

Stefania Taniewska-Osińska, Leokadia Bartel, Henryk Plekarski,
Alina Plekarska, Jadwiga Woźnicka

LES CRITÈRES DE PROMOTION ET DE DESTRUCTION DE L'EAU
PAR LES ÉLECTROLYTES

A la base des données accessibles, contenues dans la littérature et qui concernent l'interaction ion-eau, on a procédé à une analyse critique de l'application des termes de promoteur ("structure making") et de briseur ("structure breaking"). On a attiré l'attention sur le fait que la compréhension des notions ci-dessus par différents chercheurs est loin d'être unanime.

On a prouvé que les diverses méthodes expérimentales aboutissent souvent à des conclusions différentes au sujet de l'influence exercée par les ions sur la structure de l'eau.

On a exprimé l'opinion que l'application des termes de "promoteur" et de "briseur" devrait être limitée au critère entropique.

Structures et interactions dans les liquides purs et les solutions constituent l'un des problèmes les plus importants de la Chimie-Physique. Cependant, il n'existe pas actuellement de théorie générale susceptible de décrire les propriétés des liquides dans un large domaine de variation des paramètres d'état. La plupart des recherches ont donc été consacrées à l'étude expérimentale des nombreuses propriétés des liquides purs, des mélanges et solutions. Les résultats obtenus sont souvent interprétés en tenant compte de la structure du solvant et des modifications intervenant sous l'influence des solutés. Cette analyse des changements de structure du liquide, sous l'influence du soluté a fait l'objet de nombreuses controverses au cours de réunions scientifiques récentes. Citons le Colloque Mendeleiev à Ivanovo en 1975 et la Faraday Discussion N°64 à Oxford en 1977; réunions au cours desquelles un certain nombre d'exposés ont été consacrés aux problèmes de structure des solutions et en particulier aux con-

cepts de solutés: "briseur" ou "promoteur" ("structure making" and "structure breaking" solute) de la structure de l'eau.

L'effet des solutés sur les propriétés et la structure du solvant est en effet variable; il dépend de la nature du solvant tout autant que de celle du soluté; ainsi, ions organiques et minéraux ont souvent un comportement différent, interaction en milieu apolaire et polaire doivent être distingués.

En fait, ce sont les propriétés de l'eau et des solutions aqueuses qui ont été le plus étudiées. Cependant, malgré l'ancienneté et l'importance des recherches effectuées, la multiplicité des techniques et des méthodes utilisées, cette question de la structure de l'eau et des modifications subies sous l'influence des corps dissous est loin d'être résolue.

Dans cet exposé, nous proposons de préciser, discuter et comparer les critères et les méthodes qui permettent de décrire l'effet des électrolytes sur la structure de l'eau.

Aspects généraux

Dès 1933, Bernal et Fowler [1] analysant l'influence des ions sur les propriétés de l'eau, ont introduit la notion de "température structurale", température de l'eau pure présentant des propriétés et une structure analogue à la solution d'électrolyte étudiée; cette notion de "température structurale" a été dès lors souvent appliquée directement ou indirectement à l'analyse des solutions aqueuses l'électrolytes et de non électrolytes.

En 1957, Frank et Evans [2] ont proposé de distinguer ions organisateurs et briseurs de la structure de l'eau suivant leur influence sur l'entropie, la capacité calorifique et la viscosité de l'eau. La question de savoir quelle couche de solvation subit des modifications sous l'effet organisateur et briseur des ions n'est pas résolue. Selon Frank et Evans [2], Wen [3], Bockris [4] et d'autres, c'est dans la seconde couche de solvation intermédiaire entre la première (formée de molécules d'eau liées aux ions) et l'eau tétraédrique primaire qu'ont lieu les modifications de structure; selon Samoilov [5, 6] et Hertz [7] c'est la première couche

d'hydratation qui subit l'essentiel des modifications structurales.

Ces concepts de bris et d'organisation de la structure de l'eau permettent d'expliquer certaines données expérimentales concernant les solutions aqueuses d'ions ou de molécules neutres. Il est cependant évident qu'ils sont insuffisants pour l'analyse des propriétés des solutions aqueuses de substances contenant à la fois groupements polaires et apolaires (alcools, amides, esters, cétones) ou des solutions ternaires eau-cosolvant-électrolytes. Un autre aspect particulier est celui des gros ions organiques.

La littérature de ces dernières années est riche de modèles structuraux et de mécanismes d'interactions dans les solutions mais les explications les plus courantes se fondent sur les notions de "structure making" et "structure breaking" surtout lorsque l'eau constitue soit le solvant, soit l'un des composants de celui-ci. Ces concepts servent, aux uns ou aux autres, à décrire souvent de façons différentes les processus moléculaires impliqués selon l'idée qu'ils se font de la structure et même suivent le phénomène physique qu'ils étudient.

Nemethy [8] a divisé en quatre groupes toutes les théories relatives à la promotion ou bris de la structure de l'eau.

1. Le terme "structure making" peut désigner la stabilisation de la structure primaire de l'eau et au contraire le terme "structure breaking" la destruction de celle-ci. Ces modifications peuvent résulter d'une variation de la température ou de la composition isotopique.

2. Le terme "structure making" peut concerner la formation de nouvelles structures, qui tout en rappelant la structure de l'eau, ne lui sont pas analogues (avec le cas échéant formation d'association eau-eau). Cette structuration peut avoir lieu sans bris préalable de la structure de l'eau, par exemple dans les solutions de petites molécules apolaire. Ceci peut aussi s'appliquer dans bien des cas à la formation de structures associées par liaison hydrogène.

