

## THERMODYNAMIQUE DE LA COMPLEXATION DES METAUX DE TRANSITION PAR LES ACIDES $\alpha$ -AMINES. II. ETUDE CALORIMETRIQUE DES SYSTEMES CUIVRE(II)–PHENYLALANINE ET COBALT(II)–PHENYLALANINE

MAX GANTEAUME et MARTINE DECRESSAC

*Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie, 26, rue du 141e R.I.A., 13003 Marseille (France)*

(Reçu le 11 avril 1984)

### ABSTRACT

The changes in Gibbs energy, enthalpy, and entropy for the protonation of phenylalanine anion (L) and for the formation of complexes  $ML^+$  and  $ML_2$  ( $M = Cu^{2+}$  or  $Co^{2+}$ ) are reported for  $I = 1$  M (Na)Cl at 25 °C. The results are compared with those of other workers. The Gibbs energy changes are determined from corresponding formation constants (or protonation constants) previously measured by potentiometry. The enthalpy changes are measured by calorimetry. Two experimental systems for carrying out solution calorimetry are described.

### RESUME

Les variations d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie intervenant au cours de la protonation de l'anion phénylalanine (L) et de la formation des complexes  $ML^+$  et  $ML_2$  ( $M = Cu^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ ) sont données pour  $I = 1$  M (Na)Cl à 25 °C. Les résultats sont comparés à ceux de la littérature. Les variations d'enthalpie libre sont calculées à partir des constantes de formation (ou de protonation) correspondantes précédemment déterminées par potentiométrie. Les variations d'enthalpie sont mesurées par calorimétrie. Deux types d'appareillage de calorimétrie de solution sont décrits.

### NOTATIONS

A	solution à neutraliser ou titré
A	aire comprise entre la courbe calorimétrique et la ligne de base
B	solution de titrage ou titrant
c ou [ ]	concentration d'une espèce considérée en mol l <sup>-1</sup> = M
$\Delta G_{qzn}$	variation d'enthalpie libre intervenant au cours de la formation de l'espèce $M_qH_zL_n$ (ou de la protonation de l'espèce $H_{z-1}L_n$ )

$\Delta G_{(n-1),n}$	variation d'enthalpie libre intervenant au cours de la formation de l'espèce $M_q H_z L_n$ à partir de l'espèce $M_q H_z L_{n-1}$
$\Delta H$	variation d'enthalpie intervenant au cours d'un processus donné
$\Delta H_e$	enthalpie de formation de l'eau à partir de ses ions
$\Delta H_{qzn}$	variation d'enthalpie intervenant au cours de la formation de l'espèce $M_q H_z L_n$ (ou de la protonation de l'espèce $H_{z-1} L_n$ )
$\Delta H_{(n-1),n}$	variation d'enthalpie intervenant au cours de la formation de l'espèce $M_q H_z L_n$ à partir de l'espèce $M_q H_z L_{n-1}$
$h, oh; ph, poh$	concentration des ions $H^+$ et $OH^-$ ; leur cologarithme
$I$	force ionique du milieu
$K$	constante de formation d'une espèce
$L$	ligand complexant ou anion phénylalanine
$L$	concentration analytique totale du ligand
$L_0$	concentration analytique totale du ligand dans une solution initiale ( $L_0$ diminue au cours d'un titrage)
$l$	concentration du ligand à l'état libre
$M$ ou $M^{2+}$	espèce métallique
$M$	concentration analytique totale de l'espèce métallique
$m$	concentration de l'espèce métallique à l'état libre
$N$	nombre d'espèces formées
$N$	nombre de points expérimentaux
$phe$	phénylalanine
$Q$	chaleur
$q$	chaleur
$\Delta S_{qzn}$	variation d'entropie intervenant au cours de la formation de l'espèce $M_q H_z L_n$ (ou de la protonation de l'espèce $H_{z-1} L_n$ )
$\Delta S_{(n-1),n}$	variation d'entropie intervenant au cours de la formation de l'espèce $M_q H_z L_n$ à partir de l'espèce $M_q H_z L_{n-1}$
$t$	temps
$v$	vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur
$x$	taux de neutralisation expérimental de l'acide aminé par une base forte, quelles que soient les formes dissoutes de celui-ci
$\Delta \eta_{qzn}$	variation du nombre de moles de l'espèce $M_q H_z L_n$

Tous nos résultats sont donnés à  $\pm 2 \sigma_m$  ( $\sigma_m$  = écart moyen)

## INTRODUCTION

Première étape dans la détermination des grandeurs thermodynamiques de formation des complexes métaux de transition-acides  $\alpha$ -aminés, l'étude potentiométrique des systèmes cuivre(II)-phénylalanine et cobalt(II)-phénylalanine a fait l'objet d'une publication précédente [1].

Le but de nos investigations calorimétriques est de mesurer:

(1) d'une part, l'enthalpie de protonation de l'isomère L de la phénylalanine;

(2) d'autre part, l'enthalpie de formation des complexes présents dans les solutions aqueuses des systèmes Cu(II)-phe et Co(II)-phe.

Les résultats obtenus au cours de cette étude permettent, en outre, de situer notre appareillage par rapport à ceux des autres chercheurs.

La connaissance des grandeurs enthalpie et enthalpie libre (cette dernière calculée à partir de la constante de formation correspondante précédemment déterminée [1]) permet alors d'accéder à l'entropie.

La littérature n'est pas riche en études calorimétriques de la complexation de la phénylalanine avec les métaux de transition et, notamment, avec le cobalt. De plus, compte tenu de l'extrême variété des conditions expérimentales (techniques, milieu, force ionique, mode opératoire, température), la comparaison des résultats entre eux s'avère parfois difficile.

Ce travail est réalisé en milieu chlorure de sodium, sel de fond inédit dans le cas des complexes de la phénylalanine.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Réactifs utilisés (Tableau 1)

#### Appareillages et techniques

Les mesures calorimétriques nécessaires au calcul des enthalpies de protonation et de complexation, sont effectuées à  $(25,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ , dans des conditions expérimentales se rapprochant le plus possible de celles du titrage potentiométrique avec  $I = 1 \text{ M}$  (Na)Cl c'est-à-dire en milieu chlorure de sodium de force anionique constante  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$ .

TABLEAU 1

Réactifs utilisés

Réactif	Marque	Pureté
Acide chlorhydrique	Prolabo	Normapur, R.P., fumant 39% > HCl > 37%
Acide oxalique	Baker	ACS specifications Lot 527671
Chlorure de cobalt	Merck	pro analysi $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} > 99\%$
Chlorure de cuivre	Merck	pro analysi $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} > 99\%$
Chlorure de sodium	Merck	pro analysi $\text{NaCl} > 99,5\%$
L-Phénylalanine	Koch Light	puriss. CHR $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2 > 99\%$
L-Phénylalanine	Baker	NAS/NRS specifications
Soude	Riedel de Haen	p. analyses $\text{NaOH} > 99\%$
THAM	Eastman	Lot 12D $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3 > 99,94\%$

Deux types d'appareillage sont utilisés pour ces déterminations dans une salle thermorégulée à  $(21,5 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ .

### *Appareillage automatique de calorimétrie de solution*

*Description.* Le schéma synoptique du montage est représenté à la Fig. 1.

