

APPROCHE DE CALCUL DES ENTHALPIES D'INTERACTION ELECTROSTATIQUE SOLUTE DIPOLAIRE – SOLVANT APOLAIRE

E.C. AZANDEGBE* et B. DIMON

Département de Chimie – Faculté des Sciences et Techniques (FAST)
01 BP 526 Cotonou (République du Bénin)

(Reçu le 04/03/2004 – Accepté le 03/03/05)

Summary : A model for calculation of electrostatic interaction enthalpies has been proposed. It has permitted to evaluate the values of enthalpies of electrostatic interaction between polar organic molecules and cyclohexane or carbon tetrachloride.

Key-word index : Intermolecular Interactions, electrostatic interaction enthalpy, polar molecules, non polar solvents.

I - INTRODUCTION

L'étude des propriétés thermodynamiques des solutions a une importance fondamentale dans beaucoup de domaines de la chimie théorique ou appliquée. Beaucoup de théories ont été élaborées^[1-4], mais on est souvent confronté à des difficultés de calculs. Aussi est-on souvent amené à recourir à des approches plus simples pour estimer ces propriétés.

Dans un précédent travail, nous avons proposé un modèle qui nous a permis de calculer les enthalpies de répulsion d'un soluté non polaire avec des molécules de solvant non polaires. Dans ce travail, nous proposons un modèle nous conduisant à une équation permettant de calculer l'énergie d'interaction électrostatique à partir des données macroscopiques. Traditionnellement on dit qu'une molécule est dipolaire lorsqu'en l'absence d'un champ électrique le barycentre des charges

* Auteur à qui adresser la correspondance

négatives ne coïncide pas avec celui des charges positives. Mais lorsqu'une molécule est dissoute dans un solvant, il y a une redistribution des charges tant au niveau de la molécule de soluté qu'au niveau de la molécule de solvant. La localisation ponctuelle des charges a conduit à attribuer à une molécule un caractère polaire. En effet si une molécule a un caractère dipolaire nul, elle peut posséder un moment quadrupolaire et quelques moments d'ordre supérieur. Si elle ne possède ni moment dipolaire, ni moment quadrupolaire, elle peut posséder un moment octupolaire et quelques moments d'ordre supérieur, et ainsi de suite. Cette théorie sur la notion de polarité moléculaire avait précédemment été développée [5,6]. Nous allons nous fonder sur cette notion pour comparer la polarité de quelques molécules isoélectroniques à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane en exploitant les valeurs des enthalpies d'interaction électrostatique calculées.

II - APPROCHE THEORIQUE

La chaleur de dissolution d'une substance non polaire dans un solvant non polaire est donnée par l'équation (I).

$$\Delta H_{\text{ap}}^{\text{e}\infty} = \Delta H^{\circ}_{\text{Scppp}} + \Delta H^{\circ}_{\text{rup}} + \Delta H^{\circ}_{\text{dnp}} + \frac{RT}{2} \quad (\text{I})$$

Par analogie la chaleur de dissolution d'un composé dipolaire dans un solvant non polaire peut se décomposer de la façon suivante :

$$\Delta H_{\text{p}}^{\text{e}\infty} = \Delta H^{\circ}_{\text{Sepp}} + \Delta H^{\circ}_{\text{rp}} + \Delta H^{\circ}_{\text{dp}} + \Delta H^{\circ}_{\text{ie}} + \frac{RT}{2} \quad (\text{II})$$

$\Delta H^{\circ}_{\text{Sepp}}$ positif, désigne soit l'enthalpie standard de vaporisation si le soluté dipolaire est un liquide, soit l'enthalpie de sublimation si le soluté dipolaire est un solide.

ΔH_{rp}° positif, représente l'enthalpie de répulsion soluté-solvant et ΔH_{dp}° , négatif, désigne l'enthalpie de dispersion soluté polaire - soluté non polaire, appelé terme de London.

Le terme ΔH_{ie}° est l'enthalpie d'interaction électrostatique et peut être négatif ou positif^(8,9).

Pour calculer ce dernier terme, nous sommes amenés à choisir judicieusement deux molécules de soluté (isomère ou non), l'une polaire, l'autre non polaire dont nous connaissons les chaleurs de dissolution dans un même solvant et les enthalpies de séparation.

Supposons que dans un même solvant les termes de répulsion pour les deux molécules isoélectroniques de soluté sont identiques car ils résultent des forces de répulsion entre les atomes de la molécule de soluté et ceux des molécules environnantes de solvant. Il en est de même pour les termes de dispersion qui résultent des forces d'attraction⁽⁷⁻¹¹⁾.

