

DÉTERMINATION SIMULTANÉE DE CONSTANTES ET D'ENTHALPIES DE POLYCOMPLEXATION PAR VOIE CALORIMÉTRIQUE DIRECTE

G. BERTHON ET O. ENEA

Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022-Poitiers (France)

(Reçu le 21 avril 1972)

ABSTRACT

An experimental method for the simultaneous determination of the constants (β_n) and the standard enthalpies of formation (ΔH_n^0) of polycomplexes is proposed.

From direct calorimetric measurements on solutions containing different concentrations of the central group, the method allows the determination of the required parameters without provisional estimation and, therefore, without the *a priori* necessity for the use of a computer.

Using the complexation of the Ag^+ ion with pyridine as an example, our results show good agreement with those previously obtained by other authors, who especially used more complicated methods of simultaneous refinements.

RÉSUMÉ

Une méthode expérimentale de détermination simultanée des constantes (β_n) et des enthalpies standard (ΔH_n^0) de formation des polycomplexes est ici proposée.

Elle permet, à partir de mesures calorimétriques directes effectuées sur des solutions contenant des concentrations différentes de groupe central, d'obtenir les paramètres cherchés sans aucune estimation provisoire, sans même nécessiter *a priori* l'emploi d'un ordinateur.

L'exemple de la complexation de l'ion Ag^+ par la pyridine met en évidence la bonne concordance de nos résultats avec ceux obtenus antérieurement par d'autres auteurs, qui avaient utilisé notamment des méthodes plus compliquées d'affinages simultanés.

INTRODUCTION

Le calcul des enthalpies standard ΔH_n^0 de formation des polycomplexes à partir de données calorimétriques directes revient, d'une manière générale, à résoudre

un système d'équations de forme

$$\overline{\Delta H} = \sum_1^N \Delta H_n^0 \alpha_n = \frac{\sum_1^N \Delta H_n^0 \beta_n [A]^n}{\sum_0^N \beta_n [A]^n} \quad (1)$$

où $\overline{\Delta H}$ est l'enthalpie moyenne de formation d'une mole complexée, α_n le degré de formation d'un complexe d'ordre n et $[A]$ la concentration d'équilibre du coordinat.

La connaissance préalable des constantes de stabilité β_n des espèces en présence simplifie le problème¹, mais suppose que l'on puisse d'abord étudier le système par une méthode d'un autre type, électrochimique par exemple^{2,3}.

Tirant parti des progrès manifestes des mesures calorimétriques d'une part, de l'emploi généralisé des ordinateurs d'autre part, divers auteurs⁴⁻⁷ ont pu mettre au point des programmes susceptibles de calculer simultanément les enthalpies ΔH_n^0 et les constantes β_n à partir de données issues de ce seul genre de mesures.

La poursuite d'un tel calcul nécessite généralement l'affinage, par une suite d'itérations successives et à tour de rôle, d'estimations initiales parfois grossières des paramètres recherchés : il se peut en pareil cas, notamment quand les mesures sont effectuées à concentration constante de l'un des réactifs (groupe central ou coordinat), que l'on obtienne la coïncidence des données fournies par l'expérience avec des résultats finaux peu significatifs du point de vue physique, ou même tout à fait fictifs^{6,8}.

Nous proposons ici une méthode expérimentale de détermination simultanée des grandeurs β_n et ΔH_n^0 , à partir de seules mesures calorimétriques effectuées à différentes concentrations du groupe central et dont l'application ne comporte aucune estimation provisoire.

De plus, comme elle fournit successivement les paires de données $\{\bar{n}, [A]\}$ (\bar{n} étant le degré de formation du système), puis $\{\overline{\Delta H}, [A]\}$, l'emploi d'un ordinateur n'est *a priori* pas indispensable : il existe déjà, en effet, des méthodes graphiques appropriées à l'exploitation de tels types de données.

