L'influence d'électrolytes sur la solubilité de substances organiques dans l'eau

Autor(en): **Wyk, A.J.A. van der**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **22 (1940)**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-741671

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

attaquant la chaîne à une extrémité et en avançant graduellement. D'après Hanes et Myrbäck, on croit que l'enzyme ne peut attaquer que les chaînes à partir de leurs extrémités et s'arrête aux points de ramification. Nous avons préparé cette β- ou saccharogène-amylase par une méthode améliorée de purification. Cette amylase dégrade l'amylose du maïs complètement, tandis que l'amylopectine n'est détruite qu'aux deux tiers. Le produit final est le maltose. Un tiers de l'amylopectine est transformée en une dextrine, nommée amylodextrine. Le poids moléculaire de la dextrine obtenue de cette façon est 150 000. On tire donc la conclusion que chaque molécule d'amylopectine est dégradée en moyenne aux deux tiers et que les rameaux sont détruits.

La forme ramifiée de l'amylopectine est-elle en relation avec ces propriétés de gonflement limité ?

Certainement. Les points d'attache des mailles sont des cristallites, dans lesquels des parties de chaîne se sont rassemblées en formant un réseau cristallin. S'il y a des chaînes non ramifiées et pas trop longues, un faisceau de ces chaînes formera un cristallite limité. S'il y a des molécules géantes ramifiées, chaque molécule participera à l'édification de plusieurs de ces cristallites. Ces derniers sont alors liés par des fils moléculaires: c'est ce qui explique la propriété de cohésion du gel.

A. J. A. van der Wyk. — *L'influence d'électrolytes sur la solubilité de substances organiques dans l'eau.*

On sait depuis longtemps que les courbes qui représentent la solubilité d'un non-électrolyte dans des solutions salines de concentration croissante ont des formes souvent assez compliquées. Même lorsque la concentration du non-électrolyte reste assez faible, c'est-à-dire lorsque la fraction molaire de ce corps $N_1 < 0{,}01$, l'aspect des isothermes de solubilité varie complètement si l'on passe d'un électrolyte à un autre. Dans un travail récent, K. H. Meyer et Klemm [1] ont apporté un bel exemple

[1] K. H. Meyer et O. Klemm, Helv. *23*, p. 25, 1940.

par l'étude de la solubilité de l'anhydride de la glycocolle dans les solutions de toute une série de sels. Certains sels (les iodures) augmentent la solubilité de ce corps à toutes les concentrations, d'autres (KF, par exemple) l'abaissent, d'autres encore exercent une action telle que la solubilité de l'anhydride de la glycocolle passe par un minimum (LiBr) et présente un point d'inflexion (KBr). Dans les lignes suivantes nous essayons d'indiquer les raisons générales qui sont à la base de la complexité du phénomène qui nous occupe.

Considérons l'énergie libre F_1 du non-électrolyte que nous voulons dissoudre: elle est définie par $F_1 = H_1 - TS_1$ où H_1 est le contenu de chaleur et S_1 l'entropie à la température et à la pression de l'expérience. Lorsque la solution est saturée et par conséquent la substance (1) en équilibre avec la solution aqueuse, l'énergie libre partielle de la substance dissoute $\overline{F}_1$, rapportée à une molécule-gramme, est égale à celle d'une molécule-gramme de la substance pure. En notant par Δ la différence entre l'état dissous et l'état pur, nous pouvons donc écrire:

$$\Delta \overline{F}_1 = \Delta \overline{H}_1 - T \Delta \overline{S}_1 = 0 \quad \text{d'où} \quad \Delta \overline{H}_1 = T \Delta \overline{S}_1 .$$

Ainsi que Hildebrandt l'a montré, l'entropie partielle de dilution $\overline{S}_1$ ne s'écarte guère beaucoup, dans des cas pareils, de la valeur classique $- R \ln N_1$. Nous aurons donc en bonne approximation:

$$- RT \ln N_1^s = \Delta \overline{H}_1 . \qquad (1)$$

N_1^s étant la concentration en fraction molaire de la solution saturée. On trouve ainsi une absorption de 5000 cal/mol pour la chaleur de dissolution de l'anhydride de glycocolle solide dans sa solution saturée aqueuse. Lorsqu'on n'a pas affaire à l'eau pure, mais à une solution (relativement diluée) d'un électrolyte, la chaleur absorbée dans les mêmes circonstances aura une valeur un peu différente; on peut le noter par $\Delta \overline{H}_1 + \delta H$. Pour une solution saturée en substance (1) qui contient en outre x molg. d'électrolyte, nous pouvons écrire comme plus haut:

