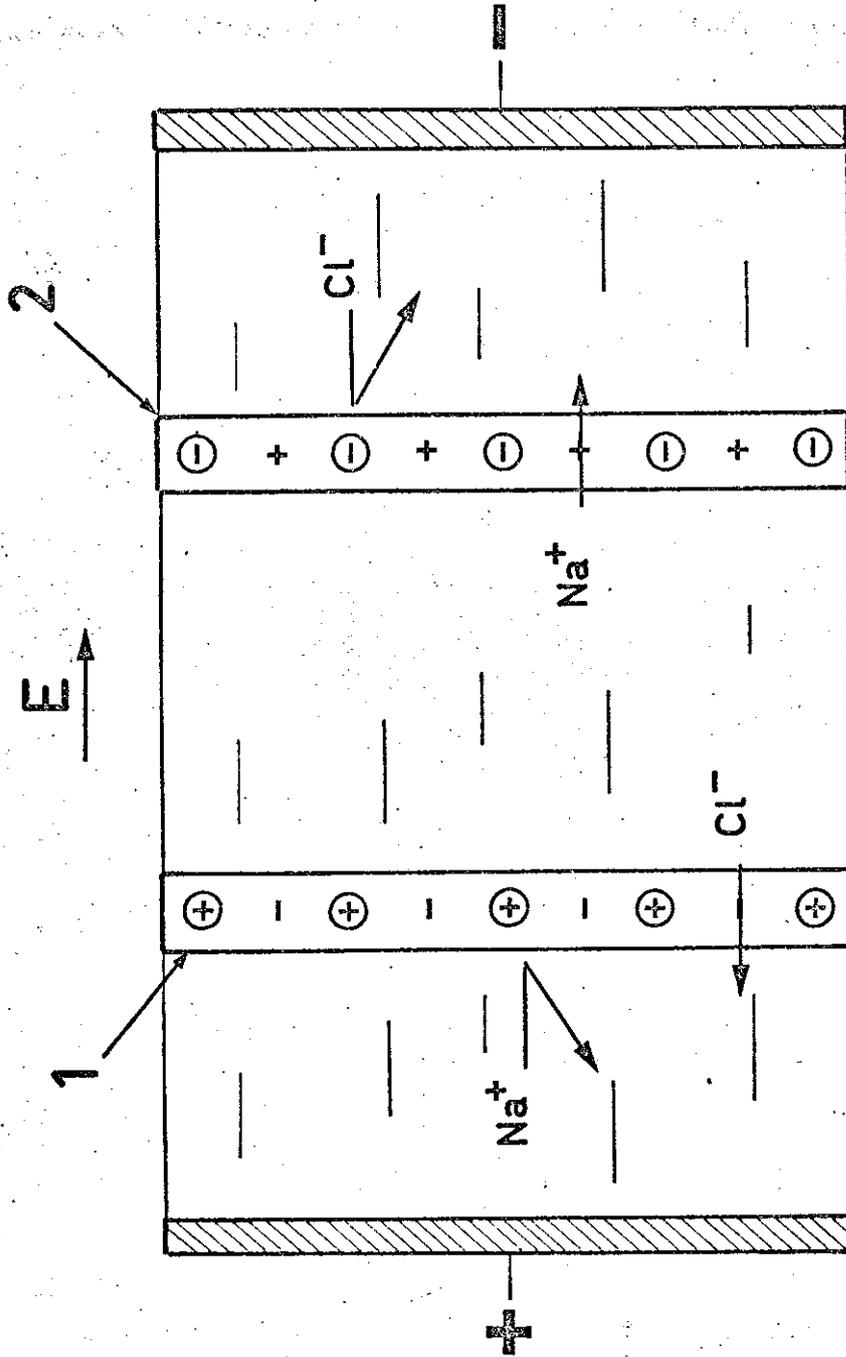


Fig I - I

Schéma de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse

- 1 - membrane anionique
- 2 - membrane cationique

Les ions fixes sont représentés par leur signe entouré d'un cercle.

latéraux sont devenus plus conducteurs, alors que le compartiment central est devenu isolant (fig I - 2), Simultanément le courant a rapidement décru,

L'étude du solvant purifié est faite de préférence dans un circuit fermé dans lequel il est mis en circulation (fig I - 3). Ce circuit est étanche et construit en P.T.F.E. de manière à éviter toute contamination du solvant.

La conductibilité électrique du solvant, mesurée en tension alternative faible est un bon critère de pureté ionique. Nous avons rassemblé dans le tableau I - 1 les résultats obtenus à l'aide de diverses méthodes de purification. Les résistivités obtenues y sont comparées avec la résistivité spécifique, si le solvant est autodissocié. La résistivité spécifique d'un solvant dissocié est déduite de mesures des potentiels d'électrodes et de la conductibilité équivalente limite des ions (5).

	e a u	méthanol	éthanol	nitrobenzène
spécifique (5)	18,20	$1100 \leq \rho \leq 1570$	$31900 \leq \rho \leq 59000$	non dissocié
purification chimique et distillation	16,15(1)	1,25(3)	740(7)	$10^3-10^4(8)$
Echange d'ions (5)	18,20	1000	43 500	$10^6-10^7(\#)$
Electrodialyse	18,20(9)	** 14 70(10)	*** 46000 (11)	$10^8(8) \#$

TABLEAU I - 1

donnant les résistivités ρ obtenus à l'aide de diverses méthodes de purification en $M\Omega \times cm$ à $25^\circ C$

* mesurées hors l'équilibre de dissociation-recombinaison des impuretés.

** échange d'ions suivi d'électrodialyse,

*** échange d'ions, électrodialyse, résines desséchantes,

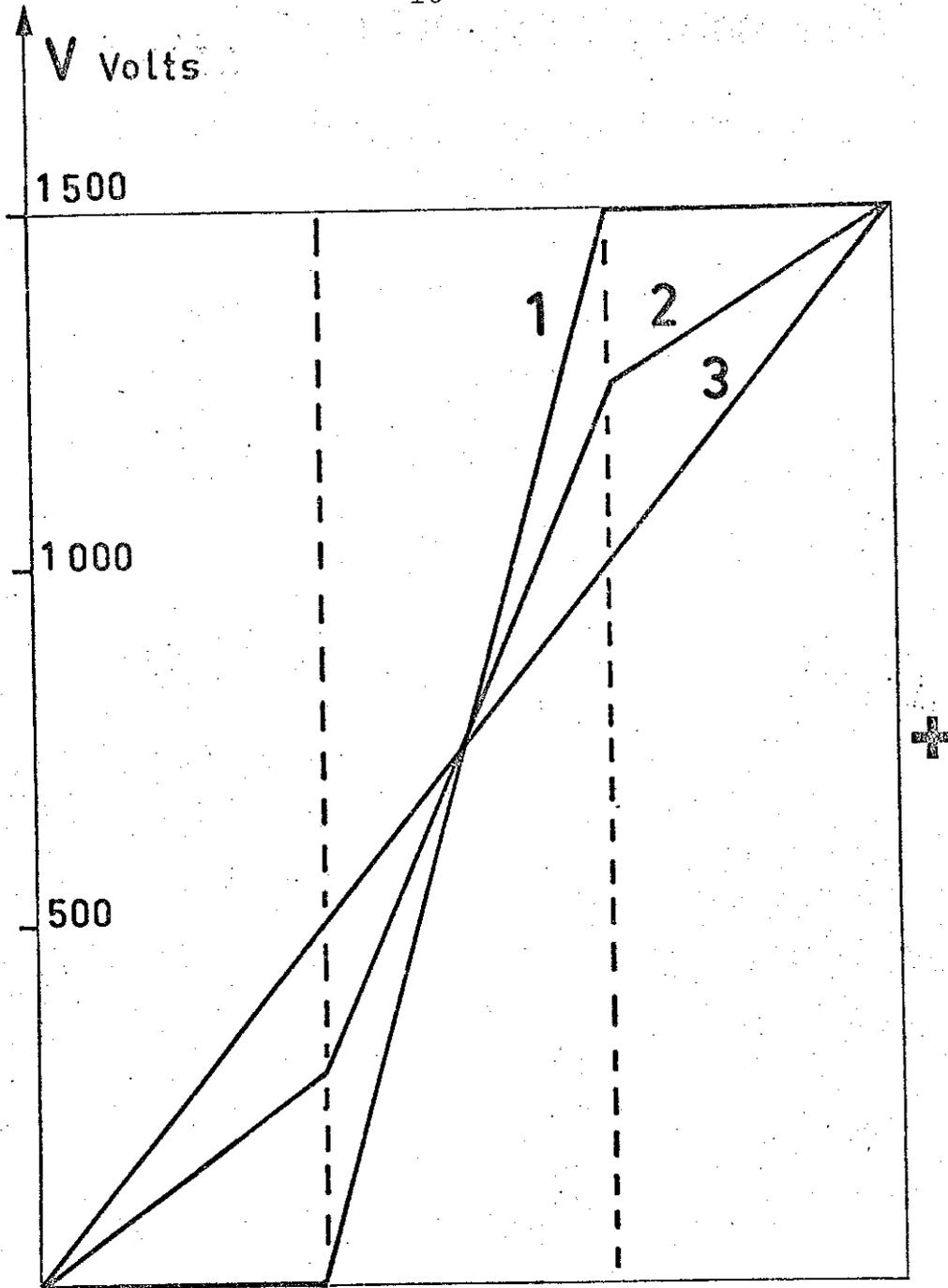
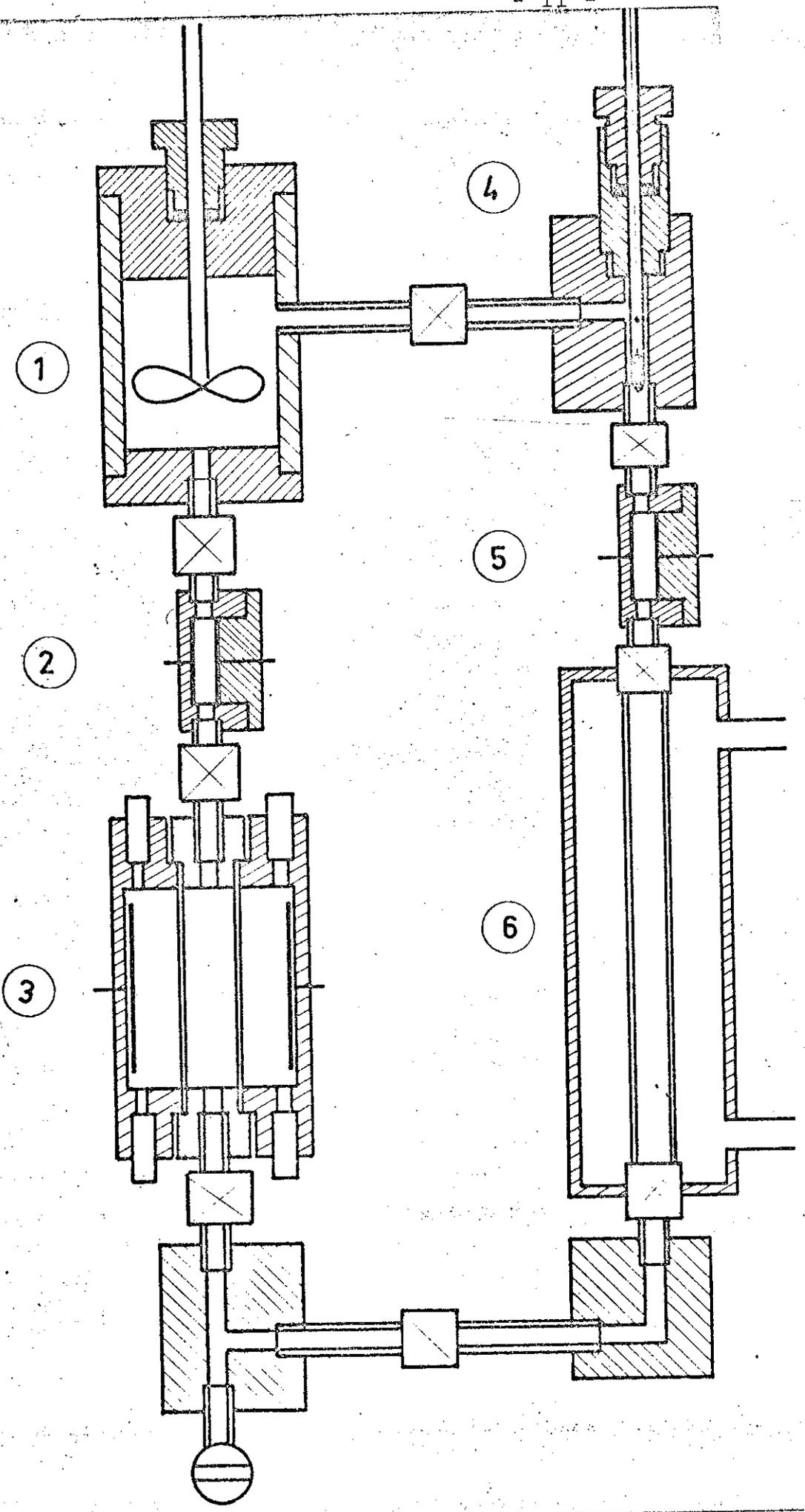


Fig I - 2

Répartition, au temps t après la mise sous tension, des potentiels dans une cellule d'électrodialyse, dont les trois compartiments contiennent initialement de l'eau distillée.

- 1 - $t = 0$
- 2 - $t = 30''$
- 3 - $t = 15'$

- 1 - pompe
- 2 - cellule conductimétrique
- 3 - cellule d'électrodialyse



- 4 - chambre thermométrique
- 5 - cellule conductimétrique
- 6 - réfrigérant

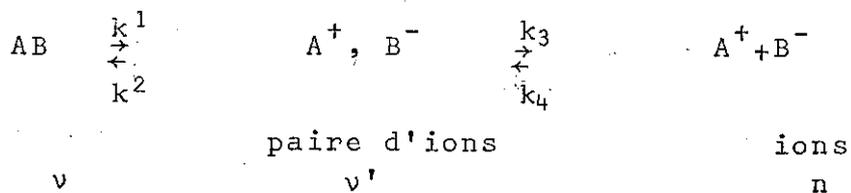
Appareil pour l'électrodialyse d'un solvant polaire

Fig I - 3

B - ETUDE THEORIQUE ELEMENTAIRE
DE LA CINETIQUE DE L'ELECTRODIALYSE

1°) Relations Générales relatives à la dissociation des électrolytes et à leur conductibilité.

Dans un solvant, une impureté dissociable AB est dans le cas le plus général dissociée suivant la relation :



v , v' et n sont les concentrations de AB, A^+B^- , A^+ ou B^- . La concentration totale de l'impureté est $C = v + v' + n$.

k_1 , k_2 , k_3 et k_4 sont les constantes des cinétiques de dissociation et de recombinaison telles que :

$$\frac{dv}{dt} = -k_1 v + k_2 v'$$

$$\frac{dv'}{dt} = - (k_2 + k_3) v' + k_1 v + k_4 n^2$$

$$\frac{dn}{dt} = -k_4 n^2 + k_3 v'$$

A l'équilibre :

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dv'}{dt} = \frac{dn}{dt} = 0$$

de sorte que :

$$v' = \frac{k_1}{k_2} v \quad \text{et} \quad n = \frac{k_3}{k_4} \frac{k_1}{k_2} v$$

La conductibilité électrique σ de la solution est généralement écrite sous la forme

$$\sigma = \frac{\Lambda C}{1000}$$

σ en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, C en eq.g/l, Λ en $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$

Λ est appelé conductibilité équivalente, elle dépend de C , du solvant et du soluté. Λ peut être une fonction compliquée de C , surtout dans les milieux de faible constante diélectrique,

2°) Cas des milieux fortement dissociant ($v' = 0$)

Nous choisirons des solutions pour lesquelles Λ obéit à des lois connues particulièrement simples. Dans l'eau ou les alcools l'étude de la conductibilité en fonction de C permet de montrer que la concentration des paires d'ions est le plus généralement nulle, soit $v' = 0$.

Nous distinguerons, dans ces milieux, deux catégories d'électrolytes

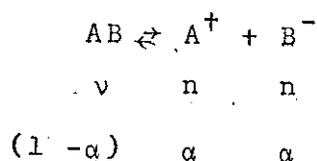
a/ Cas d'un électrolyte fort (NaCl dans le méthanol)

NaCl est complètement dissocié dans le méthanol, de sorte que $v = 0$ et $n = C$. De plus aux faibles concentrations, Λ ne dépend plus de C ; $\Lambda = \Lambda_0$. La conductibilité de la solution est :

$$\sigma = \frac{\Lambda_0 C}{1000} \quad (2)$$

b/ Cas d'un électrolyte faible (CH_3COOH dans le méthanol)

L'acide acétique est faiblement dissocié dans le méthanol ($v \neq 0$), la relation (1) devient :



α est la fraction dissociée, elle est liée à la concentration C et à la constante d'équilibre K , par la relation :

$$K = \frac{n^2}{v} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

Nous travaillerons dans des conditions telles que :

$$\alpha \ll 1 \quad \text{soit} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$$

et telles que la relation

$$\frac{\alpha}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0}$$

soit vérifiée (Cf. T. SHEDLOVSKY + R. L. KAY (13)).

Il vient alors :

$$\sigma = \frac{\Lambda^0 \sqrt{KC}}{1000} \quad (3)$$

3°) Cinétique de l'électrodialyse

Soit N le nombre de moles de l'espèce AB introduites dans le volume V de solvant à épurer,

$$C = \frac{N}{V}$$

Si tout le courant I qui traverse la cellule d'électrodialyse est utilisé pour transporter les ions étrangers vers les compartiments latéraux, il élimine dN équivalents de AB pendant le temps dt

$$dN = \frac{I dt}{F} \quad (F = 96500 \text{ C})$$

soit

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{I}{VF} \quad (4)$$

Nous nous proposons d'étudier l'évolution de la conductibilité de la solution, au cours du temps, Les relations donnent la

conductibilité écrites ci-dessus demeurent utilisables si le champ et les concentrations sont uniformes,

- Les concentrations sont uniformes si l'épuration est lente et si le liquide est brassé (du fait de la circulation par exemple).

- Le champ est uniforme si le milieu est suffisamment conducteur de manière à ce que l'électroneutralité soit respectée (absence des charges d'espace, Cf II A 1°).

a/ Cas de l'électrolyte fort

Les relations (2) et (4) conduisent à courant constant à

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\Lambda_0 I}{1000 F V} t$$

A tension constante U, $I = k\sigma U$, où k est la constante conductimétrique de la cellule d'électrodialyse, il vient :

$$L\sigma = L\sigma_0 - \frac{\Lambda_0 k U}{1000 F V} t$$

b/ Cas de l'électrolyte faible

Les relations (3) donnant la conductibilité de l'électrolyte faible n'est utilisable que si l'équilibre de dissociation-recombinaison est constamment établi, malgré l'électrodialyse.

Il nous faut donc supposer que l'électrodialyse est suffisamment lente ou que la cinétique de la dissociation est suffisamment rapide (l'électrodialyse de solutions dont la cinétique de dissociation est lente a été étudiée par F. GASPARD dans sa thèse (14), la présence d'une impureté dont la vitesse de dissociation est lente conduit à l'apparition d'un palier sur la courbe intensité-potentiel).

Les relations (3) et (4) conduisent à

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 - \frac{\Lambda_0^2 K I}{10^6 F V} t \quad \text{à courant constant}$$

et :

$$\sigma = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Lambda_0 K k U}{10^6 F V} t + \sigma_0 \quad \text{à tension constante}$$

C - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DE L'ELECTRODIALYSE
RENDEMENT FARADIQUE

1°) Cinétique de l'Electrodialyse

Les solutions à épurer sont introduites dans le circuit de la figure I - 3. La vitesse de circulation et la vitesse de l'épuration sont telles qu'il n'y a pas de différence notable entre la conductibilité mesurée dans la cellule d'électrodialyse par le rapport U/I et la conductibilité mesurée dans une cellule conductimétrique placée en amont ou en aval.

L'électrolyte fort est NaCl dans le méthanol. Sa conductibilité équivalente limite est

$$\begin{aligned} \Lambda_0 \quad 25^\circ\text{C} &= 97,25 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1} \\ \Lambda_0 \quad 23^\circ\text{C} &= 92,40 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1} \end{aligned} \quad (12)$$

L'électrolyte faible est CH_3COOH dans le méthanol, les données numériques, relatives à cette solution sont :

$$\begin{aligned} K &= 2,37 \cdot 10^{-10} \text{ eq} \cdot \ell^{-1} \\ \Lambda_0 &= 185,5 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{ eq}^{-1} \end{aligned} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (13)$$

La concentration en fin d'épuration est de l'ordre de $C = 10^{-4} \text{ eq } \ell^{-1}$, la fraction dissociée est dans tous les cas inférieure à 10^{-3} , l'électrolyte est donc bien un électrolyte faible dans les conditions de l'expérience tel que $\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$, condition de la validité de notre calcul.

Les courbes expérimentales relatives à une épuration à courant constant (fig I-4 et I-6) et à tension constante (fig I-5 et I-7) sont, comme le prévoit le calcul, des droites au début de l'épuration ; cependant leur pente est inférieure à la pente calculée. En fin d'épuration, les courbes expérimentales s'éloignent de plus en plus des droites théoriques.

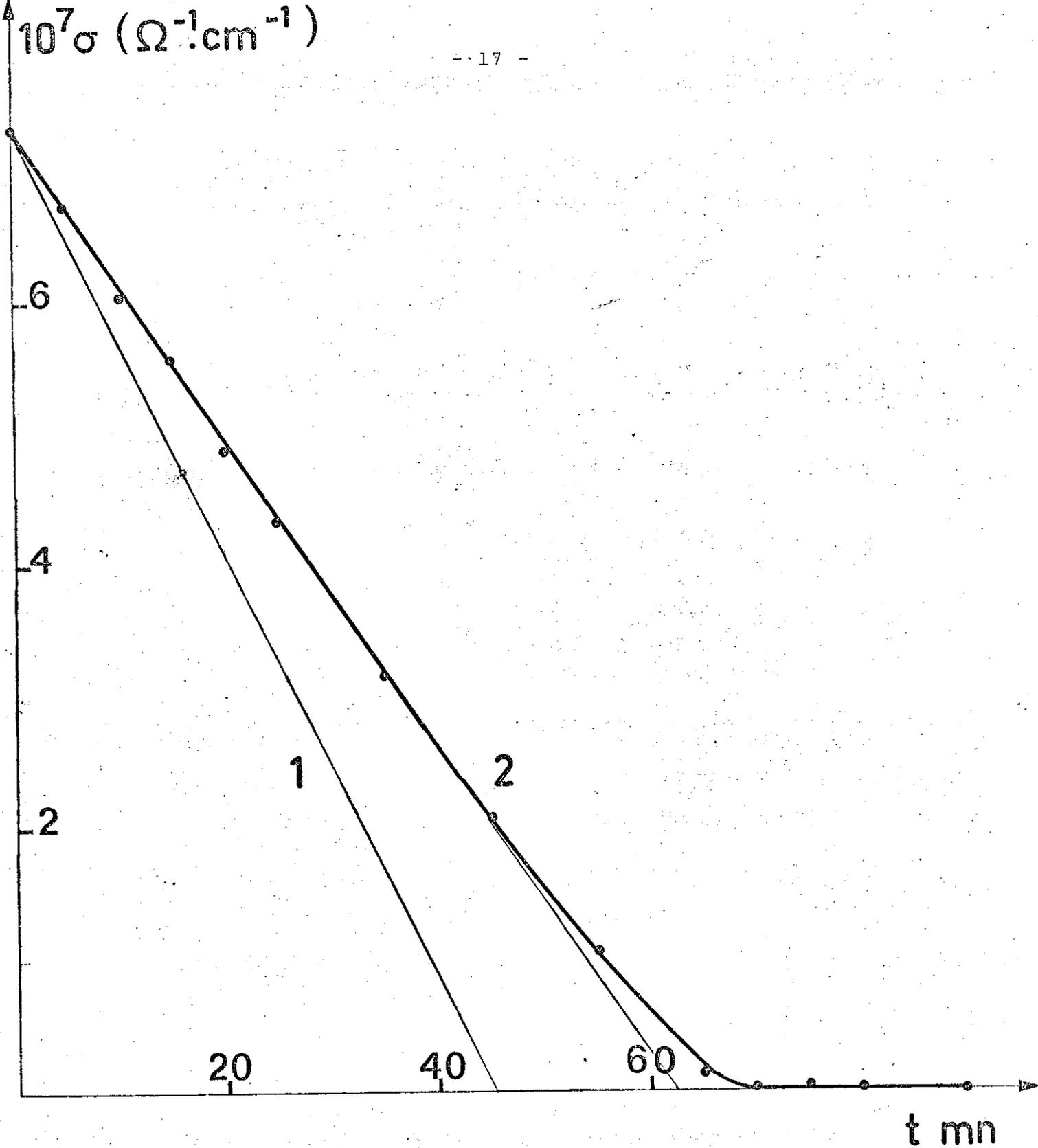


Fig I - 4

Cinétique de l'électrodialyse à courant constant
d'une solution de NaCl dans le méthanol

I = 100 μA

T = 23°C

V = 0,360 l

1 = courbe théorique

2 = courbe expérimentale

Concentration initiale $7,7 \cdot 10^{-6}$ M/l

Fig I - 5

Cinétique de l'électrodialyse à tension constante
d'une solution de NaCl dans le méthanol

Concentration initiale $1,8 \cdot 10^{-5}$ N

U = 50 volts

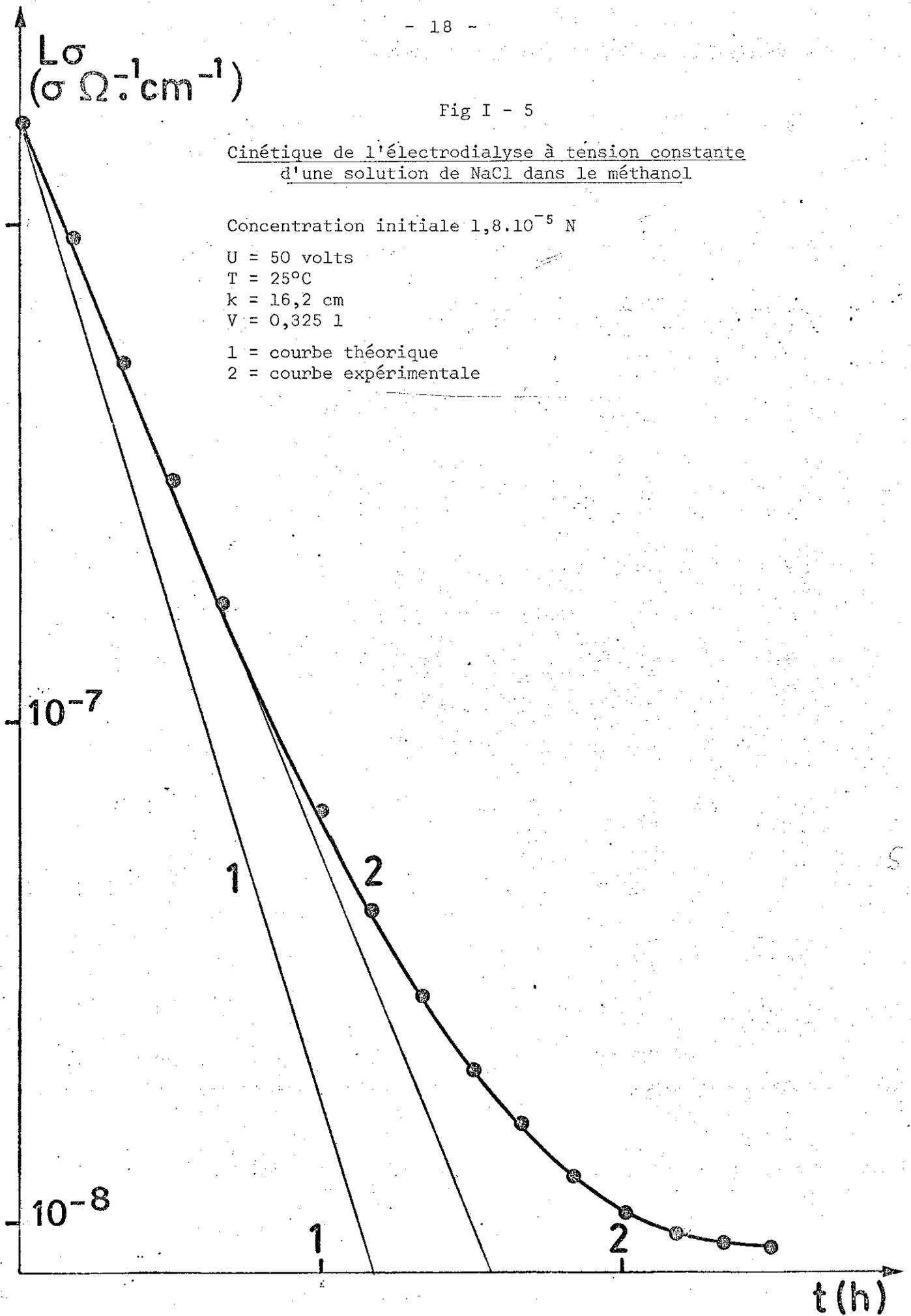
T = 25°C

k = 16,2 cm

V = 0,325 l

1 = courbe théorique

2 = courbe expérimentale



$10^{14} \sigma^2$
 $(\Omega^{-2} \text{cm}^{-2})$

Fig I - 6

Cinétique de l'électrodialyse à courant constant
d'une solution de CH_3COOH dans le méthanol

Concentration initiale : $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$

V = 0,325 l

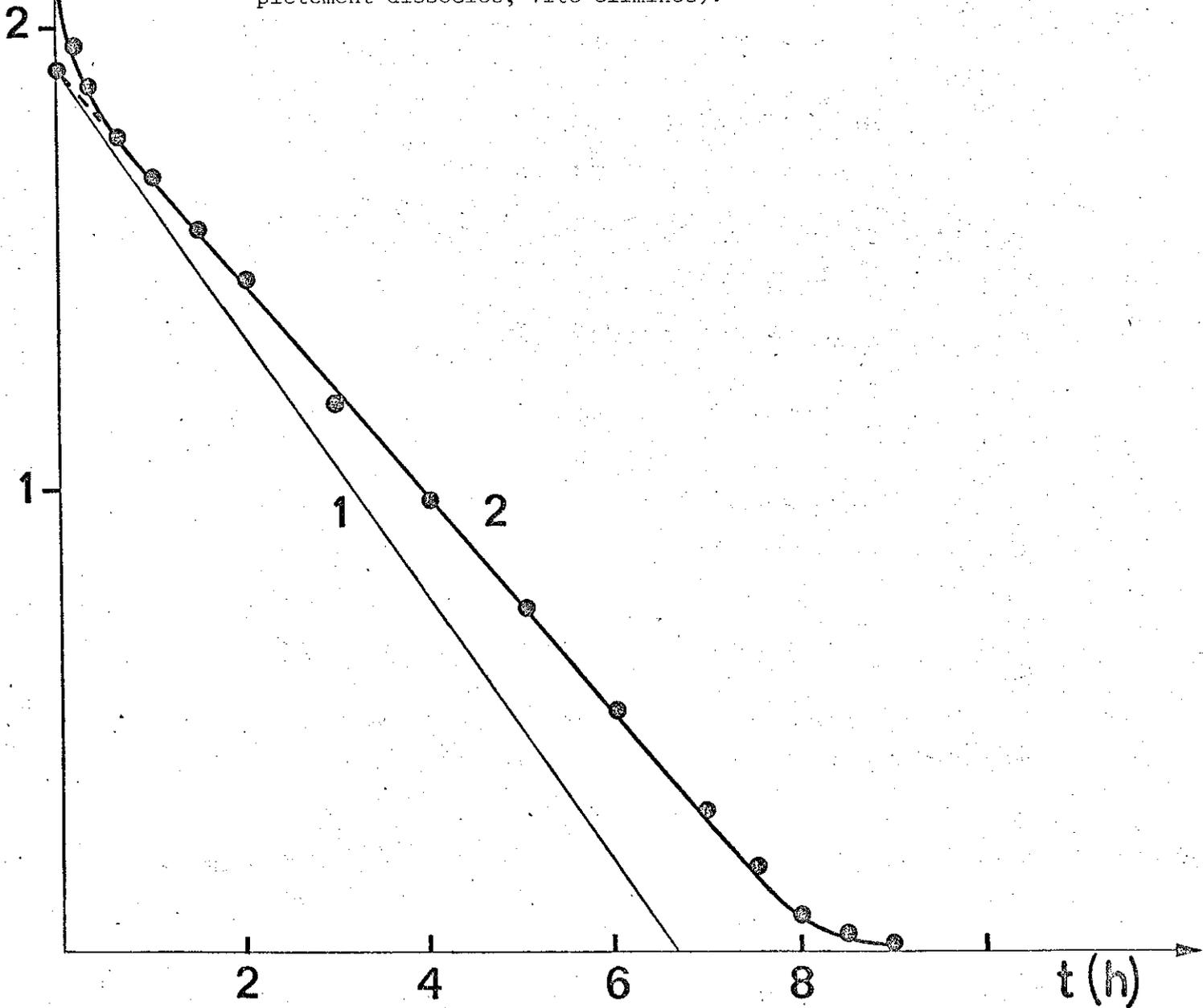
I = 3 mA

T = 25°C

1 = courbe théorique

2 = courbe expérimentale

(la valeur anormalement élevée de la conductibilité, au début de l'électrodialyse est due à la présence d'une impureté complètement dissociée, vite éliminée).



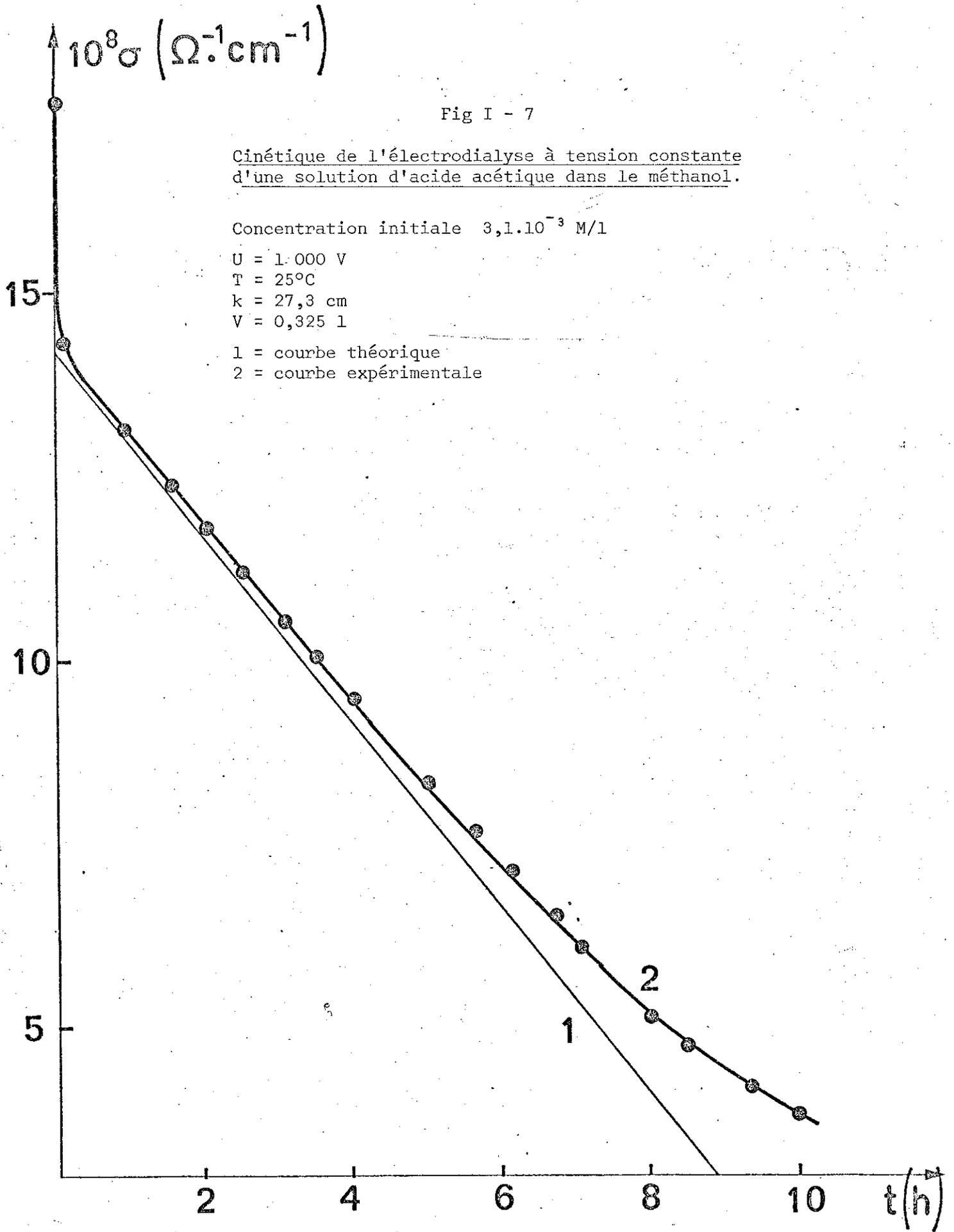


Fig I - 7

Cinétique de l'électrodialyse à tension constante
d'une solution d'acide acétique dans le méthanol.

Concentration initiale $3,1 \cdot 10^{-3}$ M/l

U = 1.000 V

T = 25°C

k = 27,3 cm

V = 0,325 l

1 = courbe théorique

2 = courbe expérimentale

L'épuration est donc toujours plus lente que ne le prévoyait le calcul, le courant qui traverse la cellule d'électrodialyse n'est donc pas intégralement utilisé pour l'épuration, la conductibilité spécifique du méthanol ne peut cependant être mise en cause parce que trop faible. L'écart entre la cinétique théorique de l'électrodialyse et la cinétique expérimentale, correspond à un rendement faradique inférieur à 1, que nous allons calculer.

2°) Rendement faradique de l'électrodialyse

Nous définissons le rendement faradique de l'électrodialyse par la relation : $\rho = \frac{dQ_{eff}}{dQ}$

dans laquelle dQ_{eff} représente la quantité d'électricité efficace pour l'épuration tandis que dQ est la quantité d'électricité consommée pendant le même temps. Comment relier ρ aux courbes théoriques et expérimentales tracées ?

a/ Rendement faradique de l'électrodialyse à courant constant

Les courbes théoriques qui représentent l'évolution de σ au cours du temps sont des droites de pente proportionnelle au courant I . La quantité d'électricité consommée pendant le temps dt est

$$dQ = I dt$$

Une pente moindre (en valeur absolue) est caractéristique d'un courant $I_{eff} < I$. La quantité d'électricité utile est pendant le temps dt :

$$dQ_{eff} = I_{eff} dt$$

Le rendement faradique est alors égal au rapport des pentes des droites théoriques et expérimentales.

b/ rendement faradique de l'électrodialyse à tension constante

Si l'électrolyte est fort, sa conductibilité calculée évolue comme

$$\text{Log } \sigma_{th} = - \frac{AkU}{1000FV} t + \text{Log } \sigma_0$$

ou encore
$$\left(\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dt}\right)_{th} = - \frac{\Lambda kU}{1000FV}$$

la quantité d'électricité consommée pendant le temps dt est

$$dQ = Idt = kU\sigma \exp dt$$

le courant efficace est tel que :

$$I_{eff} = - \frac{1000FV}{\Lambda} \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{exp}$$

soit

$$\begin{aligned} dQ_{eff} &= - \frac{1000FV}{\Lambda} d\sigma \exp \\ &= \frac{dQ_{eff}}{dQ} = - \frac{1000FV}{\Lambda} \frac{1}{kUdt} \left(\frac{d\sigma}{\sigma}\right)_{exp} \\ &= - \frac{1000FV}{\Lambda kU} \left(\frac{d \text{Log} \sigma}{dt}\right)_{exp} \end{aligned}$$

$$\rho = \frac{\left(\frac{d \text{Log} \sigma}{dt}\right)_{exp}}{\left(\frac{d \text{Log} \sigma}{dt}\right)_{th}}$$

Si l'électrolyte est faible, sa conductibilité évolue théoriquement comme :

$$\sigma_{th} = - \frac{1}{2} \frac{\Lambda^2 k k U}{10^6 F V} t + \sigma_0$$

la quantité d'électricité consommée pendant le temps dt est :

$$dQ = Idt = k U \sigma \exp dt$$

le courant efficace est lié à la variation expérimentale de conductibilité par :

$$\left(2\sigma \frac{d\sigma}{dt}\right)_{exp} = - \frac{\Lambda^2 K I_{eff}}{10^6 F V}$$

d'où :

$$dQ_{eff} = I_{eff} dt = - \frac{10^6 F V}{\Lambda^2 K} d(\sigma^2)_{exp}$$

ainsi

$$\rho = \frac{(d\sigma/dt)_{exp}}{(d\sigma/dt)_{th}}$$

Par conséquent, le fait d'avoir linéarisé les lois qui donnent σ en fonction du temps permet d'accéder au rendement faradique par un simple rapport de pentes.

c/ Résultats expérimentaux

Les rendements initiaux des diverses épurations pratiquées sont donnés dans le tableau 1 - 2

Solution	NaCl dans MeOH		CH ₃ COOH dans MeOH	
	Concentration	7,7 10 ⁻⁶ N	1,8 10 ⁻⁵ N	3,1 10 ⁻² N
Courant I	100 mA		3 mA	
Tension U		50 V		1000 V
Rendement ρ	0,73	0,75 [#]	0,82	0,93

TABLEAU 1 - 2

Rendements faradiques de diverses épurations

* le calcul du rendement cité dans la référence (14) comporte une erreur numérique)

Le rendement reste constant au début de l'épuration tant que la conductibilité est supérieure au 1/3 de la conductibilité initiale ; ensuite, il décroît de plus en plus. D'autre part, à partir des solutions électrolytiques relativement concentrées utilisées, il n'est pas possible d'atteindre des conductibilités proches de la conductibilité spécifique. Nous justifierons ces difficultés dans le paragraphe suivant.

D - CRITIQUE DU MODELE DE L'ELECTRODIALYSE

a/ Le nombre de transport de l'ion mobile dépend des concentrations ioniques

Le modèle d'électrodialyse décrit par la figure I serait parfait si le nombre de transport de l'ion mobile à travers la membrane était égal à 1. Des études antérieures montrent qu'il n'en est pas toujours ainsi, une fraction de la conduction peut être assurée par des ions dont le signe est opposé à celui des ions compensateurs. Ainsi des ions provenant des compartiments latéraux peuvent traverser le compartiment central et donner lieu à une conduction parasite.

Le nombre de transport de l'ion mobile n'est proche de 1 que si les conditions suivantes sont remplies :

- . faible concentration ionique
- . rapport des concentrations de part et d'autre de la membrane voisin de 1.

Ainsi en solution alcoolique ou aqueuse, une membrane AMFC60 utilisée pour nos expériences, pour un rapport de concentration égal à 2, voit le nombre de transport t^+ de l'ion mobile varier de 0,997 à 0,965 lorsque la concentration moyenne de l'électrolyte passe de $1,5 \cdot 10^{-4} N$ à $0,75 N$. t^+ varie de 0,966 à 0,894 lorsque le rapport des concentrations est égal à 5, pour une même variation de la concentration moyenne (16).

Dans nos expériences, la première condition est toujours remplie, la seconde est certainement loin de l'être, le rapport de concentrations devant atteindre 10^4 ou 10^5 en fin d'épuration d'où une chute du nombre de transport et du rendement. Ces considérations sont confirmées par deux expériences supplémentaires.

b/ Rôle des compartiments latéraux

La conductibilité limite de l'eau ne peut être atteinte

lorsque la concentration de KCl dans les compartiments latéraux est maintenue supérieure à $N/100$ (fig I-8), Pour une concentration de KCl égale à $N/20$, la résistivité accessible n'est plus que la moitié de celle de l'eau pure, Le rapport des concentrations de part et d'autre de la membrane qui est ici d'environ 10^6 correspondrait donc à un nombre de transport de l'ion mobile égal à 0,5.

C'est ainsi qu'avec des solvants protoniques, des résistivités élevées ne peuvent être atteintes que si le solvant des compartiments latéraux est renouvelé au cours de la purification, La suppression des compartiments latéraux, interdit la purification des solvants contenant une quantité importante d'impuretés électrolytiques parce qu'elle favorise la formation de forts gradients de concentration (fig I-9); elle est toutefois possible lorsque le solvant est initialement peu conducteur, c'est le cas avec le nitrobenzène avec lequel nous utilisons des cellules dont les membranes sont directement appliquées sur l'électrode métallique (fig I - 10).