À titre d'exemple, nous avons étudié le système Ag^+ -pyridine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Principe de la méthode

L'enthalpie moyenne de formation $\overline{\Delta H}$ d'une mole complexée s'obtient expérimentalement au moyen de la relation

$$\overline{\Delta H} = \frac{Q_c}{C_B \cdot V} \quad (2)$$

où Q_c est la chaleur absorbée par le système due aux réactions s'effectuant entre le groupe central B et le coordinat A (correction faite de la dilution), C_B la concentration globale de groupe central et V le volume de la phase.

Toutefois, la précédente relation (1) montre qu'elle n'est, en réalité, fonction que de la seule concentration $[A]$ en coordinaat à l'équilibre.

Il est dès lors possible d'imaginer des solutions qui, bien qu'ayant des valeurs différentes de C_B , comme de C_A (C_A représentant la concentration totale de coordinaat), auraient en commun des valeurs identiques de $\overline{\Delta H}$ et de $[A]$, donc de \bar{n} , puisque cette variable, elle aussi, n'est fonction que de $[A]$.

Cette dernière propriété avait suggéré à Bjerrum⁹ l'appellation de solutions "correspondantes", le tracé linéaire des diverses valeurs de C_A en fonction de celles de C_B permettant d'ailleurs¹⁰ d'obtenir $[A]$ comme ordonnée à l'origine et \bar{n} comme pente.

Ce principe a ensuite été utilisé par d'autres auteurs¹¹ en vue notamment de l'exploitation de mesures spectroscopiques, le coefficient d'absorption moyen $\bar{\epsilon}$ étant une variable dépendante de même type mathématique que \bar{n} (ou ici $\overline{\Delta H}$).

Du point de vue de la pratique calorimétrique, il devient donc nécessaire, dans un premier temps, de mesurer les chaleurs Q_c absorbées, dans une série de solutions contenant des concentrations C_B différentes, par suite de l'accroissement des concentrations totales C_A du coordinaat dans chacune d'elles.

En portant ensuite sur un graphe les valeurs $\overline{\Delta H}$ correspondantes en fonction de C_A , il est aisé de relever, sur les courbes ainsi obtenues, des couples de concentrations $\{C_A, C_B\}$ relatifs à des solutions ayant en commun un même $\overline{\Delta H}$.

Les droites résultant du tracé ultérieur des valeurs de C_A en fonction de celles de C_B et dont l'équation est

$$C_A = [A] + \bar{n} \cdot C_B \quad (3)$$

permettent de déterminer, pour chaque valeur de $\overline{\Delta H}$ choisie, les valeurs correspondantes de $[A]$ et de \bar{n} .

On obtient finalement deux séries de paires de données $\{\bar{n}, [A]\}$ et $\{\overline{\Delta H}, [A]\}$, que l'on peut, par conséquent, exploiter séparément, en vue d'obtenir les valeurs des constantes β_n , puis celles des enthalpies standard ΔH_n^0 recherchées.

Technique et appareillage

Nous avons effectué nos expériences à 25°C, au moyen d'un calorimètre CRMT (Setaram), dans une salle thermostatée à 23°C.

L'appareil a été étalonné avec un ensemble EIP30 et une cellule à résistance électrique (Setaram) spécialement conçus à cet effet. Cet étalonnage a en outre été contrôlé en mesurant des chaleurs de réactions déjà connues (dissolution de KCl dans l'eau, neutralisation d'un acide fort par une base forte).

Les flux thermiques ont été enregistrés au moyen d'un dispositif Graphirac (Sefram) dont la précision maximum est de 1 $\mu V/mm$, puis intégrés graphiquement avec un planimètre Morin (Paris).

Le réactif à introduire dans la cellule a toujours été maintenu à la température de $25 \pm 0,1$ °C.

La pyridine, de marque Prolabo pour analyses, a été dosée par voie potenti-

métrique avant son utilisation. Le nitrate d'argent était lui aussi de marque Prolabo pour analyses, le nitrate de potassium, incorporé à chaque solution à seule fin de maintenir sa force ionique constante ($\mu = 0,5M$), étant de marque Merck pour analyses.

