

50326

No d'ordre 265

1971  
78

50376  
1971  
78

# THÈSE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

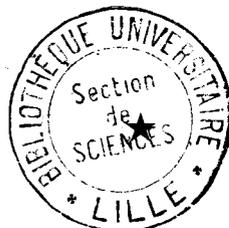
DOCTEUR TROISIÈME CYCLE  
(Mention Chimie Structurale)

par

**Jean-Pierre DEMEY**



Études Physico-Chimiques  
de solutions diluées d'électrolytes  
dans les solvants mixtes eau-éthanol



Soutenue le 13 Juillet 1971, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. HEUBEL	Président
M. DELHAYE	Examineur
P. DEVRAINNE	Examineur

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, LELONG.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Botanique
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale.
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité et Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale (Optique Atmosphérique)
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée

M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VAILLAND Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Zoologie
M. SCHILTZ René	Physique

### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme MARQUET Simone	Mathématiques
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

### MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudophe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Zoologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDJOUX Michel	Chimie

M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Analyse Numérique
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M. ESAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie
M. FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M. FONTAINE Jacques	Génie Electronique
M. FROELICH Daniel	Chimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Physique Appliquée
Mme KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Gestion
Mme LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUËGE Francis	Mesures Industrielles
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M. MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M. PANET Marius	Physique Industrielle
M. RAQUËT Jacques	Géotechnique

M. PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M. RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Radioélectricité et Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologie
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Informatique
M. TREANTON Jean-René	Psychologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MON MAITRE

Monsieur Pierre DEVRAINNE

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

HOMMAGE RESPECTUEUX

A MES PARENTS,

*Témoignage d'affection et de reconnaissance*

A LA MEMOIRE DE MON BEAU-PERE,

A MA BELLE-MERE,

*Témoignage respectueux et affectueux*

A MA FEMME,

*Témoignage de profonde et tendre  
affection*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale II de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur DEVRAINNE. Je suis heureux de le remercier de la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner et de m'avoir permis de mener à bien cette étude.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur HEUBEL d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur DELHAYE, qui a bien voulu me faire l'honneur d'accepter de juger ce travail, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à mentionner que cette étude s'est effectuée avec l'amicale collaboration de G.DELESALLE et J.M.HOCHART. Je tiens à remercier en particulier G.DELESALLE, Docteur-ès-Sciences, qui, par sa haute compétence et ses encouragements, a su animer cette petite équipe de recherche.

Ma reconnaissance va aussi à Madame REMY du Laboratoire de Calcul Numérique pour l'aide qu'elle m'a apportée dans l'exploitation des résultats sur ordinateur, ainsi qu'à Mademoiselle LHOYEZ pour le soin et la diligence qu'elle a apportés à l'impression de ce mémoire.

Je remercie également les Techniciens du Laboratoire pour leur aide éclairée et patiente à la réalisation de montages particuliers dont certains ne sont pas mentionnés dans cette étude.

L'amicale sympathie de mes Camarades de Laboratoires, Chercheurs et Techniciens, m'a rendu ce travail encore plus attrayant.



# INTRODUCTION



Des études sur la vitesse de cristallisation de sels dans l'eau (65a) et dans les solvants mixtes eau-éthanol (71a), il ressort que la dimension et la vitesse de migration des ions sont deux facteurs très importants.

Mais, actuellement, les rayons ioniques en solution concentrée ne peuvent pas être déterminés à partir de mesures de conductibilité. Cependant, ils sont sensiblement les mêmes en solution diluée et en solution saturée (71a).

Pour le premier sel étudié (KI) (63a), les rayons de STOKES des ions  $I^-$  et  $K^+$  étaient toujours plus petits que les rayons ioniques cristallins, et, un facteur de correction a du être calculé pour faire coïncider les valeurs des rayons de STOKES avec celles des rayons ioniques "vrais" en solution.

Dans cette étude, nous avons alors utilisé les iodures de tétra-butylammonium et de sodium qui, théoriquement, "vérifient" la relation de STOKES. En effet, l'ion tétra-butylammonium ( $TBA^+$ ) est gros (4,94 Å (59a)) et le facteur de correction doit être égal à 1 (59a) ; l'ion sodium est petit (0,95 Å (60a)), donc fortement solvaté - son rayon ionique en solution sera également grand.

Ce travail, commencé en collaboration avec J.M.HOCHART (69a), a d'abord consisté en la détermination des conductibilités ioniques limites des ions  $I^-$  et  $Na^+$  dans tout le domaine de solvant étudié.

Cette étude nous a été fort utile pour calculer les conductibilités ioniques limites de l'ion  $\text{TBA}^+$ , celles de  $\text{AcO}^-$  et pour compléter celles de  $\text{K}^+$  (71a).

En fait, cette étude, menée dans le but précis de déterminer les rayons ioniques en solution des ions  $\text{I}^-$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{TBA}^+$ , nous a conduit à des résultats différents de ceux espérés, mais qui ont permis d'élargir le problème étudié. Ces résultats sont exposés dans ce mémoire .

*Le plan en est le suivant :*

Nous présenterons d'abord l'équation théorique de conductibilité, le programme permettant d'évaluer les paramètres  $\Lambda_0$ ,  $K_A$  et  $a^0$  et les théories récentes sur la structure des solvants étudiés et sur la solvation des ions.

L'exposé des différentes techniques utilisées dans notre travail, ainsi que la préparation des matériaux feront l'objet du deuxième chapitre.

Dans le chapitre III, nous présenterons les résultats de nos mesures (conductibilité - nombre de transport - solubilité), leur exploitation par le programme et leur utilisation (calcul des conductibilités ioniques limites, des produits de WALDEN et des rayons de STOKES).

A l'aide des théories de l'hydratation et de la structure des solvants nous expliquerons qualitativement, chapitre IV, la conductibilité, la constante d'association et les rayons de STOKES des ions  $\text{I}^-$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{TBA}^+$ .

Les propriétés structurales des ions seront étudiées à l'aide des produits de WALDEN et la solvation par la variation des rayons de STOKES avec la composition du solvant. Nous exposerons également les difficultés d'utilisation des rayons de STOKES et de la distance minimale d'approche dans

la détermination des rayons ioniques en solution et des nombres de solvatation.

L'ensemble des conclusions est résumé à la fin de ce mémoire.

-oOo-

*Note* : en vue de faciliter la lecture du mémoire:

La bibliographie est repérée par deux chiffres et une lettre. Le nombre correspond aux deux derniers chiffres de l'année ; la lettre repère les publications d'une même année.

. Nous avons rassemblé ci-dessous les notations couramment utilisées:

- $\Lambda$  ou  $\Lambda_c$  : conductibilité équivalente à la concentration  $c$ .  
 $\Lambda_0$  : conductibilité équivalente limite.  
 $\lambda_{\pm}$  : conductibilité ionique limite.  
 $t_{\pm}$  : nombre de transport en solution infiniment diluée.  
 $\eta_0$  : viscosité du solvant (mixte) pur.  
 $D$  : constante diélectrique du solvant (mixte) pur.  
 $K_A$  : constante d'association d'un électrolyte.  
 $a_0$  : distance centre-à-centre de deux ions en contact dans une paire d'ions (distance minimale d'approche).  
 $k$  : constante de BOLTZMANN.  
 $T$  : température. (°C).

- $X_{\text{EtOH}}$  ou  $X$  : fraction molaire d'éthanol dans les solvants.
- $S, E, J$  : coefficients des équations de FUOSS-ONSAGER.
- $\gamma$  : rapport de la concentration des ions libres et de la concentration stoechiométrique.
- $\delta\Lambda$  : différence entre la conductibilité équivalente calculée et la conductibilité équivalente mesurée à une quelconque concentration.
- $\sigma$  : déviation standard :  $\sigma^2 = \sum (\delta\Lambda)^2 / (N-3)$  dans laquelle  $N$  est le nombre de données introduites dans le calcul.
- $\alpha^{-1}$  : "dimension." de l'atmosphère ionique.
- $f$  : coefficient d'activité.
- $r_{\text{st}}^{\pm}$  : rayon de STOKES.
- $\Lambda_o \eta_o$  : produit de WALDEN.
- $\text{TBA}^+$  : ion tétrabutylammonium.
- $\text{T.A.A.}$  : tétraalkylammonium.

## Chapitre I

# NOTIONS THEORIQUES ET BIBLIOGRAPHIQUES



1. - EQUATION DE CONDUCTIBILITE . -

Les travaux très importants et très précis de FUOSS-ONSAGER et Coll. (32a), (55b), (57a), (59b), (60b), (65b), (67a), nous ont incité à utiliser une de leurs équations théoriques.

Notre choix a été également motivé par la possibilité d'évaluer certains paramètres :  $\Lambda_0$ ,  $K_A$  et  $\alpha$  à l'aide d'un processus numérique (\*).

La conductibilité équivalente  $\Lambda$  est donnée en fonction de la concentration par l'équation "explicite" (1) (67a), (68b), (68c).

$$\Lambda = \gamma (\Lambda_0 - \Delta\Lambda) (1 + \Delta X/X) / (1 + 3\psi/2) \quad (1)$$

dans laquelle  $\gamma$  est le rapport de la concentration des ions libres et de la concentration stoechiométrique.  $\Delta\Lambda$  et  $\Delta X/X$  sont respectivement les termes électrophorétique et de relaxation.

La fraction  $\gamma$  est déterminée par la constante d'association  $K_A$  suivant la relation :

$$1 - \gamma = K_A \cdot c \cdot \gamma^2 \cdot f^2 \quad (2)$$

(\*) Nous remercions Mr. le Professeur R.M.FUOSS de l'Université de Yale (U.S.A) de nous avoir fait parvenir le listing de ce programme et le détail des équations théoriques utilisées.

Le coefficient d'activité  $f$  est calculé par la loi limite de DEBYE et HÜCKEL, parce que les ions en contact sont comptés comme paires d'ions et que les interactions à grande distance entre les ions libres ne peuvent pas dépendre de leur dimension, mais uniquement de leur charge.

$$\text{D'où :} \quad - \ln f = \beta \cdot \Lambda / 2 \quad (3)$$

$\Delta\Lambda$  et  $\Lambda X$  sont tous deux fonctions de  $a$  :  $a$  est la distance centre-à-centre des sphères rigides chargées, en contact, qui représentent les ions et  $\lambda^{-1}$  est la "dimension" de l'atmosphère ionique.

Le facteur  $(1 + 3 \psi/2)$  - dans lequel  $\psi$  est la fraction de volume d'une espèce d'ions - est égal approximativement à  $(4\pi Nc/3000)(a/2)^3$ , tient compte du fait que les ions s'opposent au mouvement des ions de charge opposée (54a), (59a).

L'équation de conductibilité (1) est une équation à trois constantes :

$$\Lambda = f(c; \Lambda_0; K_A, a) \quad (4)$$

et ses trois paramètres ne sont pas linéaires.

Cette équation reproduit les données expérimentales avec une précision de 0,01 %, jusqu'à une concentration égale à 0,10 N en solution aqueuse.

Les valeurs de  $\delta\Lambda = \Lambda_{\text{calc}} - \Lambda_{\text{obs}}$  sont indépendantes de la concentration. De plus, la valeur des paramètres  $\Lambda_0$  (conductibilité équivalente limite),  $K_A$  (constante d'association) et  $a$  (distance au contact) est indépendante de la limite supérieure du domaine de concentration, tant que la concentration maximale n'excède pas 0,10 N.

L'équation (1) est une fonction générale qui couvre un domaine de concentration limité par  $\gamma_a \sim 0,5$ . Il a été trouvé empiriquement que l'équation (1) diverge de la courbe de conductibilité observée, lorsque  $f^2$ , le carré du coefficient d'activité, devient égal à 0,5 environ, ce qui correspond à une concentration maximale égale à environ  $2.10^7 \cdot D^3$ . Celle-ci est légèrement inférieure à la concentration au-dessus de laquelle il devient statistiquement impossible de définir uniquement des paires d'ions (35a).

L'équation linéarisée (5) valable pour les électrolytes associés (57a) et utilisable aux faibles concentrations (65b) a servi à établir l'équation (1).

$$\Lambda = \Lambda_0 - S c^{1/2} \gamma^{1/2} + E' c \gamma \ln(c \gamma) + Jc \gamma - K_A c \gamma f^2 \Lambda \quad (5)$$

Cette équation donnait toujours des résultats non satisfaisants en solution aqueuse : la constante d'association  $K_A$  étant trop incertaine.

## II. - EVALUATION DES PARAMETRES . -

Le programme utilisé (\*) pour analyser une série de données expérimentales ( $c_j, \Lambda_j$ ) évalue les paramètres par la séquence d'opérations suivantes :

- . Une valeur arbitraire de la constante d'association (d'un ordre de grandeur correct) est choisie et les valeurs de  $\gamma$  sont calculées à l'aide de l'équation (2) par une série convergente d'approximations successives.

(\*) Le programme FORTRAN, que nous avons reçu, a été traduit en ALGOL au Laboratoire du Calcul Numérique par Madame REMY.

- . Les valeurs de  $\Lambda_0$  et  $a^0$  qui minimisent  $\Sigma (\delta\Lambda)^2$  sont alors déterminées :  $\delta\Lambda$  est la différence entre la conductibilité calculée par l'équation (1) et la conductibilité mesurée  $\Lambda_j$ .
- . Une autre valeur de la constante d'association est alors testée et la déviation standard  $\sigma$  est de nouveau calculée.

Ce pas est répété jusqu'à ce que la valeur minimale de la constante d'association soit encadrée.

Cet intervalle final est alors exploré, en faisant varier  $a^0$ , pour localiser  $K_A$  minimum et les valeurs correspondantes de  $\Lambda_0$  et  $a^0$ .

Pratiquement, les données suivantes sont introduites :

- N : le nombre de mesures ( $c_j, \Lambda_j$ ).
  - D : la constante diélectrique du solvant.
  - ETA : la viscosité du solvant.
  - QZ : une valeur de  $\Lambda_0$  approchée (extrapolation des courbes  $\Lambda_0 - \sqrt{c}$ ).
  - PKV : la constante d'association initiale estimée.  
( $PKV = 0,00252 a^3 \exp(b)$ , avec  $b = 16,708.10^4/a \text{ DT}$ ).
  - T : la température ( $^{\circ}\text{C}$ ).
  - AST : la valeur de  $a^0$  initiale.
  - AIN : le pas utilisé pour  $a^0$ .
  - AEN : la valeur de  $a^0$  finale.
- puis les N mesures ( $c_j, \Lambda_j$ ).

Pour la séquence de valeur de  $a^0$ , nous obtenons les valeurs de  $\Lambda_0$  et  $K_A$  qui minimisent  $\sigma^2 = (\Lambda_{\text{calc}} - \Lambda_{\text{obs}})^2 (N-3)$ . Nous pouvons tracer alors  $\sigma$  en fonction de  $a^0$  pour localiser la valeur de  $a^0$  minimum correspondant à  $\sigma$  minimum. Connaissant  $a_m^0$ , nous pouvons alors déterminer

directement (ou par extrapolation)  $\Lambda_0$  et  $K_A$ .

### III. - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES SOLVANTS . -

L'eau et l'éthanol sont des solvants polaires dont les molécules possèdent un groupement hydroxyle et peuvent libérer un proton.

Le moment dipolaire permanent des molécules d'eau et d'éthanol est du même ordre de grandeur et, l'effet dû à l'interaction mutuelle entre ces dipôles est à peu près le même (53a). Cependant, le nombre de dipôles ( $n$ ) par centimètre cube est très différent : ceci explique leur constante diélectrique, qui est approximativement proportionnelle au nombre de dipôles par unité de volume.

La viscosité de l'éthanol est très légèrement supérieure à celle de l'eau.

Ces caractéristiques physiques sont comparées dans le tableau suivant :

Solvant	$\mu \cdot 10^{18}$ u.e.s.	$D$	$n(53a)$	$\eta$ Poise
Eau	1,85	78,54	$3,3 \cdot 10^{22}$	0,008987
Ethanol	1,70	24,28	$1,17 \cdot 10^{22}$	0,01096

Cependant, la caractéristique physique qui différencie le plus ces deux solvants, tant au point de vue des mesures de conductibilité que de la solvatation, est la dimension de leurs molécules. La molécule d'eau est symétrique, tandis que celle d'éthanol possède un groupement éthyle assez volumineux.

L'oxygène de leur molécule porte deux doublets électroniques libres qui peuvent induire des liaisons intermoléculaires du type liaison hydrogène. Ces deux solvants ont une structuration différente à cause

de leur dimension de leur molécule. En effet, les molécules d'eau forment des agrégats tridimensionnels, tandis que les molécules d'éthanol ne peuvent former que des chaînes bidimensionnelles.

Pour décrire la structure de l'eau et les variations de cette structure avec la température et en présence d'ions, nous avons utilisé le modèle des "agrégats fluctuants".

FRANK et WEN (57b, 58a) ont utilisé l'hypothèse de la contribution covalente et le schéma de résonance des liaisons hydrogène dans l'eau (52a, 56a). Ils proposent alors que la formation des liaisons hydrogène dans l'eau est essentiellement un phénomène d'ensemble, de telle sorte que, dans la plupart des cas, lorsqu'une liaison se forme, plusieurs liaisons vont se former et, lorsqu'une liaison se brise, alors, tout un agrégat se "dissout". Ceci donne un modèle d'agrégats fluctuants de forme et de dimension variées. La durée de vie d'une telle structure est d'environ  $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  seconde.

NÉMETHY et SCHERAGA (62a) ont utilisé ce modèle dans une étude thermodynamique statistique et déterminé que la dimension moyenne des agrégats varie de 91 à 21 molécules de 0 à 100°C et que la fraction molaire de molécules d'eau libres varie de 0,24 à 0,39 dans le même domaine de température.

WICKE (66a) suggère l'existence d'un troisième état formé de petits agrégats. Ces agrégats contiennent 2 à 6 molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène orientées principalement dans des directions non tétraédriques. HORNE et YOUNG (68d) appellent ce troisième état : structure  $\beta$ , pour la distinguer de la structure  $\alpha$  de FRANK et WEN formée de molécules monomères et d'agrégats fluctuants.

Ce dernier modèle ("*three-states model*") semble actuellement le mieux adapté pour décrire la structure de l'eau et pour rendre compte de ses propriétés thermodynamiques.

La structure de l'éthanol a fait l'objet de beaucoup moins d'études, mais celle-ci peut être représentée par un modèle plus simple.

En effet, puisque l'atome d'oxygène d'une molécule d'éthanol porte un proton et deux doublets électroniques libres, il pourrait donc se former trois liaisons hydrogène avec des molécules voisines. Cependant, tout semble prouver que seules deux liaisons se forment ; chaque atome d'oxygène agissant à la fois comme donneur et accepteur de proton.

Cette limitation apparente au rôle simultané de donneur et accepteur peut être attribuée à la nature essentiellement coopérative de la liaison hydrogène et à l'encombrement stérique défavorable du groupement éthyle qui empêche la formation d'une association tridimensionnelle, qui est dominante dans l'eau.

L'analyse des courbes de distribution radiale (35b) de l'éthanol (38a, 39a, 41a) indique que l'éthanol s'associe en chaînes linéaires formées par 5 à 7 molécules. De même, MECKE (50a) conclut à la formation de chaînes moléculaires et exclut la possibilité de formation de dimères.

Les propriétés structurales des mélanges eau-alcool ont fait l'objet d'une étude bibliographique très détaillée par FRANKS et IVES (66b). Il ressort de cette étude qu'il est difficile de décrire ces mélanges complexes par des modèles simples, qu'il existe dans certains domaines une structure hybride et une composition "privilégiée", à  $X$  peu différent de 0,1, à laquelle le mélange possède diverses propriétés spécifiques permettant de conclure à un maximum de structuration.

LAIKEN et NEMETHY (70a), en partant de leurs études thermodynamiques statistiques sur l'eau liquide (62a), les solutions aqueuses d'hydrocarbures (62a) et les interactions hydrophobes des protéines (62b), ont proposé un modèle thermodynamique statistique des solutions aqueuses diluées des *n*-alcools.

Enfin, récemment, G.DELESALLE (71a) a suggéré de représenter la structure des solvants mixtes eau-éthanol par une série de modèles simples - statistiques - permettant de rendre compte des propriétés de ces solvants suivant leur composition.

Nous pouvons remarquer - dans le tableau ci-dessous - que la viscosité passe par une valeur maximale à une fraction molaire  $X$  d'éthanol voisine de 0,25 et, que la constante diélectrique décroît régulièrement avec l'addition d'éthanol.

% volume d'éthanol	$X_{EtOH}$	$\eta$ Poise (a)	$D$ (b)
0	0	0,008937	78,54
10	0,033	0,01230	73,90
20	0,070	0,01655	69,45
25	0,093	0,01845	66,30
35	0,142	0,02170	61,20
50	0,235	0,02385	52,70
60	0,316	0,02345	46,40
70	0,418	0,02150	40,20
80	0,552	0,01880	34,50
85	0,636	0,01710	31,85
90	0,735	0,01508	29,40
95	0,854	0,01280	27,00
100	1	0,01096	24,28

(a) BINGHAM et JACKSON, *Bur. Standards Bull.*, 14, 59 (1918).

(b) J. WYMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 3292 (1931).

#### IV. - SOLVATATION . -

Les théories de la solvatisation sont surtout fondées sur l'hydratation et la structure de l'eau, c'est pourquoi nous parlerons uniquement des modèles utilisés pour visualiser l'hydratation. Dans la discussion de nos résultats, ces modèles seront étendus à la solvatisation.

1°) *Hydratation Hydrophile* . -  
.....

De nombreuses études ont été réalisées pour décrire l'hydratation par le nombre de molécules d'eau fixées par les ions. Ici intervient la notion de *nombre d'hydratation*. Cependant, les nombres d'hydratation des ions, obtenus à partir de diverses propriétés des solutions, sont très différents. Ainsi, par exemple, pour l'ion  $\text{Na}^+$ , différents auteurs ont trouvé les nombres d'hydratation suivants : 71 ; 66 ; 44,5 ; 16,9 ; 6 - 7 ; 5,4 ; 2,5 ; 2 et 1.

Il apparaît donc que la description de l'hydratation des ions par les nombres d'hydratation est actuellement difficile.

L'hydratation est souvent *visualisée* par deux sphères concentriques entourant un ion donné :

- . Dans la première sphère ou zone A (FRANK et WEN (57b)), se produit l'hydratation primaire selon BOCKRIS (49a), l'hydratation proche selon SAMOILOV (61a) ou encore l'hydratation chimique selon DARMOIS (41b).
- . Dans la seconde sphère ou zone B (57b), se produit l'hydratation secondaire (49a), l'hydratation lointaine (61a) ou l'hydratation physique (47a).

Dans le cas des petits ions, le modèle de FRANK et WEN montre un ion entouré de trois zones concentriques :

La zone comprise entre la surface de l'ion et la première sphère (zone A) contient toutes les molécules d'eau pour lesquelles les interactions ion-eau dominent : c'est la zone d'électrostriction ou d'immobilisation (1).

La zone C s'étend de la sphère extérieure jusqu'à l'infini, elle contient des molécules d'eau qui ont le même arrangement que dans l'eau pure. Les ions n'exercent qu'un très faible champ électrostatique sur ces molécules.

Les molécules d'eau comprises entre les deux sphères concentriques (zone B) sont soumises à deux influences compétitives. La première est l'influence d'orientation des molécules d'eau de la zone C et la seconde est l'influence d'orientation du champ ionique de symétrie sphérique sur le dipôle des molécules d'eau.

La structure de l'eau dans cette zone est très influencée par l'importance de la zone A et donc par la densité de charge à la surface des ions. Ainsi la zone B croît au dépend de la zone A quand la dimension de l'ion croît. Le champ ionique électrostatique devient suffisamment fort pour empêcher l'orientation mutuelle des molécules d'eau et donc la formation des agrégats : Le nombre moyen des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau dans cette zone est plus petit que dans l'eau pure et, de ce fait, les molécules d'eau y sont plus mobiles. Cette zone, dans laquelle il existe une diminution de la structure de l'eau, est une zone de déstructuration.

- (1) Pour SAMOÏLOV (57c), l'immobilisation de molécules du solvant par les ions n'est qu'un cas particulier de l'hydratation. Il considère que les molécules de solvant n'ont qu'un certain temps de présence ( $\tau$ ) à la surface des ions et qu'il existe un équilibre d'échange entre les molécules du solvant et celles à la surface des ions. La fréquence de ces échanges déterminant l'importance de l'hydratation.

Inversement, la zone B se contracte avec la diminution de la dimension des ions et donc l'augmentation de la zone A. Dans ce cas, les ions induisent une structure additionnelle au voisinage de leur zone A. Il en résulte que l'orientation des molécules d'eau, au voisinage de ces ions, est en moyenne relativement plus "rigide" que dans l'eau pure. Ce phénomène d'augmentation de l'orientation des molécules d'eau au voisinage des ions est appelée : *phénomène de structuration* ou de *promotion de structure*.

Il existe, cependant, un autre type d'interactions "soluté-eau" qui ne semble pas aussi facile à définir. Celles-ci sont à l'origine de l'effet de structuration des solutés non polaires et des groupements non polaires des molécules de soluté. Elles ont été mises en évidence par FRANK et EVANS (45a) à partir des entropies d'hydratation.

## 2°) *Hydratation Hydrophobe* . -

Le mécanisme de promotion de la structure de l'eau au voisinage des particules et groupements non polaires peut être décrit de la façon suivante :

*Dans une solution aqueuse d'un sel de tétraalkylammonium par exemple, les molécules d'eau au voisinage des chaînes hydrocarbonées inertes et de l'ion ( $V^+$ ) sont très faiblement influencées et ne peuvent être liées que par des faibles forces de VAN DER WAALS. Par conséquent, ces molécules d'eau peuvent être orientées plus fortement par les molécules d'eau immédiatement voisines.*

Il en résulte que cette promotion de la structure de l'eau est très différente de celle induite par les petits ions solvatés comme  $Li^+$  ou  $Na^+$ . En effet, dans ce cas, elle résulte d'interactions eau-eau plus importantes.

Il a été montré qu'au voisinage immédiat des particules non polaires les liaisons hydrogène sont surtout orientées de façon non tétraédrique (66a), (68d) (cf. structure  $\beta$  de l'eau).

C'est pourquoi, HERTZ (64a) suggère d'appeler cette hydratation :  
*hydratation de seconde espèce.*

-oOo-

Les modèles statiques, utilisés pour visualiser les phénomènes d'hydratation des ions, sont bien sûr des images instantanées de la configuration des ions en solution. Il est évident que l'hydratation, à l'image des agrégats fluctuants de l'eau, est un phénomène d'équilibre entre les ions et le solvant. Ces équilibres sont naturellement sensibles à la température et à la pression.

====oOo=====

## Chapitre II

# METHODES ET TECHNIQUES DES MESURES



A. - PREPARATION DES REACTIFS . -

L'eau utilisée pour les mesures de conductibilité est obtenue par distillation dans un appareil de quartz, QUARTEX du type P.B., d'une eau déminéralisée sur résines échangeuses d'ions BAYER. L'eau obtenue est comparable à une eau bidistillée. Sa conductivité est, dans tous les cas, inférieure à  $10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Dès la distillation, l'eau est protégée de toute pollution, en particulier par le gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ).

L'éthanol absolu du commerce est purifié par la méthode de LUND et BJERRUM (31a). Le temps de reflux a été porté à plusieurs heures et la distillation conduite très lentement. Le distillat est recueilli dans un flacon rodé de deux litres contenant environ 100 g de tamis moléculaires MERCK de 3 Å en perles. L'éthanol, obtenu par distillation, est maintenu au moins 24 heures en contact avec les tamis moléculaires et le flacon est agité à plusieurs reprises. Les tamis moléculaires sont régénérés après chaque usage, suivant la méthode décrite par le fabricant. La teneur en eau de l'éthanol obtenu est toujours inférieur à 0,01 %. Les contrôles de teneur en eau sont effectués par le réactif de KARL FISCHER (58b), (48a). Cette méthode de purification est assez longue. Elle sera remplacée par une déshydratation dynamique sur colonne de tamis moléculaires. Cette méthode permet d'obtenir des résultats équivalents.

L'iodure de sodium et le chlorure de potassium utilisés sont des sels R.P. CARLO ERBA de masse moléculaire 149,92 et 74,55 g. respectivement. L'iodure de tétrabutylammonium CARLO ERBA utilisé est pour polarographie, sa masse moléculaire est égale à 369,30 g.

L'iodure de tétrabutylammonium est utilisé directement. Les deux autres sels sont finement broyés plusieurs fois pendant leur séjour de plus de 24 heures dans une étuve à 110°C, refroidis et conservés dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique ( $P_2O_5$ ).

Les réactifs sont testés par plusieurs séries de mesures de conductivité. Les différences obtenues entre chaque série sont inférieures à la précision de l'appareillage de mesure. Ces mesures ont permis de vérifier également la stabilité de l'ensemble de mesure (constantes de la cellule, constance de la température, etc...). La teneur en alcool des solutions est vérifiée par la méthode d'oxydation nitrique de CORDEBART (39b).

L'erreur commise sur le dosage de l'éthanol est toujours inférieure à 0,5 %.

### B. - MESURES DE CONDUCTIVITE . -

-----

Les solutions des sels étudiés sont obtenues par dilution de solutions standard exactes dans le solvant 1 par une quantité calculée de solvant 2.

La composition des solutions est contrôlée par dosage. Des dosages de contrôle fréquents montrent que l'erreur commise est inférieure à celle des dosages.

Les dilutions sont effectuées au fur et à mesure et agitées dans des vases d'homogénéisation en pyrex plongés dans un thermostat réglé à 25°C. La température d'équilibre est atteinte pendant la durée d'une mesure (1 heure). Aussi ces solutions peuvent être transférées dans la cellule dès la fin d'une mesure.

Comme les solutions utilisées sont très diluées, la photodécomposition des ions iodures est très faible et ne peut en aucun cas entraîner une erreur mesurable.

Les thermostats sont des bacs en P.C.V. d'une contenance de vingt litres environ ajustés dans un cadre métallique. La régulation thermique est assurée par un dispositif classique : thermomètre à contact associé à un relai VERTEX qui commande des thermoplongeurs et brassage continu par une hélice. Un chauffage permanent limite l'amplitude des variations de température. Les fluctuations thermostatiques présentent un écart maximal dans le thermostat de  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ . Cet écart maximal est surtout dû à des fluctuations longues attribuables aux variations de température dans la pièce (65a).