L'appareil détecteur est un microcalorimètre à conduction, de type Tian-Calvet (fluxmètre thermique différentiel) [2] de construction locale (piles avec thermocouples chromel-alumel en grecque, douille de 35 mm de diamètre et isolation électrique par aluminitage, sensibilité intrinsèque environ  $2 \times 10^{-2} \text{ V W}^{-1}$ ). Il est équipé de deux ensembles pour injection aussi identiques que possible, dont la conception s'inspire de montages précédemment utilisés [3,4]; chacun d'eux est relié à la seringue (5, 10 ou 20 ml) d'une burette électronique d'injection dont la qualité (moteur pas à pas) autorise une grande précision sur les débits même très faibles. La partie originale de l'appareillage (Fig. 2) comporte, outre la cellule (volume utilisable 80 ml) et ses accessoires (bouchon, agitateur) entièrement en kel'f, l'échangeur thermique (capacité 12 ml), à double enroulement de tube fin de téflon (dont le très faible diamètre de l'extrémité supprime pratiquement toute diffusion du titrant, ce phénomène n'étant pas décelable même au maximum de sensibilité de l'appareil), en très bon contact thermique avec le bloc du calorimètre grâce à son enveloppe de cuivre; il permet un équilibrage rapide des

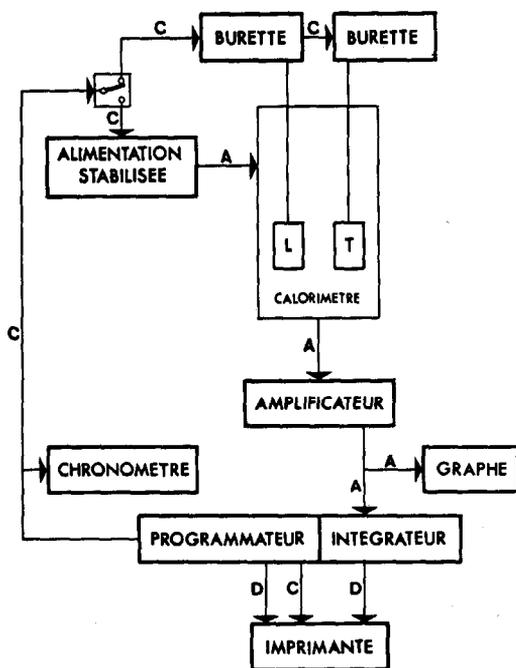


Fig. 1. Schéma synoptique de l'appareillage automatique de calorimétrie de solution. A, signal analogique; C, signal de commande; D, signal digital; L, pile laboratoire; T, pile témoin.

températures respectives des deux réactifs avant leur mise en contact, sans perturbation de celle du détecteur dans le cas de débits élevés et d'additions importantes de titrant. L'agitation du titré, assurée par des agitateurs à plateaux animés d'un mouvement de translation, est efficace bien que lente (15 à 30 rotations par minute du système d'entraînement composé d'un moteur synchrone, de son réducteur et d'une came), de faible thermicité, simultanée et permanente dans les deux cellules (L et T).

L'un des éléments essentiels du montage est le programmeur d'expériences-intégrateur de courbes électronique; c'est un prototype conçu, réalisé et mis au point au laboratoire. Le signal calorimétrique détecté par les piles thermoélectriques et amplifié par un nanovoltmètre Keithley 147, est transmis simultanément à un enregistreur potentiométrique Sefram Servotrace PE et à l'intégrateur automatique de courbes relié à une imprimante Olympia 621. Le programmeur commande d'une part la marche de l'imprimante, d'autre part l'étalonnage électrique (par l'intermédiaire d'une alimentation

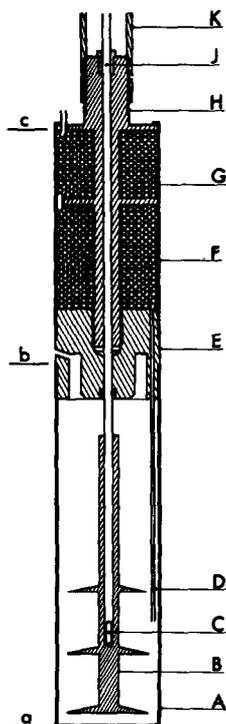


Fig. 2. Cellule de titrage pour microcalorimètre Tian-Calvet. A, cellule réactionnelle contenant généralement le titré; B, agitateur à plateaux; C, résistance d'étalonnage électrique (4 fils de jonction); D, extrémité de la canalisation d'amenée du titrant; E, bouchon de la cellule; F, enveloppe de l'échangeur thermique; G, bobinage de la canalisation d'amenée du titrant dans l'échangeur thermique; H, support du bobinage en céloron; J, axe de transmission de l'agitation (cathéter en acier inoxydable); K, canne en carton baké; ab, partie du montage située dans la pile détectrice; ac, partie du montage située dans le bloc du microcalorimètre.

stabilisée Sodilec SDE 181) ou le titrage (à l'aide de deux burettes électroniques Tacussel Electroburap EB1). Le chronomètre (Rochar A 1360 C) sert à contrôler les durées d'injection ou d'étalonnage.

*Étalonnage électrique.* Les cellules de mesure et de référence sont équipées en permanence d'une résistance électrique de très bonne qualité logée dans la tige de l'agitateur; ainsi, il est possible d'étalonner exactement dans les conditions expérimentales.

Les mesures électriques sont effectuées par la méthode potentiométrique classique:

(1) mesure de la tension aux bornes de la résistance d'étalonnage, ( $1000 \pm 10$ )  $\Omega$ , quatre fils de sortie;

(2) mesure de la tension aux bornes d'une résistance étalon (AOIP 681 REG h, 1000  $\Omega$  à 20°C) en série avec la précédente, qui donne accès à l'intensité.

Deux procédures d'étalonnage sont mises en oeuvre dans cette étude.

(a) *En régime permanent.* Il s'agit de l'étalonnage en déviation [2] qui convient aux expériences de longue durée ( $t > 4000$  s) comme un titrage continu. La reproductibilité des mesures est excellente quel que soit le mode de calcul de la constante d'étalonnage:

(1) à partir de la déviation (par exemple: 0,08% pour une puissance de  $1,7 \times 10^{-3}$  W, sur le calibre 0,1 mV de l'amplificateur);

(2) à partir de l'aire délimitée par le thermogramme et la ligne de base (par exemple: 0,1% pour une énergie de 36 J en 9000 s, sur le calibre 0,1 mV de l'amplificateur).

(b) *En régime transitoire.* Intermédiaire entre l'étalonnage en déviation et l'étalonnage balistique [2], c'est le plus couramment employé ici car il reproduit parfaitement l'allure des thermogrammes de titrage point par point. La reproductibilité des mesures est très bonne (par exemple: 0,3% pour une énergie de 3 J en 900 s, calibre 0,03 mV de l'amplificateur, la constante étant calculée à partir de l'aire comprise entre la courbe et la ligne de base).

*Tests.* Les différents tests auxquels est soumis l'appareillage rendent compte de sa très bonne qualité comme en témoignent les résultats suivants.

*Enthalpie de protonation du THAM.* A 25°C, en milieu de force ionique  $I = 0,1$  M, l'enthalpie de protonation du THAM [amino-2 hydroxyméthyl-2 propanediol-1,3 ou tris(hydroxyméthyl)méthylamine] mesurée ici est

$$\Delta H = -(47,55 \pm 0,08) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (N = 23)$$

Ce résultat, obtenu pour des expériences dont l'énergétique est d'environ 5 J (titrage de la solution de THAM par l'acide chlorhydrique 0,1 M) est très proche des données de la littérature pour des conditions expérimentales semblables (force ionique et température):

(1)  $\Delta H = -(47,53 \pm 0,17) \text{ kJ mol}^{-1}$ , valeur déterminée par Nelander [5] à partir de mesures directes;

(2)  $\Delta H = -47,47 \text{ kJ mol}^{-1}$ , valeur que nous obtenons en nous référant aux travaux de Prosen et Kilday [6] sur l'enthalpie de dissolution du THAM;

(3)  $\Delta H = -47,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ , valeur trouvée par Hill et al. [7] suivant une démarche analogue à la précédente;

(4)  $\Delta H = -47,60 \text{ kJ mol}^{-1}$ , valeur calculée par Bates et Hetzer [8] à partir de la constante de dissociation de la forme protonée du THAM.

