

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE - PHYSIQUE

**ETUDE CALORIMETRIQUE ET CONDUCTIMETRIQUE
DE L'ASSOCIATION DES ALCOOLS
ET DE LA COMPLEXATION ALCOOL - AMINE**

Thèse de Doctorat

Luc LAMBERTS

Aspirant au F. N. R. S.

Novembre 1962



Examineurs :

Messieurs les Professeurs : P. PUTZEYS ✓

J.C. JUNGERS ✓

A. BRUYLANTS X

M. VAN MEERSSELD ✓

P. RUYSKENS .

Qu'il me soit permis d'exprimer
ici ma profonde gratitude à Monsieur
le Professeur Huyskens pour la forma-
tion scientifique qu'il m'a permis
d'acquérir dans son laboratoire.

Je remercie Messieurs les Profes-
seurs Smets et Fripiat d'avoir aim-
ablement mis à ma disposition certains
appareils indispensables à la poursui-
te de mes travaux.

Mes remerciements vont également à
Madame Huyskens qui m'a encouragé dans
mes recherches.

Enfin, je suis reconnaissant à
l'I.R.S.I.A. de m'avoir accordé deux
bourses de spécialisation et au F.N.R.S.
de m'avoir confié un mandat d'Aspirant.

R E S U M E

=====

L'interaction par lien hydrogène entre molécules voisines est responsable de nombreuses propriétés des liquides présentant un phénomène d'association. Son caractère énergétique, de l'ordre de quelques kilocalories, en fait une force de liaison fugace dont la présence peut cependant faciliter des phénomènes, tel le passage du courant électrique par les solutions associées.

* *

*

Le présent travail montre de quelle manière l'on peut tenter d'évaluer l'énergie de la liaison hydrogène dans l'association des alcools et la complexation alcool-amine. L'enthalpie de la liaison se révèle comme étant une indication directe de la complexité des structures faisant intervenir des liens hydrogène. C'est pourquoi, au départ des seules données calorimétriques, il est possible d'estimer non seulement l'énergie de la complexation mais aussi la valeur de sa constante d'équilibre. De même, dans l'association des alcools, les données calorimétriques démontrent la présence d'associats cycliques et prouvent qu'il s'agit de trimères cycliques.

L'influence de l'ordre réalisé par les liaisons hydrogène au sein du liquide sur ses propriétés macroscopiques est mise en évidence lorsque l'on compare la conductivité de la substance associée et la structure des associats. Ainsi, dans le cas des alcools butyliques, nous montrons que le transport du courant est rendu aisé par la longueur des associats.

S A M E N V A T T I N G

=====

De interactie die optreedt tussen naburige molekulen, langs een waterstofbrug, is verantwoordelijk voor talrijke eigenschappen die in de geassocieerde vloeistoffen aanwezig zijn. Een kortstondige bindingskracht ontstaat, maar kan nochtans de stroomdoorgang door de geassocieerde oplossingen merkbaar vergemakkelijken.

* *

*

In dit werk tonen wij aan hoe de energie van de waterstofbrug in de associatie van alcoholen en in de complexen tussen alcohol en amine kan geschat worden. Uit de bindingsenthalpie blijkt zeer vlug de complexiteit der structuren die door waterstofbruggen ontstaan. De calorimetrische metingen zullen ons alzo niet alleen de komplexatiewarmte geven, maar ook de waarde van het evenwicht. De metingen van de associatie van alcoholen leveren calorimetrische waarden waaruit blijkt dat cyclische associaten, blijkbaar trimeren, tegenwoordig zijn.

De waterstofbrug verwezenlijkt een zekere orde in deze vloeistof, waardoor makroscopische eigenschappen worden beïnvloed. Dit wordt aan het licht gebracht wanneer men de geleidbaarheid van de geassocieerde substantie vergelijkt met de structuur van het associaat. Dit wordt duidelijk aangetoond bij de butanolen, waar de ketenlengte de stroomdoorgang vergemakkelijkt.

I. ETUDE CALORIMETRIQUE DE L'ASSOCIATION DES ALCOOLS ET DE LA COMPLEXATION ALCOOL - AMINE.

=====

INTRODUCTION.

Une des propriétés thermodynamiques remarquables de la liaison hydrogène est l'abaissement d'enthalpie auquel elle donne lieu.⁽¹⁾

Plusieurs travaux, tels que ceux de Wolf ⁽²⁾, de Eucken ⁽³⁾, de Mecke ⁽⁴⁾ et de Prigogine ⁽⁵⁾, ont ainsi permis, dans le cas de l'autoassociation des alcools, de déterminer, à partir des chaleurs de dilution des alcools, l'enthalpie de liaison des ponts hydrogène O-H...O.

La méthode calorimétrique a été appliquée par Vinogradov ⁽⁶⁾ au cas de la complexation pyrrole-pyridine.

La présente étude a pour objet la détermination de l'enthalpie de liaison O-H...O des associés d'alcool et O-H...N des complexes alcool-amine. La possibilité de déduire des seules mesures calorimétriques la valeur de la constante d'équilibre de complexation a été utilisée pour les mélanges alcool-amine en solution dans le cyclohexane.

⁽¹⁾ G.C. Pimentel and A.L. McCellan, "The Hydrogen Bond" Freeman and Co. 206, San Francisco and London, 1960.

⁽²⁾ K.L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Z. physik. Chem. B, 28, I, (1935) ; K.L. Wolf, Trans. Faraday Soc., 33, 179 (1937).

⁽³⁾ A. Eucken, Z. Elektrochem., 52, 255 (1948).

⁽⁴⁾ R. Mecke, Naturwissenschaften 31, 248 (1943) ; Z. Elektrochem., 52, 107, 269, (1948) ; Disc. Faraday Soc., 1950, N° 9, 161.

⁽⁵⁾ I. Prigogine, Bull. Soc. Chim. Belg., 50, 153 (1941).

⁽⁶⁾ S.N. Vinogradov and R.H. Linell, J. Chem. Phys., 23, 93 (1955).

A. ENTHALPIE DU PONT HYDROGENE DES ASSOCIATS D'ALCOOL.

=====

I) PARTIE EXPERIMENTALE.

Appareillage et Technique des Mesures.

La méthode classique de détermination des chaleurs de mélange par calorimétrie adiabatique (⁷ ⁸) a été appliquée à la dilution des alcools dans un solvant inerte.

Le récipient calorimétrique est réalisé par un vase isolant type "Dewar" d'un volume de 300 ml.. Le mélange est assuré en cassant dans le calorimètre une ampoule en verre fin. La variation de température est estimée au moyen d'un thermomètre "Beckmann" gradué au centième de degré. La mesure de la capacité calorifique des mélanges se fait grâce à une résistance de chauffe placée dans le mélange et soigneusement étalonnée.

Les précautions habituelles sont observées pour assurer l'adiabaticité du mélange, éviter la distillation de ses composants ou encore contrôler l'influence thermique du système d'agitation.

Expérimentalement un volume variable, pouvant atteindre 8 ml. d'alcool pur ou d'une solution d'alcool dans un solvant inerte, est mélangé à 150 ml. de ce solvant. L'abaissement de température qui en résulte provient de la rupture des autoassociats d'alcool. L'énergie absorbée, Q_d , exprimée en calories, est :

$$Q_d = c \Delta T_d \quad (1)$$

où c est la capacité calorifique du système.

La dilution obtenue est de l'ordre de 0,05 M./L. ; l'absence de phénomène thermique, en ajoutant une nouvelle quantité de solvant, permet de négliger la présence d'autoassociats d'alcool à la concentration de 0,05 M./L.

Les mesures sont effectuées à la température de 20°C.

(⁷) "Technique of Organic Chemistry" A. Weissberger Editor, Interscience Publishers Inc., New-York, Vol.I. Part I., 523 (1959).

(⁸) G.F. Zellhoefer and M.J. Copley, J. Am. Chem. Soc., 60, 1343 (1938).

II) CALCULS

L'enthalpie du lien hydrogène de l'associat d'alcool peut s'estimer en divisant la chaleur de dilution par le nombre de liens présent dans la solution ou dans l'alcool de départ.

Diverses méthodes physicochimiques permettent de caractériser, sur tout le domaine de concentration, le degré d'association homogène en précisant la fraction de molécules non impliquées dans un associat ; on définit ainsi :

$$\alpha = \frac{C_I}{C_A} \quad (2)$$

C_I : concentration en monomolécules.

C_A : concentration théorique totale de l'alcool.

I. Approximation de la loi de Mecke-Kempton.

.....

En admettant la validité de la loi de Mecke-Kempton (⁹, ¹⁰) qui suppose égales entre elles les constantes d'équilibre entre monomolécule et polymolécule, quel que soit le nombre de molécules de cette dernière, l'on a la relation :

$$\alpha f^2 = 1 \quad (3)$$

où f est le nombre moyen d'unité par polymolécule.

Le nombre de liens hydrogène par litre sera en admettant une association par chaînes linéaires (¹¹) :

$$N = (f - 1) \sum C_i = (1 - 1/f) C_A \quad (4)$$

ou en tenant compte de (3) :

$$N = (1 - \sqrt{\alpha}) C_A \quad (5)$$

L'enthalpie d'association en kcal/M. serait alors :

$$\Delta H = Q_d'/N \quad (6)$$

(⁹) R. Mecke, und H. Kempton, Naturwissenschaften, 27, 583 (1939).

(¹⁰) J. Kreuzer, Z. phys. Chem., B53, 213 (1943).

(¹¹) I. Prigogine et R. Defay, "Thermodynamique Chimique", 434 Liège 1950.

où Q_d' est la chaleur de dilution en kcal. d'un litre de solution de concentration C_A en alcool.

Notons d'abord que de nombreux travaux (¹²⁻¹⁹) ont été publiés sur les chaleurs de dilution des alcools dans divers solvants ; exception faite de ceux signalés à l'introduction, ces études calorimétriques ne visent que la détermination des chaleurs d'excès sans tentative d'évaluer l'énergie de la liaison hydrogène de l'alcool.

Nous avons groupé dans les tableaux qui suivent les résultats des différentes mesures ainsi que les ΔH calculés grâce aux équations (5) et (6).

a) Dilutions dans le tétrachlorure de carbone.

Les valeurs de α , déterminées par spectroscopie infra-rouge, ont été recherchées dans la littérature. Lorsque plusieurs travaux sont signalés la moyenne des valeurs a été faite.

TABLEAU I.

Alcool méthylique (CCl_4) 20°C. (²⁰⁻²²)

C_A	Q_d	Q_d'	α	N	ΔH
1,00	-23,076	-2,884	0,150	0,613	-4,71
1,00	-23,605	-2,950	0,150	0,613	-4,81
1,00	-24,795	-3,099	0,150	0,613	-5,06
1,00	-24,266	-3,033	0,150	0,613	-4,95
1,00	-23,241	-2,893	0,150	0,613	-4,72

Valeur moyenne : $\Delta H = -4,85 \text{ kcal./M.}$

(¹²) G. von Elbe, J. Chem. Phys., 2, 73 (1934).

(¹³) J.A. Barker, J. Chem. Phys., 20, 1526 (1952).

(¹⁴) R. Thacker and J.S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., 50, 1036 (1954).

(¹⁵) A.G. Williamson and R.L. Scott, J. Phys. Chem., 64, 440 (1960).

(¹⁶) J.R. Goates, R.L. Snow and H.R. James, J. Phys. Chem., 65, 335 (1961).

(¹⁷) I. Brown and W. Fock, Australian J. Chem., 14, 387 (1961).

(¹⁸) R.V. Mrazek and H.C. Van Ness, Am.Inst.Chem.Engrs.Journal, 7, 190 (1961).

(¹⁹) G.C. Paraskevopoulos and R.W. Missen, Trans. Faraday Soc., 58, 869 (1962).

(²⁰) E.G. Hoffmann, Z. phys. Chem., B53, 179 (1943).

(²¹) R. Mecke, Z. Elektrochem., 52, 107, 274 (1943).

(²²) I. Prigogine, V. Mathot et A. Desmyter, Bull.Soc.Chim.Belg., 58, 547 (1949).

TABLEAU II.

Alcool éthylique (CCl_4) 20°C. (²⁰, ²³ - ²⁵)

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
0,974	-23,243	-2,905	0,155	0,591	-4,91
0,974	-23,277	-2,972	0,155	0,591	-5,03
0,974	-23,243	-2,905	0,155	0,591	-4,91
0,974	-23,276	-2,987	0,155	0,591	-4,90

Valeur moyenne : $\Delta H = -4,94 \text{ kcal./M.}$

TABLEAU III.

Alcool Butylique n. (CCl_4) 20°C. (²⁰, ²⁶)

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
0,978	-24,547	-3,068	0,190	0,551	-5,57
0,978	-24,617	-3,077	0,190	0,551	-5,58
0,974	-25,938	-3,242	0,190	0,551	-5,88
0,975	-25,312	-3,164	0,190	0,551	-5,74

Valeur moyenne : $\Delta H = -5,69 \text{ kcal./M.}$

TABLEAU IV.

Alcool butylique s. (CCl_4) 20°C. (²⁷)

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
0,955	-18,636	-2,329	0,375	0,370	-6,29
0,955	-19,074	-2,384	0,375	0,370	-6,44
0,950	-20,416	-2,553	0,375	0,370	-6,54

Valeur moyenne : $\Delta H = -6,43 \text{ kcal./M.}$

(²³) E. Becker, U. Liddel and J.N. Shooley, J. Mol. Spectroscopy, 2, I (1958).

(²⁴) B. Ya Levin, Zhur. Fiz. Khim., 28, 1399 (1954).

(²⁵) R. Mecke und H. Nückel, Naturwissenschaften, 31, 348 (1943).

(²⁶) P. Huyskens, Th. Zeegers-Huyskens et J.J. Capart, Bull. Soc. Chim. Belg., 68, 515 (1959).

(²⁷) Th. Zeegers-Huyskens, Thèse de doctorat, Louvain, décembre 1959.

TABLEAU V.

Alcool butylique t. (CCl_4) 20°C. ⁽²⁷⁾

Chaque ligne représente le résultat moyen d'au moins deux mesures.

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
8,372	-31,142	-35,795	0,080	6,003	-5,96
6,455	-29,225	-25,636	0,108	4,330	-5,92
4,144	-28,101	-15,189	0,160	2,484	-6,11
2,072	-26,712	-7,029	0,255	1,024	-6,86
0,965	-21,781	-2,674	0,388	0,364	-7,30
0,510	-9,190	-1,148	0,535	0,137	-8,38

Valeur moyenne à IM./L. = -7,30 kcal./M.

TABLEAU VI.

Alcool hexylique n. (CCl_4) 20°C. ⁽²⁸⁾

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
0,990	-22,282	-2,785	0,254	0,491	-5,67
0,990	-23,009	-2,876	0,254	0,491	-5,85
0,990	-22,480	-2,810	0,254	0,491	-5,72

Valeur moyenne : $\Delta H = -5,75$ kcal./M.

TABLEAU VII.

Alcool octylique n. (CCl_4) 20°C. ⁽²⁹⁾

Chaque ligne représente le résultat moyen d'au moins deux mesures.

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
6,334	-31,076	-24,084	0,037	5,113	-4,71
4,907	-28,762	-18,556	0,055	3,751	-4,95
3,733	-28,960	-14,127	0,070	2,743	-5,15
2,516	-28,960	-9,099	0,095	1,736	-5,24
1,260	-24,530	-3,893	0,167	0,745	-5,23
0,977	-24,266	-3,033	0,207	0,528	-5,74
0,633	-14,613	-1,826	0,283	0,295	-6,19
0,429	- 8,331	-1,041	0,357	0,169	-6,16

⁽²⁸⁾ G. Gillerot, Thèse de doctorat, Louvain, septembre 1962.⁽²⁹⁾ N.D. Coggeshall and E.L. Sailer, J. Am. Chem. Soc., 73, 5414 (1951).

Valeur moyenne à I.M./L. : $\Delta H = -5,75 \text{ kcal./M.}$

b) Dilutions dans le cyclohexane.

Les valeurs de α ont été déterminées par résonance magnétique nucléaire pour les alcools butyliques. La méthode d'estimation de α au moyen des coefficients d'activité ^(30, 31) a été appliquée aux résultats de Washburn pour le système alcool éthylique-cyclohexane. ⁽³²⁾

TABLEAU VIII.

Alcool éthylique (C_6H_{12}) 20°C. ⁽³⁰⁻³²⁾

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
0,984	-29,421	-3,677	0,099	0,675	-5,44
0,984	-27,484	-3,435	0,099	0,675	-5,09
0,984	-28,918	-3,675	0,099	0,675	-5,35

Valeur moyenne $\Delta H = -5,29 \text{ kcal./M.}$

TABLEAU IX.

Alcool butylique n. (C_6H_{12}) 20°C. ⁽³³⁾

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
0,985	-30,928	-3,866	0,130	0,629	-5,86
0,985	-31,359	-3,919	0,130	0,629	-6,32
0,985	-31,789	-3,973	0,130	0,629	-6,22
0,985	-30,138	-3,767	0,130	0,629	-5,99

Valeur moyenne $\Delta H = -6,10 \text{ kcal./M.}$

TABLEAU X.

Alcool butylique s. (C_6H_{12}) 20°C. ⁽³³⁾

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
0,981	-30,928	-3,866	0,214	0,527	-7,33
0,981	-29,278	-3,659	0,214	0,527	-6,94
0,981	-29,421	-3,677	0,214	0,527	-6,97

Valeur moyenne $\Delta H = -7,08 \text{ kcal./M.}$

⁽³⁰⁾ A. Niini, Ann.Acad.Sci.Fennicae, A55, N°8 (1940) ; Physik.Ber., 22, 1622 (1941)

⁽³¹⁾ I. Prigogine et A. Desmyter, Trans. Faraday Soc., 47, 1137 (1951).

⁽³²⁾ R. Washburn and H. Handorf, J.Am.Chem.Soc., 57, 441 (1935).

⁽³³⁾ R. Henry, Thèse de doctorat, Louvain, novembre 1961.

TABLEAU XI.

Alcool butylique t. (C_6H_{12}) 20°C. (³³)

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
0,998	-32,293	-4,036	0,257	0,492	-8,20
0,998	-29,778	-3,722	0,257	0,492	-7,56
0,998	-30,282	-3,785	0,257	0,492	-7,69

Valeur moyenne $\Delta H = -7,82 \text{ kcal./M.}$

c) Dilutions dans le benzène.

La méthode de résonance magnétique nucléaire a permis, ici aussi, la détermination de

TABLEAU XII.

Alcool butylique n. (C_6H_6) 20°C. (³³)

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
1,004	-15,075	-1,884	0,450	0,330	-5,71
1,004	-14,515	-1,814	0,450	0,330	-5,49
1,004	-14,515	-1,814	0,450	0,330	-5,49

Valeur moyenne $\Delta H = -5,57 \text{ kcal./M.}$

TABLEAU XIII.

Alcool butylique s. (C_6H_6) 20°C. (³³)

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
0,977	-13,673	-1,709	0,550	0,252	-6,78
0,977	-12,411	-1,551	0,550	0,252	-6,15
0,977	-12,341	-1,542	0,550	0,252	-6,11

Valeur moyenne $\Delta H = -6,35 \text{ kcal./M.}$

TABLEAU XIV.

Alcool butylique t. (C_6H_6) 20°C. (³³)

C_A	Q_d	Q'_d	α	N	ΔH
0,977	-13,112	-1,639	0,562	0,244	-6,72
0,977	-12,201	-1,525	0,562	0,244	-6,25
0,977	-12,761	-1,595	0,562	0,244	-6,53

Valeur moyenne $\Delta H = -6,50 \text{ kcal./M.}$

Le tableau XV résume les enthalpies de liaison des alcools calculées dans les divers solvants en admettant le système de Mecke-Kempton. Dans une annexe à ce tableau, nous avons ajouté les meilleures valeurs trouvées pour ces systèmes dans la littérature, avec l'indication de la méthode employée. (I.R. : spectrographie infra-rouge ; cal. : calorimétrie ; M.D. : moment dipolaire ; Th. : tension de vapeur). Seules ont été prises en considération les valeurs obtenues à 20°C.

La valeur du pKa de l'alcool est présentée dans la dernière colonne de ce tableau. Ces valeurs ont été mesurées dans l'eau à 25°C, par Ballinger et Long ou interpolées à partir des études de Hyne et Hyne (³⁴) et de Soloway et Rosen (³⁵). Dans ce dernier cas, les valeurs sont marquées °.

TABLEAU XV.

