

MODÉLISATION DES MÉLANGES EAU - 1,4 DIOXANNE A PARTIR DE LEUR DIAGRAMME LIQUIDE-VAPEUR ET DES MESURES DE DENSITÉ ET D'ENTHALPIES DE MÉLANGE

J. M'HALLA, R. BESBES, S. M'HALLA

Laboratoire d'Electrochimie des Solutions, Faculté des Sciences, 5000 Monastir, Tunisie

(Soumis en avril 2000, accepté en mars 2001)

RESUME : Dans ce travail nous avons étudié expérimentalement la variation des volumes molaires partiels, des enthalpies molaires partielles et des coefficients d'activité selon Raoult de l'eau et du dioxanne en fonction de la fraction molaire X_D du dioxanne à $T = 298^\circ\text{K}$ et $P = 1\text{atm}$ à partir des mesures densimétriques, des mesures d'enthalpies de mélange et du diagramme liquide-vapeur correspondant. Ces résultats montrent que: i) Les volumes molaires partiels varient peu avec la composition X_D ; ii) L'enthalpie de mélange varie avec la composition de dioxanne et s'annule pour $X_D = 0,46$; iii) Le diagramme présente un azéotrope à $87,5^\circ\text{C}$ et $X_D = 0,5$; iv) Les coefficients d'activité varient en T^{-1} montrant le caractère régulier des mélanges riches en eau. Ces faits expérimentaux peuvent s'interpréter en postulant le modèle suivant: Chaque molécule de dioxanne s'incorpore dans le réseau hexagonal quasi-régulier de l'eau en établissant des liaisons hydrogène selon une structure tétraédrique, avec au plus 8 molécules d'eau voisines. L'application de la théorie générale des solutions associées selon ce modèle aboutit à des résultats théoriques conformes aux données thermodynamiques et structurales récemment observées.

Mots - clés : 1,4 dioxanne ; eau ; enthalpie ; densité ; azéotrope ; régulière ; structure.

ABSTRACT : In this work we experimentally studied the variation of partial molal volumes and partial molal enthalpies of mixture of water and dioxane with the molar fraction X_D of dioxane at $T = 298^\circ\text{K}$ and $P = 1\text{atm}$. We also studied the liquid-vapor diagram in order to determine the variation of activity coefficients of water and dioxane with X_D . It has been found that : i) Partial molal volumes remain constant at low X_D ; ii) The enthalpy of mixture varies in «S» and is equal to zero for $X_D = 0.46$; iii) The liquid-vapor diagram presents an azeotrope for $T = 385.5^\circ\text{K}$ and $X_D = 0.5$; iv) Activity coefficients are linear to T^{-1} . These results are interpreted as follows : A molecule of dioxane locks into the hexagonal hydrogen bond network of water so that the volume effects remain weak. At low X_D each dioxane molecule is surrounded by 8 water molecules. The water-dioxane interaction has a H bound character. For $X_D < 0.5$ the solution is quasi-regular and the deviation from the regularity is due to the dioxane-dioxane interaction. Note that our conclusions concerning water-dioxane mixtures agree with some recent structural studies.

Keywords : 1,4 dioxane ; water ; enthalpy ; density ; azeotrope ; regular ; structure.

I. INTRODUCTION

Il est actuellement admis que les propriétés particulières de l'eau [1] résultent de la possibilité qu'a une molécule d'eau pour établir quatre liaisons hydrogène avec quatre autres molécules voisines disposées selon une structure tétraédrique. Cette organisation locale peut donner lieu à un réseau hexagonal ouvert aussi bien dans la phase liquide que dans la phase solide. D'autre part, des calculs théoriques concernant la stabilité des agrégats ou «clusters» des molécules d'eau [2,3], montrent que $(\text{H}_2\text{O})_6$ est l'agrégat le plus stable. Cette configuration ressemble à la forme chaise d'une molécule de dioxanne et s'incorpore dans le réseau hexagonal de la glace (Ih) qui apparaît dans les conditions normales. De plus, d'autres études récentes montrent que l'addition d'un non-électrolyte favorise la formation de ces clusters. D'une manière générale, il est admis qu'un non-électrolyte modifie la structure locale ou globale de l'eau. Ce phénomène fait encore l'objet de plusieurs

études théoriques, structurales et thermodynamiques, afin d'élucider le processus de mélange et de solubilité selon la nature du soluté (hydrophobe ou hydrophile) et la concentration de l'eau [4-8]. Dans le cadre de cette démarche, cette étude se propose de contribuer à mieux comprendre par des mesures thermodynamiques précises, la structure des mélanges eau-dioxanne, surtout dans les milieux riches en eau. Nous voulons en particulier vérifier l'hypothèse selon laquelle le dioxanne malgré son caractère d'un non-électrolyte apolaire (constante diélectrique $\epsilon_s = 2,235$ à 25°C et $P = 1\text{atm}$), ne présente pas un caractère hydrophobe; au contraire, il *renforce la structure globale* de l'eau en s'incorporant (comme les clusters $(\text{H}_2\text{O})_6$) dans le réseau hexagonal décrit plus haut. Cette hypothèse est suggérée du fait d'une part, de la ressemblance qui existe entre certaines propriétés physiques de l'eau et du 1,4 dioxanne (Températures d'ébullition et de fusion voisines, respectivement 100°C , $101,3^\circ\text{C}$ et 0°C , -10°C . Enthalpies molaires de vaporisation relativement proches: 10 et $8,5 \text{ Kcal. mole}^{-1}$ [9]) et d'autre part, par le fait que malgré son moment dipolaire nul, une molécule de dioxanne peut donner lieu à des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau [4]. Sans trop anticiper sur nos résultats expérimentaux, nous pouvons *a priori* affirmer que cette hypothèse a pour conséquences: a) une très légère variation des volumes molaires partiels de l'eau et du dioxanne avec la composition du mélange, et : b) l'existence d'un azéotrope de fraction molaire X_D voisine de $0,5$; reflétant ainsi la structure associée (liaisons H) et quasi-régulière (incorporation des molécules du dioxanne dans le réseau) des solutions étudiées. La vérification d'un tel modèle implique aussi la détermination des enthalpies molaires partielles et des coefficients d'activité selon Raoult [10-11] de l'eau et du dioxanne. Pour ce faire, nous avons mesuré les chaleurs de mélange: $\Delta_m h$ et les températures d'ébullition des solutions T_{eb} .

Dans une première partie, nous présenterons donc les résultats expérimentaux relatifs à ces différentes grandeurs thermodynamiques ainsi que les modes opératoires correspondants (diagramme binaire liquide-vapeur $T_{eb} = f(X_D)$ à $P = 1\text{atm}$, variation de la masse volumique ρ et de $\Delta_m h$ en fonction de la fraction molaire X_D du dioxanne à $T = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{atm}$). Dans une seconde partie, nous exposerons un modèle théorique basé sur la théorie des solutions associées organisées en réseau [12] et présentant une structure locale tétraédrique du fait des liaisons H, et nous discuterons de la quasi-régularité de ce modèle en comparant ces résultats à nos valeurs expérimentales ainsi qu'à des très récents résultats structuraux relatifs aux mélanges eau-dioxanne [13a,13b].

