

## Contribution à l'étude thermochimique du ferrocène

Raphaël Sabbah\*, Juan Antonio Guardado Perez

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS 26, rue du 141e R.I.A., 13331 Marseille Cedex 03, France

Received 27 January 1997; received in revised form 28 February 1997; accepted 27 March 1997

### Abstract

The thermochemical study of a purified ferrocene sample was carried out by combustion calorimetry and by differential thermal analysis.

The combustion energy was determined by:

- the classical method using an isoperibolic calorimeter with and without a rotating bomb from the amount of carbon dioxide recovered after the reaction;
- combustion calorimetry using about 10 mg of ferrocene and the CRMT rocking calorimeter. Comparison experiments were carried out to determine the value of the corrections to standard state. This value was also calculated directly using the energy contributions of the different constituents of the reacting system and a computer program conceived in the laboratory. Both of them are in good agreement.

The values of the standard molar combustion energy resulting from this study are:  $-(5925 \pm 5)$  kJ mol<sup>-1</sup> (obtained by classical combustion calorimetry with a static bomb);  $-(5948 \pm 5)$  and  $-(5947 \pm 5)$  kJ mol<sup>-1</sup> (obtained by combustion calorimetry of small amounts of a substance and the CRMT rocking calorimeter; the first one using the comparison experiments and the second one the computer program for calculating the value of the corrections to standard state). The second value was used to determine the following thermodynamic quantities:

$$\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = -(5955 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = (179 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = (253 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H(\text{Fe} - (\text{c-C}_5\text{H}_5)) = 325 \text{ kJ mol}^{-1}$$

To our knowledge this study is the first one using the combustion calorimetry technique of a small amount of substance and the rocking CRMT calorimeter in the case of an organometallic compound. As mentioned in this paper, with regard to the classical combustion calorimetry which often presents great difficulties to be applied to the study of organometallic substances, this technique offers many advantages in this case.

**Keywords:** Energy and enthalpy of combustion; Enthalpy of formation; Enthalpy of fusion; Enthalpy of the iron-cyclopentadienyl bond; Ferrocene

\*Corresponding author. Tel.: 00 33 4 91 28 20 62; fax: 00 33 4 91 50 38 29; e-mail: raphael.sabbah@ctm.cnrs-mrs.fr.

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude thermochimique d'un échantillon de ferrocène purifié par calorimétrie de combustion classique (avec et sans bombe rotative), par calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance et par analyse thermique différentielle.

En calorimétrie de combustion classique, le calcul de l'énergie de combustion s'est fait à partir de la quantité de dioxyde de carbone issu de la réaction après avoir adapté cette technique à nos expériences.

La calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance a nécessité le recours aux expériences de comparaison afin de déterminer le terme relatif aux corrections pour passer de l'énergie de combustion expérimentale à celle qui est dite de référence. La valeur de ce terme a aussi pu être déterminée par voie directe à partir des contributions énergétiques des différents constituants du système réactionnel et d'un programme de calcul à l'aide de l'ordinateur écrit et mis au point au laboratoire. Les deux valeurs ainsi trouvées sont en bon accord.

Les valeurs de l'énergie molaire de référence de combustion résultant de ce travail sont:  $-(5925 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$  (obtenue par calorimétrie de combustion classique et bombe statique);  $-(5948 \pm 5)$  et  $-(5947 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$  (obtenues par calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance à l'aide du calorimètre CRMT basculant; la première fait appel aux expériences de comparaison et la seconde au programme de calcul). C'est cette dernière valeur qui a été retenue pour déterminer les grandeurs thermodynamiques suivantes:

$$\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = -(5955 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = (179 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = (253 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H(\text{Fe} - (\text{C}_5\text{H}_5)) = 325 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Précisons qu'à notre connaissance, c'est le premier travail réalisé avec succès sur un composé organométallique par calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance (environ 10 mg par essai) à l'aide du calorimètre isotherme, basculant, monopile, à flux thermique CRMT. Cette technique s'est avérée être très appropriée à l'étude des substances organométalliques contrairement à la méthode classique

présentant souvent de très grandes difficultés d'application.

**Mots-clés:** Énergie et enthalpie de combustion; Enthalpie de formation; Enthalpie de fusion; Enthalpie de la liaison fer-cyclopentadiényle; Ferrocène.

## 1. Introduction

La chimie organométallique s'est considérablement développée au cours de la seconde moitié de ce siècle tant sur le plan de l'apparition de nouveaux composés que sur celui de leurs applications.

Un intérêt tout particulier a toujours été porté au bis-cyclopentadiényl-fer ou ferrocène,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . Cette molécule est formée de deux cycles pentadiényles placés sur deux plans parallèles et reliés à un atome de fer situé entre ces deux plans (Fig. 1). Les dix électrons  $\pi$  des cycles pentadiényles et les huit électrons de la couche  $3d$  du fer se trouvent délocalisés, ce qui explique son caractère aromatique et sa remarquable stabilité.

De nombreuses études ont été consacrées au ferrocène, à propos de sa structure moléculaire [1–3], cristalline [4–7] et de ses propriétés physico-chimiques [8–15]. Cependant, certaines grandeurs thermo-chimiques, telles que l'enthalpie de formation, restent encore mal connues.

L'un des moyens les plus sûrs pour déterminer l'enthalpie de formation à l'état condensé d'une substance est la calorimétrie de combustion. Cependant, en raison des difficultés liées à la définition de l'état final, les études, réalisées jusqu'à présent par cette

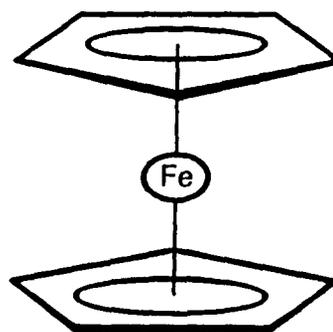


Fig. 1. Structure moléculaire du ferrocène.

technique sur le ferrocène [16–19], n'ont pas abouti à des résultats concluants.

Appliquée à l'étude du ferrocène, la calorimétrie de combustion en bombe rotative a dû être abandonnée faute de pouvoir dissoudre les oxydes de fer issus de la combustion dans le temps imparti à cette opération. En revanche, des conditions opératoires et une méthode analytique ont été définies et appliquées à la calorimétrie de combustion du ferrocène en bombe statique. Elles ont permis une bonne définition de l'état final et l'obtention d'une valeur de son énergie de combustion plus fiable que celles qui sont consignées dans la littérature [16–19].

La calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance, mise au point au laboratoire, utilisant un calorimètre basculant CRMT, laissait entrevoir depuis quelques années la possibilité d'étudier avec succès les composés organométalliques [20]. En effet, cette technique utilise environ 5 mg de substance par essai et produit une faible quantité d'oxydes métalliques ne présentant aucune difficulté à être dissous dans la solution contenue dans la bombe ce qui permet d'avoir un état final bien défini comprenant deux phases, l'une gazeuse et l'autre liquide. De plus, la thermopile 'Tian-Calvet' équipant ce calorimètre détecte les signaux thermiques provenant de la bombe calorimétrique pendant des durées pouvant dépasser les deux heures, si bien que les processus lents, comme la dissolution de certains oxydes, ayant lieu dans la bombe, sont enregistrés et comptabilisés par le calorimètre. Toutes ces raisons font que nous avons utilisé cette technique pour étudier le ferrocène et obtenir une valeur plus exacte de son enthalpie de formation à l'état condensé. Associée à l'enthalpie de sublimation, déterminée dans un précédent travail [21], elle permet le calcul de l'enthalpie de formation du ferrocène à l'état gazeux et, par la suite, la contribution énergétique de la liaison Fe-(*c*-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Produits utilisés

Le ferrocène utilisé est un produit Aldrich de pureté 98%, repurifié par sublimation à 333 K, sous une pression résiduelle de 1,3 Pa. Le ferrocène ainsi purifié

a été analysé par analyse thermique différentielle. Les résultats obtenus sont:

- degré de pureté:  $(99,99 \pm 0,005)$  mol%
- température du point triple:  $(448,40 \pm 0,03)$  K
- enthalpie de fusion:  $(17,0 \pm 0,2)$  kJ mol<sup>-1</sup>

Ces valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature [21,22].

Les autres substances citées dans ce travail ont été utilisées telles que: huile de vaseline (Prolabo, rectapur), oxyde ferrique (Merck, > 99%), bichromate de potassium (Prolabo > 99,5%), chlorure stanneux (Merck, >98%), acide chlorhydrique (Prolabo, R.P., p.a.), hydroxyde de lithium (Merck, > 98%), pentaoxyde de phosphore (Prolabo > 98%).

