

COMPLEXES MOLÉCULAIRES DE FAIBLE STABILITÉ  
DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE FORMATION PAR LES  
MÉTHODES D'ANALYSE LINÉAIRE. ÉTUDE CRITIQUE DES  
CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET DE LA GAMME DE  
CONSTANTES ACCESSIBLE

RENÉ OLIER\*

*Centre de Chimie Analytique, Université de Lyon I, 69621 Villeurbanne (France)*

PAUL CLECHET

*Laboratoire de Chimie, École Centrale de Lyon, Route de Dardilly, 69130-Écully (France)*

(Reçu le 16 juillet 1973)

ABSTRACT

The authors analyse the methods used to determine formation constants for weak intermolecular complexes. They specify the experimental conditions to be respected in order to get meaningful results. In addition they study, by a "Pit-Mapping" method, the range of constants (which can be considered by calorimetry) as a function of the experimental conditions. Most likely this range is limited in the best case, to the  $(1-10^3)$  interval.

RÉSUMÉ

Les auteurs analysent les méthodes de détermination des constantes de formation des complexes de faible stabilité. Ils précisent les conditions opératoires à respecter pour obtenir des résultats significatifs. Ils étudient, en outre, à l'aide d'une méthode de « Pit-Mapping », la gamme de constantes accessible par calorimétrie, en fonction des conditions opératoires utilisées. Cette gamme apparaît comme devant être limitée, dans le meilleur des cas, à l'intervalle  $(1-10^3)$  environ.

INTRODUCTION

Les problèmes liés à la détermination des caractéristiques thermodynamiques des complexes moléculaires en solution diluée, de leur constante de stabilité en particulier, sont évidemment très proches de ceux que posent les complexes métalliques. Les propriétés physiques et chimiques des espèces mises en jeu font cependant que ces problèmes sont à la fois moins complexes et plus délicats à résoudre.

Si la stoechiométrie de ces complexes, du fait de la taille relativement importante des réactifs est, en effet, généralement beaucoup plus simple que dans le cas des com-

\*Adresse présente : Laboratoire de Chimie Analytique I, Université de Lyon I, 69621-Villeurbanne, France.

plexes métalliques, l'évaluation des concentrations à l'équilibre, dont la connaissance est nécessaire au calcul des constantes, ne peut être obtenue à l'aide de tout l'arsenal des méthodes potentiométriques couramment utilisées pour ces derniers. Les électrodes sensibles, grâce à leur réponse logarithmique, permettent, dans ce cas, la mesure de concentrations ioniques extrêmement faibles, donc l'estimation de constantes de complexation dont la valeur peut varier dans une gamme très large<sup>1</sup>.

Pour les complexes moléculaires, bien que l'éventail des méthodes physiques d'étude en solution soit très étendu (chromatographie, partage entre phases, osmométrie, constantes diélectriques, moments dipolaires) quatre d'entre elles sont principalement utilisées<sup>2</sup> : la spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge, la résonance magnétique nucléaire et la calorimétrie de solution. Toutes ces méthodes reposent sur la mesure de grandeurs physiques répondant de façon non pas logarithmique mais linéaire à la concentration, ou à la quantité, d'une ou plusieurs espèces en solution. Elles ne seront donc efficaces que dans une zone de concentration relativement peu étendue. En conséquence ne pourront être étudiés de façon directe que les complexes ayant des constantes de stabilité de valeur moyenne. Ces constantes devront être assez élevées pour que la proportion des complexes formés à partir des réactifs puisse être évaluée avec précision, et suffisamment faible pour qu'il soit possible de faire varier cette proportion de façon satisfaisante en modifiant les quantités relatives de réactifs de façon que les méthodes classiques de détermination des constantes de stabilité puissent être appliquées<sup>1</sup>. Ceci limite de façon considérable la gamme de constantes accessibles à l'expérience. Les avantages présentés par les complexes de faible stabilité sur le plan de la stoechiométrie se trouvent donc contrariés par les difficultés rencontrées dans l'estimation des constantes correspondantes. C'est de ce problème que nous allons traiter dans cet article.

Quelle que soit la méthode linéaire de dosage utilisée, peut-on connaître la gamme de constantes de formation accessible ?

#### ORDRE DE GRANDEUR DES CONSTANTES DE STABILITÉ ACCESSIBLES PAR LES MÉTHODES A RÉPONSE LINÉAIRE

Considérons un équilibre de complexation entre un donneur d'électrons D et un accepteur A, en solution diluée :



Person<sup>3</sup>, en 1965, fait remarquer que les valeurs de  $K$ , déterminées de façon expérimentale à l'aide de méthodes de dosage linéaires, n'ont de signification que si la concentration du complexe à l'équilibre est de grandeur comparable à celle du plus dilué des réactifs. Si cette condition n'est pas respectée, on sera amené, pour calculer  $K$ , à diviser des nombres trop grands (ou trop petits) et les erreurs sur cette constante seront importantes.

Selon Person, qui limite son étude au cas, fréquent en spectrophotométrie, où

la concentration initiale en donneur est beaucoup plus importante que celle en accepteur, cela signifie que chaque mesure doit être faite dans des conditions telles que la fraction complexée du plus dilué des réactifs soit comprise dans l'intervalle (0,1-0,9)

$$0,1 \leq s = \frac{[AD]}{[A]_0} \leq 0,9$$

(l'indice 0 désigne les conditions initiales).

Il faut remarquer que, dès la parution de cet article, de nombreux auteurs se sont attachés à respecter cette condition. Il ne suffit malheureusement pas, pour obtenir des résultats significatifs que pour chaque expérience la fraction complexée soit comprise dans l'intervalle défini par Person. Encore faut-il que, pendant la série des manipulations, cette grandeur varie dans une gamme suffisante. C'est ce que préconise Déranleau<sup>4</sup> en 1969.

Considérons, en effet, l'équilibre de formation du complexe bimoléculaire et prenons un cas extrême : supposons que l'on dispose de  $N$  mesures effectuées à partir de concentrations initiales différentes, mais correspondant à la même fraction complexée  $s$  comprise dans l'intervalle défini par Person.

Peut-on, dans ces conditions, calculer la valeur de la constante de formation du complexe AD? La réponse est évidemment négative.

$$s = \frac{[AD]}{[A] + [AD]} \quad \text{c'est-à-dire} \quad \frac{[AD]}{[A]} = \frac{s}{1-s} = k$$

$$\text{or } K = \frac{[AD]}{[A][D]} = \frac{s}{1-s} \times \frac{1}{[D]} = \frac{k}{[D]}$$

(D) est donc une constante. Il apparaît immédiatement que sur les diagrammes de Scott, de Benesi-Hildebrand, de Scatchard ou de Bjerrum, on obtient non plus une courbe<sup>4</sup>, à partir de laquelle la constante  $K$  pourrait être déterminée, mais un seul point.

