

---

Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles /  
Université libre de Bruxelles Institutional Repository  
**Thèse de doctorat/ PhD Thesis**

**Citation APA:**

Prigogine, I. (1941). *Contribution à l'étude spectroscopique dans l'infra-rouge proche de la liaison d'hydrogène et la structure des solutions* (Unpublished doctoral dissertation). Université libre de Bruxelles, Faculté des sciences, Bruxelles.

**Disponible à / Available at permalink :** <https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/216004/3/58779e91-731f-4aa7-8c2a-8ef911d2d46d.txt>

---

(English version below)

Cette thèse de doctorat a été numérisée par l'Université libre de Bruxelles. L'auteur qui s'opposerait à sa mise en ligne dans DI-fusion est invité à prendre contact avec l'Université (di-fusion@ulb.ac.be).

**Dans le cas où une version électronique native de la thèse existe, l'Université ne peut garantir que la présente version numérisée soit identique à la version électronique native, ni qu'elle soit la version officielle définitive de la thèse.**

DI-fusion, le Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles, recueille la production scientifique de l'Université, mise à disposition en libre accès autant que possible. Les œuvres accessibles dans DI-fusion sont protégées par la législation belge relative aux droits d'auteur et aux droits voisins. Toute personne peut, sans avoir à demander l'autorisation de l'auteur ou de l'ayant-droit, à des fins d'usage privé ou à des fins d'illustration de l'enseignement ou de recherche scientifique, dans la mesure justifiée par le but non lucratif poursuivi, lire, télécharger ou reproduire sur papier ou sur tout autre support, les articles ou des fragments d'autres œuvres, disponibles dans DI-fusion, pour autant que :

- Le nom des auteurs, le titre et la référence bibliographique complète soient cités;
- L'identifiant unique attribué aux métadonnées dans DI-fusion (permalink) soit indiqué;
- Le contenu ne soit pas modifié.

L'œuvre ne peut être stockée dans une autre base de données dans le but d'y donner accès ; l'identifiant unique (permalink) indiqué ci-dessus doit toujours être utilisé pour donner accès à l'œuvre. Toute autre utilisation non mentionnée ci-dessus nécessite l'autorisation de l'auteur de l'œuvre ou de l'ayant droit.

----- **English Version** -----

This Ph.D. thesis has been digitized by Université libre de Bruxelles. The author who would disagree on its online availability in DI-fusion is invited to contact the University (di-fusion@ulb.ac.be).

**If a native electronic version of the thesis exists, the University can guarantee neither that the present digitized version is identical to the native electronic version, nor that it is the definitive official version of the thesis.**

DI-fusion is the Institutional Repository of Université libre de Bruxelles; it collects the research output of the University, available on open access as much as possible. The works included in DI-fusion are protected by the Belgian legislation relating to authors' rights and neighbouring rights. Any user may, without prior permission from the authors or copyright owners, for private usage or for educational or scientific research purposes, to the extent justified by the non-profit activity, read, download or reproduce on paper or on any other media, the articles or fragments of other works, available in DI-fusion, provided:

- The authors, title and full bibliographic details are credited in any copy;
- The unique identifier (permalink) for the original metadata page in DI-fusion is indicated;
- The content is not changed in any way.

It is not permitted to store the work in another database in order to provide access to it; the unique identifier (permalink) indicated above must always be used to provide access to the work. Any other use not mentioned above requires the authors' or copyright owners' permission.

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE DANS  
L'INFRA-ROUGE PROCHE DE  
LA LIAISON D'HYDROGENE ET LA STRUCTURE DES  
SOLUTIONS.

---

BMP  
541.8  
P 937

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université  
Libre de Bruxelles pour l'obtention du grade de Docteur en  
Sciences,

par

I. PRIGOGINE, licencié en Sciences  
chimiques et en Sciences physiques.

1940/1941.



CE TRAVAIL PEUT  
ÊTRE COMMUNIQUÉ

Table des matières.

	Pages.	
Préface	3	
Schéma du dispositif expérimental	6	
I. Chapitre; Généralités sur la liaison d'hydrogène et son étude spectroscopique dans l'infra- rouge proche.	9	
I. définition de la liaison d'hydrogène	9	
II. théorie électrostatique et théorie covalente de la liaison d'hydrogène	13	
III. liaison d'hydrogène et structure des solutions	19	
IV. liaison d'hydrogène et fréquences de vibration	23	
V. liaison d'hydrogène et intensité des bandes de vibration	32	
II. Chapitre: L'Association de l'alcool éthylique dans un solvant inerte.	37	
I. Association bimoléculaire de l'alcool	37	
II. Association supérieure de l'alcool	41	
III. Influence de la température sur l'association de l'alcool	49	
III. Chapitre: L'Association de l'alcool dans les solvants actifs.	54	
I. Energies d'association et fréquences de vibration	54	
II. Effet d'isotopie et énergies d'association	60	
IV. Chapitre: La structure des solutions ternaires d'alcool éthylrique	67	
I. Solutions ternaires diluées en alcool	67	
II. Solutions ternaires concentrées en alcool	79	
Bibliographie	83-84	



PREFACE.

Ce travail prolonge la série de recherches exécutées au laboratoire de Chimie Physique Polytechnique de l'Université Libre de Bruxelles, sur l'étude spectroscopique dans l'infra-rouge proche, de la liaison d'hydrogène, ainsi que de la structure des solutions.

Nous étudions dans ce Mémoire, de manière détaillée, la structure des solutions d'alcool éthylique ainsi que la nature de la liaison d'hydrogène telle qu'elle se manifeste dans ces solutions.

Après un bref schéma de l'appareillage utilisé, nous exposons dans le premier chapitre l'évolution de nos connaissances sur la liaison d'hydrogène et son étude spectroscopique.

Au cours du second chapitre nous étudions l'association de l'alcool éthylique dans un solvant inerte; le tétrachlorure de carbone. Nous montrons que, tant en solution diluée qu'en solution concentrée, cette association obéit à la loi d'action des masses en ce qui concerne sa variation avec la concentration et avec la température. Nous confirmons ainsi spectroscopiquement les vues développées par K.L. Wolf et son école à propos de la polarisation moléculaire (50).

Dans le troisième chapitre, nous étudions l'association de l'alcool éthylique dans des solvants actifs. Nous déterminons la position d'une série de bandes d'association au voisinage de la vibration fondamentale CH et discutons la relation entre la position de ces bandes et l'énergie d'association. Nous abordons ensuite le problème de la nature de la liaison d'hydrogène restée douteuse jusqu'à maintenant. Nous montrons, en comparant les résultats obtenus dans ce laboratoire



à ceux obtenus pour l'alcool lourd et l'eau lourde notamment par Gordy (28), que la nature de l'association est essentiellement électrostatique. Nous montrons ainsi que l'effet de résonance protonique est, s'il existe, d'une importance numérique très inférieure à celle de l'interaction coulombienne.

Dans le quatrième chapitre enfin, nous étudions le degré d'association de l'alcool dans des solutions ternaires d'alcool éthylique, d'un solvant actif et d'un solvant inerte. Nous montrons que dans tous les cas l'association entre l'alcool éthylique et le solvant actif obéit à la loi d'action des masses. Nous déterminons les constantes d'équilibre d'une série de telles réactions d'association, leurs affinités, énergies et entropies. Nous discutons la relation de ces grandeurs avec la structure moléculaire.

En résumé les deux résultats essentiels obtenus dans ce travail sont les suivants:

1. La structure des solutions binaires et ternaires d'alcool éthylique peut être décrite quantitativement en admettant un équilibre, régi par la loi d'action des masses, entre les monomolécules d'alcool et les complexes associés formés.
2. L'interaction des molécules dipolaires d'alcool tant entre elles qu'avec des molécules de solvants actifs est essentiellement électrostatique, l'effet de résonance quantique restant négligeable.

Pour arriver à ces conclusions, nous n'avons pas seulement utilisé nos propres résultats expérimentaux, obtenus en général par l'étude de l'intensité du premier harmonique de la bande de vibration



monomoléculaires  $\text{CH}_2$ , mais encore les résultats antérieurs de J. Errera et de ses collaborateurs obtenus en général à partir de la fondamentale de la même bande, et aussi les résultats de Gordy obtenus avec l'alcool lourd. Il est sans doute remarquable que les diverses méthodes spectroscopiques ainsi utilisées (étude de l'intensité de la fondamentale et du premier harmonique, étude des variations de fréquence) conduisent à des résultats concordants. Ceci montre que la méthode de la spectroscopie infra-rouge permet non seulement une étude qualitative mais encore quantitative de la structure des solutions.

C'est avec plaisir que je saisis l'occasion pour exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur De Donder qui a dirigé la partie théorique de ce travail. Je remercie également Monsieur le Professeur Jacques Errera ainsi que Monsieur H. Sack pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et introduit dans le sujet. Ma gratitude va aussi au Fonds Tassel pour m'avoir accordé un mandat de chercheur pour l'exécution de ce travail. Enfin je ne voudrais point oublier le technicien de ce laboratoire, Monsieur Lazarichvily, dont le dévouement constant m'a été d'une aide précieuse.

Université Libre de Bruxelles.

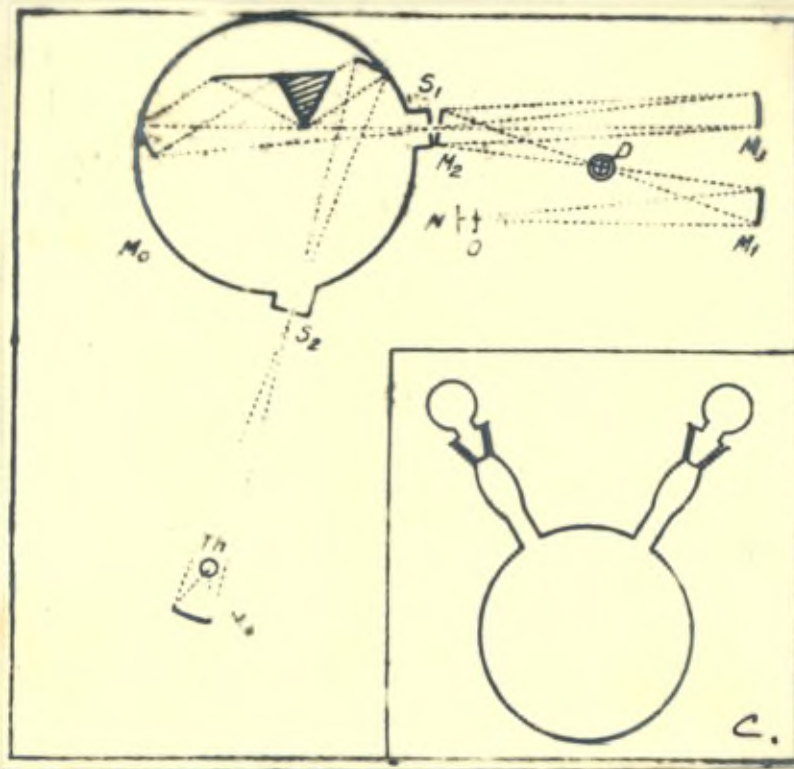
Décembre 1940.

Schéma du dispositif expérimental.

Le spectroscope adapté aux mesures dans l'infra-rouge proche et utilisé au cours de ce travail a été décrit de manière détaillée par J. Errera et Sack (1) ainsi que par Gaspard (2). Aussi nous limiterons-nous à donner un rapide schéma de l'appareil.

La source de lumière (cp. fig. I) est constituée par un brûleur Nernst. L'intensité du courant est maintenue constante et peut être réglée à volonté. Le dispositif d'absorption se trouve placé en **D**. Nous avons utilisé soit des cuvettes d'absorption en quartz d'une épaisseur variant depuis 0,02 mm jusqu'à 1 cm, soit des cuvettes en verre d'une épaisseur atteignant jusqu'à 15 cm. Nous n'avons utilisé ces dernières que dans les régions où le verre ne présente pas de bandes d'absorption sensible.

*Fig. 1*



*Fig. 1: N filament Nernst; O obturateur; M<sub>1</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub> miroirs concaves; M<sub>2</sub> miroir plan avec fente; D dispositif d'absorption; M<sub>0</sub> monochromateur; S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> fentes; Th thermocouple; C. cuvette d'absorption.*



Le chemin optique déterminé par les miroirs  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  a été aménagé de façon à réduire au minimum toute déformation du rayonnement par astigmatisme. La lumière pénètre dans le spectromètre par la fente  $S_1$ . Le spectromètre est un monochromateur à miroir Zeiss muni d'un montage Wadsworth (3). L'ouverture est d'environ  $f/6$ . Le prisme est un prisme "Cornu" en quartz de base 70 mm. et de hauteur 50 mm. Le pouvoir de résolution est respectivement de 980, 1470 et 2100 dans les régions de 1,5 ; 2,5 ; 3  $\mu$ .

L'appareil récepteur est un thermocouple formé de 4 thermoéléments ( $Bi + 10\% Sn$  contre  $Bi + 10\% Sb$ ) groupés 2 à 2 en série et ces 2 groupes de 2 thermoéléments sont placés en opposition (4). Ce thermocouple est compensé et se trouve placé dans le vide pour augmenter la sensibilité. Le thermocouple est connecté à un galvanomètre modèle Ze de Kipp et Zonen très sensible en volts.

Les résultats expérimentaux sont représentés par des courbes dont l'ordonnée porte la transmission et l'abscisse les nombres d'onde. Pour éviter les pertes par absorption dans les parois des cuvettes et celles par réflexion aux interfaces on a effectué les mesures avec 2 cuvettes dont l'une contient la solution à étudier et l'autre un solvant pur peu absorbant. La transmission est alors exprimée par le quotient

$$T = 100 \frac{I_1}{I_2}$$

où  $I_1$  désigne l'intensité du faisceau lumineux après la traversée de la cuvette contenant la solution,  $I_2$  celle après la traversée de celle contenant le solvant.

Pour montrer la haute précision obtenue par cet appareil nous



reproduisons (1) quelques résultats relatifs à la structure fine des bandes CH d'une solution à 1,2 % d'alcool benzylique dans  $\text{CCl}_4$ , ainsi que à l'absorption de l'acétone et du dioxane.

Notons enfin que toutes les substances utilisées ont été soigneusement purifiées.

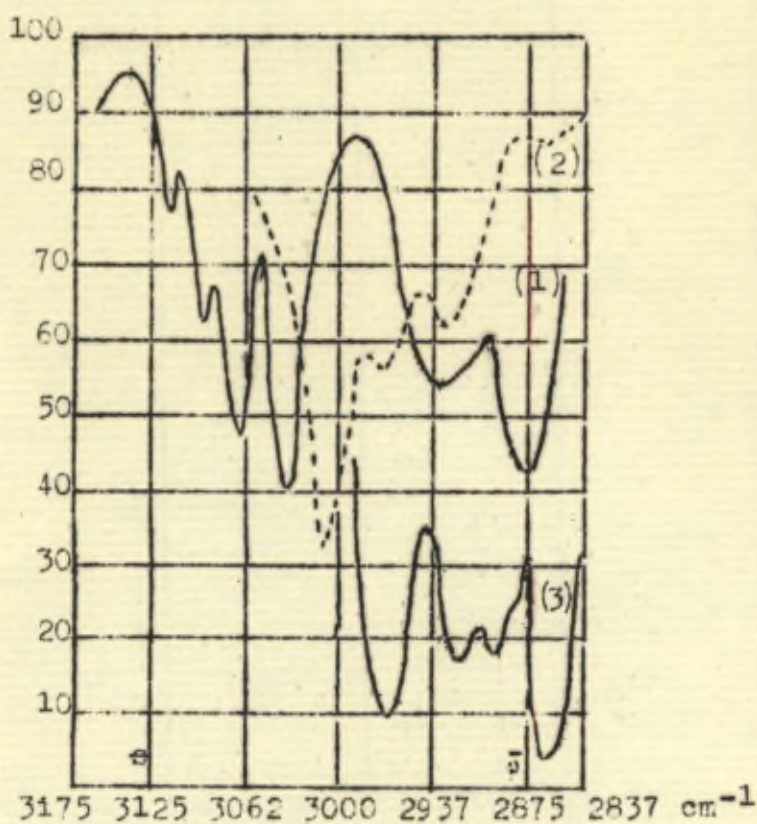


fig.2. bandes CH;  $t^\circ = 20^\circ$ ; (1) sol.alcool benzylique <sup>dans</sup>  $\text{CCl}_4$  cuvette 1 mm.; (2) acétone cuvette 0,01 mm.; (3) dioxane cuvette 0,01 mm.

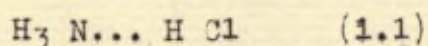
Chapitre I.

Généralités sur la liaison d'hydrogène et son étude

spectroscopique dans l'infrarouge proche.

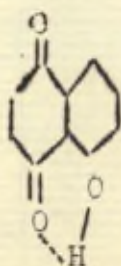
I.

L'origine de la conception de la liaison d'hydrogène se trouve sans doute dans un important mémoire de Werner(5) publié en 1902. Werner y propose, par exemple, la formule suivante par le chlorure d'ammonium.



Le trait en pointillé entre l'hydrogène de la molécule d'acide chlorhydrique et l'azote de l'ammoniaque doit indiquer que l'hydrogène est non seulement lié chimiquement au chlore mais encore en interaction énergétique intense avec l'azote. Sans faire d'hypothèse sur la nature de cette interaction nous dirons que nous sommes en présence d'une liaison d'hydrogène entre l'azote et l'hydrogène. D'autres auteurs (6,7,8) arrivèrent à des conclusions analogues.

En particulier, Pfeiffer (8) montra que les deux atomes reliés par la liaison d'hydrogène ne devaient pas nécessairement appartenir à deux molécules distinctes. Ainsi il formula la constitution du 1-oxyanthraquinone par la formule



(1.2)

Dans cette formule, l'hydrogène du groupe hydroxyle est donc relié par la liaison d'hydrogène à l'oxygène du groupe quinonique. Nous

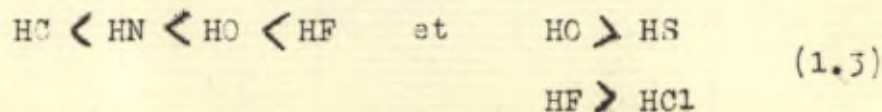


sommes ainsi amené à distinguer une liaison inter<sup>ra</sup>- et intramoléculaire<sup>re</sup> d'hydrogène, suivant que les atomes qu'elle relie appartiennent ou non à la même molécule.

On a pu donner un grand nombre d'exemples de liaison intramoléculaire d'hydrogène ( 5,10,11,12,13 ) désignée aussi dans le cas où elle conduit à une cyclisation interne sous le nom de chélation (14); citons à titre d'exemple que la liaison intramoléculaire d'hydrogène joue un rôle important dans l'isomérisation céto-énoles ainsi que dans la tautomérie des amides.

Cette étude a pu être précisée, au moyen des rayons X et des rayons électroniques, dans le cas de l'eau, des alcools, et de l'acide acétique ( 15,16,17,18 ). Les résultats ainsi obtenus montrent nettement que l'association de ces substances à l'état liquide s'effectue par l'intermédiaire de la liaison intermoléculaire d'hydrogène, l'atome d'hydrogène se trouvant placé entre deux atomes d'oxygène appartenant à 2 molécules distinctes.

La liaison d'hydrogène n'est pourtant pas limitée à des substances possédant le groupe hydroxyle OH. Elle a aussi été mise en évidence dans le cas de substances possédant les groupes CH, NH, FH, ClH. Sans pouvoir entrer dans les détails, rappelons que Sidgwick ( 13 ) propose l'ordre suivant pour la tendance de ces substances à former une liaison d'hydrogène.



Ainsi, dans le cas de l'acide fluorhydrique la tendance à la formation d'une liaison d'hydrogène est la plus forte, ce qui est d'accord



avec le fait que HF se polymérise même dans la vapeur, qu'il forme en solution l'ion  $(F..H-F)^-$  et des fluorides  $M-F..H-F$ .

Si nous passons maintenant aux solutions binaires, nous devons distinguer deux cas:

- 1° Les molécules du corps dissous peuvent former des liaisons intermoléculaires d'hydrogène entre elles et non avec le solvant;
- 2° Les molécules du corps dissous peuvent former des liaisons intermoléculaires d'hydrogène à la fois entre elles et avec le solvant.

Nous dirons que dans le 1er cas, nous sommes en présence d'un solvant inerte, dans le 2ème d'un solvant actif (1). Dans ce dernier cas, il faut encore distinguer suivant que les molécules du solvant actif peuvent former ou non des liaisons d'hydrogène entre elles.

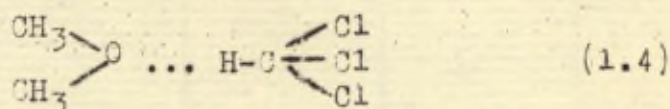
Des exemples typiques de solvants inertes sont le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone. Ceci a pu être mis en évidence de manière directe en montrant que le spectre d'absorption infrarouge de l'eau dans ces solvants est très voisin de celui de l'eau à l'état de vapeur (2,20).

Si nous dissolvons dans un tel solvant inerte une substance comme nous l'alcool nous devons attendre à ce que les molécules de ce dernier s'associent entre elles par l'intermédiaire de liaisons d'hydrogène. Ceci a pu être vérifié au moyen des méthodes physico-chimiques les plus diverses ( polarisation moléculaire (21,22), pression osmotique et constantes physico-chimiques (23), spectroscopie infrarouge (24)).

Si nous passons au cas des solvants actifs tels que leurs molécules ne peuvent pas former des liaisons d'hydrogène entre elles, mais bien

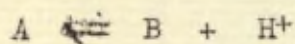


avec celles du corps dissous, nous devons nous attendre à une augmentation notable de la solubilité par rapport à la solubilité idéale prévue par la loi de Raoult (25). Ceci a été vérifié notamment pour des solutions de  $\text{CHX}_3$  et  $\text{C}_2\text{HX}_5$  où X désigne un atome de chlore ou de fluore, dans des cétones ou des éthers (26). Ainsi, dans le cas d'une solution de chloroforme dans l'acétone l'on arrive au complexe



responsable pour l'augmentation sensible de la solubilité. D'autres méthodes sont venues confirmer ces conclusions (27).

Un problème lié à celui de la liaison d'hydrogène est celui des acides et des bases (28). Depuis les recherches de Brønsted (29,30) l'on sait que la définition classique des acides et des bases telles qu'elle découle de la théorie d'Arrhénius et liée à la présence d'ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  en solution, n'est pas suffisante. Un acide, d'après Brønsted doit être considéré comme un cèdeur de proton et une base comme un accepteur de proton. La relation entre un acide et une base est donc schématisée par la formule



A symbolisant l'acide et B la base.

Cette réaction de cession ou de captation de proton peut être considérée comme un cas extrême de la liaison d'hydrogène. Dans le cas des acides le proton, d'abord attaché à l'acide migre vers la base, dans le cas de la liaison d'hydrogène, au contraire, le proton sans quitter la molécule à laquelle il est attaché, est attiré par une molécule voisine ce qui conduit à une déformation de la molécule sans



aboutir, comme dans le cas des acides, à sa dissociation. Notons que cette déformation de la molécule est reliée à une altération du moment dipolaire lors de la formation de la liaison d'hydrogène (31,32).

L'étude de la liaison d'hydrogène d'une molécule donnée avec diverses espèces moléculaires nous permet ainsi de dresser une sorte d'échelle de la basicité intrinsèque de ces composés (28).

Le phénomène de la mobilité anormale de l'ion  $H^+$  est lui aussi relié au problème de la liaison d'hydrogène. En effet, le proton dans  $H_3^+ O$  n'est pas rattaché à une molécule donnée mais saute d'une molécule à l'autre. (15,33).

Si nous appliquons un champ électrique extérieur, nous donnerons une direction privilégiée à la migration du proton.