Le pont de mesure est du type W.B.R. associé à un amplificateur logarithmique du type T.A.V., W.T.W. (\*). Il permet des mesures de 2 Ohm à 5 Meg Ohm en 5 gammes avec une précision de  $\pm 0,02$  à  $\pm 0,05$  %. L'amplificateur logarithmique possède un générateur incorporé de fréquence 1000 Hz, variable ( $\pm 10$  %), sinusoïdale, sa fréquence de résonance est de 1000 Hz et son domaine d'indication  $10\ \mu\text{volt}$  à 1 volt. Pour atteindre une précision de mesure suffisante, l'amplificateur doit avoir une sensibilité de 1 à  $10\ \mu\text{volt}$ .

Nous utilisons une cellule W.T.W. (\*) du type L.D.T. Trois électrodes sont situées dans deux boules superposées reliées par un capillaire. Dans la boule supérieure, sont disposées deux électrodes ( $E_1$ ) et dans la boule inférieure une électrode ( $E_2$ ). Le couple d'électrodes ( $E_1 - E_1$ ) sert à mesurer les résistances des solutions de faible conductivité ; le couple d'électrodes ( $E_1 - E_2$ ), celles des solutions plus conductrices.

Ce système d'électrodes est thermostaté par une jaquette à circulation continue, effectuée par une pompe centrifuge plongée dans un thermostat réglé de façon à ce que la température en sortie de jaquette soit de  $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$ .

Les mesures sont effectuées dans le sens des concentrations croissantes. Après une mesure de rang  $n$ , la cellule est vidée très lentement pour ne laisser sur les parois qu'un très fin film de la solution  $n$  puis, elle est rincée avec la solution  $n + 1$ . La cellule est alors remplie avec la solution  $n + 1$ . L'équilibre de température s'établit au bout de 20 minutes. On effectue alors une première mesure qui est vérifiée par trois mesures effectuées à 10 minutes d'intervalle. L'écart moyen entre chacune de ces mesures doit être inférieur à 0,1 %. Plusieurs séries de mesures dans les solvants purs donnent des valeurs dont l'écart moyen est toujours inférieur à 0,1 %.

Les constantes caractéristique de la cellule ont été vérifiées plusieurs fois avec des solutions standards étalons de KCl (0,1 et 0,01 M) d'une part et lors des mesures de contrôle des réactifs d'autre part.

(\*) W.T.W. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten G.M.B.H. Weilheim/OBY  
W. Germany

Nous avons utilisé, pour ce faire, les valeurs des conductibilités de KCl, NaI et  $\text{Bu}_4\text{NI}$  données dans la littérature.

Le couple d'électrodes ( $E_1 - E_1$ ) a une constante égale à  $0,9095\text{cm}^{-1}$  et le couple ( $E_1 - E_2$ ) quelque soit l'électrode ( $E_1$ ) utilisée, une constante égale à  $116,512\text{cm}^{-1}$ .

Le chlorure de potassium est utilisé pour le calcul des constantes des cellules de conductivité car, à faible concentration, il est pratiquement complètement dissocié. Alors que beaucoup d'autres électrolytes restent légèrement associés.

#### C. - MESURE DES NOMBRES DE TRANSPORT . -

La cellule utilisée pour la mesure des nombres de transport est du type HITTROF à trois compartiments. Le courant d'électrolyse ( $\leq 1\text{ mA}$ ) est fourni par un chronoampérostas TACUSSEL. Le dosage de l'ion iodure, par le nitrate d'argent, des compartiments anodiques et cathodiques est suivi potentiométriquement par un titrimètre automatique TACUSSEL du type T.A.3 associé à un enregistreur TACUSSEL du type EPL.1.

La concentration des solutions utilisées pour la mesure des nombres de transport de NaI est  $0,01$  Molaire. Ces solutions sont suffisamment diluées pour confondre les  $t_{\pm}^{0,01}$  (nombre de transport à la concentration  $0,01\text{ M}$ ) avec les  $t_{\pm}^{\infty}$  (nombre de transport à dilution infinie), car l'état de la solution ne varie alors que très peu (viscosité, constante diélectrique, etc...). Les valeurs des nombres de transport, obtenues dans l'eau et l'éthanol, sont en bon agrément avec celles trouvées dans la littérature.

## Chapitre III

### PARTIE EXPERIMENTALE



## I. - MESURES DE CONDUCTIVITE . -

Dans chaque mélange eau-éthanol, de composition donnée, une série de mesures a été réalisée à différentes concentrations de l'électrolyte étudié.

La concentration maximum de sel, dans chaque mélange eau-éthanol, a été déterminée par la relation empirique donnée par FUOSS (68b, 68c) (cf. aussi chap.I) :  $C_{\max} < 2.10^{-7} D^3$ . Dans le cas de l'iodure de tétrabutylammonium, nous avons fixé la concentration maximale à 0,01 M à cause de sa solubilité assez faible et lente, avec formation, lors de la dissolution, de micelles (67b).

L'utilisation de la relation donnée par FUOSS est nécessaire pour utiliser le programme machine, sinon, l'ordinateur n'effectue pas le calcul. Bien souvent, la concentration maximale est encore légèrement inférieure à celle donnée par la relation de FUOSS.

Dans les tableaux III.1 et III.2, nous avons reporté nos mesures de conductibilité.

Le programme utilisé calcule la différence  $\delta\lambda$  entre la valeur de la conductibilité équivalente calculée par l'équation de FUOSS-HSIA à une concentration donnée et la conductibilité équivalente mesurée. Dans les tableaux III.3 et III.4, nous avons reporté ces valeurs dans le cas de l'eau, de l'éthanol et de deux fractions molaires d'éthanol. Nous remarquons que cette différence  $\delta\lambda$  a une valeur qui varie entre 0,10 et 0,20 dans l'eau, dans le cas de NaI ; l'équation de FUOSS-HSIA détermine donc théoriquement les conductibilités équivalentes de NaI dans l'eau à 0,1 - 0,2 % près environ. Nous pouvons remarquer également que ces valeurs

sont moins bien déterminées à une fraction molaire  $X$  d'éthanol égale à 0,142, (0,2 à 0,8 % près environ) ; les auteurs de l'équation considérant le milieu dans lequel se meuvent les ions (sphères rigides chargées) comme un milieu continu, il apparaît alors normal que l'équation théorique s'applique moins bien car, à cette fraction molaire d'éthanol, le solvant a une très forte structuration. Nous pouvons d'ailleurs observer qu'à  $X = 0,418$  et dans l'éthanol pur, l'équation est en meilleur accord avec nos mesures (0,02 à 0,07 % près) ; en effet, ici, le solvant est moins structuré.

Dans le cas de TBAI, les différences  $\delta\lambda$  sont plus petites dans les solvants à haute teneur d'eau et du même ordre dans les autres cas ; les ions  $\text{TBA}^+$  et  $\text{I}^-$  sont tous deux de gros ions et les hypothèses hydrodynamiques utilisées dans l'équation théorique sont en meilleur accord avec la réalité. Nous devons observer le même phénomène pour NaI dans les solvants riches en éthanol, car, les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{I}^-$ , solvatés par l'éthanol, ont alors une dimension beaucoup plus importante que dans les solvants riches en eau.

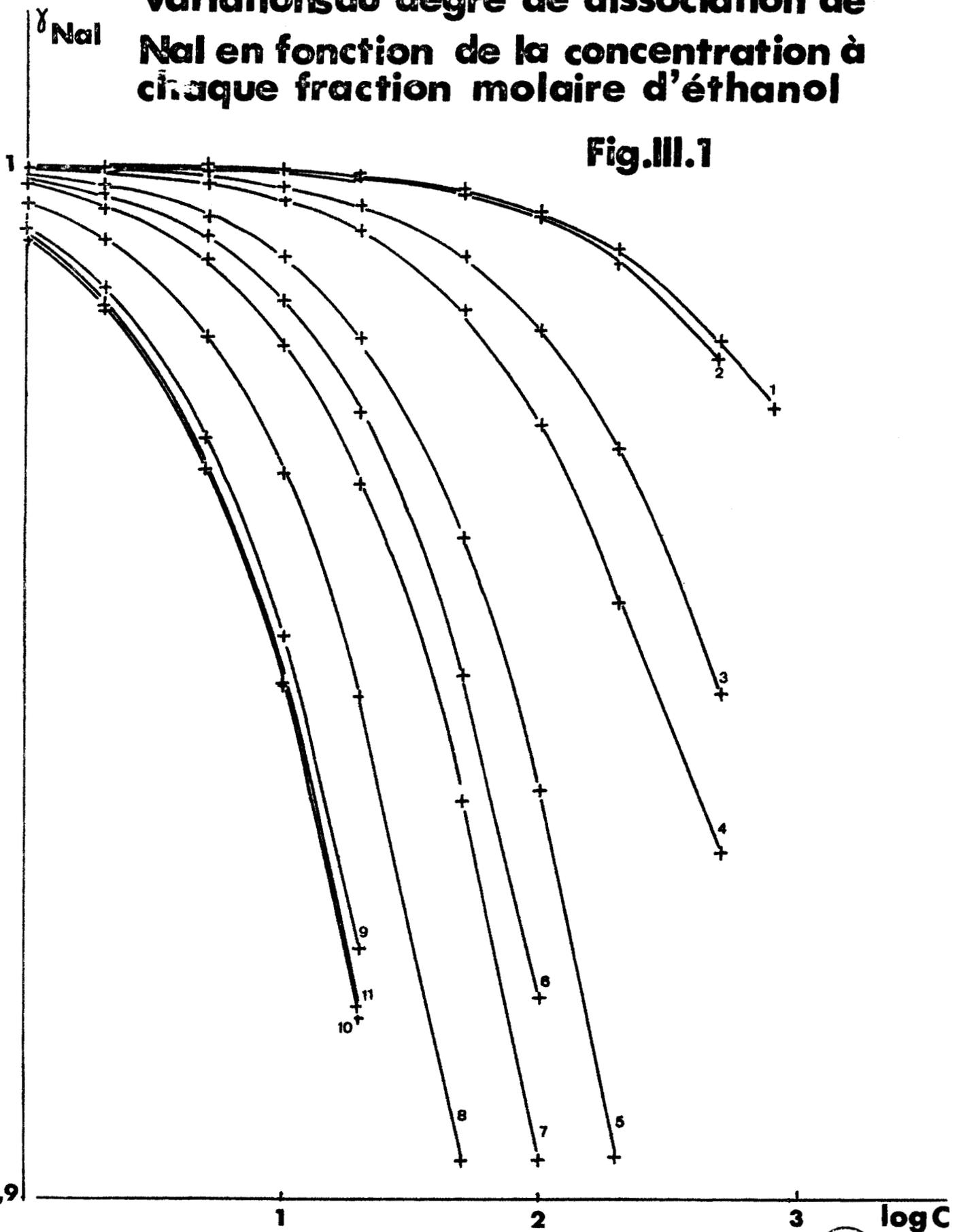
Dans les tableaux III.5 et III.6, nous avons reporté les valeurs de  $\gamma$  calculées par le programme à chaque concentration,  $\gamma$  est le rapport de la concentration des ions libres sur la concentration stoechiométrique ; la valeur de  $\gamma$  correspond donc au degré de dissociation de l'électrolyte.

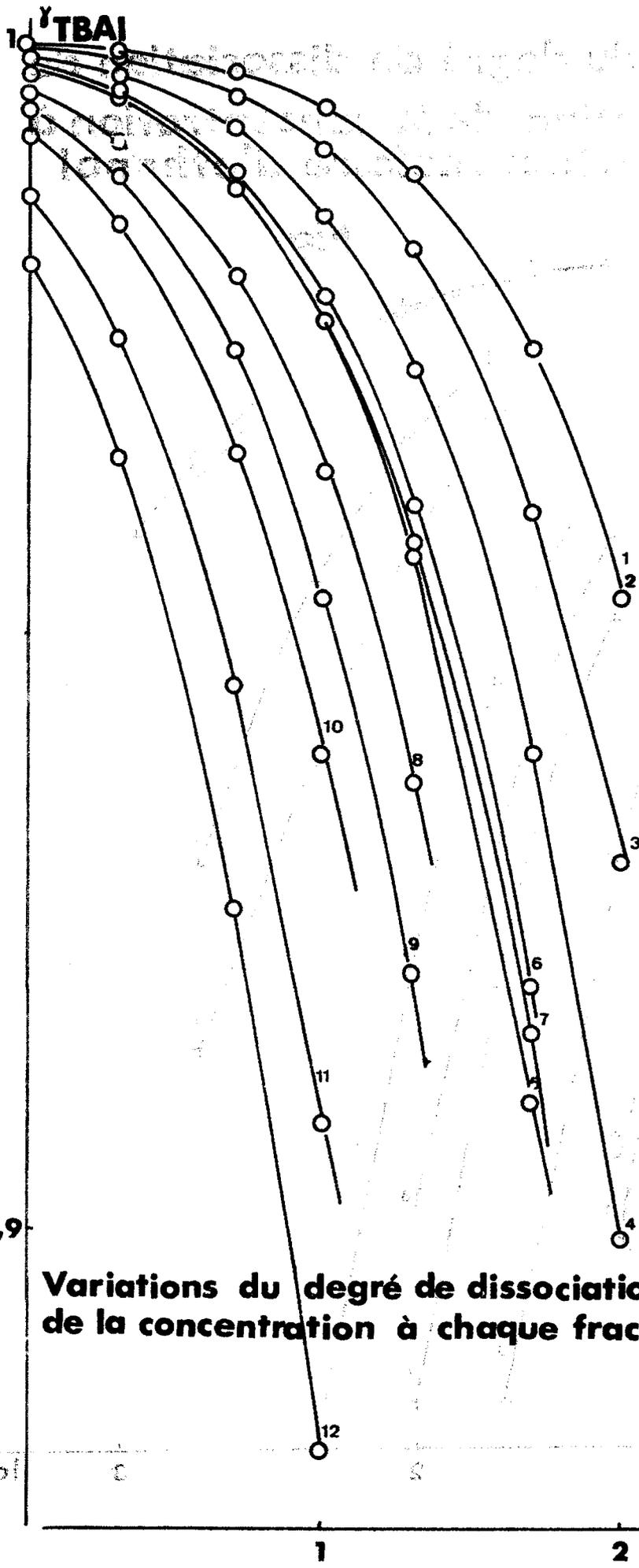
Nous avons utilisé une abscisse du type logarithmique pour représenter la concentration pour plus de commodité (figures III.1 et III.2).

Dans le cas de NaI, nous remarquons que  $\gamma$  varie très faiblement (courbes 1 et 2 ; 9 ; 10 et 11 ; figure III.1) pour  $0 < X < 0,033$  et  $0,735 < X < 1$ .

**Variations du degré de dissociation de NaI en fonction de la concentration à chaque fraction molaire d'éthanol**

**Fig.III.1**





**Fig.III.2**

**Variations du degré de dissociation de TBAI en fonction de la concentration à chaque fraction molaire d'éthanol**



3901

Nal

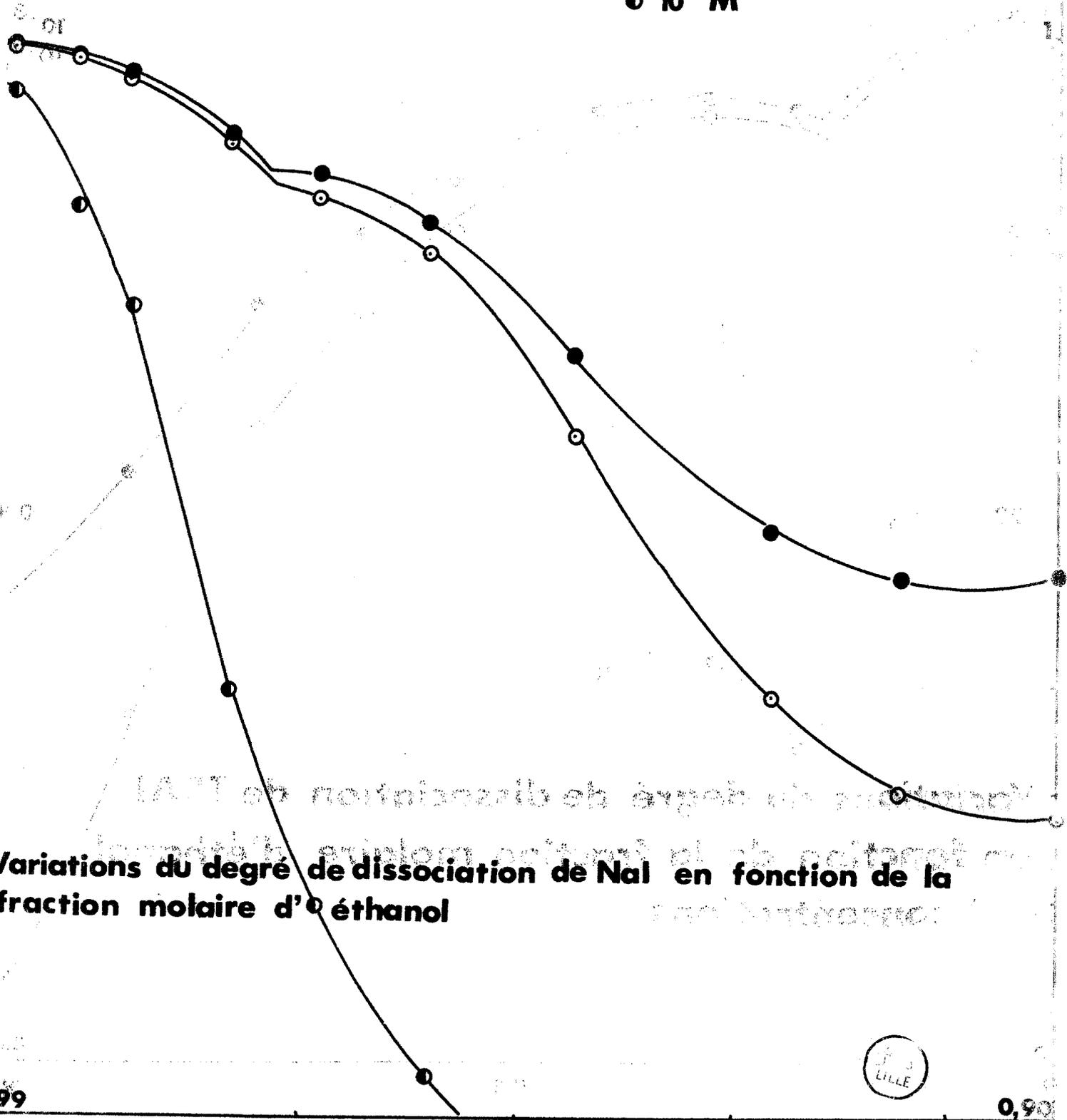
$10^{-4}M$

$10^{-4}M$   
 $10^{-3}M$   
 $10^{-2}M$

○  $10^{-4}M$   
●  $10^{-3}M$   
○  $10^{-2}M$

$10^{-3}M$   
 $10^{-2}M$

**Fig.III.3**



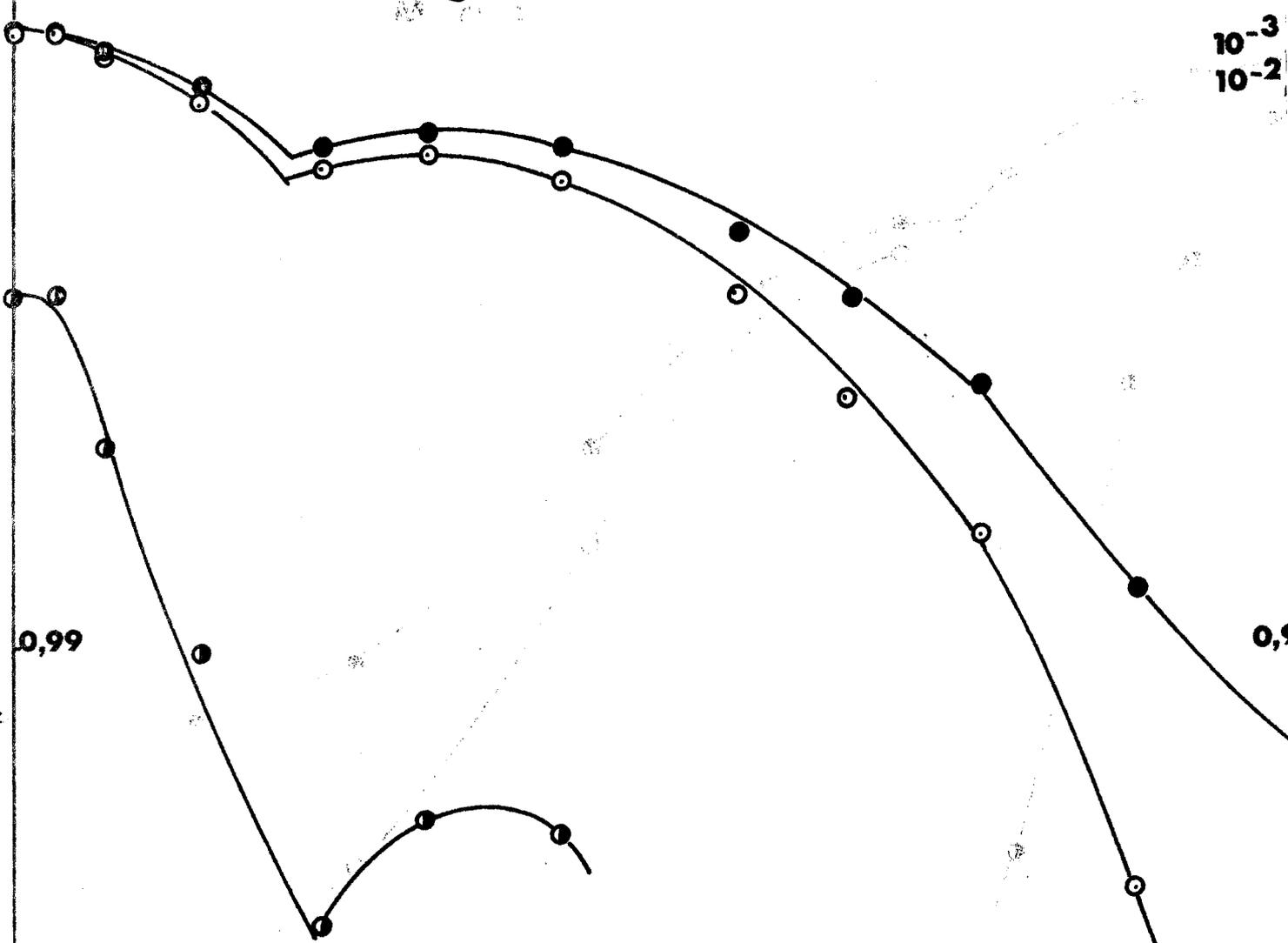
**variations du degré de dissociation de NaI en fonction de la fraction molaire d'éthanol**



$\gamma_{TBAI}$   
 $10^{-4} M$

- $10^{-4} M$
- ◐  $10^{-3} M$
- $10^{-2} M$

**Fig.III.4**



**Variations du degré de dissociation de TBAI en fonction de la fraction molaire d'éthanol à 3 concentrations**



0.98

0 0.5 X

Dans le cas de TBAI, les valeurs de  $\chi$  restent peu différentes pour  $0 < X < 0,033$ , mais varient dans les solvants à haute teneur d'éthanol. De plus, nous pouvons observer une anomalie pour les solvants de fraction molaire  $X$  d'éthanol égale à 0,316 et 0,418, (courbes 6 et 7, figure III.2). En effet, les valeurs de  $\chi_{0,316}$  sont toujours inférieures à celle de  $\chi_{0,235}$  et les valeurs de  $\chi_{0,418}$  sont peu différentes à faible concentration puis inférieures à celles de  $\chi_{0,235}$ , ce qui met en évidence une anomalie dans la dissociation de l'iodure de tétrabutylammonium dans les solvants étudiés.

Nous avons tracé les variations de  $\chi$  à différentes concentrations ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  Mole/l) en fonction de  $X$ , la fraction molaire d'éthanol des solvants (figures III.3 et III.4). Nous avons utilisé deux échelles d'ordonnée, l'une pour la concentration  $10^{-4}$  mole/l et l'autre pour  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  mole/l ; pour faire figurer sur un même graphique les trois concentrations.

Nous pouvons observer, pour les deux sels étudiés (NaI et TBAI), une cassure des courbes, au voisinage de  $X$  égal à 0,25 environ, qui est plus marquée pour TBAI et qui disparaît lorsque la concentration augmente pour NaI, ce qui nous permet de penser qu'un même effet agit dans les deux cas (qui diminue avec l'augmentation de la concentration en sel) et qu'un effet supplémentaire (association hydrophobe) agit dans le cas de TBAI (qui augmente avec l'augmentation de sa concentration).

Nous avons reporté, dans les tableaux III.7 et III.8, les valeurs des paramètres de l'équation théorique de FUOSS-HSIA calculées par le programme fourni par ces auteurs.  $\Lambda_0$  est la conductibilité équivalente limite,

