

INTERACTIONS SOLUTÉS-SOLVANTS DANS LES MÉLANGES EAU-ALCOOL tert.-BUTYLIQUE

V.* ENTHALPIE DE DISSOLUTION DES CHLORURES DE SODIUM, POTASSIUM, RUBIDIUM ET CESIUM

YVON POINTUD, JEAN JUILLARD, LÉVON AVEDIKIAN ET JEAN-PIERRE MOREL

*Laboratoire d'Etude des Interactions Solutés-Solvants, Groupe de Chimie-Physique,
Université de Clermont, les Cézeaux, 63170-Aubière (France)*

MICHEL DUCROS

*Laboratoire de Chimie, Ecole Nationale Supérieure des Techniques Avancées,
32, Boulevard Victor, 75015-Paris (France)*

(Reçu le 4 septembre 1973)

ABSTRACT

By using a calorimetric method, solution enthalpies of sodium, potassium, rubidium and cesium chlorides in mixtures containing from 0 to 45% by weight of alcohol are obtained. Standard enthalpies and transfer enthalpies are estimated. From previous data concerning Gibbs energies of transfer from water to the same solvent mixtures, transfer entropies are calculated. Enthalpies and entropies exhibit a maximum for molar fractions of about 0.07 of organic solvent. Results are discussed in terms of enhancement of the structuration of the aqueous network.

RÉSUMÉ

Nous avons déterminé par une méthode calorimétrique les enthalpies de dissolution des chlorures de sodium, potassium, rubidium et césium dans des mélanges contenant de 0 à 45% en masse d'alcool; les enthalpies de transfert à dilution infinie ont été estimées. Utilisant des résultats précédemment acquis concernant les énergies de Gibbs de transfert, nous avons calculé des entropies de transfert de l'eau aux mélanges eau-alcool tert.-butylique. Enthalpies et entropies présentent un maximum pour des fractions molaires en solvant organique de l'ordre de 0.07.

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude générale des phénomènes de solvation des espèces dissoutes dans les mélanges eau-alcool tert.-butylique riches

*Parties I-IV, réf. 1-4.

en eau¹⁻⁴. Ce cosolvant présente l'intérêt d'être, parmi les alcools miscibles à l'eau, celui qui produit les modifications les plus importantes des propriétés des solutés. Son action est souvent décrite^{1,6} comme provoquant un renforcement de la structure de l'eau, ceci jusqu'à une certaine concentration correspondant à un maximum de structure; au-delà le réseau de l'eau est progressivement détruit.

Nous avons récemment déterminé par une méthode potentiométrique utilisant des électrodes de verre sensibles aux cations alcalins les énergies de Gibbs de transfert des chlorures alcalins. Cette étude des enthalpies de dissolution doit nous permettre d'accéder aux enthalpies et donc aux entropies de transfert de ces espèces entre l'eau et les mélanges eau-alcool tert.-butylique.

Les enthalpies de dissolution de quelques sels dans ces mélanges ont été obtenues par Arnett et Mc Kelvey⁷. Ces auteurs ont noté l'existence de valeurs maximales de ces grandeurs pour une fraction molaire en alcool de l'ordre de 0.05 et ont lié l'amplitude du maximum à la taille des solutés étudiés. Nous avons fait récemment² des constatations du même type en ce qui concerne les acides carboxyliques aliphatiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'appareillage, le mode opératoire et les techniques de purification des solvants ont été décrits dans un mémoire antérieur². Les sels sont des produits Merck, pour analyse ou supra-pur, séchés à l'étuve à vide à 120°C sous quelques millimètres de mercure et ayant subit plusieurs broyages fins en cours de dessiccation.

RÉSULTATS

Les valeurs des enthalpies molaires de dissolution correspondant à des concentrations finales variables en sel sont groupées dans le Tableau 1. L'incertitude relative estimée des mesures est de l'ordre de 0.5%. Ces enthalpies expérimentales ont été corrigées pour parvenir aux enthalpies molaires normales de dissolution $\Delta H_{\text{diss}}^{\theta}$.