II. MODE OPERATOIRE

a- Produits chimiques

L'eau utilisée est une eau permutée et bidistillée, son degré de pureté est contrôlé par mesure conductimétrique à 25°C . Le 1,4 dioxanne est un produit Merck très pur (pour analyse). Afin de contrôler la pureté de nos produits, nous avons mesuré la variation de la masse volumique ρ et celle de la viscosité η des mélanges eau-dioxanne en fonction du pourcentage massique $x \equiv P_D$ du dioxanne à $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$ et $P \approx 1\text{atm}$. Les mesures sont réalisées respectivement à l'aide d'un densimètre Paar - Dma de précision 210^{-5} et d'un viscosimètre Schott Gerate. Les ajustements polynomiaux: $\rho = f(x)$ (g/cm^3) et $\eta = g(x)$ (en centipoise) de ces deux grandeurs sont donnés par :

$$\rho(x) = 1,967 \cdot 10^{-13} x^6 - 3,555 \cdot 10^{-11} x^5 + 2,449 \cdot 10^{-9} x^4 - 1,6233 \cdot 10^{-7} x^3 + 3,1569 \cdot 10^{-6} x^2 + 8,2445 \cdot 10^{-4} x + 0,99703 \quad (1)$$

$$\eta(x) = 1,593 \cdot 10^{-11} x^6 - 2,6138 \cdot 10^{-9} x^5 + 6,780110^{-8} x^4 + 1,929 \cdot 10^{-6} x^3 - 1,017 \cdot 10^{-5} x^2 + 1,8898 \cdot 10^{-2} x + 0,88831 \quad (2)$$

Chaque ajustement coïncide à mieux de $0,03 \%$ en valeurs relatives avec les données respectives de la littérature [9] (obtenues à partir du dioxanne pur et anhydre). Cet accord prouve entre autre que les traces d'eau éventuelles présentes initialement dans notre dioxanne sont négligeables.

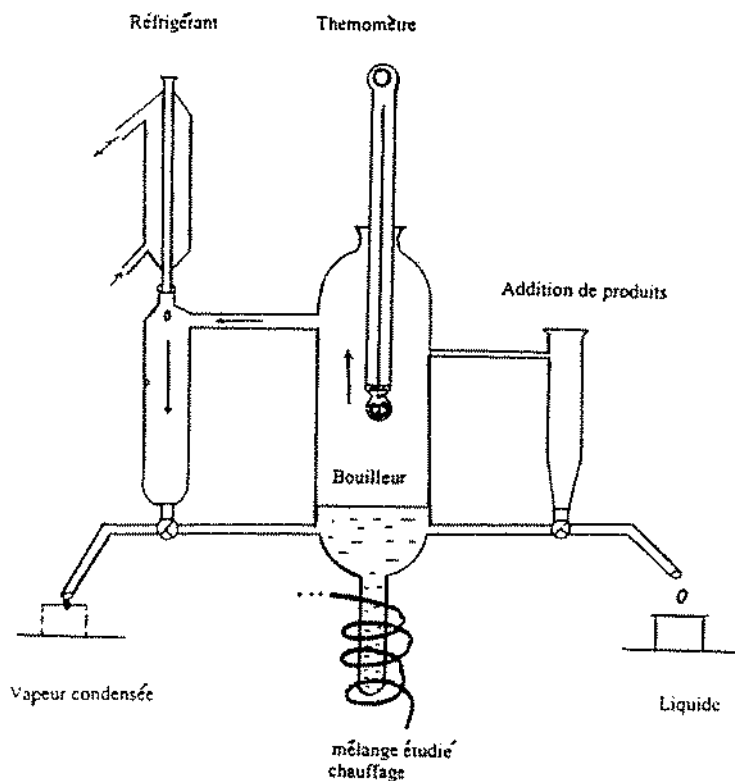
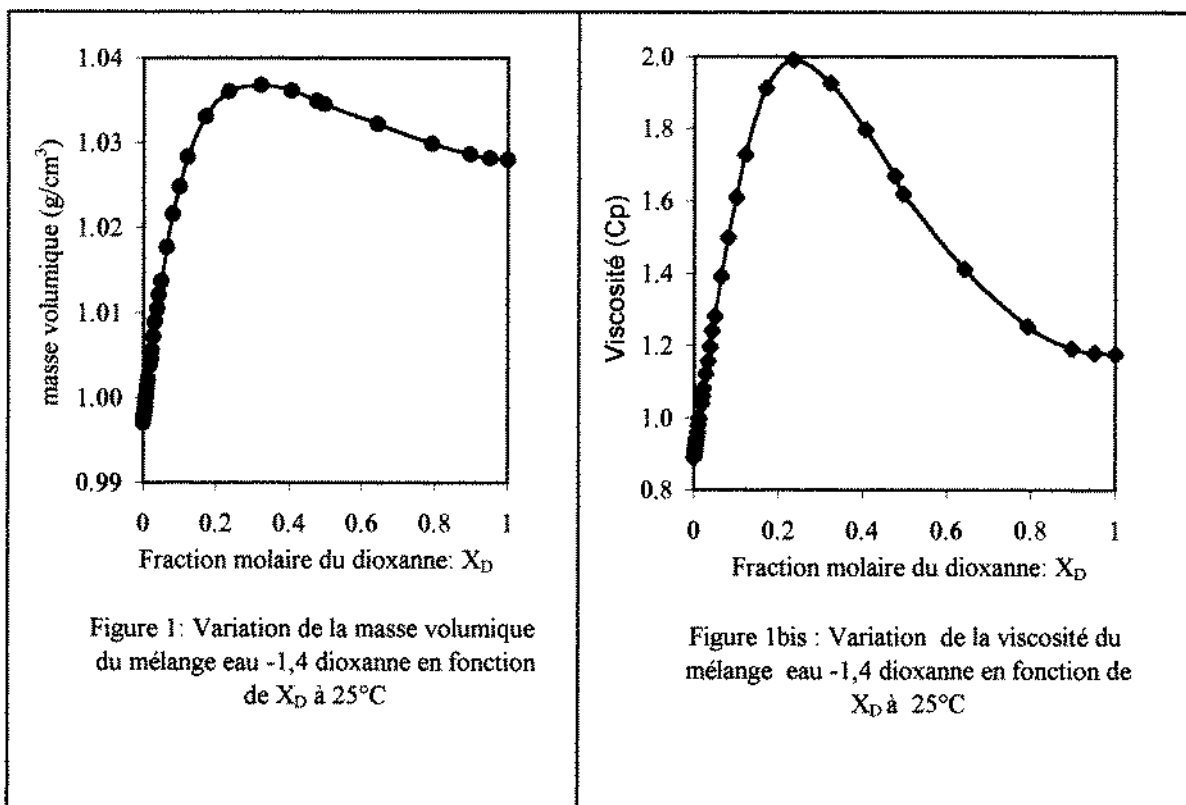


Figure 2 : Dispositif expérimental

La figure 1 et la figure 1bis donnent la variation de ρ et de η en fonction de la fraction molaire X_D du dioxanne.

b- Diagramme binaire liquide-vapeur : eau-dioxanne

Le diagramme binaire liquide-vapeur est réalisé à la pression du laboratoire en utilisant le dispositif expérimental schématisé par la figure 2. Les températures d'ébullition T_{eb} des mélanges binaires eau-dioxanne sont mesurées à l'aide d'un thermomètre électronique avec une précision de $\pm 0,02^\circ\text{C}$. L'analyse de la composition des phases liquide et vapeur est réalisée par mesure d'indice de réfraction. L'allure du diagramme ainsi que la variation $T_{eb} = f(X_D)$ à $P = 1\text{atm}$ sont données par la figure 2bis et le tableau II.

