

62. Propriétés de polymères en solution

Résumé des propriétés thermodynamiques de systèmes binaires liquides

par Kurt H. Meyer et A. J. A. van der Wyk.

(27. III. 40.)

1. Nomenclature et relations générales.

Nous appellerons une solution idéale si, à toute température, pression et concentration, elle satisfait à la condition

$$a_1/N_1 = 1 \quad (1)$$

où N_1 est la fraction moléculaire de la composante (1) et a_1 son activité qui est définie par:

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

\bar{F}_1 , l'énergie libre partielle, rapportée à une moléculegramme de la composante 1, est définie par la relation

$$\bar{F} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_1} \right)_{N_2, T, P}$$

F_1^0 est sa valeur dans la composante pure. $\Delta \bar{F}_1$ est donc l'énergie libre partielle de dilution de la composante 1.

De l'égalité (1) on peut déduire que pour une pareille solution on a simultanément:

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = RT \ln N_1 \quad \bar{H}_1 - H_1^0 = 0 \quad \bar{S}_1 - S_1^0 = -R \ln N_1$$

Par suite de la définition de l'énergie libre: $F = H - TS$, deux de ces conditions entraînent la troisième. Nous allons considérer F comme une fonction de H et S et dirons donc qu'une solution est une solution *idéale*, si simultanément:

$$\Delta \bar{H}_1 = \bar{H}_1 - H_1^0 = 0 \quad \text{et} \quad \Delta \bar{S}_1 = \bar{S}_1 - S_1^0 = -R \ln N_1 \quad (2)$$

Les solutions réelles qui satisfont simultanément avec une bonne approximation à ces deux conditions sont relativement rares. On trouve plus fréquemment des systèmes dans lesquels l'une des conditions est approximativement réalisée, mais non pas l'autre. Dès lors, il est utile d'envisager deux cas limites:

$$\text{I. } \Delta \bar{H}_1 = \bar{H}_1 - H_1^0 = 0 \quad \text{mais} \quad \Delta \bar{S}_1 = \bar{S}_1 - S_1^0 \neq -R \ln N_1$$

Dans une telle solution, la chaleur de dilution est zéro: nous l'appellerons donc solution *athermique*.

$$\text{II. } \Delta \bar{H}_1 = \bar{H}_1 - H_1^0 \neq 0 \quad \text{mais} \quad \Delta \bar{S}_1 = \bar{S}_1 - S_1^0 = -R \ln N_1$$

Les systèmes liquides obéissant à ces conditions ont été appelés solutions *régulières* par *Hildebrand*. L'entropie de dilution de ces solutions est égale à celle d'une solution idéale; elle sera dite *entropie idéale*.

Un grand nombre de solutions ne sont ni athermiques ni régulières et le cas général est celui de la solution irrégulière, *exothermique* ($\Delta\bar{H}_1 < 0$) ou *endothermique* ($\Delta\bar{H}_1 > 0$). La notion de système exothermique (ou endothermique) n'est pas nécessairement applicable dans tout le domaine des concentrations d'un système donné: dans quelques solutions, $\Delta\bar{H}_1$ change de signe à partir d'une certaine valeur de N_1 .

2. Les solutions diluées.

La loi de *Raoult*, qui est valable pour toutes les concentrations d'une solution idéale, reste valable à la limite $N_2 \rightarrow 0$ et donc $N_1 \rightarrow 1$ pour toutes les solutions¹⁾. Nous avons donc toujours:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \Delta\bar{F}_1 = RT \ln N_1$$

Les écarts de cette loi que présentent les solutions non-idéales à des dilutions finies tendent donc vers zéro lorsque la concentration de la substance dissoute (index 2) diminue.

L'expérience a montré que l'on peut souvent représenter l'énergie libre de ces solutions pour des concentrations relativement faibles par une expression de la forme:

$$\Delta\bar{F}_1 = RT \ln N_1 + Aw^2 \quad (3a)$$

w étant la concentration pondérale de la substance dissoute²⁾. La constante A peut avoir des valeurs positives ou négatives suivant la solution étudiée.

Comme $N_1 + N_2 = 1$ par définition, on peut remplacer $\ln N_1$ par $\ln(1 - N_2)$. D'autre part, lorsqu'on mesure la pression osmotique, l'abaissement du point de fusion ou l'élévation du point d'ébullition, on a pratiquement toujours affaire à une solution dans laquelle $N_2 < 0,02$. Même une solution aqueuse à 10% d'une substance d'un p. m. de 100 satisfait à cette condition.