Enthalpies moyennes d'autoassociation des alcools en kcal./M. à 20°C., d'après l'hypothèse de Mecke-Kempton et pKa de l'alcool à 25°C. dans l'eau d'après les mesures de Ballinger (³⁶)

	CCl ₄	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₆	pKa
MeOH	-4,85 (a)			15,5
EtOH	-4,94 (b)	-5,29 (e)		16,0
BuOH n.	-5,69 (c)	-6,10	-5,57	16,3 °
BuOH s.	-6,43	-7,08	-6,35	16,9 °
BuOH t.	-7,30 (d)	-7,82	-6,50	17,0 °
HexOH n.	-5,75			16,1
OctOH n.	-5,74			

(a) I.R. : -4,68 (²⁵) ; -5,20 (²¹) ; -9,2 dimère (³⁷) ; -9,4 dimère (³⁸) ;
cal. : -5,15 (²¹) ; Th. : 5,5 (³⁹) ; -3,6 (⁴⁰) ;

(b) I.R. : -4,7 (⁴¹) ; -7,2 dimère (³⁷) ; -7,4 dimère (³⁸) ; M.D. : -4 (⁴¹) ;
Th. : -5,5 (⁴⁰)

(c) I.R. : -6 (²⁴)

(d) I.R. : -5,3 (²⁰) ; -4,8 dimère (³⁷) ; -4,8 dimère (³⁸)

(e) Th. : -5,3 (MeC₆H₁₁) (⁴³)

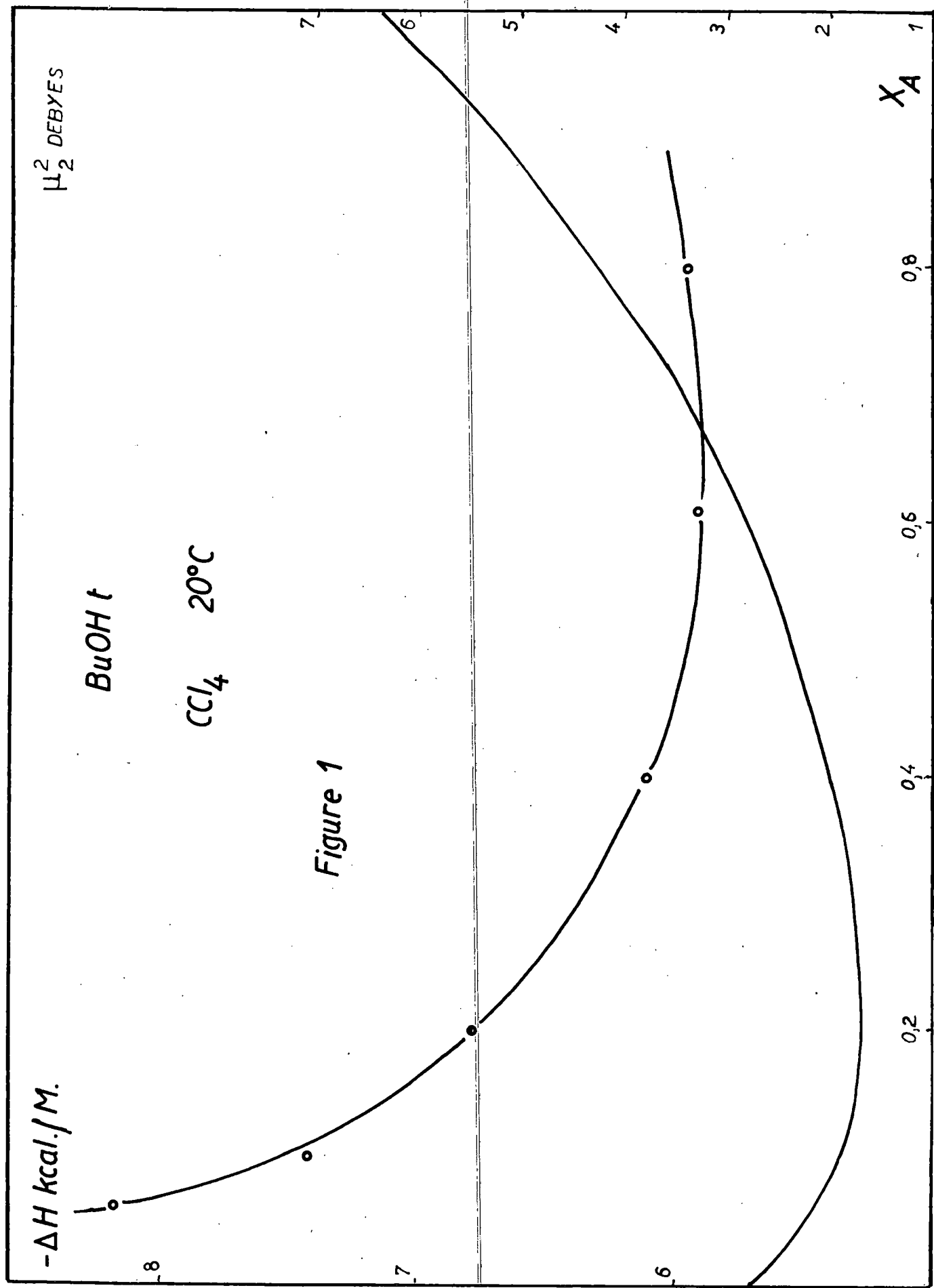
1° Comparaison des différents alcools dans un même solvant.

Dans un même solvant, les alcools tertiaires possèdent une énergie d'association supérieure à celle des alcools secondaires dont l'énergie d'association est supérieure à celle des alcools primaires.

Divers facteurs peuvent influencer l'enthalpie d'association des alcools; longueur de liaison, acidité, structures des associés, etc.... L'on peut admettre que les variations des énergies d'association des alcools proviennent, surtout, d'une estimation fautive du nombre de ponts hydrogène au moyen de l'équation (4). L'étude du moment dipolaire de l'alcool en solution (⁴⁴, ⁴⁵), certaines propriétés du spectre de résonance magnétique nucléaire (⁴⁶, ⁴⁷), ou infra-rouge (⁴⁸, ⁴⁹) ont en effet permis de mettre en évidence la présence d'associats à structure cyclique. C'est surtout dans le domaine des faibles concentrations en alcool que ces associés cycliques se présentent en mélange avec d'autres associés linéaires. La proportion de ces structures cycliques doit être importante au voisinage de la concentration molaire en alcool.

Dans le cas des associés cycliques, le nombre de ponts hydrogène par associé n'est plus $(f - 1)$ mais f . Le calcul des énergies des associés d'alcool selon la formule (4) doit donc donner une valeur d'autant plus élevée que le pourcentage de cycles devient plus important. Ceci est mis en évidence lorsque l'on compare l'évolution de la chaleur de liaison calculée d'après (4) et le moment dipolaire de l'alcool en solution.

-
- (³⁴) J. Hyne and M. Hyne, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5266 (1952).
 - (³⁵) S. Soloway and P. Rosen, *Science*, 121, 832 (1955).
 - (³⁶) P. Ballinger and F.A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 795 (1960).
 - (³⁷) U. Liddel and E.D. Becker, *Spectrochim. Acta*, 10, 70 (1957).
 - (³⁸) J.G. Davis, K.S. Pitzer and C.N. Rao, *J. Phys. Chem.*, 64, 1744 (1957).
 - (³⁹) A. Bondi and D.J. Simkin, *J. Chem. Phys.*, 25, 1073 (1956).
 - (⁴⁰) A. Ens and F.E. Murray, *Can. J. Chem.*, 35, 170 (1957).
 - (⁴¹) I. Prigogine, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 52, I (1943).
 - (⁴²) G. Oster, *Bull. Soc. Chim. France*, 1949 D, 353.
 - (⁴³) C.B. Kretschmer and R. Wiebe, *J. Chem. Phys.*, 22, 1697 (1954).
 - (⁴⁴) P. Huysken and F. Gracoo, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 69, 422 (1960).
 - (⁴⁵) P. Huyskens, R. Henry et G. Gillerot, *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, 720.
 - (⁴⁶) C. Reid and T.M. Connor, *Hydrogen Bonding, Papers Symp. Ljubljana 1957*, 77 (Pub. 1959).



Les figures 1 et 2 illustrent cette conclusion dans le cas des solutions d'alcool butylique tertiaire ou octylique normal dans le tétrachlorure de carbone. La valeur enthalpique se relève à mesure que le moment dipolaire de l'alcool en solution μ_2 s'abaisse. L'on sait que le moment dipolaire des structures cycliques doit être négligeable.

2° Comparaison des différents solvants.

La comparaison des énergies d'association des alcools butyliques dans les trois solvants est intéressante. Remarquons que, bien que les valeurs de α aient été obtenues par des méthodes de spectroscopie infra-rouge, hertzienne ou de tension de vapeur, l'allure des résultats ne varie pas avec le solvant. A même concentration en alcool : $\Delta H \text{ BuOH t.} > \Delta H \text{ BuOH s.} > \Delta H \text{ BuOH n.}$ D'un solvant à l'autre, nous aurons pour une même concentration en alcool : $\Delta H \text{ C}_6\text{H}_6 < \Delta H \text{ CCl}_4 < \Delta H \text{ C}_6\text{H}_{12}$.

Ces ordres d'énergie d'association proviennent de la présence d'associats cycliques favorisés par l'encombrement de l'alcool (⁴⁴) et, pour un même alcool, défavorisés par le tétrachlorure de carbone et encore plus par le benzène.

L'effet plus important pour ces deux derniers solvants que pour le cyclohexane a été interprété par l'existence d'un phénomène de complexation entre l'alcool et le solvant. Différents travaux ont en effet mis en évidence une interaction $\text{RO-H} \cdots \text{ClCCl}_3$ (⁵⁰⁻⁵³) ou même $\text{ClCCl}_3 \cdots \text{R-OH}$ (⁵⁴) dans le tétrachlorure de carbone et $\text{RO-H} \cdots \pi$ dans le benzène. (^{44, 45, 55-57}).

(⁴⁷) W. Saunders and J.B. Hyne, J. Chem. Phys., 29, 253 (1958).

(⁴⁸) M. Van Thiel, E.D. Becker and G.C. Pimentel, J. Chem. Phys., 27, 95, 486 (1957).

(⁴⁹) E.D. Becker, Hydrogen Bonding, Papers Symp. Ljubljana 1957, 155 (Pub. 1959).

(⁵⁰) A. Kuboyama and S. Nagakura, J. Am. Chem. Soc., 77, 2644 (1955).

(⁵¹) U. Liddel and E.D. Becker, J. Chem. Phys., 25, 173 (1956).

(⁵²) M. Martin et M. Quilbeuf, Compt. Rend., 252, 4151 (1961).

(⁵³) J.E.A. Otterstedt and R. Missen, Trans. Faraday Soc., 58, 879 (1962).

(⁵⁴) Z. Kecki, Spectrochim. Acta, 18, 1155 (1962).

(⁵⁵) R. Freymann, Ann. Phys., 20, 243 (1933).

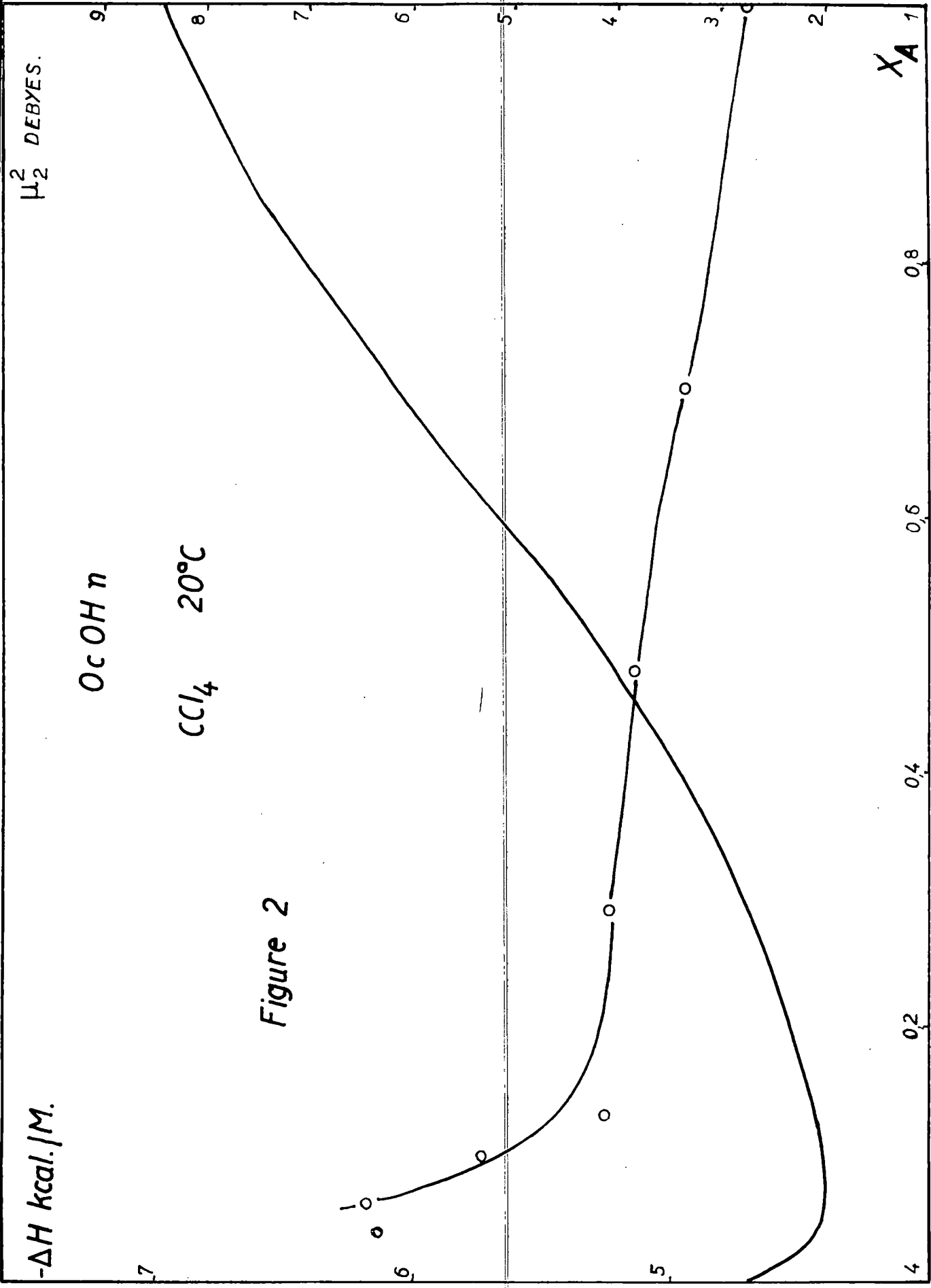


Figure 2

II. Correction pour les chaînes fermées.

.....

Les conclusions qualitatives précédentes qui démontrent l'existence de phénomènes supplémentaires dus à la cyclisation des chaînes hydroxyliques peuvent être rendues plus quantitatives par la comparaison avec les données concernant l'importance de ces cycles. Il semble bien en effet (²⁸, ²⁹, ⁵⁸, ⁵⁹) que le phénomène d'association doive faire intervenir au moins trois constantes d'équilibre :

K_2 correspondant à la formation des dimères ouverts.

K_3 correspondant aux divers allongements ultérieurs des chaînes ouvertes, supposés conformes à l'hypothèse de Mecke-Kempton pour autant que le domaine de concentration soit suffisamment réduit pour considérer l'effet de solvant comme constant.

K_f correspondant à la fermeture des associés ; c'est la constante de cyclisation. Soit j le nombre moyen d'unités par cycle.

L'expression de la concentration en alcool associé devient alors :

$$C_{\text{ass.}} = C_f + C_{20} + C_{30} + C_{40} + \dots \quad (7)$$

où C_f est la concentration des associés fermés
et C_{20} la concentration en dimères ouverts.

Chacune de ces concentrations peut être reliée à la concentration en monomolécules C_I grâce aux équations :

$$C_{20} = K_2 C_I^2 \quad (8)$$

$$C_{30} = K_3 K_2 C_I^3 \quad (9)$$

$$C_{40} = K_3^2 K_2 C_I^4 \quad (10)$$

$$C_f = C_I^j K_2 K_3 K_f \quad (11)$$

(⁵⁶) J. Kreuzer und R. Mecke, Z ; Physik. Chem. B, 49, 309 (1941).

(⁵⁷) S. Wada, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 707 (1962).

(⁵⁸) L. Saroléa-Mathot, Trans. Faraday Soc., 49, 8 (1953).

(⁵⁹) B. Lemanoëau, Cl. Lussan et N. Souty, J. Chim. Phys., 59, 148 (1962).

En admettant que les cycles soient des j-mères, on peut obtenir la concentration en lien hydrogène par litre, C_L , en multipliant C_f par j et les concentrations des associés ouverts de longueur i par le nombre (i - 1) de ponts par associé.

$$C_L = jC_f + K_2 C_I^2 + 2K_3 K_2 C_I^3 + 3K_3 K_2 C_I^4 + \dots \quad (12)$$

$$= jC_f + \frac{K_2 C_I^2}{K_3} (K_3 C_I + 2K_3^2 C_I^2 + 3K_3^3 C_I^3 + \dots) \quad (13)$$

$$= jC_f + \frac{K_2 C_I^2}{K_3} \left(\sum (i - 1) (K_3 C_I)^{i-1} \right) \quad (14)$$

$$= jC_f + \frac{K_2 C_I^2}{K_3} \left(\frac{1}{(1 - K_3 C_I)^2} - \frac{1}{(1 - K_3 C_I)} \right) \quad (15)$$

$$= jC_f + \frac{K_2 C_I^2}{K_3 (1 - K_3 C_I)} \left(\frac{1}{(1 - K_3 C_I)} - 1 \right) \quad (16)$$

Le calcul de la chaleur de dilution pour un litre de solution de concentration C_L en ponts hydrogène est :

$$Q_d = jC_f K_2 K_3^2 \left(\Delta H_f \right) + \frac{K_2 C_I^2}{K_3 (1 - K_3 C_I)} \left(\frac{1}{(1 - K_3 C_I)} - 1 \right) (\Delta H_0) \quad (17)$$

où ΔH_f est la valeur de l'enthalpie de la liaison hydrogène impliquée dans un cycle et ΔH_0 la valeur de l'enthalpie de la liaison hydrogène impliquée dans une chaîne linéaire.

Les expériences résumées au tableau XV permettent de se faire une idée de ΔH_0 . Si l'on remarque qu'à la concentration 1 M./L. dans le tétrachlorure de carbone, l'alcool méthylique possède le moins de structures cycliques, l'on admettra que la valeur de ΔH_0 ne peut dépasser 4,75 kcal./M. Il est alors possible connaissant Q_d de calculer ΔH_f .

Les équations que nous venons d'écrire ne sont valables, en toute rigueur, que moyennant certaines conditions :

- L'équation (7) traduit adéquatement la concentration de l'alcool associé en solution.

- L'allongement linéaire donne toujours le même effet thermique, quel

que soit l'alcool.

- La chaleur absorbée à la dilution, Q_d' , résulte uniquement de la rupture des ponts hydrogène de l'alcool.

La validité de la formule (17) a été vérifiée, pour différents alcools à différentes concentrations, dans le tétrachlorure de carbone. Les meilleurs résultats sont obtenus en donnant à j la valeur 3. Nous résumons au tableau XVI les valeurs calculées avec $j = 3$ pour les valeurs 4,75, 4,50 et 4,25 de $-\Delta H_0$.

TABLEAU XVI.
Calcul de ΔH_f en fonction de ΔH_0

ROH	C_A	$\Delta H_0 = -4,75$	$\Delta H_0 = -4,50$	$\Delta H_0 = -4,25$
EtOH	1,0	-4,91	-5,35	-5,74
BuOH n.	1,0	-4,63	-4,74	-5,00
BuOH t.	6,4	-5,28	-5,61	-5,90
	4,1	-5,15	-5,30	-5,45
	2,0	-5,81	-5,91	-6,03
	1,0	-6,10	-6,30	-6,51
	0,5	-6,46	-6,82	-6,98
HexOH n.	1,0	-4,56	-4,72	-4,89
OctOH n.	1,0	-4,20	-4,37	-4,51

Sans qu'on puisse tirer des indications quantitatives sur la stabilisation des structures fermées, ces résultats permettent de considérer que les hypothèses de départ se trouvent vérifiées dans une large mesure.

On vérifie ainsi que les associés qui sont responsables de l'abaissement dipolaire présentent une chaleur de formation de l'ordre de trois liaisons hydrogène normales. Les cycles sont donc bien fermés comme l'étude du comportement diélectrique l'avait laissé supposer. L'échange des hydrogènes au sein des associés a pu être mis en évidence par certains travaux ^(60,61,62).

⁽⁶⁰⁾ C.A. Coulson, Research (London), 10, 149 (1957).

⁽⁶¹⁾ M.G. Mavel J. Phys. Radium, 21, 731 (1960).

⁽⁶²⁾ K. Kamiyoshi et T. Fujimara, J. Phys. Radium, 23, 311 (1962).

La stabilisation des structures cycliques provient alors des migrations coordonnées de ces hydrogènes. Nos résultats ne mettent pas en évidence de manière pertinente, si ce n'est dans le cas du butanol tertiaire, l'existence de cette stabilisation. On peut admettre que celle-ci est compensée par un effet de distortion qui, déplaçant les hydrogènes hors des droites O-O, a un effet énergétique défavorable.

Note concernant la purification des produits.

Les alcools, à l'exception de l'alcool hexylique n., sont des produits Merck qualité "pour chromatographie et analyse". L'hexanol est un produit U.C.B. pour analyse. Ils sont chauffés à reflux sur de la chaux vive pendant 24 heures puis distillés sous air sec.

Les solvants sont des produits Merck "pour analyse". Le tétrachlorure de carbone est traité par du chlorure de calcium avant d'être distillé sous air sec. Le benzène et le cyclohexane sont chauffés à reflux sur sodium puis distillés sous air sec.

III) CONCLUSIONS.

1° L'égalité des constantes d'association, quel que soit l'associat, postulée par la loi de Mecke-Kempter, ne permet pas de calculer l'énergie de liaison des alcools. Les écarts à cette loi mettent en évidence l'influence de la nature de l'alcool ou du solvant sur la proportion d'associats fermés, cycliques, dans une solution.

2° En traduisant l'équilibre d'association par au moins trois constantes, dont l'une se rapporte à la cyclisation, on constate que les structures cycliques sont trimériques. Les résultats ne permettent cependant pas encore d'estimer l'énergie de stabilisation des associats fermés.

B. ENTHALPIE DE LA LIAISON HYDROGENE DES COMPLEXES ALCOOL-AMINE.

I) PARTIE EXPERIMENTALE.

A) Technique des Mesures.

L'appareillage utilisé est identique à celui utilisé pour la détermination de la chaleur de liaison des associés d'alcool ; il a été décrit au début de ce travail.

Un volume de 8 ml. d'une solution molaire d'alcool dans un solvant inerte est mélangé à 150 ml. d'une solution d'amine dans le même solvant.

Dans certains cas, l'effet thermique de ce mélange est positif ; dans d'autres, la température s'abaisse. En effet, il y a d'une part rupture des liaisons O-H ...O des autoassociats d'alcool et d'autre part formation des liens hydrogène O-H...N dans les complexes amine-alcool. Cette complémentarité est également mise en évidence dans les chaleurs de mélange des systèmes binaires alcool-amine étudiées par L. Copp et T. Findlay (63, 64).

L'énergie calorifique libérée à la formation du complexe alcool-amine dans ces mélanges, Q_c , s'estime en retranchant de la chaleur de mélange, Q_m , la chaleur de dilution de l'alcool Q_d . Cette dernière se mesure en diluant dans le même rapport de volume la même solution d'alcool dans le solvant inerte pur. Nous avons vu au début de ce travail que cette expérience préliminaire permet de déterminer l'enthalpie d'autoassociation de l'alcool.

$$Q_c = Q_m - Q_d \quad (18)$$

La faible autoassociation des amines étudiées, (65-70) jointe à une minime variation du titre en amine au mélange, permet de négliger souvent

(63) J.L. Copp and D.H. Everett, Disc. Faraday Soc., 15, 174 (1953).

(64) T.J.V. Findlay, Austr. J. Chem., 14, 520 (1961).

(65) J. Feeney and L.M. Stueliffe, Proc. Chem. Soc., 1961, 118. ; J. Chem. Soc., 1962, 1123.

(66) J.D. Lambert and E.D.T. Stong, Proc. Roy. Soc. (London), 200A, 566 (1950).

(67) B.A. Arbuzov and L.M. Kataeva, Zhur. Khim., 1954, N° 42, 863.

(68) H. Wolff und D. Staschewski, Z. Elektrochem., 66, 140 (1962).

(69) H. Wolff und A. Höffner, Z. Elektrochem., 66, 149 (1962).

(70) H. Wolff, Z. Elektrochem., 66, 529 (1962).

l'effet de dilution de l'amine. Les expériences réalisées avec des concentrations en amine primaire supérieures à 0,4 M./L. tiennent cependant compte de cette dilution.

