

830

**DÉVELOPPEMENT
D'UN NOUVEAU CALORIMÈTRE DIFFÉRENTIEL
A INJECTION
POUR L'ÉTUDE DE COMPOSÉS
ORGANOMÉTALLIQUES**

Thèse présentée à la Faculté des sciences par

Jean-Pierre PERRINJAQUET

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

Septembre 1981

INSTITUT DE CHIMIE
DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU CALORIMETRE DIFFERENTIEL A INJECTION
POUR L'ETUDE DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES.

Thèse présentée à la faculté des sciences par

Jean-Pierre Ferrinjaquet
ingénieur chimiste diplômé
de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade
de docteur ès sciences

INSTITUT DE CHIMIE
DE L'UNIVERSITE DE
NEUCHATEL

SEPTEMBRE 1981

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Développement d'un nouveau calorimètre différentiel à injection pour l'étude de composés organométalliques

de Monsieur Jean-Pierre Perrinjaquet

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs A. Jacot-Guillarmod, E. Jeannet,
F. L'Eplattenier et C. Blomberg (Amsterdam)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 18 octobre 1982

Le doyen:

A. Aeschlimann

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de chimie organique de l'Université de Neuchâtel sous la direction du Professeur A. Jacot-Guillarmod à qui j'exprime ma gratitude pour l'intérêt et l'enthousiasme qu'il a su me communiquer dans le domaine de la chimie des composés organométalliques et pour le soutien qu'il m'a toujours témoigné.

Ma reconnaissance va au Professeur R. Tabacchi et au Dr S. Claude pour leur disponibilité et leurs conseils dans les domaines de la chromatographie et de la spectrométrie.

J'exprime mes remerciements au Dr J. Caperos pour sa collaboration et pour l'aide qu'il a apportée à la correction de ce manuscrit.

Je remercie les experts qui ont bien voulu examiner ce travail et qui nous ont fait l'honneur de participer au jury.

Je tiens à remercier

- le département de chimie physique de l'Institut de Chimie pour la mise à disposition d'appareils de mesure sans lesquels ce travail n'aurait pas pu être réalisé.
- L'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel, en particulier son département technique pour sa collaboration indispensable.
- Monsieur Strautmann du département technique de l'Institut de Métallurgie Structurale pour son aide et ses conseils.

- Monsieur E. Widmer pour ses conseils, son savoir, son travail et sa disponibilité.
- mes collègues assistants pour les discussions et l'amitié qu'ils m'ont accordées.
- Messieurs A. Scherrer et R. Klein pour leur collaboration dans leurs domaines respectifs.
- L'Etat de Neuchâtel qui m'a accordé sa confiance en me nommant assistant.
- ma femme et mes enfants pour leur patience à mon égard.

ainsi que tous ceux qui ont été utiles à l'achèvement de ce travail.

TABLE DES MATIERES

pages

AVANT - PROPOS

1.0	ORIGINE DE NOTRE INVESTIGATION	1
1.1	Introduction	1
1.2	Rappel de la théorie de PEARSON	1
1.3	Essai d'application de la théorie de PEARSON aux composés organométalliques	6
2.0	RUT DE NOTRE RECHERCHE	13

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

3.0	ETUDE DES ENERGIES DE LIAISON DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES	15
4.0	ETUDE DES COMPLEXES MOLECULAIRES	17
5.0	ETUDE DE L'AUTO-ASSOCIATION DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES EN SOLUTION	44

RECHERCHES ENTREPRISES

A. DEVELOPPEMENT D'UN CALORIMETRE DIFFERENTIEL A INJECTION POUR L'ETUDE DE COMPOSES ORGANO-METALLIQUES.

6.0	INTRODUCTION	49
6.1	PRINCIPE	49
6.2	HEMA GENERAL	51
6.3	APPAREILLAGE	52
6.3.1	Circuit de mesure	53
6.3.2	Circuit de chauffe	57
6.3.3	Ensemble thermostatique	59
6.3.4	Système d'injection	66

6.3.5	Système d'agitation	69
6.3.6	Calorimètre différentiel	73
6.3.7	Ligne à vide	81
6.3.8	Sensibilité	82
6.3.9	Symétrie	88
6.3.10	Reproductibilité	91
6.3.11	Discussion	94
7.0	TRAITEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES	97
7.1	Introduction	97
7.2	Exploitation des thermogrammes	98
8.0	CORRECTIONS EN CALORIMETRIE DE REACTION	106
8.1	Corrections inhérentes à la méthode calorimétrique utilisée	106
8.2	Erreurs dues à l'appareillage	107
8.3	Effets thermiques parasites	108
9.0	ETUDE D'UNE SUBSTANCE ETALON : LE TRIS HYDROXYMETHYLAMINOMETHANE	117
9.1	Introduction	117
9.2	Résultats	118
9.3	Discussion	119
B.	EXPERIMENTATION D'UN COMPOSE ORGANOMETALLIQUE A BASSE TEMPERATURE.	
10.0	ETUDE THERMIQUE DE LA FORMATION DU COMPLEXE PYRIDINIQUE DU TETRABENZYLITANE A PARTIR DE SA SOLUTION ETHEREE A - 20 °C.	120
10.1	Introduction	120
10.2	Etude de la formation de dépôts	120
10.3	Etude de la symétrie	120
10.4	Etude du complexe pyridinique du tétrabenzyltitane à - 20 °C	121
10.5	Discussion	124

