

**123. Propriétés de polymères en solution XVI.**  
**Interprétation statistique des propriétés thermodynamiques**  
**de systèmes binaires liquides**

par **Kurt H. Meyer.**

(26. VII. 40.)

Dans le précédent mémoire<sup>1)</sup> de cette série, nous avons donné un résumé des propriétés thermodynamiques de systèmes binaires liquides. Nous voulons compléter ce résumé par des considérations statistiques dans le but d'interpréter le fait que dans le cas de molécules caténiformes, l'entropie de mélange s'écarte de l'entropie idéale, et de le ramener à des propriétés moléculaires déterminées. Nous sommes obligés alors d'étudier d'abord aussi les substances de faible poids moléculaire, ce qui est d'autant plus facile que nous pouvons nous baser sur des recherches récentes de *Scatchard*. D'autre part, dans l'état actuel de la théorie statistique des liquides, nous devons nous contenter de l'aspect qualitatif de la question.

*Systèmes athermiques; molécules non caténiformes.*

Nous partons de l'équation de *Boltzmann*

$$S - S^0 = R \ln \frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{P}^0}$$

$\mathfrak{P}$ , la *probabilité thermodynamique*, est le produit de deux facteurs: les *arrangements possibles* (complexions; part spatiale) et les *mouvements possibles* (part cinétique) des molécules. Si les deux espèces de molécules qui se mélangent se comportent de la même façon en ce qui concerne leurs forces d'attraction de manière qu'aucune chaleur ne se produit lors du mélange, les oscillations et les mouvements des molécules ne sont pas modifiés, et dans la fraction  $\mathfrak{P}/\mathfrak{P}^0$ , les facteurs correspondants (facteur cinétique) se compensent, si bien que seul reste le rapport des possibilités d'arrangement, qui détermine par conséquent l'entropie de mélange. C'est donc ce rapport que nous aurons à examiner; nous aurons à ramener des écarts respectivement de ce rapport et de l'entropie de leurs valeurs idéales, à des particularités de l'état d'arrangement de l'un ou de l'autre composant ou encore du mélange. Dans des systèmes athermiques, les considérations qui vont suivre se simplifient du fait qu'il n'y a pas de variation thermique qui puisse influencer l'arrangement final.

<sup>1)</sup> K. H. Meyer et A. J. A. van der Wyk, *Helv.* **23**, 488 (1940).

On sait que lorsqu'on mélange deux espèces différentes de boules rigides de même taille, le nombre  $\mathfrak{P}$  de complexions (arrangements possibles) résultant de cette opération est donné par l'équation

$$-\ln \mathfrak{P} = -\ln \frac{(n_1+n_2)!}{n_1! n_2!} = n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2$$

( $n$  nombre des boules,  $N_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$ )

Dans le cas de molécules se comportant comme des boules rigides de même taille, on s'attendrait à ce que le nombre des complexions du mélange pût être calculé au moyen de cette équation et que l'entropie du mélange par molécule-gramme de mélange fût égale à

$$-R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2),$$

c'est-à-dire à l'entropie de mélange idéale. Ce cas s'est présenté en bonne approximation pour un certain nombre de paires de substances qui ont déjà été énumérées<sup>1)</sup>; plus récemment, le système tétrachlorure de carbone/cyclohexane est encore venu s'y ajouter<sup>2)</sup>.

Lorsque les molécules ne sont pas sphériques, leur forme particulière peut privilégier certains arrangements<sup>3)</sup>. Si un tel ordre règne dans un des composants purs et disparaît lors du mélange, il en résulte un accroissement supplémentaire des possibilités d'arrangement: l'entropie de mélange sera plus grande que l'entropie idéale. *Scatchard*<sup>4)</sup> a observé ce cas dans le système benzène/cyclohexane. Dans le benzène liquide, une molécule donnée possède probablement une orientation qui est déterminée aussi par celle des molécules voisines; cette entrave disparaît dans le mélange. Le cas inverse pourrait également se produire: des facteurs d'ordre stérique pourraient déterminer dans le mélange une certaine orientation; il en résulterait une diminution de l'entropie de mélange par rapport à sa valeur idéale<sup>5)</sup>.

Pour des molécules sphériques de grandeurs différentes, le calcul (fait par *Rushbrooke* et *Fowler*<sup>6)</sup>) conduit à une augmentation (peu considérable) de l'entropie. On ne possède pas de données expérimentales à ce sujet.

