

**ETUDE DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES :
ENERGIES D'INTERACTION DE TYPE DE REPULSION
SOLUTE-SOLVANT (CAS DES MOLECULES NON POLAIRES)**

E. C. AZANDEGBE et B. DIMON

*Département de Chimie - Faculté des Sciences et Techniques
BP 526 Cotonou (République du Bénin)*

(Reçu le 11-12-1999 - Révisé le 21-03-2000)

Summary : The process of dissolution of liquid compound in a solvent at infinite dilution has been described. An equation in relation with the intermolecular solute-solvent energy and the standard enthalpy of vaporization and dissolution enthalpy has been proposed.

The interaction energies of some non polar molecules with cyclohexane and tetrachloride of carbon have been calculated.

Key-words : Intermolecular interactions ; non polar molecules ; repulsion, dispersion energy.

I - INTRODUCTION

L'une des propriétés fondamentales souvent examinées au cours de l'élaboration des théories de solutions est l'énergie intermoléculaire à dilution infinie. Elle est souvent calculée à partir des données expérimentales des enthalpies standards de vaporisation des composés organiques [1,2]. Les propriétés thermodynamiques de molécules de soluté à dilution infinie dans un solvant sont habituellement déterminées par la méthode de chromatographie gaz - liquide [2-16] par la technique de microcalorimétrie [17-23] ou estimées par des méthodes de calcul [24-28].

Dans le présent article nous proposons une nouvelle approche nous conduisant à une équation permettant de calculer l'énergie intermoléculaire, de répulsion utilisant la chaleur de dissolution d'un composé dans un solvant. Nous avons ainsi, à partir de cette équation, estimé les énergies intermoléculaires de quelques molécules dans des solvants à 298,15 K, les enthalpies standards de vaporisation et de dissolution de différents composés étant tirées de la littérature [19,21,22].

II - THEORIE

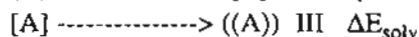
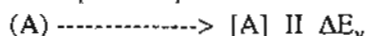
Soit un soluté A que nous dissolvons dans un solvant S en très faible quantité. Nous obtenons une solution que nous notons par ((A)).

Cette opération peut être représentée par l'équation suivante :



l'équation correspond au processus de dissolution d'un soluté liquide pur dans un solvant liquide pur.

A ce processus est associée une énergie qu'on peut déterminer par microcalorimétrie ou par chromatographie en phase gazeuse^[2-23]. On peut décomposer le processus en deux étapes suivantes.



Au processus II on peut associer ΔE_v (énergie de vaporisation) et au processus III ΔE_{solv} (énergie de dissolution du gaz).

Le processus I résultant de la combinaison des équations II et III, l'énergie associée à l'équation I est

$$\Delta E_v + \Delta E_{\text{solv}} = E_{AS} - E_{AA}$$

E_{AS} est l'énergie d'interaction soluté-solvant et E_{AA} est l'énergie d'interaction soluté-soluté.

L'énergie associée au processus I peut être mesurée à l'aide de la microcalorimétrie. Soit $\Delta H^{e,\infty}$, cette grandeur. On obtient alors :

$$\Delta H^{e,\infty} = E_{AS} - E_{AA} \quad (1)$$

L'énergie intermoléculaire E_{AA} est représentée par l'équation^[29,30] ;

$$E_{AA} = -\Delta H_v^0 + PDV - \frac{3RT}{2} \quad (2)$$

où ΔV est le volume molaire du gaz A ôté de celui de A liquide pur,

ΔH_v^o l'enthalpie standard de vaporisation, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue à laquelle s'effectue l'expérience. P la pression.

l'équation (1) compte tenu de l'équation (2) devient

$$\Delta H^{e,\infty} = E_{AS} + \Delta H_v^o - P\Delta V + \frac{3RT}{2} \quad (3)$$

$$\text{soit } E_{AS} = \Delta H^{e,\infty} - \Delta H_v^o + P\Delta V - \frac{3RT}{2} \quad (4)$$

Comme nous ne pouvons pas déterminer $P\Delta V$, PV_{gaz} , nous supposons que ce terme est approximativement égal à RT à basses pressions [2].