C. CONCLUSIONS

PARTIE EXPERIMENTALE

11.0	SYNTHESE DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES	128
11.1	Introduction	128
11.2	Préparation du chlorure de benzylmagnésium	130
11.3	Préparation du dibenzylmagnésium	132
11.4	Changement de solvant	133
11.5	Préparation du tétrabenzyltitane	135
12.0	PREPARATION DES REACTIFS ET SOLUTIONS	138
12.1	Préparation de la pyridine	
12.2	Préparation de la solution aqueuse de tris- hydroxyméthylaminométhane (THAM)	138
12.3	Préparation de la solution aqueuse d'HCl diluée	138
12.4	Préparation des autres solutions	139
13.0	METHODES ANALYTIQUES	140
13.1	Introduction	140
13.2	Dosage du titane trivalent	140
13.3	Dosage du titane total	141
13.4	Dosage du magnésium	142
13.5	Dosage des halogénures	142
13.6	Dosage des amines aromatiques	142
13.7	Dosage de l'éther	143
13.8	Dosage du toluène	146
14.0	MANIPULATIONS CALORIMETRIQUES	147
14.1	Charge du calorimètre (cas du THAM)	147
14.2	Charge du calorimètre (cas des organo- métalliques	149

14.3	Remplissage des cellules de charge	151
- 14.4	Prélèvement des solutions calorimétriques	153
14.5	Détermination du volume des liquides calorimétriques	154
14.6	Détermination des volumes d'injection	155
14.7	Reproductibilité des solutions calorimétriques	156
14.8	Relation entre le temps et le volume d'injection	156
15.0	PROGRAMMES ANNEXES	159

REPertoire BIBLIOGRAPHIQUE

AVANT - PROPOS

1.0 ORIGINE DE NOTRE INVESTIGATION

1.1 Introduction

L'essai d'application par ROULET [24] de la théorie de PEARSON [25] aux composés organométalliques, a servi de point de départ à notre recherche.

1.2 Rappel de la théorie de PEARSON

Le principe de PEARSON doit son nom à cet auteur qui a su exprimer une notion générale et la développer sur la base des travaux de nombreux chercheurs, dont les références sont données dans les articles de PEARSON lui-même.

Cette règle a bénéficié de plusieurs développements durant ses dix années d'existence et a permis de nombreuses interprétations. Récemment, d'ailleurs, PEARSON a publié une monographie [25] dans laquelle il a réuni les articles s'appliquant à son principe.

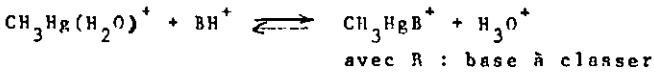
Notre but ici n'est pas d'exposer cette théorie dans son ensemble, mais de rappeler brièvement les principes que PEARSON a émis.

En fait, celui-ci a surtout examiné les résultats déjà existants pour en tirer une ligne qui lui a permis de dégager une tendance générale. Son dessin est de prédire le sens d'une réaction chimique connaissant les caractères des réactants.

Le point de départ est donné par le fait que toute réaction chimique est considérée comme une réaction acide-base type. Cela signifie qu'un certain caractère plus ou moins ionique est admis dans toute particule réagissante et même dans le solvant dont l'interaction dans le milieu réactionnel est plus ou moins importante.

Inversement, cela signifie que tout composé est considéré comme un complexe formé d'un acide et d'une base.

Ce fait étant admis, il a été établi une classification des différentes bases en examinant les données de l'équilibre qu'elles forment en solution aqueuse avec un acide de référence. SCHWARZENBACH & SCHELLENBERG [84] ont choisi le cation méthylmercure comme référence, car ce ion est considéré comme l'un des plus simples acides mous. Ce dernier s'oppose au proton qui est le plus simple acide dur.



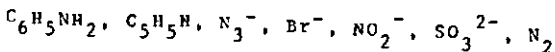
Selon les données fournies par les constantes d'équilibres pour différentes bases, il a été possible d'obtenir une classification en deux catégories progressives.

Les bases qui préfèrent se coordiner au proton, sont des atomes très électronégatifs, de charge élevée pour un petit rayon ionique, difficilement oxydables et peu polarisables et sont appelées dures. Celles qui préfèrent se lier au mercure, ont des caractéristiques exactement opposées et sont appelées bases molles. Ainsi, il est possible d'obtenir la classification selon le tableau 1.

Tableau 1. Classification des Bases

<u>dur</u>	<u>mou</u> ^a
$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{F}^-$	$\text{R}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{RS}^-$
$\text{CH}_3\text{CO}_2^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$\text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$	$\text{R}_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}, (\text{RO})_3\text{P}$
$\text{ROH}, \text{RO}^-, \text{R}_2\text{O}$	$\text{CN}^-, \text{RNC}, \text{CO}$
$\text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{N}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6$
	H^-, R^-

limite



^aLe symbole R remplace un groupe alcoyle ou aryle

D'une façon générale, nous constatons que les bases dures sont des donneuses d'électrons par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène ou d'azote, tandis que les bases molles le sont par un soufre, un phosphore ou un carbone.