Ce problème est analogue à celui posé par la résolution d'un système de  $N$  équations à  $N$  inconnues, les  $N$  équations n'étant pas indépendantes. En théorie, le déterminant du système est alors nul et il est impossible de calculer les inconnues. En réalité, si le calcul est fait par ordinateur, celui-ci fournira quand même un résultat car le déterminant, du fait des erreurs expérimentales et d'arrondi de l'ordinateur, aura une valeur très petite mais non nulle. De toute façon, le résultat sera sans signification physique.

Il est donc impératif de toujours vérifier que la gamme décrite par la fraction complexée est suffisamment étendue pour que le calcul soit significatif car il est, en effet, évident que, plus la gamme de fraction complexée décrite sera faible et plus l'incertitude sur la constante d'équilibre sera grande.

Bien que certains auteurs souscrivent à la condition de Déranleau, il est assez rare que les mesures trouvées dans la littérature y satisfassent réellement. Les diver-

gences, parfois importantes, observées entre différents auteurs s'expliquent sans doute de cette façon. Le test de Person est nécessaire mais insuffisant. Il est cependant extrêmement délicat, sinon impossible, de fixer la gamme minimum que  $s$  doit décrire pour que les résultats atteignent un seuil de signification donné. D'après Déranleau,  $s$  doit décrire 75% de la gamme (0-1). Dans les cas où une telle variation de fraction complexée est possible, il est en effet vraisemblable que le respect de cette condition doit conduire à des résultats dignes de confiance. Sur une gamme trop faible, et compte tenu de l'inévitable dispersion des mesures, on peut, par contre, montrer<sup>†</sup> que celles-ci satisferont toujours, dans une certaine mesure à un modèle bimoléculaire, que le complexe formé soit réellement unique ou non, que celui-ci soit réellement bimoléculaire ou non et que les mesures soient correctes ou non. Il est évident, en effet, que tenter d'ajuster un groupe compact de données, ne décrivant que 10% de l'intervalle (0-1), à un modèle, et admettre que les 90% restants satisfont aussi à ce modèle, est un procédé dangereux.

Nous avons cherché, dans le cas où l'on ne peut plus considérer que  $(D)_0$  est très supérieur à  $(A)_0$ , quelles sont les concentrations limites qui permettent de vérifier les conditions de Person et Déranleau pour des valeurs de constantes de formation comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^4$ . Soit

$$s = \frac{[AD]}{[A]_0} \quad K = \frac{[AD]}{[A][D]} = \frac{[AD]}{([A]_0 - [AD])([D]_0 - [AD])}$$

d'où l'on tire

$$[AD] = \frac{[A]_0 + [D]_0 + \frac{1}{K} - \left( \left( [A]_0 + [D]_0 + \frac{1}{K} \right)^2 - 4[A]_0[D]_0 \right)^{\frac{1}{2}}}{2}$$

$$s = \frac{[A]_0 + [D]_0 + \frac{1}{K} - \left( \left( [A]_0 + [D]_0 + \frac{1}{K} \right)^2 - 4[A]_0[D]_0 \right)^{\frac{1}{2}}}{2[A]_0}$$

D'après Person,  $s$  doit être compris dans l'intervalle (0,1-0,9). Pour que  $s \geq 0,1$  il faut et il suffit que  $(D)_0 \geq 1/9K + (A)_0/10$ . Pour que  $s \leq 0,9$  il faut et il suffit que  $(D)_0 \leq 9/K + 9(A)_0/10$ . Soit

$$\frac{1}{K} + \frac{[A]_0}{10} \leq [D]_0 \leq \frac{9}{K} + \frac{9[A]_0}{10}$$

Nous avons calculé ces limites pour différentes valeurs de la constante  $K$ . Les résultats et les conclusions que l'on peut en tirer sont résumés dans le Tableau I.

La condition de Person est donc réalisable dès que la constante atteint des valeurs voisines de l'unité. Cependant pour des constantes de cet ordre, la condition de Déranleau est impossible à satisfaire.

La gamme de constantes de stabilité accessible est donc au mieux réduite aux

TABLEAU 1

$K$	$[D]_0$ minimum ( $Mol\ l^{-1}$ )	$[D]_0$ maximum ( $Mol\ l^{-1}$ )	Conclusion
$10^{-2}$	$\frac{100}{9} + \frac{[A]_0}{10}$	$900 + \frac{9[A]_0}{10}$	$[D]_0 > 11\ M$ : cette condition est irréalisable expérimentalement
$10^{-1}$	$\frac{10}{9} + \frac{[A]_0}{10}$	$90 + \frac{9[A]_0}{10}$	$[D]_0 > 1,1\ M$ : Dans le meilleur des cas il est nécessaire de tenir compte des coefficients d'activité
1	$\frac{1}{9} + \frac{[A]_0}{10}$	$9 + \frac{9[A]_0}{10}$	
10	$\frac{1}{90} + \frac{[A]_0}{10}$	$0,9 + \frac{9[A]_0}{10}$	
100	$\frac{1}{900} + \frac{[A]_0}{10}$	$0,09 + \frac{9[A]_0}{10}$	
1000	$\frac{1}{9000} + \frac{[A]_0}{10}$	$0,009 + \frac{9[A]_0}{10}$	$[D]_0$ et $[A]_0$ sont du même ordre de grandeur : il faut tenir compte d'éventuels complexes d'ordre supérieur
	$\frac{1}{90000} + \frac{[A]_0}{10}$	$0,0009 + \frac{9[A]_0}{10}$	

constantes comprises entre 1 et  $10^3$ , pour toutes les méthodes reposant sur la mesure d'une grandeur physique répondant de façon linéaire à la concentration ou à la quantité d'une ou plusieurs espèces en solution.

La limite inférieure de cet intervalle est impérative puisque fixée par les nécessités expérimentales (essentiellement les concentrations accessibles) tandis que la limite supérieure semble pouvoir être reculée à condition de considérer la formation des complexes d'ordre supérieur, s'ils existent. Dans le cas où les complexes d'ordre supérieur n'existent pas, ces constantes sont cependant toujours parmi les plus grandes que l'on puisse déterminer par ces méthodes, mais pour une autre raison : l'erreur sur la constante de formation  $K$  devient alors, ainsi que nous le verrons, rapidement prohibitive.

#### ERREURS COMMISES LORS DE LA DÉTERMINATION DES CONSTANTES ET ENTHALPIES DE FORMATION DE COMPLEXES BIMOLÉCULAIRES, EN FONCTION DE LEUR ORDRE DE GRANDEUR

Dans le cas de la spectroscopie ultraviolette et de la résonance magnétique nucléaire, la grandeur expérimentale est directement proportionnelle à la concentra-

tion du complexe formé. En spectroscopie infrarouge, la grandeur mesurée est l'absorbance, non pas du complexe formé, mais d'une bande caractéristique de l'un des réactifs et les problèmes sont identiques. En calorimétrie de solution, enfin, la grandeur mesurée est la quantité de chaleur  $Q$  dégagée lors de la formation de complexes, grandeur qui est fonction des quantités des complexes formés.

$$Q = \sum_{i=1}^{i=n} n_i \Delta H_i^0$$

$\Delta H_i^0$  étant l'enthalpie molaire standard de formation du complexe ( $i$ ) et  $n_i$  le nombre de moles de ce complexe à l'équilibre.

