

98. Propriétés des polymères en solution XVII. Analyse thermodynamique de systèmes binaires à un composant caténiforme

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

(1 IV 44)

Il y a quelque temps, nous avons publié un résumé des propriétés thermodynamiques de systèmes binaires¹). Le présent travail a pour but de compléter ce résumé par des données numériques concernant des systèmes dont l'un des composants est constitué par une substance à longues molécules en forme de chaîne que l'on peut donc nommer le *composant caténiforme*, par opposition à l'autre composant qui est un liquide à molécules quelconques et que nous appellerons le *solvant*. Les grandeurs qui se rapportent au solvant porteront l'indice 1, celles qui se rapportent au composant caténiforme l'indice 2. Le poids moléculaire du solvant est ainsi désigné par M_1 , celui de l'autre composant par M_2 .

Nous utiliserons la notation suivante:

- $\Delta \bar{F}_1$ l'énergie libre partielle par moléculegramme (« mole ») de solvant: c'est donc le changement de l'énergie libre de 1 mole de solvant lorsqu'on l'ajoute à une quantité infiniment grande d'un mélange de composition déterminée, à température et pression constantes.
- Δf_1 l'énergie libre partielle par gramme de solvant: c'est donc la variation de l'énergie libre de 1 gr. de solvant lorsqu'on l'ajoute à un poids infiniment grand de mélange.
- $\Delta \bar{H}_1$ l'enthalpie partielle ou contenu de chaleur partielle par mole de solvant (variation du contenu de chaleur de 1 mole de solvant lorsqu'on l'ajoute à une quantité infinie de mélange de composition déterminée, à T et p constantes).
- Δh_1 l'enthalpie partielle ou contenu de chaleur partielle par gramme de solvant.
- $\Delta \bar{S}_1$ l'entropie partielle de mélange ou de dilution par mole de solvant.
- $\Delta \bar{s}_1$ l'entropie partielle de mélange par gramme de solvant.
- $\Delta \bar{s}_1(\text{id})$ l'entropie partielle de mélange du solvant dans un mélange idéal de la même composition que celui du cas réel étudié.
- $\Delta \bar{S}_1(\text{exc}) = \Delta \bar{S}_1 - \Delta \bar{S}_1(\text{id})$: l'excès d'entropie partielle par mole de solvant.
- $\Delta \bar{s}_1(\text{exc}) = \Delta \bar{s}_1 - \Delta \bar{s}_1(\text{id})$: l'excès d'entropie partielle par gramme de solvant.

Les grandeurs $\Delta \bar{F}_2$, Δf_2 ... etc. se définissent exactement de la même façon en changeant le terme « solvant » en « composant caténiforme ».

La composition du mélange est indiquée par:

w_1 et w_2 , les fractions pondérales des deux composants, de sorte que $w_1 + w_2 = 1$; ou bien par N_1 et N_2 , les fractions molaires des deux composants, de sorte que $N_1 + N_2 = 1$.

Entre ces grandeurs, il existe évidemment les relations suivantes:

$$N_1 = \frac{w_1/M_1}{w_1/M_1 + w_2/M_2} ; \quad N_2 = \frac{w_2/M_2}{w_1/M_1 + w_2/M_2}$$

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

Calcul des grandeurs partielles du composant caténiforme.

Les grandeurs partielles $\Delta \bar{F}_2$ etc., ou $\Delta \bar{f}_2$ etc. ne sont pas accessibles à une détermination directe, car le composant dissous n'a pas de tension de vapeur mesurable. Dans des systèmes binaires à un composant caténiforme de poids moléculaire élevé, on peut seulement déduire de la mesure de la pression osmotique ou de l'abaissement de la tension de vapeur les valeurs de $\Delta \bar{F}_1$ ou $\Delta \bar{f}_1$. De la variation avec la température de ces valeurs, on peut ensuite calculer $\Delta \bar{S}_1$ ou $\Delta \bar{s}_1$ et donc aussi $\Delta \bar{H}_1$ ou $\Delta \bar{h}_1$. Les grandeurs thermodynamiques qui se rapportent au composant 2 peuvent cependant être obtenues lorsque l'on connaît les grandeurs correspondantes du solvant dans tout le domaine des concentrations: on peut alors appliquer le théorème de *Gibbs* d'après lequel on a:

$$\frac{\partial \Delta \bar{F}_1}{\partial N_1} = - \frac{N_2}{N_1} \frac{\partial \Delta \bar{F}_2}{\partial N_1} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \Delta \bar{f}_1}{\partial w_1} = - \frac{w_2}{w_1} \frac{\partial \Delta \bar{f}_2}{\partial w_1}$$

et des relations de forme identique entre $\Delta \bar{S}_1$ et $\Delta \bar{S}_2$ et entre $\Delta \bar{H}_1$ et $\Delta \bar{H}_2$. En effet, puisque $\Delta \bar{F}_2 \equiv 0$ pour $N_1 = 0$ (ou $N_2 = 1$: composant dissous pur), on peut calculer successivement toutes les valeurs de $\Delta \bar{F}_2$ en partant de ce point¹⁾.

