

# Méthodes et techniques

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

### II. Domaine d'application

par Paul Cléchet

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

et Henri Tachoire

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

Dans l'article précédent, nous avons décrit brièvement un ensemble de méthodes calorimétriques permettant, dans certains cas, une mesure directe et simultanée des constantes d'équilibre et des enthalpies de formation de complexes. L'un des avantages de ces méthodes sur d'autres, plus classiques, est lié à cette possibilité de détermination simultanée.

Cependant, les difficultés rencontrées sur le plan de la mise en œuvre technique, sur celui de l'exploitation mathématique des résultats expérimentaux, font que le domaine d'application de ces méthodes n'est pas illimité.

Le but de ce développement est de donner quelques précisions sur ce domaine d'application.

Dans l'exposé précédent, on a montré que, pour un modèle de solution donné (nombre et nature des complexes  $i$  formés à partir de deux réactifs A et B, par exemple), il est possible d'établir des relations entre les concentrations analytiques (totales)  $[A]_t$  et  $[B]_t$ , les constantes d'équilibre  $K_i$ , les accroissements d'enthalpie  $\Delta H_i$  et la quantité mesurée expérimentalement  $\left(Q \text{ ou } \frac{dQ}{dt}\right)$ . Le choix de N conditions expérimentales différentes fournit un ensemble de N équations dont la résolution permet d'évaluer  $K_i$  et  $\Delta H_i$ .

Il est clair que ce calcul est d'autant moins fragile (c'est-à-dire moins dépendant des erreurs commises sur  $[A]_t$ ,  $[B]_t$  et Q) que le traitement concerne des équations plus indépendantes les unes des autres sur le plan mathématique.

Le problème est donc de définir les conditions expérimentales correspondantes. Pour un modèle chimique donné \*, ces conditions étant connues, on pourra estimer la fiabilité des résultats obtenus à l'aide d'un appareillage déterminé (qui fait donc intervenir certaines erreurs dans la mesure de Q,  $[A]_t$  ou  $[B]_t$ ). D'une façon équivalente, on pourra apprécier les gammes de constante d'équilibre et d'enthalpie de formation accessibles par cet appareillage.

Cette démarche étant générale, on peut se demander si la technique calorimétrique pose des problèmes spécifiques, plus exactement, si elle présente des différences fondamentales par rapport aux autres techniques, la potentiométrie par exemple.

Tout dispositif calorimétrique conçu pour l'étude des complexes en solution possède deux caractéristiques essentielles.

a. sa réponse est linéaire : la quantité de chaleur Q mesurée est proportionnelle à la quantité  $n_i$  de complexe formée. Un tel dispositif

\* Défini par la valeur numérique des grandeurs  $K_i$  et  $\Delta H_i$ .

est donc, a priori, moins adapté à la mesure de faibles quantités qu'un ensemble potentiométrique dont la réponse est logarithmique ;  
*b.* sa réponse est liée à la quantité  $n_i$  de complexe formée alors qu'une électrode « répond » à l'activité des espèces libres.  
 Ces différences ont des conséquences importantes sur les domaines d'application respectifs de ces deux techniques.

### 1. La réponse calorimétrique est linéaire.

Dans la plupart des cas, il est impossible de doser de faibles quantités de complexe. La sensibilité du système détecteur impose des limites, réduites cependant dans le cas de la microcalorimétrie. La valeur limite inférieure des constantes de stabilité qu'on peut espérer atteindre dépend donc de l'appareillage, de l'enthalpie de formation des complexes concernés et de la valeur maximale des excès de réactifs utilisables (limite imposée par la solubilité des espèces ou par l'écart à l'idéalité qu'on juge acceptable).

### 2. La réponse calorimétrique est directement liée à la quantité de complexe formée.

La technique calorimétrique ne permet donc pas, a priori, de décrire des complexes de très grande stabilité. Dans ce cas, nous le verrons plus loin, les relations traduisant des conditions expérimentales initiales très différentes fournissent des équations « voisines », donc un système mathématiquement « mal conditionné » qui conduit à des résultats peu fiables. La potentiométrie, au contraire, est une technique adaptée à la mesure des constantes d'équilibre de valeur élevée : la concentration des espèces non complexées est déterminée avec une très grande sensibilité grâce au caractère logarithmique de la réponse du détecteur.

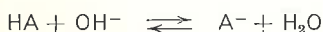
Ces caractéristiques de la méthode calorimétrique sont également celles de la spectroscopie dans l'ultra-violet ou le visible et de la résonance magnétique nucléaire. Cela explique que tous ces problèmes de fragilité des calculs, de gammes de constantes accessibles ont été essentiellement étudiés par des spectroscopistes, principalement par ceux qui, s'intéressant aux complexes moléculaires, ne disposent pas de méthodes de dosage faisant intervenir la réponse logarithmique d'un instrument.

