

## ALLURE VISCOSIMÉTRIQUE ET DIÉLECTRIQUE DE MÉLANGES D'ALCOOL MÉTHYLIQUE-EAU A DIVERSES TEMPÉRATURES

Par

D. JANNAKOUDAKIS, G. PAPANASTASIOU et P. G. MAVRIDIS

(Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Thessalonique)

(Received 24.5.1975)

**Sommaire:** Le comportement du système MeOH—H<sub>2</sub>O par voie viscosimétrique et diélectrique a été étudié dans ce travail.

D'après cette étude on a constaté que le complexe CH<sub>3</sub>OH.2H<sub>2</sub>O, à part la température 25°C, est aussi formé aux températures 15°, 20°, 30° et 35°C.

Dans cette étude on a aussi bien trouvé l'énergie 4,95 Kcal/mole mise en jeu dans le processus d'écoulement élémentaire que le moment dipolaire 5,40D du complexe CH<sub>3</sub>OH.2H<sub>2</sub>O.

Enfin, le comportement diélectrique du système étudié conduit à attribuer au complexe CH<sub>3</sub>OH.2H<sub>2</sub>O une structure compatible avec le moment dipolaire obtenu.

**Summary:** In this work the dielectric and viscous behaviour of the system methanol water has been studied.

From the results obtained it has been concluded that the complex CH<sub>3</sub>OH.2H<sub>2</sub>O is not only formed in 25°C but in temperature 15°, 20°, 25° and 35°C also.

The activation energy, E<sub>a</sub>, of viscous flow of the above complex and the dipole moment has been found to be equal to 4,95 Kcal/mole and 5,40D respectively.

By means of the study of the dielectric behaviour, a structure model is proposed for the studied complex found in agreement with the value of dipole moment.

### INTRODUCTION

Dans un de nos travaux précédents, il a été constaté qu'à la température de 25°C, aux mélanges correspondants<sup>1</sup>, il arrive la formation des complexes du type MeOH.2H<sub>2</sub>O.

Afin d'élucider davantage, aussi bien la formation, que la structure de ces complexes, on a procédé à l'étude systématique de l'allure viscosimétrique et diélectrique des mélanges de composition de 10 à 90% en volume d'alcool méthylique (MeOH) aux températures de 15°C, 20°C, 25°C, 30°C et 35°C.

Ce travail se trouve à la suite de notre recherche<sup>1,2,3</sup> sur la détermination de l'allure physico-chimique de divers systèmes constitués d'eau et d'un solvant organique.

L'étude viscosimétrique et diélectrique des mélanges ci-dessus en températures et compositions dont nous servons souvent dans nos recherches a été effectuée par la mesure de coefficient de viscosité, de densité, de constante diélectrique et d'indice de réfraction.

D'ailleurs, il est nécessaire de savoir les paramètres ci-dessus pour l'application des diverses équations, qui se rapportent à de divers systèmes de solvants d'où l'on peut tirer des conclusions en ce qui concerne la dimension des ions solvatés et l'étendue du phénomène de solvation.

A part tout cela on juge que la détermination expérimentale de tous les paramètres ci-dessus par la même méthode et précision, constitue une contribution bibliographique remarquable.

L'étude aussi des paramètres physico-chimiques des mélanges constitués d'eau et d'un solvant organique, parfaitement miscible, conduit aux conclusions relatives au phénomène de l'association des molécules de l'eau et celles du solvant organique<sup>3-12</sup>.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les mesures de la constante diélectrique ont été réalisées à l'aide d'un dipolemètre WTW de type DM 01 muni de cellules MFL 3/S pour un domaine de constante diélectrique compris entre 21 et 90.

Un viscosimètre Schöot Mainz Jena Glas C2023L de type Ubbelohde a été utilisé pour la mesure du coefficient de viscosité des mélanges.

Les mesures de l'indice de réfraction ont été réalisées à l'aide d'un réfractomètre Bausch et Lomb de type Abbe 56 à prismes thermostatés.

Les mesures de densité des mélanges ont été à l'aide d'un pycnomètre à capillaire.

Toutes les mesures de densité et des coefficients de viscosité des mélanges ont été effectuées aux températures constantes à l'aide d'un bain thermostatique de Gebrüder Haake K.G. de type Universal Thermostat.

Le reste des mesures ont été effectuées à l'aide d'un thermostat à circulation de Gebrüder Haake K.G. de type Ultrathermostat N.B.S. Quant aux températures des mélanges, elles ont été mesurées à une précision de l'ordre de  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ .

Le MeOH utilisé a été un produit Fluka de pureté «puriss» p.a. Il était utilisé après avoir été distillé à l'aide d'une colonne fractionnaire, d'où on recueillait la fraction qui, à 760 mmHg, a un point d'ébullition de  $64,7^\circ\text{C}$ .

Pour la préparation des mélanges, de l'eau bidistillée a été utilisée.