#### *Systèmes athermiques; molécules caténiformes.*

Des écarts très considérables du comportement idéal sont enregistrés dans des systèmes athermiques comportant la participation de molécules caténiformes (cf. les systèmes tétrachlorure de carbone-

<sup>1)</sup> Helv. **23**, 488 (1940).

<sup>2)</sup> *G. Scatchard, S. E. Wood et J. M. Mochel*, Am. Soc. **61**, 3206 (1939).

<sup>3)</sup> Voir p. ex. *Stuart*, Z. El. Ch. **45**, 180 (1939).

<sup>4)</sup> *G. Scatchard*, J. Physical. Chem. **43**, 119 (1939).

<sup>5)</sup> *M. Magat*, Faraday **33**, 206 (1937).

<sup>6)</sup> *R. H. Fowler et G. S. Rushbrooke*, Faraday **33**, 1272 (1937).

thapsiate d'oléyle<sup>1</sup>). hexane-octadécane<sup>2</sup>), tétrachlorure de carbone-octadécane<sup>2</sup>), toluène-guttapercha<sup>3</sup>), toluène-caoutchouc<sup>4</sup>): l'entropie de mélange est beaucoup plus grande que l'entropie idéale. Comme dans ces systèmes les champs de force des composants sont très semblables, nous pouvons donc, comme nous l'avons dit plus haut, négliger une modification éventuelle des vitesses moléculaires; *le phénomène observé doit dès lors être ramené à un accroissement du nombre des possibilités d'arrangement dans le mélange.*

On peut commencer par admettre que cet effet soit produit par la différence de grandeur des molécules. La molécule de l'hexane par exemple pourrait avoir, si elle se trouve en face d'une molécule d'octadécane, bien plus de possibilités de changer sa place qu'en présence d'une autre molécule de la même taille qu'elle-même. Mais alors l'augmentation du nombre des complexions n'est pas très important, même pour des différences de grandeur considérables, comme l'ont montré les calculs de *Fowler* et *Rushbrooke* basés il est vrai sur certaines hypothèses simplificatrices. Il suffit d'autre part de comparer entre eux des systèmes de polymères caténiformes et des systèmes de polymères globulaires (p. ex. l'hémoglobine) pour constater que les écarts marqués des énergies libres des valeurs idéales ne se rencontrent que dans le cas des polymères caténiformes. Il faut donc chercher la cause de ce phénomène dans la structure en chaîne de l'un des composants.

Or, une molécule caténiforme non-entravée par des molécules voisines peut prendre n'importe quelle forme par suite de la libre rotation (ou rotation peu entravée) autour des liaisons simples. Mais dans une phase condensée liquide pure d'une substance à molécules caténiformes, *la forme et l'orientation d'une molécule déformable est aussi conditionnée par ses voisins.* Le mélange athermique avec un corps de petit poids moléculaire diminue cette entrave; des formes et des orientations qui étaient exclues à l'état pur deviennent alors possibles. Le mélange est donc caractérisé par une augmentation des complexions: cet accroissement du nombre des complexions et par là de l'entropie de mélange sera désignée dans la suite à plusieurs reprises par « *effet de mobilité intérieure* ».

Une augmentation du nombre des complexions se produit aussi pour le composant de petit poids moléculaire. L'expérience a montré pour le système caoutchouc-toluène qu'aux concentrations élevées du caoutchouc l'activité du toluène dans le caoutchouc est indépendante du poids moléculaire du caoutchouc et égale à l'activité

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

2) *Ch. G. Boissonnas*, comm. privée.

3) *E. Wolff*, *Helv.* **23**, 439 (1940).

4) *K. H. Meyer*, *E. Wolff* et *Ch. G. Boissonnas*, *Helv.* **23**, 430 (1940).

que posséderait le toluène dans un dissolvant qui donnerait des mélanges idéaux avec le toluène et dont le poids moléculaire serait environ 400.

L'activité  $p_1/p_1^0$  du toluène dans un mélange de 2,5% de toluène et 97,5% de caoutchouc non-vulcanisé est égale à 0,105<sup>1)</sup>. Comme dans une solution idéale l'activité est égale à la fraction moléculaire, on obtient (poids mol. du toluène = 92)

$$N_1 = 0,105 = \frac{\frac{2,5}{92}}{\frac{2,5}{92} + \frac{97,5}{x}}$$

où  $x$  = le poids moléculaire du dissolvant idéal. On en déduit  $x = 400$ .