Les équations (2) et (4) deviennent alors respectivement

$$E_{AA} = -\Delta H_v^o - \frac{RT}{2} \quad (5)$$

$$E_{AS} = \Delta H^{e,\infty} - \Delta H_v^o - \frac{RT}{2} \quad (6)$$

L'énergie d'interaction d'une molécule avec les molécules environnantes peut se décomposer en deux termes et dans le cas d'un système de molécules non polaires^[31] on a :

$$E_{\text{int}} = E_d + E_r \quad (7)$$

où E_d et E_r désignent respectivement l'énergie de dispersion et l'énergie de répulsion. L'équation (6) prend alors la forme suivante :

$$\Delta H^{e,\infty} = \Delta H_v^o + \Delta H_r^o + \Delta H_d^o + \frac{RT}{2} \quad (8)$$

Le terme de répulsion ΔH_r° est positif et celui de dispersion ΔH_d° est négatif puisque ces énergies résultent respectivement des forces de répulsion et des forces d'attraction entre les atomes de la molécule avec ceux des molécules environnantes^[31].

La mesure de $\Delta H^{e,\infty}$ la connaissance de ΔH_v° et le calcul de ΔH_d° permettent d'obtenir ΔH_r° à l'aide de l'équation (8).

III - RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans le tableau 1 se trouvent regroupées les propriétés physiques de différentes substances concernées par cette étude. Ces propriétés sont tirées de la littérature.^(19,21,22,32-37).

	$\frac{1.1022(kJ)}{1,6}$	Π_D	$\frac{dn_D}{dT} \times 10^4 K$	$\Delta H^{*-(kJ.mol^{-1})}$ (C _s H ₁₂)	$\Delta H^{*-(kJ.mol^{-1})}$ (CC ₁₄)	$\Delta H^{*-(kJ.mol^{-1})}$
nC ₅ H ₁₂	10,35	1,3558	-5,90	1,05	1,46	26,74
nC ₆ H ₁₄	10,18	1,37226	-5,42	1,13	1,84	31,56
nC ₇ H ₁₆	9,9	1,3853	-	1,63	2,13	36,58
nC ₈ H ₁₈	9,86	1,3954	-4,66	1,84	2,38	41,52
nC ₉ H ₂₀	-	1,4031	-4,72	1,97	2,64	46,46
nC ₁₀ H ₂₂	-	1,4096	-4,61	2,34	3,01	51,40
C ₅ H ₁₀	10,53	1,403	-5,7407	0,12	-	28,67
C ₆ H ₁₂	9,88	1,42354	-5,40	0,00	0,88	33,06
C ₆ H ₆	9,25	1,49792	-6,40	2,93	0,42	33,86
C ₆ F ₆	9,90	1,3761	-1,6	7,83	1,17	35,70
CCl ₄	11,47	1,45739	-5,5	0,51	0,00	32,44
CCl ₃ F	9,41	1,42025	-4,11	7,98	-0,84	38,59

Tableau 1 : Propriétés physiques des différents composés à 298,15 K

En utilisant les données du tableau 1, nous avons calculé les énergies intermoléculaires de différents systèmes en exploitant les équations (5) et (6). Les résultats des calculs se trouvent présentés dans le tableau 2.

Solvant	Molécule de soluté	C ₆ H ₁₂	CCl ₄
Soluté			
nC ₅ H ₁₂	-27,87	-26,83	-26,41
nC ₆ H ₁₄	-32,81	-31,60	-30,97
nC ₇ H ₁₆	-37,84	-36,20	-35,70
nC ₈ H ₁₈	-42,78	-40,93	-40,39
nC ₉ H ₂₀	-47,71	-45,75	-45,08
nC ₁₀ H ₂₂	-52,65	-50,31	-49,64
C ₅ H ₁₀	-29,93	-29,80	-
C ₆ H ₁₂	-34,32	-34,32	-33,44
C ₆ H ₆	-35,12	-32,19	-34,70
C ₆ F ₆	-36,96	-29,13	-35,79
CCl ₄	-33,69	-33,19	-33,69

Tableau 2 : *Energies intermoléculaires de quelques molécules (solutés) avec divers solvants à 298,15K en kJmol⁻¹*

Dans la première colonne du tableau II se trouvent les valeurs obtenues en utilisant l'équation de M. L. Huggins^[30] (cas de liquides purs) et dans les autres colonnes celles obtenues à l'aide de l'équation proposée (cas des mélanges).

En examinant les valeurs obtenues et récapitulées dans le tableau 2, on constate que, pour un solvant donné l'énergie intermoléculaire décroît lorsque la longueur de la chaîne de soluté d'alcane normal augmente. Mais pour un soluté donné, l'énergie intermoléculaire varie lorsqu'on passe d'un solvant à un autre, ceci nous conduit à dire que l'environnement affecte les molécules de soluté du point de vue énergétique.