# Variations de la conductibilité équivalente $\Lambda^{\circ}$ en fonction de la fraction molaire $X_d$ d'éthanol

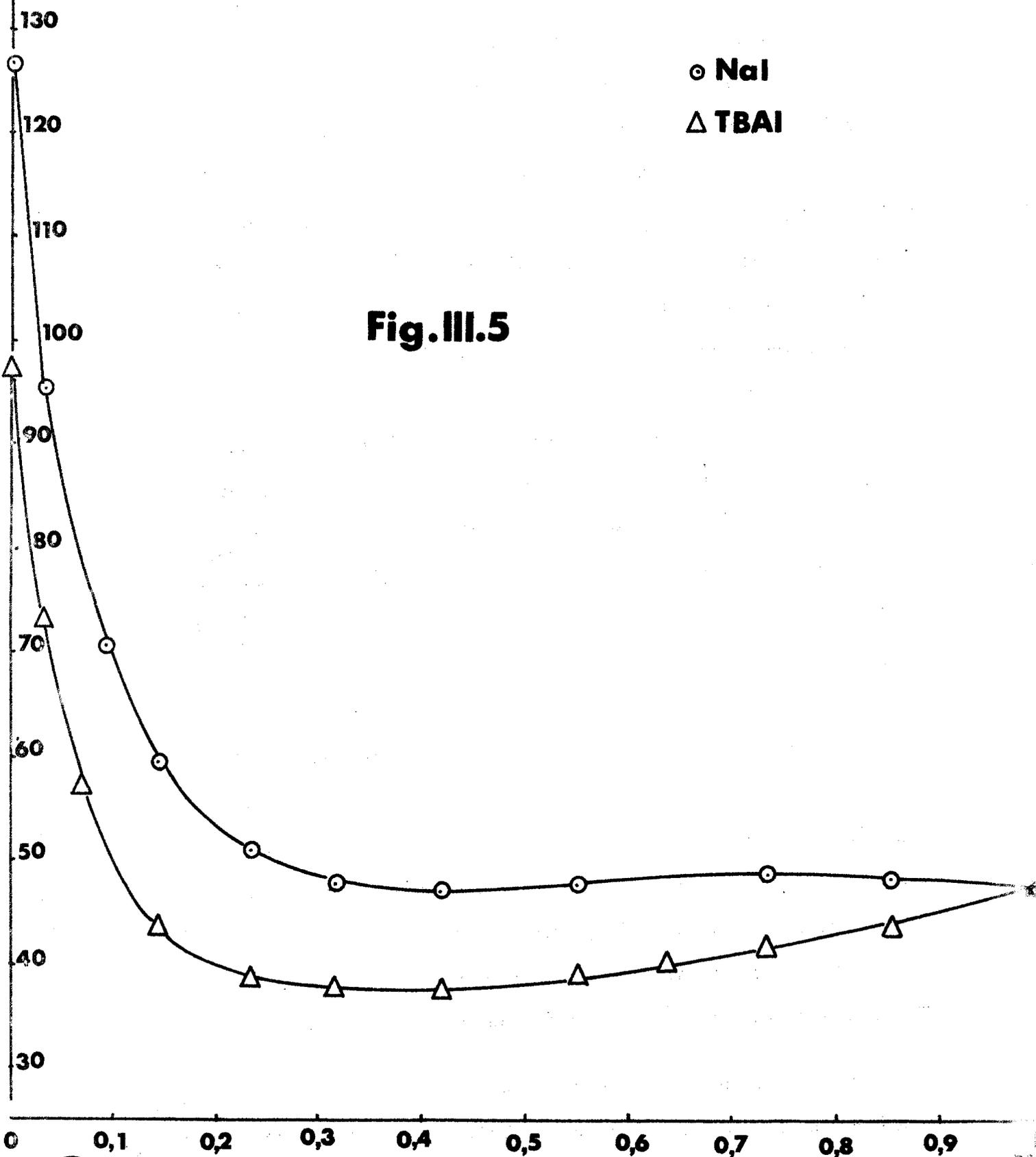


Fig.III.5

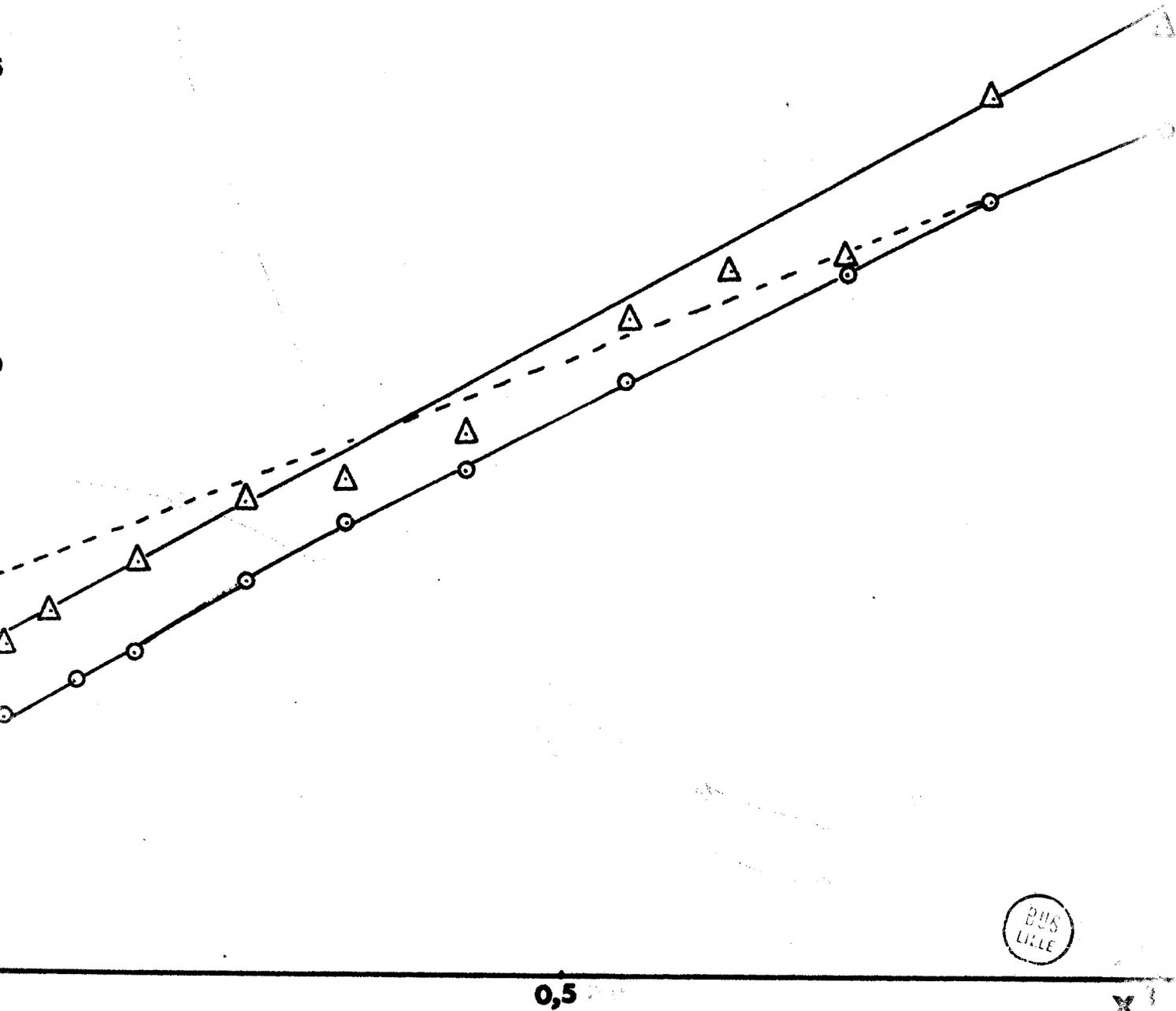
# Fig. III.6

## Variations de la distance minimale d'approche à

○ Nal

△ TBAI

C



BUS  
LILLE

X

$K_A$

Fig. III.7

○ NaI

△ TBAI

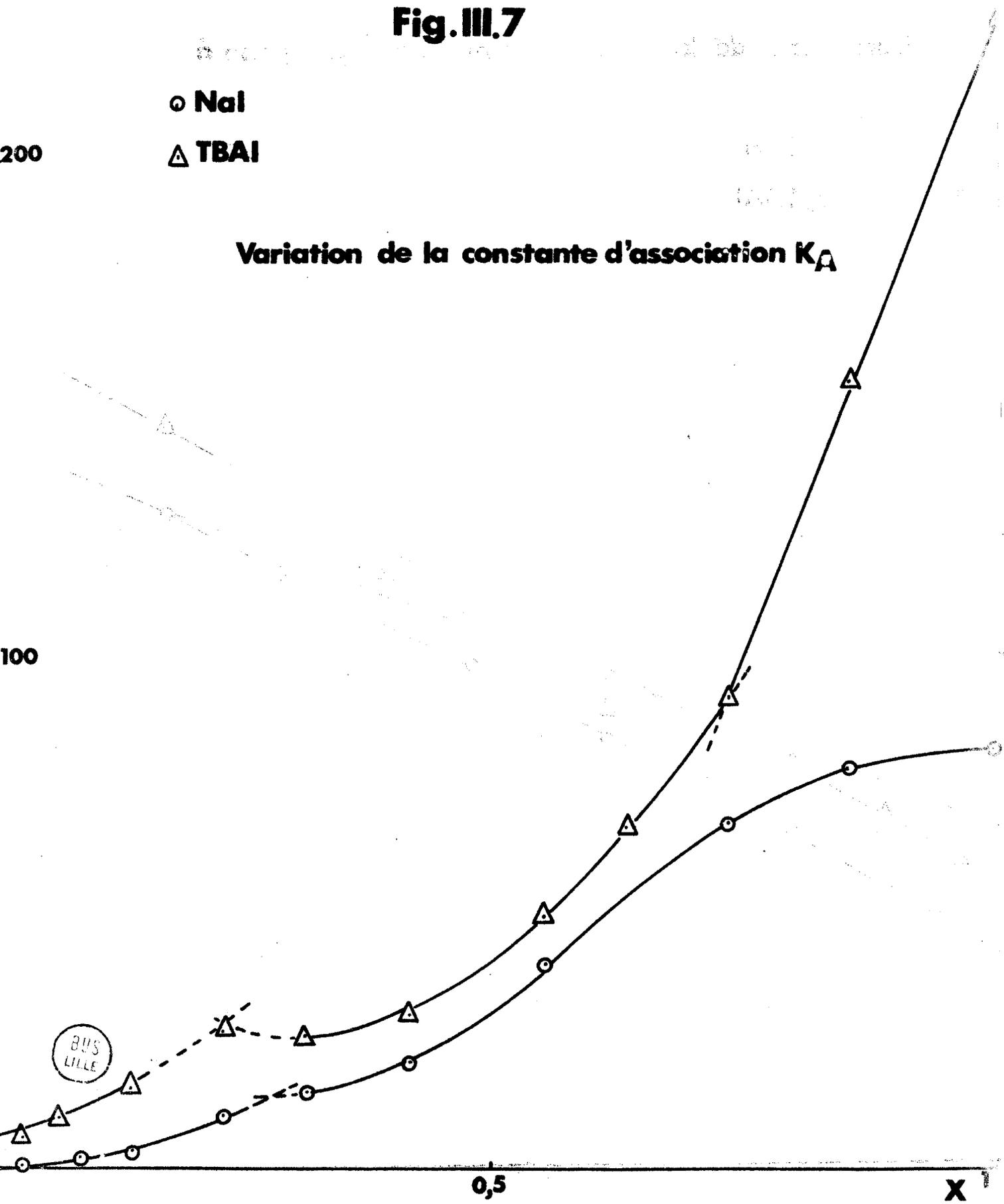
200

Variation de la constante d'association  $K_A$

100

0,5

$X^{-1}$



$a$  la distance "minimale" d'approche,  $K_A$  la constante d'association,  $S$  la pente de la tangente limite d'ONSAGER et  $E$  le coefficient des termes linéaires en  $c \log c$ .

Les variations de  $\Lambda_{\infty}^{\circ}$ ,  $a$  et  $K_A$  sont représentées en fonction de la fraction molaire d'éthanol (figures III.5, III.6 et III.7).

La théorie (58c) prédit la linéarité de la courbe représentant le logarithme de la constante d'association  $K_A$  en fonction de l'inverse de la constante diélectrique. En effet :

$$\log K_A = (4\pi N a^3 / 3000) \exp (e^2 / a D kT)$$

Si nous traçons une droite joignant les points de la partie linéaire de la variation du logarithme de la constante d'association (Fig.III.8), nous pouvons observer deux écarts à l'idéalité : ceux-ci sont situés dans les solvants riches en eau et riches en éthanol. Si nous extrapolons la droite nous obtenons une valeur du  $\log K_A$  qui nous permet de calculer le paramètre  $a_K(1)$  dont la valeur pour NaI (5,95 Å) est voisine et légèrement inférieure à celle obtenue par le calcul dans l'eau. Pour TBAI cette valeur est un peu supérieure (6,60 Å). Cependant, il est remarquable que toutes les valeurs du logarithme de la constante d'association de TBAI, dans les solvants riches en eau, se trouvent au-dessus de la droite, alors que pour NaI ces valeurs se trouvent sous cette droite (2). L'écart à la linéarité, dans les solvants riches en éthanol, est déplacé dans le même sens.

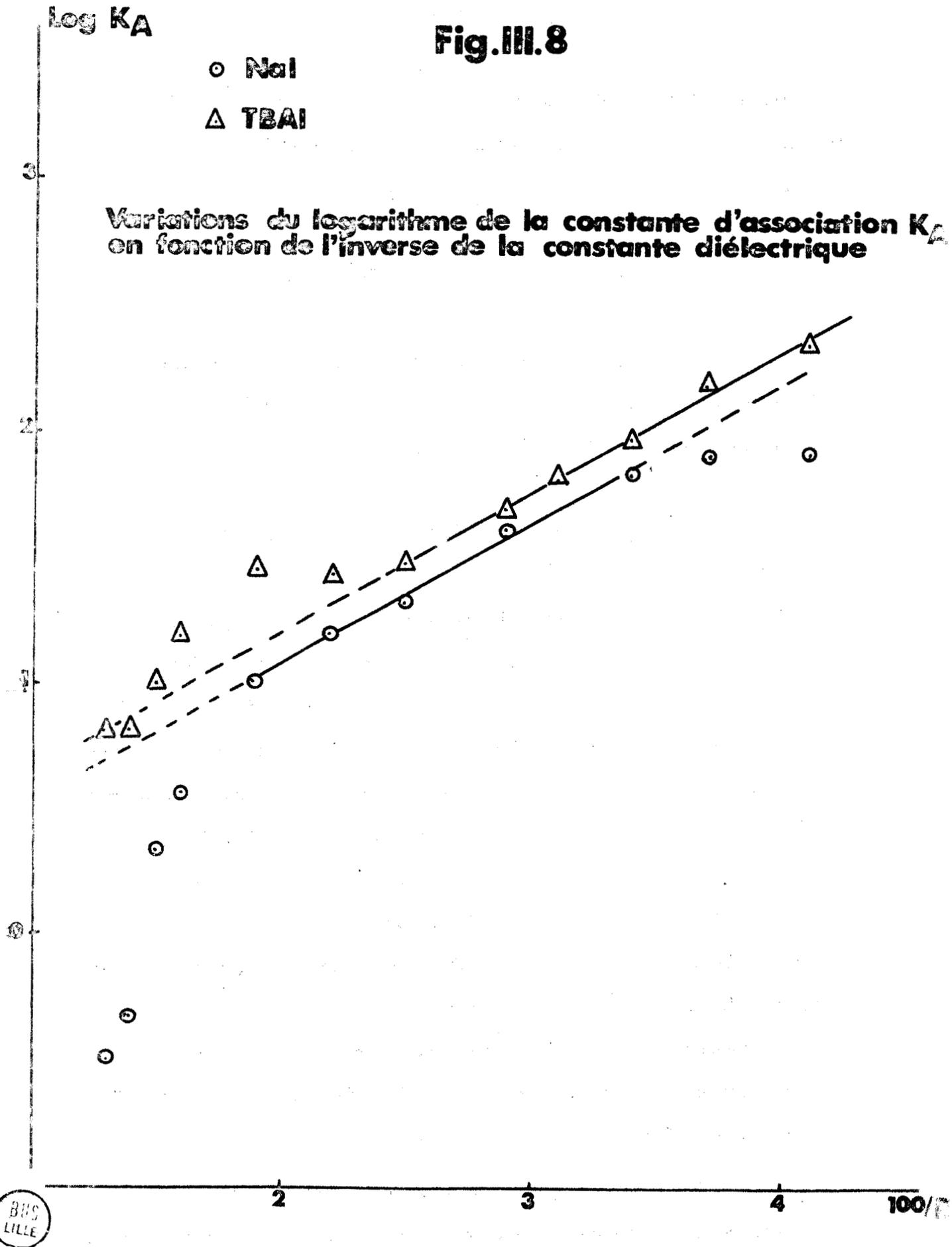
(1)  $a_K$  est la dimension des paires d'ions en contact effectif.

(2) De nombreux auteurs ont observé ce phénomène pour les iodures alcalins, par exemple, dans des solvants semblables. Les valeurs du  $\log K_A$  se répartissent avec une courbure qui varie avec la taille des ions utilisés.

Fig.III.8

○ NaI  
△ TBAI

Variations du logarithme de la constante d'association  $K_A$   
en fonction de l'inverse de la constante diélectrique



Des difficultés diverses d'utilisation du programme de FVOSS et HSIA nous ont conduits à contrôler certains tests réalisés par ces auteurs (68c), qui montraient : que "les valeurs des paramètres  $\Lambda^{\circ}$ ,  $K_A$  et  $a$  sont indépendantes de la limite supérieure du domaine de concentration, si cette concentration maximale n'excède pas 0,10 N dans l'eau" pour les iodure et bromure de césium.

Nous avons donc testé le programme en faisant varier la concentration maximale d'une série de mesures dans l'eau et un solvant contenant 10 % en volume d'éthanol. Ces résultats sont reportés dans les tableaux III.9 et III.10.

Nous pouvons remarquer que si la valeur de  $\Lambda^{\circ}$  varie en général très peu, celle de  $a$  varie énormément.

Il est donc important, dans l'eau en particulier, d'introduire des données de mesure dans l'ordinateur dont la concentration maximale est la plus proche possible de celle donnée par la relation empirique de FVOSS (68c, 67a) ou d'utiliser des électrolytes fortement associés, comme TBAI, dont la constante d'association  $K_A$  est suffisamment grande pour que l'ordinateur puisse séparer les termes en  $K_A$  et en  $J$  de l'équation. Nous retrouvons d'ailleurs la même valeur de  $a$  dans l'eau que JUSTICE (66c) et FVOSS (57d) pour TBAI.

Nous avons également fait varier la concentration minimale, à concentration maximale constante, pour la série de mesures effectuées dans l'eau. Le tableau III.11 montre que les paramètres varient assez faiblement.

Nous avons comparé, dans les tableaux III.12 et III.13, nos résultats avec ceux de la littérature. Leurs auteurs n'utilisent pas la même équation théorique, ni le même programme.

Nous pouvons remarquer que les valeurs du paramètre  $a^{\circ}$ , sont toujours inférieures aux nôtres et leurs auteurs déplorent d'ailleurs ces valeurs trop petites et physiquement peu acceptables.

De même, nous obtenons toujours des valeurs de la constante d'association, même si celles-ci sont très faibles. Ces différents auteurs expliquent leurs valeurs nulles dans l'eau par le fait que la valeur de  $K_A$  étant trop faible, l'ordinateur ne peut séparer les contributions des termes  $J$  et  $K_A$  et ils effectuent leurs calculs en considérant que la constante d'association est nulle, c'est-à-dire que l'électrolyte est complètement dissocié. Cependant, dans tous les autres cas, les valeurs de nos constantes d'association sont également toujours supérieures. Ceci explique la phrase surprenante de FUOSS et HSIA au début d'une de leurs publications (68c) : *"Association of 1:1 electrolytes in water has not been seriously considered since the advent of the DEBYE-HÜCKEL theory of electrolytes in 1923"*.

Si nous comparons nos résultats avec ceux obtenus par FUOSS avec d'autres sels (tableau III.14), nous pouvons observer une bonne concordance de ces valeurs en tenant compte des dimensions respectives des ions.

## II. : NOMBRES DE TRANSPORT . -

Les nombres de transport de  $I^-$  et  $Na^+$  ont été mesurés par J.M.HOCHART (69a) dans les différents solvants eau-éthanol par la méthode de HITTROF.

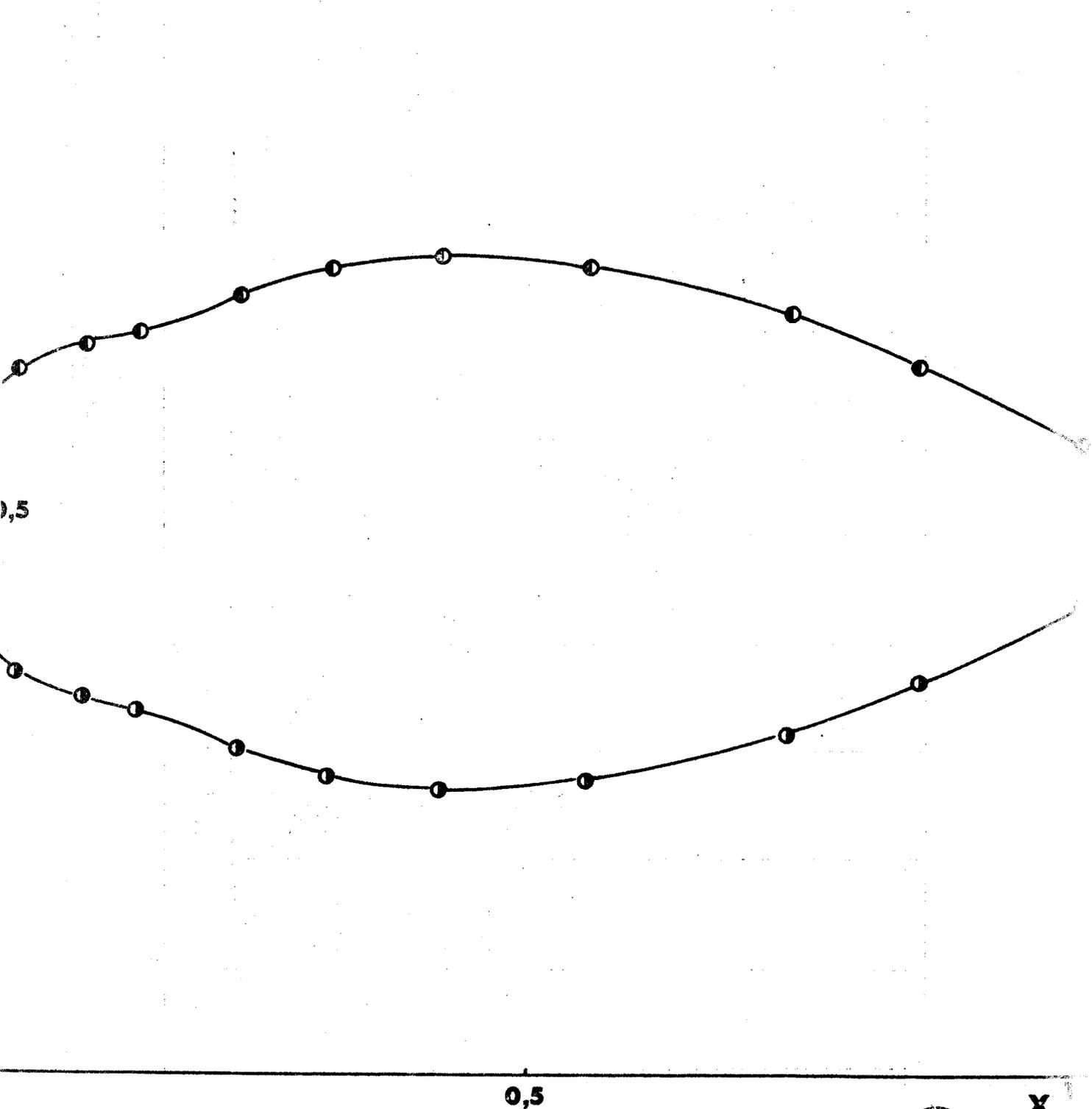
Ces valeurs sont données dans le tableau III.15 et leurs variations en fonction de la fraction molaire  $X$  d'éthanol figure III.9.

t<sup>±</sup>

Fig. III.9

○ I<sup>-</sup>  
○ Na<sup>+</sup>

Variations des nombres de transport



0,5

BUS  
LILLE

X

- TABLEAU III.1 - Conductibilités Equivalentes de NaI en Fonction de la Concentration et de la Fraction Moléculaire X d'Éthanol -

10 <sup>4</sup> C	0	0,033	0,093	0,142	0,235	0,316	0,418	0,552	0,735	0,854	1,00
1	125,91	100,64	71,23	59,94	51,08	48,25	46,70	47,36	47,64	46,84	45,58
2	125,46	100,14	70,84	59,59	50,72	47,65	46,41	46,72	46,91	46,11	44,82
3	125,16	99,41	70,56	59,30	50,45	47,25	46,05	46,28	46,26	45,41	44,34
4	124,87	99,04	70,32	59,05	50,25	46,90	45,71	45,84	45,79	44,98	43,83
5	124,67	98,72	70,08	58,83	50,23	46,57	45,48	45,46	45,56	44,58	43,32
6	124,47	98,63	69,82	58,60	49,85	46,37	45,25	45,16	44,89	44,08	42,92
7	124,39	98,55	69,70	58,44	49,74	46,15	45,15	44,89	44,65	43,80	42,64
8	124,04	97,99	69,50	58,28	49,58	49,95	44,95	44,63	44,33	43,46	42,32
9	123,86	97,60	69,36	58,15	49,50	45,70	44,81	44,44	44,02	43,20	42,01
10	123,73	96,87	69,30	58,08	49,43	45,55	44,76	44,19	43,72	43,10	41,80
20	122,65	95,21	67,89	56,87	48,20	44,27	43,50	42,54	41,78	40,77	39,50
30	122,26	94,47	67,07	56,01	47,35	43,49	42,65	41,40	40,13	39,43	-
40	121,51	94,20	66,27	55,45	46,67	42,99	41,49	40,62	39,82	-	-
50	121,21	93,75	65,54	54,88	46,02	42,58	41,23	39,88	39,09	-	-
60	120,37	93,43	65,34	54,55	45,67	42,23	40,67	39,44	-	-	-
70	120,07	93,11	65,11	54,28	45,39	41,95	40,23	38,95	-	-	-
80	119,74	92,81	64,89	54,04	45,09	41,71	39,82	38,58	-	-	-
90	119,62	92,38	64,70	53,72	44,89	41,50	39,51	-	-	-	-
100	119,26	92,10	64,60	53,66	44,72	41,30	39,18	-	-	-	-
200	116,74	90,46	63,06	53,36	43,53	-	-	-	-	-	-
300	114,68	88,75	62,07	51,55	-	-	-	-	-	-	-
400	113,34	87,92	61,41	51,12	-	-	-	-	-	-	-
500	112,29	87,29	61,00	-	-	-	-	-	-	-	-
600	111,31	86,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-
700	110,68	86,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
800	109,92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
900	109,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



- TABLEAU III.2. - Conductibilités Equivalentes de TBAI en Fonction de la Concentration et de la Fraction Moléculaire X d'Éthanol

10 <sup>4</sup> C	0	0,033	0,070	0,142	0,235	0,316	0,418	0,552	0,636	0,735	0,854	1,00
1	95,84	72,72	56,90	43,54	38,65	37,59	37,38	36,23	39,21	40,53	42,07	44,82
2	95,36	72,37	56,54	43,19	38,27	37,28	36,96	37,65	38,64	39,88	41,12	43,60
3	95,06	72,10	56,31	42,95	37,93	36,89	36,61	37,27	38,21	39,37	40,41	42,67
4	94,79	71,88	56,11	42,78	37,75	36,67	36,32	36,98	37,83	38,91	39,83	41,92
5	94,45	71,67	55,91	42,54	37,44	36,43	36,07	36,65	37,53	38,53	39,36	41,19
6	94,16	71,51	55,75	42,35	37,24	36,22	35,89	36,43	37,26	38,15	38,75	40,47
7	93,99	71,32	55,59	42,18	37,04	36,06	35,68	36,18	36,98	37,31	38,33	40,06
8	93,75	71,16	55,43	42,01	36,85	35,80	35,48	35,95	36,70	37,45	37,92	39,46
9	93,71	71,03	55,31	41,88	36,68	35,65	35,31	35,77	36,49	37,23	37,54	38,98
10	93,44	70,89	55,18	41,87	36,44	35,54	35,11	35,70	36,22	36,96	37,29	38,62
20	92,96	69,79	54,14	40,65	35,28	34,41	33,94	34,14	34,54	34,66	34,92	35,31
30	90,80	68,92	53,40	40,01	34,48	33,63	33,18	33,14	33,29	33,23	33,12	33,04
40	89,77	68,22	52,54	39,18	33,66	32,83	32,42	32,37	32,22	31,86	31,90	-
50	89,07	67,57	52,21	38,74	33,17	32,41	31,90	31,56	31,39	30,93	-	-
60	88,33	66,94	51,55	38,26	32,49	31,88	31,45	30,94	30,74	30,13	-	-
70	87,76	66,48	51,05	37,89	32,08	31,55	31,10	30,42	30,05	-	-	-
80	86,94	65,94	50,69	37,42	31,66	31,12	30,73	30,08	-	-	-	-
90	86,37	65,48	50,01	37,03	31,46	30,80	30,18	29,71	-	-	-	-
100	85,80	65,06	49,75	36,81	31,10	30,55	29,82	-	-	-	-	-



- TABLEAU III.3 - Valeurs de  $\delta A$  en fonction de la concentration à 4 fractions molaires d'éthanol (NaI).

$10^4 C$	$\Lambda_{c}^{H_2O}$	$\delta A$	$\Lambda_{c}^{0,142}$	$\delta A$	$\Lambda_{c}^{0,418}$	$\delta A$	$\Lambda_{c}^{EtOH}$	$\delta A$
800	109,92	-0,13						
700	110,68	-0,10						
600	111,31	0,13						
500	112,29	0,12						
400	113,34	0,18	51,12	-0,16				
300	114,68	0,17	51,55	-0,59				
200	116,74	-0,19	53,36	-0,07				
100	119,26	-0,25	53,66	0,59	39,18	-0,08		
90	119,62	-0,28	53,72	0,79	39,51	-0,06		
80	119,74	-0,04	54,04	0,75	39,82	0,02		
70	120,07	0,01	54,28	0,81	40,23	0,03		
60	120,37	0,14	54,55	0,86	40,67	0,07		
50	121,21	-0,23	54,88	0,89	41,23	0,05		
40	121,51	-0,00	55,45	0,72	41,49	-0,04		
30	122,26	-0,13	56,01	0,62	42,65	-0,02		
20	122,65	0,24	56,87	0,30	43,50	-0,02		
10	123,73	0,20	58,08	0,19	44,76	-0,04	41,80	-0,12
9	123,86	0,20	58,15	-0,17	44,81	0,05	42,01	-0,05
8	124,04	0,16	58,28	-0,21	44,95	0,07	42,32	-0,06
7	124,38	-0,03	58,44	-0,27	45,15	0,03	42,64	-0,05
6	124,47	0,04	58,60	-0,33	45,25	0,11	42,92	-0,02
5	124,67	0,03	58,83	-0,44	45,48	0,07	43,32	0,01
4	124,87	0,02	59,05	-0,54	45,71	0,04	43,83	-0,05
3	125,16	-0,04	59,30	-0,64	46,05	-0,06	44,34	-0,06
2	125,46	-0,06	59,59	-0,77	46,41	-0,15	44,82	0,07
1	125,91	-0,15	59,94	-0,90	46,70	-0,10	45,58	0,10

- TABLEAU III.4 - Valeurs de  $\delta A$  en fonction de la concentration à 4 fractions molaires d'éthanol (TBAI).

$10^4 C$	$\Lambda_{c}^{H_2O}$	$\delta A$	$\Lambda_{c}^{0,142}$	$\delta A$	$\Lambda_{c}^{0,418}$	$\delta A$	$\Lambda_{c}^{EtOH}$	$\delta A$
100	85,80	-0,06	36,81	-0,25	29,82	0,02		
90	86,37	-0,03	37,03	-0,08	30,18	-0,00		
80	86,94	0,03	37,42	-0,04	30,73	-0,18		
70	87,76	-0,11	37,88	-0,06	31,10	-0,14		
60	88,33	0,05	38,26	0,05	31,45	-0,03		
50	89,07	0,09	38,74	0,11	31,90	0,04		
40	89,77	0,27	39,18	0,26	32,42	0,12		
30	90,80	0,21	40,01	0,11	33,18	0,07		
20	92,96	-0,82	40,65	0,25	33,94	0,18		
10	93,44	0,12	41,86	0,01	35,11	0,17	38,62	-0,04
9	93,71	0,02	41,88	0,11	35,31	-0,12	38,98	0,03
8	93,75	0,16	42,01	0,10	35,48	-0,10	39,46	0,02
7	93,99	0,11	42,18	0,06	35,68	0,06	40,06	-0,06
6	94,16	0,14	42,35	0,03	35,89	0,02	40,47	0,08
5	94,45	0,06	42,54	-0,02	36,06	-0,03	41,19	-0,01
4	94,79	-0,04	42,78	-0,11	36,32	-0,02	41,92	-0,04
3	95,06	-0,04	42,95	-0,11	36,61	-0,09	42,67	0,00
2	95,36	-0,04	43,19	-0,16	36,96	-0,18	43,60	0,02
1	95,84	-0,13	43,54	-0,27	37,38	-0,28	44,81	-0,01

BUS  
LILLE

- TABLEAU III.5. - Variations de  $\chi$  (degré de dissociation) en Fonction de la Concentration et de la Fraction Moléculaire X d'Ethanol (NaI).