Deux procédés sont utilisables en calorimétrie. Les mesures peuvent être faites point par point sur des mélanges réalisés dans un calorimètre (le plus souvent à enceinte isotherme) par exemple par bris d'une ampoule contenant une solution de l'un des réactifs dans une solution de l'autre. C'est la méthode décrite et utilisée par Drago<sup>5-7</sup>, Lamberts<sup>8,9</sup>, Arnett<sup>10-13</sup>, Abello<sup>14,15</sup>. On parle alors de mesures calorimétriques. Ces mesures peuvent également être faites par addition continue de l'un des réactifs dans l'autre. C'est la méthode thermométrique, illustrée par les travaux de Christensen, Izatt et de leurs collaborateurs<sup>16-20</sup>.

La calorimétrie permet, par application de l'équation de Drago<sup>6</sup>, de déterminer simultanément la constante et l'enthalpie d'une réaction de complexation et là réside, avec son universalité, son avantage principal. Nous venons de délimiter le domaine de constantes de complexation accessible par les méthodes à réponse linéaire, en particulier la calorimétrie. Nous allons maintenant chercher la répercussion des erreurs commises sur les quantités de chaleur, sur les valeurs et la variance des paramètres en fonction de leur ordre de grandeur. Nous pourrions ensuite juger si ces répercussions sont acceptables ou non. Pour résoudre ce problème, on peut, a priori, imaginer deux procédés.

(1) Pour des valeurs déterminées de  $K$  et  $\Delta H^0$ , on peut calculer, pour des conditions opératoires données (volume  $V$ , nombre de moles de l'accepteur  $a$ , nombre de moles du donneur  $d$ ) les quantités de chaleur  $Q$  mises en jeu. En affectant alors volontairement ces quantités d'une erreur donnée, on peut ensuite recalculer  $K$  et  $\Delta H$  par une méthode des moindres carrés itérative<sup>21</sup> et juger ainsi de la distorsion introduite. En répétant ce calcul pour toute une gamme de valeurs de  $K$  et  $\Delta H^0$  et en se fixant une limite acceptable d'incertitude sur les paramètres, on peut obtenir la gamme de constantes accessible avec une précision donnée.

C'est la méthode décrite et utilisée par Christensen et ses collaborateurs dans le cas du dosage thermométrique. En utilisant cette méthode et en tenant compte de leurs excellentes conditions opératoires, Christensen et ses collaborateurs estiment que les constantes accessibles sont comprises entre 1 et  $10^4$ . Nous avons essayé sans succès d'adopter ce procédé à la méthode calorimétrique. Pour que les calculs effectués aient un sens, il faut en effet, que les erreurs sur les quantités de chaleur soient réparties de façon gaussienne : les valeurs trouvées pour  $K$  et  $\Delta H^0$  par la méthode des moindres carrés itérative, ne doivent alors pas être modifiées par l'introduction des erreurs,

seules les variances sur ces paramètres — calculée par la méthode de l'inversion de la matrice décrite par Deming<sup>22</sup> puis Wentworth<sup>23,24</sup> — devront en subir les conséquences. Dans les essais auxquels nous avons procédé sur des exemples calculés ( $K = 1000$  et  $K = 10$ ;  $\Delta H^0 = -10000 \text{ J mol}^{-1}$ ) nous n'avons jamais observé un tel comportement (Tableau 2). L'introduction d'erreurs sur les quantités de chaleur

TABLEAU 2  
MÉTHODE DE CHRISTENSEN

Dans ce tableau,  $Q$  représente les quantités de chaleur expérimentales. Il apparaît que la méthode de Christensen donne de meilleurs résultats quand la constante de stabilité est faible. Il en résulte que l'approximation gaussienne est plus justifiée quand la constante  $K$  diminue.

	$K$	$\Delta H^0/\text{J mol}^{-1}$	$\Delta K/K$	$\Delta(\Delta H^0)/\Delta H^0$
$K = 1000 \quad \Delta H^0 = -10000 \text{ J mol}^{-1}$				
$Q \pm 0,1\%$	1033,8	-9998	0,031	0,00029
	967,8	-10002	0,030	0,00029
$Q \pm 0,5\%$	1123,5	-9992	0,161	0,00142
	892,1	-10008	0,146	0,00147
$Q \pm 1\%$	1263,3	-9983	0,338	0,00280
	796,0	-10015	0,277	0,00299
$K = 10 \quad \Delta H^0 = -10000 \text{ J mol}^{-1}$				
$Q \pm 0,1\%$	10,04	-9992	0,006	0,001
	9,95	-10008	0,006	0,001
$Q \pm 0,5\%$	10,14	-9974	0,029	0,005
	9,76	-10040	0,029	0,005
$Q \pm 1,0\%$	10,51	-9916	0,060	0,010
	9,52	-10079	0,060	0,010

semble toujours induire une distorsion dans les valeurs de  $K$  et  $\Delta H^0$ , accompagnée cependant, parallèlement, d'une augmentation sensible de la variance sur ces constantes. Cela est vraisemblablement dû à la conjonction des difficultés qu'il y a à introduire des erreurs qui soient réparties de façon gaussienne d'une part, et d'autre part à la forme analytique de l'équation de Drago. Celle-ci, en effet, est telle que l'intervalle de confiance sur les paramètres  $K$  et  $\Delta H^0$ , n'est pas réparti de façon symétrique autour du « meilleur » — au sens des moindres carrés — couple de constantes  $K$  et  $\Delta H^0$ , tout au moins pour des valeurs de  $K$  élevées. Nous avons donc abandonné cette méthode.

(2) La deuxième façon de procéder que nous avons élaborée et utilisée parallèlement à la méthode de Christensen, dérive de la méthode du « Pit-Mapping » de Sillen<sup>25-28</sup>. Considérons la quantité

$$S = \sum_{i=1}^{i=N} \left( \frac{Q_{i \text{ exp}} - Q_{i \text{ calc}}}{Q_{i \text{ exp}}} \right)^2$$

quantité que nous minimisons pour déterminer les meilleures valeurs de  $K$  et  $\Delta H^0$ . En faisant varier de façon systématique  $K$  et  $\Delta H^0$ , selon un pas donné, de part et d'autre des valeurs obtenues par le calcul, ou prises comme base pour le calcul d'un modèle, soient  $K_p$  et  $\Delta H_q^0$ , nous pouvons calculer pour chaque couple de constantes ( $K_j, \Delta H_k^0$ ) la valeur de la quantité de chaleur libérée par chaque expérience, ainsi que les quantités

$$S_{j,k} = \sum_{i=1}^{i=N} \left( \frac{Q_i[K_p, \Delta H_q^0] - Q_i[K_j, \Delta H_k^0]}{Q_i[K_p, \Delta H_q^0]} \right)^2$$

$$U_{j,k} = \left( \frac{S_{j,k}}{N-m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

dans lesquelles  $1 \leq j \leq 2p-1$  et  $1 \leq k \leq 2q-1$  de façon que le point ( $K_p, \Delta H_q^0$ ) soit au centre du tableau des résultats.  $S$  et  $U$  expriment l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs recalculées de  $Q$ ; plus  $K_j$  et  $\Delta H_k^0$  seront proches de la « meilleure » valeur et plus  $S$  et  $U$  seront faibles. Pour chaque couple ( $K_j, \Delta H_k^0$ ) nous obtenons ainsi une valeur  $U_{j,k}$ . Si nous portons ces valeurs dans un système d'axes orthogonaux ( $K, \Delta H^0, U$ ) nous obtenons une surface représentant l'interdépendance