Le développement en série:

$$\ln(1 - N_2) = -N_2(1 + N_2/2 + N_2^2/3 + \dots)$$

montre que l'on peut négliger les termes $N_2/2$ et suivants dans l'équation précédente: pour une solution diluée ($N_2 \leq 0,02$) on a donc avec une approximation de 1% ou mieux:

$$\ln N_1 = -N_2$$

Dans les mêmes conditions de dilution et si M_1 et M_2 (M étant le poids moléculaire) sont du même ordre de grandeur³⁾

$$N_2 = \frac{w/M_2}{w/M_2 + (1-w)/M_1} \rightarrow wM_1/M_2$$

de sorte que l'équation (3a) peut aussi s'écrire

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = \Delta\bar{F}_1 = -RTwM_1/M_2 + Aw^2 \quad (3b)$$

¹⁾ G. N. Lewis et M. Randall, « Thermodynamik », p. 199, Vienne 1927.

²⁾ Cf. C. W. Porter, Farad. **16**, 336 (1921).

³⁾ Si $M_2 \gg M_1$, il vaut mieux remplacer w par $w/(1-w)$ dans l'expression suivante. Si $M_2 \ll M_1$, l'approximation est insuffisante.

3. La pression osmotique.

La pression osmotique π est donnée par :

$$\Delta \bar{F}_1 = -\pi \bar{V}_1 \quad (4)$$

où V_1 est le volume moléculaire partiel du dissolvant (composante 1). Dans la majorité des cas examinés jusqu'ici, on peut remplacer sans erreur appréciable \bar{V}_1 par le volume moléculaire du dissolvant pur

$$\bar{V}_1 = V_1^0 = M_1/d_1$$

où d_1 est le poids spécifique du dissolvant à la température de l'expérience. Alors l'équation (3 b) devient

$$\pi = RTw d_1/M_2 + Bw^2 \quad (5)$$

avec $B = -\Delta/V_1^0$, de sorte que l'on peut écrire

$$\pi/w = RTd_1/M_2 + Bw \quad (6)$$

équation linéaire dont la validité a été démontrée pour toute une série de solutions. La valeur de B est une mesure de l'écart du comportement «idéal» que présente l'énergie libre de ces solutions et nous allons envisager maintenant la question: d'où provient cet écart?

4. Solutions composées de molécules de grandeur comparable.

L'expérience a montré que les solutions athermiques de corps à poids moléculaire relativement faible se comportent approximativement comme des solutions idéales. Cela a été vérifié pour les systèmes suivants :

1,2-dibromoéthane—1,2-dibromopropane¹⁾; benzène—toluène²⁾; éther diéthylique—benzène²⁾; méthanol—éthanol²⁾; tétrachlorure d'étain—tétrachlorure de carbone³⁾; chlorobenzène—bromobenzène²⁾; sulfure de carbone—tétrabromure de carbone⁴⁾.

D'après *Hildebrand*⁵⁾, on peut dire plus généralement que les systèmes dont la chaleur de dilution n'est pas grande, se comportent le plus souvent comme des solutions régulières: l'entropie de dilution $\Delta \bar{S}_1$ est approximativement égale à sa valeur idéale $-R \ln N_1$ lorsqu'il s'agit de molécules de grandeur comparable. L'écart entre l'énergie libre observée et sa valeur idéale est alors attribuable (presque) uniquement à la chaleur de dilution.

Les observations faites sur un grand nombre de systèmes binaires par *G. C. Schmidt*⁶⁾ semblent confirmer cette notion. En effet, cet auteur a trouvé que les activités des composantes sont plus faibles

¹⁾ *Zawidski*, Z. physikal. Ch. **35**, 129 (1900).

²⁾ *G. C. Schmidt*, Z. physikal. Ch. [A] **121**, 246 (1926).

³⁾ *J. H. Hildebrand*, « Solubility of Nonelectrolytes », 2me éd., New-York 1936, page 26.

⁴⁾ *A. E. Korveze*, R. **53**, 464 (1939).

⁵⁾ *J. H. Hildebrand*, « Solubility of Non-electrolytes », 2nd ed., New-York, 1936.

