

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'évolution du coefficient de viscosité de cisaillement du glycérol et de ses esters avec l'acide acétique en fonction de la pression.* Note (*) de MM. EDMOND GROUBERT et ÉTIENNE CHARLES, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons mesuré le coefficient de viscosité de cisaillement du glycérol et de ses esters mono di et triacétiques en fonction de la pression jusqu'à 9,2 kbars et pour deux températures 9,5 et 20°C. Le coefficient de viscosité présente en fonction de la pression une conduite approximativement Arrhénius. Nos mesures mettent en outre en évidence que les modèles simples d'Eyring et de Weymann ne conviennent pas à ces corps.

L'étude entreprise au laboratoire de l'évolution de la structure des liquides à liaisons hydrogène en fonction du nombre de ces liaisons présentes dans la molécule nous avait amenés à étudier le coefficient de viscosité du glycérol et de ses esters avec l'acide acétique en fonction de la température [(¹), (²)]. Cette étude avait mis en évidence une conduite non Arrhénius de celui-ci pour tous les corps étudiés. Pour expliquer cette conduite nous avons admis l'hypothèse d'une évolution de l'unique cinétique moyenne intervenant dans le processus visqueux.

Nous avons cherché à compléter ces expériences en étudiant la variation du coefficient de viscosité de cisaillement en fonction de la pression. Les mesures ont été faites au moyen d'un viscosimètre à bille roulante (³) dont nous avons donné ailleurs la description (⁴).

En ce qui concerne le glycérol et la triacétine, nous avons effectué les mesures en fonction de la pression aux températures de 9,5 et 20°C. Pour les esters mono et diacétiques, qui sont en réalité des mélanges difficiles à séparer, nous avons fait les mesures à 9,5°C. Les résultats sont représentés sur les figures 1 et 2.

Pour le glycérol le coefficient de viscosité de cisaillement a été calculé en utilisant des valeurs de la densité interpolés à partir des mesures faites par Danforth (⁵). En ce qui concerne les esters pour lesquels nous n'avons pas trouvé dans la littérature de valeurs de la densité en fonction de la pression, nous avons déterminé ces valeurs en mesurant avec une grande précision l'enfoncement du piston du multiplicateur de pression que nous avons utilisé. Sur la figure 1 nous avons porté à côté de nos résultats (⁶) concernant le glycérol (9,5 °C et 0,2 % d'eau) ceux de Mc Duffie et V. Kelly concernant du glycérol contenant 0,5 % d'eau et pris à 10,4°C (⁷).

Les deux courbes sont parallèles et les résultats en bon accord. On notera cependant que, comme nous l'ont montré des mesures faites sur un glycérol contenant 1,84 % d'eau (¹), une évolution semblable du coefficient de viscosité en fonction de la pression ne semble pas se maintenir pour des pourcentages d'eau importants.

Nous pouvons dire que pour les mélanges glycérol-eau qui possèdent à la pression atmosphérique, une viscosité nettement inférieure à celle du produit pur, la pente de la courbe $\text{Log } \eta$ en fonction de la pression est beaucoup plus importante.

A partir des figures 1 et 2 on peut voir que, contrairement à ce qui se passe pour l'évolution du coefficient de viscosité avec la température pour

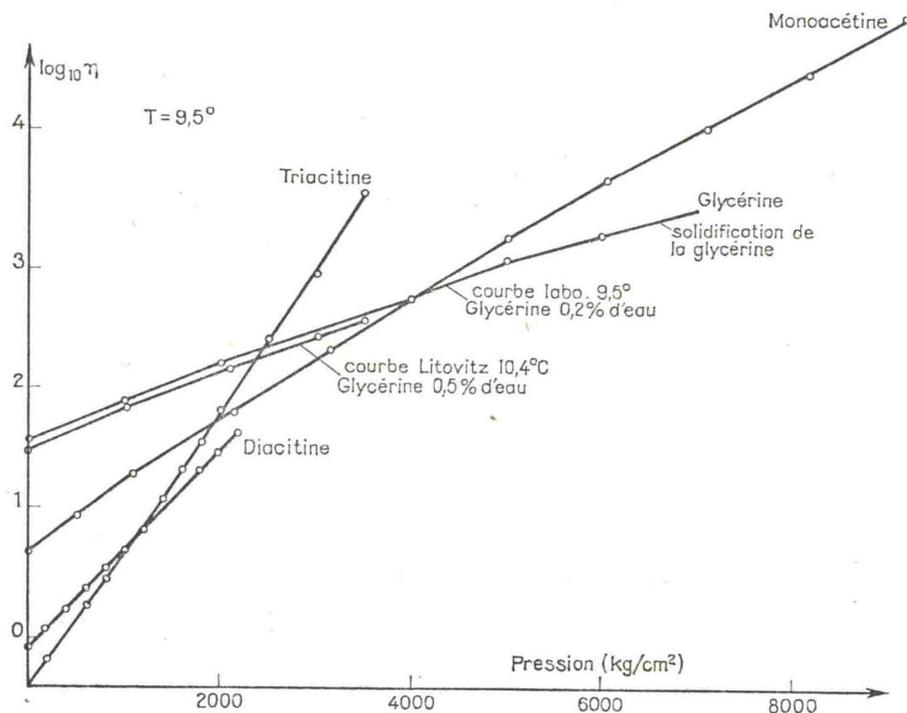


Fig. 1.

les liquides étudiés, nous avons en fonction de la pression des droites pour $\text{Log } \eta$.