3. Par contre, si la structure nouvelle est très différente de celle de l'eau pure, le réseau tridimensionnel de l'eau doit d'abord être désorganisé. Même si un renforcement très net de structure intervient (ce qui correspond à $\Delta S < 0$) on a affaire à

une structure différente. D'après N e m e t h y [8] l'organisation ne ferait pas dans ce cas intervenir des liaisons hydrogène mais seulement d'autres interactions: dipole-dipole, ion-dipole, opinion qu'il nous semble difficile de partager.

4. Enfin, le concept d'hydratation positive de S a m o i - l o v [5, 6] correspond à des modes divers de modification de la structure "normale" de l'eau.

Les structures nouvelles obtenues peuvent avoir des propriétés physiques très diverses. Ainsi dans les cas 1, 2, 3, leurs entropies de formation sont toujours négatives ($\Delta S < 0$) mais leurs volumes (ΔV) ou leurs capacités calorifiques (ΔC_p) sont soit positives, soit négatives selon la structure formée, les mécanismes de formation diffèrent dans ces trois cas. Ceci ne doit pas être oublié lors de toute recherche de classification.

Il s'en suit que le terme "structure making" peut désigner des processus totalement différents dont le seul trait commun est le résultat final, la formation d'une structure plus rigide en solution.

Critères de promotion et de bris de la structure de l'eau

Deux grands types de solutés: les électrolytes et les molécules organiques méritent, en ce qui concerne leur influence sur la structure de l'eau, d'être traités indépendamment. Nous nous bornerons ici à l'étude des solutions aqueuses d'électrolytes.

L'addition d'électrolytes dans un solvant détermine des variations de ces propriétés physiques telles que la viscosité, la densité, la permittivité diélectrique, les temps de relaxation. L'on observe aussi par suite des interactions ion-solvant, des variations des paramètres caractéristiques des spectres d'absorption UV, IR, de rayons X, de RMN. Les ions de petite dimension (Li^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Al^{+++}) sont considérés généralement comme influants sur les molécules d'eau bien au-delà de la 1^{ère} couche d'hydratation (la viscosité augmente nettement). Ce sont des "ions promoteurs" de structure (tab. 2), mais la structure ainsi formée est différente de celle de l'eau pure.

Les gros ions monovalents ont une cosphère de molécules d'eau assez mal définie au voisinage direct de ces ions (la fluidité

L'influence des électrolytes sur la structure de l'eau

			Electrolytes																											
		biblio- graphie	HF	NaF	KF	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	LiBr	NaBr	KBr	LiI	NaI	KI	CsI	NH ₄ Cl	LiNO ₃	NaNO ₃	NaClO ₄	NaReO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	BeCl ₂	CoCl ₂	MgSO ₄	
Fonctions thermo- dynamiques	entropie $\Delta \bar{S}_{H_2O}^E$	10, 11	-	+	+	+	-	-		-	+(10) -(11)	-	-		-	-		+	+(10) -(11)	-	-				+(10) -(11)	-			+	
	enthalpie de transfert ΔH_t	59		+								-	-				-													
	$\bar{C}_{p2}^0$	11, 12, 14	+			-	-	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		+	-		-	-	-	-		
	critère de Hepler $\partial \bar{C}_{p2}^0 / \partial P$	15		-		-	-	-		-		-	-												-	-	-			
	coefficient de l'expansion thermique α	16										-			-															
Solubilité de substances non-polaires dans une solutions d'un non-électrolyte		70														+														
Viscosité	coefficient B	9, 58 (c)		+	+	-(9) +(58)	+	-	-	-	+	+	-	+	+	-	-	-					+	+	+		+		+	
	dB/dT	18, 19, 20						-								-	-								+					
	$d\eta/dT$	18						-								-	-								+					
	entropie d'activation de l'écoulement visqueux ΔS_η^*	18, 52				-	-	-					-		-	-								-			-			
NMR	déplacement du signal δH_1	27		+	+	-	-	-				-	-		-	-														
	temps de relaxation $1/T_{H^1}$	29			+	+	+	-			+	+	-	+	-	-														
Spectres infrarouge de l'eau	largeur de la bande à mi-hauteur $W_{1/2}$	37, 39, 61				+	-	-	-	-				-	-	-	-		-	-	-				+	+		+		
	déplacement de la bande $\Delta \nu_1$ $\nu_1 + \nu_2$	53				-					-			-					-											
		61, 68																								-	-			
		température structurale spectroscopique	47, 48, 49				+	-	-			+		-	-	-	-		-			-		-		-		-		
Spectres de Raman	Intensité A	35, 60			+	-	-	+(35) -(60)			-	-	+(35) -(60)			+			+		-									

Le symbole + désigne l'organisation de la structure.

Le symbole - désigne la destruction de la structure, (c) solutions concentrées.

par exemple augmente). Selon certains auteurs, c'est la zone de l'eau qui se trouve au delà de la 1^{ère} couche de solvation des ions tels K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Br^- , I^- qui est le plus fortement perturbée. Les ions de ce type sont des briseurs. Au contraire, selon G u r n e y et S a m o i l o v [5, 9], la désorganisation de la structure de l'eau (accroissement de la mobilité des molécules d'eau) se produirait jusqu'au voisinage immédiat de l'ion "briseur". Une telle interaction ion-eau est nommée par S a m o i l o v [5] hydratation négative. De nouveaux modèles d'hydratation, le plus souvent de simples modifications des modèles précédents apparaissent dans la littérature, accompagnant les résultats de recherche par différentes méthodes expérimentales.