⁶⁾ *G. C. Schmidt*, Z. physikal. Ch. [A] **101**, 286 (1922); [A] **121**, 221 (1926).

que la valeur idéale ($a_1 < N_1$; $a_2 < N_2$) dans les systèmes exothermiques ($\Delta \bar{H}_1 < 0$; $\Delta \bar{H}_2 < 0$), et inversement que les activités sont plus fortes dans les systèmes endothermiques. Donc, lorsqu'il y a dégagement de chaleur, les molécules des deux sortes sont pour ainsi dire aspirées par le mélange, et s'il y a absorption de chaleur, elles en sont expulsées.

Il semble donc bien que *dans les systèmes à petites molécules c'est la chaleur de dilution qui détermine le sens de l'écart de l'énergie libre par rapport à sa valeur idéale.*

Les résultats de *Schmidt* ne se prêtent pas à une évaluation de l'entropie de dilution. Cependant, *Scatchard*¹⁾ a montré que dans les systèmes $C_6H_6 - CCl_4$ et $(CH_3)_2O - (CH_3)_2CO$ l'entropie de dilution a bien sa valeur idéale; par contre, l'entropie des systèmes $C_6H_6 - CS_2$ et $CHCl_3 - (CH_3)_2CO$ ne se comporte pas ainsi.

Le mélange $C_6H_6 - CS_2$ est fortement endothermique ($\Delta \bar{H}_1 > 0$, $\Delta \bar{H}_2 > 0$) et en même temps son entropie de dilution est beaucoup plus grande que la valeur idéale. Ces faits peuvent s'expliquer si l'on admet que dans les composantes pures certains arrangements moléculaires sont entravés et d'autres par conséquent préférés. Cette préférence de certains arrangements dans les liquides purs peut résulter soit de la forme des molécules, soit d'actions qu'elles exercent entre elles. Si les entraves apportées à un certain nombre d'arrangements dans la phase pure ne persistent pas dans le mélange des deux composantes, l'entropie du mélange est accrue par rapport à la valeur idéale, tandis qu'en même temps une absorption de chaleur se manifeste. Ce comportement rappelle en quelque sorte la dissolution d'une substance cristallisée.

D'autre part, l'entropie du mélange $CHCl_3 - (CH_3)_2CO$ est beaucoup plus petite que l'entropie idéale, et ce mélange est fortement exothermique ($\Delta \bar{H}_1 < 0$, $\Delta \bar{H}_2 < 0$). Il semble donc qu'ici les deux sortes de molécules s'attirent énergiquement et forment des complexes, ou, si l'on préfère, il y a solvatation, l'une des sortes de molécules s'entourant de préférence de molécules de l'autre espèce. Il y a par conséquent dans le mélange certains arrangements préférés ou (ce qui revient au même) d'autres arrangements entravés. L'entropie de mélange est ainsi diminuée, tandis que la formation de complexes (ou la solvatation) explique le dégagement de chaleur. La formation du mélange présente ainsi certaines analogies avec la formation d'une combinaison chimique.

Le comportement particulièrement compliqué du système saccharose—eau, qui a fait l'objet de nombreuses mesures, sera traité dans une publication ultérieure. Ici, la complication résulte sans doute

¹⁾ G. Scatchard, Chemical Rev. **8**, 321 (1931).

des propriétés anormales de l'eau: il est probable que la plupart des solutions aqueuses soient des solutions très irrégulières.

En résumé, nous voyons donc que la déviation de la valeur idéale $RT \ln N_1$ de l'énergie libre de dilution $\Delta \bar{F}_1$ est provoquée en général par la chaleur de dilution $\Delta \bar{H}_1$ lorsqu'il s'agit de mélanges de molécules de petites dimensions. Font exception à cette règle, les solutions fortement exothermiques ou endothermiques et aussi les systèmes dont l'une des composantes a des propriétés très anormales. Dans ces cas, l'entropie de dilution $\Delta \bar{S}_1$ s'écarte sensiblement de sa valeur idéale $-R \ln N_1$ et l'énergie libre se trouvera modifiée également de ce chef.

5. Solutions composées de molécules de grandeur très différente.

Dans tous les systèmes de ce genre qui ont été examinés jusqu'ici on a constaté que l'énergie libre de dilution est plus fortement négative que celle correspondant à une solution idéale, et cela aussi bien pour des solutions exothermiques qu'endothermiques. Les solutions suivantes montrent toutes cette particularité.

