

MOMENTS DIPOLAIRES DETERMINES EN SOLUTION DANS DES SOLVANTS POLAIRES

K. Pascal GUEU^{a*}, E. H. Sawalio BAMBA^b
et Y. Thomas N'GUESSAN^b.

*a-Laboratoire de Physique Moléculaire, Service d'Electro-optique
Moléculaire;*

*b Laboratoire de Chimie Organique Structurale ;
Université de COCODY, 22 BP 582 Abidjan 22 , Côte d'Ivoire.*

(Reçu le 20 janvier 1997 - Révisé le 1^{er} juillet 1997)

Summary : Dipole Moments of two compounds : 1,1Dichloroethane (DCE) and Nitrobenzene (NTB) are measured in solution in non polar, mixed and polar solvents. The practical computes are done from experimental data published by Malecki and co-workers using Halverstad-Kumler's relation completed by our research group . The results obtained allow to discuss the possibility of dipole moment determination in polar solvents.

Key-words : Dipole Moment, Non polar solvent, polar solvent, mixed solvent, wayne -Kerr Bridge B331, Dipolmeter DM01.

INTRODUCTION

L'utilisation de la dipolométrie dans la résolution des problèmes structuraux des molécules organiques est courante et conduit à des résultats très satisfaisants [1,2,3]. Dans la majorité de ces études, il est question d'un soluté polaire ou non en solution dans un solvant non polaire. Il reste toujours le cas des solutés polaires en solution dans des solvants polaires. Ce cas est d'autant plus important à étudier que de nombreuses molécules organiques ayant un intérêt pharmaceutique ou industriel ne sont solubles que dans des solvants polaires.

Pour apporter une contribution à la question, nous avons repris l'exploitation des données expérimentales réalisées par Malecki et al. [4].

EXPLOITATION DES MESURES DE MALECKI ET AL.

Les permittivités électriques des solutions ont été mesurées avec un pont de Wayne-Kerr B331 dans l'intervalle de 0,01 à 0,02% à 1,6 kHz et avec un dipolmètre DM01 à 2 MHz. De ces mesures, les quantités utiles pour l'application de notre formule de calcul [6] du moment dipolaire ont été déduites.

La formule de Malecki et al.[6] qui est une adaptation de celle de Onsager [7] aux solutions binaires s'écrit :

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{9\epsilon_0 k T V_1}{N} \frac{(2\epsilon_1 + n_2^2)}{\epsilon_1 (n_2^2 + 2)^2} \left[\frac{(2\epsilon_1 + n_2^2)(2\epsilon_1^2 + n_1^4)}{(2\epsilon_1 + n_1^2)^2} \alpha + (\epsilon_1 - n_2^2) \beta \right] \quad (1)$$

ϵ_0 : permittivité du vide ; k : constante de Boltzmann ;

T : Température absolue ; V : Volume molaire ;

N : constante d'Avogadro ; n : indice de réfraction ;

ϵ : constante diélectrique ;

Les indices 1 et 2 se rapportent respectivement au solvant et au soluté.

Pour déterminer le moment dipolaire au moyen de cette relation, ils ont supposé que :

$$\alpha = \frac{1}{\epsilon_1} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} ; \quad \beta = \frac{M_2}{M_1} - \frac{1}{d_1} \left(\frac{\partial d}{\partial x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (2)$$

- les interactions soluté-solvant sont négligeables quelque soit la concentration de la solution.

- la solution est idéale ($V_{\text{solution}} = V_{\text{soluté}} + V_{\text{solvant}}$) .

Dans leur exploitation, un certain nombre de résultats sont surprenants: il s'agit de la mesure du moment dipolaire du 1,1-dichloro-éthane (DCE) dans l'acétonitrile (ACN) et le nitrobenzène (NTB) où, avec un petit nombre de molécules de soluté de moment dipolaire 2,06 D noyées dans un grand nombre de molécules de solvant, ils trouvent un moment dipolaire du soluté égale à 2,06 D (comme dans le solvant non polaire).

