

97. Propriétés des polymères en solution IV<sup>1)</sup>.

Energie libre et chaleur de formation. Solutions de valérianate et de sébacate de butyle

par Ch. G. Boissonnas.

(3. VI. 37.)

I. INTRODUCTION.

Les substances dont les molécules sont constituées par de longues chaînes d'atomes présentent, en solution, certaines propriétés caractéristiques. Le présent travail, ainsi que les suivants, a pour but une comparaison entre l'énergie libre et la chaleur de mélange, pour ce type de solutions.

Rappelons, en premier lieu, quelques définitions. L'énergie libre (fonction de Gibbs) est définie par<sup>2)</sup>

$$F = H - TS$$

où

$$H = E + P V$$

est le contenu de chaleur moléculaire et  $S$  l'entropie moléculaire.

Appliquée au composant 1 d'une solution, cette définition devient

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = \bar{H}_1 - H_1^0 - T(\bar{S}_1 - S_1^0) \dots \dots \dots (1)$$

les lettres surlignées désignant les quantités moléculaires « différentielles » définies par

$$\bar{F}_1 = \left( \frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{n_2} \text{ etc.}$$

où  $n_1$  est le nombre de molécules-grammes du composant 1. D'autre part, l'activité  $a_1$  du composant 1 est définie par

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = RT \ln a_1$$

La solution « parfaite », cas particulier, a été définie par *G. N. Lewis*<sup>3)</sup> comme répondant à toute pression et à toute température à la condition

$$a_1/N_1 = 1$$

$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$  est la fraction moléculaire du composant 1, où  $n_1 = \frac{m_1}{M_1}$ , ( $m_1$  étant la masse du composant 1 et  $M_1$  son poids moléculaire défini par la loi de *Raoult*).

<sup>1)</sup> III: *Helv.* **19**, 694 (1936).

<sup>2)</sup> Nous adopterons les notations de *Lewis et Randall* « *Thermodynamics* », McGraw-Hill, 1923.

<sup>3)</sup> *G. N. Lewis*, *Am. Soc.* **30**, 668 (1908).

Cette condition<sup>1)</sup> entraîne

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = RT \ln N_1 . . . . . (2)$$

d'où

$$\bar{H}_1 - H_1^0 = 0, \quad \bar{S}_1 - S_1^0 = -R \ln N_1$$

Nous appellerons « entropie idéale » l'entropie de solution correspondant à la définition de la solution parfaite.

On ne connaît qu'un petit nombre de solutions ayant, dans les limites des erreurs d'expérience, les propriétés de la solution parfaite exprimées par l'équation (2). Les déviations peuvent provenir:

a) d'une chaleur de solution différente de zéro (solution « régulière » de *Hildebrand*<sup>2)</sup>):

$$\bar{H}_1 - H_1^0 \neq 0, \quad \bar{S}_1 - S_1^0 = -R \ln N_1$$

b) d'une entropie de solution différente de l'entropie « idéale »:

$$\bar{H}_1 - H_1^0 = 0, \quad \bar{S}_1 - S_1^0 \neq -R \ln N_1$$

c) de l'action simultanée de ces deux causes de déviation:

$$\bar{H}_1 - H_1^0 \neq 0, \quad \bar{S}_1 - S_1^0 \neq -R \ln N_1$$

Les solutions de substances « en longues chaînes » paraissent toujours s'écarter de la solution parfaite dans le même sens, correspondant à

$$a_1/N_1 < 1$$

C'est le cas, notamment, pour les solutions de produits de polymérisation (caoutchouc, cellulose, gélatine, etc.). Pour ces solutions, on ne sait encore à laquelle des trois classes précédentes la déviation constatée doit être attribuée. Les solutions comprenant des molécules en « chaînes » de poids moléculaires plus petits que les précédents présentent aussi des déviations de même sens. Ainsi *Brønsted* et *Colmant*<sup>3)</sup> ont mesuré l'activité en fonction de la composition pour les systèmes

valérianate de butyle — benzène . . . . .	<i>V B</i>
valérianate de butyle — bromure de propyle . . . . .	<i>V P</i>
sébacate de butyle — benzène . . . . .	<i>S B</i>
sébacate de butyle — bromure de propyle . . . . .	<i>S P</i>

à la température de 18° C.