On peut alors poser que :

$$\Delta H_{rp}^{\circ} + \Delta H_{dp}^{\circ} = \Delta H_{rnp}^{\circ} + \Delta H_{dnp}^{\circ} \text{ (III)}$$

En effet, il ne nous est pas possible de calculer $\Delta H_{rp}^{\circ} + \Delta H_{dp}^{\circ}$

Ainsi, en ôtant l'équation (I) de l'équation (II) membre à membre et après réarrangement de l'équation finale, on obtient, en tenant compte de la relation (III) .

$$\Delta H_{ie}^{\circ} = \Delta H_p^{e,so} - \Delta H_{np}^{e,so} + \Delta H_{Sepnp}^{\circ} - \Delta H_{Sepp}^{\circ} \text{ (IV)}$$

$$\text{soit donc } \Delta H_{ir}^{\circ} = \delta(H_p)_g^S - \delta(H_{np})_g^S \text{ (V)}$$

$\delta(H_p)_g^S$ désigne l'enthalpie de transfert de la substance polaire de la phase gazeuse au solvant S

$\delta(H_{np})_g^S$ désigne l'enthalpie de transfert de la substance non polaire de la phase gazeuse au solvant S

La connaissance de $\Delta H_p^{e,\infty}$, $\Delta H_{np}^{e,\infty}$, ΔH_{sepp}° et ΔH_{sepp}° permet d'estimer l'énergie d'interaction électrostatique ΔH_{ie}° à l'aide de l'équation (IV) ou (V).

$\Delta H_p^{e,\infty}$ est l'enthalpie de dissolution à dilution infinie de la molécule de soluté polaire dans le solvant non polaire, $\Delta H_{np}^{e,\infty}$ est l'enthalpie de dissolution à dilution infinie de la molécule de soluté non polaire dans le solvant non polaire, ΔH_{sepp}° est l'enthalpie standard de séparation de la molécule de soluté polaire.

ΔH_{sepp}° est l'enthalpie de séparation de la molécule de soluté non polaire.

Ces quatre dernières grandeurs sont expérimentalement accessibles par microcalorimétrie par exemple. En revanche, ΔH_{ie}° ne peut être déterminée expérimentalement et doit être calculée.

III- RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les couples de molécules isoélectroniques considérées sont les suivants :



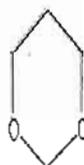
1,4-dioxane



1,3-dioxane



cyclohexane



1,3-dioxane



cyclohexane



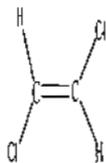
1,4-dioxane



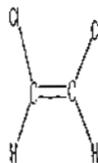
cyclopentane



tetrahydrofuran (THF)



trans-dichloroethylene



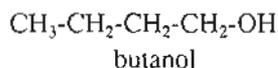
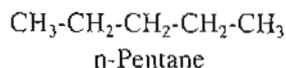
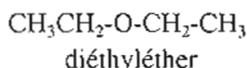
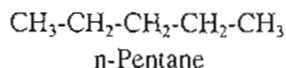
cis-dichloroethylene



1,4-dithiane



1,3-dithiane



Sur chaque ligne se trouvent deux molécules isolélectroniques constituant le couple étudié.

Dans le tableau I sont regroupés les moments dipolaires des composés étudiés à 298,15 K trouvés dans la littérature ^[12-17].

Nous n'avons pas trouvé les valeurs des moments dipolaires du trans-dichloro éthylène et 1,4-dithiane dans la littérature ; nous considérons donc que leurs moments dipolaires sont nuls pour des raisons de symétrie. En revanche le 1,4-dioxane a un moment dipolaire non nul ^[8].

TABLEAU I : Moments dipolaires des composés organiques étudiés à 298,15 K

| Composés | Moments dipolaires μ (debye) |
|----------------------|----------------------------------|
| 1,3-dioxane | 1,93 |
| 1,4-dioxane | 0,45 |
| tétrahydrofurane | 1,77 |
| cis-dichloroéthylène | 1,89 |
| 1,3-dithiane | 2,14 |
| diéthyléther | 1,15 |
| butanol | 1,8 |

Dans le tableau II sont indiquées les propriétés thermodynamiques des différentes substances à 298,15 K, tirées de la littérature ^[18-22].