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\theta} = \Delta H_{\text{diss}} - \phi_L \quad (1)$$

ϕ_L est l'enthalpie molaire apparente relative à la concentration molale m . Nous avons montré récemment⁵ que ϕ_L pouvait être calculé dans le cadre de la théorie de Bjerrum et établi les équations correspondantes pour les électrolytes 1-1 totalement dissociés:

$$\begin{aligned} \phi_L(m) = & \frac{A_H B_H + C_H}{B_H^2} - 2 \frac{A_H B_H + 2 C_H}{B_H^3} \frac{1}{\sqrt{m}} + \frac{2 C_H}{B_H^4} \frac{1}{m(1 + B_H \sqrt{m})} + \\ & + 2 \frac{A_H B_H + 3 C_H}{B_H^4 m} \ln (1 + B_H \sqrt{m}) - \frac{2 C_H}{B_H^4} \frac{1}{m} \end{aligned} \quad (2)$$

avec : $A_H = -uv$, $B_H = v$, $C_H = uv^2$

$$u = 3RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{d \ln D}{dT} + \frac{\alpha}{3} \right)$$

$$v = A (\ln 10) \sqrt{\rho}$$

A est le coefficient de la loi limite de Debye-Hückel pour les coefficients d'activité: $\log_{10} f_{\pm} = -A\sqrt{c}$, D est la constante dielectrique du milieu, T la température absolue, ρ la masse volumique du solvant et α son coefficient de dilatation isobare:

$$\alpha = - \frac{d \ln \rho}{dT}$$

TABLEAU 1

ENTHALPIES MOLAIRES DE DISSOLUTION À 298 K, DES CHLORURES
ALCALINS DANS LES MÉLANGES EAU-ALCOOL tert.-BUTYLIQUE

X^*	<i>NaCl</i>		<i>KCl</i>	
	<i>m</i> (mol kg ⁻¹)	ΔH_{diss} (kJ mol ⁻¹)	<i>m</i> (mol kg ⁻¹)	ΔH_{diss} (kJ mol ⁻¹)
0	0.02542	4.10	0.04305	17.45
	0.03979	4.15	0.04645	17.47
	0.05602	4.18	0.04839	17.56
5	0.02593	5.52	0.02193	18.77
	0.02790	5.51	0.03239	18.72
10	0.03330	7.27	0.02656	20.36
	0.03537	7.31	0.03074	20.35
15	0.03334	9.74	0.02535	22.77
	0.03375	9.70	0.03758	22.77
20	0.02850	12.94	0.03514	25.41
	0.03664	12.95	0.03922	25.44
25	0.03777	14.27	0.02457	26.44
	0.04372	14.27	0.03685	26.46
30	0.03597	14.44	0.03817	26.64
	0.06415	14.50	0.03891	26.62
35	0.03765	14.23	0.03514	26.23
	0.03883	14.23	0.04220	26.35
40	0.03814	13.82	0.02848	25.78
	0.03823	13.83	0.03530	25.73
45	0.03892	13.23	0.03416	25.12
	0.04397	13.22	0.04017	25.03

TABLEAU 1 (suite)

<i>X</i>	<i>RbCl</i>		<i>CsCl</i>	
	<i>m</i> (mol kg ⁻¹)	ΔH_{diss} (kJ mol ⁻¹)	<i>m</i> (mol kg ⁻¹)	ΔH_{diss} (kJ mol ⁻¹)
0	0.01377	17.15	0.01419	17.27
	0.02517	17.13	0.01870	17.31
5	0.01305	18.39	0.01254	18.74
	0.02235	18.44	0.01596	18.68
10	0.02408	19.99	0.01748	20.10
	0.02493	19.98	0.01979	20.12
15	0.02117	22.08	0.02336	22.12
	0.02187	22.06	0.02348	22.09
20	0.02498	24.70	0.01139	24.05
	0.02685	24.71	0.01644	24.09
25	0.02499	25.62	0.01383	24.90
	0.02631	25.61	0.01595	24.98
30	0.02408	25.70	0.01141	24.84
	0.02455	25.63	0.01536	24.83
35	0.02085	25.23	0.01712	24.46
	0.02344	25.28	0.01991	24.46
40	0.02205	24.62	0.01479	23.84
	0.02242	24.70	0.01642	23.85
45	0.02355	23.83	0.01437	22.94
	0.02492	23.88	0.01664	23.03

* Pourcentage en masse d'alcool tert.-butylique.