Le sébacate et le valérianate ne diffèrent, en première approximation, que par la grandeur de la molécule, le sébacate (*P. M.* = 314) étant environ deux fois plus grand que le valérianate (*P. M.* = 158). Les auteurs constatent que, pour ces quatre systèmes

$$a_1/N_1 < 1.$$

<sup>1)</sup> Nous négligerons la condition de l'additivité des volumes, les pressions considérées dans le présent travail ne dépassant pas 1 atmosphère.

<sup>2)</sup> *J. S. Hildebrand*, *Am. Soc.* **51**, 66 (1929).

<sup>3)</sup> *J. N. Brønsted* et *P. Colmant*, *Z. physikal. Ch.* **168**, 381 (1934).

Pour un même solvant<sup>1)</sup> la déviation de l'énergie libre de solution par rapport à l'équation 2 est approximativement deux fois plus grande pour le sébacate que pour le valérianate. Ils attribuent ce résultat au fait que les « forces d'attraction » seraient approximativement deux fois plus grandes pour le sébacate.

Peu de temps après, *K. H. Meyer* et *Lühdemann*<sup>2)</sup> ont également étudié les solutions de corps en chaîne de poids moléculaire moyen (500 à 800). Leurs expériences montrent que, pour les solutions d'un ester oléique ou d'un ester thapsique dans une série de solvants, il se produit aussi une déviation de la solution parfaite dans le sens

$$a_1/N_1 < 1.$$

Pour un même solvant, cette déviation est plus grande pour le plus grand des deux corps, l'ester thapsique; de plus, alors que la chaleur différentielle de solution  $\bar{H}_1 - H_1^0$  varie en grandeur et en signe suivant le solvant, l'entropie différentielle de solution est, dans chaque cas, plus grande que l'entropie « idéale »  $R \ln N_1$ . L'entropie paraît donc déterminer le sens de la déviation.

## II. CHALEUR DE FORMATION DES SOLUTIONS DE VALÉRIANATE ET DE SÉBACATE DE BUTYLE.

Les solutions pour lesquelles *Brönsted* et *Colmant* ont déterminé la courbe activité-composition, présentant une déviation de la solution parfaite dans le sens

$$a_1/N_1 < 1;$$

il nous a paru intéressant de déterminer la cause de cette déviation. Si on suppose que ces solutions se comportent comme des solutions régulières (classe a), il est facile de calculer, à partir de l'activité, quelle serait la chaleur de formation  $\Delta H'$  de ces solutions à partir des composants purs. En effet, l'énergie libre de formation est, pour une solution quelconque

$$\Delta F = N_1 RT \ln a_1 + N_2 RT \ln a_2.$$

L'entropie de formation d'une solution « régulière » (entropie « idéale » de formation) est

$$\Delta S' = -N_1 R \ln N_1 - N_2 R \ln N_2.$$

La chaleur de formation  $\Delta H'$  de la solution « régulière » est alors, d'après l'équation 1

$$\begin{aligned} \Delta H' &= \Delta F + T \Delta S' = N_1 RT \ln \frac{a_1}{N_1} + N_2 RT \ln \frac{a_2}{N_2} \\ &= 2,303 RT \left( N_1 \log \frac{a_1}{N_1} + N_2 \log \frac{a_2}{N_2} \right). \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Nous appellerons « solvant » (indice 1) le benzène et le bromure de propyle et « corps dissous » (indice 2) le valérianate et le sébacate de butyle, dont la pression de vapeur est relativement très faible.

<sup>2)</sup> *Kurt H. Meyer* et *R. Lühdemann*, *Helv.* **18**, 307 (1935).