Critères de l'effet des ions sur la structure de l'eau

Nous nous proposons de passer en revue les différentes méthodes d'approche et les critères proposés pour rendre compte de l'effet des ions sur la structure de l'eau.

Variations d'entropie

D'après F r a n k et R o b i n s o n [10] d'une part, M i s h c h e n k o [11] d'autre part, l'entropie molaire partielle d'excès de l'eau est la fonction qui reflète le mieux les modifications de la structure de l'eau. Des valeurs négatives de $\overline{\Delta S}_1^E$ témoignent d'une influence organisatrice (ou stabilisatrice) des ions, des valeurs positives de l'effet briseur. A 25°C parmi une trentaine d'électrolytes examinés (tab. 2) seul $LiOH$, HCl , HBr , $CoCl_2$ et quelques fluorures correspondent à des valeurs négatives du $\overline{\Delta S}_1^E$ et auraient selon ce critère un effet organisateur. Par contre, aux autres électrolytes, tels $LiBr$, $LiNO_3$, NaI , KCl , KBr , KI , KNO_3 , $MgCl_2$, correspondent des valeurs positives de $\overline{\Delta S}_1^E$. Notons que à la température de 2°C, $\overline{\Delta S}_1^E$ est aussi positif pour $CoCl_2$.

Capacité calorifique molaire partielle des électrolytes

Selon certains auteurs tels que C r i s s [12], les valeurs $\bar{C}_{P2}^0$ reflètent l'influence de l'électrolyte sur la structure de l'eau. Aux valeurs négatives correspond un effet briseur, aux valeurs positives un effet organisateur [12]. Ainsi NaCl, BaCl₂, CsI, CdCl₂, Na₂SO₄, H₂SO₄ [13, 14] seraient briseurs, HReO₄, NaReO₄ [14] promoteurs. Ce critère ne nous semble pas très justifié. La capacité calorifique molaire partielle de l'électrolyte nous semble plus significative, de l'influence de la température sur l'enthalpie de solution de l'électrolyte que de la modification de la structure de l'eau.

Critère de Hepler

Utilisant la relation thermodynamique classique H e p l e r [15]:

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_{P2}^0}{\partial P} \right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 \bar{V}_2^0}{\partial T^2} \right)_P$$

a proposé de considérer ces termes comme significatif de l'effet des ions sur la structure de l'eau. Une valeur positive de $\left(\frac{\partial \bar{C}_{P2}^0}{\partial P} \right)_T$ correspond à un soluté briseur, une valeur négative à un soluté promoteur. L'analyse des résultats selon ce critère conduit à considérer que la plupart des sels inorganiques (entre autres ceux reconnus sur d'autre base comme des promoteurs) présentent des valeurs négatives de $\left(\frac{\partial \bar{C}_{P2}^0}{\partial P} \right)_T$ et se comportent donc comme des briseurs.

Coefficient de dilatation isobare

K r u m g a l z [16] a proposé d'adopter le coefficient de dilatation isobare de la solution $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$ comme indice de

l'influence exercée par le sel sur la structure du solvant. Le coefficient α croît avec la concentration en soluté briseur et décroît avec la concentration en soluté promoteur. Dans le cas des briseurs quand la température augmente, la pente $d\alpha/dc$ décroît; on peut atteindre une température pour laquelle $d\alpha/dc$ ne dépend plus de la concentration, au delà $d\alpha/dc$ devient négatif. La température d'inversion se situe pour LiBr à 35° et pour NaI entre 60 et 70°C.

Viscosité des solutions d'électrolytes

Ce critère est souvent utilisé dans les classements des ions selon leur effet de "structure making" et "structure breaking" (voir tab. 1 et 2). Selon la plupart des auteurs, les ions "organiseurs" provoquent une augmentation de viscosité [4, 6, 17], les ions "briseurs" une diminution. Ces modifications sont analysées par l'équation de Jones-Dole.

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{c} + Bc$$

ou η_r est la viscosité relative, c la concentration. Le signe du coefficient B détermine une classification des solutés en électrolytes briseurs ($B < 0$) et promoteurs ($B > 0$) de structure.

Il existe une corrélation entre coefficient B et entropie molaire partielle d'hydratation [9], ce qui témoigne en faveur de ce critère. Le coefficient B positif correspond généralement une entropie d'hydratation négative et vice-versa. Cependant, certains électrolytes tels que K_2SO_4 , NaCl, BaCl présentent à la fois des valeurs positives pour B et l'entropie.

N i g h t i n g a l e [18], K a m i n s k y [19] puis K a y [20] on proposé d'utiliser plutôt le paramètre dB/dT comme critère de promotion. Ces auteurs considèrent que le coefficient B caractérise l'ion solvaté comme unité cinétique et que le paramètre dB/dT reflète les modifications structurales du solvant. Il est assez difficile pour l'heure de justifier théoriquement le choix de l'un ou l'autre paramètre B ou dB/dT comme critère de structuration de l'eau. D'après K a m i n s k y [19], l'augmentation de la température détermine un bris de la structure de l'eau, ce qui facilite la solvation des ions briseurs de dimen-

sion relativement grandes. Ceci justifie une valeur du terme $dB/dT > 0$ et une énergie d'activation d'écoulement visqueux $\Delta E_{\eta}^* < 0$ [18]. L'action exercée par les ions de petites dimensions est plus faible; aussi bien dB/dT que ΔE_{η}^* peuvent être négatifs.