TABLEAU II : Propriétés thermodynamiques de différentes substances à 298,15K

| Composés | ΔH°_V (kJ/mol) | $\Delta H^{*}_{\text{int}}$ (kJ/mol) (dans C6H12) | $\Delta H^{*}_{\text{int}}$ (kJ/mol) (dans CCl4) |
|------------------------|-------------------------------|--|---|
| cyclohexane | 33,06 | 0,00 | 0,88 |
| cyclopentane | 28,67 | 0,1 | - |
| trans-dichloroéthylène | 29,29 | 2,5 | - |
| 1,4-dithiane | 68,63 | 25,95 | 18,83 |
| n-pentane | 26,45 | 24,86 | 19,25 |
| 1,3-dioxane | 38,59 | 8,08 | 0,09 |
| 1,4-dioxane | 38,59 | 7,94 | -0,75 |
| tétrahydrofurane | 32,16 | 3,15 | - |
| cis-dichloroéthylène | 30,97 | 4,18 | - |
| 1,3-dithiane | 66,96 | 24,69 | 17,58 |
| diéthyléther | 27,16 | | -1,76 |
| butanol | 52,14 | 24,86 | 19,25 |

A partir des données du tableau II nous avons calculé les enthalpies d'interaction électrostatique d'une molécule de soluté polaire avec les molécules de solvant non polaire à 298,15 K. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.

TABLEAU III : *Enthalpies d'interaction électrostatique de quelques composés organiques polaires (soluté) avec le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone à 298,15 K (Valeurs en kJ mol⁻¹)*

| Solvant \ Soluté | Cyclohexane | Tétrachlorure de carbone |
|----------------------|-------------|--------------------------|
| 1,3-dioxane | 0,14 | - |
| 1,3-dioxane | 2,55 | - |
| 1,4-dioxane | 2,23 | - 7,14 |
| tétrahydrofurane | - 0,44 | - |
| cis-dichloroéthylène | 0 | - |
| 1,3-dithiane | + 0,41 | + 0,42 |
| diéthylether | - | - 3,93 |
| butanol | - 1,80 | - 7,90 |

L'examen des valeurs obtenues et regroupées dans le tableau III nous amène à constater que pour le cyclohexane (solvant) les valeurs de l'énergie sont positives sauf pour le butanol et le tétrahydrofurane où elles sont négatives et que pour le tétrachlorure (solvant) les valeurs de l'énergie sont négatives sauf pour le 1,3-dithiane où elle est positive. Par ailleurs on constate qu'en valeur absolue l'énergie d'interaction de soluté avec le tétrachlorure de carbone est supérieure à celle du même soluté dans le cyclohexane.

La plupart des composés étudiés sont plus stables dans le tétrachlorure de carbone que dans le cyclohexane et ceci du point de vue enthalpie d'interaction électrostatique. L'enthalpie d'interaction du cis-dichloroéthylène étant nulle, on est tenté d'affirmer que le cis et le trans-dichloroéthylène sont de polarité comparable.

Les valeurs des enthalpies d'interaction du 1,3-dioxane et du 1,3-dithiane sont les mêmes dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone ; on peut déduire que le 1,3-dithiane et son homologue le 1,4-dithiane sont de polarité comparable tant dans le cyclohexane que dans le tétrachlorure de carbone.

Ces résultats permettent de conclure que les isomères qui naturellement sont des molécules isoélectroniques sont de polarité comparable contrairement aux molécules isoélectroniques non isomères.

Les énergies d'interaction dont les valeurs sont négatives résultent des forces attractives et peuvent être classées parmi les énergies à grande distance et les énergies dont les valeurs sont positives résultent des forces répulsives et donc classées parmi les énergies à petite distance^[8].

Les énergies d'interaction électrostatique dont les valeurs sont positives peuvent être interprétées comme résultant du recouvrement des fonctions d'ondes ou orbitales des molécules qui interagissent et celles dont les valeurs sont négatives peuvent être interprétées en terme d'énergie d'interaction de Coulomb^[8].

IV – CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons proposé une approche nous permettant d'estimer les enthalpies d'interaction électrostatique soluté polaire-solvant apolaire en considérant que, les interactions spécifiques (formation de la liaison H, réaction de complexation) sont absentes au cours du processus de dissolution. C'est une approche intéressante dans la mesure où elle nécessite des grandeurs accessibles expérimentalement. Le seul inconvénient est qu'on est tributaire du choix de deux molécules de soluté qui doivent être isoélectroniques.

Somme toute, ce travail conduit à conclure que les isomères en solution dans le cyclohexane sont de polarité comparable.