Systèmes de faible tonalité thermique.

Si les molécules des deux composants du système se comportent comme des sphères indéformables, toutes de la même grandeur, si elles sont donc interchangeables, la statistique classique permet de calculer:

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \ln N_1 \quad ; \quad \Delta \bar{S}_2 = -R \ln N_2$$

Cette valeur de l'entropie est réalisée dans les solutions «idéales»; nous l'appellerons *entropie idéale*. Les solutions réelles possèdent en général des valeurs de $\Delta \bar{S}_1 \neq -R \ln N_1$; la différence $\Delta \bar{S}_1 - \Delta \bar{S}_1(\text{id}) = \Delta \bar{S}_1 + R \ln N_1 = \Delta \bar{S}_1(\text{exc})$ est désignée par *excès d'entropie*; cet excès peut aussi bien être positif que négatif.

Nous avons observé que dans un certain nombre de systèmes qui contiennent un composant caténiforme, l'entropie de mélange est beaucoup plus grande que l'entropie idéale; par contre, le système tétrachloroéthane/triacétate de cellulose (dans un certain domaine des concentrations) n'a pas seulement une entropie de mélange plus faible que la valeur idéale, mais celle-là prend même des valeurs négatives²⁾.

Afin de mettre en évidence les particularités de ces systèmes, nous allons d'abord examiner le comportement de plusieurs systèmes de faible tonalité thermique.

¹⁾ cf. Ch. G. Boissonnas, Helv. **22**, 541 (1939).

²⁾ O. Hagger et A. J. A. van der Wyk, Helv. **23**, 484 (1940).

Des systèmes suivants :

bromure de propyle — valérate butylique
 benzène — valérate butylique
 bromure de propyle — sébaçate dibutylique
 benzène — sébaçate dibutylique

Broensted et *Colmant*¹⁾ ont déterminé l'énergie libre de mélange et *Boissonnas*²⁾ la chaleur de mélange par voie calorimétrique. Des résultats expérimentaux de *Broensted* et *Colmant* nous avons calculé les $\Delta \bar{F}_i$ des tableaux 1 et 2 ci-dessous; les valeurs des chaleurs partielles de mélange ont été calculées et mises à notre disposition par M. *Boissonnas*, à qui nous exprimons notre vive reconnaissance. Les valeurs expérimentales ont été portées dans un diagramme en fonction de N_2 et nous avons tracé des courbes lisses $\Delta \bar{F}_i$ et $\Delta \bar{H}_i$ ($i = 1$ ou 2).

Tableau 1.

Unités: calories par mole.

N_1	$-\Delta \bar{F}_1$	$\Delta \bar{H}_1$	$T\Delta \bar{S}_1(\text{exc})$	$-\Delta \bar{F}_2$	$\Delta \bar{H}_2$	$T\Delta \bar{S}_2(\text{exc})$
A: Bromure de propyle/valérate de butyle (18°)						
0	∞	- 105	30	0	0	0
0,1	1437	- 90	20	61,4	- 0,5	0
0,2	1025	- 80	12	131	- 3	0,5
0,3	777	- 73	5	213	- 5	3
0,4	595	- 61	5	310	- 11	5
0,5	450	- 49	5	429	- 21	5
0,6	329	- 28	5	577	- 46	5
0,7	227	- 13	5	768	- 74	5
0,8	139	- 3	4,5	1035	- 106	5
0,9	64	- 1	2	1478	- 120	27
1	0	0	0	∞	- 126	60
B: Benzène/valérate de butyle (18°).						
0	∞	- 26	122	0	0	0
0,1	1462	- 17	110	62	- 1	1
0,2	1044	- 10	100	133	- 2	2,5
0,3	790	- 6	90	216	- 3	6
0,4	604	- 2	75	316	- 4	15
0,5	456	+ 2	58	437	- 8	29
0,6	333	+ 7	45	588	- 16	45
0,7	229	+ 8	31	783	- 16	72
0,8	140	+ 7	18	1054	- 14	107
0,9	64	+ 3	8	1501	+ 13	162
1	—	0	0	∞	+ 70	315

¹⁾ J. N. Broensted et P. Colmant, Z. physikal. Ch. [A] **168**, 381 (1934).

²⁾ Ch. G. Boissonnas, Helv. **20**, 768 (1937).

Tableau 2.

N_1	$-\Delta\bar{F}_1$	$\Delta\bar{H}_1$	$T\Delta\bar{S}_1(\text{exc})$	$-\Delta\bar{F}_2$	$\Delta\bar{H}_2$	$T\Delta\bar{S}_2(\text{exc})$
A. Bromure de propyle/sébaçate dibutylique (18°)						
0,0	∞	-128	200	0	0	0
0,1	1615	-116	170	62,3	- 0,5	1,5
0,2	1186	-109	145	135	- 2	5
0,3	919	- 89	128	223	- 8	13
0,4	717	- 70	113	331	- 18	18
0,5	550	- 51	98	469	- 34	35
0,6	405	- 37	68	646	- 52	70
0,7	278	- 29	45	884	- 65	118
0,8	165	- 21	19	1220	- 91	185
0,9	73	- 11	4	1774	-155	264
1,0	0	0	0	∞	-180	342
B. Benzène/sébaçate dibutylique (18°).						
0,0	∞	-112	300	0	0	0
0,1	1685	-101	245	63	- 1	2
0,2	1243	- 96	210	138	- 3	10
0,3	966	- 88	180	229	- 5	20
0,4	756	- 84	135	342	- 6	46
0,5	582	- 80	99	485	- 11	76
0,6	430	- 66	73	670	- 26	109
0,7	296	- 49	51	922	- 59	145
0,8	177	- 18	32	1283	-150	192
0,9	76	- 5	15	1874	-224	290
1,0	0	0	0	∞	-270	575