L'analyse de la signification physique de B et dB/dT est rendu difficile par l'absence d'opinion unanime sur la nature des couches d'hydratation qui subissent l'action organisatrice ou désorganisatrice des ions.

Température du maximum de densité de l'eau

L'existence d'un maximum de densité de l'eau à la température de 3.98°C est une grandeur caractéristique de l'eau pure. La dissolution d'un corps quelconque détermine une variation de la température de ce maximum de densité. On a tiré parti de ce phénomène pour étudier l'influence exercée par les solutés sur la structure de l'eau.

Despretz [21] a constaté que l'abaissement de la température $\Delta\theta_{\text{obs}}$ est proportionnel à la fraction molaire du corps dissous; la constante de proportionnalité a été appelée constante de Despretz.

Les halogénures des métaux alcalins (les fluorures n'ont pas été examinées) provoquent l'abaissement de la température du maximum de densité ($\Delta\theta_{\text{obs}} < 0$).

Darnell et Greyson [22] ont publié les valeurs $\Delta\theta_{\text{obs}}$ négatives pour les sels tétraalkylammoniums ce qui pourrait témoigner de l'influence destructrice exercée par ces sels sur la structure de l'eau. Ceci est en contradiction avec les conclusions des études de spectroscopie dans l'infra-rouge et de thermodynamique [23].

La résonance magnétique nucléaire

Les recherches concernant le déplacement chimique du proton de l'eau et d'autres corps ont montré que la formation d'une liaison hydrogène détermine un déplacement important du signal dans la direction des champs faibles [24]. En se fondant sur ces observations, on peut conclure que les ions organisateurs et

briseurs de la structure de l'eau doivent déplacer le signal du proton de l'eau dans des directions différentes. Les résultats des premiers travaux n'étaient pas concordants [25, 26]. En se fondant sur le signe de $d\delta/dm$ et sur les travaux de H e r t z [27], on peut considérer que KF , $MgCl_2$ sont des organisateurs de la structure et KI , NaI , $NaNO_3$ des briseurs de la structure de l'eau.

L u z et Y a g i e l [28] ont appliqué le même principe à l'étude du déplacement chimique de ^{17}O . Ils ont abouti à la conclusion suivante: tous les anions y compris NO_3^- et ClO_4^- sont organisateurs de la structure de l'eau ce qui est en contradiction avec les conclusions tirées des données thermodynamiques (tab. 2). Les tentatives ayant pour but de diviser le déplacement du signal en effets liés à la première couche de molécules du solvant et aux couches suivantes, n'ont pas donné de résultats satisfaisants. En prenant NH_4^+ comme point du repère, on a divisé les ions en les deux groupes mentionnés ci-dessus.

L'analyse de la position du signal des cations des métaux alcalins, suivant les anions avec lesquels ces cations forment des sels a donné lieu à des conclusions qui ne correspondent pas au caractère briseur de ces anions. Il s'est avéré que l'ion NO_3^- agit plus faiblement sur l'eau que l'ion Cl^- et qu'il agit de façon différente en connexion avec divers cations. On peut donc croire que le déplacement du signal n'est pas nettement lié à l'interaction ion-solvant. Cette interaction, d'après certains auteurs, exerce une influence beaucoup plus nette sur la mobilité des molécules du solvant et sur celle des ions. La résonance magnétique nucléaire donne la possibilité de calculer le temps de relaxation de H de l'eau dans les solutions d'électrolytes et, après avoir comparé celui-ci au temps de relaxation de H dans l'eau pure, de faire la division en ions organisateurs et briseurs. Si l'on compare les résultats de l'analyse des fonctions: $\delta = f(c)$ (I) et $1/T = f(c)$ (II) on s'aperçoit de certaines contradictions:

	(I)	(II)	
$CaBr_2$	-	+	+ promoteur
$NaCl$	-(1)	+(2)	- briseur

(1) fortement briseur, (2) faiblement promoteur.

Les recherches concernant la résonance magnétique nucléaire donnent une possibilité supplémentaire d'observer les effets ioniques structuraux. Les ions briseurs de la structure comme I^- , ClO_4^- provoquent une séparation des signaux d'absorption de ^{17}O [29], ce qui témoigne de l'augmentation de la durée moyenne de vie du proton lié à la molécule d'eau. Ce résultat s'explique par la diminution du temps d'échange du proton à $\text{pH} = 6-7$, tandis que l'élargissement du signal augmente en fonction du caractère briseur de l'ion. Un retard sensible de l'échange donne lieu à la séparation.

Le signal ^{23}Na (E i s e n s t a d t, F r i e d m a n [30, 31]) s'élargit en présence des ions briseurs. Il est surprenant de constater que l'ion ClO_4^- provoque un grand élargissement; par contre les ions I^- et NO_3^- donnent lieu à un élargissement relativement faible, bien que leur capacité de briseur de la structure de l'eau soit du même ordre.

Les expériences concernant l'influence exercée par la pression sur la relaxation ont prouvé qu'à mesure de l'augmentation de la pression, le temps de relaxation augmentait dans le cas des ions briseurs de structure et qu'il diminuait, en passant ensuite par le minimum, dans les solutions contenant des ions organisateurs de la structure de l'eau.