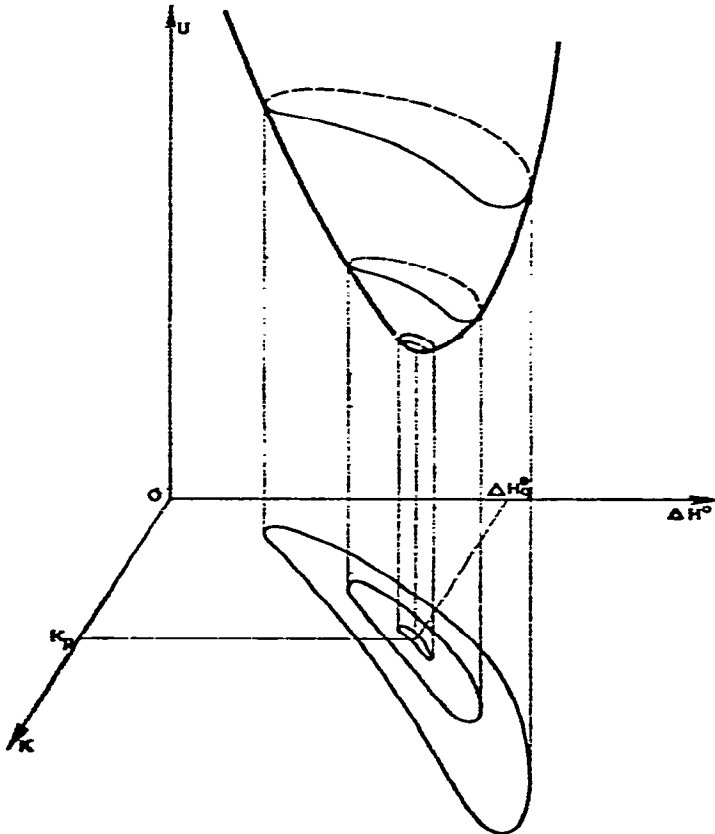


Fig. 1. Surface d'erreur et projection des lignes de niveau sur le plan ( $K, \Delta H^0$ ).



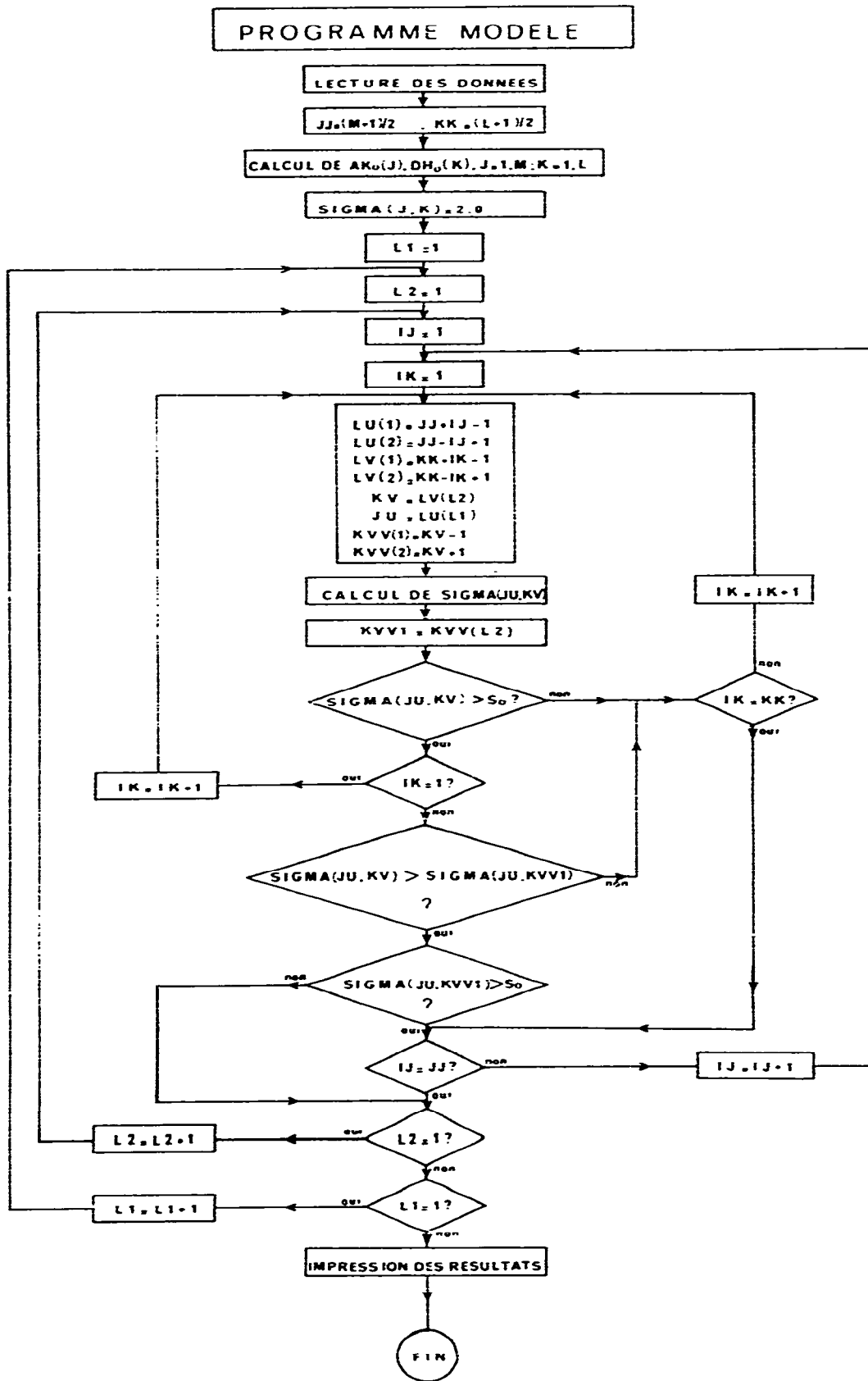


Fig. 2.