Les compositions des mélanges sont exprimées en pourcentage du volume de MeOH par rapport au volume total du mélange. Par conséquent, un mélange de 10% de MeOH en volume signifie qu'il a été préparé en introduisant une quantité de 10 ml de MeOH pur dans une fiole jaugée de 100 ml qu'on remplit d'eau jusqu'à la jauge.

Tous les mélanges ont été préparés à la température de  $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ .

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les compositions des mélanges de MeOH—H<sub>2</sub>O que nous avons étudiées, ainsi que les valeurs trouvées de constante diélectrique, de densité, de coefficient de viscosité et d'indice de réfraction sont rapportées dans les tableaux I-V.

TABLEAU I

*Valeurs de densité, de coefficient de viscosité, de fluidité, de constante diélectrique et d'indice de réfraction des mélanges MeOH—H<sub>2</sub>O, à t = 15°C (X = fraction molaire).*

en % Vol.	X <sub>MeOH</sub>	d gr.ml <sup>-1</sup>	η (cp)	Φ = $\frac{1}{\eta}$ (rhe)	ε	n <sub>D</sub> <sup>15</sup>
0	0,0000	0,9991	1,1380	87,8735	82,23	1,3334
10	0,0467	0,9856	1,4531	68,8195	78,88	1,3345
20	0,0984	0,9737	1,7755	56,3214	75,38	1,3365
30	0,1556	0,9616	2,0274	49,3238	71,73	1,3390
40	0,2201	0,9484	2,1591	46,3156	67,66	1,3410
50	0,2938	0,9331	2,1512	46,4862	63,37	1,3425
60	0,3785	0,9148	2,0139	49,6547	58,56	1,3430
70	0,4796	0,8930	1,7712	56,4599	53,72	1,3425
80	0,6164	0,8675	1,4510	68,9159	48,61	1,3405
90	0,7793	0,8354	1,0619	94,1691	42,60	1,3365
100	1,0000	0,7961	0,6266	159,5899	34,64	1,3295

TABLEAU II

Valeurs de densité, de coefficient de viscosité, de fluidité, de constante diélectrique et d'indice de réfraction des mélanges MeOH—H<sub>2</sub>O, à t = 20°C (X = fraction molaire).

en % Vol.	X <sub>MeOH</sub>	d gr.ml <sup>-1</sup>	η (cp)	Φ = $\frac{1}{\eta}$ (rhe)	ε	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
0	0,0000	0,9982	1,0020	99,8004	80,36	1,3330
10	0,0467	0,9847	1,2518	79,8876	76,70	1,3340
20	0,0984	0,9722	1,5089	66,2713	73,40	1,3360
30	0,1556	0,9599	1,7165	58,2582	69,82	1,3385
40	0,2201	0,9460	1,8308	54,6224	65,86	1,3405
50	0,2938	0,9302	1,8356	54,4784	61,54	1,3415
60	0,3785	0,9113	1,7353	57,6283	56,96	1,3415
70	0,4796	0,8895	1,5656	63,8730	52,23	1,3410
80	0,6164	0,8637	1,2925	77,3681	46,88	1,3385
90	0,7793	0,8313	0,9622	163,9290	41,04	1,3345
100	1,0000	0,7915	0,5834	171,3940	33,46	1,3275

TABLEAU III

Valeurs de densité, de coefficient de viscosité, de fluidité, de constante diélectrique et d'indice de réfraction des mélanges MeOH—H<sub>2</sub>O, à t = 25°C (X = fraction molaire).

en % Vol.	X <sub>MeOH</sub>	d gr.ml <sup>-1</sup>	η (cp)	Φ = $\frac{1}{\eta}$ (rhe)	ε	n <sub>D</sub> <sup>25</sup>
0	0,0000	0,9970	0,8903	112,322	78,54	1,3329
10	0,0467	0,9827	1,0944	91,374	75,13	1,3335
20	0,0984	0,9694	1,2987	77,000	71,72	1,3355
30	0,1556	0,9570	1,4642	68,297	67,79	1,3375
40	0,2201	0,9425	1,5668	63,824	63,40	1,3395
50	0,2938	0,9257	1,5828	63,179	60,05	1,3400
60	0,3785	0,9085	1,5151	66,002	55,66	1,3405
70	0,4796	0,8872	1,3737	72,796	50,95	1,3395
80	0,6164	0,8499	1,1539	86,660	45,82	1,3370
90	0,7793	0,8210	0,8748	114,305	40,20	1,3330
100	1,0000	0,7868	0,5429	184,196	32,63	1,3260

TABLEAU IV

Valeurs de densité, de coefficient de viscosité, de fluidité, de constante diélectrique et d'indice de réfraction des mélanges MeOH—H<sub>2</sub>O, à  $t = 30^{\circ}\text{C}$  ( $X =$  fraction molaire).

