Interprétation des propriétés diélectriques des glycols : comparaison avec les monoalcools

Autor(en): **Moriamez-Boullet, Cl.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **13 (1960)**

Heft 9: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738541

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Interprétation des propriétés diélectriques des glycols comparaison avec les monoalcools

par Mme Cl. Moriamez-Boullet

Laboratoire de Radio-Electricité et Electronique, Faculté des Sciences, Lille

---

Dans une précédente publication [1] nous avons dégagé les résultats ressortant de l'analyse des mesures de permittivité et de viscosité effectuées sur des polyalcools (glycols à chaîne courte de C_2 à C_7 et glycérol à l'état liquide).

Nous avons ensuite, pour interpréter ces résultats, émis un ensemble d'hypothèses sur le mode d'association par liaisons hydrogène de molécules de glycol: les molécules s'associeraient tout d'abord en chaînes polymères dans lesquelles les liaisons hydrogène seraient colinéaires. Les deux oxygènes de la molécule n'étant pas « saturés » (du point de vue des liaisons hydrogène qu'ils sont susceptibles de contracter), ils peuvent encore engager d'autres liaisons hydrogène avec des oxygènes appartenant à d'autres chaînes, de sorte que les chaînes polymères sont reliées latéralement entre elles.

L'organisation tridimensionnelle des polyalcools a pu être observée par ailleurs aux rayons X [2, 3].

Ayant supposé en outre, que la probabilité de rupture d'un pont reliant deux molécules d'une même chaîne était plus faible que la probabilité de rupture d'un pont reliant deux molécules appartenant à deux chaînes différentes, nous avons pu interpréter le mécanisme responsable du domaine 1*b* (de fréquence critique comprise entre celles du « premier » et « second » domaine, quand on décompose le spectre hertzien obtenu expérimentalement en plusieurs « parties » ou « domaines »).

A) *Partant de ces hypothèses, il nous a été possible d'expliciter les valeurs des énergies d'activation* E_1, E_{1b} *et* E_{vis} de l'orientation dipolaire par les processus 1 et 1_b et de l'écoulement visqueux: chacune de ces trois énergies comporte un terme correspondant à la rupture d'une liaison hydrogène par molécule et un autre terme correspondant à la rupture des liaisons de cohésion du liquide (forces de Van der Waals ou de dispersion) par déplacement relatif des chaînes polymériques.

L'expérience montre, en effet, que, pour un glycol donné:

$$E_1 \neq E_{1b} \neq E_{vis}$$

Il n'en est pas de même pour un monoalcool: E_{vis} est toujours inférieur à E_1 de 2 à 3 Kcal/mole [4]. On peut expliquer ce fait en considérant que la réorientation dipolaire nécessite la rupture d'une liaison hydrogène par molécule, outre la dissociation des liaisons de viscosité par déplacement relatif des chaînes polymériques.

Par contre, l'écoulement visqueux n'exige, pour se produire, que la rupture d'un faible nombre de liaisons hydrogène: on doit s'attendre à ce que l'énergie d'activation correspondante, E_{vis}, soit inférieure à E_1.

B) *Autre conséquence de la structure associée des glycols: polarisation statique — Calcul du facteur g.*

Rappelons brièvement que Kirkwood [5, 6], puis Fröhlich [7] ont introduit le facteur de corrélation g pour rendre compte du fait que la polarisation « statique » est anormalement élevée, dans le cas des alcools (et de l'eau) par rapport à celle d'autres composés non associés ayant un moment dipolaire égal et même supérieur.

Calculons la valeur théorique du facteur g pour les glycols en nous limitant au cas simple d'une molécule dans laquelle il n'y ait pas d'interaction électrostatique entre les deux hydroxyles (probabilité d'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire faible ou nulle):

Nous devons, dans ce cas, considérer uniquement la corrélation intermoléculaire par dipoles (il serait d'ailleurs difficile de relier le moment de la molécule dans le vide à la permittivité statique car le moment d'une molécule de glycol varie suivant la position relative des deux moments élémentaires: si dans le vide, la rotation est libre autour de toutes les liaisons [8] il n'en est pas de même en milieu condensé).