Dans tous les cas, spectroscopie ou calorimétrie, la gamme de constantes accessibles par l'expérience de façon directe est donc bornée vers le haut et vers le bas, que les complexes soient métalliques, protonés ou moléculaires (transferts de charge, liaisons hydrogène, ...). Il est indispensable d'avoir conscience de cette limitation afin de ne pas chercher à déterminer, calorimétriquement, des constantes trop fortes ou trop faibles. Très rapidement, en dehors de la *gamme permise*, les résultats perdent le plus souvent toute signification... sans que cela apparaisse dans la suite des calculs (surtout s'ils sont faits de façon automatique). Pour éviter ces dangers, il est donc indispensable de procéder à une estimation des erreurs.

Cette limitation du domaine d'application est-elle vraiment très défavorable à la technique calorimétrique ? Pour répondre à cette question, il est nécessaire de distinguer complexes métalliques ou protonés et complexes moléculaires.

La plupart des complexes métalliques ou protonés possèdent des constantes de stabilité très faibles ou très fortes, souvent situées en dehors de la *gamme permise*. La mesure calorimétrique de ces constantes est cependant possible en faisant intervenir un équilibre dont la constante globale possède une valeur convenable (équilibre de déplacement, par exemple).

Ainsi, pour obtenir la constante de dissociation ( $K_A$ ) d'un acide faible HA, on mettra en œuvre la réaction



(dont la constante K est égale au rapport  $K_A/K_e$ ) et non la réaction directe de formation de la molécule HA).

Les complexes moléculaires ne se prêtent pas à de telles manipulations et les limites d'utilisation de la méthode calorimétrique sont alors celles qu'impose la gamme de constantes accessible. Par chance, la plupart de ces complexes possèdent des constantes de valeur moyenne comprise entre 1 et 1 000, c'est-à-dire accessibles par les « méthodes linéaires ». Cela est d'autant plus intéressant que les méthodes potentiométriques ne sont, dans ce cas, d'aucune utilité.

En définitive, quel que soit le type de complexe étudié, les limitations de la technique calorimétrique ne constituent pas un très grave inconvénient. Cependant, on ne peut se contenter de ces considérations qualitatives ; il faut parvenir à une appréciation quantitative du domaine d'application. A côté des facteurs déjà cités, valeurs numériques des constantes d'équilibre  $K_i$  et des accroissements d'enthalpie  $\Delta H_i$ , erreurs expérimentales, il intervient en effet d'autres grandeurs comme l'étendue de la gamme de concentration utilisée et le modèle de solution adopté (complexes AB,  $AB_2$ , ...). Tous ces paramètres sont étroitement liés et leur influence réciproque difficile à évaluer.

Pour éclaircir ce problème de la stabilité mathématique d'un modèle, il est nécessaire de s'intéresser d'abord au cas le plus simple, celui de la formation d'un seul complexe. Les conclusions obtenues permettront de prévoir, de façon qualitative, le comportement de modèles plus élaborés. Rien n'empêche d'ailleurs de généraliser ultérieurement l'application des développements suivants.

Reprenons (mémoire précédent) l'expression qui lie les grandeurs K et  $\Delta H$  du complexe unique AB aux variables  $[A]_t$ ,  $[B]_t$  et Q. Cette expression a été largement exploitée (1 à 5) de façon graphique (2, 4) ou par le calcul (1, 6, 7).

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

Des expressions plus simples, dérivées de (a), sont utilisées par les spectroscopistes, les conditions opératoires qu'ils utilisent permettant souvent de négliger la concentration totale de l'un des réactifs. Cela conduit, en ultra-violet ou visible, aux équations de Benesi et Hildebrand (8) ou de Scott (9) et, en résonance magnétique nucléaire, aux équations de Foster (10) ou de Hanna et Ashbaugh (11). Ces équations peuvent être traitées graphiquement, de façon simple, grâce à la linéarisation entraînée par les conditions particulières de concentration.

A ce sujet, on peut signaler que des études comparatives conduites par les équipes de Taft en résonance magnétique nucléaire, Schleyer en spectroscopie infra-rouge et Arnett en calorimétrie (3, 12) ont prouvé la cohérence des différentes méthodes d'investigation.

L'étude de la stabilité mathématique d'un système d'équations du type (a) (équations correspondant à des conditions opératoires différentes) se trouve facilitée par l'introduction de la fraction complexée  $\alpha$  de l'un des réactifs, A par exemple. Comme

$$\alpha = \frac{[AB]}{[A]_t}$$

et

$$Q = [AB]V \cdot \Delta H \quad [AB] = K[A][B],$$

on peut obtenir l'expression normalisée

$$\alpha = \frac{K[B]}{1 + K[B]} \quad (b)$$

Sur le graphe représentant  $\alpha$  en fonction de  $[B]$ , figure 1, chaque condition expérimentale particulière, c'est-à-dire chaque équation du système à résoudre, est représentée par un point. Ces équations sont d'autant plus indépendantes et conduisent donc à un résultat d'autant plus fiable que les points expérimentaux sont plus « étalés » sur la courbe. Les exigences que doivent satisfaire les conditions expérimentales pour conduire à une bonne estimation de K et  $\Delta H$  apparaissent sans ambiguïté sur le graphe.