Toutes les solutions décrites dans ce travail ont été préparées à partir d'une eau distillée et déminéralisée.

L'oxygène utilisé dans nos expériences de combustion est un produit Air Liquide N45; son degré de pureté est égal à 99,995% (fraction molaire d'azote: <10<sup>-5</sup>).

### 2.2. Appareillages, techniques et modes opératoires

#### 2.2.1. Analyse thermique différentielle

Nous avons utilisé la version moyenne température de l'analyseur thermique différentiel et les cellules expérimentales en verre décrits dans la référence [23].

Dans toutes nos expériences: (i) la vitesse de montée en température du four a été de 0,2 K min<sup>-1</sup>; (ii) la masse de substance utilisée a été d'environ 100 mg, déterminée par double pesée à l'aide d'une balance Mettler, type M5, sensible au µg et dont l'exactitude des pesées est de ± 2 µg; (iii) la préparation des échantillons et leur mise en container ont été conduites de la façon décrite dans la référence [23].

La mesure des températures a été faite à l'aide de deux thermocouples (thermocoax, type 2ABI 15), l'un est solidaire de l'échantillon, l'autre de la référence (alumine-α). La différence entre les f.e.m. délivrées par ces deux thermocouples est amplifiée par un microvoltmètre AOIP, type EVA, sensibilité 100 µV pleine échelle. Le signal ainsi amplifié est envoyé simultanément à un enregistreur Sefram, type Gépérac, pour le visualiser, et à un multimètre Keithley, modèle 175, pour le digitaliser. Un autre multimètre Keithley modèle 196, sensibilité 300 µV (résolution 100 nV) est utilisé pour mesurer la f.e.m. correspondant à la

température de l'échantillon. Les données issues de ces deux multimètres sont envoyées vers un ordinateur en vue de leur traitement à l'aide d'un programme écrit et mis au point au laboratoire. En appliquant l'équation de Clausius–Clapeyron à l'équilibre solide  $\leftrightarrow$  liquide et la loi de Raoult, ce programme permet de déterminer la pureté de l'échantillon, son enthalpie de fusion ainsi que la température de son point triple.

Comme indiqué dans la référence [23], l'étalonnage de l'analyseur thermique, (i) en température, a été réalisé à partir d'échantillons rigoureusement purs de naphthalène, de fluorène, d'acides benzoïque, diphénylacétique et anisique, de carbazole et d'anthraquinone dont la température de leur point triple est bien connue dans la littérature; celle-ci est comprise entre 353 et 558 K; (ii) en énergie, a été réalisé à partir d'échantillons rigoureusement purs de naphthalène, de fluorène, d'acides benzoïque et diphénylacétique dont l'enthalpie de fusion est bien connue dans la littérature.

### 2.2.2. Calorimétrie de combustion classique

Elle a été réalisée à l'aide d'un calorimètre isopéribolique à bombe rotative semblable au modèle mis au point et utilisé à l'Argonne National Laboratory [24], précédemment décrit dans la référence [25].

La bombe utilisée est de forme cylindrique ( $\phi_{\text{ext}} = 8 \text{ cm}$ ,  $h = 16,5 \text{ cm}$ ). Elle est réalisée à partir d'un alliage à haute teneur en nickel et est revêtue d'une épaisseur de 0,5 mm de platine pur (Parr, modèle 1004 C). Son volume utile est de  $0,351 \text{ dm}^3$ .

La température de l'eau du seau calorimétrique est déterminée à l'aide d'une thermistance linéarisée de  $5,6 \text{ k}\Omega$  à  $298,15 \text{ K}$  (Betatherm 36K53A3) étalonnée entre 293 et 303 K. La valeur de sa résistance en fonction du temps est mesurée à l'aide d'un multimètre numérique Keithley modèle 2001, sensible au millième d'ohm. Avec ce système de détection, nous pouvons déterminer avec fiabilité  $T'_i$  et  $T_f$  à  $\pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ K}$  ainsi que les pentes des parties rectilignes de la courbe  $T = f(t)$  (Cf. Fig. 2) correspondant aux périodes initiale et finale.

Les échantillons de ferrocène sont mis sous forme de pastilles.

Avant chaque expérience, on introduit dans la bombe  $1 \text{ cm}^3$  d'eau déminéralisée (lorsqu'on travaille en bombe statique) et  $25 \text{ cm}^3$  d'une solution 12 M d'acide chlorhydrique (HCl) (lorsqu'on travaille en

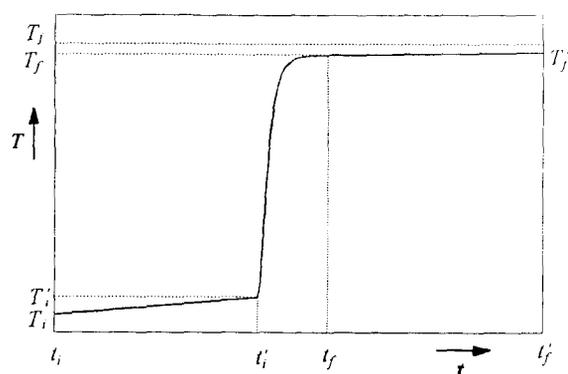


Fig. 2. Exemple de courbe  $T = f(t)$  relatif à une expérience de combustion.  $T_j$  = température de la jaquette;  $T_i$  = température initiale de l'eau du seau;  $T'_i$  = température de cette eau au moment de la mise de feu;  $T_f$  = température maximale atteinte par cette eau;  $T'_f$  = température de cette eau en fin d'expérience; les temps  $t_i$ ,  $t'_i$ ,  $t_f$  correspondent à  $T_i$ ,  $T'_i$ ,  $T_f$ ,  $T'_f$ .

bombe rotative; la rotation de la bombe se faisant pendant 5 min 60 s après la mise de feu). Ces volumes sont nécessaires, dans le premier cas, pour maintenir à l'intérieur de la bombe une phase gazeuse saturée en vapeur d'eau et, dans le second cas, pour dissoudre les oxydes de fer formés au cours de la combustion. Des expériences préliminaires ont permis de fixer la pression d'oxygène à l'intérieur de la bombe.

### 2.2.3. Calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance

Toutes nos expériences ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre à flux thermique, isotherme, monopile, basculant CRMT (sensibilité  $0,0623 \text{ VW}^{-1}$ ), équipé d'une microbombe en acier inoxydable NS22S doté d'un revêtement intérieur en platine de 0,3 mm d'épaisseur, de volume interne égal à  $43 \text{ cm}^3$  à la température ambiante.

Le signal issu du calorimètre est amplifié par un microvoltmètre électronique AOIP, modèle EVA, sensibilité 100 mV pleine échelle, avant son envoi simultané sur un intégrateur électronique, conçu, réalisé et mis au point au laboratoire, qui détermine l'aire des courbes  $dQ/dt = f(t)$  et sur un enregistreur potentiométrique (Sefram, modèle Servotrace) qui le visualise.

La rotation du calorimètre suivant plusieurs plans est réalisée 5 min après la mise de feu. Elle permet à toutes les génératrices de la bombe d'être lavées par

les 2 cm<sup>3</sup> de la solution 12 M de HCl placés en son fond.

Les expériences ont été réalisées avec des échantillons de ferrocène pulvérulents ou mis sous forme de pastilles. Les pesées ont été effectuées sur une microbalance 'Mettler,' modèle UM3, équipée d'un jeu de poids étalonnés par le NIST. Sa portée est de 3 g et sa sensibilité de 0,1 µg. L'erreur commise avec cette balance sur une pesée de quelques milligrammes est de l'ordre de ±0,2 µg. Dans toutes les pesées, il a été tenu compte des corrections de poussée de l'air pour calculer les masses réelles.

Une fois garnie, la bombe est remplie d'oxygène sous une pression fixée à partir de nos expériences préliminaires. La durée d'une expérience a toujours été de 120 min à partir du moment de la mise de feu.

Après chaque expérience, nous avons déterminé la composition de chacune des deux phases liquide et gazeuse (Cf. Section 3.2.1.).

### 3. Résultats expérimentaux

Les principales grandeurs physiques à 298.15 K des substances utilisées qui interviennent dans les calculs menant aux résultats expérimentaux, sont consignées dans le Tableau 1.

#### 3.1. Expériences préliminaires

Avant de passer aux expériences de combustion du ferrocène, il a été nécessaire de fixer les conditions opératoires de telle sorte que les processus qui ont lieu à l'intérieur de la bombe et l'état final du système soient bien définis.

