

99. Propriétés des polymères en solution VI¹⁾.

Energie libre et chaleur de solution. Système nitrocellulose-cyclo-hexanone

par Ch. G. Boissonnas et Kurt H. Meyer.

(3. VI. 37.)

I. INTRODUCTION²⁾.

La solution parfaite peut se définir par

$$a_1/N_1 = 1$$

à toute température et à toute pression, a_1 étant l'activité du solvant, N_1 la composition de la solution, exprimée en « fraction moléculaire ».

La plupart des solutions de nitrocellulose s'écartent de la solution parfaite dans le sens

$$a_1/N_1 < 1.$$

Un tel écart peut être attribué soit à une chaleur de solution différente de zéro, soit à une entropie de solution différente de l'« entropie idéale », ou encore à ces deux causes à la fois.

Nous avons cherché à déterminer à laquelle de ces trois classes appartient la solution de nitrocellulose dans la cyclo-hexanone. Cela revient à comparer entre elles les trois quantités: énergie libre de dilution, chaleur de dilution et entropie de dilution, reliées par l'équation

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

L'énergie libre de dilution $\bar{F}_1 - F_1^0$ (énergie libre évoluée lorsque on ajoute 1 mole de cyclo-hexanone à une grande quantité de solution) peut être obtenue par la mesure de la pression osmotique π ou encore par celle de l'activité a_1 de la cyclo-hexanone, suivant l'équation

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = -\pi v_1 = R T \ln a_1 \dots \dots \dots \quad (2)$$

où v_1 est le volume moléculaire de la cyclo-hexanone.

Dans le cas particulier, l'activité de la cyclo-hexanone est égale à la pression de vapeur relative, quotient de la pression de vapeur de la cyclo-hexanone en équilibre avec la solution et de la pression de vapeur de la cyclo-hexanone pure

$$a_1 = p_1/p_1^0$$

En effet, la vapeur de cyclo-hexanone suit la loi des gaz parfaits dans le domaine envisagé (pressions de l'ordre de 10 mm. Hg). De

¹⁾ V: *Helv.* **20**, 779 (1937).

²⁾ Pour un exposé plus complet, voir *Ch. G. Boissonnas*, *Helv.* **20**, 768 (1937).

plus, la pression de vapeur de la nitrocellulose étant négligeable, celle de la cyclo-hexanone est égale à la pression totale au-dessus de la solution.

La chaleur de dilution $\bar{H}_1 - H_1^0$ des solutions de nitrocellulose ne peut être mesurée directement par calorimétrie à cause de leur viscosité élevée. Dans ces conditions, nous avons eu recours au coefficient de température de l'énergie libre. Pour les concentrations comprises entre 0 et 70 % en poids de cyclo-hexanone, nous avons utilisé la mesure des pressions de vapeur. Entre 90 et 100 % de cyclo-hexanone (0 à 10 % de nitrocellulose), domaine dans lequel

$$a_1 = p_1/p_1^0$$

est très voisin de 1, nous avons fait des mesures de pression osmotique.

II. SUBSTANCES.

Nitrocellulose.

Qualité E 950 de la *Deutsche Celluloid-Fabrik*, Eilenburg (stabilisée par 35% de butanol). La nitrocellulose est lavée dans de l'éthanol distillé, puis séchée dans le vide jusqu'à poids constant.

Cyclo-hexanone.

De la *Deutsche Hydrierwerke A.-G.*, Rodleben, Post Rosslau (N° 2025). Laissé reposer pendant un mois sur du chlorure de calcium, puis décanté et distillé dans le vide, dans un appareil à joints rodés en l'absence de graisse et d'humidité.

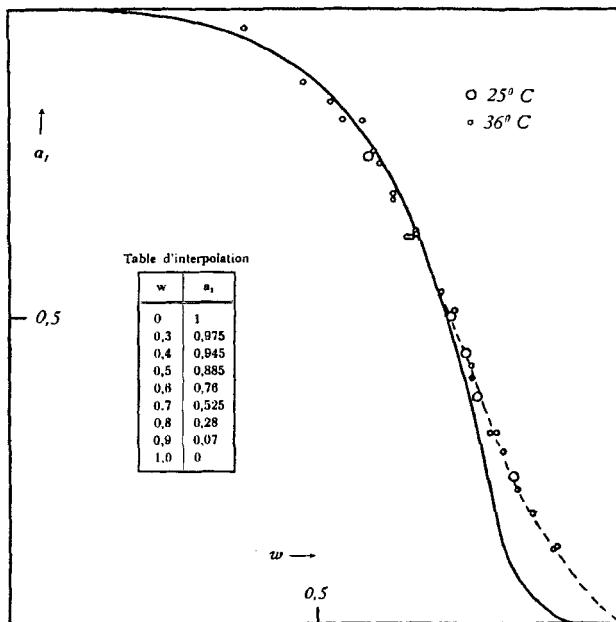


Fig. 1.