Les valeurs de  $\log a_1/N_1$  et  $\log a_2/N_2$  se trouvent dans les tables 6 à 9 du travail de *Brönsted* et *Colmant*, contenant  $\log f_2$  ( $= \log a_1/N_1$  dans notre système de notations) et  $\log f_2$  ( $= \log a_2/N_2$ ) pour diverses valeurs de  $x$  ( $= N_2$ ). Ces données sont reproduites dans les colonnes 1, 2 et 3 de la table 1 du présent travail. D'autre part, la chaleur de formation de ces solutions est accessible à l'expérience. Nous avons donc mesuré cette chaleur de formation  $\Delta H$ , par une méthode calorimétrique, pour les quatre solutions étudiées par *Brönsted* et *Colmant*. (Le détail de ces expériences est contenu dans la troisième partie du présent travail).

La différence entre l'entropie de formation de ces solutions et l'entropie de formation de la solution parfaite est alors donnée par

$$\Delta H - \Delta H' = T(\Delta S - \Delta S').$$

Les valeurs moléculaires de  $\Delta H$ ,  $\Delta H'$  et  $T(\Delta S - \Delta S')$  pour différentes compositions, se trouvent dans la table 1.

Sur la figure 1,  $\Delta H$  est dessiné en traits pleins et  $\Delta H'$  en traits interrompus. On constate immédiatement que  $\Delta H$  est plus petit que  $\Delta H'$ .

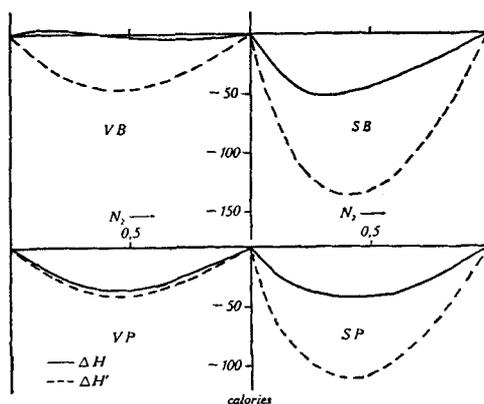


Fig. 1.

L'effet thermique observé est plus petit que celui qui correspondrait à une solution « régulière ». On ne peut donc pas rendre la chaleur responsable de la déviation de l'énergie libre constatée par *Brönsted* et *Colmant*. Les solutions considérées se comportent donc de la même manière que celles étudiées par *K. H. Meyer* et *Lühdemann*.

De  $\Delta H < \Delta H'$  il résulte que l'entropie de formation de ces solutions est toujours plus grande que l'entropie « idéale ». C'est ce qui est représenté par la figure 2, sur laquelle  $T(\Delta S - \Delta S')$  est porté en fonction de la composition moléculaire, pour les quatre systèmes. La différence ( $\Delta S - \Delta S'$ ) est positive. Elle est relativement petite pour le système *VP* et grande pour le système *SB*. Elle croît

Table 1.