Ayant admis que les liaisons hydrogène étaient colinéaires dans la chaîne, la rotation des molécules peut s'effectuer autour de ces liaisons:

— toutes les positions respectant les angles de valence sont également probables pour les dipoles 0_1H (fig. 1)

— (oxygène « 0_1 » accepteur

— oxygène « 0_2 » donneur de proton à l'intérieur d'une chaîne), et pour les liaisons hydrogène qu'ils sont susceptibles de contracter avec des oxygènes 0_2 d'une autre chaîne et ainsi de suite. De cette façon, il se

forme dans l'espace, au voisinage de chaque dipole, une autre chaîne dans laquelle les maillons peuvent prendre, l'un par rapport à l'autre, toutes les directions sur leurs cônes de valence.

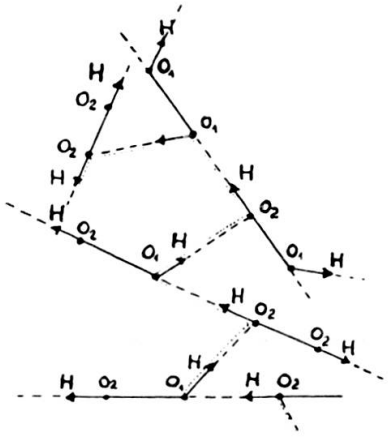

Fig. 1.
Schéma d'un « polymère de deuxième espèce »

Le calcul effectué par Kirkwood [9 et 10] dans le cas des alcools demeure applicable:

$$g = 1 + 2f \,.\, \cot^2 \Phi/2 \qquad (1)$$

avec

$$f = \frac{(\mu H + \mu R \cos \Phi)\,(\mu H + \mu R)}{\mu H^2 + \alpha R^2 + 2\mu H \,.\, \mu R \,.\, \cos \Phi}$$

μH: moment du dipole OH = 1,5 Debye; μR: moment du dipole CO = 1,2 Debye

$$\Phi \equiv \widehat{COH} \equiv 105^\circ$$

Nous trouvons ainsi $g = 2{,}67$

Nous pouvons également déterminer la valeur expérimentale de g à partir de la formule de Kirkwood:

$$g\mu_\circ^2 = \frac{9\,k\,T}{4\pi N}\,\frac{M}{d}\left[\frac{(\varepsilon_0 - 1)\,(2\,\varepsilon_0 + 1)}{9\,\varepsilon_0} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right]\left(\frac{3}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2\left(\frac{2\,\varepsilon_0 + 1}{2\,\varepsilon_0 + \varepsilon_{00}}\right) \qquad (2)$$

en prenant pour $\overrightarrow{\mu o} = \overrightarrow{\mu H} + \overrightarrow{\mu R} = 1{,}65$ D mais en remplaçant N par 2N. ε_∞ est pris égal au carré de l'indice optique extrapolé à la température considérée au moyen de la formule de Clausius Mosotti. Les valeurs de g obtenues pour différents glycols à différentes températures sont présentées dans le tableau I.

TABLEAU I.

g *mesuré.*

$t°$ C	Ethane-Diol	Propane-diol 1-2	Butane-diol 1-3	Butane-diol 2-3	Pentane-diol 1-5
— 40		2,30	2,79		
— 29					2,84
— 20	1,92	2,30	2,77		2,75
0	1,92	2,20	2,57		2,75
+ 25	1,92	2,20	2,56	1,71	2,64

Remarques :

a) L'accord entre l'expérience et la théorie est satisfaisant dans le cas ou les deux hydroxyles sont séparés au moins par un groupement CH_2. De plus dans le cas général, g varie peu avec la température, ce qui permet de dire que le nombre de dipoles constituant le « polymère de seconde espèce » représenté fig. 1 peut être considéré comme infini à toutes les températures.

Dans le cas des alcools, g est plus élevé que ne laisse prévoir la théorie et varie avec la température [11, 12].

Brot [11] en déduit que les hypothèses de Kirkwood et de Fröhlich sont insuffisantes et envisage pour les alcools une association en « plurimères » de degré non infini et dépendant de la température. Il admet en outre que la disposition « trans » des liaisons hydrogène l'une par rapport à l'autre est favorisée dans de tels édifices ce qui en augmente le moment quadratique moyen.

b) Dans le cas où les deux dipoles sont en α, g présente des valeurs nettement moins élevées que la valeur théorique, ce qui montre que la corrélation intramoléculaire des dipoles est favorisée aux dépens de la corrélation intermoléculaire.