## II.

Après avoir rapidement esquissé le domaine dans lequel la liaison d'hydrogène joue un rôle important, examinons de quelle façon nous pouvons interpréter théoriquement son mécanisme.

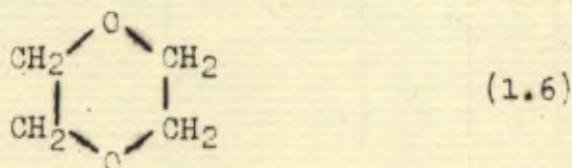
D'innombrables faits expérimentaux permettent de considérer les molécules comme des systèmes de charges électriques. L'énergie d'interaction de tels systèmes se compose essentiellement des 3 parties suivantes (34)

- 1° énergie d'orientation des molécules (35)
- 2° énergie de polarisation résultant d'une déformation des molécules sous l'action du champ électrique des molécules voisines (36)
- 3° énergie de dispersion due à une modification du mouvement électronique (37).



De ces trois effets le premier, et quelquefois le second joue le rôle essentiel dans la formation de la liaison d'hydrogène tant intra qu'intermoléculaire, le troisième n'ayant qu'une importance secondaire.

Remarquons, que pour évaluer de manière quelque peu précise l'énergie d'interaction électrostatique il ne suffit pas de ramener chaque molécule à un ion, un dipôle ou un multipôle d'ordre plus élevé. En effet, aux très faibles distances auxquelles se fait l'association de telles approximations perdent toute valeur. Ainsi le dioxane de formule



se comporte comme un solvant actif par rapport à l'alcool, exactement comme un éther ordinaire, quoique ayant un moment électrique total nul. (2) Il faut donc tenir compte de la distribution spatiale exacte des charges (38,39).

Notons pourtant que tous les atomes ne jouent pas un rôle équivalent dans la formation d'un complexe par liaison d'hydrogène. Dans la très grande majorité des cas il est possible d'indiquer des atomes bien déterminés situés à la surface des molécules et entre lesquels s'exerce l'action électrostatique la plus intense (38). C'est le cas, par exemple, entre le proton, chargé positivement, et l'oxygène de charge négative dans les complexes (1.2) ou (1.4), ou avec l'azote chargé négativement dans (1.1). Ceci justifie le trait en pointillé figurant la liaison d'hydrogène entre deux atomes bien déterminés. Le calcul exact de l'énergie électrostatique d'interaction a été ef-



fectué pour l'eau par Bauer et Magat (39) en utilisant le modèle de Bernal et Fowler (15). Des calculs plus approximatifs ont été effectués notamment par Harms pour l'alcool (40) et pour l'acide acétique par Davies (41). Dans tous ces cas, les énergies d'interaction ainsi calculées sont d'un ordre de grandeur conforme à celui trouvé expérimentalement.

Energies d'interaction électrostatiques ( d'après Harms (40) )

<u>Liaison</u>	<u>Energie en kcal/mole</u>
OH - OH ou HF - HF	~ 10
SH - SH HCl - HCl	~ 1
SeH - SeH HBr - HBr	~ 1/10

Tableau I.

Après avoir esquissé la théorie électrostatique de la liaison d'hydrogène, abordons maintenant la seconde voie par laquelle on a cherché à l'interpréter. Cette méthode cherche à intégrer la liaison d'hydrogène dans la théorie générale de la covalence telle qu'elle a été formulée par G.N.Lewis (42). D'après cette théorie, dont l'interprétation physique est due à London (43), la liaison covalente s'effectue grâce à une mise en commun ou plus exactement un échange de deux électrons; ainsi la formule électronique de l'acide fluoridrique s'écrit

$$H : F \quad (1.7)$$

Les deux points figurant les deux électrons mis en commun.

Conformément à ces vues Huggins (44) suggéra que dans le cas de la liaison d'hydrogène, le proton peut être lié à la fois à deux atomes par la formule

$$X : H : X \quad (1.8)$$

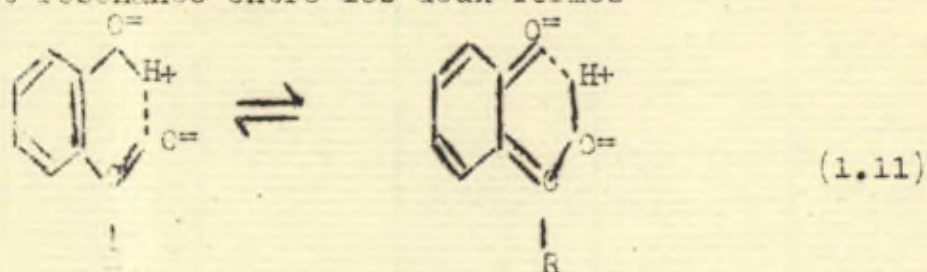
La même conception est développée en 1920 par Latimer et Rodebush (45) qui introduisirent le terme de "liaison d'hydrogène" pour caractériser



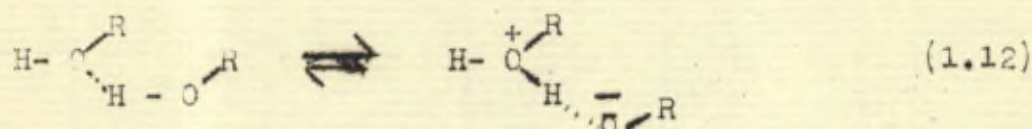




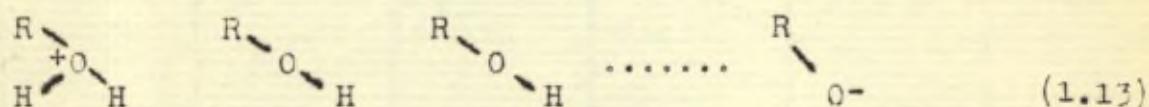
liaison d'hydrogène s'établirait par un transfert non d'électrons, mais d'un proton. Ainsi dans le cas des *o*-aldéhydrophénoles l'on aurait résonance entre les deux formes



Dans le cas des complexes supérieurs d'alcool ou d'eau formé par un grand nombre de particules, l'on assisterait à la formation de chaînes. La résonance aurait lieu entre les formes



Ces deux formes pourraient être séparées par un grand nombre de molécules formant une chaîne



le transfert du proton s'effectuerait de proche en proche à travers la chaîne (46).

Quel que soit le mécanisme précis de la liaison d'hydrogène, l'essentiel de la conception covalente de la liaison de l'hydrogène est qu'elle la rattache au problème général de la résonance entre diverses formes moléculaires, problème dont une formulation satisfaisante est possible actuellement grâce à la mécanique ondulatoire.

Pour fixer les idées, considérons le cas simple du schéma (1.10).

Supposons d'abord les atomes X à très grande distance l'un de l'autre,



Nous pouvons alors décrire le système à l'aide de deux fonctions d'onde distinctes:  $\varphi_a$  et  $\varphi_b$  où  $\varphi_a$  correspond à la forme (1) et  $\varphi_b$  à la forme (2) (cp. (1.10)), chacune de ces deux fonctions est relative à la même valeur propre de l'énergie. A l'aide de ces deux fonctions nous pouvons former les deux nouvelles fonctions

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_1 = c (\varphi_a + \varphi_b) \end{array} \right. \quad (1.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_2 = c (\varphi_a - \varphi_b) \end{array} \right. \quad (1.15)$$

$c$  étant le facteur de normalisation dont la valeur explicite ne nous intéresse pas ici. La fonction  $\Psi_1$  est symétrique en les deux noyaux,  $\Psi_2$  antisymétrique. Si nous rapprochons les atomes X, le calcul montre (47) que l'énergie d'interaction prend l'une des deux formes suivantes selon que le système peut être décrit par la fonction symétrique  $\Psi_1$  ou par la fonction antisymétrique  $\Psi_2$

$$E'_{\text{int}} = \frac{-A-B}{1+S} \quad (1.16)$$

$$E''_{\text{int}} = \frac{-A+B}{1-S} \quad (1.17)$$

A désigne dans ces formules l'interaction coulombienne entre les deux formes (1) et (2), B l'intégrale d'échange, S une grandeur reliée au facteur de normalisation par la relation

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \quad (1.18)$$

dans laquelle il faut prendre le signe positif ou négatif suivant que la fonction d'onde décrivant le système est symétrique ou antisymétrique.  $E'_{\text{int}}$  correspond toujours à une attraction,  $E''_{\text{int}}$  à une attraction ou une répulsion suivant la grandeur relative de A et B.



La différence

$$E'_{\text{int}} - E''_{\text{int}} = -2\beta \quad \text{si } \beta \ll 1 \quad (1.19)$$

donne la fréquence avec laquelle le proton saute d'une configuration à l'autre. L'intégrale d'échange donne donc la contribution de la résonance à l'énergie d'interaction.

On peut dès lors dire que la théorie électrostatique et la théorie covalente de la liaison d'hydrogène diffèrent essentiellement par l'importance qu'elles accordent à l'interaction coulombienne ou à l'intégrale d'échange. En effectuant le calcul de l'énergie d'interaction dans l'hypothèse d'une valeur prédominante de l'intégrale d'échange (48,49), l'on trouve, tout comme dans le cas de la théorie électrostatique, des ordres de grandeur correctes. Ceci provient de ce que les approximations utilisées au cours de tels calculs sont trop grossières pour permettre une discrimination nette entre les deux théories. Nous reviendrons sur cette question au chapitre 4. et montrerons alors que la comparaison des résultats spectroscopiques obtenus soit avec l'alcool et l'eau ordinaire, soit avec l'alcool et l'eau lourde nous permettront de lever cette indétermination au profit de la théorie électrostatique.

### III.

Après avoir posé le problème général de la nature de la liaison d'hydrogène, tournons nous vers le problème plus particulier de la structure des solutions et des liquides dans lesquels l'association s'effectue au moyen de la liaison d'hydrogène. Les molécules susceptibles de former de telles liaisons sont essentiellement des molécules



dipolaires.

Or, la structure de solutions contenant des dipôles a pu être étudiée de manière ~~XXXXXXXX~~ approfondie par la méthode de la polarisation moléculaire (21, 22). L'école de K.L.Wolf a ainsi été amenée à distinguer deux classes de solutions dipolaires (50) les dipôles forts et les dipôles faibles par analogie avec la distinction classique entre électrolytes forts et faibles. L'on sait que dans le cas des électrolytes forts chaque ion est soumis de la part de ses voisins à un champ électrostatique dont l'intensité est donnée à concentration très faible par la loi limite de Debye-Hückel (51). A concentration plus élevée apparaissent des écarts systématiques à cette loi, sans qu'il soit pourtant nécessaire d'abandonner l'idée du champ moléculaire électrostatique (52). Au contraire, dans le cas des électrolytes faibles l'on est amené à postuler un équilibre régi par la loi d'action des masses (loi de dilution d'Ostwald) entre les molécules neutres et les ions. De même, dans le cas des solutions de dipôles forts, dont des exemples typiques sont des solutions d'acétone dans le benzène, chaque dipôle d'acétone est soumis de la part de ses voisins à un champ électrostatique dont le calcul, à concentration suffisamment basse, peut s'effectuer par des méthodes en tout point analogues à celui du champ électrostatique des ions (53, 54). Au contraire, dans le cas des solutions de dipôles faibles, telles que des solutions d'alcool éthylique dans le tétrachlorure de carbone, il y aurait équilibre régi par la loi d'action des masses entre des molécules associées et les molécules d'alcool libres.

Cette dernière hypothèse a permis à l'école de K.L.Wolf de donner



une interprétation semiquantitative des courbes de polarisation moléculaires en fonction de la concentration. Elle se trouve d'autre part corroborée par les résultats obtenus à partir de la mesure de la pression osmotique (55) ainsi que, pour le phénol, par la méthode spectroscopique (56). Un des buts de cette recherche est la vérification spectroscopique de cette hypothèse dans le cas des solutions d'alcool tant dans des solvants inertes que dans des solvants actifs.

Voyons de manière plus précise à quoi correspond la distinction entre dipôles forts et dipôles faibles, électrolytes forts et électrolytes faibles.

Considérons, pour fixer les idées, une solution binaire dont les constituants sont désignés respectivement par I et II. Supposons que les interactions entre molécules du constituant I soient beaucoup plus intenses que celles entre molécules du constituant II ou celles entre une molécules du constituant I et une molécule II. Supposons enfin, que la solution soit très diluée en le constituant I:

Traçons l'énergie potentielle d'interaction de 2 particules du constituant I en fonction de la distance  $r$  de leurs centres de gravité en effectuant chaque fois des moyennes sur toutes les configurations spatiales compatibles avec une distance  $r$  des centres de gravité. Suivant le forme de la fonction potentielle nous pouvons distinguer 2 cas que nous avons schématisés sur la fig.3.



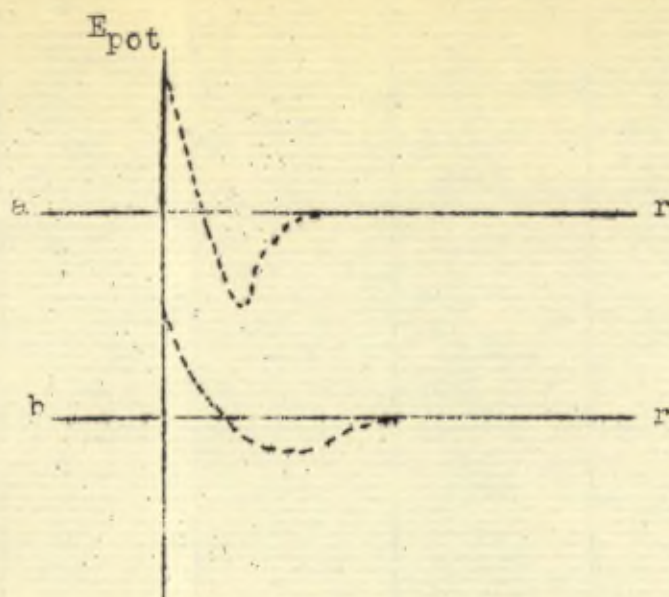


fig.3

Dans le cas de la fig.3 a, il existe un minimum bien déterminé et la cuvette de potentiel ne s'étend que sur une petite portion de l'axe des  $r$ ; dans le cas 3 b, la cuvette de potentiel plus plate et plus large s'étend sur une région plus considérable. Dans le premier cas deux possibilités peuvent se présenter:

1. la cuvette de potentiel est occupée; soit  $e_1$  l'énergie potentielle d'interaction.
2. la cuvette est vide; dans ce cas la molécule centrale n'est en interaction qu'avec des molécules du constituant II et l'énergie d'interaction  $e_2$  sera beaucoup plus faible.

Les énergies d'interaction se répartissent donc autour des deux valeurs  $e_1$  et  $e_2$ . Nous pouvons grouper les molécules en deux espèces suivant la valeur de l'énergie d'interaction: les molécules associées et les molécules libres. Pour calculer la proportion relative de molécules associées et de molécules libres à l'équilibre, il est naturel d'utiliser les procédés généraux de la thermodynamique chimique, il faut donc exprimer que l'affinité chimique de la réaction



d'association est nulle (57). De cette manière nous sommes directement conduits à postuler la loi d'action des masses entre les molécules libres et celles associées.

Examinons maintenant le cas schématisé par la fig. 3b. Par suite de la forme de la cuvette de potentiel, nous ne pouvons plus définir une énergie d'association bien déterminée. Nous pourrions par contre définir une énergie intermoléculaire moyenne, fonction de la concentration. Par opposition aux phénomènes d'association nous dirons que nous sommes dans ce cas en présence d'un champ moléculaire.

Remarquons, pour terminer ce paragraphe, que ce seront en général, les particules exerçant des actions électrostatiques intenses et pouvant, sans empêchement stérique, se rapprocher à de faibles distances qui donneront lieu à des énergies d'interaction du type 3a. Dans cette classe rentrent les électrolytes faibles, des molécules dipolaires portant à leur périphérie les groupes OH, NH. Au contraire, des particules n'exerçant que des actions faibles ou gênées par un empêchement stérique se rapprocheront davantage du type 3b.

#### IV.

Considérons une molécule formée par  $N$  particules (noyaux ou atomes) électrisées, portant les charges  $Q_1 \dots Q_N$ . Soit  $r_{\alpha\beta}$  la distance à l'instant  $t$  entre la particule  $\alpha$  portant la charge  $Q_\alpha$  et la particule  $\beta$  portant celle  $Q_\beta$ .



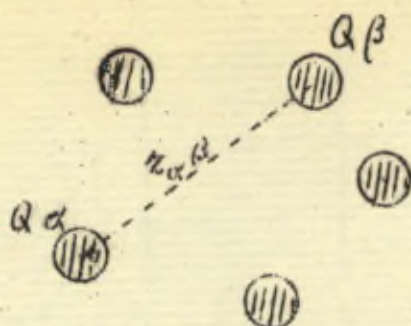


fig.4

L'énergie potentielle de cette molécule est donnée par (58)

$$E_{\text{pot}} = 1/2 \sum_{\alpha=1}^N Q_\alpha V(\alpha) \quad (1.20)$$

où  $V(\alpha)$  est la fonction potentielle agissant sur la particule  $\alpha$  et due aux autres charges entourant celle-ci. Dans le cas où l'interaction serait de nature purement électrostatique, l'on aurait

$$V(\alpha) = \frac{1}{\epsilon_0} \left( \frac{Q_1}{r_{1,\alpha}} + \dots + \frac{Q_{\alpha-1}}{r_{\alpha-1,\alpha}} + \frac{Q_{\alpha+1}}{r_{\alpha+1,\alpha}} + \dots + \frac{Q_N}{r_{N,\alpha}} \right) \\ = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_j' \frac{Q_j}{r_{\alpha j}} \quad (1.21)$$

L'accent sur le signe sommatoire rappelle que la sommation porte sur toutes les valeurs de  $j$  depuis 1 jusqu'à  $N$  à l'exclusion de  $\alpha$ . Pour tenir compte d'interaction centrales, non seulement électrostatiques, mais d'un type quelconque entre les atomes, nous prendrons une fonction potentielle plus générale que nous écrirons

$$V(\alpha) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_j' f_{\alpha j}(r_{\alpha j}) \quad (1.22)$$

Dans cette formule les fonctions  $f_{\alpha j}$  sont telles que

$$f_{\alpha j}(r_{\alpha j}) \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad r_{\alpha j} \rightarrow \infty \quad (1.23) \\ f_{\alpha j}(r_{\alpha j}) \rightarrow \infty \quad \text{si} \quad r_{\alpha j} \rightarrow 0$$

et obéissent aux conditions

$$Q_\alpha f_{\alpha j}(r_{\alpha j}) = Q_j f_{j\alpha}(r_{\alpha j}) \quad (1.24)$$

qui dans le cas électrostatique se ramènent simplement à

$$\frac{Q_\alpha Q_j}{r_{\alpha j}} = \frac{Q_j Q_\alpha}{r_{\alpha j}}$$



En général les fonctions  $f(\alpha)$  <sup>et</sup> dès lors l'énergie potentielle se présenteront sous forme d'un développement en série (59,60).

Passons maintenant au problème du mouvement de la molécule envisagée

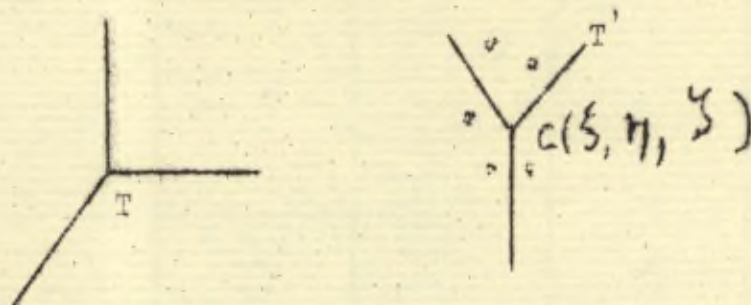


fig.5

Les variables de configuration sont alors les 3 coordonnées  $\xi, \eta, \zeta$  du centre de gravité C de la molécule par rapport au trièdre inertial T et les 3 angles d'Euler  $\psi, \theta, \varphi$  fixant l'orientation du trièdre mobile T' invariablement lié à la molécule supposée rigide, par rapport au trièdre inertial T. Ces 6 degrés de liberté  $\xi, \eta, \zeta, \psi, \theta, \varphi$  fixent les mouvements d'ensemble de la molécule. Il reste (6I)

$$I \equiv 3N - 6$$

degrés de liberté internes reliés aux mouvements de vibration internes des atomes. Ceux-ci sont décrits par les I coordonnées normales internes  $q_1 \dots q_I$ . En exprimant l'énergie potentielle de la molécule à l'aide de ces coordonnées l'on a, par définition,

$$\left( \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial q_1} \right)_{q_1=0} = 0 \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial^2 E_{\text{pot}}}{\partial q_1^2} \right)_{q_1=0} > 0 \quad (1.26)$$

1=1, ... I

Pour des déplacements suffisamment petits autour de la position d'équilibre, l'énergie potentielle est donc une forme quadratique normale définie positive des  $q_1$  telle que

$$E_{\text{pot}} = 1/2 \sum_{i=1}^I \left( \frac{\partial^2 E_{\text{pot}}}{\partial q_i^2} \right)_{q_i=0} q_i^2 \quad (1.26)$$



Pour des déplacements plus grands à partir de la position d'équilibre il s'introduit dans le développement de  $E_{\text{pot}}$  des termes supérieurs en  $q_1$  qui fixent l'anharmonicité du mouvement. Les fréquences de vibration internes sont reliées à l'énergie potentielle par les relations

$$V_1^2 = \frac{1}{4N^2 m_{\text{red}}} \left( \frac{\partial^2 E_{\text{pot}}}{\partial q_1^2} \right)_{q_1=0} \quad (1.27)$$

$m_{\text{red}}$  étant la masse réduite (62) correspondante.

Exprimons le moment électrique  $\mu$  de la molécule en fonction des coordonnées normales internes, les fréquences  $V_1$  actives dans l'infrarouge proche sont, en vertu du principe de correspondance, telles que

$$\frac{\partial \mu}{\partial q_i} \neq 0 \quad (1.28)$$

Si nous approchons de notre molécule d'autres particules exerçant des actions appréciables, les fréquences de vibration subiront des modifications.

Considérons, pour fixer les idées, une molécule diatomique. Son énergie potentielle est donnée par

$$E_{\text{pot}} = 1/2 Q_1 V^{(1)} + 1/2 Q_2 V^{(2)} = Q_1 V^{(1)} = Q_2 V^{(2)} \quad (1.29)$$

en vertu de (1.20) et (1.24)

La distance  $r_e$  à l'équilibre entre les 2 atomes est donnée par

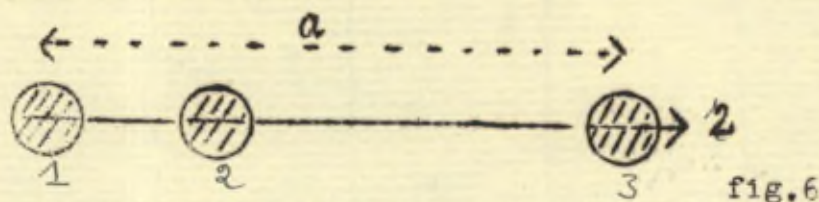
$$\left( \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial r} \right)_{r=r_e} = 0 \quad (1.30)$$

et la fréquence de vibration par

$$V^2 = \frac{1}{4N^2 m_{\text{red}}} \left( \frac{\partial^2 E_{\text{pot}}}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} \quad (1.31)$$



Approchons une troisième particule de telle manière que les 3 particules soient sur une ligne droite et soit  $a$  la distance entre les atomes les plus éloignés.



