

Méthodes et techniques

Thermochimie des équilibres en solution Étude calorimétrique des constantes de stabilité des complexes

I. Méthodes et techniques

par Henri Tachoire

*(Laboratoire de thermochimie, Université de Provence,
13331 Marseille Cedex 3)*

et Paul Cléchet

*(Laboratoire de chimie, École Centrale de Lyon, B.P. 17,
69130 Ecully)*

I. Introduction

Les méthodes d'étude des complexes de faible stabilité ont fait, ces dernières années, des progrès considérables. Ces méthodes concernent l'ensemble des chimistes :

- a. Les chimistes organiciens qui s'intéressent au problème de la réactivité sont amenés à étudier soit l'influence de la solvataion sur cette réactivité soit la structure et la stabilité des états transitoires s'ils s'intéressent aux mécanismes réactionnels,
- b. Les électrochimistes qui sont également confrontés au phénomène de la solvataion et à ses effets sur les problèmes liés aux potentiels d'électrode,
- c. Les analystes qui s'intéressent aux méthodes de séparation, chromatographie, extraction liquide-liquide... (La sélectivité de ces méthodes est, en effet, directement liée aux processus d'association au niveau moléculaire,
- d. Les physicochimistes concernés par les problèmes d'échelle d'acidité qui font intervenir soit un taux d'avancement de réaction (Schwarzenbach) soit un accroissement d'enthalpie (Drago),
- e. Les biochimistes également..., les exemples pourraient être nombreux.

Tout cela contribue à faire de ce domaine de recherche un champ très exploré aujourd'hui, très actuel.

Le problème qui se pose immédiatement est celui de la détermination des caractéristiques thermodynamiques des complexes étudiés, constante d'équilibre et enthalpie de formation.

Depuis une dizaine d'années, de nombreux auteurs ont utilisé, avec succès, la technique calorimétrique pour mesurer les constantes d'équilibre et les accroissements d'enthalpie liés à des réactions de protonation, à la formation de complexes métalliques ou moléculaires (1).

Comme l'a fait remarquer Christensen, cette technique calorimétrique est particulièrement intéressante pour la description de systèmes dont l'étude par d'autres techniques est difficile (systèmes non aqueux, systèmes très acides ou très basiques, complexes métal-coordinat de faible stabilité...).

On montrera aussi que, dans certains cas, elle permet la description de processus dont l'analyse est habituellement difficile.

Si sa mise en œuvre est parfois délicate, le principe de la technique calorimétrique est très simple : on mesure la quantité de chaleur Q

liée à l'addition, continue ou discontinue, d'une quantité connue de réactif B à une certaine quantité de réactif A.

$Q = f$ (quantité de B ajoutée).

Dans la plupart des travaux réalisés, les systèmes calorimétriques utilisés sont des appareils à thermomètres. Dans le cas d'une réaction très « déplacée »,



le graphe fourni par le dispositif calorimétrique, pour une addition du réactif B à débit constant, a l'allure représentée par la figure 1a (courbe corrigée pour tenir compte des effets thermiques parasites dus à la dilution des réactifs A et B, à leur différence de température, à l'agitation du milieu réactionnel, aux pertes par conduction, convection, rayonnement, à l'influence de la variation de capacité calorifique du milieu réactionnel...). La quantité de chaleur libérée est proportionnelle à la quantité de réactif B ajoutée et l'accroissement d'enthalpie lié à la réaction est « représenté » par la pente du graphe.

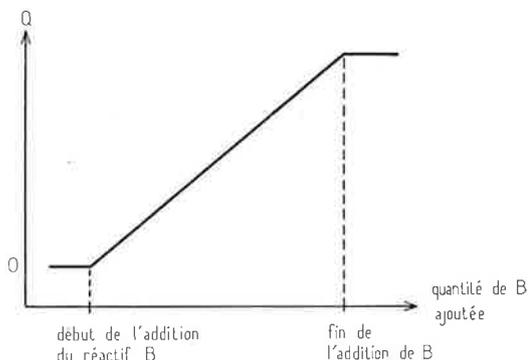


Figure 1a.
Calorimètre à thermomètre : thermogramme type ; réaction $A + B \rightarrow AB$

Si la réaction concernée n'est pas totale et fait intervenir un équilibre :



le graphe obtenu a l'allure représentée par la figure 1b. Cette allure dépend essentiellement de la valeur numérique de la constante K de l'équilibre et de l'accroissement d'enthalpie ΔH correspondant.

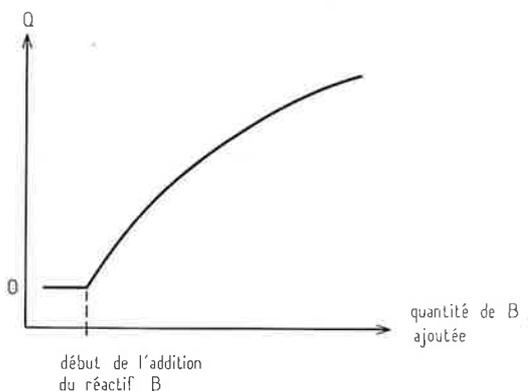


Figure 1b.
Calorimètre à thermomètre : thermogramme type ; réaction $A + B \rightleftharpoons AB$.

La figure 1c est déduite de celle de Tyrrell et Beezer (Thermometric titrimetry, Chapman et Hall éd., 1968) ; elle montre l'influence de la constante d'équilibre sur l'allure des thermogrammes. Les graphes reproduits sont normalisés : comme Tyrrell et Beezer l'ont montré, à une même valeur du produit (constante d'équilibre) \times (concentration totale $[A]_t$ du réactif A*), correspondent des thermogrammes identiques. L'emploi d'un calorimètre à fluxmètre (à conduction par exemple) permet d'enregistrer un débit thermique :

$$\frac{dQ}{dt} = f$$
 (quantité de B ajoutée).