Produits

La purification des alcools et des solvants a été décrite au début de ce travail.

Les amines, butylamine (B.D.H.), diéthylamine, triéthylamine, pyridine (Merck) sont traitées par de la potasse caustique puis distillées sous air sec.

B) Calcul des Enthalpies de Formation des Complexes.

A partir de la chaleur due à la complexation, Q_c , déterminée expérimentalement au moyen de l'équation (18), il est possible de calculer l'abaissement d'enthalpie causé par la formation d'une mole de complexe ΔH_{12} , pour autant que l'on connaisse la concentration, C_{12} , dans le mélange.

$$\Delta H_{12} = \frac{Q_c}{C_{12} \cdot V} \quad (19)$$

V est le volume de la solution (0,158 L.) ;

1° La concentration C_{12} peut se calculer à partir des concentrations totales en amine C_a et en alcool C_A lorsque l'on connaît la valeur de la constante d'équilibre de complexation K_{12} des deux corps dans le solvant utilisé et à la température de la mesure.

En effet, soit C_I la concentration en alcool libre et C_2 la concentration en amine libre, on aura :

$$C_a = C_2 + C_{12} \quad (20)$$

$$C_A = C_I + C_{12} \quad (21)$$

$$C_{12} = K_{12} C_I C_2 \quad (22)$$

la solution étant :

$$C_{12} = \frac{C_A + C_a + 1/K_{12} - \sqrt{(C_A + C_a + 1/K_{12})^2 - 4C_A C_a}}{2} \quad (23)$$

Certaines méthodes, telle la spectroscopie, infra-rouge ou ultra-violet, la mesure des tensions de vapeur, la cryométrie permettent la détermination des constantes K_{12} dans certains solvants. Ainsi, l'on connaît, à 20°C et dans le tétrachlorure de carbone, grâce aux méthodes de la spectroscopie infra-rouge, les constantes de complexation de la diéthylamine, de la triéthylamine et de la pyridine avec l'éthanol, le butanol n. et le butanol s..

2° Lorsque l'enthalpie molaire de complexation ΔH_{12} peut être considérée, en première approximation, comme indépendante du solvant, on peut utiliser les valeurs de Q_c pour calculer à partir de (19) et de (23) C_{12} et K_{12} dans un autre solvant. Connaissant les valeurs de ΔH_{12} de la triéthylamine et de la diéthylamine avec les alcools étudiés, déterminées dans le tétrachlorure de carbone, et les chaleurs de complexation Q_c dans le cyclohexane, il est possible de calculer les constantes d'équilibre dans ce dernier solvant.

3° Il arrive parfois que les valeurs de K_{12} et de Q_c ne puissent être déterminées dans le même solvant. Par exemple, la dilution des amines primaires dans le tétrachlorure de carbone s'accompagne souvent d'une réaction parasite entre ce corps et le solvant. (71, 72). Ceci rend les mesures de Q_c imprécises. D'autre part, les déterminations de K_{12} pour ces systèmes dans le cyclohexane qui, lui, est réellement inerte s'avèrent très délicates par spectroscopie infra-rouge à cause de l'interférence des bandes d'absorption de l'alcool et du solvant.

Il est dans ce cas possible de connaître à la fois les valeurs de K_{12} et de ΔH_{12} au départ des données calorimétriques. En effet la relation :

$$\Delta H_{12} = \frac{2Q_c}{V \left((C_A + C_a + I/K_{12}) - \sqrt{(C_A + C_a + I/K_{12})^2 - 4C_A C_a} \right)} \quad (24)$$

ne donne des valeurs constantes de ΔH_{12} , pour diverses valeurs de C_a , (C_A étant constant) que lorsque l'on donne à K_{12} la valeur exacte. On peut donc trouver cette constante en portant en graphique ΔH_{12} calculé en fonc-

(71) G.J. Beichl, J.E. Colwell and J.G. Miller, Chem. & Ind., 1960, 203.

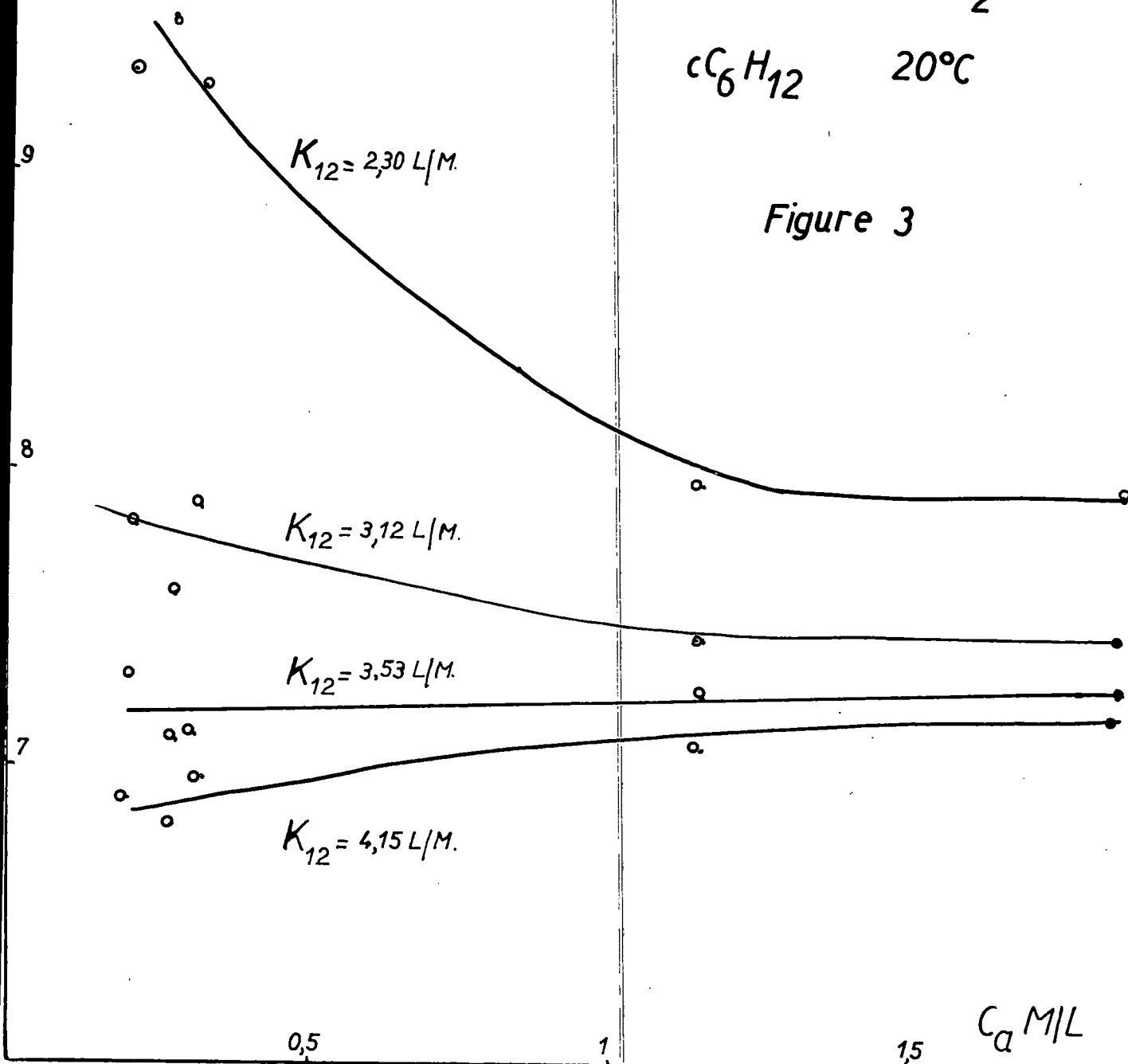
(72) R.E. Richards and D.G. Walker, Trans. Faraday Soc., 57, 399 (1961).

$-\Delta H$ kcal/M.

EtOH + BuNH₂n

cC₆H₁₂ 20°C

Figure 3

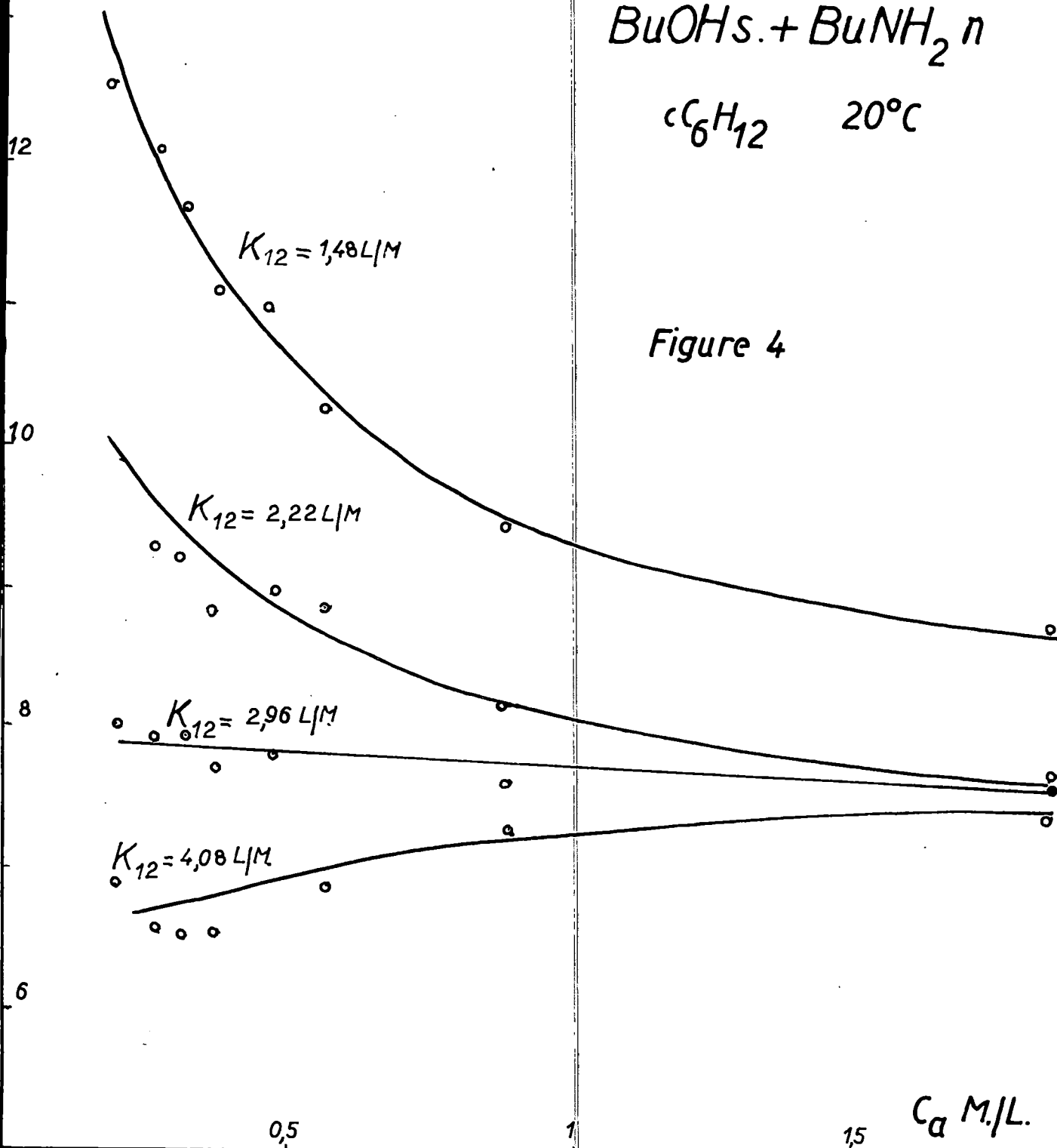


ΔH kcal./M.

BuOHs. + BuNH₂ n

C_6H_{12} 20°C

Figure 4



tion de C_a , pour différentes valeurs arbitrairement choisies de K_{12} . La concavité est vers le haut lorsque K_{12} est trop faible et vers le bas pour des valeurs trop fortes. A la valeur exacte de la constante, la fonction est une droite parallèle à l'axe des abscisses.

La figure 3 illustre l'emploi de cette méthode dans le cas du système éthanol-butylamine n. dans le cyclohexane à 20°C. C_A est constant et vaut 0,05 M./L. ; C_a varie de 0,2 à 2 M./L. ; on donne à K_{12} successivement les valeurs arbitraires 2,31, 3,12, 3,53 et 4,15 L./M.. Le calcul de ΔH_{12} par l'équation (24) ne donne une valeur constante, aux erreurs d'expériences près, que pour la valeur 3,53 L./M. de la constante, ΔH_{12} est alors de -7,21 kcal./M..

Dans le cas du complexe butanol s.-butylamine n. dans le même solvant (figure 4), la valeur de la constante 2,96 L./M. permet de trouver, aux erreurs d'expérience, près, une valeur de $\Delta H_{12} = -7,76$ kcal./M..

La figure 5 est relative au système butanol n.-butylamine n. (C_6H_{12} 20°C): l'énergie ΔH_{12} y est de -7,48 kcal./M. et la constante de complexation de 4,29 L./M..

L'examen de ces diverses courbes montre que celles-ci convergent, aux fortes concentrations, vers la même valeur enthalpique, quelle que soit la valeur de la constante de complexation. Ceci provient du fait suivant : pour une concentration théorique en alcool suffisamment faible, on obtiendra toujours une concentration en amine où, en première approximation, tout l'alcool passera sous forme de complexe :

$$C_{12} \approx C_A \quad (25)$$

La condition pour que l'équation précédente soit réalisée, à 10% par exemple, peut s'écrire :

$$\frac{C_I}{C_{12}} < 0,1 \quad (26)$$

lorsque l'on peut négliger C_{12} à côté de C_A et écrire :

$$C_{12} = K_{12} C_I C_a \quad (27)$$

$$\frac{I}{K_{12} C_a} < 0,1 \quad (28)$$

$-\Delta H \text{ kcal./M.}$

$\text{BuOH}_{n.} + \text{BuNH}_2_{n.}$

$\text{C}_6\text{H}_{12} \quad 20^\circ\text{C}$

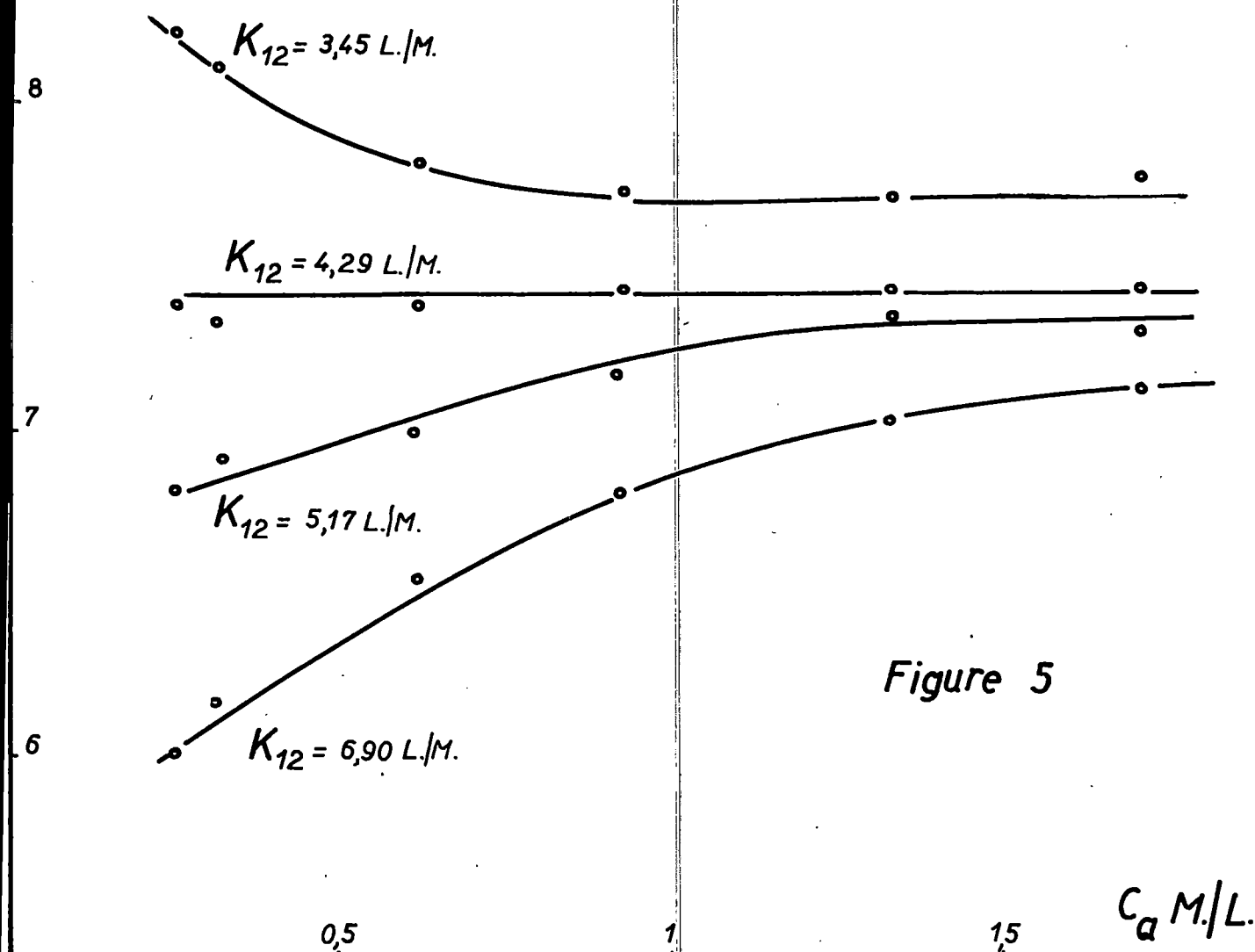


Figure 5

$$K_{12} C_a > 10 \quad (29)$$

$$C_a > \frac{10}{K_{12}} \quad (30)$$

Comme on ne peut raisonnablement pas dépasser 5 M./L. pour la concentration en amine, sous peine de voir varier de façon notable les coefficients d'activité des espèces en présence, on calcule que la convergence ne pourra guère être constatée pour des valeurs de K_{12} inférieures à 2.L./M.. La méthode devient donc imprécise lorsque les constantes de complexation descendent en dessous d'une certaine valeur.

II) RESULTATS.

1° Détermination des enthalpies de complexation des amines secondaires et tertiaires avec les alcools en solution dans le tétrachlorure de carbone à 20°C.

=====

Nous utilisons la première méthode. Les constantes de complexation proviennent de travaux infra-rouge publiés dans la littérature.

Les tableaux suivants donnent, pour chaque système, les déterminations individuelles. Ils renseignent les concentrations totales en alcool C_A , en amine C_a , la concentration C_{12} du complexe, exprimées en M./L., la chaleur expérimentale de mélange Q_m , la chaleur de complexation Q_c , en calories et la valeur de l'enthalpie de liaison ΔH_{12} en kcal./M..

a) Complexation avec la diéthylamine.

TABLEAU XVIII

EtOH + Et₂NH (CCl₄) 20°C. $K_{12} = 4,84 \text{ L.}/\text{M.}$ (73)

C_a	C_A	C_{12}	Q_m	Q_c	ΔH_{12}
1,456	0,050	0,0440	+11,620	+34,983	-5,03
1,429	0,050	0,0435	+10,701	+34,064	-4,95
0,753	0,050	0,0380	+ 7,287	+30,650	-5,10
0,547	0,050	0,0350	+ 3,893	+27,256	-4,93
0,547	0,050	0,0350	+ 3,604	+26,967	-4,88
0,456	0,050	0,0335	+ 2,117	+25,480	-4,88
0,355	0,050	0,0295	+ 0,994	+23,577	-5,14
0,262	0,050	0,0260	- 2,925	+20,438	-4,97

Moyenne $\Delta H_{12} = -4,96 \text{ kcal.}/\text{M.}$

TABLEAU XVIII

BuOH n. + Et₂NH (CCl₄) 20°C. $K_{12} = 3,40 \text{ L.}/\text{M.}$ (74)

C_a	C_A	C_{12}	Q_m	Q_c	ΔH_{12}
0,739	0,050	0,0340	+ 5,132	+30,273	-5,54
0,602	0,050	0,0325	+ 3,422	+28,563	-5,56
0,547	0,050	0,0320	+ 4,404	+27,067	-5,35

Moyenne $\Delta H_{12} = -5,48 \text{ kcal.}/\text{M.}$

TABLEAU XIX

BuOH s. + Et₂NH (CCl₄) 20°C. $K_{12} = 1,89 \text{ L.}/\text{M.}$ (74)

C_a	C_A	C_{12}	Q_m	Q_c	ΔH_{12}
0,547	0,049	0,0230	+ 0,924	+19,779	-5,44
0,547	0,049	0,0230	+ 1,145	+20,000	-5,50
0,459	0,049	0,0220	- 0,399	+18,416	-5,31

Moyenne $\Delta H_{12} = -5,41 \text{ kcal.}/\text{M.}$

(73) Th. Zeegers-Huyskens, L. Lamberts, P. Huyskens, J. Chim. Phys., 59, 521 (1962)

(74) Th. Zeegers-Huyskens, Bull. Soc. Chim. Belg., 69, 282 (1960).

b) Complexation avec la triéthylamine.

TABLEAU XX

EtOH + Et₃N (CCl₄) 20°C. $K_{12} = 4,49 \text{ L./M. } (^{73})$

C _a	C _A	C ₁₂	Q _m	Q _c	ΔH ₁₂
0,473	0,049	0,0325	+ 1,313	+24,676	-4,80
0,390	0,049	0,0300	- 0,131	+23,232	-4,90
0,335	0,049	0,0280	- 1,182	+22,181	-4,79

Moyenne ΔH₁₂ = -4,83 kcal./M.

TABLEAU XXI

BuOH n. + Et₃N (CCl₄) 20°C. $K_{12} = 3,17 \text{ L./M. } (^{74})$

C _a	C _A	C ₁₂	Q _m	Q _c	ΔH ₁₂
0,478	0,049	0,0290	0,000	+22,663	-5,03
0,473	0,049	0,0285	-2,232	+20,431	-4,46
0,390	0,049	0,0265	-1,313	+21,350	-5,10

Moyenne ΔH₁₂ = -4,86 kcal./M.

TABLEAU XXII

BuOH s. + Et₃N (CCl₄) 20°C. $K_{12} = 1,70 \text{ L./M. } (^{73})$

C _a	C _A	C ₁₂	Q _m	Q _c	ΔH ₁₂
0,500	0,050	0,0202	- 6,827	+16,450	-5,04
0,500	0,050	0,0202	- 7,197	+15,930	-4,98
0,500	0,050	0,0202	- 7,174	+14,340	-4,95

Moyenne ΔH₁₂ = -4,98 kcal./M.