Les spectres infra-rouges des solutions d'électrolyte

La formation de la liaison hydrogène est visible dans les spectres infra-rouges et dans les spectres Raman à la suite du déplacement de la bande d'oscillation des groupes donneurs et accepteurs, vers les fréquences plus basses, tout aussi bien dans l'intervalle fondamental que dans les harmoniques. Ce déplacement de la bande est accompagné d'une augmentation de la largeur de bande à mi-hauteur. Les modifications de paramètres qui correspondent aux vibrations de déformation sont beaucoup plus faibles. Dans de nombreux travaux sur la structure des solutions, on considère que la formation ou la rupture des liaisons hydrogènes de l'eau résulte de l'effet des ions sur la structure de l'eau.

On prend, souvent le déplacement des bandes ou leurs variations d'intensité intégrale comme critère du caractère organisa-

teur ou briseur. On peut citer ici, les travaux de B u s i n g et de H o r n i g [32], de W e s t o n [33], de W a l l [34] et autres. Les résultats sur le comportement d'électrolytes ne correspondent que peu ou prou, aux conclusions tirées de l'analyse thermodynamique ou des autres propriétés physico-chimiques. De nombreux auteurs n'ont pas vu d'influence des cations sur la structure de l'eau.

L'interprétation de l'effet des ions sur la structure de l'eau présente des difficultés liées à l'absence de bandes caractéristiques, qui correspondraient aux vibrations des molécules d'eau des couches de solvation des ions. Ainsi, l'étude des variations d'intensité de la bande (-OH) dans les spectres R a m a n [35] permet de conclure que les sels contenant l'ion NO_3^- renforcent la structure de l'eau, ce qui est en contradiction avec les résultats thermodynamiques (tab. 1).

C h o p p i n et B u i j s [36] en se fondant sur l'analyse de la bande combinée $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ distinguent les ions "structure making" et "structure breaking". Cette classification ne correspond pas tout à fait aux conclusions qui résultent d'autres méthodes expérimentales. Par exemple: l'ion Li^+ est considéré par ces auteurs comme briseur de structure, de façon même plus effective que l'ion Cs^+ . Cela paraît d'autant plus surprenant que ce résultat concerne des solutions concentrées où il n'y a probablement pas de structure analogue à glace, susceptible d'être perturbée par l'ion.

Dans les travaux de W a l l et de H o r n i g [34] et de N i g h t i n g a l e [37] en plus de la fréquence et de l'intensité de la bande, on utilise sa largeur à mi-hauteur comme un paramètre reflétant le caractère promoteur ou briseur des ions à l'égard de la structure de l'eau (tab. 2).

Les résultats obtenus dans l'intervalle fondamental [34] ne sont pas toujours satisfaisants et ne font pas ressortir le rôle des cations.

Les observations faites par N i g h t i n g a l e sont basées sur l'analyse de la largeur de la bande combinée $\bar{\nu}_{1,3} + \nu_2$ et sur celle de l'harmonique $2\bar{\nu}_{1,3}$ du groupement hydroxylique. L'auteur parvient à diviser les cations en organisateurs et briseurs de structure mais, dans certains cas, ne perçoit pas d'influence des anions sur l'eau.

L'analyse des spectres dans l'intervalle des harmoniques, initié par C h o p p i n [36], a donné lieu au développement d'études de ce type, ceci bien que la question de l'utilité des harmoniques comparés aux fréquences de l'intervalle fondamental en IR et Raman (sans doute plus grande dans le cas des solutions d'électrolytes) ne soit pas résolue.

S i d o r o v a et ses collaborateurs [38] ont effectué des recherches minutieuses sur les variations de fréquence de la bande combinée du groupement - OH de l'eau sous l'influence des ions. La largeur de cette bande à mi-hauteur a été étudiée dans notre laboratoire [39]. Sur la base de cette analyse des largeurs à mi-hauteur, nous avons réussi à diviser les sels en organisateurs et briseurs de structure de façon parfaitement conforme aux résultats des recherches thermodynamiques. Cependant, dans le cas des solutions non-aqueuses, le même procédé n'a pas apporté de résultats satisfaisants.

Les travaux cités ci-dessus se rapportent aux modifications du spectre d'absorption de l'eau, provoquée par la présence des ions, à la température de l'expérience.

En se fondant sur la notion de la "température structurale" adoptée par B e r n a l et F o w l e r [1], un autre point de vue prend pour critère la modification de spectre de l'eau avec la température.

Selon L u c k [40] les notions d'organisation et de rupture de la structure de l'eau devaient être définies par l'emploi d'une échelle de "température structurale" déterminée en spectroscopie IR. Luck considère la "température structurale" comme une mesure de la teneur en déficiences angulaires du réseau des liaisons hydrogènes de l'eau. Il semble que la comparaison entre l'effet des ions sur la structure de l'eau et l'effet de température permette d'accéder à certaines conclusions.

Conformément aux opinions de quelques spécialistes de spectroscopie, les notions "structure making" et "structure breaking" n'ont de sens défini que si elles se rapportent aux propriétés macroscopiques: thermodynamiques, diélectriques... Ces notions ne correspondent en rien aux microstructures et ne peuvent donc être appliquées à l'analyse spectrale.

D'autres chercheurs comme C o n w a y [41] et nous-mêmes [42] p. ex., avons constaté qu'à défaut de bandes d'oscillation

correspondant à l'eau liée directement à l'ion, les bandes du groupement - OH de l'eau reflètent sommairement l'effet des modifications dues à la présence des ions dans la solution; les fonctions thermodynamiques reflètent aussi grossièrement les modifications liées à la présence d'électrolytes: il semble donc possible de comparer les résultats obtenus par les deux types de méthodes.