* En quantité totale n_{A_t} .

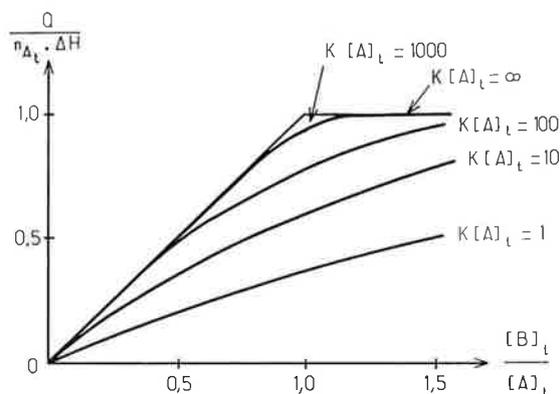


Figure 1c.
Influence de la constante d'équilibre sur l'allure des thermogrammes. (Diagramme adapté de l'ouvrage de Tyrrell et Beezer.)

Dans le cas d'une réaction totale, les thermogrammes obtenus ont l'allure représentée par la figure 2a. Le flux constant mesuré est lié au débit du réactif B et à l'accroissement d'enthalpie de la réaction. Si un équilibre intervient, l'allure des thermogrammes dépend aussi de la valeur numérique de la constante K (Fig. 2b).

Comme on le montrera ultérieurement, l'utilisation d'un fluxmètre thermique de grande sensibilité et de grande stabilité dans le temps permet parfois de visualiser les différentes étapes du phénomène chimique lorsque plusieurs équilibres coexistent. Dans tous les cas, l'analyse des thermogrammes peut conduire à la description thermodynamique des complexes formés.

Quel que soit le dispositif expérimental utilisé (calorimètre à thermomètre ou fluxmètre, injection discontinue ou continue de réactif),

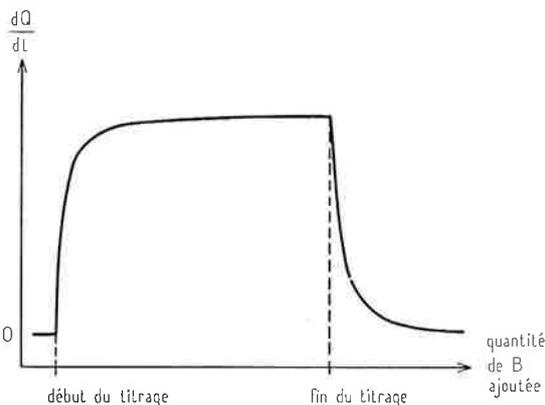


Figure 2a.
Calorimètre à fluxmètre : thermogramme type ; réaction $A + B \rightarrow AB$.

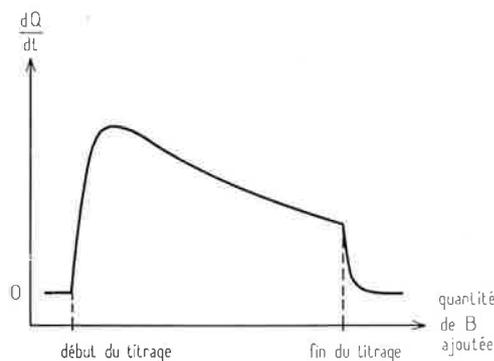


Figure 2b.
Calorimètre à fluxmètre : thermogramme type ; réaction $A + B \rightleftharpoons AB$.

la méthode calorimétrique possède plusieurs avantages : elle permet parfois la détermination simultanée, à la même température, des constantes d'équilibre et accroissements d'enthalpie. On sait que la détermination des accroissements d'enthalpie par spectroscopie ou

résonance magnétique nucléaire exige l'application de la relation de Van't Hoff :

$$-\frac{\Delta H}{R} = \frac{d \log K}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$$

L'emploi de cette relation est peu fiable dans la mesure où il est difficile de réaliser des mesures de constantes d'équilibre dans un vaste domaine de température.

La technique calorimétrique permet également d'éviter des contraintes liées à l'emploi de certaines autres techniques : l'usage de la spectrophotométrie exige, par exemple, l'existence d'une bande d'absorption qui soit modifiée par la complexation ; il pose parfois le problème du chevauchement des bandes, celui de l'absorption propre des solvants, de la spécificité des bandes. En calorimétrie, seule est indispensable la connaissance de la chaleur de dilution des réactifs.

Il ne faut pas déduire de cela que la méthode calorimétrique est d'un emploi universel... et facile dans tous les cas. L'exposé qui suivra celui-ci montrera les limites de son domaine d'application et les précautions qu'exige son utilisation. Il ne s'agit pas d'une panacée mais d'une méthode qu'on peut recommander à côté d'autres techniques plus classiques. D'ailleurs, il existe aujourd'hui plusieurs instruments commercialisés qui permettent la mise en œuvre des techniques calorimétriques (LKB, Tronac, Setaram, Arion, par exemple). On les décrira rapidement plus loin.

Dans tous les cas, on se rend compte à l'usage, que la méthode calorimétrique peut fournir des résultats précis et exacts à condition que les données expérimentales soient elles-mêmes de très grande qualité (2) ; on n'insistera jamais assez sur ce point.

Lorsqu'on utilise un titrage continu, le titrant est introduit à vitesse constante dans le vase calorimétrique : la température du milieu réactionnel ou le flux thermique qui traverse la paroi du vase calorimétrique sont enregistrés de façon continue. L'avantage d'une addition continue sur une addition discontinue est liée au très grand nombre de

II. Traitement des données expérimentales

Nous allons nous intéresser à l'étude de la formation d'un complexe du type AB.



A l'équilibre, la constante apparente K s'écrit :

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

[AB], [A] et [B] représentent les concentrations des différentes espèces à l'équilibre.