La constante d'étalonnage de l'appareil déterminée électriquement et celle qui est calculée en retour à partir de la valeur moyenne ( $-47,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) de l'enthalpie de protonation du THAM prise comme référence, sont en excellent accord; leur différence n'excède pas 0,1%.

*Enthalpie de formation de l'eau.* La variation d'enthalpie intervenant au cours de la formation de l'eau à partir de ses ions, déterminée dans ce travail à 25°C, pour  $I = 1 \text{ M (Na)Cl}$ , est

$$\Delta H_e = -(55,70 \pm 0,36) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (N = 11)$$

Ce résultat dont la reproductibilité est acceptable compte tenu de l'énergie mise en jeu (2 J) lors du titrage d'une solution d'acide fort (HCl 0,01 M) par une solution de base forte (NaOH 0,1 M), est en bon accord avec les données de la littérature [9] (valeur moyenne:  $-55,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

*Méthodes et techniques opératoires. Méthode différentielle conventionnelle.* Le montage différentiel classique [2] qui permet d'enregistrer au cours du temps la différence entre les débits thermiques engendrés dans chaque cellule (L et T), nécessite la plus grande symétrie des deux ensembles et notamment:

(a) Des piles détectrices—dont la dissymétrie de construction (environ 3%) a été compensée à mieux que 0,1% par adjonction d'un dispositif électrique (entre celles-ci et l'amplificateur) réglé au cours d'un étalonnage différentiel en régime permanent et de même puissance dans les deux cellules. Bien entendu, la dissymétrie augmente sensiblement en régime transitoire à cause de la non-identité des fuites thermiques au niveau des piles (différence entre les résistances thermiques) qu'il est difficile de maîtriser; mais elle ne perturbe pas les mesures.

(b) Du système d'injection—qui comporte des échangeurs thermiques de grande capacité et des burettes dont la reproductibilité de chacun des débits et de leur différence n'excède pas 0,3% (valeurs déterminées par étalonnage dans la gamme des débits utilisés, ici: 1 à 3 ml h<sup>-1</sup>).

(c) Du dispositif d'agitation—décrit plus haut dans lequel le déphasage des agitateurs est négligeable au cours du temps.

Il convient de préciser que la qualité de la symétrie du montage, tant du point de vue de l'injection (vitesses et échangeurs thermiques) que de celui de la sensibilité, a été vérifiée expérimentalement. L'injection simultanée dans les deux cellules d'une même solution basique (NaOH 0,04 M + NaCl 1 M) à une même solution acide (HCl 0,005 M + NaCl 0,995 M) n'affecte pas la stabilité de la ligne de base du système microcalorimétrique pour la sensibilité utilisée couramment.

Mais à cause de certaines contraintes au niveau de l'injection et surtout de l'agitation, la sensibilité maximale utilisable est de l'ordre de  $2 \times 10^{-6} \text{ W mm}^{-1}$  ( $50 \text{ W V}^{-1}$ ) soit environ  $2 \times 10^{-6}/v \text{ J mm}^{-2}$  (avec  $v$  en  $\text{mm s}^{-1}$ ).

De par sa conception, l'appareillage de calorimétrie ne permet pas la mesure de  $ph$  in situ; cette lacune qui sera prochainement comblée, impose donc des titrages calorimétriques identiques aux titrages potentiométriques [1] tant en ce qui concerne le mode opératoire (vitesses d'injection) que les réactifs (nature et concentrations). La technique consiste à additionner à la même vitesse (généralement  $(1,862 \pm 0,001) \text{ ml h}^{-1}$  en flux continu et  $(1,854 \pm 0,004) \text{ ml h}^{-1}$  en flux discontinu) dans les deux cellules du calorimètre contenant un même volume initial de solution (50 ml), des quantités égales de titrant B: HCl (uniquement pour la protonation du ligand) ou NaOH (dans tous les autres cas). L'élément laboratoire renferme le réactif A: l'acide aminé de concentration initiale de 0,01 à 0,001 M avec, dans le cas de la complexation, le métal dans un rapport ligand/métal égal à 2. L'élément témoin contient le solvant utilisé pour préparer A et B: une solution aqueuse de chlorure de sodium 1 M.

Une telle procédure élimine du bilan énergétique l'effet thermique parasite lié à la dilution du titrant B puisque cette dernière s'effectue simultanément dans les deux cellules. Par contre, il n'est pas possible de compenser celui qui est lié à la dilution du réactif A dans l'élément laboratoire. Pour les solutions très diluées (0,001 à 0,01 M) mises en oeuvre ici, l'effet thermique correspondant n'est pas décelé par le système détecteur.

*Méthode différentielle optimale.* Au cours du titrage calorimétrique, la quantité de chaleur  $Q_L$  mise en jeu dans la cellule laboratoire est de la forme

$$Q_L = \sum q_i$$

relation dans laquelle le nombre des  $q_i$  varie suivant la multiplicité des réactions mises en jeu et leur complexité.

Outre la dilution des réactifs et la différence de température entre titrant et titré dont les effets sont presque totalement compensés grâce au montage différentiel, d'autres phénomènes parasites, parfois beaucoup plus énergétiques que le processus étudié, viennent perturber le bilan thermique et diminuer sensiblement la précision des mesures. Il est donc souhaitable de les éliminer.

Ainsi, au cours du titrage d'un acide aminé protoné par une base forte (NaOH), la formation d'eau (très exothermique) vient masquer la déprotonation (quelquefois faiblement endothermique). Le mode opératoire inverse qui consiste à additionner un acide fort (HCl) au ligand déprotoné, permet d'éliminer cette réaction secondaire parasite quand le  $ph$  est inférieur à 7; c'est la technique utilisée pour déterminer l'enthalpie de dissociation de la fonction carboxylique de la phénylalanine.

Mais un tel procédé n'est pas applicable lors de la complexation de ce ligand avec un métal; en effet, la précipitation, en milieu basique, de l'un des

complexes formés n'autorise pas le titrage par l'acide chlorhydrique. Il est donc nécessaire d'opérer avec la soude.

Dans ce dernier cas, l'expression  $Q_L$  s'écrit

$$Q_L = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 (+ q_6)$$

relation dans laquelle les différentes composantes énergétiques sont respectivement dues à: la complexation  $q_1$  (à déterminer); la déprotonation du ligand  $q_2$ ; la formation d'eau  $q_3$ ; la dilution des réactifs  $q_4$ ; la différence de températures entre titrant et titré  $q_5$ ; la précipitation de l'une des espèces formées  $q_6$ .

La méthode différentielle "optimale" consiste à mettre en oeuvre, dans l'élément témoin, une réaction appropriée permettant la compensation de la plupart des effets thermiques parasites. Dans le cas présent, il s'agit du titrage de la phénylalanine protonée (de même concentration initiale  $L_0$  que celle du ligand dans la cellule laboratoire) par la soude. Les réactifs utilisés ici sont identiques à ceux déjà décrits au paragraphe précédent.

L'énergie mise en jeu dans la cellule témoin est alors

$$Q_T = q'_2 + q_3 + q'_4 + q_5$$

La différence

$$Q_m = Q_L - Q_T$$

représente la quantité de chaleur mesurée par le calorimètre. Grâce à ce nouveau mode opératoire, les quantités de chaleur  $q_5$ ,  $q_4$  (à l'exception de celle liée à la dilution du métal ( $q_4 - q'_4$ ), au demeurant négligeable) et  $q_3$  (fonction de la quantité de base ajoutée) sont entièrement compensées. Il en est de même pour  $q_2$  tant que les cinétiques de dissociation sont les mêmes dans les deux cellules, c'est-à-dire tant que les  $ph$  sont égaux, approximativement jusqu'au taux  $x = 0,5$  [1]; au delà, des corrections sont nécessaires pour accéder à  $q_1$  à partir de l'énergie enregistrée par le microcalorimètre. Elles sont minimales vis-à-vis de celles qu'il faut apporter au bilan thermique mesuré dans le cas de la méthode différentielle conventionnelle.