% en Vol.	$X_{\text{MeOH}}$	$d$ gr.ml <sup>-1</sup>	$\eta$ (cp)	$\Phi = \frac{1}{\eta}$ (rhe)	$\epsilon$	$n_{\text{D}}^{30}$
0	0,0000	0,9956	0,7975	125,392	76,76	1,3323
10	0,0467	0,9816	0,9680	103,306	73,41	1,3330
20	0,0984	0,9686	1,1391	87,785	69,99	1,3345
30	0,1556	0,9554	1,2794	78,159	66,30	1,3365
40	0,2201	0,9405	1,3676	73,121	62,56	1,3380
50	0,2938	0,9240	1,3846	72,221	58,43	1,3390
60	0,3785	0,9047	1,3302	75,177	54,17	1,3390
70	0,4796	0,8819	1,2181	82,096	49,71	1,3385
80	0,6164	0,8557	1,0351	96,610	44,47	1,3355
90	0,7793	0,8228	1,7987	125,201	38,87	1,3310
100	1,0000	0,7816	0,5048	198,084	31,79	1,3240

TABLEAU V

Valeurs de densité, de coefficient de viscosité, de fluidité, de constante diélectrique et d'indice de réfraction des mélanges MeOH—H<sub>2</sub>O, à  $t = 35^{\circ}\text{C}$  ( $X =$  fraction molaire).

% en Vol.	$X_{\text{MeOH}}$	$d$ gr.ml <sup>-1</sup>	$\eta$ (cp)	$\Phi = \frac{1}{\eta}$ (rhe)	$\epsilon$	$n_{\text{D}}^{35}$
0	0,0000	0,9941	0,7194	139,005	75,03	1,3316
10	0,0467	0,9798	0,8608	116,174	71,64	1,3325
20	0,0984	0,9664	1,0065	99,358	68,25	1,3340
30	0,1556	0,9526	1,1237	88,988	64,66	1,3360
40	0,2201	0,9375	1,1959	83,616	60,85	1,3370
50	0,2938	0,9205	1,2019	83,200	56,88	1,3375
60	0,3785	0,9007	1,1706	85,427	52,59	1,3375
70	0,4796	0,8780	1,0787	92,708	48,08	1,3365
80	0,6164	0,8515	0,9305	107,465	43,24	1,3340
90	0,7793	0,8185	0,7293	137,115	37,77	1,3295
100	1,0000	0,7766	0,4713	212,172	30,84	1,3220

Sachant que dans une solution idéale, se composant de deux liquides parfaitement miscibles, la relation suivante doit être valable

$$\Phi_{1,2} = X_1\Phi_1 + X_2\Phi_2 \quad (1)$$

où  $\Phi_{1,2}$  est la fluidité du système,  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  celles des constituants purs et  $X_1$  et  $X_2$  leurs fractions molaires respectives.

Dans le cas où, entre les molécules des deux liquides se forment des liens faibles ou des liaisons hydrogène des écarts importants se font remarquer entre la fluidité calculée à partir de la relation (1) et celle trouvée expérimentalement.

Si  $\Phi_{\text{calc.}}$  est la fluidité calculée à partir de la relation (1) et  $\Phi_{\text{exp.}}$  celle trouvée expérimentalement, les valeurs de la relation

$$\delta = \frac{\Phi_{\text{calc.}} - \Phi_{\text{exp.}}}{\Phi_{\text{exp.}}} \cdot 100 \quad (2)$$

donneront alors une mesure des écarts des mélanges par rapport à l'allure idéale<sup>1,2</sup>.

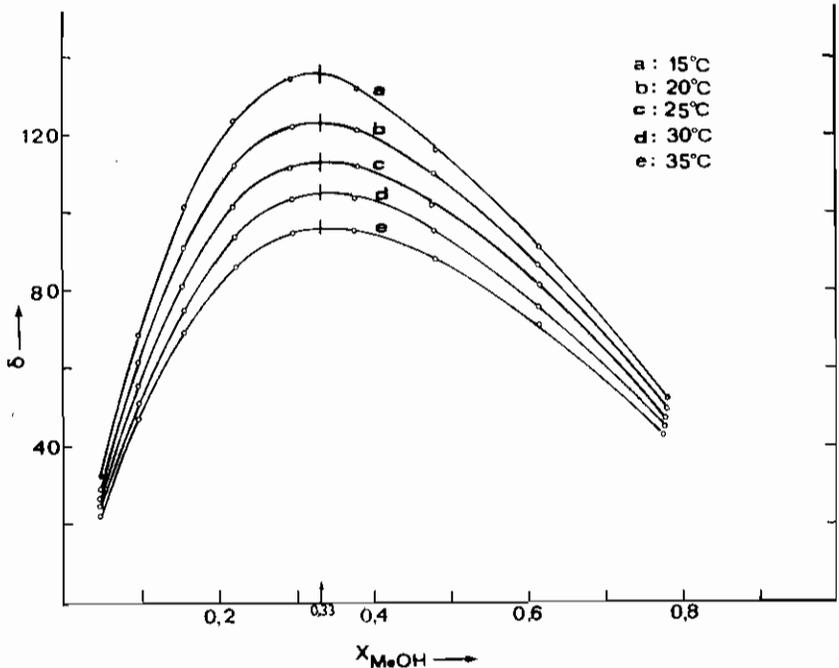


Fig. 1. Variation du paramètre  $\delta$  en fonction de la fraction molaire du MeOH,

A la figure (1) on donne la variation du paramètre  $\delta$  en fonction de la fraction molaire,  $X_{\text{MeOH}}$ , du MeOH à toutes les températures étudiées.