valérianate-benzène					
$N_2$	$\log a_1/N_1$	$\log a_2/N_2$	$\Delta H'$	$\Delta H$	$T(\Delta S - \Delta S')$
0	0	-0,1665	0	0	0
0,1	-0,0020	-0,1265	-19,2	+4	+23
0,2	-0,0080	-0,0922	-33,1	+3	+36
0,3	-0,0171	-0,0648	-41,9	+1	+43
0,4	-0,0285	-0,0434	-46,0	-2	+44
0,5	-0,0417	-0,0272	-45,9	-3	+43
0,6	-0,0559	-0,0157	-42,5	-4	+38,5
0,7	-0,0705	-0,0077	-35,5	-4	+31,5
0,8	-0,0846	-0,0029	-25,6	-3,5	+22
0,9	-0,0977	-0,0006	-13,8	-2,5	+11,5
1,0	-0,109	0	0	0	0
sébacate-benzène					
$N_2$	$\log a_1/N_1$	$\log a_2/N_2$	$\Delta H'$	$\Delta H$	$T(\Delta S - \Delta S')$
0	0	-0,6430	0	0	0
0,1	-0,0113	-0,4072	-68,0	-26	+42
0,2	-0,0360	-0,2642	-108,9	-45	+64
0,3	-0,0672	-0,1691	-130,5	-52	+79
0,4	-0,1012	-0,1052	-137,2	-50	+87
0,5	-0,1357	-0,0629	-132,3	-45	+87
0,6	-0,1700	-0,0352	-118,9	-37	+82
0,7	-0,2025	-0,0173	-97,3	-29,5	+67,5
0,8	-0,2340	-0,0068	-69,7	-20	+50
0,9	-0,2650	-0,0016	-37,2	-11	+26
1,0	-0,2950	0	0	0	0
valérianate-bromure de propyle					
$N_2$	$\log a_1/N_1$	$\log a_2/N_2$	$\Delta H'$	$\Delta H$	$T(\Delta S - \Delta S')$
0	0	-0,1492	0	0	0
0,1	-0,0020	-0,1098	-17,1	-12,5	+4,5
0,2	-0,0075	-0,0783	-28,9	-23,5	+5,5
0,3	-0,0157	-0,0537	-36,1	-31	+5
0,4	-0,0257	-0,0350	-40,0	-35,5	+4,5
0,5	-0,0370	-0,0211	-38,8	-34,5	+4,5
0,6	-0,0486	-0,0115	-35,1	-31	+4
0,7	-0,0600	-0,0054	-29,1	-25	+4
0,8	-0,0703	-0,0013	-22,4	-18	+4,5
0,9	-0,0788	-0,0003	-10,9	-9	+2
1,0	-0,0850	0	0	0	0

Table 1 (suite).

sébacate-bromure de propyle					
$N_2$	$\log a_1/N_1$	$\log a_2/N_2$	$\Delta H'$	$\Delta H$	$T(\Delta S - \Delta S')$
0	0	-0,5102	0	0	0
0.1	-0,0086	-0,3317	- 54,6	-25	+29,5
0.2	-0,0273	-0,2170	- 87,0	-35	+52
0.3	-0,0540	-0,1404	-106,8	-40	+67
0.4	-0,0824	-0,0870	-112,6	-44	+68,5
0.5	-0,1117	-0,0510	-108,6	-42	+66,5
0.6	-0,1400	-0,0272	- 96,5	-40	+56,5
0.7	-0,1670	-0,0129	- 79,0	-32	+47
0.8	-0,1911	-0,0048	- 56,0	-23	+33
0.9	-0,2123	-0,0010	- 29,5	-11	+18,5
1,0	-0,2300	0	0	0	0

avec le quotient des poids moléculaires des composants de la solution. En effet, ces quotients sont :

$$S/B = 4,0 \quad S/P = 2,55 \quad V/B = 2,03 \quad V/P = 1,28$$

Elle croît aussi avec le quotient des volumes moléculaires  $M/\bar{v}$ , car la densité des quatre substances n'est pas très différente de 1.

Nous avons l'intention d'interpréter ces résultats lors d'une prochaine publication.

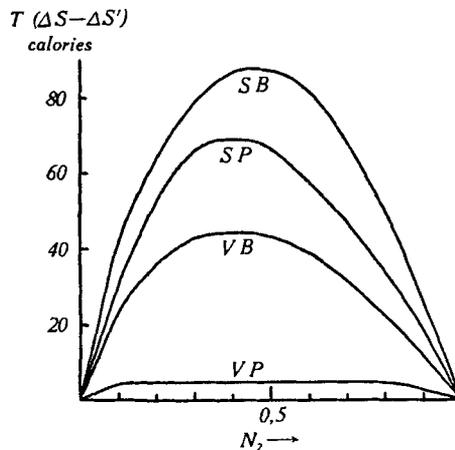


Fig. 2.

Nous rappellerons, toutefois, qu'on n'a su donner à la solution « parfaite » (de même qu'à l'entropie « idéale ») un sens physique précis que dans le cas où les composants sont presque identiques. L'application du calcul statistique à un système composé de molécules de grandeur (ou de forme) différente, et non pas seulement à des sphères d'égale dimension, est un problème qui n'est pas encore résolu<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Voir, à ce sujet, E. A. Guggenheim, Faraday 33, 151 (1937).