La précipitation de l'espèce  $ML_2$  [1] n'étant pas contrôlable, il est impératif d'arrêter les mesures avant l'apparition des cristaux dans la solution (il n'est pas possible d'éliminer  $q_6$ ).

D'un point de vue cinétique, une telle procédure, en simplifiant l'allure des thermogrammes enregistrés, rend leur interprétation plus facile d'autant plus que, lors d'un titrage complet (balayage des taux de neutralisation de 0 à 2),  $q_2$  est complètement compensé.

*Modes de titrage.* Qu'elle soit conventionnelle ou utilisée au maximum de ses possibilités, la méthode différentielle s'accommode parfaitement des deux modes de titrage pratiqués ici.

*Titration continue.*—L'introduction du titrant faiblement concentré à vitesse réduite,  $(1,850 \pm 0,001) \times 10^{-4}$  mol h<sup>-1</sup>, entraîne un avancement lent des

réactions “qui permet, dans certains cas, de visualiser les différentes étapes du phénomène chimique (cas où plusieurs équilibres coexistent)” [10]; cette approche cinétique qui autorise une meilleure interprétation des processus réactionnels, est facilitée par la grande sensibilité et l'excellente stabilité dans le temps du microcalorimètre Tian-Calvet.

L'analyse des thermogrammes relatifs aux déplacements d'équilibre en solution conduit en outre, dans certains cas relativement simples, à la détermination simultanée de la variation d'enthalpie et de la constante d'équilibre [10,11].

La complexité des systèmes étudiés ici ne permet pas une telle démarche.

Titration discontinu.—Le titrage discontinu ou point par point consiste en une série de titrages partiels (une vingtaine entre les taux de neutralisation 0 et 2). Le retour à la ligne de base du thermogramme relatif à chaque injection prouve que la mesure est faite à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas le cas durant une addition continue de titrant.

La détermination des enthalpies de dissociation du ligand et de formation des complexes s'effectue à partir des résultats obtenus par cette technique expérimentale.

#### *Appareillage semi-automatique de calorimétrie de solution*

*Description.* Le schéma synoptique du montage est représenté à la Fig. 3.

L'appareil détecteur est un calorimètre à conduction, type CRMT (fluxmètre thermique) [12] de construction locale, à monopile (P) modèle Calvet [2,13] (avec thermocouples chromel-constantan et douille de 35 mm, sensibilité intrinsèque environ  $6 \times 10^{-2} \text{ V W}^{-1}$ ). Son régulateur, de type conventionnel avec sonde au platine, est placé dans une enceinte isolante pour mieux intégrer les variations de température de la salle thermorégulée et

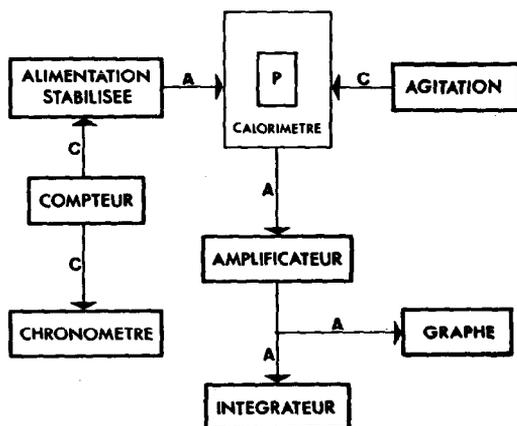


Fig. 3. Schéma synoptique de l'appareillage semi-automatique de calorimétrie de solution. A, signal analogique; C, signal de commande; P, pile détectrice.

améliorer ainsi le tracé de la ligne de base (diminution du bruit de fond).

Le calorimètre est équipé d'une cellule de mélange étanche (Fig. 4), entièrement en kél'f, imaginée et construite au laboratoire, sur le bouchon de laquelle est fixé le doigt de gant protecteur de la résistance d'étalonnage; ce dernier sert de support à un godet amovible (2, 12 ou 20 ml) pouvant contenir un réactif. Suivant la capacité de la nacelle utilisée, le volume utile de la cellule varie de 50 à 80 ml.

Comme dans l'appareillage précédemment décrit, le signal calorimétrique détecté par la pile, amplifié par un nanovoltmètre Keithley 147, est simultanément enregistré sur la voie potentiométrique d'un Geperac Sefram et intégré par un appareil construit au laboratoire. Un compteur de construction locale commande l'étalonnage électrique par l'intermédiaire d'une alimentation stabilisée Sodilec SDE 181. Un chronomètre Rochar A 1360 C sert à contrôler la durée de l'étalonnage.

Après établissement de l'équilibre thermique, le contenu du godet est mis en contact avec la solution placée dans la cellule par retournement du calorimètre. L'agitation, assurée par rotation de ce dernier à l'aide d'un mécanisme automatique, est très efficace bien que lente (2 tours par minute au maximum); elle ne perturbe pas le tracé du zéro expérimental de l'appareil.

*Etalonnage électrique.* La conception de la cellule réactionnelle, équipée en permanence d'une résistance électrique, autorise un étalonnage in situ donc exactement dans les conditions expérimentales. Par contre, le montage à deux fils de sortie ne permet pas d'appliquer la méthode potentiométrique

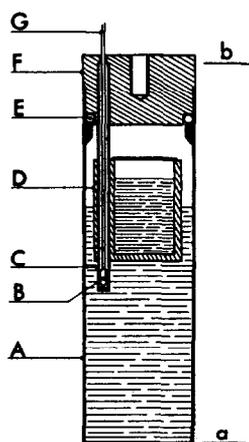


Fig. 4. Cellule de mélange pour calorimètre CRMT. A, cellule réactionnelle contenant l'un des deux réactifs; B, résistance d'étalonnage électrique; C, doigt de gant; D, godet renfermant l'autre réactif; E, joint torique d'étanchéité en viton; F, bouchon de la cellule; G, fils de jonction de la résistance avec le circuit d'étalonnage électrique; ab, partie du montage située dans la pile détectrice.

classique, ce qui implique de connaître la valeur de la résistance avec précision:  $(99,90 \pm 0,05) \Omega$ . Il suffit alors de déterminer l'intensité du courant par mesure de la tension aux bornes d'une résistance étalon de  $(99,75 \pm 0,01) \Omega$ , en série avec la précédente.

Compte tenu de la technique opératoire pratiquée ici (mélange presque instantané de deux réactifs en solution aqueuse), il convient d'étalonner en régime balistique [2]. Cette procédure est mise en oeuvre après chaque expérience, le calorimètre étant agité. La reproductibilité des mesures (constante d'étalonnage déterminée à partir de l'aire délimitée par le thermogramme et la ligne de base) est bonne (par exemple: 0,3% pour une énergie de 7 J en 10 s, sur le calibre 1 mV de l'amplificateur). Mais à cause de certaines contraintes au niveau du régulateur de la température du calorimètre (bruit de fond sur la ligne de base), la sensibilité maximale ne dépasse pas  $2 \times 10^{-5}/v \text{ J mm}^{-2}$  (avec  $v$  en  $\text{mm s}^{-1}$ ).

*Tests.* La fiabilité de l'appareillage est contrôlée à l'aide de la réaction de protonation du THAM réalisée à  $25^\circ\text{C}$ , en milieu de force ionique  $I = 0,1 \text{ M}$ ; la variation d'enthalpie ainsi mesurée est:

$$\Delta H = -(47,58 \pm 0,09) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (N = 5)$$

Ce résultat, obtenu à partir d'expériences d'environ 25 J, est très proche des données de la littérature déjà citées [5-8].

La constante d'étalonnage déterminée électriquement et celle qui est calculée en retour à partir de la valeur moyenne ( $-47,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) de l'enthalpie de protonation du THAM prise comme référence, sont en très bon accord; leur différence est inférieure à 0,2%.