Les écarts observés des mélanges étudiés par rapport à l'allure idéale qui, déjà rapporté, peuvent être exprimés par le paramètre  $\delta$ , atteignent un maximum. De la figure (1) on voit que ce maximum du  $\delta$  correspond à une composition de MeOH, exprimée en fraction molaire, égale à 0,33, à toutes les températures étudiées. Ces maximums sont attribués à la formation d'un complexe de composition  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , à toutes les températures étudiées.

En conséquence, nous acceptons que, éventuellement, dans le mélange MeOH— $\text{H}_2\text{O}$ , où correspond le maximum pour  $\delta$ , toute la quantité d'eau existante a été exigée pour la formation du complexe du type ci-dessus.

On a ensuite étudié l'influence de la température sur le coefficient de viscosité de tous les mélanges étudiés à partir de l'équation connue

$$\eta = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

où A est une constante dépendant de la nature du système étudié, R la constante des gaz, T la température absolue et  $E_a$  la mesure de l'énergie mise en jeu dans le processus d'écoulement élémentaire.

L'équation (3), valable pour les liquides purs, a été constatée applicable aussi dans tous les mélanges étudiés à ce travail par la variation parfaitement linéaire de  $\log \Phi$  en fonction de  $1/T$  ( $\Phi$  = la fluidité de chaque mélange).

A la figure (2), à titre d'exemple, on donne la variation de  $\log \Phi$  en fonction de  $1/T$  dans les cas des mélanges MeOH— $\text{H}_2\text{O}$  des compositions égales à 10 et 60% en Vol. de MeOH.

Des diagrammes de  $\log \Phi - 1/T$  et des pentes des droites correspondantes, on a obtenu les valeurs des paramètres  $E_a$  et A qui sont rapportés dans le tableau VI, en utilisant la méthode des moindres carrés.

Si un mélange de deux solvants de MeOH et de  $\text{H}_2\text{O}$  se conduisait comme un mélange parfaitement idéal, pour chaque composition de MeOH et son paramètre respectif  $E_a$ , la relation suivante devrait exister

$$E_a = X_{\text{MeOH}} \cdot E_{\text{MeOH}}^a + X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot E_{\text{H}_2\text{O}}^a \quad (4)$$

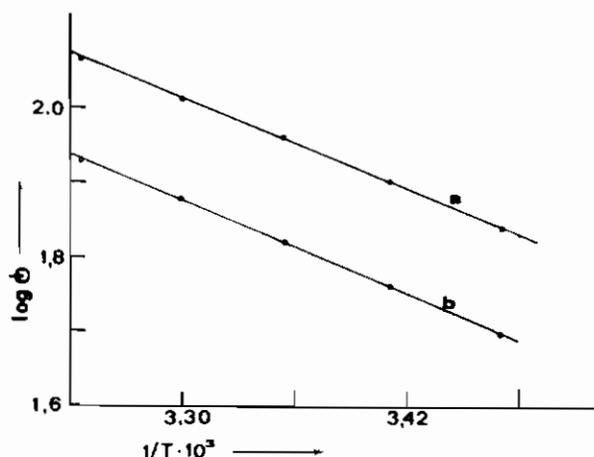


Fig. 2. Variation de  $\log \Phi$  en fonction de  $1/T$  des mélanges: a) 10% et b) 60% en Vol. de MeOH.

où  $E_{\text{MeOH}}^{\#}$  et  $E_{\text{H}_2\text{O}}^{\#}$  sont les valeurs des paramètres du MeOH pur et de l'eau pure,  $X_{\text{MeOH}}$  et  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  sont respectivement leurs fractions molaires.

Dans le tableau VI, en comparaison, on a aussi rapporté les valeurs expérimentales  $E_{\text{exp}}$  du paramètre  $E_a$  et celles calculées  $E_{\text{calc}}$ . à partir de la formule (4).

TABLEAU VI

Valeurs expérimentales  $E_{\text{exp}}$  du paramètre  $E_a$ , calculées  $E_{\text{calc}}$ . à partir de l'équation (4), du paramètre  $A$  de l'équation (4) ainsi que des fractions molaires de MeOH pour tous les mélanges étudiés.