Posons :

$$\begin{aligned} [A]_{\text{total}} &= [A] + [AB] = [A]_t \\ [B]_{\text{total}} &= [B] + [AB] = [B]_t \end{aligned}$$

Si n_{AB} représente la quantité de complexe formée et V le volume du milieu réactionnel, la quantité de chaleur Q liée à la formation de n_{AB} moles de complexe AB s'écrit

$$Q = n_{AB} \cdot \Delta H = [AB]V \cdot \Delta H.$$

Que l'on mette en œuvre une addition continue ou une addition discontinue de réactif, l'évolution des concentrations analytiques $[A]_t$ et $[B]_t$ ne présente pas de difficulté.

De l'expression de K et des égalités précédentes, il est facile de déduire une relation entre K, ΔH , les concentrations analytiques $[A]_t$ et $[B]_t$ et la quantité de chaleur Q liée à la formation de l'espèce AB, en concentration [AB] (Q est la grandeur mesurée expérimentalement).

$$\frac{1}{K} = \frac{Q}{V \cdot \Delta H} + \frac{[A]_t[B]_t V \cdot \Delta H}{Q} - ([A]_t + [B]_t) \quad (I)$$

Le traitement de cette équation peut faire appel à une résolution graphique, Drago, par exemple, attribue à l'accroissement d'enthalpie ΔH des valeurs numériques croissantes puis calcule les valeurs correspondantes de $\frac{1}{K}$ pour chaque valeur expérimentale de Q. Il obtient

« données expérimentales » qu'on peut obtenir d'une seule manipulation. Son inconvénient, c'est qu'elle exige la mesure instantanée de la température dans le vase réactionnel (ou celle du flux thermique qui le traverse) ; elle exige donc que les réactions concernées soient rapides.

Quand on met en œuvre une addition continue de réactif, on doit utiliser également des systèmes calorimétriques dont le temps de réponse soit court, qu'il s'agisse d'appareils à thermomètre ou d'appareils à fluxmètre. Ces derniers bénéficient d'une grande stabilité dans le temps et d'une sensibilité qui, souvent, est très élevée. En revanche, en raison même de leur principe de construction, ils possèdent parfois une « inertie » assez importante. Le débit thermique indiqué par le système détecteur à l'instant t ne représente pas exactement la puissance calorifique développée à cet instant par le processus chimique. Des « corrections » sont nécessaires dont on parlera plus loin, brièvement.

Au contraire, le principe même de construction des appareils à thermomètre, le plus souvent adiabatiques ou pseudo-adiabatiques, fait que le titrage doit être conduit rapidement ce qui est peu favorable à la visualisation des phénomènes dans le cas où il intervient plusieurs équilibres. En revanche, ces appareils à thermomètre bénéficient d'une très faible inertie qu'on peut presque toujours négliger. Dans tous les cas, l'analyse des thermogrammes implique, avant tout, l'obtention de graphes.

$$Q = f(\text{quantité de titrant ajoutée}).$$

ou

$$\frac{dQ}{dt} = f(\text{quantité de titrant ajoutée}).$$

traduisant uniquement l'évolution du (ou des) processus chimiques qu'on cherche à décrire sur le plan thermodynamique.

Les corrections qu'on doit appliquer aux thermogrammes expérimentaux sont donc liées aux effets de dilution, à ceux qui résultent de la différence de température éventuelle entre titrant et titré, de l'accroissement de capacité calorifique du milieu réactionnel au cours de l'addition de titrant, de l'agitation.

ainsi, pour chaque valeur de Q, un graphe représentant

$$\frac{1}{K} = f(\Delta H)$$

pratiquement linéaire. L'intersection de toutes ces droites fournit un point dont les coordonnées correspondent à la solution unique de l'équation (I). Drago remarque que, très souvent, on n'obtient pas réellement un point mais plutôt un domaine d'intersection dont l'aire peut donner une idée de la précision des résultats (Figure 3).

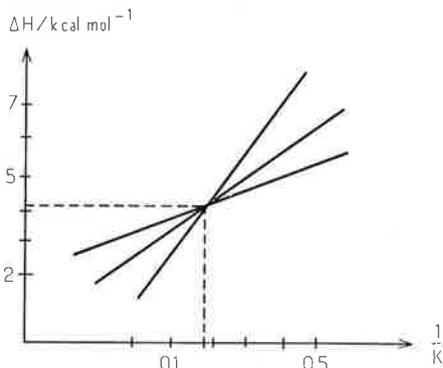


figure 3.

Traitement graphique de Bolles et Drago (1f).
(Système phénol-acétonitrile pour différentes concentrations de la base.)

D'autres, comme Lamberts, Berthon et Enea (6) utilisent également une méthode graphique d'analyse. Lamberts, par exemple, met l'équation (I) sous une forme (I') équivalente

$$\Delta H = \frac{2Q}{V \left\{ [A]_t + [B]_t + \frac{1}{K} - \sqrt{\left([A]_t + [B]_t + \frac{1}{K} \right)^2 - 4[A]_t[B]_t} \right\}} \quad (I')$$

Il fait varier l'une des grandeurs $[A]_t$ ou $[B]_t$ en maintenant la seconde constante et, pour différentes valeurs de K, calcule la valeur de ΔH correspondant à chaque « point expérimental » $[A]_t$, $[B]_t$. La valeur correcte de la constante K est celle qui permet d'obtenir une valeur de ΔH « indépendante » de la concentration qu'on a fait varier, $[A]_t$ ou $[B]_t$ (Figure 4).