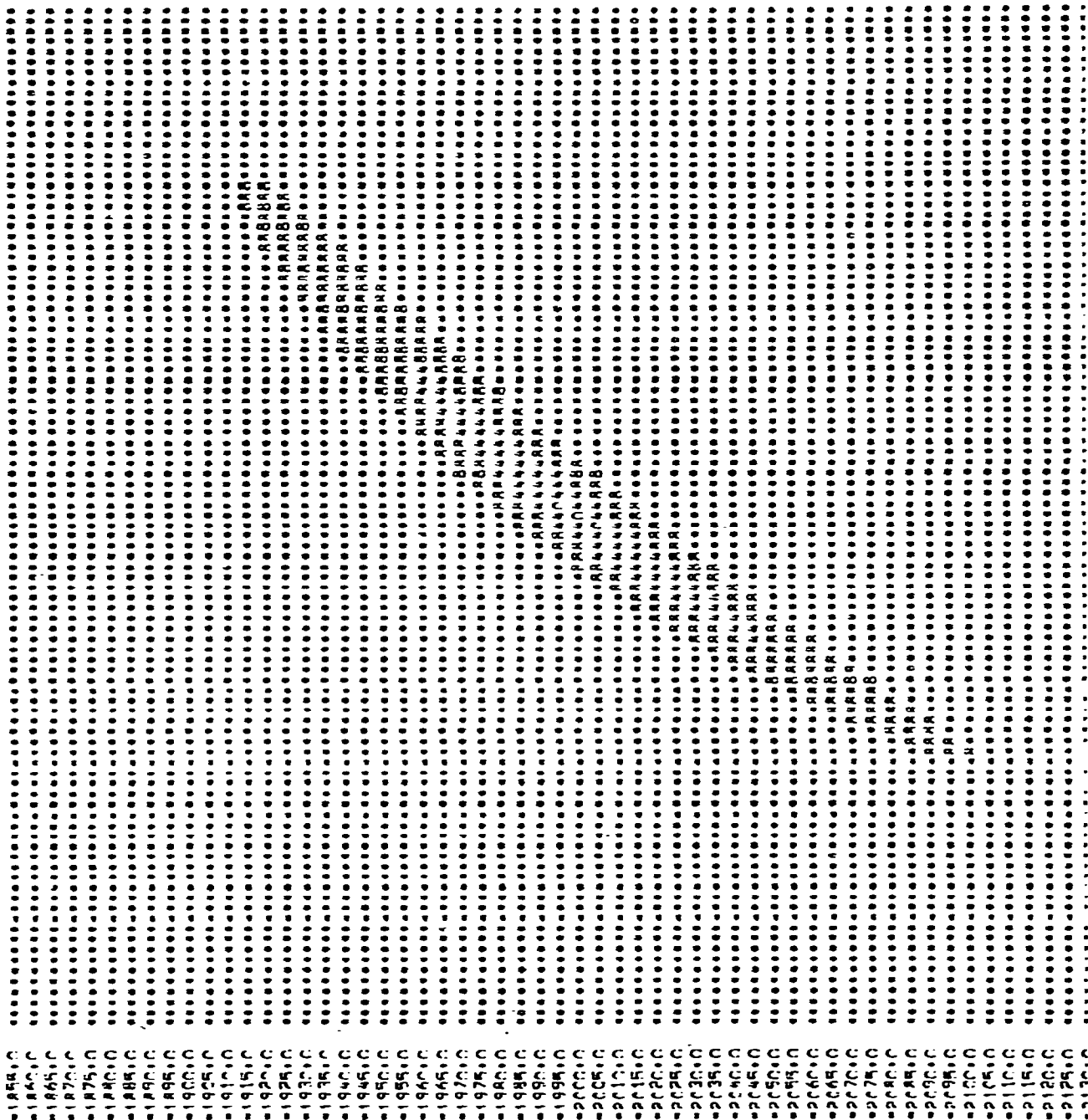


Fig. 3a.

des incertitudes sur les paramètres  $K$  et  $\Delta H^0$  et sur une série de mesures calorimétriques (Fig. 1).

En effet, plus les constantes seront différentes des meilleures valeurs et plus les quantités de chaleur recalculées seront éloignées des quantités expérimentales et, par suite, les valeurs de  $S$  et  $U$  grandes.

Réciproquement, si l'on introduit une erreur donnée sur les quantités de chaleur, cela correspond à une certaine valeur de  $U$  et nous obtenons ainsi, en considérant sur la surface  $(K, \Delta H^0, U)$  la courbe de niveau correspondante, les intervalles de confiance sur nos constantes.

Cette « surface d'erreur » présente un minimum  $U_{p,q}$  pour  $(K_p, \Delta H_q^0)$ . Si l'on projette cette surface sur le plan  $(K, \Delta H^0)$  on peut la représenter par ses lignes de niveaux (Fig. 1). Pour un écart déterminé des paramètres par rapport aux valeurs  $(K_p, \Delta H_q^0)$  nous pouvons ainsi mesurer la valeur de  $U$  qui en résulte, ce qui nous fournit une estimation de la précision que nos mesures calorimétriques devront atteindre pour espérer obtenir le résultat avec l'incertitude désirée.

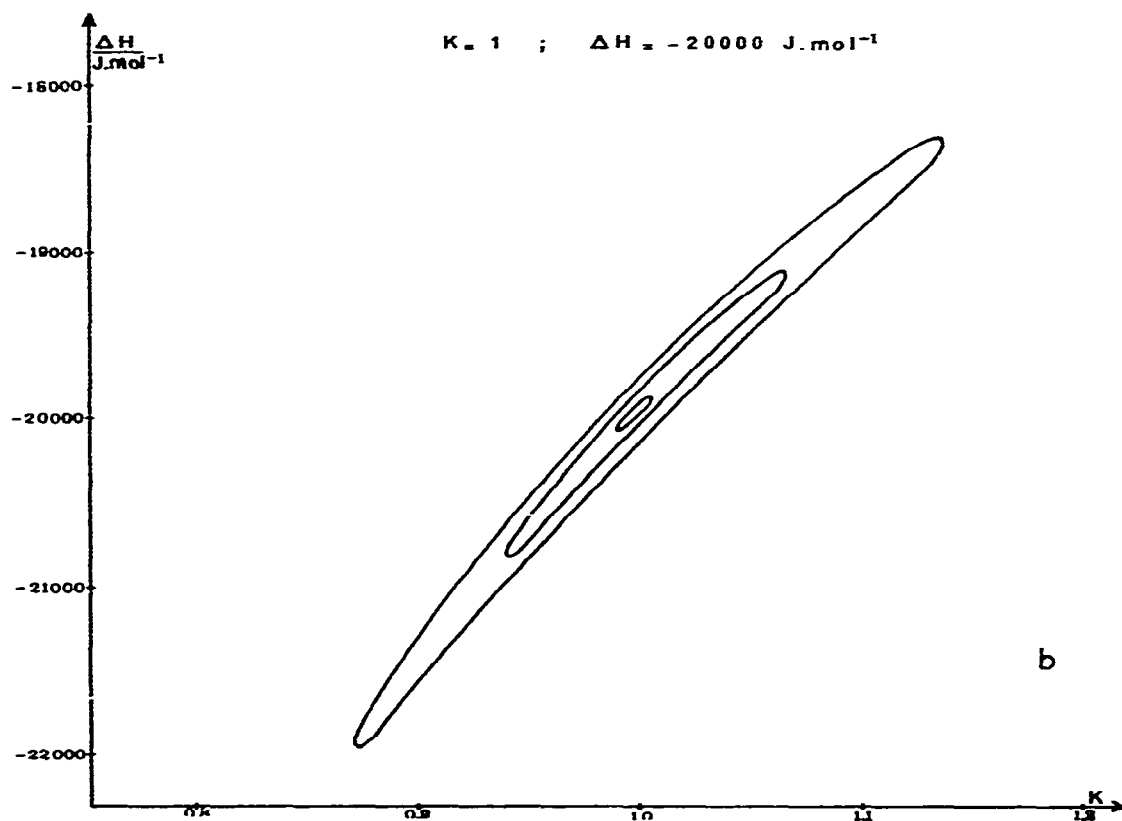


Fig. 3. Projection de la surface  $U = f(K, \Delta H^0)$  sur le plan  $(K, \Delta H^0)$ , calculée par l'ordinateur. Dans les Figures 3a-3e la courbe extérieure est la courbe A (erreur de 1%), la courbe intérieure la courbe C (0,1%). La courbe intermédiaire est la courbe B (0,5%).