En vue de classer les acides de LEWIS, on a effectué une comparaison en déterminant si ceux-ci sont comme le proton et préfèrent se lier aux bases dures, ou s'ils ont, comme le cation méthylmercure, une affinité pour les bases molles. On obtient alors la classification donnée dans le tableau 2.

Tableau 2. Classification des Acides de Lewis

dur

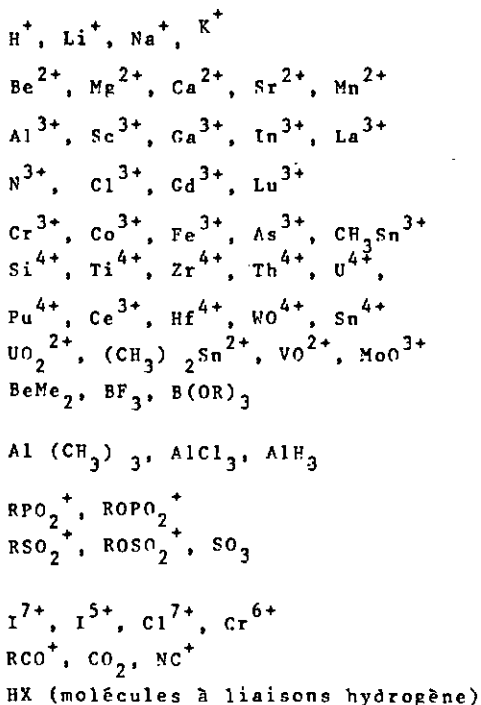


Tableau 2. suite

mou

Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+
 Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}$,
 Pt^{4+} , Te^{4+} ,
 Tl^{3+} , $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$, BH_3 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$

 GaCl_3 , GaI_3 , InCl_3 ,
 RS^+ , RSe^+ , RTe^+
 I^+ , Br^+ , HO^+ , RO^+
 I_2 , Br_2 , ICN , etc...
 trinitrobenzène, etc...
 chloranile, quinones, etc...
 tétracyanoéthylène, etc...
 O , Cl , Br , I , N , RO , RO_2 .
 M^0 (métaux élémentaires)
 CH_2 carbènes

limite

Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}
 Rh^{3+} , Ir^{3+} , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, SO_2 , NO^+ , Ru^{2+} , R_3C^+ ,
 C_6H_5^+ , GaH_3

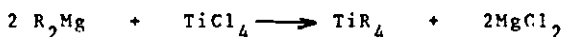
Il faut remarquer que les acides durs sont des accepteurs ayant une petite taille et une charge élevée. Ils ne contiennent pas d'électrons dans la couche de valence. Par contre, les acides mous sont des ions de petite charge pour un rayon ionique élevé et ils ont généralement des paires d'électrons dans la couche de valence. Ces derniers sont surtout les cations métalliques de la droite du tableau périodique.

Munis de ces deux tables, nous pouvons maintenant définir la règle de base du principe de Pearson qui s'énonce comme suit :

"Les acides durs préfèrent se lier aux bases dures et les acides mous préfèrent se lier aux bases molles."

La règle ci-dessus a été examinée en relation avec de nombreux exemples que PEARSON cite lui-même dans ses articles [25], et il est conscient des limites de son exposé. Il existe des exceptions pour lesquelles PEARSON pense qu'il doit y avoir des facteurs spéciaux dont le fait peut précisément être mis en évidence par un examen approfondi.

Nous voulons terminer ce chapitre en énonçant un exemple par lequel nous sommes directement concernés. JACOT-GUILLARMOD, TABACCHI & PORRET [85] ont développé la synthèse en milieu apolaire des tétraorganotitaniques selon l'équation :



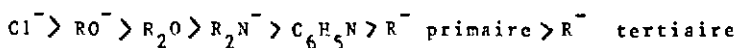
L'existence du composé TiR_4 est une exception à la théorie, car il est formé de l'acide Ti^{4+} dur et de la base R^- molle; néanmoins, l'examen de la réaction nous montre qu'elle devait évoluer dans ce sens.

Nous avons les acides Mg^{2+} et Ti^{4+} et la classification nous indique que le magnésium est le plus dur. En ce qui concerne les bases, la différence est encore plus grande, car Cl^- est une base dure et R^- une base molle. Si bien que selon la règle énoncée plus haut, il est logique d'observer la formation de $MgCl_2$ et TiR_4 .

Il faut pourtant relever que la relative instabilité des composés TiR_4 peut précisément être attribuée au fait qu'ils sont des exceptions à la règle.

1.3 Essai d'application de la théorie de PEARSON aux composés organométalliques.

ROULET [24] a classé un certain nombre de composés organométalliques selon la théorie HSAB, en se fondant sur le fait que les ligands fixés sur le métal en modifient le caractère selon l'échelle :



dur

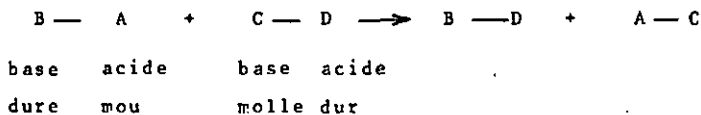
mou

Il a vérifié l'exactitude de ses hypothèses en analysant le rapport entre les produits d'addition 1,2 et 1,4 sur la benzylidène-acétone.