Notons que dans l'intervalle de temps de l'expérience, la pression extérieure est constante à mieux de $\pm 2\text{ mm Hg}$, ce qui implique une fluctuation de température de l'ordre de $\pm 0,05^\circ\text{C}$ (d'après par exemple l'équation de Clapeyron reliant la pression totale à la température d'ébullition). Comme la précision du thermomètre est supérieure à cette fluctuation, celle-ci peut donc être détectée. Dans le cas contraire, la non observation des telles fluctuations pour une composition donnée et lors d'un chauffage stationnaire (à l'aide d'un bain thermostaté à T_{eb} de même précision que le thermomètre électronique), signifie que l'incertitude réelle sur la T_{eb} est inférieure à $0,05^\circ\text{C}$.

c- Données pour l'eau et pour le 1,4 dioxanne

a- Pour l'eau:

$$T_{w,eb}^\circ = 100^\circ\text{C}$$

$$\Delta_{w,vap}H^\circ(T_{eb}) = 40670\text{ J/mol} = 9730\text{ cal/mol}$$

$$C_p = a + bT + cT^2$$

Eau vapeur: $a = 30,54\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$b = 10,29 \cdot 10^{-3}\text{ J.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$$

$$c = 0$$

Eau liquide: $a = 75,48\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

b- Pour le 1,4 dioxanne: [9]

$$T_{D,eb}^\circ = 101,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$$

$$\Delta_{D,vap}H^\circ(T_{eb}) = 8546,2\text{ cal/mol}$$

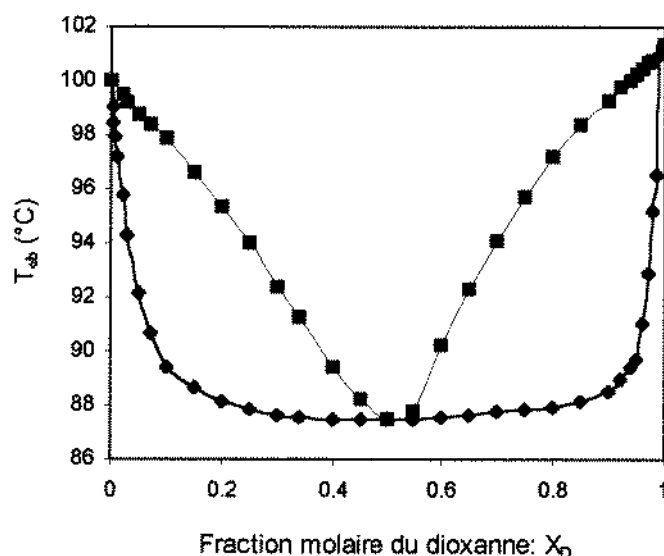


Figure 2bis: Diagramme binaire liquide-vapeur $T_{eb} = f(X_D)$ du mélange eau - 1,4 dioxanne à $P = 1\text{atm}$

d- Mesures calorimétriques

Les mesures des chaleurs de mélange ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre isotherme triflux (type: Thermanalyse). Il s'agit d'un calorimètre basé sur la mesure du flux de chaleur entre une source de chaleur (cellule de mesure en inox où se déroulent les processus de mélange à étudier) se trouvant dans un puits A, et une source de référence (cellule de référence contenant la même quantité d'eau) se trouvant dans un puits B [14]. Ces deux sources sont reliées par des piles thermoélectriques qui transforment le flux de chaleur Φ en un signal électrique ΔV proportionnel à l'écart ΔT de température entre les deux sources. L'intérieur du calorimètre ainsi que la chambre dite haute (lieu des opérations : injection, agitation etc..) sont thermostatés à $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ qui est la température de mesure. Tandis que l'extérieur du calorimètre se trouve dans une chambre basse ou froide thermostatée à $21 \pm 0,01^\circ\text{C}$ afin d'assurer le processus d'évacuation du flux de chaleur vers l'extérieur. La chaleur mesurée Q est proportionnelle à l'intégrale $I = \int \Delta V dt$ pendant une période τ qui est le temps de retour à la ligne de base ($\Delta T = 0$). En absence d'effet thermique, I_0 représente l'intégrale de la ligne de base pendant la même période τ .

Cette intégration est réalisée soit à l'aide d'un intégrateur numérique de haute précision Keithly (modèle 194A), soit à l'aide d'un enregistreur potentiométrique. La chaleur Q_m de mélange est alors donnée par :

$$Q_m = \alpha \int \Delta V dt = \alpha (I - I_0) : \text{intégration numérique} \quad (3)$$

α : Coefficient d'étalonnage (en J / Vs) dans le cas de l'intégration numérique.

Le coefficient d'étalonnage α est déterminé en produisant dans la source A un effet joule connu (Ri^2t_j) à l'aide d'un tiroir de calibration permettant de produire un courant d'étalonnage (en mA) imposé pendant une durée t_j en secondes. R est la résistance d'étalonnage se trouvant dans le puits de mesure ($R = 87 \text{ Ohm}$). Remarquons que l'étalonnage par effet joule se fait avant et après chaque mesure et que l'effet joule appliqué doit être du même ordre de grandeur que l'effet thermique mesuré Q_m .

Pour mesurer les chaleurs Q_m de mélange eau - dioxanne, on introduit initialement dans chaque cellule 8.8g d'eau pure (pesés à l'aide d'une balance Mettler de précision 10^{-5}g) puis on introduit progressivement à l'aide d'une seringue d'injection du dioxanne pur dans la cellule de mesure et on attend le retour à la ligne de base durant 3 heures. On procède ensuite à l'intégration du signal de la ligne de base sur des périodes successives $\tau = 6 \text{ min}$ afin d'avoir des valeurs reproductibles de I_0 . Pour corriger les erreurs dues aux écarts de température (entre le liquide injecté et le puits de mesure) on procède à une opération à blanc (injection de l'eau dans l'eau). La précision des mesures est évaluée à 1%. Notons enfin que la description détaillée du protocole de mesure est décrite dans un mémoire antérieur [8].