In vertu de (1.22) l'énergie potentielle du système est maintenant pour une valeur de  $a$  donnée

$$E_{\text{pot}}(r) = \frac{q_1}{\epsilon_0} f_{12}(r) + \frac{q_1}{\epsilon_0} f_{13}(a) + \frac{q_2}{\epsilon_0} f_{23}(a-r) \quad (1.32)$$

La nouvelle position d'équilibre est définie par

$$\left( \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial r} \right)_{r=r'_e} = \left[ \frac{q_1}{\epsilon_0} \left( \frac{\partial f_{12}}{\partial r} \right) + \frac{q_2}{\epsilon_0} \left( \frac{\partial f_{23}}{\partial r} \right) \right]_{r=r'_e} = 0 \quad (1.33)$$

et la fréquence de vibration devient

$$\nu^2 = \frac{1}{4 \mu^2 m_1 z} \left[ \frac{q_1}{\epsilon_0} \left( \frac{\partial^2 f_{12}}{\partial r^2} \right) + \frac{q_2}{\epsilon_0} \left( \frac{\partial^2 f_{23}}{\partial r^2} \right) \right]_{r=r'_e} \quad (1.34)$$

La modification de la fréquence de vibration résulte donc

1. d'un déplacement de la distance d'équilibre de  $r_e$  à  $r'_e$
2. de l'apparition d'un second terme dans (1.34)

Le calcul de Bauer et Magat (79) effectué pour l'eau en se basant sur la théorie électrostatique de la liaison d'hydrogène montre que c'est surtout le premier effet qui est responsable de la variation observée de fréquence de la vibration de valence OH lors de l'association.

Considérons ainsi le spectre d'absorption de l'alcool éthylique dans le tétrachlorure de carbone dans la région du premier harmonique de la vibration de valence OH ( $1,5 \mu$ ). On observe 2 groupes de bandes.

1. les bandes d'absorption dues à la vibration OH; ces bandes gar-



dent leur fréquence quelle que soit la concentration de l'alcool. Nous devons en conclure, d'après ce qui précède, que le champ exercé par les molécules voisines sur le groupe OH est faible;

- les bandes d'absorption OH. Celles-ci se modifient de façon caractéristique à concentration croissante (fig. 7, 8, 9). A concentration très faible l'on a une bande fine située à  $7150 \text{ cm}^{-1}$ , à concentration croissante apparaît une large bande d'absorption vers  $6500 \text{ cm}^{-1}$ . Les mêmes phénomènes se reproduisent dans la fondamentale et les harmoniques supérieurs (63, 64, 65). Ceci montre que la vibration OH est puissamment influencée par des molécules voisines et constitue une preuve directe de ce que l'association se fait par l'intermédiaire de ce groupe (12).

Le dédoublement de la bande OH prouve que l'interaction des dipôles d'alcool rentre dans la classe des dipôles faibles, puisque aux 2 valeurs de la fréquence de la vibration de valence OH doivent correspondre 2 valeurs de l'interaction intermoléculaire  $e_1$  et  $e_2$ .

Au contraire, dans le cas des dipôles forts, nous devons nous attendre à un déplacement continu de la bande avec la concentration. Des exemples d'un tel comportement ont été donnés p.ex. par Gobeau étudiant l'influence des perchlorates sur le spectre Raman des alcools et de l'acétone. (76)



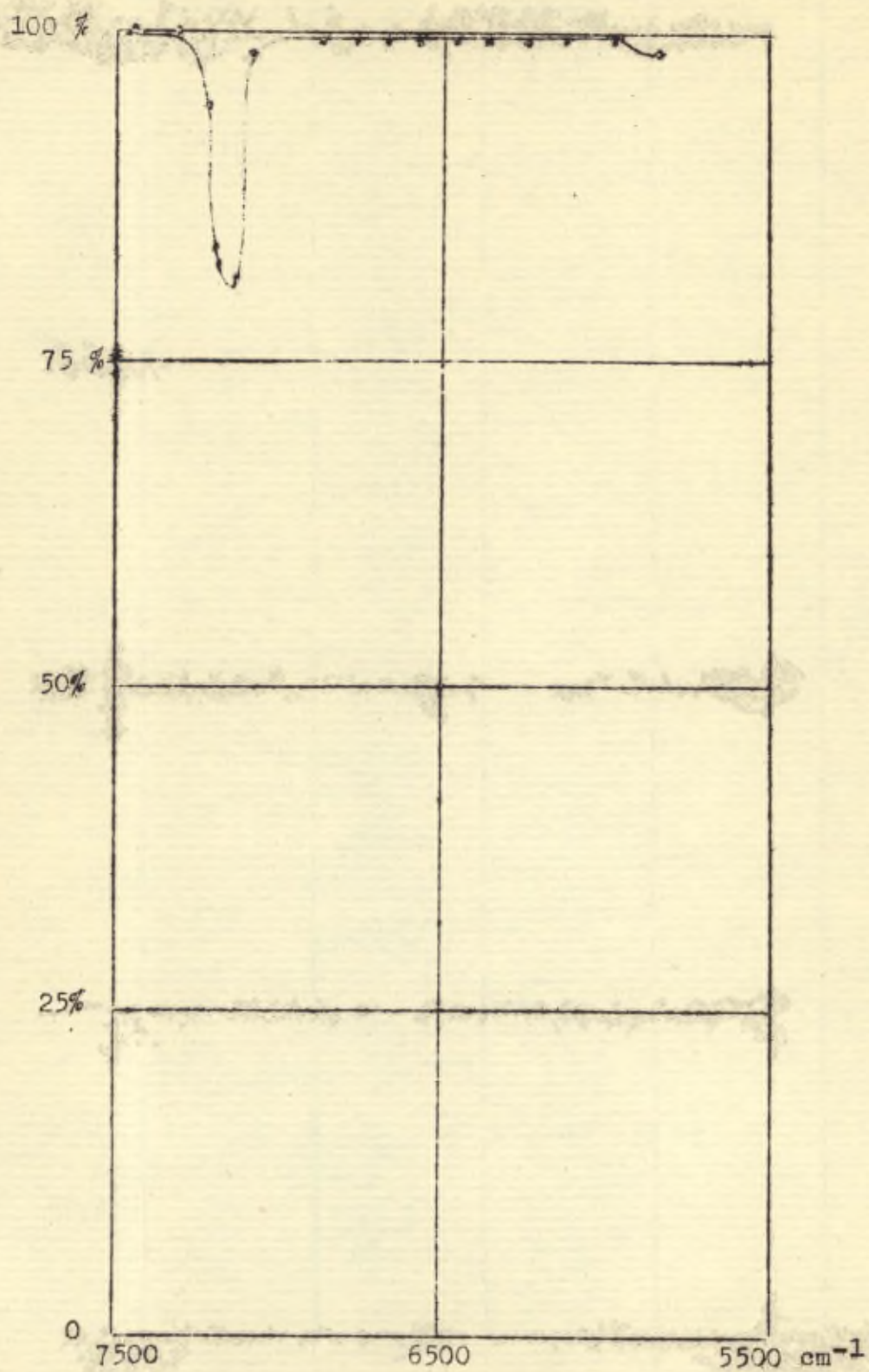


fig.7. 0,03% alcool + 99,97% CCl<sub>4</sub>  
cuvettes 15 cm; t° : 20°C



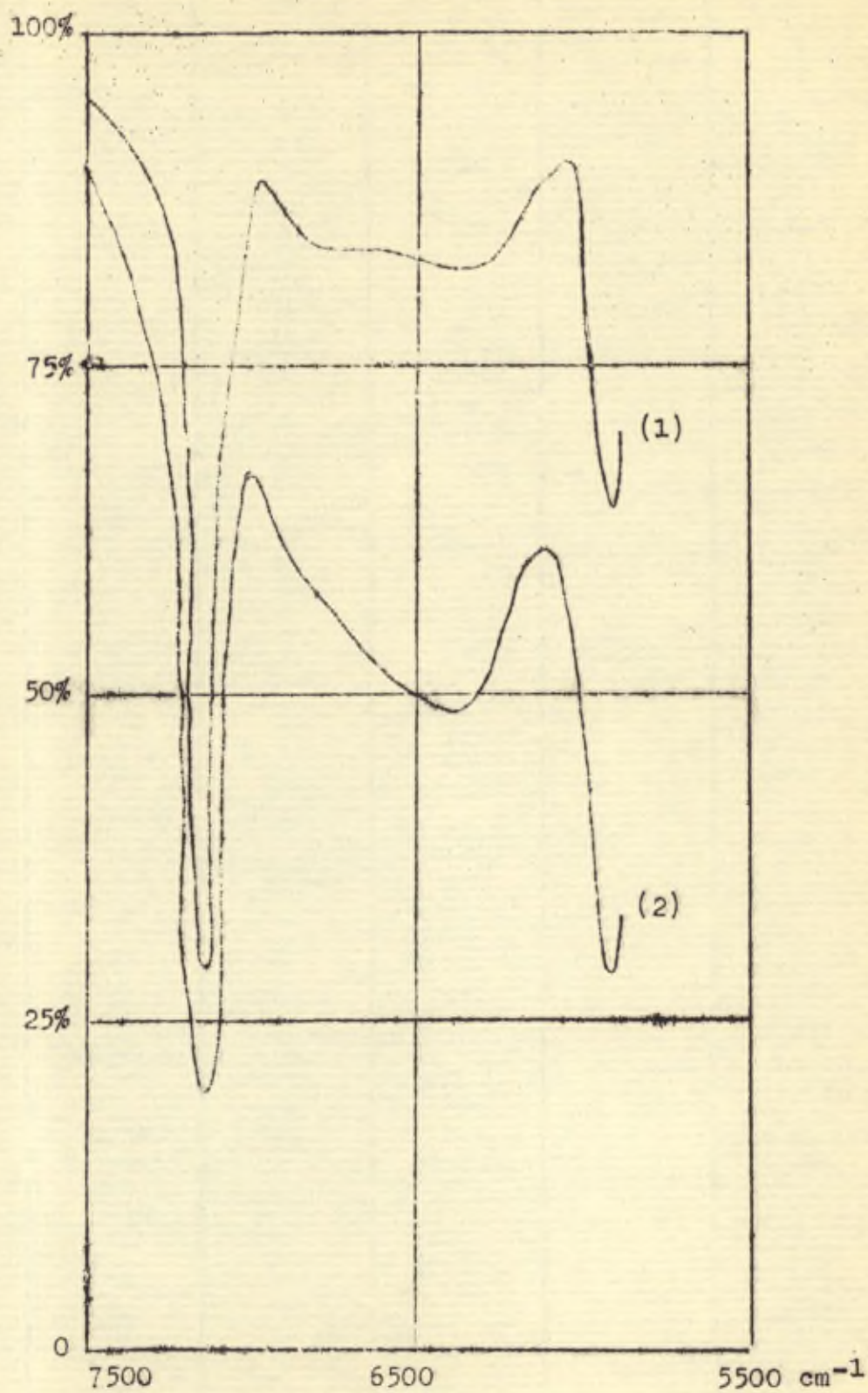


fig.8. : (1) 2% alcool + 98% CCl<sub>4</sub>  
(2) 5% alcool + 95% CCl<sub>4</sub>  
cuvettes 3 cm ; t° : 20°C



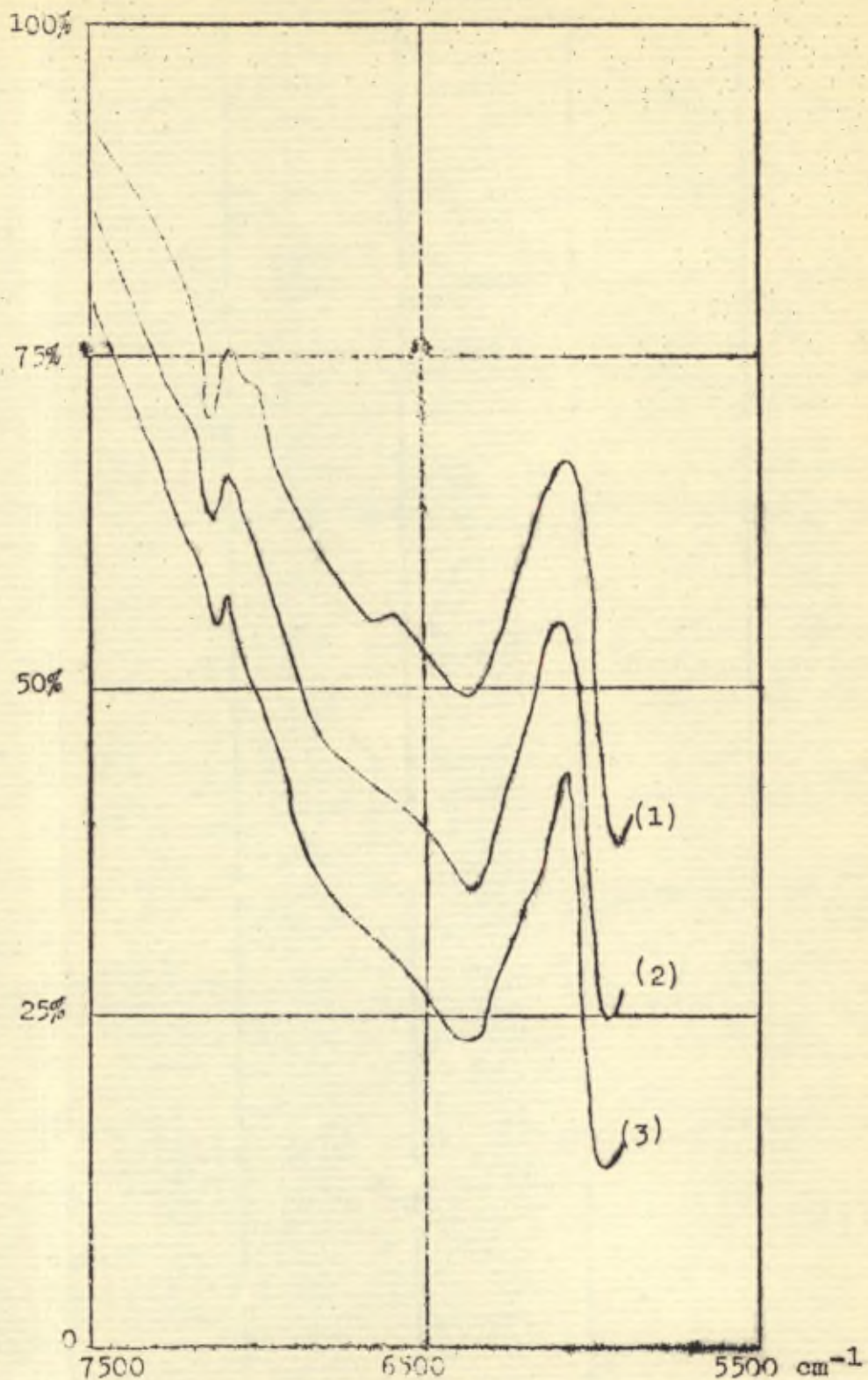


fig.8 (1) 50%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + 50%  $\text{CCl}_4$   
 (2) 75%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + 25%  $\text{CCl}_4$   
 (3) 100%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   
 cuvettes 2 mm. solution/ 3 mm.  $\text{CCl}_4$  pur ;  $t^\circ$  :  $20^\circ\text{C}$



## V.

Comme nous venons de le voir, le dédoublement de la bande CH avec la concentration permet de déceler spectroscopiquement l'association des solutions d'alcool et de la localiser au groupe CH. Il est dès lors naturel de se demander si, en partant de l'intensité relative des bandes mono- et polymoléculaires, il n'est pas possible de déduire la proportion relative des molécules libres et associées. Ceci a été fait par Badger et Bauer (66) en étudiant spectroscopiquement l'équilibre entre les monomolécules et les bimolécules dans la vapeur de l'acide acétique. Les résultats ainsi obtenus étaient d'accord avec ceux obtenus antérieurement par des déterminations précises de la densité de vapeur (67,68) quoique moins nettes par suite de difficultés techniques. Fox et Martin effectuèrent des calculs du même type pour des solutions de phénol (69) qui furent aussi étudiées par Mecke et Kempter (56).

La détermination spectroscopique du degré d'association de base sur l'application de la loi de Beer-Lambert (24,66,69). Celle-ci donne la variation du coefficient de transmission en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante  $d$  et de la concentration des systèmes oscillants  $c_0$ .

Elle s'écrit  $I = I_0 e^{-\epsilon c_0 d}$  (1.35)

où  $I$  est l'intensité à la sortie de la couche absorbante,  $I_0$  l'intensité du faisceau incident et  $\epsilon$  le coefficient d'extinction.

La densité optique définie par

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (1.36)$$

est donc proportionnelle à la concentration des systèmes oscillants avec la fréquence envisagée.

En mesurant la densité optique au maximum d'absorption de la bande

$$D = \epsilon_{\max} C_0 d \log_{10} e \quad (1.37)$$

et en déterminant le coefficient  $\epsilon_{\max}$  nous aurons la concentration des particules absorbantes. Les mesures de concentration qui vont suivre, sont toutes basées sur la relation (1.37), appliquée à la bande moléculaire OH.

Notons pourtant que la loi de Beer-Lambert est une loi limite et peut n'être qu'imparfaitement vérifiée (3,24). Pourtant dans le cas de la bande CH à  $5950 \text{ cm}^{-1}$  il n'apparaît aucun écart systématique à la loi, ainsi que le montre la fig.10 (70)

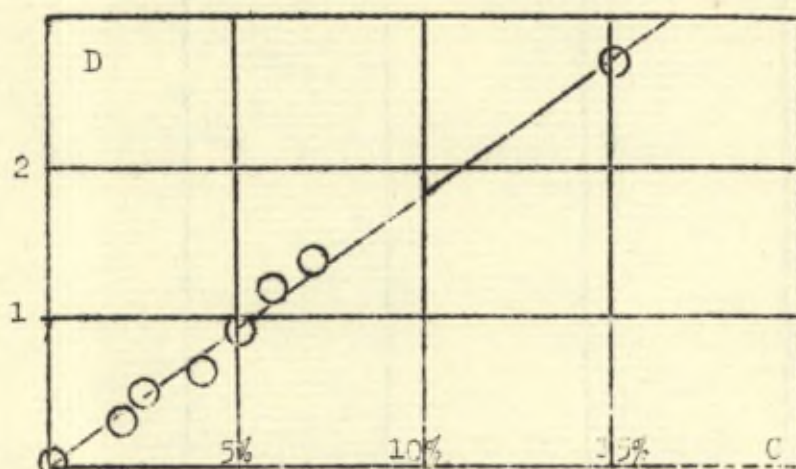


fig.10

Vérification de la loi de Beer-Lambert pour le I.

harmonique de la bande : CH (  $5950 \text{ cm}^{-1}$  )

Au contraire (cmp.fig.12) la densité optique de la bande monomoléculaire OH présente des écarts systématiques à la loi de Beer-Lambert à partir des concentrations très faibles. Ces écarts systématiques



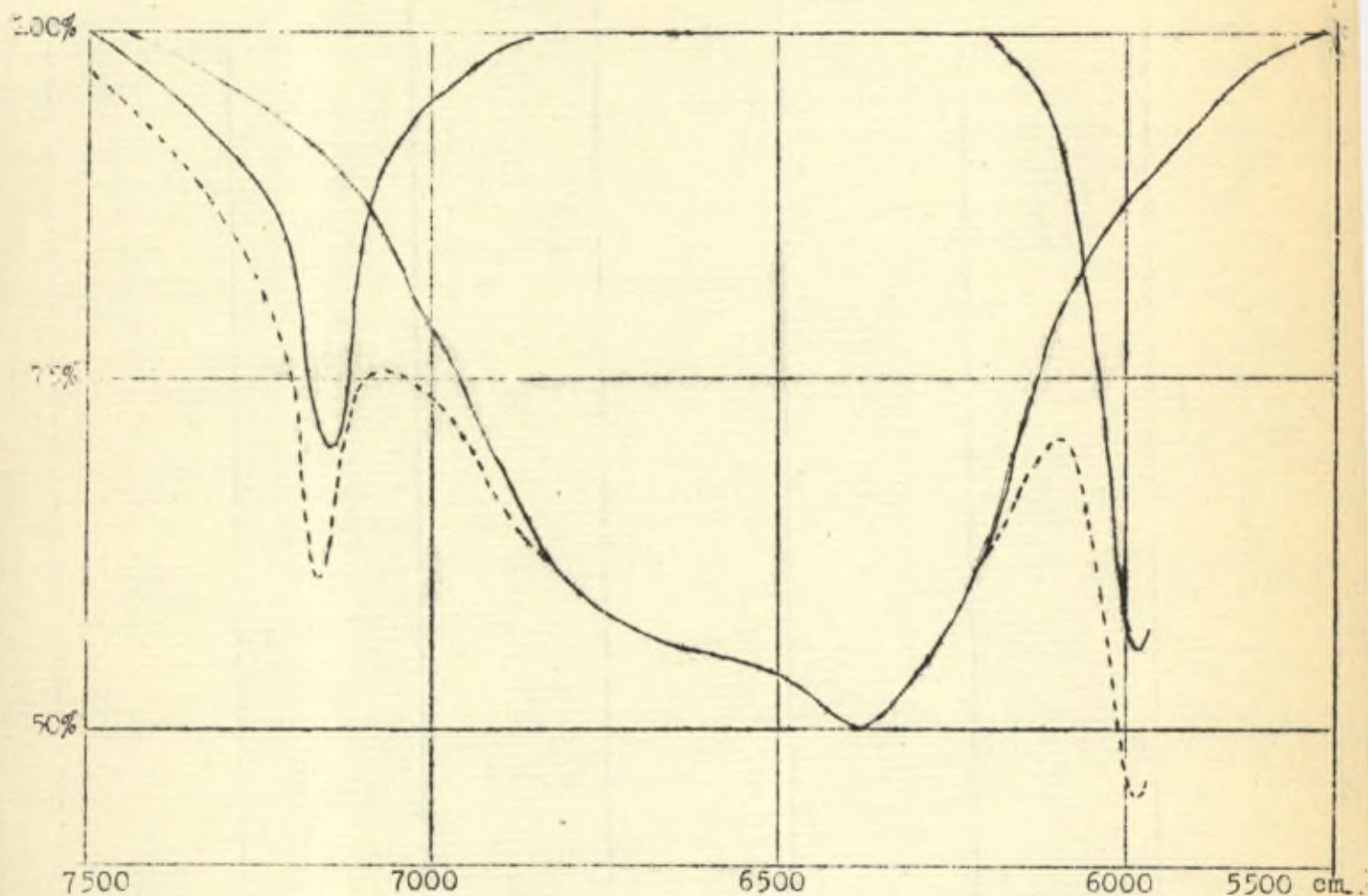


fig.11. Exemple de séparation graphique des bandes OH mono- et molymoléculaires

sol: 25%  $C_2H_5OH$  + 75%  $CCl_4$  ; env.0,5 mm./0,2 cm.;

t°: 20°C.

vont de pair avec l'apparition, bien visible dans la fondamentale, de la bande polymoléculaire. Il est donc naturel d'interpréter ces écarts comme dus à l'association.

Une autre difficulté provient de ce que la bande polymoléculaire est large et masque partiellement la bande monomoléculaire. C'est pour éviter cette difficulté que nous avons effectué nos mesures d'intensité dans la région du I. harmonique où l'intensité de la bande polymoléculaire est relativement plus faible que dans la fondamentale. La séparation des bandes, nécessaire pour des mesures effectuées avec des solutions concentrées en alcool, a été effectuée par voie graphique suivant la méthode de Fox et Martin (69). La fig.11 donne un exemple d'une telle séparation. Cette séparation, toujours approximative, est dans le cas des solutions concentrées la principale source d'erreur dans l'évaluation de la densité optique.

Au lieu de mesurer la densité optique au maximum d'absorption et d'en déduire par la formule (1.37) la concentration des particules,

l'on peut également envisager l'absorption intégrale définie par

$$D = \int_{\nu_1}^{\nu_2} D d\nu = c_0 d \log_{10} e \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon(\nu) d\nu = \alpha c_0 d \quad (1.38)$$

où l'intégration est étendue à toute la bande d'absorption. Or, par

suite de la séparation graphique nécessaire, il est beaucoup plus

facile de déterminer approximativement la profondeur de la bande que

sa surface, autrement dit, il est plus facile de déterminer  $\epsilon_{\max}$

que  $\int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon(\nu) d\nu$ . Aussi, avons nous toujours choisi la première méthode.