C) *Cinétique de l'association : distinction de deux constantes de dissociation dans le cas des glycols.*

Rappelons que, dans le cas de l'association en chaîne, Mecke et Kempter [13] admettent que la constante K de la réaction de dissociation ne dépend pas du degré n du polymère ni du rang m dans ce polymère de la liaison susceptible de se rompre.

Si C est la concentration en moles par litre et α la fraction des molécules

libres on montre que $K = \frac{C\alpha}{1-\sqrt{\alpha}}$ et que la fraction α_n des molécules engagées dans un polymère d'ordre n est :

$$\alpha_n = n\alpha \,.\, (1-\sqrt{\alpha})^{n-1}$$

la concentration en polymères d'ordre n étant $\frac{C\,\alpha_n}{n}$.

La concentration totale en polymères de différentes espèces est $C\sqrt{\alpha}$ est le degré de polymérisation moyen est, par définition $1/\sqrt{\alpha}$.

Cherchons à déterminer la constante d'équilibre K′ de la réaction de dissociation d'un « polymère de seconde espèce ».

La vitesse v'_2 avec laquelle une chaîne polymère d'ordre l est susceptible d'engager des liaisons avec d'autres chaînes polymères est proportionnelle à la concentration en chaînes polymères d'ordre l, au degré de polymérisation l et à la concentration en chaînes polymères de différentes espèces (y compris $n = l$).

$$v'_2 = k'_2 \,.\, C^2 . \alpha . (1-\sqrt{\alpha})^{l-1} \,.\, l \,.\, \sqrt{\alpha} \qquad (3)$$

La vitesse v'_1 de destruction de ces ponts est proportionnelle à la concentration en polymères d'ordre l et au degré de polymérisation l. La vitesse de réaction s'écrit alors:

$$v'_1 = k'_1 \,.\, C\alpha \,.\, (1-\sqrt{\alpha})^{l-1} \,.\, l \qquad (4)$$

A l'équilibre $v'_1 = v'_2$ et $\frac{k'1}{k'2} = K' = C \,.\, \sqrt{\alpha}$ (5)

d'où:

$$\frac{k'}{k} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}(1-\sqrt{\alpha}) \neq \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \qquad (6)$$

k' est donc plus élevé que K: en effet $\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$ = degré de polymérisation moyen varie de 4 à 25 dans le cas des alcools [10].

La réaction à l'origine du domaine 1*b* est donc déplacée dans le sens de la dépolymérisation par rapport à celle responsable du domaine 1: parmi tous les dipoles du liquide engagés dans les liaisons hydrogène il s'en libère plus par le processus 1*b* que par le processus 1, ce qui permet de faire l'approximation selon laquelle la libération d'un monomère ou d'un bout de chaîne n'est conditionnée que par la dépolymérisation de la chaîne.

Nous sommes ainsi ramenés au cas des alcools et il nous est possible de calculer, comme l'a fait Brot [11] K et $1/\sqrt{\alpha}$ à partir de l'amplitude du troisième domaine. $1/\sqrt{\alpha}$ varie de 20 à 50 entre + 25 et — 40 C° dans le cas du propane-diol 1-2 et du butane diol 1-3.

En conclusion, les glycols sont plus fortement associés que les alcools: les chaînes polymères qu'ils forment sont plus longues et sont, en outre, associées suivant la troisième dimension, ce qui permet d'expliquer les valeurs élevées de la viscosité macroscopique et la complexité du spectre hertzien.

BIBLIOGRAPHIE

1. Moriamez, Mme Cl., *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1960 (à paraître).
2. Bernal, J. D., *Hydrogen Bonding*. Pergamon Press, London, pp. 7-22, 1959.
3. Schimada, A., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, *32*, 325-33, 1959.
4. Von Klages und Roth, *Z. Naturforsh.*, *14*a, 628-33, 1959.
5. Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.*, *7*, 911, 1939.
6. —— *J. Chem. Phys.*, *8*, 205, 1940.
7. Fröhlich, *Theory of diélectrics*. Oxford, Clarendon Press, 1949.
8. Errera, J., *Moment électrique et structure moléculaire*. Hermann, Paris, 1935.
9. Fuoss, K. M. et J. G. Kirkwood, *J. Chem. Soc.*, *63*, 300, 1941.
10. Oster, G. et J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, *11*, 175-8, 1943.
11. Brot, C., thèse, Paris, 1956.
12. Hassion, F. X. et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, *23*, 1756, 1955.
13. Kempter, H., R. Mecke, *Z. Physik Chem.*, *46*, 229, 1941.