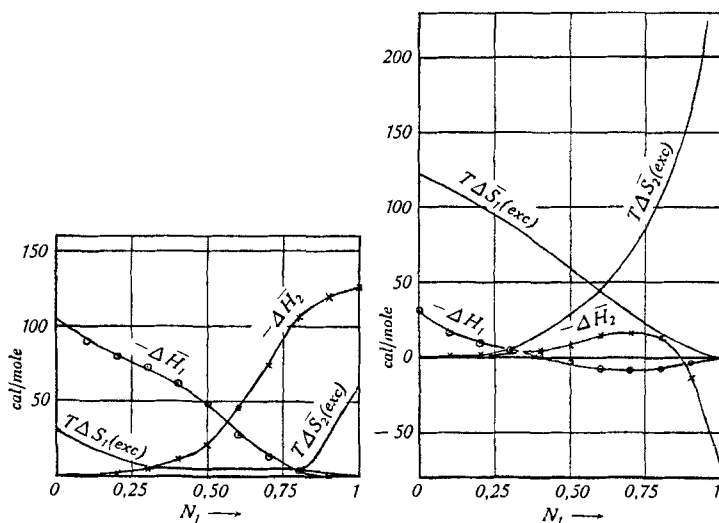


Fig. 1a.

Fig. 1b.

Bromure de propyl/valérate de butyle.

Benzène/valérate de butyle.

Les valeurs de $T\Delta\bar{S}_i$ ont été obtenues comme différences des ordonnées entre les courbes de $\Delta\bar{H}_i$ et $\Delta\bar{F}_i$; de ces valeurs nous avons calculé $\Delta\bar{S}_i(\text{exc}) = \Delta\bar{S}_i + R \ln N_i$ (fig. 1a et b, 2a et b).

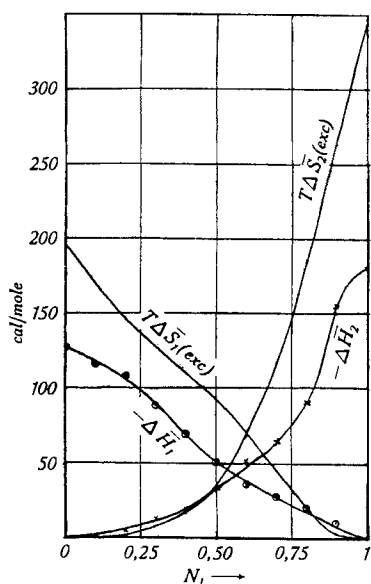


Fig. 2a.

Bromure de propyle/sébaçate dibutylique.

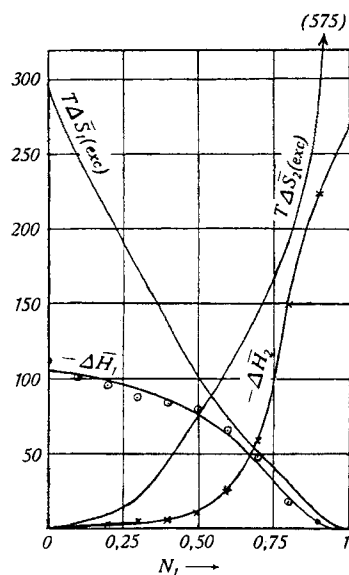


Fig. 2b.

Benzène/sébaçate dibutylique.

Tableau 3.

Tétrachlorure de carbone/thapsiate dioléylique (20°).

$\Delta H \approx 0$ et donc $-\Delta F \approx T\Delta S$. En cal. par mole.

N_1	$-\Delta\bar{F}_1$	$-\Delta\bar{F}_1(\text{id})$	$-\Delta\bar{F}_1(\text{exc})$	$-\Delta\bar{F}_2$	$-\Delta\bar{F}_2(\text{id})$	$-\Delta\bar{F}_2(\text{exc})$
0	∞	∞	620	0	0	0
0,1	1952	1341	611	67	61,4	5,5
0,2	1524	937	587	140	130	9,7
0,3	1235	701	534	236	208	27,5
0,4	970	534	436	379	297	82
0,5	750	404	346	550	404	146
0,6	552	297	255	806	534	272
0,7	388	208	180	1105	701	404
0,8	240	130	110	1510	937	513
0,9	108	61,5	47	2200	1341	860
0,95	50	29,9	20	2845	1745	1100
0,97	30	17,7	12	3315	2042	1273
0,99	8	5,85	2	4310	2682	1628
1,00	0	0	0	∞	∞	1905