Lorsqu'on représente les énergies intermoléculaires en fonction de la longueur de la chaîne de soluté, on obtient une droite. Cette représentation fait apparaître de façon nette l'effet du solvant. (Cf. la figure 1).

De même, on remarque que le tétrachlorure et le cyclohexane ont sensiblement en tant que solvant le même effet.

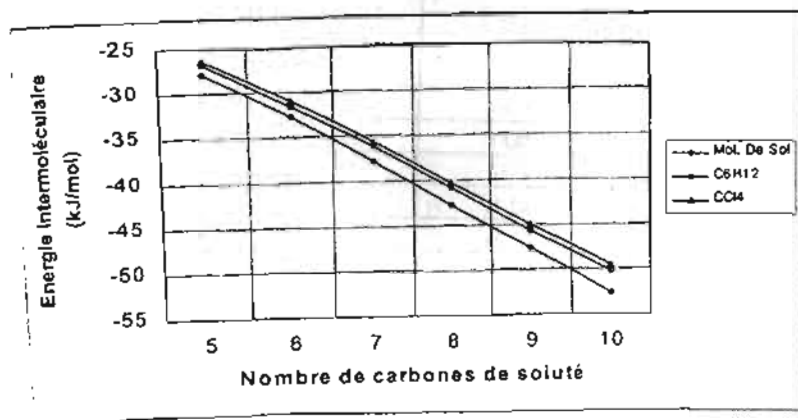


Figure 1 : Energies intermoléculaires en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne de molécules de soluté (cas des alcanes)

Les courbes sont décrites par les équations suivantes :

$$E_{\text{int}} = -4,95n_c - 3,09$$

$$E_{\text{int}} = -4,69n_c - 3,40$$

$$E_{\text{int}} = -4,65n_c - 3,07$$

Lorsqu'on considère les alcanes purs (données dans la première colonne du tableau II, la contribution du groupe $-\text{CH}_2$ à l'énergie d'interaction est $-4,95 \text{ KJ.mol}^{-1}$). En revanche, en ce qui concerne les alcanes dans les solvants (C_6H_{12} ou CCl_4), les contributions du groupe $-\text{CH}_2$ sont respectivement égales à $-4,69 \text{ KJ.mol}^{-1}$ et $-4,65 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Par ailleurs, en 1960 Linder^[38] a proposé un modèle continu pour le calcul des énergies de dispersion. Nous avons préféré le modèle continu au modèle discontinu qui nécessite la connaissance du nombre n de molécules de solvant avec lesquelles la molécule de soluté interagit ; ce nombre n étant souvent compliqué à déterminer, le modèle continu semble aussi plus adapté puisque la solution diluée permet de considérer le solvant comme un milieu continu.

Le modèle de Linder conduit à l'équation suivante pour l'énergie de dispersion :

$$\Delta G_d^{\circ} = -\frac{3 \alpha g I_A I_S N}{4 I_A + I_S} \quad (9)$$

où désignant la polarisabilité de la molécule du soluté dans la cavité de rayon a est donnée par $\frac{\alpha}{a^3} = \frac{\epsilon_A - 1}{\epsilon_A + 2}$, ϵ_A la constante diélectrique de soluté ;

g le facteur de champ de réaction est donnée par $\frac{2(\epsilon_s - 1)}{2\epsilon_s + 1} \times \frac{1}{a^3}$, ϵ_s , ϵ_s est la constante diélectrique de la molécule de solvant ;

N le nombre d'Avogadro

I_A et I_S sont respectivement les potentiels d'ionisation des molécules de soluté et de solvant. Dans nos calculs nous avons utilisé

l'approximation d'ONSAGER avec $a^3 = \frac{3V_A}{4\pi N}$ où V_A désigne le volume

molaire de soluté. Pour des systèmes non polaires nous savons que $\epsilon = n_D^2$, n_D représente l'indice de réfraction de la molécule concernée à la raie D du sodium.

En exploitant l'équation (9) nous avons estimé l'enthalpie de dispersion de différents systèmes en utilisant les constantes physiques regroupées dans le tableau I.

A cet effet, nous avons dérivé l'équation de ΔG_d° (9) par rapport à la température en admettant que seul l'indice de réfraction varie avec la température^[38], soit :

$$\frac{\partial \Delta G_d^{\circ}}{\partial T} = -\Delta S^{\circ} \quad (10)$$

$$\Delta H_d^{\circ} = \Delta G_d^{\circ} + T\Delta S^{\circ} \quad (11)$$

En utilisant les équations (8, 10, 11) nous avons obtenu par calcul des valeurs de ΔH_d° de ΔH_r° qui sont regroupées dans le tableau 3.