Afin d'obtenir des concentrations globales de groupe central rigoureusement identiques dans une même série de solutions, le coordinat a été primitivement introduit (volume initial, 90 ml) dans la cellule (de type Setaram à circulation de fluide de 35 mm de diamètre). Les additions discontinues (1 ml) de nitrate d'argent ont été effectuées au moyen d'une burette à piston Prolabo à lecture numérique dont la précision absolue était de $\pm 0,001$ ml.

Dans ces conditions, la précision des mesures thermiques a été nettement meilleure que 1%.

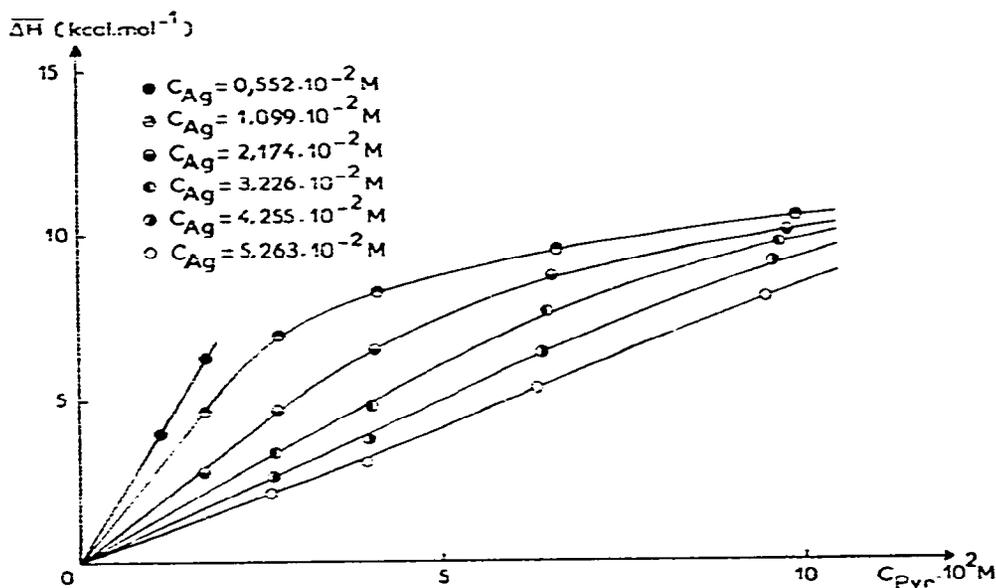


Fig. 1. Détermination expérimentale des courbes $\overline{\Delta H} = f(C_A)$.

RESULTATS

Pour illustrer notre méthode, nous avons donc choisi le système Ag^+ -pyridine. Il a en effet été largement utilisé par de précédents auteurs^{4,5} comme exemple d'application de programmes de calcul simultané de constantes et d'enthalpies de complexation; leurs résultats pouvaient dès lors se prêter à des comparaisons intéressantes avec ceux obtenus dans la présente étude.

La Fig. 1 représente les six courbes $[\overline{\Delta H} = f(C_A)]$ que nous avons déterminées, chacune étant affectée de la concentration C_B qui lui correspond.

La Fig. 2 représente une partie du graphe des courbes $C_A = f(C_B)$ tracées pour déterminer les couples de données $\{\bar{n}, [A]\}$, les valeurs de $\overline{\Delta H}$ qui s'y rapportent étant exprimées en $kcal.mol^{-1}$.