Le système tétrachlorure de carbone/thapsiate dioléylique a été examiné par *K. H. Meyer et Lühdemann*¹⁾, qui n'ont pas trouvé de tonalité thermique mesurable, de sorte que pour ce système $\Delta \bar{F}_1$ est pratiquement égal à $-T\Delta \bar{S}_1$. Il s'ensuit que nous avons sensiblement

$$-\Delta \bar{F}_1 - T\Delta \bar{S}_1(\text{id}) = \bar{T}\Delta S_1(\text{exc})$$

Les résultats numériques ont été consignés dans le tableau 3 et représentés graphiquement par la fig. 3.

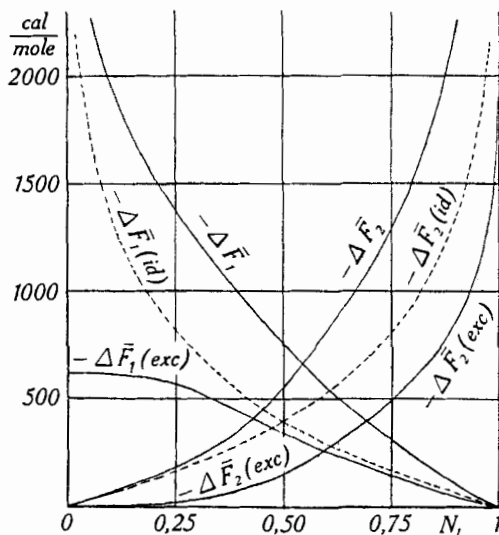


Fig. 3.

Système tétrachlorure de carbone/thapsiate dioléylique.

Dans la fig. 4 nous avons représenté les mêmes résultats expérimentaux mais rapportés à 1 gr. et en fonction de w_1 . Cela permet le rapprochement avec les figures qui ont trait aux systèmes dont le caoutchouc est le composant caténiforme.

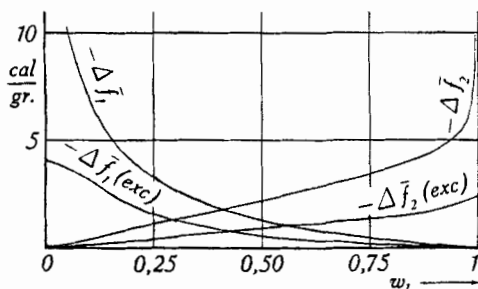


Fig. 4.

Système tétrachlorure de carbone/thapsiate dioléylique.

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

Le système caoutchouc-toluène a été examiné par *K. H. Meyer, E. Wolff et Boissonnas*¹⁾; la tonalité thermique est très petite comme le montre le tableau 4. *Gee et Treloar*²⁾, dans un travail récent, on examiné d'une manière très complète le système benzène/caoutchouc. Le tableau 5 a été emprunté à leur publication.

Tableau 4. Toluène/caoutchouc.

w_1	$-\Delta\bar{f}_1$	$-\Delta\bar{h}_1$	$T\Delta\bar{s}_1(\text{exc})$	$-\Delta\bar{f}_2$	$-\Delta\bar{h}_2$	$T\Delta\bar{s}_2(\text{exc})$
0	∞	—	ca. 43	0	—	—
0,02	15,7	—	16—18	0,11	—	—
0,05	10,7	—	—	0,23	—	—
0,1	6,6	—	—	0,55	—	—
0,2	3,6	—	—	1,1	—	—
0,3	2,3	—	—	1,6	—	—
0,4	1,3	—	—	2,05	—	—
0,5	0,65	—	—	2,55	—	—
0,6	0,30	—	—	2,93	—	—
0,7	0,13	—	—	3,25	—	—
0,8	0,038	—	—	3,53	—	—
0,9	0,0065	—	—	3,60	—	—
0,95	$1,6 \times 10^{-4}$	4×10^{-4}	0,0020	3,70	—	—
0,99	8×10^{-5}	—	—	3,74	—	—
0,9999	29×10^{-8}	—	—	3,9	($\sim 1^*$)	5

*) D'après les mesures de *Hock*.

Tableau 5. Benzène/caoutchouc.

w_1	$-\Delta\bar{f}_1$	$\Delta\bar{h}_1$	$T\Delta\bar{s}_1(\text{exc})$	$-\Delta\bar{f}_2$	$\Delta\bar{h}_2$	$T\Delta\bar{s}_2(\text{exc})$
0	∞	4,5	53	0	0	0
0,001	41,2	4,5	43,7	0,0076	10^{-5}	0,0076
0,01	23,8	4,3	27,9	0,075	10^{-3}	0,076
0,02	18,8	4,1	22,8	0,15	4×10^{-3}	0,15
0,05	12,4	3,5	15,9	0,37	$2,5 \times 10^{-2}$	0,39
0,1	8,0	2,7	10,7	0,71	9×10^{-2}	0,80
0,2	4,0	1,7	5,7	1,4	0,27	1,65
0,3	2,17	1,0	3,2	2,0	0,48	2,5
0,4	1,22	0,63	1,85	2,5	0,7	3,2
0,5	0,69	0,36	1,05	2,9	0,9	3,8
0,6	0,36	0,19	0,56	3,3	1,1	4,4
0,7	0,17	0,095	0,26	3,7	1,3	5,0
0,8	0,06	$3,7 \times 10^{-2}$	0,12	4,0	1,5	5,4
0,9	0,009	9×10^{-3}	—	4,2	1,6	5,8
0,99	$5,6 \times 10^{-5}$	7×10^{-5}	—	4,4	1,7	6,1
0,999	$2,3 \times 10^{-6}$	7×10^{-7}	2×10^{-6}	4,4	1,8	6,2
1,00	0	0	0	∞	1,8	6,2