Devant ces résultats surprenants, nous nous sommes proposé d'utiliser la relation de Halverstadt-Kumler [5] déduite de la formule de Clausius Mossotti (CM) [8,9] et tenant compte de la polarité du solvant. Cette nouvelle relation proposée par notre groupe de recherche s'écrit :

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{27kT}{4\pi N} \frac{M_2}{d_1} \left[\frac{a(\epsilon) - Y}{(\epsilon_1 + 2)^2} \right] + \mu_1^2 \frac{M_2}{M_1} \quad (3)$$

k : constante de Boltzmann ; N : Nombre d'Avogadro ; M : masse molaire

μ : moment dipolaire ; T : température absolue ; $\langle \alpha_2 \rangle$: polarisabilité moyenne du soluté. Les indices 1 et 2 se rapportent au solvant et au soluté.

$$a(x) = \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_{w \rightarrow 0} \quad (4)$$

avec $x = \epsilon, d$ (constante diélectrique, densité).

Les quantités nécessaires à l'application de l'équation (3) sont déduites des mesures de Malecki et al.[4] comme suit :

a) Expression de $a(\epsilon)$

Par définition, la fraction molaire du soluté X_2 dans une solution binaire s'écrit :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (5)$$

où n_i ($i = 1,2$) est le nombre de moles de la composante i de la solution.

En pratique, les solutions sont très diluées d'où on peut écrire :

$$n_1 + n_2 \cong n_1 \quad \text{et} \quad x_2 \cong \frac{n_2}{n_1}$$

Par définition w est la fraction massique du soluté soit :

$$w = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cong \frac{m_2}{m_1} \quad (7)$$

où m_i est la composante i de la solution. L'équation (5) devient, en fonction de w :

$$x_2 = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1} = \frac{m_2}{m_1} \times \frac{M_1}{M_2} = w \times \frac{M_1}{M_2} = \frac{w}{k} \quad (8)$$

soit $w = kx_2$ avec $k = \frac{M_2}{M_1}$

D'après les formules de Malecki et al., on a :

$$\alpha \times \varepsilon_1 = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = k \times \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial w} \right)_{w \rightarrow 0} \quad (9)$$

$$a(\varepsilon) = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial w} \right)_{w \rightarrow 0} = \frac{1}{k} \times \alpha \varepsilon_1$$

b) Expression de $a(d)$

Dans les formules de Malecki et al. on lit :

$$\beta = \frac{M_2}{M_1} - \frac{1}{d_1} \left(\frac{\partial d}{\partial x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial d}{\partial x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = k \left(\frac{\partial d}{\partial w} \right)_{w \rightarrow 0} = \left(\frac{M_2}{M_1} - \beta \right) \times d_1 \Rightarrow \left(\frac{\partial d}{\partial w} \right)_{w \rightarrow 0} = \frac{d_1}{k} \left(\frac{M_2}{M_1} - \beta \right)$$

c) Masse M_{sm} et densité d_{sm} d'un solvant mixte (mélange de solvants)

La densité d_{sm} et la masse M_{sm} des solvants mixtes ont été aussi déduites des mesures de Malecki et al. à partir des densité d_b du benzène(Bz), d_n du nitrométhane(NTM) et V_{sm} du solvant mixte.

$$d_{sm} = d_b + (d_n - d_b) \cdot x \quad (11)$$

$$M_{sm} = d_{sm} \times V_{sm}$$

x : fraction molaire du nitrométhane ; d_b : densité du benzène ;
 d_n : densité du nitrométhane ; V_{sm} : Volume de la solution.

Les valeurs des moments dipolaires du 1,1dichloroéthane et du nitrobenzène mesurées en solution dans les différents solvants sont consignées dans les tableaux I à IV. Les mesures ont été réalisées à $T = 20^\circ C$.