Cyclohexane	Oléate d'oléyle ¹⁾
n-Hexane	Oléate d'oléyle ¹⁾
Tétrachlorure de carbone	Oléate d'oléyle ¹⁾
Chloroforme	Oléate d'oléyle ¹⁾
Cyclohexane	Thapsiate de dioléyle ¹⁾
n-Hexane	Thapsiate de dioléyle ¹⁾
Tétrachlorure de carbone	Thapsiate de dioléyle ¹⁾
Chloroforme	Thapsiate de dioléyle ¹⁾
Hexane	Octadécane ²⁾
Benzène	Octadécane ²⁾
Tétrachlorure de carbone	Octadécane ²⁾
Benzène	Valérianate de dibutyle ³⁾
Bromure de propyle	Valérianate de dibutyle ³⁾
Benzène	Sébaçate de dibutyle ³⁾
Bromure de propyle	Sébaçate de dibutyle ³⁾

Ce sont là des systèmes tantôt exothermiques, tantôt endothermiques. La valeur de $\Delta \bar{H}_1$ en général assez faible, est donc négative dans certains cas (p. e. thapsiate de dioléyle—chloroforme) et positive dans d'autres (p. e. thapsiate de dioléyle—hexane). Malgré cela, les activités des composantes sont toujours anormalement faibles; l'énergie libre dévie toujours dans le même sens, quel que soit le signe de $\Delta \bar{H}_1$. Cet écart ne peut donc pas être attribué à la chaleur de dilution. Ici, nous avons affaire à l'influence de l'entropie de dilution, toujours plus grande que la valeur idéale $-R \ln N_1$. Les systèmes envisagés ci-dessus sont donc des solutions irrégulières dans la terminologie de Hildebrand.

¹⁾ K. H. Meyer et R. Lühdemann, Helv. **18**, 307 (1935).

²⁾ Ch. G. Boissonnas, comm. privée.

³⁾ Ch. G. Boissonnas, Helv. **20**, 768 (1937).

6. Solutions de macromolécules.

Les molécules dissoutes (composante 2) dans tous les exemples précédents ont une forme très allongée: ce sont des molécules caténi-formes. Lorsqu'on étudie des solutions de molécules caténiformes encore beaucoup plus grandes, on retrouve les mêmes phénomènes, mais à un degré bien plus accusé encore. Les solutions de molécules très grandes se prêtent à la mesure directe de la pression osmotique, ce qui permet la détermination relativement précise de l'énergie libre même à des concentrations faibles. Les exemples suivants ont été étudiés:

nitrocellulose—cyclohexanone¹⁾
caoutchouc—toluène²⁾
guttapercha—toluène³⁾
triacétylcellulose—tétrachloroéthane⁴⁾.

Toutes ces solutions vérifient l'équation (6): la pression osmotique réduite π/w varie linéairement avec la concentration (entre 0 et 3% env.).

Le premier système est nettement exothermique de sorte que l'influence de la chaleur de dilution sur l'activité va dans le même sens que celle qui résulte de l'excès d'entropie que l'on a trouvé pour ce système. La forte décroissance d'énergie libre que l'on constate jusqu'à des concentrations pondérales très élevées en nitrocellulose résulte donc de la somme des déviations de la chaleur et de l'entropie de dilution.

Les solutions de gutta-percha et de caoutchouc dans le toluène sont pratiquement athermiques; la forte diminution de l'énergie libre que l'on constate ici provient donc de l'excès de l'entropie de dilution, beaucoup plus grande que $-R \ln N_1$.

La solution de triacétyl-cellulose dans le tétrachloro-éthane est fortement exothermique et l'on a constaté que l'entropie de dilution décroît rapidement en dessous de la valeur idéale: elle prend même des valeurs négatives. La solution est donc très irrégulière. La déviation de l'énergie libre, toujours dans le sens $a_1 < N_1$, est donc due à l'influence de ΔH_1 que la valeur négative de ΔS_1 ne compense pas. Le comportement de ce système est comparable à celui du système $\text{CHCl}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$. On peut dire qu'ici il y a une forte solvation des macromolécules dissoutes. Néanmoins, la pression osmotique et donc aussi l'énergie libre se laissent représenter (quoique dans un domaine plus restreint) par les expressions de la forme (3b) ou (6), donc p. ex.

$$\pi/w = RTd_1/M_2 + Bw \quad (w < 0,025)$$

Les expériences accumulées jusqu'ici semblent montrer que la quantité B ne dépend pas du poids moléculaire de la substance dis-

¹⁾ VI: Helv. **20**, 783 (1937).