NOTATIONS

ΔH_{np}^{∞} : enthalpie de dissolution à dilution infinie de la molécule de soluté non polaire dans le solvant non polaire

ΔH_{sep}° : enthalpie standard de séparation de la molécule de soluté non polaire

ΔH_{rep}° : enthalpie standard de répulsion de la molécule de soluté non polaire – solvant non polaire

ΔH_{disp}° : enthalpie standard de dispersion soluté non polaire – solvant non polaire

ΔH_p^{∞} : enthalpie de dissolution à dilution infinie de la molécule de soluté polaire dans le solvant non polaire

ΔH_{sep}° : enthalpie standard de séparation de la molécule soluté polaire

ΔH_{rep}° : enthalpie standard de répulsion de la molécule soluté polaire – solvant non polaire

ΔH_{dp}° : enthalpie standard de dispersion soluté polaire – solvant non polaire

$\delta(H_p)^S_g$: enthalpie de transfert de la substance polaire de la phase gazeuse au solvant S

$\delta(H_{np})^S$: enthalpie de transfert de la substance non polaire de la phase gazeuse au solvant S

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - T.ENDO, T.UIDA, N.FURUYA, Y. YAMADA and M.M. ITO
J. Chem. Software (1999) Volume 5 n°2
- [2] - N. HUBERT, R. SOLIMANDO, J.B. BOURDET, L. SCHUFFENECKER
Entropie (1997) Vol 2002,2003, 76-79
- [3] - N. HUBERT, R. SOLIMANDO, A. PERE, L. SCHUFFENECKER
Thermochimica acta (1997) 294, 157-163
- [4] - J.B. FORESMAN, T.A. KEITH, K.B. WIBERG, J. SNOONIAN and M.J. FRISCH. *J. phys. Chem.*, (1996), 100 (40) 16098
- [5] - G.J. BOTTCHER, "Theory of Electric Polarization" *Elsevier* 2^e édition (1973).
- [6] - M. CLASSENS, L. PALOMBINI, M.-L. STIEN, J. REISSE *Nouv. J. Chim* (1982) 6,11 595-601
- [7] - E. C. AZANDEGBE et B. DIMON, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* (2000) ; 10, 83-94
- [8] - J.N. MURREL and E. A. BOUCHER , Properties of liquids and solutions, John WILEY & Sons Limited (1987) 15
- [9] - P. CLAVERIE, J-P DAUDEY, J. LANGLET, B. PULLMAN, D. PIAZZOLA , *J. phys. Chem* (1978) 82, 405-418
- [10] - M.J. HURON et P. CLAVERIE , *J. phys Chem.* (1974) 78 (18) – 1862, (1972) 76, (15) 2123 - 2132
- [11] - J. REISSE, M. CLASSENS, O. FABRE, G. MICHAUX, M. L. STIEN et D. ZIMMERMANN, *Bull. Soc. Chim. Belg* (1983) 92, 9, 819 - 824
- [12] - M.L. STIEN et J. REISSE, Journées de Bruxelles Calorimétrie et analyse thermique (1984), 15, 214 – 219

- [13] - LANDOLT - BÖRNSTEIN, *New series, Group 11*, (1967) Vol. 4 and 1974. Vol. 6. U.S. National Bureau of standards. NSRDS - NBS (1967) 10
- [14] R. FUCHS, L.A. PEACOCK and W.K. STEPHENSON, *Can. J. Chem* (1982) ; 60, 1953 - 1958
- [15] - J.L. ALONSO, N. CAMINATI, R. CERVELLATI, *J. Mol. Struct*) - 26, 225 - 232 (1983)
- [16] - SACHIO MURAKAMI , MITUO KOYAMA and RYOICHI FUJISHIRO, *Bulletin of the chemical society of Japan* (1968) Vol. 41, 1540 - 1545
- [17] - F. HRUSKA, E. BOCK, T. SCHAEFER *Can. J. Chem.* (1963) V. 41, 3034
- [18] - A.W. ANDREWS and K.W. MORCOM, *J. Chem. Thermodynamics* (1971), 3, 519 - 525
- [19] - R. FUCHS. L. A. PEACOCK et K. DAS, *Canad. J. Chem.* (1980) 58, 22 2302 - 2304
- [20] - E.C. AZANDEGBE, *Analisis* (1989) 17, (5) 285 - 289
- [21] - J.A. RIDDICK and W.B. BUNGER, *Techniques of chemistry*, 3rd edn Vol.II, *organic solvent* Willey - Interscience, LONDON (1970)
- [22] - J.A.A. KETELAAR, P.F. VAN VELDEN P. ZALM. *Recl. Trav.Chim. Pays-Bas* (1947), 66, 72.