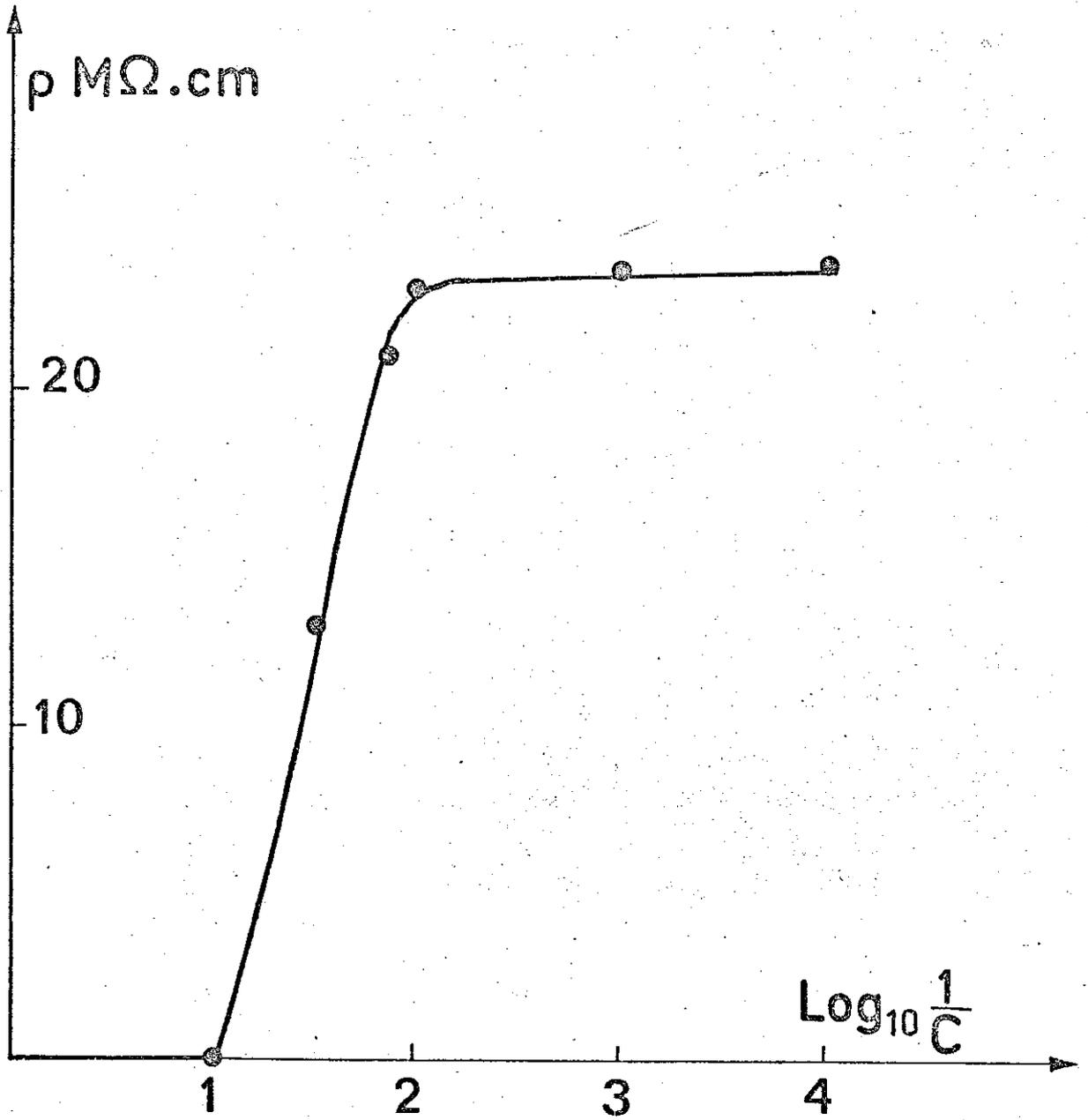


Fig I - 8

Influence de la concentration de KCl dans les compartiments latéraux de la cellule d'électrodialyse sur la résistivité limite de l'eau d'après (11).

t = 20°C

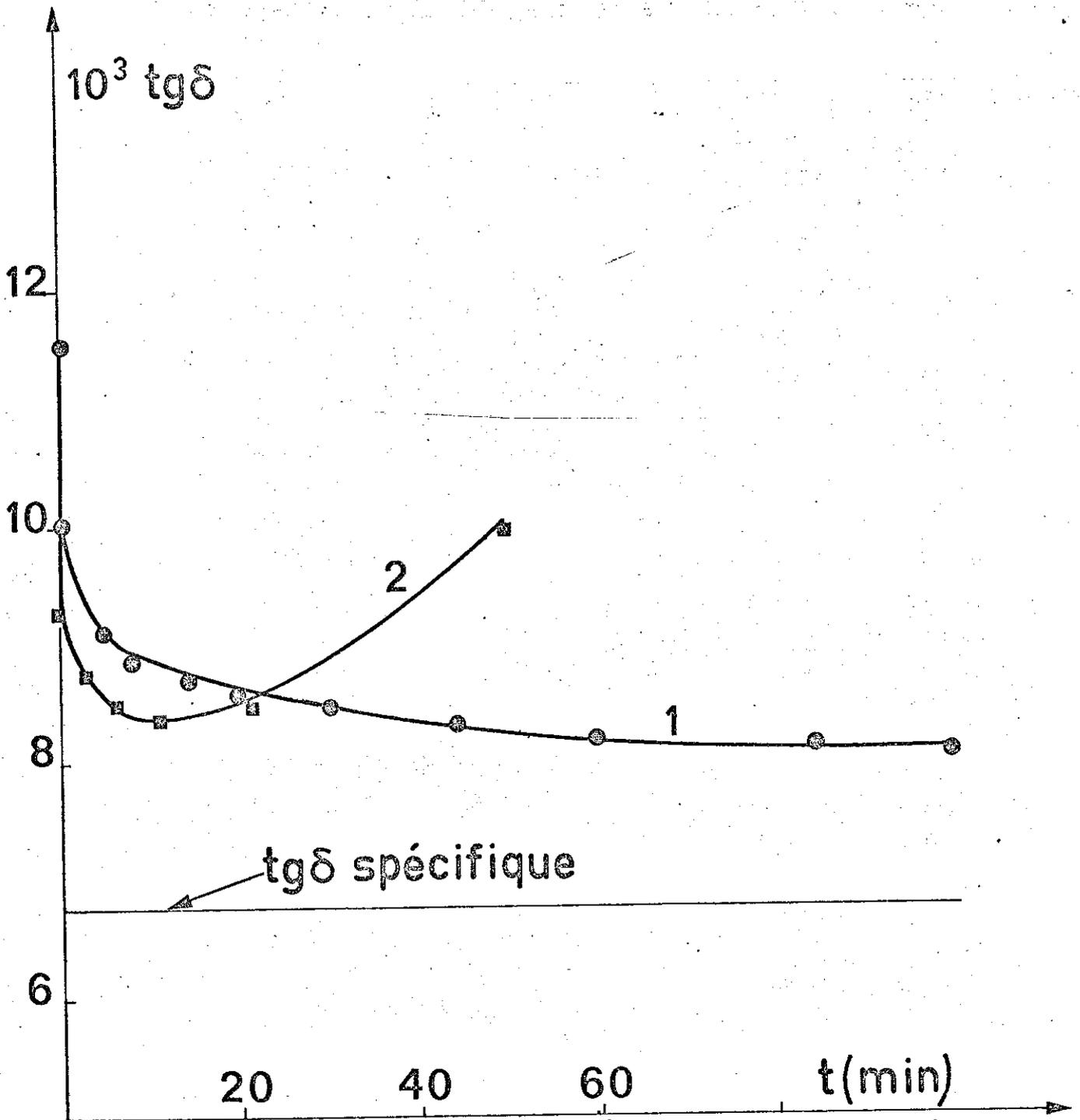


Fig I - 9

Electrodialyse du méthanol dans une cellule

avec compartiments latéraux (1)
sans compartiments latéraux (2)

tg $\delta = f(t)$ à 5 000 Hz
 $t = 22,5^\circ\text{C}$

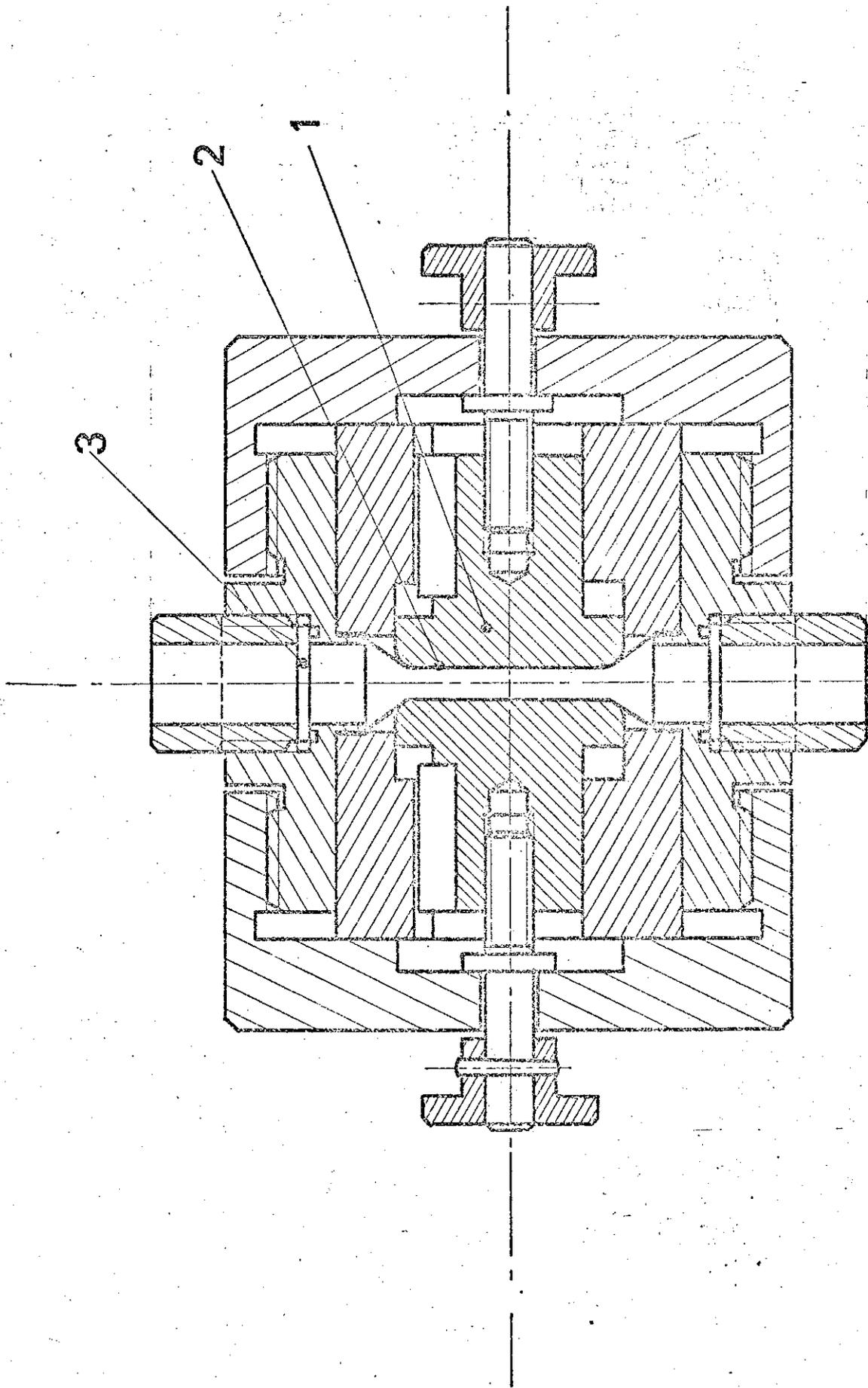


Fig. I - 10
Cellule d'électrolyse sans compartiments latéraux

- 1 - électrode de métal
- 2 - membrane
- 3 - fenêtre de visée

E - ANGLE DE PERTES D'UN SOLVANT POLAIRE PUR
CRITERE DE PURETE IONIQUE

Le transport du courant électrique dans un liquide peu conducteur soumis à une tension continue fait intervenir plusieurs mécanismes : phénomènes électrohydrodynamiques, phénomènes d'électrodes (réactions électrochimiques mettant en jeu les impuretés et le solvant, non décharge des ions et distorsion du champ, injection) électrophorèse. La superposition de tous ces mécanismes conduit à des résultats dont l'analyse, inextricable, a été la cause de nombreuses erreurs d'interprétation. La meilleure méthode, pour détecter la présence d'ions dans le solvant est d'opérer avec un champ alternatif faible ; elle permet de s'affranchir des problèmes d'électrodes, l'ion étant saisi par le champ au sein du liquide et oscille avec lui.

1°) Angle de pertes d'un solvant polaire

Le courant électrique qui traverse les connexions d'un condensateur de dimensions unité et contenant un diélectrique est

$$I = \sigma E + \frac{\delta D}{\delta t} \quad (1)$$

σ est la conductibilité électrique (le milieu est supposé ohmique)
 D est le déplacement et E le champ électrique. E et D ne sont pas en phase, si :

$$E = E_0 \cos \omega t$$

alors

$$D = \epsilon' E_0 \cos \omega t + \epsilon'' E_0 \sin \omega t$$

ou en notation complexe

$$D^{\#} = \epsilon^{\#} E^{\#} \quad \text{avec} \quad \epsilon^{\#} = \epsilon' - i\epsilon''$$

la relation (1) devient

$$I = \left(\frac{\sigma}{\omega} + \epsilon'' \right) \omega E_0 \cos \omega t - \epsilon' E_0 \omega \sin \omega t$$

soit $\text{tg } \delta$, le rapport de la composante de I en quadrature avec E et de sa composante en phase

$$\text{tg } \delta = \frac{\sigma}{\omega \epsilon'} + \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

δ est appelé angle de pertes.

Dans un liquide polaire le déphasage entre D et E est dû au fait que la polarisation que créent les dipôles permanents ne suit pas instantanément les variations du champ, c'est le phénomène de relaxation dipolaire. Selon la théorie de DEBYE (17) la polarisation décroît de manière exponentielle, avec un temps de relaxation τ , lorsque le champ est supprimé. En champ alternatif ce même phénomène est décrit par la constante diélectrique complexe :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2)$$

ϵ_s est la constante diélectrique statique, c'est-à-dire celle qui est mesurée aux basses fréquences et qui correspond à la somme des polarisations électroniques, ionique et dipolaire. ϵ_∞ qui correspond à la somme des polarisations non dipolaires est égale ou supérieure à n^2 , le carré de l'indice de réfraction aux fréquences optiques.

Aux fréquences telles que $\omega\tau \ll 1$, ϵ' est voisin de ϵ_s et ϵ'' voisin de $\omega\tau(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$, alors

$$\text{tg } \delta \approx \frac{\sigma}{\omega\epsilon_s} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s} \omega\tau \quad (3)$$

Cette relation suggère l'existence d'un minimum de $\text{tg } \delta$

$$\text{tg } \delta_m = \frac{2}{\epsilon_s} \sqrt{\frac{\sigma(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\tau}{\epsilon_s}}$$

à la fréquence

$$f_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\sigma}{\epsilon_s(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\tau}}$$

2°) Critère de pureté ionique du solvant

Les variations de $\text{tg } \delta$ avec la fréquence sont représentées en coordonnées logarithmiques. Les mesures ont été faites sur du méthanol (fig I - 11), de l'éthanol (fig I - 12) et du nitrobenzène (fig I - 13), purifiés à des niveaux divers à l'aide des méthodes décrites. Pour un niveau de pureté donné, la courbe a la forme d'un V, conformément à la relation (3). Aux basses fréquences, $\text{tg } \delta$ varie comme a/ω , a dépend du degré de pureté ionique et s'identifie à $\frac{\sigma}{\epsilon_s}$.

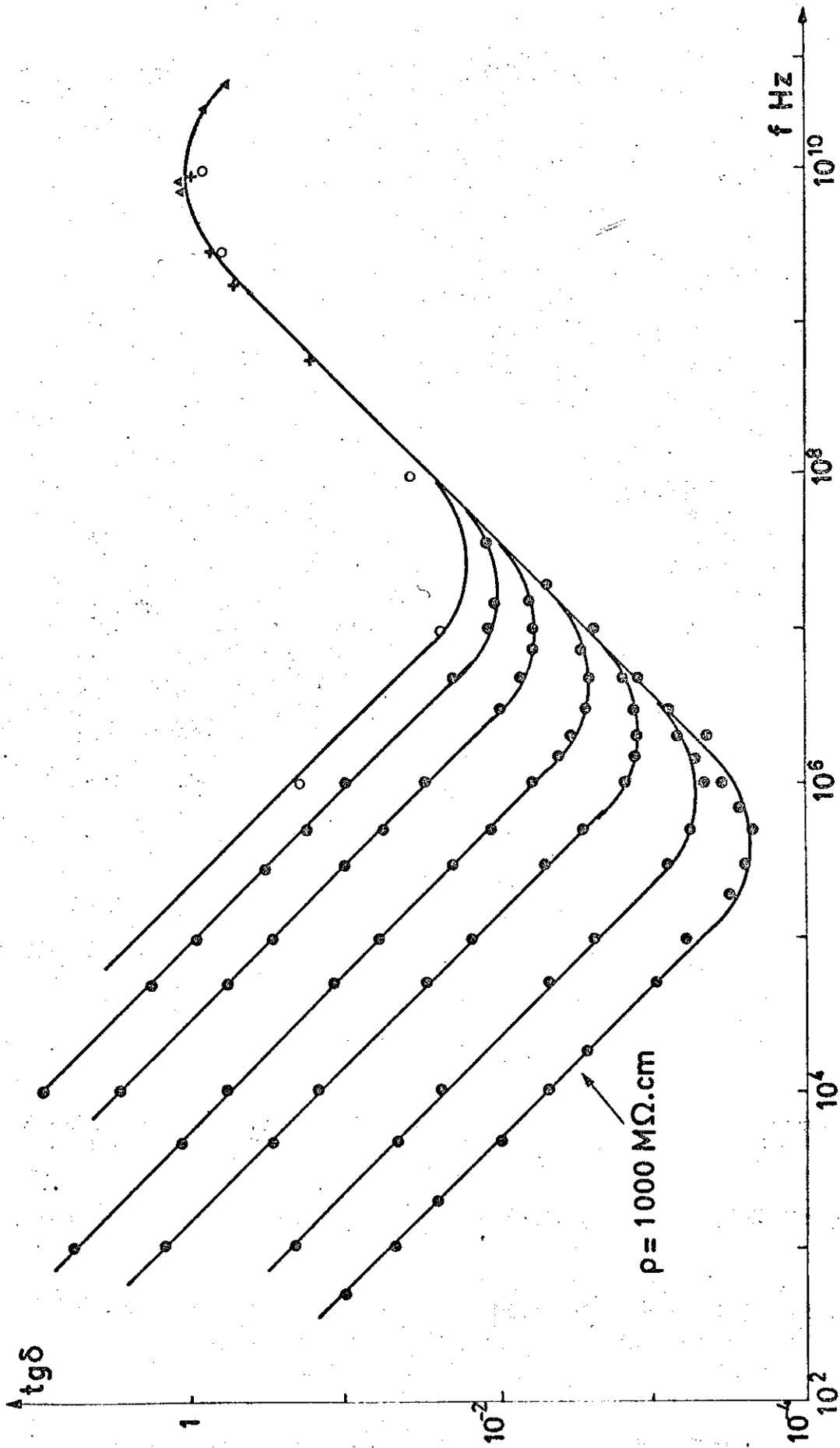


Fig I - 11 Pertes diélectriques du méthanol en fonction de la fréquence et de la conductibilité électrique $t = 25^\circ\text{C}$

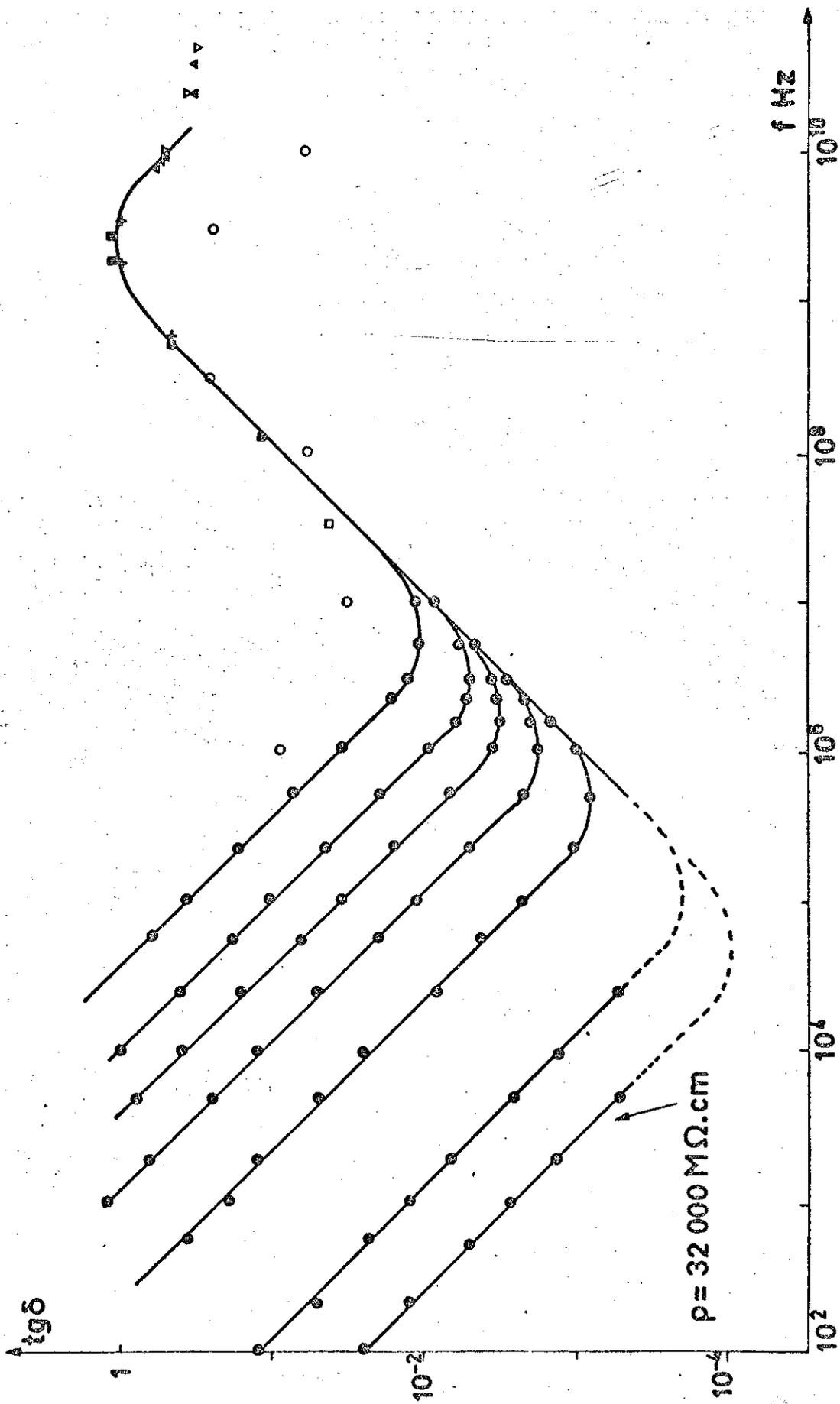


Fig I - 12 Pertes diélectriques de l'éthanol en fonction de la fréquence et de la conductibilité électrique $t = 25^\circ C$

- nos mesures, mesures de divers auteurs
- (VON HIPPEL)
- (MIZUSHIMA)
- + (GRANT)
- (SLEVOGT)
- ▲ (POLEY)
- ▼ (LANE et SAXTON)

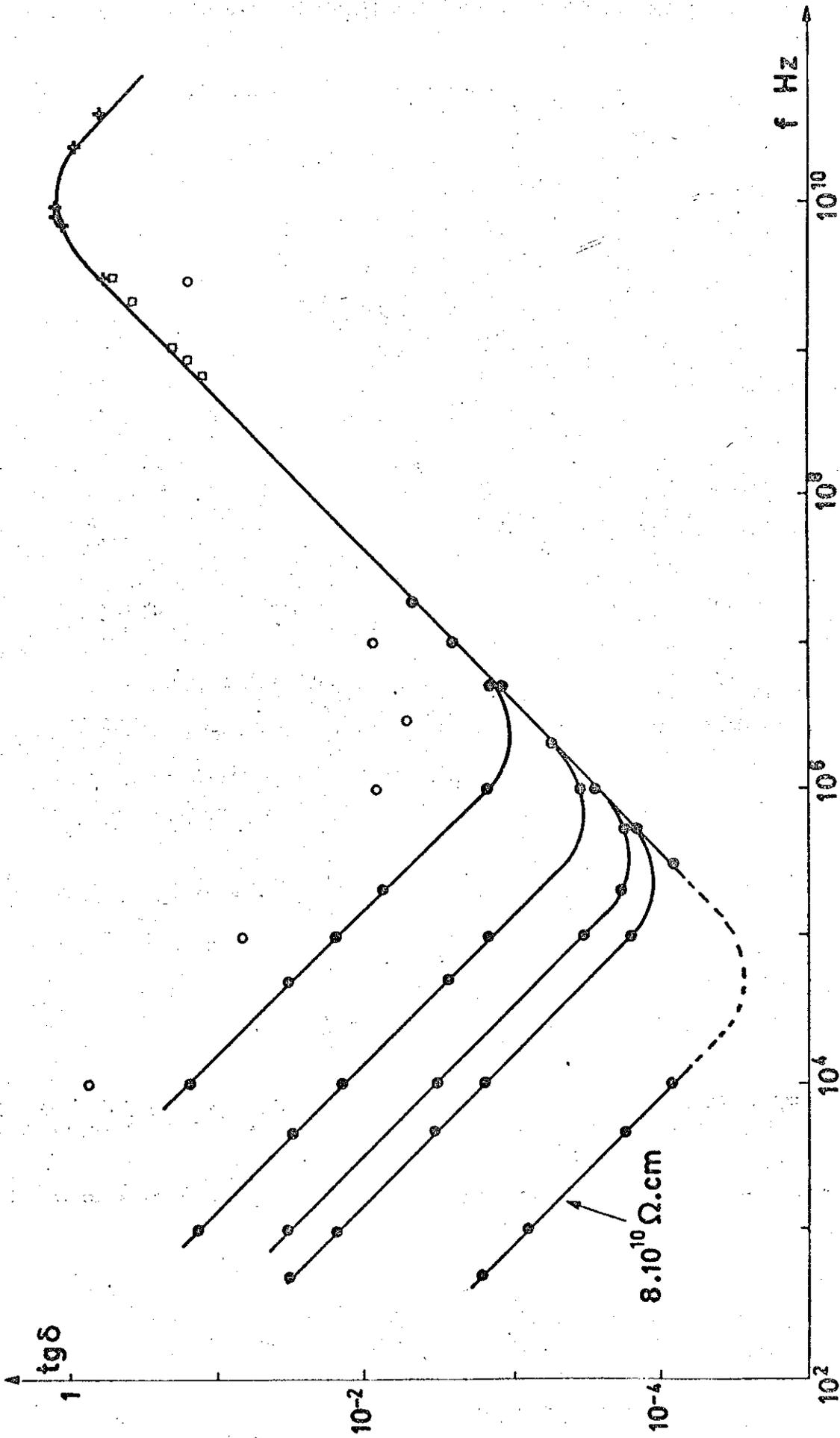


Fig I - 13 Pertes diélectriques du nitrobenzène en fonction de la fréquence et de la conductibilité électrique $t = 20^\circ\text{C}$

- (FILIPPINI)
- (VON HIPPEL) (à 25°C)
- + (POLEY)
- (CLARK) (à 25°C)

La conductibilité σ du solvant est ainsi parfaitement définie et elle ne dépend pas de la fréquence,

3°) Pertes par relaxation dipolaire

Aux fréquences plus élevées $tg\delta$ varie comme $b\omega$ et ne dépend pas du niveau de pureté. Nous avons représenté sur le même diagramme les résultats de divers auteurs obtenus aux fréquences radio. leurs mesures appartiennent à la même droite que les nôtres tant que $\omega\tau \ll 1$, c'est à dire dans le domaine de validité de la relation (3). De plus le calcul du temps de relaxation τ à partir de (3) est en parfait accord avec les données obtenues par ces auteurs, comme le montre le tableau I - 3. Les mesures aux basses fréquences ne permettant pas à elles seules d'accéder à τ et ϵ^∞ mais elles sont en parfait accord avec les mesures autour du pic de relaxation. Le domaine de validité de la théorie de DEBYE s'étend donc jusqu'à 1 MHz. Ces mesures seraient impossibles sur un solvant de pureté ionique ordinaire.

	Données de la littérature			Calcul de τ à partir des mesures en BF
	ϵ_s	ϵ^∞	τ	
méthanol (19)	32,6±0,15	5,4±0,2	51,5±0,7 μs	48,5±2,5 μs
éthanol (20)	24,3	4,2	163 μs (à 21°C)	153±8 μs (à 25°C)
nitrobenzène	36 (21)	3,7 (21)	40,9 μs (22)	42,5±2 μs

TABLEAU I - 3

Comportement dipolaire des solvants étudiés.

4°) Une remarque à propos de la relation de COLE et COLE

K.S. COLE et R.H. COLE (28) ont trouvé que le comportement de quelques liquides autour du pic de relaxation était assez bien décrit par la formule empirique :

$$\epsilon^* - \epsilon^\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon^\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad \text{avec } \alpha < 1$$

La relation de DEBYE correspond à un seul temps de relaxation cette dernière relation demanderait à être interprétée en admettant une distribution de temps de relaxation.

Cependant pour un même liquide, les valeurs α changent d'un auteur à l'autre, le nitrobenzène, par exemple, a été décrit avec $\alpha = 0,14$ (22), $\alpha = 0$ (23) et même α négatif (21). Pour le méthanol et l'éthanol, on trouve par exemple $\alpha = 0,13$ et $\alpha = 0,15$ (28), mais les mesures plus récentes conduisent plus généralement à $\alpha = 0$ (23 - 21 - 29).

La relation de COLE et COLE conduit aux basses fréquences à remplacer la relation (3) par,

$$\text{tg} \delta = \frac{\sigma}{\epsilon_s \omega} + \frac{\epsilon_s - \epsilon^\infty}{\epsilon_s} (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(1-\alpha) \frac{\pi}{2}$$

Le second terme de l'expression est maintenant proportionnel à $\omega^{1-\alpha}$, ce qui devrait se traduire dans la représentation en coordonnées logarithmiques par une pente inférieure à 1. Les mesures effectuées aux basses fréquences sur un liquide pur montrent que $\alpha = 1$, comme dans la théorie de DEBYE. Il semble alors que les écarts à la théorie qui sont à l'origine de l'introduction du paramètre α , viennent d'une incertitude sur les mesures effectuées jusque là aux radiofréquences plutôt que des propriétés intrinsèques de ces liquides.

BIBLIOGRAPHIE DE LA 1^{ère} PARTIE

- (1) KOHLRAUSCH et HEYDWEILLER
Wied. Ann. (1894) 53 209.
- (2) WALDEN
Zeits. f. phys. chim. (1903) 46 129 - 160,
- (3) J. CARVALLO
Thèse Paris (1913),
- (4) N. FELICI
C.R. Acad. Sci. Paris (1959) 249 654,
- (5) G. BRIERE
Thèse Grenoble (1963).
- (6) G. BRIERE, N. FELICI.,
C.R. Acad. Sci. Paris (1965) 261 3385.
- (7) P.S. DANNER, J.H. HILDEBRAND
Journ. Am. Chem. Soc. (1922) 44 2824 - 2832.
- (8) G. BRIERE, B. ROSE
J. Chim. Phys. (1967) 64 1720.
- (9) S. BARRET, G. BRIERE
J. Chim. Phys. (1965) 62 970.
- (10) S. BARRET; G. BRIERE, G. PIERRE
J. Chim. Phys. (1966) 63 725.
- (11) G. PIERRE
Thèse de 3^{ème} Cycle Grenoble (1966).
- (12) E.C. EVERS, A.G. KNOX.,
J. of Am. Chem. Soc. (1951) 73 1739.
- (13) T. SHEDLOVSKY, R.L. KAY
J. of Phys. Chem. (1956) 60 151.
- (14) F. GASPARD.,
Thèse Grenoble (1971),
- (15) S. BARRET; G. BRIERE; F. GASPARD.,
J. Chim. Phys. (1967) 64 1714.

- (16) G. BRIERE, G. PIERRE.,
J. Chim. Phys. (1965) 62 959,
- (17) P. DEBYE.,
Polar Molecules, Dover Inc, N.Y. (1929),
- (18) J.C. FILIPPINI.,
Thèse de 3ème Cycle Grenoble (1966),
- (19) J.P. BADIALI, H. CACHET, J.C. LESTRADE.,
J. Chim. Phys. (1967) 64 1350-59,
- (20) E.H. GRANT.,
Proc. Phys. Soc. (1957) 70 B 937 - 44,
- (21) S. MALLIKARJUN, N.E. HILL.,
Trans. Faraday Soc. (1965) 16 1389 - 98.
- (22) G.L. CLARK.,
J. Chem. Phys. (1956) 25 125.
- (23) POLEY.,
Appl. Sci. Research (1955) B 4 337.
- (24) A. VON HIPPEL.,
Les diélectriques et leurs applications DUNOD Paris (1961)
- (25) S.I. MIZUSHIMA.,
Cité par DEBYE (17)
- (26) K.E. SLEVOGT.,
Ann. Physik (1939) 36 141.
- (27) J.A. LANE, J.A. SAXTON.,
Proc. Roy. Soc. A 213, 400.
- (28) K.S. COLE, R.H. COLE.,
J. Chem. Phys. (1941) 9 341.
- (29) G.H. BARBENZA.,
J. Chim. Phys. (1968) 65 906 - 910.

2ème P A R T I E

INJECTION UNIPOLAIRE DE PROTONS DANS LE NITROBENZENE

I N T R O D U C T I O N

La conductibilité que nous avons mesurée en appliquant une tension alternative de basse fréquence est le fait d'espèces dissociées dans le solvant. Il n'y a pas de réactions d'électrodes dans ces conditions, puisque les espèces chargées ne peuvent franchir, pendant une alternance, qu'une distance qui est au plus de l'ordre des dimensions moléculaires.

En revanche, en courant continu, le transfert permanent d'électricité entre les électrodes et la solution implique la décharge des espèces dissociées ou bien l'injection de nouveaux porteurs. Le courant n'obéit à la loi d'Ohm que pour les faibles valeurs de la tension. Pour les valeurs plus élevées de celle-ci le courant croît généralement plus vite que ne le prévoit la loi d'Ohm.

L'augmentation de la conductibilité peut avoir deux origines:

- Une augmentation du nombre des porteurs par renforcement de la dissociation ionique par le champ électrique. C'est le second effet WIEN interprété en 1934 par ONSAGER (1). L'augmentation de conductibilité qui en résulte est faible (6% à 50 kv/cm pour l'eau) et proportionnelle au champ.
- Une augmentation du nombre de porteurs par la création de nouvelles espèces chargées aux électrodes. Cet effet peut avoir sur la conductibilité une influence plus grande que le précédent et peut même donner naissance à un courant plus élevé que celui des espèces dissociées. Le courant d'injection est généralement proportionnel au carré de la tension et, à champ constant, décroît avec la distance interélectrodes.

Sauf peut-être en régime d'impulsions très brèves, de durée inférieure à quelques microsecondes, il ne fait plus de doute maintenant, que l'augmentation de la conductibilité aux champs intenses doit être attribuée à des phénomènes d'injection. Ce sont eux qui seront l'objet de cette étude.

Les modèles invoqués au début du siècle, pour les liquides organiques, sont ceux d'une injection selon des mécanismes comparables à l'émission dans le vide ou dans les solides. Le champ électrique macroscopique appliqué est supposé être le paramètre déterminant (loi de l'émission froide de FOWLER et NORDHEIM (2), effet SCHOTTKY (3)). Ces modèles sont cependant peu convaincants dès que le milieu est polaire. En raison de l'inévitable présence de la couche double, constituée d'ions et de dipôles orientés, le champ au voisinage immédiat de l'électrode est sans rapport direct avec le champ moyen appliqué.

Les porteurs injectés peuvent conduire à la formation de charges d'espace et par conséquent à l'existence de forces génératrices de mouvements. Mais le fait que des effets électrohydrodynamiques puissent augmenter les mobilités, signalé par OSTROUMOV en 1956 (4) n'a pas toujours été pris en considération.

Des mobilités élevées, en apparence, ont conduit à des erreurs d'identification et contribué ainsi à égarer les recherches. Il a semblé cependant de plus en plus raisonnable, à la plupart des auteurs, d'admettre que les porteurs injectés dans un solvant polaire, étaient des ions provenant de l'oxydo-réduction d'espèces non dissociées thermiquement mais électrochimiquement actives.

Ces phénomènes d'injection sont longtemps restés totalement incontrôlés, en particulier, les paramètres qui les gouvernent et l'importance relative des modes de conduction qui coexistent restaient inconnus, ainsi que la nature des ions, leur mobilité vraie et apparente.

Pour avoir une idée réaliste des difficultés rencontrées, il suffit par exemple de lire les articles de PICKARD (5) et de STUETZER (6), consacrés à la conception et à l'étude de pompes

électrohydrodynamiques, écrits il y a dix et quinze ans. Une pompe électrohydrodynamique a pour objet de faire circuler un liquide, par l'échange de quantité de mouvement entre les porteurs injectés et les molécules du liquide. Dans l'appareil de STUETZER, le liquide transporté est du pétrole. L'émetteur est une pointe, le collecteur est un anneau, cette géométrie a pour but de favoriser une injection par la pointe. L'auteur estime que les porteurs sont des ions mais signale que le fonctionnement est amélioré par la présence de poussières ! ce fonctionnement est très instable. PICKARD opère avec de l'acétone, les électrodes sont des fils de molybdène ou de cuivre qui sont attaqués par l'électrolyse. Le sens de l'injection majoritaire (et de la circulation) dépend du choix des métaux, de leur traitement chimique préalable et de leur conditionnement électrique ; là aussi le fonctionnement du dispositif est très instable. La conclusion de ces auteurs est que si l'injection d'ions est responsable de l'effet recherché, elle se révèle être un phénomène particulièrement capricieux, dont ne sait presque rien, sinon qu'il existe.

L'étude de la conduction par injection comporte deux problèmes distincts :

Le premier est celui du mécanisme de la création des ions et de leur nature. Les méthodes de l'électrochimie analytique permettent d'étudier et de prévoir les réactions électrochimiques qui ont lieu en milieu polaire conducteur. Ces réactions sont-elles les mêmes et sont-elles également prévisibles si le milieu est isolant ? Quelle est l'influence de la faible conductibilité du milieu sur la cinétique de la réaction ? La corrélation entre les propriétés électrochimiques du solvant et son comportement en haute tension a été vérifiée une première fois en 1967. Le spectre RPE du nitrobenzène pur, soumis à une tension de plusieurs kV, est le même que celui qui est obtenu après réduction cathodique dans les conditions de la polarographie ; il est caractéristique de la formation du radical anion (7).

Le second problème que pose l'injection est celui du comportement des porteurs après leur émission et de leur interaction

avec le solvant. Bien que jusqu'à présent on ne soit pas arrivé à maîtriser l'émission d'ions par une électrode, de nombreuses études ont été consacrées aux phénomènes électrohydrodynamiques qu'elle induit. Il semble pourtant nécessaire avant d'étudier les interactions avec le solvant, de contrôler l'émission, de manière à obtenir un régime stable et reproductible d'injection d'espèces connues. Il est d'autre part indispensable d'opérer sur un liquide de pureté ionique suffisante puisque une conduction résiduelle importante masquerait une partie des phénomènes en neutralisant la charge d'espace due aux nouveaux porteurs.

Les précautions relatives à la pureté ionique du solvant étant prises, il semble souhaitable, dans une première étape, d'étudier une injection qui soit unipolaire plutôt qu'ambipolaire (l'étude de l'injection ambipolaire, telle qu'elle apparaît généralement entre deux électrodes métalliques devant être a priori plus complexe).

Le premier dispositif d'injection unipolaire dans le nitrobenzène a été conçu par BRIERE et GOSSE (8). L'injecteur et le collecteur sont deux membranes échangeuses d'ions de même signe. Nous avons vu que de telles membranes ne peuvent transporter que des ions dont le signe est celui des ions compensateurs, le courant doit donc être unipolaire. Les ions injectés sont connus : ce sont les ions compensateurs eux-mêmes. L'observation de la charge d'espace en cours de formation grâce à l'effet KERR confirme le caractère unipolaire de l'injection ainsi obtenue (9). L'observation strioscopique en cinématographie ultra rapide permet de voir la naissance d'un front turbulent qui se déplace depuis l'injecteur jusqu'au collecteur (10). Les mobilités observées dans ces conditions sont de cinq à dix fois plus grandes que les mobilités mesurées dans les conditions habituelles de l'électrochimie.

L'utilisation de membranes sélectives constitue donc un progrès important puisqu'elle permet une injection unipolaire d'espèces connues. Toutefois ce dispositif ne semble utilisable qu'en régime transitoire. D'autre part, il constitue un artifice qui, s'il permet l'étude du comportement électrohydrodynamique

d'espèces connues, nous éloigne du problème fondamental de la création d'ions à une interface métal - liquide.

Dans la suite de ce travail, nous nous proposons de créer une injection unipolaire de protons dans le nitrobenzène et d'en étudier les paramètres électrochimiques et électrohydrodynamiques. Le premier dispositif que nous utiliserons est celui de GOSSÉ mais l'analyse du comportement des membranes nous conduira à l'abandonner. Nous montrerons ensuite qu'il est possible de créer et de contrôler une injection unipolaire, permanente et stable, de protons, à partir de l'oxydation de l'eau sur une électrode métallique. Le nitrobenzène sera maintenu à un degré de pureté ionique tel que la charge d'espace ne soit pas perturbée par la conduction en volume.

L'étude de l'injection en milieu polaire isolant, est intimement liée à l'électrochimie analytique, dont le but est de déterminer la nature des réactions électrochimiques et d'étudier le comportement ultérieur des espèces produites dans un milieu polaire conducteur. Nous serons constamment amenés à comparer les méthodes et les résultats expérimentaux de ces deux domaines de recherche.

A - INJECTION EN MILIEU CONDUCTEUR
METHODES DE L'ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE

1°) Injection d'ions dans un solvant conducteur

Supposons une injection positive à l'anode dans un solvant contenant des ions positifs et négatifs en forte concentration. La charge d'espace est aussitôt neutralisée par la diffusion et la migration d'ions négatifs, de sorte que le milieu reste constamment électriquement neutre ; un processus analogue se produit à l'autre électrode. L'ensemble de ce mécanisme qui rappelle celui de la décharge d'un condensateur à travers sa propre résistance de fuite est gouverné par le temps de relaxation $\rho\epsilon$ du milieu. Pendant le temps nécessaire à la neutralisation de la charge d'espace, les ions injectés n'ont parcouru qu'une fraction infime de la distance entre les électrodes. Ainsi une conduction en volume élevée, annihile la charge d'espace née de l'injection si le temps de migration des ions est supérieur au temps de relaxation $\rho\epsilon$.

Considérons par exemple du nitrobenzène contenant un électrolyte fort, complètement dissocié, et de concentration 10^{-2} M/l. La conductibilité équivalente des ions est de l'ordre de $\Lambda = 100 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ eq}^{-1}$, le temps de relaxation $\rho\epsilon$ est de 3 nanosecondes alors que le temps de migration est de 2 000 secondes pour 1 cm et 2 volt. Ces conditions expérimentales sont celles de l'électrochimie, elles sont telles que l'électroneutralité du milieu est toujours assurée.

2°) Limitation de la réaction électrochimique par la diffusion

Il existe à la surface de l'électrode une couche de solvant, dite couche de Nernst, qui est immobile. Le transport des espèces a lieu par convection, en quantité suffisante, jusqu'à cette couche, ensuite le transport jusqu'à l'électrode a lieu par diffusion. En polarographie sur électrode tournante, la rotation à vitesse

constante de cette dernière maintient l'épaisseur de la couche de diffusion constante et uniforme. La densité du courant de diffusion a une valeur limite qui se traduit par un palier sur la courbe intensité potentiel, elle est donnée par la relation :

$$J_s = \frac{FDCo}{\delta}$$

- J_s : densité de courant limite,
- $F = 96\,500$ C,
- D : constante de diffusion de l'espèce dans le solvant,
- Co : concentration de l'espèce,
- δ : épaisseur de la couche de diffusion.

3°) La polarographie

La polarographie est une technique de base en électrochimie analytique. La réaction étudiée a lieu sur une électrode de travail qui peut être l'électrode tournante à disque de platine. Le solvant contient un électrolyte indifférent en forte concentration pour assurer le transport du courant jusqu'à une contre-électrode. Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à une électrode de référence, sur laquelle a lieu une réaction électrochimique rapide et réversible, ce qui maintient son potentiel constant par rapport au milieu.