Les molécules de toluène disposent donc dans la phase de caoutchouc d'un nombre de possibilités d'arrangement très supérieur à ce que faisait prévoir le nombre des molécules de caoutchouc en admettant que toute chaîne entière d'une molécule de caoutchouc pourrait changer de place avec une molécule de toluène.

Etudions à l'aide d'un modèle combien de possibilités d'arrangement existent pour des boules blanches (molécules de toluène) qui peuvent prendre la place de boules noires rattachées entre elles en chaînes plus ou moins longues (molécules de caoutchouc). Comparons le nombre de complexions existant dans ce système pour les molécules de toluène au nombre de complexions qui existe dans un système dans lequel on trouve le même nombre de boules noires, mais qui cette fois ne sont plus liées (représentant maintenant une substance de petit poids moléculaire).

En examinant les figures 1a et 1b, on voit qu'aux faibles concentrations de blanc, le nombre des complexions pour blanc est le même dans les deux cas: dans le cas particulier des fig. 1a et 1b, les deux molécules de toluène peuvent occuper n'importe quelle position. On voit également que la longueur des chaînes (c'est-à-dire le poids moléculaire du corps hautement polymérisé) ne joue plus de rôle. La variation de l'entropie lors du passage du toluène de la phase de toluène pur au système de mélange avec ces chaînes est la même que lors du passage au système avec ces boules libres.

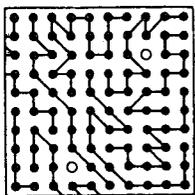


Fig. 1 a.

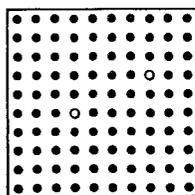


Fig. 1 b.

Possibilités d'arrangement de blanc dans un système de chaînes noires (a) ou de boules noires (b). A concentration élevée de noir, le nombre de complexions de blanc est le même dans les deux cas.

<sup>1)</sup> Helv. **23**, 430 (1940), tableau 5.

Si nous appliquons ces considérations à nos systèmes, il faut remarquer tout d'abord qu'une flexibilité telle que nous l'avons admise dans la figure, n'existe pas pour une succession de groupes  $\text{CH}_2$  ou de restes d'isoprène. La position d'un reste isoprénique dans une chaîne de caoutchouc est déterminée dans une large mesure par le chaînon voisin: il existe dans la chaîne un « ordre à proximité ». Mais plus un chaînon est éloigné du reste envisagé, moins sa position est déterminée par celle de ce dernier, jusqu'à ce qu'on arrive finalement à une mobilité aussi complète que celle des boules voisines de la fig. 1a. Il ne faut donc pas s'attendre à voir changer de place avec de petites molécules, les groupes  $\text{CH}_2$  ou des petits fragments de chaînes, mais bien des fragments plus importants: nous avons déjà rappelé que dans du caoutchouc, à concentration très élevée de ce dernier, le toluène possède la même activité que dans un dissolvant du poids moléculaire 400 donnant une solution idéale avec le toluène.

Dans le caoutchouc, des portions de chaîne du poids moléculaire  $\sim 400$  se comportent comme des molécules libres en ce qui concerne le changement de place avec des molécules de toluène, ce qui est en très bon accord avec les considérations qualitatives émises plus haut.

Aux concentrations plus élevées de blanc (toluène), le tableau change. Les fig. 2a et 2b montrent que les possibilités d'arrangement de blanc (toluène) dans le système boules blanches (toluène)-chaînes noires (caoutchouc) sont beaucoup moins nombreuses que dans le système boules blanches (toluène)-boules noires libres (hydrocarbure de faible poids moléculaire). Dans le système boules-chaînes (toluène-caoutchouc), les possibilités d'arrangement sont restreintes par la condition de liaison réciproque des chaînons entre eux. Cette condition exclut un grand nombre de complexions, par ex. celle de la fig. 2b.

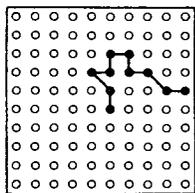


Fig. 2a.

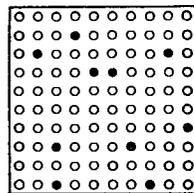


Fig. 2b.

Possibilités d'arrangement de blanc dans un système comprenant des chaînes noires (a) ou des boules noires (b). A faible concentration de noir, les complexions de blanc sont plus nombreuses dans b.