¹⁾ *K. H. Meyer, E. Wolff et Ch. Boissonnas, Helv. 23, 430 (1940).*

²⁾ *G. Gee et L. G. R. Treloar, Faraday 38, 147 (1942).*

Les grandeurs thermodynamiques moléculaires des systèmes qui contiennent un composant à poids moléculaire très élevé se prêtent mal à une représentation graphique. Il est beaucoup plus facile de dessiner les courbes de ces propriétés, rapportées à 1 gr. des substances et en fonction de la composition exprimée par la fraction pondérale w (fig. 5).

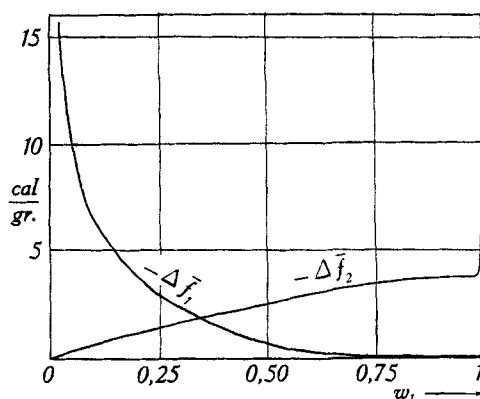


Fig. 5.
Système toluène/caoutchouc.

Interprétation des anomalies de l'entropie de mélange; le poids moléculaire apparent.

En comparant ces résultats (voir aussi le résumé tabl. 6) on constate que l'excès d'entropie est d'autant plus grand que le poids moléculaire du composant caténiforme est plus élevé, pour tous les systèmes à tonalité thermique faible ou nulle. Cet absence d'effets thermiques indique que l'excès d'entropie doit avoir une cause *géométrique*.

Tableau 6.
Valeurs limites.

	M_1	M_2	$\Delta \bar{H}_1$ pour $N_1=0$	$\Delta \bar{H}_2$ pour $N_1=1$	$T\Delta \bar{S}_1(\text{exc})$ pour $N_1=0$	$T\Delta \bar{S}_2(\text{exc})$ pour $N_1=1$
1. Benzène/valérate butylique	78	158	- 26	+ 70	122	315
2. Bromure de propyle/valérate butylique .	123	158	- 105	- 126	30	60
3. Benzène/sébaçate dibutylique	78	314	- 112	- 270	300	575
4. Bromure de propyle/sébaçate dibutylique .	123	314	- 128	- 180	200	342
5. Tétrachlor. de carbone/thapsiate dioléylique .	154	787	0	0	620	1905

Tableau 6 (suite).

	$\Delta \bar{h}_1$ pour $w_1 = 0$	$\Delta \bar{h}_2$ pour $w_1 = 1$	$T\Delta \bar{s}_1(\text{exc})$ pour $w_1 = 0$	$T\Delta \bar{s}_2(\text{exc})$ pour $w_1 = 1$
1. Benzène/valérate butylique	-0,33	+0,44	+1,56	+2,00
2. Bromure de propyle/valérate butylique	-0,85	-0,80	+0,24	+0,38
3. Benzène/sébaçate dibutylique	-1,44	-0,86	+3,8	+1,8
4. Bromure de propyle/sébaçate dibutylique	-1,0	-0,57	+1,6	+1,1
5. Tétrachlor. de carbone/thapsiate dioléylique	0	0	+4,0	+2,4
6. Benzène/caoutchouc	+4,5	+1,8	ca. 53	+6,2
7. Toluène/caoutchouc	+3	+1,0	ca. 43	+5

Nous avons pu montrer¹⁾ que l'on peut trouver une explication statistique de ce comportement si l'on compare la solution à un réseau quasi-solide, dont les points sont occupés par les molécules du solvant pour une part, et pour le reste par les chaînons des molécules du composant caténiforme, les deux sortes de particules étant interchangeables.

Le nombre d'arrangements possibles des molécules du solvant dans un tel système tend à devenir indépendant de la longueur des chaînes et donc du poids moléculaire du composant caténiforme à concentration croissante de ce dernier. Il en résulte que $\Delta \bar{S}_1$ devient également indépendant du poids moléculaire et ne dépend que du poids du chaînon. Ce chaînon doit, dans une certaine mesure, être indépendant cinétiquement des chaînons voisins, parce que nous supposons qu'il peut changer de place avec une molécule du solvant sans qu'il en résulte d'autres changements dans le système.