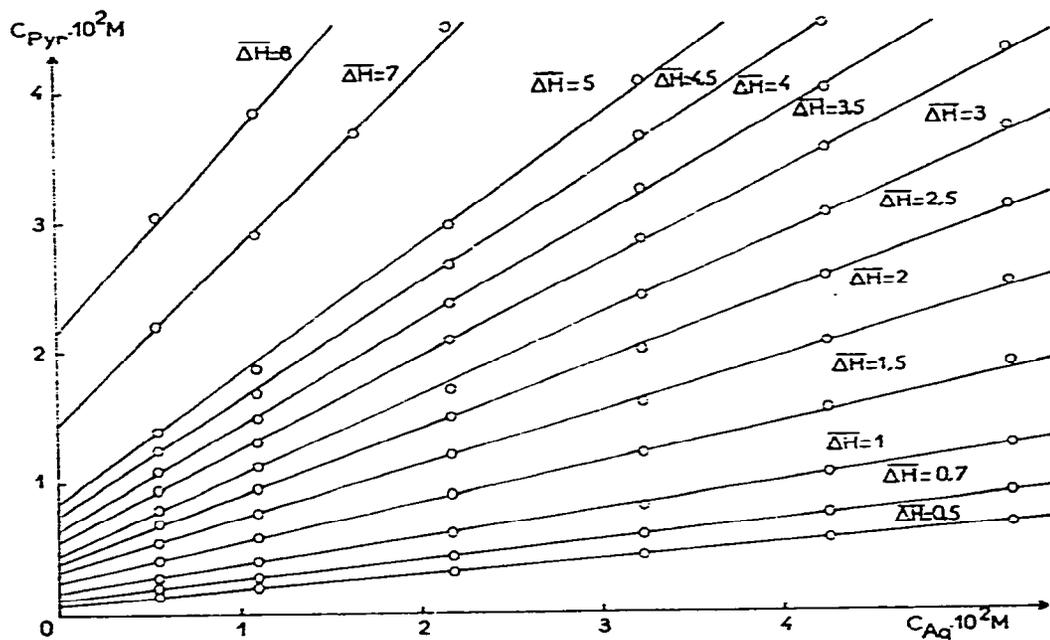


Fig. 2. Calcul des données $[A]$ et \bar{n} au moyen des courbes $C_A = f(C_B)$; les valeurs de $\overline{\Delta H}$ étant exprimées en kcal.mol^{-1} .

La Fig. 3 représente les données $\{\bar{n}, p[A]\}$ et $\{\overline{\Delta H}, p[A]\}$, les points matérialisés correspondant aux déterminations expérimentales directes.

Pour calculer les constantes de stabilité β_1 et β_2 , les données $\{\bar{n}, [A]\}$ ont d'abord été exploitées par la méthode de Scatchard¹² ainsi que l'indique la Fig. 4, puis par la méthode des moindres carrés¹³.

Le Tableau I rassemble les valeurs logarithmiques des constantes ainsi obtenues, et les compare à quelques-unes de celles trouvées dans la littérature.

TABLEAU I

CONSTANTES DE STABILITÉ DES COMPLEXES DU SYSTÈME
 Ag^+ -PYRIDINE DÉTERMINÉES À 25°C

$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	Méthode expérimentale	Méthode numérique	Observations
2,08	4,13	calorimétrie	Scatchard ¹²	$\mu = 0,5$; nos résultats
$2,04 \pm 0,02$	$4,12 \pm 0,02$	calorimétrie	moindres carrés ¹³	$\mu = 0,5$; nos résultats
$2,00 \pm 0,04$	$4,11 \pm 0,04$	calorimétrie	« pit mapping »	$\mu = 0,5$; réf. 5.
2,24	4,19	calorimétrie	« initial slope »	$\mu = 0,2$; réf. 14
2,04	4,22	potentiométrie		$\mu = 0,6$; réf. 15
2,00	4,11	solubilité		$\mu = 0$; réf. 16
2,06	4,18	potentiométrie	LEDEN	$\mu = 0,5$; réf. 17
$2,04 \pm 0,06$	$4,09 \pm 0,05$	calorimétrie	VMM	$\mu = 0$; réf. 4
$2,05 \pm 0,05$	$4,10 \pm 0,07$	calorimétrie	VMM	$\mu = 0$; réf. 4
$2,05 \pm 0,03$	$4,11 \pm 0,05$	calorimétrie	« pit mapping »	$\mu = 0$; réf. 4