Deux régions sont a priori dangereuses à exploiter, celles qui correspondent à des valeurs très faibles ou très fortes de la fraction complexée  $\alpha$  ( $\alpha < 0,1$  et  $\alpha > 0,9$ ). Dans les deux cas, les portions de graphe sont pratiquement linéaires ( $\alpha \sim K[B]$ ,  $\alpha \sim 1$ ) et les équations représentant des conditions expérimentales différentes sont donc équivalentes.

La région intermédiaire ( $0,1 < \alpha < 0,9$ ) possède une courbure prononcée, c'est la partie la plus intéressante à exploiter car cette courbure résulte de la présence du terme  $K[B]$  au numérateur de l'expression (b).

La fiabilité du calcul est ainsi liée à l'étalement des points expérimentaux sur le graphe, donc à l'étendue du domaine de variation de  $\alpha$  et  $[B]$  dans la série de mesures exploitées.

Considérons successivement chacune de ces variables.

### 1. Pour la fraction complexée $\alpha$ , le problème est simple car son domaine de variation est naturellement borné par les valeurs 0 et 1.

Les conditions expérimentales doivent être choisies de façon que la fraction complexée de B (ou A) varie le plus largement possible dans cet intervalle. L'importance de cette exigence, entrevue par Person (13), n'a pas échappé ni à Deranleau (14) ni à Tamres (15) pour les méthodes spectroscopiques.

L'obtention d'une gamme de variation très large pour  $\alpha$  est-elle toujours possible ?

Considérons le diagramme de Tyrrell (25) déjà évoqué dans l'article précédent. Ce diagramme représente les variations de la quantité  $\alpha = Q/n_{At} \cdot \Delta H$  en fonction du rapport  $[B]_t/[A]_t$  ; c'est donc, dans le

cas de l'addition continue d'un réactif B à une quantité déterminée de A, une excellente image du déroulement de la manipulation (analyse thermométrique). On constate que si la constante K diminue, les graphes sont de plus en plus « plats » (figure 2). Cela correspond, dans le diagramme de la figure 1, à un étalement de plus en plus grand des ordonnées vers la droite. Au fur et à mesure que la constante d'équilibre K diminue, il faut un excès de réactif B de plus en plus grand

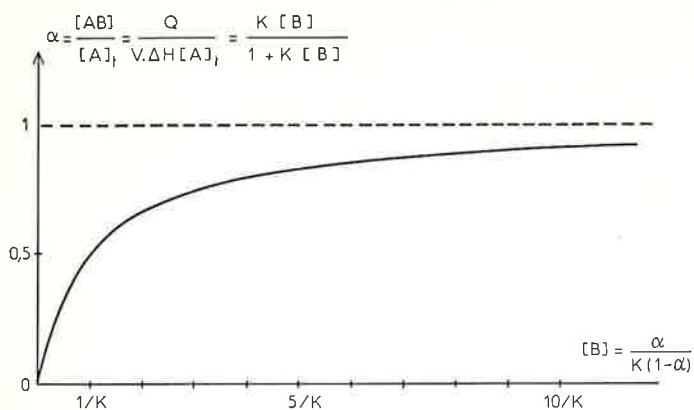


Figure 1.

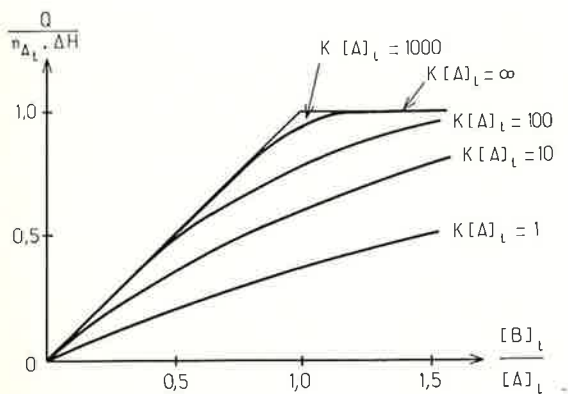


Figure 2.

Influence de la constante d'équilibre sur l'allure des thermogrammes. (Diagramme adapté de l'ouvrage de Tyrrell et Beezer) (25).

Tableau 1.