Cette cétone présente en effet deux centres actifs de dureté différente responsable de l'orientation de l'attaque nucléophile.

Le réactif nucléophile étant le reste benzyle, identique pour tous les composés organométalliques examinés, mais de dureté différente en fonction de celle du cation métallique auquel il est fixé.

Ce chercheur a en fait opposé deux paires acides-bases selon la vision de SAVILLE [26] :



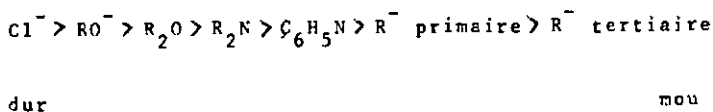
- Remarquons : 1° que nous ne sommes pas tout à fait dans la vision de SAVILLE [26] , car nous nous trouvons en présence d'une réaction d'addition ou seule une des liaisons acides-bases est rompue.
- 2° que toutes les réactions conduisent aux mêmes produits d'addition 1,2 et 1,4.
- 3° que c'est le rapport entre ces deux produits d'addition possibles qui détermine la dureté de R^- en fonction de son acide conjugué M^+ .

Par ailleurs, cet auteur a admis les points suivants :

- 1° La position d'attaque étant double, celle-ci sera dirigée selon le caractère de R^- .
- 2° La cétone α, β insaturée possède deux centres actifs, l'un plus dur que l'autre. Cette différence provient de celle de la densité électronique de l'atome de carbone d'une fonction carbonylée par rapport à un atome de carbone alcoylé, le premier est plus dur que le second [27], ce qui est confirmé par EISENSTEIN [28] .
- 3° Le caractère de la base R^- est influencé par celui de son acide conjugué, à savoir le cation métallique.
- 4° Le caractère du cation métallique dépend non seulement de la nature du métal, mais également des ligands qui l'entourent.

5° L'influence d'un ligand neutre ou anionique est différente.

6° Les ligands fixés sur le métal modifient son caractère selon l'échelle :

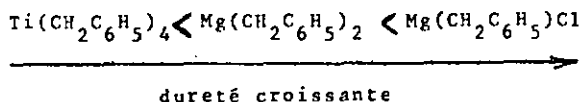


ROULET [24] a choisi comme cétone α, β insaturée, la benzylidène-acétone et comme réactif antagoniste, le tétrabenzyltitane, les organomagnésiens pouvant lui être aisément comparés selon le principe de PEARSON.

En effet, le remplacement du tétrabenzyltitane par le dibenzylmagnésium renforce la dureté du système choisi par le changement du métal et par la suppression de deux bases molles R^- .

Par ailleurs, le passage du dibenzylmagnésium au chlorure de benzylmagnésium revient formellement à remplacer R^- par une base plus dure Cl^- , ce qui entraîne un durcissement du système.

En résumé nous pouvons admettre la classification suivante :



Le caractère du tétrabenzyltitane a également été modifié en substituant deux des restes benzyles par des ligands

plus durs.

Etant donné que la liaison titane-carbone est sensible à l'action de molécules à atomes d'hydrogène actifs, il a été possible d'obtenir :

- le dibenzyl-diéthoxy-titane
- le dibenzyl-ditertiobutoxy-titane
- le dibenzyl-diphénoxy-titane
- le dibenzyl-o-phénylène-dioxy-titane
- le dibenzyl-dibutyl-diamino-titane.

Théoriquement, l'introduction de groupes alcoxydes ou aminés entraînera un durcissement du centre métallique car ceux-ci, selon PEARSON [25] sont nettement plus durs qu'un reste benzyle, ce que ROULET [24] a observé dans tous les cas.

Toutefois, la dureté inhérente aux atomes d'oxygène et d'azote est elle-même contrée par la mollesse des restes organiques que ces atomes portent.

Nous pouvons prévoir que le dibenzyl-diéthoxy-titane sera plus dur que son homologue di-t-butoxy puisque EISENSTEIN [28] attribue une mollesse plus élevée à un reste tertiaire qu'à un reste primaire.

De même, le durcissement sera supérieur par la présence d'un groupe o-phénylène-dioxy au lieu de deux groupes phénoxy.

Dans le premier cas, les atomes d'oxygène ont une dureté compensée par un seul groupe phényle commun, alors que

dans le second cas deux cycles aromatiques apportent leur influence.

Dans l'impossibilité de classer entre eux

- le dibenzyl-ditertiobutoxy-titane
- le dibenzyl-diphénoxy-titane
- le dibenzyl-dibutyl-diamino-titane

l'analyse du rapport entre les produits d'addition 1,2 et 1,4 de ces composés sur la benzylidène-acétone montre néanmoins qu'un reste phényle est plus dur qu'un reste t-butyle, puisque l'on observe une diminution de l'addition 1,4.

Par ailleurs, le ligand dibutylamino possède une dureté comparable à celle du groupe phénoxy.