Des publications récentes ont confirmé certaines constatations faites lors de nos expériences : les solutions de triéthylamine dans le tétrachlorure sont instables à la lumière (⁷⁵, ⁷⁶). La constante de complexation avec le solvant semble avoir la valeur maximum de 0,096 L./M. à 20°C. Ceci ne peut interférer dans nos résultats ; nos mesures s'effectuent rapidement à l'obscurité et l'on a constaté que, plus de trois heures après sa préparation, une solution 2% en amine donnait toujours un spectre infra-rouge inchangé (⁷⁷).

(⁷⁵) D.P. Stevenson and G.M. Coppinger, J. Am. Chem. Soc., 84, 149 (1962).

(⁷⁶) R. Foster Chem. & Ind., 1960, 1354.

(⁷⁷) J.S. Ard. and T.D. Fontaine, Anal. Chem., 23, 183 (1951).

c) Complexation avec la Pyridine.

TABLEAU XXIII

EtOH + C₅H₅N (CCl₄) 20°C.K₁₂ = 2,70 L./M. (78)

C _a	C _A	C ₁₂	Q _m	Q _c	ΔH ₁₂
0,467	0,049	0,0270	-8,251	+15,112	-3,54
0,360	0,049	0,0245	-9,202	+14,161	-3,73
0,328	0,049	0,0220	-9,165	+14,198	-4,08

Moyenne ΔH₁₂ = -3,78 kcal./M.

TABLEAU XXIV

BuOH n. + C₅H₅N (CCl₄) 20°C.K₁₂ = 2,10 L./M. (73)

C _a	C _A	C ₁₂	Q _m	Q _c	ΔH ₁₂
0,500	0,050	0,0235	-7,209	+15,698	-4,22
0,492	0,050	0,0230	-5,844	+16,827	-4,63
0,489	0,049	0,0230	-7,643	+15,020	-4,13

Moyenne ΔH₁₂ = -4,38 kcal./M.

TABLEAU XXV

BuOH s. + C₅H₅N (CCl₄) 20°C.K₁₂ = 0,93 L./M. (73)

C _a	C _A	C ₁₂	Q _m	Q _c	ΔH ₁₂
0,467	0,052	0,0155	-8,178	+10,677	-4,36
0,467	0,052	0,0155	-7,815	+11,040	-4,51
0,465	0,052	0,0150	-7,687	+11,168	-4,56
0,464	0,052	0,0150	-7,449	+11,406	-4,81

Moyenne ΔH₁₂ = -4,56 kcal./M.

Une très faible interaction entre la pyridine et le tétrachlorure de carbone a été décrite par différents auteurs. (79, 80)

Donnons ici quelques valeurs, obtenues par spectroscopie l.R., trouvées dans la littérature : EtOH+C₅H₅N (C₅H₅N) : -4,7 (81) ; -3,66 (83) ; MeOH+C₅H₅N : -3,0 (82), -3,88 (83) ; BuOH t.+C₅H₅N : -3,98 (83). Toutes ces valeurs sont en kcal./M. et obtenues à 20°C.

(78) I. Prigogine, J. Chim. Phys., 45, 19 (1948).

(79) B.A. Middelton and J.R. Partington, Nature, 141, 516 (1938).

(80) A.N. Sharpe and S. Walker, J. Chem. Soc., 1962, 157.

(81) I. Prigogine, Bull. Soc. Chim. Belg., 52, I (1943) ; Acad. Roy. Belg. Mém., 20, 3 (1943).

2° Détermination des constantes de complexation et des enthalpies correspondantes de la butylamine n. avec les alcools dans le cyclohexane à 20°C.

=====

Nous utilisons la méthode graphique décrite plus haut.

Lorsque la concentration en amine primaire dépasse 0,4 M./L. il apparaît une chaleur de dilution de l'amine. Elle se mesure en diluant un même volume de la solution d'amine avec un volume de solvant pur identique au volume de la solution d'alcool. La chaleur de dilution de l'amine Q_{da} s'ajoute à la chaleur de dilution de l'alcool Q_d de sorte que l'équation (18) devient :

$$Q_c = Q_m - (Q_d + Q_{da}) \quad (31)$$

Le tableau XXVI donne quelques valeurs calorimétriques pour la dilution de la solution de titre C_a au titre 0,949 C_a ; C_a en M./L. et Q_{da} en calories.

TABLEAU XXVI

C_a	Q_{da}
0,497	-0,450
0,646	-1,291
0,847	-2,511
1,036	-4,664
1,407	-6,100
1,790	-8,450

Les différentes mesures permettant la construction graphique sont présentées, pour chaque système, dans les tableaux suivants. C_a et C_A sont les concentrations totales d'amine et d'alcool, exprimées en M./L., Q_c est la chaleur expérimentale de complexation en calories. Pour chaque valeur de la constante K_{12} , nous avons calculé la concentration C_{12} de complexes en M./L. et l'enthalpie de complexation ΔH_{12} en kcal./M.

(⁸²) M. Tuboi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 72, 146 (1951).

(⁸³) E.D. Becker, Spectrochim. Acta, 17, 436 (1961).

TABLEAU XXVII

EtOH + BuNH₂ n. (C₆H₁₂) 20°C.

C _a	C _A	Q _c	K ₁₂ =2,30		K ₁₂ = 3,12		K ₁₂ = 3,53		K ₁₂ = 4,15	
			C ₁₂	ΔH ₁₂	C ₁₂	ΔH ₁₂	C ₁₂	ΔH ₁₂	C ₁₂	ΔH ₁₂
1,790	0,049	+48,700	0,0390	-7,90	0,0415	-7,43	0,0425	-7,25	0,0430	-7,16
1,160	0,049	+44,538	0,0355	-7,94	0,0380	-7,42	0,0390	-7,23	0,0400	-7,04
0,322	0,049	+28,608	0,0195	-9,28	0,0230	-7,87	0,0255	-7,10	0,0260	-6,96
0,277	0,049	+26,312	0,0175	-9,51	0,0220	-7,57	0,0235	-7,08	0,0245	-6,79
0,207	0,049	+22,868	0,0155	-8,33	0,0185	-7,82	0,0195	-7,42	0,0210	-6,89

Résultats de la construction graphique (figure 3) :

$$\Delta H_{12} = - 7,21 \text{ kcal./M.}$$

$$K_{12} = 3,53 \text{ L./M.}$$

TABLEAU XXVIII

BuOH n. + BuNH₂ n. (C₆H₁₂) 20°C.

C _a	C _A	Q _c	K ₁₂ =3,45		K ₁₂ = 4,29		K ₁₂ = 5,17		K ₁₂ = 6,90	
			C ₁₂	ΔH ₁₂	C ₁₂	ΔH ₁₂	C ₁₂	ΔH ₁₂	C ₁₂	ΔH ₁₂
1,698	0,049	+51,703	0,0420	-7,79	0,0440	-7,43	0,0450	-7,27	0,0460	-7,11
1,333	0,049	+49,424	0,0405	-7,72	0,0420	-7,44	0,0425	-7,36	0,0435	-6,99
0,920	0,049	+45,793	0,0375	-7,73	0,0390	-7,43	0,0405	-7,15	0,0425	-6,82
0,613	0,049	+40,812	0,0330	-7,82	0,0350	-7,38	0,0370	-6,98	0,0396	-6,54
0,322	0,049	+30,695	0,0240	-8,09	0,0265	-7,33	0,0280	-6,94	0,0315	-6,16
0,277	0,049	+28,542	0,0220	-8,21	0,0245	-7,37	0,0265	-6,82	0,0300	-6,02

Résultats de la construction graphique (figure 5) :

$$\Delta H_{12} = - 7,48 \text{ kcal./M.}$$

$$K_{12} = 4,29 \text{ L./M.}$$

TABLEAU XXIX

BuOH s. + BuNH₂ n. (C₆H₁₂) 20°C.

			K ₁₂ = 1,48		K ₁₂ = 2,22		K ₁₂ = 2,96		K ₁₂ = 4,08	
C _a	C _A	Q _c	C ₁₂	ΔH ₁₂	C ₁₂	ΔH ₁₂	C ₁₂	ΔH ₁₂	C ₁₂	ΔH ₁₂
1,831	0,049	+49,034	0,0360	- 8,62	0,0390	- 7,95	0,0410	- 7,57	0,0435	- 7,13
0,893	0,049	+43,150	0,0290	- 9,41	0,0335	- 8,15	0,0350	- 7,58	0,0385	- 7,09
0,570	0,049	+46,332	0,0225	-10,22	0,0260	- 8,84	0,0285	- 8,07	0,0335	- 6,86
0,471	0,049	+34,558	0,0200	-10,93	0,0245	- 8,92	0,0280	- 7,81	0,0310	- 7,05
0,375	0,049	+29,875	0,0170	-11,12	0,0215	- 8,79	0,0245	- 7,71	0,0290	- 6,52
0,322	0,049	+27,592	0,0150	-11,64	0,0190	- 9,18	0,0220	- 7,94	0,0270	- 6,47
0,277	0,049	+25,726	0,0135	-12,06	0,0175	- 9,30	0,0205	- 7,94	0,0250	- 6,51
0,207	0,049	+22,784	0,0115	-12,54	0,0145	- 9,94	0,0180	- 8,01	0,0210	- 6,86

Résultats de la construction graphique (figure 4) :

$$\Delta H_{12} = - 7,76 \text{ kcal./M.}$$

$$K_{12} = 2,96 \text{ L./M.}$$

3° Comparaison des deux méthodes

=====

A titre d'exemple, les deux méthodes de détermination de la chaleur de complexation sont appliquées au système EtOH + Et₂NH (CCl₄) 20°C.

Les résultats consignés au tableau XVII montrent que, grâce à la valeur de la constante de complexation, déterminée par spectroscopie infra-rouge, il est possible de calculer une chaleur de complexation de - 4,96 kcal./M.

La méthode graphique appliquée à ce système est représentée à la figure 6, les chaleurs de liaison calculées sont renseignées au tableau XVII pour la valeur 4,84 de la constante et au tableau XXX pour d'autres valeurs choisies arbitrairement.

EtOH + Et₂NH

CCl₄ 20°C

Figure 6

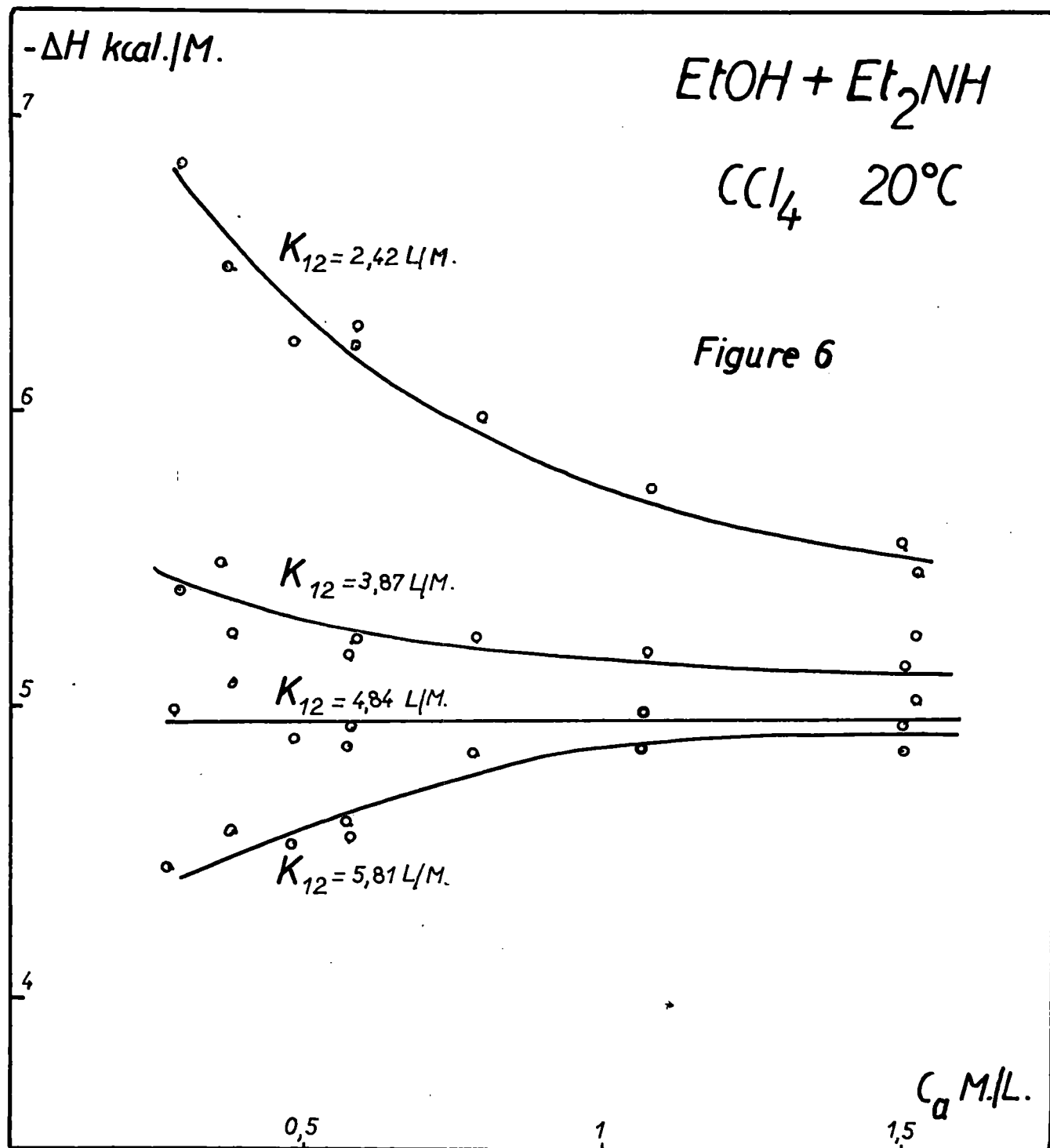


TABLEAU XXX

EtOH + Et₂NH (CCl₄) 20°C.

		$K_{12} = 2,42$		$K_{12} = 3,87$		$K_{12} = 5,81$	
C_a	C_A	C_{12}	ΔH_{12}	C_{12}	ΔH_{12}	C_{12}	ΔH_{12}
1,456	0,050	0,0395	- 5,46	0,0420	- 5,27	0,0450	- 4,92
1,429	0,050	0,0390	- 5,53	0,0420	- 5,17	0,0450	- 4,84
0,753	0,050	0,0325	- 5,97	0,0370	- 5,24	0,0400	- 4,85
0,547	0,050	0,0275	- 6,27	0,0330	- 5,22	0,0375	- 4,60
0,547	0,050	0,0275	- 6,20	0,0330	- 5,17	0,0375	- 4,55
0,456	0,050	0,0260	- 6,20	0,0310	- 5,20	0,0355	- 4,54
0,355	0,050	0,0230	- 6,48	0,0270	- 5,52	0,0325	- 4,58
0,262	0,050	0,0190	- 6,81	0,0240	- 5,38	0,0290	- 4,46

La figure 6 confirme non seulement l'énergie de complexation de -4,96 kcal./M., mais aussi la constante de complexation de 4,84 L./M. déterminée par la mesure de l'absorption infra-rouge du mélange. (73)

4° Comparaison des constantes de complexation dans le tétrachlorure de carbone et dans le cyclohexane à 20° C.

Comme les amines tertiaires ne peuvent donner lieu qu'à la formation d'un seul lien hydrogène par complexe, l'on peut admettre, en première approximation, que ΔH_{12} ne varie guère d'un solvant à l'autre et calculer par la méthode décrite plus haut, les constantes de complexation dans le cyclohexane à partir des données thermiques.

Ceci n'a cependant pas été appliqué au cas de la complexation avec la pyridine où les énergies de complexation des différents alcools présentent une trop grande dispersion. Cette dernière provient sans doute d'une sous-estimation des constantes avec les alcools butyliques.

Les amines primaires peuvent, à côté de liens simples, présenter des liaisons doubles dont la proportion peut, en principe, dépendre du solvant. Nous avons estimé que cet effet devait être faible et nous avons calculé, par la même méthode, les constantes K_{12} des alcools avec les amines secondaires dans le cyclohexane à 20°C.

Les tableaux suivants renseignent les concentrations totales en alcool, C_A , et en amine, C_a , exprimées en M./L. ; la chaleur de mélange, Q_m , et de complexation, Q_c , en calories ; l'enthalpie moyenne de liaison du complexe dans le tétrachlorure de carbone, supposée égale à celle dans le cyclohexane ; la concentration C_{12} en M./L. du complexe et la constante de complexation K_{12} en L./M.

a) Complexation avec la diéthylamine.

TABLEAU XXXI

EtOH + Et₂NH (C₆H₁₂) 20°C.

$\Delta H_{12} = - 5,29$ kcal./M.

C_a	C_A	Q_m	Q_c	C_{12}	K_{12}
0,472	0,049	+0,861	+29,469	0,0350	5,40
0,451	0,049	0,000	+28,608	0,0340	5,40
0,451	0,049	0,000	+28,608	0,0340	5,40
0,272	0,049	-4,664	+23,944	0,0285	6,10
0,198	0,049	-9,544	+19,064	0,0230	5,00
0,187	0,049	-9,113	+19,495	0,0230	5,50

Valeur moyenne $K_{12} = 5,96$ L./M.

TABLEAU XXXII

BuOH n. + Et₂NH (C₆H₁₂) 20°C.

$\Delta H_{12} = - 5,29$ kcal./M.

C_a	C_A	Q_m	Q_c	C_{12}	K_{12}
0,472	0,050	+2,152	+32,847	0,0390	9,00
0,368	0,049	0,000	+30,695	0,0365	8,90
0,368	0,049	0,000	+30,695	0,0365	8,90

Valeur moyenne $K_{12} = 8,93$ L./M.

TABLEAU XXXIII

BuOH s. + Et₂NH (C₆H₁₂) 20°C.

$\Delta H_{12} = - 5,29$ kcal./M.

C_a	C_A	Q_m	Q_c	C_{12}	K_{12}
0,472	0,049	-1,534	+28,668	0,0340	5,30
0,469	0,049	-0,717	+29,386	0,0350	5,40
0,368	0,049	-4,520	+25,583	0,0305	5,40

Valeur moyenne $K_{12} = 5,36$ L./M.

b) Complexation avec la triéthylamine.

TABLEAU XXXIV

EtOH + Et₃N (C₆H₁₂) 20° C. $\Delta H_{12} = -4,89 \text{ kcal./M.}$

C _a	C _A	Q _m	Q _c	C ₁₂	K ₁₂
0,413	0,051	-2,009	+26,599	0,0345	4,55
0,378	0,049	-6,458	+22,150	0,0285	4,55
0,330	0,049	-6,099	+22,509	0,0290	5,00
0,188	0,049	-13,641	+14,967	0,0195	4,05
0,137	0,049	-16,863	+11,745	0,0150	4,20

Valeur moyenne K₁₂ = 4,47 L/M.

TABLEAU XXXV

BuOH n. + Et₃N (C₆H₁₂) 20° C. $\Delta H_{12} = -4,89 \text{ kcal./M.}$

C _a	C _A	Q _m	Q _c	C ₁₂	K ₁₂
0,496	0,049	-3,946	+26,749	0,0345	5,60
0,496	0,049	-4,521	+26,174	0,0340	5,40
0,337	0,049	-11,122	+19,573	0,0255	4,20
0,337	0,049	-8,683	+22,012	0,0285	5,20

Valeur moyenne K₁₂ = 5,08 L./M.

TABLEAU XXXVI

BuOH s. + Et₃N (C₆H₁₂) 20° C. $\Delta H_{12} = -4,89 \text{ kcal./M.}$

C _a	C _A	Q _m	Q _c	C ₁₂	K ₁₂
0,470	0,049	-9,257	+20,846	0,0270	2,82
0,436	0,049	-10,046	+19,829	0,0255	2,95
0,413	0,049	-9,544	+20,559	0,0265	2,78

Valeur moyenne K₁₂ = 2,85 L./M.

Tous les résultats sont repris au tableau suivant. Nous y avons ajouté les constantes de complexation avec la butylamine n., déterminées graphiquement dans le cyclohexane, et celles dans le tétrachlorure de carbone, mesurées antérieurement par spectroscopie infra-rouge. "r" est le rapport de la constante dans le cyclohexane à celle dans le tétrachlorure de carbone.

TABLEAU XXXVII

Constantes de Complexation en L./M. à 20°C.

	BuNH ₂ n.			Et ₂ NH			Et ₃ N		
	CCl ₄	C ₆ H ₁₂	r	CCl ₄	C ₆ H ₁₂	r	CCl ₄	C ₆ H ₁₂	r
EtOH	2,08	3,53	1,70	4,84	5,96	1,23	4,49	4,47	1,00
BuOH n.	1,58	4,29	2,72	3,40	8,93	2,62	3,17	5,08	1,60
BuOH s.	0,68	2,96	4,36	1,89	5,36	2,84	1,70	2,85	1,67

III) DEDUCTIONS

1° Comparaison des Enthalpies de Complexation des quatre Amines

Le tableau suivant résume les différentes enthalpies de liaison mesurées. Nous y avons joint la valeur du pKa, dans l'eau à 25°C., de l'amine complexée. Les travaux de Hall ont montré que la valeur du pKa dans l'eau est en relation avec le caractère acide dans un solvant organique.

TABLEAU XXXVIII

Enthalpie moyenne de complexation en kcal./M. et pKa de l'amine complexée.

	BuNH ₂ n. (C ₆ H ₁₂)	Et ₂ NH (CCl ₄)	Et ₃ N (CCl ₄)	C ₅ H ₅ N (CCl ₄)
EtOH	-7,21	-4,96	-4,83	-3,78
BuOH n.	-7,48	-5,48	-4,86	-4,38
BuOH s.	-7,76	-5,41	-4,98	-4,56
pKa	10,61 (⁸⁴)	10,98 (⁸⁴)	10,74 (⁸⁴)	5,19 (⁸⁵)

L'influence de l'effet inductif sur la densité électronique de l'azote ne permet pas de rendre compte de l'ordre croissant des enthalpies de l'amine tertiaire à l'amine primaire. La structure du complexe est, elle, douée d'une grande influence sur son énergie. La possibilité d'existence de com-

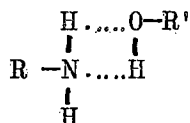
(⁸⁴) H.K. Hall, J. Phys. Chem., 60, 63 (1956) ; J. Am. Chem. Soc., 79, 5441 (1957).

(⁸⁵) N.F. Hall, and M.R. Sprinkle, J. Am. Chem. Soc., 54, 3469 (1932).

plexes alcool-amine où le nombre de liens hydrogène par complexe est supérieur à un a été démontrée par l'interprétation du spectre de résonance magnétique nucléaire des mélanges. ⁽⁸⁶⁾ Elle permet aussi d'expliquer l'ordre des énergies de complexation.