L'électrolyte indifférent et le solvant sont choisis de manière à présenter un domaine d'électroactivité qui soit le plus large possible, c'est le domaine des potentiels à l'intérieur duquel il ne sont ni oxydés ni réduits. Outre le fait qu'il assure l'électroneutralité du milieu, l'électrolyte indifférent rend très faible la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le potentiel V mesuré est donc bien, à une constante près, celui de l'électrode de travail.

Sur la caractéristique $I(V)$, la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration de l'espèce active. On montre en outre que le potentiel pour lequel le courant est égal à la moitié du courant limité par la diffusion (potentiel de demi-vague) est indépendant de la hauteur du palier.

B - CHAMP ELECTRIQUE ET PRESSION EN REGIME STATIONNAIRE
D'INJECTION UNIPOLAIRE DANS UN MILIEU ISOLANT

Considérons deux électrodes planes, parallèles, distantes de l . La différence de potentiel appliquée étant V , appelons \bar{E} le champ moyen $\bar{E} = V/l$. Soit ϵ la constante diélectrique du liquide. Nous supposons l'injection unipolaire. Soit x l'abscisse d'un point mesuré à partir de l'injecteur. Soient ρ , P , E la densité des porteurs, la pression et le champ électrique. Les relations

$$\rho E = \frac{dP}{dx} \text{ et la relation de Poisson } \frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon}$$

conduisent à

$$\Delta P = \frac{\epsilon}{2} \left[E^2(1) - E^2(0) \right] \quad (1)$$

où ΔP est la différence de pression, produite par la charge d'espace, entre les deux électrodes. $E(0)$ est le champ sur l'injecteur, $E(1)$ le champ sur le collecteur.

Nous allons examiner maintenant quelle doit être la répartition du champ dans deux cas particuliers.

1°) Les porteurs ont une mobilité bien définie

La vitesse des porteurs est $v = \mu E$, la densité de courant $J = \mu \rho E$ est indépendante de x en régime stationnaire soit $\frac{dJ}{dx} = 0$. Cette relation et la relation de Poisson conduisent à

$$J = \frac{\epsilon \mu}{2l} \left[E^2(1) - E^2(0) \right] \quad (2)$$

$$E^2(x) = \frac{2J}{\mu \epsilon} x + E^2(0) \quad (3)$$

Les conditions aux limites : $V(0) = 0$ et $V(1) = V$ et les relations précédentes permettent d'écrire :

$$\bar{E} = \frac{2}{3} \frac{E^3(1) - E^3(0)}{E^2(1) - E^2(0)}$$

Posons : $e = E(1)/E$ et $eo = E(0)/\bar{E}$, il vient

$$e^2 + e(eo - \frac{3}{2}) + eo(\frac{eo}{2} - \frac{3}{2}) = 0$$

dont la seule solution physiquement acceptable est :

$$e = \frac{3}{4} - \frac{eo}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{-eo^2 + 3eo + \frac{9}{4}}$$

eo doit être compris entre 0 et 1 pour qu'il y ait une homocharge à l'injecteur. Nous remarquons alors que e est maximum, soit $e_m = 1,5$, lorsque $eo = 0$, qui correspond, compte tenu de (3) à une densité $\rho(0)$ infinie. Ce régime limite, correspond au courant maximum et à la pression maximum.

$$J_m = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{l^2}$$

$$P_m = \frac{9}{8} \epsilon \frac{V^2}{l^3}$$

L'expression donnant J_m a souvent été utilisée sans que les conditions de sa validité aient été vérifiées, à savoir $E(0) = 0$ et mobilité bien définie.

2°) La densité des porteurs est supposée uniforme

Nous verrons que la manière habituelle d'étudier l'injection en attribuant une mobilité bien définie aux porteurs est en contradiction avec la réalité. La répartition du champ, observée, expérimentalement, est linéaire au lieu d'être parabolique comme le prévoit la relation (3)

Une variation linéaire du champ avec x correspond à une densité $\rho(x)$ et à une vitesse $v(x)$ uniformes, indépendantes du champ local. Il n'est plus possible d'attribuer une mobilité aux porteurs.

Les nouvelles relations donnant J, P et E(x) sont alors

$$J = \rho v \quad P = \rho V$$

$$E(x) = E(o) + \frac{\rho x}{\epsilon}$$

Le champ sur l'injecteur peut être nul pour une densité de porteurs finie

$$E(o) = 0 \text{ pour } \rho_m = 2\epsilon \frac{V}{l^2}$$

La pression est alors maximum et vaut :

$$P'm = 2\epsilon \frac{V^2}{l^2}$$

La figure II - I représente la répartition du champ électrique correspondant aux deux hypothèses étudiées et lorsque E(o) = 0.

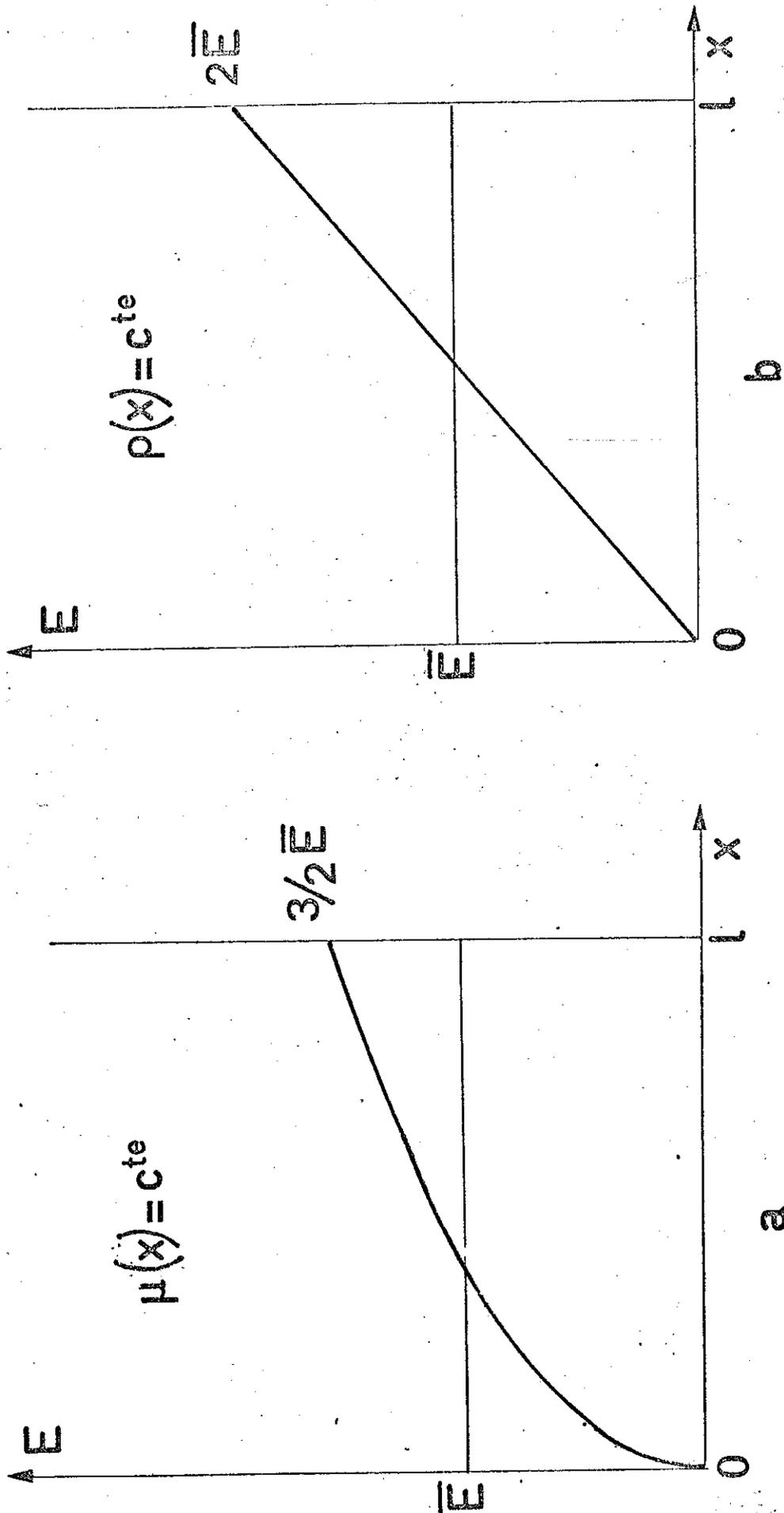


Fig II - 1

Répartition du champ électrique entre l'injecteur et le collecteur lorsque $E(0) = 0$

- dans le premier cas les porteurs ont une mobilité définie,
- dans le deuxième, leur distribution en volume est uniforme.

C - DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE L'INJECTION

1°) Choix et préparation du solvant : le nitrobenzène

Le solvant le plus souvent utilisé pour ces recherches est le nitrobenzène ; il est en effet un de ceux dont la constante de KERR est la plus élevée ($B = 326 \cdot 10^{-7}$ ues à 25°C et pour $\lambda = 5896 \text{ \AA}$). Elle permet une étude plus facile de la répartition du champ électrique et de la distribution des charges d'espace. De plus le nitrobenzène n'est pas autodissocié, ce qui permet d'obtenir les très hautes résistivités nécessaires au maintien des charges d'espace. Enfin sa grande stabilité chimique et électrochimique est attestée par le fait qu'il a été fréquemment utilisé comme solvant en électrochimie analytique.

Avant utilisation, le nitrobenzène est déshydraté sur tamis moléculaire, puis distillé sous pression réduite d'argon. Sa teneur en eau est alors de 10^{-2} M/l, elle est ensuite constamment contrôlée pendant les mesures par des prélèvements effectués dans le circuit d'étude de l'injection.

2°) Le circuit du nitrobenzène (fig II - 2)

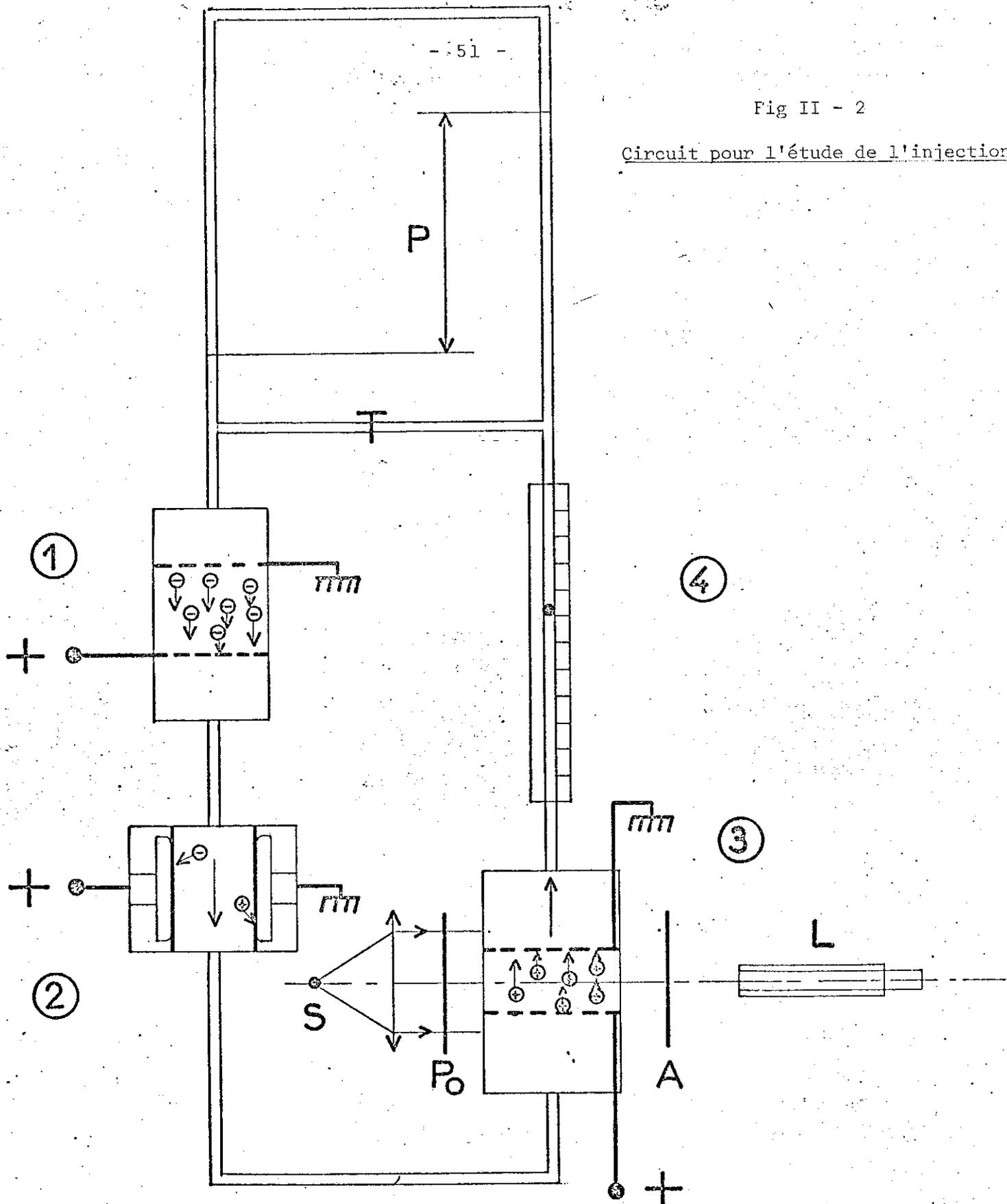
Une circulation continue de nitrobenzène est obtenue à l'aide d'une pompe électrohydrodynamique fonctionnant par injection de radicaux anions et dont le principe est décrit dans cette deuxième partie (fig II - 13). Le circuit est entièrement construit en P.T.F.E. et comprend outre la cellule d'étude de l'injection, une cellule d'électrodialyse qui est celle de la figure I - 10, une cellule conductimétrique dont les électrodes sont en acier inoxydable, un manomètre permettant de mesurer la pression produite par la cellule d'étude et un débitmètre.

3°) Les cellules d'étude de l'injection

La figure (II - 3) représente une cellule à électrodes membranes permettant à la fois d'étudier la répartition du champ et de mesurer la pression. L'injecteur et le collecteur sont des

Fig II - 2

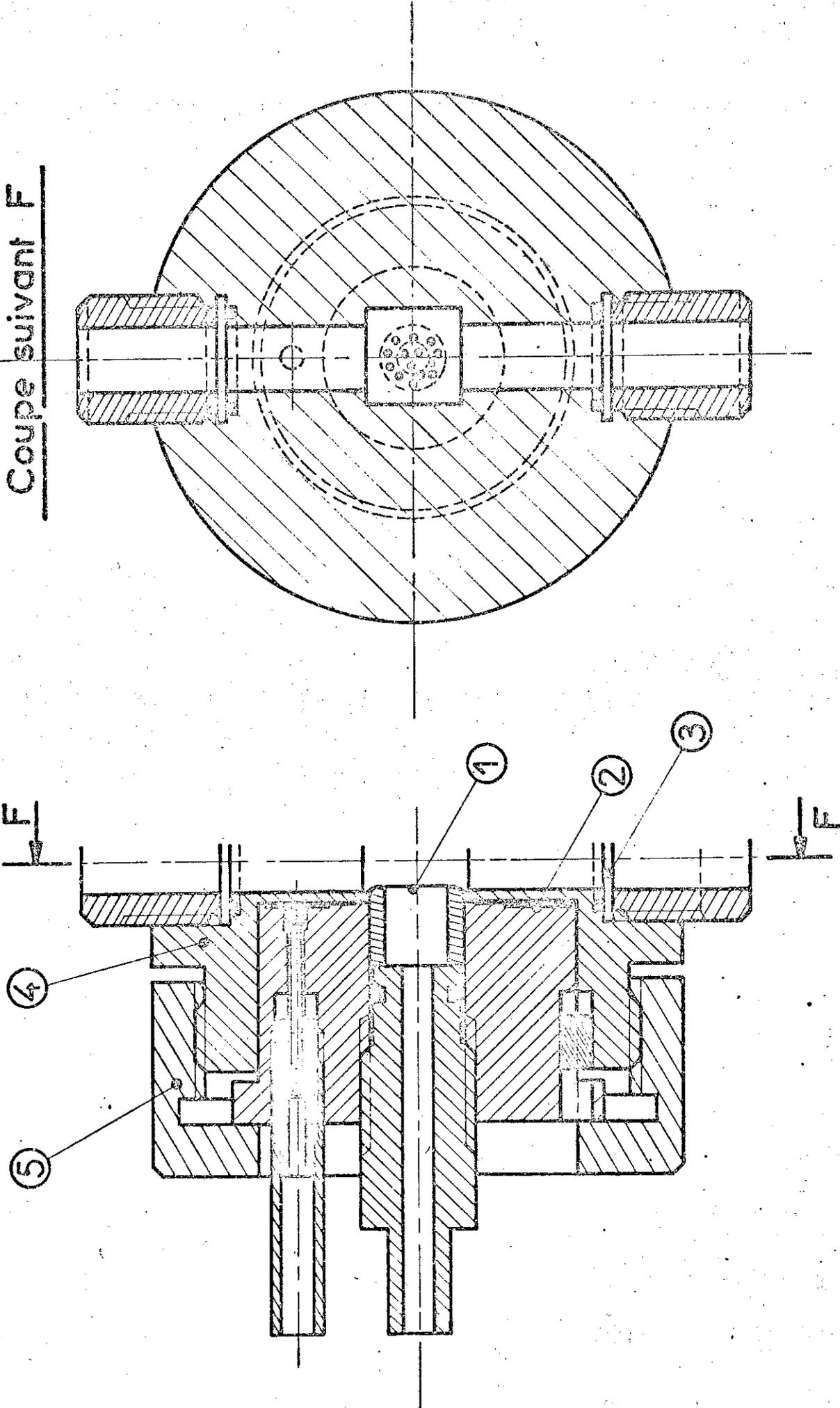
Circuit pour l'étude de l'injection



- 1 - pompe auxiliaire,
- 2 - cellule d'électrodialyse,
- 3 - cellule d'étude,
- 4 - débit-mètre

- P pression produite par la cellule d'étude,
- L lunette,
- A analyseur,
- Po polariseur.

Coupe suivant F



III - 3 Cellule pour l'étude de l'injection

- 1 - grille-membrane échangeuse de cations
- 2 - électrode de platine
- 3 - fenêtre de verre
- 4 - corps de cellule

grilles planes et parallèles confectionnées avec des membranes semi-perméables aux cations, leur partie active a une forme carrée. Elles sont tendues par un dispositif mécanique pour compenser les forces électrostatiques qui tendent à les rapprocher. La cellule est munie de deux fenêtres de verre pour le passage du faisceau lumineux nécessaire à l'observation de l'effet KERR. La tension est appliquée aux membranes par des électrodes de platine ayant une forme annulaire.

D'autres cellules ont été utilisées dans lesquelles la circulation ne se fait pas à travers l'électrode mais parallèlement à celle-ci, ces cellules ne permettent pas de mesures de pression.

4°) Mesure du champ électrique par effet KERR (fig II - 4)

L'effet KERR permet de tracer la carte du champ dans l'espace injecteur-collecteur. Le faisceau lumineux est parallèle aux électrodes : soit $E(x)$ le champ électrique macroscopique en un point situé à la distance x de l'injecteur (E ne dépend que de x) et soit d la longueur de faisceau soumise au champ (ici le côté de l'électrode). La source lumineuse employée est une lampe au sodium. Sous l'action du champ une lame de liquide devient biréfringente, l'axe optique étant porté par la direction du champ.

La loi de KERR donne la différence des indices extraordinaire et ordinaire

$$\Delta n = n_e - n_o = B\lambda E^2$$

B , la constante de KERR dépend de la longueur d'onde utilisée,

Entre polariseurs croisés et orientés à 45° du champ électrique, il apparaît dans le faisceau émergent une frange noire parallèle aux électrodes chaque fois que :

$$E(x) = \sqrt{\frac{k}{Bd}} \quad k \text{ entier ou nul}$$

Un deuxième réseau de franges est observé entre polariseurs parallèles orientés à 45° du champ, les franges correspondent alors à :

$$E(x) = \sqrt{\frac{2k + 1}{2Bd}} \quad k \text{ entier ou nul}$$

L'abscisse des franges est repéré à l'aide d'une lunette dont le déplacement latéral est commandé par une vis micrométrique. L'ensemble des deux réseaux permet le tracé de la carte du champ.

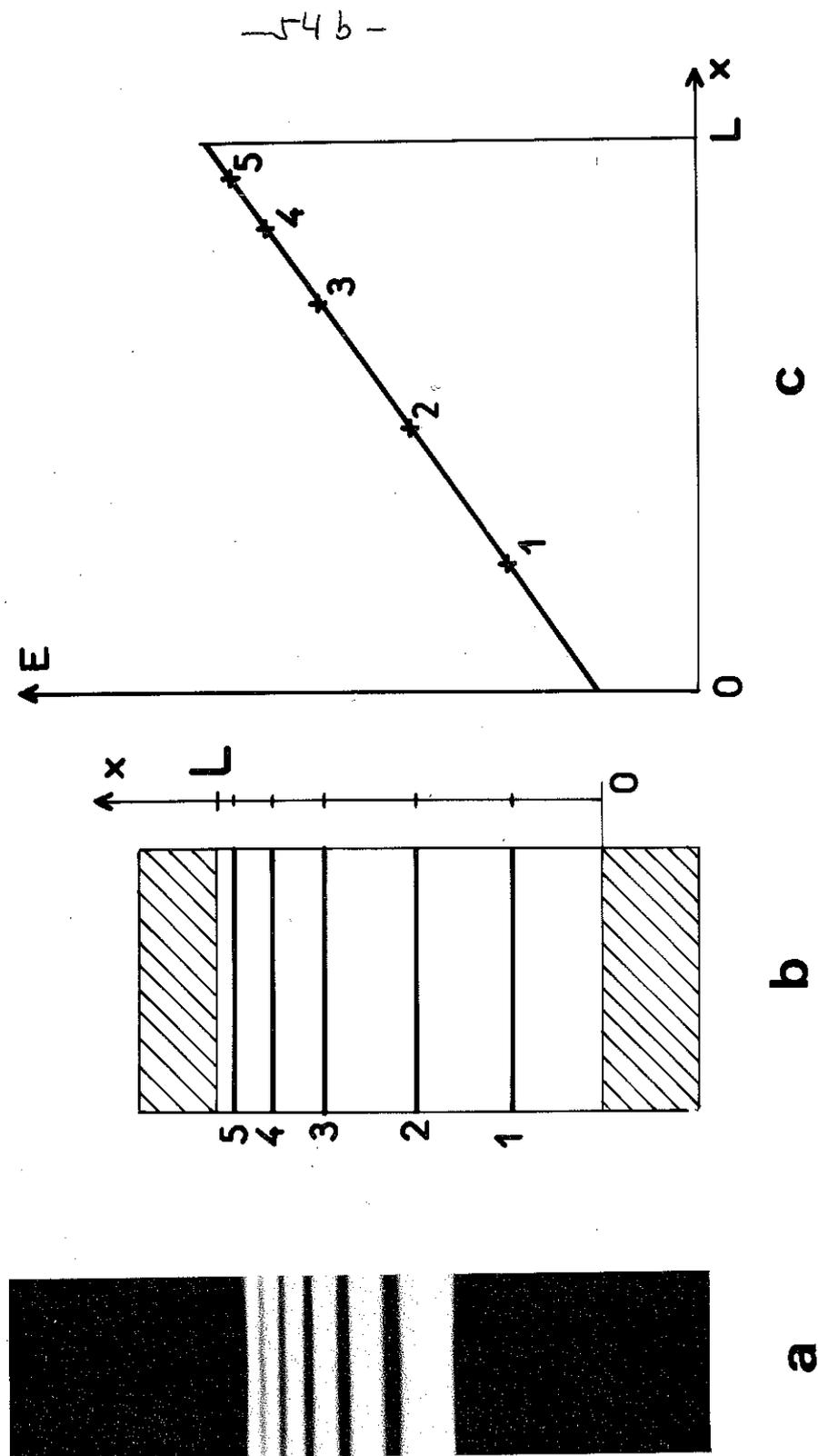


Fig . III-4 Etude de la répartition du champ par effet Kerr

- a) photographie de l'espace inter-électrodes
- b) repérage de la position des franges
- c) tracé de la carte du champ

D - INJECTION UNIPOLAIRE DE PROTONS
ENTRE MEMBRANES ECHANGEUSES DE CATIONS

1°) Mécanisme de l'injection

Nous avons repris le dispositif de GOSSE pour étudier les mécanismes à l'origine de l'injection d'ions à partir d'une membrane. Quel est le mécanisme supposé de cette injection ?

Il est tout d'abord exclu que des porteurs puissent apparaître à l'interface membrane-liquide par échange d'électrons entre la membrane et le diélectrique. En effet, lorsqu'elle est déshydratée sous vide, une membrane a une résistivité qui est de l'ordre de $10^{16} \Omega \times \text{cm}$ (11). Sa conductibilité électronique, si toutefois elle existe, est trop faible pour permettre les courants d'injection obtenus.

La membrane injectrice contient une charge d'ions compensateurs supposés parfaitement mobiles. L'application d'un champ a pour effet d'injecter dans le diélectrique les ions qui se trouvent au voisinage de l'interface avec le liquide. L'électroneutralité dans la membrane est maintenue au fur et à mesure de l'injection grâce à la migration d'ions depuis l'intérieur de la membrane. Ils sont à leur tour remplacés par l'apport de nouveaux ions, de nature inconnue, provenant d'une réaction électrochimique sur l'électrode métallique.

La capacité de la membrane qui est environ $10^{-3} \text{ eq.g/cm}^2$ devrait permettre 3 000 heures d'injection d'ions connus avec une densité de courant de $10 \mu\text{A/cm}^2$. Ce modèle est-il correct et suffisant ? Nous chercherons la réponse dans une étude des régimes transitoire et stationnaire de l'injection.

2°) Régime transitoire de l'injection entre membranes sélectives

Rappelons que c'est l'étude du régime transitoire qui a permis de vérifier la caractère unipolaire de l'injection entre

membranes sélectives. L'effet KERR montre la naissance d'une charge d'espace positive à l'anode alors que rien n'apparaît à la cathode (fig II - 5). La présence de la membrane échangeuse de cations à la cathode interdit donc bien l'injection d'ions négatifs.

La variation du courant est représentée aux temps courts sur la figure II - 6, le courant passe par un maximum qui correspond à l'arrivée sur la cathode des premiers ions partis de l'anode. Ensuite la forte décroissance du courant a deux origines :

- elle est liée d'une part aux modifications de l'état électrohydrodynamique du fluide. La mobilité des ions qui pendant le régime transitoire est cinq à dix fois plus élevée que la mobilité électrochimique, n'est plus que le double de celle-ci quand le régime permanent est établi.
- cette décroissance est due également à une limitation par l'émission puisque le courant continue à décroître après la fin du régime transitoire.

Cet affaiblissement semble indiquer que les ions injectés ne sont pas instantanément remplacés dans la membrane par la migration ; il peut être également mis en évidence d'une autre manière et notamment en observant l'injection après des temps de repos variables. Après une impulsion de tension, la lente restauration de l'état de la membrane, ne permet pas d'obtenir immédiatement une nouvelle impulsion de même intensité que la précédente.

Néanmoins un régime stationnaire parvient à s'établir. Il témoigne de la création permanente au niveau de l'électrode métallique, de nouveaux ions par voie électrochimique et de leur transport dans la membrane.

3°) Influence de la teneur en eau sur le régime stationnaire de l'injection

Nous avons notamment remarqué, à la suite de mesures systématiques, que la teneur en eau semblait avoir une influence déterminante sur l'intensité de l'injection pendant le régime stationnaire.

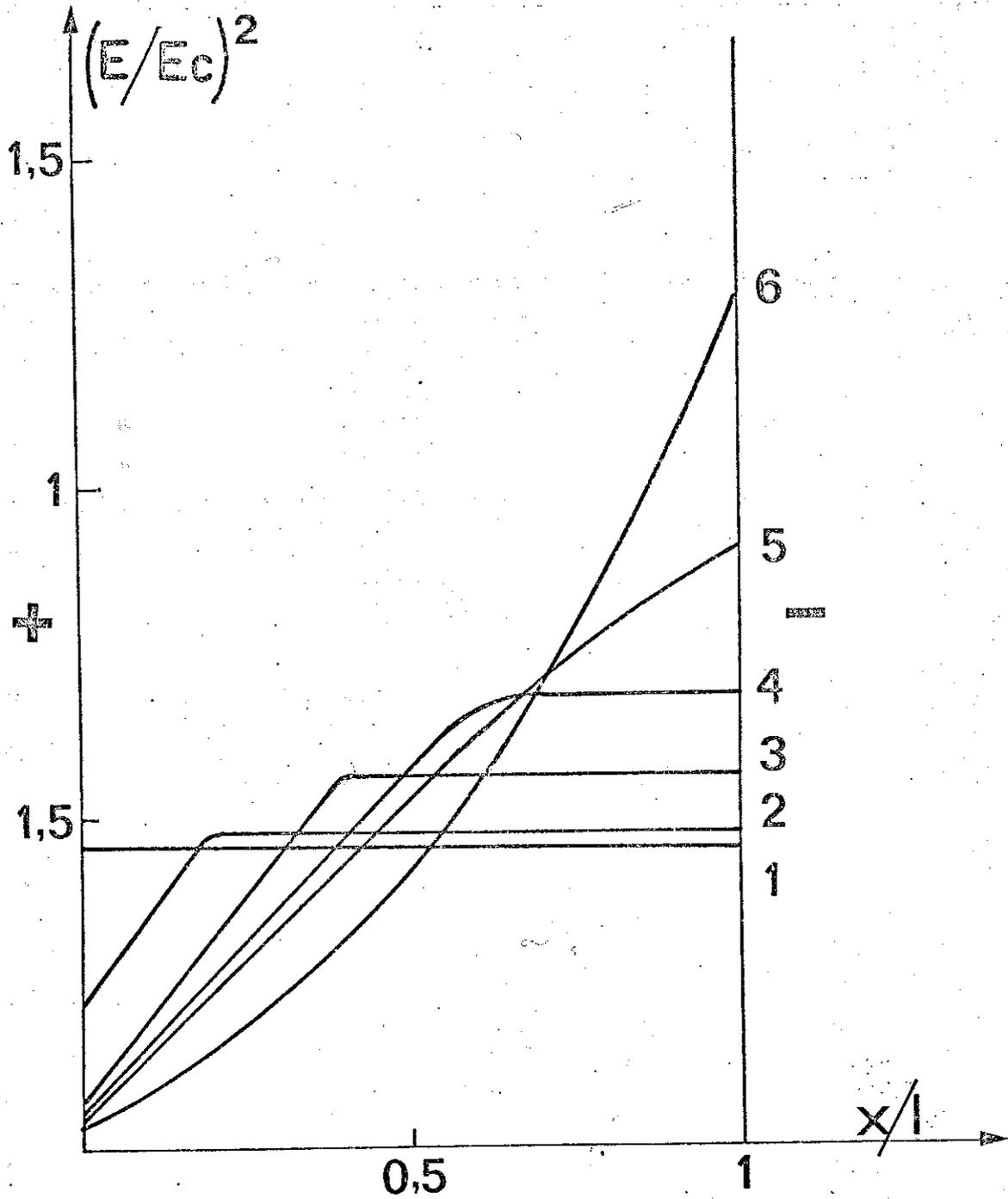


Fig II - 5

Répartition du champ électrique pendant le régime transitoire de l'injection d'après J.P. GOSSE (9)

- 1 - $t < 1$ ms,
 - 2 - $t = 4$ ms,
 - 3 - $t = 7,6$ ms,
 - 4 - $t = 11,2$ ms,
 - 5 - $t = 14,2$ ms,
 - 6 - $t = 38$ ms.
- $V = 13,2$ kV,
 $l = 0,66$ cm,
 $E_c = V/l.$

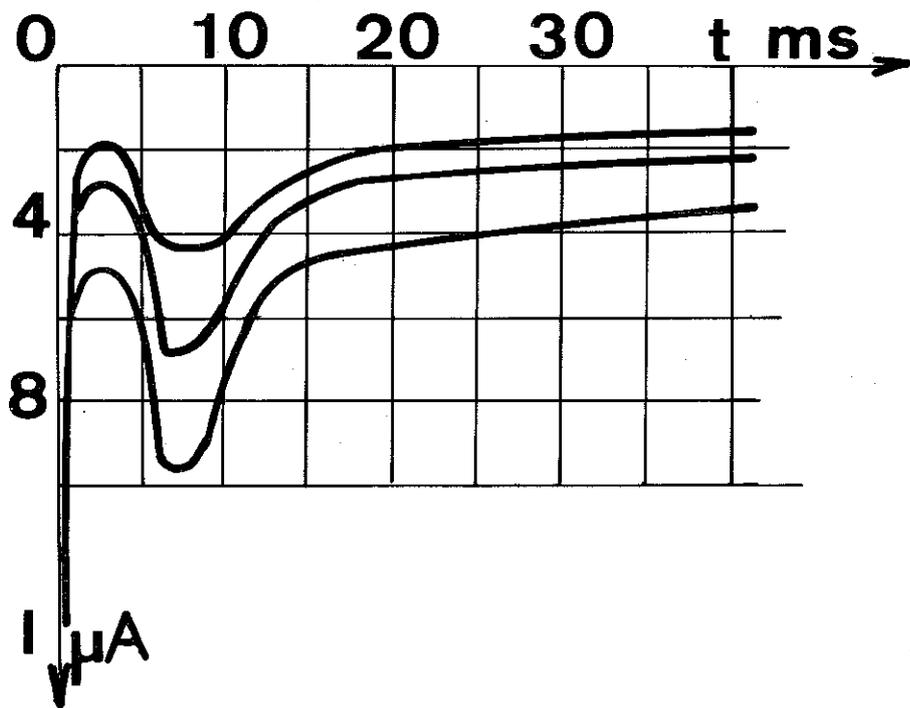
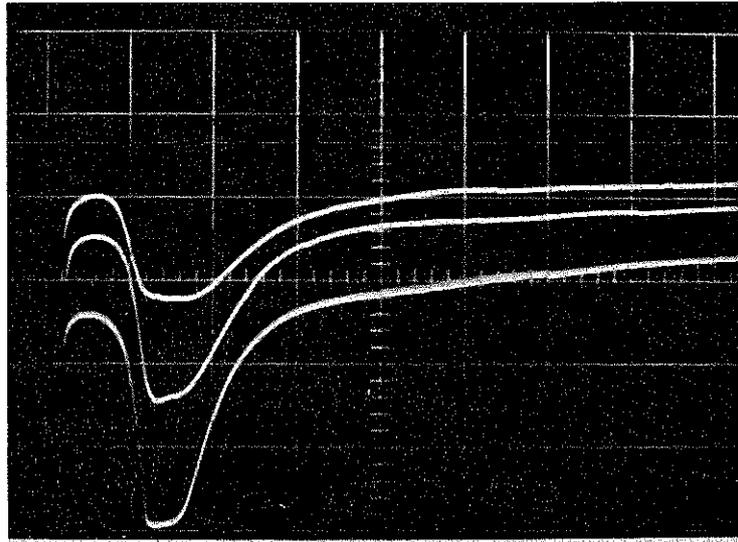
Fig, II-6 - Caractéristique $I_c(t)$ pendant le régime transitoire de l'impulsion entre membranes cationiques

$\rho = 2 \cdot 10^{10} \Omega \times \text{cm}$,
électrodes carrées $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ plaquées sur acier inoxydable,
distance interélectrodes : 2,5 mm,
tension de l'impulsion : 5 kV (négative).

- dans l'ordre I croissant :
- . impulsion après un repos suivant une série d'impulsions rapprochées,
 - . impulsion après un repos suivant une série d'impulsions rapprochées,
 - . impulsion après un repos suivant une série d'impulsions rapprochées.

Pendant les premières millisecondes, le courant très élevé, est un courant capacitif, ensuite vers 7,5 millisecondes le maximum du courant correspond à peu près à l'arrivée des premiers porteurs sur l'anode (9).

Remarquons que la densité pendant le régime transitoire est environ 5 fois plus élevée qu'en régime permanent.



Une modification de la teneur en eau est obtenue en introduisant une quantité connue d'eau dans le circuit. Cette opération provoque pendant une heure environ une augmentation de la conductibilité du milieu, la conductibilité initiale est retrouvée après dissolution de l'eau et élimination des impuretés introduites avec elle.

Mais la concentration mesurée sur un prélèvement effectué dans le circuit est inférieure à celle qui est attendue compte-tenu de la quantité introduite ; il y a donc eu absorption d'une partie de l'eau par les membranes. L'expérience peut être effectuée en sens inverse, par remplacement d'une partie du nitrobenzène du circuit, par du nitrobenzène déshydraté : il y a également rééquilibrage de la teneur en eau dans les membranes par rapport à celles du circuit. Dans tous les cas, la résistivité redevient égale à la résistivité initiale ($3.10^{10} \Omega \times \text{cm}$) ce qui était prévisible, puisque l'eau n'est pas dissociée dans le nitrobenzène.

La teneur en eau n'a donc pas d'influence sur la conductibilité en volume. Elle a cependant une influence considérable sur l'intensité du courant d'injection en régime stationnaire.

Nous verrons dans la suite de l'exposé que la distribution de la charge est uniforme soit :

$$\rho = \epsilon \frac{dE}{dx} \quad \text{avec} \quad \frac{d\rho}{dx} = 0$$

La valeur de cette densité est donc une bonne mesure du niveau de l'injection. Elle augmente avec la teneur en eau ainsi que la pression (tableau II - I) et (fig II - 7).

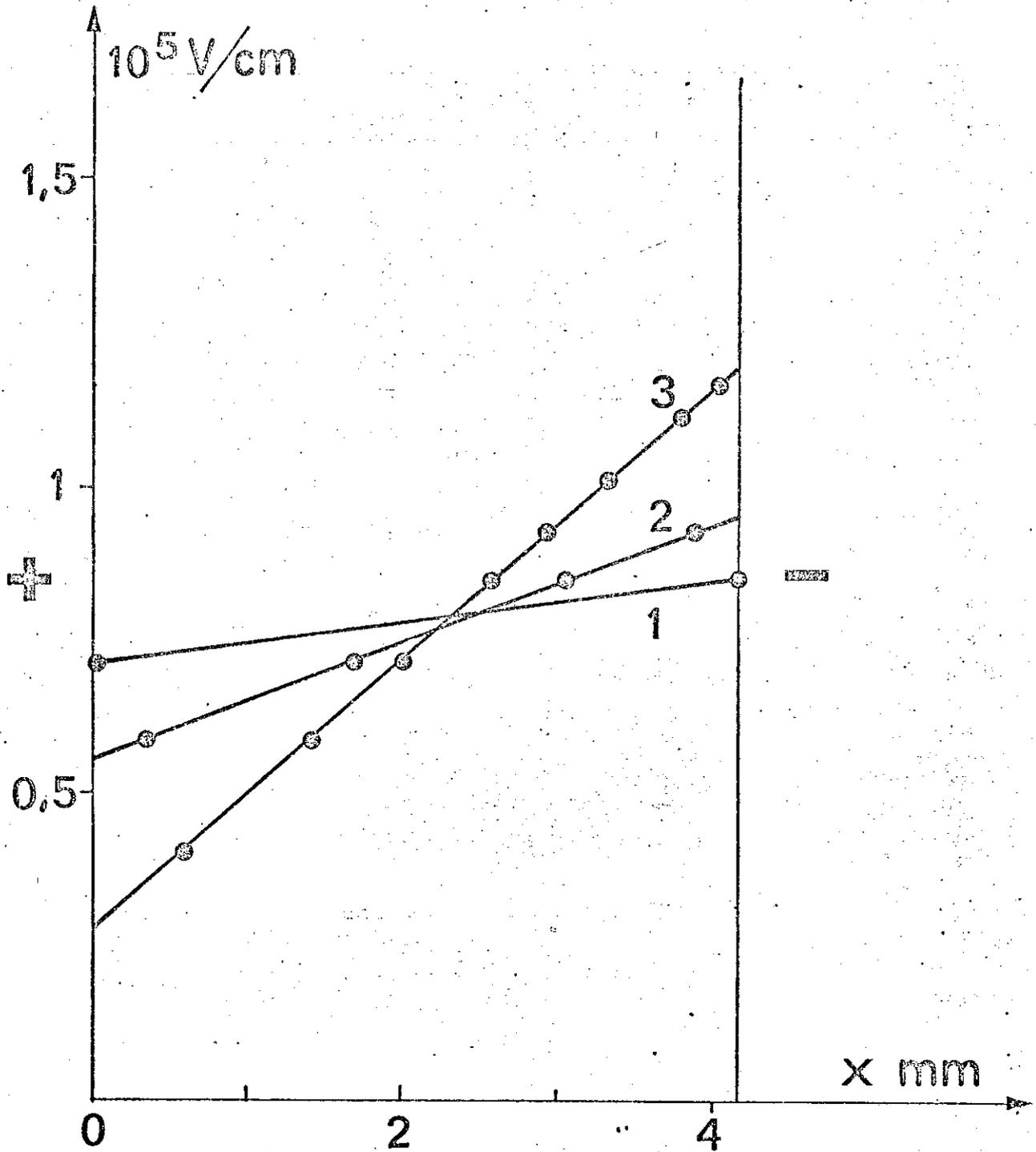


Fig II - 7

Carte du champ obtenue

entre deux membranes échangeuses de cations pour diverses teneurs en eau

- (1) $2,5 \cdot 10^{-2}$ M/l,
- (2) $3 \cdot 10^{-2}$ M/l,
- (3) $4 \cdot 10^{-2}$ M/l.

Distance interélectrode 4,15 mm.
tension 32 kV.

teneur en eau (10^{-2} M/l)	1,7	2,5	3	4
densité volumique des protons (C.m ⁻³)	0	0,10	0,31	0,70
pression en centimètres de nitrobenzène	0	27	82	180

TABLEAU II - I

Influence de la teneur en eau sur l'injection unipolaire entre membranes échangeuses de cations, Distances interélectrodes 4,15 mm, tension 32 kv,

Nous disposons ainsi d'un moyen simple pour obtenir une injection de niveau ajustable à tension donnée, Cette injection a une stabilité dans le temps qui est remarquable, le régime stationnaire se maintient égal à lui-même pendant un mois et davantage, il est de plus parfaitement reproductible.

Il existe cependant une concentration seuil qui est de $1,7 \cdot 10^{-2}$ M/l au-dessous de laquelle il n'est pas possible d'obtenir une injection permanente, La manomètre pourtant très sensible, (il permet de déceler 10^{-3} C.m⁻³) ne détecte aucune charge d'espace. La charge d'espace produite par une concentration en eau à peine supérieure ($2,5 \cdot 10^{-2}$ m/l) est cent fois plus élevée que la limite de sensibilité.

4°) Influence de la teneur en eau sur la conductibilité de la membrane

Dès que l'eau est dissoute, elle n'a plus d'action sur la conductibilité en volume du milieu. Elle a cependant une influence sur l'injection, vraisemblablement au niveau de la membrane injectrice.

Il est tout à fait possible qu'en milieu nitrobenzène et en

l'absence d'eau, les protons, qui sont des ions de petite taille soient fortement liés aux sites fixes de la membrane. L'action solvatante de l'eau permettrait de rompre ces liaisons. C'est ainsi qu'il est possible d'obtenir une forte injection, dans du nitrobenzène sec, pourvu que la membrane soit neuve (et hydratée) mais le niveau de l'injection décroît au cours du temps et s'annule en quelques heures.

L'hypothèse précédente est confirmée par le comportement hydrophile de la membrane que nous avons signalé, et par le fait qu'il existe des chutes de tension, dans la membrane, qui dépendent de la teneur en eau. Ces chutes de tension deviennent appréciables aux concentrations inférieures à $3,10^{-2}$ M/l pour lesquelles elles se traduisent par une distortion des franges d'effet KERR. En effet, les membranes, reliées au générateur HT par des électrodes annulaires, cessent d'être équipotentielles. Les franges sont alors moins nombreuses dans l'axe de la cellule que sur la périphérie. La distortion est telle qu'elle rend hasardeuse l'étude de la répartition du champ lorsque la teneur en eau devient inférieure à $2,5.10^{-2}$ M/l. (Cette difficulté peut être levée, dans les études qui ne font pas appel à des mesures de pression, en appliquant directement les membranes sur les électrodes métalliques). Dans la cellule à électrodes annulaires, l'analyse de la carte du champ, montre que la chute de tension moyenne atteint 50% de la tension totale, lorsque la teneur en eau est inférieure à $1,7.10^{-2}$ M/l, valeur pour laquelle l'intensité de l'injection s'annule.

L'action de l'eau sur la conductibilité de la membrane échangeuse de cations est attribuée à son pouvoir solvatant. Cette action est plus faible sur les membranes échangeuses d'anions de la pompe auxiliaire puisque celle-ci maintient le nitrobenzène en circulation quelle que soit la teneur en eau. Les ions compensateurs de la membrane anionique sont donc moins fortement associés au squelette que les protons de la membrane cationique.