III. MESURE DES PRESSIONS DE VAPEUR.

L'appareil et la méthode sont décrits dans le travail précédent. Nous avons introduit des quantités mesurées de vapeur de cyclo-hexanone dans une ampoule contenant 0,1 gr. de nitrocellulose répartie sur une surface de 100 cm² environ, en un film très mince. L'équilibre s'établit en quelques heures et l'absorption est parfaitement réversible. Ceci nous porte à croire que les phénomènes d'hystérisis constatés par quelques auteurs, pourraient être dus au choix de couches de substance trop épaisses.

Les mesures ont été faites à deux températures, 25° et 36° C. Les résultats sont représentés par la figure 1 où w est le poids de la nitrocellulose divisé par celui de la solution et a_1 l'activité de la cyclo-hexanone. La courbe en trait plein se rapporte à l'équation (7) (voir plus loin).

IV. MESURE DE LA PRESSION OSMOTIQUE.

L'appareillage est représenté schématiquement sur la figure 2. La cuve de laiton est du type décrit par *Herzog*¹⁾. Le diaphragme séparant les deux compartiments est un film circulaire de cellulose de 40 mm. de diamètre (Ultra Cella-Filter « feinst » du *Göttinger-Verein für Laboratoriumsbedarf*). B et B' sont deux tubes capillaires de même diamètre intérieur (0,5 mm), reliés à un tube manométrique en U contenant de la cyclo-hexanone pour les petites pressions, et du mercure pour les pressions plus élevées. Tout l'appareil est placé dans un thermostat à air.

Des mesures statiques ne nous ayant pas donné de bons résultats, à cause, d'une part, de la lenteur avec laquelle l'équilibre est atteint, et, d'autre part, de la lente diminution de la pression osmotique en fonction du temps, nous avons choisi la méthode suivante²⁾:

On mesure à quelle différence de pression il faut soumettre les deux compartiments de la cuve pour que la cyclo-hexanone s'écoule du compartiment contenant la solution vers le compartiment contenant la cyclo-hexanone pure.

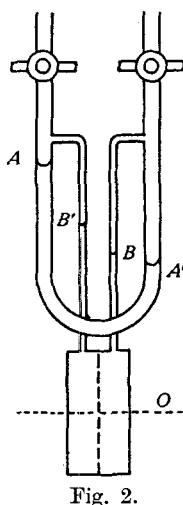
Suivant la figure 2, cette différence de pression est donnée en mm. d'eau de 4° C par

$$P = (B - O) d_s - (B' - O) d_c + (A - A') d_m$$

où d_s , d_c et d_m sont, respectivement, les densités de la solution, de la cyclo-hexanone et du liquide manométrique.

¹⁾ *R. O. Herzog et H. M. Spurlin, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 239 (1931).*

²⁾ Cette méthode a déjà été utilisée par *van Campen, R.* **50**, 915 (1931).



On mesure, ensuite, la différence de pression correspondant au passage de la cyclo-hexanone en sens inverse. La pression osmotique est comprise entre ces deux différences de pression. Encadrant la pression osmotique entre des limites de plus en plus voisines, on peut obtenir en une journée une valeur moyenne différant de moins de 1 % de la valeur réelle. Répétant ce groupe de mesures plusieurs jours de suite, on établit la courbe pression osmotique-temps que l'on extrapole au temps zéro (mise en solution).

Les résultats des mesures de pression osmotique sont contenus dans la table 1 où w est le poids de la nitrocellulose divisé par celui de la solution.

Table 1.

composition w	Pression osmotique en mm. d'eau (de 4° C.)	
	25°	36°
0,01705	164	165,7
0,0333	516	521
0,0612	1540	1560

Calculant (équation 2) l'énergie libre de dilution, on a

$$v_1 = \frac{M_1}{d} \quad M_1 = 98,1 \quad d_4^{25} = 0,942 \quad d_4^{36} = 0,933$$

Table 2.

composition w	$\bar{F}_1 - F_1^0$ en calories/mole de cyclo-hexanone	
	25°	36°
0,01705	$- 4,02 \times 10^{-2}$	$- 4,08 \times 10^{-2}$
0,0333	- 12,6	- 12,8
0,0612	- 37,5	- 38,4

Les résultats de cette dernière table peuvent être représentés par une équation de la forme proposée par *Wo. Ostwald*

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = A \cdot w + B \cdot w^2 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (3)$$

En effet, A et B sont des constantes, comme on peut s'en rendre compte en calculant leur valeur pour 25° à partir de la première et de la deuxième mesure, puis à partir de la première et de la troisième :

