

**DETERMINATION PAR “ENTROPY TITRATION” DES VARIATIONS D’ENTHALPIE, D’ENTHALPIE LIBRE ET D’ENTROPIE ACCOMPAGNANT LA REACTION DU CHLORURE DE COBALT(II) AVEC LA (FURYL-2)-3 PROPENE-2 ALDOXIME EN MILIEU ETHANOLIQUE**

GILLES BOUET

*Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, 16 Boulevard Daviers, 49100 Angers (France)*

GWENOLA BURGOT et JEAN-LOUIS BURGOT

*Laboratoire de Chimie Analytique, U.E.R. du Médicament, Université de Rennes I, Avenue du Professeur Léon Bernard, 35043 Rennes Cédex (France)*

(Reçu le 28 octobre 1988)

**ABSTRACT**

Variation of enthalpy, successive equilibrium constants, and variation of free enthalpy and entropy for the complexation of cobalt(II) chloride by 3-(2-furyl)-2-propenealdoxime in absolute ethanol at 298 K have been determined by the technique of “entropy titration”.

**RESUME**

La technique d’“entropy titration” permet de déterminer les variations d’enthalpie, les constantes d’équilibre successives, les variations d’enthalpie libre et d’entropie de la réaction de complexation du chlorure de cobalt(II) par la (furyl-2)-3 propène-2 aldoxime dans l’éthanol absolu à 298 K.

**INTRODUCTION**

Dans le cadre d’une étude générale des complexes d’halogénures de métaux 3d  $MX_2$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) et de diverses aldoximes furanniques, nous avons isolé et caractérisé les complexes suivants avec la (furyl-2)-3 propène-2 aldoxime (FAOH) et le chlorure de cobalt(II):  $CoCl_2(FAOH)_2$ ,  $CoCl_2(FAOH)_3$  et  $CoCl_2(FAOH)_4$  [1–3].

Nous nous intéressons dans ce travail à la détermination des variations d’enthalpie, d’enthalpie libre et d’entropie accompagnant la formation de  $CoCl_2(FAOH)_2$  à partir de FAOH et de chlorure de cobalt(II), dans l’éthanol absolu.

N'ayant pas pu utiliser la polarographie à cause de phénomènes d'adsorption sur la goutte de mercure [1], ni la spectroscopie visible qui conduit à des réactions photochimiques parasites [4], nous avons préféré la technique d'"entropy titration" au sens de Christensen et Izatt [5-7]. Deux d'entre nous ont pu appliquer une variante de cette technique à la détermination de paramètres thermodynamiques liés à un phénomène physique: le transfert d'un soluté entre deux solvants non-miscibles [8]. Nous rappelons simplement que par "entropy titration" les enthalpies sont déterminées par voie calorimétrique directe et non par des mesures d'équilibres à différentes températures, ce qui est préférable.

## PARTIE THEORIQUE

Le complexe  $\text{CoCl}_2(\text{FAOH})_2$  est obtenu en faisant réagir, en proportions stoechiométriques, le chlorure et le ligand dans l'éthanol absolu à reflux tandis que le composé  $\text{CoCl}_2(\text{FAOH})_4$  est isolé dans les mêmes conditions en refroidissant au bain de glace et le complexe  $\text{CoCl}_2(\text{FAOH})_3$  dans des conditions différentes [1]. La mise en présence à 298 K dans l'éthanol absolu de l'oxime FAOH et du chlorure de cobalt(II) montre que seul le complexe  $\text{CoCl}_2(\text{FAOH})_2$  est alors isolable. Ainsi, nous admettons pour sa formation les deux réactions équilibrées consécutives



A ces réactions, nous pouvons associer les enthalpies  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  respectivement à l'équilibre (1) et à la somme des deux équilibres et les constantes  $K_1$  et  $K_2$  pour les équilibres (1) et (2) respectivement.

Ce modèle simplifié par rapport à la réalité des solutions éthanoliques de chlorure de cobalt(II) [9] n'a pas d'autre justification que la cohérence des résultats donnés ci-dessous obtenus par deux voies distinctes, dans des conditions expérimentales différentes.

Nous adoptons comme principe de mesures le titrage d'une solution du complexe  $\text{CoCl}_2(\text{FAOH})_2$  par une solution de chlorure de cobalt. Dans ces conditions, les relations donnant l'effet thermique calculé en tout point du titrage sont [1]

$$Q_t = \frac{K_1 K_2 |L|^2}{K_1 K_2 |L|^2 + K_1 |L| + 1} \{-C_M v\} \{\Delta H_1 - \Delta H_2/2\} \quad (3)$$

et  $|L|$  est solution de l'équation

$$2K_1 K_2 |L|^3 + [K_1 K_2 (2X - Y) + K_1] |L|^2 + [K_1 (X - Y) + 1] |L| - Y = 0$$

TABLEAU 1

Résultats des calculs pour la réaction d'addition de la solution de chlorure de cobalt à la solution de complexe