% en Vol.	$X_{\text{MeOH}}$	$A \cdot 10^6$	$E_a$ (Kcal.mole <sup>-1</sup> )		$\delta_1$
			$E_{\text{exp}}$	$E_{\text{calc}}$	
0	0,0000	13,8357	3,83	3,83	—
10	0,0467	4,6302	4,61	3,77	18,2
20	0,0984	2,8229	5,00	3,70	26,0
30	0,1556	2,2615	5,21	3,63	30,3
40	0,2201	2,4294	5,20	3,54	31,9
50	0,2939	3,2181	5,11	3,45	32,5
60	0,3785	4,8440	4,77	3,33	30,2
70	0,4796	8,6596	4,37	3,20	26,7
80	0,6164	15,4419	3,92	3,02	22,9
90	0,7793	32,8095	3,31	2,81	15,1
100	1,0000	76,9662	2,52	2,52	—

Par comparaison aux valeurs du paramètre  $E_a$ , il en résulte que des écarts importants existent entre les valeurs du paramètre  $E_a$ , d'une part trouvées expérimentalement  $(E_a)_{exp.}$ , et d'autre part calculées  $(E_a)_{calc.}$  à partir de la formule (4).

Ces écarts peuvent être exprimés par un paramètre

$$\delta_1 = \frac{(E_a)_{exp.} - (E_a)_{calc.}}{(E_a)_{exp.}} \cdot 100 \quad (5)$$

qui donne une mesure des déviations des mélanges étudiés par rapport à l'allure idéale.

Les valeurs du paramètre  $\delta_1$  sont aussi rapportées dans le tableau VI.

A partir des valeurs du tableau VI on voit que le paramètre  $\delta$  atteint un maximum, correspondant aussi à la fraction molaire de  $\text{MeOH}_1$  à peu près égale à 0,33, un fait qui coïncide à notre conclusion déjà tirée qu'un complexe est formé entre les molécules du  $\text{MeOH}$  et de l'eau, du type  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

A la figure (3), on donne ensuite la variation du paramètre  $E_a$ , trouvé expérimentalement, en fonction de la fraction molaire,  $X_{\text{MeOH}}$ , de  $\text{MeOH}$ .

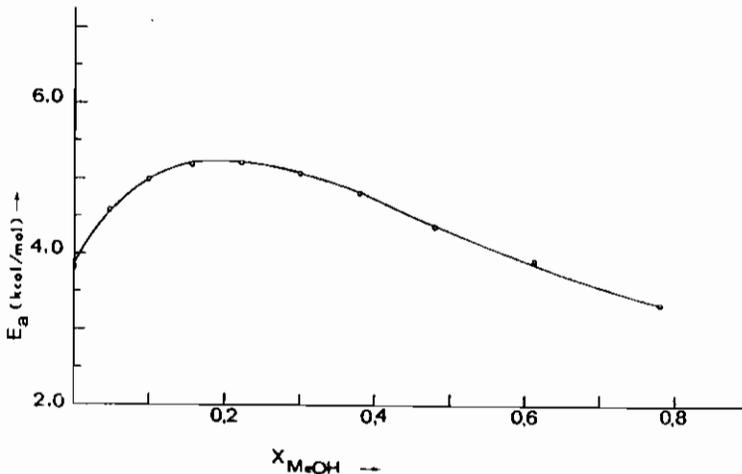


Fig. 3. Variation du paramètre  $E_a$ , trouvé expérimentalement, en fonction de la fraction molaire du  $\text{MeOH}$ .

De la figure 3 on a ensuite trouvé la valeur 4,95 Kcal/mole étant celle du paramètre  $E_a$  correspondant à la fraction molaire de MeHO égale 0,33. Mais nous avons déjà supposé que, dans cette composition, toute la quantité de l'eau est fixée pour donner un complexe du type  $\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Par conséquent, la valeur 4,95 Kcal/mole correspond à ce complexe.

L'influence de la température sur la constante diélectrique à tous les mélanges de  $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$  a été ensuite étudiée à partir de l'équation<sup>13</sup>

$$\varepsilon = ae^{-bT} \quad (6)$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du mélange,  $T$  la température absolue,  $a$  et  $b$  sont des constantes empiriques dépendant de la nature du mélange.

L'équation (6) a été trouvée applicable dans tous les cas des mélanges étudiés, de la variation lineaire constatée du  $\log \varepsilon$  en fonction du  $T$ .

A la figure (4) on donne à titre d'exemple cette dépendance pour les mélanges de composition 10% et 60% en Vol. de MeOH.

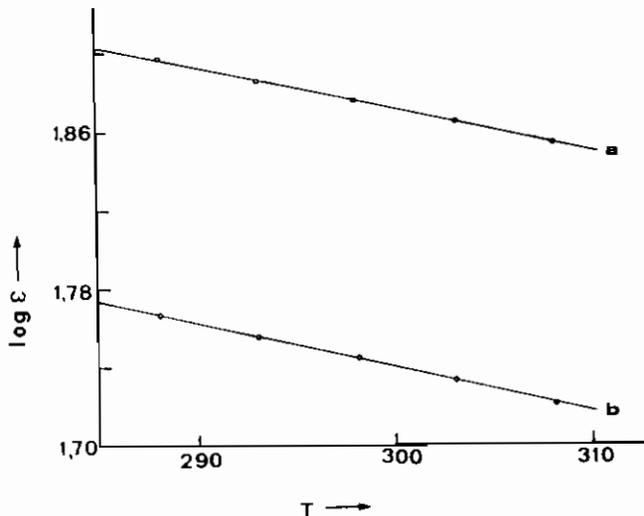


Fig. 4. Variation du  $\log \varepsilon$  en fonction de  $T$  des mélanges de  $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$ : a) 10% et b) 60% en Vol. de MeOH.