A côté de ces considérations exclusivement statistiques, on en peut faire aussi de cinétiques, comme le montre *Haller*<sup>1)</sup>. D'après cet auteur, les molécules caténiformes

<sup>1)</sup> *W. Haller*, Koll. Z. **56**, 257 (1931).

exécutent des mouvements « serpentants » sous l'action des chocs thermiques des molécules voisines par suite de la libre rotation autour des liaisons simples; aux dilutions grandes mais non infinies, ces mouvements conduisent à un terme supplémentaire de répulsion qui donne lieu à un accroissement de la pression osmotique.

*Mélanges endothermiques et exothermiques.*

Lorsqu'en faisant un mélange, on constate un dégagement ou une absorption de chaleur, on a affaire à un mélange dans lequel un certain nombre de complexions est exclu, car elles appartiennent à une énergie totale différente du système. Dans le premier cas, des produits d'association des deux composants (« combinaisons ») seront privilégiés; dans le second, ce seront les paquets homogènes de chacun des constituants. Dans les deux cas, on n'obtient pas, en faisant le mélange, le maximum de complexions, le mélange canonique (chaotique); tant qu'il ne se produit pas d'autres complications, *l'entropie de mélange s'abaissera en dessous de l'entropie de mélange idéale.*

Dans des solutions non-athermiques, l'entropie peut par l'influence compensatrice d'autres facteurs atteindre la valeur de l'entropie idéale pour certaines températures et certaines proportions du mélange; mais cette coïncidence fortuite ne pourra jamais se présenter pour des intervalles considérables de concentrations et de températures; un comportement « régulier » de la solution ne se vérifie rigoureusement que pour des solutions « athermiques »: *une solution rigoureusement régulière est également une solution idéale. Inversement, par contre, une solution athermique n'est pas nécessairement régulière; aucune considération thermodynamique ou statistique ne l'exige.*

*Formation de combinaisons.* Lorsque le mélange se fait avec un grand dégagement de chaleur, montrant ainsi l'existence de forces d'attraction considérables, un ordre plus rigoureux s'établira que possédait chacun des deux composants avant le mélange. L'entropie de mélange est donc négative. Dans ce cas, on peut parler de *combinaison chimique*. Citons comme exemple la variation de l'entropie qui accompagne le mélange d'une solution aqueuse concentrée de soude caustique et de l'eau<sup>1</sup>): aux concentrations élevées en soude l'entropie de mélange est négative, les molécules d'eau étant fixées plus solidement que dans l'eau liquide; à une concentration d'environ 5 molécules d'eau pour 1 mol. NaOH, l'entropie de mélange est égale à zéro. Elle devient alors positive aux faibles concentrations en soude pour s'annuler une seconde fois à une dilution infiniment grande.

*Dissociation d'associations.* Lorsqu'un des composants contient des arrangements dus à des forces d'attraction (associations) qui se dissocient lors du mélange avec une grande quantité de l'autre com-

<sup>1</sup>) R. Fricke et L. Mavestadt, Z. El. Ch. **33**, 441 (1927).

posant, ces forces d'attraction sont surmontées lors du mélange par l'absorption de chaleur (chaleur de dissociation). L'entropie subit ainsi un accroissement supplémentaire par suite de la suppression de l'ordre dû aux associations primitives. Ce cas peut se présenter pour tous les liquides formant des *associations de molécules* à l'état pur, p. ex. pour les doubles molécules de l'eau, des alcools, de l'acide acétique, etc.: un mélange d'alcool avec beaucoup de chloroforme<sup>1)</sup> ou d'hexane<sup>2)</sup> présente une entropie de mélange élevée avec absorption de chaleur.

Les deux phénomènes, *formation de combinaison et dissociation d'associations*, peuvent se succéder dans un seul et même système aux diverses proportions des mélanges. Un tel cas se présente dans le système alcool-chloroforme étudié par *Hirobe*<sup>3)</sup> et *Scatchard et Raymond*<sup>1)</sup>. Il possède en effet un minimum d'entropie et un maximum de chaleur dégagée pour la proportion de 4 parties d'alcool pour une partie de chloroforme. Ce minimum correspond à une entropie de mélange faiblement positive mais qui n'est environ que d'un sixième de l'entropie idéale. Par contre, si on ajoute de l'alcool à une grande quantité de chloroforme, on observe un accroissement appréciable de l'entropie avec l'absorption de la chaleur de dissociation.