DISCUSSION

Les résultats consignés dans les tableaux I à IV ci-dessous suscitent les commentaires suivants :

Tableau I : Moment dipolaire (en Debye) du 1,1dichloroéthane (DCE) déterminé en solution dans huit solvants . $T = 20^\circ C$.

| N° | Solvant | a(ε) | a(d) | ds | MS | μl | μ(ct) | μM |
|----|-----------------------|----------|---------|--------|--------|------|-------|------|
| 1 | n-Hexane | 3,0008 | 0,2840 | | | 0,08 | 2,06 | 2,03 |
| 2 | Benzène | 4,1817 | 0,2170 | | | 0,00 | 1,98 | 2,02 |
| 3 | Trichloroéthylène | 6,9839 | -0,3748 | | | 0,77 | 1,98 | 2,05 |
| 4 | 1,1,1-Trichloroéthane | 3,4109 | -0,0340 | | | 1,78 | 2,00 | 2,10 |
| 5 | Acétonitrile | -19,4340 | 0,2539 | | | 3,92 | 6,29 | 2,10 |
| 6 | Nitrobenzène | -26,6044 | -0,0236 | | | 4,22 | 4,26 | 2,10 |
| 7 | 43%Bz + 57%ACN | -5,2697 | 0,1883 | 0,9371 | 63,67 | 3,92 | 5,10 | 2,05 |
| 8 | 24%Bz + 76%NTB | -14,3107 | 0,0813 | 1,126 | 111,42 | 4,22 | 4,25 | 2,15 |

Bz : benzène ; ct : ce travail ; μl : moment dipolaire du solvant ,

μM : moment d'après Malecki et al ; ACN : acétonitrile ; NTB : nitrobenzène

Tableau II : Moment dipolaire (en Debye) du nitrobenzène déterminé en solution dans sept solvants. T = 20°C .

| N° | Solvant | a(ε) | a(d) | ds | Ms | μI | μ(ac) | μM |
|----|-----------------------|---------|---------|-------|--------|------|-------|------|
| 1 | n -Hexane | 10,2279 | 0,3244 | | | 0,08 | 4,20 | 4,02 |
| 2 | Benzène | 4,7818 | 0,2170 | | | 0,00 | 4,03 | 3,96 |
| 3 | Trichloroéthylène | 28,4504 | -0,3337 | | | 0,77 | 3,62 | 3,96 |
| 4 | 1,1,1-Trichloroéthane | 24,3750 | -0,4422 | | | 1,78 | 2,96 | 3,86 |
| 5 | 1,1-Dichloroéthane | 21,4062 | 0,0571 | | | 2,06 | 3,13 | 4,00 |
| 6 | Nitrométhane | 1,7659 | 0,0552 | | | 3,46 | 5,23 | 4,05 |
| 7 | 51%Bz + 49%DCE | 18,3189 | 0,1133 | 1,024 | 88,826 | 2,06 | 3,68 | 3,76 |

Bz : benzène ; et : ce travail ; μI : moment dipolaire du solvant ;
 μM : moment d'après Malecki et al ; DCE : 1,1-Dichloroéthane

Tableau III : Moment dipolaire (en Debye) du 1,1-dichloroéthane déterminé en solution dans un mélange de solvants (Benzène + Nitrométhane). T = 20°C

| N° | x | ds | Ms | a(ε) | a(d) | μsc | μac(ac) | μM |
|----|-------|--------|---------|----------|--------|------|---------|------|
| 1 | 0,000 | 0,879 | 78,0903 | 4,3426 | 0,2221 | 2,01 | 2,01 | 2,06 |
| 2 | 0,048 | 0,8914 | 77,8574 | 3,8765 | 0,2146 | 1,76 | 4,28 | 1,94 |
| 3 | 0,100 | 0,9048 | 77,8066 | 3,4333 | 0,2010 | 1,61 | 4,23 | 1,91 |
| 4 | 0,149 | 0,9174 | 76,7440 | 3,3551 | 0,1974 | 1,55 | 4,22 | 1,97 |
| 5 | 0,198 | 0,9301 | 76,2111 | 3,1534 | 0,1901 | 1,51 | 4,22 | 2,00 |
| 6 | 0,250 | 0,9435 | 75,6215 | 2,9520 | 0,1987 | 1,47 | 4,22 | 2,09 |
| 7 | 0,296 | 0,9554 | 75,0250 | 1,6087 | 0,1796 | 1,41 | 4,21 | 2,00 |
| 8 | 0,321 | 0,9618 | 74,7717 | 1,5858 | 0,1755 | 1,42 | 4,22 | 2,05 |
| 9 | 0,398 | 0,9817 | 73,6263 | 0,5281 | 0,1592 | 1,43 | 4,26 | 2,12 |
| 10 | 0,489 | 1,0052 | 72,2108 | -1,8738 | 0,1352 | 1,43 | 4,29 | 2,09 |
| 11 | 0,678 | 1,0562 | 68,4870 | -7,6360 | 0,0986 | 1,49 | 4,42 | 2,15 |
| 12 | 0,810 | 1,0880 | 65,8119 | -13,451 | 0,0779 | 1,52 | 4,51 | 2,08 |
| 13 | 0,871 | 1,1037 | 64,3468 | -17,110 | 0,0695 | 1,53 | 4,55 | 1,99 |
| 14 | 0,954 | 1,1251 | 62,1973 | -21,5698 | 0,0538 | 1,56 | 4,63 | 2,05 |
| 15 | 1,000 | 1,137 | 60,9546 | -25,5402 | 0,0346 | 1,58 | 4,68 | 2,01 |