Ces phénomènes d'association ionique, ne dépendent donc pas

seulement de la seule constante diélectrique du solvant, mais d'autres paramètres comme le diamètre des ions ou l'existence de liaisons hydrogène. (L'éthanol, dont la constante diélectrique est plus faible que celle du nitrobenzène, mais qui est un liquide associé, a un effet comparable à celui de l'eau sur l'injection entre membranes échangeuses de cations (12).

Une membrane échangeuse d'ions constitue donc un dispositif précieux pour étudier l'injection contrôlée d'ions connus, Toutefois dans les milieux aprotiques, ses possibilités sont fortement diminuées par l'importance des phénomènes d'association ionique entre les ions compensateurs et les sites fixes. Leur utilisation semble exclue dans un solvant bien déshydraté ou peu polaire.

L'utilisation de membranes n'apporte pas de réponse au problème plus général de la nature des porteurs injectés dans un diélectrique à partir d'une électrode métallique. Nous montrerons que ce dernier point peut être élucidé en prenant en considération les données de l'électrochimie en milieu conducteur. Nous allons utiliser un injecteur en platine, la présence d'une membrane au collecteur demeure nécessaire pour éviter, grâce à sa sélectivité, la contre injection.

E - INJECTION UNIPOLAIRE DE PROTONS DANS LE NITROBENZENE
A L'AIDE D'UN INJECTEUR EN PLATINE

1°) Principe de la méthode

L'injection d'ions à partir d'une électrode métallique se fait par l'oxydo-réduction d'une espèce électrochimiquement active qui peut être le solvant ou une impureté. L'électrochimie analytique permet de déterminer quels sont les porteurs produits en présence d'un électrolyte indifférent. L'hypothèse faite alors, est que les réactions électrochimiques dans le solvant isolant, en champ intense, sont les mêmes. Seules les interactions entre les ions injectés et le diélectrique sont différentes.

L'électrochimie analytique a permis de montrer qu'à la cathode, le nitrobenzène est réduit en radical anion ϕNO_2^- , alors qu'à l'anode l'eau résiduelle est oxydée et donne des protons (13). La similitude entre le comportement électrochimique et le comportement en milieu isolant, est facile à vérifier dans le cas de la réaction cathodique : le radical anion produit est paramagnétique, ce qui permet de détecter sa présence (7). Comment vérifier qu'il y a injection de protons à l'anode dans du nitrobenzène isolant ? L'étude des caractéristiques courant-tension montrera qu'elles dépendent de la teneur en eau.

2°) Mode opératoire, conditionnement de l'injecteur

L'injecteur est une électrode de platine plane. Le collecteur est une membrane échangeuse de cations, de manière à éviter l'injection négative. Elle est appliquée sur du platine sur toute sa surface, cette disposition ne produit pas de chute de tension appréciable quelle que soit la teneur en eau.

L'injection est d'abord très instable pendant quelques heures les franges d'effet KERR se déplacent rapidement ; leur nombre,

à tension constante, peut varier instantanément de dix à zéro. Cette instabilité traduit vraisemblablement la présence d'ions et d'impuretés diverses plus ou moins absorbées à la surface de l'électrode.

Ensuite le courant d'injection est pratiquement nul, quelle que soit la teneur en eau. Cependant ce courant croît lentement pendant plusieurs jours, puis devient stable et reproductible pour une teneur en eau donnée (14). Après démontage et lavage dans les solvants l'injecteur conserve ses nouvelles propriétés; toutefois après un polissage, il faut reprendre le conditionnement précédent.

La deuxième phase du conditionnement correspond probablement à la formation d'une couche d'oxyde de platine, qui ensuite favorise la réaction électrochimique. La formation d'oxyde de platine à l'anode et leur influence sur les réaction électrochimiques font l'objet d'études approfondies (15).

Dans toute la suite nous opérerons avec un injecteur ayant été conditionné de la manière indiquée. Les modifications de la teneur en eau sont produites de la même manière que dans les expériences d'injection entre membranes sélectives. Après dissolution de l'eau et élimination des impuretés, la résistivité est constamment $3 \cdot 10^{10} \Omega \times \text{cm}$.

3°) Caractéristique courant - tension

Lorsque le nitrobenzène est introduit dans le circuit, sa résistivité mesurée sous faible tension à 1 000 Hz, entre électrodes métalliques, est inférieure à $10^9 \Omega \times \text{cm}$. L'électrolyse prolongée, effectuée alors que le liquide circule de façon continue permet d'élever et de maintenir la résistivité à $3 \cdot 10^{10} \Omega \times \text{cm}$. La conductibilité mesurée ainsi est alors le fait d'impuretés diverses dont le degré de dissociation est trop faible pour qu'elles puissent être éliminées (16).

Dans la cellule d'étude soumise à une tension continue, la conduction résiduelle et la conduction par injection coexistent.

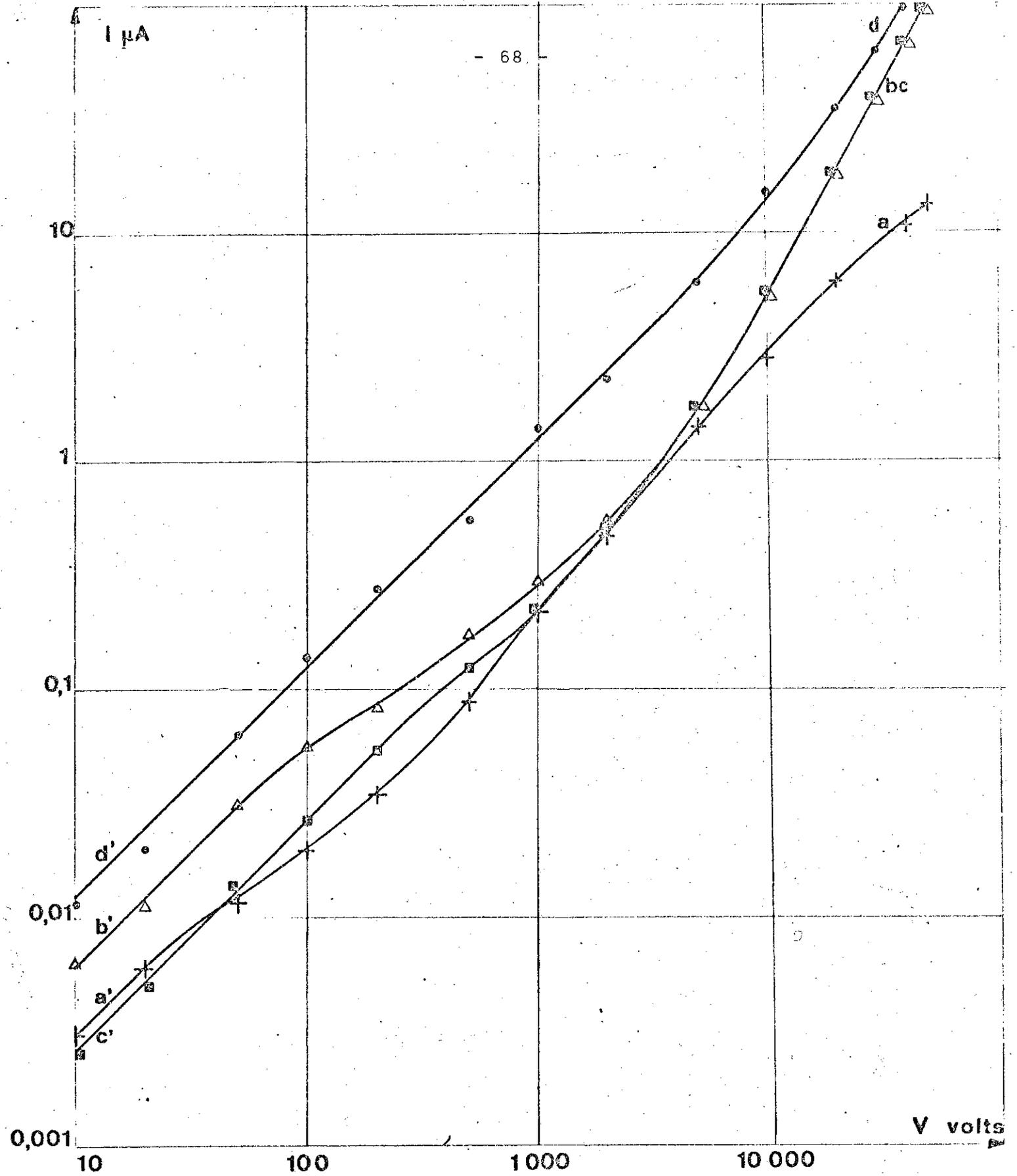


Fig II - 8
Caractéristique I(V)

- + aa' : injection faible (teneur en eau : 350 mg/l)
- △ bb' : injection forte (700 mg/l) après 10 h de purification
- cc' : la même après 48 h de purification
- dd' : après arrêt prolongé de l'électrodialyse

l'injecteur est en platine, le collecteur est une membrane cationique.

Pour mener à bien cette étude, il faut au préalable évaluer l'importance relative de ces deux modes de conduction. En raison des phénomènes de saturation, il est prévisible que la contribution du courant de conduction des électrolytes, sera inférieure à la valeur déduite des mesures de $\text{tg } \delta$ en appliquant la loi d'Ohm. En effet, sur les caractéristiques courant - tension, tracées de 10 V à 50 kV (fig II - 8), il apparaît une partie ohmique aux faibles tensions : sur la courbe bb', par exemple, la résistivité correspondante serait de $6 \cdot 10^{10} \Omega \times \text{cm}$. La résistivité, donnée au même instant, par la mesure de $\text{tg } \delta$ en un autre point du circuit n'est que $3 \cdot 10^{10} \Omega \times \text{cm}$. Cet écart signifie que l'effet de saturation a eu lieu pour un groupe d'impuretés au moins. Aux tensions plus élevées, la variation du courant devient sous ohmique et correspond à la saturation d'autres groupes d'impuretés. Le courant d'injection devient prépondérant à partir de 5 000 V environ, la variation de I devenant à peu près proportionnelle à V^2 dans le cas où l'injection est forte (forte concentration en eau). Une conduction résiduelle élevée, obtenue par exemple après arrêt de l'électrodialyse, peut arriver à masquer la conduction par injection (fig II - 8 dd').

4°) Influence de la teneur en eau sur l'injection

Lorsque la teneur en eau augmente, le courant d'injection croît (fig II - 9) ainsi que la densité volumique des ions, il y a trois étapes successives que résume le tableau II - 2.

teneur en eau $C(10^{-2} \text{ M/l})$	Courant I	densité volumique ρ
$C < 1,7$	faible	nulle
$1,7 < C < 4$	I croît rapidement avec C	croît rapidement avec C
$C > 4$	I croît lentement avec C	est stationnaire

TABEAU II - 2

Influence de la teneur en eau sur l'injection.

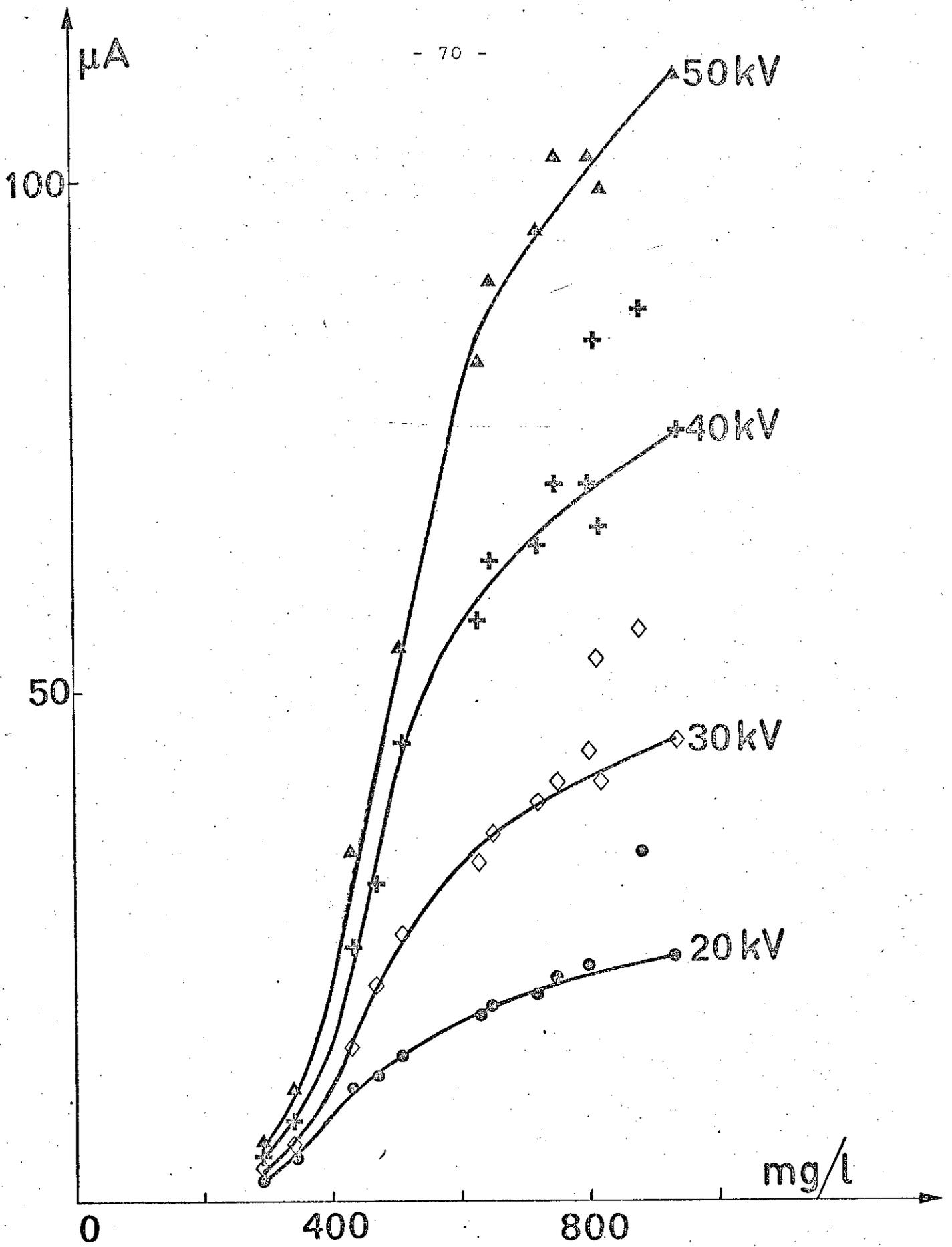


Fig II - 9.

Variation du courant avec la teneur en eau

Au fur et à mesure que la teneur en eau augmente : le courant semble limité par l'émission, puis influencé par la charge d'espace. Il ne semble pas qu'il y ait limitation par la charge d'espace, le champ sur l'injecteur ne devenant jamais nul. L'absence d'un véritable palier du courant, alors que la densité volumique n'évolue pas, peut s'expliquer par la formation d'une émulsion eau - nitrobenzène lorsque la teneur en eau dépasse 800 mg/l (la quantité maximum d'eau qui peut être dissoute dans le nitrobenzène est voisine de 900 mg/l). Cette émulsion doit modifier les modes de conduction. Les courants cessent d'être reproductibles, la conductibilité électrolytique augmente.

Ce n'est certes pas la première fois que l'influence de l'eau sur la conduction dans les liquides isolants, soumis à un champ intense, est signalée (17), mais le mécanisme exact de son action n'était pas connu. L'hypothèse la plus souvent invoquée était celle de la dissociation, éventuellement renforcée par le champ électrique. Dans le nitrobenzène l'eau n'est pas dissociée et n'intervient que par son oxydation à l'anode. Il y a de bonnes raisons de penser que le mécanisme est le même dans les liquides non polaires, comme l'hexane ou le benzène, ou dans les huiles de transformateur.

5°) Comparaison avec la réaction électrochimique en milieu conducteur

Nous avons déjà comparé les effets en volume de l'injection en milieu conducteur et en milieu isolant, nous allons comparer ici les effets à l'électrode.

La réaction électrochimique en milieu conducteur est limitée en intensité par le potentiel de l'électrode et, pour un potentiel suffisamment élevé, par la diffusion dans la couche de Nernst.

En prenant pour épaisseur de la couche de diffusion $\delta=100 \mu\text{m}$; le calcul donne une intensité limite égale à 30 mA/cm^2 pour une teneur en eau égale à 4.10^{-2} M/l . Ce courant est sous estimé car la valeur de δ est certainement trop élevée compte tenu de l'agitation du liquide (18). Le courant d'injection pour la même

teneur en eau n'est que de $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, c'est-à-dire 1000 fois moins, et ceci bien que la tension appliquée soit de 50 kV.

Dans le vide ou dans les cristaux ioniques, il arrive que le courant soit limité parce que la charge d'espace annule le champ sur l'injecteur. Dans nos expériences, le champ sur l'injecteur n'est jamais nul, le courant n'est donc pas limité par la charge d'espace.

Il faut donc conclure que c'est l'électrode qui est en cause. Mais son potentiel n'est pas accessible à la mesure puisque le milieu est isolant. Des chutes ohmiques importantes, apparaîtraient entre elle et l'électrode de référence, compliquées par la présence de la charge d'espace. Ce potentiel, incontrôlable, est imposé par l'ensemble des mécanismes qui régissent les réactions (émission d'ions, décharges d'ions, adsorption) et le comportement en volume des espèces.

La d.d.p. entre l'électrode et la solution a lieu dans une couche improprement appelée couche double qui selon le modèle de GRAHAME (19), couramment admis, comporterait trois régions. Ces trois régions sont :

- la phase métallique,
- la couche interne (ou couche de STERN),
- la couche diffuse de GOUY et CHAPMAN.

La phase métallique est superficiellement chargée par un excès ou un défaut d'électrons. La densité dépend du potentiel imposé à l'électrode et de l'existence, ou non, de réactions électrochimiques.

La couche interne a une largeur de deux ou trois diamètres moléculaires. Elle comporte contre le métal, une monocouche d'anions, dits spécifiquement adsorbés, qui ont perdu une partie de leur enveloppe de molécules de solvatation. Les forces d'interaction entre ces ions et le métal ne sont pas uniquement électrostatiques. La couche interne comporte également du côté du métal des molécules de solvant dont le dipôle est normal à la surface. La plus petite distance entre le centre d'un ion solvaté et le métal marque la limite de la couche interne.

Du côté de la solution, la couche diffuse résulte de l'interaction électrostatique de l'électrode avec les ions de la solution. Sa largeur diminue si la concentration de l'électrolyte augmente.

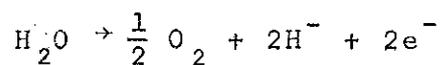
Prévoir ce que devient la couche double dans nos expériences et comment elle intervient sur la réaction électrochimique semble particulièrement hasardeux. Néanmoins nous allons tenter de formuler quelques hypothèses.

La largeur de la couche diffuse, que laisse prévoir la pureté électrolytique du nitrobenzène, serait de l'ordre du mm en l'absence d'injection. Il en résulte que l'injection doit la perturber et qu'elle se confond rapidement avec la charge d'espace. Néanmoins ceci ne doit pas avoir de grande influence sur la réaction électrochimique puisque celle-ci a lieu très vraisemblablement dans la couche interne, la seule qui est susceptible de produire une brusque variation de potentiel sur une distance de quelques Å, pour permettre le transfert d'électrons. C'est au niveau de la couche interne que doivent apparaître les phénomènes importants, la faible concentration du milieu en ions négatifs peut conduire à une couche incomplète d'anions spécifiquement adsorbés. La très faible densité du courant d'injection semble indiquer que la structure de la couche interne ne parvient pas à acquérir la configuration nécessaire à la réaction.

Tout se passe comme si le potentiel de l'électrode était toujours inférieur au potentiel de demi-vague de la réaction. Il en résulte que celle-ci doit protéger une espèce dont le potentiel de demi-vague serait plus élevé. (Nous verrons que ce dernier point est d'un intérêt majeur pour la suite de notre travail sur les cristaux liquides). Nous pouvons pour l'expliquer imaginer le mécanisme suivant :

Puisque la couche diffuse ne semble pas jouer un rôle très important, raisonnons sur un modèle simplifié (celui de Helmholtz) La couche double est constituée d'une monocouche d'ions négatifs adsorbés ou non, du côté de la solution et d'une couche positive à la surface du métal. (Si la densité superficielle est σ et si la distance est d , il y a une chute de potentiel qui en première

approximation vaut $\Delta\phi = \frac{\sigma l}{\epsilon}$; La réaction produit de nouvelles espèces chargées, par exemple :



dont la présence contribue à neutraliser l'effet de la double couche, de telle sorte que la réaction participe à sa propre limitation.

Au contraire en milieu conducteur, la couche double est constamment reconstituée par la présence de l'électrolyte indifférent. La réaction électrochimique n'est pas seule à imposer le potentiel de l'électrode, l'opérateur conserve un moyen d'agir sur lui par l'intermédiaire de la d.d.p. entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Rappelons les ordres de grandeur suivants :

	densité de courant	$\rho\epsilon$
polarographie	30 mA/cm ²	3.10 ⁻⁹ s
injection	30 μ A/cm ²	0,1s

La densité de courant est 1 000 fois plus faible en milieu isolant qu'en milieu conducteur, mais le temps de relaxation de la conduction est 3.10⁷ fois plus élevé. Il est alors concevable que l'injection puisse apporter une perturbation à la double couche plus grande que celle qui est produite par la réaction en milieu conducteur.

Ces hypothèses sans doute trop grossières, demanderaient à être vérifiées, par exemple en faisant varier la concentration de l'électrolyte support, sa nature et en dopant le nitrobenzène avec des espèces diverses plus ou moins facilement oxydables.

Nous avons vu qu'il existe une teneur en eau seuil pour que l'injection apparaisse ; il est possible que ce seuil corresponde à une modification de l'état chimique de l'eau, qu'il permette par exemple la formation de ponts hydrogène. Cette influence de la concentration n'est pas inconnue des électrochimistes. L'eau en concentration de $5 \cdot 10^{-2}$ M/l en présence de l'électrolyte support $(C_2H_5)_4 N ClO_4$ s'oxyde à 1,25 V par rapport à l'électrode Ag/Ag^+ sur disque de platine. Si la teneur en eau est de 10^{-3} M/l, la barrière d'oxydation est reportée vers 1,7 V, l'électrolyte support est oxydé puisque la formation du radical $ClO_2 \cdot$ peut être mise en évidence (13).

F - ETUDE ELECTROHYDRODYNAMIQUE

1°) Carte du champ, vitesse et mobilité des porteurs.

La variation du champ électrique depuis l'injecteur jusqu'au collecteur est linéaire (fig II - 10), elle témoigne donc d'une densité volumique de porteurs ρ uniforme. Dans ces conditions, et puisque la densité de courant $J = \rho v$ est nécessairement uniforme en régime permanent, il apparaît que la vitesse des ions injectés est elle aussi constante de l'émetteur au collecteur, et ceci bien que le champ électrique varie linéairement.

En régime transitoire, il a été montré (9 - 10) que la vitesse des porteurs était considérablement augmentée par la mise en mouvement du liquide. Par rapport à un fluide au repos, la vitesse des ions est dans ce cas multipliée par un facteur compris entre 5 et 10. Une vitesse aussi élevée, en régime permanent, rendrait compte des phénomènes observés puisqu'elle serait due essentiellement à l'entraînement par le fluide en mouvement indépendamment du champ électrique local. Toutefois, nous montrerons au paragraphe suivant qu'il n'en est rien et que la contribution hydrodynamique à la vitesse des porteurs en régime stationnaire n'est que de l'ordre de μE . La répartition du champ observée, qui implique la présence de gradients de vitesses au sein du fluide, correspond à une structure complexe du mouvement, dont aucun modèle ne peut encore rendre compte.

2°) Détermination de la mobilité vraie à partir de la mobilité électrohydrodynamique moyenne

En agissant sur la teneur en eau du nitrobenzène, nous disposons d'un moyen commode pour faire varier la densité des porteurs ρ . Nous avons représenté (fig II - 11) la variation du courant d'injection en fonction de ρ , avec pour paramètre la

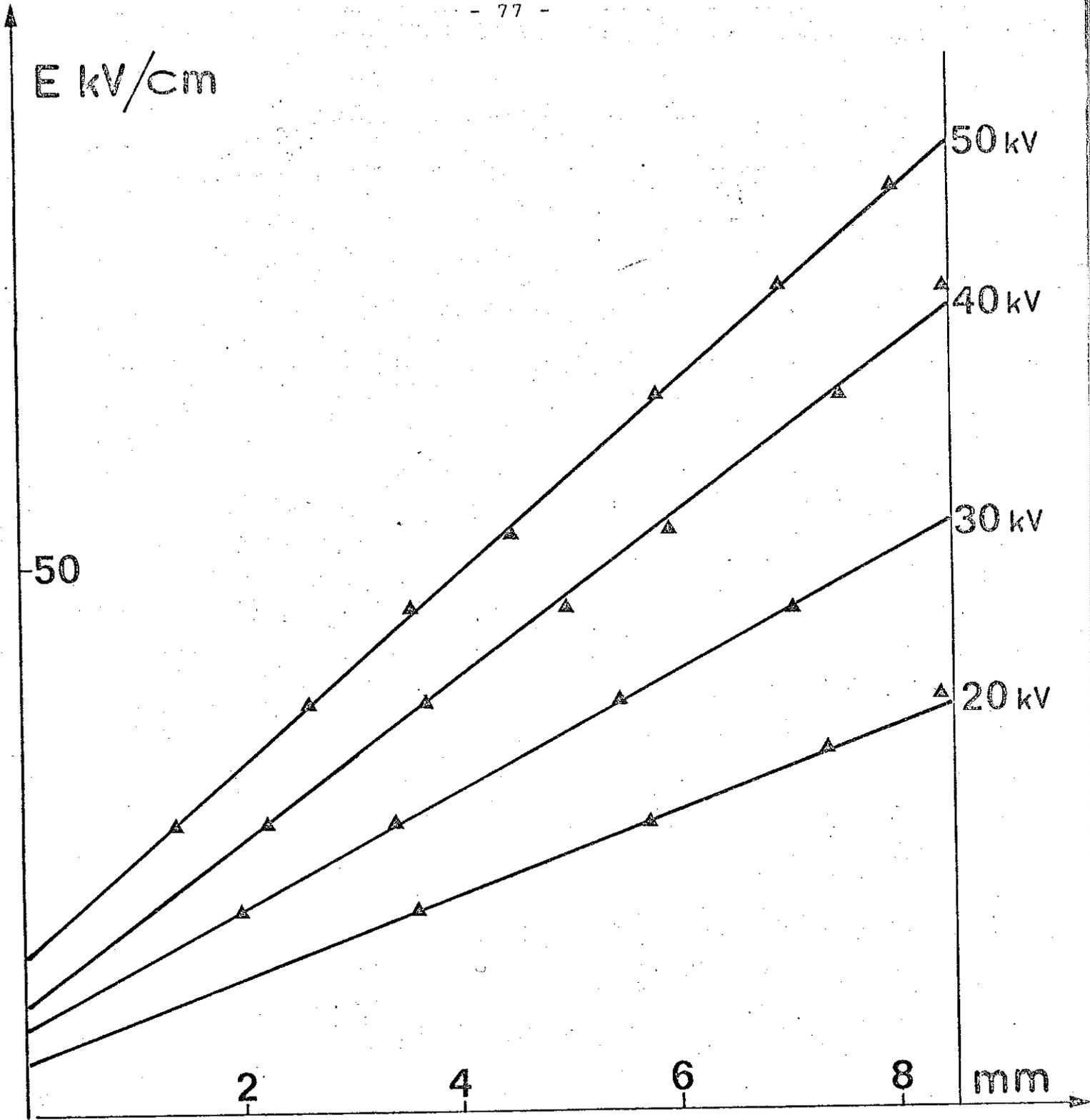


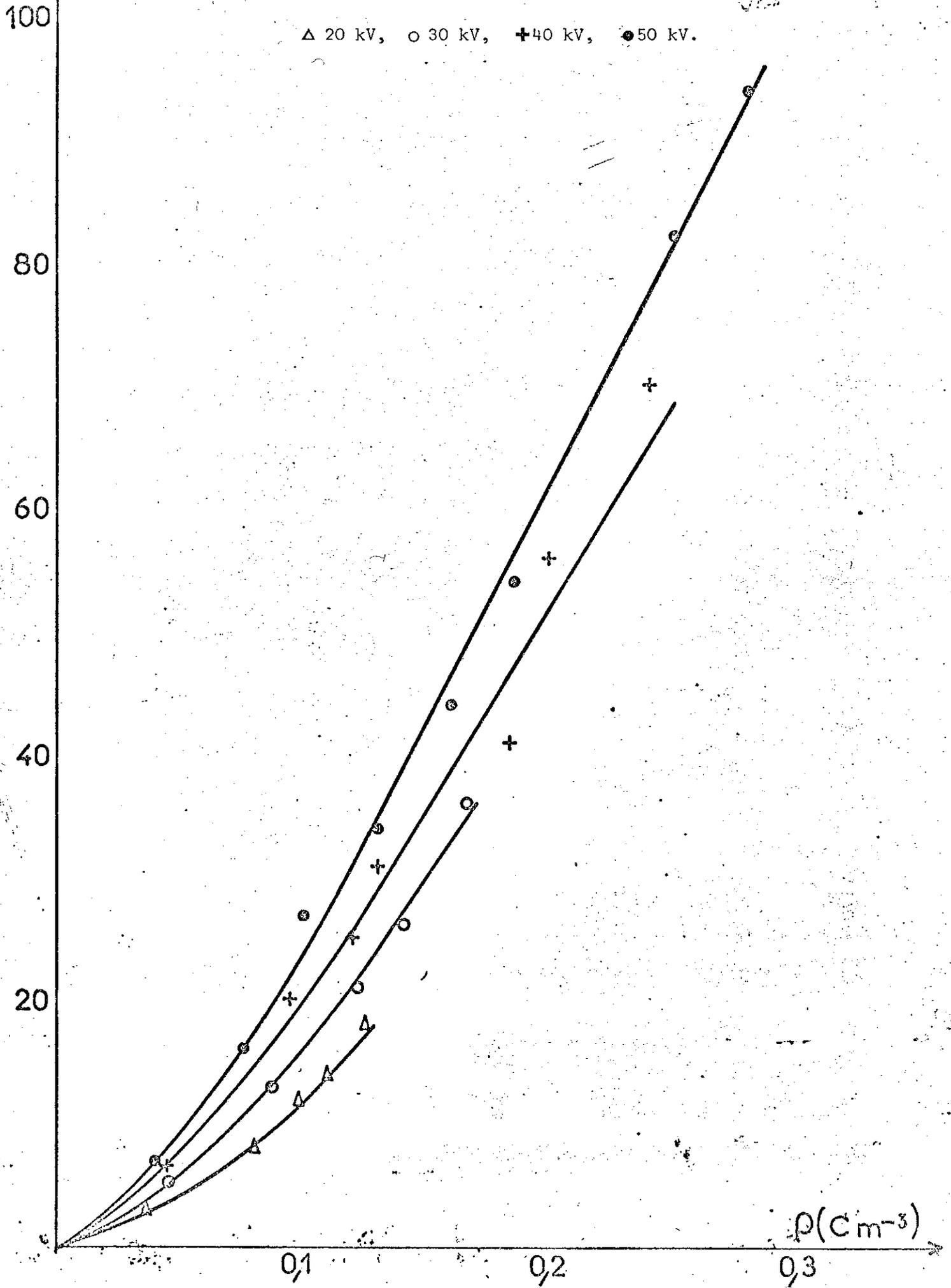
Fig II - 10

Carte du champ.

Concentration en eau 700 mg/l
résistivité $2 \cdot 10^{10} \Omega \times \text{cm}$

Fig II - 11

Variation du courant d'injection avec la densité en volume des porteurs



tension appliquée ; ρ est obtenue à l'aide de la carte du champ par la relation,

$$\rho = \epsilon \frac{E_c - E_i}{l}$$

Convenons d'appeler mobilité électrohydrodynamique moyenne $\bar{\mu}_e$ le rapport

$$\bar{\mu}_e = \frac{Il}{\rho SY}$$

nous constatons que $\bar{\mu}_e$ croît avec la densité des porteurs à partir d'une valeur voisine de $0,22 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (fig II - 12). Or, lorsque $\rho \rightarrow 0$, la mobilité électrohydrodynamique moyenne, redevient une mobilité vraie puisque le champ est uniforme ; il est remarquable et tout à fait logique qu'elle soit alors égale à la mobilité électrochimique (μ_{H^+} dans le nitrobenzène = $0,23 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (20). Le fait qu'il soit possible d'accéder ainsi à la mobilité vraie des porteurs injectés, permet de confirmer le bien-fondé de mesures comparables effectuées dans l'hexane par V. ESSEX et P.E. SECKER (21) qui dès 1968 ont obtenu la mobilité vraie, de porteurs injectés dans ce solvant, par une méthode d'extrapolation sans que la densité des porteurs soit connue. L'application de la Loi de WALDEN indique que ces porteurs pourraient être des ions.

3°) Effet de pompe électrohydrodynamique

a) Relation champ-pression

La différence de pression qui apparaît entre l'injecteur et le collecteur vaut

$$P = \epsilon/2 (E_c^2 - E_i^2)$$

E_c et E_i étant respectivement les champs électriques macroscopiques au voisinage du collecteur et de l'injecteur, Cette expression a été vérifiée (tableau II - 3) à l'aide de la cellule à électrodes membranes précédemment décrite (fig II - 3). Rappelons que la tension effectivement appliquée au liquide V_a est

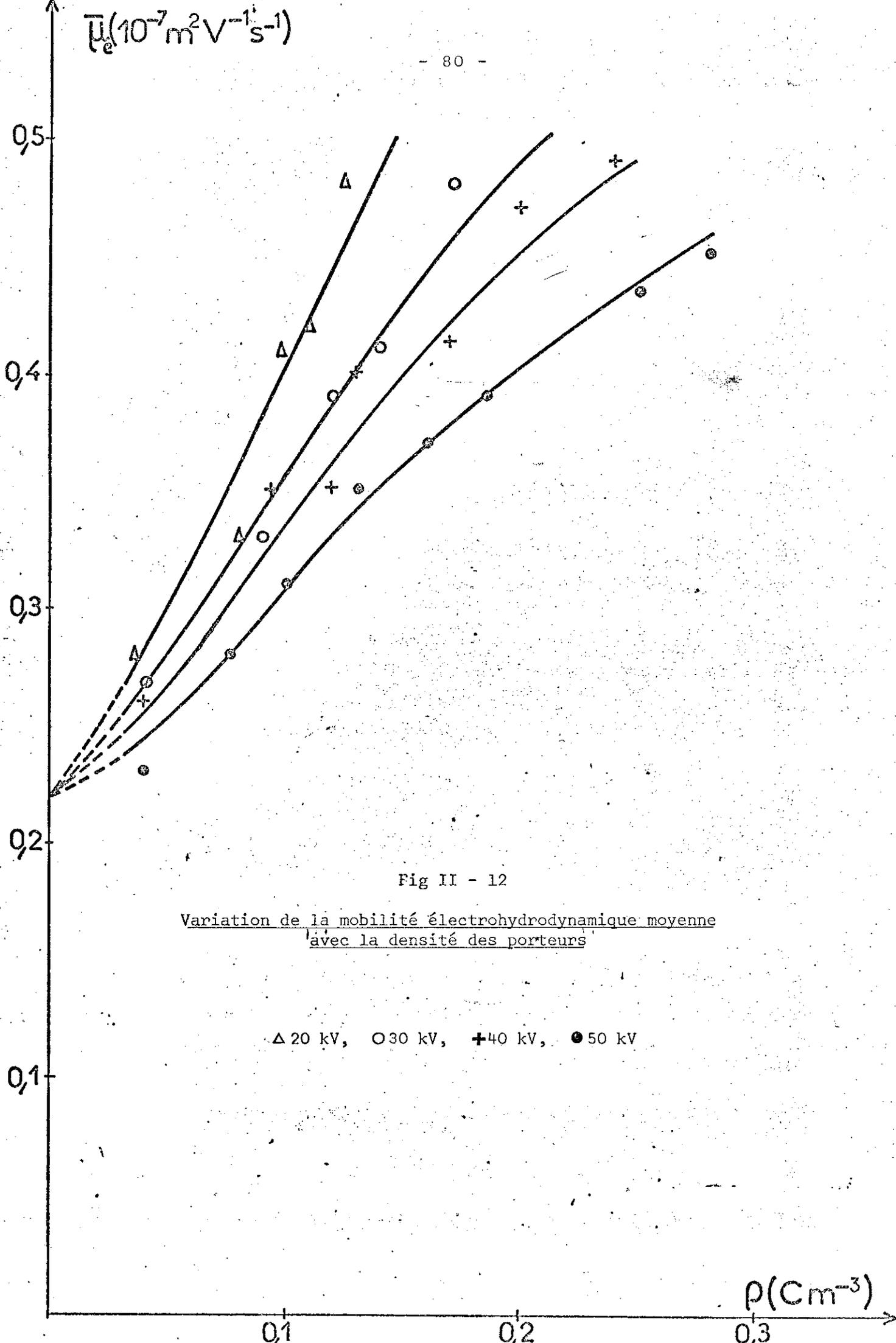


Fig II - 12

Variation de la mobilité électrohydrodynamique moyenne
avec la densité des porteurs

Δ 20 kV, ○ 30 kV, + 40 kV, ● 50 kV

inférieure à la tension V appliquée à la cellule, la chute de tension dans les membranes serait plus élevée pour une concentration en eau plus faible. La dernière ligne du tableau, donne dans le cas où la densité volumique des porteurs est uniforme ((ce qui correspond aux observations expérimentales) la pression qui serait obtenue, si d'une part, le champ au niveau de l'injection E_i était nul et si les membranes étaient parfaitement conductrices. Dans ce cas le champ au collecteur serait $E_c = 2V/l$ de sorte que

$$P_m = 2\varepsilon V^2/l^2$$

b) Mise en circulation du liquide par injection

L'échange d'impulsion entre les ions injectés et les molécules peut être utilisé pour la mise en circulation du liquide (22) Avec une pompe aussi simple que celle de la figure (II - 13), le rendement énergétique atteint 17% (fig II - 14) sans que nous ayons cherché à diminuer les pertes de charges dans le circuit, Un rendement aussi élevé est dû à une conduction électrolytique négligeable devant la conduction par injection et au fait que l'injection est strictement unipolaire, Ce rendement doit être comparé à celui obtenu par PICKARD (5) dans l'acétone et qui n'est que de 1%.

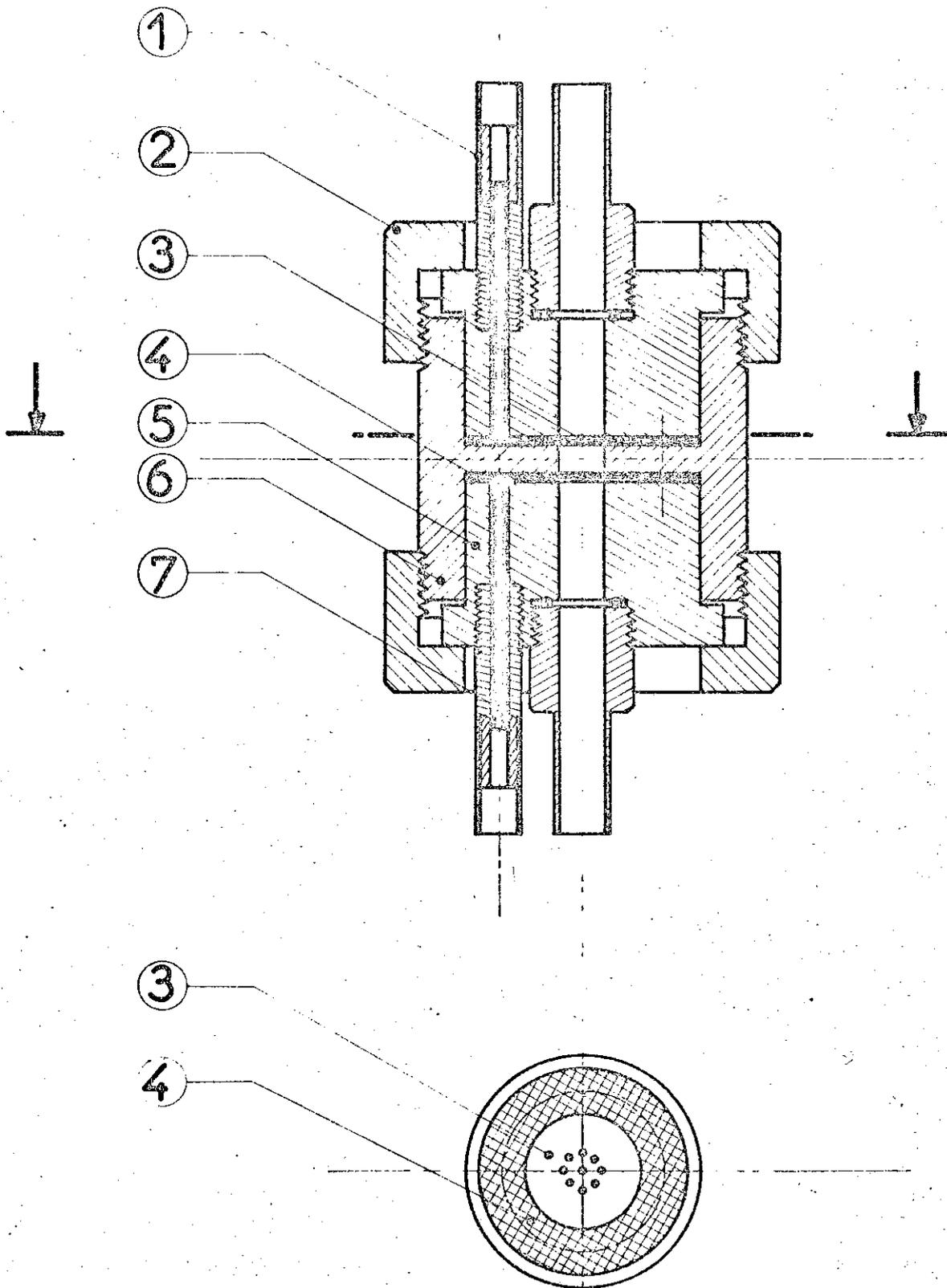


Fig II - 13 Schéma d'une pompe électrohydrodynamique

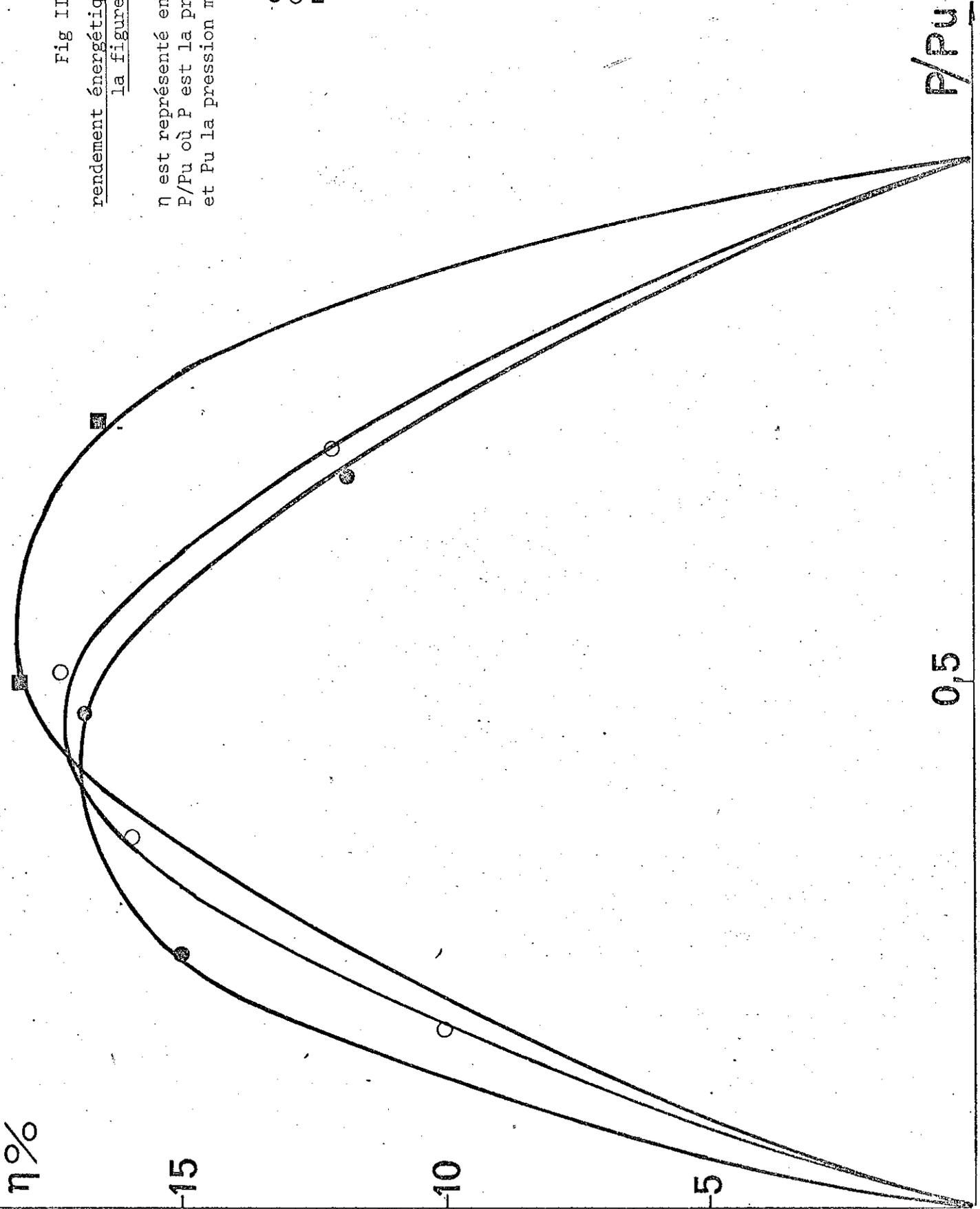
- 3 - grille membrane échangeuse de cations
 - 4 - électrode annulaire en platine
- distance injecteur-collecteur : 5 mm,
diamètre de la partie active des membranes : 5 mm,
débit maximum : 300 cm³/mn pour 15 kV,
pression maximum statique : 40 cm pour 15 kV.