D'après les diagrammes  $\log \varepsilon - T$  de tous les mélanges étudiés on a trouvé les valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  qui sont rapportées dans le tableau VII, en utilisant une fois de plus la méthode des moindres carrés.



TABLEAU VII

Valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  de l'équation (6) de toutes les compositions étudiées du système  $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$ .

$\frac{\%}{\text{en Vol.}}$	$X_{\text{MeOH}}$	$a \cdot 10^{-2}$	$b \cdot 10^3$
10	0,0467	3,0754	4,7285
20	0,0984	3,1153	4,9275
30	0,1556	3,1915	5,1859
40	0,2201	3,0819	5,2720
50	0,2939	2,9655	5,3595
60	0,3785	2,7021	5,3066
70	0,4796	2,5668	5,4277
80	0,6164	2,5322	5,7391
90	0,7793	2,3265	5,9012
100	1,0000	1,7713	5,6737

Ensuite, on a étudié le comportement diélectrique des mélanges précédents en se servant l'équation d'Onsager, généralisée aux mélanges de  $i$  constituants<sup>14</sup>, améliorée aussi par le «facteur de corrélation»  $g$  du Kirkwood

$$P = \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi\mathcal{N}}{9kT} \sum_{i=1}^i N_i g_i \mu_i^2 \quad (7)$$

où  $\mathcal{N}$  le nombre d'Avogadro,  $N_i$  le nombre de moles de l'espèce  $i$  par unité de volume,  $\mu_i$  le moment dipolaire de l'espèce  $i$ ,  $g_i$  le «facteur de corrélation» de l'espèce  $i$ , dans un milieu de constante diélectrique et de l'indice de réfraction  $n$  à la température absolue  $T$ .

Le «facteur de corrélation»<sup>15</sup>  $g$  est définie par la relation

$$g = 1 + z \cdot \langle \cos \gamma \rangle$$

où  $z$  est le nombre moyen les plus proches voisins et  $\gamma$  l'angle que font les directions de deux dipôles voisins.

Le facteur  $g$  ne diffère de l'unité que dans la mesure, ou des forces à courtes distance, ou quelque phénomène de l'association existent, et, par conséquent, les mouvements de rotation des molécules voisines ne sont pas indépendants. On remarque que le facteur  $g$  est égal à 1 pour les molécules «librement orientables»<sup>16</sup>.



La quantité  $P$  appelée en abrégé polarisation d'Onsager ou « polarisation du milieu » peut être calculée immédiatement à partir des valeurs expérimentales de l'indice de réfraction  $n$  et de la constante diélectrique  $\varepsilon$ .

Au cas des mélanges de  $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$  et à toutes les compositions et températures étudiées, on a aussi bien calculé les valeurs de  $P$  que celle du nombre,  $N$ , des moles de l'alcool méthylique par unité de volume. Ensuite d'après diagrammes  $P - X_{\text{MeOH}}$  et  $N - X_{\text{H}_2\text{O}}$  on a évalué les valeurs des paramètres  $P$  et  $N$  correspondant à la fraction molaire de  $\text{MeOH}$  égale à 0,33.

Puisque, dans cette composition, toute la quantité d'eau se trouve fixée pour la formation du complexe  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  les valeurs ci-dessus des paramètres  $P$  et  $N$ , qui, d'ailleurs, sont rapportées au tableau VII, correspondent à ce complexe. Pour la composition ci-dessus ( $X_{\text{MeOH}} = 0,33$ ), à partir de l'équation

$$P = \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi\mathcal{N}}{9kT} N g \mu^2$$

en considérant que  $g = 1$ , on peut calculer, à toute température, le moment dipolaire du complexe  $\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en acceptant que ce complexe présente une tendance minimale à s'associer et, par conséquent, ils n'existent pas de forces à courte distance qui génèrent les complexes voisins d'être orientés librement.

De cette manière, et à toutes les températures étudiées, on a calculé les moments dipolaires du complexe  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui sont présentés au tableau VIII.

TABLEAU VIII

*Valeurs du moment dipolaire du complexe  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de la polarisation du milieu, du nombre moyen des moles/cm<sup>3</sup> du complexe ci-dessus, ainsi que du paramètre  $A = 4\pi\mathcal{N}/9kT$  à toutes les températures étudiées.  $X_{\text{MeOH}} = 0,33$ .*

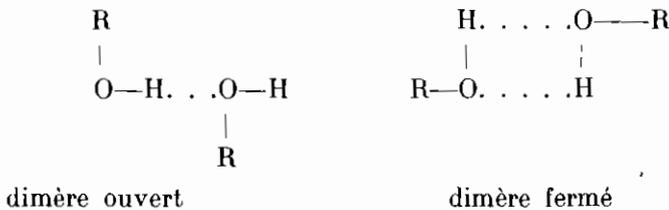
T	P	$A \cdot 10^{-36}$	N moles/cm <sup>3</sup>	$\mu$ Debye
288,16	8,35	21,13	0,01343	5,43
293,16	8,13	20,77	0,01338	5,41
298,16	7,95	20,42	0,01333	5,40
303,16	7,74	20,08	0,01328	5,39
308,16	7,54	19,76	0,01323	5,37

D'après les valeurs du tableau VIII il résulte que le moment dipolaire moyen du complexe  $\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est égal à 5,40 D.