sc : sans correction ; ac : avec correction ; x : fraction massique de la composante polaire du solvant mélangé.

Tableau IV : Moment dipolaire (en Debye) du nitrobenzène déterminé en solution dans un mélange de solvants (Benzène + Nitrométhane). T = 20°C.

| N° | x | ds | Ms | a(ε) | a(d) | μ _{sc} | μ _{ac(ct)} | μ _M |
|----|-------|--------|---------|---------|--------|-----------------|---------------------|----------------|
| 1 | 0,000 | 0,8790 | 78,0903 | 14,3114 | 0,2319 | 3,99 | 3,99 | 3,92 |
| 2 | 0,079 | 0,8994 | 77,4188 | 14,9751 | 0,2452 | 3,31 | 5,47 | 3,72 |
| 3 | 0,133 | 0,9133 | 76,8919 | 16,3137 | 0,3066 | 3,01 | 5,31 | 3,78 |
| 4 | 0,198 | 0,9300 | 76,2389 | 15,9272 | 0,2593 | 2,66 | 5,14 | 3,79 |
| 5 | 0,252 | 0,9440 | 75,6251 | 15,9902 | 0,2037 | 2,49 | 5,07 | 3,70 |
| 6 | 0,256 | 0,9450 | 75,5377 | 15,6551 | 0,2082 | 2,46 | 5,05 | 3,65 |
| 7 | 0,362 | 0,9724 | 74,1646 | 16,8680 | 0,2081 | 2,20 | 4,97 | 3,82 |
| 8 | 0,473 | 1,0010 | 72,5950 | 15,2066 | 0,2126 | 1,95 | 4,90 | 3,83 |
| 9 | 0,516 | 1,0121 | 71,7092 | 14,4947 | 0,1557 | 1,95 | 4,93 | 3,84 |
| 10 | 0,589 | 1,0309 | 70,5590 | 15,0825 | 0,1542 | 1,90 | 4,94 | 3,99 |
| 11 | 0,680 | 1,0544 | 68,6335 | 12,6129 | 0,1163 | 1,85 | 4,99 | 3,99 |
| 12 | 0,683 | 1,0552 | 68,5678 | 13,9985 | 0,1067 | 1,88 | 5,00 | 4,28 |
| 13 | 0,695 | 1,0583 | 68,3139 | 15,0440 | 0,1593 | 1,82 | 4,98 | 4,21 |
| 14 | 0,748 | 1,0719 | 67,1915 | 9,7620 | 0,1289 | 1,79 | 5,01 | 3,94 |
| 15 | 0,788 | 1,0823 | 66,4643 | 9,6564 | 0,1405 | 1,76 | 5,02 | 3,96 |
| | 0,904 | 1,1123 | 63,4997 | 4,8966 | 0,0934 | 1,17 | 5,13 | 4,07 |
| | 1,000 | 1,137 | 60,9318 | -1,7628 | 0,0571 | 1,79 | 8,76 | 4,06 |

sc : sans correction ; ac : avec correction x : fraction massique de la composante polaire du solvant mixte.