Séries	Concentration		Nombre <sup>a</sup> de points	Resultats	
	Complexe (mol dm <sup>-3</sup> )	Chlorure (mol dm <sup>-3</sup> )		Paramètres <sup>b</sup>	Ecart-type
1	8,310 × 10 <sup>-2</sup>	1,093	3 × 28	$K_1 = 15,94$	11,7
				$K_2 = 103,3$	6,9
				$\Delta H_1 = -41\,748$	11297
				$\Delta H_2 = 66\,844$	5858
2	8,310 × 10 <sup>-2</sup>	1,093	3 × 27	$K_1 = 15,82$	1,46
				$K_2 = 136,6$	5,08
				$\Delta H_1 = -62\,745$	1846
				$\Delta H_2 = 78\,923$	2640

<sup>a</sup> Nombre de manipulations × nombre de points. Les manipulations sont raffinées indépendamment.

<sup>b</sup> Enthalpies en J mol<sup>-1</sup>.

dans laquelle

$$X = \frac{C_O V_0 + C_M v}{V_0 + v}, \quad Y = \frac{2C_O V_0}{V_0 + v}$$

Les significations des diverses variables sont les suivantes:  $C_M$ , concentration de la solution de chlorure de cobalt;  $C_O$ , concentration de la solution de ligand;  $V_0$ , volume initial dans le calorimètre;  $v$ , volume de solution de chlorure de cobalt additionné au point considéré.

Les concentrations des solutions sont données dans la première série de mesures du Tableau 1. La détermination des quatre paramètres  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  est effectuée par adéquation des effets thermiques calculés selon la relation (3) aux effets thermiques expérimentaux (après déduction de la chaleur de dilution de la solution de chlorure de cobalt dans l'éthanol absolu) qui est réalisée soit par le procédé du "pit-mapping" [10] soit selon l'algorithme de Hooke et Jeeves [11,12]. Les valeurs des enthalpies libres et des entropies sont calculées à l'aide des relations thermodynamiques habituelles. Nous ne jugeons pas utile de pondérer les carrés des résidus lors du calcul de la fonction de coût car les incertitudes expérimentales sont du même ordre de grandeur quel que soit le point du titrage retenu.

Cependant, pour éviter une adéquation apparemment correcte mais fortuite à une seule série de mesures et, comme Christensen et Izatt [5-7] recommandent de raffiner les résultats de plusieurs manipulations dans des conditions différentes, nous choisissons les deux nouvelles séries de mesures suivantes: (1) même type de titrage que précédemment mais en utilisant des points de calcul différents; (2) titrage d'une solution de ligand par une solution de chlorure de cobalt.

TABLEAU 2

Résultats des calculs pour la réaction d'addition de la solution de chlorure de cobalt à la solution de FAOH

Séries	Concentration		Nombre <sup>a</sup> de points	Resultats		
	Ligand (mol dm <sup>-3</sup> )	Chlorure (mol dm <sup>-3</sup> )		Paramètres <sup>b</sup>	Ecart-type	
1	1,057 × 10 <sup>-2</sup>	9,676 × 10 <sup>-2</sup>	5 × 18	K <sub>1</sub> =	8,62	14,6
				K <sub>2</sub> =	40,1	173,2
				ΔH <sub>1</sub> =	-45 057	76 659
				ΔH <sub>2</sub> =	46 204	111 821
2	9,260 × 10 <sup>-3</sup>	9,676 × 10 <sup>-1</sup>	4 × 20	K <sub>1</sub> =	63,24	30,1
				K <sub>2</sub> =	110,1	81,0
				ΔH <sub>1</sub> =	-51 380	8506
				ΔH <sub>2</sub> =	81 015	23 644

<sup>a</sup> Nombre de manipulations × nombre de points. Les manipulations sont raffinées indépendamment.

<sup>b</sup> Enthalpies en J mol<sup>-1</sup>.

Pour cette dernière série de mesures, les relations donnant l'effet thermique calculé  $Q_t$  en tout point du titrage sont [1]

$$Q_t = \frac{C_M v}{1 + K_1 |L| + K_2 |L|^2} \{ K_1 |L| \Delta H_1 + K_1 K_2 |L|^2 \Delta H_2 \} \quad (4)$$

avec la relation permettant de calculer la concentration en oxime  $|L|$  en tout point

$$K_1 K_2 |L|^3 + [K_1 K_2 (2X' - Y') + K_1] |L|^2 + [K_1 (X' - Y')] |L| - Y' = 0$$

et les variables de calcul  $X'$  et  $Y'$  sont définies selon

$$X' = \frac{C_M v}{V_0 + v}, \quad Y' = \frac{C_O V_0}{V_0 + v}$$

Les variables sont celles qui ont été définies précédemment.