K \ alpha	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	0,70	0,90
10 <sup>-2</sup>	1 + $\frac{[A]_t}{100}$	5 + $\frac{[A]_t}{20}$	11 + $\frac{[A]_t}{10}$	25 + $\frac{[A]_t}{5}$	43 + 0,3[A] <sub>t</sub>	100 + 0,5[A] <sub>t</sub>	230 + 0,7[A] <sub>t</sub>	900 + 0,9[A] <sub>t</sub>
10 <sup>-1</sup>	0,1 + $\frac{[A]_t}{100}$	0,5 + $\frac{[A]_t}{20}$	1,1 + $\frac{[A]_t}{10}$	2,5 + $\frac{[A]_t}{5}$	4,3 + 0,3[A] <sub>t</sub>	10 + 0,5[A] <sub>t</sub>	23 + 0,7[A] <sub>t</sub>	90 + 0,9[A] <sub>t</sub>
5 · 10 <sup>-1</sup>	0,02 + $\frac{[A]_t}{100}$	0,1 + $\frac{[A]_t}{20}$	0,22 + $\frac{[A]_t}{10}$	0,5 + $\frac{[A]_t}{5}$	0,86 + 0,3[A] <sub>t</sub>	2 + 0,5[A] <sub>t</sub>	4,7 + 0,7[A] <sub>t</sub>	18 + 0,9[A] <sub>t</sub>
1	0,01 + $\frac{[A]_t}{100}$	0,05 + $\frac{[A]_t}{20}$	0,11 + $\frac{[A]_t}{10}$	0,25 + $\frac{[A]_t}{5}$	0,43 + 0,3[A] <sub>t</sub>	1 + 0,5[A] <sub>t</sub>	2,3 + 0,7[A] <sub>t</sub>	9 + 0,9[A] <sub>t</sub>
10	10 <sup>-3</sup> + $\frac{[A]_t}{100}$	5 · 10 <sup>-3</sup> + $\frac{[A]_t}{20}$	1,1 · 10 <sup>-2</sup> + $\frac{[A]_t}{10}$	2,5 · 10 <sup>-2</sup> + $\frac{[A]_t}{5}$	4,3 · 10 <sup>-2</sup> + 0,3[A] <sub>t</sub>	10 <sup>-1</sup> + 0,5[A] <sub>t</sub>	0,23 + 0,7[A] <sub>t</sub>	0,9 + 0,9[A] <sub>t</sub>
10 <sup>2</sup>	10 <sup>-4</sup> + $\frac{[A]_t}{100}$	5 · 10 <sup>-4</sup> + $\frac{[A]_t}{20}$	1,1 · 10 <sup>-3</sup> + $\frac{[A]_t}{10}$	2,5 · 10 <sup>-3</sup> + $\frac{[A]_t}{5}$	4,3 · 10 <sup>-3</sup> + 0,3[A] <sub>t</sub>	10 <sup>-2</sup> + 0,5[A] <sub>t</sub>	2,3 · 10 <sup>-2</sup> + 0,7[A] <sub>t</sub>	9 · 10 <sup>-2</sup> + 0,9[A] <sub>t</sub>
10 <sup>3</sup>	10 <sup>-5</sup> + $\frac{[A]_t}{100}$	5 · 10 <sup>-5</sup> + $\frac{[A]_t}{20}$	1,1 · 10 <sup>-4</sup> + $\frac{[A]_t}{10}$	2,5 · 10 <sup>-4</sup> + $\frac{[A]_t}{5}$	4,3 · 10 <sup>-4</sup> + 0,3[A] <sub>t</sub>	10 <sup>-3</sup> + 0,5[A] <sub>t</sub>	2,3 · 10 <sup>-3</sup> + 0,7[A] <sub>t</sub>	9 · 10 <sup>-3</sup> + 0,9[A] <sub>t</sub>
10 <sup>4</sup>	10 <sup>-6</sup> + $\frac{[A]_t}{100}$	5 · 10 <sup>-6</sup> + $\frac{[A]_t}{20}$	1,1 · 10 <sup>-5</sup> + $\frac{[A]_t}{10}$	2,5 · 10 <sup>-5</sup> + $\frac{[A]_t}{5}$	4,3 · 10 <sup>-5</sup> + 0,3[A] <sub>t</sub>	10 <sup>-4</sup> + 0,5[A] <sub>t</sub>	2,3 · 10 <sup>-4</sup> + 0,7[A] <sub>t</sub>	9 · 10 <sup>-4</sup> + 0,9[A] <sub>t</sub>

pour que alpha atteigne des valeurs suffisantes. La valeur de [B]<sub>t</sub> ne pouvant excéder une certaine limite, liée soit à la solubilité de l'espèce B soit à l'importance de l'écart à l'idéalité que présente la solution lorsque la concentration des espèces croît, on voit que le domaine de variation possible de la fraction alpha diminue au fur et à mesure que K diminue. C'est ce qu'illustre le tableau I. Ce tableau donne les valeurs de [B]<sub>t</sub> correspondant à des valeurs données de alpha, cela pour des valeurs de K comprises entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>4</sup> (les concentrations utilisées sont les molarités). Les valeurs numériques de [B]<sub>t</sub> sont déduites de l'expression

$$[B]_t = [B] + [AB] = \frac{\alpha}{K(1-\alpha)} + \alpha[A]_t$$

On voit que, pour une concentration maximale admissible de B égale à une mole par litre, alpha ne peut en aucun cas dépasser 0,1 lorsque K est voisin de 0,1, 0,3 lorsque K atteint 0,5.