Conclusions

Comme il résulte de cet exposé, la modification de n'importe quelle propriété pourrait, sauf erreur, servir de critère à la rupture et à la stabilisation de la structure de l'eau.

D'après H e r t z [43], une classification des ions, selon l'influence qu'ils exercent sur la structure de l'eau, devrait être fondée sur l'examen de la forme de la fonction de distribution par paires. Cette fonction présente dans certaines configurations, correspondant aux liaisons hydrogènes, des maxima. À la dissolution des électrolytes correspondent les fonctions de distribution: cation-eau, anion-eau et trois fonctions ion-ion. Si les deux ions formant l'électrolyte, ou seulement l'un deux, présenter un maximum de la fonction de distribution ion-eau plus intense que celui de la fonction de distribution eau-eau dans l'eau pure, on considère que c'est l'ion qui stabilise la structure de l'eau et vice versa.

La classification peut être aussi fondée exclusivement sur l'étude de la fonction de distribution par paire eau-eau. Les ions promoteurs de structure provoquent soit une augmentation de l'amplitude du maximum de la fonction de distribution eau-eau soit l'apparition d'un nouveau maximum. Les ions briseurs déterminent une diminution de l'amplitude du maximum de la fonction de distribution eau-eau.

Hertz considère que ces deux critères sont équivalents. Cependant dans le cas de solution d'ions organiques ou de molécules neutres dans l'eau, où il s'agit alors d'hydratation hydrophobe, le deuxième critère paraît plus adéquat.

Selon Hertz, à ces deux critères correspondent des modifications totales de la structure des solutions: cependant, l'auteur

souligne que, dans certains cas, la présence des ions peut affaiblir le maximum de la fonction de distribution eau-eau dans un intervalle et le renforcer dans un autre; la situation n'est pas claire. Selon Hertz, les modifications de la structure sont alors différentes et les termes "structure making" et "structure breaking" ne suffisent plus à décrire la situation. Il faudrait pour cela bien des paroles, peut-être même, un nombre infini [43].

Jusqu'à présent la fonction radiale de distribution n'est connue que pour très peu de solutions ioniques. La complexité de son analyse ne permet guère, par exemple, de distinguer l'influence exercée par les ions: F^- et FB_4^- sur l'eau, bien que le premier soit organisateur, le second briseur.

Il nous semble que l'accroissement de l'amplitude des maxima de la fonction de distribution par paire eau-eau peut refléter soit la stabilisation soit l'organisation de la structure primaire de l'eau sous l'influence des ions.

Cependant, conformément au premier critère de Hertz, la comparaison des maxima de la fonction de distribution eau-eau pour l'eau pure avec le maximum de la fonction de distribution ion-eau dans une solution, peut aboutir à des conclusions injustifiées. Ainsi p. ex. l'interaction forte qui a lieu entre un ion et l'eau témoigne du fait de la destruction de la structure primaire de l'eau et de la possibilité de former une nouvelle structure plutôt que de la stabilisation de celle-ci. D'autre part, on peut mettre en doute l'univalence du sens physique des fonctions binaires de distribution, basée sur des hypothèses et sur des méthodes de calcul approximatives.

Contrairement à H e r t z [43], nous pensons qu'une théorie générale des solutions qui permettrait de calculer "ab initio" les fonctions de distribution ne devrait pas faire intervenir les notions de "structure making", "structure breaking".

Selon F r a n k s [44], seules les propriétés qui reflètent directement la structure sont utiles à la définition des notions de "structure making" et "structure breaking". Pour ce faire, Franks propose d'utiliser exclusivement la fonction radiale de distribution des rayons X. Selon lui, l'intensité intégrale du premier pic reflète la 4-coordination, tandis que la position du deuxième pic indique l'organisation tétraédrique des molécules d'eau. Cette opinion ne semble pas être pleinement justifiée:

le premier pic reflète non seulement la coordination, mais aussi la dynamique du liquide et on manque de preuve permettant de considérer que le deuxième pic est représentatif de la structuration de l'eau.

En analysant les résultats des recherches sur les électrolytes aqueux concernant l'effet organisateur ou briseur des ions sur la structure de l'eau, on constate souvent qu'ils donnent lieu à des conclusions contradictoires. Dans l'exposé ci-dessus, nous avons cités les travaux dont les auteurs utilisent les termes de "structure making" et "structure breaking" leur sens direct ou indirect, dans l'interprétations des variations des fonctions et des grandeurs physico-chimiques associés à la dissolution des électrolytes dans l'eau.

Les données, qui sont contenues dans les tableaux I et II, ne concernent que la température de 298.15 K et la pression d'une atmosphère. On peut observer que c'est seulement pour quelques sels (CsI , MgSO_4) et quelques ions (Rb^+ , Ca^{++} p. ex.) que les résultats des différentes méthodes expérimentales conduisent aux mêmes conclusions. Dans la grande majorité des cas, des contradictions apparaissent en particulier pour les ions. Ceci résulte probablement de ce que les différents auteurs ont adopté des principes différents pour accéder aux contributions ioniques à l'effet de l'électrolyte dans la solution. Dans la littérature citée ci-dessus, le sens des termes destruction et organisation, différent souvent selon les auteurs et ceci d'autant plus que chacune des méthodes donne des résultats liés à un aspect physique distinct; ces notions sont appliquées à différents modèles structuraux de l'eau comme celui des "deux états, celui des "clusters" ou celui du "réseau perturbé".