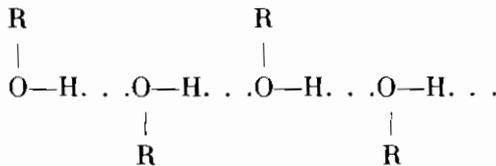
Il est déjà bien connu que quelques substances, principalement organiques, comme les acides carboxyliques, les alcools e.t.c. s'associent par des «liaisons H», dans les solvants inertes, en formant des dimères ou des polymères supérieurs.

Au cas des alcools, lorsque les solutions sont suffisamment diluées, il est admis que l'autoassociation se limite principalement à la formation de dimères<sup>17</sup>.

Pour ceux-ci deux structures sont envisagées

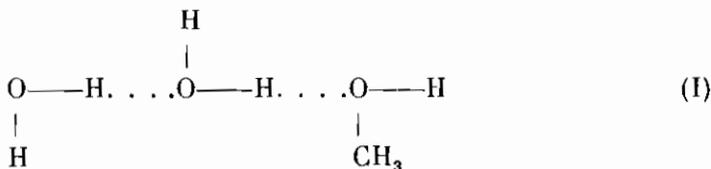


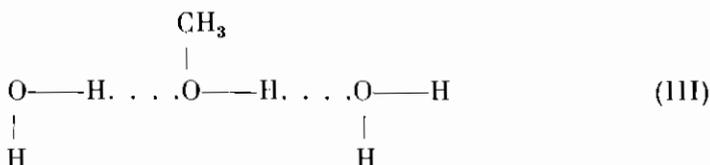
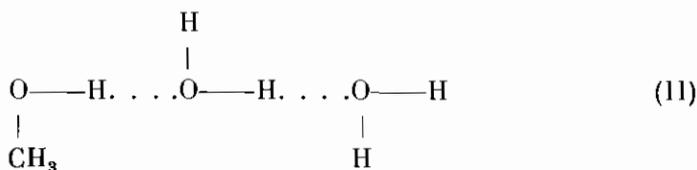
Par contre, aux solutions d'alcools plus concentrées, l'association se fait en chaînes de longueur finie du type.



En remplaçant le solvant inerte par un autre polaire, la formation des dimères ou polymères ci-dessus peut être perturbée en faveur des complexes formés entre les molécules de l'alcool et celles du solvant polaire<sup>18</sup>.

D'après tout ceci, pour le complexe étudié  $\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , trois structures peuvent être envisagées:





La variation de l'enthalpie ( $-\Delta H$ ) par mole et par «liaison H», au cas du méthanol pur, a été trouvée égale à 4,7 Kcal<sup>19</sup>, tandis que celle de l'eau égale à 3,4 Kcal<sup>20,21</sup>.

En considérant une «liaison H» formée entre l'eau et l'alcool méthylique, on pourrait supposer que la variation de l'enthalpie par «liaison H» et par mole du complexe formé atteint une valeur intermédiaire à celles ci-dessus.

Cette conclusion nous permet de supposer que la structure III, entre les trois déjà proposées, est la prépondérante, parce que dans les deux autres, il existe des liaisons H» formées par deux molécules d'eau où, tenant compte de tout ce qui vient d'être mentionné, l'énergie ( $-\Delta H$ ) par «liaison H» est inférieure à celle des liaisons de la structure III.

On rappelle que les «liaisons H» dans la structure III se forment par la participation de l'eau et du méthanol.

Le moment dipolaire de l'eau est égal à 1,85 D<sup>22</sup> tandis que celui du MeOH 1,69 D<sup>22</sup>.

Le moment dipolaire du complexe étudié  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été trouvé égal à 5,40 D.

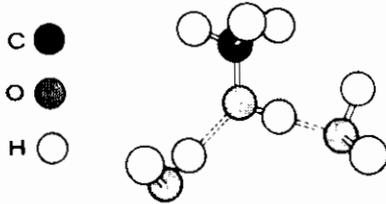
Cette valeur résulte aussi en ajoutant les moments dipolaires des molécules constitutives comme:

$$\mu_{\text{calc.}} = 1,69 + 2 \cdot 1,85 \simeq 5,40 \text{ D}$$

De cette observation on peut tirer la conclusion que dans le complexe  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , les molécules constitutives sont arrangées de telle sorte que leurs moment dipolaires soient parallèles entre eux. Cet arran-

gement est possible en tenant compte de la rotation libre, autour des «liaisons H», des molécules trouvées en bout de chaîne dont les moments dipolaires se rendent parallèles à celui de la molécule centrale.