Pour de faibles valeurs de la constante K, les limites de la méthode apparaissent donc liées à la trop faible étendue du domaine de variation de alpha. Quelle que soit la qualité de l'appareillage utilisé, il est peu sage de vouloir déterminer des constantes inférieures à 0,5 ou 1.

Dans ce domaine des complexes de faible stabilité, il apparaît d'ailleurs une autre difficulté : une faible valeur de l'accroissement d'enthalpie Delta H accompagne souvent une faible valeur de K. L'incertitude sur les mesures calorimétriques aggrave alors le problème. Cabani et Gianni (16) ont été les premiers à relever cette difficulté.

La fragilité du calcul liée à une étendue trop faible du domaine de variation de alpha a une autre conséquence : on peut montrer que, dans ces conditions, un modèle de complexe 1 : 1 rend toujours compte de façon satisfaisante d'un ensemble de données expérimentales [que le complexe AB soit ou non la seule espèce complexée en solution (14, 15)]. La qualité de l'ajustement des résultats expérimentaux étant, le plus souvent, le seul critère de validité d'un modèle, on voit les difficultés que cela entraîne pour l'étude éventuelle de complexes « successifs »...

Toutes les études publiées jusqu'à présent (17, 18, 23) se rejoignent : les méthodes linéaires d'analyse, la calorimétrie par exemple, sont peu « sensibles » ; une très grande qualité des manipulations et une large variation de la fraction complexée alpha sont indispensables si l'on souhaite obtenir des résultats présentant quelque garantie.

2. *Considérons maintenant les variations de la concentration [B]<sub>t</sub>.* Lorsque la constante d'équilibre K possède une valeur élevée, il n'y a aucune difficulté à faire varier la fraction alpha dans un large domaine comme le recommande Deranleau (14), entre 0,1 et 0,9 par exemple (tableau I). Dans ce cas, lorsque [B]<sub>t</sub> est inférieur à [A]<sub>t</sub>, tout le

réactif B est pratiquement complexé et la concentration [B] sensiblement nulle. Les ordonnées du graphe  $\alpha = f([B])$  sont alors « écrasées » vers la gauche. Dans le diagramme de Tyrrell (figure 2), le graphe correspondant est constitué par deux segments linéaires reliés par une partie curviligne, donc exploitable, d'autant plus réduite que la constante K est élevée. Les conditions opératoires, satisfaisantes en ce qui concerne le domaine de variation de  $\alpha$ , sont défavorables quant à celui de la concentration [B]. Les équations traduisant les différentes conditions opératoires deviennent très voisines, le système mal conditionné et le calcul de K fragile. Dans le diagramme de Tyrrell, à des valeurs de K différentes correspondent des graphes indiscernables les uns des autres.

Pour de faibles valeurs de la constante K, le domaine d'application de la calorimétrie a pu être déduit de considérations sur la gamme décrite par la fraction complexée  $\alpha$ . Pour des valeurs élevées de K, il est impossible d'utiliser la même démarche en considérant le domaine de variation de la concentration [B], celui-ci n'étant pas limité naturellement; il est délicat de faire une hypothèse sur l'étendue que doit avoir cette variation pour que le calcul de K et  $\Delta H$  soit fiable.

Il faut donc opérer différemment et trouver le moyen d'évaluer l'influence des erreurs (liées à la mesure des concentrations et surtout des quantités de chaleur) sur l'incertitude qui affecte les résultats obtenus pour K et  $\Delta H$ .

Nous pourrions ainsi connaître la limite supérieure de la constante K au delà de laquelle cette incertitude ne peut être tolérée. Pour que l'étendue de la gamme de variation de  $\alpha$  n'intervienne pas, il faut disposer d'un ensemble de données qui corresponde à des valeurs de  $\alpha$  étalées au maximum dans l'intervalle 0-1. Étant donné l'importance relative des erreurs calorimétriques par rapport aux erreurs sur les concentrations  $[A]_i$  et  $[B]_i$ , nous ne ferons intervenir que les premières.

On peut envisager deux façons de résoudre le problème

1. Pour un couple de valeurs de K et  $\Delta H$ , on peut calculer la quantité de chaleur Q développée par la formation du complexe dans chacune des conditions opératoires choisies. En affectant à ces quantités Q une erreur donnée, on peut alors calculer, à l'aide d'une méthode itérative, les grandeurs K et  $\Delta H$  correspondant au nouvel ensemble de données (7) et obtenir, par inversion de la matrice si l'on utilise la méthode des moindres carrés, la variance de K et  $\Delta H$  (21). Après avoir choisi une limite supérieure pour les incertitudes  $\Delta K$  et  $\Delta(\Delta H)$ , on peut répéter cette démarche pour des valeurs croissantes de K et  $\Delta H$ . On obtient alors, pour ces grandeurs, les valeurs maximales accessibles.