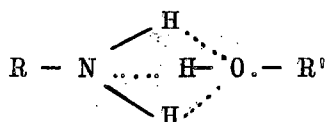
La structure à un lien par complexe est celle réalisée dans le mélange alcool-amine tertiaire. L'on peut admettre que l'augmentation des énergies de complexation en passant de la pyridine à la triéthylamine est régie par l'augmentation de basicité.

L'amine secondaire a une énergie de complexation légèrement supérieure à celle de l'amine tertiaire qui, plus négative au niveau de l'azote, n'a cependant pas d'hydrogène échangeable. A côté de complexes à liens simples, on peut donc proposer une structure à deux liens :



Nos expériences ne permettent toutefois pas de déceler la proportion de complexes qui forment ainsi des liens doubles.

L'énergie élevée du complexe comportant l'amine primaire traduit la possibilité d'existence au sein du complexe d'un pont triple.



Dans ce schéma, deux des liens sont au-dessus du plan du dessin, le troisième en dessous. La valeur élevée de l'énergie d'interaction des amines primaires permet, dans ce cas, de conclure à une forte prédominance de ces complexes à lien triple.

De telles structures à liens multiples sont caractérisées pas la possibilité de migration coordonnée des protons assurant ainsi une stabilité plus grande. ^(87, 88, 89)

⁽⁸⁶⁾ P. Huyskens et Th. Zeegers-Huyskens, Bull. Soc. Chim. Belg., 69, 267 (1960).

⁽⁸⁷⁾ C.A. Coulson, "Hydrogen Bonding Papers Symposium, Ljubjana 1957" Pergamon Press, 339 (1959)

⁽⁸⁸⁾ P. Huyskens et Th. Zeegers-Huyskens, Bull. Soc. Chim. Belg., 70, 511 (1961).

⁽⁸⁹⁾ L.J. Bellamy and P.E. Rogashh, Proc. Roy. Soc. (London), 257A, 98 (1960).

Remarquons que, dans un travail récent, ⁽⁹⁰⁾ le shift en R.M.N., pour divers mélanges chloroforme-amine aliphatique, ne pouvait pas s'expliquer par les seules considérations de l'effet inductif. De même, l'étude du spectre U.V. de mélanges eau-amine (isooctane) montre que, pour les éthylamines, la tendance à la complexation est en ordre contraire à la basicité de ces amines. ⁽⁹¹⁾ Les différences entre les effets électroniques et stériques sur la liaison hydrogène ont également été mis en évidence par A. Halleux. ⁽⁹²⁾

2° Comparaison des enthalpies de complexation des trois alcools.

L'examen des colonnes du tableau XXXVIII met en évidence le caractère plus exothermique des complexes de l'alcool butylique secondaire. Dans le cas de la complexation avec l'amine tertiaire, les différences entre alcools ne dépassent pas les erreurs d'expériences.

L'étude du moment dipolaire des solutions d'alcool ⁽⁴⁴⁾ a montré que l'encombrement stérique favorise la cyclisation des associés d'alcool. Nos résultats permettent de penser qu'il en est de même pour les complexes, l'encombrement y favorisant les structures fermées à liens multiples plus exothermiques. Ceci explique en effet, dans la complexation avec la butylamine, l'ordre énergétique des trois alcools : BuOH s. > BuOH n. > EtOH.

3° Effet des solvants sur la complexation.

Les rapports des constantes de complexation dans le cyclohexane à celles dans le tétrachlorure de carbone, exprimés au tableau XXXVII, mettent en évidence une complexation plus marquée dans le solvant hydrocarboné. Déjà, dans l'association de l'alcool, le tétrachlorure était considéré comme moins inerte que le cyclohexane ; il présente en effet, en concurrence à l'autoassociation, une association O - H ... Cl. ⁽⁴⁹⁻⁵⁴⁾

L'influence dépend cependant de la nature de l'alcool. Ainsi, dans le cas de complexes avec l'amine tertiaire, la structure de ceux-ci ne compor-

⁽⁹⁰⁾ M. Martin, Ann. Phys., 7, 35, (1962).

⁽⁹¹⁾ D.P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., 84, 2849 (1962).

⁽⁹²⁾ A. Halleux, Bull. Soc. Chim. Belg., 68, 381 (1959).

tant qu'un seul lien, ceux réalisés avec l'alcool éthylique sont moins affectés par le changement de solvant que ceux réalisés avec les alcools butyliques étudiés.

Le relèvement systématique des constantes de complexation de l'amine tertiaire à l'amine primaire est lui aussi fonction de la structure du complexe. La cyclisation des associés d'alcool est plus marquée dans le cyclohexane que dans le tétrachlorure de carbone. ⁽⁴⁵⁾ Un effet analogue détermine, sans doute, une plus grande importance des structures fermées à liens multiples dans le cyclohexane. Ceci explique l'ordre des rapports pour un même alcool : $\text{BuNH}_2 \text{ n.} > \text{Et}_2\text{NH} > \text{Et}_3\text{N}$. L'encombrement stérique, favorisant les structures plus énergétiques, augmente aussi la constante de complexation, pour une même amine primaire et même secondaire dans l'ordre : $\text{EtOH} < \text{BuOH n.} < \text{BuOH s.}$

4° Evolution du facteur entropique.

Le tableau suivant donne les valeurs de la différence d'entropie molaire du complexe vis à vis de ses constituants pour les différents mélanges.

L'évolution du facteur entropique confirme la répartition proposée des structures pour les différents complexes. La perte de la libre rotation pour les complexes à trois liens de l'amine primaire correspond bien à la plus grande variation d'entropie molaire de complexation.

La faible différence des variations d'entropie de deux complexes du même alcool avec l'amine tertiaire et l'amine secondaire semble indiquer une proportion moins importante de liens multiples dans ceux-ci que dans les complexes avec l'amine primaire.

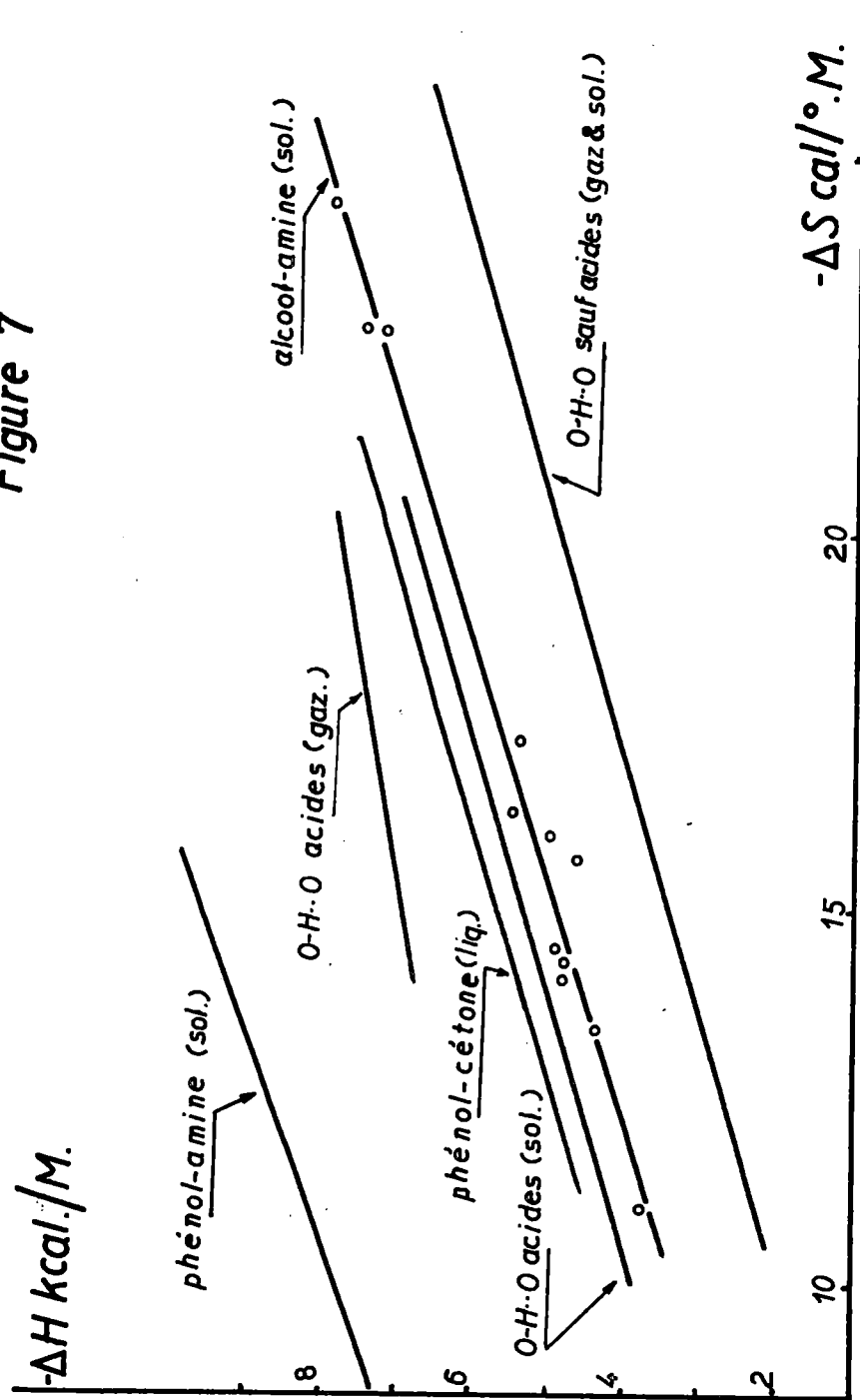
Nous avons dressé à la figure 7 un diagramme : ΔH en fonction de ΔS . Il apparaît que toute augmentation de la chaleur de formation d'un lien hydrogène est contrebalancée par un effet entropique de sens contraire. La constante d'équilibre n'est donc pas affectée sensiblement par la valeur enthalpique. Nous avons joint à nos données sur les mélanges alcool-amine, les résultats obtenus par Davies ^(93, 94, 95) pour des associations O - H...O,

⁽⁹³⁾ M. Davies, P. Jones, D. Patnaik and E.A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc., 1951, 1249.

⁽⁹⁴⁾ M. Davies and G.B.B.M. Sutherland, J. Chem. Phys., 6, 755 (1938).

⁽⁹⁵⁾ M. Davies and H.E. Hallam, J. Chem. Educ., 33, 322 (1956).

Figure 7



ceux calculés sur les données de J. Widom pour la complexation phénol-cé-
tone ⁽⁹⁶⁾ ainsi que ceux, relatifs aux systèmes phénol-amine aromatique,
calculés d'après les résultats de L. Bellon ⁽⁹⁷⁾.

Comme la grandeur de $-\Delta S$ dépend du système d'unité employé pour ex-
primer K_{12} , les valeurs entropiques ne sont directement comparables qu'entre
nos résultats et ceux de Widom.

TABLEAU XXXIX

Constante de complexation en L./M., énergie de complexation en kcal./M. et
variation d'entropie molaire à la complexation en cal./°M.

Complexe	K_{12}	ΔH_{12}	ΔS
EtOH - BuNH ₂ n. (a)	3,53	-7,21	-22,62
EtOH - Et ₂ NH (b)	4,85	-4,96	-14,44
EtOH - Et ₃ N (b)	4,49	-4,83	-14,11
EtOH - C ₅ H ₅ N (b)	2,70	-3,78	-11,02
BuOH n. - BuNH ₂ n. (a)	4,29	-7,48	-22,65
BuOH n. - Et ₂ NH (b)	3,40	-5,48	-16,28
BuOH n. - Et ₃ N (b)	3,17	-4,86	-14,30
BuOH n. - C ₅ H ₅ N (b)	2,10	-4,38	-13,42
BuOH s. - BuNH ₂ n. (a)	2,96	-7,76	-24,34
BuOH s. - Et ₂ NH (b)	1,89	-5,41	-17,21
BuOH s. - Et ₃ N (b)	1,70	-4,98	-15,95
BuOH s. - C ₅ H ₅ N (b)	0,93	-4,56	-15,71

(a) : dans le cyclohexane.

(b) : dans le tétrachlorure de carbone.

⁽⁹⁶⁾ J.M. Widom, R.J. Philippe and M.E. Hobbs, J. Am. Chem. Soc., 79, 1383 (1957).

⁽⁹⁷⁾ L. Bellon, Compt. Rend., 254, 3346 (1962).

IV) CONCLUSIONS.

1° Les énergies de complexation alcool-amine montrent que, pour un même alcool, l'ordre des énergies d'interaction est le suivant : butylamine normale > diéthylamine > triéthylamine. La structure des différents complexes, proposée d'après les résultats acquis par l'étude du spectre de résonance nucléaire magnétique, rend compte de l'ordre des enthalpies de liaison. Le complexe de l'amine primaire est réalisé en grande partie grâce à un lien triple, celui de l'amine secondaire peut faire intervenir, dans des proportions moindres, un lien double. L'échange rapide et coordonné des protons de liaison stabilisé les édifices à plusieurs liens.

2° L'influence des différents alcools sur l'énergie de liaison est de caractère stérique. La proportion de structures à liens multiples dans les complexes avec l'amine primaire et secondaire s'accroît avec l'encombrement de l'alcool et augmente ainsi l'enthalpie de complexation.

3° L'effet du solvant sur les constantes de complexation montre que celles-ci sont plus favorisées dans le cyclohexane que dans le tétrachlorure de carbone. Celles régissant l'équilibre de complexation avec l'amine primaire sont les plus sensibles au changement de solvant. Le caractère plus inerte du cyclohexane favorise, sans doute, l'établissement dans les mélanges de structures fermées, à liens multiples, plus exothermiques.

II. ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DES SOLUTIONS D'ALCOOL BUTYLIQUE.

=====

INTRODUCTION.

L'étude du transport du courant électrique par des systèmes associés en phase liquide par des liaisons hydrogène n'a fait l'objet que de peu de travaux.

La mobilité anormalement élevée des ions H^+ et OH^- de l'eau pure a été expliquée, par plusieurs auteurs (⁹⁸⁻¹⁰³), comme faisant intervenir les ponts hydrogène des associés. Différents mécanismes ont ainsi été proposés pour expliquer la rapidité du transport des protons. Ces résultats ont été appliqués au cas des alcools purs. (¹⁰⁴)

La conduction par des solutions d'alcool, dans des solvants apolaires, a été étudiée par l'école de R. Mecke. (^{105, 106})

Nous avons, dans ce travail, examiné la conductibilité des alcools butyliques, dissous dans le tétrachlorure de carbone, et sa variation avec la température dans le but de pouvoir relier cette propriété à la structure des associés de l'alcool dissous.

-
- (⁹⁸) J.D. Brenal and R.H. Fowler, J. Chem. Phys., I, 515 (1933).
 - (⁹⁹) A.E. Stern and H. Eyring, J. Chem. Phys., 5, 113 (1937).
 - (¹⁰⁰) K. Wirtz, Z. Elektrochem., 54, 47 (1950)
 - (¹⁰¹) M. Eigen und L. de Mayer, Naturwissenschaften, 42, 413 (1955) ; Z. Elektrochem., 60, 1037 (1956).
 - (¹⁰²) C.G. Cannon, Spectrochim. Acta, 10, 341 (1958).
 - (¹⁰³) A. Gierer and K. Wirtz, J. Phys. Chem., 56, 914 (1952)
 - (¹⁰⁴) B.E. Conway, J.O'M. Bockris and H. Linton, J. Chem. Phys., 21, 834 (1956).
 - (¹⁰⁵) R. Mecke und H. Zeininger, Z. Elektrochem., 52, 49 (1948).
 - (¹⁰⁶) H. Zeininger und R. Mecke, Z. Elektrochem., 54, 174 (1950).

I) APPAREILLAGE ET MESURES.

a) Cellule de mesures.

Nous avons construit une cellule électrolytique analogue à celles de Jones et Bollinger ⁽¹⁰⁷⁾. Elle est fixée par des pinces de plexiglass dans un châssis de blindage.

Elle se compose d'un tube horizontal en pyrex d'un diamètre de 1 cm. et long de 10 cm. Deux disques en platine d'un diamètre de 0,8 cm. et distants de 7 cm. constituent les électrodes, ils sont fixés grâce à deux tiges de platine scellées dans le pyrex et protégées au mercure. Nous avons employé du platine pur de préférence à du platine platinisé étant donné la polarisation très faible et la difficulté de bien nettoyer de telles électrodes.

Le châssis de blindage constitue un thermostat à air ; il est parcouru par un courant d'air sec, sous pression, préalablement chauffé à la température de la mesure. Ce châssis est protégé extérieurement par un isolant thermique à base d'amiante, il est contenu dans une nouvelle cage de blindage.

Les tubes de pyrex renfermant les fils d'adduction sont contenus dans ce deuxième châssis de blindage ainsi que les tubes permettant le remplissage et la vidange de la cellule. Les tubes renfermant les fils électriques sont pourvus de petites corolles en pyrex remplies d'acide sulfurique concentré qui, desséchant la paroi du tube, empêche ainsi la conduction par un film d'eau adsorbée le long des parois.

Les tubes de remplissage et de vidange sont garnis extérieurement à la sortie de la première cage de blindage ou thermostat de fils de chauffage électrique afin d'éviter une trop importante distillation des produits de la cellule.

b) Appareil de mesure.

Nous avons utilisé pour la mesure de la résistance des mélanges alcool-tétrachlorure de carbone un "multipurpose Electrometer Keithley 610 A". La

⁽¹⁰⁷⁾ G. Jones and G.M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 40 (1931).

⁽¹⁰⁸⁾ D.B. Keyes, S. Swamp and H.W. Hoerr, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 54, 7 (1928).

mesure se fait en courant continu : les phénomènes de polarisation sont en effet peu accusés. (¹⁰⁶, ¹⁰⁸) De plus, la faible impédance de capacité de notre cellule de mesure ne permet pas la mesure en courant alternatif lorsque la résistance ohmique atteint $10\text{ M}\Omega$.

La lecture de la mesure se fait directement en ohms sur une échelle linéaire. Un courant constant est fourni au circuit et la chute de potentiel à la résistance est lue sur une échelle linéaire. La capacité d'entrée de l'appareil ne permet pas de dépasser la valeur de $10^{14}\text{ }\Omega\text{ f.s.}$ Cependant, dès $10^{12}\text{ }\Omega$ de résistance, le temps de réponse de l'appareil devient important. Ceci rend malaisé la mesure de fortes résistances électrolytiques à haute température (50°C.) lorsqu'une distillation parasite des produits peut fausser le titre de la solution remplissant la cellule de mesure.

La précision de l'instrument est de l'ordre de 3% de la valeur totale de l'échelle jusqu'à $10.000\text{ M}\Omega$ et de 5% au delà. Pour éviter des phénomènes d'interférence dus à des effets capacitifs parasites, les connexions sont réalisées en câbles coaxiaux et les blindages, systèmes de thermostatisation et appareils de mesure sont mis à la masse par des fils de cuivre de forte section.

c) Etalonnage.

La constante de la cellule a été déterminée grâce à la mesure de la conductance de solutions de chlorure de potassium, préparées avec un sel soigneusement déshydraté par passage à l'étuve (¹⁰⁹⁻¹¹¹). Cet étalonnage a été réalisé avec un pont de mesure classique, genre philosophe, à courant alternatif. La thermostatisation de la cellule est assurée en l'immergeant dans un thermostat à eau.

La valeur moyenne du facteur de la cellule, mesurée expérimentalement grâce à une vingtaine d'expériences, est de 0,7 cm. Elle est voisine de celle calculée par le rapport surface/longueur en prenant comme surface la section du tube de pyrex et non la surface des électrodes de platine.

L'étalonnage des mesures de résistance électrique par l'électromètre est aisément vérifié par des dispositifs incorporés de contrôle et de réglage.

(¹⁰⁹) F. Daniels et al. "Experimental Physical Chemistry" Mc Graw Hill, 475 (1962).

(¹¹⁰) "Handbook of Chemistry and Physics" The Chemical Rubber Publishing, 2644 (1961-1962)

(¹¹¹) J. Jones and R. Bradshaw, J. Am. Chem. Soc., 55, 1780 (1933).

d) Produits.

La mesure de la conductivité des alcools purs peut servir de critère de pureté. On connaît l'extrême sensibilité des mesures conductimétriques des solvants et des alcools organiques à la présence de traces d'eau (112-114).

Le tétrachlorure de carbone (Merck pour chromatographie et analyse) est d'abord traité par le chlorure de calcium, distillé sous air sec puis cristallisé lentement, toujours sous air sec, dans un appareil mis au point au laboratoire (115) avant d'être conservé dans une atmosphère desséchée.

Les alcools butyliques (Merck pour chromatographie et analyse) ont des points de fusion souvent trop bas et des viscosités souvent trop élevées pour permettre une cristallisation aisée. Le mode de purification classique par chauffage à reflux sur de l'oxyde de calcium suivi d'une distillation sous air sec conduit cependant à l'obtention d'alcools dont la conductivité peut être 100 fois supérieure à celle des alcools seulement distillés sous air sec. Cette influence ionique constatée lors de nos mesures a été vérifiée par d'autres travaux (116-119). Il semble que ce soit, dans le cas des alcools purs, surtout la présence d'ions salins (éliminables grâce à certaines résines échangeuses d'ions) qui limite la résistance du liquide. Ainsi, une publication récente (119) signale que l'alcool éthylique désionisé atteint une résistivité de $44700 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm.}$ alors que la valeur de $0,6 - 1,25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm.}$ sert de critère de pureté (113, 120).

La préparation des solutions et le remplissage de la cellule ont lieu à l'abri de l'humidité. La vidange de la cellule se fait par aspiration à la trompe à eau, le liquide étant retenu dans une trappe.

(112) P. Wulff, *Naturwissenschaften*, 27, 661 (1938).

(113) F.X. Hassion and R.H. Cople, *J. Chem. Phys.*, 23, 1756 (1955).

(114) N. Felici, *Compt. Rend.*, 249, 1505, 3960 (1959).

(115) F. Gracoo, mémoire de Licence, juillet 1957, Louvain.

(116) N. Felici, *Compt. Rend.*, 251, 953 (1960).

(117) G. Brière, N. Felici et E. Piot, *Compt. Rend.*, 255, 107 (1962).

(118) G. Brière et N. Felici, *Compt. Rend.*, 255, 288 (1962).

(119) G. Brière et N. Felici, *Compt. Rend.*, 251, 1004 (1960).

(120) P. Wulff und H. Schwind, *Z. Physik. Chem.B*, 39, 275 (1938).

II) RESULTATS.

Les tableaux suivants renseignent, pour les différentes solutions alcool-tétrachlorure de carbone, les conductivités en mho.cm.^{-1} pour différentes concentrations (X_A en fraction molaire)

Dans les figures 8, 9, et 10 le pK_a a été mis en fonction de la concentration. A la figure 10, nous avons joint les résultats obtenus par Mecke ⁽¹⁰⁶⁾ pour le système BuOH t. (CCl_4) à 21°C. Nous résumons ici les valeurs obtenues pour les corps purs ainsi que, en annexe à titre de comparaison, des résultats trouvés dans la littérature.