Fig II - 14

rendement énergétique du dispositif de
la figure II - 13

η est représenté en fonction du rapport
 P/P_u où P est la pression d'utilisation
et P_u la pression maximum utilisable.

- 15 kV
- 12 kV
- 9 kV



Tension appliquée à la cellule V (kV)	15	20	25	30
Tension appliquée au liquide Vl (kV)	13,3	17,9	22,7	27
Champ sur le collecteur Ec (kV/cm)	43,5	58	71,5	90
Champ sur l'injecteur Ei (kV/cm)	2	6	9,5	12
Pression calculée (en cm. de nitrobenzène) $P = \epsilon/2 (Ec^2 - Ei^2)$	26	45	68	108
Pression mesurée	22	42	68	112
Distance injecteur-collecteur (mm)	5,8	5,6	5,6	5,3
Pression maximum calculée $Pm = 2\epsilon V^2/l^2$	35	68	106	170

TABLEAU II - 3

Relation champ-pression : teneur en eau 700 mg/l

CONCLUSION DE LA 2ème PARTIE

L'échec des modèles anciens qui avaient pour but d'expliquer l'injection vient de ce qu'ils font exclusivement appel aux propriétés du métal, le solvant étant considéré comme un milieu inerte, caractérisé par sa seule constante diélectrique. Au contraire, les raisonnements de l'électrochimie, fondés sur les propriétés du solvant sont non seulement confirmés par l'expérience mais permettent, de plus, le contrôle de l'injection unipolaire. Il faut rappeler que la première étape de ce contrôle est la purification du solvant par électrodialyse.

Les résultats expérimentaux suggèrent deux directions de recherche :

- le comportement des porteurs (distribution uniforme, faible mobilité électrohydrodynamique) devrait recevoir une interprétation des théoriciens de l'électrohydrodynamique et permettre de prévoir la structure du mouvement.
- l'étude de l'injection est certainement un moyen original d'accès à la connaissance de la couche double et de son rôle exact dans la réaction de transfert d'électricité entre une électrode métallique et une phase liquide.

BIBLIOGRAPHIE DE LA 2^{ème} PARTIE

- (1) L. ONSAGER,,
J. Chem. Phys., (1934) 2, 599
- (2) R.H. FOWLER, L. NORDHEIM
Proc. Roy. Soc. London (1928)
- (3) W. SCHOTTKY
Physik Z., (1914) 15, 872
Z. Physik, (1923) 14, 63
Ann. Physik., (1914) 44, 1011
- (4) G.A. OSTROUMOV.,
Soviet Physics J.E.T.P. (1962) 14, 317
- (5) W.F. PICKARD
J. Appl. Phys., (1963) 34, 246
- (6) O.M. STUETZER
J. Appl. Phys., (1959) 31, 246
- (7) G. BRIERE, G. CAUQUIS, B. ROSE, P. SERVOZ-GAVIN
C.R. Acad. Sc., (1967) 265, 503
- (8) G. BRIERE, J.P. GOSSE.,
J. Chim. Phys., (1968) 65, 725
- (9) J.P. GOSSE
Thèse GRENOBLE (1969)
P. ATTEN, J.P. GOSSE.,
J. Chem. Phys., (1969) 51, 2804
- (10) J.C. FILIPPINI, J.P. GOSSE, J.C. LACROIX, L. TOBAZEON.,
C.R. Acad. Sci. Paris (1969) 269 B, 736-739
- (11) D. DESSEAUX, G. VANNIER.,
Etude des propriétés électriques des membranes échangeuses
d'ions.,
I.N.P.G. GRENOBLE (1972)
(non publiée).
- (12) S. BARRET, G. BRIERE
J. Chim. Phys., (1972) 69, 1253

- (13) G. BRIERE, G. CAUQUIS, B. ROSE, D. SERVE.,
J. Chim. Phys. (1969) 66, 44-53
- (14) S. BARRET, F. GASPARD.,
J. Chim. Phys. (1974) 71, 255
- (15) S. GILMAN.,
Electroanalytical chemistry vol 2
édité par J.B. BARD MARCEL DEKKER INC. N.Y. (1967)
- (16) F. GASPARD.,
Thèse GRENOBLE (1971)
- (17) J.F. HUGUES
1970 Annual Report Conference on Electrical Insulation
and dielectric phenomena.,
Nat. Acad. of Sciences Washington D,C, (1971)
- (18) G. MILAZZO.,
Electrochimie 1 p. 175 DUNOD PARIS (1969)
- (19) Voir par exemple
D.M. MOHILNER.,
Electroanalytical chemistry vol 1
édité par J.B. BARD MARCEL DEKKER INC. N.Y. (1967)
- R. PARSONS.,
Advances in electrochemistry and electrochemical
engineering vol 1
Editeur P. DELAHAY J. WILLEY & SONS N.Y.
- (20) M. MURRAY-RUST, H.J. SHADOV, H. HARTLEY.,
J. Chem. Soc. London (1931) 215
- (21) V. ESSEX, P.E. SECKER.,
Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D.) (1968) 1, 63-69
- (22) S. BARRET, G. BRIERE.,
Rev. Gén. Elec. (1971) 80, 237-42.

3ème PARTIE

CONTROLE DE LA CONDUCTION
ET DE SES EFFETS ELECTROHYDRODYNAMIQUES
DANS UNE LAME NEMATIQUE SOUMISE A UNE TENSION CONTINUE

I N T R O D U C T I O N

1°) Qu'est-ce qu'un cristal liquide nématique ?

Les cristaux liquides sont des matériaux organiques qui présentent une phase partiellement ordonnée, intermédiaire entre l'état cristallin et l'état liquide isotrope. C'est dire qu'il s'agit là de substances dont l'étude est d'un très grand intérêt.

Les molécules d'un cristal liquide nématique comportent deux noyaux benzéniques, elles ont une longueur qui est environ 20 \AA et un diamètre de 5 \AA . Dans l'état nématique orienté, les molécules ont une direction unique, les centres de gravité étant uniformément distribués dans l'espace. Cette orientation unique est facilement obtenue (ou au contraire modifiée) par des agents physiques extérieurs comme un champ magnétique, un champ électrique ou des effets de parois. Il suffit par exemple d'un champ électrique de quelques milliers de volts/cm pour orienter toutes les molécules dans la même direction ; les causes de ces effets coopératifs sont des forces de Van der Waals. Rappelons que pour combattre l'agitation thermique et obtenir un tel degré d'ordre dans un liquide polaire il faudrait un champ de plusieurs millions de volts/cm (1).

Une lame nématique orientée présente une anisotropie de propriétés physiques, elle est notamment biréfringente. Examinons par exemple les propriétés diélectriques d'une lame orientée de

para-azoxy-anisole (P.A.A.) (cf tableau III - 1). La molécule de P.A.A. a un moment dipolaire permanent $\mu = 2,48$ Debye, dû au groupement $N \rightarrow O$, orienté à $57^{\circ}31'$ du grand axe de la molécule (2). La constante diélectrique, mesurée en basse fréquence (3), normalement à l'orientation ($\epsilon_{\perp} = 5,86$) est plus élevée que la constante mesurée parallèlement à l'orientation ($\epsilon_{//} = 5,63$). L'anisotropie de constante diélectrique du P.A.A., $\epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$, est dite négative. Les molécules auront tendance à s'orienter normalement au champ électrique. Au contraire, aux fréquences optiques où seule intervient la polarisabilité électronique, l'anisotropie est inversée,

$$n^2_{//} = 3,42 \qquad n^2_{\perp} = 2,44 \qquad (4)$$

2°) Les effets électrohydrodynamiques (EHD) du champ électrique

L'effet du champ électrique n'est pas seulement d'agir sur les moments dipolaires, il est compliqué par la présence d'ions dans le milieu et par l'injection de porteurs aux électrodes. Ces deux modes de conduction interviennent dans la formation d'instabilité E.H.D. diverses que nous allons décrire rapidement

a/ Les striations de WILLIAMS et le modèle de CARR-HELFRICH

Dans le dispositif expérimental de WILLIAMS (5) dont l'utilisation est devenue courante, le cristal liquide est introduit entre deux lames de verre transparentes, conductrices sur leur face intérieure et dont la distance d est de quelques dizaines de microns (fig III - 1).

L'orientation des molécules est obtenue par la méthode de CHATELAIN, c'est-à-dire en frottant préalablement les lames de verre, sur une feuille de papier, suivant une direction unique (6). La cellule est éclairée par un faisceau parallèle, polarisé, normal aux plaques, le faisceau transmis est observé à l'aide d'un microscope de grande frontale.

En lumière polarisée parallèlement à l'orientation de repos, et pour une tension de 7 volts environ, des lignes brillantes

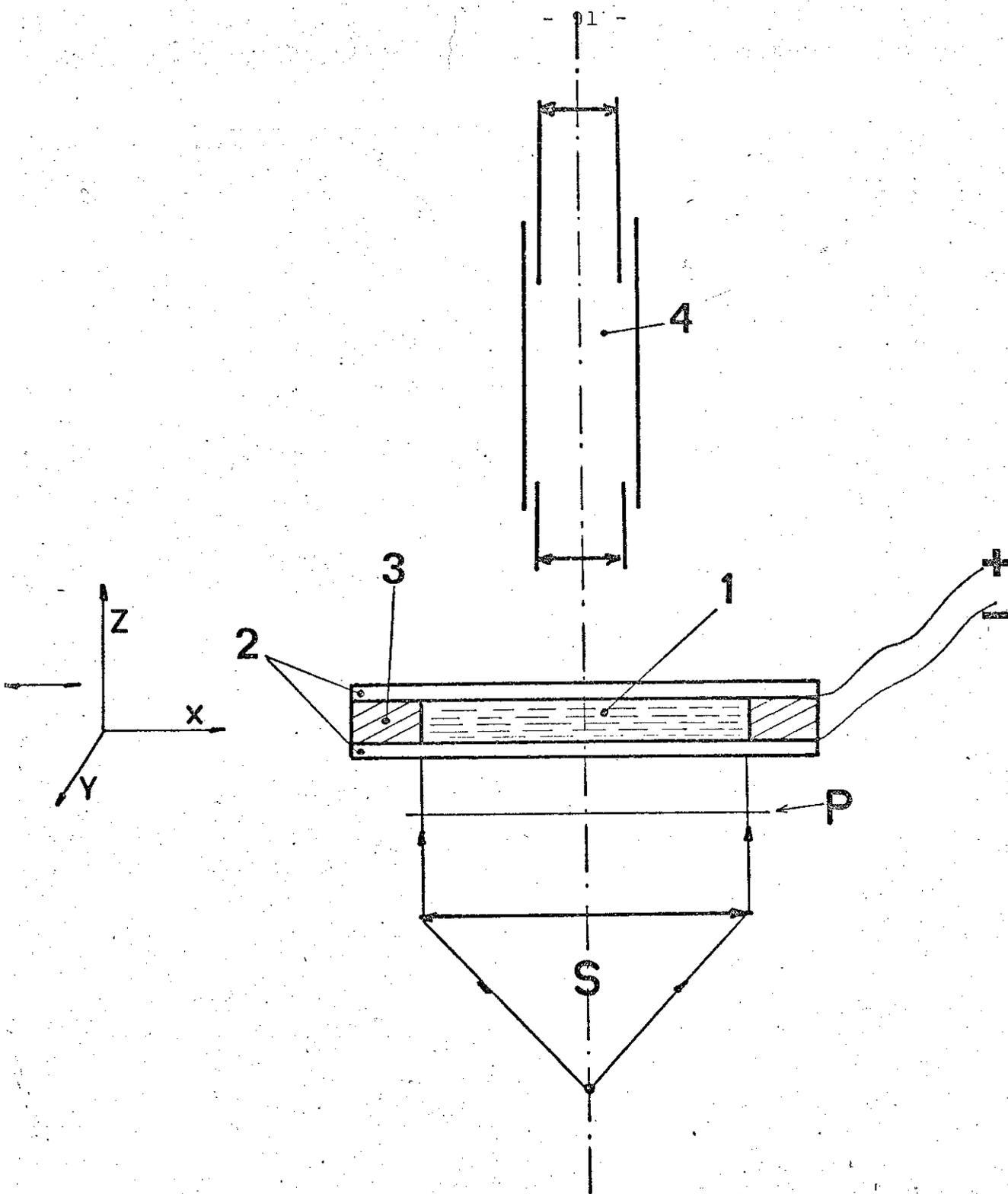


Fig III - 1
Dispositif pour l'étude d'une lame nématique
orientée soumise à une d.d.p.

- 1 - lame nématique orientée suivant Ox par frottement des plaques de verre,
- 2 - lames de verre transparentes recouvertes d'une couche de SnO₂ sur leur face interne,
- 3 - cales d'épaisseur,
- 4 - microscope,
- P - polariseur,
- S - source de lumière parallèle.

perpendiculaires à la direction du frottement apparaissent dans la préparation. Leur distance est un peu inférieure à la distance d des plaques quelle que soit la valeur de d . Les lignes sont appelées striations de WILLIAMS (5). Ce sont des focales, liées à la formation de cellules de convection cylindriques, qui déstabilisent le directeur, c'est-à-dire l'orientation des molécules, dans un plan normal à la préparation contenant la direction du repos. Selon un modèle dû à CARR (7) et à HELFRICH (8) les cellules de convection sont produites par les forces exercées par le champ sur des charges d'espace positives et négatives alternées provenant de l'anisotropie de conduction en volume (fig III - 2-a). L'anisotropie diélectrique étant négative ($\epsilon_{//} < \epsilon_{\perp}$), le champ appliqué stabilise les molécules dans leur position originelle, mais le champ créé par les charges d'espace tend à les déstabiliser. Il existe en plus un couple élastique stabilisant et un couple de cisaillement, dû à l'écoulement, qui lui, est déstabilisant. En écrivant l'égalité : couple stabilisant = couple déstabilisant, HELFRICH calcule le seuil de la tension d'apparition de l'instabilité. Le seuil ne dépend ni de l'épaisseur de la lame, ni de sa conductibilité, seuls interviennent les rapports d'anisotropie de constante diélectrique et de conductibilité et les constantes d'élasticité et de viscosité.

Le plus souvent, des réactions électrochimiques viennent perturber cet édifice par une injection désordonnée et imprévisible de nouveaux ions dans le milieu. Un moyen d'éviter ces réactions, est d'opérer avec une tension alternative, mais il faut adapter le modèle de CARR HELFRICH aux nouvelles conditions. L'étude théorique a été faite par E. DUBOIS-VIOLETTE, P.G. de GENNES et O. PARODI (9) (modèle D.G.P.). Ce modèle vérifié expérimentalement (10), prévoit par exemple, qu'au-dessous d'une fréquence seuil qui croît avec la conductibilité, la fluctuation temporelle du champ induit une fluctuation temporelle des charges d'espace de telle sorte que le sens des forces électriques ne dépend pas du temps, ce qui conduit également aux striations de WILLIAMS.

Un autre moyen d'éviter l'injection, est de placer le cristal liquide entre des membranes sélectives, suffisamment éloignées

l'une de l'autre. L'orientation est alors obtenue en appliquant un champ magnétique, dont dépend par ailleurs la tension de déclenchement de l'instabilité. A tension constante et pour un champ magnétique croissant, le retour à l'ordre nématique se traduit par la réapparition de l'anisotropie de conduction en volume (F. GASPARD, R. HERINO, F. MONDON) (11). Le modèle de CARR et HELFRICH est de nouveau vérifié dans des conditions fort différentes des conditions habituelles.

Remarque : le modèle de PENZ de la déstabilisation du directeur

Dans le modèle de HELFRICH et le modèle D,G,P., le directeur ne dépend que de x , cette fluctuation périodique spatiale est suffisante pour expliquer la formation des images observées par WILLIAMS. Cependant PENZ (12) remarque que la fluctuation spatiale du directeur doit également dépendre de z pour que soient respectées les conditions aux limites, à savoir la non déstabilisation au contact des plaques.

La lame nématique devient alors équivalente, pour une lumière polarisée suivant la direction de repos, à un réseau de lentilles minces convergentes et divergentes alternées (fig III-2-c)

b/ Le D.S.M. ou opalescence dynamique

Les striations de WILLIAMS, laissent généralement la place aux tensions croissantes à un autre effet E.H.D., appelé D.S.M. C'est un mouvement turbulent et fin, générateur d'une opalescence dynamique, d'où le nom de D.S.M. (Dynamic Scattering Mode) (13). Il correspond à une perturbation locale macroscopique de l'indice de réfraction. Le phénomène rappelle l'opalescence critique des gaz où les variations de l'indice de réfraction sont dues au fait que le gaz est, dans tout son volume, en cours de condensation. L'origine du D.S.M. est controversée, cependant la plupart des auteurs considèrent qu'il est provoqué par de l'injection.

c/ La structure en nid d'abeilles

Des chercheurs d'ORSAY (14) ont observé dans une lame de

fig. III-2 LES MECANISMES DE LA FORMATION
DES STRIATIONS DE WILLIAMS

fig. III-2a - Le modèle de CARR-HELFRICH

- . Le nématique est au préalable orienté dans la direction OX (représentée par la double flèche),
- . Des charges d'espace positives et négatives alternées, réparties comme sur la figure, entraînent le nématique dans un mouvement de convection cellulaire, ce qui contribue à la déstabilisation périodique des molécules dont l'orientation est représentée par le vecteur \vec{S} (le directeur).
- . Du fait des charges d'espace, le champ électrique local \vec{E} n'est pas normal aux plaques. L'anisotropie de conductibilité électrique favorise la composante du courant parallèle au directeur le courant \vec{J} , dirigé comme sur la figure produit les charges d'espace de départ.

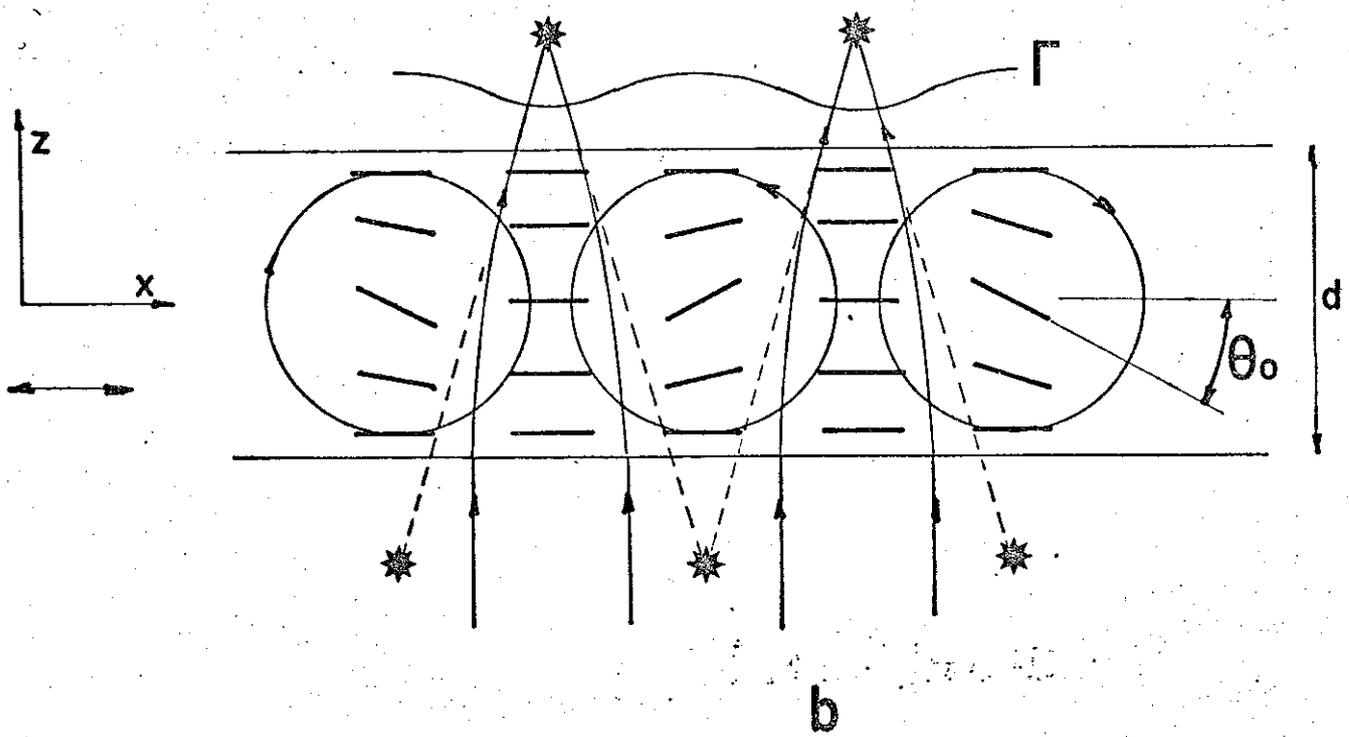
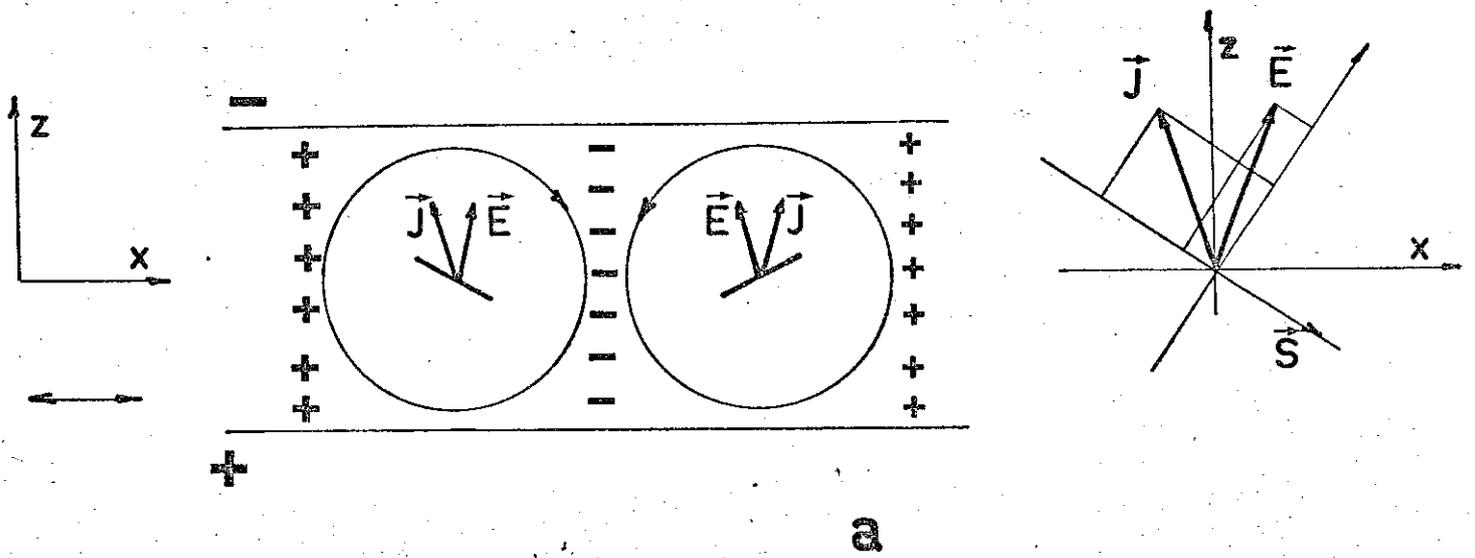
fig. III-2b

- . Selon PENZ (12), L'orientation du directeur dépend de x et de z :

$$\vec{S} = (\cos\theta, 0, \sin\theta)$$
$$\theta = \theta_0 \cos \frac{\pi x}{\lambda} \cos \frac{\pi z}{\lambda} \quad \text{avec } \lambda = d$$

Le directeur est schématiquement représenté par des barres plus ou moins inclinées par rapport à l'horizontale.

- . En raison de l'anisotropie de l'indice de réfraction, le chemin optique parcouru par un rayon lumineux polarisé suivant OX n'est pas le même suivant qu'il traverse une région où le directeur est déstabilisé ou une région où le directeur n'est pas déstabilisé. Il en résulte la formation d'un double réseau des focales virtuelles et réelles, F représente la surface d'ondes pour une lumière polarisée suivant OX. Le système n'a pas d'action particulière sur une lumière polarisée suivant OY.



fig, III-2c

La lame nématique ainsi déstabilisée, est équivalente pour une lumière polarisée suivant OX, à un réseau de lentilles cylindriques minces convergentes et divergentes alternées. Leur focale est f et leur diamètre $\frac{\delta}{2}$ où δ représente le diamètre des cellules de convection.

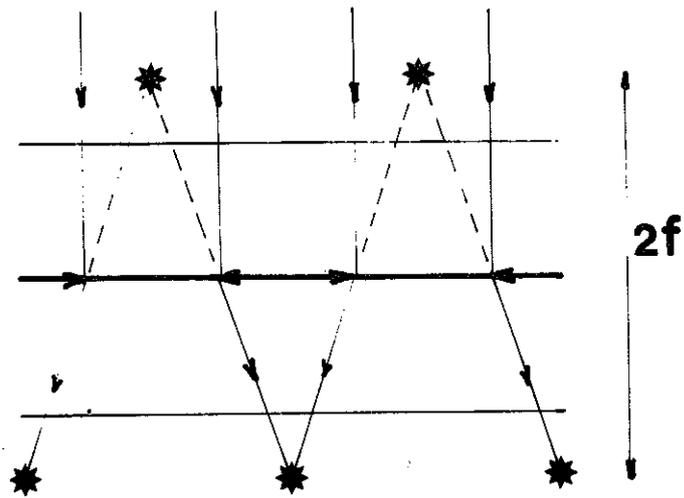
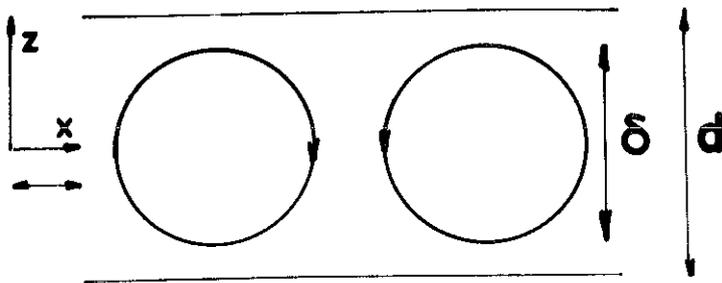
fig. III-2d - Les striations de WILLIAMS

La distance des plaques est $d = 50\mu$.

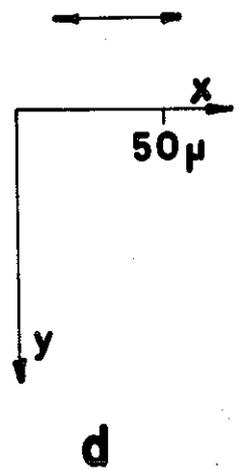
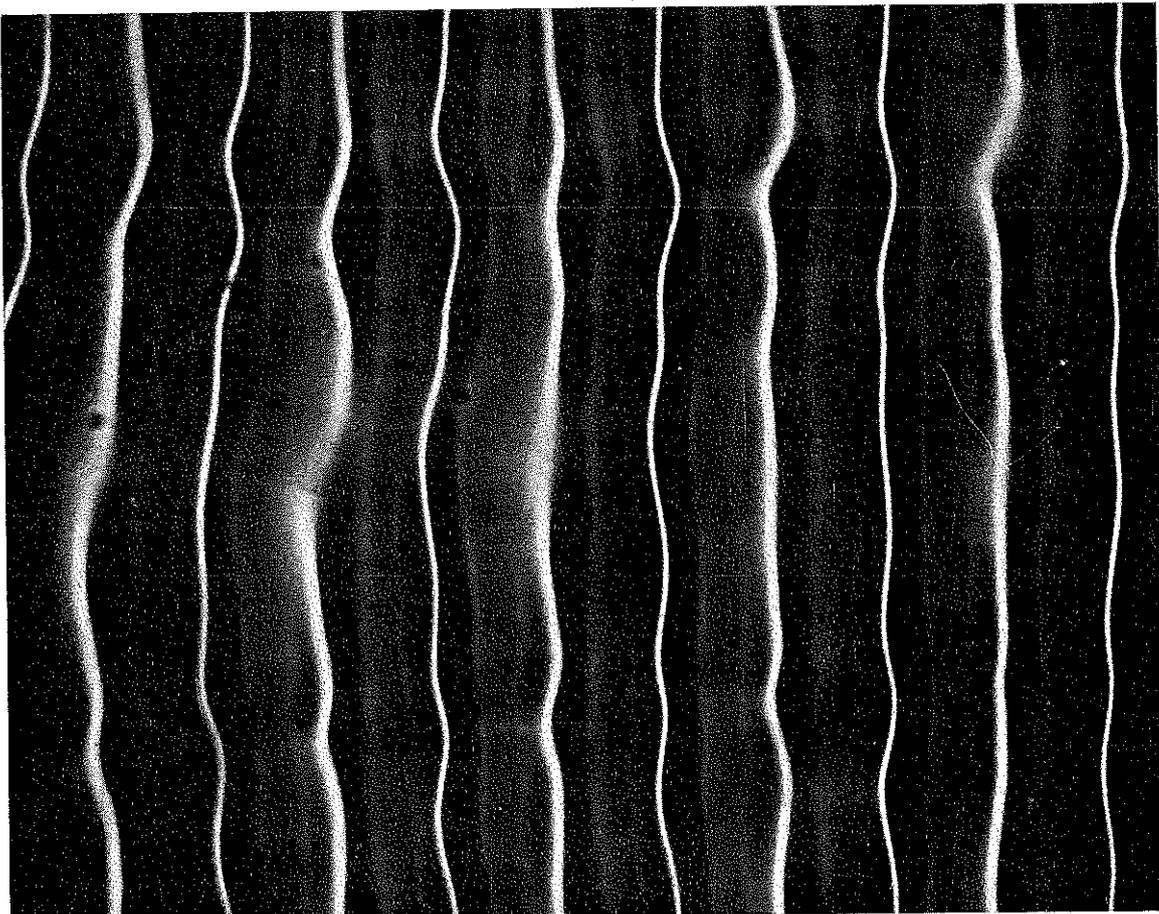
Les striations de WILLIAMS apparaissent vers 7 volts.

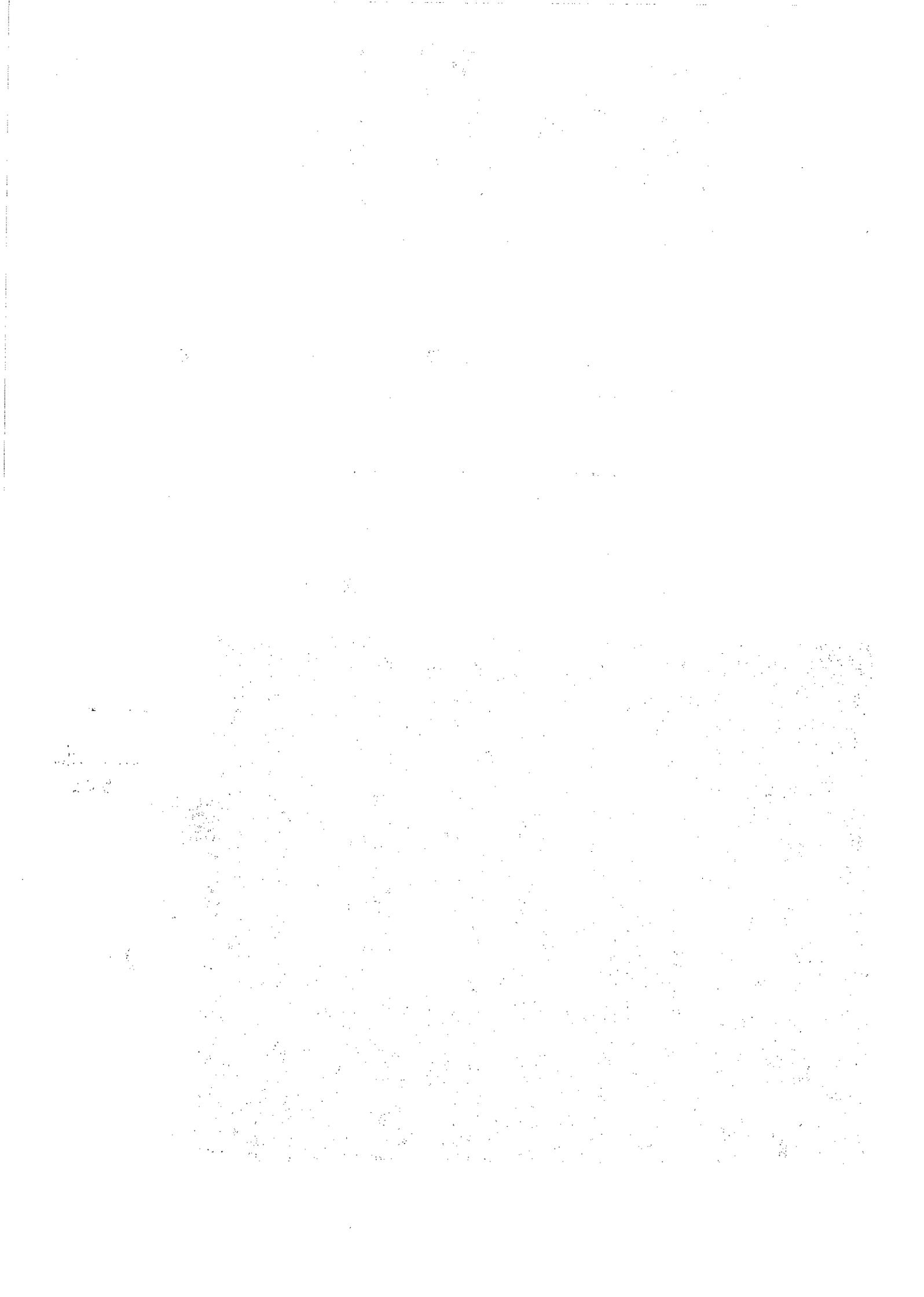
La valeur de δ , distance entre deux lignes brillantes consécutives (ou diamètre des cellules de convection) est ici de 34μ .

La mise au point sur le réseau de focales réelles et sur le réseau de focales virtuelles permet d'accéder à f , nous trouvons expérimentalement $f = 25\mu$.



c





M,B,B,A, orientée, soumise à une d,d,p, continue de 5 volts, un réseau de focales hexagonales (en nid d'abeilles), Elles sont produites par un mouvement ordonné du cristal liquide en cellules de convection d'axe vertical, le mouvement est parfois rendu visible par la présence de poussières dans la préparation, Ces cellules rappellent celles de BENARD (15) qui apparaissent dans un liquide visqueux chauffé par en-dessous,

d/ La structure à pas variable de VISTIN'

Aux tensions où habituellement apparaît le D.S.M., VISTIN' d'une part (16) et GREUBEL et WOLFF d'autre part (17), ont observé des striations dont la périodicité dépend de la tension. La lame diffracte un pinceau lumineux qui la traverse comme un réseau dont le pas serait variable.

Une interprétation théorique de la structure à pas variable a été proposée par PENZ et FORD (18), à partir du modèle de base de CARR et HELFRICH, et en reprenant l'hypothèse de la double dépendance spatiale de la fluctuation du directeur. L'existence possible de plusieurs demi-périodes suivant l'axe des z correspondrait alors à la formation de plusieurs réseaux de cellules de convection superposés.

3°) Objet de cette étude

Bien que ces effets E.H.D. soient associés à la conduction, très peu de tentatives ont été faites pour la maîtriser et par conséquent pour mieux analyser ses effets. Le contrôle de la conduction doit nous aider à répondre à quelques questions en suspens.

Il semble bien établi que les striations de WILLIAMS soient causées par l'anisotropie de conduction en volume, mais pouvons-nous associer un mode de conduction à chacun des autres effets E.H.D. ? L'origine du D,S,M., par exemple, est controversée. Selon PENZ et FORD (18), le D,S,M, est le résultat de la compétition entre deux structures, celle de WILLIAMS et celle de VISTIN' par exemple, Selon TURNBULL (19), le D,S,M, est un effet de la conduction en volume. Cependant la plupart des auteurs associent

le D.S.M. à l'injection, est-ce alors une instabilité de FELICI ? c'est-à-dire une instabilité comme celle que nous avons rencontrée dans le nitrobenzène ?

Le caractère doublement périodique de la fluctuation spatiale du directeur admis par PENZ et FORD n'a jamais été vérifié expérimentalement. Pouvons-nous le faire par une analyse plus précise de la structure de VISTIN' ? Cette structure est-elle compatible avec le modèle de CARR et HELFRICH repris par la théorie de PENZ et FORD ?

C'est à cet ensemble de questions que nous allons tenter de répondre. Nous ferons largement appel à des considérations qui sont du domaine de l'électrochimie. Ces considérations nous permettront en outre de proposer une méthode apte à éviter la dégradation d'un cristal liquide nématique soumis au D.S.M.

A - CONTROLE DE LA CONDUCTION
ET CLASSIFICATION DES EFFETS E.H.D.
DANS UNE LAME NEMATIQUE EN TENSION CONTINUE

1°) Influence de la stabilité chimique et électrochimique

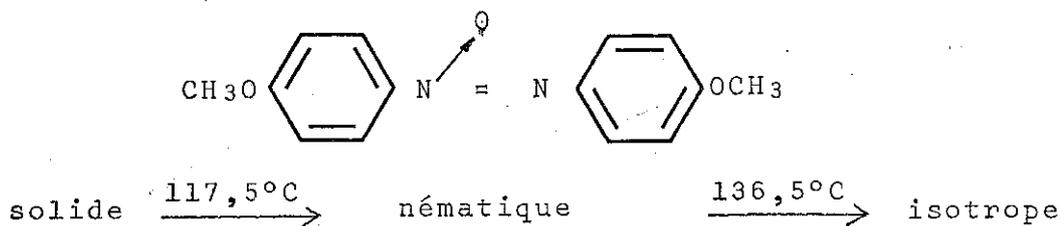
A deux catégories de substances nématiques d'anisotropie diélectrique négative semblent correspondre deux catégories d'effets E.H.D.

La structure à pas variable n'a été observée que dans le para-axo-xy-anisole (P.A.A.) et le méthoxy-butyl-azoxy-benzène (M.B.A.B. ou MERCK IV). Le P.A.A. et le M.B.A.B. ont une formule chimique voisine avec un groupement $N \rightarrow O$ (azoxy) entre les deux noyaux benzéniques (tableau III - 1). Ils ont en commun d'être chimiquement stables et électriquement isolants, la résistivité du M.B.A.B. est comprise entre $2 \cdot 10^{10}$ et $2 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ si la préparation est soigneusement faite.

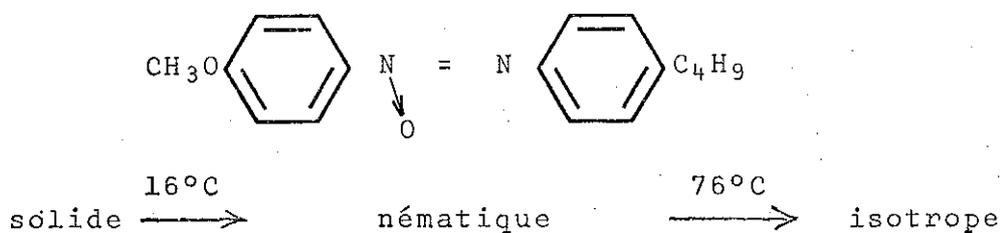
En revanche, les seuls effets E.H.D. observés en tension continue dans la méthoxy benzilidène butyl aniline (M.B.B.A.) sont des structures en nids d'abeilles (14) ou bien le D.S.M. Le M.B.B.A. est une base de SCHIFF, peu stable en présence d'eau, car hydrolysable ; sa résistivité dépasse difficilement $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. L'oxydation de la molécule à l'anode, se traduit en définitive par la libération de protons dans le milieu, lesquels agissent comme des catalyseurs de la réaction d'hydrolyse qui à son tour libère de nouveaux protons (20-21).

Il semble logique, dès lors, d'associer le D.S.M. à la faible stabilité du milieu et à l'injection. Le fait que la structure à pas variable ait été aussi peu observée et étudiée, s'expliquerait par les tensions élevées qu'elle requiert et qui sont génératrices d'injection. Il faut alors regretter que la plupart des études sur l'E.H.D. des cristaux liquides nématiques aient

Para azoxy anisole (P.A.A.)



Méthoxy butyl azoxy benzène (M.B.A.B.) (ou Merck IV)



Méthoxy benzilidène butyl aniline (M.B.B.A.)

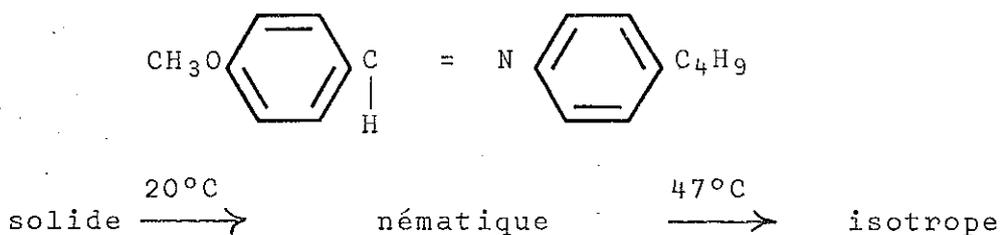


TABLEAU III - 1

Les cristaux liquides nématiques
d'anisotropie diélectrique négative ($\epsilon_{//} < \epsilon_{\perp}$)
les plus étudiés

été faites avec du M.B.B.A. La raison de ce choix est que le M.B.B.A. est la première substance synthétisée à avoir présenté une phase nématique à la température ambiante ; le M.B.A.B. est également nématique à l'ambiante mais sa synthèse est plus récente.

2° Influence d'un dopage approprié sur la conductibilité et les effets E.H.D. dans une lame de M.B.A.A.

Le M.B.A.B. est choisi à cause de sa très bonne stabilité chimique, notamment en présence de traces d'eau, et de sa faible conductibilité résiduelle. La conductibilité mesurée en alternatif à 1 kc est de $2 \cdot 10^{10} \Omega \times \text{cm}$. Dans une cellule de 50 μm , soumise à une tension continue de 10 V, la résistivité apparente devient $2 \cdot 10^{11} \Omega \times \text{cm}$ par effet de saturation (tableau III - 2),

a/ Dopage avec une espèce susceptible de conduire à la formation de complexes à transfert de charges.

Il a été noté que la tension d'apparition du D.S.M. pouvait être abaissée en dopant le cristal liquide avec des accepteurs d'électrons (22). La comparaison des spectres U.V. montre que des complexes à transfert de charges ont été formés. Deux interprétations du rôle des accepteurs sont alors possibles :

- si le complexe est dissocié, la présence d'ions favorise la formation de la couche double et par conséquent l'attaque électrochimique du cristal liquide ou de l'accepteur.
- si le complexe n'est pas dissocié, les accepteurs étant des espèces facilement réductibles, vont donner lieu à une injection à la cathode (23).

Ces deux effets se conjuguent évidemment et quelle que soit l'interprétation donnée, le dopage avec des accepteurs ne peut que favoriser l'injection.

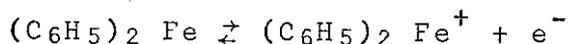
Nous avons obtenu le même effet en dopant le M.B.A.B. avec de l'iode en concentration de 10^{-3} M/l , la conductibilité en volume est fortement augmentée. Ce comportement d'un composé aromatique

polaire en présence d'iode est connu (24) (nous ayons d'ailleurs observé des effets semblables avec le nitrobenzène (25)).