Ceci est d'autant plus justifié que pour toute une série de formes



de bandes d'absorption simples, l'on a (71)

$$\frac{A}{f \epsilon_{\max}} = c \underline{t} \quad (1.39)$$

où A désigne l'aire de la bande,  $f$  la demi-largeur de telle façon que si nous pouvons considérer  $f$  comme constante dans les diverses conditions expérimentales utilisés, ce qui est bien le cas, les 2 méthodes deviennent équivalentes.

Chapitre II.

L'association de l'alcool éthylique dans  
un solvant inerte.

I.

L'association bimoléculaire des alcools.

Nous avons commencé par étudier des solutions très diluées d'alcool éthylique dans le tétrachlorure de carbone. Les densités optiques déterminées en fonction de la concentration d'alcool exprimée en % par 100 cc de solution sont reproduites sur la fig. 12.

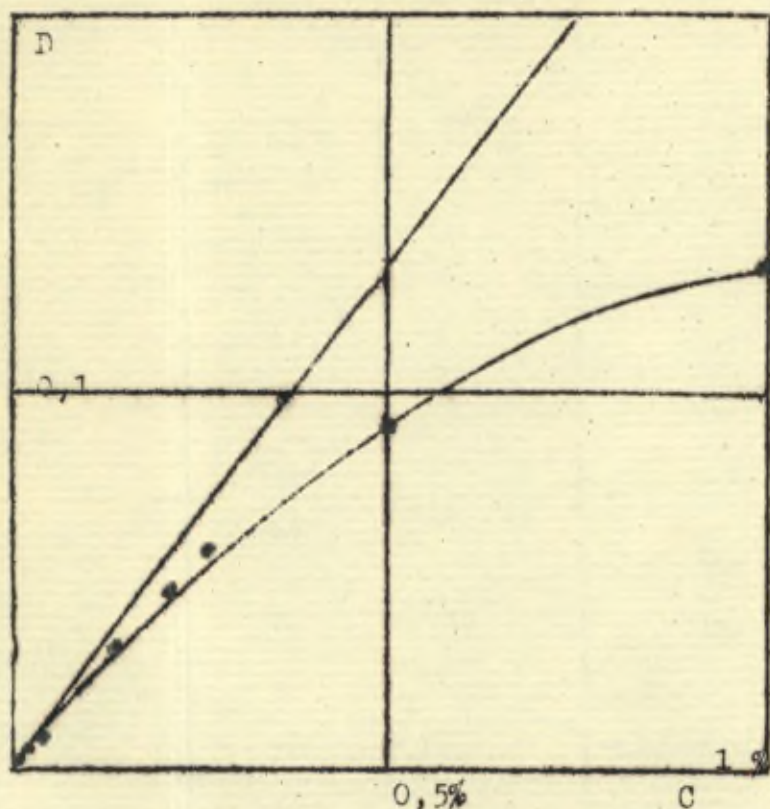


fig. 12. Densité optique de la bande monomoléculaire OH pour des concentrations faibles en alcool.  
( 1<sup>er</sup> harmonique)

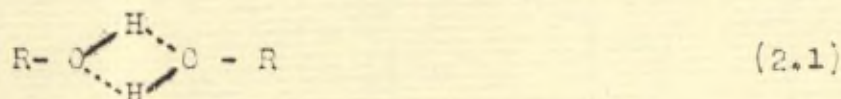
La droite représente la loi de Beer-Lambert en admettant que toutes les particules d'alcool dissoutes vibrent avec la fréquence caractéristique du groupe OH des monomolécules. Les écarts observés à cette droite dès les concentrations très faibles de l'ordre de 0,25 %



montrent que dès ces concentrations les molécules d'alcool s'associent.

En solution suffisamment diluée il suffit de ne tenir compte que des monomolécules d'alcool  $A_1$  et de bimolécules  $A_2$ . Parmi ces dernières nous pouvons encore distinguer 2 espèces:

I. des bimolécules symétriques où les deux OH jouent des rôles similaires et possèdent des fréquences de vibration voisines



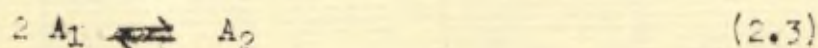
Dans cette formule R représente le groupement alkyle  $C_2H_5$ . Remarquons que par suite de l'addition vectorielle des moments électriques le moment électrique résultant du complexe (2.1) sera nul (18,19).

II. des bimolécules asymétriques dans lesquelles les 2 OH jouent des rôles différents

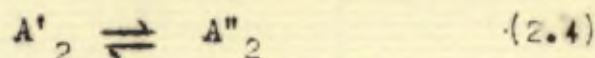


Dans les complexes (2.2) le moment électrique résultant est distinct de zéro. D'autre part l'hydrogène du groupe OH inférieur ne doit être que faiblement perturbé par l'oxygène du groupe hydroxyle supérieur et dès lors continuer à vibrer avec une fréquence voisine de la fréquence monomoléculaire.

Nous avons d'une part l'équilibre chimique entre les monomolécules et les bimolécules d'alcool



d'autre part un équilibre chimique entre les 2 espèces de complexes (2.1) et (2.2)



Nous avons donc les lois d'action de masses

$$\frac{C_1^2}{C_2} = K_2 (T) \quad (2.5) \quad \text{et} \quad \frac{C_2'}{C''_2} = G (T) \quad (2.6)$$

La concentration des groupes hydroxyles vibrant avec la fréquence monomoléculaire est donnée en vertu de (2.6) par

$$C_0 = C_1 + \frac{C_2}{1 + G(T)} \quad (2.7)$$

Comme d'autre part la concentration totale en molécules d'alcool est donnée par

$$C = C_1 + 2 C_2 \quad (2.8)$$

la loi de Beer-Lambert (op, chap. I) combinée à l'équation de Guldberg et Waage (2.5) conduit à la relation

$$\frac{(2D - \frac{K}{1+G} C)^2}{2(2 - \frac{1}{1+G}) (KC - D)} = \frac{K_2}{2} \quad (2.9)$$

dans laquelle nous avons posé

$$K \equiv \epsilon_{\max} d \log_{10} e \quad (2.10)$$

Dans la formule (2.9) nous connaissons  $c$  et nous mesurons  $D$ . La valeur de  $K$  déterminée à partir de la fig. 12 est égale à 0,27 en % par 100 cc de solution et pour une épaisseur de 1 cm. de couche absorbante.

Considérons d'abord les 2 cas limites suivants:

1. Formation de bimolécules symétriques (2.1) seulement. Alors en

$$\text{vertu de (2.6)} \quad G = \infty \quad (2.11)$$



Les valeurs de  $K_2$  calculées à partir des données de la fig.12 en utilisant les formules (2.9) et (2.11) se trouvent renseignées dans le tableau II.

C	D	$K_2$ (293)
0,1	0,024	1,42
0,2	0,044	1,44
0,3	0,061	1,40
0,4	0,077	1,41
0,5	0,092	1,45
0,6	0,104	1,39
0,7	0,114	1,28
1	0,135	1

Tableau II.

On voit nettement que la loi de Guldberg et Waage est vérifiée jusqu'à une concentration de  $\sim 0,6\%$ . A partir de cette concentration apparaissent des écarts systématiques.

## 2. Formation de bimolécules assymétriques uniquement:

$G = 0$  (2.12)

Dans ces conditions l'on obtient:

C	I	$K_2$ (293)
---	---	-------------

0,1	0,024	0,99
0,2	0,044	0,93
0,3	0,061	0,82
0,4	0,077	0,80
0,5	0,092	0,78
0,6	0,104	0,69

Tableau III.

Le tableau II montre que l'hypothèse d'une formation prépondérante de bimolécules assymétriques doit être rejetée, puisque la loi de Guldberg et Waage ne se trouverait alors vérifiée à aucune des concentrations envisagées.

Notons pourtant que nos mesures ne sont pas en désaccord avec la formation d'un petit nombre de bimolécules assymétriques aux concentrations envisagées. Si nous posons par exemple

$$G = 19 \quad (2.13)$$



ce qui revient à admettre que sur 20 bimolécules formées 19 sont symétriques et 1 assymétrique, l'on trouve les valeurs de  $K_2$  suivantes:

C	D	$K_2$ (293)
0,1	0,024	1,40
0,2	0,044	1,39
0,3	0,061	1,33
0,4	0,077	1,37
0,5	0,092	1,40
0,6	0,104	1,31

Tableau IV.

La constante de  $K_2$  est pratiquement aussi bonne que dans le cas du tableau I. La formation prépondérante de molécules de moment électrique nul est d'accord avec la mesure de la constante diélectrique (22), ainsi qu'avec les mesures effectuées avec le phénol par Fox et Martin (69).

Donformément aux tableaux précédents nous adopterons comme valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'association bimoléculaire de l'alcool éthylique dans le tétrachlorure de carbone à 20°C

$$K_2 = 1,40 \pm 0,05 \text{ en } \% \text{ par } 100 \text{ cc de solution} \quad (2;14)$$

ou

$$K_2 = 0,24 \pm 0,01 \text{ en moles par litre}$$

## II.

### L'association supérieure de l'alcool éthylique.

Abandonnant le domaine des solutions diluées nous avons effectué une série de mesures portant sur les concentrations les plus diverses. La fig. 14 reproduit les densités optiques ainsi déterminées pour la bande monomoléculaire. L'on voit que le nombre de groupes hydroxyles vibrant avec la fréquence monomoléculaire augmente d'abord très rapidement pour atteindre et conserver une valeur quasiment constante dans



les solutions très concentrées d'alcool.

Remarquons que la passage des solutions très concentrées en alcool à l'alcool pur se fait de manière très continue ainsi que le montrent les fig. 7, 8 et 9. La structure de ces solutions très concentrées doit donc se rapprocher graduellement de celle de l'alcool pur. Cette dernière a été étudiée dans le cas des alcools méthylique et éthylique au moyen des rayons X par Harvey-Zachariasen (16,17). La fig. 13 représente schématiquement l'arrangement des particules

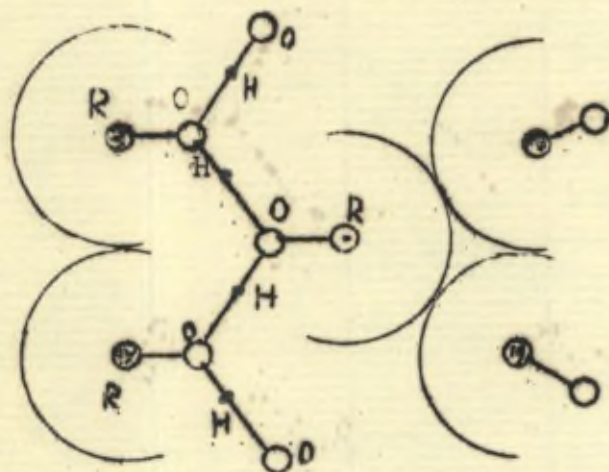


fig.13.

Structure de l'alcool liquide d'après Zachariasen (16,17)

Les particules voisines d'une molécule donnée sont disposées du côté des atomes H et O. On peut dire qu'une molécule d'alcool est liée à 3 voisines. A chaque instant un certain nombre de telles liaisons se forment et se défont. La fig. 9 nous indique que le nombre de liaisons hydroxyles libres dans l'alcool pur est, de

$$\frac{n_e}{n} = 1,33 \% \quad \dots \quad (2.15)$$

Or, l'énergie libérée lors du passage d'un groupe hydroxyle de l'état libre à l'état associé est donné par la formule de Boltzmann

$$\frac{n_e}{n_a} = e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.16)$$



où  $n_e$  est le nombre de groupes hydroxyles libres et  $n_a$  celui des groupes associés. D'où grâce à (2.15) à 20°C

$$E_2 = 2,9 \text{ cal} \quad (2.17)$$

La chaleur d'évaporation  $Q$  doit être grossièrement égale à  $3 H_2$ , puisque chaque molécule est liée à 3 voisines. Dès lors

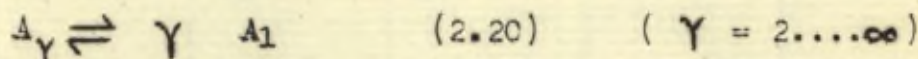
$$Q \sim 8,7 \text{ cal} \quad (2.18)$$

alors que la valeur expérimentale est (66)

$$Q = 7,6 \text{ cal} \quad (2.19)$$

l'accord est donc très satisfaisant.

Revenons au problème des solutions concentrées. Dans celle-ci il y a équilibre chimique entre tous les complexes qui peuvent s'y former (77). Toutes les réactions d'association



doivent posséder une affinité nulle. D'où les conditions

$$\mu_Y = Y \mu_1 \quad (2.21)$$

dans lesquelles  $\mu_Y$  désigne le potentiel chimique de Gibbs du complexe  $Y$ . Or, si nous ne tenons compte que de l'interaction entre les molécules d'un même complexe nous pouvons écrire (57)

$$\mu_Y = \mu_Y^0 + kT \log c_Y \quad (2.22)$$

où  $\mu_Y^0$  est indépendant de la composition chimique du système.

(2.21) peut encore s'écrire

$$\frac{c_1^Y}{c_Y} = e^{\frac{\mu_Y^0 - Y \mu_1^0}{kT}} \quad (2.23)$$

d'où 
$$K_Y = \frac{c_1^Y}{c_Y} \quad (2.24)$$

en posant

$$K_Y = e^{\frac{\mu_Y^0 - Y \mu_1^0}{kT}} \quad (2.25)$$



Or on a la relation

$$C = \sum_{Y=1}^{\infty} Y C_Y \quad (2.26) \quad \text{ou} \quad \sum_{Y=1}^{\infty} Y \frac{C_Y}{C} = 1 \quad (2.27)$$

Grâce à (2.27) et en introduisant le degré de dissociation monomoléculaire  $\alpha$  défini par  $\alpha = \frac{C_1}{C}$  (2.28)

la série (2.27) s'écrit

$$\alpha + \sum_{Y=2}^{\infty} Y \frac{\alpha Y C^{Y-1}}{K_Y} = 1 \quad (2.29)$$

Cette série nous donne une relation entre la concentration des monomolécules, la concentration totale en alcool et les diverses constantes de Guldberg et Waage. Pour la rendre accessible au contrôle expérimental il faut préalablement étudier les relations qui lient les diverses constantes de Guldberg et Waage ou encore grâce à (2.25) les valeurs de  $M_Y^C$  pour différentes valeurs de l'indice  $Y$ .

Posons  $M_Y^C \equiv Y M_Y^{OX}$  (2.30)

$M_Y^{OX}$  se rapporte donc à une molécule d'alcool placée dans un complexe  $Y$ . Lorsque  $Y$  devient très grand l'état de la molécule dans le complexe devient identique à celui dans le liquide, donc

$$\lim_{Y \rightarrow \infty} M_Y^{OX} = M^{OC} \quad (2.31)$$

où l'indice  $Y$  se rapporte à l'état liquide.

Nous avons donc d'une part  $M_1^C$  pour les molécules d'alcool libres, d'autre part  $M_{\alpha}^{ol}$  pour les molécules comprises dans un complexe étendu. Le problème est de déterminer la valeur de  $M_Y^{OX}$  pour les valeurs de  $Y$  intermédiaires.

Le cas le plus simple serait celui où toutes les particules associées se trouveraient dans le même état (cp. fig. 15a)

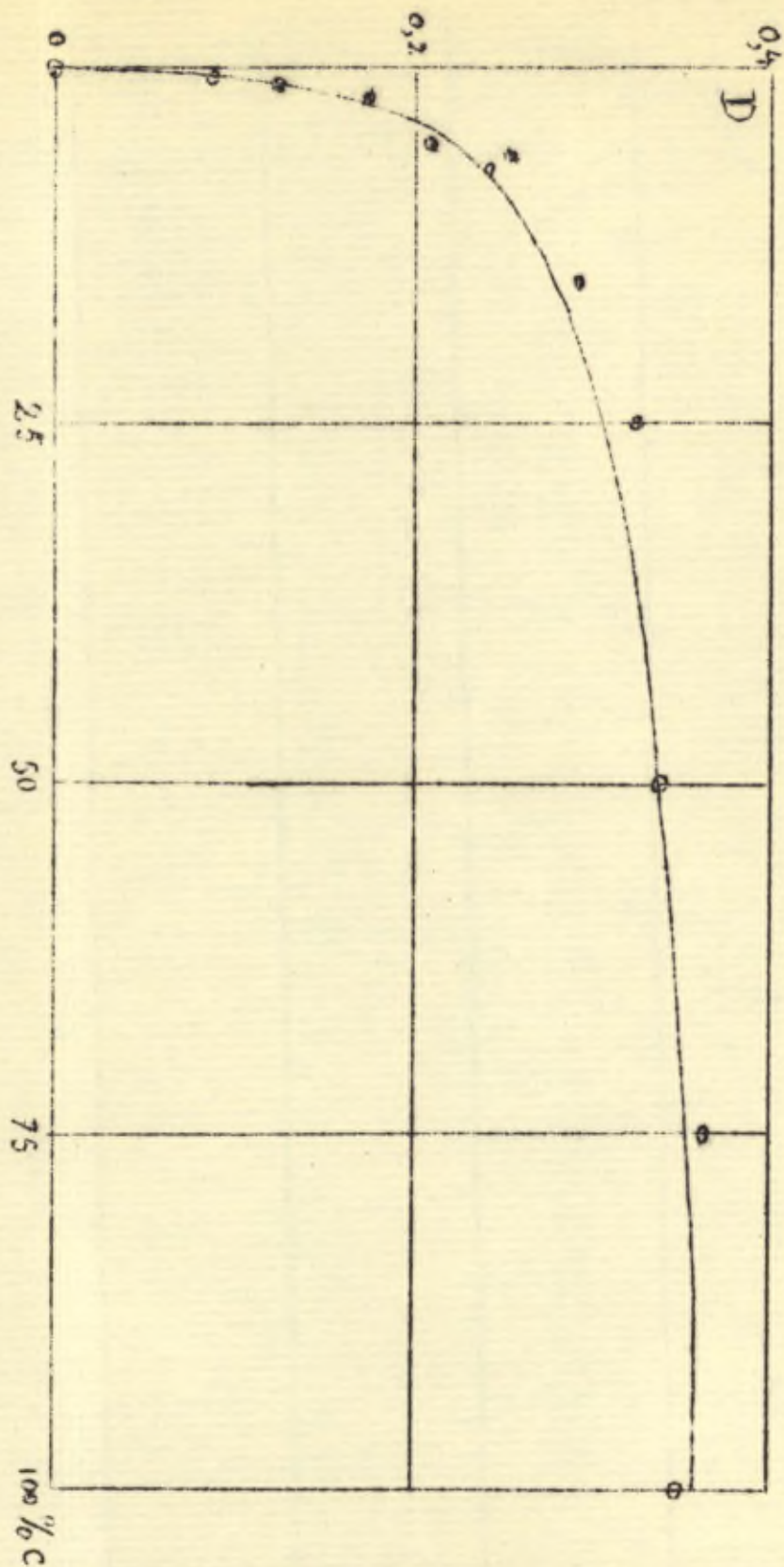
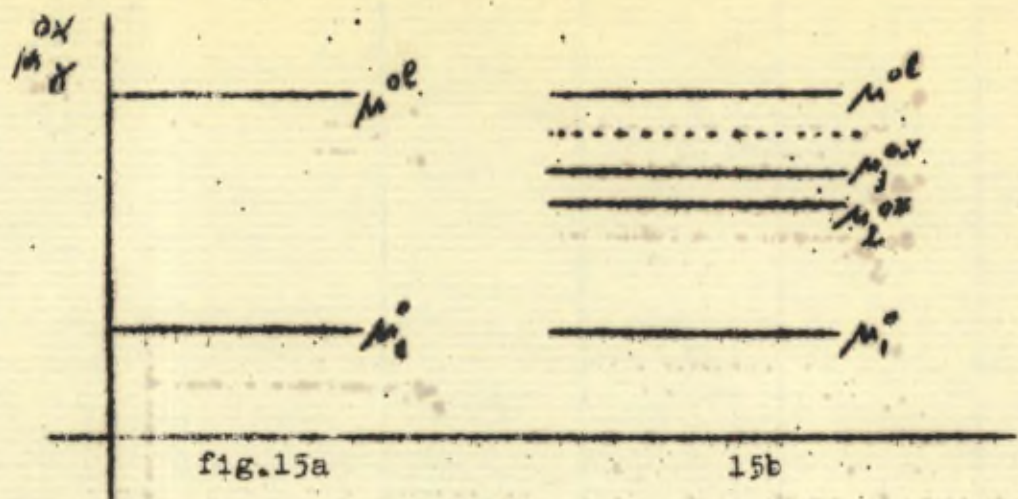


fig.14. Densité optique de la bande monomoléculaire OH  
 en fonction de la concentration de l'alcool  
 (1<sup>er</sup> harmonique)





l'on aurait alors  $\mu_Y^{ox} \approx \mu^{ol}$  ( $Y = 2 \dots \infty$ ) (2.32)  
 En effectuant les calculs dans cette hypothèse on obtient aucun accord avec l'expérience, de sorte que l'hypothèse (2.32) est à rejeter. L'état des molécules dans les complexes doit donc varier progressivement depuis les bimolécules jusqu'aux complexes les plus étendus et les  $\mu_Y^{ox}$  s'échelonnent entre les 2 valeurs extrêmes  $\mu_1^o$  et  $\mu^{ol}$  (cp. fig. 15b).

Si nous posons  $\frac{\mu^{ol}}{\mu_1^o} = a$  (2.33) pour une température T donnée une disposition progressive simple des  $\mu_Y^{ox}$  sera réalisée par la

$$\frac{\mu_Y^{ox}}{\mu_1^o} = \frac{(Y-1)a + 1}{Y} \quad (2.34)$$

En effet, pour  $Y = 1$  et  $Y = \infty$  on retrouve respectivement  $\mu_1^o$  et  $\mu^{ol}$ , pour les valeurs de l'indice intermédiaire les  $\mu_Y^{ox}$  s'échelonnent suivant la fig. 15b, dans laquelle nous avons adopté pour fixer les idées la valeur  $a = 3$ .

En vertu de (2.34) l'on aura

$$\mu_Y^{ox} = Y \mu_Y^{ox} = (Y-1) \mu^{ol} + \mu_1^o \quad (2.35)$$



$$\bar{K}_Y = e^{\frac{(Y-1)(\mu_{10}^{al} - \mu_1^o)}{kT}} \quad (2.36)$$

d'où en posant  $\bar{K} = e^{\frac{\mu_{10}^{al} - \mu_1^o}{kT}}$  (2.37)

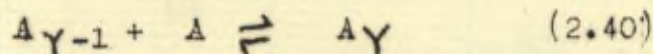
la série (2.29) devient

$$\sum_{Y=1}^{\infty} Y \frac{\alpha^Y c^{Y-1}}{K^{Y-1}} = 1 \quad (2.38)$$

en effectuant la sommation on obtient

$$K(T) = \frac{\alpha c}{1 - \sqrt{\alpha}} \quad (2.39)$$

Cette formule a déjà été utilisée précédemment par Mecke et Kempter (56) pour l'association du phénol. Ces auteurs l'ont obtenu en égalant les diverses constantes d'équilibre des réactions



Nous avons préféré donner une démonstration de (2.39) qui mette en évidence sa relation avec l'état thermodynamique des particules associées.