Il est possible que la différence entre l'entropie de formation des solutions étudiées dans ce travail et l'entropie de formation de la solution parfaite, soit attribuable, au moins en partie, au fait qu'une comparaison avec la solution parfaite ne se justifie pas lorsque les composants sont de grandeur (ou de forme) très différente.

Les molécules de valérianate et de sébacate de butyle, ainsi que celles des substances étudiées par *K. H. Meyer et Lühdemann*, étant constituées par des « chaînes » d'atomes, les effets constatés pourraient être reliés à la longueur de ces chaînes, ou encore à leur flexibilité. Afin de savoir quel est le rôle joué par la « grandeur » relative des molécules en solution, nous avons l'intention, dans un prochain travail, d'effectuer les mêmes mesures sur des solutions dont les molécules soient de forme différente, mais de grandeur comparable. Nous espérons ainsi séparer l'effet de « chaîne » de celui de « grandeur ».

### III. PARTIE EXPÉRIMENTALE.

#### a) Description du calorimètre.

Le calorimètre (fig. 3) est constitué par deux tubes de Pyrex de 14 sur 160 mm. placés dans un vase *Dewar*.

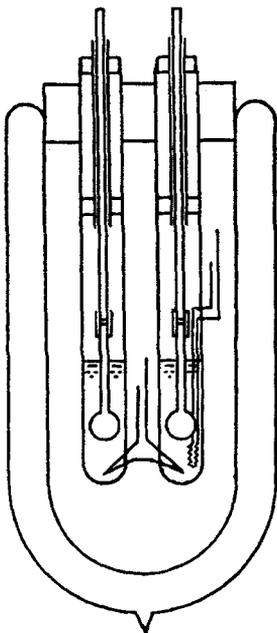


Fig. 3.

Couple thermoélectrique différentiel: constantan 0,2 mm. et cuivre 0,15 mm. relié au galvanomètre par un fil de cuivre de 1 mm.

Résistance d'étalonnage: constantan 0,2 mm. relié à un fil de cuivre de 1 mm. par l'intermédiaire d'un fil de cuivre de 0,3 mm. (le fil intermédiaire évitant une trop grande transmission de chaleur).  $R = 0,69$  ohms.

Les fils passent dans de petits trous pratiqués dans le verre. Ils sont cimentés avec de la scottine.

Les deux ampoules, très minces, soufflées sur un tube de 4 mm. de diamètre extérieur, sont fixées sur des tiges de verre. Un moteur synchrone muni d'un excentrique leur donne un mouvement de va-et-vient d'une amplitude de 3 cm. et d'une fréquence de 100 par minute.

Le fond du tube de mesure est repoussé en une pointe facilitant le bris de l'ampoule.

Galvanomètre: Zc de *Kipp et Zonen*. Lecture d'un spot sur une échelle graduée en mm. placée à une distance de 80 cm. La sensibilité est de l'ordre de 100 mm. par degré centigrade.

#### b) Mesure des chaleurs de solution.

Après avoir placé, dans chacun des deux tubes du calorimètre, 6 cm<sup>3</sup> d'une des solutions, on introduit l'ampoule contenant la solution à diluer, et la fixe, par un petit tube de caoutchouc à la baguette d'agitation. On met en marche le moteur d'agitation et, après un quart d'heure environ, on note, toutes les 30 secondes, la position du galvanomètre.

On fait passer, pendant 15 secondes, dans la résistance d'étalonnage, un courant d'intensité telle que l'énergie introduite soit du même ordre de grandeur que les chaleurs à mesurer (0 à 1 ampère dans le cas particulier). De la courbe déviation-temps (figure 4a),

répétée pour plusieurs intensités du courant, on déduit la courbe énergie-déviaton, courbe d'étalonnage ayant la forme d'une droite passant par l'origine (figure 4c).