Nous allons maintenant étudier l'effet de deux substances au comportement électrique moins ambigu, parce qu'elles ne donnent pas de complexes à transfert de charges. L'une, le ferrocène doit donner lieu à une injection positive, sans modifier la conduction en volume, l'autre $K^{\circ}SbCl_6$ (lire $KSbCl_6$ couronné) doit avoir pour effet d'augmenter la conduction en volume.

b/ Dopage avec une espèce facilement oxydable : le ferrocène

Le ferrocène dont nous rappellerons les propriétés électrochimiques dans la suite de l'exposé, est très facilement oxydable en ions ferricinium :

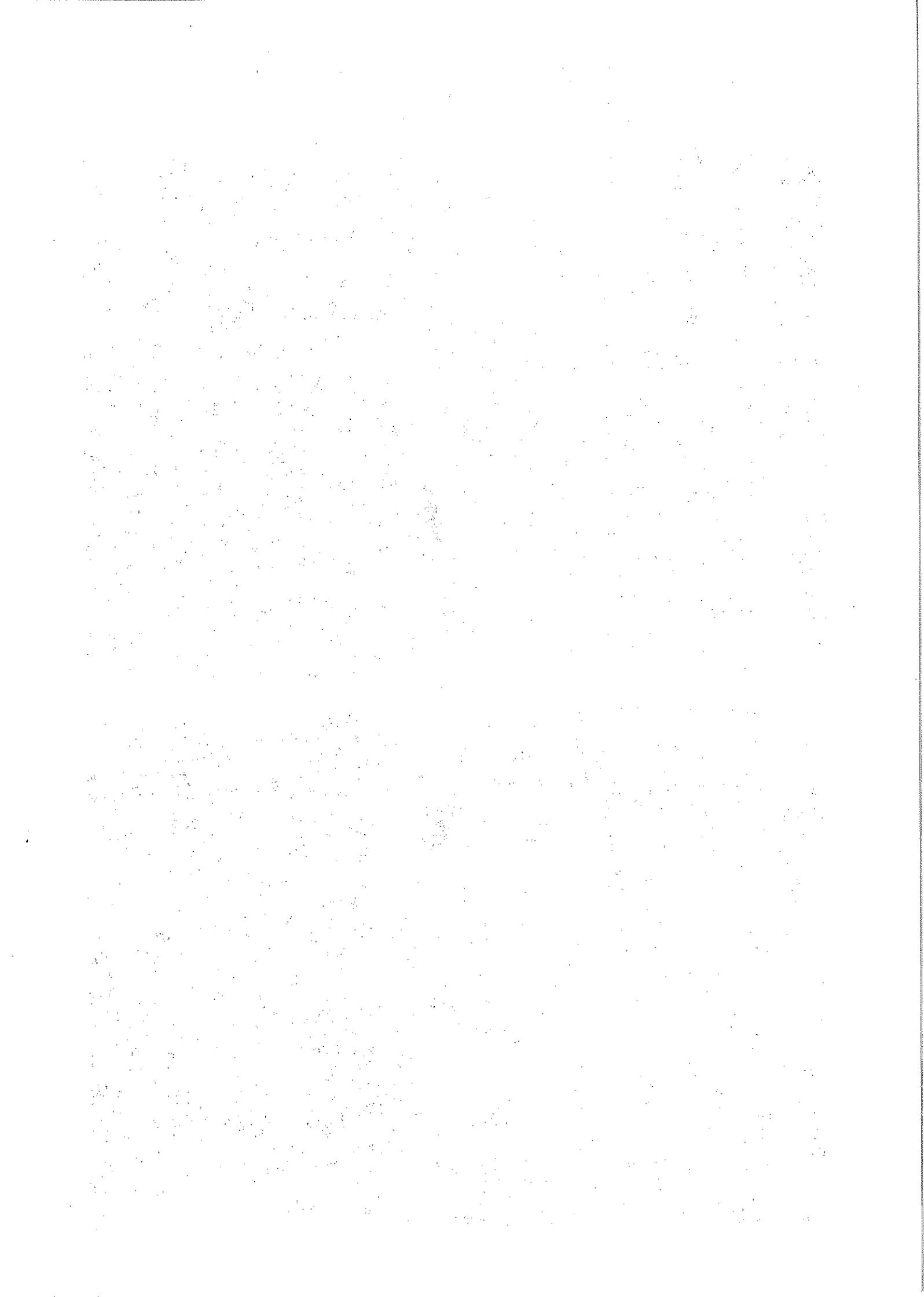


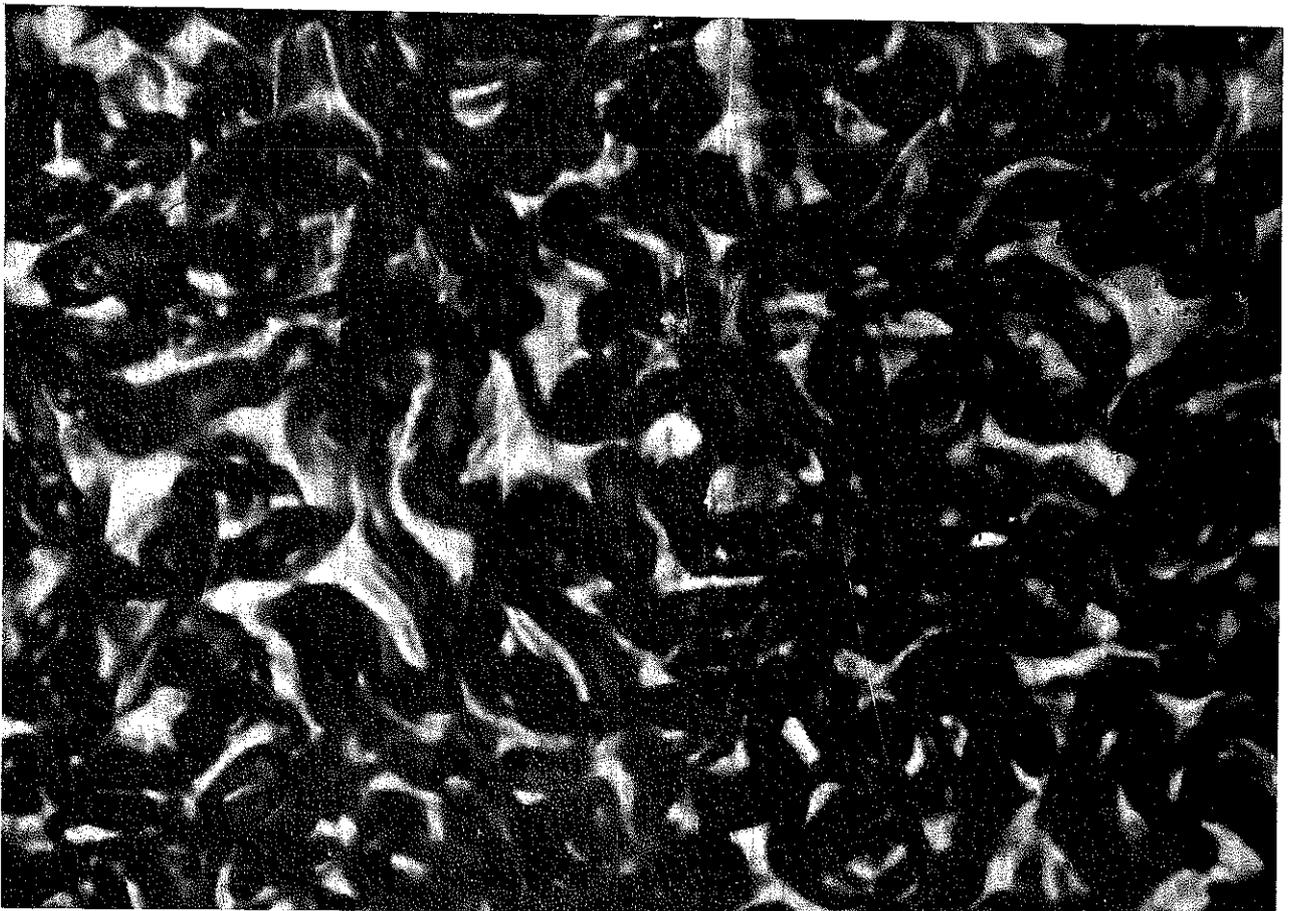
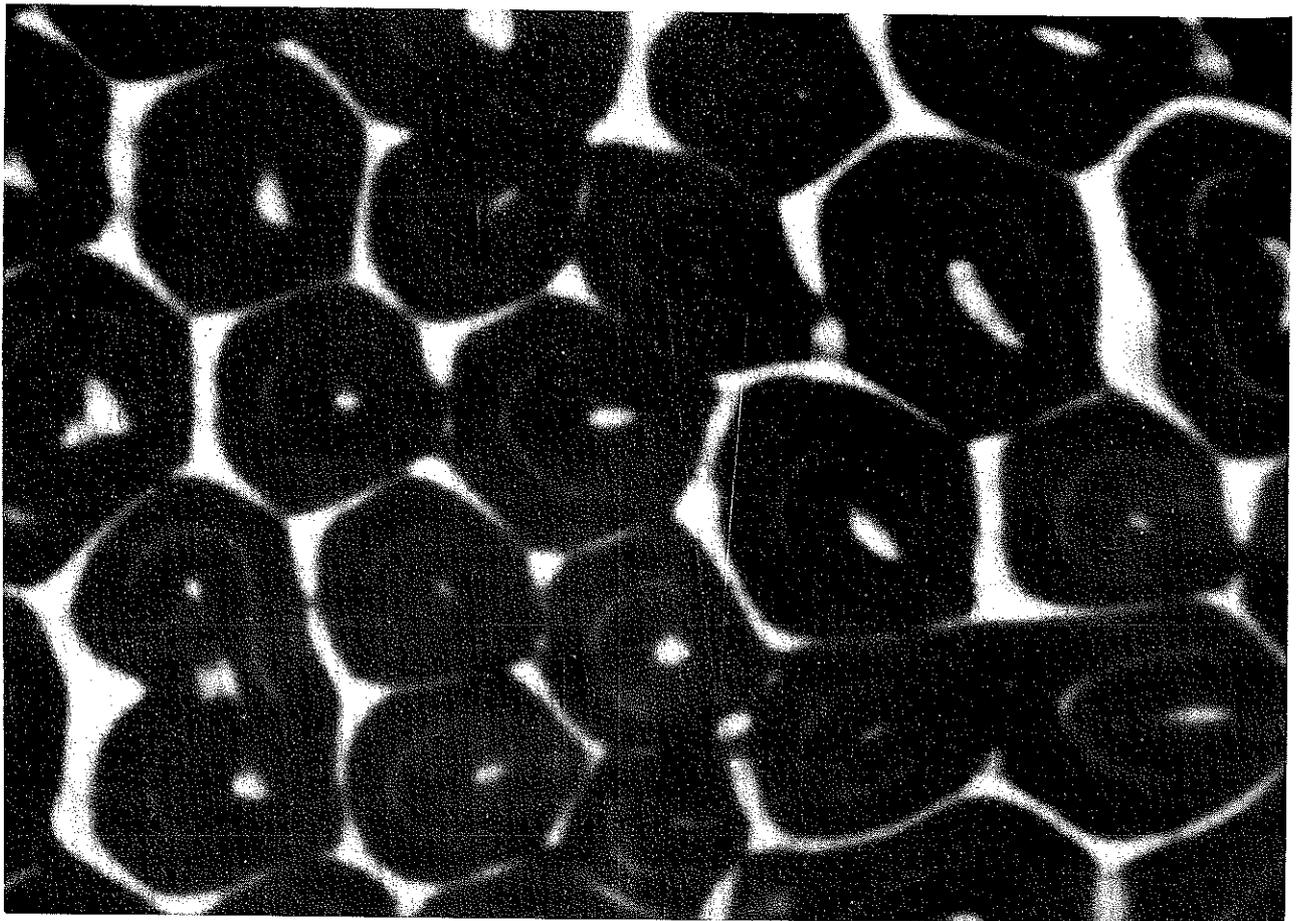
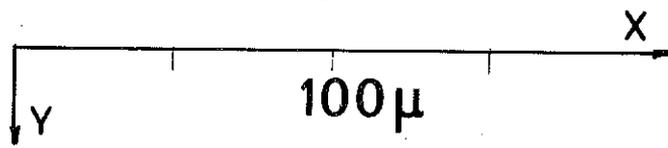
Sa présence dans le M.B.A.B. ne change pas la résistivité en alternatif, c'est-à-dire la conductibilité en volume mais multiplie le courant par dix ou cinquante en continu.

Si le M.B.A.B. est faiblement dopé avec du ferrocène (concentration de 10^{-3} M/l), il apparaît pour une tension inférieure au seuil des striations de WILLIAMS quelques cellules de BENARD qui font penser à une injection par point. Ces cellules se multiplient jusqu'à se toucher au fur et à mesure qu'augmente la tension, elles deviennent alors hexagonales (fig III - 3), se sont les cellules en nids d'abeilles déjà observées dans le M.B.B.A. pur (14)

Puis les cellules s'associent entre elles deux par deux, puis trois par trois et ainsi de suite pour donner des striations de WILLIAMS. Au-delà de 10 volts apparaît le D.S.M.

Si la concentration du ferrocène est de 10^{-2} M/l, des mouvements lents apparaissent vers 5 volts qui conduisent au D.S.M. sans intermédiaires (fig III - 4),





Les effets électrohydrodynamiques de l'injection

Fig III - 3

Cellules en nids d'abeilles caractéristiques d'une injection faible dans du M.B.A.B. dopé avec du ferrocène à raison de 10^{-3} M/l vers 7 V.

Fig III - 4

Le D.S.M. est caractéristique d'une injection plus forte. M.B.A.B. dopé avec du ferrocène (10^{-3} M/l) vers 16 V.

c/ Dopage avec une espèce susceptible d'augmenter la conduction en volume : $K^{\circ}SbCl_6$

Les sels habituellement utilisés en électrochimie, en milieu organique, sont très peu dissociés dans un cristal liquide, parce que sa constante diélectrique est trop faible. Un moyen d'obtenir un sel dissocié dans un milieu peu polaire, est d'enfermer au préalable, le cation à l'intérieur d'une molécule organique ayant la forme d'une couronne (26). La distance minimale d'approche des paires d'ions est augmentée ce qui augmente considérablement leur possibilité de dissociation,

Des expériences ont été faites avec $KSbCl_6$ couronné par du dicyclohexyl 18 crown 6, la résistivité du M.B.A.B. dopé à raison de 10^{-3} M/l (27) passe à $10^6 \Omega \times cm$ (Tableau III - 2),

Ce dopage fait apparaître des mouvements lents dès 5 volts suivis du D.S.M. aux tensions plus élevées.

Préparation	Courant I en nA/cm ² sous 10 V	ρ alternatif en $\Omega \times cm$.
M.B.A.B. pur	10	$2 \cdot 10^{10}$
M.B.A.B. + ferrocène 10^{-3} M/l	100	$2 \cdot 10^{10}$
M.B.A.B. + ferrocène 10^{-2} M/l	600	$2 \cdot 10^{10}$
M.B.A.B. + I_2 10^{-3} M/l	5 000	$2 \cdot 10^8$
M.B.A.B. + $K^{\circ}SbCl_6$ 10^{-3} M/l	5.000	10^6

TABLEAU III - 2

Influence du dopage par diverses espèces sur la conductibilité du M.B.A.B.

3°) Comportement électrohydrodynamique du M.B.A.B. pur

Le M.B.A.B. pur donne des striations de WILLIAMS et le D.S.M. si la préparation est faite sans précautions spéciales. Si la préparation est soigneusement faite, de manière à éviter l'injection (voir au paragraphe suivant la marche à suivre), il est possible de voir la structure à pas variable. Il est même possible, dans certains cas, de ne voir qu'elle sans passer par les striations de WILLIAMS.

Il arrive que dans une cellule maintenue sous tension suffisante, les striations de WILLIAMS n'apparaissent qu'au bout d'un temps variable, qui peut atteindre une à deux heures dans certaines régions de la préparation. Elles se forment sans doute à la suite d'une contamination du milieu par des réactions électrochimiques qui produisent du D.S.M. en certains points et sur les bords de la cellule. Ces réactions sont vraisemblablement liées à la présence d'eau et d'oxygène.

4°) Classification des divers effets E.H.D.

Il suffit d'un faible courant d'injection d'ions ferricinium pour provoquer le D.S.M. et empêcher la formation des striations de WILLIAMS et de VISTIN'. Une conduction élevée conduit elle aussi au même résultat, vraisemblablement parce qu'elle permet la constitution d'une couche double et l'attaque électrochimique du cristal liquide lui-même.

Le tableau III - 3 montre qu'il y a compétition entre deux classes d'instabilités, celles qui apparaissent en l'absence d'injection (striations de WILLIAMS et de VISTIN') et celles qui sont liées à l'injection (cellules en nids d'abeilles et D.S.M.)

Un moyen commode pour distinguer les deux classes d'instabilités est le suivant : les striations de WILLIAMS et de VISTIN' ne transmettent pas de lumière si un analyseur est croisé avec le polariseur (lequel est parallèle à l'orientation de repos O_x)

Etat du cristal liquide	Effets E.H.D. par ordre de tension croissante
cristal liquide électrochimiquement stable très pur (M.B.A.B.) $\rho > 4.10^{10} \Omega \times \text{cm}$	structure à pas variable (de 20 V à 120 volts et au-delà)
cristal liquide pur et électrochimiquement stable MBAB $\rho = 2.10^{10} \Omega \times \text{cm}$	striations de WILLIAMS (7 V) structure à pas variable (20 V)
M.B.A.B. faiblement dopé avec du ferrocène (10^{-3} M/l) ou M.B.B.A. pur (instable)	cellules de BÉNARD isolées (4V) structure en nids d'abeilles (6 V) striations de WILLIAMS (7 V) D.S.M. (8 V)
M.B.A.B. fortement dopé avec du ferrocène (10^{-2} M/l) ou rendu conducteur $\rho < 10^9 \Omega \times \text{cm}$	D.S.M. lent à partir de 5 V

TABLEAU III - 3

Divers effets E.D.H. dans un cristal liquide nématique en fonction de la réactivité électrochimique du milieu, et de sa conductivité électrique. (tension continue, cellules sandwich de 50 μm).

La déstabilisation du directeur a donc lieu dans le plan normal à la préparation qui contient la direction de la polarisation. En revanche, les structures en nids d'abeilles, le D.S.M. et certains mouvements qui ne sont rien d'autres qu'un D.S.M. lent (vers 5 V par exemple) permettent la transmission d'une partie la lumière entre polariseur croisé. Certaines molécules peuvent donc être partiellement orientées dans la direction Oy dans les régions où la lumière est transmise. Ceci s'explique par le caractère turbulent des mouvements. Dans les cellules de BENARD, la déstabilisation a lieu par transport du fluide dans l'axe de la cellule avec retour par la périphérie, ces régions de convection sont les plus turbulentes et dessinent le réseau observé.

Le fait que les striations de WILLIAMS n'apparaissent pas dans une préparation très isolante, confirmerait une nouvelle fois, l'hypothèse de CARR selon laquelle elles sont provoquées par la conduction en volume. Elles ne peuvent apparaître faute de porteurs (bien que si la conductibilité est suffisante, le phénomène soit indépendant de la valeur absolue de celle-ci et ne dépende que du rapport d'anisotropie $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}$).

B - SUR LE MECANISME DU D.S.M.

Si l'origine des striations de WILLIAMS semble bien établie celle du D.S.M. est encore controversée.

Nous avons déjà signalé que selon PENZ et FORD (18), le D.S.M. est le résultat de la compétition entre deux modes. Cette hypothèse doit être rejetée car le passage des striations de WILLIAMS à la structure de VISTIN' (fig III - 5) se fait sans turbulence, de même que l'évolution de la structure de VISTIN' à tension croissante.

Selon R. TURNBULL (19), le D.S.M. est le fait d'un processus de dissociation - recombinaison en volume, générateur de charges d'espace à proximité des électrodes. Ce modèle n'est pas compatible avec ce que nous savons de l'effet du ferrocène, le ferrocène en effet favorise le D.S.M. bien qu'il n'ait pas d'action sur la conduction en volume.

Comme nous l'avons vu et en accord avec la plupart des auteurs, il convient de rendre responsable du D.S.M., des réactions électrochimiques qui injectent des ions dans le milieu. Ce sont des réactions électrochimiques incontrôlées qui provoquent une dégradation du cristal liquide. Cependant le D.S.M. ne peut être comparé aux instabilités qui se développent dans un liquide isotrope en présence d'injection, car, comme l'ont fait remarquer FELICI et TOBAZEON (28), il apparaît à des tensions bien trop faibles. Nous ajouterons que même dans le cristal liquide le plus isolant, le temps de transit des ions est supérieur au temps de relaxation de la conduction, dans les cellules habituellement utilisées, aux tensions où apparaît le D.S.M. (Pour le M.B.A.B. très pur, de résistivité $2.10^{10} \Omega \times \text{cm}$, nous trouvons $\rho_e = 0,01 \text{ s}$; la mobilité des ions est de l'ordre de $\mu \approx 0,6.10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, même en multipliant cette valeur par 10 pour tenir compte de la turbulence, le temps de migration est supérieur à 0,05 S pour 10 V et 50 μm).

De ce fait, une charge d'espace uniformément distribuée en volume, comme celle que nous avons observée dans le nitrobenzène, ne peut se maintenir. En dopant le M.B.A.B. avec du ferrocène, il est d'ailleurs possible d'obtenir un courant d'injection qui est de 100 à 600 nA/cm² bien supérieur au courant limité par charge d'espace, qui devrait être au plus de 25 nA/cm² après avoir multiplié par 10 la mobilité électrochimique.

Ces arguments montrent que le D.S.M. n'est pas une instabilité de FELICI. Il est en revanche concevable que l'injection désordonnée de charges vienne désorganiser l'édifice décrit par CARR et HELFRICH et par conséquent créer de la turbulence. Il est également possible que l'injection déstabilise les molécules qui sont au voisinage immédiat des électrodes, annulant de ce fait le rôle primordial qu'elles ont dans l'orientation de toute la lame nématique.

C - ANALYSE DE LA STRUCTURE A PAS VARIABLE DE VISTIN'

1°) Traitement des électrodes et dispositif expérimental

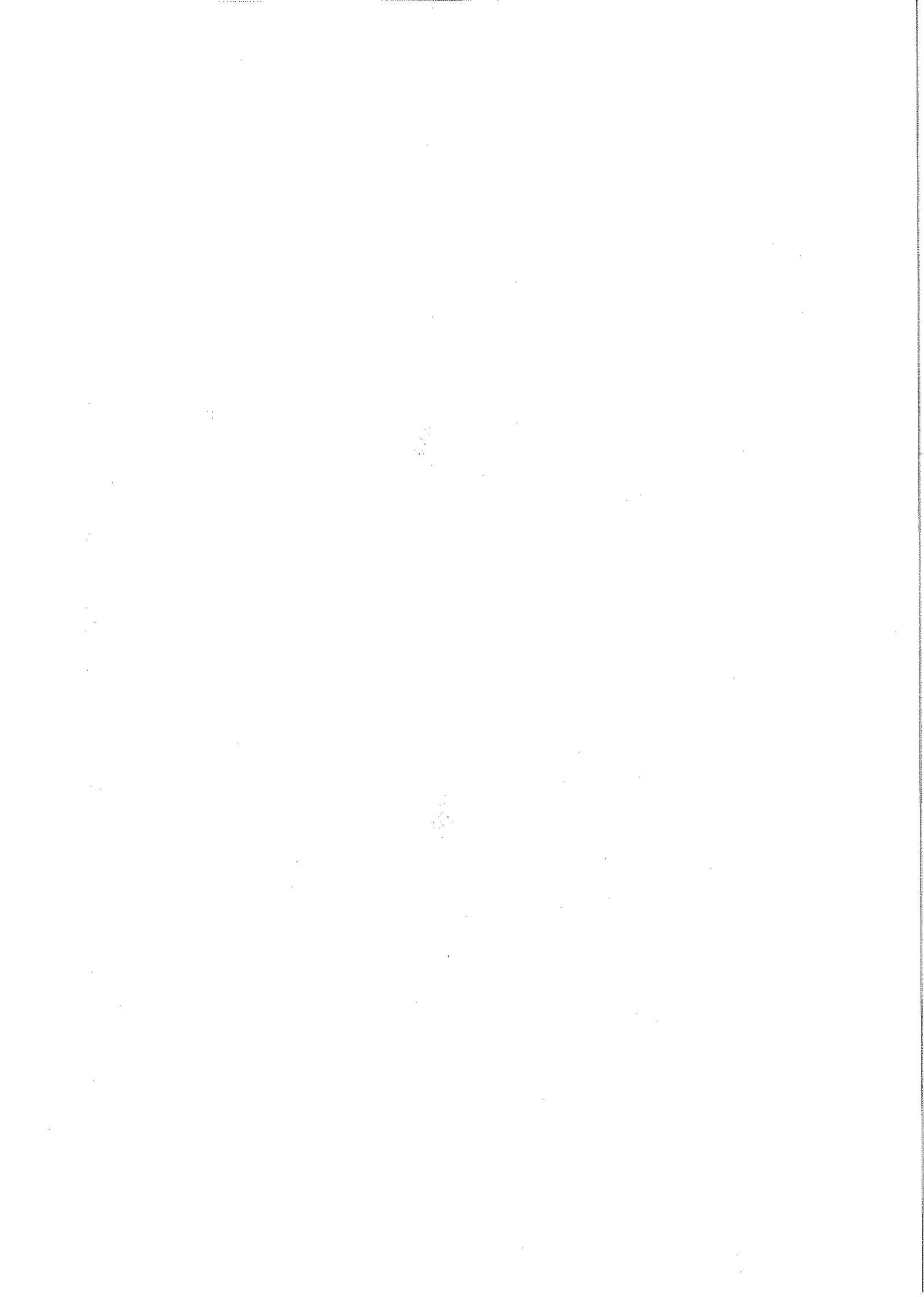
La structure à pas variable ne peut être observée en présence d'injection, c'est pourquoi nous avons cherché le procédé le plus efficace pour obtenir des électrodes très propres. L'expérience nous a conduit au traitement suivant : les plaques sont plongées dans une cuve à ultrasons contenant dans l'ordre les solutions ou liquides suivants, eau distillée et détergent, eau distillée, acétone, éthanol, eau distillée. Les dernières gouttes d'eau sont chassées par un jet d'air comprimé et les plaques conservées dans une étuve. La présence de rayures ou de taches conduit irrémédiablement au D.S.M. L'orientation est obtenue par frottement sur du papier, selon la méthode de CHATELAIN. Le dispositif d'observation est celui de WILLIAMS déjà décrit. La lumière est polarisée parallèlement à l'orientation de repos Ox et il n'y a pas d'analyseur. La distance entre les plaques est $d = 50 \mu m$.

2°) Analyse des images

Les striations de WILLIAMS apparaissent vers 7 volts (fig III - 2) cependant que certaines régions de la préparation restent dépourvues de striations. La structure commence à se désorganiser vers 11 volts (fig III - 5), cette désorganisation ne peut être comparée au D.S.M., il n'y a pas de turbulence, même lente, de plus il n'y a pas de transmission de la lumière si un analyseur est croisé avec le polariseur.

Peu à peu, au fur et à mesure qu'augmente la tension, la structure se réorganise, pour donner vers 20 volts des striations qui ont tourné de 90° (fig III - 6).

Une première observation, à tension croissante, montre une suite d'images difficiles à analyser. L'analyse plus précise à



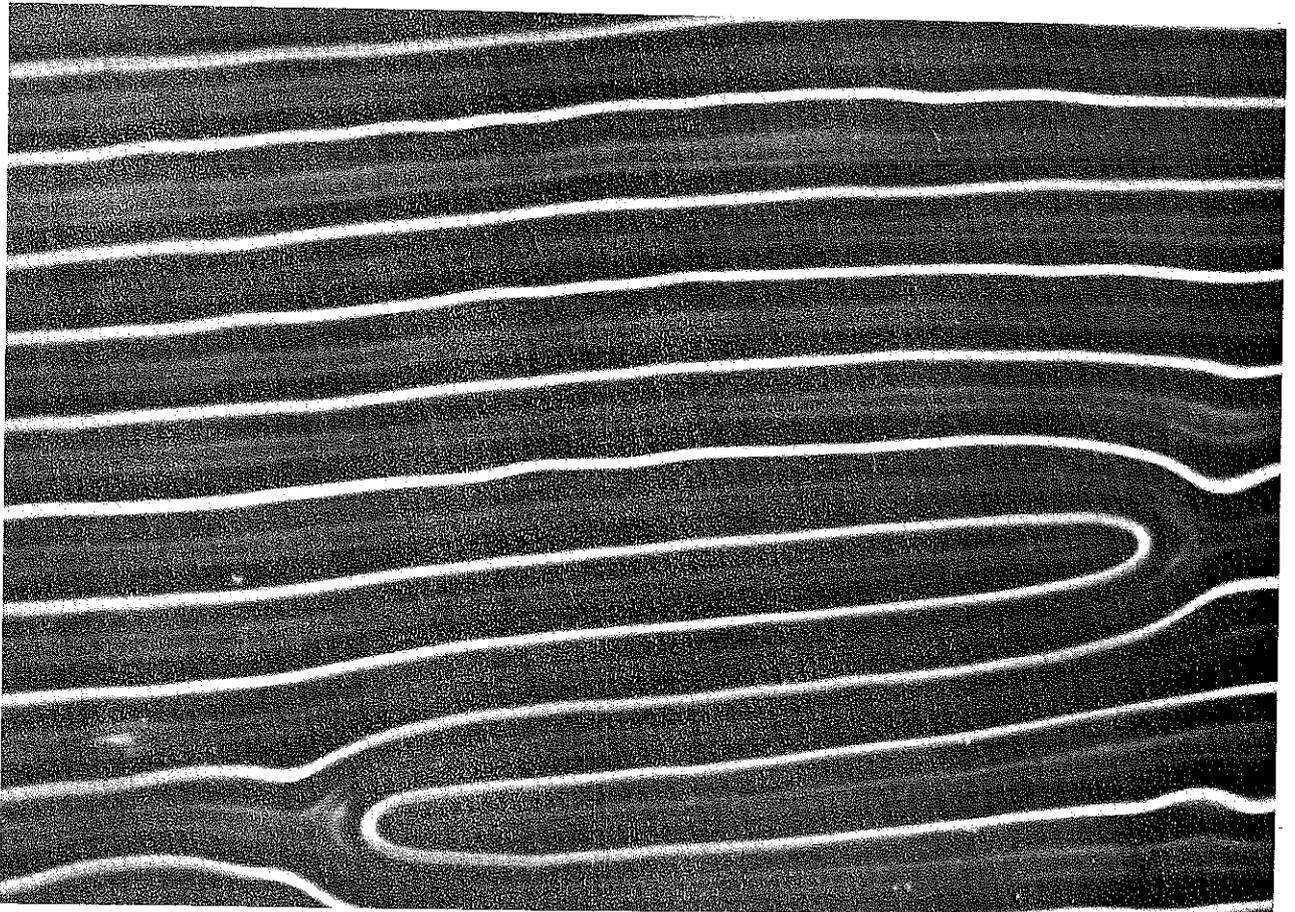
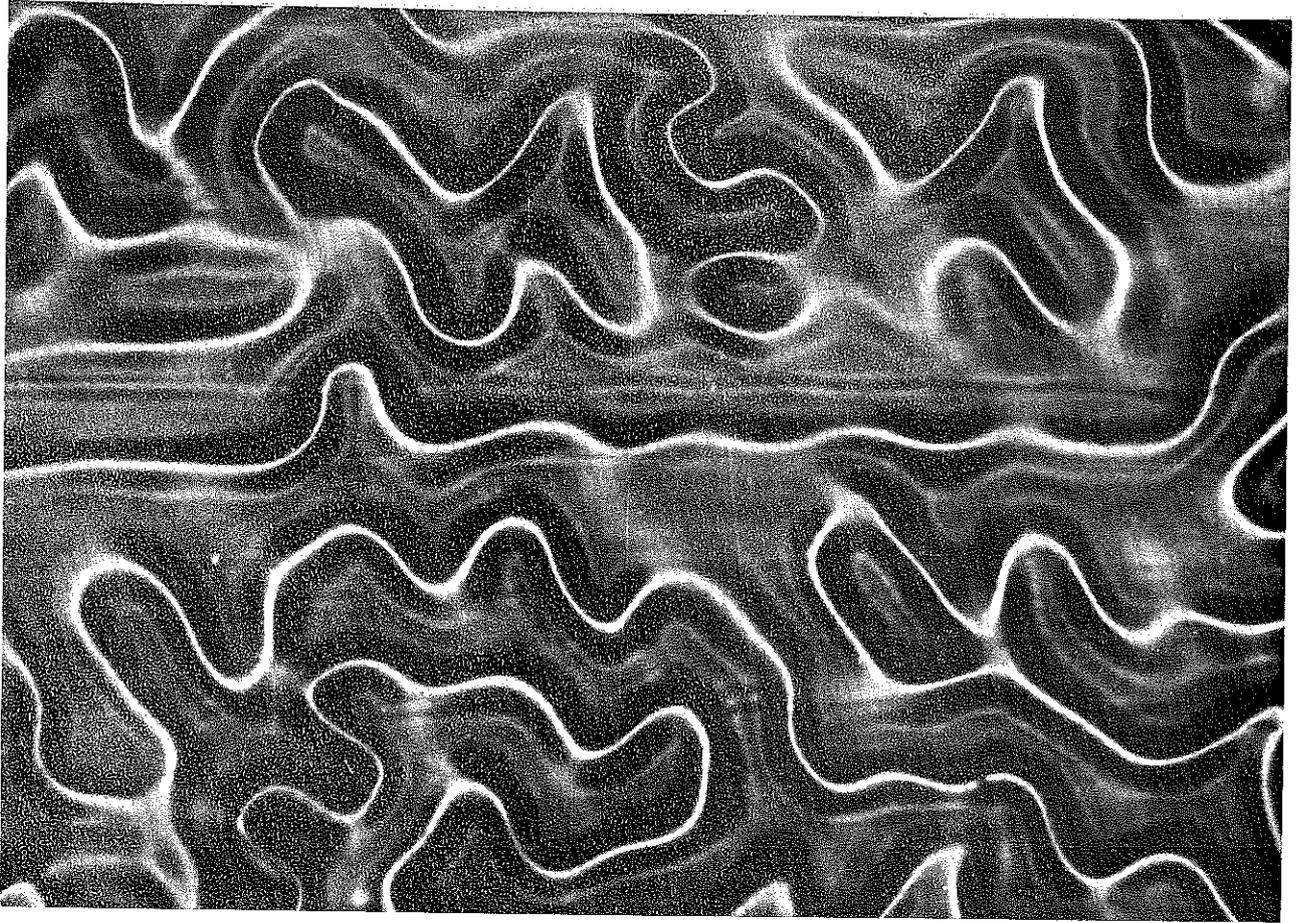
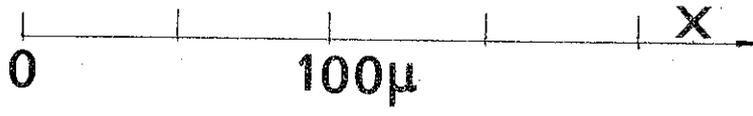


Fig III - 5

Lorsque la tension dépasse 7 volt, les striations de WILLIAMS se désorganisent progressivement, mais cette désorganisation n'a rien de comparable au D.S.M. La tension est ici de 11 Volt.

Fig III - 6

Une nouvelle structure, parallèle à la direction de repos apparaît vers 20 Volt. Il n'y a que deux réseaux de focales. La demi-période est $\delta = 25 \mu$.

partir d'un grand nombre de photographies montre que la lumière provient de plusieurs réseaux de focales appartenant à plusieurs plans,

Par extension du modèle de PENZ proposé pour les striations de WILLIAMS, nous avons choisi de comparer ces images avec celles qui seraient transmises par des réseaux de lentilles minces superposées. Ce modèle de réseaux de lentilles permet d'expliquer toutes les images observées si l'on adopte une focale proportionnelle à la demi période δ des images (fig III - 2). Cette focale est mesurée directement dans le cas des striations de WILLIAMS, nous avons trouvé $f = 25 \mu$ pour $\delta = 34 \mu$. Quelques images caractéristiques ont été photographiées et sont répertoriées dans le tableau III - 4.

Cependant l'évolution à tension croissante a lieu de manière continue et il est bien difficile de préciser à quel moment exact apparaît une nouvelle demi période. La seconde semble se former à partir de 20 volts ; les lignes focales se tordent et donnent naissance à des antennes imbriquées particulièrement visibles vers 25 volts. Ces antennes s'allongent en même temps que leur diamètre diminue au fur et à mesure que la tension augmente.

Comme l'indique le tableau III - 4, le nombre de réseaux de lentilles n multiplié par la demi période δ est inférieur à l'épaisseur de la lame nématique qui est de $50 \mu\text{m}$. En supposant que la période suivant Ox est la même que la période suivant Oz , il existerait des zones non déstabilisées d'épaisseur totale 10 à 20μ .

Le fait que les images apparaissent dans plusieurs plans n'a pas été signalé auparavant. Une raison bien simple peut être donnée pour le justifier. GREUBEL et WOLFF opèrent avec des lames dont l'épaisseur est de $5 \mu\text{m}$ (17), si la déstabilisation du directeur a une amplitude comparable à la nôtre, les focales sont de l'ordre de 3 ou 4 microns au plus, les images apparaissent dans des plans trop rapprochés pour que le microscope puisse les séparer.

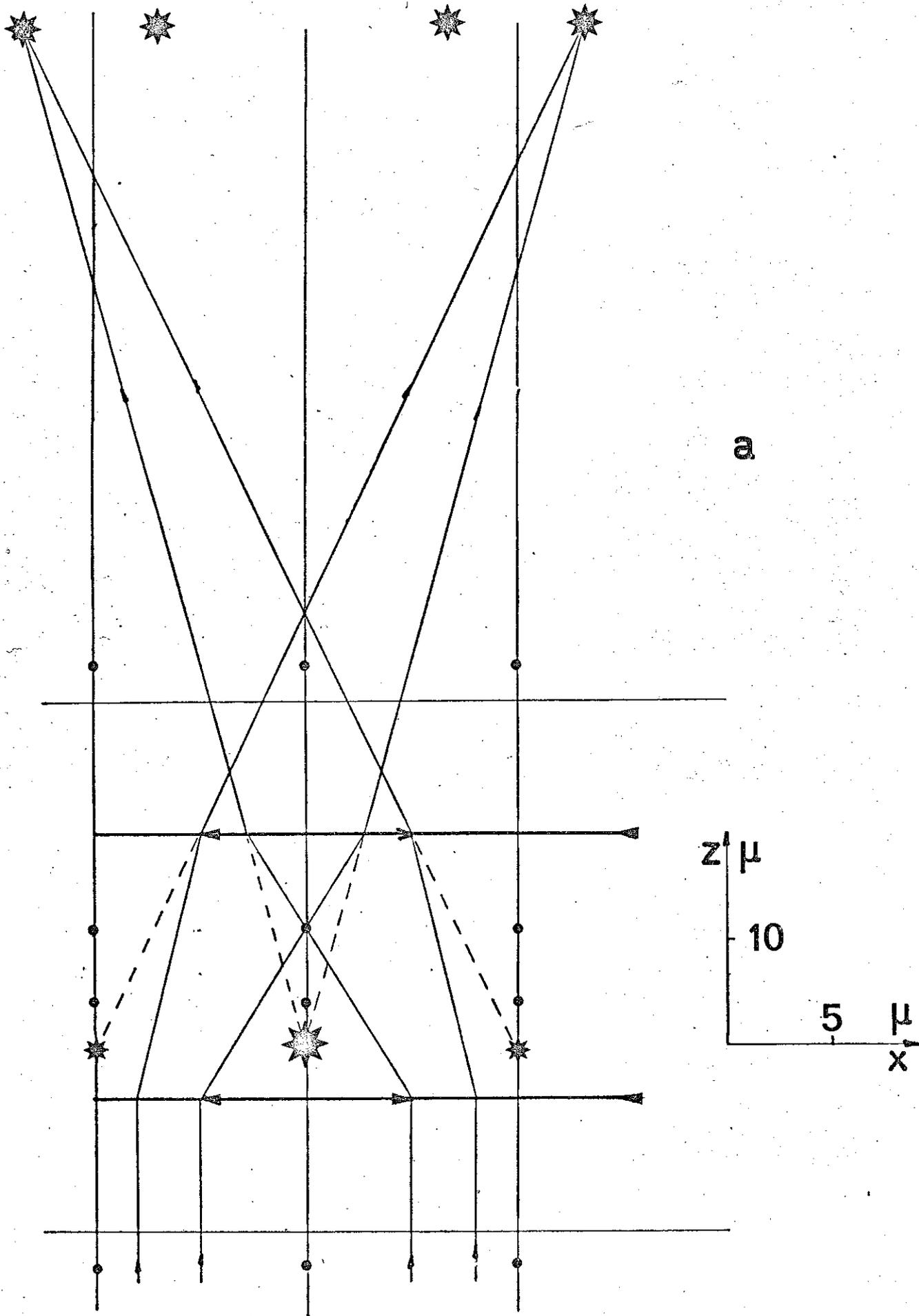
TABLEAU III - 4 : Quelques images caractéristiques

tension appliquée V	7	20	25	40	50	70	120
δ (demi période)	34	25	20	17	12	8	5
$f = \frac{25}{34} \delta$ (focale)	25	20	15	12,7	8,3	6,25	-
n = nb de demi périodes	1	1	2	2	3	4	6
nb de réseaux de focales <u>visibles</u>	2	2	3	-	2	1	1
intensité relative des images	1 et 1	1 et 1	1 et 0,16 dans le même plan 0,42 en avant de la préparation	une partie de la lumière n'est pas focalisée (superposition des plans focaux)	1 et 0,4 il y a superposition des plans focaux	1	1 en avant de la préparation
commentaires	striations de WILLIAMS	début de la structure de VISTIN ¹ orientée à 90° des striations de WILLIAMS			les autres images ne sont pas visibles		les autres images ont une intensité trop faible
figures	III - 2	III - 6	III - 7	-	III - 8	III - 9	III - 10

fig. III-7a

L'analyse des images transmises est poursuivie en supposant f proportionnel à δ . Ici pour $f = 15\mu$, $\delta = 20\mu$, deux réseaux de lentilles superposées donnent trois réseaux d'images :

- . un réseau d'images virtuelles d'intensité relative 1.
- . dans le même plan un réseau d'images virtuelles d'intensité relative 0,16.
- . un réseau d'images satellites réelles d'intensité relative 0,42 apparaît en avant de la préparation.