Nous pouvons cependant remarquer que cette conduite n'est qu'approximative. Pour le glycérol et la monoacétine, par exemple, il apparaît une légère concavité par rapport à l'axe des pressions. La triacétine par contre présente une légère courbure en sens inverse mais sans rapport avec ce que l'on obtient en fonction de la température.

En négligeant ces légères déformations, nous pouvons penser à première vue que les résultats expérimentaux peuvent assez bien être représentés par les formules issues des théories d'Eyring ou de Weymann [(8), (9), (10)] :

$$\eta = \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{p_h} \frac{2\pi mRT}{N} e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Eyring}),$$

$$\eta = \left(\frac{RT}{E_0} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2\pi mRT}{V^{\frac{2}{3}}} \frac{N^{\frac{1}{2}}}{p_h} e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Weymann}),$$

où p_h représente la probabilité de trouver un site disponible au voisinage

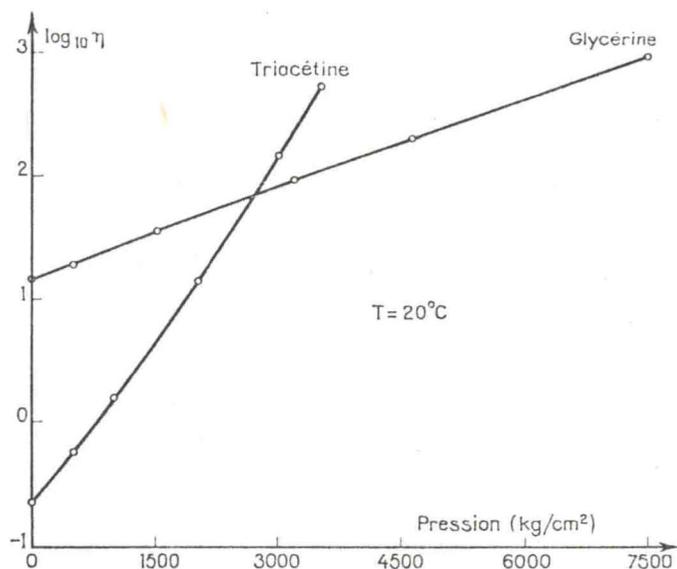


Fig. 2.

immédiat d'une molécule et est de la forme

$$p_h \sim \exp - \left[\frac{E_h + p V_h}{RT} \right].$$

Si nous calculons p_h à partir de ces formules et des valeurs déterminées expérimentalement, nous obtenons pour cette probabilité une valeur supérieure à 1, ce qui n'est pas admissible.

TABLEAU.

Glycérol.			Monoacétine.		Diacétine.		Triacétine.		
	V_h (cm^3/mole)			V_h		V_h		V_h (cm^3/mole)	
Pression.	9,5 C.	20°C.	Pression.	cm^3/mole	Pression.	cm^3/mole	Pression.	9,5°C.	20°C.
1 000	17,51	15,27	1 100	36,65	600	41,16	750	61,07	50,89
2 000	17,06	15,27	4 000	29,07	1 000	42,21	1 000	61,07	50,74
4 000	15,60	14,82	6 060	27,93	1 500	42,51	2 000	61,52	53,88
5 000	15,44	14,55	8 150	26,78	2 200	43,07	3 000	62,86	55,98
7 000	15,07	14,24	9 200	26,65	-	-	3 550	64,13	57,17

De plus, en supposant avec Eyring que nous puissions représenter les variations du coefficient de viscosité en fonction de la pression sous la forme

$$\eta_p = \eta_{\text{atm}} \exp \left[\frac{p V_h}{RT} \right],$$

nous pouvons calculer la valeur des trous nécessaires à l'écoulement.

Les résultats de nos calculs sont consignés dans le tableau pour les quatre corps étudiés. Nous voyons que, en ce qui concerne le glycérol

et la triacétine pour lesquels nous avons fait des mesures à 9,5 et 20°C le volume V_h nécessaire à l'écoulement des molécules décroît lorsque la température augmente, ce qui là encore n'est pas admissible.

En conclusion nous pouvons dire que les modèles simples, proposés par Eyring et Weymann pour l'écoulement visqueux ne semblent pas convenir à nos corps. Il semble également que la forme donnée à la probabilité de trouver un site disponible au voisinage d'une particule ne soit pas non plus valable dans ce cas.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) E. GROUBERT, *Thèse*, Paris, 1959.

(2) CL. LAZZARINI, *Diplôme d'Études supérieures*, Montpellier, 1967.

(3) HUBBART et BROWN, *Ind. Eng. Chem.*, 35, 1943, p. 1276.

(4) E. CHARLES et E. GROUBERT, *J. Phys. Appl.*, 303, 1966, p. 1-12.

(5) DANFORTH JR, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1224.

(6) E. CHARLES, *Thèse de spécialité*, Montpellier, 1969.

(7) G. E. Mc DUFFIE et M. V. KELLY, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 9.

(8) S. E. GLASSTONE, K. LAIDLER et H. EYRING, *The theory of rate process*, Mc Graw-Hill Book Co, Inc., New-York, 1941.

(9) H. WEYMANN, *Koll. Z.*, 138, 1954, p. 41.

(10) H. WEYMANN, *Koll. Z.*, 181, 1962, p. 131.

(Laboratoire de Physique appliquée
du Centre d'Électronique des Solides
associé au C.N.R.S.,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)