Inversement, si nous connaissons la qualité de nos mesures calorimétriques, nous pouvons calculer l'incertitude que l'on peut espérer sur la constante et l'enthalpie de formation d'un complexe dont les paramètres caractéristiques ont un ordre de grandeur donné. Pour cela, il suffira de tracer la courbe de niveau correspondante et de déterminer les valeurs  $\Delta K$  et  $\Delta(\Delta H)$  en traçant le rectangle de cotés parallèles aux axes qui circonscrit cette courbe. Nous avons mis au point un programme (Modèle) permettant de tracer de telles lignes de niveaux. Son organigramme est représenté sur la Fig. 2. Ce programme peut également être utilisé pour l'étude de la précision de déterminations expérimentales<sup>29</sup>. Les courbes de niveaux correspondant aux valeurs de  $U$  égales à 1% (courbe A), 0,5% (courbe B) et 0,1% (courbe C), correspondant aux ordres de grandeur des erreurs commises en calorimétrie, ont été tracées pour des valeurs de  $K$  égales à 1, 10, 100 et 1000 et des enthalpies de formation de  $-2 \times 10^3$ ,  $-10^4$ ,  $-2 \times 10^4$ ,  $-5 \times 10^4$  J Mol<sup>-1</sup>.

Sur la Fig. 3 (a, b, c, d, e) sont représentés les diagrammes tracés par l'ordinateur. Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer les zones d'incertitude ne sont pas symétriques par rapport à  $K_p$  et  $\Delta H_q^0$ . Cela est principalement dû à la forme analytique de l'équation de Drago mais constitue peut être aussi l'indice d'une répartition non gaussienne des erreurs sur les grandeurs calculées. La valeur trouvée par moindres

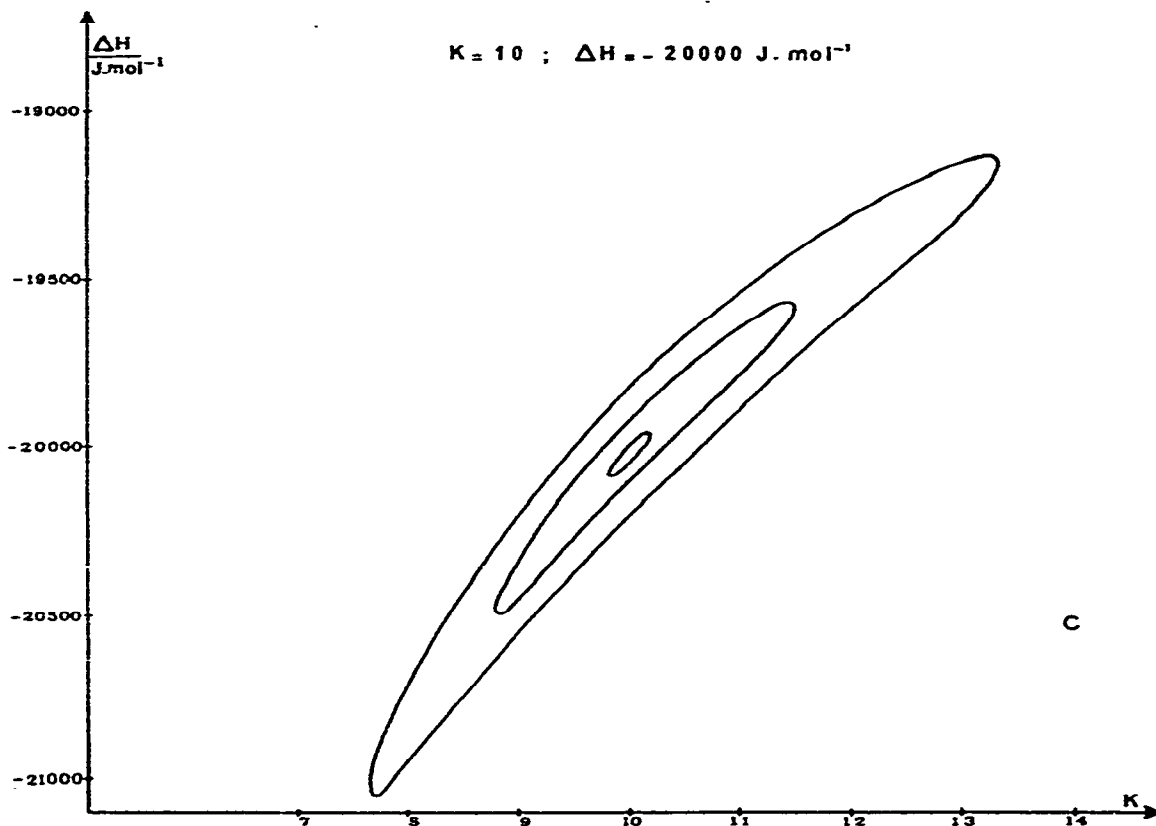


Fig. 3c.

carrés et celle calculée à l'aide du modèle sont naturellement les mêmes, mais il apparaît que l'intervalle de confiance sur la valeur de  $K$ , quel que soit le processus utilisé pour obtenir cette constante, ne peut être réparti de façon symétrique autour de sa valeur que dans le cas où cette constante est suffisamment faible. Cela limite, par conséquent, l'utilisation de la méthode de l'inversion de la matrice pour le calcul des variances sur les paramètres, obtenus par la méthode des moindres carrés itérative, au seul cas où la constante  $K$  est faible ( $K < 100$ ).

En effet pour des valeurs de cet ordre la répartition des erreurs peut être considérée comme gaussienne avec une bonne approximation.

A partir des surfaces calculées par l'ordinateur, nous pouvons tracer les courbes représentant les incertitudes relatives sur  $K$  et  $\Delta H^0$  en fonction de  $\log K$  pour des valeurs de  $U$  données (Figs. 4 et 5). D'après ces figures, il est facile, pour un appareillage donné, c'est-à-dire pour une incertitude connue sur  $Q$  d'évaluer la gamme de constantes accessible pour cet appareillage.

Cette gamme dépend, bien entendu, des contraintes que l'on s'impose quant au matériel et à la qualité des résultats, sur  $K$  et  $\Delta H^0$ , que l'on désire. La borne supérieure des constantes accessibles semble donc être d'environ  $10^3$ , avec un appareillage de très bonne qualité (erreurs inférieures à 0,1%). L'erreur relative sur  $K$  augmente rapidement avec la valeur de la constante  $K$ .