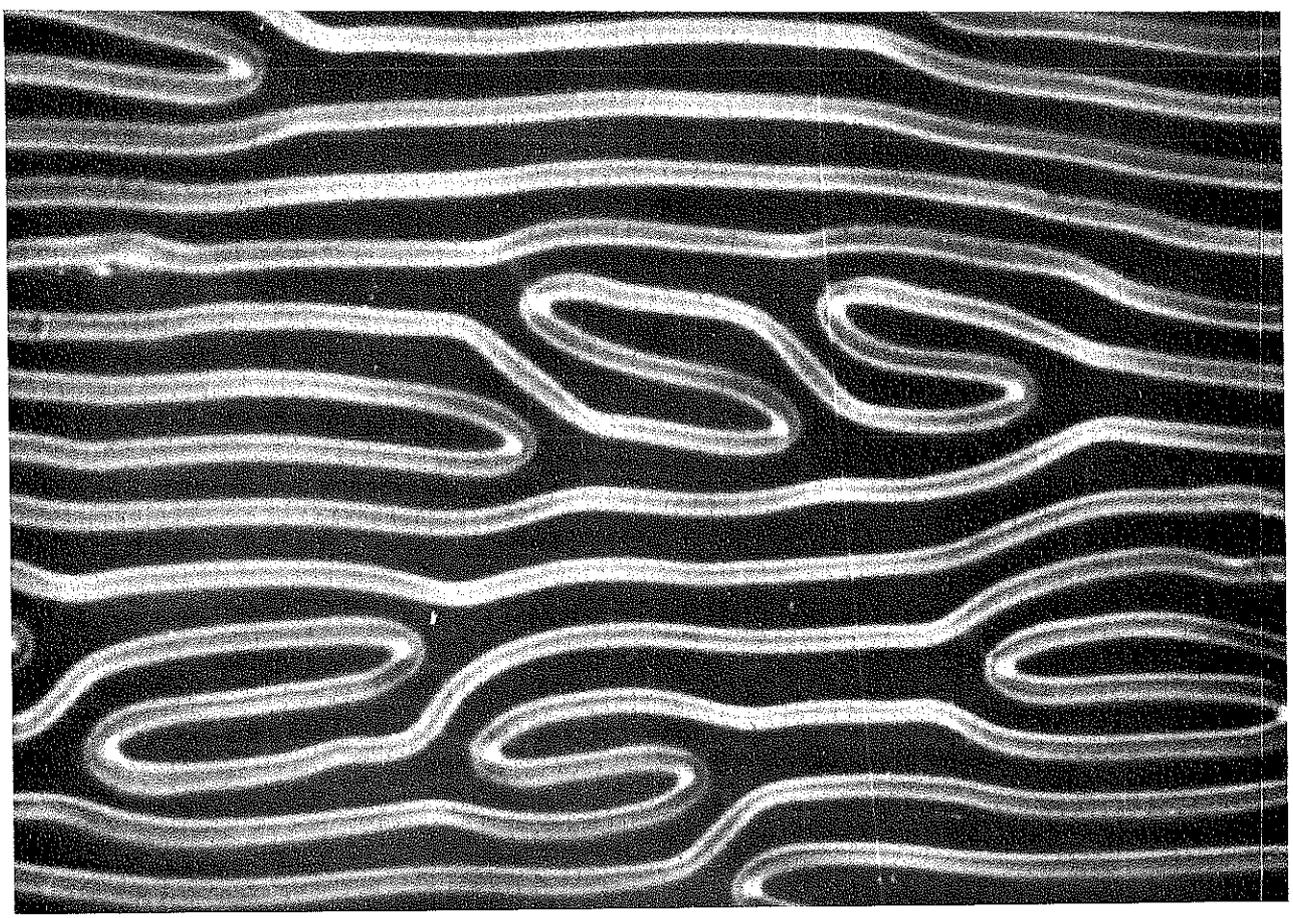
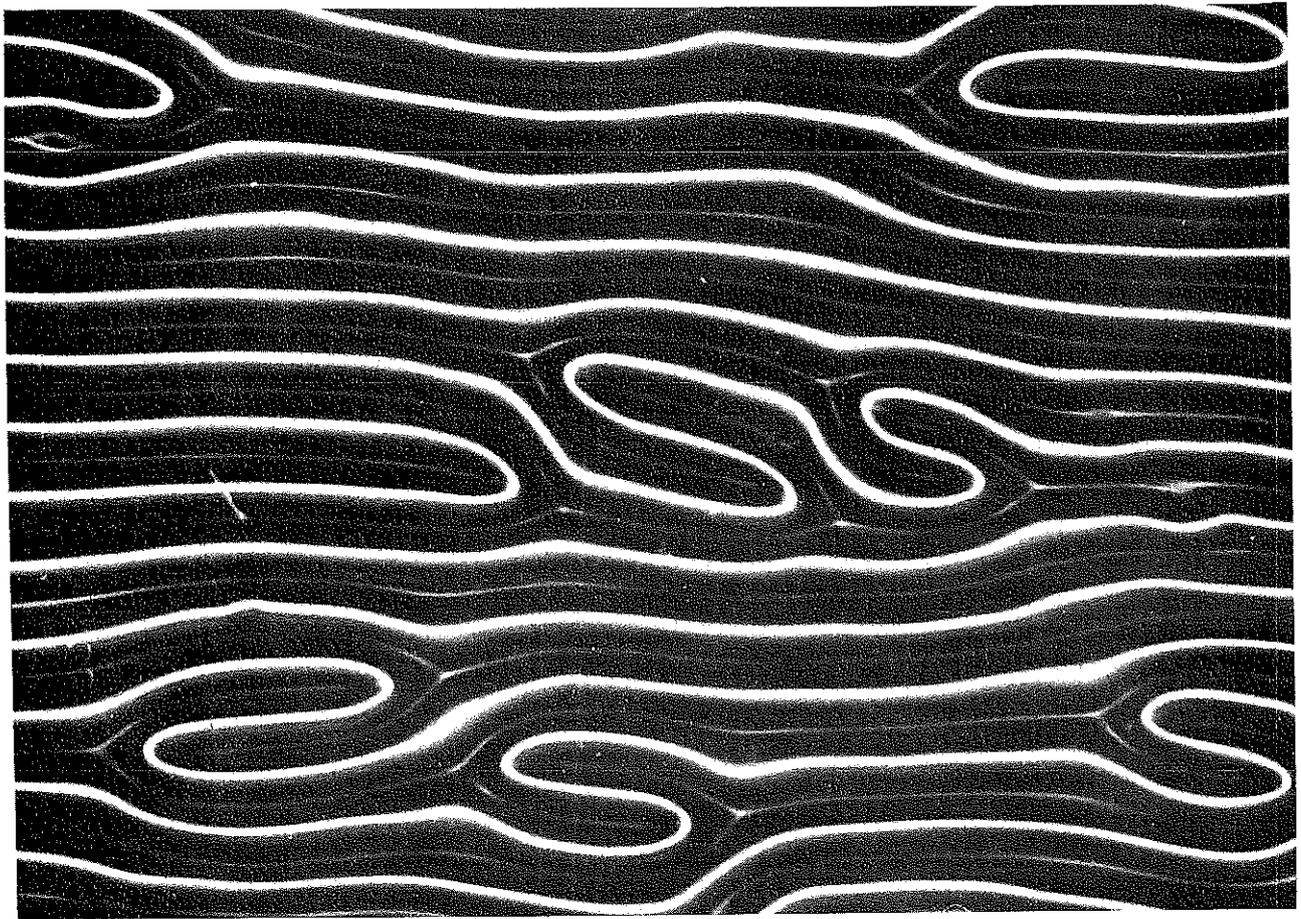
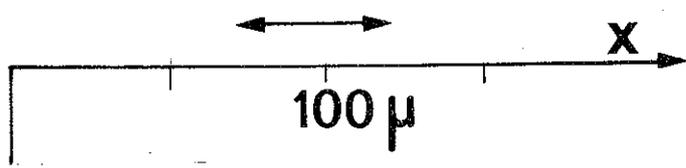


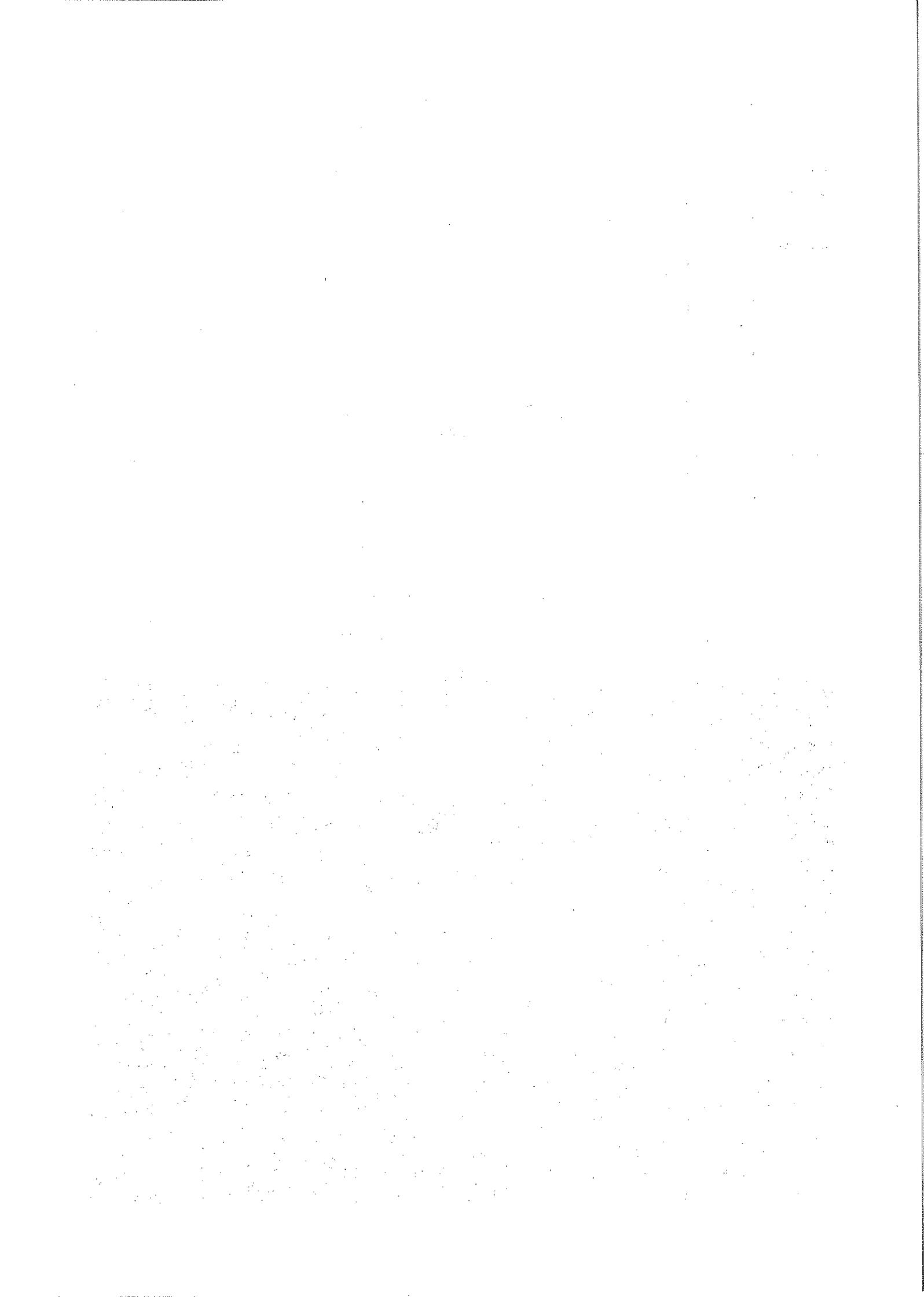
Eig. III-7b et III-7c

Pour $V = 25$ volts les striations initiales ont émis des antennes qui s'imbriquent les unes dans les autres.

Deux mises au point successives du microscope font apparaître les trois réseaux d'images prévus à la figure III-7a.

- 123 -





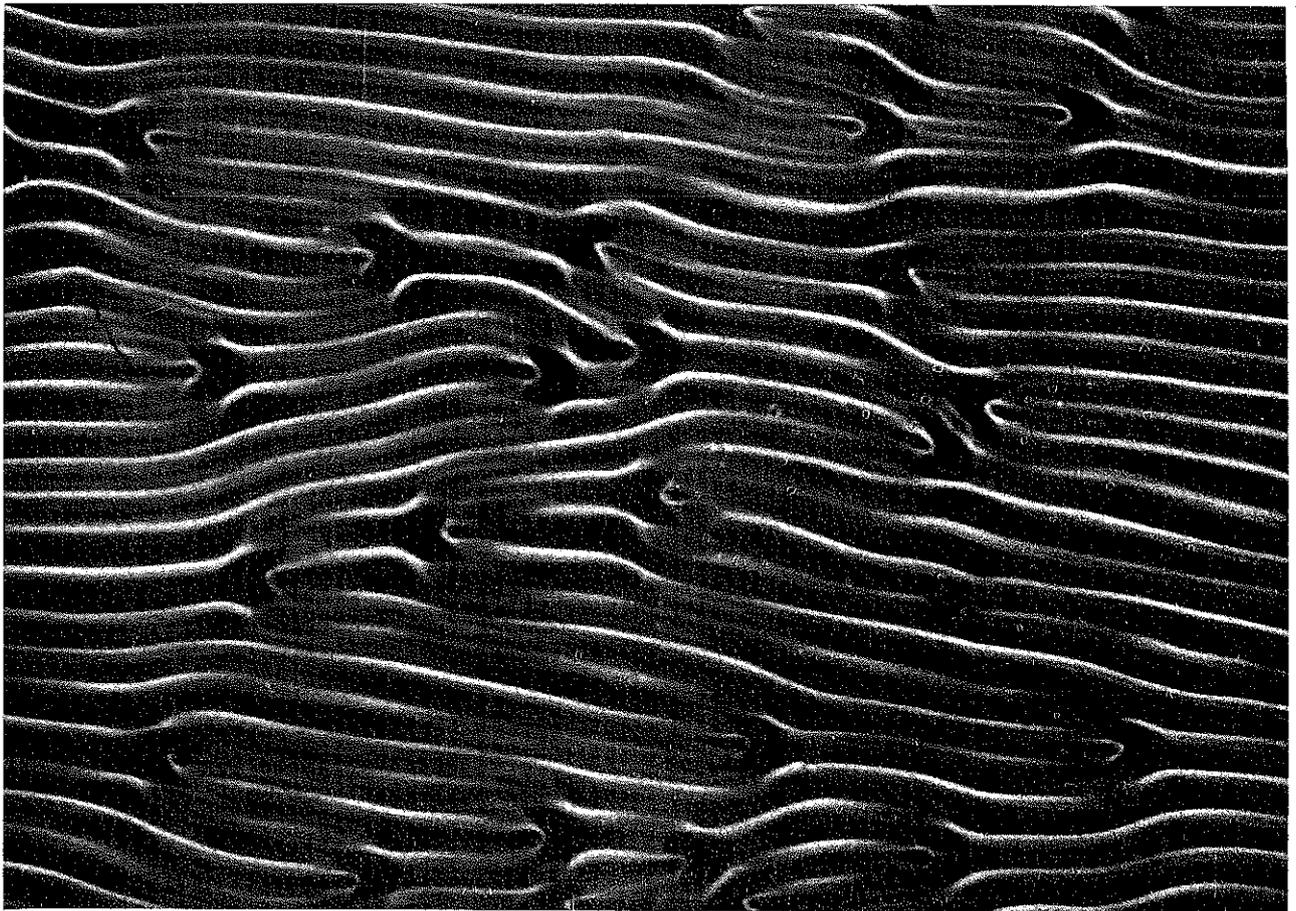
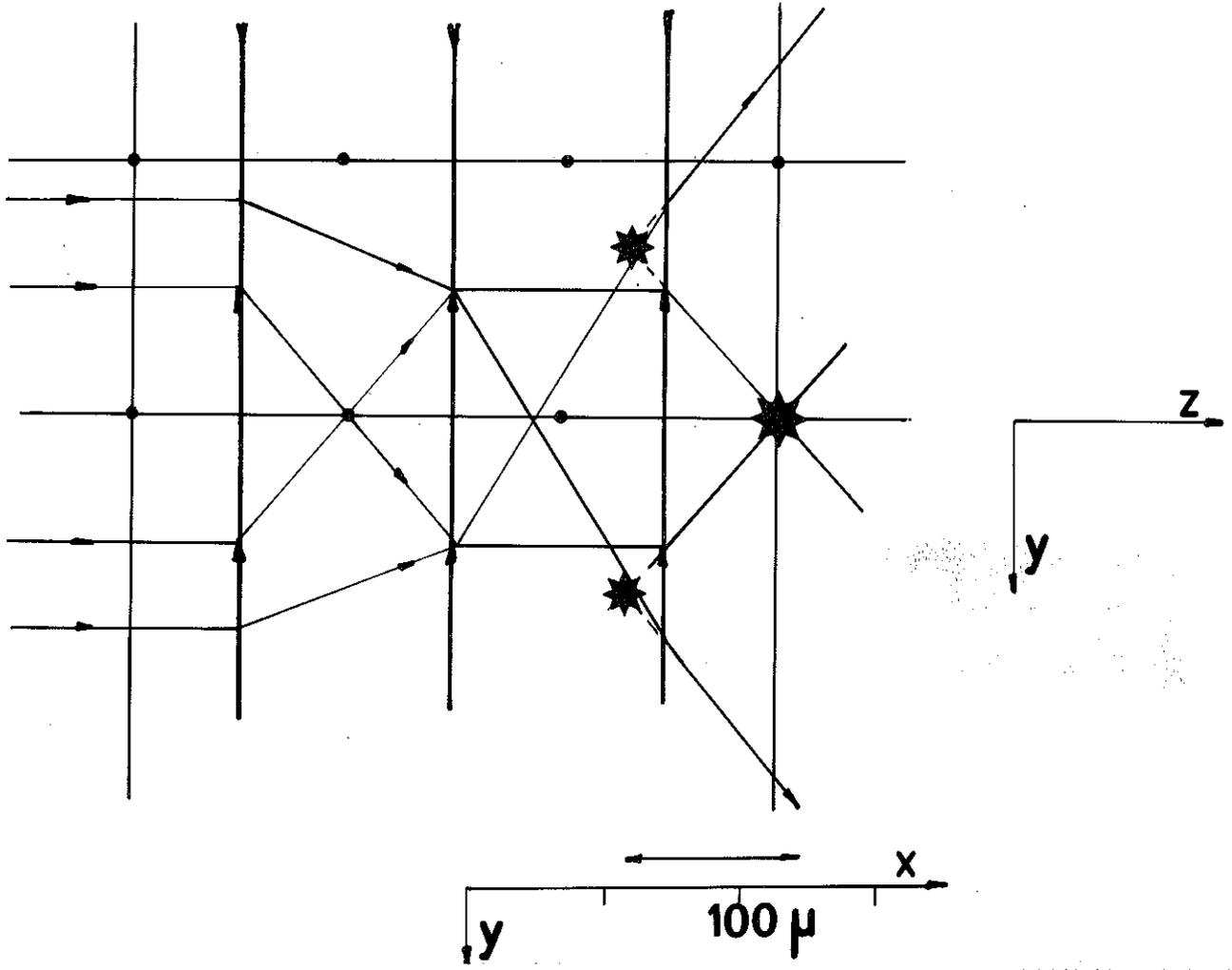


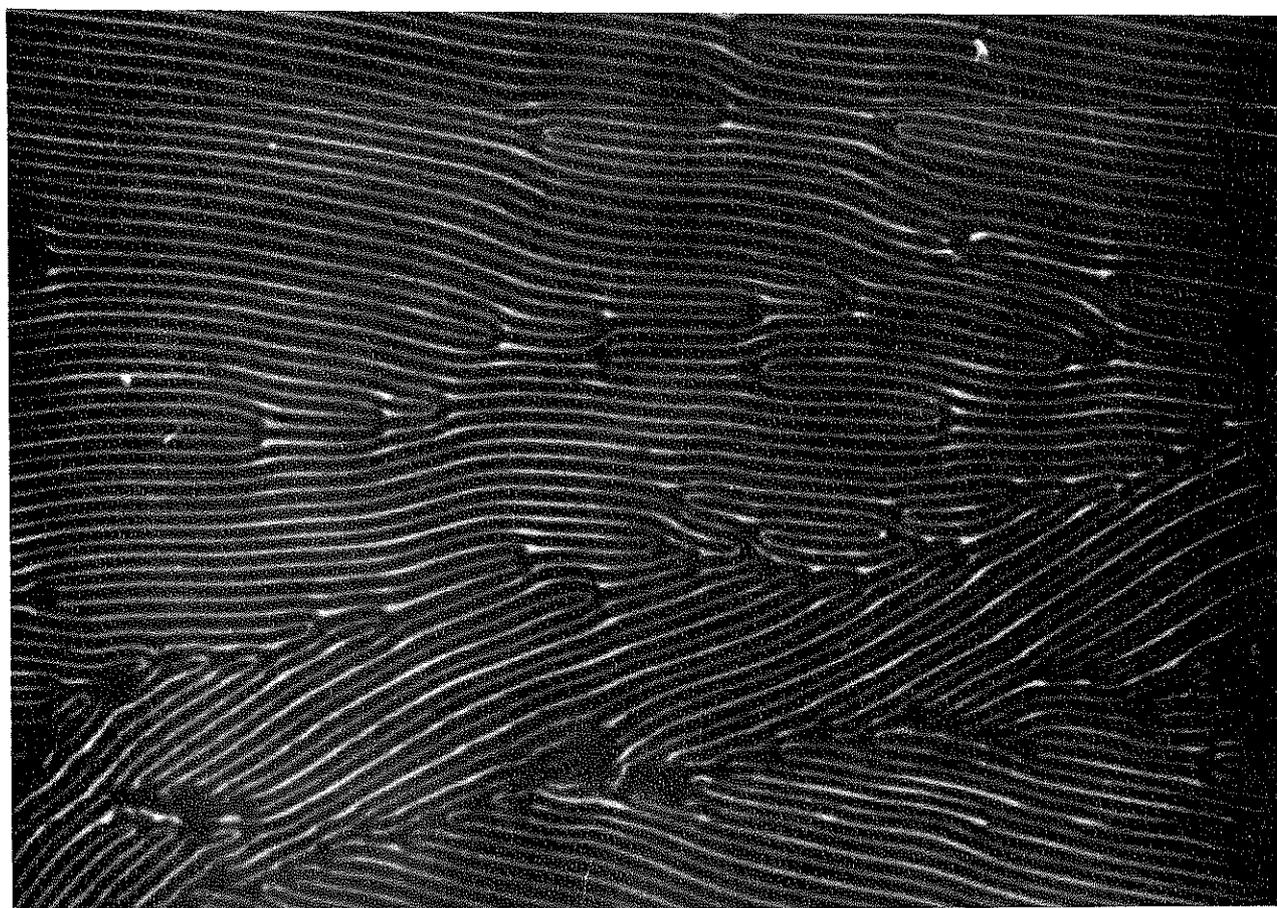
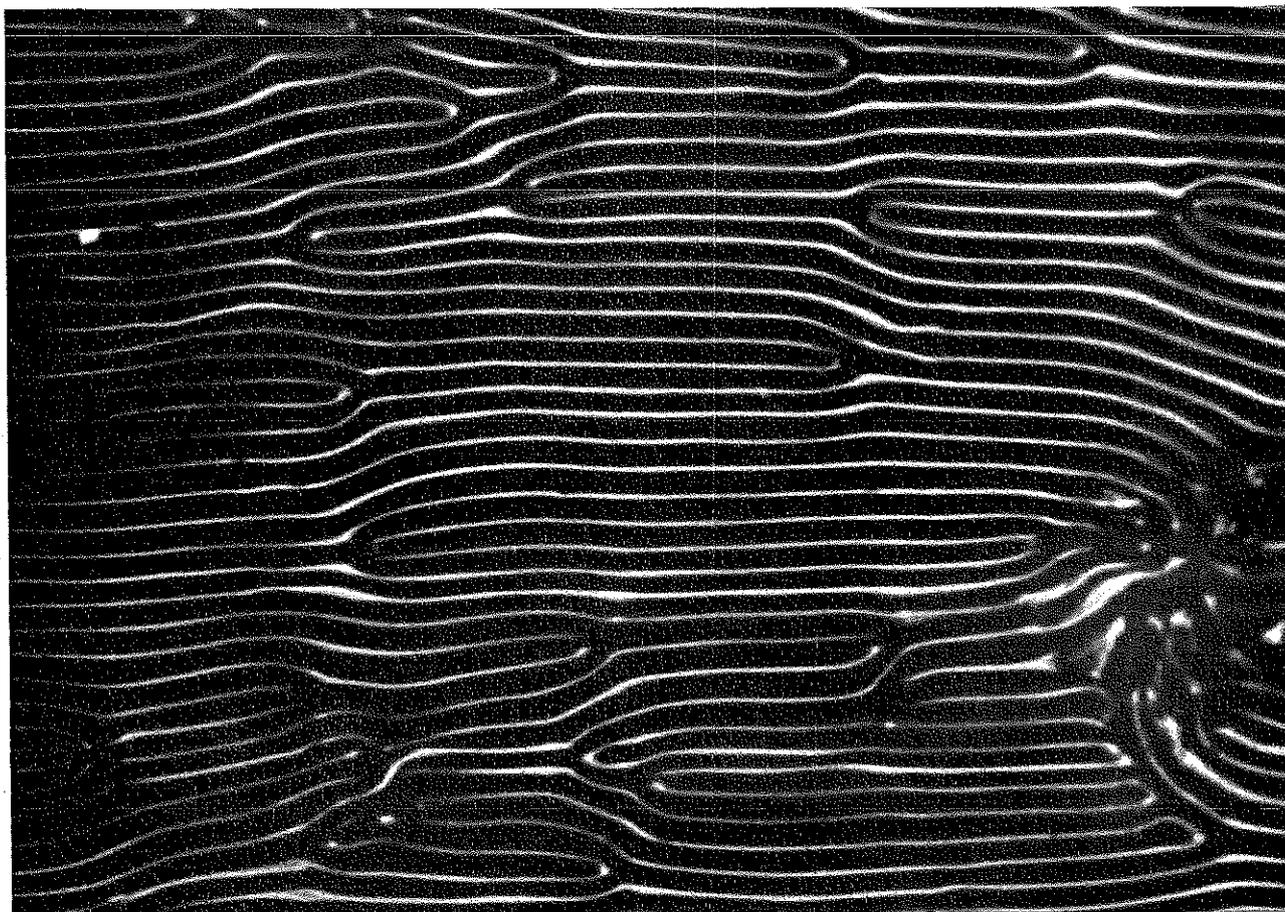
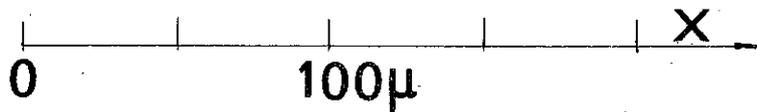
Fig III - 8

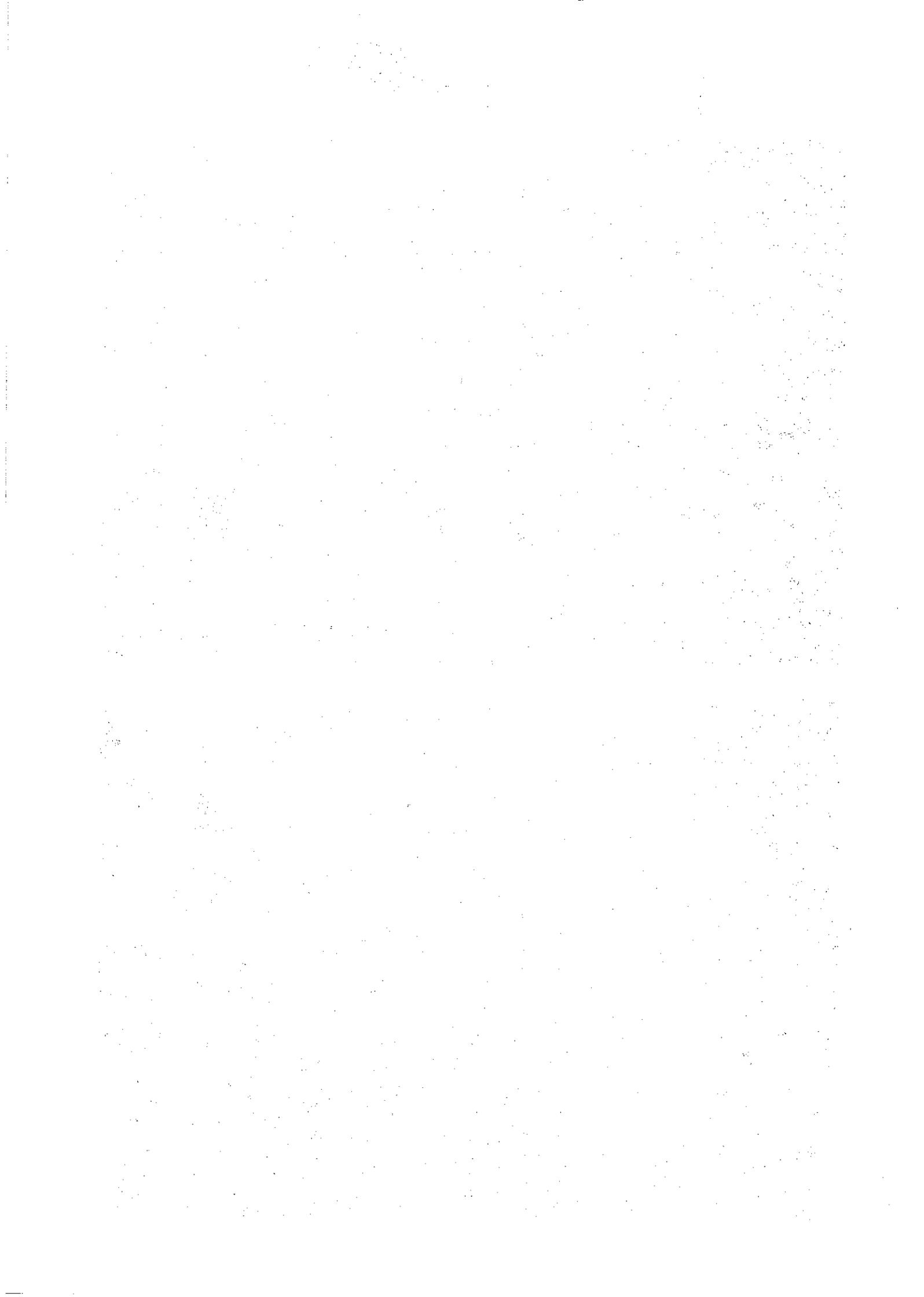
Vers 50 Volt, les images sont celles données par trois réseaux de focales $f = 8,3 \mu\text{m}$. Une raie brillante d'intensité relative 1 est flanquée de deux satellites d'intensité 0,45 placés légèrement en retrait.
(pour la clarté de la construction, l'échelle choisie suivant l'axe des z n'est pas la même que celle de l'axe des x).

Fig. III - 9 70 Volt, et Fig III - 10 120 Volt

Au delà de 50 Volt, les images ne sont nettes que pour certaines plages de tension. Les lentilles convergentes superposées concentrent alors toute leur lumière en avant de la préparation en une seule image tandis que les lentilles divergentes dispersent la lumière en de multiples images de faible intensité.

Sur la fig III - 9, à droite, la structure est désorganisée par un point de D.S.M.





3°) La double dépendance spatiale de la fluctuation du directeur

Le modèle de réseaux de lentilles superposés rend compte de l'aspect des images transmises, il implique que la fluctuation du directeur dépend de z conformément à l'hypothèse de PENZ, Dans le modèle de PENZ et FORD, le directeur a pour expression (si θ_0 est faible) :

$$\vec{S} = (1, 0, \theta_0 \cos \frac{\pi x}{\delta} \sin \frac{\pi z}{\delta})$$

δ est la demi période du réseau d'images (et aussi le diamètre des cellules de convection, qui selon ces auteurs sont responsables de la déstabilisation du directeur).

La distance focale des lentilles équivalentes à une demi période est alors :

$$f = \frac{\delta}{\pi^2 \Delta n \theta_0^2}$$

où Δn représente la différence $n_{//} - n_{\perp}$ des indices extraordinaire et ordinaire d'une lame parfaitement orientée.

Cette expression du directeur est conforme à nos observations sur deux points :

- il y a périodicité de la fluctuation suivant Oz attestée par le fait que les images apparaissent dans plusieurs plans.
- le directeur fluctue dans le plan xOz seulement, ce qui est vérifié par le fait qu'il n'y a pas de lumière transmise si un analyseur est croisé avec le polariseur et qu'il n'y a pas focalisation de la lumière si elle est polarisée suivant Oy .

Notons qu'une distance focale proportionnelle à δ , (fig III-11) ce qui semble bien vérifié expérimentalement, correspond à une amplitude θ_0 de la déstabilisation qui est constante quelle que soit la tension appliquée ($\theta_0 \approx 30^\circ$ en prenant pour Δn celui du P.A.A.). L'effet d'une augmentation de la tension est donc de diminuer la période de la fluctuation (fig III - 12) mais non son amplitude.

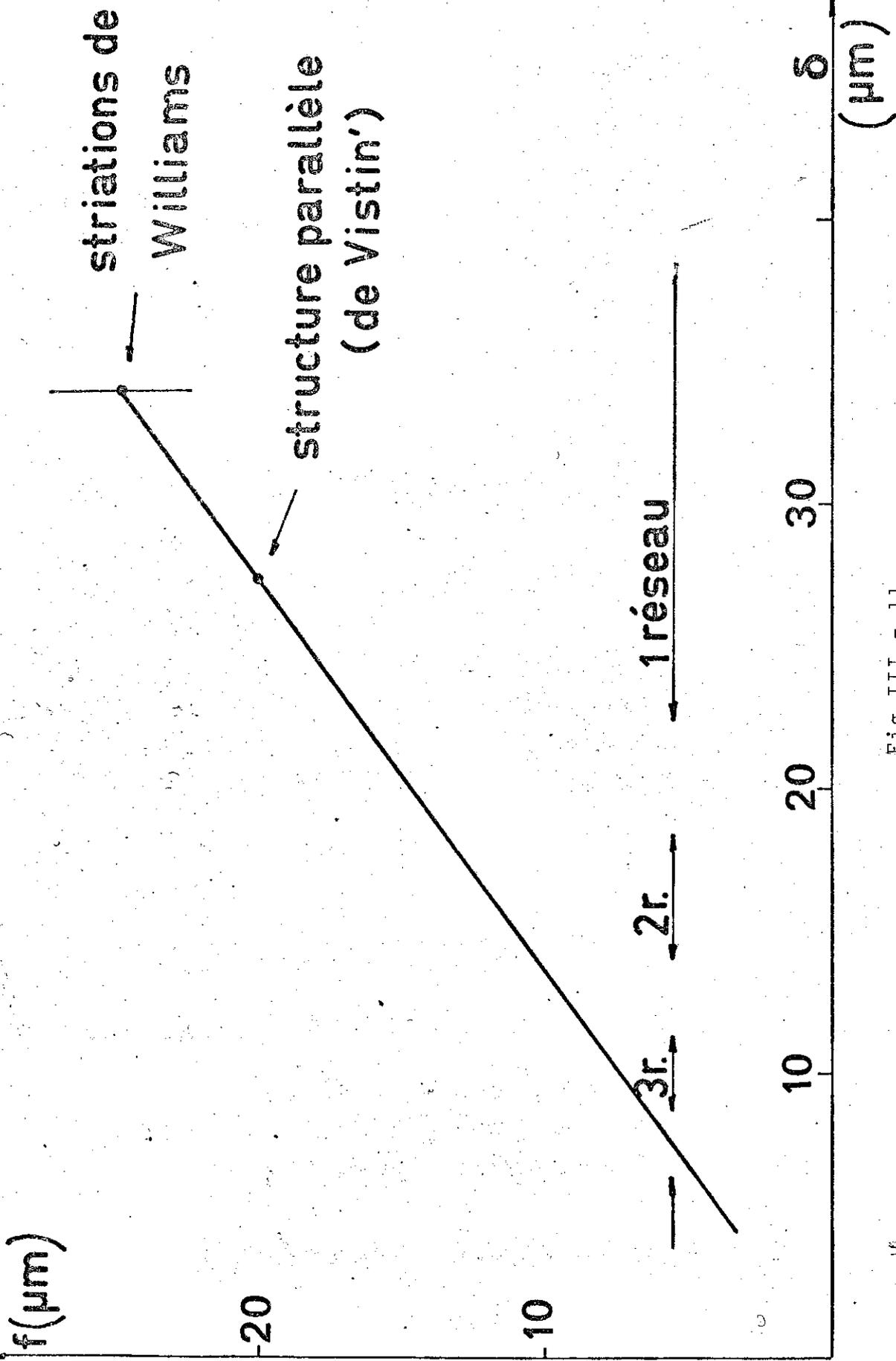


Fig III - 11

Les images observées s'interprètent en choisissant f proportionnel à la demi-longueur d'onde δ

v

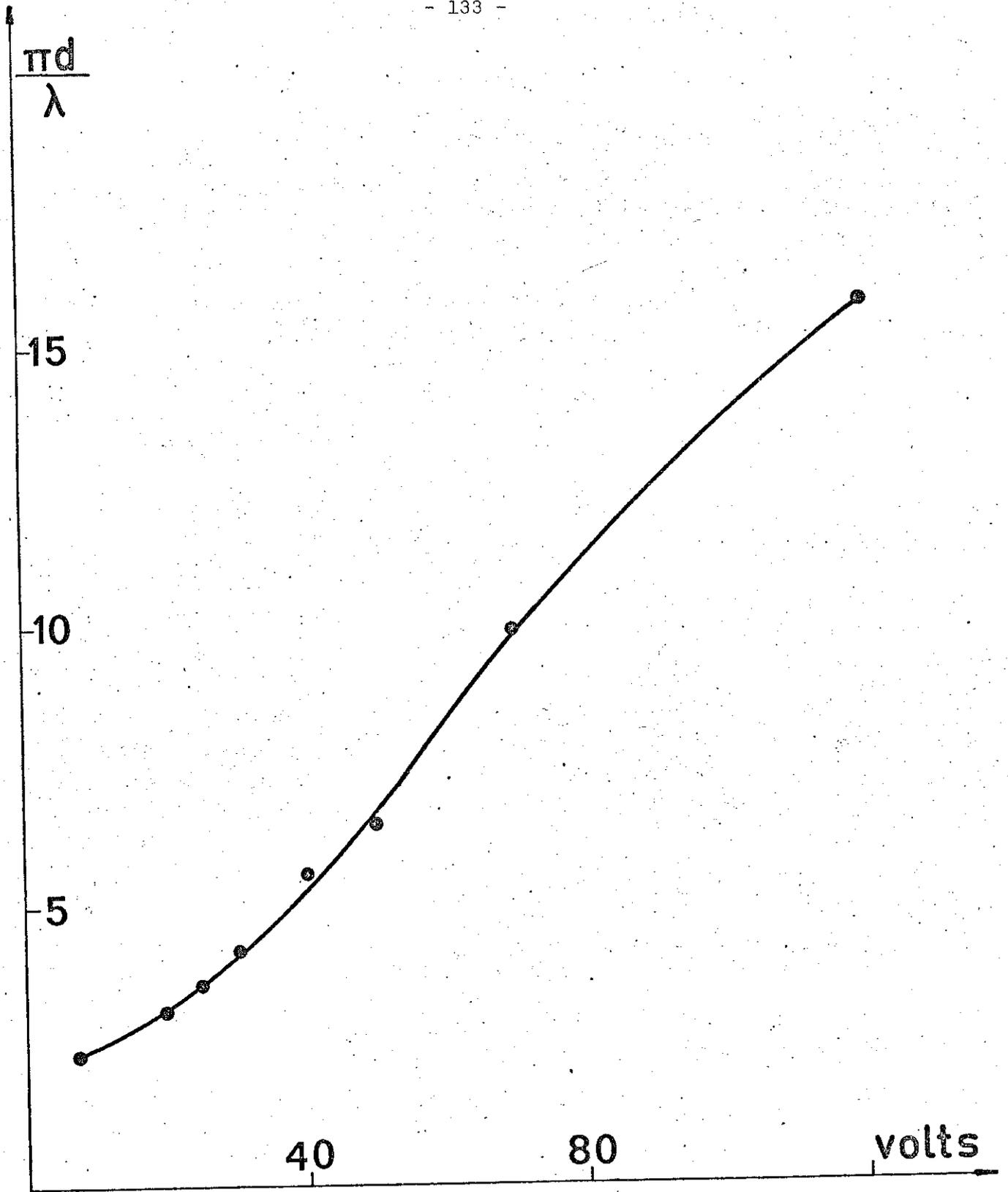


Fig III - 12

La longueur d'onde de la structure $\lambda = 2 \delta$ dépend de la tension appliquée

L'expression du directeur proposée par PENZ et FORD est en contradiction avec l'expérience sur un point très important : la périodicité des images dépend de y et non de x (les focales sont parallèles à Ox). Il faudrait donc adopter pour \vec{S} la forme

$$\vec{S} = (1, 0, \theta_0 \cos \frac{\pi y}{\delta} \sin \frac{\pi z}{\delta})$$

Cette expression représentée schématiquement sur la figure III - 13 montre clairement que la déstabilisation du directeur, dans la structure de VISTIN', est incompatible avec le modèle de CARR-HELFRICH de déstabilisation par l'anisotropie de conduction et qui est la base de la théorie de PENZ et FORD.

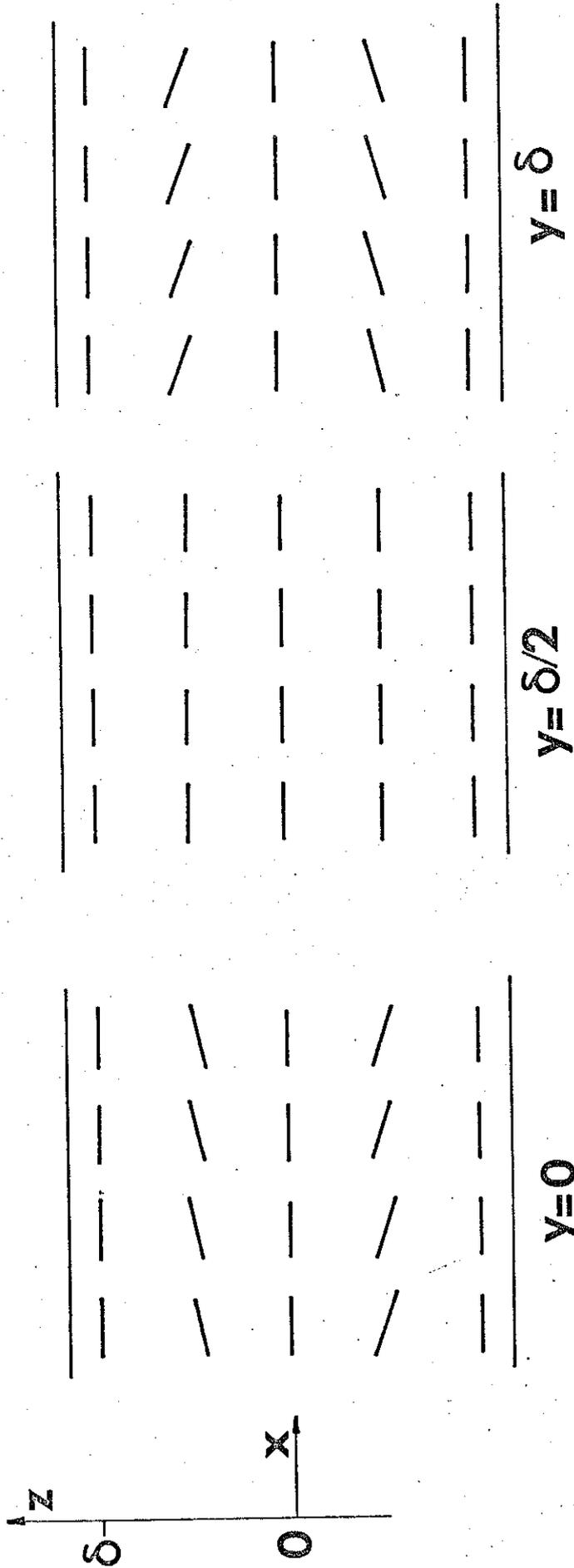
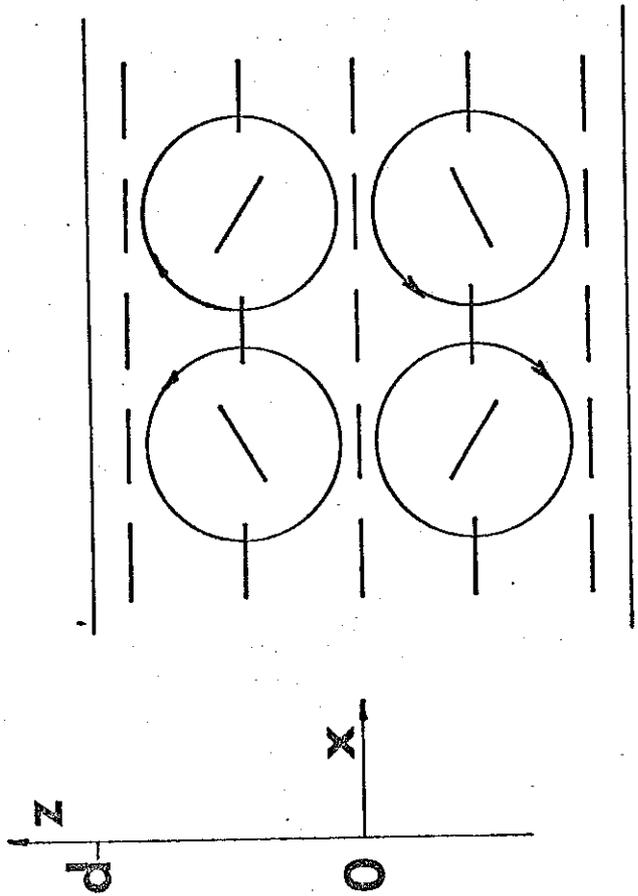


Fig III - 13 Le directeur dans la structure de VISTIN'

La forme $\vec{S} = (1,0, \theta_0 \sin \frac{\pi Z}{\delta} \cos \frac{\pi Y}{\delta})$ (dessin du haut) est compatible Avec le réseau d'images observé. (nous avons choisi le cas particulier $\lambda = 2\delta \approx d$, cf. fig III - 7).

En revanche, elle est incompatible avec le modèle adopté par PENZ et FORD (18) faisant appel à la formation de cellules de convection produites par l'anisotropie de conduction et qui conduit à

$\vec{S} = (1,0, \theta_0 \sin \frac{\pi Z}{\delta} \cos \frac{\pi X}{\delta})$ dessin du bas



D - STABILISATION DU D.S.M, PAR DES REACTIONS
ELECTROCHIMIQUES REVERSIBLES.

Les réactions électrochimiques nécessaires au D.S.M. sont la cause d'une dégradation chimique qui fait perdre au milieu ses propriétés nématiques et produit des dépôts sur les électrodes. Cette dégradation est le défaut majeur des dispositifs d'affichage utilisant le D.S.M.

1°) Le modèle de VOÏNOV et DUNNET

VOÏNOV et DUNNET (29) ont remarqué que la quantité d'électricité qui passe habituellement dans une lame nématique devrait le détruire beaucoup plus rapidement (le temps de mise hors d'usage d'un dispositif usuel est environ cinq fois plus élevé que celui qui conduirait à une destruction totale du cristal liquide). Ces auteurs expliquent cette anomalie en supposant que le courant est transporté par des radicaux anions et des radicaux cations du cristal liquide, injectés par les électrodes, et qui se recombinent en donnant la molécule de départ.