$10^4 C$	0	0,033	0,093	0,142	0,235	0,316	0,418	0,552	0,735	0,854	1,00
1	0,99999	0,99999	0,99998	0,99996	0,99990	0,9985	0,9980	0,9963	0,9939	0,9930	0,9928
2	0,99999	0,99999	0,99996	0,99993	0,9981	0,9971	0,9961	0,9929	0,9884	0,9868	0,9865
5	0,99997	0,99997	0,99990	0,9983	0,9953	0,9931	0,9908	0,9836	0,9739	0,9710	0,9707
10	0,99994	0,99994	0,9980	0,9967	0,9911	0,9871	0,9829	0,9703	0,9543	0,9499	0,9502
20	0,9989	0,9988	0,9962	0,9937	0,9834	0,9763	0,9693	0,9487	0,9242	0,9185	
50	0,9975	0,9971	0,9912	0,9859	0,9642	0,9506	0,9385				
100	0,9953	0,9947	0,9842	0,9750	0,9395	0,9195					
200	0,9916	0,9905	0,9726	0,9578	0,9044						
500	0,9829										
800	0,9764		0,9487	0,9335							



- TABLEAU III.6. - Variations de  $\chi$  (degré de dissociation) en Fonction de la Concentration et de la Fraction Moléculaire X d'Etalmoal (TBAI). -

10 <sup>4</sup> c	0	0,033	0,070	0,142	0,235	0,316	0,418	0,552	0,636	0,735	0,854	1,00
.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
1	0,99994	0,99994	0,99990	0,9983	0,9973	0,9975	0,9971	0,9954	0,9938	0,9917	0,9864	0,9805
2	0,9987	0,9987	0,9980	0,9967	0,9947	0,9951	0,9945	0,9912	0,9882	0,9843	0,9747	0,9648
5	0,9969	0,9969	0,9951	0,9922	0,9873	0,9884	0,9870	0,9798	0,9735	0,9652	0,9457	0,9268
10	0,9940	0,9940	0,9906	0,9850	0,9761	0,9782	0,9761	0,9636	0,9531	0,9397	0,9090	0,8815
20	0,9886	0,9885	0,9822	0,9720	0,9564	0,9607	0,9575	0,9376	0,9215			
50	0,9739	0,9738	0,9602	0,9398	0,9107	0,9203	0,9165	0,8848				
100	0,9531	0,9534	0,9308	0,8993	0,8577	0,8741	0,8717					



-. TABLEAU III.7 . - Paramètres calculés par le programme (NaI)

$X_{EtOH}$	$\Lambda_0$	$\overset{\circ}{a}$	$K_A$	S	E
0	126,65	6,50	0,57	89,57	20,14
0,033	99,55	4,30	0,69	70,15	20,12
0,093	70,72	4,95	2,23	52,68	20,93
0,142	59,54	5,40	3,69	47,96	22,83
0,235	51,21	6,60	10,37	48,92	31,48
0,316	48,04	7,65	15,56	54,13	43,72
0,418	47,33	8,50	21,65	64,64	66,83
0,552	47,93	10,00	40,49	80,96	107,77
0,735	48,72	11,80	68,86	107,14	175,42
0,854	48,30	13,00	79,55	126,70	220,16
1	47,43	14,10	83,79	151,64	292,39

-. TABLEAU III.8 . - Paramètres calculés par le programme (TBAI)

$X_{EtOH}$	$\Lambda_0$	$\overset{\circ}{a}$	$K_A$	S	E
0	96,57	5,55	6,47	82,41	13,29
0,033	73,26	5,60	6,60	63,56	12,89
0,070	57,26	6,15	10,51	50,41	12,87
0,142	43,76	7,00	17,20	42,71	15,19
0,235	38,82	8,00	28,71	43,77	22,09
0,316	37,86	8,35	26,76	49,00	32,42
0,418	37,77	9,15	30,90	58,67	50,51
0,552	38,93	11,10	50,30	73,88	83,46
0,636	40,21	11,85	68,11	85,16	110,06
0,735	41,83	12,10	93,55	100,24	145,31
0,854	43,74	14,80	156,34	121,51	194,42
1	47,06	16,00	228,54	151,16	289,55



- Tableaux des Variations des Paramètres en Fonction des Concentrations Maximales à Concentration Minimale Constante . -

- TABLEAU III.9 . - NaI-H<sub>2</sub>O

Concentration maximale	$\Lambda_0$	$K_A$	$\alpha$	$\sigma$
900	126,651	0,575	6,50	0,156
800	126,639	0,597	6,75	0,155
700	126,629	0,617	7,00	0,154
600	126,603	0,636	7,55	0,143
500	126,588	0,638	7,90	0,142
400	126,573	0,632	8,35	0,139
300	126,566	0,627	8,60	0,142
200	126,592	0,409	6,70	0,137

- TABLEAU III.10. - (NaI - H<sub>2</sub>O - 10 % EtOH)

Concentration maximale	$\Lambda_0$	$K_A$	$\alpha$	$\sigma$
700	99,546	0,695	4,30	0,920
600	99,586	0,837	4,35	0,924
500	99,641	1,087	4,50	0,921
400	99,724	1,414	4,55	0,905
300	99,840	1,964	4,70	0,876
200	100,002	2,827	4,90	0,831
100	100,255	4,361	5,15	0,698

- TABLEAU III. 11 . - Variations des Paramètres en Fonction des Concentrations Minimales à Concentration Maximale Constante.

Concentration minimale	$\Lambda_0$	$K_A$	$\alpha$	$\sigma$
1,00	126,651	0,575	6,50	0,156
5,00	126,624	0,573	6,60	0,166
7,00	126,627	0,574	6,60	0,174
10,00	126,693	0,580	6,40	0,177

- Tableaux des Paramètres des Sels Étudiés Trouvés dans la Littérature. -

- TABLEAU III.12. - Eau

Sel	$\Lambda_0$	$K_A$	$\alpha$
NaI a	127,28	-	4,07
b	127,12	-	3,56
c	126,94	-	-
TBAI d	96,19	0	0,11
e	96,28	$3,1 \pm 0,9$	$3 \pm 1$
d	96,23	0	0,09
e	96,29	$2,0 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,4$
f	96,18	3,94	5,56
g	96,03	-	-
h	96,30	2,73	5,55

(a) E.G.BAKER, Thèse Université de Brown (1951) ; (b) P.A.LASELLE et J.C.ASTON, *J.Amer.Chem.Soc.*, 55, 3067 (1963) (Les paramètres de (a) et (b) ont été évalués par R.L.LAY (*J.Amer.Chem.Soc.*, 82, 2099 (1960)) ; LASELLE et ASTON donnaient  $\Lambda_0 = 126,85$ ) ; (c) HANDBOOK of Analytical Chemistry 1er ed. (1963) et HANDBOOK of Chemistry and Physics 45<sup>e</sup> Ed. (1964) ; (d et e) D.F.EVANS et R.L.KAY, *J.Phys.Chem.*, 70, 366 (1966) ( (d) TBAI est considéré comme non associé, (e) TBAI est considéré comme associé) ; (f) M.C.JUSTICE et J.C.JUSTICE, *C.R.Acad.Sci. Paris*, 262, 608 (1966) ; (g) M.QUINTIN et M.C.JUSTICE, *C.R.Acad.Sci. Paris*, 261, 1287, (1965) ; (h) R.M.FUOSS et C.A.KRAUS, *J.Amer.Chem.Soc.*, 79, 3304 (1957).

- TABLEAU III.18. - Ethanol.

Sel	$\Lambda_0$	$K_A$	$\alpha$
NaI h	47,40	0,58	-
TBAI i	46,65	123	4

(h) A.M.SHKODIN, L.P.SADOVNICHAYA et V.A.PODOLYANKO, *Ukr.Khim.Zh.*, 35(2), 144, (1969).

(i) D.F.EVANS et P.GARDAM, *J.Phys.Chem.*, 72, 3281 (1968).



- TABLEAU III. 14 . - Comparaison des Paramètres de Différents Systèmes Electrolyte-Eau Calculés à l'Aide du Programme FUOSS-HSIA.  
 .....

Sel	$\Lambda_0$	$K_A$	$\alpha$
NaCl (b)	126,55	0,92	6,11
NaI	126,65	0,57	6,50
KCl (b)	149,90	0,80	5,66
CsBr (a)	155,37	1,07	5,55
CsI (a)	154,17	0,93	5,49
TBAI	96,57	6,47	5,55

(a) R.M.FUOSS et K.L.HSIA. J.Amer.Chem.Soc., 90, 3055, (1969).

(b) Ying-Cheh CHIU et R.M.FUOSS, J.Phys.Chem., 72, 4123 (1968).

- TABLEAU III. 15 . - Nombres de Transport . -  
 .....

$x_{EtOH}$	$t_{I^-}$	$t_{Na^+}$
0	0,605	0,395
0,033	0,637	0,363
0,093	0,660	0,340
0,142	0,671	0,329
0,235	0,705	0,295
0,316	0,729	0,271
0,418	0,742	0,258
0,552	0,733	0,267
0,735	0,691	0,309
0,854	0,643	0,357
1,000	0,572	0,428



III. - DIAGRAMME NaI - H<sub>2</sub>O - EtOH . -

Des mesures de solubilité ont été réalisées en collaboration avec J.M. HOCHART (69a) pour établir le diagramme NaI-H<sub>2</sub>O-EtOH. L'iodure de sodium n'étant pas un sel anhydre, il était intéressant d'étudier son comportement dans les solvants mixtes eau-éthanol.

Le diagramme fait apparaître deux branches de courbe représentant les équilibres suivants: NaI, 2 H<sub>2</sub>O - solution saturée, pour des solutions dont le rapport pondéral alcool sur eau est inférieur à 4,41 et, NaI anhydre - solution saturée, pour des solutions dont le rapport alcool sur eau est supérieur à 4,41.

Le point de double saturation se trouve à la composition suivante : 50,75 g d'éthanol, 11,5 g d'eau et 57,75 g de NaI.

Nous pouvons observer ver, fig.III.10, que la loi empirique d'AKERLOF et coll. (35c) (37a) n'est pas vérifiée ; c'est-à-dire que le logarithme de la solubilité n'est pas une fonction linéaire de la fraction molaire du solvant.

Le tableau III.16 donne les valeurs du Log S en fonction de la fraction molaire X d'éthanol.

- . TABLEAU III.16. - Solubilités de NaI dans les Solvants Mixtes Eau-Ethanol. -

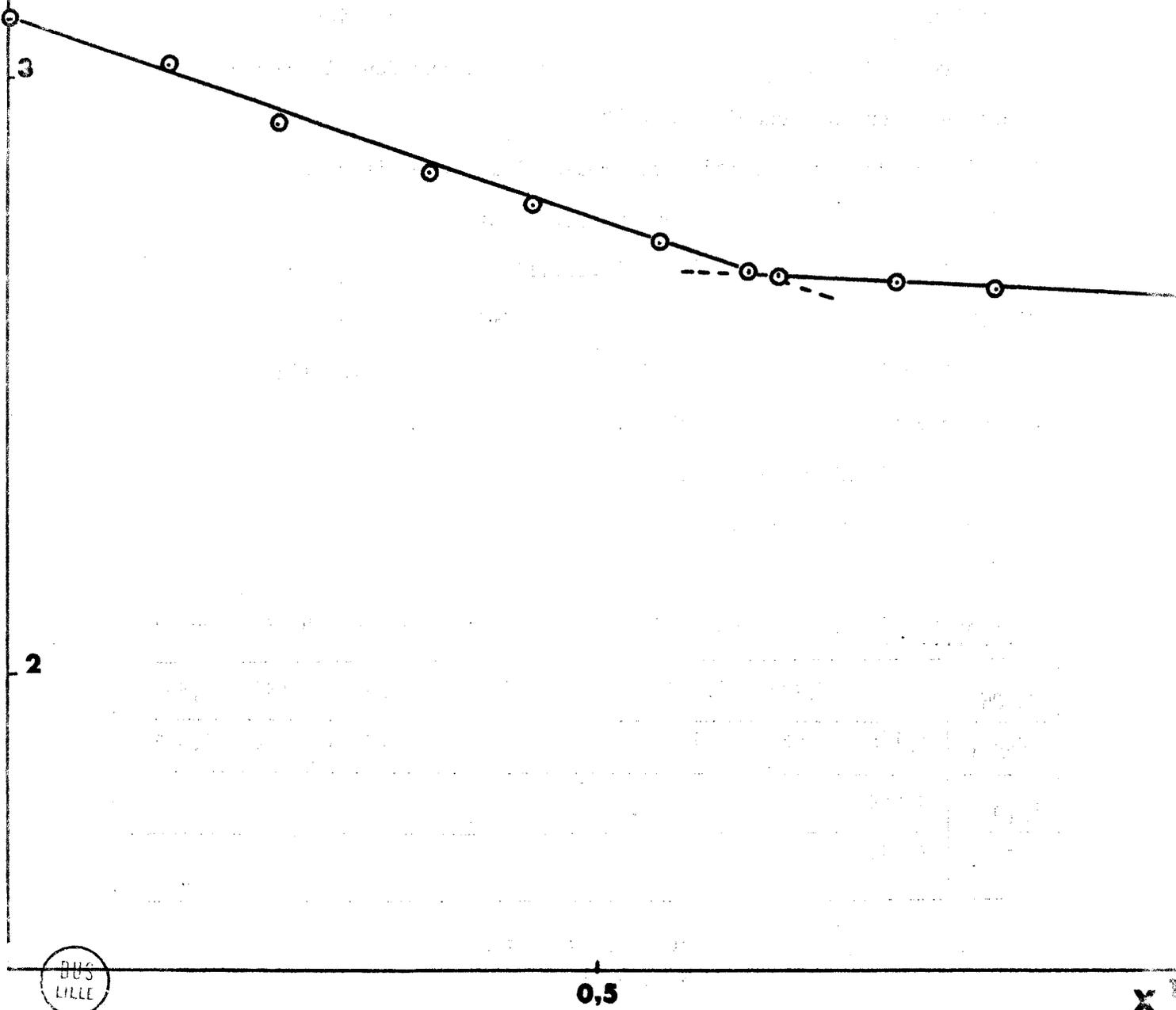
X <sub>EtOH</sub>	0	0,136	0,229	0,360	0,447	0,554	0,630	0,654
Log <sub>S(x)</sub>	3,105	3,028	2,928	2,843	2,773	2,726	2,692	2,667
K <sub>EtOH</sub>	0,753	0,839	1					
LogS (x)	2,656	2,645	2,635					

(x) 
$$S = \frac{\text{nombre de moles de NaI} \times 100}{\text{nombre de moles de solvant}}$$

Log S

Fig.III.10

Variations du logarithme de la solubilité de NaI



Comme dans la plupart des cas (cf. 71a), nous obtenons non pas une droite unique, mais plusieurs segments de droite.

L'intersection des deux segments de droite se situe à une fraction molaire X d'éthanol voisine de 0,65.

A cette cassure le corps de fond change de nature : le sel dihydraté devient anhydre. D'après SYTILIN, la variation du nombre de coordination et donc de la solvatation du sel est liée à la variation de la structure du solvant eau-éthanol (69b).

Nous pouvons remarquer que la solubilité de NaI diminue relativement moins rapidement lorsque la fraction molaire d'éthanol est supérieure à 0,65.

Nous verrons, par la suite, que de nombreuses propriétés physico-chimiques de l'iodure de sodium sont influencées par la modification de la structuration des solvants mixtes eau-éthanol à une fraction molaire X voisine de 0,8 (59c).

De nombreux arguments nous permettent de penser que c'est l'ion  $I^-$  qui est sensible à cette variation de la structuration du solvant. Nous remarquons également que la structuration du solvant au voisinage des ions est moins importante que celle du solvant pur, car l'introduction d'ions (donc de charges) dans un solvant a toujours pour effet de détruire une partie de la structuration de ce solvant, ce qui explique le glissement de fraction molaire observé : de 0,80 à 0,65 dans cas de NaI. Ce phénomène général est très important et illustre bien les difficultés rencontrées lors de cette étude dans laquelle les variations de la structuration du solvant et les propriétés de structuration ou de déstructuration du solvant par les ions influencent toutes les propriétés physico-chimiques étudiées.

IV. - EXPLOITATION DES RESULTATS DE MESURE . -

KOHLRAUSCH admet que la contribution relative de chaque ion au transport du courant est égale à la valeur relative de son nombre de transport et, il propose la relation simple, bien connue :

$$\lambda_o^{\pm} = t_o^{\pm} \cdot \Lambda_o$$

Connaissant les nombres de transport et les conductibilités équivalentes limites de NaI dans les solvants mixtes eau-éthanol, nous avons déterminés les conductibilités ioniques limites ( $\lambda_o$ ) des ions  $I^-$  et  $Na^+$ .

KOHLRAUSCH a également mis en évidence la contribution de chaque ion à la conductibilité équivalente limite par la relation classique :

$$\Lambda_o = \lambda_o^- + \lambda_o^+$$

et, il a émis l'hypothèse, vérifiée depuis par de nombreux auteurs (\*), que cette relation permettait la détermination d'une conductibilité ionique limite d'un sel homoanionique (ou homocationique) par la seule connaissance de la conductibilité équivalente.

Nous avons donc utilisé cette relation pour déterminer les conductibilités ioniques limites de l'ion tétrabutylammonium ( $TBA^+$ ) dans les solvants étudiés.

Nous avons reporté les valeurs des conductibilités ioniques limites des ions  $I^-$ ,  $Na^+$  et  $TBA^+$  dans le tableau III.17 et leurs variations en

(\*) Dans le cas de gros ions (64b), de dimension voisine, de nombreux auteurs considèrent que la contribution du transport du courant de chaque ion est identique et utilisent la relation  $\lambda_o^+ = \lambda_o^- = 1/2 \Lambda_o$ . Cette relation, fort utile dans les solvants non aqueux pour lesquels il n'existe pas encore d'électrodes permettant la détermination des nombres de transport, a été vérifiée dans les autres solvants.

fonction de la fraction molaire X d'éthanol des solvants, figure III.11.

-. TABLEAU III.17 .- Conductibilités Ioniques Limites .-

$X_{EtOH}$	$\lambda_{Na^+}$ o	$\lambda_{I^-}$ o	$\lambda_{TBA^+}$ o
0	50,03	76,62	19,95
0,033	36,14	63,41	9,85
0,070	-	51,70	5,56
0,093	24,04	46,67	-
0,142	19,59	39,95	3,81
0,235	15,11	36,10	2,72
0,316	12,98	35,06	2,81
0,418	12,21	35,12	2,66
0,552	12,80	35,13	3,80
0,636	-	34,80	5,41
0,735	15,05	33,67	8,16
0,854	17,24	31,06	12,68
1	20,30	27,13	19,93

Les mesures des nombres de transport de l'iodure de potassium (KI) ont été effectuées, au laboratoire, par H.DELEPIERRE (68a) et les conductibilités dans un large domaine de concentration par G.DELESALLE (71a) dans les mêmes solvants.

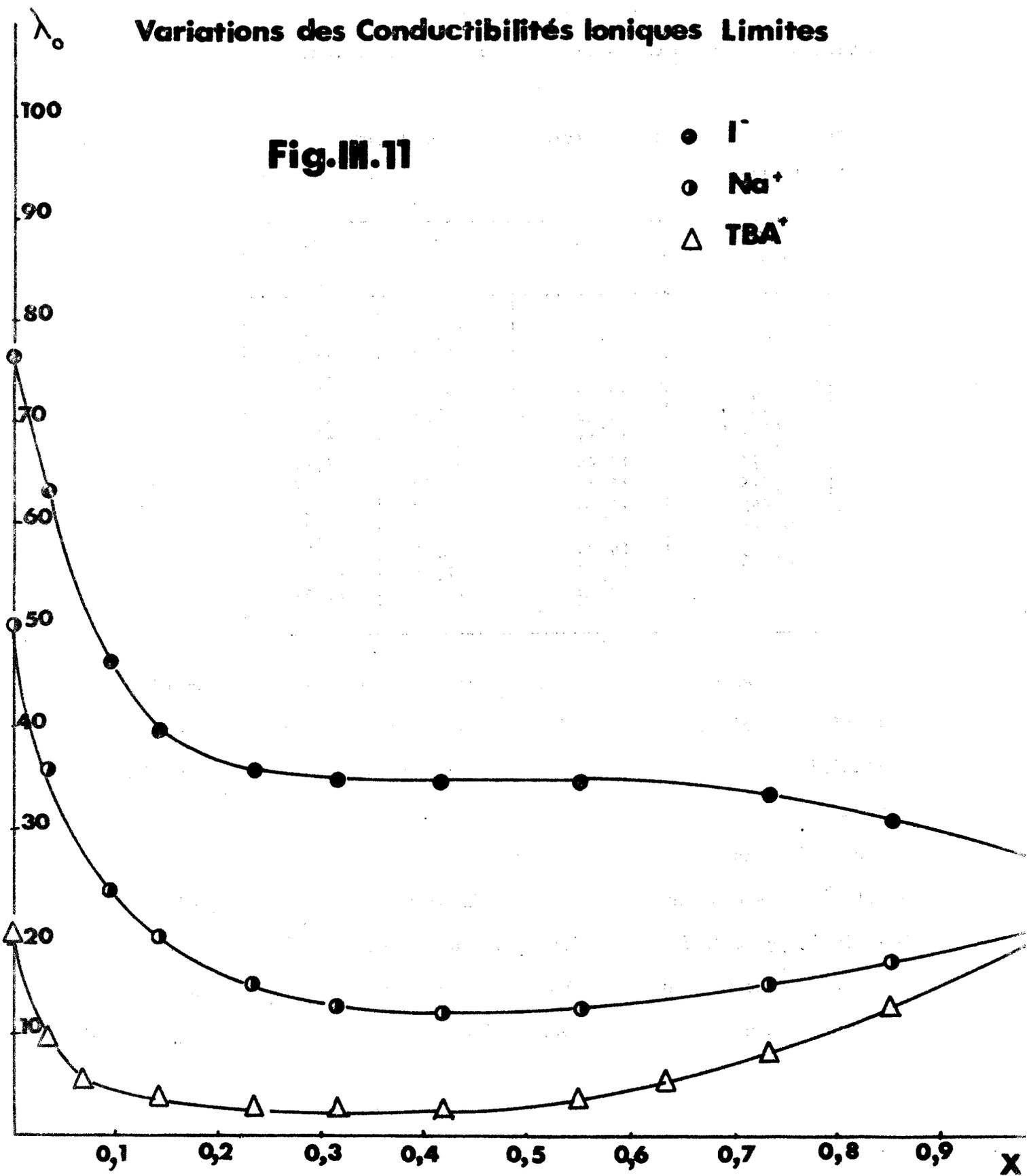
Ils ont déterminé ainsi les conductibilités ioniques limites des ions  $I^-$  et  $K^+$ . Nous nous proposons donc de comparer les valeurs des conductibilités ioniques limites de l'ion  $I^-$  venant de ces deux sources différentes. Malheureusement, les mesures des nombres de transport de KI n'ont pas été effectuées dans les solvants riches en éthanol; ceci va donc restreindre notre comparaison.

Dans le tableau III.18, nous avons reporté ces valeurs et comparé leurs variations figure III.12.

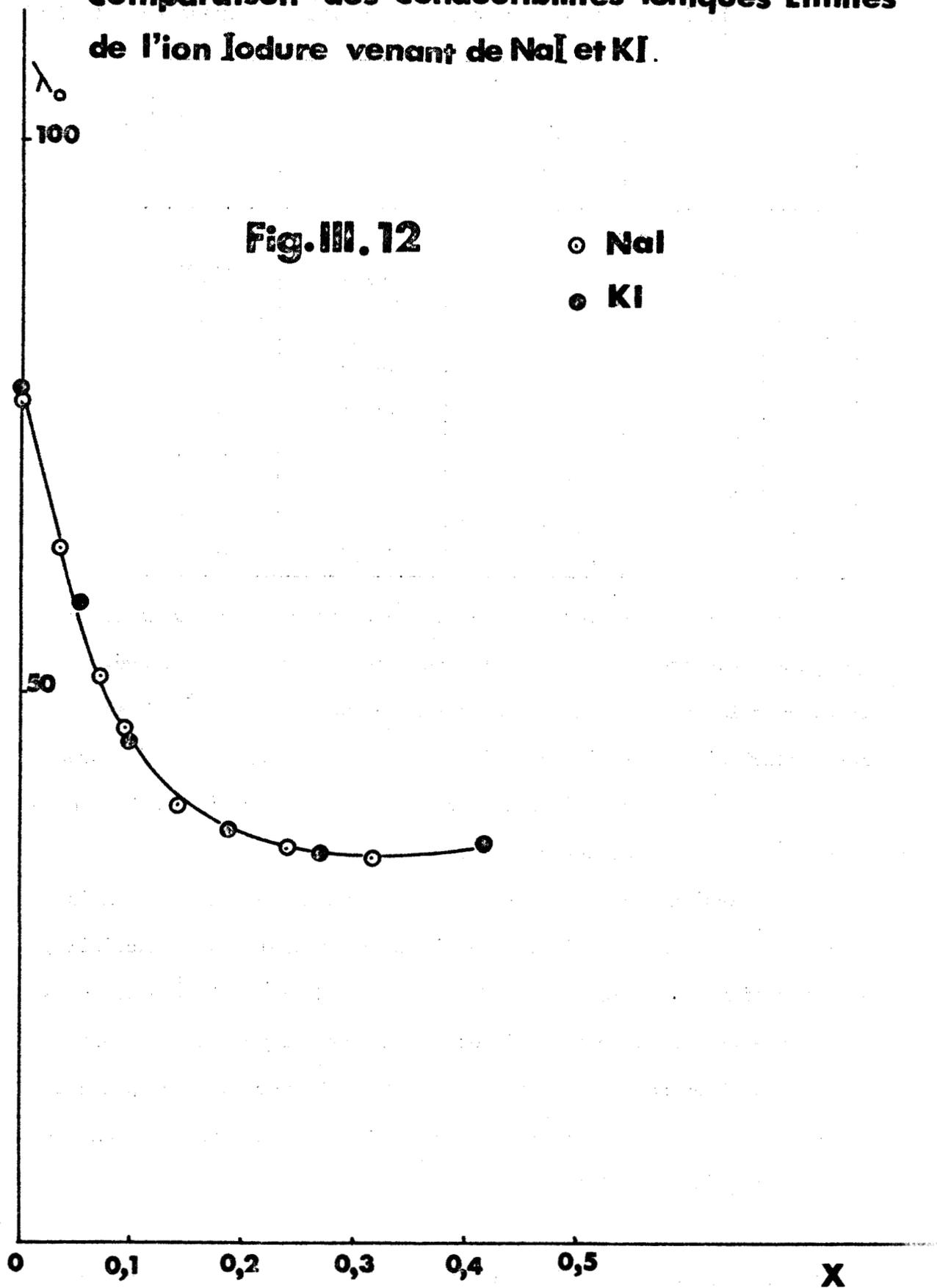
# Variations des Conductibilités Ioniques Limites

Fig.III.11

- $I^-$
- $Na^+$
- △  $TBA^+$



# Comparaison des Conductibilités Ioniques Limites de l'ion Iodure venant de NaI et KI.



- TABLEAU III.18 - Comparaison des  $\lambda_0^{I^-}$  Obtenues à partir de NaI et KI.

X	KI		NaI	
	$K^+$ $\lambda_0$	$I^-$ $\lambda_0$	$I^-$ $\lambda_0$	$Na^+$ $\lambda_0$
0	72,90	76,77	76,62	50,03
0,033	-	-	63,41	36,14
0,050	47,31	58,30	-	-
0,070	-	-	51,70	-
0,093	-	-	46,67	24,04
0,099	34,40	45,70	-	-
0,142	-	-	39,95	19,59
0,188	23,45	37,77	-	-
0,235	-	-	36,10	15,11
0,269	19,16	35,58	-	-
0,316	-	-	35,06	12,98
0,417	14,36	35,15	-	-
0,418	-	-	35,12	12,21

Nous pouvons observer une très bonne concordance des valeurs  $\lambda_0^{I^-}$ , obtenues à partir de NaI et de KI, dans tout le domaine envisagé. De plus, en relation avec la dimension respective des ions  $K^+$  et  $Na^+$ , les conductibilités ioniques limites de  $Na^+$  sont toujours inférieures à celles de  $K^+$ ; l'ion  $Na^+$ , plus petit, est plus solvaté en solution que l'ion  $K^+$ , sa dimension est donc plus grande.

La détermination des nombres de transport de NaI dans le domaine complet des solvants étudiés, a permis de déterminer les conductibilités ioniques limites des ions  $I^-$  et  $Na^+$  et celles de l'ion TBA<sup>+</sup>, mais aussi celles d'autres sels homoanioniques ou homocationiques. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles de la littérature, ce qui nous permet de penser, à posteriori, que ces mesures de nombres de transport sont aussi précises qu'utiles.

REISSMELD et RHEINHOLD d'une part (1909) et LORENZ d'autre part (1910) ont appliqué la formule de STOKES (1850-51) ( $R = 6\pi\eta v r$ ) aux ions en solu-

tions sans tenir compte de leur charge et obtiennent la relation suivante :

$$r_{st}^{\pm} = \frac{96.500 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} |z|}{6 \pi \eta_0 \cdot 300 \cdot \lambda_0^{\pm}} = \frac{0,819 |z|}{\eta_0 \cdot \lambda_0^{\pm}} \quad (\text{en } \overset{\circ}{\text{A}})$$

dans laquelle  $r_{st}^{\pm}$  désigne le "rayon de STOKES".

De nombreuses recherches sur la diffusion des ions en solution ont montré que cette équation, déduite initialement pour une particule macroscopique, se vérifie aussi, dans la limite de la précision des méthodes de mesure, pour des particules de grandeur moléculaire.

L'application de la formule de STOKES aux ions conduit à la relation permettant de déterminer les "rayons de STOKES"  $r_{st}^{\pm}$ . Lorsque nous passons d'un solvant à un autre, la viscosité  $\eta_0$  varie. Si nous supposons de plus, que les rayons de STOKES restent constant, il s'en suit que le produit  $\lambda_0^{\pm} \eta_0$  est constant, et comme  $\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$ , que le produit :  $\Lambda_0 \cdot \eta_0 = \text{cte.}$

Cette règle empirique est connue sous le nom de *règle de WALDEN*.

Nous avons calculé les produits de WALDEN pour les deux sels étudiés et formé leur rapport dans un solvant donné et dans l'eau pure. La règle de WALDEN prévoit que ce rapport reste constant. La représentation de ce rapport en fonction de la fraction molaire X d'éthanol nous permet d'illustrer les écarts à l'idéalité.

Les produits de WALDEN ioniques  $\lambda_0^{\pm} \eta_0$  illustrent la contribution de chaque ion.

Nos résultats sont présentés : tableaux III.19 et III.20.