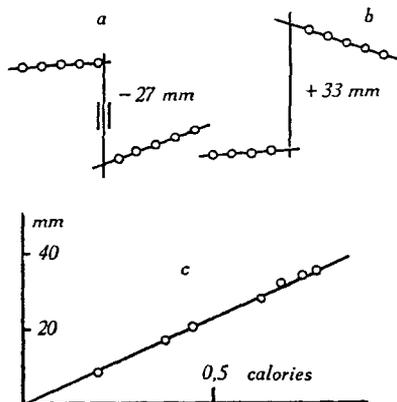


Fig. 4.

Pour mélanger les deux solutions, on brise l'ampoule contre le fond du tube, sans modifier l'agitation, en abaissant momentanément la tige d'agitation. De la courbe déviation-temps, on déduit, par extrapolation, la déviation au moment de la rupture de l'ampoule (figure 4b). La courbe d'étalonnage permet de transformer cette déviation en l'énergie correspondante.

Avant chaque détermination de chaleur de solution, on vérifie la courbe d'étalonnage par deux mesures au moins.

### c) Substances.

*Benzène Merck* « puriss. » séché sur le sodium et distillé.

*Bromure de propyle Merck*, séché sur le phosphate de magnésium et distillé.

*Valérianate de butyle*. Par l'action de l'acide sulfurique concentré sur un mélange d'acide valérianique et d'alcool butylique. Séché et distillé trois fois dans le vide.

$$d_4^{15} = 0,8710 \quad n_D^{15} = 1,4143$$

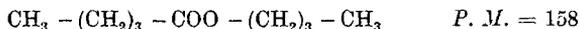
$$\text{réfraction moléculaire} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 45,4$$

réfraction moléculaire calculée par coeff. atom. = 45,42

analyse élémentaire (*Schoeller*)

calculé C 0,684 H 0,1148

trouvé „ 0,683 „ 0,1137



### *Sébacate de butyle.*

On a préparé le chlorure de sébacyle  $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{COCl})_2$

a) par action du chlorure de thionyle sur l'acide sébacique;

b) par action du pentachlorure de phosphore sur l'acide sébacique.

On fait réagir le chlorure de sébacyle avec de l'alcool butylique. Séché et distillé trois fois dans le vide.

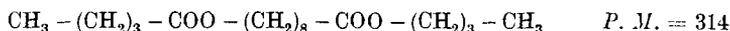
$$d_4^{15} = 0,9405 \quad n_D^{15} = 1,4433$$

réfraction moléculaire trouvée = 88,6

réfraction moléculaire calculée = 88,63

analyse élémentaire: calculé C 0,688 H 0,1091

trouvé „ 0,689 „ 0,1090



d) *Résultats expérimentaux.*

Nous aurions pu mesurer directement la chaleur  $\delta H$  de formation d'un gramme de solution, en mélangeant  $w$  grammes de composant 2 et  $(1-w)$  gr. de composant 1. Toutefois, nous avons préféré avoir recours à une méthode indirecte qui a le double avantage d'être d'une plus grande sensibilité et de permettre l'emploi de plus petites quantités de substances<sup>1)</sup>.

Nos mesures de chaleurs de solution peuvent se diviser en deux groupes:

1. Introduction d'une petite quantité (0,2 à 0,5 gr.) de solution de composition pondérale

$$w = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

dans une grande quantité (6 cm<sup>3</sup>) de composant 1 pur (solvant).

2. Introduction d'une petite quantité de composant 1 pur dans une grande quantité de solution de composition  $w'$ .

Les données numériques concernant ces mesures sont contenues dans la table 2.

Les deux premières colonnes donnent, en grammes, les poids  $m_1$  et  $m_2$  des substances contenues dans l'ampoule; les deux suivantes, les poids des substances contenues dans le tube du calorimètre; la cinquième, les chaleurs, en petites calories; la sixième et la septième, la composition  $w$  de la solution dans l'ampoule, et la composition  $w'$  de la solution dans le tube du calorimètre; la dernière, la quantité de chaleur divisée par le poids ( $m_1 + m_2$ ) de la solution contenue dans l'ampoule, c'est-à-dire l'effet thermique accompagnant le mélange de 1 gr. de solution de composition  $w$  et d'une grande quantité de composant 1 pur.