³⁾ XIII: Helv. **23**, 439 (1940).

²⁾ XII: Helv. **23**, 430 (1940).

⁴⁾ XIV: Helv. **23**, 484 (1940).

soute. C'est ainsi que les mesures faites par *Buchner et Steutel*¹⁾ de la pression osmotique dans les solutions acétoniques de nitrocelluloses dont le poids moléculaire varie entre 20 000 et 100 000, peuvent être représentées approximativement par une famille de droites parallèles dans un diagramme π/w ; w (voir aussi *Kratky et Musil*²⁾).

Dans tous les exemples cités plus haut, les molécules dissoutes ont une forme très allongée. Jusqu'ici, aucun système simple dont l'une des composantes est constituée par des molécules de grandes dimensions, mais de forme compacte, n'a été soumis à une étude thermodynamique complète. L'hémoglobine dissoute dans l'eau a fait l'objet d'une série de mesures de la pression osmotique³⁾. A l'encontre de ce que nous avons vu pour les systèmes à molécules caténi-formes, la pression osmotique réduite π/w varie peu avec la concentration, de sorte que la courbe $\pi/w = f(w)$ est pratiquement une droite horizontale (fig. 1). L'énergie libre de dilution a donc des valeurs sensiblement égales à celles d'une solution idéale. Les valeurs de $\Delta \bar{H}_1$ et $\Delta \bar{S}_1$ ne peuvent pas être déduites de ces mesures.

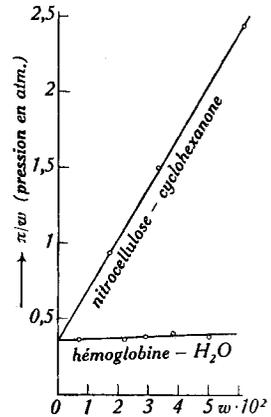


Fig. 1.

Nous ne savons donc pas si l'entropie a également une valeur presque idéale ou si une compensation fortuite entre la chaleur et l'énergie de dilution est à la base du comportement de l'énergie libre. Comme c'est l'eau, douée de propriétés particulièrement compliquées, qui est le dissolvant dans ce cas, nous nous abstenons de formuler des hypothèses. D'ailleurs, l'instabilité de l'hémoglobine rendra très difficile des mesures suffisamment précises, dont l'interprétation sera encore compliquée du fait du caractère d'électrolyte de cette solution.

7. Systèmes à solubilité limitée.

Un certain nombre d'autres systèmes ont été analysés thermodynamiquement: Agar-agar⁴⁾, caséine⁴⁾, kératine (cheveux⁴⁾, laine⁵⁾), cellulose (coton⁶⁾). Ces mesures portent naturellement sur la partie « concentrée » seule des systèmes, l'eau n'étant que peu soluble dans ces substances. Tous ces systèmes sont très fortement exothermiques ($\Delta \bar{H}_1 < 0$) dans le domaine accessible à des mesures d'une précision suffisante. Les tables suivantes donnent, d'après les données de la

¹⁾ *E. H. Buchner et H. E. Steutel*, Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam **36**, 2 (1933).

²⁾ *O. Kratky et A. Musil*, Z. El. Ch. **43**, 326, 686 (1937).

³⁾ *G. S. Adair*, Proc. Roy. Soc. [A] **120**, 573 (1928).

⁴⁾ *R. Fricke et J. Lüke*, Z. El. Ch. **36**, 309 (1930).

⁵⁾ *J. B. Speakman*, d'après *E. Valkó*, « Kolloidchemische Grundlagen d. Textilveredlung », p. 104, Berlin 1937.

⁶⁾ *A. J. Stamm et W. K. Loughborough*, d'après *E. Valkó*, ibid, p. 105.

littérature, quelques chiffres relatifs à ces différents systèmes contenant respectivement env. 6 et 11 % H₂O.