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

a- Volumes molaires partiels

Le volume \bar{V} par mole de mélange est relié aux volumes molaires partiels de l'eau \bar{v}_w , du dioxanne \bar{v}_D et à la masse volumique ρ du mélange par :

$$V(X_D) = X_D \bar{v}_D + X_W \bar{v}_W = (X_D M_D + X_W M_W) / \rho(X_D) \quad (4)$$

X_D , M_D et X_W , M_W sont respectivement les fractions molaires et les masses molaires du dioxanne et de l'eau. Les \bar{v}_W et \bar{v}_D sont calculés pour chaque composition en utilisant la méthode classique de la tangente [10-11]. La figure 3 donne les différentes courbes : $V(X_D)$, $\bar{v}_D(X_D)$ et $\bar{v}_W(X_D)$. Ces courbes montrent une légère variation des volumes molaires partiels surtout dans les zones riches en eau. Ainsi, \bar{v}_D croît respectivement de $80,6 \text{ cm}^3$ à $81,5 \text{ cm}^3$ quand P_D varie de 0 % à 19 % en poids ($X_D < 0,05$); alors que le volume molaire partiel de l'eau reste sensiblement constant: $\bar{v}_W = 18,04 \text{ cm}^3$. Ceci suggère l'idée de l'incorporation quasi-régulière des molécules de dioxanne dans le réseau hexagonal de l'eau sans grande distorsion des liaisons H. Remarquons aussi que la

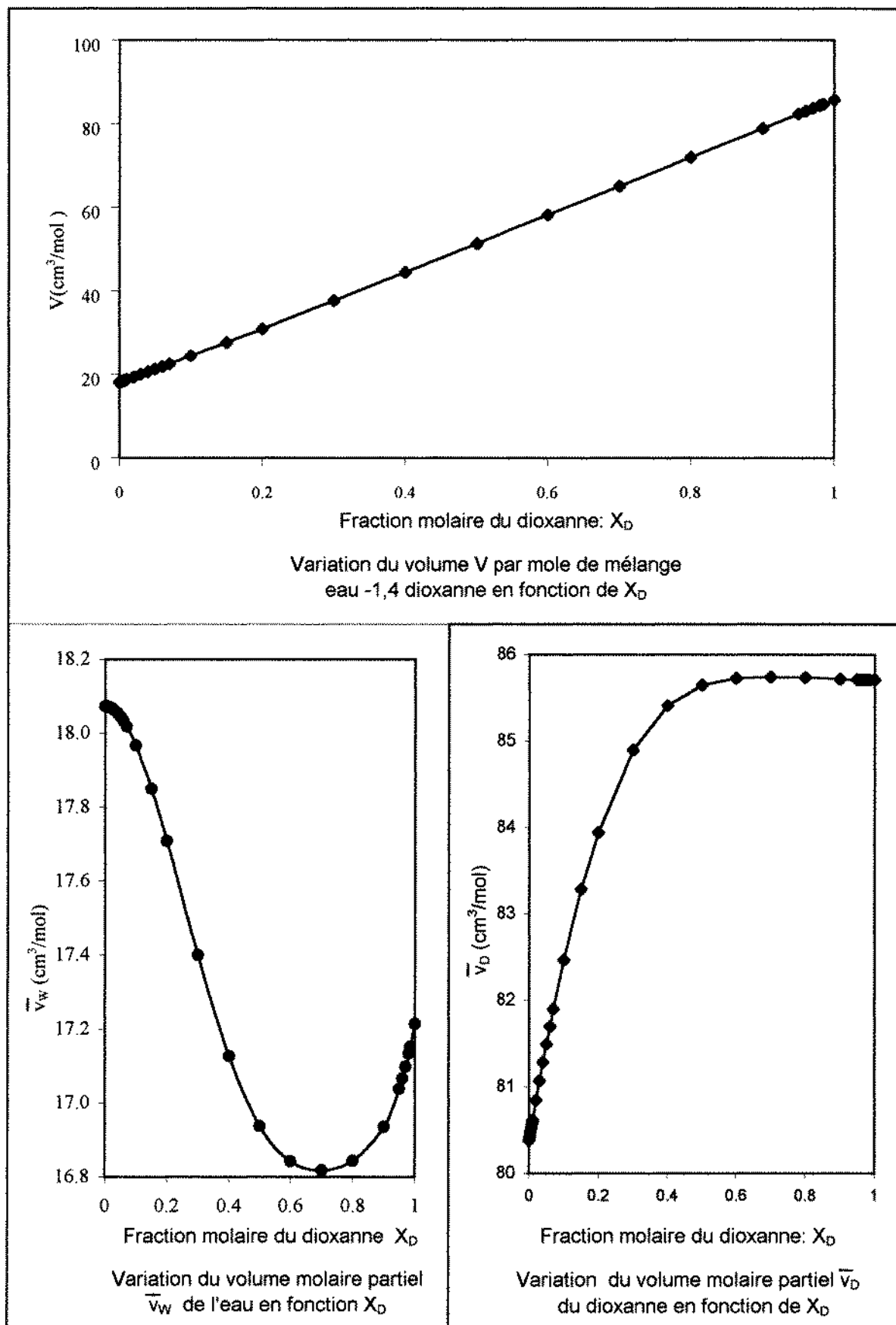


Figure 3

distance moyenne entre les deux atomes d'oxygène d'une molécule de dioxanne est de l'ordre de 2,8 Å, cette valeur est égale à la distance entre deux oxygènes de deux molécules d'eau établissant une liaison H [13]. L'incorporation se produit donc sans encombrement stérique.

b- Enthalpie de mélange et Enthalpies molaires partielles

L'enthalpie $\Delta_m h(X_D)$ de mélange binaire eau-dioxanne par mole de mélange est reliée à l'enthalpie $\Delta_m H$ de mélange ($\Delta_m H = Q_m$) par l'équation suivante:

$$\Delta_m h(X_D) = \Delta_m H / (n_w + n_D) \tag{5}$$

n_w et n_D sont respectivement les nombres de moles d'eau et de dioxanne dans le mélange binaire eau-dioxanne.

L'enthalpie molaire $\Delta_m h(X_D)$ est reliée aux variations des enthalpies molaires partielles de l'eau

$\Delta_m \bar{H}_w$ et du dioxanne $\Delta_m \bar{H}_D$ par:

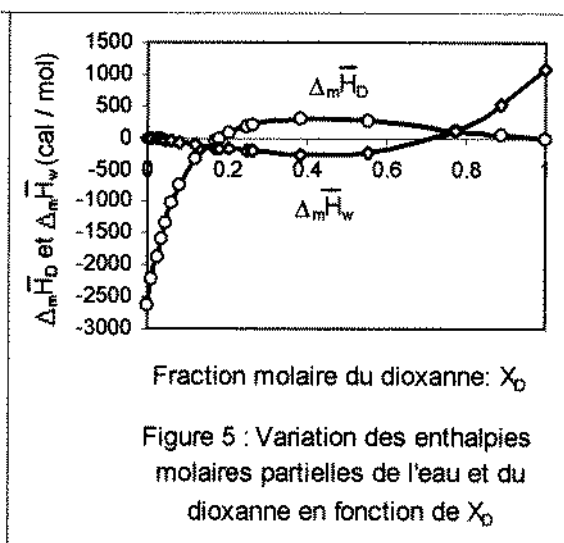
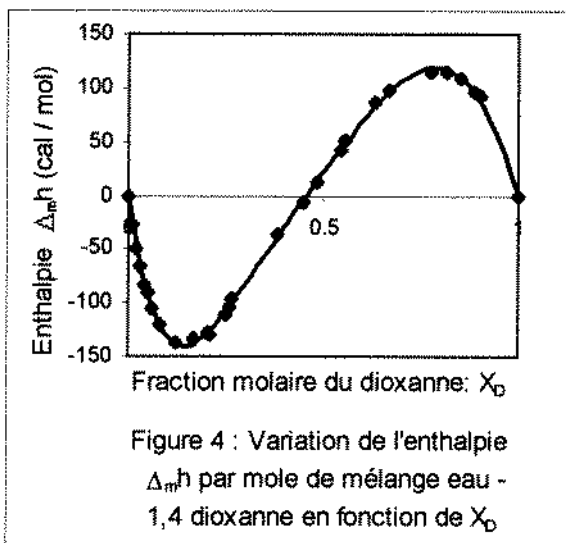
$$\Delta_m h(X_D) = X_w \Delta_m \bar{H}_w + X_D \Delta_m \bar{H}_D \tag{6}$$

$$\Delta_m \bar{H}_w = (\partial \Delta_m H / \partial n_w)_{T,P,n_D} = (\bar{H}_w - H_w^0) \tag{7}$$

$$\Delta_m \bar{H}_D = (\partial \Delta_m H / \partial n_D)_{T,P,n_w} = (\bar{H}_D - H_D^0) \tag{8}$$

\bar{H}_w , H_w^0 et \bar{H}_D , H_D^0 sont respectivement les enthalpies molaires partielles et molaires de l'eau et du dioxanne dans le mélange et à l'état pur.