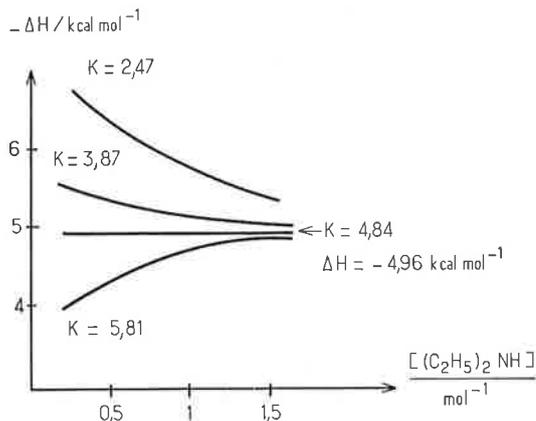


Figure 4. Traitement graphique de Lambert et Zeegers-Huyskens (1g). (Système $C_2H_5OH - (C_2H_5)_2NH$ dans CCl_4 .)

Berthon et Enea ont développé un traitement graphique des données calorimétriques concernant des solutions correspondantes (concentrations du coordiat libre et enthalpies moyennes de formation d'une mole complexée identiques).

Ce traitement n'exige aucun programme de calcul sophistiqué, ni une estimation provisoire des grandeurs à déterminer. Il présente l'intérêt essentiel de s'appliquer à des solutions dans lesquelles les concentrations analytiques du groupe central et du coordiat varient dans un large domaine.

La plupart du temps, les méthodes graphiques n'exigent pas de moyens de calcul sophistiqués : elles permettent de visualiser l'exactitude du modèle chimique adopté ; le critère de validité est directement lié à l'importance de la dispersion des résultats. L'équation (I) peut également être traitée par le calcul. Christensen et ses collaborateurs utilisent une méthode itérative. Le point de départ de l'analyse est toujours constitué par les équations :

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad \text{et} \quad Q = n_{AB} \cdot \Delta H.$$

L'expression de K peut être mise sous la forme :

$$K = [AB] / \{[A]_t - [AB]\} \{[B]_t - [AB]\}$$

soit :

$$K[AB]^2 - \{K[B]_t + K[A]_t + 1\}[AB] + K[A]_t[B]_t = 0.$$

On attribue d'abord une première valeur numérique plausible à la constante K ; on calcule la concentration [AB] à l'aide de l'équation précédente car, à chaque instant du titrage, les concentrations analytiques $[A]_t$ et $[B]_t$ sont connues. L'expérience donnant directement la valeur numérique de Q, la connaissance de [AB] entraîne celle de ΔH puisque :

$$Q = [AB]V \cdot \Delta H, \quad (= n_{AB} \cdot \Delta H).$$

Ce processus est répété (en faisant varier K par incrément de faible amplitude) jusqu'à ce que l'on obtienne, pour ΔH , une même valeur tout au long du titrage (7).

Dans le cas où l'on ne cherche que des valeurs approchées de K et ΔH , on peut traiter l'expression (I) mise sous la forme :

$$\frac{\Delta H}{K} = \frac{Q}{V} + \frac{[A]_t[B]_t V (\Delta H)^2}{Q} - \{[A]_t + [B]_t\} \Delta H$$

c'est-à-dire

$$\frac{\Delta H}{K} = \alpha (\Delta H)^2 + \beta \Delta H + \gamma. \quad (II)$$

Pour un équilibre donné, ΔH et K possèdent la même valeur en tous les points du thermogramme de titrage (à température et force ionique déterminées). En utilisant les données expérimentales liées à deux « points » 1 et 2, Christensen obtient une relation dont on peut déduire l'accroissement ΔH d'enthalpie,

$$(\alpha_2 - \alpha_1) (\Delta H)^2 + (\beta_2 - \beta_1) \Delta H + (\gamma_2 - \gamma_1) = 0.$$

L'équation (II) fournit ensuite la valeur de K.

L'application de ce procédé de calcul à un grand nombre de couples de données expérimentales permet un « affinement » des résultats par le calcul de valeurs moyennes.

Christensen et ses collaborateurs ont réalisé une étude comparative des méthodes itératives et non itératives (7).

Plus récemment, des méthodes de calcul automatique ont été mises au point qui permettent la détermination simultanée des valeurs numériques de K et ΔH et des incertitudes qui leur sont attachées.

La relation de Drago (I), peut facilement être mise sous la forme (III) suivante :

$$Q = \frac{\Delta H}{2} \left\{ n_{A_t} + n_{B_t} + \frac{V}{K} - \sqrt{\left(n_{A_t} + n_{B_t} + \frac{V}{K} \right)^2 - 4n_{A_t}n_{B_t}} \right\} \quad (III)$$

soit :

$$Q = f(n_{A_t}, n_{B_t}, V, K, \Delta H).$$

A N déterminations calorimétriques (soit indépendantes soit appartenant à un seul titrage continu), correspondent N équations de ce type.

Étant donné les erreurs expérimentales, il n'existe pas de couple de valeurs de K et ΔH qui constitue une solution pour l'ensemble de ces équations. Pour obtenir le couple (K, ΔH) qui rend le mieux compte de l'ensemble des résultats expérimentaux, on met en œuvre une « méthode des moindres carrés » fondée sur la minimalisation de la somme :

$$S = \sum_i^N (Q_i \text{ exp.} - Q_i \text{ calc.})^2.$$

La dérivation de s par rapport à K et ΔH fournissant des expressions qui ne sont pas linéaires, l'utilisation directe de la méthode des moindres carrés n'est pas possible : il est nécessaire de mettre en œuvre une méthode itérative (8).

On attribue d'abord aux grandeurs K et ΔH des valeurs approchées K_a et ΔH_a . On cherche alors les corrections ΔK et $\Delta(\Delta H)$ qu'il faut apporter à ces valeurs pour obtenir une valeur de s inférieure à celle qu'on calcule avec K_a et ΔH_a . Partant de ces valeurs corrigées ($K_a + \Delta K$), ($\Delta H_a + \Delta(\Delta H)$), on cherche de nouvelles corrections, cela jusqu'à ce que soit vérifié un critère de convergence prédéterminé.