TABLEAU III.19. - Produits de WALDEN. -

X	NaI			TBAI		
	$\lambda_0 \eta_0$	$\frac{x}{\eta_0} / \lambda_0 \eta_0$	$x=0$	$\lambda_0 \eta_0$	$\frac{x}{\lambda_0 \eta_0} / \lambda_0 \eta_0$	$x=0$
0	113,19	-	-	86,31	1	1
0,033	122,44	1,082	1,082	90,11	1,044	1,044
0,070	-	-	-	94,77	1,098	1,098
0,093	130,48	1,153	1,153	-	-	-
0,142	129,19	1,141	1,141	94,95	1,100	1,100
0,235	122,13	1,079	1,079	92,59	1,073	1,073
0,316	112,64	0,995	0,995	88,79	1,029	1,029
0,418	101,75	0,899	0,899	81,22	0,941	0,941
0,552	90,10	0,796	0,796	73,19	0,848	0,848
0,636	-	-	-	68,77	0,797	0,797
0,735	73,47	0,649	0,649	63,08	0,731	0,731
0,854	61,83	0,546	0,546	55,98	0,649	0,649
1	51,98	0,549	0,549	51,59	0,598	0,598

TABLEAU III.20. - Produits de WALDEN Ioniques. -

X	Na <sup>+</sup>		I <sup>-</sup>		TBA <sup>+</sup>	
	$\lambda_0 \eta_0$	R	$\lambda_0 \eta_0$	R	$\lambda_0 \eta_0$	R
0	44,71	1	68,48	1	17,83	1
0,033	44,45	0,994	77,99	1,138	12,12	0,680
0,070	-	-	85,56	1,249	9,21	0,516
0,093	44,36	0,992	86,11	1,257	-	-
0,142	42,50	0,950	86,69	1,266	8,26	0,463
0,235	36,03	0,806	86,10	1,257	6,49	0,364
0,316	30,43	0,681	82,21	1,200	6,58	0,369
0,418	26,25	0,587	75,50	1,102	5,72	0,321
0,552	24,06	0,538	66,04	0,964	7,15	0,401
0,636	-	-	59,51	0,869	9,26	0,519
0,735	22,70	0,508	50,77	0,741	12,31	0,690
0,854	22,06	0,493	39,76	0,580	18,23	0,910
1	22,23	0,497	29,73	0,434	21,84	1,225

\* R =  $\lambda_0 \eta_0 / \lambda_0 \eta_0$   $x=0$



Fig. III. 13

$$\frac{\lambda \cdot \eta^x}{\lambda \cdot \eta^{x=0}}$$

### Variations du produit de WALDEN et du rapport des produits de WALDEN

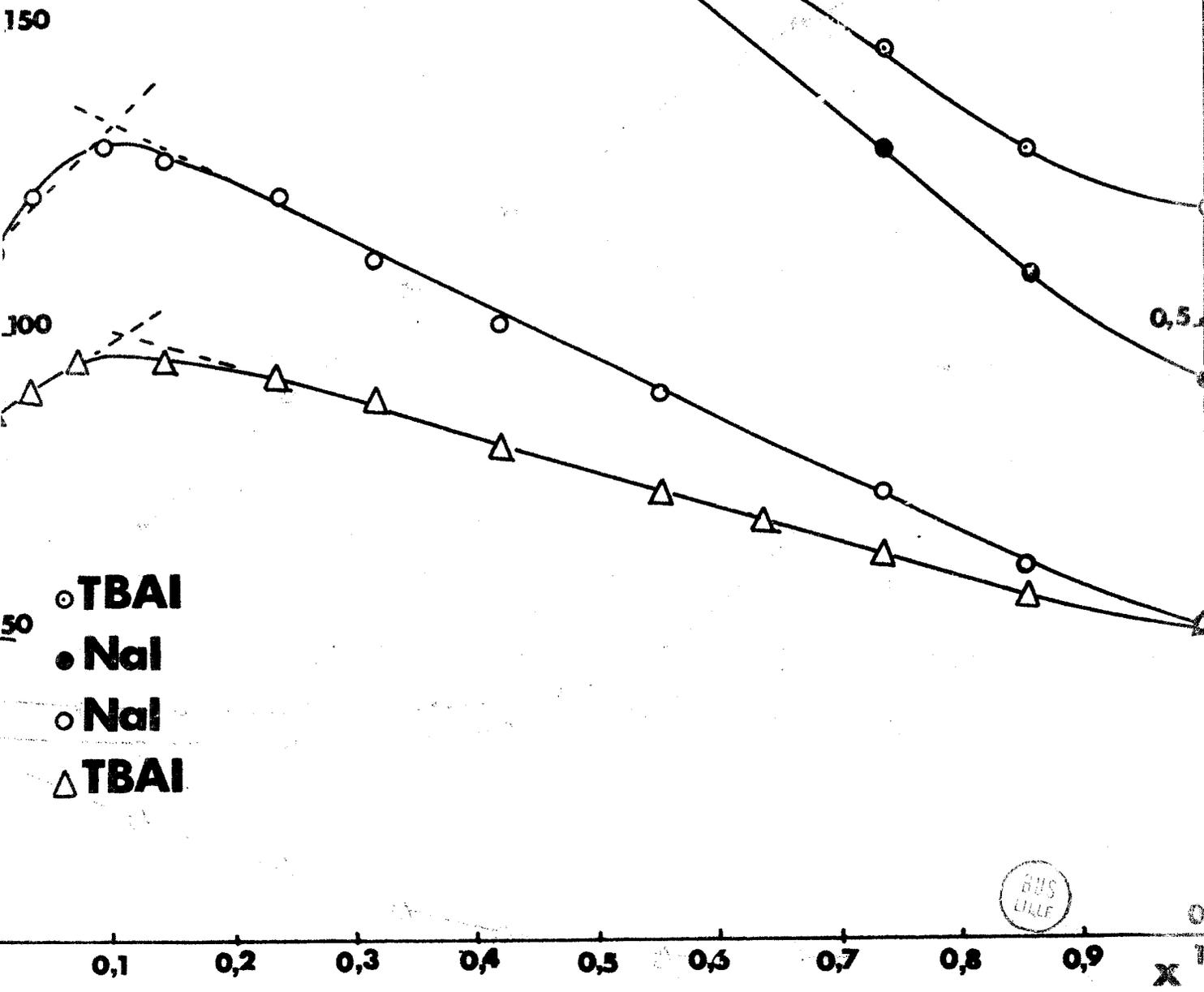


Fig. III.14

# Variations des produits de WALDEN ioniques

- I<sup>-</sup>
- Na<sup>+</sup>
- △ TBA<sup>+</sup>
- + K<sup>+</sup>

---  $\eta_0$

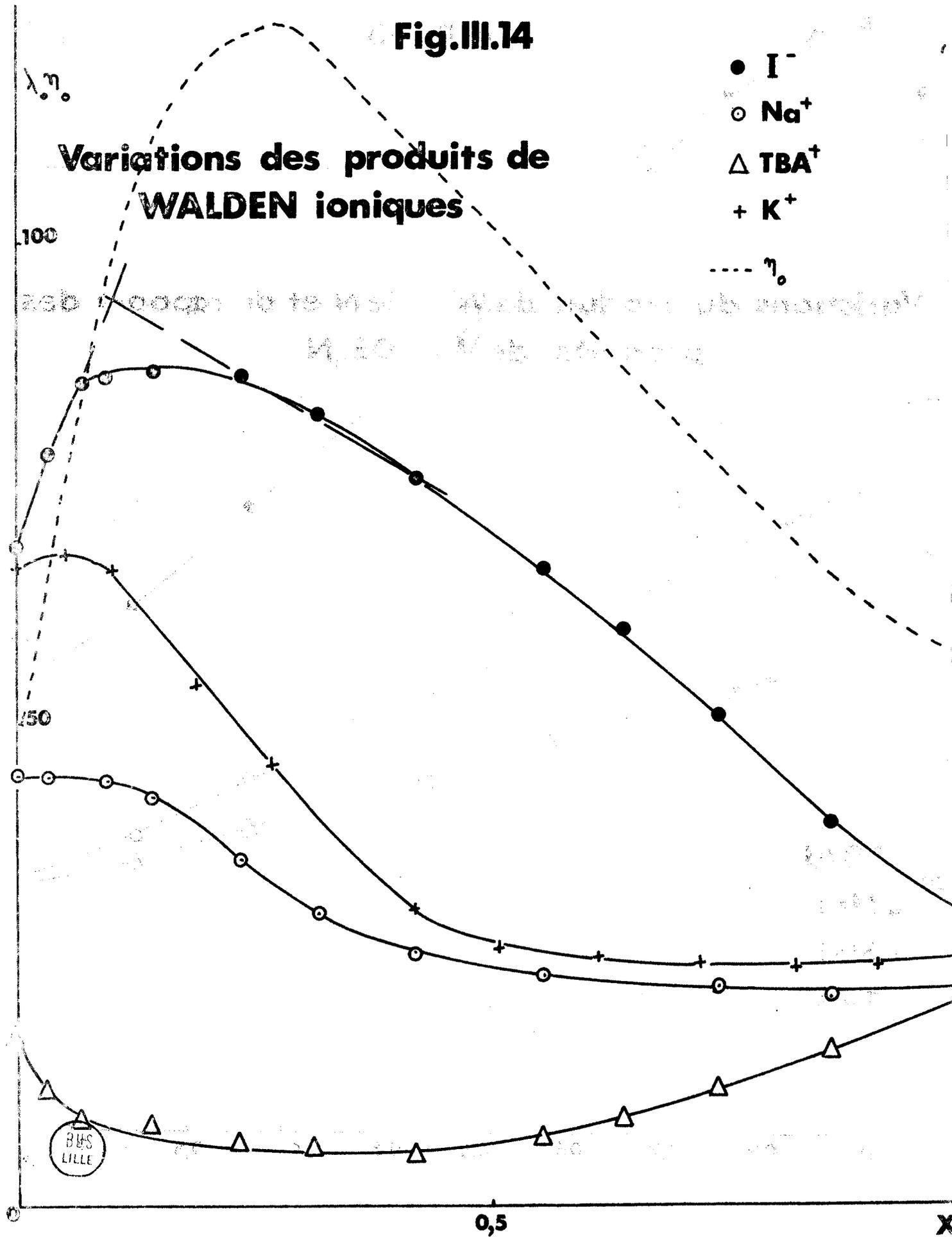
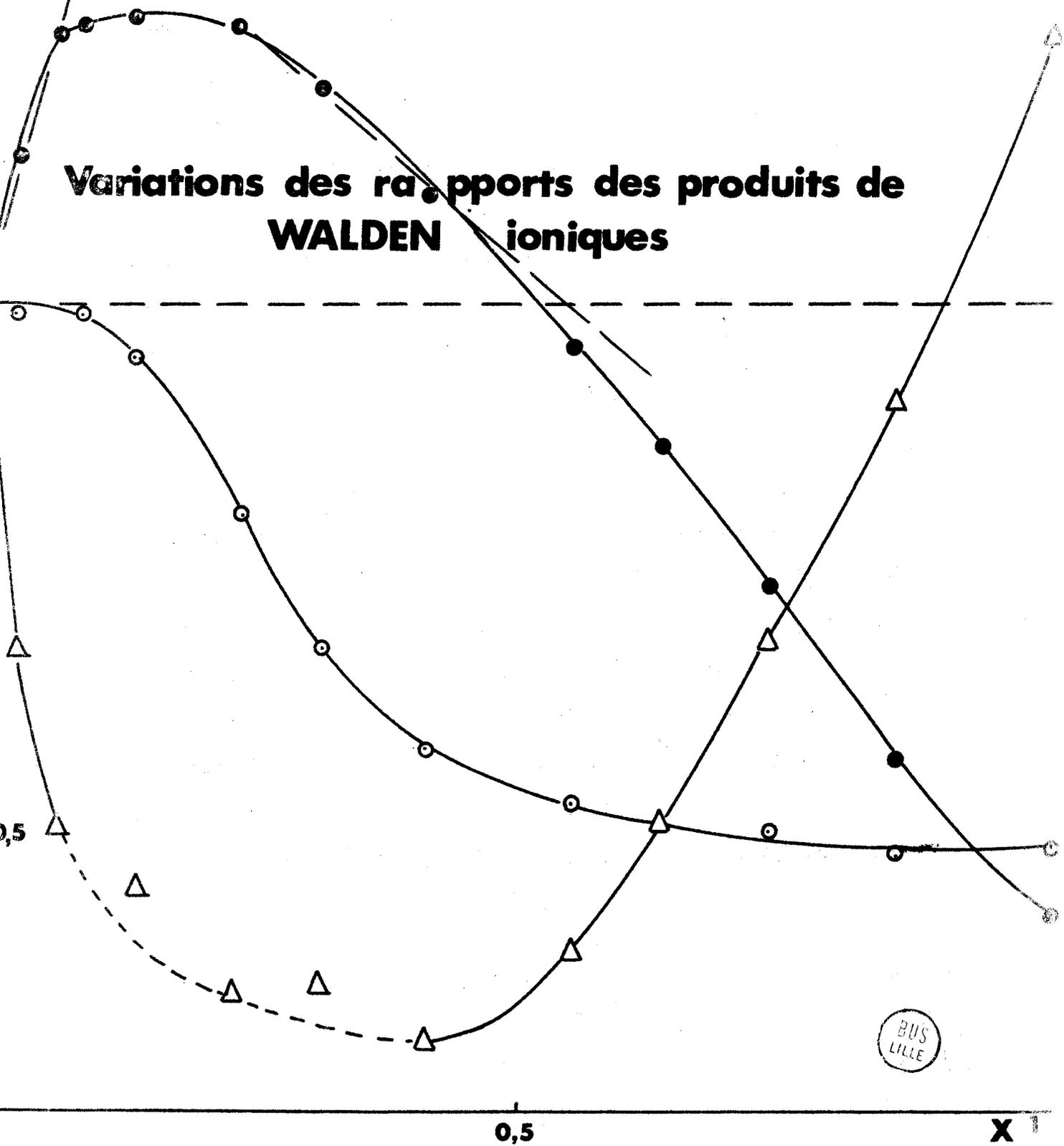


Fig.III.15

$$\frac{\lambda_0 \eta_0^X}{\lambda_0 \eta_0^{X=0}}$$

- I<sup>-</sup>
- Na<sup>+</sup>
- △ TBA<sup>+</sup>

Variations des rapports des produits de  
**WALDEN** ioniques



La variation du produit de WALDEN ( $\Lambda_0 \eta_0$ ) de NaI et TBAI en fonction de la fraction molaire X d'éthanol, figure III.13, n'est pas linéaire. Les écarts sont très importants, en particulier pour NaI. En effet, nous pouvons observer un maximum de la courbe des écarts dans le domaine des solvants riches en eau, et, ce maximum se situe à une fraction molaire voisine de 0,1 ; comme le montrent les extrapolations linéaires des deux courbes (\*).

Ce maximum a déjà été observé par plusieurs auteurs (34a, 50b, 71a) dans les solvants mixtes eau-éthanol.

Sur la figure III.14, nous avons tracé les variations des produits de WALDEN, ioniques des ions  $I^-$ ,  $Na^+$  et  $TBA^+$  en fonction de la fraction molaire X d'éthanol et nous avons fait figurer également sur ce graphe les variations de la viscosité  $\eta_0$  du solvant pur et le produit de WALDEN ionique de  $K^+$ .

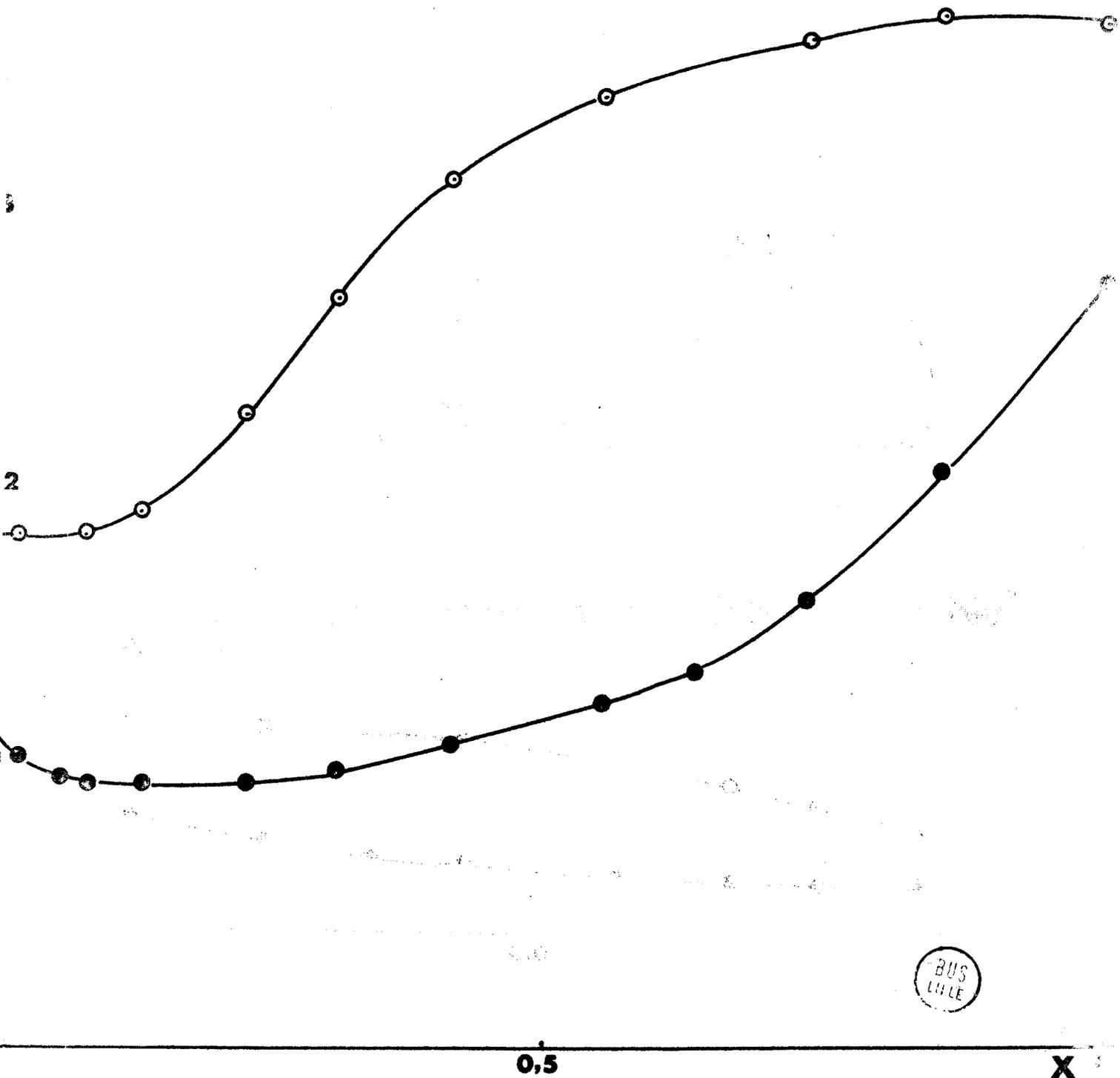
Nous pouvons observer un maximum  $X \sim 0,1$  pour l'ion  $I^-$ , une variation linéaire pour l'ion  $Na^+$  et une forte décroissance pour l'ion  $TBA^+$  jusqu'à  $X \sim 0,1$ . Ceci illustre les contributions relatives de chaque ion à la variation du produit de WALDEN global  $\Lambda_0 \eta_0$  et nous permet d'une part, d'attribuer le maximum des courbes  $\Lambda_0 \eta_0 - X$  de la figure III.13 au comportement spécifique de l'ion  $I^-$  dans ces solvants et d'autre part de mettre en évidence la participation quantitative du cation à ce maximum. En effet, dans le cas de TBAI, ce maximum est plus faible que dans le cas de NaI.

(\*) Ces extrapolations sont nécessaires si nous voulons nous affranchir des effets dus à la variation de dimension des ions dans l'étude des propriétés structurales des ions.

Fig.III.16

○ Na<sup>+</sup>  
● I<sup>-</sup>

Variations des rayons de STOKES de I<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup>

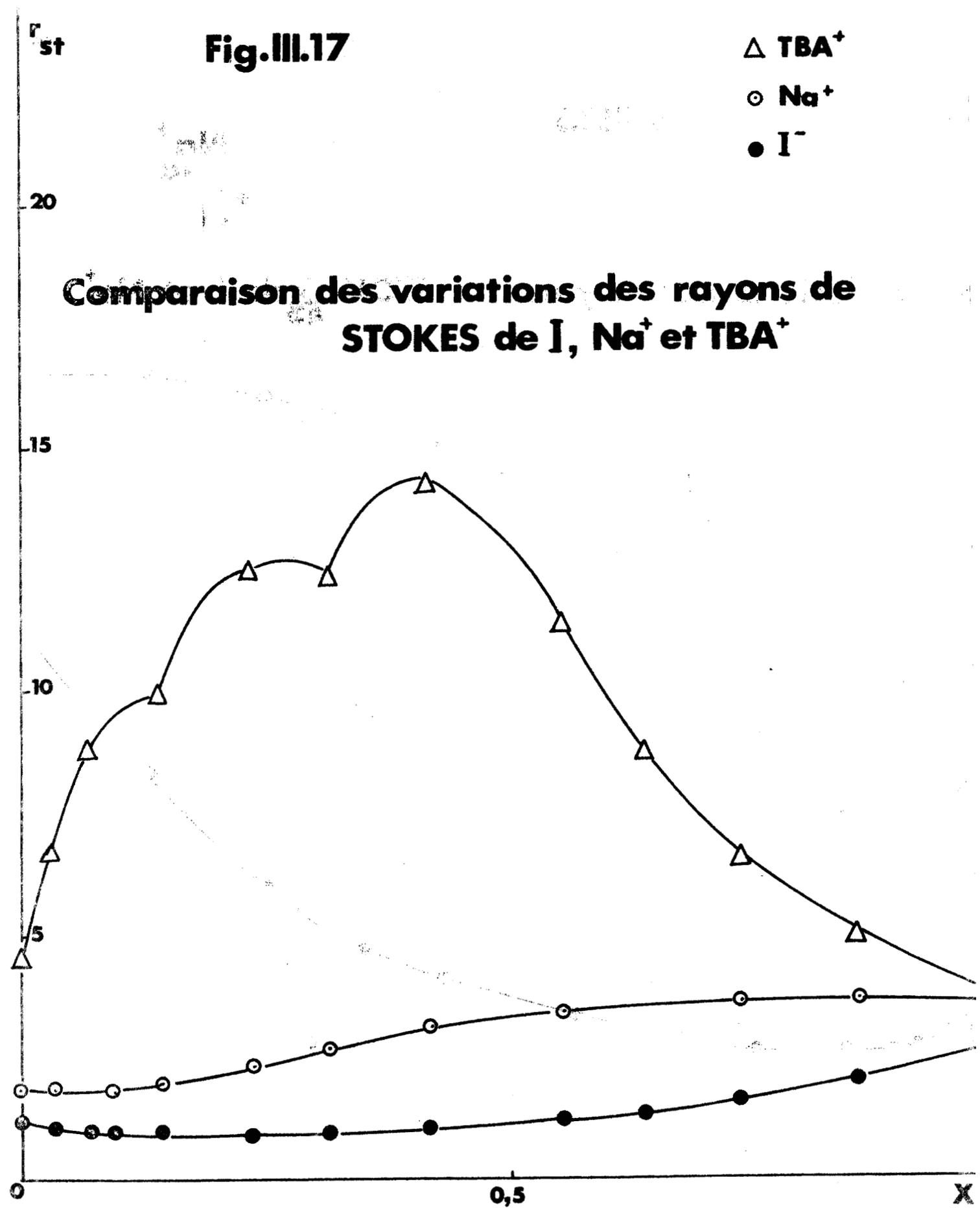


BUS  
LILLE

Fig.III.17

- $\triangle$  TBA<sup>+</sup>
- $\circ$  Na<sup>+</sup>
- $\bullet$  I<sup>-</sup>

### Comparaison des variations des rayons de STOKES de I, Na<sup>+</sup> et TBA<sup>+</sup>



Les produits de WALDEN ioniques nous permettent de calculer directement le rayon de STOKES de chaque ion dans les différents solvants par la formule citée précédemment.

Nous avons reporté dans le tableau suivant (III.21) les différentes valeurs des rayons de STOKES des ions  $I^-$ ,  $Na^+$  et  $TBA^+$ .

TABLEAU III.21. - Rayons de STOKES.

X	$r_{st}^{I^-}$ (Å)	$r_{st}^{Na^+}$ (Å)	$r_{st}^{TBA^+}$ (Å)
0	1,20	1,83	4,60
0,033	1,05	1,84	6,77
0,070	0,97	-	8,90
0,093	0,95	1,85	-
0,142	0,945	1,93	9,92
0,235	0,95	2,27	12,63
0,316	0,99	2,69	12,46
0,418	1,09	3,12	14,34
0,552	1,24	3,41	11,47
0,636	1,35	-	8,85
0,735	1,61	3,62	6,66
0,854	2,06	3,71	5,05
1	2,75	3,68	3,75

Nous avons représenté les variations des rayons de STOKES de  $I^-$  et  $Na^+$ , figure III.16, en fonction de la fraction molaire X d'éthanol. Nous remarquons que les valeurs du rayon de STOKES de l'ion  $I^-$  sont toujours (sauf dans l'éthanol) inférieures au rayon cristallin (2,16 Å) ce qui n'a, bien sûr, aucun sens physique, mais peut être mis en relation avec la mobilité excessive de l'ion  $I^-$ . Les valeurs du rayon de STOKES de  $Na^+$  sont toujours supérieures à celle du rayon cristallin (0,98 Å), ce qui nous permet de dire que l'ion  $Na^+$  est toujours solvaté dans les solvants utilisés. Cependant, la viscosité du solvant au

Fig.III.18

○  $\dot{a}$   
+  $\sum r_{st}$

Comparaison de la somme des rayons de STOKES de NaI et de la distance minimale d'approche  $\dot{a}$

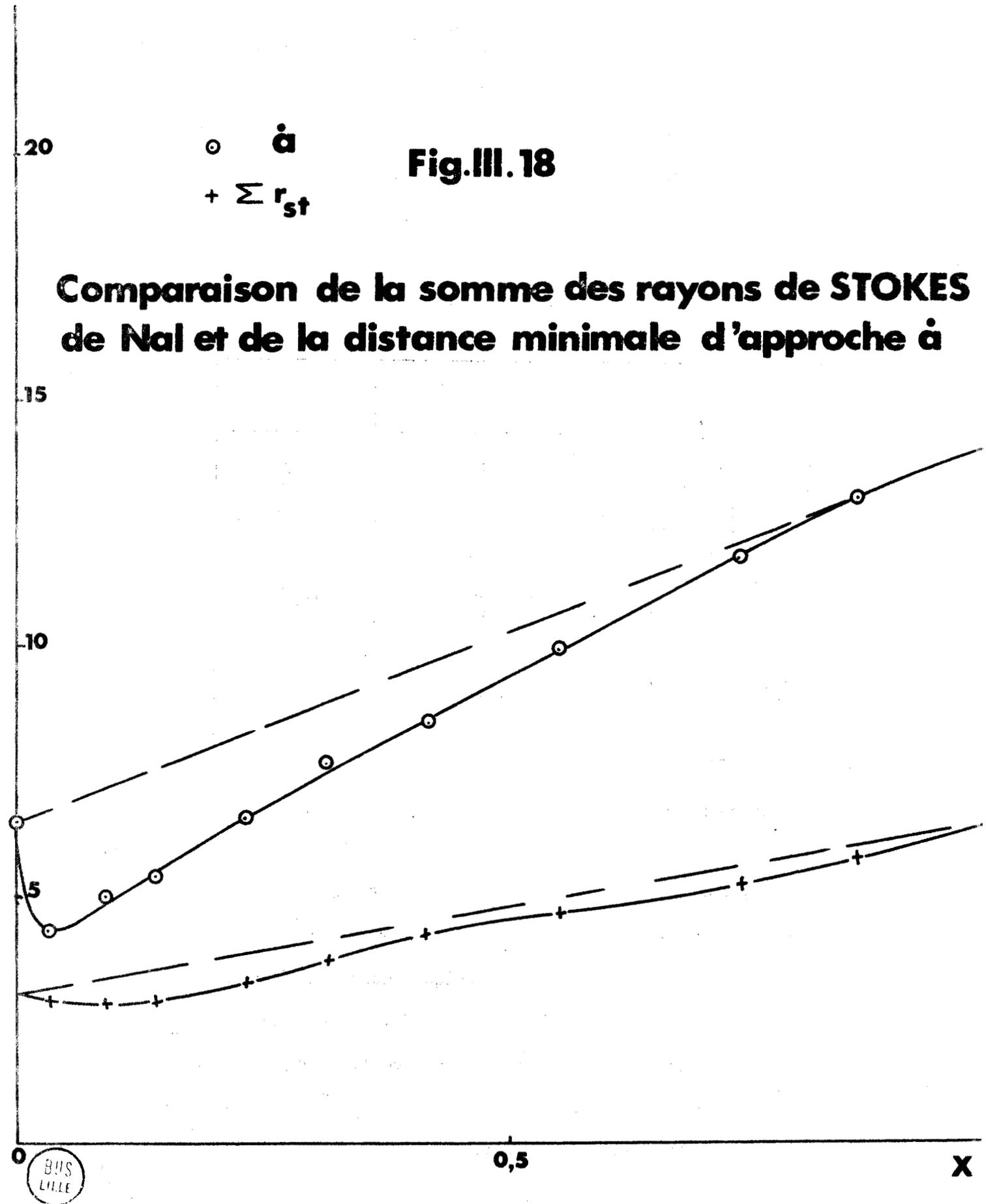
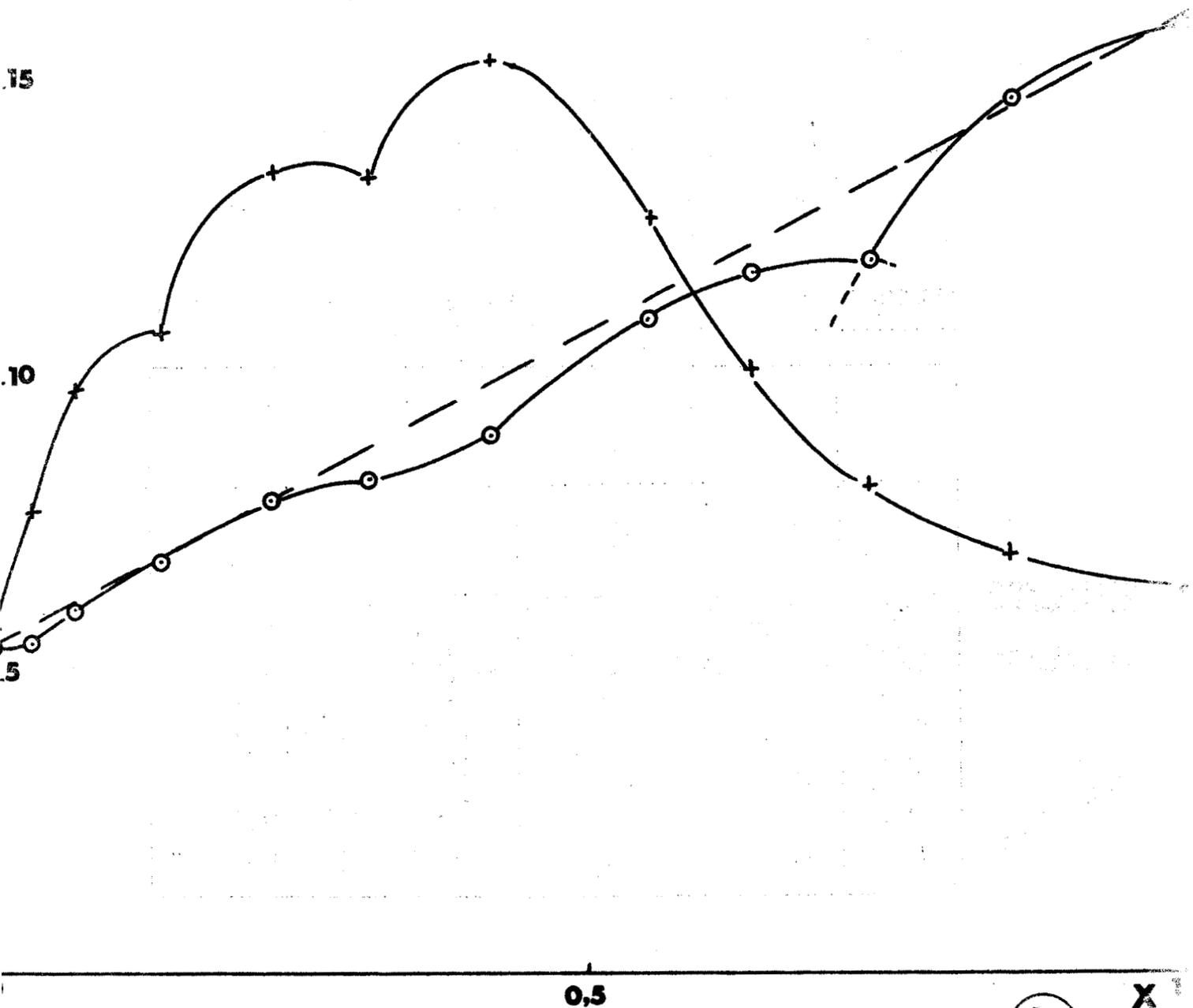


Fig. III.19

○  $\dot{a}$   
+  $\sum r_{st}$

20

**Comparaison de la somme des rayons de STOKES de TBAI et de la distance minimale d'approche  $\dot{a}$**



BUS  
LILLE

X

voisinage de l'ion  $\text{Na}^+$  est sûrement différente de celle du solvant pur, ce qui nous permet de penser que ces valeurs ne peuvent pas être exactes. Sur la figure III.17, nous avons comparé les variations des rayons de STOKES de  $\text{I}^-$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{TBA}^+$ .

