

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du processus de relaxation diélectrique du glycérol et de ses esters avec l'acide acétique en fonction de la pression.*
 Note (*) de MM. EDMOND GROUBERT et ÉTIENNE CHARLES, présentée par M. Louis Néel.

Nous avons étudié l'action de la pression sur la relaxation diélectrique du glycérol et de ses esters avec l'acide acétique [(¹) à (⁴)]. Nous avons pu mettre en évidence une évolution différente, en fonction de la pression, du coefficient de viscosité et du temps de relaxation diélectrique. Nous avons également constaté que la dispersion augmentait avec la pression et était asymétrique.

Nous avons déterminé la constante diélectrique ϵ' et le facteur de pertes ϵ'' de ces liquides dans la gamme de fréquences 0,5-25 MHz et pour un domaine de pression allant jusqu'à 10 kbars (⁵).

Pour le glycérol nous avons effectué des mesures aux deux températures 10 et 20°C et nous avons calculé le temps de relaxation limite τ_0 , le paramètre de dispersion β qui interviennent dans la formule classique de Davidson et Cole, ainsi que le temps de relaxation moyen $\tau_m = \tau_0 \beta$ (⁶).

Nous avons en outre calculé le rapport entre le coefficient de viscosité et le produit du temps de relaxation moyen par la température absolue (tableau I).

TABLEAU I.

	Pression (kg/cm ²).	β .	$\tau_0 \times 10^8$ (s).	$\tau_m \times 10^8$ (s).	η_0 .	$\frac{\eta_0}{T} \times 10^{-7}$.
Glycérol 10°C.....	2 000	0,66	1	0,66	144	7,70
	3 000	0,66	1,87	1,12	859	2,17
	4 000	0,58	2,8	1,62	457	9,96
	5 000	0,57	4,8	2,76	811	10,4
	6 000	0,56	6,6	3,69	1 490	14,26
	7 000	0,53	13,2	6,99	2 620	19,24
	8 000	0,53	18,7	9,91	—	—
Glycérol 20°C.....	5 000	0,69	1	0,69	245	12,1
	6 000	0,59	1,76	1,04	395	12,9
	7 000	0,63	2,34	1,47	705	16,3

Nous avons calculé dans les mêmes conditions les variations de l'énergie d'activation et de l'entropie d'activation à partir des équations des processus de vitesse (tableau II) [(⁷), (⁸)].

TABLEAU II.

	Pression (kg/cm ²).	ΔF^\ddagger (kcal/mole).	ΔH^\ddagger (kcal/mole).	ΔS^\ddagger (kcal/mole).
Glycérol 10°C.....	2 000	5,95	17,54	40
	3 000	6,25	19,07	45
	4 000	6,46	20,22	48
	5 000	6,75	21,36	51
	6 000	6,92	22,5	55
	7 000	7,28	24,03	59
	8 000	7,48	25,56	63

A partir de ces résultats nous constatons :

— que le coefficient de viscosité varie beaucoup plus fortement que le temps de relaxation moyen lorsque la pression augmente. Ceci constitue la preuve qu'il ne faut pas assimiler directement le paramètre η de la relation de Debye donnant le temps de relaxation, avec la viscosité de cisaillement;

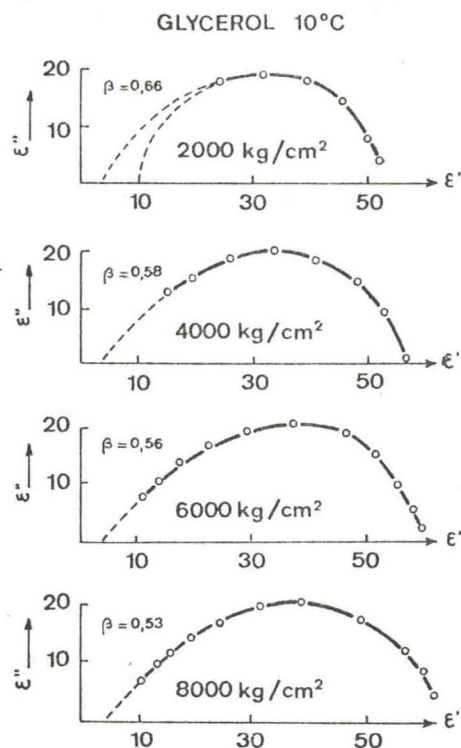


Fig. 1.

— que si nous traçons la courbe $\text{Log } T\tau$ en fonction de la pression nous obtenons des droites pour les deux températures fixées;

— que les valeurs de l'énergie d'activation pour la relaxation sont très voisines de celles obtenues pour la viscosité, sauf aux plus hautes pressions. Par contre, l'entropie d'activation pour la relaxation est nettement plus élevée que pour le processus visqueux.

TABLEAU III.