$\Delta_m h(X_D)$, $\Delta_m \bar{H}_w(X_D)$ et $\Delta_m \bar{H}_D(X_D)$ sont données par le tableau I et les figures (4, 5).



L'ajustement de nos valeurs expérimentales de $\Delta_m h$ pour des pourcentages massiques P_D compris entre 0% et 60 % en dioxanne donne lieu à l'équation polynomiale suivante valable pour $X_D \leq 0,23$:

$$\Delta_m h(X_D) = \sum_{n=1}^4 c_n (X_D)^n \tag{9}$$

$$c_1 = -2606,752 ; c_2 = 17657,52 ; c_3 = -52548 ; c_4 = 69600,012 \tag{10}$$

Avec un coefficient d'ajustement : $R^2 = 0,9991$

Remarquons que nos valeurs de $\Delta_m h(X_D)$ (pour : 20 % $\leq P_D \leq 40$ %) coïncident avec celles de la littérature [4] à mieux que 0,1 cal. L'ajustement de nos valeurs pour des $P_D < 60$ % et des valeurs de la littérature disponibles uniquement pour des $P_D > 20$ % aboutit à l'équation polynomiale suivante valable dans tout le domaine : 0 % $\leq P_D \leq 100$ %:

$$\Delta_{\text{mh}}(X_{\text{D}}) = \sum_{n=1}^6 c'_n (X_{\text{D}})^n \quad (11)$$

$$c'_1 = -24,834 ; c'_2 = 1,50137 ; c'_3 = -3,83003 \cdot 10^{-2} ; c'_4 = 5,28748 \cdot 10^{-4} ; c'_5 = -3,73189 \cdot 10^{-6} ; c'_6 = 1,02152 \cdot 10^{-8} \text{ avec un coefficient d'ajustement: } R^2 = 0,99914.$$

Les variations des enthalpies molaires partielles de l'eau et du dioxanne dans le mélange respectivement ($\bar{H}_{\text{W}} - H_{\text{W}}^0$) et ($\bar{H}_{\text{D}} - H_{\text{D}}^0$) en fonction de X_{D} sont déterminées par *la méthode de la tangente* (résolution numérique sur ordinateur) appliquée à la courbe d'ajustement $\Delta_{\text{mh}}(X_{\text{D}})$:

$$\Delta_{\text{m}} \bar{H}_{\text{W}}(X_{\text{D}}) = \Delta_{\text{mh}}(X_{\text{D}}) - X_{\text{D}} (d[\Delta_{\text{mh}}(X_{\text{D}})] / dX_{\text{D}}) \quad (12)$$

$$\Delta_{\text{m}} \bar{H}_{\text{D}}(X_{\text{D}}) = \Delta_{\text{mh}}(X_{\text{D}}) + (1 - X_{\text{D}}) (d[\Delta_{\text{mh}}(X_{\text{D}})] / dX_{\text{D}}) \quad (13)$$

Tableau I : Enthalpie molaire de mélange et Grandeurs molaires partielles dans les mélanges eau-dioxanne à 25°C.

$X_{\text{D, liq}}$	$\Delta_{\text{mh}}(X_{\text{D}})$	$\Delta_{\text{m}} \bar{H}_{\text{W}}(X_{\text{D}})$	$\Delta_{\text{m}} \bar{H}_{\text{D}}(X_{\text{D}})$	$\gamma_{\text{W}}(X_{\text{D, liq}})$	$\gamma_{\text{D}}(X_{\text{D, liq}})$
0,001	-2,5890	-0,0176	-2571,6	0,996	12,72
0,002	-5,1430	-0,0698	-2536,8	0,993	9,943
0,004	-10,148	-0,2785	-2468,3	0,989	8,449
0,006	-15,016	-0,6132	-2401,1	0,985	7,860
0,008	-19,751	-1,0771	-2335,3	0,983	7,505
0,009	-22,068	-1,3550	-2302,9	0,982	7,366
0,010	-24,354	-1,6627	-2270,8	0,981	7,246
0,020	-45,480	-6,2557	-1967,5	0,976	6,445
0,030	-63,673	-13,223	-1694,9	0,975	5,941
0,040	-79,202	-22,060	-1450,6	0,975	5,593
0,050	-92,326	-32,312	-1232,6	0,974	5,367
0,060	-103,29	-43,572	-1038,8	0,974	5,241
0,070	-112,30	-55,487	-867,15	0,972	5,189
0,100	-129,68	-92,359	-465,65	1,175	3,499
0,150	-135,83	-148,30	-65,186	1,004	4,246
0,200	-124,07	-199,61	+178,08	0,997	3,770
0,250	-109,84	-206,67	180,63	1,041	3,130
0,300	-88,156	-230,90	+244,92	1,096	2,712
0,350	-62,706	-250,93	+286,85	1,165	2,388
0,395	-37,683	-263,17	+307,68	1,242	2,150
0,399	-35,394	-263,92	+308,83	1,249	2,131
0,500	+22,943	-259,25	+305,14	1,512	1,697
0,600	+74,516	-195,11	+254,27	1,889	1,408
0,700	+109,28	-50,446	+177,73	2,587	1,191
0,800	+116,61	+195,99	+96,768	4,148	1,021
0,900	+85,895	+565,42	+32,614	8,479	0,902
0,950	+52,950	+802,90	+13,479	16,77	0,856
0,960	+44,784	+854,96	+11,027	18,70	0,858
0,970	+36,068	+908,59	+9,0825	20,60	0,872
0,980	+26,790	+963,81	+7,6672	22,55	0,898
0,985	+21,938	+992,02	+7,1650	23,73	0,914
0,990	+16,941	+1020,6	+6,8027	25,52	0,932
0,995	+11,799	+1049,7	+6,5837	30,13	0,951
1,000	0	+1079,1	0		1,000

On constate que le processus de mélange eau-dioxanne est exothermique pour les mélanges riches en eau et devient endothermique pour les mélanges riches en dioxanne. Cette variation en S de $\Delta_m h(X_D)$ avec la composition du mélange en dioxanne est à la base de notre modèle théorique (voir section IV).

c- Détermination des coefficients d'activité de l'eau et du dioxanne à T_{eb} et à 25°C

L'expression des coefficients d'activité γ_i selon Raoult (référence: corps pur) de l'eau et du dioxanne ($i \equiv w, D$) en fonction de la température d'ébullition T_{eb} du mélange est donnée par l'équation classique suivante [10-11] valable dans la mesure où la vapeur peut être considérée comme un gaz parfait:

$$\ln [\gamma_i(T_{eb}, X_{i,liq})] = R^{-1} \Delta_{i,vap} H^\circ [1/T_{eb} - 1/T_{i,eb}^\circ] - \ln(X_{i,liq} / X_{i,vap}) \quad (14)$$

En fait, cette expression est obtenue en négligeant la variation de la chaleur de vaporisation $\Delta_{i,vap} H^\circ$ du corps pur « i » avec la température T. $T_{i,eb}^\circ$ est la température d'ébullition du corps pur « i ». $X_{i,liq}$ et $X_{i,vap}$ sont respectivement les fractions molaires de « i » dans la phase liquide et la phase vapeur. $R = 1.986 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$: est la constante des gaz parfaits.