La difficulté de cette méthode est liée à l'introduction d'erreurs distribuées de façon aléatoire pour que seules soient altérées les variances de K et  $\Delta H$  et non les valeurs numériques calculées (il faut disposer d'un ensemble de données expérimentales correspondant à des valeurs de  $\alpha$  réparties symétriquement par rapport à 0,5).

En réalité, il est très difficile d'affecter aux quantités de chaleur Q des erreurs qui n'obéissent pas à une systématique quelconque et les conclusions sont, de ce fait, faussées. Dans le titrage thermométrique, les deux réactifs ne jouent pas un rôle identique et les concentrations utilisées pour A et B ne varient pas de façon symétrique. Le problème est donc en partie masqué et il est tentant de discuter l'influence des erreurs introduites même si elles ne sont pas distribuées de façon aléatoire. C'est ce qu'on fait Christensen et ses collaborateurs (19) (dont les résultats ont été discutés (16)) ainsi que Bowen et ses collaborateurs, sous une forme voisine, pour la spectroscopie dans l'ultraviolet (20).

En calorimétrie, les conditions opératoires sont souvent choisies de façon que la fraction  $\alpha$  décrive une gamme symétrique par rapport à la valeur 0,5. On a montré précédemment que c'était souhaitable. Le problème lié au choix de la méthode de distribution des erreurs est alors critique; si le caractère aléatoire de celle-ci n'est pas respecté, le nombre des données et leur distribution jouent un rôle déterminant. Il est préférable (24) de mettre en œuvre une méthode différente si l'on veut se libérer de cette difficulté.

La méthode que nous décrivons ci-dessous répond à ce problème; elle dérive de la méthode Pitt-mapping proposée par Sillen (22) et procède d'une démarche inverse de la précédente (24).

2. Pour un couple de valeurs données de K et  $\Delta H$ , on calcule, comme précédemment, les conditions opératoires correspondant à une série de mesures liées à une variation de  $\alpha$  dans le domaine compris entre 0,1 et 0,9. On fait varier ensuite, avec un pas donné, les valeurs numériques de K et  $\Delta H$  qui prennent ainsi des valeurs K' et  $\Delta H'$ . Pour chacun de ces couples, on calcule les valeurs correspondantes des quantités

de chaleur Q et de la grandeur U représentant l'erreur relative globale (sur Q) résultant des différences entre K' et K,  $\Delta H'$  et  $\Delta H$ .

$$U = \sqrt{\sum_{i=1}^{i=m} \left( \frac{Q(K', \Delta H') - Q(K, \Delta H)}{Q(K, \Delta H)} \right)^2 / (m - 2)}$$

En étudiant la variation de U en fonction de K et  $\Delta H$ , dans un système d'axes rectangulaires, on obtient une surface qui représente l'interdépendance des erreurs relatives sur Q et des valeurs de K et  $\Delta H$ . L'intersection de cette surface avec des plans horizontaux fournit des graphes qu'on peut projeter dans le plan (K,  $\Delta H$ ) (figure 3). L'ordonnée de chacun des plans horizontaux correspond à un niveau d'erreur relative donné. La courbe projetée associée permet donc d'obtenir, pour ce niveau, les valeurs maximales et minimales de K et  $\Delta H$ , qu'on peut espérer obtenir.

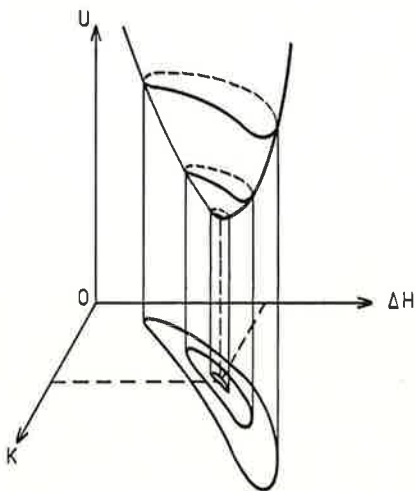


Figure 3.

Surface d'erreur et projection des lignes de niveau sur le plan (K,  $\Delta H$ ) [extrait de (24)].

Pour un dispositif expérimental donné, c'est-à-dire pour une valeur estimée du rapport  $\frac{\Delta Q}{Q}$ , il est ainsi possible d'obtenir la gamme accessible pour K et  $\Delta H$ , compte tenu de l'erreur jugée acceptable.