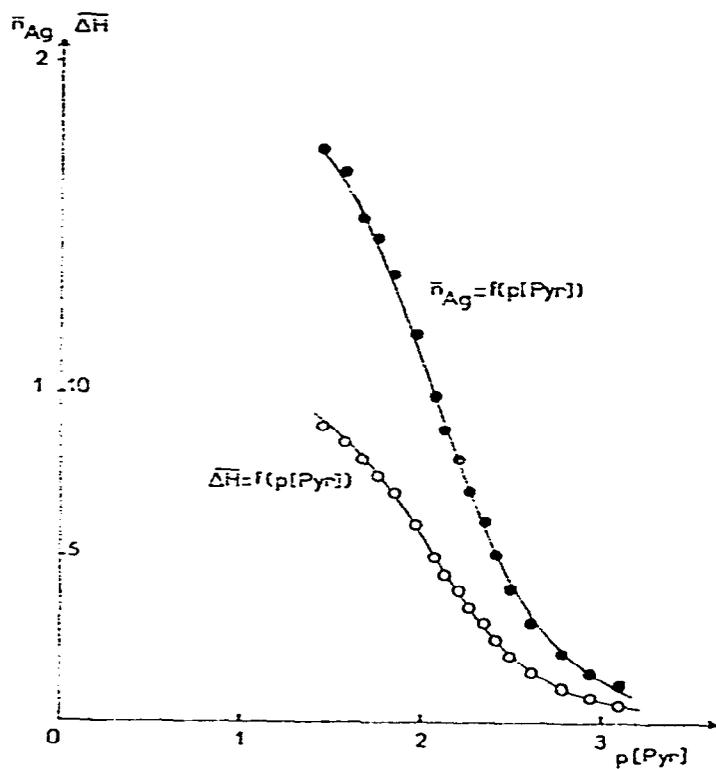


Fig. 3. Courbes $\{\bar{n}, p[A]\}$ et $\{\overline{\Delta H}, p[A]\}$ du système Ag^+ -pyridine; les tracés pleins passent par les points recalculés au moyen des résultats obtenus par la méthode des moindres carrés (références 13 et 1, respectivement).

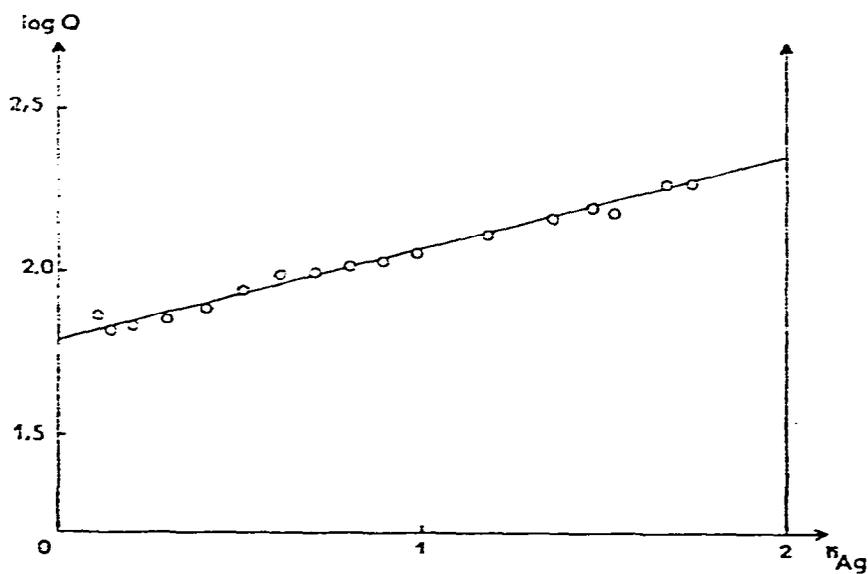


Fig. 4. Calcul des constantes de stabilité du système Ag^+ -pyridine par la méthode de Scatchard.