$$- RT \ln N_{1\,(x)}^s = \Delta \overline{H}_1 + \delta H \qquad (2)$$

et, puisque dans le cas qui nous occupe, nous supposons la substance relativement peu soluble, en retranchant (1) de (2):

$$-\mathrm{RT}\, ln\, {}^{l_x}/_{l_0} = \delta\, \mathrm{H} \qquad (3)$$

l_x et l_0 étant respectivement les solubilités du non-électrolyte exprimées en g/l, dans l'eau contenant x molg/l d'électrolyte et dans l'eau pure.

Remarquons ici que, comme nous l'avons montré ailleurs[1], la solubilité d'un corps solide est le plus souvent déterminée presque entièrement par sa chaleur de fusion; on voit ici que les variations relatives de cette solubilité en sont entièrement indépendantes.

Le problème revient maintenant à chercher les valeurs de δH en fonction de la concentration x et de la nature de l'électrolyte. Pour cela nous allons introduire quelques hypothèses simples, dont la validité est naturellement à vérifier dans chaque cas particulier.

Par la dissolution du sel, le solvant a été affecté dans une certaine mesure; une partie de la valeur de δH provient de cette influence de l'électrolyte sur l'eau. L'hypothèse la plus simple est d'admettre que cette influence est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte et de noter cette contribution par $h_0 = c_0 \,.\, x$, c_0 étant un facteur numérique positif ou négatif d'ailleurs inconnu.

Une deuxième contribution h_1 à la valeur de δH peut résulter de la formation d'un complexe entre la substance dissoute et le cation, par exemple. Même s'il y a un excès d'électrolyte par rapport à la substance dissoute, ce qui est la règle, la formation de ce complexe n'est pas complète dans des solutions diluées. Il paraît logique de supposer que la chaleur qui résulte est dans ce cas proportionnelle à la fraction n d'une molécule-gramme de la substance dissoute, qui a réagi. Nous avons donc $h_1 = c_1 \,.\, n$. Mais dans les mêmes conditions, la loi d'action des masses prend la forme $\mathrm{K}_1 = (1 - n)\, x/n$ d'où $n = x/(\mathrm{K}_1 + x)$; de sorte que nous trouvons finalement

$$h_1 = c_1 x \,/\, (\mathrm{K}_1 + x) \qquad (4)$$

[1] K. H. Meyer et A. J. A. van der Wyk, Helv. *20*, p. 1312, 1937.

où c_1 est de nouveau un facteur positif ou négatif, dont la valeur est à déterminer par l'expérience.

Un raisonnement entièrement analogue concernant la possibilité de la formation d'un complexe avec l'anion de l'électrolyte, ou avec la molécule entière du sel, nous fournit une troisième quantité de chaleur h_2:

$$h_2 = c_2 x / (K_2 + x) \ .$$

Nous arrivons ainsi à une expression pour δH en additionnant ces trois quantités de chaleur:

$$H = c_0 x + c_1 x / (K_1 + x) + c_2 x / (K_2 + x)$$

de sorte que, en vertu de l'équation (3):

$$-\frac{RT}{x} ln \frac{l_x}{l_0} = c_0 + \frac{c_1}{K_1 + x} + \frac{c_2}{K_2 + x} \cdot \qquad (5)$$

Les complications qui résultent d'une réaction avec 2, 3 ... ions sont faciles à prévoir; nous les laisserons de côté pour le moment.

Nous voyons que la fonction

$$L(x) = \frac{RT}{x} ln \, {}^{l_x}/_{l_0}$$

qui ne contient que des grandeurs accessibles à l'expérience directe, joue un rôle de premier plan et peut faciliter la discussion à l'aide de procédés graphiques. Elle est beaucoup plus caractéristique que les courbes que l'on obtient habituellement en portant la solubilité en fonction de la concentration x.

Remarquons finalement que même dans le cas très simple que nous avons admis par hypothèse, L (x) contient déjà deux fonctions hyperboliques superposées et la grande variété de formes observées s'explique simplement par des variations des valeurs des paramètres c et surtout K, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des réactions compliquées. D'ailleurs le fait même de la présence de cinq constantes (c_0, c_1, c_2, K_1 et K_2) rend l'interprétation délicate. Il faut des résultats de mesures très précises pour pouvoir tirer des conclusions raisonnables.