Le programme FUOSS-HSIA utilisé calcule  $(a)$ , la distance centre-à-centre de deux ions en contact dans une paire d'ion. La variation de  $(a)$  avec la composition du solvant nous permet de penser que ces ions, dans les paires d'ion, sont séparés par un certain nombre de molécules de solvant.

Il est donc intéressant de comparer ce paramètre  $(a)$  avec la somme des rayons de STOKES. A priori, ces valeurs doivent être très voisines.

Nous avons reporté ces valeurs dans le tableau suivant (III.22).

- TABLEAU III.22 - Comparaison des Sommes des Rayons de STOKES et des Distances Minimales d'Approche. -

X	NaI		TBAI	
	$a$	$\Sigma r_{st}$	$a$	$\Sigma r_{st}$
0	6,50	3,03	5,55	5,80
0,033	4,30	2,89	5,60	7,82
0,070	-	-	6,15	9,87
0,093	4,95	2,80	-	-
0,142	5,40	2,87	7,00	10,86
0,235	6,60	3,22	8,00	13,56
0,316	7,65	3,68	8,35	13,45
0,418	8,50	4,21	9,15	15,43
0,552	10,00	4,65	11,10	12,71
0,636	-	-	11,85	10,20
0,735	11,80	5,23	12,10	8,27
0,854	13,00	5,77	14,80	7,11
0,854	-	-	14,80	7,11
1	14,10	6,46	16,00	6,50

Les variations de  $(a)^{\circ}$  et de la somme de rayon de STOKES de NaI, figure III.18, en fonction de X semblent assez différentes, cependant, le rapport entre la somme des rayons de STOKES et  $(a)^{\circ}$  est à peu près constant, sauf dans les solvants riches en eau. Ce rapport permettrait alors de calculer une correction de viscosité. Mais cette viscosité corrigée ne pourra être qu'une viscosité moyenne ne respectant pas les propriétés structurales spécifiques des ions.

Les écarts observés dans les solvants riches en eau sont attribuables à la nature différente des deux espèces considérées. Les paires d'ions forment un assemblage statique et non chargé dont la dimension est obtenue par un calcul statistique, tandis que les ions libres sont des charges en mouvement.

La figure III.19, illustre bien cette différence de nature entre ces deux paramètres, exclut la possibilité de calculer une correction de viscosité et montre l'importance de la contribution spécifique de chaque ion.

-----oOo-----

## **Chapitre IV**

### **DISCUSSION**



IV.1. - PHENOMENES DE TRANSPORT . -

IV.1.1 - Conductibilité équivalente limite :

La conductibilité des électrolytes en solution dépend en particulier de trois facteurs :

- (a) Des forces de résistance hydrodynamiques, représentées généralement par la loi de STOKES.
- (b) Des forces interioniques, en relation avec la notion d'atmosphère ionique.
- (c) De l'effet électrophorétique en relation avec les effets (a) et (b).

En solution infiniment diluée, seul l'effet (a) est important dans un solvant donné et à une température donnée. Sa grandeur dépend de la dimension et de la solvatation de l'ion libre en migration. Schématiquement, nous observerons une diminution de la conductibilité à dilution infinie dans des mélanges de solvant si :

- (a) La viscosité ( $\eta_0$ ) du solvant croît.
- (b) La constante diélectrique du solvant décroît.
- (c) La constante d'association  $K_A$  de l'électrolyte croît.
- (d) La dimension des ions croît.

Inversement, la conductibilité va croître si chaque condition est inversée.

Nous allons tenter de déterminer quels sont les facteurs déterminants dans la variation de la conductibilité équivalente limite de NaI et TBAI dans les solvants mixtes eau-éthanol.

Dans le cas de NaI, pour X compris entre 0 et environ 0,1, la conductibilité équivalente limite ( $\Lambda_0$ ) diminue d'un facteur 2 environ ; dans cette zone, la viscosité du solvant a doublé environ, c'est donc le facteur dominant. Pour X compris entre 0,1 et 0,25 environ, les effets (a), (b), (c) et (d) s'associent pour faire diminuer la conductibilité.

Pour X compris entre 0,25 et 0,40 environ, la diminution brutale de la viscosité n'arrive pas à compenser la forte augmentation du rayon de  $\text{Na}^+$  et il en résulte une diminution de  $\Lambda_0$ .

Pour X compris entre 0,40 et 0,65 environ, la croissance de l'ion  $\text{Na}^+$  devient beaucoup moins importante, celle de l'ion  $\text{I}^-$  est faible. La diminution de viscosité va tendre à faire croître fortement  $\Lambda_0$ . Mais, la constante d'association croît fortement aussi  $\Lambda_0$  ne croît que très légèrement.

La courbe de variation de la conductibilité équivalente limite passe donc par une valeur minimale à X voisin de 0,40. Ceci semble être lié à la solvataion de l'ion  $\text{Na}^+$  par l'éthanol. Pour X supérieur à 0,65, la croissance du rayon de l'ion  $\text{I}^-$  et la forte association vont faire diminuer la valeur de  $\Lambda_0$ . La courbe de conductibilité passe donc par une valeur maximale à X voisin de 0,65.

La présence de ces deux extrema dans la courbe de variation de la conductibilité équivalente limite ( $\Lambda_0$ ) met en évidence la solvataion hétérosélective de NaI dans les solvants mixtes eau-éthanol.

Dans le cas de TBAI, pour X compris entre 0 et 0,1 environ, la forte augmentation de la viscosité et du rayon de STOKES de l'ion  $\text{TBA}^+$  (en relation avec la structure du solvant) entraînent une forte diminution

de la conductibilité équivalente limite  $\Lambda_0$ .

Pour X compris entre 0,1 et 0,25 environ, comme dans le cas de NaI, les quatre effets s'additionnent pour entraîner une diminution encore sensible de la conductibilité  $\Lambda_0$ .

Pour X compris entre 0,25 et 0,40 environ, la viscosité décroît légèrement, mais les trois autres facteurs entraînent une diminution de  $\Lambda_0$ .

Pour X supérieur à 0,40 environ, la forte décroissance de la viscosité et de la dimension de l'ion  $TBA^+$  tendent à faire croître la conductibilité malgré la croissance assez importante de la constante d'association.

La courbe de variation de la conductibilité équivalente limite de TBAI passe par une valeur minimale à X voisin de 0,40, comme pour NaI. Cependant, il ne semble pas que l'on ait une solvataion préférentielle d'un des ions par l'éthanol, comme nous le verrons plus loin. Ceci entraîne que cette condition formulée par KORTUM et WELLER (50b) n'est, au mieux, qu'une condition nécessaire et non suffisante. De plus, il semble qu'il n'existe pas de relation entre la position semblable du minimum des deux variations.

#### IV.1.2. - Nombre de transport :

Les variations de nombres de transport peuvent être mis en relation avec la variation des rayons de STOKES des ions. En effet, le minimum et la "cassure" de la courbe de variation des nombres de transport de l'ion  $Na^+$  sont en étroite relation avec l'état de solvataion de l'ion  $Na^+$ .

De même, la diminution des nombres de transport de l'ion  $I^-$  dans le domaine des solvants riches en éthanol peut être relié à la solvation croissante de l'ion.

Cependant, le plus grand intérêt des nombres de transport est de pouvoir déterminer les conductibilités ioniques limites qui permettront de caractériser les propriétés individuelles de transport des ions en solution .

#### IV.2. - CONSTANCE D'ASSOCIATION . -

Dans les solvants de faible constante diélectrique, dans lesquels l'énergie potentielle électrostatique  $e^2/aD$  d'un anion et d'un cation en contact est grande par rapport à l'énergie thermique moyenne  $kT$ , nous pouvons prévoir et nous observons une association en paires non conductrices.

Lorsque la constante diélectrique croît, l'importance de l'association va décroître, Cependant, statistiquement, elle ne sera jamais nulle car la probabilité de contact entre anions et cations ne devient jamais nulle. Dans le cas hypothétique d'une constante diélectrique infiniment grande, la constante d'association sera donnée par :

$$K_{\infty} = 4\pi N a^3 / 3000 = 0,002525 a^3$$

-oOo-

Dans le cas de NaI, nous retrouvons les contributions spécifiques des ions  $I^-$  et  $Na^+$  et l'influence de la solvation hétérosélective de ces ions (cf. fig.III.7).

Cependant, nous avons montré (fig.III.8) que contrairement à la théorie, la variation du logarithme de la constante d'association en fonction de l'inverse de la constante diélectrique n'est pas une fonction linéaire dans le domaine des solvants riches en eau et que ceci est un phénomène général observé par de nombreux auteurs.

De même, il a été montré (67a), (68c), que pour la série des chlorures alcalins, l'association, observée dans les mélanges eau-dioxane, croît avec le rayon cristallin de l'ion.

Ceci est contraire à ce que prévoient les théories de FUOSS et BJERHUM dans les solvants de faible constante diélectrique,

Nous pouvons observer le même phénomène dans l'eau. En effet, les gros ions sont plus associés que les petits ions et la courbe expérimentale est plus proche de la droite dans le cas des gros ions et plus éloignée dans le cas des petits ions.

Nous pouvons donc penser que les interactions ion-solvant (à courte distance), c'est-à-dire la solvatation, est un facteur important dans le phénomène d'association.

En effet, dans le cas des petits ions, fortement solvatés, il est permis de penser qu'un certain nombre de molécules de solvant séparent l'anion et le cation en contact dans une paire. Ceci entraîne que la distance d'approche des ions ( $a^0$ ) est plus grande que celle prévue par le modèle moléculaire ; l'association sera donc plus faible. La couche de solvatation étant moins fortement fixée aux gros ions ( $I^-$  p. ex.) l'ion complémentaire ( $Na^+$  p. ex.) pourra expulser un certain nombre de molécules de solvant et, on peut penser que, dans le cas de gros cations et anions ( $CSl$  p. ex.) les ions seront en contact dans la paire. Mais, dans ce cas, les ions devront fournir une énergie ( $E_S$ ) de désolvatation, ce qui doit entraîner également une diminution de l'association.

GILKERSON (56b), en tenant compte de cette perte d'énergie, a introduit un facteur correctif dans l'expression de la constante d'association théorique.

Nous avons vu, dans les deux cas, que le résultat global conduit à une diminution de l'association et nous pouvons observer que ce phénomène est très important pour NaI ; en effet, dans ce cas, les deux effets d'inhibition de l'association interviennent.

Dans le modèle DEBYE, le solvant est considéré comme un milieu continu dont la constante diélectrique est en tout point égale à la constante diélectrique macroscopique.

Cependant, le champ électrostatique intense des ions impose aux molécules de solvant voisines une orientation et une distribution statistique différentes de celles dans le solvant pur. Il doit en résulter, au voisinage immédiat des ions, un phénomène de saturation diélectrique. Ceci entraîne que la constante diélectrique est nettement plus faible au voisinage des ions qu'au sein du solvant.

Il en résulte, dans le cas des gros cations, faiblement solvatés, que la constante diélectrique devient assez faible pour que la stabilité des paires d'ions (en contact ou presque en contact) soit plus grande que ne le prévoit la théorie. Par contre, si le cation est petit et donc fortement hydraté, la constante diélectrique aura une valeur un peu plus élevée que dans le cas précédent ; il en résulte une stabilité des paires d'ions moins grande et donc une association moins importante.

Ces phénomènes permettent donc d'expliquer de façon qualitative l'association. Et, nous avons montré pourquoi les gros ions sont plus associés que les petits ions, ces ions sont associés dans les solvants de constante diélectrique élevée, dans lesquels le modèle de DEBYE prévoit une association nulle, et, pourquoi l'association est possible même lorsque la loi de BJERRUM n'en prévoit pas, c'est-à-dire lorsque la distance centre-à-centre de deux ions en contact est supérieure à 3,57 Å .

FUOSS, dans sa dernière théorie de l'association (58c), essaye de rendre compte de ces phénomènes très complexes. Il détermine la constante d'association en comptant les paires d'ions effectivement en contact. La dimension de la paire d'ions ( $\overset{\circ}{a}$ ) joue un rôle déterminant dans la relation de FUOSS.

Cette relation prévoit, dans l'eau par exemple, que l'association a toujours lieu et qu'elle sera d'autant plus importante que les ions seront plus gros.

Cependant, la relation de FUOSS ne tient pas compte de l'énergie de désolvatation ( $E_G$ ) et de la variation d'entropie ( $\Delta S$ ) provoquées par la formation des paires d'ions. De plus, le phénomène de saturation diélectrique n'y apparaît pas explicitement. Il en résulte que la valeur de la constante d'association calculée par la relation de FUOSS s'écarte parfois fortement de la linéarité dans les solvants structurés par des liaisons hydrogène et que l'ordre d'association n'est pas toujours vérifié (cf. tableau III.14).

La relation est vérifiée lorsque le solvant peut être, en première approximation, considéré comme un milieu continu par rapport à la dimension des ions (solvatés). Ceci peut être observé dans le cas de NaI dans les solvants mixtes eau-éthanol de composition moyenne (cf. aussi KI et AcONa (71a)).

Dans le cas de l'iodure de tétrabutylammonium, la loi linéaire n'est pas vérifiée dans le domaine des solvants riches en eau (voir fig. III.8) les valeurs du logarithme de la constante d'association se trouvent au-dessus de la droite théorique.

Cependant, dans l'eau pure, la relation de FUOSS semble vérifiée.

Comme les ions  $I^-$  et  $TBA^+$  sont des gros ions, il est normal, comme nous l'avons vu plus haut, que l'association soit assez importante. Mais, ceci ne peut expliquer la valeur obtenue dans l'eau ( $K_A = 6,47$ ) et les valeurs de  $K_A$  supérieures à la théorie dans les solvants riches en eau.

DIAMOND (63a) explique la forte association de TBAI en solution aqueuse en faisant l'hypothèse que, sous forme de paires, les ions auront moins d'effets sur la structuration du solvant et appelle ce type d'association "*water structure - enforced ion-pairing*".

LINDENBAUM et BOYD (64c) et WENE et SAITO (64d) l'expliquent par la stabilisation des paires d'ions par la structure du solvant et les effets hydrophobes des chaînes alkyles.

TBAI est l'iodure de tétraalkylammonium le plus associé en solution aqueuse (66d) et, il ressort des mesures de EVANS dans l'éthanol et le propanol (68f) que l'ordre d'association des ions tétraalkylammonium est inversé, ce qui met en évidence le comportement particulier de ces ions en solution aqueuse.

Cependant, dans les solvants mixtes eau-éthanol riches en eau, à très forte structuration, nous avons obtenu des constantes d'association peu différentes de celle dans l'eau pure. De même, KAY a montré que la constante d'association de TBAI dans  $D_2O$  (65c) et dans l'eau à  $10^\circ C$  (66d) était peu différente de celle obtenue dans l'eau à  $25^\circ C$ . La structuration du solvant semble donc avoir très peu d'influence sur l'association des ions.

Nous pouvons alors penser que cette association "anormale" doit être provoquée par la structuration de l'eau au voisinage des ions tétraalkylammonium.

Dans le premier chapitre, nous avons montré que l'eau, au voisinage des ions T.A.A., était en général plus structurée et, que les molécules d'eau étaient liées surtout par des liaisons hydrogène non tétraédriques. HORNES et YOUNG l'appellent *structure  $\beta$*  de l'eau (68d). Cette capacité de promotion de la structure de l'eau est plus importante lorsque les ions T.A.A. sont plus gros.

Cette structure  $\beta$ , d'après WICKE (66a), formée de petits agrégats de molécules d'eau liées principalement par des liaisons hydrogène non tétraédriques, est plus compacte que celle des agrégats fluctuants. Ces agrégats moléculaires peuvent être comparés à ceux apparaissant lors de la destruction thermique des agrégats fluctuants. Comme la constante diélectrique de l'eau diminue avec l'augmentation de la température de l'eau, la constante diélectrique sera donc plus faible au voisinage des ions T.A.A. qu'au sein du solvant.

De plus, comme l'ion  $I^-$  est entouré par une zone de solvant déstructuré - donc de faible constante diélectrique - l'association de TBAI sera très importante et plus forte que dans le cas de TBABr ou TPraI.

Il apparaît donc que ce phénomène de renforcement de l'association est lié à la constante diélectrique, à la nature de l'ion tétraalkylammonium et à la nature de l'ion halogénure dans un solvant donné. Comme l'association des iodures est plus forte que celle des bromures de T.A.A. en solution aqueuse ( $H_2O$  et  $D_2O$ ) et en solution alcoolique (EtOH et PrOH) alors que le phénomène inverse est observé dans des solvants tels que l'acétonitrile (65a), le nitrométhane (63b) et le nitrobenzène (65d), il nous est permis alors de penser que cette propriété est propre aux solvants hydroxy-

Nous avons vu les raisons pour lesquelles la constante d'association  $K_A$  théorique s'écarte parfois fortement de la constante "réelle" et pourquoi les iodures et en particulier l'iodure de tétrabutylammonium, étaient fortement associés dans les solvants étudiés.

Les variations de la constante d'association par rapport à la fraction molaire X d'éthanol du solvant nous permettront de mettre en évidence l'influence de la solvata-tion des ions.

Les ions  $I^-$  et  $Na^+$  se déshydratent dans les solvants de fraction molaire X d'éthanol comprise entre 0 et 0,1 environ, les paires seront donc plus stables et nous observons une augmentation de la constante d'association.

Lorsque la fraction molaire X d'éthanol sera supérieure à 0,1 environ, deux effets entreront en compétition : la diminution du rayon de  $I^-$  par déshydratation et l'augmentation du rayon de  $Na^+$  par solvata-tion (par l'éthanol). Cependant, il semble que l'influence  $I^-$  soit déterminante car nous observons une augmentation régulière de la constante d'association. Cette influence de  $I^-$  est également mise en évidence par le changement brutal de la pente de la courbe représentant les variations de la constante d'association  $K_A$  en fonction de la fraction molaire X d'éthanol pour X compris entre 0,25 et 0,3 (cf. III.7). En effet, le volume partiel molaire de l'ion  $I^-$  est minimum à X voisin de 0,3 ; les paires ( $Na^+ I^-$ ) deviendront donc moins stables à partir de cette composition, et, cette influence reste sensible jusqu'à X voisin de 0,4.

Lorsque la fraction molaire X d'éthanol du solvant sera supérieure à 0,4, l'ion  $Na^+$  étant à peu près complètement solvaté par l'éthanol,



son rayon restera donc sensiblement constant et seule la solvatation de l'ion  $I^-$  pourrait réduire la stabilité des paires d'ions. Nous observons alors une forte croissance de la constante d'association  $K_A$  jusqu'à X voisin de 0,65, car l'ion  $I^-$  se solvate très peu dans ce domaine.

Lorsque X sera supérieur à 0,65 environ, l'ion  $I^-$  est solvate progressivement par l'éthanol, son rayon va donc augmenter régulièrement et la stabilité des paires va diminuer. La courbe représentant les variations de la constante d'association  $K_A$  va donc tendre vers un palier ; ce que nous pouvons observer sur la figure III.7.

Nous avons donc montré la forte influence de l'ion  $I^-$  et de sa solvatation dans tout le domaine de solvants étudiés, l'ion  $Na^+$  n'intervenant que dans les solvants de fraction molaire comprise entre 0 et 0,4 environ.

La forte dépendance de la constante d'association par rapport à la solvatation des ions montre à nouveau que les petits ions seront moins associés que les gros ions. Ainsi, l'iodure de potassium (71a) est plus associé que l'iodure de sodium, car l'ion  $K^+$  étant moins solvate que l'ion  $Na^+$ , les paires d'ions, en contact plus proche, sont plus stables.

-oOo-

Dans les solvants de fraction molaire X d'éthanol comprise entre 0 et 0,1 environ, les molécules d'eau de la structure  $\beta$  seront plus fortement orientées et la constante diélectrique au voisinage des ions  $TBA^+$  deviendra plus grande : ce phénomène tendra donc à diminuer la stabilité des paires ( $TBA^+ I^-$ ).

L'effet global est une faible augmentation de la constante d'association  $K_A$  (nous pouvons observer le même phénomène dans  $D_2O$  et  $H_2O$  à  $10^\circ C$ ) car la diminution du volume partiel molaire des deux ions entraîne une stabilité plus grande des paires  $(TBA^+ I^-)$ . En effet, la structure  $\beta$  devenant plus compacte, le volume partiel molaire de  $TBA^+$  va diminuer et sera minimum à X voisin de 0,1 (68g) et, comme les interactions eau-eau se développent au dépend des interactions ion-eau (70b), l'ion  $I^-$  va se déshydrater et son volume partiel molaire va diminuer.

Dans les solvants de fraction molaire X d'éthanol compris entre 0,1 et 0,25 environ, le nombre et la stabilité des agrégats fluctuants diminuent ; la structure  $\beta$  au voisinage des ions  $TBA^+$  va tendre à disparaître. Le volume partiel molaire de  $TBA^+$  va donc augmenter et sera maximum à X voisin de 0,30 (68g), lorsque tous les agrégats fluctuants (tridimensionnels) auront disparu ; la constante diélectrique au voisinage des ions  $TBA^+$  va donc diminuer.

Dans un solvant de basicité croissante, les "complexes" anion-eau auront une stabilité plus faible et l'ion  $I^-$  va continuer à se déshydrater.

Son volume partiel molaire va donc diminuer et sera minimum à X voisin de 0,3. La déstructuration de l'eau par  $I^-$  va donc augmenter ; la constante diélectrique au voisinage de l'ion sera plus faible.

La diminution de la constante diélectrique au voisinage des deux ions va augmenter la stabilité des paires et, nous pouvons observer une assez forte augmentation de la constante d'association de TBAI.

Cependant, un autre effet va influencer l'association. Comme un nombre moins important de molécules d'eau seront orientées au voisinage de

l'ion  $\text{TBA}^+$ , nous pourrions alors observer une association cation-cation, comme en solution aqueuse concentrée. Certains auteurs ont appelé cette association : *association hydrophobe* (cf. p. ex. (68h)). Elle tendra à diminuer l'association entre les ions  $\text{TBA}^+$  et  $\text{I}^-$  et sera maximum à X voisin de 0,3, ce qui explique le minimum de la constante d'association à cette fraction molaire.

La valeur maximale de la constante d'association  $K_A$  à X voisin de 0,25 nous permet de penser que l'association cation-cation devient un facteur prépondérant à partir de cette fraction molaire.

Lorsque X est supérieur à 0,3, le volume partiel molaire de l'ion  $\text{I}^-$  va augmenter légèrement par l'entrée de molécules d'éthanol dans sa couche de solvatation. Inversement, le volume partiel molaire de l'ion  $\text{TBA}^+$  va diminuer (68g) car la structure du solvant devient plus compacte. Nous verrons également, plus loin (paragraphe IV.5) que le rayon hydrodynamique de l'ion  $\text{TBA}^+$  est plus petit dans les solvants aprotiques ; la nature du solvant semble avoir aussi une certaine influence. Il en résulte que la dimension des ions n'aura pas une influence prépondérante sur la variation de leur constante d'association.

Il est probable que l'augmentation de la constante d'association  $K_A$  est liée à la décroissance de la constante diélectrique du solvant et à la diminution de la formation de paires cation-cation du fait de la concentration plus faible d'eau dans le solvant.

La diminution du nombre de molécules d'eau entraînant la disparition progressive des effets hydrophobes des chaînes alkyles des ions  $\text{TBA}^+$ , les paires  $\text{TBA}^+ - \text{TBA}^+$  doivent se dissocier progressivement à partir d'une fraction molaire voisine de 0,4, ce qui explique le minimum de la conductibilité ionique de  $\text{TBA}^+$  à X voisin de 0,4 et la croissance assez importante de la constante d'association  $K_A$ .

TIBOR (59c) a montré qu'il subsiste une structure organisée de l'eau jusqu'à une fraction molaire d'éthanol voisine de 0,80 . Nous pouvons donc penser qu'il existe, au voisinage de cette fraction molaire, une modification brutale de la structure du solvant (69b). Les molécules d'eau libres doivent être solvatées progressivement par l'éthanol et cette solvataion doit être maximale à X voisin de 0,9. Ces solvates de l'eau (*water-centred association* (66b)) ont été mis en évidence par différents auteurs (41a, 53b, 61b). Une telle association, eau-éthanol, oriente les groupements éthyliques vers l'extérieur, ce qui a pour effet de diminuer la "polymérisation" de l'éthanol ; en accord avec l'action de l'eau dans la "dépolymérisation" des agrégats cycliques ou linéaires présents dans les alcools purs et avec l'importante déviation positive par rapport à la loi de RAOULT (66b). Il est donc probable que les paires  $TBA^+ - TBA^+$ , qui subsistaient encore dans le solvant, se dissocient brutalement par l'apparition d'un voisinage uniquement alcoolique, ce qui explique la variation brutale de la constante d'association  $K_A$  à X voisin de 0,75.

Lorsque X est supérieur à 0,75 environ, un autre effet intervient et va tendre à faire diminuer la constante d'association : la solvataion de l'ion  $I^-$  par l'éthanol. En effet, les ions  $I^-$  s'éloigneront progressivement des ions  $TBA^+$  et les paires d'ions deviendront moins stables. La courbe représentant les variations de la constante d'association va donc tendre vers un palier. Cependant, ce palier est peu visible car le rayon de l'ion  $TBA^+$  diminue avec l'augmentation de la teneur d'éthanol, et, ce phénomène entre en compétition avec l'augmentation du rayon de  $I^-$ .

Nous pouvons penser également, à partir de considérations stériques, que TBAI sera l'iodure de T.A.A. le moins associé dans l'éthanol. Les mesures de EVANS (68f) supportent cette hypothèse, ce qui met de nouveau en évidence les propriétés spécifiques des ions T.A.A. en solution aqueuse.

Nous avons vu que les phénomènes intervenant dans la variation de la constante d'association sont plus complexes que dans le cas de NaI, car, si l'ion  $TBA^+$  n'est pas solvaté, son rayon est cependant différent suivant la composition du solvant. De plus, l'association hydrophobe cation-cation se développe au dépend de l'association anion-cation et a une influence sensible dans tous les solvants de composition moyenne.

#### IV.3. - CONDUCTIBILITE IONIQUE ET PRODUIT DE WALDEN ET PROPRIETES STRUCTURALES DES IONS . -



Nous avons mis en évidence, dans le chapitre précédent, la forte mobilité de l'ion  $I^-$  et la très faible mobilité de l'ion  $TBA^+$  (fig.III.11). Nous avons attribué ces valeurs d'excès à l'action prononcée de ces deux ions sur la structure du solvant. Nous avons alors calculé les produits de WALDEN ioniques qui permettent de mettre en évidence les propriétés structurales des ions. Cette analyse des conductibilités ioniques à partir du modèle basé sur les propriétés de déstructuration et de

structuration des ions étant préférable à celle utilisant le modèle des rayons de STOKES, tenant compte uniquement de la solvation par électrostriction et utilisant des corrections arbitraires (66e).

-oOo-

Nous pouvons observer que la conductibilité ionique de l'ion  $I^-$  est très forte dans l'eau et assez faible dans l'éthanol. En effet, dès l'introduction de faibles quantités d'éthanol, la conductibilité de l'ion  $I^-$  décroît fortement, puis se stabilise dans les solvants de composition moyenne et décroît à nouveau à partir de X voisin de 0,65 lorsque toute association entre les molécules d'eau disparaît (voir fig.III.11).

Cette variation nous permet de penser que l'ion  $I^-$  est un puissant briseur de la structure de l'eau et que sa conductibilité est beaucoup plus affectée par sa solvation dans l'éthanol que dans l'eau.

Il est remarquable que le produit ionique de WALDEN de l'ion  $I^-$  passe par un maximum à X voisin de 0,1 ; composition à laquelle le solvant possède une structure maximale.

La variation du rapport  $\lambda_{\text{O}} \eta_{\text{O}}^x / \lambda_{\text{O}} \eta_{\text{O}}^{x=0}$  (fig.III.15) met en évidence ce maximum et montre que les effets des ions  $I^-$  sur la structure locale du solvant sont plus forts dans le domaine de fraction molaire compris entre 0 et 0,50 environ que dans l'eau pure, ce qui nous permet de penser que les interactions entre les molécules d'eau sont plus fortes dans ce domaine que dans l'eau pure.

La forte mobilité de l'ion  $I^-$  est provoquée par sa capacité de destruction de la structure locale de l'eau. L'ion  $I^-$  étant très peu

hydraté par électrostriction à cause de sa faible densité de charge en surface en relation avec sa dimension, le champ électrique intense de l'ion brise les liaisons hydrogène du solvant. Il en résulte que les molécules d'eau, au voisinage immédiat de  $I^-$ , sont relativement plus "mobiles" que dans l'eau pure ; l'ion se déplace ainsi dans un milieu de viscosité plus faible, ce qui explique sa conductibilité "excessive".