Malheureusement, si cet essai trouve manifestement une application heureuse, il présente une lacune majeure, il ne tient pas compte des interactions stériques, qui, à notre avis, ont une influence prépondérante sur le rapport entre les produits d'addition 1,2 et 1,4.

En effet, la benzylidène-acétone présente bien deux sites électrophiles de dureté différente, mais également d'encombrement stérique différent.

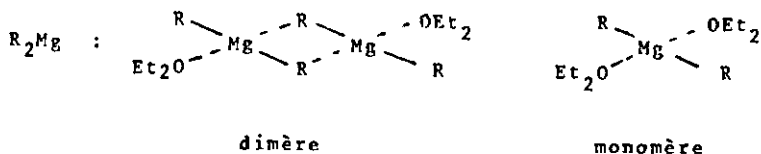
Les composés organométalliques du fait des ligands variables présentent aussi des encombrements stériques différents.

D'autre part, au cours de la réactivité de ces composés avec la benzylidène-acétone, deux phénomènes secondaires importants, à savoir le caractère d'auto-association, lié à la dilution, et la coordination des réactifs organométalliques ont dû être mis en évidence pour justifier la théorie de PEARSON.

Relevons que JACOT-GUILLARMOU [22] [29] a remarqué que la modification de ces deux facteurs entraînait des variations notables, déjà avec les composés organomagnésiens.

Ce scientifique a émis l'hypothèse que, lors d'une addition directe, le réactif organométallique a la possibilité de se trouver sous une forme associée, certainement dimère. Par contre, lors de l'addition inverse où le réactif organométallique tombe goutte à goutte dans la solution, il se produit un effet de dilution favorisant une forme monomère, surtout au début de la réaction.

Remarquons que les structures proposées par ce chercheur pour les réactifs organométalliques, impliquent deux positions de coordination possibles pour la forme monomère et une seulement pour la forme dimère.



Par conséquent, les ligands employés ayant un caractère dur selon la classification de PEARSON, cet auteur admet que la forme monomère est plus dure que la forme dimère correspondante.

Cette hypothèse expliquerait pourquoi le rendement en produit d'addition 1,4 sur la benzylidène-acétone est plus faible en addition inverse qu'en addition directe, la forme monomère plus dure étant favorisée par la dilution.

2.0 BUT DE NOTRE RECHERCHE

Il est admis [31] qu'en remplissant les orbitales non liantes d'un métal de transition, le titane dans notre cas, avec des électrons de composés donneurs du type base de LEWIS, nous touchons la stabilité de la liaison métal-carbone en empêchant la promotion d'électrons des orbitales liantes métal-carbone sur les orbitales non liantes du métal, de façon suffisamment marquée pour en modifier la réactivité.

Par conséquent, nous pensons que l'essai d'application de la théorie de PEARSON selon ROULET [24] trouverait une excellente confirmation, si la classification des réactifs organométalliques fondée sur l'étude de leur réactivité par rapport à un composé antagoniste présentant deux sites actifs de dureté différente connue, correspondait à celle qui serait établie sur la base de la mesure des énergies de liaison métal-carbone dans les mêmes conditions.

Cet objectif présente l'avantage d'être indépendant de la cétone insaturée et des problèmes y relatifs.

Il implique l'étude préalable des paramètres thermodynamiques liés à la formation des complexes moléculaires : ligands neutres-composés organométalliques, résolvant du même coup le problème de l'existence ou non du complexe étheré du tétrabenzyltitane.

Par ailleurs, il serait extrêmement intéressant de parvenir à vérifier si par exemple, l'alcoolyse directe et l'alcoolyse inverse conduisent à des valeurs identiques des énergies de liaison métal-carbone.

Ce dernier point nous oblige bien entendu à connaître les paramètres énergétiques liés à l'auto-association des réactifs organométalliques en solution et de là à déterminer le degré d'auto-association des dits réactifs, ce qui, à notre connaissance, n'a encore jamais été fait pour les composés organotitaniques.

Dans ce but nos objectifs ont consisté :

- 1° A développer un calorimètre permettant de résoudre tous les problèmes exposés précédemment.
- 2° A expérimenter notre calorimètre à basse température avec un composé organométallique, en l'occurrence : le tétra-benzyltitane.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

3.0 ETUDE DES ENERGIES DE LIAISONS DES COMPOSES ORGANO-METALLIQUES.

LAPPERT et COLL. [63] ont démontré à l'aide de la calorimétrie, de la spectroscopie RMN du proton et par l'analyse des produits formés, que tous les dérivés alkylés, dialkylamidés et chlorés du titane, du zirconium et de l'hafnium subissent une réaction d'alcoololyse rapide et quantitative en présence d'un excès d'isopropanol selon l'équation :



où R = reste alkylé, alkylamidé et soion chlorure

R' = reste isopropyle

M = Ti, Zr et Hf

Le choix de l'isopropanol a été dicté par le fait que BRADLEY [64] a démontré l'existence monomérique de $M(OR')_4$ en solution dans cet alcool.