Le tableau V donne quelques valeurs de  $K(T)$  calculées à partir de la courbe de la fig. 14.

c	D	c <sub>1</sub>	$\alpha$	K (293)
0,5	0,083	0,34	0,615	1,40
1	0,124	0,46	0,46	1,43
2	0,170	0,63	0,315	1,43
3	0,200	0,74	0,246	1,46
5	0,235	0,87	0,174	1,40
10	0,260	0,96	0,096	1,40
20	0,300	1,11	0,056	1,46
40	0,330	1,22	0,0306	1,48
75	0,350	1,29	0,0172	1,48
100	0,360	1,32	0,0132	1,49

Tableau V.

L'accord est très satisfaisant. Nous adopterons comme valeur de la constante d'association supérieure de l'alcool éthylique dans le tétrachlorure de carbone à 20°C

$$K(293) = 1,45 \pm 0,15 \text{ en } \% \text{ par } 100 \text{ cc de solution} \quad (2.41)$$



ou  $K(293) = 0,25 \pm 0,05$  en moles par litre

La précision des mesures est dans le cas des solutions concentrées très nettement inférieure à celles effectuées sur des solutions diluées, par suite de la séparation graphique de la bande monomoléculaire.

Comparaison avec les résultats obtenus dans la fondamentale.

Il est extrêmement important de comparer les résultats que nous avons obtenus en étudiant l'intensité du premier harmonique de la vibration de valence OH aux résultats obtenus antérieurement par l'étude de l'intensité de la fondamentale (2,73). Notons pourtant que par suite de la difficulté de séparer la bande monomoléculaire, les résultats obtenus à partir de la fondamentale sont moins précis (cp. chap. I).

Cette étude effectuée par J. Errera, Gaspart et Sack a donné pour la concentration en monomolécules d'alcool en fonction de la concentration totale en alcool, des valeurs données dans la seconde colonne du tableau VI.

Tableau VI.

% alcool	$C_{mlr}$	$C_{mla}$	K (20°C)
2	0,47	0,63	1,43 <sup>x</sup>
4	0,58	0,78	1,35
6	0,73	0,98	1,64
8	0,81	1,09	1,71

Les concentrations en monomolécules d'alcool données par J. Errera et ses collaborateurs  $C_{mlr}$  n'ont qu'une valeur relative, en ce sens, qu'elles ont été calculées en admettant que pour une concentration totale en alcool de 0,5%, la concentration en monomolécules d'alcool serait de 0,4%, ce qui n'est exact qu'en toute première approximation. Nous avons dès lors multiplié ces concentrations relatives par un facteur de réduction choisi de telle façon que la concentration en



monomolécules d'alcool d'une solution à 2% d'alcool soit la même chez Ferrera que chez nous.

Nous avons ainsi obtenus les valeurs portées dans la 3e colonne du tableau précédent ( $C_{mla}$ ). A partir de ces valeurs nous avons calculé, comme précédemment, la constante d'association supérieure de l'alcool. Il résulte des valeurs ainsi calculées que:

les résultats obtenus à partir de la fondamentale sont en très bon accord avec ceux obtenus à partir du premier harmonique. En particulier la valeur moyenne de la constante d'association supérieure de l'alcool déterminée à partir du tableau VI, à savoir

$$K(T) = 1,53 \pm 0,20 \quad \text{à } 20^{\circ}\text{C} \quad \text{à partir de la fondamentale (2.73)}$$

est en accord avec celle calculée à partir du premier harmonique et qui était  $K(T) = 1,45 \pm 0,15$  à  $20^{\circ}\text{C}$  à partir du premier harmonique. Cette concordance, ainsi que d'autres relevées dans la suite de travail établissent de manière nette que l'étude spectroscopique au moyen de l'infra-rouge proche, constitue un moyen d'étude quantitatif de la structure des solutions.

### III.

#### Influence de la température.

L'association de l'alcool est très sensible à l'effet de la température (1). Ainsi que le montre à titre d'exemple, la fig.16, à température croissante de la bande monomoléculaire s'intensifie, tandis que la bande polymoléculaire tend à s'affaiblir.



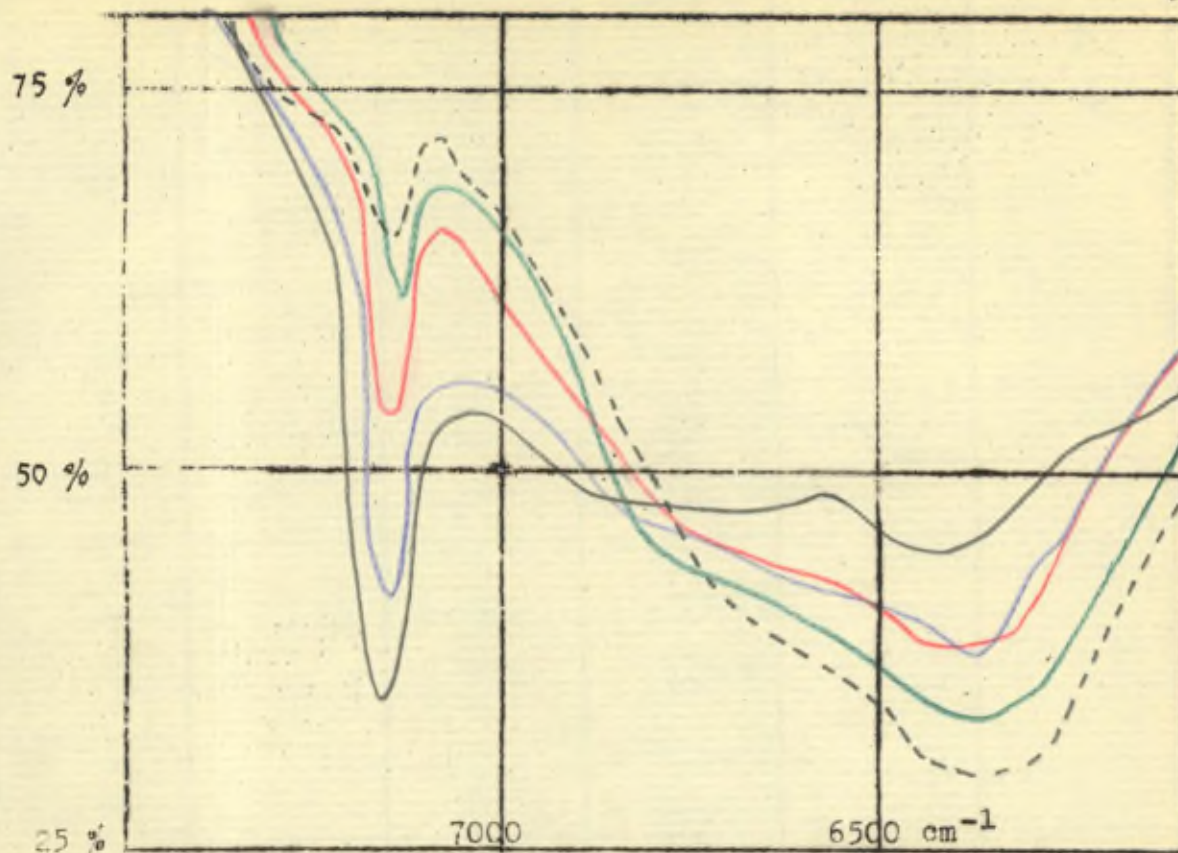


Fig.16. Courbes de transmission d'une solution de  
 33,3% alcool éthyl. + 66,7% CCl<sub>4</sub> à diverses températures  
 noir continu : + 55° rouge 20° noir pointillé -20°  
 bleu : 40° vert 0°

Nous avons commencé par vérifier que la formule (2.39) reste valable dans tout le domaine d'existence des solutions d'alcool dans le tétrachlorure de carbone. Pour cela nous déterminons  $K(T)$  en fonction de  $T$  pour 2 solutions, l'une à 7% d'alcool, l'autre à 33,3%. Les points expérimentaux ainsi obtenus se distribuent sur une même courbe, ce qui démontre bien la validité de (2.39).

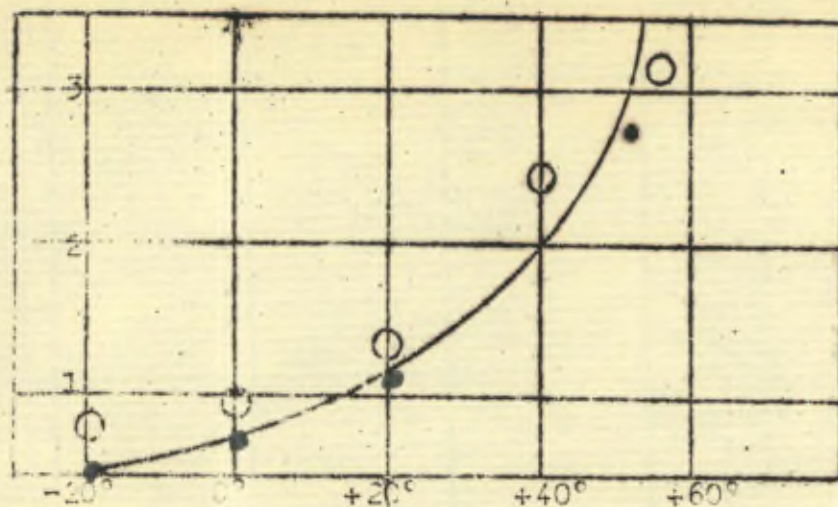


fig.17.  
Variation de la constante d'association supérieure de l'alcool en fonction de la température.

○ sol. à 33,3 %  
● " " 7 %

Autre part, la chaleur de réaction à  $p$  et  $T$  constants est reliée à la constante d'équilibre par la relation (57)

$$\frac{d \log K}{d T} = \frac{-r_{pT}}{R T^2} \quad (2.44)$$

dans laquelle  $r_{pT}$  désigne la chaleur de réaction à pression et température constantes. Dans le cas où cette dernière est indépendante de la température, l'on aura donc

$$\log K = b - \frac{r_{pT}}{R T} \quad (2.45)$$

où  $b$  est une constante indépendante de la température. En portant le logarithme de la constante d'équilibre  $K$  déterminée à partir de la courbe de la fig.17 en fonction de l'inverse de la température, absolue nous voyons que (2.45) est satisfait ainsi que le montre la fig.18.



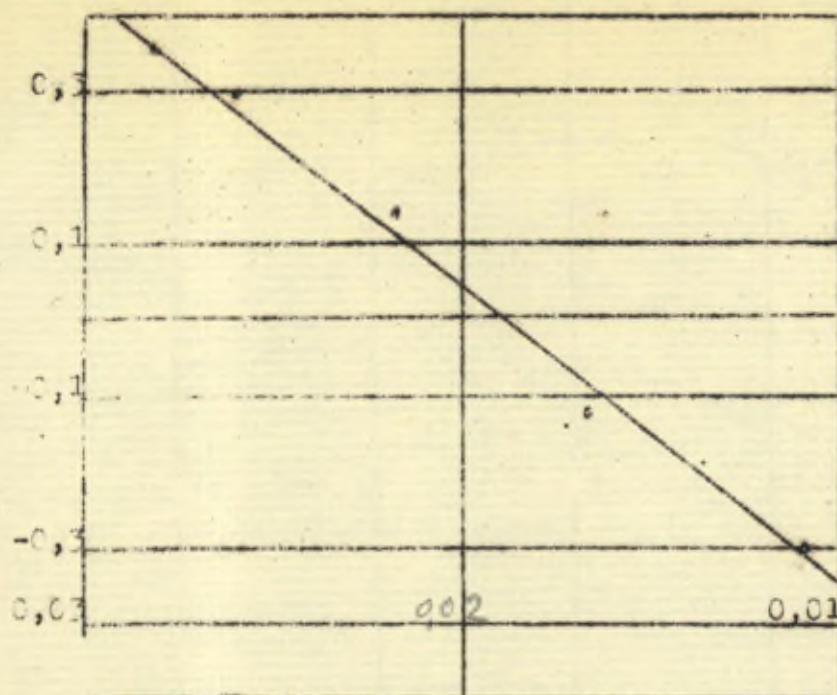


fig.18  $\log K(T)$  en fonction de  $1/T$

L'influence de la température sur la réaction d'association des alcools est donc la même que sur une réaction chimique ordinaire, avec cette seule différence que dans la cas de la réaction d'association, les énergies mises en jeu sont beaucoup plus faibles.

Ceci est d'autant plus intéressant à noter, que des mesures antérieures effectuées dans ce laboratoire avaient fait croire à ce que l'influence de la température sur l'association de l'alcool devait être décrite par l'introductions de phénomènes critiques spéciaux (1,2).

A partir de la fig.18, il est facile de calculer la valeur de la chaleur de réaction à pression et température constantes  $r_{pT}$ , l'on trouve

$$r_{pT} \approx 5 \text{ k cal/mole} \quad (2.46)$$

Nous verrons plus loin un second moyen spectroscopique, indépendant du premier pour calculer  $r_{pT}$ .

Ici encore nous pouvons comparer nos résultats à ceux obtenus dans l'étude de la fondamentale par J.Errera et ses collaborateurs (2,73).

Les auteurs ont déterminé la concentration en monomolécules d'alcool

de solutions à 55°C et pour diverses concentrations totales en alcool.  
Le tableau suivant donne les valeurs ainsi déterminées

Tableau VII.

<u>% alcool</u>	<u>C<sub>m1r</sub></u>	<u>C<sub>m1a</sub></u>	<u>K (55°C)</u>
2	0,76	1,02	3,58
4	1,12	1,50	3,88
6	1,48	1,58	4,70
8	1,61	2,16	4,50

En multipliant par le même facteur de réduction que précédemment, l'on obtient les concentrations "absolues" C<sub>m1a</sub> portées dans la 3e colonne et à partir desquelles nous avons calculé la constante d'association supérieure à 55°C. La valeur moyenne ainsi déterminée à savoir

$$K = 4,2 \pm 0,6 \quad \text{à } 55^\circ \quad (2.47) \quad \left( \begin{array}{l} \text{à partir de la} \\ \text{fondamentale} \end{array} \right)$$

est encore en bon accord avec celle qui se déduit de nos mesures au moyen de la fig. 17 et qui est

$$K = 3,8 \pm 0,5 \quad \text{à } 55^\circ \quad (2.48) \quad \left( \begin{array}{l} \text{à partir du premier} \\ \text{harmonique} \end{array} \right)$$



L'association de l'alcool dans les solvants actifs.

I. Energies d'association et fréquences de vibration.

Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction, le spectre d'absorption de solutions d'alcool éthylique dans un solvant inerte type comme le tétrachlorure de carbone, possède deux bandes de vibration de valence OH.

Ainsi dans la région de la fondamentale, l'une des bandes, fine et située à  $3640\text{ cm}^{-1}$ , est rapportée à la vibration du groupe OH dans les monomolécules, l'autre large et située au voisinage de  $3325\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration de ce groupe dans les polymolécules. (x)

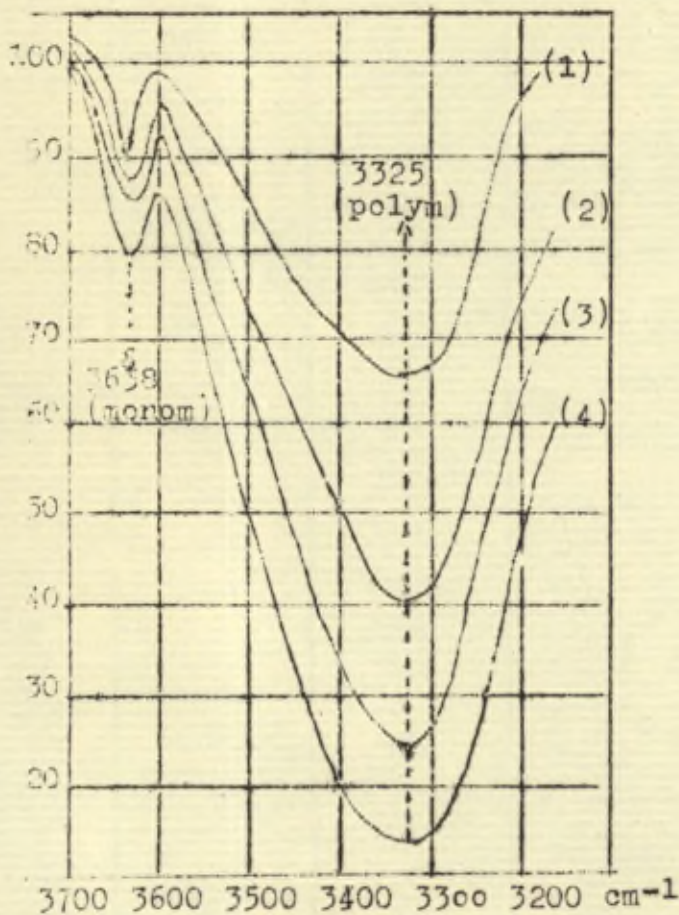


fig.19. Courbes de transmission du système alcool- $\text{CCl}_4$  au voisinage de la fondamentale;  $t^\circ/20^\circ\text{C}$  cuvette 0,2 mm. (d'après Errera et collaborateurs). (73)  
 (1) 2% alcool  
 (2) 4% "  
 (3) 6% "  
 (4) 8% "

(x) Il est possible que cette dernière bande soit en réalité constituée par une superposition de 2 bandes sans que cela soit définitivement établi (73).



Si nous passons maintenant à des solutions diluées d'alcool dans des solvants actifs, la bande polymoléculaire disparaît et la bande monomoléculaire subit un déplacement qui ne dépend que de la nature du solvant actif et non de la concentration d'alcool dissoute (2,28,73). Nous appellerons bande d'association la bande monomoléculaire ainsi déplacée par suite d'une interaction énergétique avec le solvant.

Le tableau suivant donne la position de quelques bandes d'association à 20°C. La troisième colonne donne les déplacements de ces bandes calculées à partir de la bande monomoléculaire dans le tétrachlorure de carbone.

Tableau VIII.

<u>Solvant</u>	<u>fréquence en cm<sup>-1</sup></u>	<u><math>\Delta^1 \omega</math> en cm<sup>-1</sup></u>	<u><math>\Delta^2 D</math> en kcal/mole</u>
tétrachlorure °	3640	0	0
alcool liquide °	3325	315	4,7
benzène	3620	20	0,3
chlorobenzène	3630	10	0,2
nitrobenzène	3600	40	0,7
benzaldéhyde	3530	110	1,8
pyridine °	3325	315	4,7
acétone °	3505	135	1,8
dioxan °	3505	135	1,9
pipéridine (-)	3290 (?)	350	5,3

Les mesures marquées ° ont été exécutées par Gaspart (2,73).

(-) A cause de bandes propres dans la région envisagée, le résultat obtenu pour la pipéridine est peu sûr.

Vu la largeur de ces bandes il faut tenir compte d'une erreur de  $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$  dans la détermination du minimum de la bande d'absorption.

Il faut aussi noter que l'on est gêné dans un grand nombre de cas par la présence de bandes propres de ces solvants au voisinage de  $\sim 3 \mu$ . Cet inconvénient grave disparaît quand on opère, comme le fait Gordy (28) avec l'alcool lourd dans lequel l'hydrogène est remplacé par un deuterium. Dans ce cas, par suite de l'augmentation de masse, la



vibration fondamentale de valence se place au voisinage de  $4 \mu$ , région dans laquelle peu de solvants possèdent des bandes. Nous revenons dans le second paragraphe de ce chapitre sur les mesures de Gordy (28).

Il est important de relier quantitativement le déplacement de fréquence de la bande monomoléculaire à l'interaction énergétique entre le groupe OH de l'alcool et les molécules du solvant.

Si nous assimilons le groupe oscillant OH à un oscillateur anharmonique, les fréquences d'oscillation sont données par la relation (cp. 62)

$$V_n = n \omega_e (1 - (n+1) x) \quad (3.1)$$

avec  $n = 1$  pour la fondamentale

$n = 2$  pour le premier harmonique...

Dans la relation (3.1)  $\omega_e$  est la fréquence des déplacements harmoniques suffisamment petits autour de la position d'équilibre et  $x$  le coefficient d'anharmonicité.

En supposant que l'énergie potentielle entre l'oxygène et l'hydrogène du groupe oscillant puisse être décrite par un développement en série de Morse (60), l'on est conduit à la relation suivante entre  $D$ , la chaleur de dissociation,  $\omega_e$  et  $x$

$$D = \frac{h \omega_e (1 - x)^2}{4 x} \quad (3.2)$$

où  $h$  est la constante universelle de Planck. Les valeurs expérimentales déterminées pour  $D$  et  $x$  sont (41)

$$D \approx 113 \text{ kcal/mole} \quad (3.3) \quad x \approx 2,20 \cdot 10^{-2} \quad (3.4)$$

Lors d'une variation  $\delta D$  de la chaleur de dissociation, telle qu'elle se présente par suite de l'interaction du groupe OH avec le solvant, l'on aura des variations  $\delta \omega_e$  et  $\delta x$  données en vertu de (3.2)



$$\delta D = \frac{h(1-x)^2}{4x} \delta \omega_e - \frac{h\omega_e}{x} (1+x^2) \delta x \quad (3.5)$$

Si l'on avait  $\delta x = 0$ , la formule (3.5) conduirait grâce à (3.2) et à (3.3) à la relation simple

$$\delta D = \frac{\delta \omega_e}{\omega_e} \times 113 \text{ kcal/mole} \quad (3.6)$$

En fait, cette dernière relation permet de calculer un ordre de grandeur correct pour l'énergie d'interaction  $\delta D$  en partant des valeurs de  $\delta \omega_e$  et  $\omega_e$  déterminées expérimentalement (69). Pourtant la formule (3.6) ne peut convenir pour des évaluations plus précises parce que, comme l'a montré Davies (41) l'hypothèse  $\delta x = 0$  n'est pas vérifiée. En absence de connaissances précises sur la variation de  $x$ , on peut adopter la relation

$$\delta D = \frac{\omega_e}{\omega_1 + \omega_2} \times 113 \text{ kcal/mole} \quad (3.7)$$

qui conduit, d'après Davies (41), à un bon accord avec l'expérience. Dans cette relation  $\omega_1$  désigne la fréquence de la bande monomoléculaire OH en absence de toute interaction,  $\omega_2$  la fréquence de la même bande dans un solvant actif. La dernière colonne du tableau VIII donne les énergies d'interaction ainsi calculées. Pour déterminer  $\delta \omega_e$  l'on a tenu compte de (3.4); notons d'ailleurs qu'en première approximation  $\delta \omega_e \approx \delta \omega$ .

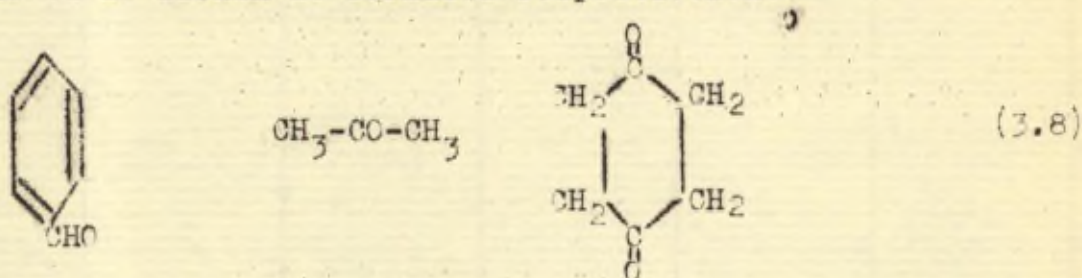
Plusieurs constatations intéressantes découlent des valeurs de  $\delta D$  ainsi calculées:

1. L'énergie d'interaction des complexes supérieurs d'alcool calculée à partir de la variation de fréquence par la formule (3.7), à savoir 4,7 kcal est en très bon accord avec la même énergie d'interaction



déterminée au chapitre précédent à partir de la variation de l'intensité de la bande monomoléculaire et où nous avons trouvé  $\sim 5$  kcal.

2. Les énergies d'interaction avec diverses molécules possédant un atome d'oxygène par l'intermédiaire duquel pourra s'établir une liaison d'hydrogène avec l'alcool, telles que la benzaldéhyde, l'acétone ou le dioxan de formules respectivement



sont toutes les 3 du même ordre de grandeur:  $\sim 2$  kcal.