On connaît toutes les espèces de transitions entre ces systèmes extrêmes et des systèmes idéaux. Le système acétone-chloroforme<sup>4)</sup> par exemple, qui est exothermique à toutes les concentrations, présente constamment une entropie inférieure à l'entropie idéale; cela s'explique aisément par le degré d'ordre dans le mélange. Le système endothermique sulfure de carbone-benzène par contre possède une entropie de mélange plus élevée que l'entropie idéale, ce qui peut se ramener à la disparition de l'ordre qui régnait dans les composants purs.

Les systèmes comportant des composants de poids moléculaire élevé peuvent présenter toutes les particularités décrites pour des corps de faible poids moléculaire.

On ne possède pas encore d'études thermodynamiques de corps à *grosses molécules globulaires*. Les données déjà publiées permettent cependant de conclure que certains protides aquosolubles se comportent vis-à-vis de l'eau un peu comme l'alcool vis-à-vis du chloroforme. En mélangeant peu d'eau à de l'hémoglobine sèche, on obtient un dégagement de chaleur; il se forme une combinaison eau-hémoglobine (avec diminution de l'entropie). L'hémoglobine est formée

<sup>1)</sup> *G. Scatchard et E. Raymond*, Am. Soc. **60**, 1275 (1938).

<sup>2)</sup> *G. v. Elbe*, J. chem. Phys. **2**, 73 (1934); *K. L. Wolf, H. Pahlke et K. Wehage*, Z. physikal. Ch. [B] **28**, 1 (1935).

<sup>3)</sup> *J. Fac. Sci. Tokyo* [1] **4**, 155 (1925).

<sup>4)</sup> *G. Scatchard*, Chem. Rev. **8**, 321 (1931).

de molécules associées dont les groupements se conservent jusqu'à une dilution très grande; ce n'est qu'en solution très diluée que ces produits d'association se décomposent.

Dans le cas de *polymères caténiformes*, les phénomènes se compliquent du fait de la mobilité intérieure des molécules; lorsque les effets thermiques sont faibles, l'effet de mobilité, c'est-à-dire l'entropie de mélange élevée observée pour des systèmes athermiques est conservée (systèmes endothermiques cyclohexane-oléate d'oléyle<sup>1</sup>), n-héxane-oléate d'oléyle<sup>1</sup>), cyclohexane-thapsiate d'oléyle<sup>1</sup>), hexanethapsiate d'oléyle<sup>1</sup>), benzène-octadécane<sup>2</sup>); systèmes exothermiques chloroforme-oléate d'oléyle<sup>1</sup>), chloroforme-thapsiate d'oléyle<sup>1</sup>), benzène-sébaçate de butyle<sup>3</sup>), bromure de propyle-sébaçate de butyle). Dans des systèmes fortement exothermiques, le type de formation de « combinaison chimique » (avec diminution d'entropie) peut être prépondérant au point de voiler l'effet de mobilité intérieure (système triacétylcellulose-tétrachloroéthane<sup>4</sup>).

Dans d'autres systèmes, l'effet caractéristique de mobilité peut se manifester aux faibles concentrations du composant à longues molécules caténiformes. Par contre, aux faibles concentrations du dissolvant les molécules de celui-ci peuvent être ordonnées autour des chaînes, si des forces d'attraction existent entre les deux composants. Ce dernier cas se produit probablement dans le système nitrocellulose-cyclohexanone; la nitrocellulose sèche fixe 3 molécules de cyclohexanone par reste de glucose, avec apparition d'un nouveau réseau spatial<sup>5</sup>); on peut donc tenir pour certain que dans ce domaine de concentration, la cyclohexanone est fixée avec fort dégagement de chaleur et avec diminution d'entropie, tandis que dans le domaine des faibles concentrations en nitrocellulose, l'entropie de mélange est anormalement élevée<sup>6</sup>), ce qui s'explique par l'effet de mobilité.

Genève, Laboratoire de Chimie inorganique  
et organique de l'Université.

---

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

<sup>2</sup>) Ch. G. Boissonnas, comm. privé.

<sup>3</sup>) Ch. G. Boissonnas, *Helv.* **20**, 768 (1937).

<sup>4</sup>) O. Hagger et A. J. A. van der Wyk, *Helv.* **23**, 484 (1940).

<sup>5</sup>) C. Trogus, T. Tomonari et K. Hess, *Z. physikal. Ch.* [B] **16**, 351 (1932); [B] **17**, 241 (1932).

<sup>6</sup>) Ch. G. Boissonnas et K. H. Meyer, *Helv.* **20**, 783 (1937).