Pour obtenir les coefficients d'activité γ_i à $T = 25^\circ\text{C}$, nous supposons que la variation d'enthalpie molaire partielle: $\Delta_m \bar{H}_i(X_{i,liq})$ de « i » dans le mélange binaire eau-dioxanne de composition ($X_{i,liq}$) est indépendante de la température. Dans ce cas, on peut écrire [4]:

$$\ln [\gamma_i(T, X_{i,liq})] = \ln [\gamma_i(T_{eb}, X_{i,liq})] + R^{-1} \Delta_m \bar{H}_i(X_{i,liq})(1/T - 1/T_{eb}) \quad (15)$$

D'autre part, l'expression statistique du potentiel chimique d'une molécule d'espèce "i" est donnée par [1]:

$$\mu_i = kT \ln(\Lambda_i^3) + kT \ln(C_i) - kT \ln \langle \exp(-B_i/kT) \rangle \quad (16)$$

$C_i = N_i/V$: Concentration de « i », N_i : nombre de molécules de « i » dans le mélange ($N_i \equiv N_w$ ou $N_i \equiv N_D$). Avec : $N_i^\circ = N_w + N_D$ (nombre de molécules de « i » pur dans V).

$\Lambda_i(T)$: Longueur d'onde de Broglie [1].

$\langle B_i \rangle$: représente la moyenne statistique du potentiel d'interaction de « i » avec les différentes molécules d'eau w_j et les différentes molécules de dioxanne D_k dans le mélange.

$$B_i = \sum_j^{N_w} U_{iwj}(r_{ij}) + \sum_k^{N_D} U_{iDk}(r_{ik}) \quad (17)$$

U_{ij} : désigne le potentiel d'interaction entre i et j.

Pour « i » pur (i et i' sont de même espèce) :

$$B_i^\circ = \sum_{i'}^{N_i^\circ} U_{i'i'}(r_{i'i'}) \quad (18)$$

$$\mu_i^\circ(T,P) = kT \ln(\Lambda_i^3) + kT \ln(C_i^\circ) - kT \ln \langle \exp(-B_i^\circ/kT) \rangle \quad (19)$$

$C_i^\circ = N_i^\circ / V = (N_w + N_D) / V$: Concentration de « i » pur (le processus de mélange consiste à remplacer des molécules d'eau par des molécules de dioxanne).

Dans la référence de Raoult, le potentiel chimique μ_i est relié au coefficient d'activité γ_i des molécules « i » par :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T,P) + kT \ln(X_i) + kT \ln(\gamma_i) \quad (20)$$

$X_i = N_i / (N_w + N_D)$: (fraction molaire de « i »)

Par comparaison des équations (16,19 et 20), on aura:

$$kT \ln(\gamma_i) = -kT \ln \langle \exp(-B_i/kT) \rangle + kT \ln \langle \exp(-B_i^\circ/kT) \rangle \quad (21)$$

On voit que si : $U_{iwj} = U_{iDk} = U_{i'i'}^\circ$

$B_i = B_i^\circ$: le mélange est idéal : $\gamma_i = 1$.

En conséquence, si le dioxanne s'incorpore dans le réseau hexagonal de l'eau en établissant des liaisons H avec les molécules d'eau voisines, de même nature que les liaisons H de l'eau pure ($U_{wD} = U_{ww}^\circ$), et ceci sans encombrement stérique (V reste pratiquement constant: c.a.d les volumes molaires partiels de l'eau et du dioxanne varient très peu avec X_D), alors $\ln(\gamma_w)$ de l'eau présentera

des écarts relativement faibles et admettra un développement de Margules limité au 2^{ème} ou 3^{ème} ordre en X_D . Si en plus cette incorporation ne crée pas de désordre (entropie d'excès très faible) le mélange devient quasi-régulier ($\ln(\gamma_w) \sim T^{-1}$). Dans ce cas, il est légitime d'écrire :

$$\ln [\gamma_w(T, X_{D,liq})] = (T^{-1}) \sum_{n=2}^N n^{-1} b_n (X_D)^n \quad (22)$$

Ce développement est aussi justifié par le fait que les interactions eau-eau et eau-dioxanne sont des interactions à courte distance, que la composition locale dans la sphère de coordination autour d'une molécule « i » est proche de la composition globale [10] et que les énergies de vaporisation de l'eau E_{vw}^0 et du dioxanne E_{vD}^0 sont voisines ($b_2 \sim [(E_{vw}^0)^{1/2} - (E_{vD}^0)^{1/2}]^2$) [10].

En effet, nos résultats expérimentaux (voir tableau I) montrent que l'eau se comporte presque idéalement (selon Raoult: $[\gamma_w(T, X_{D,liq})] \approx 1$) dans tout l'intervalle: $X_D \leq 0,2$, et que des écarts importants à l'idéalité n'apparaissent qu'après la composition azéotropique: $X_D = 0,5$. Ceci laisse supposer que les interactions eau-dioxanne sont de type liaisons hydrogène analogues à celles qui s'établissent entre les molécules d'eau. Ces résultats sont conformes à d'autres résultats récents de la littérature [13]. Le comportement régulier du mélange est donc observé pour les solutions riches en eau. Le calcul montre que dans ce cas, le développement de Margules comporte deux termes ($N = 3$) et que: $b_2 \approx 1330$ et $b_3 \approx -130$. En effet, comme à l'azéotrope: $X_{D,liq} = X_{D,vap} = X_A$, les équations (14,22) aboutissent à :

$$b_2 \approx 2(1-X_A)^{-2} \Delta_{D,vap} H^0 [R^{-1} (1 - T_A / T_{D,eb}^0)] \quad (23)$$

D'autre part, l'utilisation du développement (22) dans l'équation (14) permet de calculer les compositions $X_{i,liq}$ et $X_{i,vap}$ respectivement de la phase liquide et de la phase vapeur en fonction de la température d'ébullition du mélange T_{eb} . Le tableau II compare les compositions expérimentales et calculées pour chaque T_{eb} .

Tableau II: Variation des fractions molaires du dioxanne X_D théoriques et expérimentales en fonction de la température d'ébullition des mélanges eau-dioxanne.