Appliqué systématiquement à nos résultats ce calcul nous conduit aux valeurs moyennes des enthalpies molaires normales $\Delta H_{\text{diss}}^{\theta}$ groupées dans le Tableau 2. Les paramètres utilisés, correspondant aux propriétés des mélanges eau-alcool tert.-butylique sont donnés dans le Tableau 3.

Les valeurs obtenues dans l'eau peuvent être favorablement comparées aux « meilleures valeurs » données par Parker dans une publication du NBS⁸; ainsi pour KCl: 17.21 ± 0.04 (ici 17.18 ± 0.10), pour NaCl: 3.88 ± 0.02 (ici 3.87 ± 0.02) en kJ mol⁻¹. Dans le cas de NaCl nous avons effectué trente déterminations correspondant à des concentrations finales en sel comprises entre $m = 6 \times 10^{-3}$ et $m = 7 \times 10^{-2}$. La valeur moyenne est $\Delta H^{\theta} = 3.87 \pm 0.05$. La forte dispersion des résultats obtenus aux faibles concentrations, nous a incité cependant à utiliser par la suite des concentrations comprises entre 2 et 4×10^{-2} mol kg⁻¹; celles-ci conduisent ici à une valeur moyenne de 3.87 ± 0.02 . Les valeurs de $\Delta H_{\text{diss}}^{\theta}$ pour RbCl (16.97 ± 0.10) et CsCl (17.09 ± 0.10) sont en accord avec celles données par Samoïlov^{9,10} respectivement 17.20 ± 0.20 et 17.49 ± 0.40 .

Les équations utilisées pour le calcul de ϕ_L sont valables pour des électrolytes 1-i totalement dissociés. Elles sont donc sensiblement en défaut dans les mélanges

TABLEAU 2

ENTHALPIE NORMALE DE DISSOLUTION DES CHLORURES ALCALINS (ΔH_{diss}°) DANS LES MÉLANGES EAU-ALCOOL tert.-BUTYLIQUE (kJ mol^{-1})

<i>X</i>	<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>	<i>RbCl</i>	<i>CsCl</i>
0	3.87	17.18	16.94	17.09
5	5.22	18.45	18.17	18.47
10	6.91	20.00	19.64	19.80
15	9.28	22.34	21.70	21.71
20	12.45	24.90	24.24	23.70
25	13.64	25.87	25.07	24.54
30	13.69	25.90	25.04	24.32
35	13.38	25.39	24.53	23.77
40	12.84	24.82	23.81	23.08
45	12.08	24.01	22.84	22.09

TABLEAU 3

PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES EAU-ALCOOL tert.-BUTYLIQUE À 25°C

<i>X</i> ^a	<i>x</i> ^b	ρ^c (g cm^{-3})	<i>D</i> ^d	<i>A</i> ^e	$10^4 \alpha^f$ (K^{-1})	$10^3 \frac{\partial \ln D^g}{\partial T}$ (K^{-1})
0	0	0.9971	78.4	0.5101	2.57	-4.585
5	0.01263	0.9883	75.2	0.5435	2.66	-4.73
10	0.02629	0.9822	71.8	0.5826	3.45	-4.93
15	0.04113	0.9750	68.3	0.6279	4.54	-5.13
20	0.05728	0.9666	64.3	0.6874	5.93	-5.32
25	0.07494	0.9566	59.7	0.7684	7.14	-5.52
30	0.09433	0.9457	54.8	0.8737	7.86	-5.72
35	0.1157	0.9341	50.0	1.0025	8.25	-5.91
40	0.1394	0.9223	45.4	1.1587	8.56	-6.11
45	0.1659	0.9105	41.2	1.3403	8.85	-6.30

^a Pourcentage en masse. ^b Fraction molaire. ^c Masse volumique interpolée d'après¹². ^d Constante diélectrique relative interpolée d'après¹³. ^e Constante de la loi limite de Debye-Hückel. ^f Coefficient de dilatation thermique isobare déterminé à partir des valeurs de ρ à 15, 25, 40 et 50°C données par Kenttamaa¹² — valeur dans l'eau pure¹⁴. ^g Calculé à partir des constantes diélectriques déterminées à 20, 40, 50 et 60°C par Akerloff¹⁵ — valeur dans l'eau pure¹⁶.

riches en solvant organique et ceci d'autant plus que le cation est plus gros. Ainsi, CsCl a déjà dans l'eau une constante d'association d'environ 0.6 (ref. 11). L'erreur ainsi introduite est cependant au pire de l'ordre de quelques centaines de joules.