Dissolvant: eau	w = 0,943 (H ₂ O = 5,66%)			w = 0,892 (H ₂ O = 10,8%)		
Calories par mol.gr. H ₂ O	$\Delta\bar{H}_1$	$\Delta\bar{F}_1$	T· $\Delta\bar{S}_1$	$\Delta\bar{H}_1$	$\Delta\bar{F}_1$	T· $\Delta\bar{S}_1$
Agar-agar à 5°	-3200	-1850	-1350	-1850	-1000	-850
Caséine à 5°	-2050	-900	-1150	-1000	-350	-650
Kératine (cheveux) à 5°	-2250	-1200	-1050	-1450	-500	-950
Kératine (laine) à 20° .	-2800	-1100	-1400	-1650	-450	-1200
Cellulose (coton) à 50° .	-1000	-230	-770	-200	-30	-175

D'après ce tableau, on voit que dans le même domaine accessible à l'expérience, l'entropie de dilution est fortement négative. Nous retrouvons donc pour la chaleur et l'entropie de dilution les caractères des solutions CHCl₃ — (CH₃)₂CO ou triacétylcellulose—tétrachloroéthane. Ici encore, nous sommes en présence d'une solvatation ou d'une formation de complexes. L'énergie libre est beaucoup plus faible que la chaleur de dilution, à l'encontre de ce qu'on avait crû à un certain moment¹⁾.

Notons cependant qu'on n'a pas tenu compte des phénomènes électrolytiques qui, dans les cas ci-dessus, comme dans celui de l'hémoglobine ou celui de la gélatine, compliquent encore plus l'interprétation des données thermodynamiques. En outre, nous avons négligé la contraction qui se manifeste lorsque l'eau est absorbée par ces gels.

On ne peut pas déduire des mesures ci-dessus le poids moléculaire des substances utilisées. Il est donc impossible de comparer les énergies libres et les entropies observées aux valeurs « idéales ». Pour établir une certaine comparaison, nous avons porté dans la

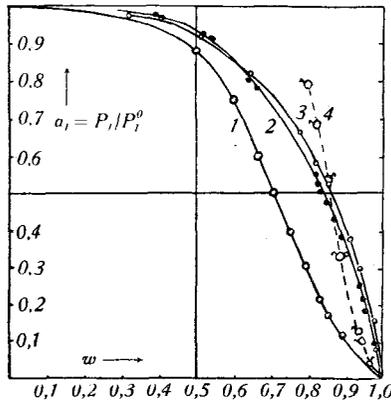


Fig. 2.

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------|
| 1. Nitrocellulose—cyclohexanone ○ | 3. Hydrocaoutchouc—toluène ○ |
| 2. Caoutchouc—toluène ● | 4. Kératine—eau ∅ |

¹⁾ J. R. Katz, Kolloidch. Beih. 9, 112 (1917); cf. Fricke et Lüke, loc. cit.

fig. 2 l'activité de l'eau dans la kératine en fonction de la composition pondérale de ce système exothermique à côté des valeurs correspondantes des systèmes nitrocellulose—cyclohexanone (également exothermique), caoutchouc—toluène (pratiquement athermique) ainsi que du système hydrocaoutchouc—toluène¹). La différence d'allure des courbes ressort encore mieux de la fig. 3, dans laquelle une échelle logarithmique a été employée.

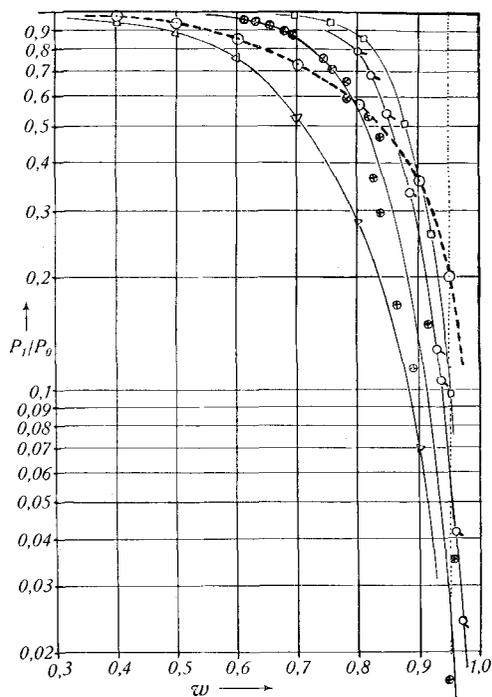


Fig. 3.

Caséine - eau □ Kératine - eau ○ Agar-agar - eau ⊕
 Nitrocellulose - cyclohexanone △ Caoutchouc - toluène ⊙

Laboratoires de chimie inorganique et organique
 de l'Université, Genève, mars 1940.

¹) Ch. G. Boissonnas, comm. privée.