Cas des solvants non polaires

Les valeurs des moments dipolaires du 1,1-dichloroéthane (1,98 D à 2,02 D) et du nitrobenzène(3,96 D à 4,03 D) obtenues dans le benzène sont compatibles d'après les deux expressions de calcul du moment dipolaire expérimental. Ces formules sont adaptées pour la détermination des moments dipolaires en solution dans les solvants non polaires.

Cas des solvants de polarité relativement faible par rapport à celle du soluté

Dans le n-hexane ($\mu_1=0,08$ D) et le trichloroéthylène ($m_1=0,77$ D) et le moment dipolaire du 1,1-dichloroéthane (DCE) est respectivement de 2,06 D et 1,98 D

Pour le nitrobenzène dans les mêmes solvants, on obtient respectivement 4,20 D et 3,62 D.

Ces valeurs sont compatibles à celles obtenues dans les solvants non polaires à savoir 1,98 D pour le DCE et 4,03 D pour le NTB.

Cas des solvants fortement polaires

Pour les deux composés étudiés, les valeurs du moment dipolaire sont très élevées quand le solvant est très polaire. On constate que ces valeurs sont toujours supérieures ou égales à celles des solvants.

C'est le cas du 1,1-dichloroéthane en solution dans le 1,1,1-trichloroéthane ($\mu_1=1,78$ D), dans l'acétonitrile ($\mu_1=3,92$ D) et dans le nitrobenzène ($\mu_1=4,22$ D) où on trouve respectivement 2,00 D, 6,29 D et 4,26 D.

C'est aussi le cas du nitrobenzène en solution dans le 1,1,1-trichloroéthane ($\mu_1=1,78$ D), le 1,1-dichloroéthane ($\mu_1=2,06$ D) et le nitrométhane ($\mu_1=3,46$ D) où on trouve respectivement un moment dipolaire de 2,96 D, 3,13 D et 5,23 D.

Alors que l'Eq.(3) nous conduit à ces résultats dans le cas des solvants polaires, celle de Malecki et al.[4] (éq. (1)) reproduit encore les mêmes résultats obtenus dans les solvants non polaires.

Cette compatibilité paradoxale des valeurs de moments dipolaires calculées par Malecki et al.[4] dans les cas cités s'explique par les raisons suivantes :

1 - La relation de Malecki et al. ne tient pas compte de la polarité du solvant. En fait, le moment calculé est la moyenne en masse de $\frac{\mu_i^2}{M_i}$ pour une molécule i qui est déduite de toutes les formules de la théorie de l'orientation moléculaire.

Cette valeur est :

$$(1-w) \times \frac{\mu_1^2}{M_1} + w \frac{\mu_2^2}{M_2} = \frac{\mu_1^2}{M_1} + w \left(\frac{\mu_2^2}{M_2} - \frac{\mu_1^2}{M_1} \right) \quad (13)$$

Elle montre de manière évidente que lorsque la solution se réduit au solvant, la quantité $\frac{\mu_2^2}{M_1}$ vaut $\frac{\mu_1^2}{M_1}$, ou en d'autres termes $\mu_2 = \mu_1$. Or dans l'expression de Malecki et al., quand α et β tendent vers zéro (solution confondue au solvant), on a $\mu_2 = 0$, ce qui est aberrant dans la mesure où le solvant est polaire.

2 - Dans leur exploitation, ils font l'hypothèse d'une solution idéale, ce qui les oblige à utiliser la fraction molaire au lieu de la fraction massique w qui ne nécessite pas d'approximation autre que de négliger les interactions soluté-soluté à faible concentration. De plus, l'utilisation de la fraction massique limite le nombre de paramètres qui varient à un seul (w).