3. Les énergies d'interaction de l'alcool avec la pipéridine et la pyridine de formules



et qui possèdent donc un atome d'azote par lequel pourra s'établir la liaison d'hydrogène, sont beaucoup plus élevés et de l'ordre de  $\sim 5$  kcal.

4. Les interactions faibles avec le benzène et le chlorobenzène peuvent s'expliquer quantitativement par la polarisabilité du groupe phényl.

L'ensemble de ces résultats admet une interprétation électrostatique simple. Observons tout d'abord que les énergies d'interaction déterminées ont des ordres de grandeur conformes à celles évaluées électrostatiquement dans le tableau I. Il convient toutefois de diviser



d'abord les données du tableau I se rapportant à 1 mole de liaisons doubles, par exemple OH-OH, par 2 avant de les comparer aux données du tableau VIII.

Deux éléments interviennent essentiellement dans l'évaluation électrostatique des énergies d'interaction: la charge des atomes et leur rayon. Le tableau suivant donne les rayons atomiques et la constitution électrostatique de quelques éléments susceptibles d'intervenir dans la liaison d'hydrogène.

Tableau IX.

<u>élément</u>	<u>rayon atomique en Å</u>	<u>constitution électronique</u>
Carbone	0,77	1 s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
Azote	0,70	1 s <sup>2</sup> 2 s <sup>2</sup> 2 p <sup>3</sup>
Oxygène	0,65	1 s <sup>2</sup> 2 s <sup>2</sup> 2 p <sup>4</sup>
Fluor	0,61	1 s <sup>2</sup> 2 s <sup>2</sup> 2 p <sup>5</sup>
Soufre	1,02	1 s <sup>2</sup> 2 s <sup>2</sup> 2 p <sup>6</sup> 3. s <sup>2</sup> 3 p <sup>4</sup>
Chlore	0,97	1 s <sup>2</sup> 2 s <sup>2</sup> 2 p <sup>6</sup> 3 s <sup>2</sup> 3 p <sup>5</sup>

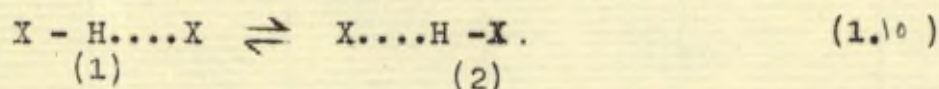
Ce sont les 3 éléments N, O et F dont les rayons atomiques sont les plus petits qui forment les liaisons d'hydrogène les plus actives. Par contre, par suite du rayon atomique élevé, le chlore dans le chlorobenzène ne pourra exercer qu'une action faible. Enfin, par suite de la constitution électronique, la charge de l'azote est plus forte que celle de l'oxygène dans leurs composés respectifs, et comme leurs rayons atomiques sont voisins, on conçoit directement que l'interaction du groupe OH avec l'azote sera plus intense qu'avec l'oxygène



## II. Effet d'isotopie et énergies d'association.

Les considérations précédentes rendent plausibles une interprétation électrostatique de la liaison d'hydrogène du moins dans le cas de l'association de l'alcool ou de substances analogues, sans en constituer une preuve décisive. Pour arriver à un tel argument, observons que l'intégrale d'échange du proton qui d'après la théorie covalente de la liaison d'hydrogène joue le rôle décisif (cp. Introduction) dépend fortement de la masse du proton, alors que l'intégrale coulombienne doit en être pratiquement indépendante.

Rappelons tout d'abord quelques données. Récrivons le schéma



et portons l'énergie potentielle de ce système de 3 particules en fonction de la distance entre un atome X et l'hydrogène, en admettant que les 3 particules X, H, X se trouvent sur une droite et pour une distance  $a$  des deux atomes X donnée.

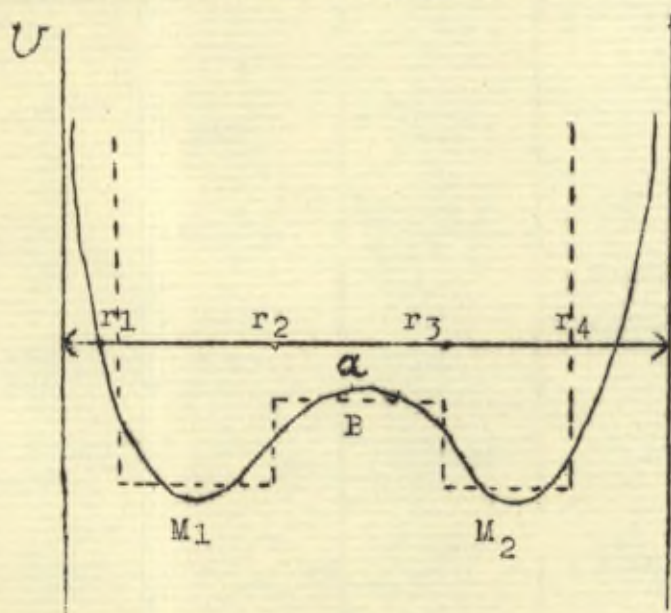


fig.20. Energie potentielle du système supposé linéaire XHX et pour une distance X-X donnée  $a$ .



L'énergie potentielle d'interaction présentera 2 cuvettes de potentiel, correspondant respectivement aux composés (1) et (2) du schéma (1. ). Ces deux cuvettes sont séparées par une barrière de potentiel B. En absence de toute interaction entre le proton et l'atome X libre, c'est à dire pour des distances a suffisamment grandes, le système pourra être décrit par les deux équations de Schrödinger

$$\Delta \Psi + K^2 (E - E_{\text{pot}}(r_1)) \Psi = 0 \quad (3.10)$$

$$\text{et } \Delta \Psi + K^2 (E - E_{\text{pot}}(r_2)) \Psi = 0 \quad (3.11)$$

$$\text{avec } K^2 = \frac{2\pi^2 m_H}{h^2} \quad (3.12)$$

correspondant respectivement aux formes (1) et (2) du schéma (1. ). La résolution de ces équations nous donne 2 séries de fonctions et de valeurs propres correspondant aux états stationnaires du proton. A cause de la symétrie du système et en nous limitant aux états fondamentaux, nous aurons donc les deux solutions

$$\Psi = \Psi^{(1)} \quad \text{et} \quad \Psi = \Psi^{(2)} \quad (3.13)$$

correspondant à la même valeur propre de l'énergie  $E = E_0$ .

Considérons maintenant des distances a pour lesquelles le proton entre en interaction énergétique avec l'atome X resté libre et soit  $U(r_2)$  la valeur de cette interaction en fonction de la distance  $r_2$  qui sépare les deux particules. Les fonctions  $\Psi^{(1)}$  et  $\Psi^{(2)}$  cessent de représenter des états stationnaires et le niveau d'énergie  $E_0$  devient un doublet. La différence entre le niveau d'énergie initial  $E_0$  et la composante inférieure du doublet <sup>conduit</sup> en moyenné, à une attraction qui s'exprime à l'aide des intégrales d'échange et coulombienne  $U_{\bar{E}}$  et



et  $U_0$  dont les valeurs explicites sont respectivement

$$U_E = \int_A U(r_2) \Psi^{(1)} \Psi^{(2)} \delta r \quad (3.14) \quad \text{et} \quad U_0 = \int_B U(r_2) \Psi^{(2)} \delta r \quad (3.15)$$

dans ces formules les intégrales sont étendues à l'espace de configuration du proton. Pour évaluer numériquement l'ordre de grandeur de l'intégrale d'échange nous pourrions suivre très exactement un calcul effectué par Bernal et Fowler (15).

Considérons une barrière de potentiel rectangulaire séparant les deux cuvettes de potentiel supposées de profondeur constante (comp. fig. 20), traits en hachuré. Conformément à ce modèle l'on a

$$U(r_2) = -B \quad r_1 \leq r \leq r_2 \quad \text{et} \quad r_3 \leq r \leq r_4 \quad (3.16)$$

$$= 0 \quad \text{partout ailleurs}$$

$$\text{et} \quad U_E = \int_0^{r_1} U(r) \Psi^{(1)} \Psi^{(2)} \delta r = -B \int_{r_1}^{r_2} \Psi^{(1)} \Psi^{(2)} \delta r - \int_{r_3}^{r_4} \Psi^{(1)} \Psi^{(2)} \delta r \quad (3.17)$$

Si il n'y avait pas d'échange protonique entre les deux cuvettes  $M_1$  et  $M_2$ , le proton une fois à l'état  $\Psi^{(1)}$  resterait indéfiniment dans la cuvette  $M_1$  et l'on aurait

$$\int_{r_1}^{r_2} [\Psi^{(1)}]^2 \delta r = 1 \quad \text{et} \quad \Psi^{(1)}(r) = 0 \quad \text{pour tout } r \text{ en dehors de } M_1 \quad (3.18)$$

de même

$$\int_{r_3}^{r_4} [\Psi^{(2)}]^2 \delta r = 1 \quad \text{et} \quad \Psi^{(2)}(r) = 0 \quad \text{pour tout } r \text{ en dehors de } M_2 \quad (3.19)$$

Dans ces conditions l'intégrale d'échange  $U_E$  est évidemment nulle.

En fait, même en présence d'interaction, une partie considérable de

l'onde  $\Psi^{(2)}$  par exemple est réfléchiée par la barrière B, le reste

seulement est réfracté et parvient en  $M_1$ . La théorie du passage des



ondes de de Broglie à travers des barrières de potentiel montre que l'on a le rapport suivant entre la valeur moyenne de l'amplitude de l'onde incidente  $\overline{\Psi_1^{(2)}}$  et celle de l'onde réfractée  $\overline{\Psi_r^{(2)}}$  (72).

$$\frac{\overline{\Psi_1^{(2)}}}{\overline{\Psi_r^{(2)}}} = e^{-KR'} (-E_0)^{1/2} \quad (3.20)$$

dans cette formule  $R'$ , égal à  $r_3 - r_2$ , est la largeur de la barrière de potentiel et  $E_0$  le niveau énergétique du proton dans  $M_1$  ou  $M_2$ .

Grâce à (3.20), (3.17) devient

$$U_E = -2B e^{-KR'} (-E_0)^{1/2} \int [\Psi^{(1)}]^2 \mathcal{P}_r \quad (3.21)$$

en remplaçant dans (3.7),  $\Psi^{(2)}$  par sa valeur moyenne donnée par (3.20).

En prenant avec Bernal et Fowler comme valeurs numériques les valeurs suivantes

$$\begin{aligned} R' &= 4.10^{-9} \text{ cm} \\ E &= 0,5 \text{ électron-volt} \\ B &= 0,75 \text{ électron-volt} \end{aligned} \quad (3.22)$$

et en admettant que l'échange protonique se fait suffisamment rarement pour que l'on puisse continuer à utiliser l'équation de normalisation (3.18<sup>1</sup>), l'on obtient l'ordre de grandeur

$$U_E \approx 10^{-14} \text{ ergs} \quad (3.23)$$

c'est-à-dire une valeur 10 fois plus faible que celle déterminée expérimentalement. Ceci indique <sup>déjà</sup> que la majeure part de l'énergie d'interaction doit provenir de l'intégrale d'interaction coulombienne.

Pour en être sûr, considérons la valeur de l'énergie d'échange dans le cas où l'échange s'établit par l'intermédiaire d'un deutérium et non d'un proton. Toutes les valeurs numériques utilisées restent essentiellement les mêmes à l'exception de  $K$  qui en vertu de sa définition



(3.12) devient

$$K' = K 2^{1/2} \quad (3.24)$$

En désignant par  $U'_E$  la valeur de l'intégrale d'échange dans le cas de l'isotope lourd, on aura donc

$$\frac{U_E}{U'_E} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-KR'(-E_0)^{1/2}} dE}{\int_0^{\infty} e^{-K 2^{1/2} R'(-E_0)^{1/2}} dE} \approx 10 \quad (3.25)$$

La valeur du rapport des intégrales pour les isotopes léger et lourd est donc de l'ordre de 10 et ceci indépendamment dans une large mesure de la valeur particulière choisie pour l'intégrale d'échange de l'isotope léger.

Il est donc particulièrement intéressant de vérifier si effectivement l'énergie d'interaction déterminée expérimentalement à partir de mesures spectroscopiques est nettement plus faible dans le cas de l'alcool lourd que dans celui de l'alcool ordinaire. Cette comparaison est rendue possible par le fait que des mesures sur des solutions d'alcool méthylique lourd  $\text{CH}_3 \text{OD}$  ont été effectuées par Gordy (28), tandis que les mesures sur des solutions ordinaires ont été effectuées par Caspart et l'auteur.

Le tableau suivant reproduit les résultats de Gordy (28); les valeurs de l'énergie d'interaction calculées par la même méthode qu'au premier paragraphe de ce chapitre figurent dans la dernière colonne du tableau.

Tableau X,

<u>solvant</u>	<u>fréquence en <math>\text{cm}^{-1}</math></u>	<u><math>\delta\omega</math></u>	<u><math>E_D</math></u>
Benzène	2681	0	0
Bromobenzène	2681	0	0
alcool liquide	2494	187	4,2
nitrobenzène	2653	28	0,7
benzaldéhyde	2597	84	1,8



pyridine	2500	181	4,5
acétone	2584	97	2
dioxen	2584	97	2
pipéridine	2439	242	5,3

Notons que les valeurs de  $\rho\omega$  ont été calculées par Gordy (28) en prenant comme base la position de la bande monomoléculaire dans le benzène, alors que nous avons pris comme base la position de la bande dans le tétrachlorure de carbone. Ceci explique la petite différence entre les énergies d'association alcool-benzène déterminées par nous et par Gordy ; dans tous les autres cas les énergies sont sensiblement les mêmes ainsi que le montre la fig.21.

Ceci constitue à notre avis, une preuve directe de la validité de la théorie électrostatique.

Notons que les mêmes phénomènes se reproduisent dans d'autres cas. Ainsi, nous connaissons la position des bandes OH tant l'eau ordinaire que l'eau lourde, pour l'eau à l'état de vapeur, de liquide et pour des solutions de pyridine. Le tableau suivant donne les valeurs numériques. Nous avons calculé les valeurs numériques à partir de la bande  $\nu_6$  de l'eau et de l'eau lourde.

Tableau XI.

	$D_2O$			$H_2O$		
	fréquence en $cm^{-1}$	$\rho\omega$	$\rho D$	fréquence en $cm^{-1}$	$\rho$	D
vapeur	2784 (74)	0	0	3756 (2)	0	0
liquide	2507 (28)	277	5,9	3450 (2)	306	4,8
pyridine	2519 (28)	265	5,6	3400 (2)	356	5,6

Les énergies d'association sont encore du même ordre de grandeur pour l'eau que pour l'eau lourde. Notons enfin que des mesures de la mobilité de l'ion  $H_3O^+$  montrent que ce dernier possède tout comme l'ion  $H_2O^+$  une mobilité très élevée (75). Là encore (cf. l'introduction) on peut voir un argument contre la théorie covalente de la liaison d'hydrogène.



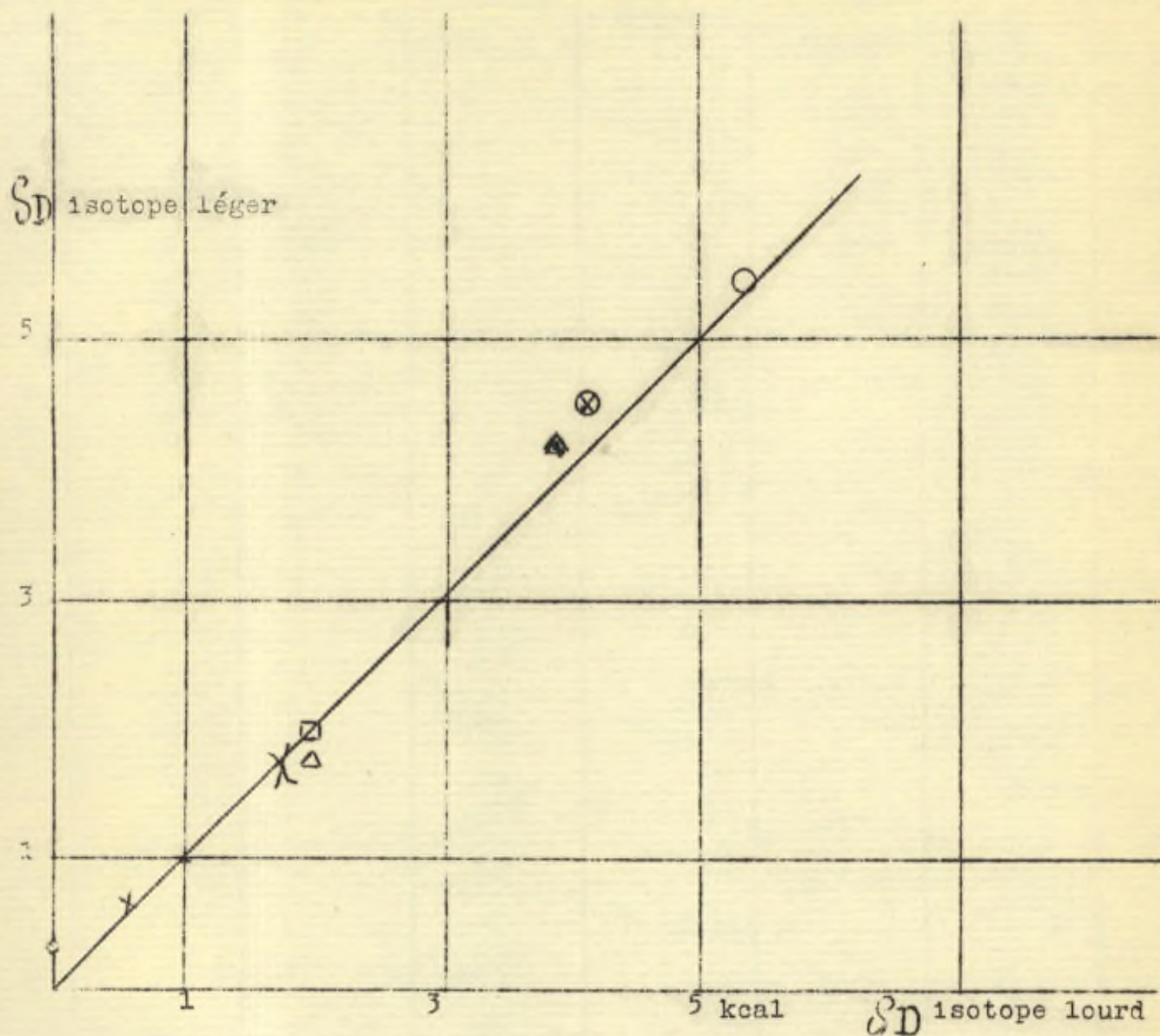


fig.2I. Energies d'association de l'alcool ordinaire  $C_2H_5OH$  en fonction des valeurs correspondantes pour l'alcool lourd  $CH_3OD$ . La droite représente la relation théorique exigée par la théorie électrostatique.

- |                 |                     |                   |
|-----------------|---------------------|-------------------|
| ⊗ alcool-alcool | ⊙ alcool-benzène    | △ alcool-pyridine |
| □ id. -dioxan   | × id. -nitrobenzène | ⊚ id.-pipéridine  |
| △ id. -acétone  | ⊗ id. -benzaldéhyde |                   |



## Chapitre IV.

### Structure des solutions ternaires d'alcool éthylique.

#### I. Solutions diluées en alcool.

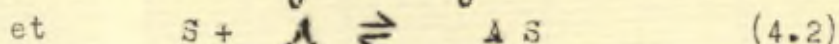
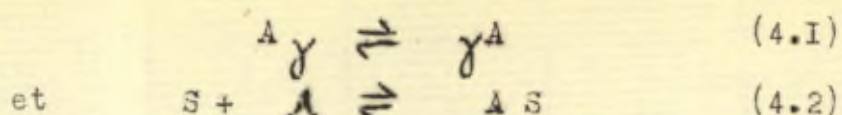
Nous avons vu au chapitre précédent que la dissolution de l'alcool éthylique dans un solvant actif s'accompagne d'une modification de fréquence de la bande monomoléculaire OH. Cette modification de fréquence mesure l'interaction énergétique entre les molécules d'alcool et celles du solvant actif. Une question essentielle, à l'étude de laquelle nous allons consacrer ce chapitre, est de savoir, si cette interaction peut être décrite au moyen d'un champ moléculaire, ou au moyen d'une association (cp. introduction).

Deux séries de faits, clairement mis en évidence par des expériences antérieures, exécutées dans ce laboratoire (1,2,73) parlent en faveur de cette dernière conception:

1. L'existence de fréquences de vibration bien déterminées pour les molécules d'alcool en interaction avec les molécules du solvant actif ( bandes d'association);
2. le fait que les bandes d'association subsistent en diluant le mélange alcool-solvant actif, dans un solvant inerte.

Toutefois, le critère crucial, tout comme dans le cas des solutions binaires étudiées dans le 2e chapitre, est la validité de la loi d'action des masses. Si celle-ci est vérifiée, la structure des solutions ternaires d'alcool, d'un solvant inerte tel le tétrachlorure de carbone et d'un solvant actif dont les molécules peuvent s'associer avec celles de l'alcool, mais non entre elles, pourra être complètement décrite au moyen des réactions





où  $A$  désigne une monomolécule d'alcool,  $A\gamma$  un complexe formé par  $\gamma$  molécules d'alcool,  $S$  une molécule de solvant actif et  $AS$  un complexe d'association entre une molécule d'alcool et le solvant actif. Comme l'ensemble des réactions (4.1) se laisse caractériser au moyen d'une seule constante d'équilibre, ainsi <sup>que</sup> nous l'avons vu au chapitre II, la connaissance de deux constantes d'équilibre  $K_I(T)$  et  $K_{II}(T)$  caractérisant respectivement les réactions (4.1) et (4.2), détermine complètement la structure des solutions ternaires envisagées à l'équilibre. Or, nous connaissons déjà  $K_I(T)$  par des expériences antérieures, il nous suffit donc de montrer expérimentalement l'existence de  $K_{II}(T)$  et d'en mesurer éventuellement la valeur pour divers solvants actifs. Pour ce faire, il est commode de se placer tout d'abord à des concentrations telles que c'est essentiellement la réaction (4.2) qui détermine la structure de la solution. Pour cela nous prendrons des solutions très diluées en alcool et contenant un grand excès de solvant actif. De cette manière les molécules d'alcool se trouvent soit à l'état de monomolécules d'alcool, soit à l'état de complexes  $3A$ , tandis que le nombre de complexes  $A\gamma$  d'alcool sera négligeable. Nous avons considéré les solutions ternaires suivantes

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta^0$	$\varepsilon$
% alcool éthylique	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15
% solvant actif	5	5	5	5	5
% tétrachl. de carb.	94,97	94,94	94,91	94,88	94,85



Nous avons déterminé, tout comme au chapitre II, le nombre de monomolécules A, en étudiant l'intensité de la bande monomoléculaire OH dans le premier harmonique pour ces diverses solutions ternaires.

Les figures suivantes montrent à titre d'exemple les résultats ainsi obtenus en prenant comme solvants actifs, respectivement le benzène et la pyridine.