Inversement, pour un complexe donné, il est possible de prévoir le niveau de qualité que doivent atteindre les mesures calorimétriques pour que l'incertitude affectant K et  $\Delta H$  n'excède pas une certaine limite.

Pour une concentration  $[A]_i$  égale à 0,1 mole par litre, valeur minimale dans le cas d'un complexe organique (volatilité, présence éventuelle

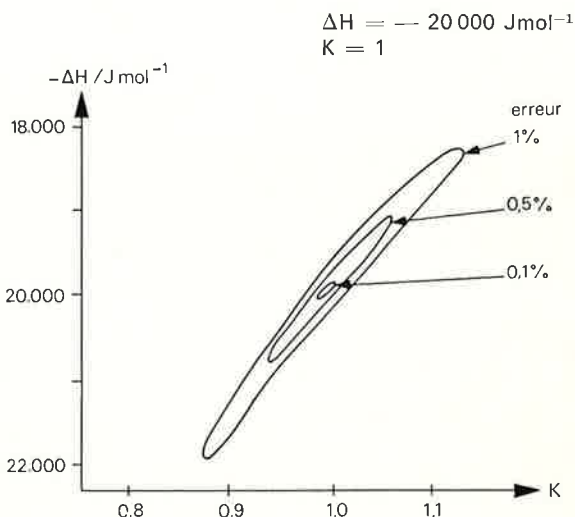


Figure 4.

Projection des lignes de niveau d'erreur sur le plan (K,  $\Delta H$ ) [extrait de (24)].

d'impuretés), les courbes de niveau correspondant, pour U, aux valeurs 1 %, 0,5 % et 0,1 % ont l'allure d'ellipsoïdes (figure 4). Ces graphes se déforment au fur et à mesure que la constante de stabilité K augmente. A partir de ces diagrammes, il est possible d'estimer les erreurs relatives  $\Delta K/K$  et  $\Delta(\Delta H)/\Delta H$  et de tracer les diagrammes représentant la variation de ces grandeurs en fonction de Log K (figures 5 et 6; graphe A, 1 %; graphe B, 0,5 %; graphe C, 0,1 %).

On constate que l'erreur commise sur la constante de stabilité croît très rapidement avec K et devient rapidement inacceptable. Lorsque K est de l'ordre de  $10^9$ , cette erreur peut atteindre 30 à 40 % même si les mesures calorimétriques sont de très haute qualité ( $\Delta Q/Q \sim 0,1 \%$ ). Comme l'a montré Tyrrell (25), à une valeur donnée du produit  $K[A]_t$ , correspondent des graphes de titrage identiques (figure 2). Si l'on utilise, pour la concentration  $[A]_t$ , une valeur dix fois plus petite, la valeur limite de K accessible est multipliée par 10. Ces estimations, plus pessimistes que celles de Christensen, rejoignent celles de Cabani et Gianni (16).

L'asymétrie constatée dans l'évolution des intervalles de confiance est d'autant plus marquée que la valeur de K est élevée. Cela résulte

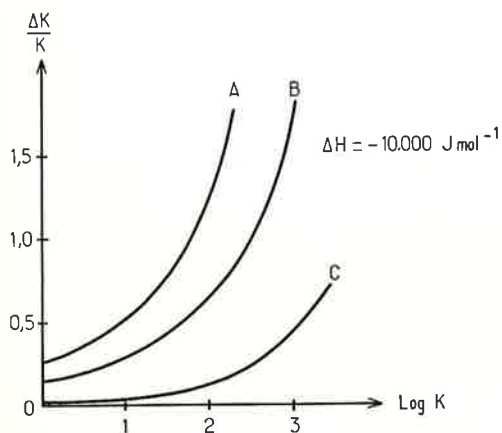


Figure 5.  
Variation de l'erreur relative  $\frac{\Delta K}{K}$  avec K [extrait de (24)].

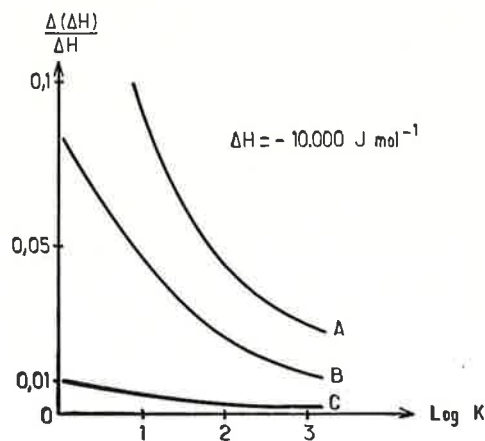


Figure 6.  
Variation de l'erreur relative  $\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H}$  avec K [extrait de (24)].

de la forme analytique de l'équation de Drago utilisée : pour les fortes valeurs de K, les erreurs sont donc plutôt commises par excès que par défaut.