*Procédure opératoire.* Deux modes d'investigation bien distincts sont conduits ici avec des solutions de réactifs préparés en milieu chlorure de sodium, de telle sorte que  $I = 1 \text{ M (Na)Cl}$ .

(1) La technique est semblable à celle que pratiquent Enea et al. au cours de l'étude thermodynamique des complexes métalliques ternaires des amino acides [14,15]. La réaction de complexation ou de protonation est provoquée en ajoutant une quantité déterminée mais variable de soude à la solution de ligand (sous forme cationique) renfermant ou non l'ion métallique. Le  $ph$  est mesuré avant et après la réaction.

C'est une procédure analogue au mode opératoire retenu dans les titrages calorimétriques différentiels décrits plus haut (addition de soude).

La quantité de chaleur mesurée par le calorimètre peut s'écrire

$$Q_m = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5$$

Il est donc nécessaire de procéder à d'importantes corrections pour parvenir à l'énergie relative à la complexation  $q_1$ ; elles concernent la déprotonation du ligand  $q_2$ , la formation d'eau  $q_3$ , la dilution des réactifs  $q_4$  et l'agitation  $q_5$  (presque toujours négligeable).

(2) La technique est analogue à celle que pratiquent Anderson et al. [16] et Meyer et Bauman [17] en calorimétrie isopéribolique: addition du métal (toujours la même quantité) à la solution du ligand à divers taux de neutralisation. Le  $ph$  est mesuré avant et après la réaction.

En négligeant l'effet thermique dû à l'agitation, la quantité de chaleur mesurée s'écrit

$$Q_m = q_1 + q'_2 + q'_3 + q_4$$

expression dans laquelle les quantités de chaleur parasites  $q'_2$  et  $q'_3$  ( $q'_3 = 0$  pour  $ph < 7$ ) sont plus faibles que dans le cas précédent pour une énergie  $q_1$  du même ordre de grandeur.

#### *Positions respectives des installations mises en oeuvre*

Les deux types d'appareillage utilisés dans cette étude sont complémentaires.

L'un, avec un calorimètre CRMT comme détecteur, dont la mise en oeuvre est rapide mais la sensibilité assez limitée, est un auxiliaire de choix pour les expériences d'essais.

L'autre, avec un microcalorimètre Tian-Calvet comme détecteur, malgré une infrastructure assez lourde, permet de nombreuses mesures partielles très fines grâce à sa sensibilité élevée et à son automatisation; de plus, sa grande stabilité dans le temps donne accès à la cinétique réactionnelle.

#### *Calculs*

La littérature est riche en méthodes de calcul des enthalpies de réaction à partir de mesures réalisées lors de titrages au calorimètre (continus ou par incréments). Deux écoles se distinguent cependant:

(1) celle qui pratique la détermination simultanée de  $K$  et  $\Delta H$  uniquement à l'aide de données calorimétriques [10,11];

(2) celle qui opère en deux temps: calcul de  $K$  déduit de mesures potentiométriques (in situ ou hors calorimètre), puis détermination de  $\Delta H$  connaissant  $K$ , le  $ph$  et l'énergie liée à chaque expérience.

La plupart des chercheurs qui étudient les propriétés thermodynamiques des systèmes métaux-acides aminés, utilisent cette deuxième procédure (par exemple, refs. 14-22) dont le principe est appliqué dans ce travail.

Quel que soit l'appareillage, la méthode expérimentale ou la technique opératoire, il est nécessaire d'apporter des corrections à l'énergie  $Q_m$  mesurée au cours d'une expérience pour accéder à la quantité de chaleur  $Q_{\text{corr}}$  mise en jeu par le processus étudié. Il faut donc déterminer l'énergétique liée à divers phénomènes secondaires (dilution des réactifs, agitation, différence de température entre titrant et titré, augmentation de la capacité calorifique, etc.) avant de pouvoir estimer les variations d'enthalpie qui ont lieu dans les réactions suivantes.

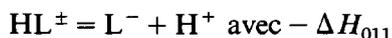
## (1) Formation des complexes



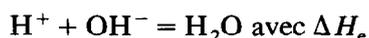
soit globalement



## (2) Dissociation du ligand



## (3) Formation d'eau



La quantité de chaleur corrigée mise en jeu au cours d'une expérience s'écrit

$$Q_{\text{corr}} = \sum_1^N \Delta \eta_{qzn} \Delta H_{qzn}$$

Dans cette expression:  $\Delta \eta_{qzn}$  représente la variation du nombre de moles de l'espèce  $M_q H_z L_n$ ; elle est obtenue ici à partir des données de potentiométrie;  $\Delta H_{qzn}$  est l'enthalpie de formation de l'espèce  $M_q H_z L_n$ . La détermination de cette dernière grandeur s'effectue par régression linéaire avec un calculateur CII Iris 80, suivant deux modes de calcul dont la différence porte sur la définition de l'état initial.

(a) *Mode  $\Sigma$* . Le taux  $x = 0$  est pris comme référence et l'enthalpie se calcule à partir de  $\Sigma Q_{i(\text{corr})}$ .

(b) *Mode  $\Delta$* . L'état final d'un titrage partiel est considéré comme état initial de son suivant. La détermination de l'enthalpie est réalisée sur chaque  $Q_{i(\text{corr})}$ .

La concordance des résultats obtenus par ces deux modes de calcul peut être considérée comme un critère de qualité des mesures.

## RESULTATS ET DISCUSSION

*Phénylalanine*

Le thermogramme 1 de la Fig. 5 est représentatif du titrage continu d'une solution de phénylalanine par la soude. L'allure de son tracé confirme les résultats obtenus par potentiométrie [1] et indique une différence très importante dans l'énergétique de dissociation des fonctions carboxylate et amine.

Les résultats expérimentaux obtenus à partir de titrages calorimétriques point par point (processus 1 : protonation; processus 2 : déprotonation), sont rassemblés sur la Fig. 6 où  $\Sigma Q_{\text{corr}}$  est représenté en fonction de  $(2-x)$ ; l'enthalpie de protonation est calculée à partir de ces valeurs. Le graphe ainsi obtenu est analogue à celui que publient Graham et al. [23].

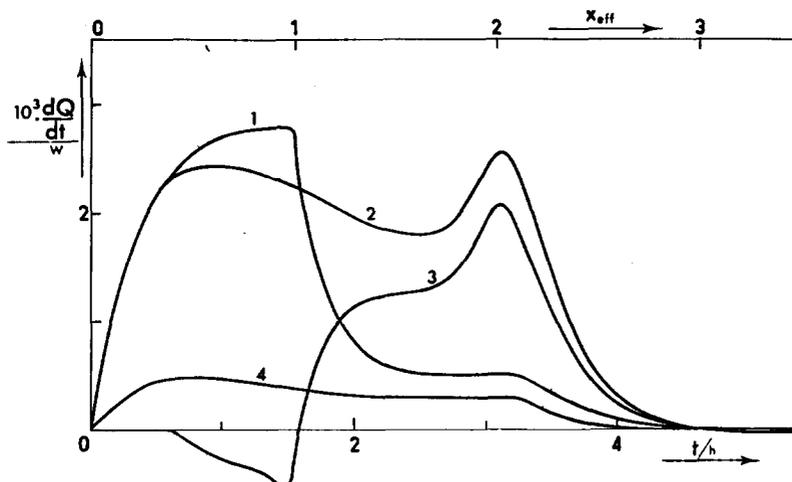


Fig. 5. Titrage calorimétrique (microcalorimètre Tian-Calvet) de la phénylalanine (thermogramme 1,  $L_0 = 0,005$  M, méthode différentielle classique) et du système Cu(II)-phe (thermogramme 2,  $L_0 = 0,005$  M, méthode différentielle classique; thermogramme 3,  $L_0 = 0,005$  M, méthode différentielle optimale; thermogramme 4,  $L_0 = 0,001$  M, méthode différentielle classique), par la soude, à  $25^\circ\text{C}$  pour  $I = 1$  M (Na)Cl.  $x_{\text{eff}}$ : taux de neutralisation effectif dans la cellule au temps  $t$  (ne tient pas compte de l'inertie de l'appareil).