K. H. Meyer et *Lühdemann* avaient désigné ces chaînons par les noms « d'unités cinétiques de la molécule caténiforme » et de « kinetisch wirksame Teilchen ». *Flory*²⁾ les appelle « chain-elements », *Powell*, *Clark* et *Eyring*³⁾ les nomment « segments », *Huggins*⁴⁾ « submolécules ». Le poids de ces unités, que nous appelons « poids moléculaire apparent » M_2^* du composant caténiforme peut être calculé à l'aide de l'entropie $\Delta \bar{S}_1$ extrapolée à $w_1 \rightarrow 0$ à partir des données expérimentales, par l'intermédiaire de la « fraction molaire apparente » N_1^*

¹⁾ *K. H. Meyer*, *Helv.* **23**, 1063 (1940).

²⁾ *J. P. Flory*, *J. chem. Physics* **9**, 660 (1941).

³⁾ *R. E. Powell*, *G. Clark* et *H. Eyring*, *J. chem. Physics* **9**, 268 (1941).

⁴⁾ *M. C. Huggins*, *J. chem. Physics* **9**, 440 (1941).

(«scheinbarer Molenbruch» d'après *Meyer* et *Lühdemann*, «effective molfraction» d'après *Huggins*) de la façon suivante :

$$\lim_{w_1 \rightarrow 0} \Delta \bar{S}_1 = -R \ln N_1^*$$

$$\lim_{w_1 \rightarrow 0} N_1^* = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \left(\frac{w_1/M_1}{w_1/M_1 + w_2/M_2^*} \right) = \frac{M_2^*}{M_1} w_1$$

Les relations suivantes existent entre l'excès d'entropie, le poids moléculaire et le poids moléculaire apparent du composant caténiforme :

$$\Delta \bar{S}_1 (\text{exc}) = \Delta \bar{S}_1 - \Delta \bar{S}_1 (\text{id}) = R \ln \frac{N_1}{N_1^*}$$

$$\lim_{w_1 \rightarrow 0} \Delta \bar{S}_1 (\text{exc}) = R \ln \frac{M_2}{M_2^*}$$

Dans le tableau 7 nous avons réunis les résultats de ces calculs pour les systèmes traités ci-dessus.

Tableau 7.

	M_2		M_2^*
Valérate butylique . .	158	dans le benzène	128
sébaçate dibutylique . .	314	» » bromure de propyle	150
		» » benzène	175
		» » bromure de propyle	222
thapsiate dioléylique . .	787	» » CCl_4	271
caoutchouc mastiqué . .	~ 250 000	» » toluène	ca. 400
		» » benzène	ca. 160

Essais de théories quantitatives.

En se basant sur l'interprétation statistique de l'excès d'entropie, *Huggins* et *Flory* ont essayé de trouver des expressions quantitatives.

Huggins trouve que, si chaque molécule caténiforme est composée de x submolécules, dont chacune peut échanger sa place dans le réseau avec une molécule du solvant, l'entropie de mélange sera donné par

$$-\Delta \bar{S}_1 = R[\ln \varphi_1 + (1 - 1/x) \varphi_2]$$

où φ_1 et φ_2 sont les fractions en volume des deux composants. *Flory* introduit en outre la possibilité que chaque submolécule peut se substituer à β molécules du solvant et obtient :

$$-\Delta \bar{S}_1 = \frac{R}{\beta} [\ln \varphi_1 + (1 - 1/x) \varphi_2]$$

Gee et *Treloar* ont comparé l'équation de *Flory* aux résultats expérimentaux obtenus par eux avec le système benzène/caoutchouc, et constatent que cette équation est capable de les traduire assez bien.

En appliquant l'équation de *Flory* aux résultats obtenus avec le système tétrachlorure de carbone/thapsiate dioléylique, nous obtenons aussi une concordance assez bonne (tabl. 8).

Tableau 8.

Tétrachlorure de carbone/thapsiate dioléylique.

Comparaison des valeurs expérimentales de $T\Delta\bar{s}_1$ à celles calculées à l'aide de la formule de *Flory*. Valeurs de $\beta = 1,286$ et $x = 10,54$ obtenues en substituant les valeurs expérimentales pour $\varphi_1 = 0,2$ et $\varphi_1 = 0,7$.

φ_1	$T\Delta\bar{s}_1$ calc.	$T\Delta\bar{s}_1$ observ.
0,015	9,72	12,1
0,05	6,28	7,5
0,1	4,37	4,7
0,2	2,60	2,6
0,3	1,67	1,6
0,4	1,09	1,1
0,5	0,71	0,67
0,6	0,44	0,42
0,7	0,25	0,25
0,8	0,12	0,14
0,9	0,07	0,065
0,95	0,02	0,035

Comme *Gee* et *Treloar* l'ont déjà remarqué, l'équation de *Flory* est inexacte dans le domaine des solutions diluées. Aussi est-il bien difficile d'accorder cette équation avec la loi de *Raoult* à dilution infinie ($\varphi_2 \rightarrow 0$) où cette loi est valable pour toute solution. Cela montre que des théories telles que celles de *Flory* ne peuvent pas être envisagées comme la solution définitive du problème.