En partant des travaux de la littérature [16,17–19] dont les conditions opératoires sont rassemblées dans le Tableau 2, nous avons pensé que l'application au ferrocène de la calorimétrie de combustion en bombe rotative était souhaitable. Une solution de HCl (10 ou

Tableau 1  
Grandeurs physiques des substances utilisées à 298,15 K

Substance	Formule	$M^{(a)}$ g mol <sup>-1</sup>	$\rho$ g cm <sup>-3</sup>	$-(\partial U/\partial P)_T$ J(g MPa) <sup>-1</sup>	$c_p$ J(Kg) <sup>-1</sup>	$-\Delta_r u$ Jg <sup>-1</sup>
Ferrocène	Fe( <i>c</i> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	186,0344	1,178 [19]	0,125 [19]	1,075 [10]	
Acide benzoïque	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	122,1234	1,32 [26]	0,116 [26]	1,209 [35]	26413,6 ± 3 <sup>b</sup>
Huile de vaseline	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	14,0269	0,87 [27]	0,257 [28]	2,217 [37]	46086 ± 5 <sup>c</sup>
Coton	CH <sub>1,791</sub> O <sub>0,850</sub>	27,4157	1,5 [26]	0,290 [26]	1,674 [35]	16399 ± 23 [20]

<sup>a</sup> Calculée à partir du tableau des masses atomiques de 1993 [29].

<sup>b</sup> Valeur calculée à partir de celle qui est donnée dans le certificat fourni par le NIST pour l'échantillon 39i en tenant compte de la correction indiquée dans la Réf. [30] pour passer à l'état de référence.

<sup>c</sup> Déterminée par nos soins à partir de quatre essais.

Tableau 2  
Conditions opératoires utilisées par les chercheurs ayant travaillé sur le ferrocène par calorimétrie de combustion

paramètre	Coton et al. [25]	Tel'noi et al. [26]	Chipperfield et al. [27]	Olivas [28]
type de calorimètre	isopéribolique	isopéribolique	adiabatique	isopéribolique
type de bombe	statique	statique	statique	rotative
masse de substance par essai/g	≈1	0,2 à 0,4	≈0,85	≈0,2
pression d'oxygène/MPa	3,0	2,5	3,0	0,5
substance auxiliaire	néant	polyéthylène ou paraffine	néant	polyéthylène
creuset	platine	quartz	silice recouverte de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	platine
solution dans la bombe	1 ml H <sub>2</sub> O	non spécifiée	1 ml H <sub>2</sub> O	50 ml HCl (10 M)
produits issus de la combustion	CO <sub>2</sub> (g), H <sub>2</sub> O(l), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (cr), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)	CO <sub>2</sub> (g), H <sub>2</sub> O(l), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (cr), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)	CO <sub>2</sub> (g), H <sub>2</sub> O(l), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (cr), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)	CO <sub>2</sub> (g), H <sub>2</sub> O(l), Cl <sup>-</sup> (aq), Fe <sup>3+</sup> (aq), H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)
analyse des produits de la combustion	analyse chimique	rayons X	rayons X	électrochimique
détermination du CO <sub>2</sub>	non	oui	oui	non

12 M) capable de dissoudre les oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  issus de la combustion aurait dû permettre d'arriver à un état final comprenant uniquement deux phases: une phase gazeuse renfermant  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et une phase liquide constituée d'une solution aqueuse contenant  $\text{Cl}^-$  aq,  $\text{Fe}^{3+}$  aq. Dans le cas présent l'analyse de cette solution par potentiométrie d'oxydoréduction aurait conduit à une parfaite définition de l'état final du système réactionnel.

A la suite des premiers essais, on s'est aperçu:

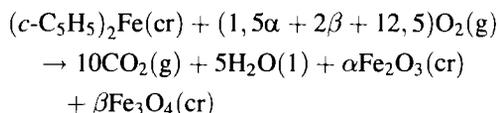
- que les résultats n'étaient pas reproductibles et présentaient de sérieux écarts avec ceux des auteurs nous ayant précédés;
- que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  issu de ces essais se trouvait dans le creuset sous la forme d'une masse compacte très difficile à être dissoute dans la solution 12 M de HCl (durée de cette dissolution: 12 à 24 h selon l'état physique de cet oxyde);
- que les combustions étaient parfois violentes, voire explosives, ce qui avait pour conséquence d'endommager les creusets et d'incruster des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur les parois de la bombe;
- de la présence de cendres dans les produits issus de la combustion;
- de la nécessité d'utiliser une substance auxiliaire qui, tout en protégeant des vapeurs de la solution de HCl l'échantillon de ferrocène soumis à l'étude, favorisait sa combustion en évitant la formation de cendres. A cet effet, des sachets en polyéthylène ont été utilisés.

### 3.2. Combustion du ferrocène en bombe statique

Les expériences préliminaires réalisées ont montré que la calorimétrie de combustion classique en bombe rotative ne pouvait pas s'appliquer à l'étude du ferrocène faute de pouvoir dissoudre les oxydes de fer issus de la combustion durant la période principale (10 min environ). En conséquence, l'étude du ferrocène par calorimétrie de combustion classique a été poursuivie en bombe statique; des essais préliminaires ont permis de définir les conditions optimales pour obtenir un état final du système réactionnel précis et reproductible. Ces conditions sont:

- pression d'oxygène dans la bombe: 0,8 MPa;
- masse de substance par essai: 0,4 à 0,6 g;
- creuset: en platine de 0,5 mm d'épaisseur;

La combustion du ferrocène peut être représentée par la réaction:



$\alpha$  et  $\beta$  sont des coefficients stoechiométriques définis par analyse des produits issus de la combustion. Tout le fer contenu dans le ferrocène se trouve, après combustion, sous la forme de deux oxydes,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de telle sorte que  $(2\alpha + 3\beta) = 1$ .

A la fin de la combustion, les produits, dans la bombe, se trouvent distribués en cinq phases. La phase gazeuse est essentiellement composée de  $\text{CO}_2$  et de l'excès de  $\text{O}_2$ . La phase liquide est constituée de  $\text{H}_2\text{O}$ . Les trois phases solides comprennent la première, une fine poudre rouge d'oxyde ferrique,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dispersée sur les parois de la bombe et du creuset, les deux autres concernent l'oxyde mixte,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , qui sont sous la forme de petites billes dans le creuset et d'une fine poudre noire dans le creuset et au fond de la bombe. La définition quantitative de l'état final du système réactionnel nécessite l'analyse de chacune de ces phases.

#### 3.2.1. Analyse des produits issus de la combustion

La phase gazeuse ne nécessite pas d'analyse car les quantités de  $\text{O}_2$  et de  $\text{CO}_2$ , présentes à la fin de la combustion, sont déterminées, par calcul, à partir de la réaction de combustion. Il en est de même pour la phase liquide, constituée d'eau saturée en  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$ . Aussi la définition de l'état final est-elle réduite à l'analyse des phases solides.

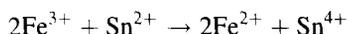
A la fin de chaque expérience, on ajoute 25 ml d'une solution aqueuse 12 M de HCl dans la bombe. une quinzaine de minutes plus tard, on récupère la solution renfermant la totalité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  issu de la combustion. Les phases solides de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  restent au fond de la bombe. Un lavage avec la solution 12 M de HCl permet de retirer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de la bombe. Après une durée variant de 12 à 18 h, cet oxyde est dissous complètement dans la solution de lavage. On procède alors au dosage de ces deux solutions.

3.2.1.1. Dosage de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 5 ml de la solution renfermant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont dilués dans 20 ml d'une solution 6 M de HCl. Puis, un excès de solution 0,1 M de chlorure stanneux est versé de manière à

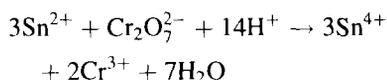
réduire tout Fe(III) en Fe(II). A partir d'une solution 0,1 N de  $K_2Cr_2O_7$ , on dose par potentiométrie (avec une électrode de mesure en platine et une autre au calomel comme référence) la quantité de Fe(II).

Les réactions d'oxydoréduction intervenant dans le dosage de  $Fe_2O_3$  sont:

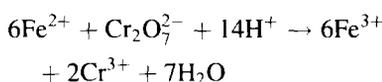
(a) Réduction du Fe(III)



(b) Oxydation de l'excès de Sn(II)



(c) Oxydation du Fe(II)



**3.2.1.2. Dosage de  $Fe_3O_4$ .** On détermine la quantité de  $Fe_3O_4$  en faisant la différence entre le fer contenu dans l'échantillon de ferrocène brûlé et celui que l'on a dosé sous la forme de  $Fe_2O_3$  issu de la combustion. Nous avons confirmé ce résultat en le comparant à celui du dosage de la solution renfermant  $Fe_3O_4$  issu de la combustion.