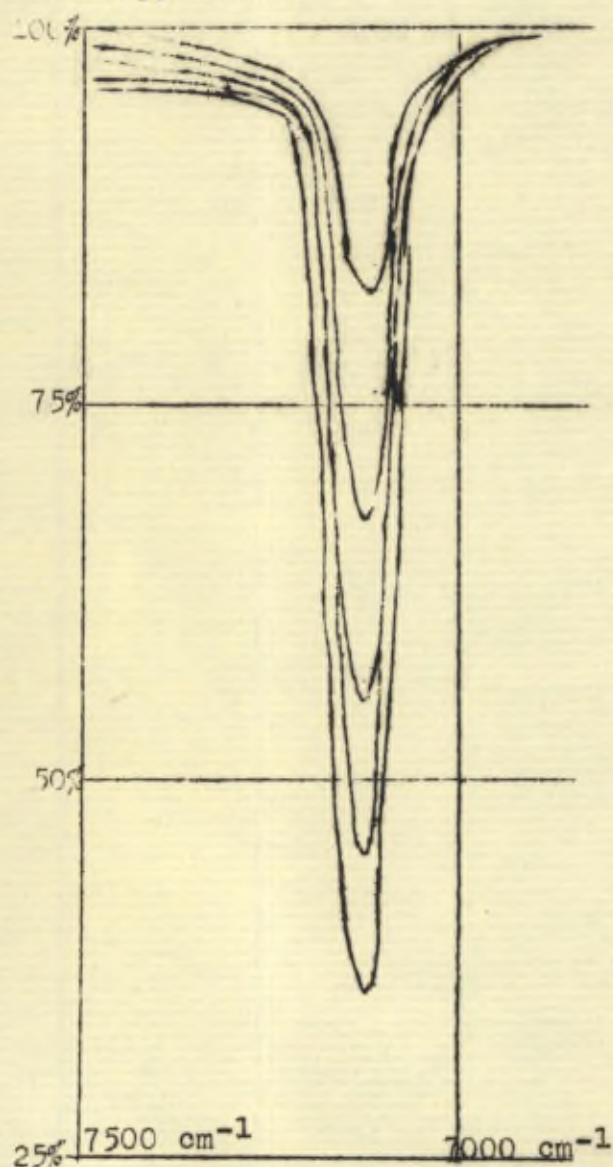


fig.22. Courbes de transmission de sol.ternaires contenant x % alc.-éthyl.- 5% benzène-(95-x)%  $\text{CCl}_4$  avec  $x = 0,03; 0,06; 0,09; 0,12; 0,15$ .

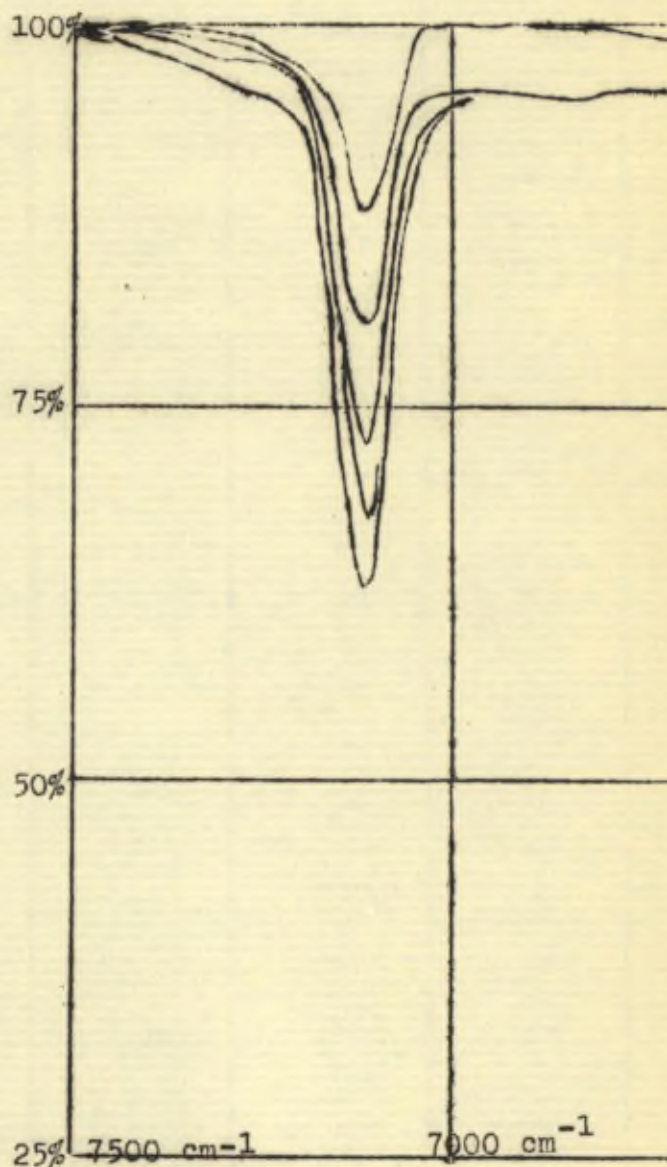


fig.23. Courbes de transmission de sol.ternaires de mêmes conc. mais contenant la pyridine comme solvant actif.



On voit nettement qu'à concentration totale égale en alcool, la bande monomoléculaire est moins intense dans le cas de la pyridine que dans le cas du benzène. Ceci est conforme aux résultats du chapitre précédent, d'après lesquelles l'énergie d'interaction est beaucoup plus grande dans le cas alcool-pyridine que dans le cas alcool-benzène. Dès lors il faut s'attendre à ce que à concentrations totales en alcool égales, le nombre de monomolécules d'alcool soit plus grand dans le cas des solutions ternaires contenant du benzène. Dans un certain nombre de cas les solvants actifs possèdent des bandes propres au voisinage du premier harmonique de la bande OH monomoléculaire. Ainsi dans le cas de l'acétone, nous avons obtenu les résultats reproduits sur la fig.suivante

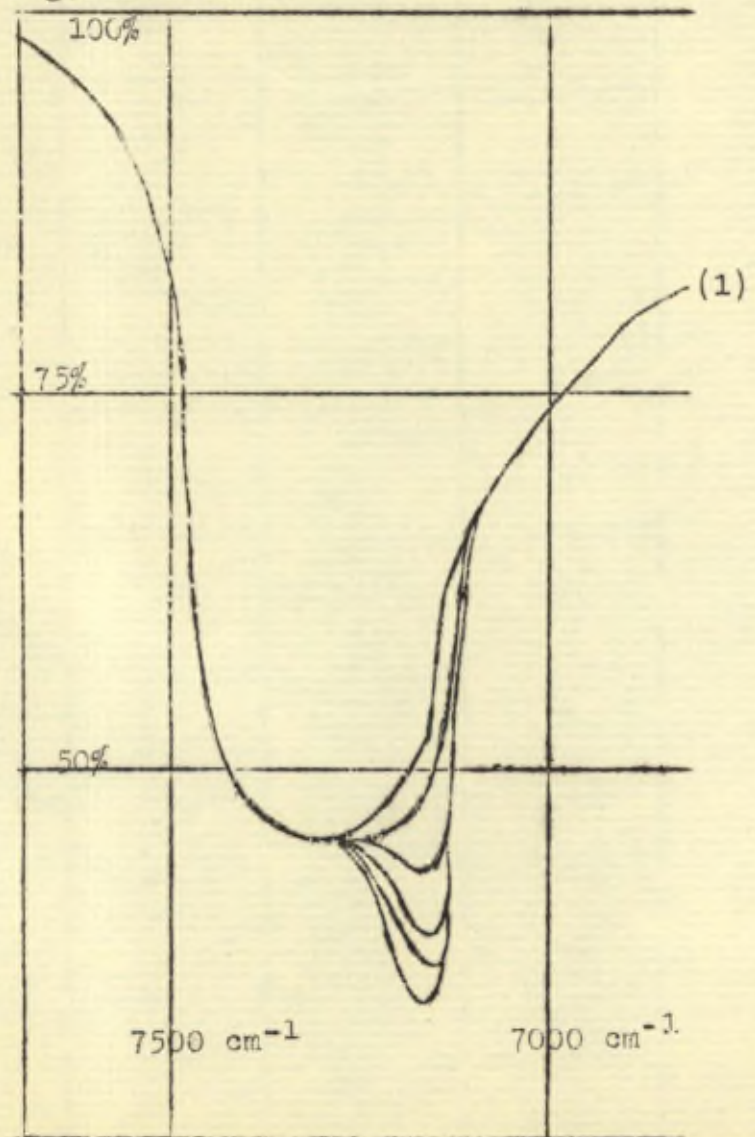


fig.24 Courbes de transmission de solutions ternaires contenant % alc. éthyl.-5% acétone - (95- )% CCl₄ avec = 0,03; 0,06; 0,09; 0,12 et 0,15 La courbe (1)x se rapporte au mélange binaire 5% acétone-95% CCl₄.



On voit clairement comment, à côté de la bande propre de l'acétone située au voisinage de  $7300 \text{ cm}^{-1}$ , apparaît progressivement la bande monomoléculaire CH. Comme nous pouvons admettre que la position et la forme des bandes propres <sup>reste</sup> inaltérée d'une solution ternaire à l'autre, hypothèse qui est justifiée d'une part par les très faibles concentrations en alcool envisagées, de l'autre par le fait que nous avons maintenue constante la concentration en solvant actif, nous pouvons éliminer les bandes propres en divisant les différentes courbes de transmission obtenues avec les solutions ternaires, par celle obtenue par un mélange binaire contenant 5 % de solvant actif et 95 % de tétrachlorure de carbone.

A partir des courbes de transmission obtenues par voie directe ou indirecte, pour les solutions ternaires, nous avons déterminé comme au chapitre II, les concentrations en monomolécules d'alcool. Les résultats ainsi obtenus portés en fonction de la concentration totale en alcool sont reproduits par les figures

On voit à partir des figures 25-33 de manière nette que:

1. la concentration en monomolécules d'alcool dans les diverses solutions ternaires envisagées, est toujours plus faible que celle correspondante à la même concentration totale d'alcool dans le tétrachlorure de carbone, ce qui correspond bien avec la définition des solvants actifs;
2. la concentration des monomolécules croît, du moins dans l'intervalle des concentrations envisagées, linéairement avec la concentration totale en alcool. Ce dernier fait ne peut s'interpréter qu'en admettant la validité de la loi d'action des masses. En effet, dans ce cas la réaction (4.2) nous donne



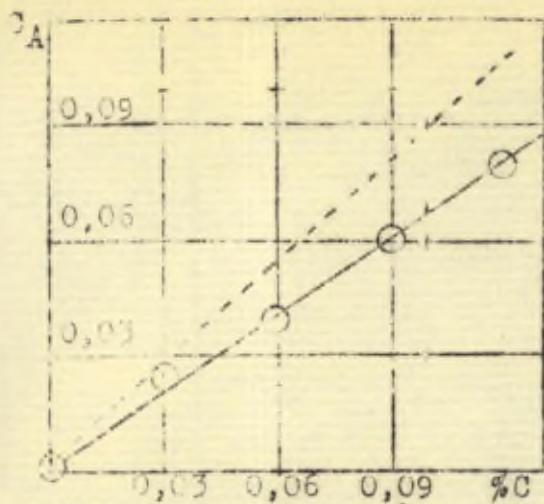


fig. 25 nitrobenzène

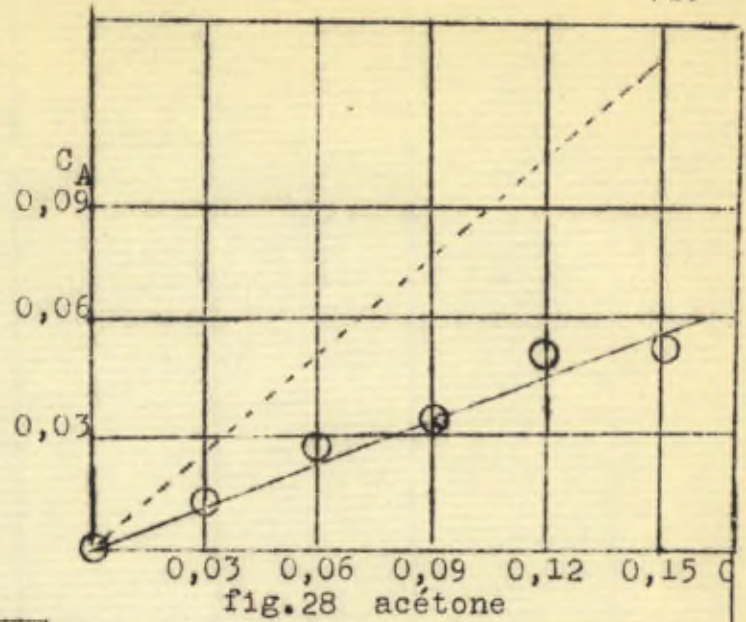


fig. 28 acétone

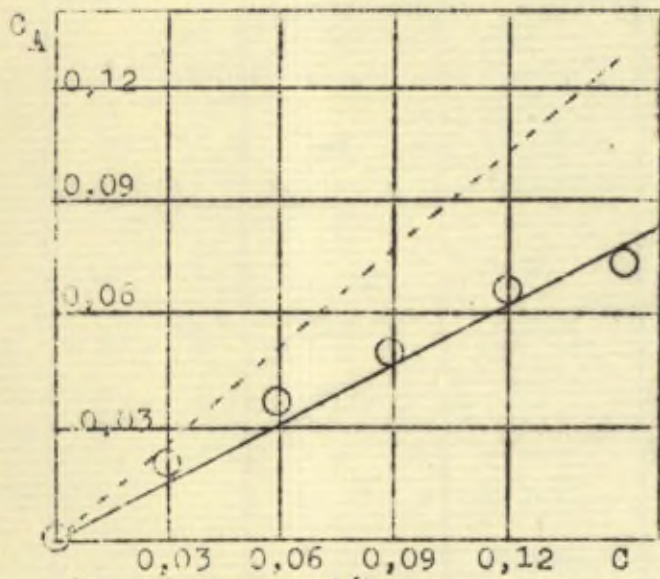


fig. 26 benzaldéhyde

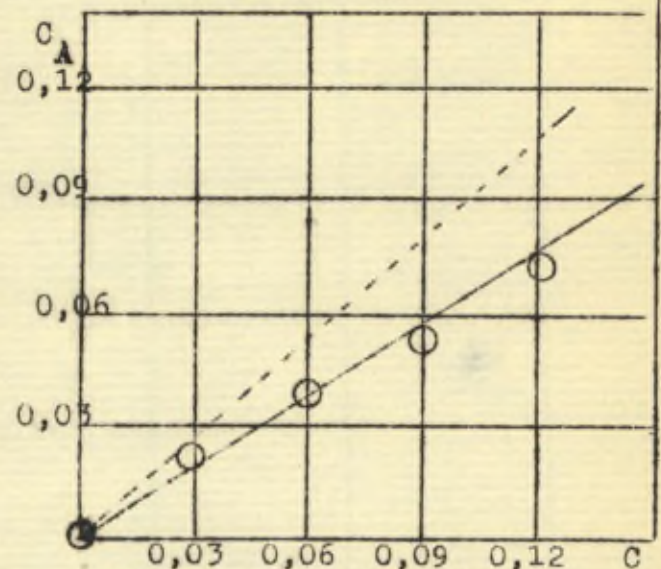


fig. 29 éther dipropylique

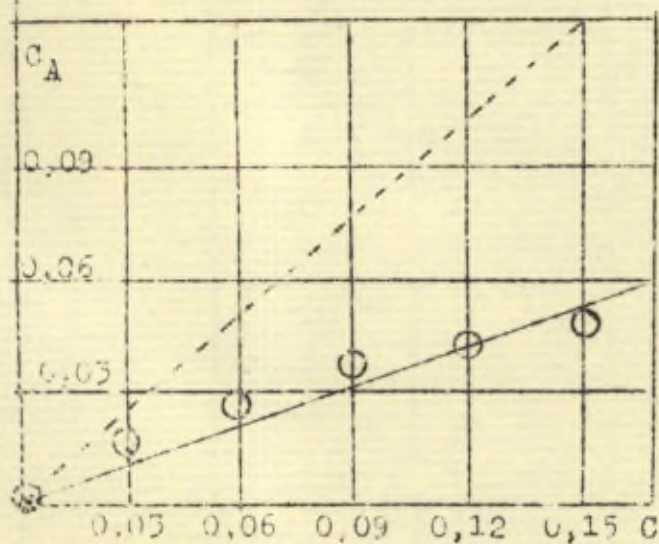


fig. 27 pyridine

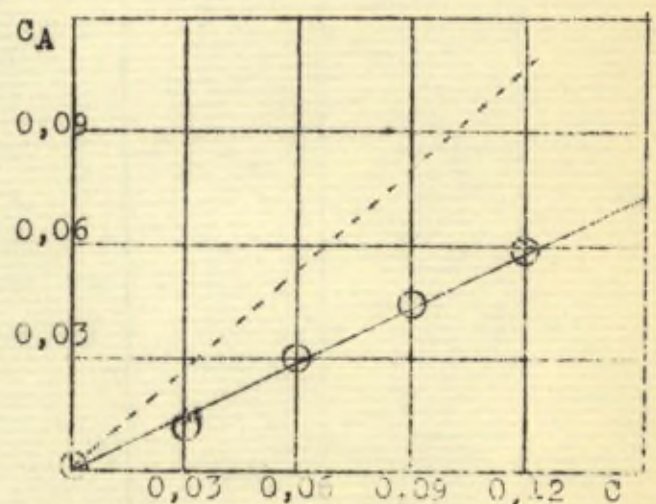


fig. 30 acétate d'éthyle



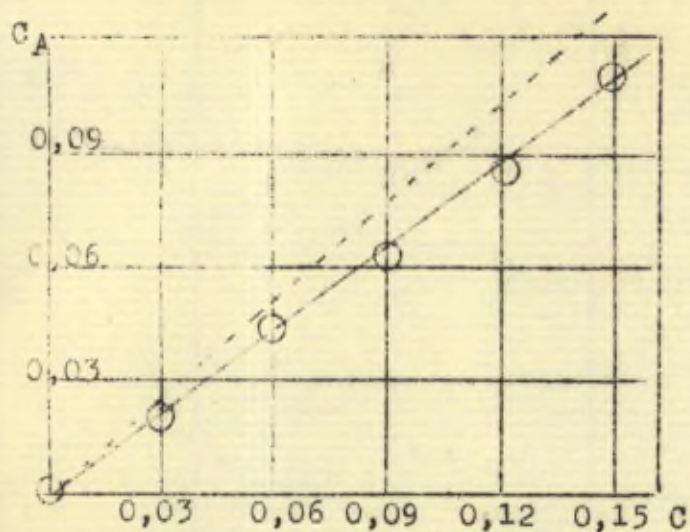


fig. 31 benzène

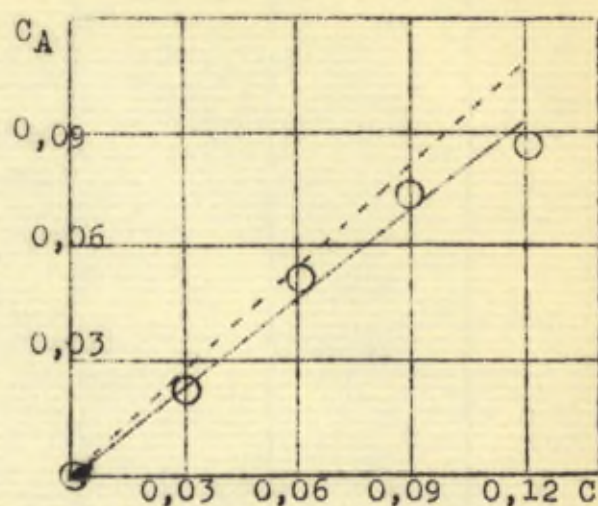


fig. 32 n.butyl-mercaptan

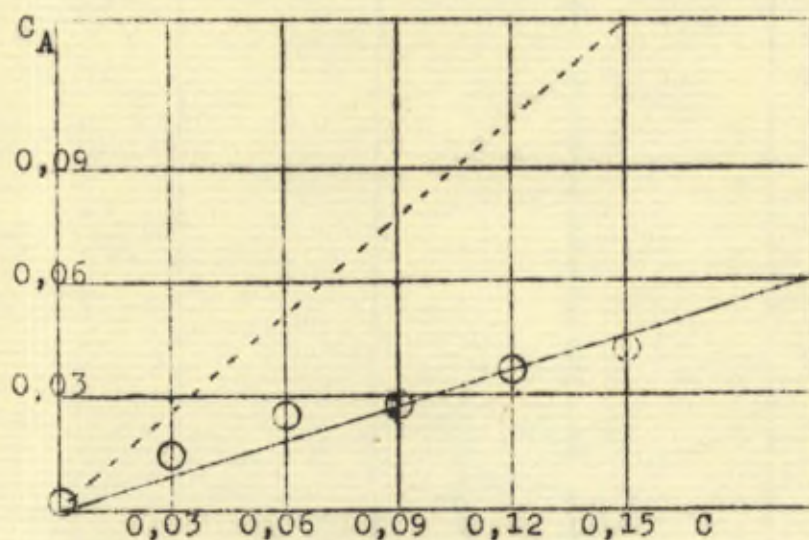


fig. 33 pipéridine.

Fig. 25-33. donnant la concentration des monomolécules d'alcool en fonction de la concentration totale d'alcool, les concentrations étant exprimées en %. Les solutions utilisées sont des solutions ternaires contenant 5% de solvant actif -  $x\%$  alcool -  $(95-x)\%$   $\text{CCl}_4$ , avec  $x = 0,03; 0,06; 0,09; 0,12; 0,15$ . La ligne en pointillé donne la concentration de monomolécules d'alcool pour des solutions binaires contenant  $x\%$  alcool et  $(100-x)\%$   $\text{CCl}_4$ .



$$\frac{C_{SA}}{C_A C_S} = K_{II} \quad (4.3)$$

où  $C_S$  est la concentration en molécules de solvant actif non associées, or  $C_{SA} + C_A = C$  (4.4)

dans cette formule  $C$  est la concentration totale en molécules d'alcool, en admettant comme négligeables les concentrations en complexes supérieurs d'alcool  $A_n$  aux concentrations envisagées. Il vient donc

$$C_A = \frac{C}{1 + K_{II}C_S} \quad (4.5)$$

Comme nous avons aussi  $C_S + C_{SA} = C^t_S$  (4.6)

où  $C^t_S$  est la concentration totale en solvant actif et que

$$C_{SA} \ll C_S \quad \text{et dès lors} \quad C_S \approx C^t_S \quad (4.7)$$

la relation (4.5) nous conduit, en conformité avec l'expérience à une relation linéaire entre la concentration en monomolécules d'alcool  $C_A$  et la concentration totale en alcool  $C$ .

A partir de ces résultats expérimentaux, il est facile de calculer la constante d'association  $K_{II}(T)$  pour différents solvants actifs. La seconde colonne du tableau donne les valeurs ainsi obtenues pour la réaction d'association (4.3) à 20°C et exprimées en moles par litre.

Tableau XII.

	K moles par litre	Affinité Stand. calories p.mole	Energie Stand. cal.p.mole	Entrop.Stand. cal.p.mole et degré
alcool-alcool	4	+810	4900	14,2
id.,-benzène	0,76	-160	300	1,9
id.,-chlorobenz.	0,68	-230	200	1,5
id.,-n.butyl-mercaptan	~0,73	~ -200	/	/

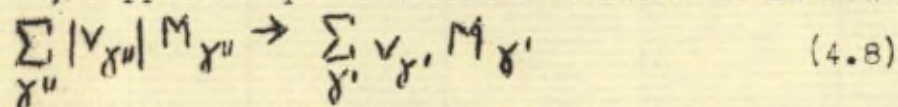


id.-nitrobenzène	I,II	56	700	2,2
id.-benzaldehyde	I,76	330	1800	4,9
id.-pyridine	2,70	580	4700	14
id.-pipéridine	4,6	880	5300	15,5
id.-acétone	2,9	620	1800	4
id.-étherdipropylique	I,18	97	2200	7,25
id.-acétate d'éthyle	2	406	1600	4,1

Remarquons qu'ici encore les solvants benzène, chlorobenzène ainsi que le n.butymercaptan forment en quelque façon le domaine intermédiaire entre les solvants inertes et les solvants à proprement dit actifs.