Interprétation statistique de $\Delta\bar{S}_2$ (exc).

En langage statistique la valeur positive de $\Delta\bar{S}_2$ (exc) se traduit par l'excès du nombre des possibilités d'arrangement des molécules caténiformes dans la solution: ce nombre doit être plus grand que celui qui résulte du calcul d'un état de mélange classique. En d'autres termes: dans la phase pure, certains arrangements des chaînes doivent être préférés, de sorte qu'une certaine régularité prend naissance; en passant de la phase pure à la solution, ces régularités, dont on ne peut pas encore préciser la nature, doivent disparaître.

Systèmes à forte chaleur de mélange.

L'isotherme (pression de vapeur comme fonction de la composition) du système eau/gélatine, déterminé par *Katz*¹⁾ nous a fourni $\Delta\bar{f}_1$; *Rosenbohm*²⁾ a mesuré les chaleurs d'absorption, dont nous avons

¹⁾ *J. Katz*, d'après *H. Freundlich*, *Kapillarchemie*, 4^e éd. 564 (1932).

²⁾ *Rosenbohm*, d'après *H. Freundlich*, *Kapillarchemie*, 4^e éd., 582 (1932).

déduit $\Delta \bar{h}_1$. Dans un domaine étendu des concentrations $\Delta \bar{h}_1$ est fortement négatif (dégagement de chaleur). Les valeurs des propriétés thermodynamiques des systèmes contenant un composant caténiforme à poids moléculaire élevé sont sensiblement indépendantes du poids moléculaire sauf dans la région de grande dilution ($w_1 \rightarrow 1$). Il est donc permis de calculer $T\Delta \bar{s}_1$ à l'aide de ces données, malgré le fait que les gélatines employées par les deux auteurs n'avaient probablement pas le même poids moléculaire.

Dans la région des fortes dilutions *Frankel*¹⁾ a mesuré des pressions osmotiques à différentes températures. Il résulte de ces déterminations que $\Delta \bar{h}_1$ dans cette région est positif: $\Delta \bar{h}_1$ doit donc changer de signe à une concentration intermédiaire.

Les courbes de la fig. 6 représentent au moins l'allure générale de $\Delta \bar{h}_1$ et $T\Delta \bar{s}_1$. Nous pouvons distinguer les caractères suivants:

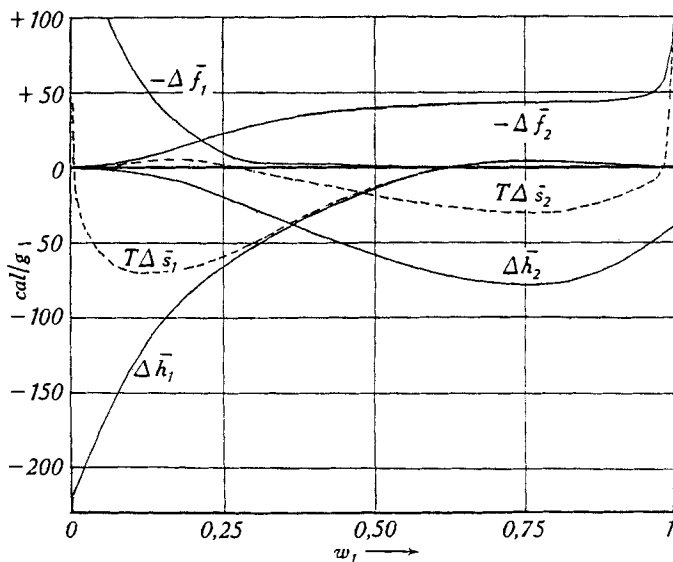


Fig. 6.
Système eau/gélatine.

a) ($\Delta \bar{h}_1$) et ($\Delta \bar{h}_2$). Lorsque l'on ajoute un peu d'eau à la gélatine sèche, celle-ci passe à l'état de gel hydratisé en dégageant de la chaleur. Ensuite, en ajoutant plus d'eau, on constate une absorption de chaleur qui paraît nécessaire à la dissolution du gel et finalement à la dissociation des micelles en molécules. L'évolution de chaleur que l'on peut mesurer lorsqu'on dissout de la gélatine sèche dans une assez grande quantité d'eau se compose donc d'une chaleur d'hydratation (correspondant au passage à la forme gélatinisée cristallisée) et d'une cha-

¹⁾ M. Frankel, Bioch. Z. 240, 149 (1931).

leur de fusion et de dissociation, de signe contraire. $\Delta \bar{H}_2$ aura un maximum lorsque ce deuxième terme est nul, ce qui arrive avant que le premier terme s'annule. On peut réaliser ce cas en introduisant un peu de gélatine sèche dans une grande quantité de la solution saturée.