Certains auteurs pensent que les concepts de destruction ou d'organisation de la structure de l'eau concernent uniquement les propriétés macroscopiques des solutions et ne s'appliquent pas à la description des microstructures.

Tenant compte de cet état de fait, il semble qu'il serait souhaitable soit de ne plus utiliser les termes de "structure making" et "structure breaking" dans la description de l'influence des ions sur le solvant, soit de restreindre leur usage exclusivement au critère de l'entropie, conformément d'ailleurs, aux propositions des initiateurs en la matière, notamment Frank

[44] et M i s h c h e n k o [11] et de ne pas étendre l'usage de ces termes aux autres propriétés des solutions. Seul les théoriciens pourraient justifier ou non l'utilisation des termes de stabilisation et de destabilisation de structure et apporter quelque lueur en ce qui concerne le sens de ces termes. Malheureusement peu nombreux sont ceux qui se préoccupent des propriétés des solvants et des interactions ion-solvant: ceci, sans doute, en raison des difficultés rencontrées sur cette voie en l'absence de théorie de l'état liquide. En outre, la plupart des théoriciens impliqués dans l'étude des solutions d'électrolytes, se placent dans le cadre de la théorie de Mc M i l l a n-M e y e r [45] et se bornent à étudier les interactions ion-ion.

References

- [1] J. D. B e r n a l, R. H. F o w l e r, J. Chem. Phys., 1, 515 (1933).
- [2] H. S. F r a n k M. W., E v a n s, J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
- [3] H. S. F r a n k, W.-Y. W e n, Disc. Faraday Soc., 24, 133 (1957).
- [4] J. O'M. B o c k r i s, Quart. Rev., 3, 173 (1949).
- [5] O. Ya. S a m o i l o v, Structure of Aqueous Electrolytes Solutions and Hydration of Ions, New York 1965.
- [6] O. Ya. S a m o i l o v, Zhur. Fiz. Khim., 29, 1582 (1955).
- [7] H. G. H e r t z, Angewandte Chem. Intern. Ed., 9, 124 (1970).
- [8] G. N e m e t h y, Ist. Super. Sanita, 6, 491 (1970).
- [9] R. W. G u r n e y, Ionic Processes in Solution, New York 1953.
- [10] H. S. F r a n k, A. L. R o b i n s o n, J. Chem. Phys., 8, 933 (1940).
- [11] K. P. M i s h c h e n k o, G. M. P o l t o r a t s k i, Problems of Thermodynamics and Structure of Aqueous and Nonaqueous Electrolyte Solution, New York 1972.
- [12] Y.-S. C h o i, C. M. C r i s s, Farad. Disc., 64, 20 (1977).
- [13] J.-L. F o r t i e r, P. A. L e d u c, J. E. D e s n o y e r s, J. Solution Chem., 3, 323 (1974).
- [14] C. S h i n, J. W o r s l e y, C. M. C r i s s, J. Solution Chem., 5, 867 (1976).

- [15] L. G. Hepler, *Canad. J. Chem.*, 47, 4613 (1969).
- [16] B. S. Krumgalz, K. P. Mishchenko, L. V. Cvetova, *Zhur. Obshch. Khim.*, 41, 1653 (1971).
- [17] O. Ya. Samoilov, *Zhur. Strukt. Khim.*, 3, 314 (1962).
- [18] E. R. Nightingale, *Chemical Physics of Ionic Solutions*, New York 1966.
- [19] M. Kaminsky, *Disc. Farad. Soc.*, 24, 171 (1957).
- [20] R. L. Kay, T. Vituccio, C. Zawoyski, D. F. Evans, *J. Phys. Chem.*, 70, 2336 (1966).
- [21] M. C. Despretz, *Ann. Chem. Phys.*, 70, 49 (1939).
- [22] A. J. Darnell, J. Greyson, *J. Phys. Chem.*, 72, 3021 (1968).
- [23] J. D. Worley, I. M. Klotz, *J. Chem. Phys.*, 45, 2868 (1966).
- [24] G. C. Pimental, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, San Francisco 1960.
- [25] J. C. Hindman, *J. Chem. Phys.*, 36, 1000 (1962).
- [26] M. S. Bergavist, E. Forslind, *Acta Chim. Scand.*, 16, 2060 (1962).
- [27] H. G. Hertz, W. Spalthoff, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 63, 1096 (1959).
- [28] Z. Luz, G. Y. Yagil, *J. Phys. Chem.*, 70, 584 (1966).
- [29] H. G. Hertz, R. Klute, *Z. Physik Chem. (NF)*, 69, 101 (1970).
- [30] M. Eisenstadt, H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, 44, 1407 (1966).
- [31] M. Eisenstadt, H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, 46, 2182 (1967).
- [32] W. R. Busing, D. F. Hornig, *J. Phys. Chem.*, 65, 284 (1961).
- [33] R. E. Weston Jr., *Spectrochim. Acta*, 18, 1257 (1962).
- [34] T. T. Wall, D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 47, 784 (1967).
- [35] Z. Kęcki, W. Kołos, *Spektralne badania struktury roztworów elektrolitów*, Warszawa 1969.
- [36] G. R. Choppin, K. Buijs, *J. Chem. Phys.*, 39, 2042 (1963).
- [37] E. R. Nightingale, *Chemical Physics of Ionic Solutions*, p. 90, New York 1966.