Sur les graphiques de la figure 5, la composition  $w$  est portée en abscisse, et la chaleur de dilution de 1 gr. de solution (dernière colonne du tableau), en ordonnée. Le deuxième groupe de mesures détermine l'intersection des tangentes aux courbes des graphiques avec l'ordonnée  $w = 0$  complétant ainsi les résultats du premier groupe.

<sup>1)</sup> Voir le chapitre VIII de *Lewis et Randall*, « Thermodynamics ».

Table 2.

Valérianate de butyle-benzène							
ampoule		calorim.		cal.	<i>w</i>	<i>w'</i>	cal/g
<i>V</i>	<i>B</i>	<i>V</i>	<i>B</i>				
0,3902	—	—	5,3	+0,18	1,0	—	+0,46
0,4146	—	—	5,3	+0,20	1,0	—	+0,48
—	0,2917	5,2	—	-0,10	—	1,0	-0,34
0,2464	0,1696	—	5,3	+0,12	0,593	—	+0,29
—	0,3842	2,5	2,7	+0,04	—	0,48	+0,10
—	0,3702	1,8	3,4	+0,04	—	0,35	+0,11
0,2202	0,0960	—	5,3	+0,11	0,696	—	+0,35
0,3850	—	—	5,3	+0,15	1,0	—	+0,39
Sébacate de butyle-benzène							
ampoule		calorim.		cal.	<i>w</i>	<i>w'</i>	cal/g
<i>S</i>	<i>B</i>	<i>S</i>	<i>B</i>				
0,1506	—	—	5,3	-0,13	1,0	—	-0,86
0,4989	—	—	5,3	-0,45	1,0	—	-0,90
0,5256	—	—	5,3	-0,43	1,0	—	-0,82
0,1183	0,2098	—	5,3	-0,01	0,423	—	-0,03
—	0,3334	5,65	—	-0,48	—	1,0	-1,44
—	0,3727	5,33	0,32	-0,47	—	0,944	-1,26
Valérianate de butyle-bromure de propyle							
ampoule		calorim.		cal.	<i>w</i>	<i>w'</i>	cal/g
<i>V</i>	<i>P</i>	<i>V</i>	<i>P</i>				
0,3275	—	—	8,0	-0,27	1,0	—	-0,82
0,3153	0,1623	—	8,0	-0,15	0,660	—	-0,31
0,4574	—	—	8,0	-0,36	1,0	—	-0,79
—	0,5084	5,2	—	-0,43	—	1,0	-0,85
—	0,8815	5,2	0,51	-0,55	—	0,94	-0,62
Sébacate de butyle-bromure de propyle							
ampoule		calorim.		cal.	<i>w</i>	<i>w'</i>	cal/g
<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>				
0,5802	—	—	8,0	-0,66	1,0	—	-1,14
0,5447	0,0642	—	8,0	-0,53	0,895	—	-0,87
0,2545	0,1677	—	8,0	-0,24	0,603	—	-0,57
0,2710	0,2977	—	8,0	-0,17	0,477	—	-0,30
—	0,7665	5,65	—	-0,80	—	1,0	-1,04
—	0,5601	5,65	0,77	-0,55	—	0,88	-0,98
—	0,5292	3,15	3,45	-0,15	—	0,48	-0,28

Le premier groupe d'expériences peut se décrire schématiquement comme suit :

1 gr. solution ( $m_1, m_2$ ) + solvant = solution infiniment diluée<sup>1</sup>).

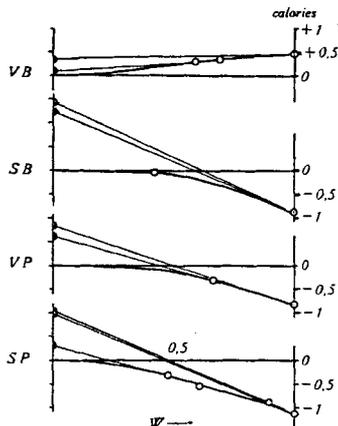


Fig. 5.