A	$- 86,5 \times 10^{-2}$	$- 90 \times 10^{-2}$
B	$- 88 \times 10^{-2}$	$- 85 \times 10^{-2}$

V. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

a) *Calcul du poids moléculaire de l'échantillon de nitrocellulose.*

Pour calculer le poids moléculaire de l'échantillon de nitrocellulose, il suffit d'appliquer la loi de *Raoult* à la solution infiniment

diluée. Ceci nécessite l'extrapolation de la courbe énergie libre de dilution-composition vers la composition zéro en nitrocellulose. La validité de cette extrapolation est confirmée par les mesures de *A. Dobry*¹⁾, qui a vérifié une relation de même forme pour des concentrations comprises entre 0,07 % et 1,50 %, donc très inférieures à celles que nous avons choisies. L'application de la loi de *Raoult* à la recherche d'un poids moléculaire est donc aussi justifiée dans le cas présent que dans le cas des solutions dites « normales » pour lesquelles on peut se contenter d'une extrapolation linéaire.

On peut montrer que le poids moléculaire de la nitrocellulose est alors donné par

$$-M_2 = \frac{M_1 R T}{A} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

où M_1 est le poids moléculaire de la cyclo-hexanone

M_2 le poids moléculaire de la nitrocellulose

A le premier coefficient de l'équation précédente.

En effet, d'après l'équation 3, lorsque $w \rightarrow 0$

$$\frac{d(\bar{F}_1 - F_1^0)}{dw} = A$$

Suivant la loi de *Raoult*, $a_1/N_1 \rightarrow 1$, lorsque $N_1 \rightarrow 1$, d'où, d'après l'équation 2

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = R T \ln a_1 = R T \ln N_1.$$

Par conséquent

$$\frac{d(R T \ln N_1)}{dw} = A \quad \text{ou} \quad \frac{dN_1}{dw} = \frac{A}{R T} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

D'autre part, par définition

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{(1-w)/M_1}{(1-w)/M_1 + w/M_2}$$

Dérivant cette dernière expression par rapport à w et posant la condition $w \rightarrow 0$

$$\frac{dN_1}{dw} = -\frac{M_1}{M_2} \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

De (5) et (6) on tire

$$M_2 = -\frac{M_1 R T}{A} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

Attribuant à la cyclo-hexanone un poids moléculaire de 98, on obtient pour M_2 une valeur comprise entre 65 000 et 68 000. Nous adopterons, pour la suite des calculs, 70 000 comme valeur du poids moléculaire de notre échantillon de nitrocellulose.

b) *Accord entre les deux groupes de mesures.*

Il peut être intéressant d'extrapoler les résultats des mesures de pression osmotique dans le domaine des concentrations élevées en nitrocellulose, afin de les relier aux mesures de pression de vapeur.

¹⁾ *A. Dobry, J. chim. phys.* **32**, 50 (1935).

L'équation 3 ne donne pas satisfaction. En revanche, l'équation

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = A' N_2 + B' N_2^2 \dots \dots \dots \dots \quad (7)$$

dans laquelle

$$A' = -7,6 \times 10^2$$

$$\text{et } B' = -3,7 \times 10^7$$

sont calculés à partir des mesures osmotiques de la table 2, rend compte des mesures de pression de vapeur, dans les limites des erreurs d'expériences, pour les compositions comprises entre 0 et 70 % en poids de nitrocellulose (w compris entre 0 et 0,7). La figure 1 porte en trait continu la courbe activité-composition pondérale calculée à partir de l'équation 7.

Par conséquent, la forme parabolique de la relation entre l'énergie libre (ou la pression osmotique) et la composition semble se vérifier bien au-delà des concentrations pour lesquelles il est possible de mesurer directement la pression osmotique.

On pourrait, évidemment, trouver d'autres équations s'appliquant aux mesures de pression de vapeur dans un domaine plus étendu, ou fondées sur des considérations théoriques. Notre but est uniquement de relier les mesures de pression osmotique à celles de pression de vapeur.

c) Chaleurs de dilution.

Si on connaît le coefficient de température de l'énergie libre, on peut calculer la chaleur de dilution, grâce à la relation

$$\left(\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} \right)_P = -H \dots \dots \dots \dots \quad (8)$$

où H est le contenu de chaleur.

Si l'on se reporte à la figure 1, on constate que les mesures de pression de vapeur ne sont pas suffisamment précises pour déterminer un coefficient de température.

En revanche, les mesures de pression osmotique sont relativement précises et permettent le calcul d'une chaleur de dilution avec une certaine approximation.