En conséquence, pour le complexe étudié on peut considérer le modèle suivant.



Bien que le moment dipolaire du complexe  $\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  soit indépendant de la température (tableau VII), cependant on peut conclure que cette valeur est celle qui correspond au moment induit du complexe. La raison est que cette valeur — valeur maximale d'ailleurs — a été obtenue dans un champ électrique où les molécules constitutives s'orientent afin d'obtenir la valeur précédente, par des rotations autour des «liaisons H».

## BIBLIOGRAPHIE

1. D. JANNAKOUDAKIS, G. PAPANASTASIOU et I. MOUMTZIS: *Chimika Chronika, New Series*, 2, 73(1973).
2. D. JANNAKOUDAKIS, P.G. MAVRIDIS et G. PAPANASTASIOU: *Chimika Chrouika, New Series*, 2, 139(1973).
3. D. JANNAKOUDAKIS, G. PAPANASTASIOU et I. MOUMTZIS: *Sci. Annals, Fac. Phys. & Mathem. Univ. Thessaloniki*, 14, 3(1974).
4. J. A. GEDDES: *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 4832 (1933).
5. F. WINKLER et H.H. EMONS: *Z. Chem.*, 9, 73(1969).
4. J.A. GEDDES: *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 4832(1933).
5. F. WINKLER et H.H. EMONS: *Z. Chem.*, 9, 73(1969).
6. W. DRINKARD et D. KIVELSON: *J. Phys. Chem.*, 62, 1494 (1958).
7. J.R. HOLMES, D. KIVELSON et W. C. DRINKARD: *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4677 (1962).
8. M. TAMRES et S. SEARLES: *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2000 (1959).
9. A.J. PARKER: *Quart. Rev.*, 16, 163 (1962).
10. B. TCHOUBAR: *Bull. Soc. Chim.*, 2069 (1964).
11. C. AGAMI: *Bull. Soc. Chim.*, 1021 (1965).
12. F. MADAULE - AUBRY: *Bull. Soc. Chim.*, 1456 (1966).
13. G. ÅKERLOF: *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 4133 (1932).
14. J. BARRIOL et A. WEISBECKER: *C. R. Acad. Sci.*, 259, 2831 (1964).
15. J.G. KIRKWOOD: *J. Chem. Phys.*, 7, 911 (1939).
16. M. MAGAT: *Hydrogen bonding*, Editor Prof. Dr D. Hadzi. p. 309, Pergamon Press, NY (1959).
17. J.D. SANTOS, P. PINRAU et M-L. JOSIEN: *J. Chim. Phys.*, 62, 628 (1965).
18. Y.K. SYRKIN et M.E. DYAKINA: «Structure of Molecules and the Chemical Bond» BOYER PUBL., N.Y. (1964).
19. I. PRIGOGINE: *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 52, 1(1943).
20. L. GRUNBERG et A.H. NISSAN: *Traus. Farad. Soc.*, 45, 125(1949).
21. G. SCATCHARD, G.M. KAVANAGH et L.B. TICKNOV: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3715 (1952)· *ibid.* 74, 3715 (1952).
22. A.L. McCLELLAN: *Tables of experimental dipole moments*, W.H. Freeman and Company, London (1963).

## ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

### ΡΕΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΘΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ - ΥΔΑΤΟΣ ΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Ἑ π ὶ

Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ, Γ. ΠΑΠΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ᾽ καὶ Π. Γ. ΜΑΥΡΙΔΗ

(Ἐργαστήριον Φυσικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

Εἰς τὴν ἐργασίαν αὐτὴν μελετᾶται ἡ διηλεκτρικὴ καὶ ρεολογικὴ συμπεριφορὰ τοῦ συστήματος ὕδατος-μεθανόλης.

Ἐκ τῆς μελέτης αὐτῆς προκύπτει ὅτι τὸ σχηματιζόμενον σύμπλοκον  $\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , πλὴν τῆς θερμοκρασίας τῶν  $25^\circ\text{C}$ , σχηματίζεται ἐπίσης καὶ εἰς τὰς θερμοκρασίας τῶν  $15^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$  καὶ  $35^\circ\text{C}$ .

Εἰς τὴν ἐργασίαν αὐτὴν ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως,  $E_a$ , ἰξώδους ροῆς καὶ ἡ διπολικὴ ροπὴ τοῦ ὠς ἄνω συμπλόκου, ὑπελογίσθησαν ἀντιστοίχως ἴσαι πρὸς  $4,95 \text{ Kcal. mole}^{-1}$  καὶ  $5,40 \text{ D}$ .

Τέλος, βάσει τῆς διηλεκτρικῆς μελέτης τοῦ συστήματος  $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$  ἕνας τύπος διατάξεως τῶν μορίων εἰς τὸ σύμπλοκον προτείνεται, εὑρισκόμενος ἐν ἀπολύτῳ συμφωνίᾳ μετὰ τῆς εὑρεθείσης διπολικῆς ροπῆς.