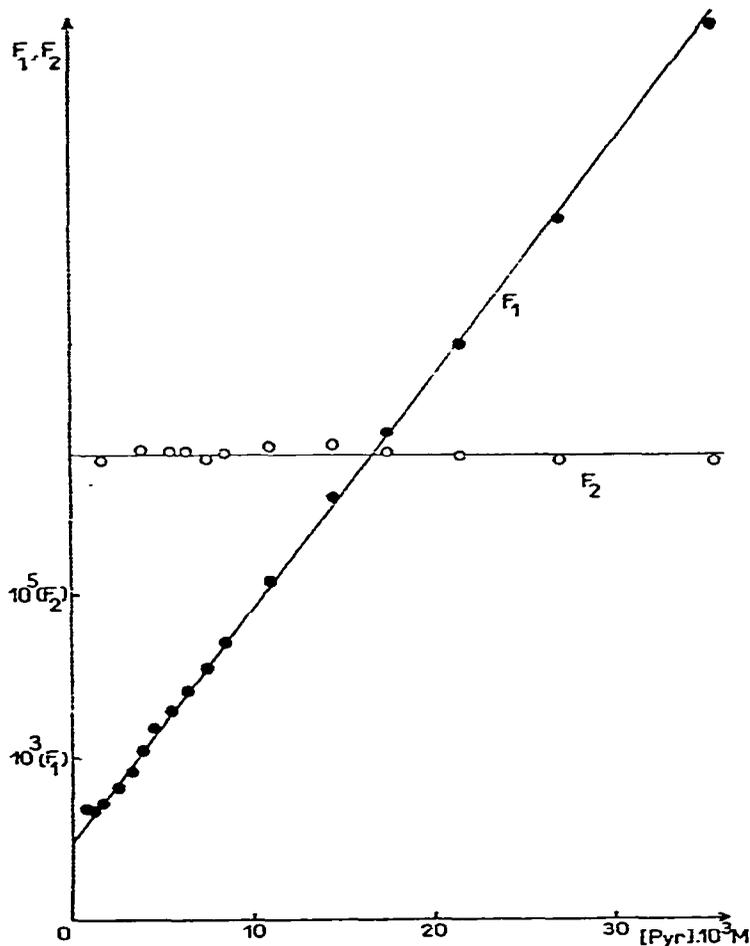


Fig. 5. Calcul des enthalpies de complexation du système Ag^+ –pyridine par la méthode d'extrapolations.

TABLEAU II

ENTHALPIES (ΔH°) ET ENTROPIES (ΔS°) STANDARD DE COMPLEXATION DU SYSTÈME Ag^+ –PYRIDINE

$-\Delta H_1^\circ$ (kcal.mol ⁻¹)	$-\Delta H_2^\circ$ (kcal.mol ⁻¹)	$-\Delta S_1^\circ$ (u.e)	$-\Delta S_2^\circ$ (u.e)	Méthode numérique	Observations
4,4 ± 0,2	10,7 ± 0,2	5,4 ± 0,7	17,0 ± 0,7	extrapolations	$\mu = 0,5$; nos résultats
4,31 ± 0,13	10,89 ± 0,23	5,1 ± 0,4	17,6 ± 0,8	moindres carrés ¹	$\mu = 0,5$; nos résultats
4,83 ± 0,05	11,34 ± 0,01	7,0 ± 0,3	19,2 ± 0,2	« pit mapping »	$\mu = 0,5$; réf. 5
4,77	11,53	5,7	19,5	« initial slope »	$\mu = 0,2$; réf. 14
4,6 ± 0,2	11,25 ± 0,09	6,2 ± 0,8	19,0 ± 0,4	VMM	$\mu = 0$; réf. 4
4,6 ± 0,2	11,24 ± 0,12	6,0 ± 0,9	18,9 ± 0,4	VMM	$\mu = 0$; réf. 4
4,5 ± 0,2	11,21 ± 0,12	5,8 ± 0,8	18,8 ± 0,4	« pit mapping »	$\mu = 0$; réf. 4

Au moyen des constantes calculées par la méthode des moindres carrés, objectivement les plus précises, nous avons ensuite calculé les enthalpies standard ΔH_1^0 et ΔH_2^0 correspondantes, d'abord par l'intermédiaire d'extrapolations successives (Fig. 5) de la fonction

$$\overline{\Delta H} \sum_0^N \beta_n [A]^n = \Delta H_1^0 \beta_1 [A] + \Delta H_2^0 \beta_2 [A]^2 \quad (4)$$

puis par la méthode des moindres carrés¹.