Si on remplace, dans l'équation (8), l'énergie libre par son expression tirée de l'équation (2), on a

$$\frac{\partial (v_1 \times \pi/T)}{\partial (1/T)} = -(\bar{H}_1 - H_1^0) = -L_1 \dots \dots \dots \quad (9)$$

où L_1 est la chaleur de dilution, chaleur correspondant à l'addition de 1 mole de cyclo-hexanone à une quantité pratiquement infinie de solution.

Le calcul se fait comme suit:

t	T	$1/T$	d_1	$v_1 = M_1/d_1$
25	298	$3,35 \times 10^{-3}$	0,942	104,1
36	309	3,24	0,933	105,1

1 atmosphère = $1,033 \times 10^4$ mm. d'eau de 4^0 C.

1 cm³ atm. = $2,42 \times 10^{-2}$ calories

$\Delta (1/T) = 1,1 \times 10^{-4}$

$M_1 = 98,1$

w	t	π atm.	$\pi v_1/T$	$\Delta (\pi v_1/T)$	\bar{L}_1 (calories)
0,01705	25°	$1,59 \times 10^{-2}$	$5,53 \times 10^{-3}$	$- 0,7 \times 10^{-4}$	$- 1,5 \times 10^{-2} (\pm 1 \times 10^{-2})$
	36°	1,604	5,46		
0,0333	25°	5,00	17,5	$- 4 \times 10^{-4}$	$- 9 \times 10^{-2} (\pm 2 \times 10^{-2})$
	36°	5,04	17,1		
0,0612	25°	14,9	52,1	$- 8 \times 10^{-4}$	$- 17 \times 10^{-2} (\pm 3 \times 10^{-2})$
	36°	15,1	51,3		

Le signe moins correspond à un dégagement de chaleur. Si l'on compare les chaleurs ainsi mesurées avec les énergies libres de dilution données par la table 2, on a

w	$\bar{F}_1 - F_1^0$	\bar{L}_1
0,01705	$- 4,05 \times 10^{-2}$	$- 1,5 \times 10^{-2}$
0,0333	- 13	- 9
0,0612	- 38	- 17

On constate que la chaleur de dilution est inférieure à l'énergie libre de dilution, ou, ce qui revient au même, que l'entropie de dilution est plus grande (équation 1) que l'entropie « idéale » de dilution. L'écart dans le sens

$$a_1/N_1 < 1$$

entre notre solution et la solution parfaite est attribuable à la fois à une chaleur de dilution différente de zéro et à une entropie de dilution différente de l'entropie « idéale ». La signification de ce dernier fait a déjà été discutée (voir la communication IV).

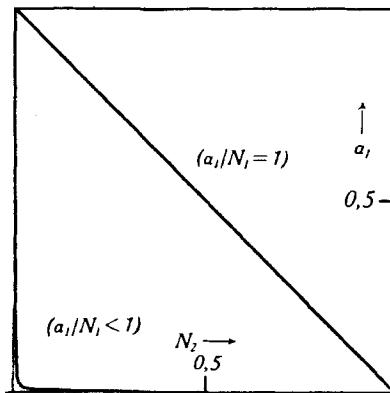


Fig. 3.

D'autre part, la figure 3 donne l'activité en fonction de la composition moléculaire N_2 pour le système nitrocellulose-cyclohexanone (ainsi que la courbe

$$a_1/N_1 = 1$$

correspondant à la solution parfaite). La « déviation » est si grande que la courbe se confond presque entièrement avec les axes de coordonnées. Le fait que les solutions de substances de poids moléculaire élevé paraissent souvent présenter de très grandes « déviations » est dû en partie au choix du système de coordonnées. En effet, si l'on passe de la composition en poids w à la composition moléculaire N_2 , la courbe activité-composition se déplace d'autant plus vers l'axe $N_2 = 0$ que le quotient des poids moléculaires M_2/M_1 est plus grand^{1, 2}.

RÉSUMÉ.

(1) Nous avons mesuré la pression de vapeur des solutions de nitrocellulose dans la cyclo-hexanone, ainsi que leur pression osmotique.

(2) Nous montrons qu'une équation empirique de la forme

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = A' N_2 + B' N_2^2$$

analogue à celle qui a été fréquemment employée pour exprimer la pression osmotique en fonction de la concentration, s'accorde avec l'expérience dans un domaine compris entre 0 et 70 % en poids de nitrocellulose.

(3) Nous avons mesuré le coefficient de température de la pression osmotique, ce qui nous a permis de calculer la chaleur de dilution. L'écart

$$a_1/N_1 < 1$$

observé entre la solution de nitrocellulose et la solution « parfaite » est causé simultanément par un dégagement de chaleur et par une entropie de dilution plus grande que l'entropie « idéale » de dilution.

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

¹⁾ *Ch. G. Boissonnas*, C. R. Soc. Phys. Genève **53**, 40 (1936).

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