Pour définir ce processus itératif, on rend l'expression de s linéaire par rapport à ΔK et $\Delta(\Delta H)$: on remplace K et ΔH par $K_a + \Delta K$ et $\Delta H_a + \Delta(\Delta H)$ dans la fonction f qu'on développe en série de Taylor limitée aux termes d'ordre 1.

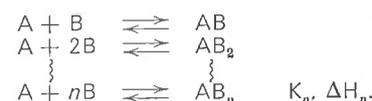
La minimalisation de la somme s implique qu'on ait, simultanément,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \Delta H} \right) = 0, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial K} \right) = 0.$$

En explicitant ce système de deux équations, on obtient le couple de valeurs ΔK et $\Delta(\Delta H)$ cherché.

Comme on l'a déjà indiqué, une telle méthode itérative fournit également l'incertitude attachée aux valeurs de K et ΔH obtenues (9). L'exposé suivant, traitera du domaine d'application et du degré de confiance des méthodes calorimétriques.

Jusqu'à présent, on s'est intéressé au problème du traitement des données expérimentales dans le cas où l'on fait intervenir un seul équilibre d'association. Nous allons passer directement au cas général où la description du processus chimique étudié fait intervenir plusieurs équilibres (10) :



C'est le cas, par exemple, de la formation d'un complexe mononucléaire entre un cation métallique A et un coordinat B. La chaleur totale de la réaction entre A et B s'écrit :

$$Q = V \sum_1^n [AB_i] \Delta H_i$$

et la constante apparente de stabilité K_i :

$$K_i = \frac{[AB_i]}{[A][B]^i}$$

Les équations traduisant la conservation des quantités de matière sont

$$[A]_t = [A] + \sum_1^n [AB_i] = [A] + \sum_1^n K_i [A][B]^i$$

$$[B]_t = [B] + \sum_1^n i [AB_i] = [B] + \sum_1^n i K_i [A][B]^i$$

Comme on l'a indiqué dans le cas simple traité précédemment, les concentrations en espèces libres $[A]$ et $[B]$ ne dépendent que des concentrations analytiques $[A]_t$ et $[B]_t$ et des constantes de stabilité des complexes.

On en déduit :

$$[AB_i] = f(K_1, \dots, K_n, [A]_t, [B]_t)$$

comme :

$$Q = V \sum_1^n [AB_i] \Delta H_i$$

$$Q = f(\Delta H_1, \dots, \Delta H_n, K_1, \dots, K_n, [A]_t, [B]_t, V)$$

Cette dernière équation n'est pas linéaire par rapport aux grandeurs K_i et ΔH_i . Il n'est pas possible de calculer la valeur numérique de ces grandeurs à l'aide d'une simple méthode des moindres carrés appliquée aux données calorimétriques expérimentales.

III. Techniques calorimétriques

La technique calorimétrique est fondée sur une méthode de substitution : on mesure la quantité d'énergie nécessaire pour produire, au sein d'un système détecteur comparateur (calorimètre), un effet identique à l'effet étudié.

Lorsqu'une réaction se déroule dans un vase calorimétrique initialement à une certaine température, de l'énergie thermique a naturellement tendance à traverser la paroi de ce récipient; la plupart des dispositifs calorimétriques sont fondés sur l'un ou l'autre des principes suivants :

a. Dans un premier cas, on rend cette fuite soit pratiquement nulle et négligeable soit très petite mais calculable effectivement; on maîtrise alors les pertes par rayonnement, conduction et convection.

Le système détecteur est un thermomètre disposé à l'intérieur du vase calorimétrique dans lequel est maintenue, d'une façon ou d'une autre, la quantité d'énergie libérée. A la base de la mesure, il y a le repérage de la variation de température du vase calorimétrique.

b. Dans un second cas, on cherche à rendre totale la fuite thermique. Le système détecteur comparateur est un fluxmètre qui permet de calculer l'intégrale du flux d'énergie échangé entre le vase réactionnel et un puits de chaleur (thermostat).

La plupart des calorimètres actuels paraissent entrer dans l'une ou l'autre de ces deux catégories qu'ils fonctionnent ou non en dynamique de température.

a. Conservation de l'énergie dans le vase réactionnel (appareil à thermomètre).

b. Évacuation de l'énergie vers un thermostat (appareils à fluxmètre).

Dans le domaine qui nous intéresse, la majorité des auteurs utilisent des calorimètres à jaquette isotherme dont le détecteur est un thermomètre (thermomètre à résistance, thermistance, thermocouple,...); certains utilisent une addition continue de réactifs, d'autres une addition discontinue. En voici quelques exemples.

L'Actualité Chimique - Février 1976

Comment procède-t-on ?

On attribue à l'ensemble des constantes K_i des valeurs numériques et on calcule, pour chaque expérience calorimétrique, la concentration des différentes espèces de complexes formées.

Pour cela, on procède par approximations successives : on cherche les valeurs de $[A]$ et $[B]$ qui satisfont les deux équations de conservation des quantités de matière donnant $[A]_t$ et $[B]_t$; puis, on calcule les concentrations $[AB_i]$.

Par une méthode des moindres carrés, on atteint ensuite un ensemble de valeurs pour ΔH_i , ensemble qui doit satisfaire les égalités traduisant le bilan thermique des processus :

$$Q = V \sum_1^n [AB_i] \Delta H_i$$

(cela si l'on a effectué un nombre N d'expériences supérieur à n). Pour les N expériences calorimétriques, la somme :

$$s = \sum_{j=1}^N (Q_j - V \sum_{i=1}^n [AB_i] \Delta H_i)^2$$

est différente de zéro : sa valeur dépend des erreurs expérimentales et des valeurs numériques attribuées aux constantes de stabilité K_i .

Comme l'ont fait remarquer Paoletti, Vacca et Arenare (10), les erreurs expérimentales liées à la mesure de Q et à celle de $[A]_t$ et $[B]_t$ peuvent être considérées constantes dans un ensemble homogène de manipulations :

$$s = f(K_1, \dots, K_n)$$

La relation exprimant la quantité de chaleur Q en fonction des accroissements d'enthalpie ΔH_i étant linéaire par rapport à ΔH_i , ces accroissements peuvent être calculés à l'aide d'une méthode simple des moindres carrés.