Les chaleurs de solution dans l'isopropanol de $M(OR')_4$ et RH étant déterminées avec le même appareillage, il est possible à partir de ces valeurs et des chaleurs standards subsidiaires tirées de la littérature de déterminer l'énergie de liaison M - C, M - O, M - N.

où M = métal

C = carbone

N = azote

O = oxygène

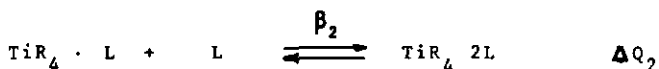
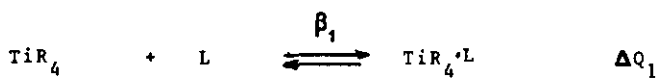
Plusieurs auteurs [65] [66] ont utilisé la mesure de l'alcoulyse par l'isopropanol pour déterminer les énergies de liaison M - C, M - O, M - N des composés du Ti, Zr et Hf.

Mais aucun n'a tenté, à notre connaissance, d'étudier ces énergies de liaison en fonction d'une modification dans la sphère de coordination du métal, comme aucun n'a essayé de mettre en relation ces énergies de liaison avec la réactivité de ces composés selon l'optique de la théorie de PEARSON et ce qui nous semble plus important encore, aucun n'a tenu compte du phénomène d'auto-association possible du réactif organométallique.

4.0 ETUDE DES COMPLEXES MOLECULAIRES.

Les problèmes liés à la détermination des paramètres intrinsèques aux complexes moléculaires en solution diluée, de leurs constantes de stabilité en particulier, sont très proches de ceux que posent les complexes métalliques.

La stoechiométrie des complexes moléculaires formés entre un ligand neutre et un composé organotitanique en solution, du fait de la taille importante des réactifs, est relativement simple, au point que seule la formation de complexes bimoléculaires et trimoléculaires est envisageable :



TiR_4 : tétrabenzyltitane

L : pyridine ou éther

β : constante de formation

ΔQ : chaleur de réaction

Notons que dans nos travaux portant sur les complexes moléculaires, la concentration des différents solutés C_i est supposée suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les coefficients d'activité γ_i ou tout au moins, que l'on puisse considérer le terme $\prod_{i=1}^{l \leq n} \gamma_i$ comme constant.

Ce sont donc en fait, des constantes apparentes que l'on détermine.

Cette simplification est justifiée dans notre cas, étant donné que la valeur des coefficients d'activité dans nos milieux non électrolytiques, lorsque la concentration est faible, est proche de l'unité [32].

Par conséquent, notre objectif consiste donc à déterminer les constantes β_1, β_2 et les enthalpies de formation $\Delta H_1, \Delta H_2$ de complexes trimoléculaires de la forme AD_2 à partir des données calorimétriques enregistrées lors de la mise en présence d'un accepteur A et d'un donneur D d'électrons dans un solvant inerte.

Nous avons à l'équilibre :



$$\frac{[AD]}{[D][A]} = \frac{ad}{a \cdot d} \cdot v = \beta_1$$

$$\frac{[AD_2]}{[A][D]^2} = \frac{ad_2}{a \cdot d^2} \cdot v^2 = \beta_2$$

Désignons par l'indice "o" les conditions initiales.

$$d_o = d + ad + 2ad_2, \quad a_o = a + ad + ad_2$$

Nous cherchons tout d'abord le nombre de moles des différentes espèces à l'équilibre :

$$a_o = a (1 + \beta_1 d v^{-1} + \beta_2 d^2 v^{-2})$$

$$a = a_o (1 + \beta_1 d v^{-1} + \beta_2 d^2 v^{-2})^{-1}$$

$$d_o = (1 + a (\beta_1 v^{-1} + 2\beta_2 d v^{-2}))$$

Remplaçons a par sa valeur dans cette expression

$$d_o = d \left(1 + \frac{a_o (\beta_1 v^{-1} + 2\beta_2 d v^{-2})}{1 + \beta_1 d v^{-1} + \beta_2 d^2 v^{-2}} \right)$$

d'où

$$d_o = d \left(1 + \frac{a_o (\beta_1 v + 2\beta_2 d)}{v^2 + \beta_1 d v + \beta_2 d^2} \right)$$

$$d_o (v^2 + \beta_1 d v + \beta_2 d^2) = d(v^2 + \beta_1 d v + \beta_2 d^2 + a_o \beta_1 v + 2\beta_2 d a_o)$$

Nous obtenons finalement :

$$\beta_2 d^3 + d^2 (\beta_1 v + \beta_2 (2a_o - d_o)) + d(v^2 + \beta_1 v(a_o - d_o)) - d_o v^2 = 0$$

L'étude de cette équation du troisième degré a été faite par approximations successives, à l'aide d'un ordinateur, en employant la méthode de résolution de NEWTON [73].

Connaissant ainsi d , nous en déduisons les quantités des autres espèces à l'équilibre.

Nous pouvons maintenant déterminer les enthalpies de formation à partir de nos données calorimétriques.

Pour une expérience quelconque (i) nous avons à l'équilibre les quantités de complexes $(ad)_i$ et $(ad_2)_i$.

Si leurs enthalpies de formation respectives sont ΔH_1 et ΔH_2 , nous devons observer un dégagement de chaleur :

$$Q_i = (ad_2)_i \Delta H_2 + (ad)_i \Delta H_1 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N)$$

où N = le nombre de mesures.

Les Q_i sont des grandeurs expérimentales, de même que les $(ad)_i$ et $(ad_2)_i$.