b) ($\Delta \bar{s}_1$). L'entropie partielle de mélange de l'eau devient rapidement négative. Même à faible concentration, les molécules de l'eau sont donc moins libres dans la solution que dans l'eau pure. Cette valeur négative de l'entropie de mélange ne peut avoir des causes purement géométriques; nous sommes plutôt obligés d'admettre des liaisons très fortes entre les molécules de l'eau et la gélatine, qui entravent les premières. Nous avons déjà discuté ce cas (système tétrachloroéthane-acétylcellulose).

c) Ce n'est que dans les solutions extrêmement diluées que $T\Delta \bar{s}_1$ acquiert des valeurs positives et peut-être même supérieures aux valeurs idéales. Nous retrouvons alors des conditions comparables à celles qui prévalent dans les solutions athermiques.

d) ($\Delta \bar{f}_1$). L'allure de cette courbe ne traduit pas immédiatement la différence fondamentale qui existe entre le système considéré ici et les systèmes athermiques.

CONCLUSIONS.

En considérant l'ensemble des données dont nous disposons actuellement, nous voyons que dans tous les systèmes athermiques à un composant caténiforme, on a trouvé un excès d'entropie, dont la cause *essentiellement géométrique* a été indiquée plus haut. Si, par contre, la dilution est accompagnée d'un dégagement de chaleur relativement important, cet excès d'entropie tend à disparaître et peut même décroître à tel point que l'entropie de dilution elle-même devient négative. Ce dernier comportement est analogue à celui des systèmes exothermiques à petites molécules, comme ceux examinés par *Scatchard*¹⁾ (chloroforme/éthanol p. ex.). Il s'explique par la naissance d'une sorte de composé, c'est-à-dire par l'établissement de liaisons entre les deux espèces moléculaires en présence; ce phénomène est accompagné d'une diminution du nombre des degrés de liberté.

Ainsi on peut dire que dans ces derniers cas *l'excès d'entropie d'origine géométrique, caractéristique des molécules caténiformes, a été annulé ou même dépassé par la solvation*. Par contre la décomposition en ces deux termes de l'entropie de dilution mesurée ne paraît pas faisable. On ne peut donc guère arriver à des conclusions géométriques en se basant sur des données expérimentales concernant l'entropie de dilution, sauf dans le cas d'une solution athermique. Il est encore bien plus imprudent de vouloir tirer de telles conclusions de la seule connaissance de l'énergie libre. Ce dernier procédé qui a été appliqué

¹⁾ *G. Scatchard et C. L. Raymond, Am. Soc. 60, 1278, 3099 (1938).*

récemment par *Powell* et *Eyring*¹⁾ revient à négliger complètement l'interaction intense et nettement spécifique entre les molécules du solvant et des groupes des molécules dissoutes.

Les mêmes considérations sont évidemment valables pour le phénomène de *gonflement*, c'est-à-dire pour l'absorption de liquides par des substances à grandes molécules caténiformes. Dans certains cas extrêmes, comme p. ex. le système toluène/caoutchouc, le gonflement est déterminé uniquement par la tendance à la diffusion réciproque des molécules du solvant et des chaînons. Dans d'autres cas, plus fréquents, comme les systèmes eau/gélatine ou tétrachloro-éthane/triacétate de cellulose, ce sont par contre des forces d'attraction spécifiques qui ont la prépondérance. Cette constatation revêt un certain intérêt: tandis qu'on a commencé par supposer que le gonflement soit dû à des forces d'attraction, on semble actuellement vouloir négliger complètement ces forces spécifiques, et attribuer la cause du gonflement et de la dissolution uniquement à la tendance à la diffusion. Dans les lignes ci-dessus, nous croyons avoir établi qu'il est indispensable de tenir compte de la variabilité d'un cas à l'autre de ces phénomènes.

Laboratoires de Chimie inorganique et organique
de l'Université de Genève.

99. Lösungsgleichgewichte in wässrigen Systemen.

(4. Mitteilung²⁾).

Das System $\text{CO}_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ bei $20^\circ\text{--}50^\circ$

von A. Guyer und T. Piechowicz.

(3. IV. 44.)

Die Unstimmigkeit zwischen den von *H. Schütze* und *T. Piechowicz*²⁾ bestimmten Löslichkeitswerten des Ammoniumcarbaminats unter Sättigung an Ammoniak, und den von *E. Jänecke*³⁾ angegebenen Grenzen des Ammoniumcarbaminatfeldes, hat uns veranlasst, das System $\text{CO}_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ eingehender zu untersuchen. Es wurden die Gleichgewichte zwischen den beiden Ästen der 1 Atm.-Isobare (Siedekurve) im Temperaturbereich $20^\circ\text{--}50^\circ\text{C}$ neu bestimmt. Der linke Ast der Isobare (KL, vgl. Fig. 1) wird weiter unten kurz als CO_2 -Sättigungskurve, der rechte Ast (DE) als NH_3 -Sättigungskurve bezeichnet, was natürlich nicht bedeuten soll, dass die mit den ent-

¹⁾ *Powell* et *Eyring*, *Advances in Colloid Science*, Interscience Publishers New-York 1942.

²⁾ 3. Mitt. Helv. **26**, 242 (1943).

³⁾ Z. El. Ch. **35**, 716 (1929).