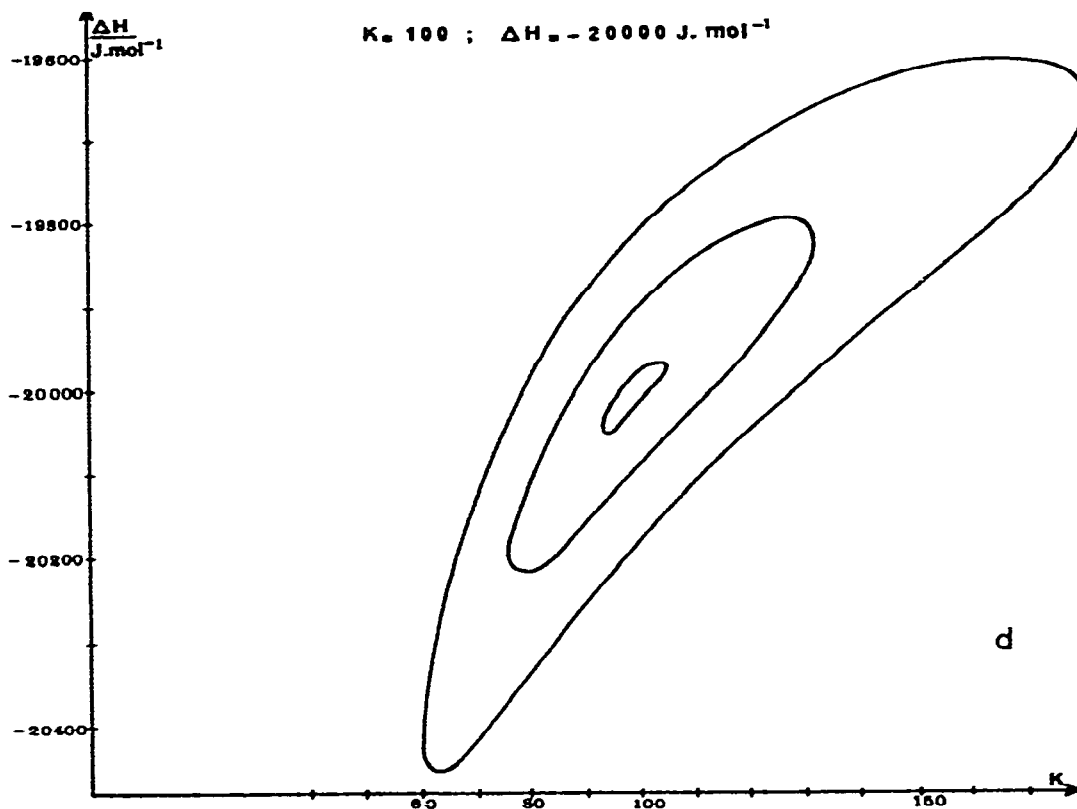


Fig. 3d.

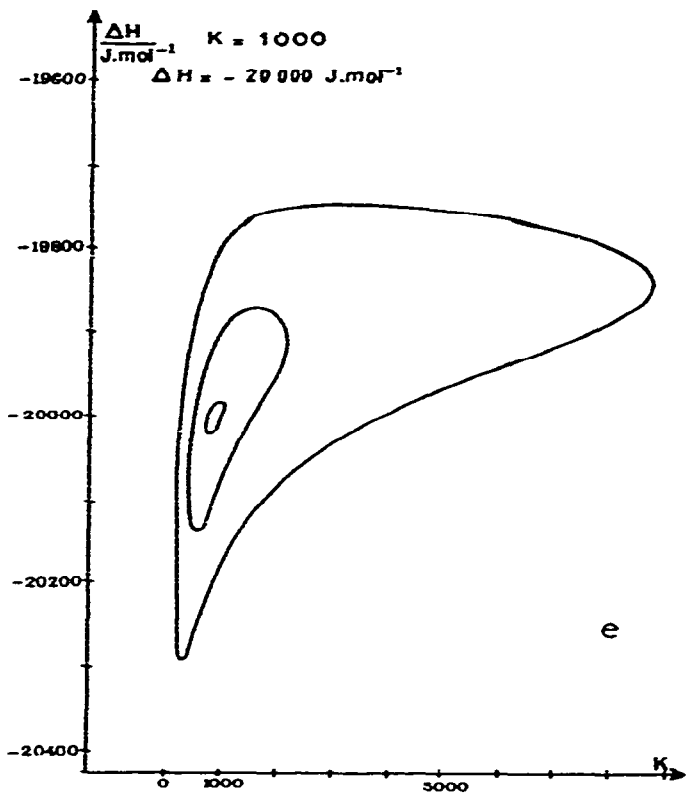


Fig. 3e.

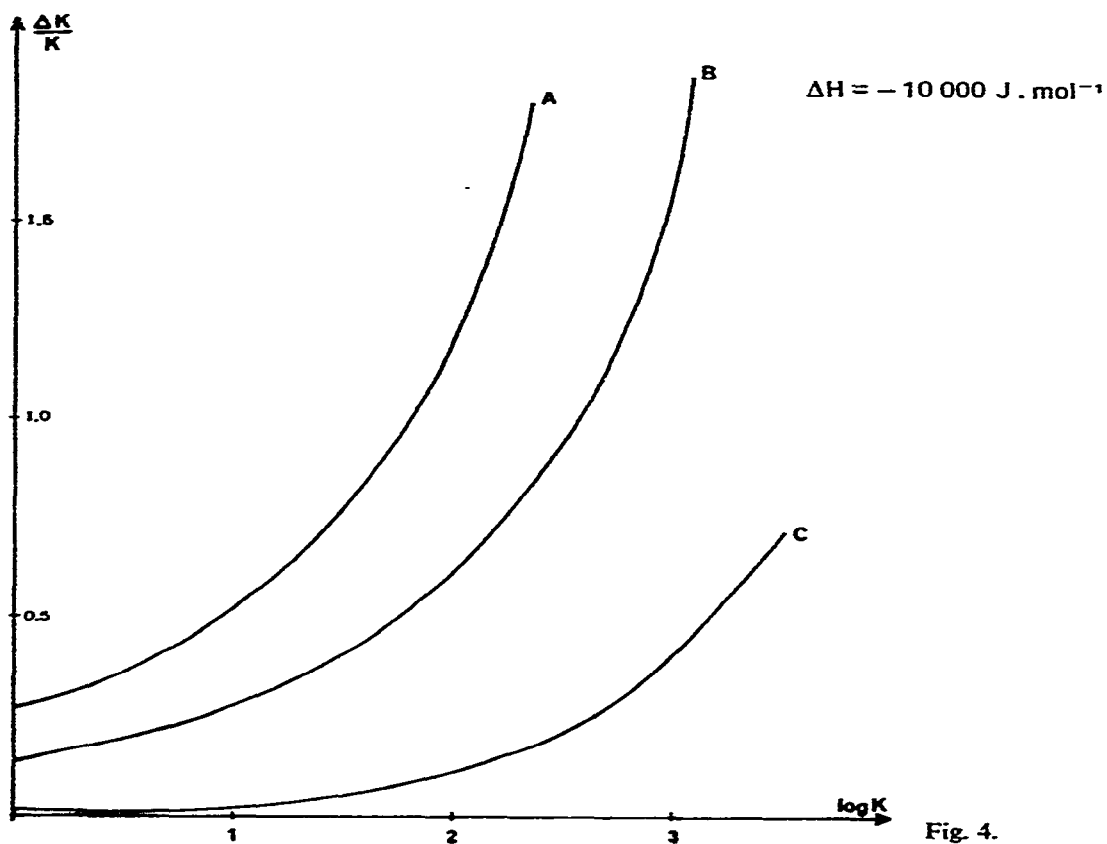


Fig. 4.