TABLEAU XL
Conductivités en mho.cm.^{-1} des corps purs.

ROH.	20°C.	35°C.	50°C.
BuOH n.	$2,43 \cdot 10^{-7}$ (a)	$3,60 \cdot 10^{-7}$	$4,78 \cdot 10^{-7}$
BuOH s.	$4,82 \cdot 10^{-8}$ (b)	$7,17 \cdot 10^{-8}$	$9,70 \cdot 10^{-8}$
BuOH t.	$1,65 \cdot 10^{-8}$ (c)	$2,44 \cdot 10^{-8}$	$1,22 \cdot 10^{-8}$
CCl_4 ⁽¹⁰⁶⁾	$0,2-4,0 \cdot 10^{-15}$		

(a) $2,9 \cdot 10^{-6}$ (25°C.) ⁽¹⁰⁸⁾ ; $1 \cdot 10^{-7}$ (25°C.) ⁽¹²¹⁾.

(b) $1 \cdot 10^{-7}$ (25°C.) ⁽¹²¹⁾ ;

(c) $2,9 \cdot 10^{-7}$ (25°C.) ⁽¹⁰⁸⁾ ; $3,16 \cdot 10^{-8}$ (21°C.) ; $1 \cdot 10^{-8}$ ⁽¹²²⁾.

⁽¹²¹⁾ W. Dannhauser and R.H. Cole, J. Chem. Phys., 23, 1762 (1955).

⁽¹²²⁾ R. Mecke, Z. Elektrochem., 52, 269 (1948).

TABLEAU XLI

Conductivités des solutions BuOH n. (CCl_4) en mho.cm^{-1}

20°C.		35°C.		50°C.	
X_A	κ	X_A	κ	X_A	κ
1,00	$2,43 \cdot 10^{-7}$	1,00	$3,60 \cdot 10^{-7}$	1,00	$4,78 \cdot 10^{-7}$
0,94	$2,71 \cdot 10^{-7}$	0,87	$2,83 \cdot 10^{-7}$	0,93	$4,23 \cdot 10^{-7}$
0,86	$2,18 \cdot 10^{-7}$	0,81	$2,53 \cdot 10^{-7}$	0,87	$1,06 \cdot 10^{-6}$
0,86	$2,33 \cdot 10^{-7}$	0,69	$2,44 \cdot 10^{-7}$	0,80	$8,57 \cdot 10^{-7}$
0,85	$2,08 \cdot 10^{-7}$	0,61	$9,76 \cdot 10^{-8}$	0,75	$1,75 \cdot 10^{-6}$
0,74	$1,98 \cdot 10^{-7}$	0,55	$6,20 \cdot 10^{-8}$	0,68	$1,23 \cdot 10^{-6}$
0,62	$1,29 \cdot 10^{-7}$	0,41	$9,65 \cdot 10^{-9}$	0,62	$5,03 \cdot 10^{-7}$
0,54	$4,50 \cdot 10^{-8}$	0,34	$1,20 \cdot 10^{-9}$	0,55	$2,81 \cdot 10^{-7}$
0,51	$3,14 \cdot 10^{-8}$	0,27	$1,77 \cdot 10^{-10}$	0,49	$1,33 \cdot 10^{-7}$
0,42	$6,42 \cdot 10^{-9}$	0,21	$3,84 \cdot 10^{-11}$	0,41	$5,97 \cdot 10^{-8}$
0,39	$5,61 \cdot 10^{-9}$	0,14	$1,30 \cdot 10^{-12}$	0,34	$6,88 \cdot 10^{-8}$
0,21	$1,64 \cdot 10^{-11}$			0,28	$2,14 \cdot 10^{-9}$
0,11	$1,02 \cdot 10^{-12}$			0,21	$7,43 \cdot 10^{-11}$
0,10	$1,28 \cdot 10^{-12}$				
0,07	$1,09 \cdot 10^{-13}$				

TABLEAU XLII

Conductivités des solutions BuOH s. (CCl_4) en mho.cm.⁻¹

20°C.		35°C.		50°C.	
X_A	κ	X_A	κ	X_A	κ
1,00	$4,82 \cdot 10^{-8}$	1,00	$7,17 \cdot 10^{-8}$	1,00	$9,70 \cdot 10^{-8}$
0,94	$5,31 \cdot 10^{-8}$	0,93	$2,54 \cdot 10^{-7}$	0,87	$1,37 \cdot 10^{-6}$
0,87	$5,72 \cdot 10^{-8}$	0,80	$3,81 \cdot 10^{-7}$	0,81	$2,15 \cdot 10^{-6}$
0,81	$5,07 \cdot 10^{-8}$	0,68	$3,67 \cdot 10^{-7}$	0,75	$1,51 \cdot 10^{-6}$
0,75	$4,56 \cdot 10^{-8}$	0,65	$3,05 \cdot 10^{-7}$	0,64	$1,78 \cdot 10^{-6}$
0,65	$4,82 \cdot 10^{-8}$	0,61	$2,03 \cdot 10^{-7}$	0,61	$1,05 \cdot 10^{-6}$
0,54	$2,72 \cdot 10^{-9}$	0,55	$4,87 \cdot 10^{-8}$	0,60	$5,56 \cdot 10^{-7}$
0,51	$2,83 \cdot 10^{-9}$	0,48	$1,03 \cdot 10^{-8}$	0,58	$3,65 \cdot 10^{-7}$
0,41	$4,23 \cdot 10^{-10}$	0,42	$5,08 \cdot 10^{-9}$	0,48	$6,79 \cdot 10^{-8}$
0,27	$2,33 \cdot 10^{-11}$	0,35	$8,15 \cdot 10^{-10}$	0,44	$3,39 \cdot 10^{-8}$
0,26	$1,55 \cdot 10^{-11}$	0,28	$1,74 \cdot 10^{-10}$	0,34	$5,61 \cdot 10^{-9}$
0,13	$1,27 \cdot 10^{-12}$	0,21	$2,43 \cdot 10^{-11}$	0,27	$1,31 \cdot 10^{-9}$
0,07	$1,64 \cdot 10^{-13}$	0,14	$1,00 \cdot 10^{-11}$	0,21	$2,25 \cdot 10^{-10}$
0,04	$7,66 \cdot 10^{-14}$				

TABLEAU XLIII

Conductivités des solutions BuOH t. (CCl_4) en $\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$

20°C.		35°C.		50°C.	
X_A	κ	X_A	κ	X_A	κ
1,00	$1,65 \cdot 10^{-8}$	1,00	$2,44 \cdot 10^{-8}$	1,00	$1,22 \cdot 10^{-8}$
0,94	$3,14 \cdot 10^{-8}$	0,93	$1,01 \cdot 10^{-8}$	0,92	$6,85 \cdot 10^{-9}$
0,91	$1,00 \cdot 10^{-8}$	0,86	$3,96 \cdot 10^{-9}$	0,87	$3,45 \cdot 10^{-9}$
0,85	$8,33 \cdot 10^{-9}$	0,79	$2,70 \cdot 10^{-9}$	0,78	$1,22 \cdot 10^{-9}$
0,75	$1,21 \cdot 10^{-9}$	0,74	$7,91 \cdot 10^{-10}$	0,73	$6,68 \cdot 10^{-10}$
0,74	$1,03 \cdot 10^{-9}$	0,66	$2,59 \cdot 10^{-10}$	0,61	$1,17 \cdot 10^{-10}$
0,71	$2,83 \cdot 10^{-10}$	0,60	$9,63 \cdot 10^{-11}$	0,54	$3,67 \cdot 10^{-11}$
0,68	$4,56 \cdot 10^{-10}$	0,53	$2,83 \cdot 10^{-11}$	0,48	$1,75 \cdot 10^{-11}$
0,60	$1,24 \cdot 10^{-10}$	0,47	$1,14 \cdot 10^{-11}$	0,40	$7,05 \cdot 10^{-12}$
0,55	$7,51 \cdot 10^{-11}$	0,40	$3,34 \cdot 10^{-12}$	0,34	$2,70 \cdot 10^{-12}$
0,47	$1,16 \cdot 10^{-11}$	0,33	$1,02 \cdot 10^{-12}$	0,25	$7,79 \cdot 10^{-13}$
0,35	$3,01 \cdot 10^{-12}$	0,20	$1,50 \cdot 10^{-13}$		
0,30	$1,83 \cdot 10^{-12}$				
0,26	$1,39 \cdot 10^{-12}$				
0,23	$1,12 \cdot 10^{-12}$				
0,20	$3,51 \cdot 10^{-13}$				
0,16	$4,82 \cdot 10^{-13}$				
0,13	$7,30 \cdot 10^{-14}$				

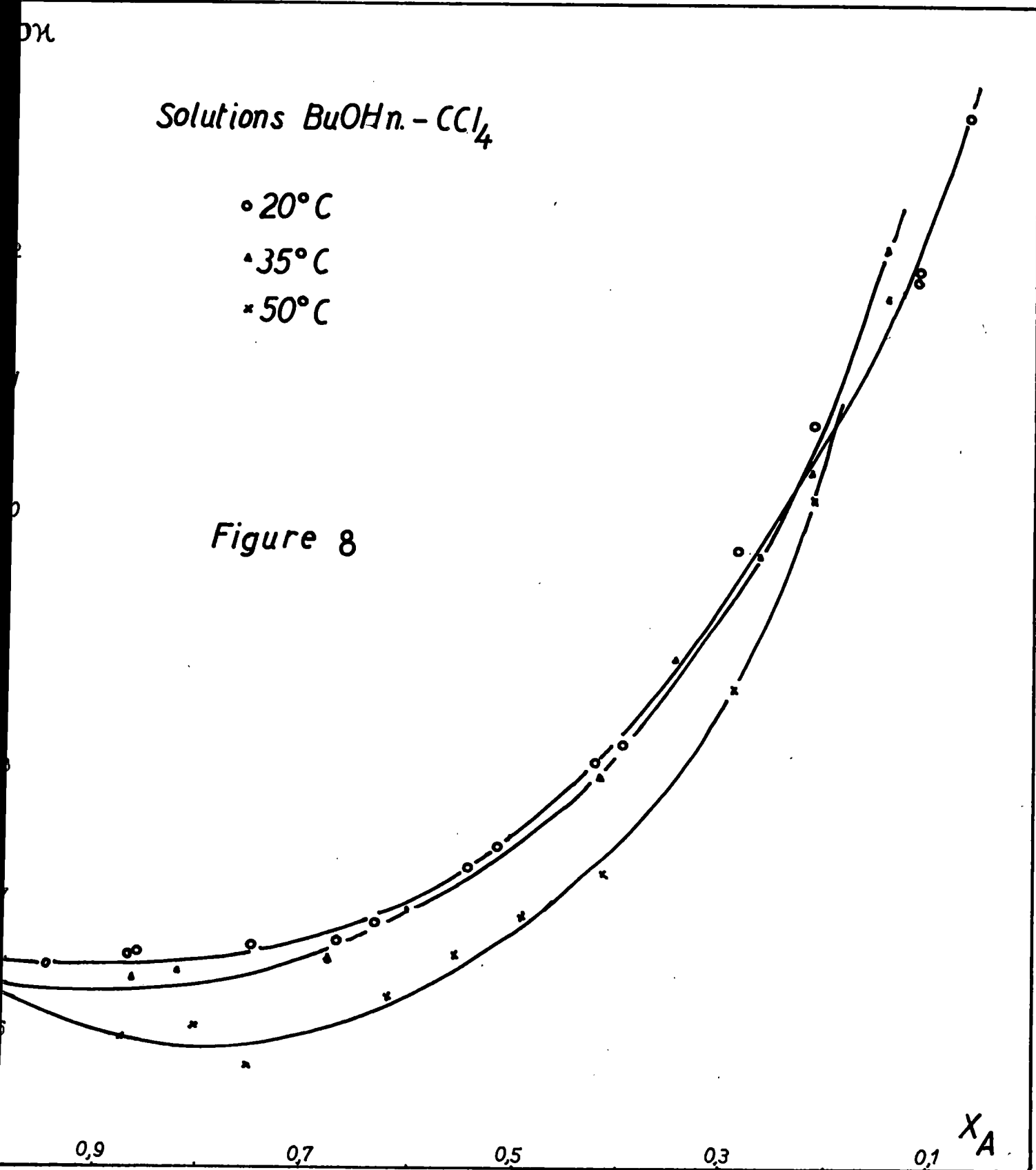
Solutions BuOHn. - CCl_4

○ 20°C

▲ 35°C

× 50°C

Figure 8



OH

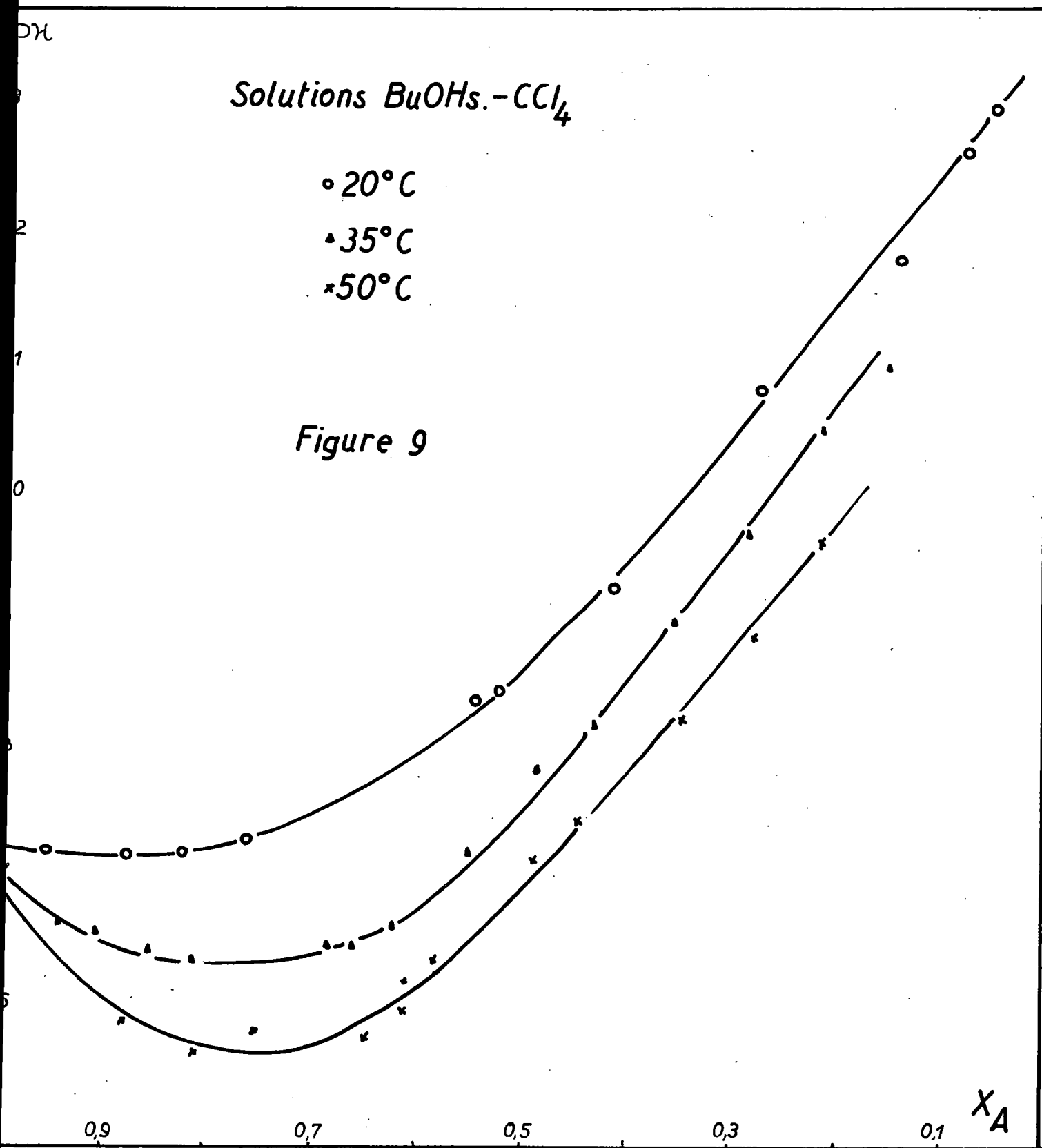
Solutions BuOHs.-CCl₄

○ 20°C

▲ 35°C

× 50°C

Figure 9



Solutions BuOHt - CCl₄

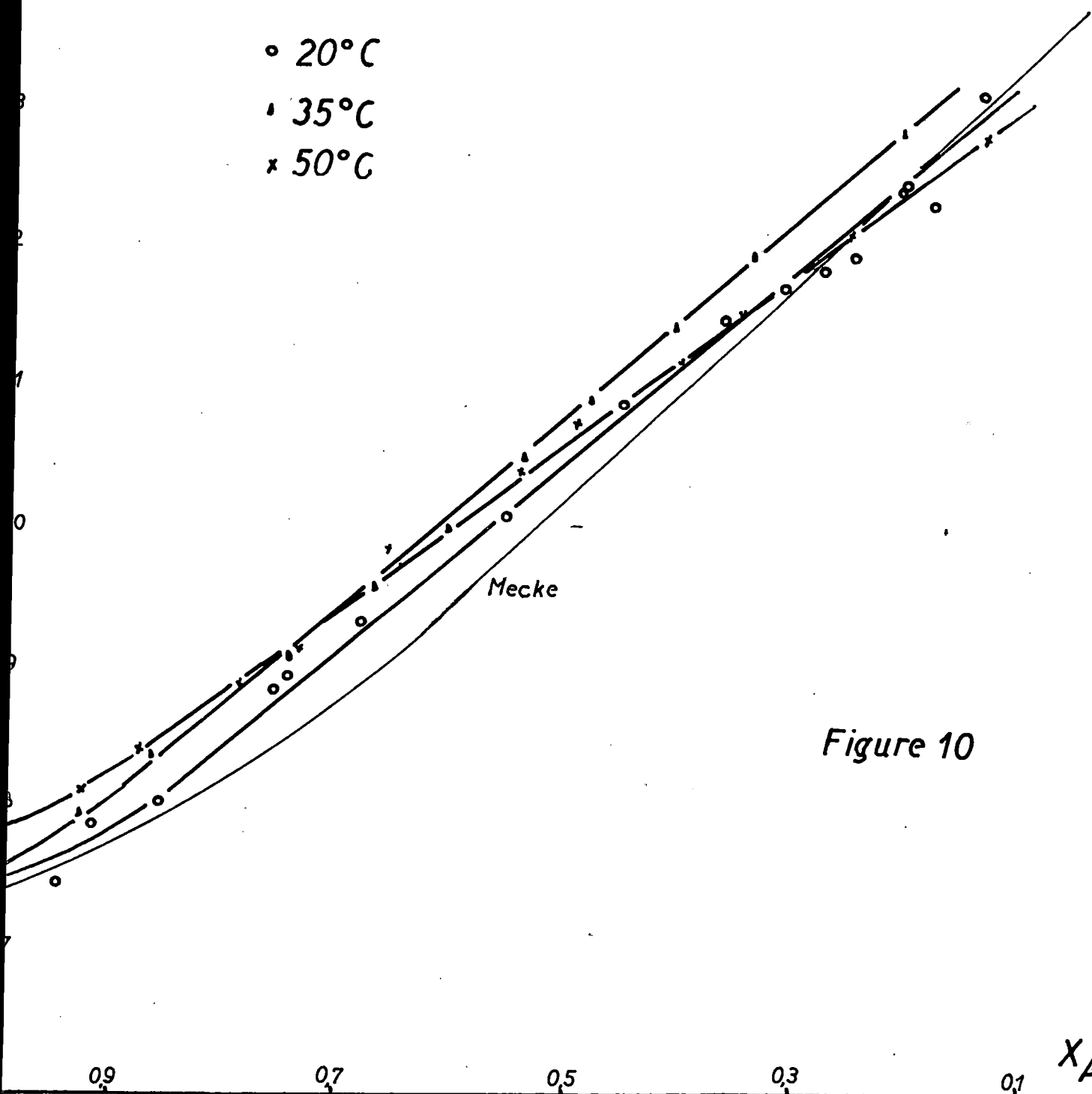
○ 20°C

• 35°C

× 50°C

Mecke

Figure 10



III) DEDUCTIONS ET CONCLUSIONS.

L'examen des données de conductivité en fonction de l'association ne peut se faire qu'en recourant à une conductivité molaire partielle de l'alcool. La construction graphique de Bakhuis-Roozeboom ne peut s'appliquer à nos données à cause de l'énorme échelle des conductivités. Nous sommes donc réduits à l'emploi d'une méthode de calcul approchée.

L'équation proposée pour le mécanisme de conductivité est la suivante :

$$\kappa = \frac{\Lambda_A}{\varphi} X_A + \frac{\Lambda_B}{\varphi} X_B \quad (32)$$

La méthode de calcul jointe à la connaissance des volumes molaires ⁽⁴⁴⁾ permet de déterminer ainsi Λ_A , la conductivité molaire partielle de l'alcool.

Les résultats sont groupés dans les tableaux suivants. φ y est exprimé en ml./M. et Λ_A en mho.cm²/M. Le graphique II donne l'évolution du $p \Lambda_A$ ou $-\log. \Lambda_A$ en fonction de la concentration en M./L. pour les différents systèmes à chaque température.

Une comparaison entre la valeur de $p \Lambda_A$ et la structure des associés d'alcool peut se faire grâce aux figures 12, 13 et 14 où l'on a porté en ordonnée $p \Lambda_A$ et en abscisse le carré du moment dipolaire de l'alcool, μ_2^2 , en solution dans le tétrachlorure de carbone à la même température. Ces dernières valeurs proviennent des travaux de F. Cracco. ⁽⁴⁴⁾

Quelques conclusions peuvent ressortir de la comparaison des données dipolaires et conductimétriques.

1° Pour les concentrations où les chaînes linéaires sont les structures prépondérantes des associés d'alcool, entre 0,2 X_A et 0,6 X_A , le logarithme de la conductivité molaire partielle de l'alcool et, par voie de conséquence, la conductivité molaire elle-même sont déterminés de manière univoque par la valeur de μ_2^2 . La nature de l'alcool, la température et sans doute la viscosité (la viscosité totale de l'alcool, restant assez constante) ne semblent donc pas ici influencer la conductivité molaire pour autant que les valeurs de μ_2^2 soient les mêmes.