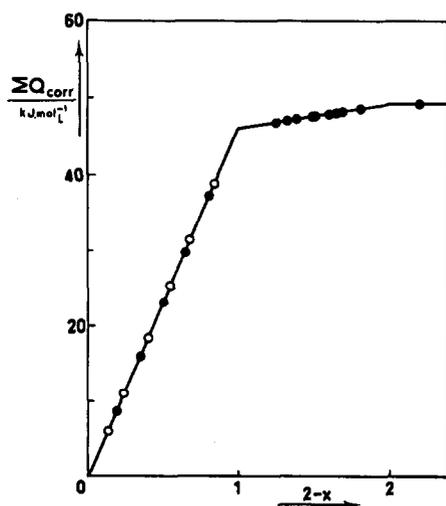


Fig. 6. Représentation de  $\Sigma Q_{\text{corr}} = f(2-x)$  pour la protonation de la phénylalanine à  $25^\circ\text{C}$ ,  $I = 1$  M (Na)Cl et  $L_0 = 0,005$  M (○) ou  $L_0 = 0,01$  M (●).

Les grandeurs thermodynamiques de protonation de la phénylalanine déterminées ici sont données dans le Tableau 2, en même temps que les valeurs correspondantes de la littérature.

#### *Fonction carboxylate*

L'enthalpie de protonation de la fonction carboxylate  $\Delta H_{021}$  est mesurée suivant le processus 1. La comparaison avec la littérature est difficile du fait d'un manque de données (deux valeurs dont une seulement par calorimétrie). On peut cependant noter l'énergétique relativement faible de cette réaction. Hansen et al. [26] suggèrent que  $\text{RCOO}^- \text{H}^+$  existe en solution aqueuse sous forme de couples d'ions ce qui implique un  $\Delta H$  peu élevé et souvent indépendant de la nature du radical R. La protonation étant considérée comme un phénomène électrostatique, cette propriété influe sur la valeur de  $\Delta S_{021}$ . Christensen et al. [27] comme Graham et al. [23] confirment cette théorie.

Ainsi, le  $\Delta G_{021}$  dépend presque essentiellement du paramètre entropique [26]. Les grandeurs thermodynamiques trouvées ici pour la phénylalanine s'accordent bien avec cette conclusion.

#### *Fonction amine*

Les résultats obtenus en suivant les processus 1 et 2 sont pratiquement identiques, respectivement  $-46,46$  et  $-46,32 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour  $\Delta H_{011}$ . L'accord avec les données de la littérature est assez bon si l'on considère la diversité des procédures.

Par opposition à celle du groupement carboxylate, la protonation de la fonction amine est une réaction dont l'énergétique dépend de la structure du radical R surtout au voisinage de  $\text{NH}_2$  [26].

#### *Systèmes cuivre(II)-phénylalanine et cobalt(II)-phénylalanine*

Sur la Fig. 5, le thermogramme 2 est caractéristique du titrage continu d'un mélange de cuivre et de phénylalanine par la soude, suivant la méthode différentielle classique, au microcalorimètre Tian-Calvet. Le thermogramme 3 est obtenu, dans les mêmes conditions, avec la méthode différentielle optimale.

Si l'on considère l'aire  $A$ , délimitée par la courbe  $i$  et la ligne de base, la relation

$$A_3 = A_2 - A_1$$

est satisfaite à mieux que 0,9%. Seule une symétrie rigoureuse des deux ensembles L et T permet l'obtention d'un tel résultat.

Les thermogrammes 2 et 3 confirment certaines constatations faites par ailleurs [1,18] sur la précipitation de l'espèce  $\text{ML}_2$  matérialisée ici par un brusque accroissement du débit thermique vers le taux de neutralisation

TABLEAU 2  
 Grandeurs thermodynamiques de protonation de la phénylalanine

Référence	Milieu	Force ionique (mol l <sup>-1</sup> )	Enthalpie libre (kJ mol <sup>-1</sup> )	Enthalpie (kJ mol <sup>-1</sup> )	Entropie (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
24	KCl	0	20 °C $\Delta G_{021} = -12,35$ $\Delta G_{011} = -52,64$	Van't Hoff 0-40 °C $\Delta H_{021} = -2,51$ $\Delta H_{011} = -43,10$	$\Delta S_{021} = 33,6$ $\Delta S_{011} = 32,5$
16	KCl	0	25 °C $\Delta G_{021} = -12,56$ $\Delta G_{011} = -53,14$	Van't Hoff 10-40 °C $\Delta H_{011} = -44,48$	$\Delta S_{011} = 29,0$
17	KNO <sub>3</sub>	0,16	25 °C $\Delta G_{011} = -51,49$	Calorimétrie 25 °C $\Delta H_{011} = -(44,64 \pm 0,38)$	$\Delta S_{011} = 28,5$
23	NaClO <sub>4</sub>	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 3	25 °C $\Delta G_{021} = -(15,72 \pm 0,06)$ $\Delta G_{011} = -(54,84 \pm 0,01)$	Calorimétrie 25 °C $\Delta H_{021} = -(9,74 \pm 0,50)$ $\Delta H_{011} = -(50,40 \pm 0,13)$	$\Delta S_{021} = 20,1 \pm 1,8$ $\Delta S_{011} = 14,3 \pm 0,4$
Ce travail (N = 17)	NaCl	[Cl <sup>-</sup> ] = 1	25 °C $\Delta G_{021} = -(12,44 \pm 0,12)$ $\Delta G_{011} = -(51,89 \pm 0,06)$	Calorimétrie 25 °C $\Delta H_{021} = -(3,20 \pm 0,06)$ $\Delta H_{011} = -(46,32 \pm 0,17)$	$\Delta S_{021} = 31,0 \pm 0,6$ $\Delta S_{011} = 18,7 \pm 0,8$

TABLEAU 3  
Grandeurs thermodynamiques de formation des complexes pour le système Cu(II)-pht

Référence	Milieu	Force ionique (mol l <sup>-1</sup> )	Enthalpie libre (kJ mol <sup>-1</sup> )	Enthalpie (kJ mol <sup>-1</sup> )	Entropie (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
24	KCl	0	20 °C	Van't Hoff 0-40 °C	
			$\Delta G_{101} = -46,98$	$\Delta H_{101} = -21,34$	$\Delta S_{101} = 87,5$
			$\Delta G_{1,2} = -39,73$	$\Delta H_{1,2} = -26,78$	$\Delta S_{1,2} = 44,1$
			$\Delta G_{102} = -86,71$	$\Delta H_{102} = -48,12$	$\Delta S_{102} = 131,6$
16	KCl	0	25 °C	Van't Hoff 10-40 °C	
			$\Delta G_{101} = -47,09$	$\Delta H_{101} = -18,74$	$\Delta S_{101} = 95,1$
			$\Delta G_{1,2} = -40,70$	$\Delta H_{1,2} = -26,78$	$\Delta S_{1,2} = 46,7$
		0,02	$\Delta G_{102} = -87,79$	$\Delta H_{102} = -45,52$	$\Delta S_{102} = 141,8$
			Calorimétrie 25 °C		
			$\Delta H_{101} = -(22,18 \pm 1,26)$	$\Delta H_{101} = 83,5$	
			$\Delta H_{1,2} = -(26,78 \pm 3,35)$	$\Delta H_{1,2} = 46,7$	
			$\Delta H_{102} = -(48,96 \pm 4,61)$	$\Delta H_{102} = 130,2$	
17	KNO <sub>3</sub>	0,16	25 °C	Calorimétrie 25 °C	
			$\Delta G_{101} = -42,87$	$\Delta H_{101} = -21,93$	$\Delta S_{101} = 70,2$
			$\Delta G_{1,2} = -38,47$	$\Delta H_{1,2} = -24,13$	$\Delta S_{1,2} = 48,1$
			$\Delta G_{102} = -46,06$	$\Delta H_{102} = -46,06$	$\Delta S_{102} = 118,3$