Ainsi, bien que conduisant à des résultats compatibles aux valeurs des moments du DCE et du NTB, la relation de Malecki et al. pose de sérieux problèmes. Par conséquent, malgré l'incompatibilité de nos résultats à ceux obtenus pour ces deux composés (DCE et NTB) dans les solvants non polaires, l'esprit de notre relation pratique semble être mieux adapté pour l'évaluation du moment dipolaire dans des solvants polaires. Cependant, les forts écarts observés, bien qu'indiquant l'existence irréfutable d'interactions soluté-solvant en présence d'un solvant polaire, montrent que notre relation dans sa forme actuelle ne peut s'appliquer. Cela s'explique par la non évaluation des interactions soluté-solvant dans la formule de Clausius-Mossotti [8,9] qui est à la base de notre relation.

Cas d'un mélange de solvants

Le tableau III indique clairement que le moment dipolaire du 1,1-dichloroéthane est en moyenne de 4,35 D, soit pratiquement le double de sa valeur dans le solvant non polaire.

Considérant le nitrobenzène (tableau IV), l'exaltation du moment est en moyenne de 1 D. Ceci confirme irréfutablement l'influence des interactions soluté-solvant que seul l'incohérence de la formule de Malecki et al. [4] a pu masquer.

Les résultats des tableaux III et IV confirment nos remarques relatives à l'imprécision dans la détermination du moment dipolaire d'un soluté peu polaire dans un solvant fortement polaire.

En particulier, dans le cas où la fraction molaire de la composante polaire du solvant mixte vaut 1, on a respectivement 4,68 D pour le 1,1-dichloroéthane et 8,76 D pour le nitrobenzène.

On constate d'autre part que quel que soit le pourcentage de la composante polaire (nitrométhane ici) du solvant mixte, le moment mesuré varie très peu (de 4,21 D à 4,68 D pour le 1,1-dichloroéthane et de 4,90 D à 5,47 D pour le nitrobenzène). Ceci accroît les possibilités d'étude en solution des composés organiques insolubles dans les solvants non polaires .

CONCLUSION

Des discussions qui précèdent, on peut tirer les conclusions suivantes :

La relation de Malecki et al. [4] , bien que basée sur la théorie de Onsager [7] n'est valable en réalité que pour les solvants non polaires.

Notre relation permet de déterminer les moments dipolaires des composés organiques en solution dans des solvants polaires de moment dipolaire inférieur à un 1 D.

Pour les solvants de moment dipolaire supérieur à un 1 D, les forts écarts observés montrent que la théorie de Clausius-Mossotti [8,9] de laquelle notre relation (éq.(3)) est déduite n'est pas adaptée. En effet son insuffisance vient de ce qu'elle ne prend pas en compte les interactions soluté-solvant. Aussi avons nous en perspective la prise en compte de ces interactions par l'utilisation de la théorie de Onsager [7].

Enfin, un solvant mixte (association d'un solvant polaire et d'un solvant non polaire) permet d'accroître la solubilité du soluté sans modifier le moment dipolaire de ce dernier. Cependant, même dans ce cas, il faut pour utiliser notre relation, veiller à ce que le moment dipolaire de la composante polaire du solvant mixte soit inférieur à 1 D.

RÉFÉRENCES

- [1] C. Cellerin, A. Abouelfida, J. P. Pradère, A. Proutière, J. C. Bouzid and O. Exner, *J. Mol. Struct.*, (1992), 265, 215.
- [2] S. Dari, E. Beneteau, H. Hucteau, A. Proutière, *J. Mol. Struct.*, (1994), 318, 211.

- [3] M. Hérail, M. Berthelot, A. Proutière, *J. Phys. Org. Chem.*, (1995), **8**, 421.
- [4] Jerzy Malecki, Jadwiga Nowak and Stefania Balanicka, *J. Phys. Chem.*, **88**, 18, (1984). 4148 - 4152 .
- [5] T.F. Halverstadt and W.D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.*, (1942), **64**, 2988.
- [6] M. HERAÛL and A. Proutière , D.E.A. *de physico-chimie des bioproduits* (1994), Université de Nantes, France.
- [7] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, (1936), **58**, 1486.Y.
- [8] P.F. Mossotti, *Bibliothèque universitaire de Genève*, (1847), **6**, 193.
- [9] R. Clausius, *Die Mechanische Wärmetheorie*, Brunswick, (1879), **2**.