T_{eb} (°C)	$X_{D,liq}$ (exp)	$X_{D,liq}$ (théorique)	$X_{D,vap}$ (exp)	$X_{D,vap}$ (théorique)
99,37	0,001	0,0051	0,0285	0,0286
99,06	0,002	0,0076	0,0435	0,0424
98,47	0,004	0,0128	0,0706	0,0684
97,94	0,006	0,0176	0,0943	0,0914
97,22	0,009	0,0246	0,1246	0,1220
95,26	0,020	0,0464	0,2012	0,2021
94,10	0,030	0,0618	0,2437	0,2475
92,55	0,050	0,0869	0,2994	0,3064
91,27	0,070	0,1138	0,3455	0,3537
88,09	0,200	0,2628	0,4700	0,4748
87,60	0,395	0,3669	0,5001	0,5005
87,73	0,700	0,9997	0,5137	0,6474
88,72	0,900	0,9997	0,5394	0,6688
89,67	0,950	0,9997	0,5602	0,6901
91,02	0,960	0,9997	0,5940	0,7214
92,86	0,970	0,9998	0,6430	0,7658
95,19	0,980	0,9998	0,7252	0,8253
96,53	0,985	0,9998	0,7746	0,8613
98,00	0,990	0,9999	0,8315	0,9022
99,59	0,995	0,9999	0,8960	0,9483

L'accord est relativement bon (aux approximations et aux incertitudes expérimentales près) dans la région riche en eau. Remarquons aussi que la température et la composition azéotropiques calculées coïncident avec celles observées expérimentalement ($T_A \approx 87,5^\circ\text{C}$ et $X_A \approx 0,5$).

Concernant $X_{D,\text{liq}}(T)$, la pente ($\partial T_{\text{eb}} / \partial X_{D,\text{liq}}$) est presque verticale pour $X_{D,\text{liq}} < 0,1$. Dans ce cas le modèle ne peut que respecter les ordres de grandeur vue la très grande sensibilité de T_{eb} vis à vis de $X_{D,\text{liq}}$. En effet, l'ajustement des valeurs de $X_{D,\text{vap}}$ et $X_{D,\text{liq}}$ en fonction de la température d'ébullition T_{eb} pour $X_{D,\text{liq}} < 0,01$ et $X_{D,\text{vap}} < 0,125$ donne respectivement une pente $p^\circ_V = \partial T_{\text{eb}} / \partial X_{D,\text{vap}} = -20,894$ et $p^\circ_L = \partial T_{\text{eb}} / \partial X_{D,\text{liq}} = -418,08$ pour $X_D \rightarrow 0$. La valeur relative au test de convergence est donc égale à: $(1/p^\circ_L - 1/p^\circ_V) = 0,035$. Cette valeur est de même ordre de grandeur que la valeur théorique: $\Delta_{w,\text{vap}} H^\circ(T^\circ_{w,\text{eb}}) / R(T^\circ_{w,\text{eb}})^2 = 0,045$; cette légère différence ne diminue en rien la validité du modèle.

Tous ces résultats nous ont suggéré le modèle suivant concernant les mélanges eau-dioxanne riches en eau.

IV. MODELISATION DES MELANGES EAU-DIOXANNE RICHES EN EAU

Selon ce modèle, chaque molécule de dioxanne incorporée dans le réseau du liquide est reliée par des liaisons hydrogène à N_D^W molécules d'eau et à N_D^D molécules de dioxanne. Tandis qu'une molécule d'eau est reliée par des liaisons hydrogènes à N_w^W molécules d'eau et à N_w^D molécules de dioxanne. Ces nombres de coordination vérifient les conditions :

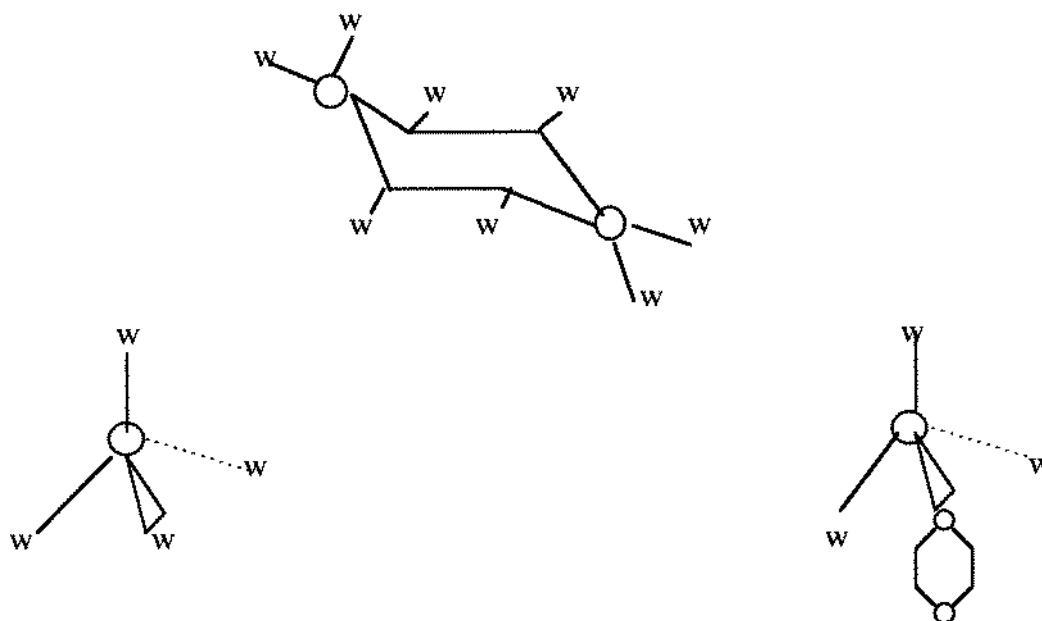
$$(N_D^W + N_D^D) = 8 \text{ et } (N_w^W + N_w^D) = 4$$

De plus, la conservation du nombre de liaisons croisées (eau-dioxanne) implique :

$$X_D N_D^W = X_w N_w^D$$

X_D et X_w sont respectivement les fractions molaires du dioxanne et de l'eau au sein de la solution.

Pour les mélanges riches en eau $N_D^W \approx 8$ et $N_w^W = 4$ ou 3 selon le schéma suivant:



Les énergies molaires de vaporisation de l'eau E_{vw}^0 et du dioxanne E_{vD}^0 peuvent s'exprimer en terme de U_{ww}^0 et U_{DD}^0 qui désignent respectivement l'énergie de la liaison hydrogène : eau-eau (5,250 Kcal/mol) et l'énergie d'interaction: dioxanne-dioxanne (2,150 Kcal/mol) comme suit :

$$E_{vw}^0 = (1/2) \times 4 U_{ww}^0 \text{ et } E_{vD}^0 = (1/2) \times 8 U_{DD}^0 \tag{24}$$

L'énergie totale E du réseau *par mole* de mélange s'écrit :

$$2 E = X_w (N_w^W U_{ww}^0 + N_w^D U_{wD}^0) + X_D (N_D^W U_{wD}^0 + N_D^D U_{DD}^0) \tag{25}$$