18	KCl	0,05		Calorimétrie 27 °C	$\Delta S_{101} = 90,7$ $\Delta H_{101} = -19,66$ $\Delta H_{1,2} = -28,87$ $\Delta H_{102} = -48,53$ Van't Hoff 20–35 °C $\Delta H_{101} = -19,25$ $\Delta H_{1,2} = -26,78$ $\Delta H_{102} = -46,03$	$\Delta S_{101} = 90,7$ $\Delta S_{1,2} = 37,2$ $\Delta S_{102} = 127,9$
20	NaClO <sub>4</sub>	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 3		25 °C $\Delta G_{101} = -46,69$ $\Delta G_{1,2} = -39,96$ $\Delta G_{102} = -86,65$ 25 °C $\Delta G_{101} = -(47,09 \pm 0,12)$ $\Delta G_{1,2} = -(41,69 \pm 0,12)$ $\Delta G_{102} = -(88,78 \pm 0,12)$	Calorimétrie 25 °C $\Delta H_{101} = -(19,18 \pm 1,80)$ $\Delta H_{1,2} = -(39,17 \pm 4,00)$ $\Delta H_{102} = -(58,35 \pm 4,00)$	$\Delta S_{101} = 92,0$ $\Delta S_{1,2} = 44,2$ $\Delta S_{102} = 136,2$
25	KCl	0,1		25 °C		25 °C $\Delta S_{101} = 93,7 \pm 6,3$ $\Delta S_{1,2} = 8,4 \pm 13,8$ $\Delta S_{102} = 102,1 \pm 13,8$
Ce travail (N = 66)	NaCl	[Cl <sup>-</sup> ] = 1		25 °C $\Delta G_{101} = -(43,95 \pm 0,29)$ $\Delta G_{1,2} = -(40,53 \pm 0,29)$ $\Delta G_{102} = -(84,48 \pm 0,29)$	Calorimétrie 25 °C $\Delta H_{101} = -(20,44 \pm 0,16)$ $\Delta H_{1,2} = -(27,72 \pm 0,58)$ $\Delta H_{102} = -(48,16 \pm 0,58)$	$\Delta S_{101} = 86,6 \pm 4,1$ $\Delta S_{101} = 78,9 \pm 1,5$ $\Delta S_{1,2} = 43,0 \pm 2,9$ $\Delta S_{102} = 121,9 \pm 2,9$

effectif  $x_{\text{eff}} = 1,6$ . Sur la courbe relative au système cobalt–phénylalanine, le pic exothermique provoqué par l'apparition de cristaux de  $ML_2$  dans la solution, débute vers  $x_{\text{eff}} = 2$ , ce qui est en accord avec des observations précédentes [1,18,20]. La “bosse” est absente du thermogramme 4 qui correspond au titrage continu (méthode différentielle classique) d'un mélange cuivre–phénylalanine de concentration initiale plus faible; dans ce cas, la précipitation de  $ML_2$  est négligeable.

Les résultats expérimentaux (obtenus à partir de titrages point par point) propres aux deux systèmes étudiés, sont rassemblés sur la Fig. 7 où  $\Sigma Q_{\text{corr}}$  est représenté en fonction du taux de neutralisation  $x$ . L'enthalpie de formation des divers complexes est calculée à partir de ces valeurs.

Les grandeurs thermodynamiques déterminées ici sont rassemblées dans les Tableaux 3 (Cu–phe) et 4 (Co–phe) en même temps que les valeurs correspondantes de la littérature.

#### Enthalpie de formation des complexes

Pour le système cuivre–phénylalanine, nos résultats sont en accord avec

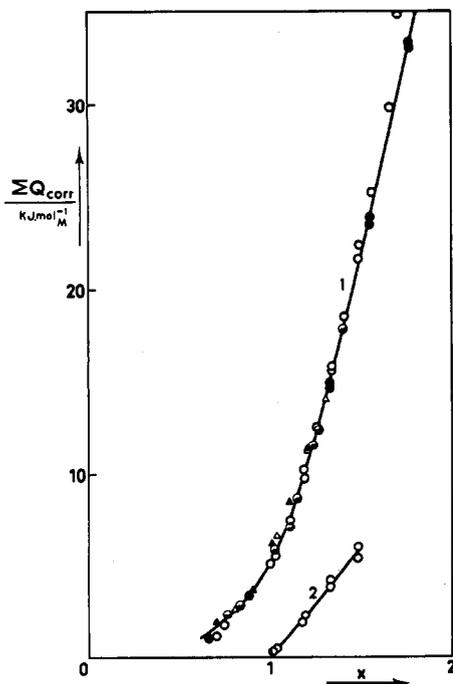


Fig. 7. Représentation de  $\Sigma Q_{\text{corr}} = f(x)$  pour les systèmes Cu(II)–phe (courbe 1) et Co(II)–phe (courbe 2) à  $25^\circ\text{C}$ ,  $I=1 \text{ M}$  (Na)Cl,  $L/M=2$ . Les points correspondent aux valeurs expérimentales ( $L_0 = 0,001 \text{ M}$ , méthode différentielle optimale (●);  $L_0 = 0,005 \text{ M}$ , méthode différentielle optimale (○), méthode différentielle classique (⊖), CRMT procédure opératoire 1(Δ), CRMT procédure opératoire 2(▲)). Les courbes sont tracées à partir des valeurs calculées en retour:  $\Sigma Q_{\text{calc}} = f(x)$ .

TABLEAU 4

Grandeurs thermodynamiques de formation des complexes pour le système Co(II)-pht

Référence	Milieu	Force Ionique (mol l <sup>-1</sup> )	Enthalpie libre (kJ mol <sup>-1</sup> )	Enthalpie (kJ mol <sup>-1</sup> )	Entropie (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
18	KCl	0,05	25 °C	Van't Hoff 20-35 °C	
			$\Delta G_{101} = -23,00$	$\Delta H_{101} = -4,6$	$\Delta S_{101} = 61,7$
			$\Delta G_{1,2} = -19,64$	$\Delta H_{1,2} = -9,20$	$\Delta S_{1,2} = 35,0$
			$\Delta G_{102} = -42,64$	$\Delta H_{102} = -13,80$	$\Delta S_{102} = 96,7$
			Calorimétrie 27 °C		
			$\Delta H_{101} = -6,28$	$\Delta H_{101} = -6,28$	$\Delta S_{101} = 56,1$
			$\Delta H_{1,2} = -1,26$	$\Delta H_{1,2} = -1,26$	$\Delta S_{1,2} = 61,1$
			$\Delta H_{102} = -7,54$	$\Delta H_{102} = -7,54$	$\Delta S_{102} = 117,7$
20	NaClO <sub>4</sub>	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 3	25 °C	Calorimétrie 25 °C	
			$\Delta G_{101} = -(25,40 \pm 0,08)$	$\Delta H_{101} = -(5,30 \pm 0,80)$	$\Delta S_{101} = 67,4 \pm 2,9$
			$\Delta G_{1,2} = -(22,78 \pm 0,20)$	$\Delta H_{1,2} = -(8,06 \pm 1,61)$	$\Delta S_{1,2} = 49,4 \pm 6,0$
			$\Delta G_{102} = -(48,18 \pm 0,20)$	$\Delta H_{102} = -(13,36 \pm 1,61)$	$\Delta S_{102} = 116,8 \pm 6,0$
Ce travail (N = 15)	NaCl	[Cl <sup>-</sup> ] = 1	25 °C	Calorimétrie 25 °C	
			$\Delta G_{101} = -(22,66 \pm 0,91)$	$\Delta H_{101} = -(4,48 \pm 0,17)$	$\Delta S_{101} = 61,0 \pm 3,6$
			$\Delta G_{1,2} = -(24,03 \pm 0,91)$	$\Delta H_{1,2} = -(6,83 \pm 0,14)$	$\Delta S_{1,2} = 57,7 \pm 3,5$
			$\Delta G_{102} = -(46,69 \pm 0,29)$	$\Delta H_{102} = -(11,30 \pm 0,17)$	$\Delta S_{102} = 118,7 \pm 3,6$