La complète dissolution de  $Fe_3O_4$  dans la solution 12 M de HCl donne lieu à des ions  $Fe^{2+}aq$  et  $Fe^{3+}aq$ . Sous l'action de l'oxygène de l'air, les ions  $Fe^{2+}aq$  sont oxydés en  $Fe^{3+}aq$  et dosés comme indiqué dans le paragraphe précédent.

**3.2.2. Etalonnage du système calorimétrique**

L'équivalent énergétique,  $U_{calor} = (15172 \pm 1) J K^{-1}$ , du système calorimétrique a été déterminé à partir de cinq expériences de combustion d'acide benzoïque (échantillon 39i du NIST).

**3.2.3. Détermination de l'énergie de combustion du ferrocène.**

En prenant la masse de substance brûlée comme base de calcul de l'énergie de combustion, les résultats obtenus sont peu reproductibles. Ce manque de reproductibilité peut s'expliquer par des combustions incomplètes avec présence de cendres constatée dans les produits issus de certaines expériences. Aussi, a-t-on déterminé la masse de substance brûlée à partir de la quantité de  $CO_2$  issu de la combustion.

**3.2.4. Détermination de la masse de substance brûlée à partir de la quantité de  $CO_2$  issu de la combustion.**

**3.2.4.1. Principe.** La réaction entre le  $CO_2$  et LiOH: ( $CO_2 + 2LiOH \rightarrow Li_2CO_3 + H_2O$ ) et le grand pouvoir desséchant du pentaoxyde de phosphore,  $P_2O_5$ , sont utilisés pour absorber et déterminer la quantité de  $CO_2$  issu d'une expérience de combustion. A cet effet, une fois l'expérience de combustion finie, les gaz contenus dans la bombe sont libérés en les faisant traverser une série de trois tubes (Cf. Fig. 3). Le premier renferme du  $P_2O_5$  et sert à piéger la vapeur d'eau contenue dans les gaz de la bombe. Le second est le tube d'analyse du  $CO_2$  proprement dit. Il contient LiOH en quantité suffisante pour absorber tout le  $CO_2$  issu de la combustion et du  $P_2O_5$  qui doit absorber l'eau libérée par la réaction entre  $CO_2$  et LiOH. Le troisième tube renferme LiOH et est utilisé pour empêcher la contamination du second tube par l'atmosphère environnante.

**3.2.4.2. Mode opératoire.** Le tube d'analyse du  $CO_2$  (de masse globale 15 g environ) est représenté dans la Fig. 4. C'est un tube en U dont les bouchons en téflon peuvent se déplacer de façon à laisser ou non passer les gaz. L'oxygène N45 a été utilisé comme gaz vecteur. Avant son utilisation, le tube est purgé de l'air qu'ils contient en faisant passer l'oxygène pendant 30 à 45 min puis est obturé et laissé se stabiliser en température dans une salle thermorégulée pendant une trentaine de minutes.

A la fin de la combustion, la bombe et la série des trois tubes sont reliés entre eux au moyen de tubes en tygon. Un système de vannes permet l'évacuation des

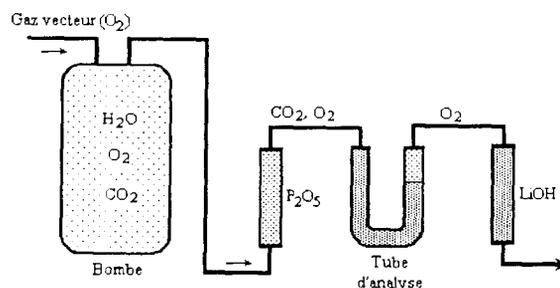
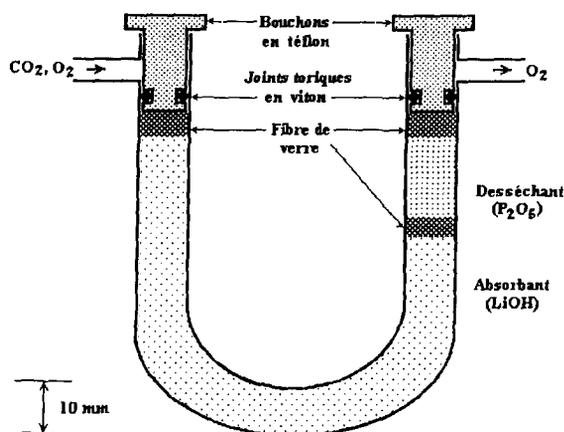


Fig. 3. Dispositif expérimental pour la détermination du  $CO_2$ .

Fig. 4. Tube d'analyse du CO<sub>2</sub>

gaz contenus dans la bombe et régule leur débit. Cette évacuation se poursuit de 45 à 60 min jusqu'à ce que la pression dans la bombe atteigne 0.1 MPa. On balaye alors la bombe avec l'oxygène de façon à chasser, vers les tubes d'analyse, le CO<sub>2</sub> restant à l'intérieur de la bombe. Ce processus de balayage se poursuit pendant 45 min. On ferme les vannes, on obture le tube d'analyse contenant le CO<sub>2</sub> absorbé. Avant d'être pesé, celui-ci est maintenu dans la salle thermorégulée pendant une trentaine de minutes.

La masse de CO<sub>2</sub> issu de la combustion est déterminée à partir de la différence des pesées du tube d'analyse avant et après passage des gaz. Cependant, une correction doit être effectuée au niveau du volume des matériaux absorbants. En effet, le carbonate de lithium, formé par l'absorption du CO<sub>2</sub>, a un volume plus important que la base absorbante et cette augmentation de volume du solide déplace, de l'intérieur du tube d'analyse, un volume équivalent de gaz vecteur. La masse de gaz vecteur déplacée intervient dans le calcul de la masse de CO<sub>2</sub> absorbée et doit être évaluée et prise en compte en vue de la détermination précise de la quantité de ce gaz. Le même type de correction doit être fait pour tenir compte de la variation de volume du desséchant dans le tube d'analyse.

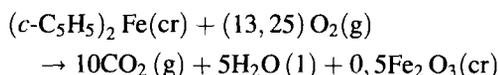
Ces corrections sont introduites au moyen d'un facteur  $\mu$  de telle sorte que, dans le cas de CO<sub>2</sub>,  $m(\text{CO}_2) = \mu \cdot \Delta m$ ,  $m(\text{CO}_2)$  étant la masse de CO<sub>2</sub> absorbée et  $\Delta m$  est la variation de masse observée dans le tube d'analyse. La valeur de  $\mu$

pour l'ensemble O<sub>2</sub> – LiOH – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est égale à 1,00054.

Des essais réalisés avec l'acide benzoïque, substance qui, en brûlant, ne donne que CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, ont permis de déterminer l'incertitude de nos mesures. Celle-ci est de 0,05%, ce qui conduit à une erreur d'environ 0,03% sur la valeur calculée de l'énergie de combustion qui, dans le cas du ferrocène, est inférieure à l'erreur expérimentale.

### 3.2.5. Détermination de l'énergie de combustion du ferrocène à l'état de référence à 298.15 K

Elle a été réalisée à partir de la réaction suivante:



et des données expérimentales consignées dans le Tableau 3. La valeur trouvée est:

$$\Delta_c U_m^\circ(\text{cr}, 298, 15 \text{ K}) = -(5925 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 3.3. Combustion de faibles quantités de ferrocène

De nombreuses expériences préliminaires ont été nécessaires afin d'établir les meilleures conditions dans lesquelles peut être réalisée avec succès une expérience de combustion. Celles-ci peuvent être résumées de la façon suivante:

- pression d'oxygène: 1,5 MPa;
- solution initiale: 2 cm<sup>3</sup> d'une solution 12 M de HCl placés au fond de la bombe.
- substance auxiliaire: nécessaire pour protéger le ferrocène des vapeurs de HCl. L'huile de vaseline (4 à 5 mg) a été choisie. De plus, elle favorise la combustion des échantillons soumis à l'étude.
- masse de substance: 9 à 10 mg de ferrocène en poudre.

On peut présenter, de manière simplifiée, les principales réactions chimiques ayant lieu dans la bombe pendant l'expérience de combustion.