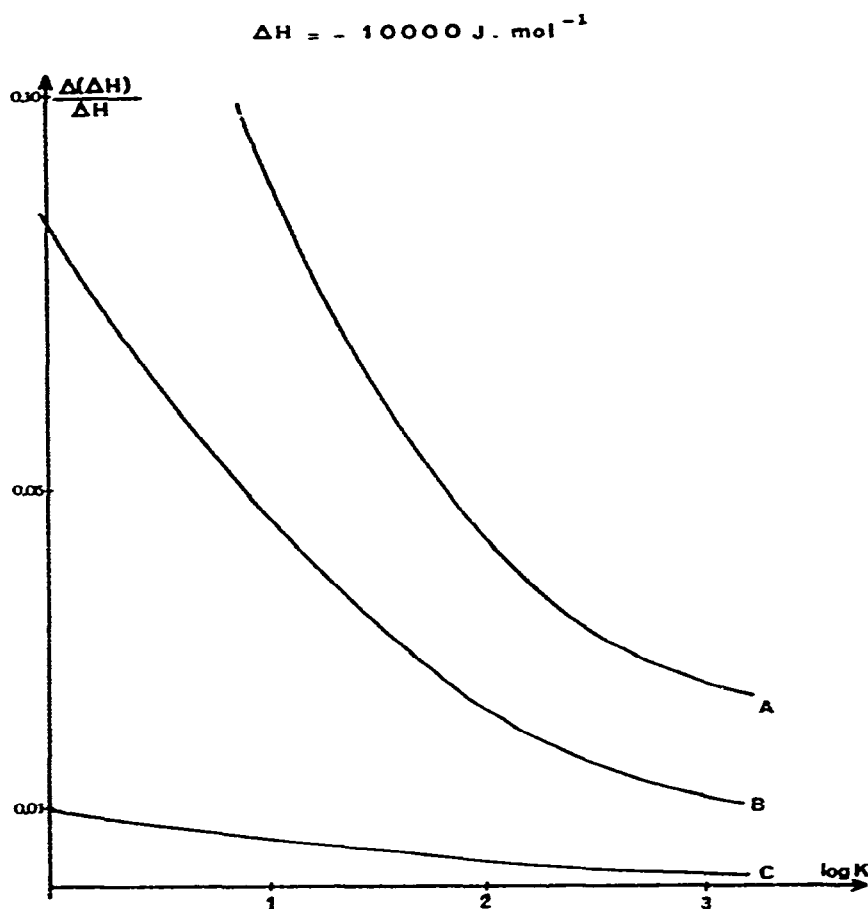


Fig. 5.

## CONCLUSION

Il ressort de cette étude que la borne inférieure de l'intervalle de constantes accessibles par les méthodes à réponse linéaire est fixée par la condition de Person, la borne supérieure par le calcul de l'incertitude relative sur la constante  $K$ . Les conditions de Person et de Déranleau permettent, dans chaque cas particulier, de sélectionner la gamme de concentration utilisable.

Il apparaît donc, en définitive, que les seules constantes de complexation accessibles sont celles comprises entre 1 et  $10^3$  — encore cette estimation est-elle optimiste — conclusion voisine de celle de Cabani et Gianni<sup>30,31</sup> mais plus sévère que celle de Christensen et ses collaborateurs.

L'erreur relative sur les enthalpies de complexation est de toute façon, toujours beaucoup plus faible que celle sur la constante. Même pour des constantes très faibles, l'erreur sur  $\Delta H^0$  ne dépasse pas, avec un appareillage de qualité moyenne, une valeur de 10%.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. J. C. Rossoti et H. S. Rossoti, *The Determination of Stability Constants and Other Equilibrium Constants in Solution*, McGraw-Hill, New York, 1961.
- 2 L. Lamberts, *Ind. Chim. Belges*, 36 (1971) 347.
- 3 W. B. Person, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 167.
- 4 D. A. Déranleau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4044.
- 5 R. S. Drago et N. A. Matwyloff, *Acids and Bases*, D.C. Heath and Co., Lexington, Mass.
- 6 T. F. Bolles et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5015.
- 7 T. D. Epley et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5770.
- 8 L. Lamberts et Th. Zeegers-Huyskens, *J. Chim. Phys.*, 60 (1963) 435.
- 9 L. Lamberts, *J. Chim. Phys.*, 62 (1965) 1404.
- 10 T. S. S. R. Murty, *Ph. D. Thesis*, Pittsburgh 1967, Univ. Microfilm N° 68-7505.
- 11 E. M. Arnett, W. G. Bentrude, J. J. Burke et P. Mc C. Duggleby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1541.
- 12 E. M. Arnett, T. S. S. R. Murty, P. vR. Schleyer et L. Joris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5955.
- 13 E. M. Arnett, L. Joris, E. Mitchell, T. S. S. R. Murty, T. M. Gorric. . P. vR. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2365.
- 14 L. Abello et G. Pannetier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3752.
- 15 L. Abello, E. Picquenard, M. Kern et G. Pannetier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 2508.
- 16 J. J. Christensen, D. P. Wrathall et R. M. Izatt, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 175.
- 17 D. J. Eatough, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 635.
- 18 J. J. Christensen, D. P. Wrathall, J. O. Oscarson et R. M. Izatt, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1713.
- 19 J. J. Christensen, J. H. Rytting et R. M. Izatt, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 852.
- 20 R. M. Izatt, D. J. Eatough, R. L. Snow et J. J. Christensen, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 1208.
- 21 R. Olier et P. Clechet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, sous presse.
- 22 W. E. Deming, *Statistical Adjustment of Data*, Dover Publications, New York, 2nd edition, 1964.
- 23 W. E. Wentworth, *J. Chem. Educ.*, 42 (1965) 96.
- 24 W. E. Wentworth, W. Hirsch et E. Chen, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 218.
- 25 D. Dyrssen, N. Ingri et L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961) 694.
- 26 L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 159.
- 27 N. Ingri et L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 173.
- 28 L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 1085.
- 29 R. Olier, *Thèse de Spécialité*, Lyon, 1973.
- 30 S. Cabani, *J. Chem. Soc.*, (1962) 5271.
- 31 S. Cabani et P. Gianni, *J. Chem. Soc.*, (1968) 547.