A partir des valeurs de  $K_{II}$  nous pouvons calculer les constantes thermodynamiques caractéristiques des réactions d'association (4.3).

En effet, rappelons que l'affinité molaire de la réaction



s'effectuant de gauche à droite et où les  $\nu_{\gamma}$  sont les coefficients stoechiométriques, est reliée à la constante d'équilibre  $K(T)$  par la relation (57)

$$\mathcal{A} = R T \log \frac{K(T)}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_C^{\nu_C}} \quad (4.9)$$

Dans un état standard défini par une température fixe  $T^\circ$  et des concentrations telles que

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_C^{\nu_C} = 1 \quad (4.10)$$

nous aurons l'affinité standard donné, en vertu de (4.9) et de (4.10) par

$$\mathcal{A}^\circ = R T^\circ \log K(T^\circ) \quad (4.11)$$



La troisième colonne du tableau précédent donne les affinités standard de la réaction d'association (4.3) pour divers solvants actifs et pour une température de 293° absolue.

Or, si  $v$  désigne la vitesse de la réaction d'association (4.3) s'effectuant de gauche à droite,  $v$  est liée à l'affinité par l'inégalité fondamentale de TH. De Donder (57)

$$A v \geq 0 \quad (4.12)$$

En particulier, l'on aura donc pour l'état standard

$$A^{\circ} v^{\circ} \geq 0 \quad (4.13)$$

L'on peut ainsi déduire du tableau précédent que dans le cas du benzène, du chlorobenzène et du n.butylmercaptan, l'affinité standard étant négative, la réaction s'effectuera spontanément de droite à gauche: on assistera donc dans les conditions standard à une décomposition des complexes d'addition. Au contraire, dans tous les autres cas étudiés, l'on assistera à leur formation.

D'autre part, en appliquant à l'état standard le théorème de Berthelot généralisé, l'on aura

$$A^{\circ} = r_{pT}^{\circ} + T^{\circ} \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT}^{\circ} \quad (4.14)$$

où  $r_{pT}^{\circ}$  est la chaleur de la réaction à  $p$  et  $T$  constants,  $S$  l'entropie du système et  $\xi$  le degré d'avancement de la réaction chimique. (57)

Les chaleurs de réaction utilisées dans le tableau ont été calculées à partir des variations de fréquence suivant la méthode exposée au chapitre III.

Dans le cas de l'éther dipropylique et de l'acétate d'éthyle nous avons utilisé les mesures déjà plusieurs fois citées de Gordy (28).



À partir des valeurs déterminées expérimentalement de l'affinité et de l'énergie standards, nous avons enfin calculé grâce au théorème de Goutherot généralisé, les valeurs de  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{PT}^{\circ}$  ou entropie standard pour les divers solvants actifs étudiés.

Le tableau précédent permet de mettre clairement en lumière les facteurs qui influent sur la formation des complexes d'addition. Considérons le nitrobenzène, la benzaldéhyde, la pyridine et la pipéridine. Ces quatre corps, tout en possédant des configurations spatiales assez voisines, diffèrent essentiellement par la nature de l'atome avec lequel l'hydrogène de l'alcool entre en liaison. On doit donc s'attendre à ce que ce soit la valeur de l'énergie standard qui soit le facteur dominant dans la détermination de la constante d'équilibre et dès lors de l'affinité standard pour les réactions d'association de ces solvants avec l'alcool. La figure 34 dans laquelle nous avons porté l'affinité standard en fonction de l'énergie standard pour ces 4 corps, confirme très exactement cette prévision.

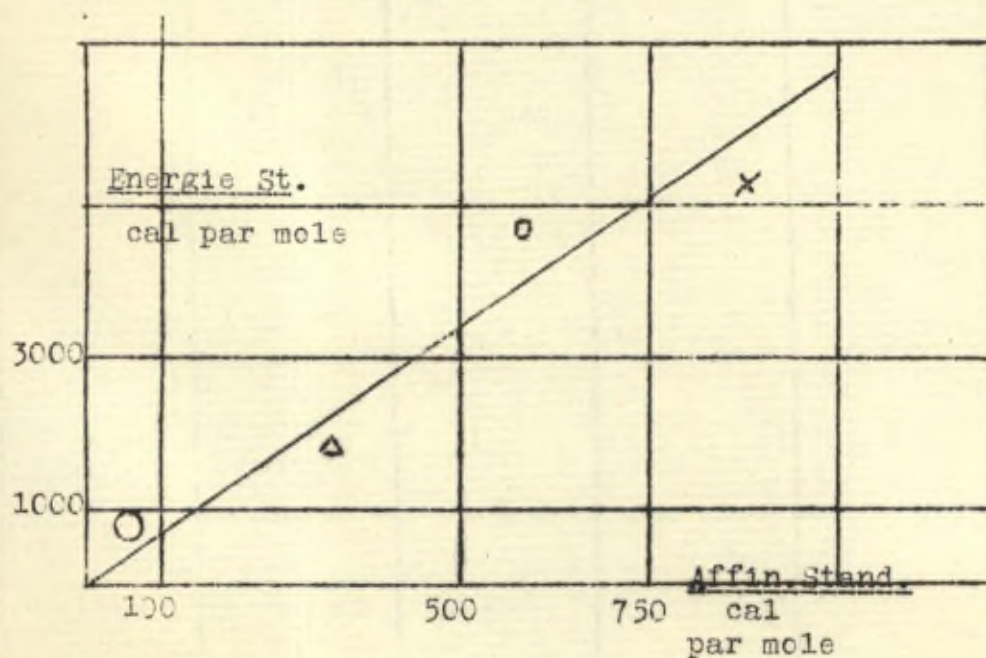


Fig. 34. Affinités Standard en fonction des énergies standard pour les solvants actifs suivants:

- nitrobenzène
- △ benzaldéhyde
- ◻ pyridine
- × pipéridine



Si nous envisageons au contraire les solvants acétone, benzaldéhyde, acétate d'éthyle et éther dipropylique n., c'est toujours par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène que se fait la liaison d'hydrogène.

Au contraire les configurations spatiales des molécules de ces 4 solvants sont très différentes. Il faut donc s'attendre cette fois à ce que le facteur dominant dans la détermination de l'affinité standard soit cette fois l'entropie standard  $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)^0$ . Cette conclusion se trouve corroborée par l'expérience ainsi que le montre la figure 35 dans laquelle nous avons porté l'affinité standard en fonction de l'entropie standard pour les derniers 4 solvants mentionnés.

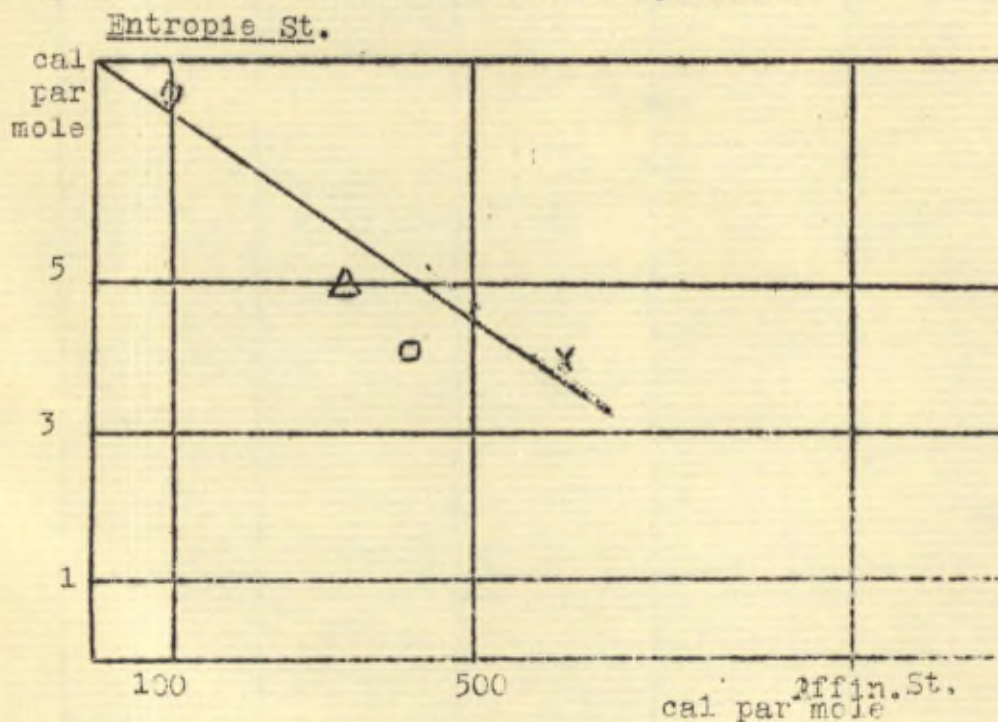


fig. 35. Affinités Stand. en fonction de l'entropie stand. pour les solvants actifs suivants:

- éther dipropylique n.
- Δ benzaldéhyde
- acétate d'éthyle
- × acétone.



## II. Solutions ternaires concentrées en alcool.

Les résultats du paragraphe précédent s'appliquent encore aux solutions ternaires concentrées en alcool, à condition de tenir compte cette fois, de la présence de molécules associées d'alcool en solution. Pour ce faire, il suffit de généraliser les résultats obtenus au second chapitre en tenant compte de la réaction d'association alcool-solvant actif (4.3).

La formule (2.26) s'écrit maintenant

$$C - C_{SA} = \sum_{\gamma=1}^{\infty} \gamma C_{\gamma} \quad (4.15)$$

et celle (2.38) devient

$$\sum_{\gamma=1}^{\infty} \gamma \frac{\alpha^{\gamma} C^{\gamma-1}}{K^{\gamma-1}} = 1 - \frac{C_{SA}}{C} \quad (4.16)$$

en effectuant la sommation, l'on obtient

$$K(T) = \frac{\alpha C}{1 - \sqrt{\frac{\alpha}{1 - \frac{C_{SA}}{C}}}} \quad (4.17)$$

formule qui généralise la relation (2.39). D'autre part, l'équation

(4.5) nous donne

$$K_2 = \frac{C_2 C_S}{C_{SA}} = \frac{C_2 (C_S^{\dagger} - C_{SA})}{C_{SA}} \quad (4.18)$$

en éliminant  $C_{SA}$  entre (4.17) et (4.18), nous obtenons

$$K(T) = \frac{C_1}{1 - \sqrt{\frac{C_1 (K_2 + C_2)}{C (K_2 + C_2) - C_2 C_S^{\dagger}}}}} \quad (4.19)$$

Cette relation nous donne la concentration des monomolécules d'alcool en fonction des concentrations totales d'alcool et de solvant actif. Elle est de plus susceptible d'une vérification expérimentale très directe. En effet, les deux constantes d'équilibre qui y figurent ont été déterminées déjà l'une par l'étude de l'association de l'alcool dans un solvant inerte effectuée au chapitre III, l'autre par l'étude des



solutions très diluées en alcool effectuée au paragraphe précédent.

Si nous déterminons donc expérimentalement la concentration en molécules d'alcool et que nous remplaçons dans le membre de droite de la relation (4.19) la constante d'équilibre de la réaction (4.3) par sa valeur déterminée au paragraphe précédent, nous devons retrouver la constante d'équilibre de la réaction d'association supérieure de l'alcool dont la valeur exprimée en % (cmp.chap.II) est  $1,45 \pm 0,15$  à  $20^{\circ}\text{C}$

Nous avons effectué cette étude pour des solutions ternaires de pyridine-alcool.éthylique-tétrachlorure de carbone. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau

Tableau XIII.

C% alcool	C% pyridine	C% tétrachlorure	C% monomol.d'alc.	K à $20^{\circ}$ calculé à partir de (4.19)
1	14	85	0,17	1,4
3	12	85	0,5	1,4
5	10	85	0,6	1,2
7	8	85	0,9	1,5

valeur moyenne de la constante d'association supérieure de l'alcool déterminée à partir des solutions binaires:  $1,45 \pm 0,15$  en % et à  $20^{\circ}\text{C}$ ; à partir des solutions ternaires avec pyridine  $1,4 \pm 0,2$ .

L'accord est donc très bon et ceci est d'autant plus remarquable qu'il n'entre dans les formules aucune constante arbitraire.

Antérieurement à nos calculs, Gaspart (2) avait étudié de même le système acétone-alcool éthylique-tétrachlorure de carbone en déterminant le nombre de monomolécules par des mesures effectuées dans la fondamentale. Les résultats obtenus par Gaspart sont encore en accord avec nos formules ainsi que le montre le tableau suivant.



Tableau XIV.

% alcool	% acétone	% tétrachlorure	C% monom.d'alcool K à 20° à partir de (4.19)
2	8	90	0,40
4	6	90	0,6
6	4	90	0,8
8	2	90	0,9

valeur moyenne de la constante d'association supérieure de l'alcool déterminée à partir des mesures sur la fondamentale faites avec les solutions ternaires alcool-acétone-tétrachlorure  $K = 1,25 \pm 0,20$

Nous avons enfin étudié des solutions ternaires pyridine-alcool-tétrachlorure, nitrobenzène-alcool-tétrachlorure, benzaldéhyde-alcool-tétrachlorure, très concentrées à la fois en alcool et en solvant actif.

Par suite de la trèsfaible intensité de la bande monomoléculaire, dans tous ces cas ces mesures ne conviennent pas à une détermination quantitative du degré d'association de l'alcool

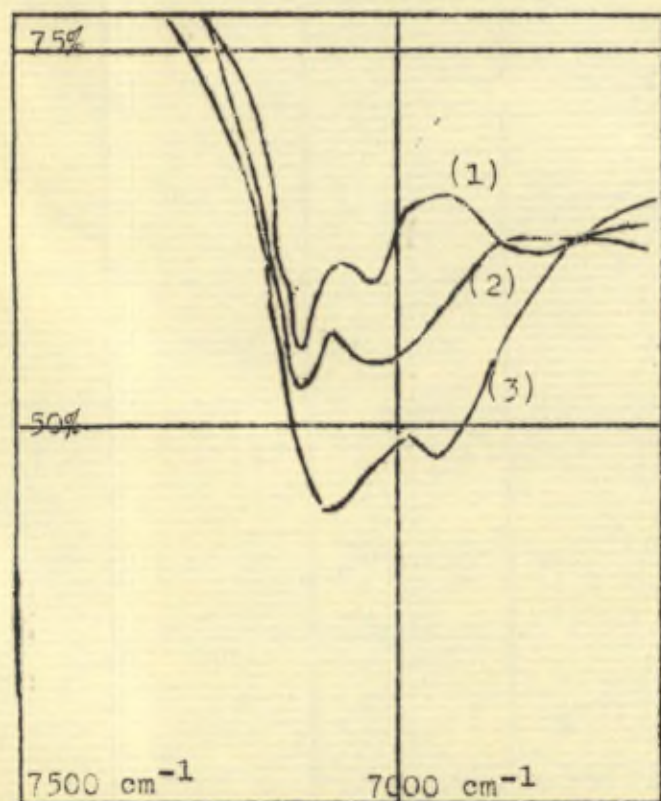


fig.36. Courbes de transmission du système benzaldéhyde-alcool-tétrachlorure.  
 (1) 20% alcool + 20% benzaldéhyde+ 60%  $CCl_4$   
 (2) 20% alcool + 40% benzaldéhyde+ 40%  $CCl_4$   
 (3) 20% alcool + 80% benzaldéhyde+ 0%  $CCl_4$



Notons aussi que la présence des bandes d'association nitrobenzène alcool et benzaldéhyde-alcool au voisinage de la bande monomoléculaire OH rend toute séparation graphique de la bande monomoléculaire impossible.

Remarquons toutefois que dans le cas du système ternaire pyridine-alcool-tétrachlorure, la bande monomoléculaire OH se déplace légèrement vers les plus grandes longueurs d'onde à concentration croissante en pyridine

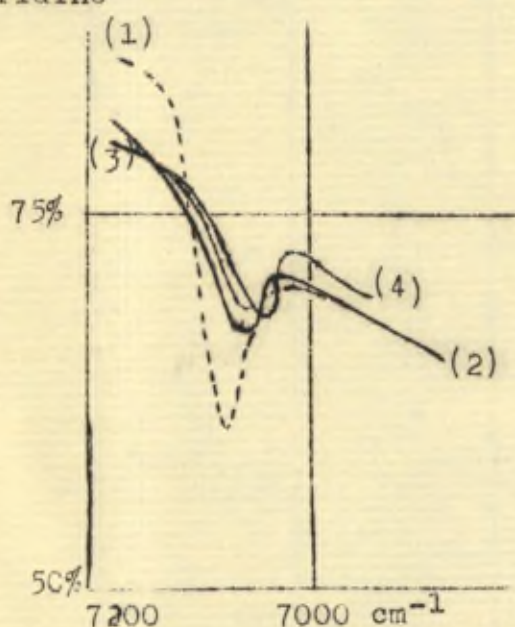


fig.37. Bande monomoléculaire OH des systèmes alcool-pyridine-tétrachlorure.

- (1) 20% alcool+0% pyridine + 80% CCl<sub>4</sub>
- (2) 20% alcool+40% pyridine + 40% CCl<sub>4</sub>
- (3) 20% alcool+60% pyridine + 20% CCl<sub>4</sub>
- (4) 20% alcool+70% pyridine + 10% CCl<sub>4</sub>

Ce déplacement pourrait indiquer qu'aux concentrations envisagées se superpose aux phénomènes d'association un champ dipolaire (54) dont l'intensité est grossièrement proportionnelle à la concentration en pyridine. La petitesse du déplacement indique que l'énergie de ce champ est au maximum de l'ordre d'un vingtième de l'énergie d'association, c'est-à-dire de l'ordre de  $\sim 200$  Cal par mole. La structure des solutions sera donc encore dominée par le phénomène de l'association régie par la loi d'action des masses.



Bibliographie.

L'on trouvera une bibliographie complète jusqu'à 1937 du problème des actions intermoléculaires dans l'excellente monographie de Friesel, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Stuttgart, 1937.

1. J. Errera et H. Sack, Tr. Far. Soc. XXXIV, 728, 1938
2. Gaspart, Thèse, Bruxelles, 1939
3. Schäfer-Matossi, das ultrarote Spektrum, Berlin, Springer, 1930
4. C.H. Cartwright, Ann. der Physik, 18, 655, 1933  
Zsch. f. Physik 92, 153, 1934
5. Werner, Liebigs Annalen Chem. 322, 261, 1902
6. Pfeiffer, id. 376, 285 et 383, 1910
7. Moore et Wimmill, J. Chem. Soc. London 101, 1635, 1932
8. Pfeiffer, Liebigs Annalen Chem. 398, 137, 1913
9. Sidgwick, Théorie électronique de la valence, Oxford, 1927
10. J. Errera et P. Mollet, J. Physique 6, 281, 1935
11. Hendricks, Wulf, Hilbert et Liddel, Am. Chem. Soc. 8, 548 et 1991, 1936
12. J. Errera, Helvetia Chim. Acta 20, 1373, 1937
13. M. et R. Freymann, Bull. Soc. Chim. France, 4, 944, 1937
14. G.T. Morgan et H. Drew, J. Chem. Soc. 117, 1457, 1920
15. Bernal et Fowler, J. Chem. Physics, 1, 515, 1933
16. Zachariasen, J. Chem. Physics 3, 158, 1935
17. Harvey, J. Chem. Physics 7, 878, 1939
18. Pauling et Brockway, Proc. Nat. Acad. Sci. 20, 336, 1934
19. Sidgwick, the covalent link, New-York, 1933
20. Kinsey et Ellis, Phys. Rev. 49 1936
21. Debye, Handbuch der Radiologie VI, p. 633
22. K.L. Wolf et O. Fuchs, Dielektrische Polarisation, Leipzig 1935
23. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten in nichtwässrigen Lösungen, Dresden, 1923
24. J. Errera, Etude des liquides dans l'infra-rouge, Liège, Chaire Francoqui 1935
25. Hildebrand, Solubility, New-York 2. éd. 1936
26. Zellhoeffer, Copley, Marwell, J. Am. Chem. Soc. 60, 1337, 1938
27. Ewell, J. Chem. Physics 5, 967, 1937
28. Gordy, J. Chem. Physics 7, 93, 1939
29. Brønsted, Rec. Tr. Chim. Pays-Bas 42, 738, 1923
30. id.
31. Wyman, J. Am. Chem. Soc. 58, 1482, 1936
32. Onsager, id. 58, 1486, 1936
- 33.
34. London, Tr. Far. Soc. 33, 8, 1937
35. Keesom, Phys. Zschr. 22, 129 et 643, 1921; 23, 225, 1922
36. Debye, Phys. Zsch. 22, 302, 1921; 21, 178, 1920
37. London, Zsch. phys. Chem. B II, 222, 1930
38. Staverman, Physica 4, 1141, 1937



39. Bauer et Magat, *J. de Phys.* 9, 319, 1938
40. Harms, *Zsch. phys. Chem. B* 43, 257, 1939
41. Davies, *Tr. Far. Soc.* 36, 333, 1940
42. G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 38, 762, 1916
43. emp. C.N. Hinshelwood, *Ann. Rep. Chem. Soc.* 27, II, 1931
44. Huggins, Thèse California, 1919
45. Latimer et Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* 42, 1419, 1920
46. Sidgwick, *Ann. Rep. Chem. Soc.* 30, 112, 1930
47. Bethe, *Quantenmechanik der Ein- und Zweielektronenprobleme, Hb. der Physik* 2. éd. 24, I. Partie, 1933
48. Bernal et Megaw, *Proc. Roy. Soc. A*, 151, 384, 1935
49. Gillette et Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1135, 1936
50. K.L. Wolf et Harms, *Zsch. phys. Chem. B*, 44, 359, 1939
51. Falkenhagen, *Elektrolyte*, Leipzig, 1932
52. I. Prigogine, *Contrib. th. électr. forts, Ac. Roy. Bgq., Mémoires t. XVIII, coll. in 8°, 1939*
53. P.C. Cross, J. Burnham et P.A. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1134, 1937
54. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 982, 1936
55. H. Dunken, *Zsch. phys. Chem. B* 45, 201, 1940
56. Mecke et Kempter, *Naturwissenschaften*, 27, 583, 1939
57. Th. De Donder, *L'Affinité*, 2. éd. Paris, Gauthier-Villars, 1936
58. id., *Théorie mathématique de l'Electricité*, Paris, Gauthier-Villars, 1925
59. Kratzer, *Zsch. Phys.* 3, 289, 1920
60. Morse, *Phys. Rev.* 34, 57, 1929
61. G. Schouls, *Applications de la mécanique statistique, Coll. Chim. Math. vol. IV, Paris, Gauthier-Villars, 1938*
62. A. Eucken, *Hb. Chem. Physik*, 2. éd., I. partie, Leipzig, 1938
63. J. Errera et P. Mollet, *Nature*, 138, 382, 1936; *C.R.* 204, 259, 1937
64. R. Freymann, *C.R.* 204, 1063, 1937
65. Badger et Bauer, *J. Chem. Phys.* 5, 839, 1936
66. id., *J. Chem. Phys.* 5, 605, 1937
67. A.S. Coolidge, *J. Am. Chem. Soc.* 50, 2166, 1928
68. F.H. Mac Dougall, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2585, 1936
69. Fox et Martin, *Proc. Roy. Soc. A* 162, 419, 1937
70. R. Freymann, Thèse, Paris 1933
71. Fox et Martin, *Proc. Roy. Soc. A*, 167, 257, 1938
72. Gurney, *El. Quant. Mech.*, Cambridge, 1934
73. J. Errera, R. Gaspard et H. Sack, *J. Chem. Phys.* 8, 63, 1940
74. E.F. Barker et W.W. Slater, *J. Chem. Phys.* 2, 660, 1935
75. Fink, Gross et Steiner, *Akad. Wiss. Wien II b*, III, 1935
76. Gobeau, *Zsch. phys. Chem. B* 36, 45, 1937
77. Frenkel, *J. Chem. Phys.* 7, 200, 1939