Solvant	C ₆ H ₁₂		CCl ₄	
	ΔH_d°	ΔH_r°	ΔH_d°	ΔH_r°
nC ₅ H ₁₂	-55,41	30,96	-62,05	38,01
nC ₆ H ₁₄	-55,68	26,49	-61,90	33,42
nC ₈ H ₁₈	-54,79	16,35	-61,19	23,29
C ₅ H ₁₀	-59,88	32,57	-67,07	-
C ₆ H ₁₂	-59,05	27,33	-65,98	35,04
C ₆ H ₆	-65,35	35,66	-73,06	40,86
C ₆ F ₆	-45,91	19,28	-51,18	17,89
CCl ₄	-66,87	36,18	-75,09	43,89
pC ₄ H ₈ O ₂	-54,47	25,10	-60,70	22,51

Tableau 3 : Enthalpies de dispersion, enthalpies de répulsion à 298,15 K en kJ.mol⁻¹

L'enthalpie ΔH_r° est positive pour tous les systèmes étudiés. Il n'y a pas de corrélation entre l'enthalpie ΔH_r° et le nombre de carbones dans les alcanes normaux comme cela a été observé dans le cas de l'énergie d'interaction.

Les résultats obtenus montrent que l'enthalpie de type de répulsion contribue de façon notable à la chaleur de dissolution. Il est surprenant que dans la littérature il n'ait pas été fait cas du terme lié aux forces de répulsion soluté - solvant, lors de la décomposition du processus de dissolution.

IV - CONCLUSION

Au terme de ce travail nous avons utilisé une équation originale permettant de calculer l'énergie intermoléculaire de type de Vander Waals ($E_{int} = E_{vw}$) si la chaleur de dissolution de la molécule de soluté dans un solvant et l'enthalpie standard de vaporisation du soluté liquide pur sont connues. Les résultats issus de ce travail sont en accord avec ceux obtenus ailleurs [2,29,30].

Nous pouvons à partir de ces résultats conclure que de manière générale, la chaleur de dissolution d'une substance non polaire dans un solvant (dilution infinie) en l'absence d'interaction spécifique peut se décomposer en quatre termes: l'enthalpie de vaporisation, l'enthalpie de dispersion soluté-solvant, l'enthalpie de répulsion soluté-solvant et le terme $\frac{RT}{2}$.

La chaleur de dissolution d'une molécule gazeuse non polaire dans un solvant non polaire est interprétée en termes d'interactions soluté - solvant de dispersion et de répulsion (terme de Van der Waals) à $\frac{RT}{2}$ près.

L'étude d'autres systèmes tels que molécule polaire de soluté - molécule polaire de solvant, molécule polaire de soluté - molécule non polaire de solvant, etc. fera l'objet d'une autre publication.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - D. D. ELEY, *Trans. Faraday Soc.* (1939), 35; 1281-1293
- [2] - T. SUGIYAMA, T. TAKEUCHI ET Y. SUZUKI *J. Chromatogr.* (1975), 105 265-272
- [3] - D.H. EVERETT ET C. T. STODDARD, *Trans ; Faraday Soc.*, (1961) 57 746
- [4] - R. K. CLARK et H. H. SCHMIDT, *J. Phys. Chem.* (1965) 69 3682
- [5] - A. J. B. CRUICKSHANK, M. I. WINDSOR et C. I. YOUNG, *Proc. Roy. Soc. London* (1966) Ser. A, 295 259 et 271
- [6] - A. J. B. CRUICKSHANK, B.W. GAINNEY et C. I. YOUNG, *Trans - Faraday Soc* (1968) , 64 337
- [7] - B. W. GAINNEY et C. L. YOUNG, *Trans. Faraday Soc.* (1968) 64 349
- [8] - D. H. EVERETT, B. W. GAINNEY et C. L. YOUNG , *Trans ; Faraday Soc.* (1968) 64 2667
- [9] - C. P. HICKS et C. L. YOUNG , *Trans ; Faraday Soc.* (1968) 64 2975
- [10] - P. A. SEWELL et R. STOCK, *J. Chromatogr.* (1970) 50 10
- [11] - Y. B. TEWARI, D. E. MARTIRE et J. P. SHERIDAN, *J. Phys. Chem* (1970) 74 2345
- [12] - Y. B. TEWARI , J. P. SHERIDAN et D. E. MARTIRE , *J. Phys. Chem* (1970) 74 3263
- [13] - E. F. MEYER et R. A. ROSS, *J. Phys. Chem* (1971) 75 831
- [14] - D. PATTERSON , Y. B. TEWARI et H. P. SEHREIBER et J. E. GUILLET, *Macro molécules* (1971) 4 356
- [15] - D. PATTERSON, Y. B. TEWARI et H. P. SEHREIBER, *5 Chem. Soc. Faraday Trans II*, (1972) 68 885