Les grandeurs recherchées sont ΔH_1 et ΔH_2 .

Nous disposons de N équations pour déterminer deux inconnues. Nous utilisons pour cela la méthode des moindres carrés :

$$S = \sum_{i=1}^{i=N} \left(\frac{(ad_2)_i \Delta H_2 + (ad)_i \Delta H_1 - Q_{ie}}{Q_{ie}} \right)^2$$

la meilleure solution de notre système d'équations correspond au minimum de S .

Nous savons que S sera minimum, si nous avons simultanément

ment :

$$\frac{\partial S}{\partial \Delta H_1} = 0 ; \quad \frac{\partial S}{\partial \Delta H_2} = 0$$

Ce système est équivalent au système suivant :

$$\sum_{i=1}^N \frac{(ad_2)_i \Delta H_2 + (ad)_i \Delta H_1 (ad_2)_i - Q_{ie}}{Q_{ie}^2} (ad_2)_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{(ad_2)_i \Delta H_2 + (ad)_i \Delta H_1 (ad)_i - Q_{ie}}{Q_{ie}^2} (ad)_i = 0$$

d'où :

$$0 = \Delta H_1 \sum_{i=1}^N \frac{(ad)_i (ad_2)_i}{Q_{ie}^2} + \Delta H_2 \sum_{i=1}^N \frac{(ad_2)_i^2}{Q_{ie}^2} -$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{(ad_2)_i}{Q_{ie}}$$

$$0 = \Delta H_1 \sum_{i=1}^N \frac{(ad)_i^2}{Q_{ie}^2} + \Delta H_2 \sum_{i=1}^N \frac{(ad)_i (ad_2)_i}{Q_{ie}^2} -$$

$$i = N \quad (ad)_i$$

$$\sum_{i=1} \frac{\quad}{Q_{ie}}$$

posons :

$$i = N \quad (ad)_i^2$$

$$\sum_{i=1} \frac{\quad}{Q_{ie}^2} = S_1 ; \quad i = N \quad (ad)_i (ad_2)_i$$

$$\sum_{i=1} \frac{\quad}{Q_{ie}^2} = S_2$$

$$i = N \quad (ad_2)_i^2$$

$$\sum_{i=1} \frac{\quad}{Q_{ie}^2} = S_3 \quad i = N \quad (ad)_i$$

$$\sum_{i=1} \frac{\quad}{Q_{ie}} = S_4$$

$$i = N \quad (ad_2)_i$$

$$\sum_{i=1} \frac{\quad}{Q_{ie}} = S_5$$

nous obtenons alors :

$$\Delta H_1 = \frac{S_3 S_4 - S_2 S_5}{S_1 S_3 - S_2 S_2} ; \quad \Delta H_2 = \frac{S_1 S_5 - S_2 S_4}{S_1 S_3 - S_2 S_2}$$

Nous pouvons maintenant calculer l'expression S_{\min} pour les valeurs ΔH_1 et ΔH_2 ainsi déterminées

$$S_{\min} = \sum_{i=1}^N \frac{(ad_2)_i \Delta H_2 + (ad)_i \Delta H_1 - Q_{ie}}{Q_{ie}} \quad)^2$$

S_{\min} est la valeur minimale que peut prendre S pour un couple donné de valeur β_1 et β_2 .

Pour calculer la quantité à l'équilibre de l'espèce A, et en partant des autres espèces, nous devons nous donner des valeurs des constantes β_1 et β_2 .

Pour déterminer les meilleures valeurs de β_1 et β_2 , nous cherchons à rendre S_{\min} , en faisant varier β_1 et β_2 de façon méthodique jusqu'à l'obtention de ce minimum.

Le programme ci-après, permet à partir des données expérimentales de calculer β_1 et β_2 , ΔH_1 et ΔH_2 .

Dans une première étape, nous fixons arbitrairement les valeurs de β_1 et β_2 et nous résolvons l'équation du troisième degré en "d" puis par moindres carrés classiques nous calculons ΔH_1 et ΔH_2 et nous en déduisons S_{\min} .

Dans une seconde étape nous faisons varier une constante, par exemple β_2 , par pas de longueur déterminée, de façon à obtenir pour une valeur de β_1 donnée, la plus petite valeur possible pour S_{\min} .

Nous fixons β_2 à la valeur trouvée, puis nous opérons de la même façon pour β_1 .

Nous divisons ensuite le pas sur les constantes, de façon à mieux cerner les valeurs réelles et nous recommençons le calcul jusqu'à la convergence.

Les valeurs de ΔH_1 et ΔH_2 sont celles calculées en prenant pour β_1 et β_2 , les valeurs donnant la valeur de S minimale.