- [38] D i e p N g o c A n, A. P. Z h u h o v s k i i, A. I. S i-
d o r o v a, Vest. Leningr. Univ., Ser. Phys. Chem., 4, 62
(1972).
- [39] R. G r o c h o w s k i, Doctoral Dissertation University of
Łódź, 1972.
- [40] W. A. P. L u c k, Water, A Comprehensive Treatise, Vol. II,
New York-London 1973.
- [41] B. E. C o n w a y, Ann. Rev. Phys. Chem., 17, 481 (1966).
- [42] S. T a n i e w s k a-O s i Ń s k a, R. G r o c h o w s k i,
Bull. Acad. Polon. Sci., 24, 67 (1976).
- [43] H. G. H e r t z, Gen. Disc. Faraday Soc., 64, (1977).
- [44] F. F r a n k s, Gen. Disc. Faraday Soc., 64, (1977).
- [45] W. G. M c M i l l a n, Jr., J. E. M e y e r, J. Chem.
Phys., 13, 276 (1945).
- [46] H. G. H e r t z, Water, A Comprehensive Treatise, vol. III,
p. 369, New-York-London 1973.
- [47] W. A. P. L u c k, Water A Comprehensive Treatise, vol. III,
p. 320, New York-London 1973.
- [48] W. A. P. L u c k, Structure of Water and Aqueous Solutions.
Proceedings of the International Symposium hold at Marburg,
July 1973, p. 281, Marburg 1974.
- [49] W. A. P. L u c k, The Hydrogen Bond, vol. III, p. 1405,
Amsterdam 1976.
- [50] R. P o t t e l, K. G i s s e, U. K a a t z e, Structure of
Water and Aqueous Solutions. Proceedings of the Internatio-
nal Symposium hold at Marburg July 1973, p. 405, Marburg
1974.
- [51] J. P a d o v a, J. Chem. Phys., 39, 1552 (1963).
- [52] J. C. M c D o n a l d, Electrochim. Acta, 17, 1965 (1972).
- [53] D. W. J a m e s, R. L. F r o s t, J. Chem. Soc. Farad.
Trans. I, 74, (3), 583 (1978).
- [54] C. K. K r i s h n a n, H. L. F r i e d m a n, J. Phys.
Chem., 74, 2356 (1970).
- [55] C. M. C r i s s, M. J. M a s t r o i a n n i, J. Phys.
Chem., 75, 2532 (1971).
- [56] E. R. N i g h t i n g a l e Jr., J. Phys. Chem., 63, 742
(1959).
- [57] E. R. N i g h t i n g a l e Jr., J. Phys. Chem., 63, 1381
(1959).

- [58] D. E. Goldsack, R. Franchetto, Can. J. Chem., 55, 1062 (1977).
- [59] M. Lucas, J. Phys. Chem., 76, 4030 (1972).
- [60] G. E. Walrafen, J. Chem. Phys., 46, 1035 (1962).
- [61] H. D. Downing, D. Williams, J. Phys. Chem., 80, 1950 (1976).
- [62] D. A. Hasted, D. W. Ritson, C. H. Colie, J. Chem. Phys., 16, 1 (1948).
- [63] J. B. Hasted, G. W. Roderick, J. Chem. Phys., 16, 1 (1948).
- [64] J. B. Hasted, G. W. Roderick, J. Chem. Phys., 29, 17 (1958).
- [65] H. Yamatera, B. Fitzpatrick, C. Gordon, J. Mol. Spectr., 14, 268 (1964).
- [66] G. A. Krestov, V. I. Klopov, J. Str. Khim., 4, 507 (1963).
- [67] J. Paquette, C. Jolicœur, J. Sol. Chem. 6, 403 (1977).
- [68] A. P. Zhuhovskij, Diep Ngoc An, A. I. Sidorova, Mol. Fiz. Biofiz. Vodn. Sist., 1, 79 (1973).
- [69] T. V. Kozhernikova, B. A. Mikhailov, K. A. Burkov, Mol. Fiz. Biofiz. Vodn. Sist., 1, 79 (1973).
- [70] V. H. J. Bittlich, H. Gedan, G. Feix, Z. Phys. Chem., 260, 1009 (1979).

Département de Chimie Physique
Université de Łódź

Stefania Taniewska-Osińska, Leokadia Bartel, Henryk Piekarski
Alina Piekarska, Jadwiga Woźnicka

KRYTERIA TWORZENIA I BURZENIA STRUKTURY WODY PRZEZ ELEKTROLITY

Na podstawie danych literaturowych dotyczących oddziaływań jon-woda przeprowadzono krytyczną analizę stosowalności terminów "structure making" i "structure breaking".

Wskazano na niejednoznaczne rozumienie tych pojęć przez różnych badaczy.

Wykazano, że różne metody doświadczalne prowadzą często do niejednakowych wniosków odnośnie do wpływu jonów na strukturę wody.

Wyrażono opinię, że stosowanie terminów "structure making" i "structure breaking" powinno być ograniczone do kryterium entropowego.

Стефания Таневска-Осинска, Леокадия Бартель, Генрик Пекарски,
Алина Пекарска, Ядвига Возницка

КРИТЕРИЯ УПОРЯДОНИВАНИЯ
И РАЗРУШЕНИЯ СТРУКТУРЫ ВОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

На основе литературных данных относящихся к взаимодействию йон-вода проведен критический анализ применения терминов "упорядочивание и разрушение" структуры воды.

Указано на неоднозначное понимание этих понятий разными авторами. Представленные результаты показывают, что разные экспериментальные методы ведут к различным выводам о влиянию ионов на структуру воды. Выражено мнение, что употребление терминов "упорядочивание и разрушение" структуры должно быть ограничено только в энтропийному критерию.