DISCUSSION

Les enthalpies de transfert correspondent aux variations de l'enthalpie normale des électrolytes lors du passage de l'eau (*w*) aux mélanges eau-alcool (*s*) :

$$\Delta H_t^{\circ} = {}^s\Delta H^{\circ} = {}^sH^{\circ} - {}^wH^{\circ} = \Delta {}^sH_{diss}^{\circ} - \Delta {}^wH_{diss}^{\circ}$$

Sur la Fig. 1 les enthalpies de transfert des chlorures alcalins étudiés ici sont portées en fonction de la teneur en alcool. On note l'existence de maxima pour des fractions molaires en alcool de l'ordre de 0.08 ($X \approx 27\%$ en masse). Nous avons

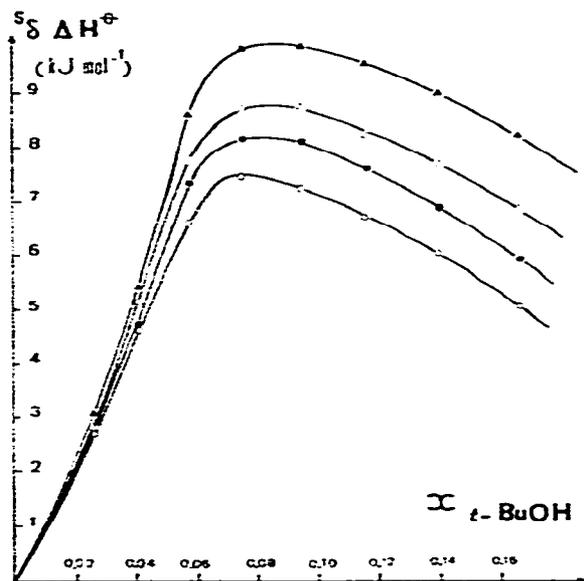


Fig. 1. Enthalpies de transfert des chlorures alcalins de l'eau aux mélanges eau-alcool tert.-butylique de fraction molaire X en alcool. ▲, NaCl; △ KCl; ●, RbCl; ○, CsCl.

montré précédemment que de tels extréma apparaissent sur les courbes de variation avec la composition des mélanges des enthalpies de transfert des acides carboxyliques aliphatiques d'une part, de l'enthalpie de dissociation de ces acides d'autre part. Il convient de noter toutefois que leur situation dépend de l'espèce et de la réaction considérée. Ainsi, les enthalpies de transfert maximales obtenues pour les acides carboxyliques² se situent environ à $x = 0,06$; les enthalpies normales de la réaction de dissociation de ces mêmes acides³ sont minimales pour $x = 0,05$. Ahluwalia étudiant les sels d'ammonium quaternaires a obtenu pour les enthalpies de dissolution du bromure de tétraamylammonium¹⁷ un maximum aux environs de $x = 0,07$, pour celles du bromure de tétrabutylammonium¹⁸ un maximum très mal défini au voisinage de $x = 0,15$. Un maximum très aigu est trouvé par Arnett à $x = 0,045$ pour le tétra-phénylborate de sodium.

Il existe donc bien dans les mélanges eau-alcool tert.-butylique une zone où les enthalpies de dissolution ou de réaction atteignent des valeurs extrêmes, mais celle-ci présente une étendue non négligeable correspondant à des fractions molaires en alcool de 0.05 à 0.08 ($15\% < X < 30\%$).

Étudiant quelques sels Arnett⁷ a conclu que l'importance du maximum était lié à la taille des ions. Nous avons fait une constatation similaire en ce qui concerne les molécules d'acide carboxylique: l'addition d'un groupe CH_2 sur la chaîne entraîne

une augmentation des enthalpies de transfert et en particulier un accroissement du maximum. On observe dans cette série des chlorures alcalins un effet strictement inverse, le plus petit cation conduisant au plus grand effet enthalpique lors du transfert.