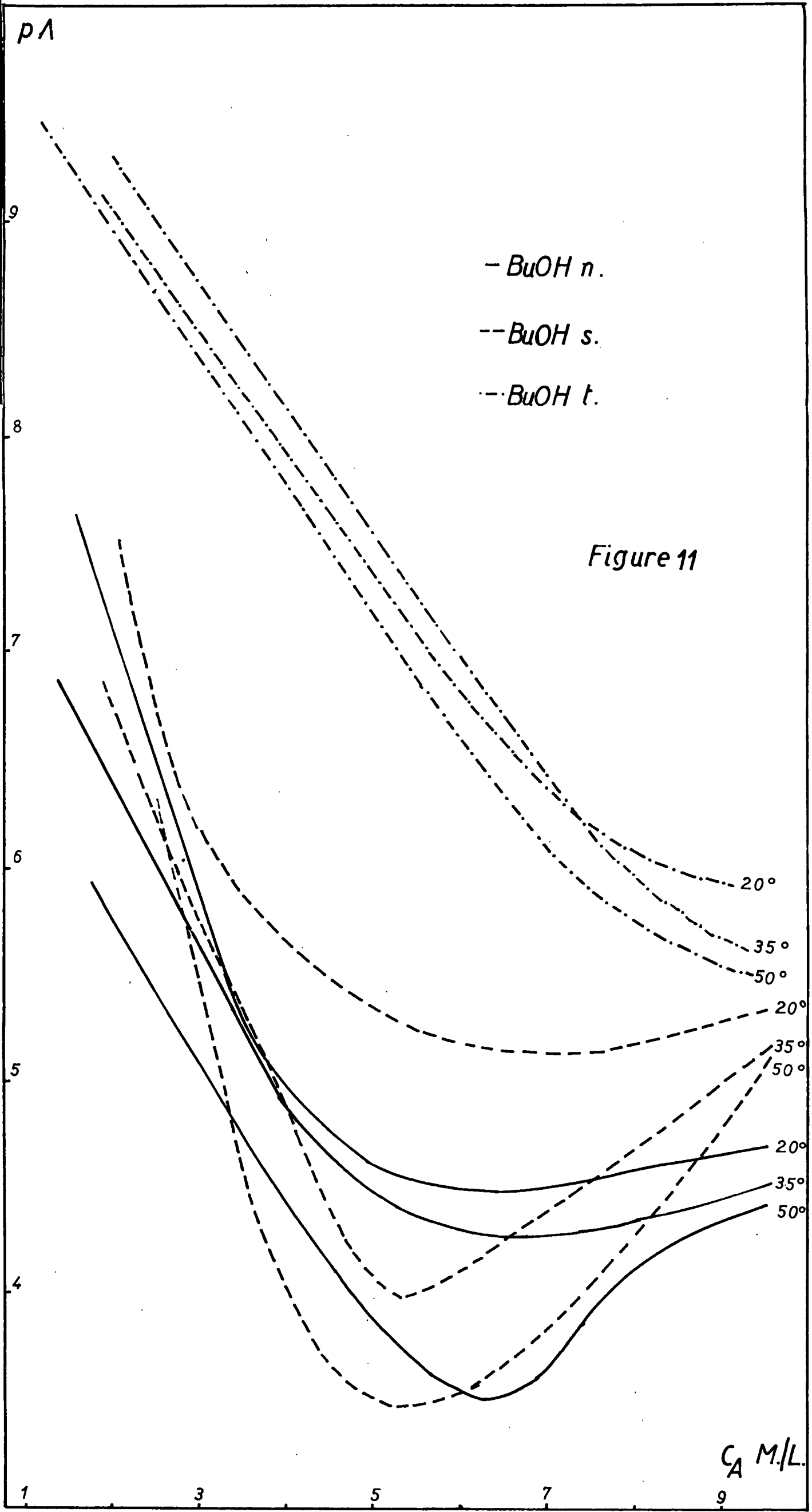


TABLEAU XLIV.
Solutions BuOH n. (CCl_4)

	20°C.			35°C.			50°C.		
X_A	φ	$P\Lambda_A$	μ_2^2	φ	$P\Lambda_A$	μ_2^2	φ	$P\Lambda_A$	μ_2^2
0,90	92,50	4,65	8,73	93,35	4,48	8,20	94,85	4,35	7,78
0,80	93,00	4,59	8,32	93,92	4,38	7,89	95,50	4,20	7,23
0,70	93,60	4,48	7,93	94,50	4,27	7,37	96,30	3,97	6,92
0,60	94,15	4,46	7,34	95,14	4,20	6,85	96,90	3,43	6,38
0,50	94,70	4,51	6,43	95,73	4,38	6,06	97,50	3,71	5,54
0,40	95,24	4,83	5,15	96,33	4,77	4,79	98,00	4,44	4,52
0,30	95,80	6,15	3,77	96,90	5,42	3,83	98,08	5,17	3,80
0,20	96,55	7,19	2,62	97,45	6,42	3,04	99,20	5,57	3,32
0,10	96,80	7,77	2,42						

TABLEAU XLV
Solutions BuOH s. (CCl_4)

	20°C.			35°C.			50°C.		
X_A	φ	$P\Lambda_A$	μ_2^2	φ	$P\Lambda_A$	μ_2^2	φ	$P\Lambda_A$	μ_2^2
0,90	98,82	5,35	7,76	93,88	5,17	7,07	95,50	5,03	6,26
0,80	93,34	5,21	6,96	94,43	5,13	6,34	96,10	4,70	5,64
0,70	93,87	5,08	6,16	95,00	4,43	5,60	96,75	3,77	5,04
0,60	94,38	5,10	5,38	95,60	4,19	4,86	97,50	3,70	4,38
0,50	94,90	5,47	4,60	96,10	3,94	4,20	98,10	3,51	3,92
0,40	95,45	5,71	3,80	96,77	4,85	3,56	98,70	4,18	3,50
0,30	95,97	6,04	2,96	97,28	5,80	2,96	99,30	5,09	3,08
0,20	96,40	7,58	2,36	97,70	6,79	2,36	99,60	7,90	2,82
0,10	97,80	8,58	2,27						

TABLEAU XLVI.
Solutions BuOH t. (CCl_4)

	20°C.			35°C.			50°C.		
X_A	φ	$P\Lambda_A$	μ_2^2	φ	$P\Lambda_A$	μ_2^2	φ	$P\Lambda_A$	μ_2^2
0,90	95,40	5,52	5,19	96,80	5,62	4,63	98,80	5,92	4,13
0,80	95,77	5,66	4,22	97,30	5,82	3,88	99,50	5,99	3,60
0,70	96,20	5,92	3,47	97,60	6,45	3,25	100,00	6,46	3,22
0,60	96,55	6,48	2,84	97,90	6,90	2,83	100,30	6,81	2,79
0,50	96,82	7,22	2,44	98,15	7,47	2,50	100,40	7,41	2,37
0,40	97,00	7,83	1,94	98,20	8,15	2,27	100,40	7,94	2,08
0,30	97,10	8,38	1,82	98,30	8,56	2,15	100,40	8,46	1,93
0,20	97,11	8,94	1,77	98,38	9,34	2,15	100,35	9,98	1,93
0,10	97,20	9,53	2,00						

2° Aux fortes concentrations apparaissent des divergences notables.

Le log. de Λ_A passe par un maximum qui augmente avec la température. Ces irrégularités apparaissent au moment où les courbes de μ_2^2 s'infléchissent. Cette inflexion de la valeur du moment dipolaire a été interprétée par l'existence de chaînes ramifiées (¹²³).

La ramification des chaînes a donc une importance très grande sur la conductivité. Ceci entraîne pour des mêmes valeurs du moment dipolaire des différences notables entre les divers alcools et pour diverses températures.

Il semble donc que les chaînes linéaires participent en grande importance au mécanisme de conductivité ; les chaînes bifurquées le ralentissent. Déjà, dans l'eau, les études de Wicke (¹²⁴, ¹²⁵) mettaient en évidence l'existence d'un ion bifurqué peu apte au transport du courant.

(¹²³) P. Huyskens et G. Gillerot, Bull. Soc. Chim. France, à paraître.

(¹²⁴) E. Wicke und Th. Ackermann, Z. Physik. Chem. N.F., I, 340, (1954).

(¹²⁵) E. Wicke und M. Eigen, Z. Elektrochem., 56, 551 (1952) ; 57, 319 (1953).

$\rho\Lambda$

20°C

○ BuOH n.

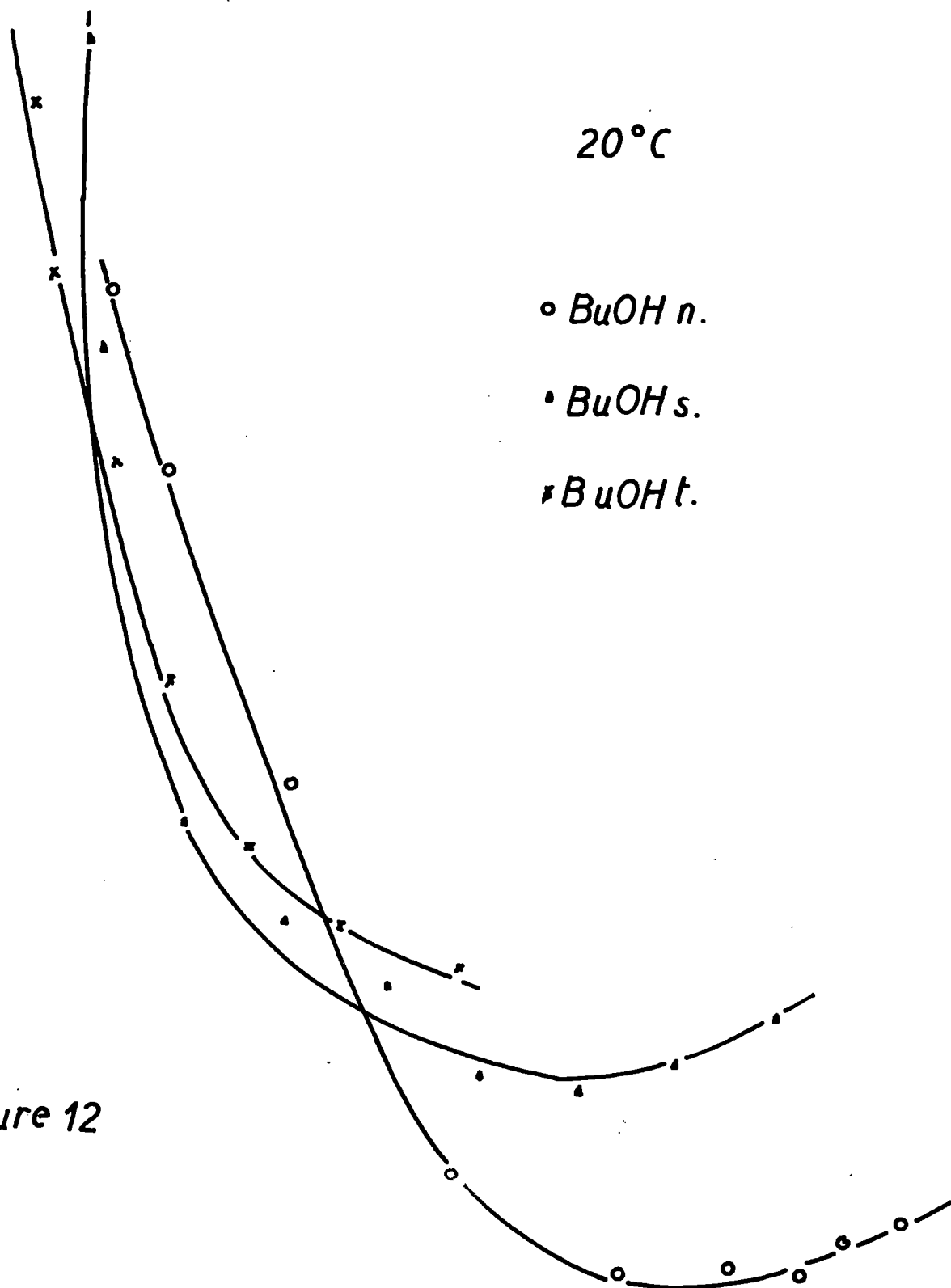
• BuOH s.

× BuOH t.

Figure 12

μ^2 DEBYES

1 2 3 4 5 6 7 8 9



$p\Lambda$

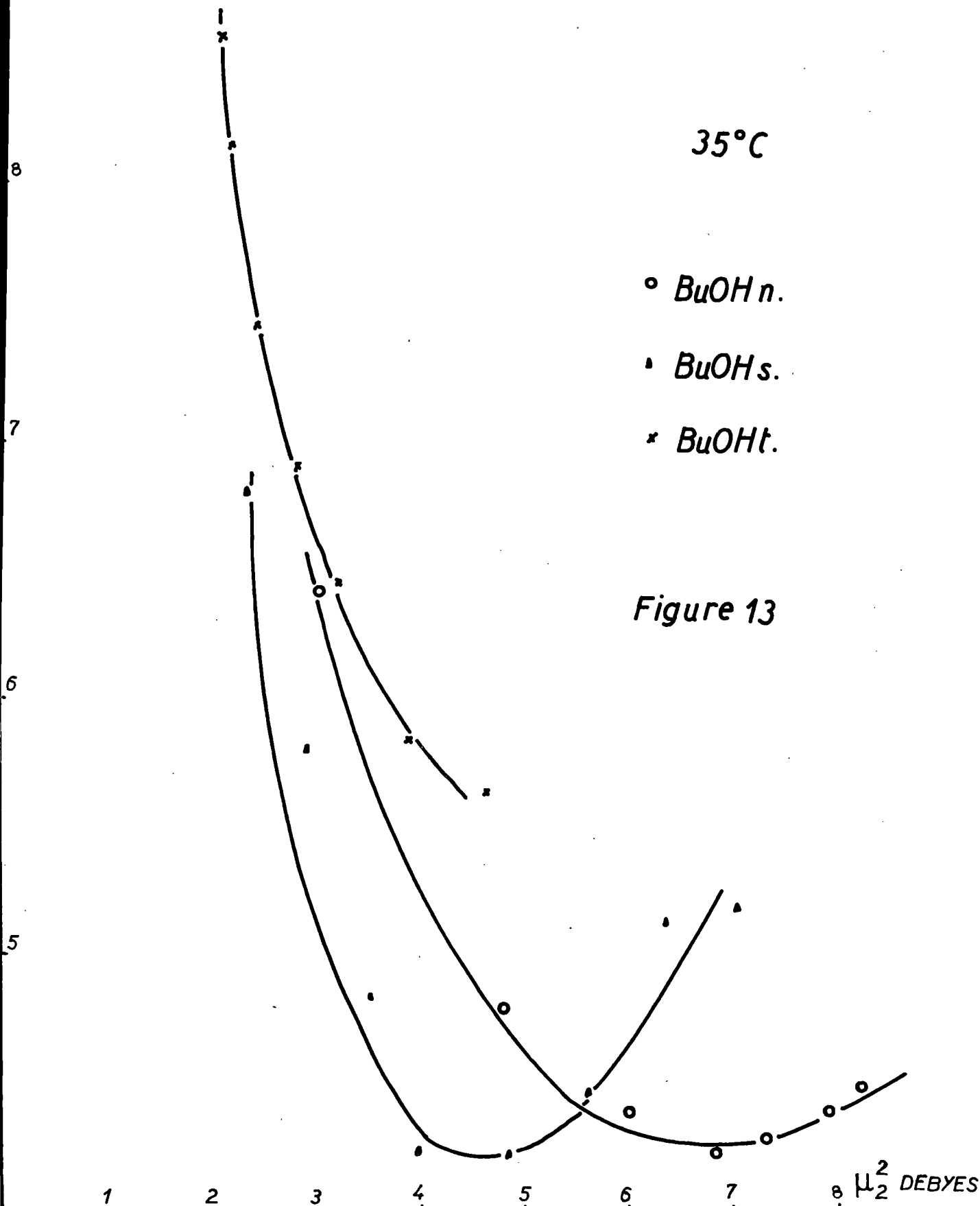
35°C

○ BuOH n.

• BuOH s.

x BuOH t.

Figure 13



$p\Lambda$

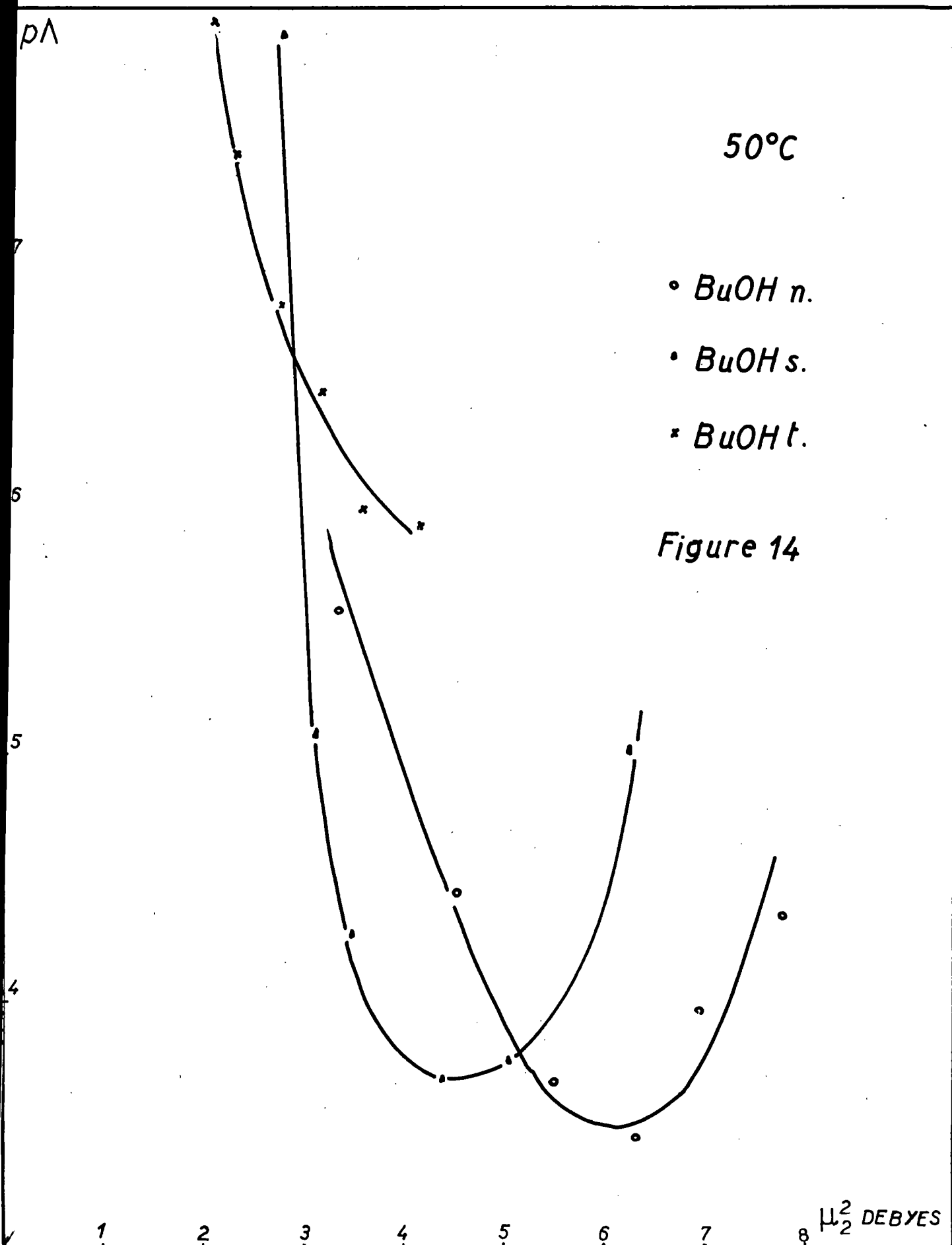
50°C

• *BuOH n.*

• *BuOH s.*

• *BuOH t.*

Figure 14



CONCLUSIONS GÉNÉRALES .

=====

1° L'énergie d'association de l'alcool ne peut pas se calculer au départ des chaleurs de dilution d'après l'hypothèse de Mecke-Kempton. Les valeurs ainsi obtenues ne font que refléter les écarts à cette loi, écarts dus à la cyclisation des associés. On vérifie ainsi que la fermeture des chaînes est favorisée par l'encombrement de l'alcool et, pour un même alcool, favorisée par le cyclohexane plus que par le tétrachlorure de carbone et beaucoup plus que par le benzène.

2° En tenant compte de la cyclisation, les résultats calorimétriques montrent que les structures cycliques contiennent trois liaisons hydrogène et sont donc trimériques.

3° Les données calorimétriques sur les chaleurs de complexation alcool-amine permettent de connaître non seulement l'enthalpie de complexation mais aussi la valeur de la constante d'équilibre de complexation.

4° Pour un même alcool, l'ordre des énergies de complexation est le suivant : amine primaire > amine secondaire > amine tertiaire. Ces différences sont interprétées par diverses structures de complexes. L'amine primaire peut former avec l'alcool une liaison triple ; l'amine secondaire une liaison double. La proportion de ces structures à liaisons multiples influence l'énergie de liaison.

5° Pour une même amine, primaire ou secondaire, l'enthalpie de complexation se relève avec l'encombrement de l'alcool. L'influence de l'alcool semble être ici de caractère stérique, l'encombrement de l'alcool favorisant l'établissement de structures fermées.

6° La constante de complexation pour l'équilibre alcool-amine primaire ou secondaire est plus élevée dans le cyclohexane que dans le tétrachlorure de carbone. Le caractère plus inerte de l'hydrocarbure facilite sans doute l'établissement des structures fermées, stabilisées par migration coordonnée des protons de liaison.

7° La conductivité de l'alcool dissous est déterminée par la valeur du moment dipolaire de l'alcool dissous dans le domaine de concentration de 0,2

à $0,6 X_{\text{alcool}}$. Elle est alors indépendante de la température, de la viscosité et de la nature de l'alcool.

8° La conductivité de l'alcool passe par un maximum au moment où, à forte concentration en alcool, les courbes de μ_2^2 s'infléchissent. On peut donc admettre que le mécanisme de transport du courant électrique fait intervenir les chaînes linéaires d'associats.

A L G E M E N E B E S L U I T E N .

=====

1° Wanneer men uitgaat van de dilutiewarmten kan men, volgens de wet van Mecke-Kempter, de associatieënergie van het alcohol niet berekenen : inderdaad, de waarden die men zo bekomt tonen enkel de afwijkingen aan deze wet, die te wijten zijn aan cyclisatie. Men ontdekt zo dat het sluiten van de ketens vergamakkelijkt wordt met toenemende grootte van het alcohol, en voor een zelfde alcohol wordt cyclisatie meer bevorderd door cyclohexaan dan door tetrachloorkoolstof en nog veel beter dan door benzeen.

2° Wanneer men rekening houdt met cyclisatie, tonen de kalorimetrische resultaten dat de cyclische structuren drie waterstofbruggen bezitten en dus trimeren zijn.