-oOo-

L'ion tétrabutylammonium a une conductibilité très faible dans tous les solvants mixtes eau-éthanol étudiés. D'autre part, nous pouvons observer, fig.III.11, que la conductibilité ionique de  $TBA^+$  a déjà diminué d'un facteur 4 environ à X voisin de 0,15, alors que dans le cas de  $Na^+$ , ce facteur est légèrement supérieur à 2. Cette très forte diminution relative de la conductibilité de  $TBA^+$  est provoquée par ses propriétés de structuration du solvant et par une force de freinage supplémentaire d'origine stérique ; cet ion migrant plus difficilement entre les agrégats du solvant que les ions minéraux plus petits et considérés comme sphériques.

La conductibilité de l'ion  $TBA^+$  diminue ensuite légèrement et passe, à X voisin de 0,4, par une valeur minimale, qui ne peut être mise en relation avec celle observée également pour  $Na^+$  à cette composition à cause de la nature très différente de ces deux ions. En effet, l'abscisse du minimum de conductibilité ionique des ions minéraux dépend de leur solvataion ; la conductibilité ionique minimale de l'ion  $K^+$  se trouve

à une fraction molaire voisine de 0,50 (71a).

Comme une telle solvatacion de l'ion  $TBA^+$  n'existe pas du fait de sa taille et de sa structure et, que les interactions eau-eau dans le solvant sont déjà beaucoup moins fortes, il nous est permis de penser qu'un autre phénomène influence la conductibilité de l'ion  $TBA^+$ . Ce phénomène doit être une association cation-cation provoquée par les interactions hydrophobes entre les ions  $TBA^+$ .

On appelle association hydrophobe, la propriété des groupements non polaires (p. ex. des chaînes alkyles) de s'associer en solution aqueuse (68h), (66a), (cf. aussi (64c), (65e), (68d)).

Cette association réduit les interactions entre le soluté et l'eau ; elle réduit donc le nombre de molécules d'eau impliquées dans l'hydratation hydrophobe ou de seconde espèce.

Le résultat est un phénomène similaire à celui provoqué par la tension de surface de l'eau ; les groupements non polaires tendent à former des micelles et se conduisent comme si les forces d'attraction entre ces groupements étaient plus fortes (66a).

Nous avons observé ce phénomène lors de la préparation de solutions aqueuses, mais il n'a pas lieu lors de la dissolution de TBAI dans l'éthanol.

Cette association est d'autant plus importante que les ions sont plus gros (69c) ; les forces de répulsion entre les ions ( $N^+$ ) devenant moins importantes.

Comme cette association dépend de la concentration des groupements non polaires en solution aqueuse et de la structure de l'eau dans les solvants mixtes eau-éthanol, nous pouvons penser qu'elle peut avoir lieu - lorsque le nombre et la stabilité des agrégats fluctuants diminuent, donc lorsque l'hydratation hydrophobe se désagrège - et lorsqu'il existe

un nombre suffisant de molécules d'eau au voisinage des ions pour que les effets hydrophobes des chaînes hydrocarbonées soient suffisamment importants pour s'opposer aux forces de répulsion électrostatiques.

Nous avons attribué l'augmentation du volume partiel molaire de l'ion  $TBA^+$  à la diminution de l'hydratation hydrophobe (ou de seconde espèce), de structure  $\beta$ , dans les solvants mixtes eau-éthanol de fraction molaire X d'éthanol comprise entre 0,1 et 0,3 environ.

La formation des paires  $TBA^+ - TBA^+$  va donc croître avec la fraction molaire du solvant dans ce domaine.

Lorsque X sera supérieur à 0,3 environ, les effets hydrophobes des chaînes alkyles deviendront moins importants et un nombre moins grand de paires cation-cation va se former.

Lorsque X sera supérieur à 0,4 environ, le nombre de molécules d'eau devenant insuffisant, les forces de répulsion électrostatiques entraînent la dissociation progressive des paires  $TBA^+ - TBA^+$ .

Cette association disparaît brutalement à une fraction molaire X d'éthanol voisine de 0,75, lorsque "toute structure de l'eau" disparaît (59c), ce qui explique l'augmentation brutale de la constante d'association  $K_A$  de TBAI et la forte croissance de la conductibilité de  $TBA^+$ .

L'interprétation des propriétés structurales des ions  $TBA^+$  à l'aide de son produit de WALDEN ionique  $\lambda_o \eta_o$  apparaît très difficile à cause du nombre de facteurs intervenant dans la variation de sa conductibilité.

Cependant, nous pouvons observer, fig.III.15, que le rapport

$\lambda_o \eta_o^x / \lambda_o \eta_o^{x=0}$  est supérieur à 1, lorsque la fraction molaire X d'éthanol du solvant est supérieure à 0,9 environ ; la conductibilité de  $TBA^+$  est donc relativement plus forte dans ce domaine très riche en éthanol que dans

l'eau pure , ce qui peut être attribué à la dimension plus faible de l'ion et peut être aussi à une déstructuration de l'éthanol par les chaînes alkyles de  $TBA^+$ . Cet effet de déstructuration de l'éthanol par des groupements non polaires étant comparable à celui observé dans les solvants mixtes eau-éthanol, dont la fraction molaire X d'éthanol est comprise entre 0,8 environ et 1, par les groupements éthyloxy des "solvates" de l'eau (cf. § IV.2).

-oOo-

La conductibilité de l'ion  $Na^+$  semble presque entièrement contrôlée par sa solvatation coulombienne et la viscosité du solvant. Le produit de WALDEN ionique apporte peu d'informations sur les propriétés structurales de l'ion  $Na^+$  (fig.III.14).

Cependant, nous observons que le produit de WALDEN ionique de  $Na^+$  est sensiblement constant dans les solvants eau-éthanol de fraction molaire X d'éthanol comprise entre 0 et 0,1 environ. Puisque dans ce domaine, le phénomène dominant à l'intérieur du solvant est une forte interaction eau-eau ; cette valeur sensiblement constante peut être mise en relation avec la faible sensibilité aux variations de température du produit de WALDEN d'un ion fortement solvatoché (66e). Le volume de l'ion  $Na^+$  en solution ne variant que très peu, ses propriétés structurales sont très peu affectées, ce qui explique la très faible variation du produit de WALDEN ionique. Néanmoins, la variation du rapport  $\lambda_{00}^X / \lambda_{00}^{X=0}$ , nous permet de penser que l'ion  $Na^+$  est un ion promoteur de la structure locale de l'eau, car sa conductibilité est relativement plus faible dans ce domaine que dans l'eau pure.

Et, si nous comparons les variations des produits de WALDEN ioniques de  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , nous remarquons qu'elles sont assez semblables lorsque la fraction molaire X d'éthanol du solvant est supérieure à 0,5, c'est-à-dire lorsque les deux ions sont presque complètement solvatés par l'éthanol. Lorsque X est inférieur à 0,5, la forme et la pente des courbes de variation de leurs produits de WALDEN ioniques sont très différentes, ce qui met en évidence que les propriétés structurales des deux ions sont différentes et la forte influence de leur solvatation. Comme l'ion  $\text{K}^+$  est légèrement ~~à structure~~ (57c), (71a),  $\text{Na}^+$  est un ion promoteur de structure assez faible ; en accord avec les classifications de nombreux auteurs (cf. (57b), (57c)).

-oOo-

En conclusion, il apparaît donc que les propriétés structurales des ions, dans les solvants mixtes eau-éthanol, sont fortement influencés par la solvatation des ions, en relation avec leur dimension (cf.  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ) par la polarité de l'ion (cf.  $\text{I}^-$  anion et  $\text{Na}^+$  cation) et, par la nature et la structure de l'ion (cf.  $\text{TBA}^+$  et  $\text{Na}^+$ ,  $\text{I}^-$ ).

De plus, les solvants mixtes eau-éthanol, riches en eau, permettent de différencier très facilement, qualitativement et semi-quantitativement, les propriétés structurales des ions malgré l'influence de la solvatation sauf dans le cas de  $\text{TBA}^+$  où d'autres phénomènes interviennent.

Enfin, la règle de WALDEN ( $\lambda_{\text{O}} \eta_{\text{O}} = \text{const.}$ ) n'est pas vérifiée dans tout le domaine des solvants étudiés et ceci a été attribué à la solvatation des ions. Cette solvatation sera discutée dans le § IV.5.

IV.4- DIMENSION DES IONS EN SOLUTION ET NOMBRES DE SOLVATATION . -

A. - Rayons de STOKES . -

Nous avons montré, dans le chapitre précédent (III.4), que la relation, permettant de calculer les rayons ioniques en solution, dérive de la loi hydrodynamique de STOKES.

En utilisant le rayon ionique cristallin, de nombreux auteurs ont tenté de calculer les nombres de solvation des ions dans les solvants purs et en particulier dans l'eau.

La différence entre le volume ionique en solution et le volume ionique cristallin permet d'obtenir le volume de solvation et le nombre de molécules de solvation par le rapport du volume de solvation au volume d'une molécule de solvant.

LORENZ (10a), WALDEN et BIRR (29a) et ULICH (30a) ont utilisé les premiers cette méthode.

Cependant, cette relation élémentaire apparaît inapplicable aux ions de dimension moyenne et en particulier aux ions halogénures pour lesquels le rayon ionique obtenu en solution aqueuse est inférieur au rayon ionique cristallin.

De nombreux auteurs ont essayé alors d'introduire des corrections dans la relation de STOKES pour étendre son domaine de validité. Nous pouvons citer en particulier EUCKEN (48b), KORTUM et WELLER (50c), FUOSS (57e), MOELWYN-HUGHES (57f), ROBINSON et STOKES (59a) et PASSERON (64e). D'autres auteurs ont essayé de déterminer les nombres de solvation à partir de données de conductibilité, par des relations légèrement différentes : GORIN (39c), TALAT-ERBEN (53c) et HARNED et OWEN (58d).

Il semble aussi difficile de déterminer le rayon de l'ion "sec" en solution. En effet, les volumes  $V_i$  des ions "secs" en solution ne peuvent pas être facilement mesurés et, ils sont évalués habituellement à partir des rayons cristallins des ions.

Puisque les ions simples sont généralement considérés comme des sphères rigides chargées, une relation simple existe entre le rayon cristallin  $r$  et le volume  $V_i$  d'un ion :

$$V_i = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \quad (1)$$

Cependant, MUKERJEE (61c) a montré que cette équation conduisait à des volumes ioniques en solution trop petits. L'évaluation expérimentale de ces volumes, à partir de mesures de compressibilité en solution concentrée par SCOTT (31b) a montré que les volumes ioniques vrais des halogénures alcalins sont à peu près deux fois plus grands que ceux calculés à partir de l'équation (1). Ceci a conduit certains auteurs à ajouter différents incréments au rayon cristallin des anions et des cations (39d).

Cette augmentation du volume ionique en solution peut avoir deux origines :

(1) le rayon ionique en solution est supérieur au rayon ionique cristallin et (2) l'existence d'un "volume mort" (*dead-space* (65f)) (\*) autour de l'ion quand il est solvaté.

Il est raisonnable de penser que le rayon ionique en solution est peu différent de celui dans le réseau cristallin et ceci en contradiction

(\*) Des arguments en faveur de l'existence et de l'importance de ce volume mort ont été apportés par BENSON et COPELAND (63c) d'une part et par BURAK et TREININ (63d) d'autre part, lors de l'étude des spectres des ions en solution.

avec les suggestions de MUKERJEE (61c) et STOKES et ROBINSON (57g), puisque la "pression interne" dans le solvant doit être comparable à celle dans le cristal (car ce sont deux phases condensées) et les énergies de solvatation d'un anion et d'un cation sont presque semblables à l'énergie réticulaire les reliant dans le cristal. STOKES, dans une publication ultérieure (64f), admet également cette conception (cf. aussi (63e)).

Ainsi, la présence d'un "volume mort" autour de l'ion est probablement la raison la plus importante pour laquelle l'équation (1) n'est pas utilisable.

Une autre difficulté vient également du fait que les rayons des ions dans les cristaux sont eux aussi mal connus. Traditionnellement, les valeurs de PAULING (60a) ou de GOLDSCHMIDT (26a), calculées par des méthodes semi-empiriques, sont utilisées comme rayons cristallins des ions. Cependant, d'autres auteurs ont calculé ces rayons cristallins (57f), (23a), (60c), (66f), (cf. aussi 63e)).

Le tableau suivant (IV.1) donne les rayons cristallins des ions halogénures et des ions alcalins, calculés par différents auteurs.

- TABLEAU IV.1. - Rayons Cristallins . -

IONS	PAULING (60a)	GOLDSCHMIDT (26a)	GOURARY et ADRIAN (60c)	WADDINGTON (66f)	MOEGLYN- HUGHES (57f)	WASAST JERNA (23a)
Li <sup>+</sup>	0,50	0,68	0,94	0,74	0,758	0,72
Na <sup>+</sup>	0,95	0,98	1,17	1,01	1,012	1,01
K <sup>+</sup>	1,33	1,33	1,49	1,32	1,341	1,30
Cl <sup>-</sup>	1,81	1,81	1,64	1,82	1,811	1,72
Br <sup>-</sup>	1,95	1,96	1,80	1,98	1,973	1,92
I <sup>-</sup>	2,16	2,20	2,05	2,24	2,228	2,19

Actuellement, différents auteurs (63e), (69d) préfèrent utiliser les rayons ioniques cristallins déterminés par GOURARY et ADRIAN (60c), car les différences entre les chaleurs d'hydratation des gros cations et des gros anions disparaissent.

En plus de l'incertitude sur la dimension exacte des ions, il apparaît de nouvelles difficultés lors de l'utilisation d'une équation du type de l'équation (1) car elle rend nécessaire l'hypothèse d'un milieu continu pour le solvant. Dans le cas de solutions aqueuses, cette hypothèse est sûrement inapplicable, puisque le rayon des molécules d'eau ( $1,38 \text{ \AA}$ ) est comparable à celui des ions simples et que l'eau possède une structuration importante.

A cause de la dimension des molécules d'eau, il doit exister un certain volume libre près de l'ion (64g), (65g), (65h), ce qui rejette l'hypothèse de symétrie sphérique à la surface de l'ion (65i). GLUECKAUF (65g) additionne un incrément au rayon de l'ion pour tenir compte de ce volume libre (ou vide) (*free-space* ou *void-space* (69d)). Cependant, ce n'est qu'un paramètre ajustable choisi arbitrairement pour faire coïncider la théorie et l'état des ions en solution.

Une autre difficulté apparaît encore lors de la détermination des nombres de solvation : la forme et la dimension des molécules de solvant. En dehors de l'hypothèse douteuse de sphéricité des molécules de solvant, deux autres facteurs importants interviennent : l'électrostriction<sup>et</sup> l'orientation des molécules de solvant.

En effet, les molécules de solvant n'ont sûrement pas un volume fixe dans la couche de solvation des différents ions. Ce volume doit être fonction de la densité charge et du rayon de l'ion.

De même, il doit aussi dépendre du signe de la charge de l'ion pour des

ions de même rayon ; les molécules de solvant étant orientées différemment par les anions et les cations (62c), (70b), (70c), (69e).

De ce fait, certains auteurs ont tenté de calculer la diminution de volume des molécules de solvant, par électrostriction, au voisinage des ions (65i), (63f).

Une dernière difficulté apparaît dans la détermination des nombres de solvation dans les mélanges de solvant. En effet, du fait de la solvation préférentielle des ions par un des solvants (ou solvation homosélective) ou de la solvation hétérosélective des ions, la composition de la couche de solvation peut difficilement être déterminée car elle est différente de celle de la solution.

Divers auteurs ont tenté de déterminer la composition de la couche de solvation par des méthodes empiriques (50c) ou par des mesures de transport de solvant (58e, 62d, 69f).

La mesure du transport de solvant nécessite cependant que ce transport soit important, cette technique est surtout intéressante dans le cas d'une solvation hétérosélective.

Ultérieurement nous tenterons d'effectuer des mesures de ce genre, car les deux électrolytes étudiés nous placent dans des conditions favorables.

L'évaluation des nombres de solvation des ions à partir des rayons ioniques en solution n'est donc pas une méthode facilement utilisable. En effet, un nombre trop important de paramètres interviennent et faussent la détermination quantitative de la solvation. De plus, le rayon des ions halogénures en solution aqueuse est plus petit que le rayon ionique cristallin. De nombreux auteurs ont fait remarquer que ceci n'avait pas de sens physique ou que la relation de

STOKES n'introduisant qu'un paramètre de dimension ne peut rendre compte de la dimension des ions en solution. Les ions en solution affectent fortement la structure locale du solvant et donc la viscosité du solvant, de plus, la solvatation modifie l'association des ions en solution ; la conductibilité des ions sera donc différente de celle prévue par la relation hydrodynamique de STOKES. Comme ces deux paramètres ( $\lambda_0$  et  $\eta_0$ ) déterminent le rayon en solution, les dimensions d'ions obtenues par la relation de STOKES ne sont que des dimensions apparentes. (Nous pouvons peut être les comparer aux sections efficaces des particules bombardées par des charges).

Les rayons de STOKES, de par leur nature, ne peuvent donc servir qu'à une discussion qualitative de la solvatation en observant leurs variations relatives avec la composition du solvant.

-oOo-

### 3. - Distance Minimale d'Approche . (a) .

Nous avons vu précédemment (chapitre III.4) que la somme des rayons de STOKES (rayons solvodynamiques (59d)) et la distance  $\overset{\circ}{a}$  (distance centre-à-centre de deux ions en contact dans une paire d'ions) variaient de façon différente à cause de la nature de ces deux paramètres. De plus, nous pouvons observer (fig.III.18) que le paramètre  $\overset{\circ}{a}$  est toujours supérieur à la somme des rayons de STOKES dans le cas de NaI, mais ils semblent être sans relation dans le cas de TBAI.

Le problème est ici de décomposer cette distance  $a$  en ses contributions anioniques et cationiques. Ce problème est rencontré chaque fois qu'il faut déterminer les propriétés individuelles des ions à partir de celles de l'électrolyte. Ceci est possible pour les conductibilités, grâce

aux nombres de transport, ainsi que pour d'autres propriétés ioniques individuelles (cf. (65i), (70b)).

Cependant, l'évaluation des dimensions ioniques à partir du paramètre  $a^{\circ}$  ne peut se faire actuellement qu'avec des hypothèses simplificatrices et arbitraires (59d).

Dans le cas de NaI, le rapport : somme des rayons de STOKES sur paramètre  $a^{\circ}$  est à peu près constant, sauf dans les solvants eau-éthanol riches en eau, et permet de se rendre compte "semi-quantitativement" des propriétés structurales moyennes des ions (cf. fig.III.18). En effet, les paires d'ions sont électriquement neutres et donc non conductrices. Le paramètre  $a^{\circ}$ , mesure donc la distance centre-à-centre de deux ions accolés "immobiles" dans le solvant et, les rayons de STOKES sont des dimensions apparentes des ions en mouvement dans le solvant. Les rayons de STOKES dépendent donc de la solvatation et des propriétés structurales des ions.

La somme des rayons cristallins des ions  $I^{-}$  et  $Na^{+}$  selon PAULING (60a) est égale à 3,11 Å. Il apparaît donc qu'un certain nombre de molécules d'eau séparent les deux ions en solution aqueuse. Ceci explique la diminution de  $a^{\circ}$  dès l'introduction d'éthanol du fait de la déshydratation des ions et, son augmentation lorsque l'éthanol remplace ces molécules d'eau dans la paire  $Na^{+} I^{-}$ . Il est raisonnable de penser aussi que la formation de la paire entraîne une désolvatation des ions lorsque la stabilité de cette solvatation est faible, ce qui explique la forte diminution de  $a^{\circ}$  dans les solvants de fraction molaire X d'éthanol, comprise entre 0 et 0,05 environ.

Le paramètre de dimension d'ions  $a^{\circ}$ , appelé couramment distance minimale d'approche, ne peut donc être un moyen plus aisé et plus

approprié pour déterminer la dimension des ions en solution que les rayons de STOKES.

De plus, ce paramètre  $\alpha$  est très variable suivant les théories de l'association (cf. (26b), (55c), (56b), (57d), (67a)), ce qui illustre la complexité du problème et exclut actuellement la possibilité de déterminer avec certitude des dimensions ioniques en solution à partir de ce paramètre.

#### IV. 5. - SOLVATATION . -

Les phénomènes de solvation dans les solvants mixtes eau-éthanol semblent être contrôlés par cinq facteurs principaux :

1°) *La basicité* globale de la solution est augmentée (65j) ; l'éthanol étant plus basique que l'eau (66b), (66g).

2°) *La stabilité de la solvation des ions* : celle du cation (mise en commun d'un doublet libre de l'atome d'oxygène de la molécule de solvant avec l'ion) devient plus stable et celle de l'anion (liaison du type hydrogène entre l'ion et un proton de la molécule de solvant) devient moins stable dans un solvant de basicité renforcée.

De plus, PRICE a montré que les solvants dont les molécules possèdent des atomes ayant des doublets libres (tels que l'azote ou l'oxygène) solvateront relativement bien les cations (66h).

- 3°) La répulsion du groupement non polaire éthyle vers un domaine de champ plus faible ; ce phénomène a été observé au voisinage d'une électrode idéalement polarisée (23b) et peut provoquer une démixtion importante de l'eau et de l'éthanol (53d).
- 4°) Les forces de dispersion de LONDON entre le soluté et le solvant : GRUNWALD et PRICE (64h) ont montré que celles-ci sont plus importantes si la densité des oscillateurs est plus grande au voisinage d'une particule. Cet effet favorisera donc la solvataion des ions par l'éthanol de préférence à l'hydratation.
- 5°) L'encombrement stérique : La zone A de solvataion est occupée par des molécules d'eau plutôt que par des molécules d'éthanol plus volumineuses.

Les effets de ces cinq facteurs nous permettront de discuter de la variation de la solvataion des ions simples avec la composition du solvant.

Nous avons représenté figure III.16, les variations des rayons de STOKES des ions  $I^-$  et  $Na^+$ .

Pour  $0 < X < 0,1$ , les interactions eau-eau deviennent plus importantes et doivent se développer au dépend des interactions ion-eau (70b). Les deux ions auront donc tendance à se déshydrater suivant la stabilité de leur solvataion.

Le rayon de STOKES de  $I^-$  décroît très fortement et atteint déjà à peu près sa valeur minimale à X voisin de 0,1. Or, nous avons vu (68g) que le volume partiel molaire de l'ion  $I^-$  est minimum à X voisin de 0,3. Ceci met en évidence les effets structuraux de l'ion  $I^-$ , leur contribution à la variation du rayon de STOKES et montre une fois encore que l'utilisation des rayons de STOKES, pour déterminer les rayons ioniques en solution et les nombres de solvation, apparaît très difficile et sujette à caution.

L'hydratation de  $Na^+$  étant assez stable, car l'ion est petit, la diminution de son rayon sera donc assez faible par déshydratation. Comme les forces de LONDON (effet 4) tendent à diminuer l'électrostriction des molécules d'eau liées à l'ion  $Na^+$ , le rayon de l'ion va augmenter. Il en résulte que le rayon de  $Na^+$  reste sensiblement constant pour  $0 < X < 0,1$ .

Lorsque la fraction molaire d'éthanol augmente, l'éthanol doit entrer dans l'équilibre de solvation de l'ion  $Na^+$  pour former un solvate plus stable. Il apparaît donc une solvation mixte de cet ion ( $Na^+$ , n  $H_2O$ , m EtOH). Il est remarquable d'observer qu'à partir de X voisin de 0,1, les agrégats fluctuants du solvant disparaissent, ce qui semble mettre en évidence la disparition de phase uniquement aqueuse dans le solvant.

L'éthanol solvate rapidement l'ion  $Na^+$  dans les solvants de fraction molaire comprise entre 0,1 et 0,4 environ, comme le montre la courbe de variation du rayon de STOKES de l'ion (fig.III.16). Il semble que la couche de solvation de l'ion  $Na^+$  soit à peu près complète dès X voisin de 0,4. Nous verrons que l'augmentation du rayon de STOKES pour

X supérieur à 0,4 environ est provoquée par la relaxation des dipôles du solvant autour de l'ion en mouvement.

Cette solvatation très rapide de l'ion  $\text{Na}^+$  par l'éthanol met en évidence l'importance de la basicité du solvant et de la stabilité des solvates cation-éthanol.

Dans un solvant de "basicité" croissante, les solvates anion-eau de stabilité assez faible vont se décomposer régulièrement (effet 2), de plus les forces de dispersion de LONDON (effet 4) vont agir dans le même sens. L'ion  $\text{I}^-$  va donc se déshydrater et on observe une diminution du volume partiel molaire de l'ion (68g).

Les molécules d'éthanol vont avoir peu tendance à se lier avec l'ion  $\text{I}^-$  d'autant plus que l'ion étant plus fortement déshydraté, le champ au voisinage de l'ion sera plus important et les forces de répulsion du groupement éthyle (effet 3) seront plus fortes.

Comme le volume partiel molaire de l'ion augmente lorsque la fraction molaire est supérieure à 0,3 environ, la croissance du rayon de STOKES n'est donc pas anormale. Il est probable qu'une faible solvatation mixte ait lieu, la constante diélectrique du milieu devenant assez faible, les forces de répulsion du groupement éthyle de l'éthanol doivent diminuer progressivement.

Nous avons vu précédemment, qu'au voisinage de X égal à 0,65,  $\text{NaI}$  devenait anhydre, ce qui met en évidence une variation de la solvatation des ions liés à une variation de la structure du solvant (69b) (cf. chap.III.3). Les molécules d'eau libres sont alors "solvatées" par l'éthanol. Comme l'éthanol confère une plus grande basicité à l'eau à laquelle il est lié par liaison hydrogène (effet 1) et comme les forces de dispersion de LONDON deviennent très faibles dans un solvant de constante

diélectrique faible ( $D \sim 30$ ), l'ion  $I^-$  va être solvaté rapidement par l'éthanol, cette forte et rapide augmentation du rayon de STOKES de  $I^-$  explique la décroissance de sa conductivité malgré la diminution de la viscosité et la croissance plus faible de la constante d'association  $K_A$ .

La théorie de POYD (61d) et ZWANZIG (63k) relative à l'hypothèse de FOUSS (59e) d'un effet de relaxation des dipôles du solvant (si celui-ci est polaire) au voisinage d'un ion en mouvement, prévoit une variation linéaire du rayon de STOKES.

$$r_{st}^{\pm} = \frac{0,8194}{\lambda_o^{\pm} \eta_o}$$

en fonction de l'inverse de la constante diélectrique, suivant la relation :

$$r_{st}^{\pm} = r_{\infty}^{\pm} (1 + s/D)$$

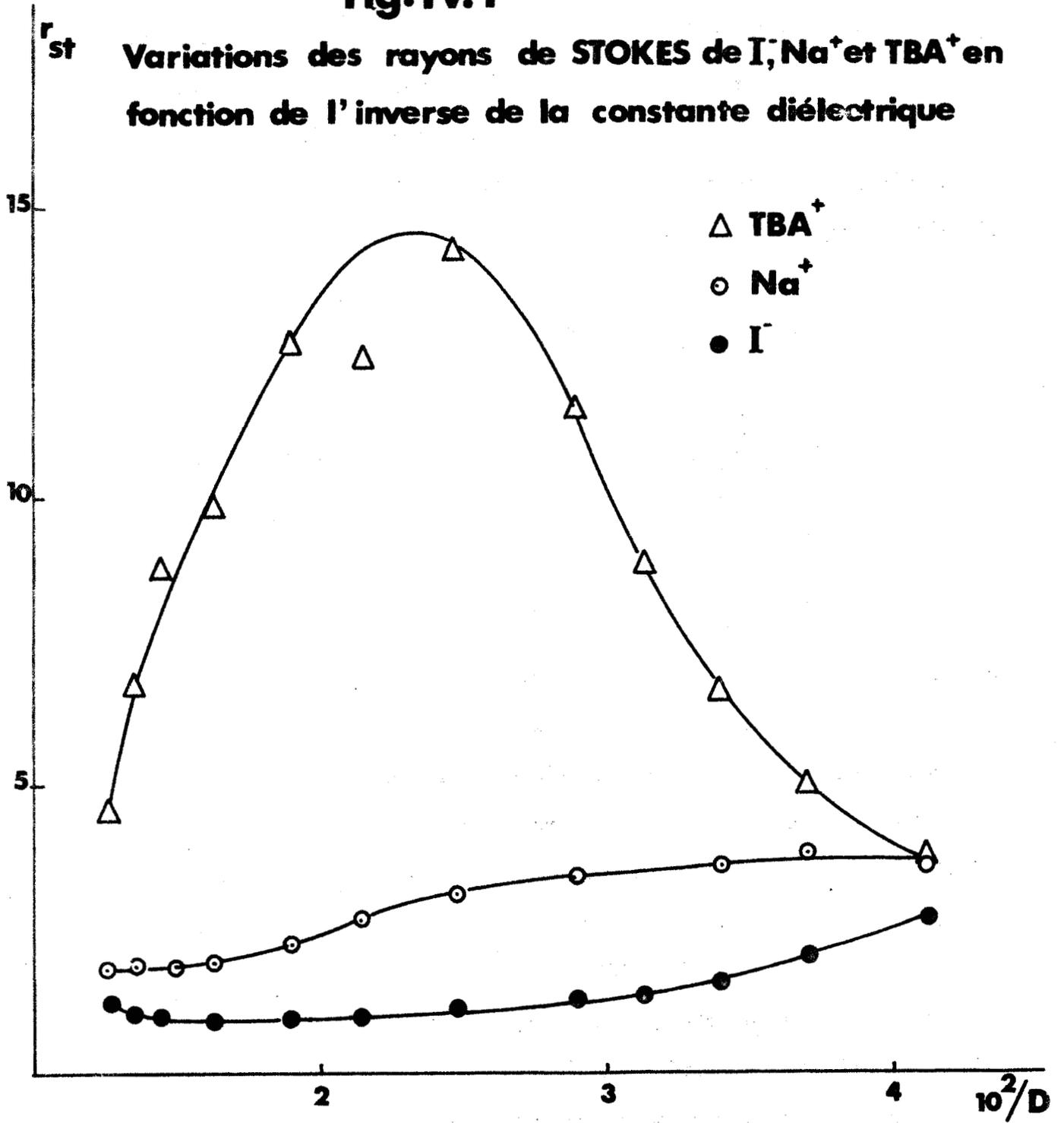
dans laquelle,  $r_{\infty}^{\pm}$  est le rayon hydrodynamique des ions et  $s$  une constante caractéristique des interactions ion-solvant.