Il s'agit donc de trouver, pour les constantes K_i , un ensemble de valeurs numériques qui rende minimale la fonction s. La méthode de calcul développée par exemple par Sillen [Pit Mapping, (10)] peut être utilisée : elle permet d'ailleurs de visualiser l'incertitude liée aux valeurs numériques trouvées.

L'appareil décrit par Christensen (11) permet de réaliser un titrage continu. Le vase calorimétrique et la solution de titrant sont placés dans un bain thermostaté de très grande stabilité (un thermostat de 1 000 litres réglé à $\pm 0,003$ °C contenant lui-même un second thermostat dont les variations de température sont comprises dans une fourchette de $\pm 0,0003$ °C pour 24 heures).

La température du bain central excède de 0,4 degré environ celle du bain extérieur. Le thermostat central est divisé en fait en deux compartiments :

le premier contient de l'eau dans laquelle plonge le vase calorimétrique, le second (sans eau) contient le piston qui sert à introduire le réactif dans le vase calorimétrique (burette de 6 ml, débit de l'ordre de 8 μ l par seconde).

Le vase calorimétrique est un vase Dewar à paroi argentée très mince (0,6 mm). L'inertie de cette enceinte est très faible; l'équilibre thermique

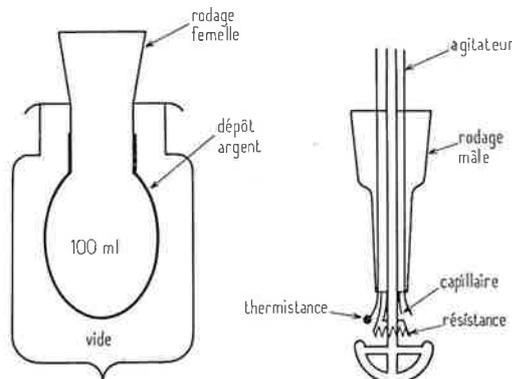


Figure 5. Cellule calorimétrique de Christensen et coll. (1b).

est atteint très rapidement (3 fois plus vite environ qu'avec un Dewar commercial). Le volume utile est de l'ordre de 100 ml. La fermeture de ce vase réactionnel est assurée par une tubulure à rodage que traverse un agitateur central (600 tours par minute); à proximité des pales de cet agitateur, se trouvent une thermistance perle, une résistance d'étalonnage d'une vingtaine d'ohms, une fine tubulure qui permet l'introduction du titrant (tube en teflon, \varnothing 0,8 mm) (Figure 5). Christensen et ses collaborateurs estiment que l'exactitude des mesures de quantités de chaleur est de l'ordre de 0,2 %.

Danielsson, Nelander, Sunner et Wadsø (12) ont adapté un dispositif de titrage à l'appareil calorimétrique développé par Sunner et Wadsø (13). Ce dispositif de titrage enthalpique est fondé sur la technique décrite par Schlyter et Sillen en 1959 (14). Le vase calorimétrique est en verre mince : il contient une thermistance de 2 000 Ω , une résistance d'étalonnage de 50 Ω et un agitateur central en or. L'ensemble est placé dans un cylindre en laiton chromé plongeant dans un thermostat de grande précision (\pm 0,001 $^{\circ}\text{C}$) (Figure 6).

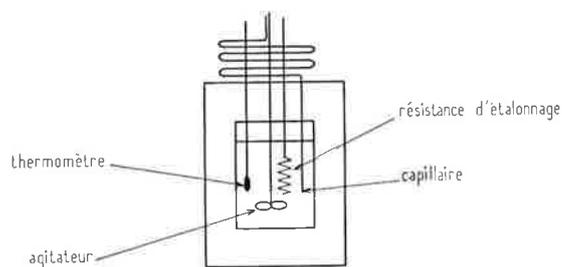


Figure 6.
Cellule calorimétrique de Wadsø et coll. (12).

L'addition du titrant est réalisée par l'intermédiaire d'un tube capillaire relié à un long tube en teflon (\varnothing 2 mm) placé lui aussi au sein du thermostat : cela permet une mise en équilibre thermique rapide du réactif ajouté (volume intérieur du tube en teflon 7 ml). Une burette à piston, placée à l'extérieur du calorimètre proprement dit, permet de réaliser cette addition de réactif.

Paoletti, Usenza et Vacca ont construit un calorimètre de précision à ampoule tournante (15). Cet appareil présente l'avantage de permettre un mélange rapide et efficace des réactifs. Relativement petit, il exige peu de réactif (Figure 7).

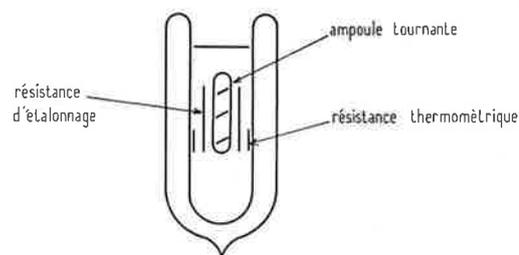


Figure 7.
Cellule calorimétrique de Paoletti et coll. (15).

Le vase calorimétrique est un vase Dewar de 450 ml; l'ampoule contenant le titrant possède un volume de l'ordre de 6 ml, elle comporte des pales d'agitation et tourne à une vitesse de 500 tours par minute. Une résistance d'étalonnage (une vingtaine d'ohms) est bobinée sur un tube cylindrique qui entoure l'ampoule à réactif. Une résistance thermométrique (100 Ω à 25 degrés) est disposée de la même façon, bobinée sur un anneau en cuivre doré. Cet ensemble calorimétrique est disposé à l'intérieur d'un bain thermostaté de grande stabilité (\pm 0,003 $^{\circ}\text{C}$).