les valeurs de la littérature, malgré des conditions expérimentales parfois très différentes, quand on tient compte des variations de force ionique d'une étude à une autre [20]. Une exception cependant concerne le  $\Delta H_{102}$  très important que trouvent Williams et Yeo [20]:  $-58 \text{ kJ mol}^{-1}$  au lieu de  $-47 \text{ kJ mol}^{-1}$  (moyenne des autres résultats de la littérature); la force ionique élevée ( $I = 3 \text{ M}$ ) n'explique qu'en partie cette différence due à la contribution de  $\Delta H_{1,2}$ :  $-39 \text{ kJ mol}^{-1}$  par comparaison à la valeur moyenne  $-27 \text{ kJ mol}^{-1}$  (rappelons que:  $\Delta H_{101} + \Delta H_{1,2} = \Delta H_{102}$ ).

En ce qui concerne les complexes du cobalt, la discussion est plus difficile que dans le cas du cuivre, à cause du très petit nombre de résultats publiés. Nos valeurs sont légèrement inférieures à celles de Gergely et al. [18] et Williams et Yeo [20].

Pour les deux systèmes décrits:  $\Delta H_{101} < \Delta H_{1,2}$ . Cette relation, précédemment mentionnée par Anderson et al. [28] et Williams et Yeo [20], doit être attribuée à la grande différence entre les énergies d'hydratation de l'ion métallique  $M^{2+}$  et du complexe  $ML^+$ . Une exception à cette règle: la valeur de  $\Delta H_{1,2}$  ( $-1,26 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) trouvée par Gergely et al. [18] par calorimétrie pour le système Co-phe, beaucoup plus faible que  $\Delta H_{101}$  ( $-6,28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Mais ces auteurs pensent que, pour ce système, le résultat obtenu à partir de la variation de la constante de formation,  $K$ , en fonction de la température (équation de Van't Hoff) est le meilleur; il est en tout cas en accord avec l'équation citée plus haut.

#### *Entropie de formation des complexes*

Pour les deux systèmes étudiés:  $\Delta S_{101} > \Delta S_{1,2}$ , exception faite pour les valeurs de Gergely et al. [18] calculées à partir de leurs mesures calorimétriques. De plus, les deux paramètres entropiques  $\Delta S_{101}$  et  $\Delta S_{102}$  suivent la relation souvent rencontrée dans la littérature:  $\text{Cu} > \text{Co}$  (sauf pour le  $\Delta S_{102}$  trouvé par Williams et Yeo [20] pour le cuivre, conséquence d'une valeur très élevée du  $\Delta H_{102}$ ).

On l'explique par des nombres différents de molécules d'eau libérées dans la formation des complexes; ainsi, le cuivre qui possède le plus petit rayon ionique, a la plus grande sphère d'hydratation. De plus, pour ce métal, il existe une contribution entropique non négligeable due à l'effet Jahn-Teller.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Ganteaume et M. Decressac, *Thermochim. Acta*, 80 (1984) 35.
- 2 E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie, Applications Physico-Chimiques et Biologiques*, Masson, Paris, 1956, 395 pp.
- 3 E. Calvet, H. Thibon et P. Leydet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2137.
- 4 R. Sabbah et M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1008.
- 5 L. Nelander, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 973.
- 6 E.J. Prosen et M.V. Kilday, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, 77 (1973) 581.

- 7 J.O. Hill, G. Ojelund et I. Wadso, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 111.
- 8 R.G. Bates et H.B. Hetzer, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 667.
- 9 a F.D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 6 (1931) 847.  
b K.S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2365.  
c G. Kegeles, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 3230.  
d P. Bender et W.J. Biermann, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 322.  
e T. Davies, S.S. Singer et L.A.K. Staveley, *J. Chem. Soc.*, (1954) 2304.  
f D.R. Bidinosti et W.J. Biermann, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 1591.  
g L. Sacconi, P. Paoletti et M. Ciampolini, *Ric. Sci.*, 29 (1959) 2412.  
h B.C. Tyson, W.H. McCurdy et C.E. Bricker, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1640.  
i J.D. Hale, R.M. Izatt et J.J. Christensen, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2605.  
j C.E. Vanderzee et J.A. Swanson, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2608.  
k P. Gerding, I. Leden et S. Sunner, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 2190.  
l I. Grenthe, H. Ots et O. Ginstrup, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 1067.
- 10 M. Barres, J.-P. Dubes, R. Romanetti, H. Tachoire et C. Zahra, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 235.
- 11 Par exemple:
- a F. Becker, J. Barthel, N.G. Schmahl et H.M. Luschow, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 37 (1963) 52.  
b L. Lamberts et T. Zeegers-Huyskens, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 60 (1963) 435.  
c T.F. Bolles et R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5015.  
d P. Paoletti, A. Vacca et D. Arenare, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 193.  
e J.J. Christensen, R.M. Izatt, L.D. Hansen et J.A. Partridge, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2003.  
f L. Abello et G. Pannetier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3752.  
g G. Cudey, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3177.  
h J.-P. Belaich et J.-C. Sari, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 64 (1969) 763.  
i G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 107.  
j J.J. Christensen, J. Ruckman, D.J. Eatough et R.M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 203.  
k D.J. Eatough, J.J. Christensen et R.M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 219.  
l D.J. Eatough, R.M. Izatt et J.J. Christensen, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 233.  
m M. Barres, J.-P. Redoute, R. Romanetti, H. Tachoire et C. Zahra, *C.R. Acad. Sci.*, 276 (1973) 363.  
n R. Olier et P. Clechet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 37.  
o H. Tachoire et P. Clechet, *Actual. Chim.*, 2 (1976) 15.  
p P. Clechet et H. Tachoire, *Actual. Chim.*, 3 (1976) 12.
- 12 F.M. Camia, M. Laffitte et M. Coten, 3e Congrès CHISA, Marianske Lazne, Tchécoslovaquie, 1969, D51, 13 pp.
- 13 E. Calvet et H. Prat, *Récents Progrès en Microcalorimétrie*, Dunod, Paris, 1958, 150 pp.
- 14 O. Enea, G. Berthon, M. Cromer-Morin et J.-P. Scharff, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 311.
- 15 O. Enea, G. Berthon et J.-P. Scharff, *Thermochim. Acta*, 50 (1981) 147.
- 16 K.P. Anderson, W.O. Greenhalgh et R.M. Izatt, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2106.
- 17 J.L. Meyer et J.E. Bauman, *J. Chem. Eng. Data*, 15 (1970) 404.
- 18 A. Gergely, I. Nagypal et B. Kiraly, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 68 (1971) 285.
- 19 E.W. Tipping et H.A. Skinner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, (1972) 1464.
- 20 D.R. Williams et P.A. Yeo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1988.
- 21 I. Ting Po et G.H. Nancollas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2414.
- 22 L.D. Pettit et J.L.M. Swash, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 588.
- 23 R.D. Graham, D.R. Williams et P.A. Yeo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1972) 1876.
- 24 R.M. Izatt, J.W. Wrathall et K.P. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 1914.

- 25 G. Reinhard, R. Dreyer et R. Munze, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 254 (1973) 226.
- 26 L.D. Hansen, B.D. West, E.J. Baca et C.L. Blank, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6588.
- 27 J.J. Christensen, R.M. Izatt et L.D. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 213.
- 28 K.P. Anderson, D.A. Newell et R.M. Izatt, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 62.