- [16] - E. F. MEYER, K. S. STEC et R. D. HOTZ, *J. Phys. Chem.*, (1973) 77 2140
- [17] - M. L. STIEN, M ; CLAESSENS, A. LOPEZ et J. REISSE *J. Am. Chem Soc* (1982), 104, 5902-5905 ; M. L. STIEN et J. REISSE *Journées de Bruxelles calorimétrie et analyse thermique* 1984, 15, 214-219.
- [18] - P. P. S. SALUJA, I. A. PEACOCK et R. FUCHS *J. Am. Chem Soc* (1979), 101, 1958
- [19] - R. FUCHS, L. A. PEACOCK et W. KIRK, STEPHENSON, *Can J. Chem* (1982) 60 1953- 1958
- [20] - A. B. TEPLITSKY, O. T. GLUKHOVA, L. F. SUKHODUB, I. K. YANSON, A. ZIELEN KIEWIEZ, W. ZICLENKIEWIEZ, J. KOSINSKI et K. L. WIERZYCHOWSKI, *Bio Phys. Chemistry* (1982), 15, 139.
- [21] - P. P. S. SALUJA, T. M. YOUNG, R. F. RODEWALD, F. H. FUCHS, D. KOHLI, et R. FUCHS *J. Am. Chem. Soc* (1977), 99 2949-2953.
- [22] - M. H. ABRAHAM et ASADOLLAH NASCHZA DEH, *J. chem Soc Faraday I.* (1981), 77 321.
- [23] - H. BRUSSET, M. DESGRANGES et J. C. LE COQ. *Can J. Chem* (1972), 50 3207.
- [24] - S. MIERTUS, V. FRECEK, M. MAJEKOVA, *J. of molecular structure* (1988) 179 353 - 366
- [25] - F. M. FLORIS, J. TOMASI, *J. of computational chemistry* (1989), 10 (5) 616 - 627
- [26] - F. M. FLORIS, J. TOMASI, J. L. PASCULA AHUIR, *J. of computational chemistry* (1991) 12 (7) 784 - 791.
- [27] - F. M. FLORIS, A. TANI, J. TOMASI, *chemical physics* (1993) 169 (1) 11 - 20

- [28] - F. J. OLIVARES DEL VALLE M. A. AGUILAR, *J. of molecular structure. Theochem* (1993) 280 (1) 25 - 47.
- [29] - E. B. BAGLEY, T. P. NELSON, S. A. Chem et J. W. BARLOW; *Ind. Eng-Chem Fundam.* (1971), 10 27-32
- [30] - M. L. HUGGINS, *J. Phys. Chem* (1970) 74, 371-378
- [31] - P. CLAVERIE, J.P. DANDEY, J. LANGLET, B. PULLMAN, D. PIAZZOLA. *J. Phys Chem* (1978) 82 405-418 ; M.J. HURON et P. Claverie, *J. Phys Chem* 1974, 78 (18) - 1862, (1972) 76, (15) 2123-2132.
- [32] - HANDBOOK OF CHEMISTRY and Physics 50e édition 1969-1970
- [33] - R. FUCHS, L.A. PEACOCK ET K. DAS CANAD, *J. Chem.* (1980) 58, 22 2302
- [34] - J. B. PEDLEY et J. RYLANCE - Sussex - NPI Computer analysed thermochemical data; organic and organo-metallic compounds. University of Sussex, Brighton 1977
- [35] - A. ANDREWS, K. W. MORCOM, W. A. DUNCAN, F. L. SWINTON, et S. M. POLLOCK, *J. Chem. Thermodynamics* (1970), 2 95
- [36] - J. R. GOATES, R. J. SULLYVAN et J. B. OTT, *J. Chem. Phys.* (1959), 63, 589-594.
- [37] - A. W. ANDREWS et K. W. MORCOM, *J. Chem. Thermodynamics* 1971, 3, 519
- [38] - B. LENDER, *J. Chem. Phys.* (1960), 33, 668 ; (1960), 35, 371 - (1962), 37, 963-968.