\* \* \*

En conclusion, il paraît peu recommandé d'envisager, avec un appareillage classique, la mesure calorimétrique directe de constantes d'équilibre dont la valeur excède de beaucoup  $10^8$ . L'utilisation d'un dispositif expérimental très élaboré (titrage microcalorimétrique par exemple) permet parfois de reculer quelque peu cette limite. Dans tous les cas cependant, il est indispensable de contrôler a posteriori que la fraction complexée  $\alpha$  varie dans un large domaine, surtout lorsque c'est un titrage thermométrique qui est mis en œuvre.

Il est évident que les modèles de solution qui font intervenir plusieurs complexes conduisent à des calculs dont la fragilité augmente de façon considérable par rapport au modèle simple 1 : 1. La fiabilité des calculs diminue donc et il semble nécessaire de se montrer très réservé quant au degré de confiance qu'on peut alors accorder aux méthodes de dosage linéaire.

## Bibliographie

- (1) J. J. Christensen, J. Ruckman, D. J. Eatough et R. M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 1973, **3**, 203.
- D. J. Eatough, J. J. Christensen et R. M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 1973, **3**, 219.
- D. J. Eatough, R. M. Izatt et J. J. Christensen, *Thermochim. Acta*, 1973, **3**, 233.
- (2) T. F. Bolles et R. S. Drago, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 5015.
- T. D. Epley et R. S. Drago, *J. amer. chem. Soc.*, 1963, **60**, 435.
- (3) E. M. Arnett, T. S. Murphy, P. V. Schleyer et L. Joris, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 5955.
- E. M. Arnett, L. Joris, E. Mitchell, T. S. Murphy, T. M. Gorries et P. V. Schleyer, *J. amer. chem. Soc.*, 1970, **92**, 2365.
- E. M. Arnett, W. G. Bentruide, J. J. Burke et P. Mc Duggleby, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 1541.
- (4) L. Lamberts et Th. Zeegers-Huyskens, *J. Chim. phys.*, 1963, **60**, 435.
- L. Lamberts, *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 1404.
- (5) L. Abello et G. Pannetier, *Bull. Soc. Chim.*, 1967, p. 3752.
- (6) W. C. Herdon, J. Feuer et R. E. Mitchell, *Chem. Comm.*, 1971, p. 435.
- (7) R. Olier, Thèse de spécialité, Lyon, 1973.
- R. Olier et P. Clechet, *Bull. Soc. chim.*, 1974, p. 37.
- (8) H. A. Benesi et J. H. Hildebrand, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 2703.
- (9) R. L. Scott, *Rec. Trav. chim.*, 1956, **75**, 787.
- (10) R. Foster et C.A. Fyfe, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, p. 1626.
- B. Dodson, R. Foster et A. A. S. Bright, *J. chem. Soc.*, 1971, p. 1283.
- (11) N. M. Hanna et A. L. Ashbaugh, *J. phys. Chem.*, 1967, **68**, 811.

- (12) D. Gurga, R. W. Taft, L. Joris et P. V. Schleyer, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 5955.
- (13) W. B. Person, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 165.
- (14) D. A. Deranleau, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 4044.
- (15) R. A. La Budde et M. Tamres, *J. phys. Chem.*, 1970, **74**, 4009.
- (16) S. Cabani et P. Gianni, *J. chem. Soc.*, 1968, p. 547.
- (17) G. D. Johnson et R. E. Bowen, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 1655.
- (18) C. C. Thomson Jr., *Can. J. Chem.*, 1969, **47**, 2605.
- (19) J. J. Christensen, D. P. Wrathall et R. M. Izatt, *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 175.
- J. J. Christensen, D. P. Wrathall, J. O. Oscarson et R. M. Izatt, *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 1713.
- J. J. Christensen, J. M. Ritting et R. M. Izatt, *J. chem. Soc.*, 1969, p. 861.
- (20) K. Conrow, G. D. Johnson et R. E. Bowen, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 1025.
- (21) W. E. Wentworth, *J. chem. Ed.*, 1965, **42**, 96.
- (22) D. Dyrssen, N. Ingri et L. G. Sillen, *Acta chem. Scand.*, 1961, **15**, 964.
- L. G. Sillen, *Acta chem. Scand.*, 1962, **16**, 159.
- N. Ingri et L. G. Sillen, *Acta chem. Scand.*, 1962, **16**, 173.
- L. G. Sillen, *Acta chem. Scand.*, 1964, **18**, 1085.
- P. Paoletti, A. Vacca et D. Arenare, *J. phys. Chem.*, 1966, **70**, 193.
- (23) P. R. Hammond, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 479.
- M. Tamres, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **65**, 654.
- E. L. Heric, *J. phys. Chem.*, 1969, **73**, 3496.
- (24) R. Olier et P. Clechet, *Thermochim. Acta*, 1974, **8**, 249.
- (25) H. J. V. Tyrrell et A. E. Beezer, *Thermometric titrimetry*, Chapman et Hall éd., Londres, 1968.