(i) Combustion du ferrocène:

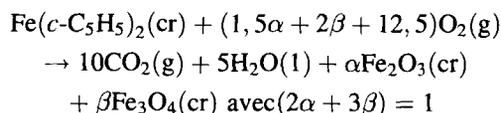


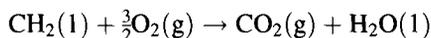
Tableau 3

Combustion classique en bombe statique du ferrocène à 298,15 K

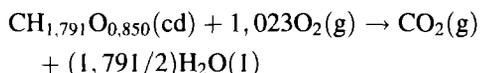
$m(\text{int})^a$ g	$m(\text{brûlée})^b$ g	$m(\text{cot})$ g	$n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ $10^{-4}$ mol	$\Delta T$ exact K	$-\Delta U_{\text{IBP}}$ J	$-\Delta_c U^\circ(\text{aux})$ J	$-\Delta U_w$ J	$-\Delta_c U_m^\circ\{\text{(cr)}\}^c$ $\text{kJ mol}^{-1}$
0,40043	0,39814	0,00110	7,0	0,83445	12669,08	18,04	27,19	5924,01
0,40127	0,38951	0,00111	7,2	0,81693	12402,12	18,20	25,40	5926,83
0,40111	0,39679	0,00110	7,9	0,83411	12662,95	18,04	18,94	5937,43
0,40085	0,39757	0,00120	6,5	0,83259	12639,92	19,68	30,98	5919,87
0,40081	0,39580	0,00096	6,7	0,83158	12624,57	15,74	29,12	5940,10
0,39985	0,39160	0,00108	8,2	0,82524	12528,23	17,71	16,24	5950,99
0,39558	0,39425	0,00104	6,2	0,82507	12525,06	17,05	32,76	5917,60
0,39902	0,39684	0,00100	7,2	0,83017	12603,49	16,40	25,33	5912,57
0,39932	0,39869	0,00105	7,3	0,83279	12643,45	17,22	25,08	5903,28
0,39975	0,39385	0,00122	5,8	0,82245	12518,16	20,01	35,86	5920,42
							moyenne:	5925±5

<sup>a</sup> Masse initiale de ferrocène déterminée par pesée.<sup>b</sup> Masse de ferrocène brûlée, déterminée à partir de l'analyse du CO<sub>2</sub> contenu dans les gaz issus de la combustion.<sup>c</sup> Déterminée à partir de la masse de ferrocène brûlée calculée à partir de l'analyse de CO<sub>2</sub>. $\Delta U_{\text{IBP}}$  = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu. $\Delta_c U^\circ(\text{aux})$  = énergie de combustion du coton. $\Delta U_w$  = corrections pour passer à l'état de référence.

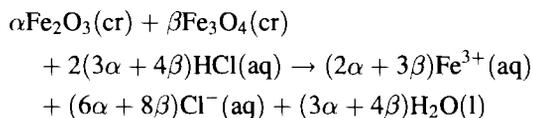
(ii) Combustion de l'huile de vaseline:



(iii) Combustion du coton:



(iv) Dissolution des oxydes de fer issus de la combustion dans la solution de HCl contenue dans la bombe:



Dans ces expressions,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des coefficients représentant les quantités relatives des deux oxydes de fer issus de la combustion.

Ainsi, les produits issus de la combustion se trouvent, à l'intérieur de la bombe, répartis en deux phases: l'une, gazeuse, composée de l'excès de O<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub>, et l'autre liquide, composée d'une solution aqueuse renfermant Fe<sup>3+</sup> aq, Cl<sup>-</sup> aq et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> aq. La définition de l'état final passe par l'analyse de ces deux phases.

L'analyse de la phase gazeuse revient à vérifier l'absence de CO issu d'une combustion incomplète, analyse réalisée à l'aide des tubes de Dräger.

L'analyse de la phase liquide, basée sur des réactions d'oxydoréduction, est faite par potentiométrie (Cf. Section 3.2.1.).

### 3.3.1. Expériences de comparaison

Afin de convertir la valeur de l'énergie de combustion du ferrocène en une valeur de référence, il est nécessaire de déterminer les corrections nécessaires à ce calcul.

Lorsque ces corrections sont mal connues ou lorsque les données thermodynamiques utiles pour les effectuer ne sont pas accessibles ou suffisamment précises, il est conseillé, pour les déterminer, de réaliser des expériences de comparaison [31,32] Elles consistent à brûler, dans les mêmes conditions que l'expérience principale, une substance dont l'énergie de combustion est bien connue et pour laquelle on peut calculer le terme  $\Delta U^\circ(\text{subst})$ .

L'énergie du processus isotherme de la bombe ( $\Delta U_{\text{IBP}}$ ), déterminée par calorimétrie de combustion, est définie à partir de l'équation suivante:

$$\Delta U_{\text{IBP}} = \Delta U^\circ(\text{subst}) + \Delta U^\circ(\text{aux}) - \Delta U_w \quad (1)$$

La détermination de  $\Delta U_w$  qui englobe toutes les corrections pour passer à l'état de référence, passe par la connaissance de tous les termes de l'Eq. (1) qui sont généralement déterminés sans trop de difficulté.

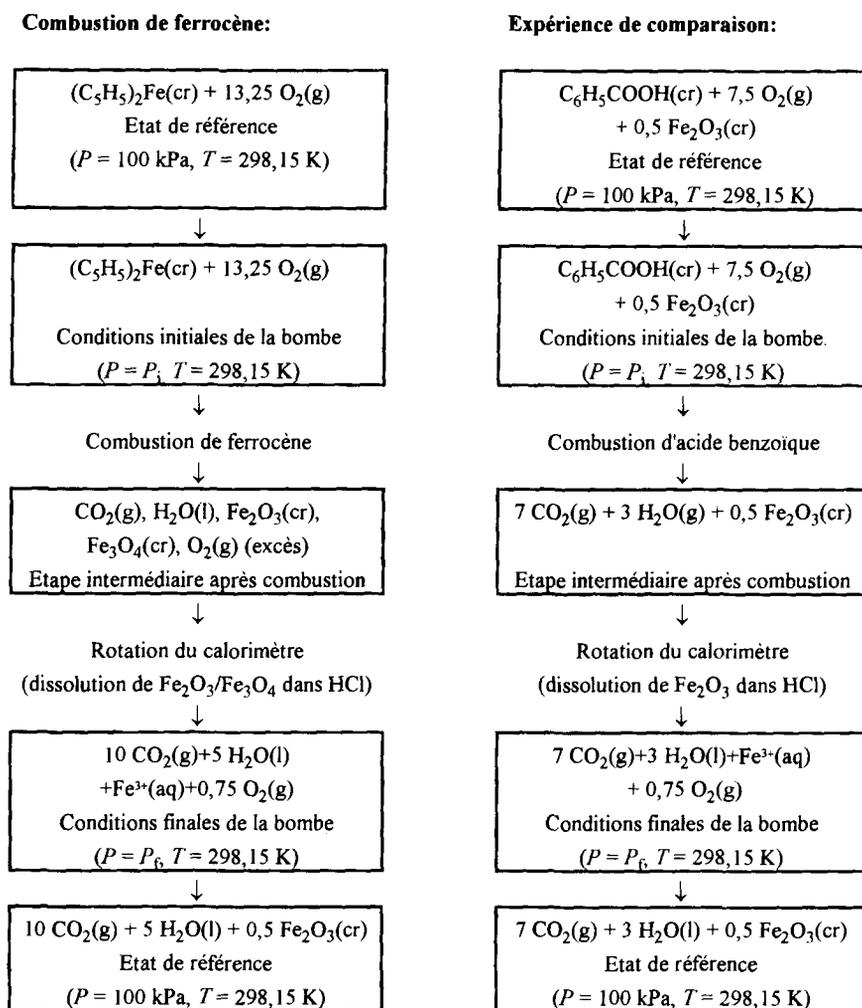


Fig. 5. Tableau synoptique résumant les expériences de combustion du ferrocène et les expériences de comparaison.

Dans les expériences de comparaison, on devrait procéder à la combustion d'une substance dont les propriétés sont assez voisines de celles du ferrocène et dont l'énergie de combustion est bien définie. Malheureusement, les rares travaux publiés dans la littérature à propos de la combustion de composés organométalliques ne le permettant pas, c'est l'acide benzoïque, substance bien connue en calorimétrie de combustion, qui a été utilisée. Par ailleurs, une quantité définie de  $Fe_2O_3$ , mise dans la bombe au début de chaque expérience, représente les oxydes de fer issus de la combustion du ferrocène.

Les différentes étapes d'une expérience de combustion du ferrocène et d'une expérience de comparaison sont décrites de manière simplifiée dans la Fig. 5. La substance auxiliaire ainsi que la solution initiale, étant quasiment identiques dans les deux types d'expériences, n'apparaissent pas dans ce tableau synoptique. Comme nous pouvons le constater, les expériences de comparaison reproduisent assez bien les expériences de combustion du ferrocène. Les masses des substances de départ, ferrocène et acide benzoïque, sont choisies de telle sorte que les masses des produits de leur combustion et les énergies dissipées soient aussi semblables que possible.