Nous avons représenté les variations des rayons de STOKES des ions  $I^-$ ,  $Na^+$  et  $TBA^+$  en fonction de l'inverse de la constante diélectrique (fig.IV.1). Nous pouvons observer que la loi linéaire n'est pas vérifiée dans la plupart des cas. Elle ne semble vérifiée, pour l'ion  $Na^+$ , qu'à partir d'une fraction molaire d'éthanol voisine de 0,4 (soit  $10^2/D \sim 2,5$ ).

Il est remarquable que la loi linéaire soit vérifiée lorsque l'ion  $Na^+$  est complètement solvaté par l'éthanol : les interactions ion-solvant sont alors constantes. Par contre, pour  $X$  inférieur à 0,4, la variation de la solvation mixte de l'ion fait varier  $s$  ; le rayon de STOKES ne sera donc plus proportionnel à l'inverse de la constante diélectrique.

**Fig. IV.1**

**Variations des rayons de STOKES de  $I^-$ ,  $Na^+$  et  $TBA^+$  en fonction de l'inverse de la constante diélectrique**



Le rayon de STOKES de l'ion  $\text{TBA}^+$  varie de façon très différente et beaucoup plus fortement que celui des ions  $\text{I}^-$  et  $\text{Na}^+$  (cf. fig.III.17). Nous avons vu précédemment que la nature de cet ion était très différente de celle des ions minéraux, qu'il était fortement formateur de structure (bien que son rôle soit plus passif qu'actif) et pouvait s'associer dans les solvants de composition moyenne. De plus, l'ion  $\text{TBA}^+$  n'est pas solvaté ; ce fait couramment accepté (59a), (65f), (66a), (68g), ne l'est cependant pas universellement cf. (66e), (68d)).

Le rayon de l'ion  $\text{TBA}^+$ , déterminé à partir de modèles moléculaires, a été estimé à  $4,94 \text{ \AA}$  (59a). Or les rayons de STOKES de l'ion  $\text{TBA}^+$  dans l'eau et l'éthanol sont respectivement égaux à  $4,60$  et  $3,75 \text{ \AA}$ . Ils sont donc inférieurs au rayon moléculaire. FUOSS (59e) a montré que le rayon hydrodynamique ( $r_{\infty}^+$ ) de l'ion  $\text{TBA}^+$  est inférieur au rayon moléculaire, à peu près indépendant de la composition du solvant et semble être une caractéristique constante de cet ion dans les solvants aprotioniques. Par contre, dans les mélanges eau-dioxane, le rayon hydrodynamique est plus grand (\*), (cf. aussi (60b)), ce qui doit être mis en relation avec la structure de l'eau. En effet, le milieu ne peut être considéré comme continu et le modèle de la loi de STOKES est moins bien adapté. Comme le rayon hydrodynamique de l'ion  $\text{TBA}^+$  est inférieur au rayon moléculaire et que cette diminution est reliée à la dimension de l'ion (cf.(60b)), nous pouvons penser que les chaînes hydrocarbonées, du fait

(\*) Les valeurs du rayon hydrodynamique ( $r_{\infty}^+$ ) (en  $\text{Å}$ ) de l'ion  $\text{TBA}^+$  données par FUOSS sont égales à :  $3,54$  dans  $\text{MeCN-CCl}_4$ ,  $3,55$  dans  $\text{PhNO}_2\text{-CCl}_4$ ,  $3,35$  dans  $\text{MeOH-CCl}_4$  ;  $3,53$  dans  $\text{EtOH-CCl}_4$  et  $4,46$  dans eau-dioxane.

de leur flexibilité, ne restent pas orientées linéairement autour de l'ion en solution, mais qu'elles s'incurvent pour former un ion plus petit et plus compact (cf. p. ex. (66i), (63g)). L'ion  $TBA^+$  devrait subir alors une force hydrodynamique de freinage inférieure à celle prévue par la relation de STOKES.

Cependant, les ions  $TBA^+$  semblent subir une force de freinage supérieure. Ce fait a été attribué à la forte diminution de la conductibilité ionique provoquée par l'addition de solvant organique à l'eau. KAY explique cette forte diminution de conductibilité ionique par un effet diélectrique provoqué par une relaxation des dipôles du solvant au voisinage de l'ion en mouvement (68i).

Dans les mélanges eau-dioxane, BURY et JUSTICE ont montré que l'effet de relaxation était masqué par la structure de l'eau (67c) et ont relié l'origine de la linéarité des courbes des rayons de STOKES aux propriétés structurales des ions (dans l'ordre  $K^+$ ,  $TEA^+$ ,  $TBA^+$ ). KAY (68i) montre qu'il faut tenir compte des effets de la structure du solvant.

Cependant, l'addition de dioxane à l'eau entraîne une diminution du rayon de STOKES de l'ion  $TBA^+$ , ce qui doit être provoquée par la déstructuration de l'eau par le dioxane.

Il apparaît donc que les gros ions subissent une force de friction supplémentaire dans les solvants structurés. Nous pouvons imaginer aisément qu'un gros ion se déplace plus difficilement entre les agrégats "rigides" du solvant que dans un milieu continu. Donc, lorsque le nombre et la dimension des agrégats va diminuer, l'ion  $TBA^+$  pourra se déplacer plus facilement dans le solvant, ce qui entraînera une diminution de son rayon apparent en solution (ou rayon de STOKES).

Ce phénomène est observé lors de l'addition de dioxane à l'eau et devrait être observé dans les solvants mixtes eau-éthanol dont la

fraction molaire est supérieure à 0,3 environ.

Inversement, si la structure du solvant augmente (par addition de faibles quantités d'éthanol p. ex.) , les agrégats seront plus nombreux et plus volumineux. Les ions  $TBA^+$  seront donc plus fortement gênés dans leur migration et il est raisonnable de penser que la nature des agrégats aura aussi une importance.

Nous voyons que ceci est vérifié sur la courbe de variation du rayon de STOKES de l'ion  $TBA^+$ , fig.III.17. En effet, dans les solvants dont la fraction molaire est comprise entre 0 et 0,30 environ, nous pouvons observer l'intervention de deux phénomènes successifs et différents, mais qui agissent tous les deux dans le même sens et entraînent une augmentation du rayon de STOKES de l'ion.

Cependant, les propriétés spécifiques de l'ion  $TBA^+$  vont perturber ces deux phénomènes.

Pour  $0 < X < 0,1$ , les agrégats fluctuants de l'eau augmentent de taille et de stabilité, l'éthanol, agissant comme un cosolvant, s'introduit dans les cavités des agrégats et tend à les stabiliser. La structure de l'eau, au voisinage des ions  $TBA^+$ , sera plus compacte et de plus forte viscosité. L'ion migrera donc dans un solvant de viscosité plus forte et de structuration plus volumineuse et plus rigide, sa mobilité va donc diminuer fortement et corrélativement son rayon de STOKES augmentera fortement.

Lorsque  $X > 0,1$ , en raison de la basicité du solvant et du nombre de molécules d'éthanol à l'intérieur des cavités des agrégats fluctuants de l'eau, la structuration tridimensionnelle va se détruire et il apparaîtra des chaînes aqueuses sur lesquelles sont fixées des molécules d'éthanol. Cette nouvelle structuration explique l'augmentation de la

viscosité du solvant. La structure  $\beta$  au voisinage des ions  $TBA^+$  disparaît à cause de la diminution du nombre d'agrégats fluctuants, ce qui provoque une augmentation du volume partiel molaire de l'ion  $TBA^+$  et la formation d'une association hydrophobe cation-cation. La conductibilité de l'ion  $TBA^+$  va donc décroître : à cause de l'augmentation du volume de l'ion, de la diminution du nombre d'ions libres et parce que les ions  $TBA^+$  subissent une force de freinage supérieure dans un solvant contenant des chaînes que dans un solvant contenant des agrégats tridimensionnels.

Lorsque  $X > 0,3$ , un troisième phénomène tend à faire augmenter le rayon de STOKES de  $TBA^+$  : la forte association hydrophobe cation-cation et, comme les chaînes de la structure du solvant sont encore assez longues, la conductibilité va de nouveau décroître et sera minimale à  $X$  voisin de  $0,4$ .

Lorsque  $X \approx 0,4$ , environ, les paires  $TBA^+ - TBA^+$  commencent à se dissocier et les chaînes dans le solvant deviennent plus petites, le solvant devient un milieu continu, ce qui explique la forte décroissance de sa viscosité. L'augmentation du nombre d'ions libres et la diminution de la viscosité entraînent une forte décroissance du rayon de STOKES de  $TBA^+$ .

Il est remarquable d'observer que lorsque  $X$  est supérieur à  $0,75$  environ, fraction molaire d'éthanol à laquelle toutes les paires cation-cation disparaissent, la diminution du rayon de STOKES de  $TBA^+$  est sensiblement proportionnelle à celle de la viscosité, en accord avec notre hypothèse sur la disparition de ces paires.

En conclusion, dans les solvants mixtes eau-éthanol, il existe trois types de solvation des ions dont les domaines varient avec la nature de l'ion : une hydratation pure, une solvation mixte et une solvation par l'éthanol uniquement.

Nous avons montré :

- que l'ion  $\text{Na}^+$  semble presque complètement solvaté par l'éthanol dès  $X$  voisin de 0,40, alors que l'ion  $\text{I}^-$  ne l'est que dans l'éthanol pur.
- Que la linéarité de la variation du rayon de STOKES en fonction de l'inverse de la constante diélectrique n'était vérifiée que si la caractéristique ( $s$ ) des interactions ion-solvant était effectivement constante, c'est-à-dire que la solvation était constante.
- L'importance de l'effet de friction supplémentaire subit les gros ions ( $\text{TBA}^+$ ) dans les solvants structurés par des liaisons hydrogène. Cet effet de freinage étant en relation avec l'importance et la nature de la structuration du solvant.

Il résulte de plus de cette étude que les rayons de STOKES ne déterminent pas la dimension réelle des ions en solution, mais fournissent un paramètre de dimension d'ion pouvant servir d'élément de discussion qualitative de l'état des ions en solution. Cependant, comme l'ion  $\text{TBA}^+$  n'est pas solvaté, la variation du rayon de STOKES de cet ion nous permet d'expliquer qualitativement celle de la conductibilité.

## CONCLUSION



Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques de solutions diluées dans les solvants mixtes eau-éthanol dont la fraction molaire d'éthanol varie entre 0 et 1.

Des mesures de conductibilité et de nombres de transport ont été effectuées en solutions diluées dans le but de déterminer les rayons ioniques en solution de  $I^-$ ,  $Na^+$  et  $TBA^+$  à l'aide de l'équation de STOKES.

Les deux électrolytes (NaI et TBAI) ont été choisis à cause du rayon important de  $Na^+$  et  $TBA^+$  en solution, ce qui nous permettait de nous affranchir du facteur de correction dans la relation de STOKES.

Nous avons pris assez souvent l'iodure de potassium (KI) comme élément de comparaison, car il présente l'avantage d'être un sel homo-anionique et parce que  $K^+$  est un ion alcalin comme  $Na^+$ .

Les deux extrema de la courbe de conductibilité équivalente limite de NaI nous permettent de penser que la solvatation de NaI est hétéro-sélective. Par contre, la présence du minimum sur la courbe de variation de la conductibilité ionique limite de TBAI à une fraction molaire d'éthanol inférieure à 0,5, montre que cette condition formulée par KORTUM et WELLER, pour qu'il y ait une solvatation préférentielle d'un des ions par le solvant organique, n'est au mieux qu'une condition nécessaire et non suffisante.

Les interactions ion-solvant à courte distance (solvatation et propriétés structurales des ions) influencent fortement l'association et expliquent pourquoi les gros ions - faiblement solvatés - sont plus associés que les petits ions et sont associés dans les solvants de constante diélectrique élevée, dans lesquels le modèle de DEBYE et

la loi de BJERRUM ne prévoient pas d'association.

L'absence de termes tenant compte des interactions ion-solvant à courte distance (qui font varier la stabilité des paires d'ions) dans l'expression de la constante d'association explique les écarts à la linéarité observés sur la courbe représentant les variations du logarithme de la constante d'association en fonction de l'inverse de la constante diélectrique.

L'ion  $I^-$  influence l'association dans tout le domaine de solvant étudié, alors que l'ion  $Na^+$  n'intervient que dans les solvants de fraction molaire  $0 < X < 0,4$  et l'ion  $TBA^+$ , par son association hydrophobe, dans les solvants de composition moyenne.

La structure de l'eau au voisinage des ions  $TBA^+$  explique la forte association de TBAI. De plus, les iodures de tétraalkylammonium sont plus associés que les bromures dans les solvants hydroxyliques.

L'ion  $I^-$  est un puissant briseur de la structure de l'eau, ce qui explique que sa conductibilité est beaucoup plus affectée par sa solvation dans l'éthanol que dans l'eau. Par contre, la solvation de  $Na^+$  semble être le seul facteur influençant sa conductibilité. Celle de  $TBA^+$  est influencée par la structure du solvant (l'ion subissant une force de freinage supérieure à celle prévue par la loi hydrodynamique de STOKES), et par l'association hydrophobe (provoquant le minimum de sa conductibilité).

Les propriétés structurales des ions, dans les solvants mixtes eau-éthanol, sont fortement influencées par la solvation, la polarité et la nature des ions.

Les solvants mixtes eau-éthanol riches en eau ( $0 < X < 0,2$ ) permettent de différencier qualitativement et semi-quantitativement les propriétés

structurales des ions à l'aide des produits de WALDEN.

La détermination des rayons ioniques en solution et des nombres de solvatation à l'aide des rayons de STOKES est très difficile à cause du nombre de paramètres qui interviennent dans le calcul : détermination du rayon ionique "sec" en solution, solvant non continu, symétrie non sphérique à la surface de l'ion, forme - dimension - orientation et nature des molécules de solvant, solvatation homo- ou hétérosélective.

Les rayons de STOKES ne sont que des dimensions apparentes des ions en solution.

La distance minimale d'approche ( $a^0$ ) est aussi difficile à utiliser à cause de la désolvatation lors de la formation des paires d'ions et parce qu'il n'est pas possible actuellement de déterminer les contributions anionique et cationique à la dimension de la paire.

Les cinq facteurs qui semblent contrôler la solvatation des ions minéraux dans les solvants mixtes eau-éthanol sont : la basicité du solvant, la stabilité de la solvatation, la répulsion du groupement non polaire éthyle, les forces de dispersion de LONDON (entre le soluté et le solvant) et l'encombrement stérique.

Il existe trois types de solvatation - dont les domaines d'existence varient avec l'ion - : une hydratation pure, une solvatation mixte et une solvatation par l'éthanol uniquement.

L'ion  $TBA^+$  n'est pas solvatoé par électrostriction, cependant son rayon diminue avec l'addition d'éthanol. De plus, le rayon ionique en solution de  $TBA^+$  est inférieur au rayon ionique déterminé à partir de modèles moléculaires.

L'ion  $Na^+$  est déjà (presque) complètement solvatoé par l'éthanol à une fraction molaire voisine de 0,4, ce qui explique la variation linéaire du rayon de STOKES de  $Na^+$  en fonction de l'inverse de la constante

diélectrique pour  $X > 0,4$ .

La solvatacion de l'ion  $I^-$  semble "normale" : hydratation pure jusqu'à  $X$  voisin de 0,3, solvatacion mixte pour  $0,3 < X < 0,65$ , solvatacion par l'éthanol pour  $X$  supérieur à 0,65.

Les propriétés physicochimiques de l'ion  $I^-$  sont fortement influencées par le changement de la structure des solvants mixtes eau-éthanol à  $X$  voisin de 0,65 (conductibilité, association, solubilité).

Il ressort de plus de cette étude que les phénomènes de structuration et de déstructuration du solvant par les ions, en particulier dans le cas de  $TBA^+$ , sont comparables aux changements de structure observés, lorsque la température du solvant varie. De même, la promotion de structure de l'eau au voisinage des solutés non polaires doit être comparable à celle observée aux interfaces, qui explique la forte tension de surface de l'eau.

L'étude de la solvatacion des ions est encore qualitative, mais des mesures ultérieures (volume partiel molaire à dilution infinie et transport de solvant) permettront de déterminer plus précisément la dimension des ions en solution et la composition de la couche de solvatacion de ces ions.

====oOo=====

# BIBLIOGRAPHIE



1910. 10a R. LORENZ, *Z. Phys. Chem.*, 73, 252 (1910).
- 1923 23a J.A. WASAST-JERNA, *Soc. Sci. Fennica Comm. Phys. - Mat.*  
1, N° 37-38 (1923).
- 23b A.N. FRUMKIN, *Z. physik. Chem.*, 103, 43 (1923).
- 1926 26a V.M. GOLDSCHMIDT, *Skrifter Norske Videnskaps. Akad. Oslo*  
*Math. Nat. Kl. 1*, 21 (1926).
- 26b N.J. BJERRUM, *Kgl. danske Vidensk. Selsk., Mat.*  
*fysiske Medd.*, 7, N° 9 (1926).
- 1929 29a P. WALDEN et E.J. BIRR, *Z. Physik. Chem.*, A.144, 269 (1929).
- 1930 30a H. ULICH, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.*, 36, 504.  
(1930).
- 1931 31a H. LUND et N. BJERRUM, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 64, 210 (1931).  
voir aussi p. 167: *Practical Chemistry*, 3d Ed,  
Longmans London (1956).
- 31b A.F. SCOTT. *J. Phys. Chem.*, 35, 3379 (1931).
- 1932 32a L. ONSAGER et R.M. FUOSS, *J. Phys. Chem.*, 36, 2689 (1932).
- 1934 34a L.C. CONNELL, R.T. HAMILTON et J.A.V. BUTLER. *Proc. Roy. Soc.*  
(London), A.147, 118 (1934).
- 1935 35a R.M. FUOSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 2604 (1935).
- 35b W.H. ZACHARIASEN. *J. Chem. Physics*, 3, 158 (1935).
- 35c G. AKERLOF et H.E. NESSE. *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1746 (1935).
- 1937 37a G. AKERLOF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1916 (1937).
- 1938 38a G.G. HARVEY. *J. Chem. Physics.*, 6, 111 (1938).

- 1939 39a G.G.HARVEY, *J.Chem.Physics*, 7, 878 (1939).  
 39b J.CORDEBART, *J.Pharm.Chim.* 30, 263, (1939).  
 39c M.H.GORIN, *J.Chem.Physics*, 7, 405 (1939).  
 39d W.M.LATIMER, K.S.PITZER et C.M.SLANSKY, *J.Chem.Physics*,  
7, 108(1939).
- 1941 41a A.PRIETZSCHK, *Z.Physik.*, 117, 482 (1941).  
 41b E.DARMOIS, *J.Phys.Radium*, 12, 2 (1941).
- 1945 45a H.S.FRANK et M.W.EVANS, *J.Chem.Phys.*, 13, 567 (1945).
- 1948 48a J.MITCHELL, Jr. et D.M.SMITH, *Aquamey, Interscience  
 Publ. New York* (1948).  
 48b A.EUCKEN, *Z.Elektrochem, angew. physik.Chem.*, 52, 20  
 (1948).
- 1949 49a J. O'M. BOCKRIS. *Quart. Rev.*, 3, 173 (1949).
- 1950 50a R.MECKE, *Discuss. Faraday.Soc.*, 9, 161 (1950).  
 50b G.KORTÜM et A.WELLER, *Z. Naturforschg.*, 50, 451 (1950).  
 50c G.KORTÜM et A.WELLER, *Z. Naturforschg.*, 50, 590 (1950).
- 1952 52a J.COULSON, *Valence, Clarendon, Oxford* (1958) chap.12.
- 1953 53a R.W.GURNEY, *Ionic Processes in Solution. Mc Graw-Hill Gy, New  
 York* (1953).  
 53b B.R.HAMMOND et R.M.STOKES, *Trans. Faraday, Soc.*, 49,  
 890 (1953).  
 53c M.TALAT-ERBEN, *J.Chim.Phys.*, 50, 91 (1953).  
 53d R.PARSONS et M.A.V.DEVANATHAN, *Trans.Faraday.Soc.*, 49,  
 673 (1953).
- 1954 54a J.H.WANG., *J.Amer.Chem.Soc.*, 76, 4755 (1954).

- 1955 55a R.M.FUOSS et L.ONSAGER, *Proc.NatlAcad.Sci. U.S.*, 41, 274 (1010 (1955)).
- 55b F.X.HASSION et R.M.COLE. *J.Chem.Physic*23, 1756 (1955).
- 55c H.T.DENISON et J.B.RAMSAV, *J.Amer.Chem.Soc.*, 77, 2645 (1955).
- 1956 56a SUTTON, *Z.Elektrochem.*, 60, 1122 (1956).
- 56b W.R.GILKERSON, *J.Chem.Physics*, 25, 1199 (1956).
- 1957 57a R.M.FUOSS et L.ONSAGER. *J.Phys.Chem.*, 61, 668 (1957).
- 57b H.S.FRANK et W.V.WEN, *Discuss. Faraday Soc.*, 24, 133 (1957).
- 57c O.Va.SAMOILOV. *Discuss. Faraday Soc.*, 24, 141 (1957).
- 57d R.M.FUOSS et C.A.KRAUS, *J.Amer.Chem.Soc.*, 79, 3304 (1957).
- 57e R.M.FUOSS, *J.Amer.Chem.Soc.* 79, 3301 (1957).
- 57f E.A.MOELWYN-HUGHES, *Physical Chemistry*. Pergamon Press, New York (1957).
- 57g R.H.STOKES et R.A.ROBINSON, *Trans.Faraday Soc.*, 53, 301 (1957).
- 1958 58a H.S.FRANK, *Proc.Roy.Soc. (London)*, A 247, 481 (1958).
- 58b E.EBERIUS, *Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung*, Verlag Chemie, Weinheim (1958).
- 58c R.M.FUOSS, *J.Amer.Chem.Soc.*, 80, 5059 (1958).
- 58d H.S.HARNED et B.B.OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3.Ed. Reinhold. Publ.Corp., New York (1958).
- 58e H.STREHLOW et H.M.KOEPP, *Z.Elektrochem.*, 62, 373 (1958).
- 1959 59a R.A.ROBINSON et R.H.STOKES. *Electrolyte Solutions*, 2nd Ed., Butterworths, London (1959).
- 59b R.M.FUOSS et F.ACCASCINA. *Electrolytic Conductance*. Interscience, New York (1959).
- 59c G.TIBOR, *Magyar Fiz. Folyoirat*, 7, 19 (1959).
- 59d K.H.STERN et E.S.AMIS, *Chem.Rev.*, 59, 1 (1959).
- 59e R.M.FUOSS, *Proc. Natl. Acad.Sci.U.S.*, 45, 807 (1959).

- 1960 60a L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond*, 3rd. Ed.,  
Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1960).
- 60b D.S. BERNIS et R.M. FUOSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 5585 (1960).
- 60c B.S. GOURARY et F.J. ADRIAN, *Solid State Phys.*, 1k, 127 (1960).
- 1961 61a O. Ya. SAMOILOV, *Die Struktur wässriger Elektrolytlösungen  
und die Hydratation von Ionen*, Teubner, Leipzig  
(1961).
- 61b V. MBARJINI, *Trans. Faraday Soc.* 57, 1534 (1961).
- 61c P. MUKERJEE, *J. Phys. Chem.* 65, 740 (1961).
- 61d R.M. BOYD, *J. Chem. Physics*, 35, 1281 (1961).
- 1962 62a G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA, *J. Chem. Physics*, 36, 3482, (1962) (1962).
- 62b G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA, *J. Phys. Chem.*, 66, 1773 (1962).
- 62c A.J. PARKER, *Quart. Rev.*, 16, 163 (1962).
- 62d H. SCHNEIDER et H. STREHLOW, *Z. Elektrochem.*, 66, 309 (1962).
- 1963 63a R.M. DIAMOND, *J. Phys. Chem.* 67, 2513 (1963).
- 63b R.L. KAY, S.C. BLUM et S.I. SCHIFF, *J. Phys. Chem.*, 67, 1223 (1963).
- 63c S.W. BENSON et C.J. COPELAND, *J. Phys. Chem.*, 67, 1194 (1963).
- 63d I. BURAK et A. TREININ, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1490 (1963).
- 63e M.J. BLANDAMER et M.C.R. SYMONS, *J. Phys. Chem.*, 67, 1304 (1963).
- 63f J. PADOVA, *J. Chem. Physics*, 39, 1552 (1963).
- 63g P.H. ELWORTHY, *J. Chem. Soc.* 388 (1963).
- 63h R. ZWANZIG, *J. Chem. Physics*, 38, 1603 (1963).
- 1964 64a H.G. HERTZ, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 68, 907 - (1964).
- 64b M.A. COPLAN et R.M. FUOSS, *J. Phys. Chem.*, 68, 1177 (1964).
- 64c S. LINDENBAUM et G.E. BOYD, *J. Phys. Chem.*, 68, 911 (1964).
- 64d W.Y. WEN et S. SAITO, *J. Phys. Chem.*, 68, 2639 (1964).

- 64e E.J.PASSERON, *J.Phys.Chem.*, 68, 2728 (1964).
- 64f R.H.STOKES, *J.Amer.Chem.Soc.*, 86, 979, 982 (1964).
- 64g B.E.CONWAY, J.E.DESNOYERS et A.C.SMITH, *Phil.Trans.Ragy. Soc. (London)*, 265 A, 389 (1964).
- 64h E.GRUNWALD et E.PRICE, *J.Amer.Chem.Soc.*, 86, 4517 (1964).
- 1965
- 65a P.DEVRAINNE. Thèse, Lille (1965).
- 65b R.M.FUOSS, L.ONLAGER et J.F.SKINNER, *J.Phys.Chem.*, 69, 2581 (1965).
- 65c R.L.KAY et D.F.EVANS, *J.Phys.Chem.*, 69, 4216 (1965).
- 65d D.F.EVANS, C.ZAWOYSKI et R.L.KAY, *J.Phys.Chem.*, 69, 3878 (1965).
- 65e J.E.DESNOYERS, C.JOLICOEUR et G.E.PELLETIER. *Can.J.Chem.*, 42, 3232 (1965).
- 65f B.E.CONWAY, R.E.VERRALL et J.E.DESNOYERS. *Z.physik.Chem.* 230, 157 (1965).
- 65g E.GLUECKAUF, *Trans.Faraday Soc.*, 61, 914 (1965).
- 65h D.R.ROSSEINSKY, *Chem.Rev.*, 65, 467 (1965).
- 65i J.E.DESNOYERS, R.E.VERRALL et B.E.CONWAY; *J.Chem.Physics*, 43, 243, (1965).
- 65j C.F.WELLS. *Trans. Faraday Soc.*, 61, 2194 (1965).
- 1966
- 66a E.WICKE. *angew.Chem. internatl. Edit.*, 5, 106, (1966).
- 66b F.FRANKS et D.J.G.IVES, *Quart.Rev.*, 20, 1 (1966).
- 66c M.C.JUSTICE et J.C.JUSTICE, *C.R.Acad.Sci.Paris*, 262, 608 (1966).
- 66d D.F.EVANS et R.L.KAY, *J.Phys.Chem.*, 70, 366 (1966).
- 66e R.L.KAY et D.F.EVANS, *J.Phys.Chem.*, 70, 2325 (1966).
- 66f T.C.WADDINGTON, *Trans.Faraday Soc.*, 62, 1482 (1966).
- 66g B.E.CONWAY, *Ann.Rev.Phys.Chem.*, 17, 481 (1966).
- 66h E.PRICE, dans *The Chemistry of non-aqueous Solvents (tome I)* J.J.Lagowski Ed., Academic Press, New York (1966).
- 66i R.GOPAL et A.K.RASTOGI, *J.Indian Chem. Soc.*, 43, 269(1966).

- 1967      67a    R.M.FUOSS et K.L.HSIA, *Proc.Natl. Acad.Sci. U.S.* 57,  
1550 (1967).
- 67b    F.FRANKS et D.L.CLARKE, *J.Phys.Chem.*, 71, 1155 (1967).
- 67c    R.BURY et J.C.JUSTICE, *J.Chim.Phys.*, 64, 1497 (1967).
- 1968      68a    H.DELEPIERRE, D.E.S. Lille (1968).
- 68b    R.M.FUOSS, *Rev. Pure and Appl.Chem.*, 18, 125 (1968).
- 68c    K.L.HSIA et R.M.FUOSS, *J.Amer.Chem.Soc.*, 90, 3055 (1968).
- 68d    R.A.HORNE et R.P.YOUNG, *J.Phys.Chem.*, 72, 1763 (1968).
- 68e    J.C.JUSTICE, *J.Chim.Phys.*, 65, 353 (1968).
- 68f    D.F.EVANS et P.GARDAM, *J.Phys.Chem.* 72, 3281 (1968).
- 68g    I.LEE et J.B.HYNE, *Can.J.Chem.* 46, 2333 (1968).
- 68h    A.D.PETHYBRIDGE et J.E.PRUE, *Ann. Repts.*, 65(A), 145 (1968).
- 68i    R.L.KAY, G.P.GUNNINGHAM et D.F.EVANS, *Hydrogen-Bonded  
Solvent Syst.*, *Proc.Symp.* 249 (1968).
- 1969      69a    J.P.DEMEY et J.M.HOCHART, D.E.A. Lille (1969).
- 69b    M.S.SYFILIN, *RUSS. J.Phys.Chem.*, 43, 888 (1969).
- 69c    H.G.HERTZ, B.LINDMAN et V.SIEPE, *Ber.Bunsenges.physik.  
Chem.*, 73, 542 (1969).
- 69d    J.E.DESNOVERS et C.JOLICOEUR dans *Modern Aspects of Elec-  
trochemistry*. N°5, Plenum Press (1969).
- 69e    G.E.WALRAFEN, *J.Chim.Phys.*, N°Sp., 189 (1969).
- 69f    H.STREHLOW et H.SCHNEIDER, *J.Chim.Phys.*, N°Sp., 118 (1969).
- 1970      70a    N.LAIKEN et G.NÉMETHY, *J.Phys.Chem.*, 74, 3501 (1970).
- 70b    M.J.BLANDAMER, *Quart. Rev.*, 24, 169 (1970).
- 70c    H.G.HERTZ, *angew.Chem., Internatl. Edit.*, 9, 124 (1970).
- 1971      71a    G.DELESALLE, Thèse, Lille (1971).