Si l'on néglige le terme $P\Delta V$ relatif au travail mécanique lors du processus de mélange, alors l'enthalpie molaire $\Delta_m h(X_D)$ de mélange eau-dioxanne est égale à l'énergie configurationnelle *par mole* de mélange :

$$\Delta E = E - X_W E_{vw}^0 - X_D E_{vD}^0 \quad (26)$$

L'utilisation des équations (24, 25 et 26) aboutit à :

$$\Delta_m h(X_D) = \Delta E = X_D N_D^w [2 U_{wD} - U_{ww}^0 - U_{DD}^0] / 2 \quad (27)$$

L'ajustement des valeurs théoriques et celles expérimentales de $\Delta_m h(X_D)$ montre que l'énergie de liaison U_{wD} est intermédiaire entre l'énergie de liaison U_{ww}^0 et l'énergie d'interaction U_{DD}^0 (voir tableau III). Ceci indique bien que l'interaction eau-dioxanne est de type: liaison hydrogène.

$$U_{wD} = \delta_w U_{ww}^0 + (1 - \delta_w) U_{DD}^0 \quad (28)$$

Le poids statistique δ_w est < 1 et reste sensiblement constant ($\delta_w \approx 0,585$) dans le cas des mélanges riches en eau ($P_D < 20\%$). En fait, la variation de $\Delta_m h(X_D)$ en fonction de la composition en dioxanne montre que $\delta_w(X_D)$ varie légèrement sous la forme :

$$\delta_w(X_D) = 0,5 + \sum_{n=1}^N a_n (X_D - X_D^0)^n \quad (29)$$

de telle sorte que: $\Delta_m h(X_D^0) = 0$ pour un $X_D = X_D^0$ (courbe en « S »).

Remarquons que le mélange est idéal au sens de Raoult si les coefficients $a_n = 0$: ($\delta_w(X_D) = 0,5$ et $\Delta_m h(X_D) = 0, \forall X_D$). Les coefficients a_n mesurent donc le renforcement ou la distorsion de la structure du réseau.

Si la fraction locale: $N_D^w / (N_D^w + N_D^D)$ de l'eau dans la sphère de coordination d'une molécule de dioxanne est proche de la fraction globale X_W , et comme $(N_D^w + N_D^D) = 8$ alors:

$$N_D^w \approx 8 X_W \text{ et : } \Delta_m h(X_D) \approx 8 X_D X_W [U_{ww}^0 - U_{DD}^0] \sum_{n=1}^N a_n (X_D - X_D^0)^n \quad (30)$$

La comparaison de cette expression avec l'ajustement (11) de $\Delta_m h(X_D)$ montre que a_1 et a_2 sont les termes les plus importants.

L'utilisation des équations (12,13) permettent d'aboutir aux expressions des enthalpies molaires partielles de mélange: $\Delta_m \bar{H}_w$ de l'eau et $\Delta_m \bar{H}_D$ du dioxanne:

$$\Delta_m \bar{H}_w = 8[U_{ww}^0 - U_{DD}^0] (X_D)^2 (d\sum_{n=1}^N a_n X_W (X_D - X_D^0)^n / dX_W) \quad (31)$$

$$\Delta_m \bar{H}_D = 8[U_{ww}^0 - U_{DD}^0] (X_W)^2 (d\sum_{n=1}^N a_n X_D (X_D - X_D^0)^n / dX_D) \quad (32)$$

Il est intéressant de noter que $\Delta_m \bar{H}_w$ et $\Delta_m \bar{H}_D$ vérifient la relation de Gibbs-Duhem:

$$X_W d(\Delta_m \bar{H}_w) + X_D d(\Delta_m \bar{H}_D) = 0 \text{ à } T, P \text{ constantes.}$$

Comme $\Delta \bar{H}_w$ et $\Delta \bar{H}_D$ varient généralement peu avec la température et que les entropies molaires d'excès sont négligeables alors, conformément au développement de Margules:

$$RT \ln [\gamma_W(T, X_D, \text{liq})] = 8[U_{ww}^0 - U_{DD}^0] (X_D)^2 (d\sum_{n=1}^N a_n X_W (X_D - X_D^0)^n / dX_W) \quad (33)$$

$$RT \ln [\gamma_D(T, X_D, \text{liq})] = 8[U_{ww}^0 - U_{DD}^0] (X_W)^2 (d\sum_{n=1}^N a_n X_D (X_D - X_D^0)^n / dX_D) \quad (34)$$

Pour que la solution soit régulière et que $\Delta_m h(X_D)$ varie en fonction de X_D , il faut que $N \geq 1$ et que dans l'approximation du premier ordre :

$$b_2 \approx 2(1 - X_A)^2 \Delta_{D,vap} H^0 [R^{-1} (1 - T_A / T_{D,cb}^0)] \approx -8a_1 (1 + X_D^0) [U_{ww}^0 - U_{DD}^0] R^{-1} \quad (35)$$

$$\text{et } \delta_w(X_D) \approx 0,5 + a_1 (X_D - X_D^\circ) \quad (36)$$

Ces expressions montrent que a_1 est relativement faible, que $\delta_w(X_D)$ décroît légèrement quand la fraction molaire X_D augmente et qu'enfin, X_D° est légèrement inférieure à 0,5. Ces résultats sont conformes aux observations expérimentales: $X_D^\circ \approx 0,46$.

Tableau III : Comparaison entre les enthalpies $\Delta_m h(X_D)$ de mélange expérimentales et théoriques.

100 X_D	δ_w	$\Delta_m h$ (théo) en cal / mol	$\Delta_m h$ (exp) en cal / mol
1,038	0,60	-25,7	-25,2
2,166	0,59	-48,3	-48,7
3,140	0,585	-66,2	-66,0
4,296	0,578	-83,1	-83,3
4,864	0,575	-90,4	-90,6

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Ben-Naim, *Water and aqueous solutions*, Plenum Press, New York, London, 1974.
- [2] R.J. Wawak, M.M. Wimmer and H.A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 5138.
- [3] J.K. Gregory and D.C. Clary, *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, 6813.
- [4] J. Rex Goates and R. J. Sullivan, *J. Chem. Phys.*, **1958**, *62*, 188.
- [5] J. M'halla, T. Ben Dhia et M. Chemla, *J. Chim. Phys.*, **1982**, *79*, 442
- [6] A. Mayaffre, *thèse d'état*, Paris VI, **1982**.
- [7] Y. Koga, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 5172.
- [8] J.M'halla et S. M'halla, *J. Chim. Phys.*, **1999**, *96*, 1450.
- [9] G.J. Janz and R.P.T. Tomkins, *Non aqueous Electrolytes Handbook*, Academic Press, Vol I, New York, London, **1972**.
- [10] I. Prigogine et R. Defay, *Traité de Thermodynamique*, Ed Desoer, Liege, **1950**.
- [11] P. Souchay, *Thermodynamique Chimique*, Ed Masson, Paris, **1968**.
- [12] N.A.M. Besseling and J. Lyklema, *J. Phys. Chem B.*, **1997**, *101*, 7604.
- [13a] I. Bako, G. Palinkas, J. C. Dore and H.E. Fischer, *Chem. Phys. Letters.*, **1999**, *303*, 315.
- [13b] T. Takamuku and all, *J. Mol. Liquids.*, **1999**, *83*, 163.
- [14] E. Calvet, H. Prat and H.A. Skinner, *Recent Progress in Microcalorimetry*, Ed Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, **1963**.