Tableau 4  
 Comparaison des différentes quantités associées aux expériences de comparaison et de combustion du ferrocène

Paramètre	Combustion du ferrocène	Expérience de comparaison
masse de produit de départ/mg	9,8699 (ferrocène)	11,0326 (acide benzoïque)
masse d'huile de vaseline/mg	4,6008	4,5559
masse de coton/mg	0,2653	0,2062
volume initial de la solution/cm <sup>3</sup>	2	2
pression de O <sub>2</sub> /MPa	1,5	1,5
quantité de CO <sub>2</sub> formée/10 <sup>-4</sup> mol	8,6724	9,7050
quantité de H <sub>2</sub> O formée/10 <sup>-4</sup> mol	6,0144	6,0880
Fe <sup>3+</sup> dans la solution finale/10 <sup>-5</sup> mol	5,3054	5,3326
aire de la courbe $dQ/dt = f(t)/(V \cdot s)$	37,74624	33,24928

Dans le Tableau 4 sont rapportées les valeurs moyennes de divers paramètres concernant ces deux types d'expériences. Les quantités de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et Fe<sup>3+</sup> consignées dans ce tableau ont été calculées à partir des réactions de combustion mentionnées au début du Paragraphe 3.3.

En partant de l' Eq. (1), la détermination de  $\Delta U_w$  représentant les corrections pour passer à l'état de référence nécessite la connaissance de:

–  $\Delta U_{IBP}$  déterminé expérimentalement à partir de l'aire de la courbe expérimentale  $dQ/dt = f(t)$  et de l'équivalent énergétique,  $U_{calor}$ , du système calorimétrique.  $U_{calor} = (15,422 \pm 0,007) \text{ J V}^{-1}$

$s^{-1}$  a été obtenue à partir de cinq expériences de combustion d'acide benzoïque (échantillon 39 i du NIST).

–  $\Delta U^{\circ}(\text{subst})$ , déterminé à partir de la valeur de  $\Delta_c U_m^{\circ}$  (cr, 298,15 K) de l'acide benzoïque et de la masse de cette substance brûlée à chaque expérience.

–  $\Delta U^{\circ}(\text{aux})$ , déterminé à partir de l'énergie de combustion du coton et de la vaseline.

Les résultats des expériences de comparaison sont consignés dans le Tableau 5,

$$\Delta U_w = (4,49 \pm 0,30) \text{ J}$$

Tableau 5  
 Détermination à 298,15 K des corrections pour passer à l'état de référence à partir des expériences de comparaison

$m(\text{subst})$ mg	$m(\text{vas})$ mg	$m(\text{cot})$ mg	A Vs	$-\Delta U_{IBP}$ J	$-\Delta_c U^{\circ}(\text{subst})$ J	$-\Delta_c U^{\circ}(\text{aux})$ J	$\Delta U_w$ J
10,9353	4,7510	0,2239	33,56825	517,690	288,840	222,626	6,224
11,0031	4,6585	0,1941	33,26604	513,029	290,631	217,875	4,523
10,6574	4,5951	0,1927	32,53917	501,819	281,500	214,930	5,389
11,1024	4,6010	0,1874	33,32024	513,865	293,254	215,115	5,496
11,2253	4,5681	0,1990	33,45039	515,872	296,501	213,789	5,582
10,9241	4,3952	0,1903	32,28036	497,828	288,545	205,678	3,605
11,1325	4,4798	0,1591	32,81108	506,012	294,049	209,065	2,898
11,1458	4,2100	0,1855	32,08560	494,824	294,401	197,064	3,359
11,1082	4,6565	0,2372	33,44219	515,745	293,408	218,489	3,848
10,5457	4,4098	0,2019	31,77418	490,021	278,550	206,541	4,930
11,2171	4,8068	0,2231	34,04699	525,073	296,284	225,185	3,604
11,2263	5,6331	0,3175	36,68571	565,767	296,527	264,814	4,426
						moyenne:	4,49±0.30

A = aire du thermogramme.

$\Delta U_{IBP}$  = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu.

$\Delta_c U^{\circ}(\text{aux})$  = énergie de combustion du coton et de l'huile de vaseline.

$\Delta U_w$  = corrections pour passer à l'état de référence.

Substance auxiliaire utilisée: huile de vaseline.

Tableau 6

Energie de combustion du ferrocène à l'état de référence et à 298,15 K par la méthode des expériences de comparaison

$m(\text{subst})$ mg	$m(\text{aux})$ mg	$m(\text{cot})$ mg	A Vs	$-\Delta U_{\text{IBP}}$ J	$-\Delta_c U^\circ(\text{aux})$ J	$-\Delta_c U^\circ(\text{subst})$ J	$-\Delta_c U_m^\circ(\text{subst})$ kJ mol <sup>-1</sup>
9,8840	4,6909	0,2519	35,12476	541,694	220,316	316,888	5964,4
9,9253	4,6605	0,2684	35,14265	541,970	219,185	318,295	5965,9
10,2430	4,6312	0,2333	35,64391	549,700	217,259	327,951	5956,3
9,4971	4,5439	0,2340	33,81747	521,533	213,248	303,795	5950,9
9,9777	4,5895	0,2369	34,97368	539,364	215,397	319,477	5956,7
10,0711	4,5692	0,2346	35,16303	542,284	214,423	323,371	5973,3
10,0036	4,6063	0,2606	35,00604	539,863	216,560	318,813	5928,9
10,3957	4,5548	0,2903	35,69421	550,476	214,673	331,313	5929,0
8,7652	4,6134	0,2845	32,48165	500,932	217,279	279,163	5925,0
9,8351	4,5510	0,2731	34,53532	532,604	214,216	313,898	5937,5
9,7710	4,5983	0,3502	34,62597	534,002	217,660	311,852	5937,5
						moyenne:	5948±5

A = aire du thermogramme.

 $\Delta U_{\text{IBP}}$  = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu. $\Delta_c U^\circ(\text{aux})$  = énergie de combustion du coton et de l'huile de vaseline.

Substance auxiliaire utilisée: huile de vaseline.

En utilisant cette valeur, nous avons pu déterminer l'énergie de combustion du ferrocène à l'état de référence (Cf. Tableau 6).

Parallèlement aux expériences de comparaison, un programme de calcul - dont on pourra trouver le contenu dans la référence [33] - a été élaboré en vue de la détermination directe de ses *corrections* et de l'énergie de combustion du ferrocène. Les résultats

obtenus à partir des données expérimentales, de celles de la littérature et de ce programme sont consignés dans le Tableau 7. Signalons, au passage, que la valeur moyenne du terme  $\Delta U_w = (4,54 \pm 0,30)$  calculée à l'aide de ce programme, est en bon accord avec celle du même terme qui est obtenue à partir des expériences de comparaison ( $\Delta U_w = (4,49 \pm 0,30)$ ). Cet accord justifie le bien fondé du programme de calcul.

Tableau 7

Energie de combustion du ferrocène à l'état de référence et à 298,15 K

$m(\text{subst})$ mg	$m(\text{vas})$ mg	$m(\text{cot})$ mg	A Vs	$-\Delta U_{\text{IBP}}$ J	$-\Delta_c U^\circ(\text{aux})$ J	$\Delta U_w$ J	$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr})$ kJ mol <sup>-1</sup>
9,8840	4,6909	0,2519	35,12476	541,694	220,316	4,578	5962,7
9,9253	4,6605	0,2684	35,14265	541,970	219,185	4,573	5964,4
10,2430	4,6312	0,2333	35,64391	549,700	217,259	4,650	5953,4
9,4971	4,5439	0,2340	33,81747	521,533	213,248	4,397	5952,7
9,9777	4,5895	0,2369	34,97368	539,364	215,397	4,558	5955,4
10,0711	4,5692	0,2346	35,16303	542,284	214,423	4,578	5971,7
10,0036	4,6063	0,2606	35,00604	539,863	216,560	4,575	5927,3
10,3957	4,5548	0,2903	35,69421	550,476	214,673	4,679	5925,6
8,7652	4,6134	0,2845	32,48165	500,932	217,279	4,213	5930,9
9,8351	4,5510	0,2731	34,53532	532,604	214,216	4,507	5937,2
9,7710	4,5983	0,3502	34,62597	534,002	217,660	4,518	5937,0
					moyenne:	4,53 ± 0.04	5947±5

A = aire du thermogramme.