Monoacétine 10°C.		Diacétine 20°C.		Triacétine 20°C.	
Pression (kg/cm ²).	$\tau_{\text{max}} \times 10^8$ (s).	Pression (kg/cm ²).	$\tau_{\text{max}} \times 10^8$ (s).	Pression (kg/cm ²).	$\tau_{\text{max}} \times 10^8$ (s).
2 000	0,63	2 500	1	2 000	1
3 000	1,59	3 300	1,5	2 800	2,6
4 200	3,9	4 200	2,6	3 100	4,8
5 400	10	4 800	8,8	3 500	8,8
5 900	15,9	5 500	35	4 000	35

Nous pensons donc, qu'à énergie d'activation constante, le rayon d'action de la perturbation provoquée par la rotation d'une unité cinétique est plus grand que celui de la perturbation provoquée par le mouvement de translation de cette même unité.

En ce qui concerne les esters du glycérol, nous avons utilisé le temps de relaxation pris au maximum des pertes (tableau III). On peut noter

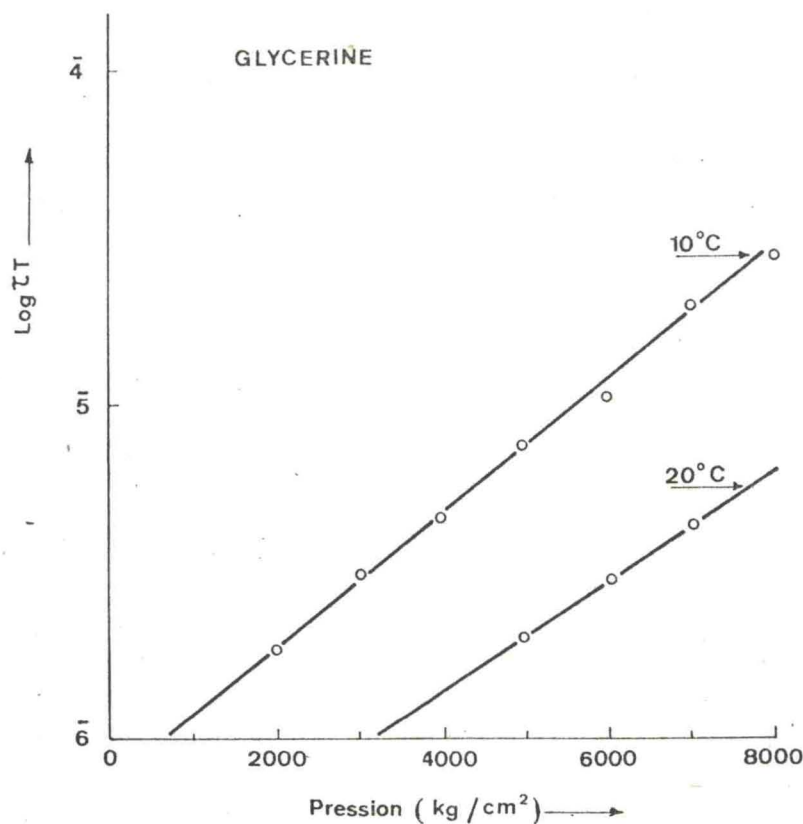


Fig. 2.

que le temps de relaxation ainsi défini est peu différent du temps de relaxation limite tant que la dispersion n'est pas trop importante, ce qui est le cas pour ces esters. Dans le cas particulier des composés mono et diacétiques, du fait que les échantillons utilisés sont des mélanges, on trouve que le temps de relaxation pris au maximum des pertes ne varie pas linéairement en fonction de la pression. Nous pensons cependant que la linéarité est obtenue pour les corps purs.

En tenant compte de cette remarque, nous avons mis en évidence que le rapport entre la viscosité et le temps de relaxation pris au maximum des pertes augmente avec la pression comme dans le cas du glycérol. Ce résultat peut s'interpréter en considérant que le processus visqueux dépend à la fois de la probabilité de présence d'un trou au voisinage de

l'unité cinétique p_h et de la probabilité de brisure des liaisons p_b alors que le processus de relaxation ne fait intervenir que la seconde probabilité. On peut écrire schématiquement :

$$\eta = A \frac{1}{p_b p_h}, \quad \tau = B \frac{1}{p_b}, \quad \text{alors} \quad \frac{\eta}{\tau} = C \frac{1}{p_h}.$$

La probabilité de présence d'un trou diminue beaucoup lorsque la pression augmente. Nous poursuivons l'étude détaillée de cette question.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

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

(2) SCAIFFE, *Proc. Phys. Soc. London*, B-68, p. 750.

(3) A. GILCHRIST, J. E. EANLY et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 1957, p. 26-31.

(4) G. E. McDUFFIE et M. V. KELLY, *J. Chem. Phys.*, 1964, p. 41-49.

(5) E. CHARLES, *Thèse de Spécialité*, Montpellier, 1969.

(6) D. W. DAVIDSON et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 1951.

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

(8) W. KAUZMANN, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, p. 12-14.

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