Par ailleurs, tout problème éventuel lié à la cinétique des réactions (1) et (2) est à rejeter car les effets thermiques obtenus sont indépendants de la vitesse d'addition de la solution titrante.

Les conditions de ces nouvelles séries sont celles de la Série 2 du Tableau 1 et des deux séries du Tableau 2.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Appareillage

C'est l'ensemble de titrage thermométrique adiabatique précédemment décrit [8,13]. Le déséquilibre du pont de Wheatstone dû aux variations de

température est traité immédiatement par un micro-ordinateur H.-P. 85 interfacé qui déduit automatiquement les chaleurs de dilution précédemment déterminées avec le même appareillage. Plusieurs mesures de chaque série sont réalisées pour minimiser l'écart-type. Le débit de réactif titrant est de  $0,519 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

Les systèmes d'équation sont résolus par traitement informatique à l'aide de programmes spécialement conçus [1,4]. Les calculs sont effectués sur diverses séries de points à des intervalles différents. (Sur demande, les auteurs peuvent fournir les programmes de calcul ainsi que les données thermiques expérimentales.)

### *Réactifs*

L'oxime FAOH est préparée selon la méthode précédemment décrite [2]. Le chlorure de cobalt est le chlorure de cobalt hexahydraté "pour analyses" de Prolabo.

### *Conditions opératoires*

Le volume de solution dans le calorimètre est de 0,092 l. Les concentrations des diverses solutions sont indiquées dans les Tableaux 1 et 2.

Les concentrations faibles permettent en première approximation d'assimiler les activités aux concentrations et de considérer la force ionique comme pratiquement nulle. Ce fait est confirmé par la faible conductivité équivalente molaire des solutions éthanoliques des complexes à 298 K [1].

## RESULTATS

Nous obtenons les valeurs finales ci-dessous à 298 K. Ce sont celles de la première série de mesures du Tableau 1, car elles conduisent aux meilleures valeurs des variances. De plus, c'est pour ce type de titrage que la fonction de coût est la plus sensible aux variations des quatre paramètres recherchés.

### *Constantes successives d'équilibre*

$$K_1 = 16 \pm 3$$

$$K_2 = 135 \pm 15$$

### *Enthalpies*

$$\Delta H_1 = -63 \pm 2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = 80 \pm 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### *Enthalpies libres*

$$\Delta G_1 = -7 \pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_2 = -19 \pm 0,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

*Entropies*

$$\Delta S_1 = -180 \pm 40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = 330 \pm 15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Toutes les fonctions thermodynamiques portant l'indice "2" se rapportent à la somme des deux équilibres (1) et (2).

## CONCLUSION

L'effet thermique total est important: cela peut s'expliquer par un changement d'hybridation de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ . Celui-ci s'accompagne d'une telle variation d'énergie que ces composés sont étudiés en vue de stocker l'énergie solaire [14]. L'effet entropique global est élevé. Cependant il peut être comparé à celui noté par Al-Komser et Sen, qui proposent une variation d'entropie de  $362,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  pour la chélation du perchlorate de Cr(III) par la furfuraldoxime-2 dans un mélange d'eau et de dioxanne (50% v/v) à 298 K [15]. Par ailleurs, nous pouvons également noter ceux obtenus par Sanchez-Sanchez et al. pour des complexes du zinc(II) et du cadmium(II) avec la thiopyrimidine et la thioxanthine [16].

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Bouet, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Université d'Angers, 1987.
- 2 G. Bouet et J. Jolivet, C.R. Acad. Sci. Paris, Série II, 292 (1981) 1139.
- 3 G. Bouet et J. Dugué, résultats non publiés.
- 4 J.L. Burgot, G. Burgot et G. Bouet, travaux en cours.
- 5 J.J. Christensen, J. Ruckman, D.J. Eatough et R.M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 203.
- 6 D.J. Eatough, J.J. Christensen et R.M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 219.
- 7 D.J. Eatough, R.M. Izatt et J.J. Christensen, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 233.
- 8 G. Burgot et J.L. Burgot, *Thermochim. Acta*, 81 (1984) 147.
- 9 Y. Wormser, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1948) 395.
- 10 L.G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 159.
- 11 G.R. Walsh, *Methods of Optimization* (revised reprint), Wiley, New York, 1979.
- 12 R. Hooke et T.A. Jeeves, *J. Assoc. Comput. Mach.*, 8 (1961) 212.
- 13 M. Bernard et J.L. Burgot, *Talanta*, 28 (1981) 792.
- 14 L.G. Spears, Jr. et L.G. Spears, *J. Chem. Educ.*, 61 (1984) 252.
- 15 K.M.J. Al-Komser et B. Sen, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1219.
- 16 M.P. Sanchez-Sanchez, J.M. Salas-Peringrin, M.A. Romero-Morina et A. Mata-Arjona, *Thermochim. Acta*, 88 (1985) 355.