L'effet thermique correspondant à cette équation est donnée, par définition, par: le contenu de chaleur de la solution infiniment diluée, moins le contenu de chaleur de 1 gr. de solution de composition ( $m_1, m_2$ ), moins celui du solvant pur. Si nous prenons comme état de référence la solution infiniment diluée, cette évolution de chaleur devient

$$-\frac{H}{m_1 + m_2}, \quad \frac{H}{m_1 + m_2}$$

étant le contenu de chaleur de 1 gr. de la solution contenu dans l'ampoule. La chaleur de formation de 1 gr. de solution à partir des composants purs est donnée par: le contenu de chaleur de 1 gr. de solution, moins celui de  $w$  gr. de composant 2 moins celui de  $(1-w)$  gr. de composant 1 (ce dernier terme étant égal à zéro), soit

$$\delta H = \frac{H}{m_1 + m_2} - \left( \frac{H}{m_1 + m_2} \right)_{w=1} \times w$$

Connaissant  $\delta H$ , on calcule facilement  $\Delta H$ , chaleur de formation d'une molécule-gramme de solution à partir des composants purs. On trouvera les valeurs de  $\Delta H$  dans la table 1.

#### RÉSUMÉ.

1<sup>o</sup> Nous avons mesuré, par la méthode calorimétrique, les chaleurs de formation des mélanges binaires:

<sup>1</sup> En effet, les courbes de la figure étant tangentes à l'axe des  $w$  lorsque  $w$  tend vers zéro, l'évolution de chaleur est la même, dans la limite des erreurs d'expériences, que celle qui accompagnerait la dilution « à l'infini » d'un gramme de solution dans le composant 1 pur.

valérianate de butyle-benzène . . . . .	<i>VB</i>
valérianate de butyle-bromure de propyle . .	<i>VP</i>
sébacate de butyle-benzène . . . . .	<i>SB</i>
sébacate de butyle-bromure de propyle . . .	<i>SP</i>

2° Ces chaleurs de solution ne paraissent pas présenter de régularités. Les systèmes *VP*, *SB* et *SP* donnent des chaleurs de solution approximativement égales; le système *VB* une chaleur de solution relativement petite.

3° En revanche, en comparant ces chaleurs avec les énergies libres, mesurées pour les mêmes systèmes par *Brönsted* et *Colmant*, on constate que l'entropie de formation de chaque solution est plus grande que l'entropie de formation de la solution « parfaite ». Elle s'en écarte d'autant plus que les poids moléculaires des deux substances formant la solution sont plus différents.

4° Le fait que ces solutions s'écartent de la solution parfaite dans le sens  $a_1/N_1 < 1$  ne peut être « expliqué » par l'évolution de chaleur.

Genève, mai 1937. Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université.

---

## 98. Propriétés des polymères en solution V<sup>1)</sup>.

### Mesure des pressions de vapeur

par Ch. G. Boissonnas et A. J. van der Wyk.

(3. VI. 37.)

#### I. INTRODUCTION.

Comme on le sait, les solutions de substances de poids moléculaire élevé présentent des déviations très grandes, par rapport à la solution „parfaite“, dans le sens

$$a_1/N_1 < 1.$$

*K. H. Meyer* et *R. Lühdemann*<sup>2)</sup> ont étudié les abaissements de pressions de vapeur de diverses solutions de substances de poids moléculaire moyen (500 à 800). Ils ont montré que ces solutions présentent des déviations du même type que celles des substances de poids moléculaire très élevé.

Pour préciser la connaissance de ces déviations il paraissait désirable d'améliorer, autant que possible, la méthode de mesure des pressions de vapeur des solutions liquides ou sous forme de gel, à diverses températures.

<sup>1)</sup> IV: *Helv.* **20**, 768 (1937).

<sup>2)</sup> *K. H. Meyer* et *R. Lühdemann*, *Helv.* **18**, 307 (1935).