3° De kalorimetrische waarden van de alcohol-amine complexatie laten ons toe niet alleen de complexatiewarmte, maar ook het complexatieevenwicht te bepalen.

4° Voor een zelfde alcohol is de orde van de complexatiewarmten de volgende : primair amine $\rangle$ sekundair amine $\rangle$ tertiair amine. Dit is te wijten aan de verschillende structuren die mogelijk zijn voor het kompleks. Een primair amine kan met een alcohol een driedubbele binding vormen, een sekundair slechts een dubbele. De verhouding van deze verschillende structuren beïnvloedt de bindingswarmte.

5° Voor een zelfde amine, primair of sekundair, stijgt de complexatie-enthalpie met toenemende grootte van het alcohol. De invloed van het alcohol schijnt hier van sterische aard ; men ziet inderdaad dat het aantal gesloten structuren toeneemt.

6° De complexatiekonstante voor het evenwicht alcohol-primair of sekundair amine is hoger in cyclohexaan dan in tetrachloorkoolstof. Het cyclohexaan, dat meer inert is, bevoordelt de gesloten structuren die gestabiliseerd worden door gekoördoneerde migratie van de protonen.

7° De geleidbaarheid van het opgeloste alcohol staat rechtstreeks in betrekking met de waarde van het dipoolmoment voor molaire frakties dezer alcoholen van 0,2 tot 0,6. Ze is dan in dit gebied onafhankelijk van de temperatuur, van de viskositeit en van de aard van het alcohol.

8° Voor de grote concentraties in alcohol, bekomt men een maximum in de conductiviteit, wanneer de μ_2^2 kurven een verandering in helling vertonen. Men mag dus aannemen dat de lineaire associaten tussenkomen in het vervoermecanisme van de elektrische stroom.

TABLE DES MATIERES.

pages

I	Résumé.	
	Samenvatting.	
I.	Etude Calorimétrique de l'Association des Alcools et de la Complexation Alcool - Amine.	
	Introduction.	1
A.	Enthalpie du Pont Hydrogène des Associats d'Alcool.	
1.	Partie Expérimentale.	2
II.	Calculs	
I.	Approximation de la Loi de Mecke-Kempter.	3
	1° Comparaison des différents Alcools.	10
	2° Comparaison des différents Solvants.	11
II.	Correction pour les Chaînes fermées.	12
	Note concernant la purification des produits.	15
III.	Conclusions.	15
B.	Enthalpie de la Liaison Hydrogène des Complexes Alcool-Amine.	
I.	Partie Expérimentale.	
	A) Technique des Mesures.	16
	B) Calcul des Enthalpies de Formation des Complexes.	17
II.	Résultats.	20
III.	Déductions.	30
	1° Comparaison des quatre Amines.	30
	2° Comparaison des trois Alcools.	32
	3° Effet des Solvants.	32
	4° Evolution du Facteur Entropique.	33
IV.	Conclusions.	35
II.	Etude Conductimétrique des Solutions d'Alcool Butylique.	
	Introduction.	36
I.	Appareillage et Mesures.	37
	a) Cellule de Mesure.	37

b) Appareil de Mesure.	37.
c) Etalonnage.	38.
d) Produits.	39
II. Résultats.	40
III. Dédutions et Conclusions.	44.
Conclusions Générales	47
Algemene Besluiten	49

*

*

*

N° 64. — ÉTUDE DES LIAISONS HYDROGÈNE ENTRE GROUPES HYDROXYLÉS ET AMINÉS,

par THÉRÈSE ZEEGERS-HUYSKENS (*), LUC LAMBERTS (**) et PIERRE HUYSKENS.

[Laboratoire de Chimie Physique, 39, rue des Moutons, Louvain.]

(Manuscrit reçu le 6.2.62.)

SOMMAIRE

Les constantes de complexation de divers alcools et amines ont été déterminées en solution dans le tétrachlorure de carbone à 22 °C, par la méthode classique de spectrographie infrarouge.

L'abaissement d'enthalpie libre correspondant à la liaison hydrogène est la somme de deux termes dont l'un ne dépend que de l'alcool et l'autre que de l'amine.

D'autre part, l'on a comparé à partir de ces données et de celles de la littérature le logarithme des constantes de complexation K_{Aa} et la somme des logarithmes des constantes d'ionisation dans l'eau K_{iA} et K_{ia} de diverses molécules pourvues soit d'un groupement hydroxyle, soit d'un groupement aminé. La différence

$$D = \log K_{Aa} - (\log K_{iA} + \log K_{ia})$$

s'établit aux environs de 20,4 lorsqu'aucun des groupements n'est relié à un cycle benzénique. Par contre lorsque le groupement OH est relié à un cycle, la différence D tombe à 16,10. Si c'est le groupement aminé qui est en rapport avec un cycle à électrons π , la différence D remonte à 25,95. Lorsque les deux groupements sont reliés à des cycles, les deux effets semblent se compenser. Ces écarts sont expliqués par l'augmentation ou la diminution de l'énergie de résonance des structures ioniques des cycles dans les complexes d'une part, dans les ions d'autre part.

Les groupes hydroxyliques des alcools et des phénols peuvent former des liaisons hydrogène avec les groupes aminés par l'intermédiaire des protons des deux groupes et des paires d'électrons non appariés de l'oxygène et de l'azote.

Ces liaisons donnent lieu à la formation de complexes de concentration c_{Aa} qui diminuent les concentrations c_A et c_a des espèces « libres ». Pour des domaines de concentrations qui ne sont pas trop étendus, l'on peut écrire la relation d'équilibre de complexation.

$$\frac{c_{Aa}}{c_A c_a} = K_{Aa} \quad (1)$$

Dans le cas des alcools, on peut déterminer la concentration des monomolécules c_A par l'absorption

du groupe OH libre (1). Si l'on travaille dans des conditions où l'on peut négliger l'autoassociation par ponts OH... OH... OH..., on peut calculer c_{Aa} par différence et en déduire la constante de complexation.

I. — Constantes de complexation entre alcools et dérivés aminés.

Nous avons déterminé par cette méthode les constantes de complexation entre l'éthanol et la propylamine n , la butylamine n et la diéthylamine, entre le n -butanol et la n -propylamine et la pyridine, entre le butanol-2 et la propylamine n , la triéthylamine et la pyridine, enfin entre le *tert*-butanol et les quatre dérivés aminés cités, en solution dans le tétrachlorure de carbone, à 22°.

Le spectromètre PERKIN-ELMER, les méthodes de purification des produits et de calcul des constantes sont les mêmes que dans un travail précédent (1).

Les concentrations théoriques en alcool sont de l'ordre de 0,015 M, celles des amines vont de 0,05 à 0,5 moles par litre. Les constantes de complexation sont calculées à partir d'une dizaine de points expérimentaux dont les écarts ne dépassent pas 10 %.

A titre d'exemple, nous reproduisons les valeurs pour le système éthanol-butylamine n dans le tableau I.

TABLEAU I

c_A (m/l)	c_a (m/l)	c_{Aa} (m/l)	K_{Aa} (l/m)
0,0189	0,0670	0,00249	1,965
0,0146	0,0332	0,00096	1,985
0,0147	0,0299	0,00087	1,975
0,0146	0,0298	0,00091	2,084
0,0128	0,0928	0,00259	2,173
0,0129	0,0929	0,00253	2,099
0,0146	0,0331	0,00087	1,986
0,0198	0,0388	0,00164	2,140
0,0198	0,0388	0,00166	2,164
0,0188	0,0633	0,00257	2,165
0,0188	0,0634	0,00254	2,125

moyenne = 2,078

(*) Chargée de Recherches au F.N.R.S.

(**) Titulaire d'une bourse de spécialisation de l'I.R.S.I.A.

Le tableau II donne les constantes de complexation ainsi déterminées. Il reprend également les valeurs du travail antérieur ⁽¹⁾ utiles pour la compa-

Les considérations précédentes permettent par conséquent de considérer ΔG_{Aa} comme une grandeur additive d'un terme ΔG_A caractéristique de l'alcool

TABLEAU II

	Éthanol	Butanol- <i>n</i>	Butanol-2	<i>tert</i> -Butanol
<i>n</i> -Propylamine	2,82	2,23	1,01	0,48
<i>n</i> -Butylamine	2,08	1,58	0,68	0,35
Diéthylamine	4,85	3,40	1,89	0,90
Triéthylamine	4,49	3,17	1,70	0,79
Pyridine.....	2,70	2,10	0,93	0,57

raison ainsi que la valeur de la constante de complexation éthanol-pyridine déterminée par PRIGOGINE ⁽²⁾.

La valeur de 4,49 pour le complexe éthanol-triéthylamine est plus élevée que celle de 2,9 trouvée par BARROW et YERGER ⁽³⁾. L'ensemble de nos valeurs relatives à la triéthylamine cadre toutefois avec la constante de complexation de 3,5 de l'heptanol avec la triéthylamine trouvée par DENYER et ses collaborateurs ⁽⁴⁾.

Lorsque l'on considère les vingt constantes du tableau précédent, l'on remarque que le rapport des constantes de complexation de deux amines avec un alcool égale le rapport des constantes de complexation de ces mêmes amines avec un autre alcool. Si l'on désigne les quatre alcools par les indices A, B, C, D et les cinq amines par *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, l'on a donc en première approximation :

$$\frac{K_{Aa}}{K_{Ab}} = \frac{K_{Ba}}{K_{Bb}} = \frac{K_{Ca}}{K_{Cb}} = \frac{K_{Da}}{K_{Db}} \quad (2)$$

et une série d'égalités similaires pour les autres couples d'amines. C'est-à-dire, en passant aux logarithmes :

$$\ln K_{Aa} - \ln K_{Ab} = \ln K_{Ba} - \ln K_{Bb} \quad (3)$$

Les équations précédentes montrent que le logarithme de la constante de complexation se compose d'un terme qui ne dépend que de l'alcool et d'un terme qui ne dépend que de l'amine.

La constante d'équilibre des activités $\mathcal{K}_{Aa}$ reste proportionnelle à celle des concentrations que nous utilisons ici pour autant que le volume molaire de la solution et que les coefficients d'activité restent constants, ce qui est le cas pour le domaine de concentration étudié.

La relation générale :

$$RT \ln \mathcal{K}_{Aa} = -\Delta G_{Aa} \quad (4)$$

où ΔG_{Aa} est l'abaissement d'enthalpie libre molaire correspondant à la complexation de l'alcool A par l'amine *a*, relie cette grandeur au logarithme de la constante d'équilibre des activités et par conséquent, à une constante près, au logarithme de K_{Aa} .

et d'un terme ΔG_a caractéristique de l'amine :

$$\Delta G_{Aa} = \Delta G_A + \Delta G_a \quad (5)$$

L'enthalpie libre de la liaison hydrogène entre les groupes hydroxyliques et aminés est donc la somme de deux termes dont l'un ne dépend que du donneur et l'autre que de l'accepteur.

Cette relation est à mettre en parallèle avec l'hypothèse de MECKE-KEMPTER ⁽⁵⁾ pour les liaisons OH... OH... OH. suivant laquelle les constantes d'équilibre successives des auto-associations sont égales, ce qui revient à postuler l'additivité des enthalpies libres des liaisons hydrogène successives.

II. — Complexation et ionisation.

Plusieurs auteurs ont tenté d'établir un parallèle entre le logarithme de la constante de complexation d'une part et le pK_i d'ionisation des amines d'autre part. Nous avons songé à généraliser cette relation en considérant également la variation du pK_i d'ionisation des alcools. On peut s'attendre en effet à ce que la constante de complexation soit plus forte non seulement lorsque l'amine est plus basique mais également lorsque l'alcool est plus acide.

Dans les tableaux suivants, nous donnons les différentes valeurs des constantes de complexation et d'ionisation de corps pourvus de groupes aminés et hydroxyliques tirés de la littérature et de nos travaux. Les complexes amino-alcools sont groupés en cinq catégories.

Nous notons également la différence :

$$D = \log K_{Aa} - (\log K_{iA} + \log K_{ia}) \quad (6)$$

Remarquons que les différences D que nous calculons ainsi ne sont qu'approximatives car les déterminations des constantes d'association sont relatives à des solvants différents bien que tous apolaires. De plus, ces constantes se rapportent à des températures légèrement différentes (20 à 25°).

Toutefois, en considérant les différences D pour chaque série de corps cités, l'on constate une certaine régularité.

1° Alcool aliphatique-amine aliphatique.

Alcool	Amine	log K _{aa}	Réf.	— log K _{ia}	Réf.	— log K _{ia}	Réf.	D	Solvant	T °C
Éthanol	<i>n</i> -Propylamine	0,45	(a)	16,62	(c)	3,33	(b)	20,40	CCl ₄	22°
—	<i>n</i> -Butylamine	0,32	(a)	16,62	(c)	3,49	(d)	20,43	CCl ₄	22°
—	Diéthylamine	0,70	(a)	—	—	3,03	(d)	20,35	—	—
—	Triéthylamine	0,65	(a)	—	—	3,25	(d) (e)	20,52	—	—
Butanol- <i>n</i>	<i>n</i> -Propylamine	0,35	—	16,82	(c)	3,33	(b)	20,50	CCl ₄	22°
—	<i>n</i> -Butylamine	0,20	(f)	—	—	3,49	(d)	20,51	—	—
—	Diéthylamine	0,53	(f)	—	—	3,03	(d)	20,38	—	—
—	Triéthylamine	0,50	(f)	—	—	3,25	(d) (e)	20,57	—	—
Butanol-2	<i>n</i> -Propylamine	0,00	(a)	17,20	(c)	3,33	(b)	20,53	CCl ₄	22°
—	<i>n</i> -Butylamine	— 0,17	(f)	—	—	3,49	(d)	20,52	—	—
—	Diéthylamine	0,28	(f)	—	—	3,03	(d)	20,51	—	—
—	Triéthylamine	0,23	(a)	—	—	3,25	(d) (e)	20,68	—	—

2° Phénol-amine aliphatique.

Phénol	Triméthylamine	1,93	(g)	9,95	(h)	4,24	(d)	16,12	Cyclohexane	25°
<i>p</i> -Cl-phénol	—	2,31	(g)	9,45	(h)	4,24	(d)	16,00	—	—
<i>p</i> -crésol	—	1,81	(g)	10,17	(i)	—	—	16,22	—	—
<i>o</i> -crésol	—	1,84	(g)	10,20	(i)	—	—	16,28	—	—
<i>m</i> -Crésol	—	1,84	(g)	10,01	(i)	—	—	16,09	—	—

3° Alcool aliphatique-Dérivés aminés cycliques.

Éthanol	Pyridine	0,43	(k)	16,62	(c)	8,80	(l)	25,85	CCl ₄	20°
<i>n</i> -Butanol	—	0,32	(a)	16,82	(c)	—	—	25,94	—	22°
Butanol-2	—	— 0,03	(a)	17,20	(c)	—	—	25,97	—	—
Éthanol	Pipéridine	0,66	(k)	16,62	(c)	2,78	(d)	20,06	CCl ₄	20°

4° Phénol-Dérivés aminés cycliques.

Phénol	Pyridine	1,62	(n)	9,95	(h)	8,80	(i)	20,37	CCl ₄	25°
—	α -picoline	1,80	(n)	—	—	7,52	(i)	19,27	—	—
—	β -picoline	1,78	(n)	—	—	8,00	(i)	19,73	—	—
—	γ -picoline	1,92	(n)	—	—	8,00	(i)	19,87	—	—
—	Aniline	0,60	(n)	—	—	9,42	(i)	19,97	—	—

5° Naphols-Amine aliphatique.

α -naphtol	Triméthylamine	2,04	(g)	3,70	(i)	4,24	(d)	9,98	Cyclohexane	25°
α -naphtol	Triéthylamine	2,08	(o)	3,70	(i)	3,25	(d) (e)	9,03	Heptane- <i>n</i>	25°
β -naphtol	Triéthylamine	2,01	(o)	4,22	(i)	3,25	(d) (e)	9,48	Heptane- <i>n</i>	25°

(a) Présent travail.

(b) BREDIG *Z. phys. Chem.*, 1894, **13**, 191, et MOORE und WINWILL *J. chem. Soc.*, 1912, **101**, 1635.(c) Ceux-ci ont été calculés d'après les déterminations relatives d'acidité de J. HINE et H. HINE. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 5266, par rapport à l'isopropanol. Nous avons pris comme référence la constance d'ionisation de 10⁻¹⁶ pour le méthanol (voir par exemple A. UNMACK. — *Z. phys. Chem.*, 1928, **133**, 45 et W. K. Mc EWEN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1936, **58**, 1124.(d) H. K. HALL. — *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 5441. Pour la butylamine, nous avons pris la moyenne des deux valeurs données par cet auteur.(e) N. F. HALL et M. SPRINKLE. — *J. amer. chem. Soc.*, 1932, **79**, 3469. Pour la triéthylamine, nous prenons la valeur moyenne donnée par d et e.(f) Th. ZEEGERS-HUYSKENS. — *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1960, **69**, 282.(g) R. L. DENYER, A. GILCHRIST, J. A. PEGG, J. SMITH, T. E. TOMLINSON and L. E. SUTTON. — *J. chem. Soc.*, 1955, 3889.(h) BRANDE et NACHAUD. — *Set of organic structures by phys. methods*.(i) *Handbook of Chem. and phys.*, 1961.(k) I. PRIGOGINE. — *J. Chim. phys.*, 1948, **45**, 19.(l) LUNDEN. — *J. Chim. phys.*, 1907, **5**, 574.(m) N. FUSON, P. PINEAU and M. L. JOSIEN. — *J. Chim. phys.*, 1958, **55**, 454.(n) A. HALLEUX. — *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1959, **68**, 381.(o) S. NAGAKURA and M. GOUTERMAN. — *J. chem. phys.*, 1957, **26**, 881.

Dans tous les complexes entre composés aliphatiques, cette valeur ne s'écarte guère de 20,40. On peut noter tout au plus une légère augmentation pour la triéthylamine (20,52 à 20,68). Cet effet semble dû au plus grand encombrement stérique

des amines tertiaires, qui se fait sentir davantage pour l'ionisation que pour l'association (la distance N⁺ — H dans l'ion est d'environ 1 Å tandis que la distance N...H dans le complexe est de quelque 1,85 Å) (6).

Lorsque le groupement hydroxylique est rattaché à un cycle benzénique, la différence D tombe à 16, 10 ($\Delta = -4,30$); par comparaison aux complexes aliphatiques, les constantes d'association sont plus petites que l'acidité des phénols ne le ferait normalement prévoir. Il convient de remarquer ici que la stabilité du phénol ionisé est plus grande que celle de la molécule neutre grâce à une contribution plus importante des structures « ioniques » de résonance (7). Le phénol complexé possède une énergie de résonance intermédiaire entre l'ion et la molécule neutre mais vraisemblablement plus proche de la dernière. Dans ce cas, l'énergie de résonance des structures « ioniques » favorise davantage la formation de l'ion que celle du complexe.

Dans le cas du complexe où l'amine fait partie d'un cycle à électrons π (pyridine) ou lui est rattachée (aniline), la valeur de D passe aux environs de 25,95 ($\Delta = +5,55$); par comparaison aux complexes aliphatiques, les constantes d'association sont plus grandes que ne le ferait prévoir la basicité des pyridine et aniline. La situation est l'inverse de celle des phénols; l'aniline possédant un doublet électronique libre sur l'azote, doublet qui peut participer à la résonance du noyau benzénique, est plus stable de 6 Kcal. par mole que l'ion anilinium où cette possibilité n'existe plus (8). L'aniline complexée possède une énergie de résonance intermédiaire entre celle de l'ion et celle de la molécule neutre; l'on voit donc que dans ce cas, la complexation est plus favorisée que l'ionisation.

Les mêmes considérations valent pour la pyridine; celle-ci possède des structures de résonance « ioniques » (positives dans ce cas-ci) qui disparaissent dans l'ion pyridinium.

Dans la série des 3 picolines, la complexation est la plus favorisée en position γ , vient ensuite la position β puis la position α , les écarts étant dus à des effets stériques.

Dans son complexe avec l'éthanol, la pipéridine qui ne possède plus d'électrons π , se comporte approximativement comme une amine aliphatique: la valeur de D est en effet de 20,06, le léger écart ($\Delta = -0,34$) étant probablement dû à un empêchement stérique. Il semble donc se confirmer ici que l'effet de résonance est beaucoup plus important que l'effet stérique.

Lorsque et l'oxygène et l'azote sont liés à des cycles benzéniques, les deux effets se compensent mutuellement et la valeur de D se situe aux environs de 20.

Enfin, lorsque la fonction hydroxylique est

rattachée à un groupement naphthalénique, encore beaucoup plus accepteur, la valeur de D tombe à 9,5. A l'effet de délocalisation des électrons, il s'ajoute dans ce cas un effet stérique qui doit être important.

Conclusions.

a) L'abaissement d'enthalpie libre correspondant à la liaison hydrogène dans les divers complexes amino-alcools étudiés, est la somme de deux termes, dont l'un ne dépend que du donneur (l'alcool) et l'autre que de l'accepteur (l'amine).

b) En groupant les complexes en plusieurs séries (alcool-amine aliphatique, phénol-amine aliphatique, etc.), l'on constate pour chaque série que le logarithme de la constante de complexation est égal, à une constante près, à la somme du logarithme des constantes d'ionisation de l'amine et de l'alcool. Les variations observées dans cette constante en passant d'une série à l'autre sont expliquées principalement par des effets de délocalisation des électrons π , différents dans les ions d'une part, et les molécules neutres et complexes associés d'autre part. Ces effets de résonance provoquent des écarts à la constante précitée, beaucoup plus importants que les effets stériques.

Les auteurs remercient le Professeur G. SMETS qui a aimablement mis à leur disposition le spectrographe PERKIN-ELMER. Ils remercient également le Fonds national de la Recherche scientifique de Belgique ainsi que l'Institut pour l'encouragement de la Recherche scientifique dans l'industrie et l'agriculture, dont les subsides ont permis la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Th. ZEEGERS-HUYSKENS. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1960, 69, 282.
- (2) I. PRIGOGINE. — *J. Chim. phys.*, 1948, 45, 19.
- (3) G. M. BARROW et E. A. YERGER. — *J. amer. chem. Soc.*, 1954, 72, 5247.
- (4) R. L. DENYER, A. GILCHRIST, J. A. PEGG, J. SMITH, T. E. TOMLINSON et L. E. SUTTON. — *J. chem. Soc.*, 1955, p. 3889.
- (5) H. KEMPTER und R. MECKE. — *Z. phys. Chem.*, 1941, 46, 229.
- (6) Th. ZEEGERS-HUYSKENS (à paraître).
- (7) L. P. HAMMETT. — *Phys. Org. Chem.*, McGraw Hill. Comp., 1940, p. 57.
- (8) C. A. COULSON. — *Valence*, Oxford, Press., University, 1961, p. 254 et 264.