Les appareils qu'on vient de décrire brièvement sont des appareils à thermomètre. L'emploi d'un calorimètre à fluxmètre et d'un dispositif d'addition continue de réactif permet d'obtenir des thermogrammes dont l'analyse est semblable à celle qu'on a développée plus haut. Cependant, la sensibilité très élevée de ce type d'appareil, leur grande stabilité dans le temps, permettent de mettre en œuvre de très faibles vitesses d'addition de réactif (de l'ordre de 0,5 ml h⁻¹). Cela peut conduire à une visualisation des phénomènes dans le cas où plusieurs équilibres, de constantes différentes, ont lieu simultanément (1j), (16).

Le travail réalisé par le Laboratoire de thermochimie * de l'Université de Provence (Marseille) illustre ces possibilités : le calorimètre que nous utilisons est un appareil à conduction de type Calvet. Rappelons seulement que cet appareil comporte deux éléments calorimétriques identiques placés dans un thermostat à enceintes multiples de très grande stabilité dans le temps (17). L'un de ces éléments constitue un élément laboratoire, l'autre est un simple témoin. Chaque élément est composé d'une cellule centrale de 17 ou 35 mm de diamètre, 80 ou 110 mm de hauteur, 10 ou 100 ml de volume utile et d'un nombre très élevé de thermocouples (500 à 1 000) disposés régulièrement en étoile entre la cellule centrale et une enceinte métallique en contact avec le thermostat du calorimètre. Les deux éléments sont reliés suivant le mode différentiel, cette disposition permet d'obtenir des lignes de base stables, insensibles à de petites perturbations reçues éventuellement par l'appareil. Nous utilisons un dispositif d'injection de réactif semblable, dans son principe, à celui qui a été décrit par Leydet (18). Pour réaliser des mesures différentielles, nous avons adapté ce dispositif, ainsi qu'un système d'agitation, aux deux éléments calorimétriques (Figure 8).

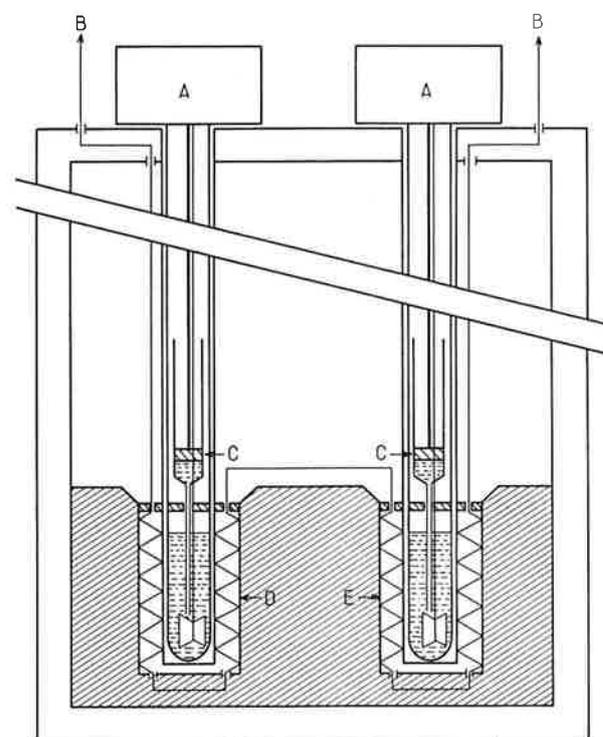


Figure 8.
Schéma du dispositif de titrage microcalorimétrique.
A : système d'injection et d'agitation. B : vers le système détecteur.
C : seringue. D : élément laboratoire. E : élément témoin.

Nous injectons la solution de réactif B, à la même vitesse, de l'ordre de 0,4 ml par heure, dans la cellule de l'élément laboratoire et dans la cellule de l'élément témoin. La première contient, initialement, un volume V de solution du réactif A, la seconde un volume V du solvant utilisé pour la préparation des deux solutions. Le réactif injecté est donc dilué simultanément dans les deux cellules, cela permet de s'affranchir pratiquement de l'effet thermique parasite lié à la dilution de ce réactif.

Il n'est pas possible de compenser l'effet thermique lié à la dilution du réactif A dans la cellule expérimentale. Dans les conditions adoptées, cette dilution n'excède pas un pour cent par heure. On a vérifié que l'effet thermique correspondant n'est pas décelable par le système détecteur utilisé.

Les thermogrammes enregistrés dans ces conditions traduisent l'évolution du débit thermique lié au déplacement des équilibres en solution au cours de l'injection lente d'une solution de réactif B dans une solution de réactif A.

Il convient de préciser que la qualité de la symétrie du dispositif a été vérifiée expérimentalement : l'injection simultanée, dans les deux cellules, d'une même solution acide à une même solution basique n'affecte pas la stabilité du zéro expérimental du système calorimétrique,

* M. Barres, J. P. Dubes, J. P. Redoute, C. Zahra et H. Tachoire.

cela pour la sensibilité utilisée (de l'ordre de $3 \mu\text{W}$ par millimètre). Pour illustrer la sensibilité de cette technique, on peut montrer le thermogramme correspondant au titrage d'une solution d'oxalate de potassium par une solution d'acide chlorhydrique (le solvant des réactifs est une solution aqueuse de chlorure de potassium 2M) (Figure 9).

L'examen de ce thermogramme met bien en évidence l'inertie du système calorimétrique détecteur. L'analyse qu'on a développée précédemment exigeant la connaissance instantanée du débit thermique dans la cellule laboratoire, il est nécessaire, dans une première étape, de « corriger » le thermogramme expérimental. Cette « correction » peut avoir lieu à posteriori : le traitement des thermogrammes fait intervenir la fonction de transfert de l'appareil, c'est-à-dire la grandeur qui caractérise la « déformation du signal » produite par le système détecteur. Elle peut aussi être obtenue directement à l'aide d'un circuit électronique disposé entre la pile thermoélectrique détectrice et le dispositif potentiométrique enregistreur.