Sur la Fig. 2 sont tracées les entropies de transfert calculées à partir des enthalpies libres précédemment déterminées et des enthalpies obtenues ici. Elles présentent toutes un maximum très aigu pour une fraction molaire en alcool de

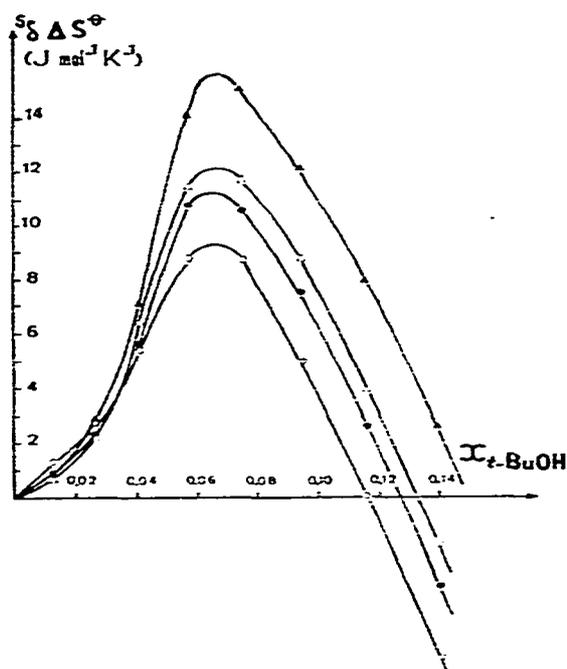


Fig. 2. Entropies de transfert des chlorures alcalins de l'eau aux mélanges eau-alcool tert.-butylique de fraction molaire X en alcool. ▲, NaCl; △, KCl; ●, RbCl; ○, CsCl.

l'ordre de 0,065. Cet effet entropique est d'autant plus notable que le cation est plus petit. Ce mélange eau-alcool tert.-butylique est souvent considéré comme plus structuré que l'eau. Les résultats obtenus ici sont en accord avec cette idée: on sait en effet que l'entropie de solvatation d'un électrolyte croît avec l'organisation du solvant¹⁹; l'entropie de transfert de l'eau au mélange de fraction molaire $x = 0,065$ est bien positive pour les sels étudiés. De même l'entropie de transfert de ces sels de l'eau à l'eau lourde²⁰, milieu réputé plus structuré, est positive; par contre l'effet de la taille des cations est strictement inverse comme en témoigne la Fig. 3.

La Fig. 4 permet, sur un exemple, de faire la part des contributions enthalpique et entropique lors du transfert des chlorures alcalins de l'eau aux mélanges eau-alcool tert.-butylique. On notera le caractère monotone de la variation de l'énergie de Gibbs alors qu'enthalpie et entropie présentent en fonction de la composition du solvant des maxima notables dans cette zone riche en eau.

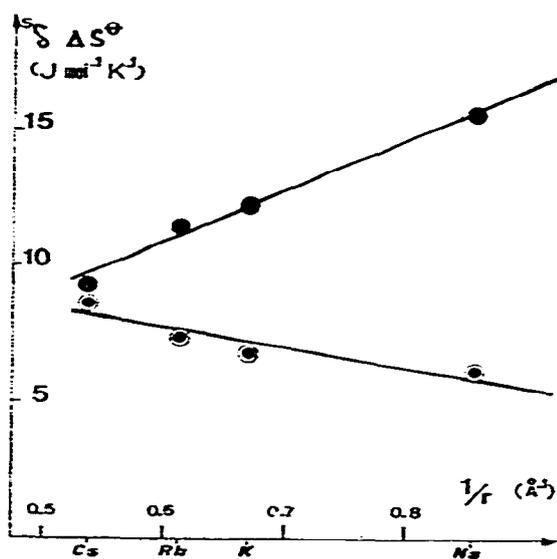


Fig. 3. Entropies de transfert des chlorures alcalins de l'eau à l'eau lourde (⊙) et de l'eau au mélange de fraction molaire 0.065 en alcool tert.-butylique (●). Variation avec l'inverse du rayon ionique (rayon de Gourary et Adrian²¹).