Le Tableau II rassemble ces valeurs enthalpiques ΔH_1^0 , ΔH_2^0 , ainsi que les entropies standard ΔS_1^0 , ΔS_2^0 qui s'en déduisent, les unes et les autres étant confrontées aux valeurs trouvées dans la littérature.

DISCUSSION

L'examen du Tableau I met en évidence la bonne concordance de nos résultats avec ceux provenant des études précédentes. Les constantes que nous avons obtenues par la méthode des moindres carrés sont en effet sensiblement concordantes avec celles déterminées antérieurement par voie calorimétrique (mis à part les résultats relatifs à la réf. 14). Elle apparaissent de plus comme les plus précises.

En ce qui concerne le Tableau II, les enthalpies et entropies standard que nous avons calculées sont un peu plus élevées que celles trouvées dans la littérature. Néanmoins, si l'on tient compte de leurs écarts types ainsi que de ceux affectant les valeurs obtenues par Christensen et ses collaborateurs⁴, on constate que nos résultats recoupent assez bien ceux de ces derniers auteurs.

Réservant à un proche avenir¹⁵ la discussion technique de l'applicabilité de notre méthode à des systèmes plus compliqués ($N > 2$), nous pouvons cependant conclure dès maintenant de la manière suivante.

La méthode ici proposée autorise le calcul successif, à partir de seules données calorimétriques, des constantes et des enthalpies de formation de polycomplexes avec une précision acceptable.

Elle permet ainsi de ne pas recourir obligatoirement à des programmes de calcul simultané de ces grandeurs, c'est-à-dire à l'emploi indispensable d'un ordinateur.

Elle demeure toutefois à conseiller même lorsqu'on dispose de tels programmes: en effet, d'une part l'affinage simultané des constantes et des enthalpies devient beaucoup plus rapide si l'on introduit les résultats de celle-ci comme estimations de départ des grandeurs cherchées; d'autre part, on dispose alors de mesures effectuées sur plusieurs solutions contenant des concentrations C_A et C_B différentes, ce qui évite la critique, d'ailleurs justifiée⁶, qui avait jusqu'alors été faite⁸ à l'emploi de ces techniques.

RÉFÉRENCES

- 1 G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim.*, 2 (1972) 479.
- 2 G. Berthon, O. Enea et Y. Bokra, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 441.
- 3 O. Enea, G. Berthon et Y. Bokra, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 449.
- 4 J. J. Christensen, R. M. Izatt, L. D. Hansen et J. A. Partridge, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2003;
J. J. Christensen, D. P. Wrathall, J. O. Oscarson et R. M. Izatt, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1713;
R. M. Izatt, D. Eatough, R. L. Snow et J. J. Christensen, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 1208.
- 5 P. Paoletti, A. Vacca et D. Arenare, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 193.
- 6 S. Cabani et P. Gianni, *J. Chem. Soc.*, (1968) 547.
- 7 R. Arnek, *Ark. Kemi*, 32 (1970) 81.
- 8 S. Cabani, communication à la Conférence de Thermochimie de Nice, 15-16 octobre 1971.
- 9 J. Bjerrum, *Kgl. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, 21, n° 4 (1944).
- 10 S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.*, 5 (1951) 139.
- 11 W. McKay et F. J. C. Rossotti, travaux non publiés; F. J. C. Rossotti et H. S. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, London, 1961, p. 283.
- 12 G. Scatchard, cité par J. T. Edsall, G. Felsenfeld, D. S. Goodman et F. R. N. Gurd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3054.
- 13 G. Berthon et C. Luca, *Chim. Anal.*, 52 (1970) 391.
- 14 F. Becker, J. Barthel, N. G. Schmahl et H. M. Luschow, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 37 (1963) 52.
- 15 R. J. Bruehlman et F. H. Verhoek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1401.
- 16 W. C. Vosburgh et S. A. Cogswell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 2412.
- 17 E. M'Foundou, K. Hougbossa et G. Berthon, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 274C (1972) 832.
- 18 O. Enea et G. Berthon, à paraître.