On peut noter que l'utilisation d'une vitesse de titrage très lente permet de mettre clairement en évidence les différentes « étapes » du processus chimique.

Dans le prochain article, on tentera de préciser le domaine d'application des méthodes de détermination calorimétrique des constantes d'équilibre.

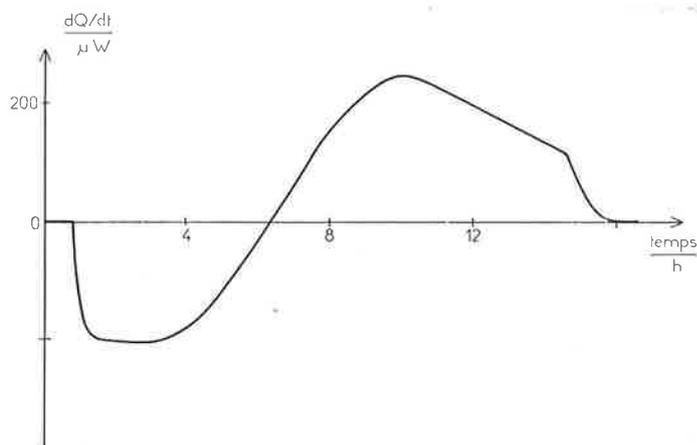


Figure 9.

Déplacement des équilibres de protonation de l'acide oxalique (milieu $[\text{K}^+] = 2 \text{ mol.l}^{-1}$) : thermogramme type.

Bibliographie

- (1) Par exemple, a) F. Becker, J. Barthel, N. G. Schmahl et H. M. Luschow, *Zeit. phys. Chem.* (Frankfurt), 1963, **37**, 52.
- b) J. J. Christensen, R. M. Izatt, L. D. Hansen et J. A. Partridge, *J. phys. Chem.*, 1966, **70**, 2003.
- c) P. Paoletti, A. Vacca et D. Arenare, *J. phys. Chem.*, 1966, **70**, 193.
- d) J. P. Belaich et J. C. Sari, *Proc. natl Acad. Sci.*, 1969, **64**, 763.
- e) G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta*, 1972, **5**, 107.
- f) T. F. Bolles et R. S. Drago, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 5015.
- g) L. Lamberts et T. Zeegers-Huyskens, *J. Chim. phys.*, 1963, **60**, 435.
- h) L. Abello et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 3752.
- i) G. Cudey, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 3177.
- j) M. Barres, J. P. Redoute, R. Romanetti, H. Tachoire et C. Zahra, *C.R. Acad. Sci.*, 1973, **276**, 363.
- M. Barres, J. P. Dubes, R. Romanetti, H. Tachoire et C. Zahra, *Thermochim. Acta*, 1975, **11**, 235.
- k) R. Olier et P. Clechet, *Bull. Soc. chim.*, 1974, p. 37.
- (2) S. Cabani et P. Gianni, *J. chem. Soc.*, 1968, p. 547.
- (3) Par exemple, J. J. Christensen, J. Ruckman, D. J. Eatough et R. M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 1972, **3**, 203, 219, 233.
- M. Barres et al., réf. (1) j.
- (4) Par exemple, T. F. Bolles et R. S. Drago, réf. (1) f.
- T. D. Epley et R. S. Drago, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 5770.
- L. Lamberts et Th. Zeegers-Huyskens, réf. (1) g.
- L. Lamberts, *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 1404.
- L. Abello et G. Pannetier, réf. (1) h.
- L. Abello, E. Picquenard, M. Kern et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 2508.
- G. Olofsson et I. Wirbrant, *Acta chem. scand.*, 1971, **25**, 1408.
- J. P. Belaich et J. C. Sari, réf. (1) d.

- (5) T. F. Bolles et R. S. Drago, réf. (1) f.
- (6) L. Lamberts et al., réf. (1) g.
- G. Berthon et O. Enea, réf. (1) e.
- (7) J. J. Christensen et al., réf. (3).
- (8) W. E. Deming, *Statistical adjustment of data*, Dover publications éd., New York, 1943.
- W. E. Wentworth, *J. chem. Ed.*, 1965, **42**, 96.
- W. E. Wentworth, W. Hirsch et E. Chen, *J. phys. Chem.*, 1967, **71**, 218.
- R. Olier, Thèse, Lyon, 1973.
- (9) W. E. Deming, réf. (8).
- H. Cramer, *The elements of probability theory*, Wiley éd., New York, 1961.
- (10) Par exemple, P. Paoletti, A. Vacca et D. Arenare, réf. (1) c.
- L. G. Sillen, *Acta chem. scand.*, 1962, **16**, 159.
- R. M. Izatt, D. Eatough, R. L. Snow et J. J. Christensen, *J. phys. Chem.*, 1968, **72**, 1208.
- (11) J. J. Christensen, R. M. Izatt et L. D. Hansen, *Rev. sci. Instr.*, 1965, **36**, 779.
- (12) I. Danielson, B. Nelander, S. Sunner et I. Wadsø, *Acta chem. scand.*, 1964, **18**, 995.
- (13) S. Sunner et I. Wadsø, *Science tools*, avril 1966.
- (14) Schlyter et L. G. Sillen, *Acta chem. scand.*, 1959, **13**, 385.
- (15) P. Paoletti, R. Usenza et A. Vacca, *Ric. scien.*, 1965, **8**, 201. (*Rendicontia chimica*).
- (16) J. P. Redoute, Thèse Marseille, 1972.
- M. Dubusc, Thèse, Marseille, 1973.
- M. Barres et al., réf. (1) j.
- (17) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson éd., Paris, 1956.
- (18) P. Leydet, Thèse, Marseille, 1963.