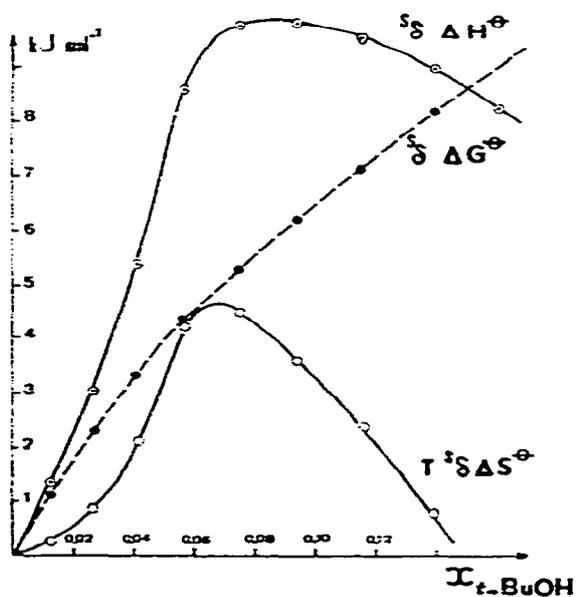


Fig. 4. Variations comparées des enthalpie, entropie et énergie de Gibbs de transfert du chlorure de sodium dans les mélanges eau-alcool tert.-butylique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Juillard, J. P. Morel et L. Avedikian, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 787.
- 2 L. Avedikian, J. Juillard, J. P. Morel et M. Ducros, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 283.
- 3 J. P. Morel, J. Fauve, L. Avedikian et J. Juillard, *J. Sol. Chem.*, sous presse.

- 4 Y. Pointud, J. Juillard, J.P. Morel et L. Avedikian, *Electrochim. Acta*, sous presse.
- 5 J. Juillard et J. P. Morel, *C.R. Acad. Sci. Fr.*, Série C, 277 (1973) 825.
- 6 M. C. R. Symons et M. J. Blandamer, dans A. Covington et P. Jones (Eds.), *Hydrogen-Bonded Solvent Systems*, Taylors and Francis, Londres, 1968, p. 249.
- 7 E. M. Arnett et D. R. Mc Kelvey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1393.
- 8 V. B. Parker, *Thermal Properties of Aqueous Univalent Electrolytes*, NSRDS, NBS 2, Washington, 1965.
- 9 O. Ya. Samoilov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1956) 1415.
- 10 O. Ya. Samoilov et M. N. Buslaeva, *Stroenic Veshchesteva Spektrokopiya*, *Akad. Nauk SSSR*, (1960) 102.
- 11 J. C. Justice, *J. Chim. Phys.*, 65 (1968) 353.
- 12 J. Kenttamaa, E. Tommila et M. Martti, *Ann. Acad. Sci. Fenn. A II*, 93 (1955) 3.
- 13 T. L. Broadwater et R. L. Kay, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 3802.
- 14 G. S. Keil, *J. Chem. Eng. Data*, 12 (1967) 66.
- 15 citées par J. Timmermans, *The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*, Vol. 4, Interscience, New York, 1960, p. 236.
- 16 B. B. Owens, R. C. Miller, C. E. Milner et H. L. Cogan, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 2065.
- 17 R. K. Mohanty, S. Sunder et J. C. Ahluwalia, *J. Phys. Chem.*, 76 (1973) 2577.
- 18 R. K. Mohanty, T. S. Sarma, S. Subramanian et J. C. Ahluwalia, *Trans. Faraday Soc.*, 67 (1971) 305.
- 19 C. M. Criss, R. P. Held et E. Luksha, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2970.
- 20 E. M. Arneti et D. R. Mc Kelvey, dans J. F. Coetzee et C. D. Ritchie (Eds.), *Solute-Solvent Interactions*, Marcel Dekker, New York, 1969, Ch. 6, p. 343.
- 21 B. S. Gourary et F. J. Adrian, *Solid State Phys.*, 1 k (1960) 127.