En admettant que ce mécanisme existe, nous remarquerons qu'il subsiste plusieurs causes de non réversibilité.

- les radicaux formés peuvent ne pas être stables.
- la recombinaison des radicaux ne pouvant être totale, il y a nécessairement décharge d'une partie d'entre-eux sur l'autre électrode, cette décharge n'est pas nécessairement réversible.
- les potentiels d'oxydation et de réduction du cristal liquide sont élevés (> 1 V), ils permettent donc l'attaque électrochimique d'impuretés qui ont peu de chances de conduire à des comportements réversibles (rappelons les graves conséquences de l'oxydation de l'eau dans le M.B.B.A.)

Le processus de double injection avec recombinaison (si il existe) ne permet pas d'assurer une durée de vie suffisante. Il apporte cependant une idée que nous allons exploiter : faire appel à deux réactions électrochimiques successives susceptibles de régénérer les espèces de départ.

2°) Principe de la méthode

La méthode est décrite par le schéma qui suit :

- nous allons provoquer une injection unipolaire par oxydation ou réduction d'une espèce introduite dans le cristal liquide.
- compte tenu de la faible quantité de dopant qu'il est possible d'introduire dans une lame de quelques microns d'épaisseur et de l'intensité de l'injection requise, il faut que le dopant soit intégralement régénéré à l'autre électrode.
- en particulier, les ions ou radicaux ions intermédiaires doivent être stables pendant leur transit.
- il faut protéger le cristal liquide en maintenant les potentiels d'électrodes à une valeur très basse selon un mécanisme dont nous avons discuté à la fin de la 2ème partie. Les espèces choisies comme dopant doivent avoir un très faible potentiel de demi-vague (celui du ferrocène par exemple est de 0,06 V dans l'acétonitrile, par rapport à Ag/Ag^+ , celui d'une espèce ordinaire est plus généralement voisin de 1 volt). Les méthodes de l'électrochimie analytique doivent nous permettre de trouver les dopants (peu nombreux) qui satisfont aux conditions décrites ci-dessus. Signalons cependant que la méthode d'étude de la réversibilité d'une réaction par polarographie et électrolyse à potentiel contrôlé n'est précise qu'à 1% dans le meilleur des cas. Un défaut de réversibilité de 1% n'est donc pas décelable, mais il peut être prohibitif dans un dispositif usuel.

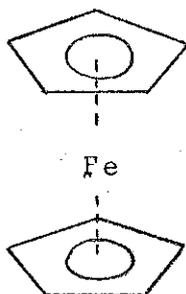
3°) Etude électrochimique

Nous avons utilisé les dopants suivants, connus des électrochimistes et qui sont, a priori, susceptibles de donner de bons

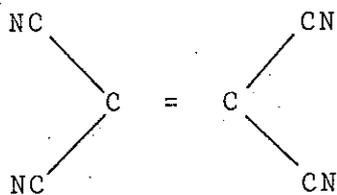
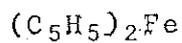
résultats, Leur formule chimique est donnée par le tableau III - ce sont : le ferrocène (un atome de fer entre deux cyclopentanes), le tétracyano éthylène (T,C,N,E.), le tétraphényle-phénylènediamine (T,P.P.D.) et l'hexaméthoxy-diphényle-amine (H.M.D.P.A.),

Ces dopants sont d'abord étudiés par les méthodes habituelles de l'électrochimie : polarographie sur électrode tournante de platine, électrolyse à potentiel contrôlé, voltamétrie cyclique. Le solvant employé est l'acétonitrile. Il aurait été préférable de prendre pour solvant, le cristal liquide lui-même mais la mise au point de la méthode aurait été longue et très difficile. Dans l'état actuel des choses il n'est pas question d'utiliser le cristal liquide comme solvant faute d'électrolyte support et d'électrode de référence adaptés.

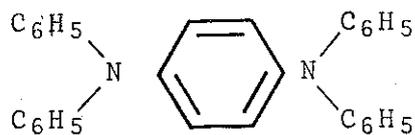
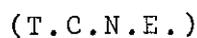
L'électrolyte support est LiClO_4 en concentration de 0,1 M/l les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode Ag/Ag^+ . le tableau III - 5 résume le comportement électrochimique des espèces choisies et celui du cristal liquide, le comportement est également commenté avec la légende des diagrammes polarographiques (fig III - 15 - 16 - 17). A priori le T.P.P.D. et l' H.M.D.P.A. doivent convenir alors que le ferrocène ne convient pas.



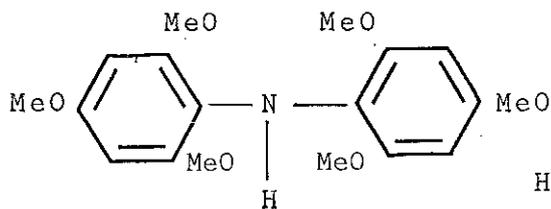
Ferrocène



Tétracyanoéthylène



Tétraphényle-phénylène
diamine (T.P.P.D.)



Hexaméthoxy-diphénylène-amine
(H.M.D.P.A.)

TABLEAU III - 4

Les substances électrochimiquement actives étudiées

Potentiel de la réaction électrochimique par rapport à Ag/Ag⁺

	solvant et électrolyte support CH ₃ CN + LiClO ₄	crystal liquide M. B. A. B.	Ferrocène	T. C. N. E.	H. M. D. P. A.	T. P. P. D.
oxydation	2,4	1,2	0,06	-	0,04	0,24
oxydation de la forme réduite			-	1,3	-	-
réduction	- 1,8 (Li ⁺)	< - 1,8	-	-0,06	-	-
réduction de la forme oxydée			- 0,25	-	0,04	0,24
réversibilité et stabilité			l'ion ferricinium est peu stable	le radical anion est stable mais s'oxyde plus facilement que le cristal liquide	oxydation aisée en radicaux stables qui sont aisément réduits pour redonner le produit initial	

TABLEAU III - 5 : Comportement électrochimique du cristal liquide et des dopants étudiés

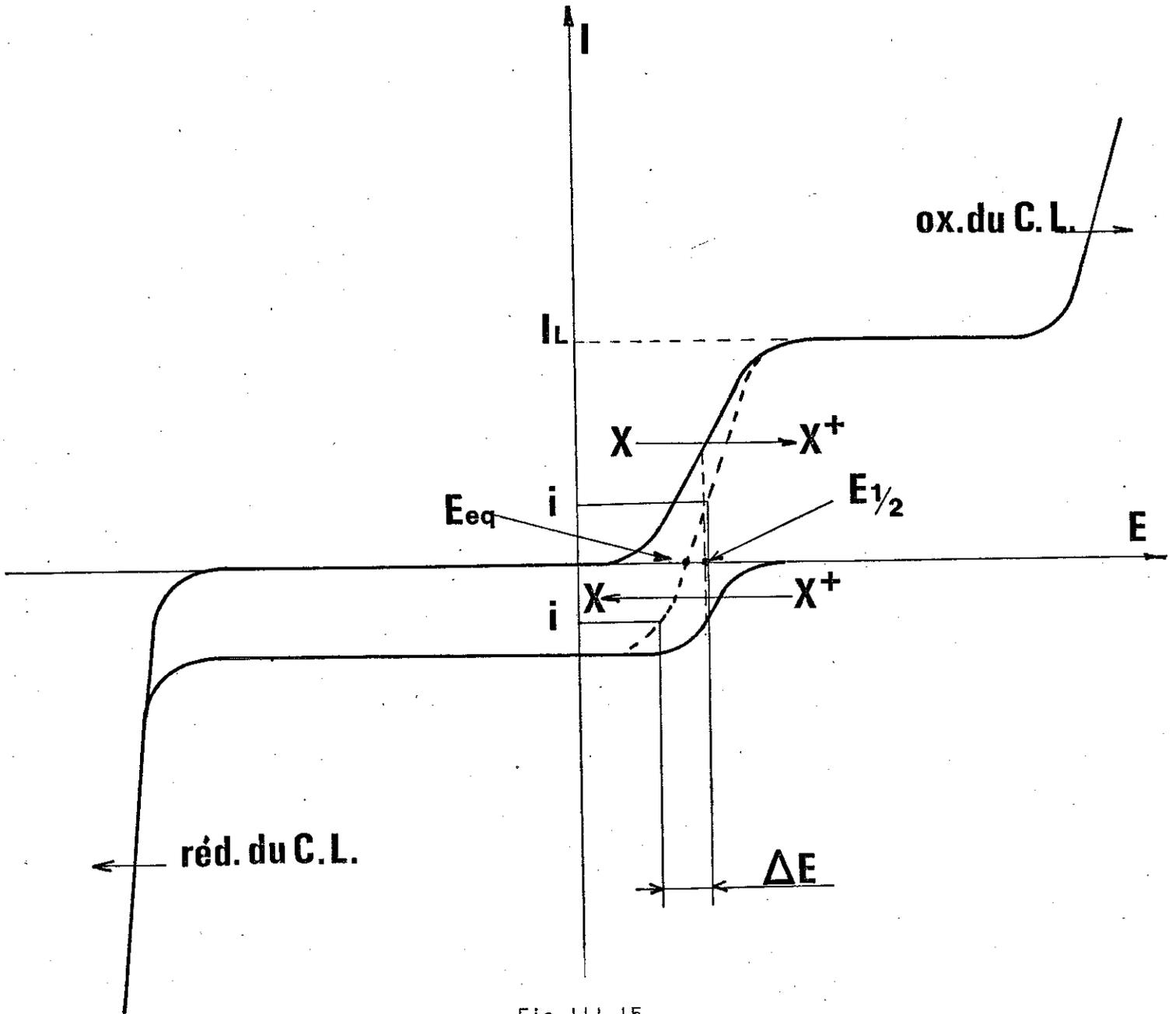


Fig III-15

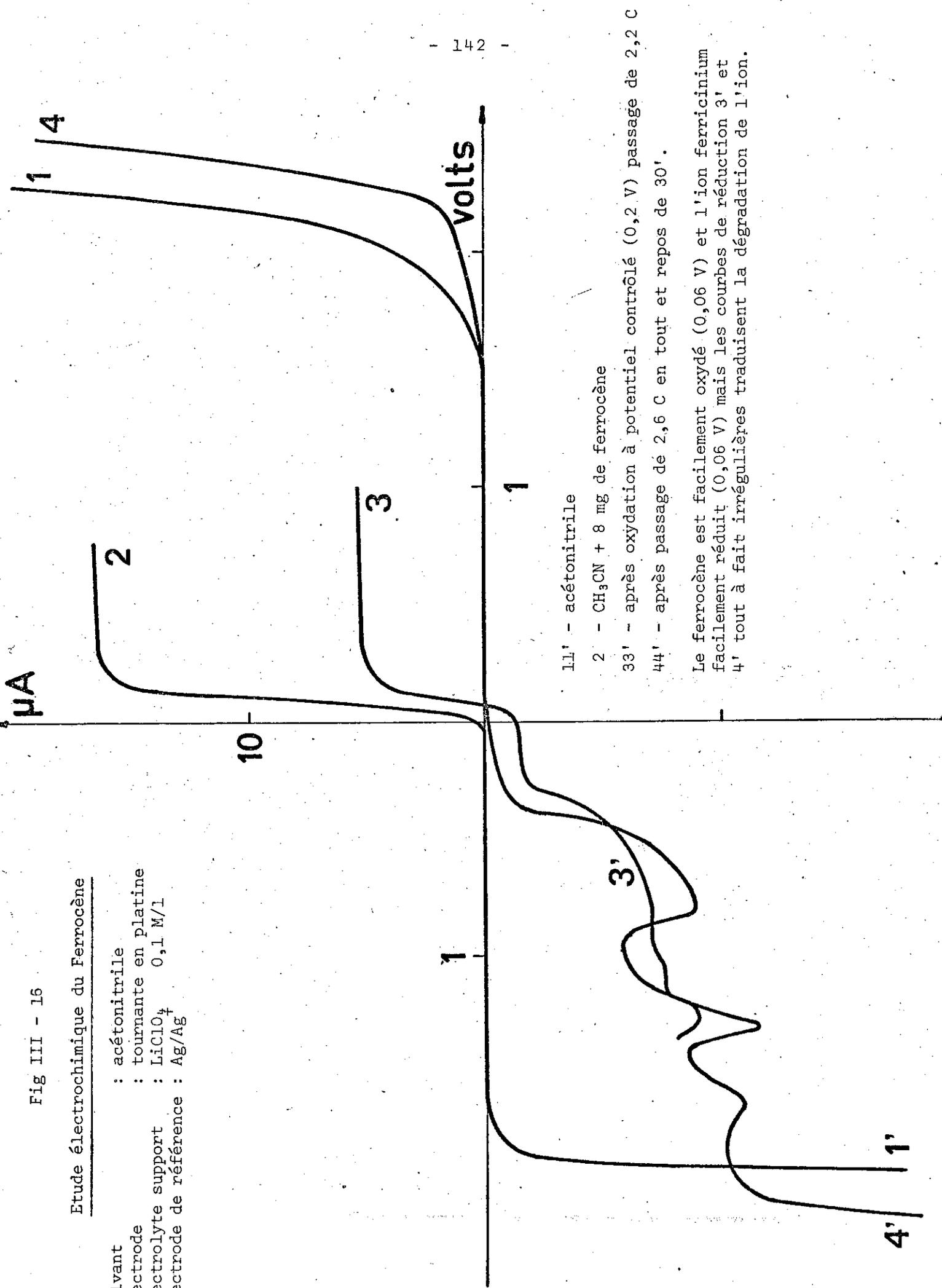
Schéma illustrant le comportement électrochimique d'un dopant X oxydo-réductible de façon réversible.

On a représenté en trait plein le comportement de X seul d'une part et le comportement de X^+ seul d'autre part. En présence des deux espèces, le courant résultant (représenté en pointillés) sera la somme algébrique des deux courants précédents. Dans une cellule d'affichage l'oxydation du cristal liquide est exclue tant que le courant i dans la cellule est inférieur au courant limite de diffusion I_L de l'espèce X. La chute totale de tension aux électrodes est alors ΔE .

Fig III - 16

Etude électrochimique du Ferrocène

- solvant : acétonitrile
- électrode : tournante en platine
- électrolyte support : LiClO_4 0,1 M/l
- électrode de référence : Ag/Ag⁺

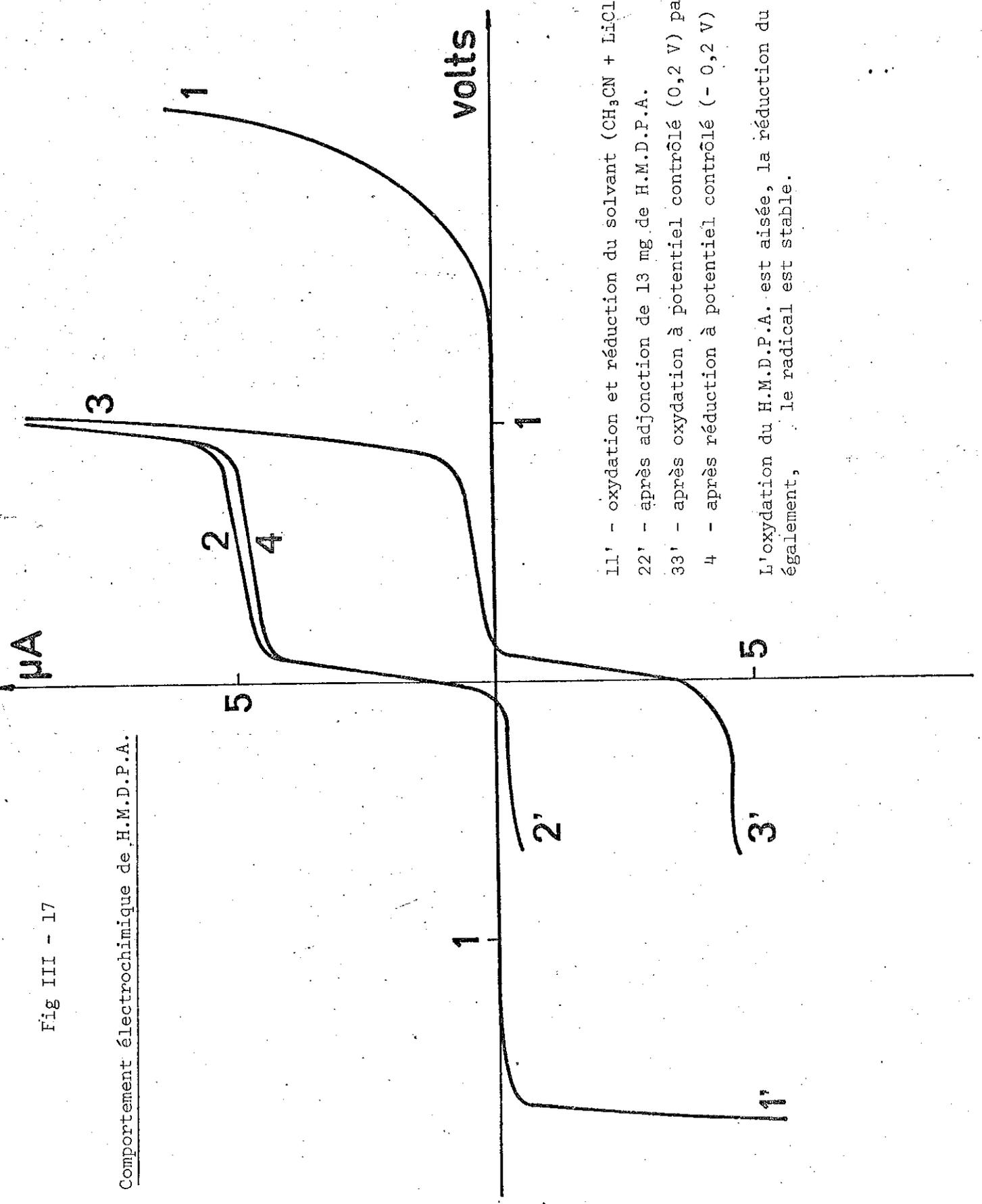


- 11' - acétonitrile
- 2 - CH_3CN + 8 mg de ferrocène
- 33' - après oxydation à potentiel contrôlé (0,2 V) passage de 2,2 C
- 44' - après passage de 2,6 C en tout et repos de 30'.

Le ferrocène est facilement oxydé (0,06 V) et l'ion ferricinium facilement réduit (0,06 V) mais les courbes de réduction 3' et 4' tout à fait irrégulières traduisent la dégradation de l'ion.

Fig III - 17

Comportement électrochimique de H.M.D.P.A.



11' - oxydation et réduction du solvant ($\text{CH}_3\text{CN} + \text{LiClO}_4$)

22' - après adjonction de 13 mg de H.M.D.P.A.

33' - après oxydation à potentiel contrôlé (0,2 V) passage de 2,94 C

4 - après réduction à potentiel contrôlé (- 0,2 V) passage de 2,70 C

L'oxydation du H.M.D.P.A. est aisée, la réduction du radical l'est également, le radical est stable.

4°) Etude pratique

Le cristal liquide, dopé ou non, est étudié dans la cellule sandwich habituelle (50 μm , 1 cm) soumise à une tension de 40V, bien supérieure à celle du seuil du D.S.M, mais choisie pour accélérer la dégradation si elle existe. L'agent stabilisateur est préalablement dissous dans CCl_4 , ou CH_3OH , la solution mélangée au cristal liquide puis le tiers solvant évaporé sous vide. L'évolution du courant est suivie pendant 2 500 heures (fig III - 18) ainsi que le contraste et la transparence de la lame.

a/ le contraste

Nous appelons contraste le rapport I_x/I_v de l'intensité de lumière transmise en l'absence de tension à l'intensité transmise par la lame sous tension. Le contraste mesure l'importance de l'effet de diffusion de la lumière*. Remarquons que les variations locales de l'indice de réfraction, responsables de la diffusion, ne pourraient exister sans déstabilisation de l'ordre nématique, elles n'existeraient pas non plus si l'ordre nématique avait complètement disparu pour donner un milieu isotrope (à cause d'une trop forte concentration en impuretés par exemple).

b/ la transparence

La transparence est le taux de transmission I_x/I_0 , à tension nulle, par rapport à une préparation neuve. Elle mesure l'importance des dépôts sur les plaques préjudiciables à l'ordre nématique. Les mesures de la transparence et du contraste de diverses préparations sont données dans le tableau III - 6. Chaque préparation mérite cependant une étude particulière.

* Nous avons utilisé un faisceau incident normal aux plaques. Dans un dispositif pratique, il convient de prendre une incidence rasante de manière à utiliser pleinement l'effet de diffusion de la lumière. Le contraste ainsi obtenu atteint 30 ou 40.

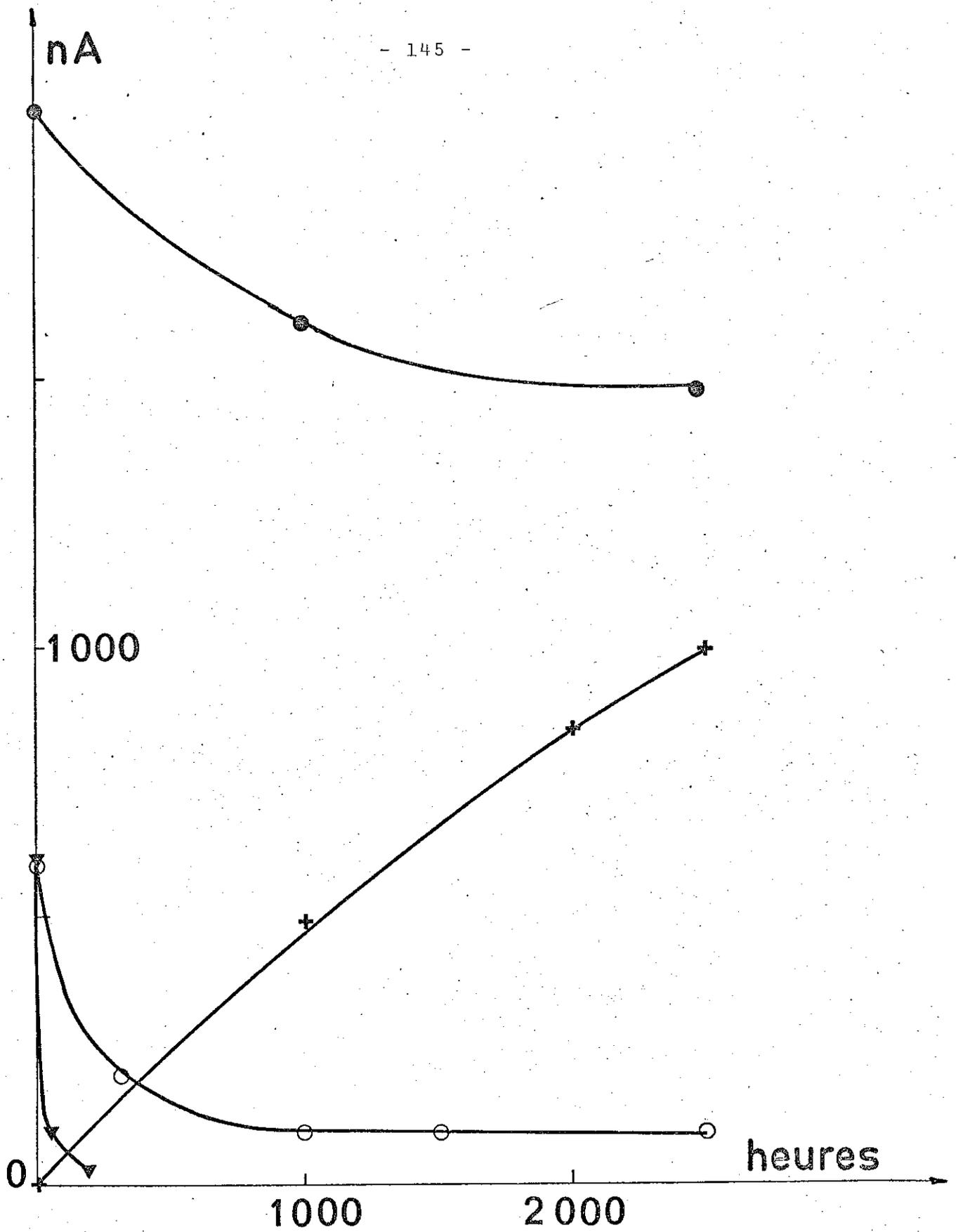


Fig III - 18

Evolution du courant de diverses préparations sous 40 V en nA/cm² (cellules de 50 μm)

- M.B.A.B. + T.P.P.D. 4.10⁻³ M/l
- + M.B.A.B. pur 1.5.10⁻² M/l
- ▼ M.B.A.B. + Ferrocène 1.5.10⁻² M/l
- H.M.D.P.A. 2.10⁻³ M/l

		P r é p a r a t i o n			
		MBAB. pur	MBAB + ferrocène $1,5^{-2}$ M	MBAB + HMDPA. 10^{-3} M/l	MBAB + TPPD 10^{-3} M/l
après 2500 H * après 200 H	contraste	2		7	7
	transparence	25	20 †	70 - 100	90 - 100
	résistivité à 1 000 HZ en $\Omega \times \text{cm}$	$2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{10}$ †	$2 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$
	courant en nA/cm^2	1 000	25 †	100	1 500
	courant au temps zéro	25	600	600	2 000

TABEAU III - 6

Quelques mesures caractéristiques de l'évolution des diverses préparations.

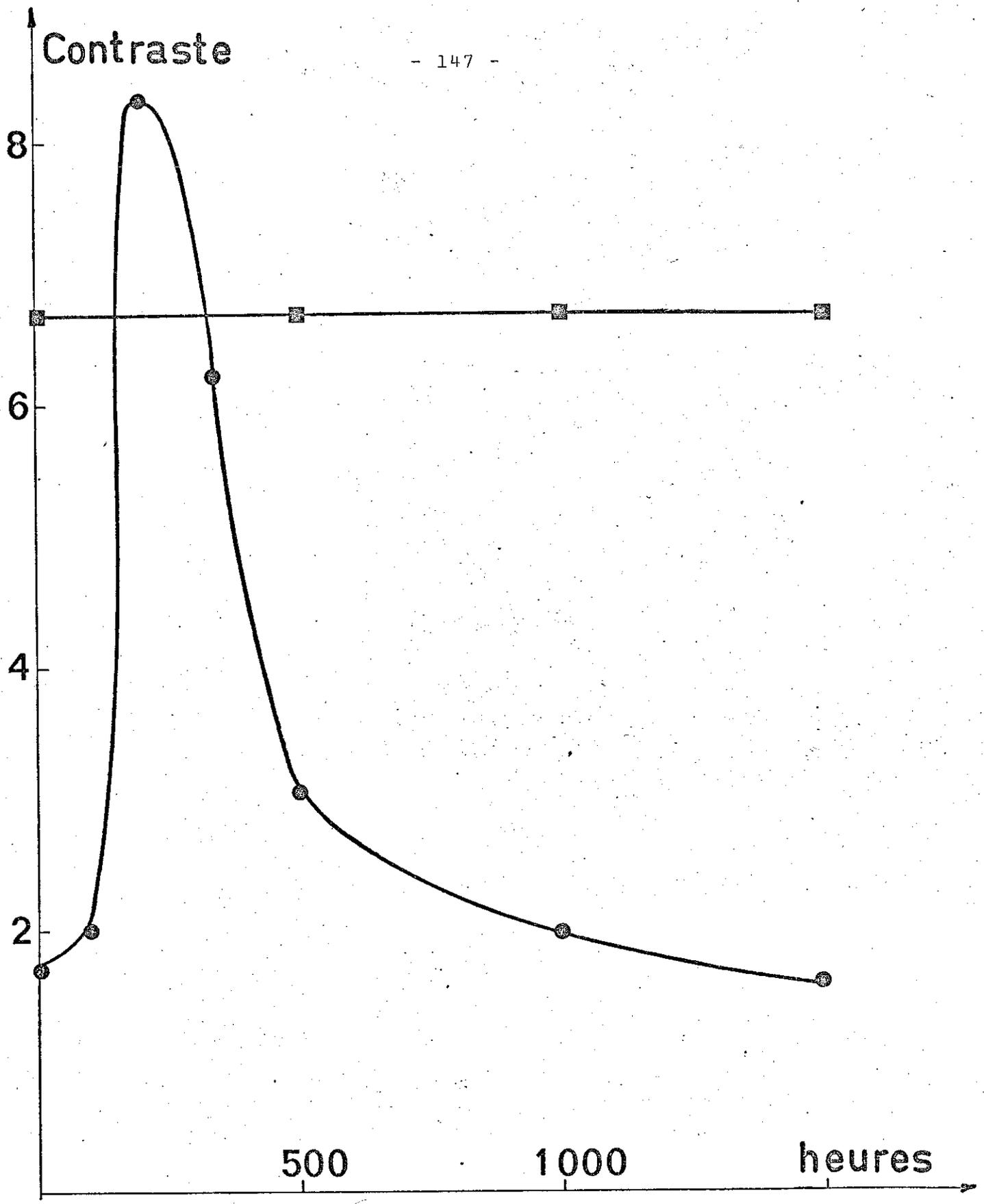


Fig III - 19

Evolution du contraste avec le temps
(40 V, 50 μ m).

- M.B.A.B. pur
- M.B.A.B. dopé avec H.M.D.P.A. ou T.P.P.D.

Comportement du M.B.A.B. pur

Le courant, faible au départ, est caractéristique d'une faible conductibilité, $\rho = 2.10^{10} \Omega \times \text{cm}$. Il n'y a pas de D.S.M., le contraste est faible. Puis le contraste augmente avec l'apparition du D.S.M. consécutif à un début de dégradation de la préparation (ρ alternatif a diminué). Le contraste diminue lorsque la dégradation est trop importante et détruit l'ordre nématique (fig III - 19). Des dépôts sur les plaques sont visibles dès 300 heures, la transparence décroît jusqu'à 25%. Ce comportement est tout à fait caractéristique des dispositifs d'affichage usuels la durée de vie moyenne obtenue est de l'ordre de 300 heures.

Cristal liquide dopé avec du ferrocène ($1,5.10^{-2}$ M/l)

Le D.S.M. apparaît immédiatement, le courant décroît en 200 heures, vraisemblablement jusqu'à consommation totale du dopant, à ce moment la structure à pas variable apparaît et la préparation est devenue isolante. Tout se passe comme si le cristal liquide avait été protégé pendant ces 200 heures par l'oxydation du ferrocène.

La quantité d'électricité consommée est cent fois supérieure à celle qui aurait été nécessaire en admettant une réaction totalement irréversible. L'ion ferricinium, stable pendant le temps d'une voltamétrie cyclique (fig III - 20) est a fortiori stable à l'échelle du temps de transit d'une électrode à l'autre. L'ion ferricinium n'est cependant pas assez stable pour nos expériences ainsi que nous l'avons mentionné, ce résultat pouvait être prévu à l'aide de la courbe 4' (fig III - 16). A la fin de l'expérience les plaques sont recouvertes d'un dépôt abondant et noir qui peut être du fer, la transparence n'est plus que de 20%.

Préparation avec du H.M.D.P.A. (10^{-3} M/l)

Le contraste reste constamment égal à 7. Les traces de dégradation n'apparaissent qu'au bout de 1 500 heures au lieu de 300 avec le cristal liquide pur et de 25 avec la préparation dopée au ferrocène.

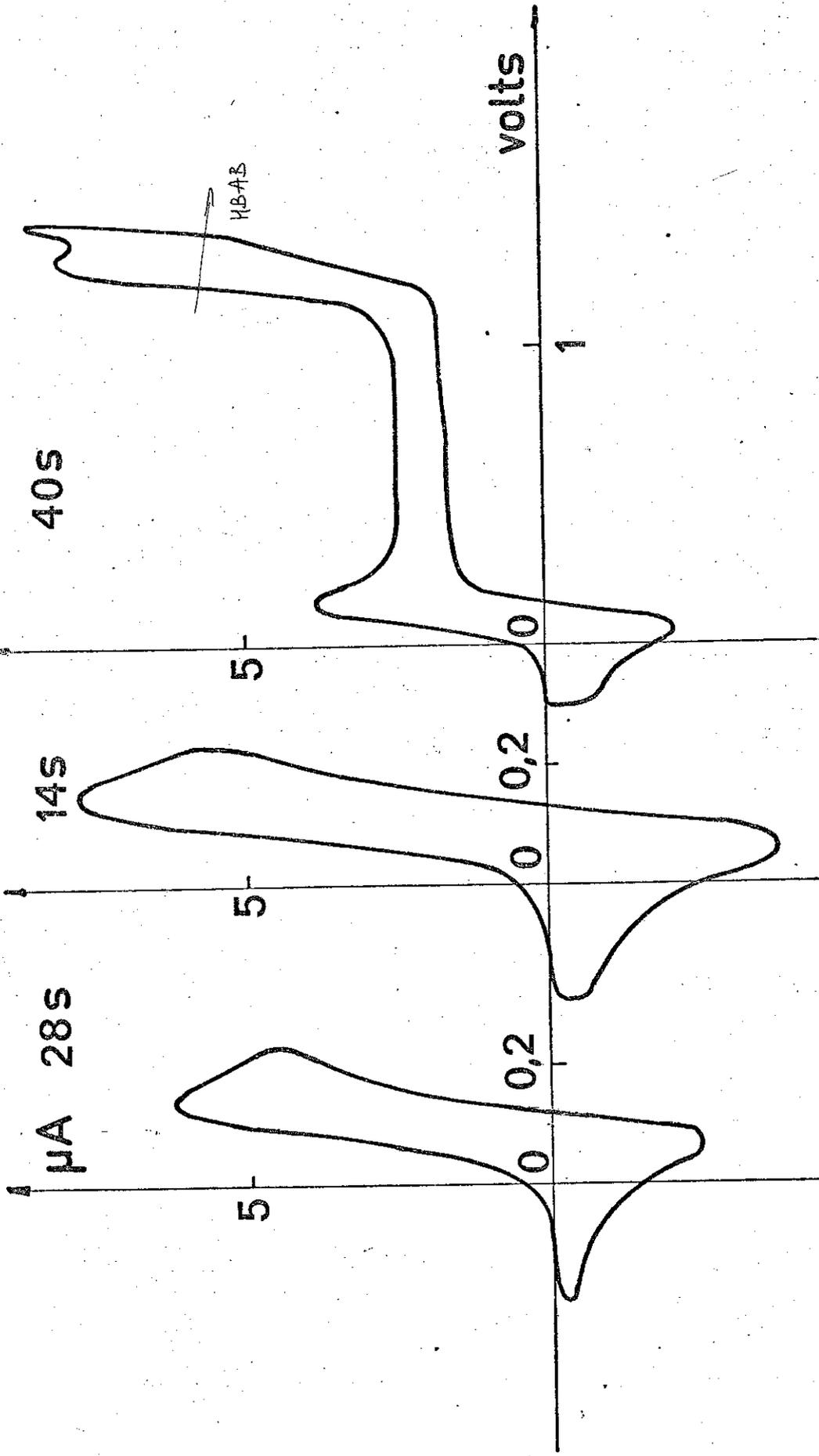


Fig III - 20

Comportement électrochimique du Ferrocène, courbes de voltamétrie cyclique

L'ion ferricinium produit à l'oxydation, est réduit pour redonner du ferrocène, ce qui explique la longue durée de vie de la préparation. Néanmoins nous avons vu que cette stabilité n'était pas suffisante pour les dispositifs d'affichage usuels.

Préparation avec du T.P.P.D. (10^{-3} M/l)

Le courant constamment élevé malgré une résistivité élevée est caractéristique d'une bonne injection. Le contraste est constamment égal à 7, la transparence est comprise entre 90 et 100 après 2 500 heures quand apparaissent les premières traces de dégradation.

Ces expériences prouvent de manière définitive que l'injection conduit au D.S.M. Le comportement de la préparation avec du ferrocène est significatif : le D.S.M. apparaît immédiatement et s'arrête après épuisement du dopant.

Le cristal liquide est protégé par des réactions électrochimiques qui ont lieu à de faibles potentiels d'électrode : la structure de VISTIN' réapparaît après épuisement du ferrocène au bout de 200 heures (avec du M.B.A.B. pur, elle disparaît après quelques heures).

Si les réactions électrochimiques sont réversibles (avec l' H.M.D.P.A. et le T.P.P.D. par exemple) la durée de vie de la préparation est multipliée par un facteur au moins égal à 10. Ce gain est obtenu en opérant sans précautions spéciales, mais il y a à la longue une petite dégradation. Elle est due soit à une réversibilité imparfaite, soit à une stabilité imparfaite des espèces en transit dans les conditions de l'expérience. Cette dernière hypothèse semble d'autant plus vraisemblable que les porteurs sont des radicaux, les radicaux ont une affinité connue pour l'oxygène, or nos cellules ne sont pas étanches. Des études ultérieures en atmosphère inerte devraient permettre de vérifier cette hypothèse.

BIBLIOGRAPHIE DE LA 3ème PARTIE

- (1) P. DEBYE.,
Polar molecules, DOVER N.Y. 1929.
- (2) V. TSVETKOV, V. MARINI.,
cités par VISTIN' (16)
- (3) W. MAIER, G. MEIER.,
Z. Naturforsch (1961) 16a 470
- (4) P. CHATELAIN, O. PELLET.,
Bull. Soc. Franc. Min. Crist. (195&) 73 154,
- (5) R. WILLIAMS.,
J. Chem. Phys. (1963) 39 384.
- (6) P. CHATELAIN.,
Acta. Cryst. (1948) 1 315.
- (7) E.F. CARR.,
J. Chem. Phys. (1963) 39 1979.
- (8) W. HELFRICH
J. Chem. Phys. (1969) 51 4092.
- (9) E. DUBOIS VIOLETTE, P.G. de GENNES, O. PARODI.,
J. Phys. (1971) 32 305.
- (10) GROUPE DES CRISTAUX LIQUIDES D'ORSAY.,
Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 12 251 (1971).
- (11) F. GASPARD, R. HERINO; F. MONDON.,
Chem. Phys. Lett. (1974) 25 449.
- (12) P.A. PENZ
Phys. Rev. Letters (1970) 24 1405
Liq. Crystals 3 part 2 p, 789 (1972)
GORDON and BREACH),
- (13) G.H. HEILMEIER, L.A. ZANONI, L.A. BARTON.,
Proc. I.E.E.E. (1968) 56 1162

- (14) C. DURAND, M. VEYSSIE, R. RONDELEZ, L. LEGER.,
C.R. Acad. Sci. Paris (1970) 270 B 97.
- (15) H. BENARD.,
Thèse Paris (1901)
- (16) L.K. VISTIN',
Sov. Phys. Doklady (1971) 15 908.
- (17) W. GREUBEL, U. WOLFF.,
Appl. Phys. Lett. (1971) 19 213.
- (18) P.A. PENZ, G.W. FORD.,
Phys. Rev. A (1972) 6 414.
- (19) R.J. TURNBULL.,
J. Phys. D (1973) 6 1745.
- (20) G. BRIERE, R. HERINO, F. MONDON.,
Mol. Cryst. and Liq. Cryst. (1972) 19 157.
- (21) A. DENAT, B. GOSSE, J.P. GOSSE.,
Chem. Phys. Lett. (1973) 18 235.
- (22) A. BAISE, I. TEUCHER, H.M. LABES.,
Appl. Phys. Lett. (1971) 21 142.
- (23) F. GASPARD, R. HERINO.,
Appl. Phys. Lett. (1974) 24 452.
- (24) P. DURAND, R. FOURNIE.,
Conference on dielectric materials,
measurements and applications
I.E.E. Conference Publication n° 67 p 142.
- (25) S. BARRET.,
non publié.
- (26) C.J. PEDERSEN.,
J. Am. Chem. Soc. (1970) 92 386.
- (27) H. SEINERA
non publié.
- (28) N. FELICI, R. TOBAZEON.,
Proc. I.E.E.E. (1972) 60 241.
- (29) M. VOÏNOV, J.S. DUNNET.,
J. Electrochem. Soc. (1973) 120 922.

CONCLUSION

Dans un solvant polaire ou un cristal liquide nématique, la conduction en volume ou conduction électrolytique coexiste généralement avec la conduction par injection. L'une ou l'autre peut être prépondérante suivant les conditions expérimentales, la pureté du milieu et son caractère plus ou moins dissociant. Nous avons ébauché des méthodes capables de contrôler ces deux modes de conduction. Elles nous ont permis d'accéder à des résultats originaux tant en ce qui concerne les aspects fondamentaux des phénomènes de conduction que leurs conséquences technologiques.

Une conduction en volume résiduelle non contrôlée est une des causes principales des difficultés qu'ont rencontrés jusqu'à présent les chercheurs et en définitive du peu d'intérêt suscité par l'étude des solvants purs. La méthode de purification ionique décrite qui est dérivée de l'électrodialyse est actuellement la plus puissante qui soit. Une mesure de l'efficacité de la méthode et de ses limites est donnée par l'étude du rendement faradique et de la cinétique de l'épuration. D'une manière générale, une conductibilité parasite élevée constitue un handicap insurmontable dans la recherche du comportement intrinsèque du solvant et notamment de ses propriétés diélectriques. Dans un solvant polaire ioniquement pur, les pertes par relaxation dipolaire sont mesurables dès les basses fréquences au lieu d'être masquées par la conduction. Les mesures effectuées sur du méthanol, de l'éthanol et du nitrobenzène ioniquement purs conduisent à attribuer à ces liquides un temps de relaxation dipolaire unique, alors que les mesures plus anciennes semblaient faire apparaître plusieurs temps de relaxation.

La conduction par injection est certainement la moins connue car elle dépend de nombreux paramètres tels que : le niveau de la conduction en volume du milieu, les propriétés électrochimiques du solvant et de ses impuretés principales, l'état de surface des électrodes. La conduction par injection peut être masquée par la conduction en volume qui annihile la charge d'espace et ses effets électrohydrodynamiques ; la présence d'ions dans le milieu est néanmoins nécessaire à la constitution de la couche double. Dans les solvants polaires les réactions qui sont à l'origine de l'injection peuvent être prévues à l'aide des méthodes de l'électrochimie analytique en milieu organique. Ces considérations nous ont permis de produire une injection unipolaire, permanente et de niveau ajustable, de protons dans du nitrobenzène ioniquement pur. Le niveau de l'injection croît avec la teneur en eau. Le régime de limitation du courant par la charge d'espace ne peut cependant être atteint, le champ sur l'injecteur ne devenant jamais nul. La charge d'espace est uniformément répartie dans le volume liquide et dans ces conditions, les protons n'ont plus de mobilité définie. Néanmoins ils retrouvent leur mobilité électrochimique si l'on fait tendre vers zéro la densité de la charge d'espace.

Ces mêmes considérations nous ont également permis de contrôler l'injection dans une lame nématique orientée et de proposer une classification des divers effets EHD observables en tension continue.

- l'effet DSM peut être provoqué ou renforcé par le dopage à l'aide d'une impureté électrochimiquement active. Si les réactions électrochimiques choisies ont lieu à faible potentiel et si elles sont réversibles, elles se substituent à celles qui auraient lieu avec le cristal liquide qui de ce fait ne subit plus aucune altération. La durée d'utilisation du système en est considérablement augmentée.

- inversement la suppression totale de l'injection dans une lame de cristal liquide nématique très pur soumise à un champ élevé, fait apparaître dans de bonnes conditions d'observation la structure à pas variables de VISTIN'. L'analyse des images transmises conduit à admettre une double fluctuation périodique du directeur dont une nouvelle expression, directement déduite de l'expérience, est proposée. Il semblerait que la déstabilisation du directeur observée ne soit plus liée à la conduction comme c'est le cas dans le mécanisme de CARR - HELFRICH. Elle traduirait un nouveau type de couplage entre le milieu nématique et le champ électrique.

Connaitre la nature exacte du couplage entre le champ et le cristal liquide, en l'absence d'ions, demanderait de nouveaux travaux. Les premiers résultats illustrent cependant la variété des phénomènes qui peuvent être observés à partir du moment où le contrôle de la conduction permet d'isoler les effets spécifiques du champ. Le contrôle de la conduction et plus particulièrement celui de l'injection, c'est à dire la possibilité d'agir sur la cinétique de la réaction d'électrodes est intéressant à plus d'un autre titre.

- Il devrait fournir aux spécialistes de l'électrohydrodynamique le moyen d'obtenir des effets stables et reproductibles pouvant alors être comparés à des prévisions théoriques.

- Le mécanisme de la réaction électrochimique ne semble pas fondamentalement différent dans un solvant polaire conducteur, un solvant polaire rendu isolant et un solvant peu polaire comme un cristal liquide, mais on peut cependant se demander ce que devient la réaction dans un milieu aussi inerte que l'hexane. L'étude de l'influence du milieu sur la cinétique de la réaction est certainement un moyen de mieux connaître la couche double et le mécanisme intime de la réaction électrochimique.