 $\Delta U_{\text{IBP}}$  = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu. $\Delta_c U^\circ(\text{aux})$  = énergie de combustion du coton et de l'huile de vaseline. $\Delta U_w$  = corrections pour passer à l'état de référence.

Substance auxiliaire utilisée: huile de vaseline.

#### 4. Discussion

Dans le présent travail, trois valeurs de l'énergie de combustion,  $\Delta_c U_m^\circ$  (cr, 298,15 K), du ferrocène ont été déterminées:

Calorimétrie de combustion classique et bombe statique:  $-(5925 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$

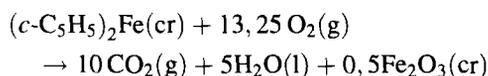
Calorimètre CRMT basculant. Corrections pour passer à l'état de référence par la méthode des expériences de comparaison:  $-(5948 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$

Calorimètre CRMT basculant. Corrections pour passer à l'état de référence déterminées à partir du programme de calcul élaboré par nos soins:  $-(5947 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$

La troisième de ces valeurs rassemble, à notre avis, toutes les conditions permettant de la considérer comme étant la plus fiable. Elle a été retenue pour réaliser la suite des calculs consignés dans ce paragraphe.

##### 4.1. Enthalpie de formation du ferrocène

L'enthalpie de combustion du ferrocène à l'état solide et à 298,15 K,  $\Delta_c H_m^\circ$  (cr, 298,15 K), est calculée à partir de  $\Delta_c U_m^\circ$  (cr, 298,15 K), grandeur liée à la réaction:



$\Delta_c H_m^\circ$  (cr, 298,15 K) =  $-(5955 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ . En utilisant cette valeur et celles des enthalpies de formation de  $\text{CO}_2$  (g),  $\text{H}_2\text{O}$  (l) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (cr) qui sont respectivement égales à:  $-(393,51 \pm 0,13) \text{ kJ mol}^{-1}$  [34]  $-(285,83 \pm 0,042) \text{ kJ mol}^{-1}$  [34] et  $-(824,2 \pm$

$4,2) \text{ kJ mol}^{-1}$  [35], il a été possible de calculer l'enthalpie de formation du ferrocène à l'état condensé,  $\Delta_f H_m^\circ$  (cr, 298,15 K) =  $(179 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ .

L'enthalpie de formation du ferrocène à l'état gazeux,  $\Delta_f H_m^\circ$  (g, 298,15 K) =  $(253 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ , a été obtenue à partir de son enthalpie de sublimation, précédemment déterminée au laboratoire [21] et de son enthalpie de formation à l'état condensé.

Les grandeurs thermochimiques du ferrocène déterminées à partir des résultats expérimentaux ainsi que celles qui sont rapportées dans la littérature sont consignées dans le Tableau 8. Dans ce tableau, les valeurs de  $\Delta_c U_m^\circ$  (cr, 298,15 K) et  $\Delta_c H_m^\circ$  (cr, 298,15 K) se réfèrent à des formes différentes de l'équation représentant la réaction de combustion du ferrocène. En conséquence, il n'y a pas de comparaison possible entre elles. Par contre, la comparaison entre les différentes valeurs de  $\Delta_f H_m^\circ$  (cr, 298,15 K) est possible faisant toutes référence à la formation du ferrocène à partir de ses éléments.

Comme on peut le constater, il existe une grande dispersion entre les valeurs de  $\Delta_f H_m^\circ$  (cr, 298,15 K) obtenues par calorimétrie de combustion classique en bombe statique qui vont de 141 à 168  $\text{kJ mol}^{-1}$ , présentant ainsi un écart d'environ 20%. Cette dispersion témoigne des fortes difficultés d'application de la calorimétrie de combustion classique à l'étude du ferrocène. Notre valeur,  $(157 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ , déterminée par cette technique, se trouve dans l'intervalle signalé. Par contre, la valeur obtenue par calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance est nettement supérieure, d'environ 17%, à toutes celles qui sont obtenues par calorimétrie de combustion en bombe statique.

Tableau 8  
Grandeurs thermochimiques du ferrocène à 298,15 K

	$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sub}} U_m^\circ$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ $\text{kJ mol}^{-1}$
Combustion classique en bombe statique					
Wilkinson et al. [16,36]		5875,2±3	141±3	70,3	212±3
Tel'noi et al. [17]	5900±4	5905,3±4	168±4	73,20±0.54	241±4
Chipperfield et al. [18]			158±4	73,5±0.4	232±4
Ce travail	5925±5	5933±5	157±5	73,7±0.4 [21]	231±5
Combustion en bombe rotative					
Olivas (Classique) [19]		5883±3	201,4		
Ce travail <sup>a</sup>	5947±5	5955±5	179±5	73,7±0.4 [21]	253±5

<sup>a</sup> Combustion de faibles quantités de substance à l'aide du calorimètre CRMT basculant.

Quant au travail de Olivas [19], réalisé par calorimétrie de combustion classique en bombe rotative, il est fort probable qu'à part les difficultés rencontrées par l'auteur pour définir l'état final du système réactionnel, la détermination des corrections pour passer à l'état de référence n'est pas exempte d'erreurs. C'est ce qui peut expliquer l'énorme écart entre sa valeur de  $\Delta_f H_m^\circ$  (cr, 298,15 K) et celles de la littérature.

#### 4.2. Enthalpie de formation du radical cyclopentadiényle.

En plus de l'enthalpie de formation à l'état gazeux du ferrocène, la détermination de l'enthalpie de la liaison Fe-(c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) nécessite la connaissance de l'enthalpie de formation à l'état gazeux du radical cyclopentadiényle,  $\Delta_f H_m^\circ$  (c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>\*</sup>, g, 298,15 K). Cette grandeur a fait l'objet de plusieurs déterminations par des techniques différentes. En 1990, dans leur article [37], Puttemans et al. en font état et, à la suite d'une compilation critique de tous les résultats connus, proposent, pour cette grandeur, la valeur (243 ± 8) kJ mol<sup>-1</sup> qui a été retenue pour la suite des calculs.

#### 4.3. Enthalpie de la liaison C-C dans le radical cyclopentadiényle.

L'enthalpie de la liaison C-C dans le radical cyclopentadiényle a été déterminée à partir de son enthalpie d'atomisation qui s'écrit:

$$\Delta_a H_m^\circ(c-C_5H_5^*, g) = 5\Delta_f H_m^\circ(C, g) + 5\Delta_f H_m^\circ(H, g) - \Delta_f H_m^\circ(c-C_5H_5^*, g)$$

En prenant  $\Delta_f H_m^\circ$  (C, g, 298,15 K) = (716,67 ± 0,44) kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta_f H_m^\circ$  (H, g, 298,15 K) = (217,997 ± 0,006) kJ mol<sup>-1</sup> [34] et  $\Delta_f H_m^\circ$  (c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>\*</sup>, g, 298,15 K) = (243 ± 8) kJ mol<sup>-1</sup>, on obtient  $\Delta_a H_m^\circ$ (c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>\*</sup>, g, 298,15 K) = (4430 ± 8) kJ mol<sup>-1</sup>.

L'enthalpie de la liaison C-C dans le radical est alors égale à:

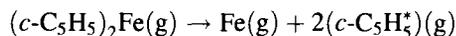
$$H(C-C) = [\Delta_a H_m^\circ(c-C_5H_5^*, g) - 5H(C-H)]/5$$

Dans cette relation,  $H(C-C)$  et  $H(C-H)$  représentent respectivement les enthalpies des liaisons C-C et C-H dans le cyclopentadiényle. En prenant pour  $H(C-H)$  la valeur 415,88 kJ mol<sup>-1</sup> [38], on obtient  $H(C-C)$  = 470 kJ mol<sup>-1</sup>.

Si l'on compare cette valeur à celle de la liaison C-C dans le benzène et qui vaut 504,97 kJ mol<sup>-1</sup> [38], on est amené à penser que les liaisons C-C dans le radical cyclopentadiényle sont soumises à des contraintes. En effet, dans ce radical où tous les atomes de carbone sont hybridés en *sp*<sub>2</sub>, l'angle entre deux liaisons adjacentes est de 108° au lieu de 120° comme dans le cas de la molécule de benzène. Cette contrainte se manifeste par une augmentation des distances interatomiques C-C, 1,41 Å dans le cyclopentadiényle [14] au lieu de 1,39 Å dans le benzène et par une diminution de l'enthalpie,  $H(C-C)$ , des liaisons C-C.

#### 4.4. Enthalpie de dissociation de la liaison Fe-(c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

La contribution énergétique Fe-(c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) à 298,15 K est déterminée à partir de la réaction:



En prenant  $\Delta_f H_m^\circ$ [c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>\*</sup>, g, 298,15 K] = (243 ± 8) kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta_f H_m^\circ$  (Fe, g, 298,15 K) = 416 ± 2 kJ mol<sup>-1</sup> [35] et  $\Delta_f H_m^\circ$  [(c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe, g, 298,15 K] = (253 ± 5) kJ mol<sup>-1</sup>, on trouve  $H[Fe-(c-C_5H_5)]$  = (325 ± 17) kJ mol<sup>-1</sup>.

Dans le Tableau 9, sont consignées les différentes valeurs de  $H[Fe-(c-C_5H_5)]$  rapportées dans la littérature ainsi que celles de  $\Delta_f H_m^\circ$  [(c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe, g, 298,15 K] et de  $\Delta_f H_m^\circ$  (c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>\*</sup>, g, 298,15 K) qui ont permis cette détermination.

Pour les raisons évoquées dans les paragraphes précédents, les valeurs de l'enthalpie de formation du ferrocène, obtenues à partir de la calorimétrie de combustion classique, sont peu fiables. Les valeurs 205 et 209 kJ mol<sup>-1</sup> représentent une estimation de l'enthalpie de formation du radical cyclopentadiényle. Par contre, une grande fiabilité peut être accordée à la valeur de l'enthalpie de formation du ferrocène obtenue par calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance. Quant à la valeur de  $\Delta_f H_m^\circ$  [c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>\*</sup>, g, 298,15 K], c'est celle que proposent Puttemans et al. [47] qui a été adoptée.

Précisons, pour terminer, que la calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance a été utilisée, dans ce travail, pour la première fois pour étudier un composé organométallique. Comme on peut le constater, les résultats obtenus sont très encourageants. L'application de cette technique à l'étude

Tableau 9  
Enthalpe de dissociation de la liaison Fe-(c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) à 298,15 K

Référence	$\Delta_f H_m^o [(c-C_5H_5)_2 Fe, g]$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_m^o [(c-C_5H_5)^*, g]$ kJ mol <sup>-1</sup>	$H [Fe-(c-C_5H_5)]$ kJ mol <sup>-1</sup>
Wilkinson et al. [36]	212±3 <sup>a</sup>	205	307 <sup>d</sup>
Hull et al. [39]	215±5 <sup>a</sup> [10a, 16]	222±50 <sup>c</sup>	323
Tel'noi et al. [17]	241±4 <sup>a</sup>	209 <sup>d</sup> [40]	297
Chipperfield et al. [18]	232±4 <sup>a</sup>	209 <sup>d</sup> [40]	301
Ce travail	253±5 <sup>b</sup>	243±8 [37]	325

<sup>a</sup> Déterminée par calorimétrie de combustion classique en bombe statique.

<sup>b</sup> Déterminée par calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance.

<sup>c</sup> Déterminée expérimentalement par spectrographie de masse.

<sup>d</sup> Valeur calculée par nos soins à partir des données consignées dans la Réf. [36].

d'autres composés organométalliques doit permettre l'acquisition de données thermodynamiques précises sur ces composés ce qui, sans aucune doute, est de nature à contribuer au développement de cette partie de la thermochimie.

Signalons, au passage, que la valeur  $H [Fe-(c-C_5H_5)] = (325 \pm 17) \text{ kJ mol}^{-1}$  est tout à fait compatible avec deux autres récents résultats de la littérature:  $328 \text{ kJ mol}^{-1}$  [41] et  $330 \text{ kJ mol}^{-1}$  [42] obtenus par des méthodes non calorimétriques.

## Remerciements

L'un de nous (J.A.G.P.) remercie le Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia (CONACYT-Mexico) pour l'octroi d'une bourse lui ayant permis de préparer, au laboratoire, une thèse dont ce travail constitue la principale partie.

## References

- [1] W. Moffitt, J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) 3386.
- [2] J.D. Dunitz and L.E. Orgel, J. Chem. Phys., 23 (1955) 954.
- [3] D.R. Armstrong, R. Fortune and P.G. Perkins, J. Organomet. Chem., 111 (1976) 197.
- [4] P. Seiler and J.D. Dunitz, Acta Cryst., B35 (1979) 1068.
- [5] F. Takusagawa and T.F. Koetzle, Acta Cryst., B35 (1979) 1074.
- [6] G. Calvarin, G. Clec'h, J.F. Bélar and D. André, J. Phys. Chem. Solids, 43 (1982) 785.
- [7] M.Y. Antipin, R. Boese, N. Augart and G. Schmid, Struct. Chem., 4 (1993) 91.
- [8] E.R. Lippincott and R.D. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 4990.
- [9] M. Rausch, M. Vogel and H. Rosenberg, J. Chem. Educ., 34 (1957) 268.
- [10] J.W. Edwards and G.L. Kington, Trans. Faraday Soc., 58 (1962) (a) 1328, (b) 1334.
- [11] A.G. Turnbull, Aust. J. Chem., 20 (1967) 2757.
- [12] J.F. Bélar, G. Calvarin, D. Weigel, K. Chhor and C. Pommier, J. Chem. Phys., 73 (1980) 438.
- [13] C. Azokpota, G. Calvarin and C. Pommier, J. Chem. Thermodyn., 8 (1976) 283.
- [14] K. Ogasahara, M. Sorai and H. Suga, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 71 (1981) 189.
- [15] M. Naruse, M. Sorai and M. Sakiyama, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 101 (1983) 219.
- [16] F.A. Cotton and G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 5764.
- [17] V.I. Tel'noi, K.V. Kir'yanov, V.I. Ermolaev and I.B. Rabinovich, Dokl. Akad. Nauk., SSSR, 220 (1975) 1088.
- [18] J.R. Chipperfield, J.C.R. Sneyd and D.E. Webster, J. Organomet. Chem., 178 (1979) 177.
- [19] A. Olivas Sarabia, Thèse de Chimie-Physique, CINVESTAV-IPN, Mexico, 1987.
- [20] R. Sabbah and M. Coten, Thermochim. Acta, 41 (1981) 307.
- [21] L.A. Torres, R. Gudino, R. Sabbah and J.A. Guardado, J. Chem. Thermodyn., 27 (1995) 1261.
- [22] M.H.G. Jacobs, P.J. Van Ekeren and C.G. de Kruif, J. Chem. Thermodyn., 15 (1983) 619.
- [23] R. Sabbah and I. Antipine, J. Therm. Anal., 32 (1987) 1929; R. Sabbah, L. El Watik, J. Therm. Anal., 36 (1990) 2299.
- [24] W.N. Hubbard, C. Katz and G. Waddington, J. Phys. Chem., 58 (1954) 142.
- [25] M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel and M. Laffitte, J. Chim. Phys., 74 (1977) 115; R. Sabbah and A. Rojas-Aguilar, Can. J. Chem., 73 (1995) 1538.
- [26] W.D. Good and N.K. Smith, J. Chem. Eng. Data, 14 (1969) 102.
- [27] L.A. Torres Gomez and R. Sabbah, Thermochim. Acta, 57 (1982) 67.

- [28] W.D. Good, J.L. Lacina and J.P. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5589.
- [29] Atomic weights of the elements 1993. *Pure Appl. Chem.*, 66 (1994) 2426.
- [30] J.D. Cox and G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- [31] W.D. Good and D.W. Scott, In: *Experimental Thermochemistry*, Vol. 2, H.A. Skinner (Ed.), Chap. 4, Interscience, New York, 1962.
- [32] G. Waddington, S. Sunner and W.N. Hubbard, In: *Experimental Thermochemistry*, Vol. 1, F.D. Rossini (Ed.), Chap. 7, Interscience, New York, 1956.
- [33] J.A. Guardado Perez, Thèse de l'Université de Provence, Marseille, 1997.
- [34] Report of the CODATA Task Group on key values for thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.
- [35] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Bailey and R.H. Schumm, N.B.S. Technical Note (1969) 270–274.
- [36] G. Wilkinson, P.L. Pauson and F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1970.
- [37] J.P. Puttemans, G.P. Smith and D.M. Golden, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 3226.
- [38] R. Sabbah and M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 376.
- [39] H.S. Hull, A.F. Reid and A.G. Turnbull, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 805.
- [40] V.I. Tel'noi and I.B. Robinovich, *Tr. po Khim. i Khim. Tekhnol., Gor'kii*, 2 (1972) 12, citée dans la Réf. [17].
- [41] J.D. Faulk and R.C. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 8596.
- [42] M.F. Ryan, J.R. Eyler and D.E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1997) 8611.