File name : TRISI.FOR;1

Complexes trimoléculaires.

```

SUBROUTINE COMP (GK1,GK2,N,EPS,DET,EH1,EH2,SIGMA)
DOUBLE PRECISION GK1,GK2,EPS,DET,EH1,EH2,SIGMA,A0,D0,V,Q,AD,AD2
COMMON A0(36),D0(36),V(36),Q(36),AD(36),AD2(36)
DO 601 I=1,N
601 CALL EQUIL (GK1,GK2,A0(I),D0(I),V(I),EPS,AD(I),AD2(I))
CALL ENTHA (N,DET,EH1,EH2)
CALL SIGMR (N,EH1,EH2,SIGMA)
RETURN
END
SUBROUTINE EQUIL (GK1,GK2,A0,D0,V,EPS,AD,AD2)
DOUBLE PRECISION GK1,GK2,A0,D0,V,EPS,AD,AD2,C1,C2,C3,C4,C5,X1
C1=GK2
C2=GK1*V-GK2*(D0-2.*A0)
C3=V**2+GK1*V*(A0-D0)
C4=-D0*V**2
CALL EQUA3 (C1,C2,C3,C4,EPS,D0,X1)
C5=A0*V**2/(V**2+GK1*X1*V+GK2*X1**2)
AD=GK1*C5*X1/V
AD2=GK2*C5*(X1/V)**2
RETURN
END
SUBROUTINE EQUA3 (C1,C2,C3,C4,EPS,D0,X1)
DOUBLE PRECISION C1,C2,C3,C4,EPS,D0,X1,X2,Y,DY
X1=D0
K=0
402 Y=C1*X1**3+C2*X1**2+C3*X1+C4
DY=3.*C1*X1**2+2.*C2*X1+C3
X2=X1-Y/DY
IF ((DABS(X1-X2))/X2.GT.EPS) GO TO 405
X1=X2
GO TO 403
405 X1=X2
K=K+1
IF (K.GE.99) GO TO 403
GO TO 402
403 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE ENTHA (N,DET,EH1,EH2)
DOUBLE PRECISION DET,EH1,EH2,S1,S2,S3,S4,S5,A0,D0,V,Q,AD,AD2
COMMON A0(36),D0(36),V(36),Q(36),AD(36),AD2(36)
S1=0.
S2=0.
S3=0.
S4=0.
S5=0.
DO 203 I=1,N
S1=S1+AD(I)**2/(Q(I)**2)
S2=S2+AD(I)*AD2(I)/(Q(I)**2)
S3=S3+AD2(I)**2/(Q(I)**2)
S4=S4+AD(I)/Q(I)
203 S5=S5+AD2(I)/Q(I)
DET=S1*S3-S2*S2
EH1=(S3*S4-S2*S5)/DET
EH2=(S1*S5-S2*S4)/DET
RETURN
END
SUBROUTINE SIGMR (N,EH1,EH2,SIGMA)
DOUBLE PRECISION EH1,EH2,SIGMA,QC,DIF1,DIF2,DIF3,A0,D0,V,Q,AD,AD2
COMMON A0(36),D0(36),V(36),Q(36),AD(36),AD2(36)
SIGMA=0.
DO 202 I=1,N
QC=EH1*AD(I)+EH2*AD2(I)
DIF1=QC-Q(I)

```

```
DIF2=DIF1/Q(I)
DIF3=DIF2**2
202 SIGMA=SIGMA+DIF3
RETURN
END
SUBROUTINE REEL1 (KJ,LM,AK0,PAS,CAP)
DOUBLE PRECISION AK0,PAS
IF (KJ.NE.1) GO TO 40
AK0=AK0-(10.*PAS)
CAP=-1.
GO TO 701
40 IF (KJ.NE.LM) GO TO 41
AK0=AK0+(10.*PAS)
CAP=-1.
GO TO 701
41 CAP=1.
701 CONTINUE
RETURN
END
PROGRAM MAIN
DOUBLE PRECISION AK1,AK2,DET,EH1,EH2,SIGMA,S,SDD,A0,D0,V,Q,AD,AD2,
1HH,H,UMIN,AK10,AK20,T,EPS,EPS1,EPS2,SIGMI,C10,C20,C30,C40,C50,X1,S
2IGMC,QC,DIF1,DIF2,DIF3,S1,S2,S3,S4,S5,DET1,SIGMO,S11,S31,ETEHI,ETH
32,DG1,DG2,DS1,DS2,UMAX
DIMENSION AK1(21),AK2(21),DET(21),EH1(21),EH2(21),SIGMA(21),S(36),
1SDD(36)
COMMON A0(36),D0(36),V(36),Q(36),AD(36),AD2(36)
READ(11,100) N,M,L,II,H,HH,UMIN,UMAX
100 FORMAT(4I2,4D13.6)
WRITE(12,300) N,M,L,II,H,HH,UMIN,UMAX
300 FORMAT(/1X,7HDONNEES///1X,2HN=,I2,5X,2HM=,I2,5X,2HL=,I2,5X,3HII=,
1I2,/,1X,2HH=,D13.6,5X,3HHH=,D13.6,/,1X,5HUMIN=,D13.6,/,1X,'UMAX=',
2D13.6/)
READ(11,101) AK10,AK20,T
101 FORMAT(3D13.6)
READ(11,102) EPS,EPS1,EPS2
102 FORMAT(3D13.6)
WRITE(12,301) AK10,AK20,T,EPS,EPS1,EPS2
301 FORMAT(1X,'AK10=',D13.6,2X,'AK20=',D13.6,2X,'T=',D13.6/,1X,'EPS=',
1D13.6,2X,'EPS1=',D13.6,2X,'EPS2=',D13.6///)
WRITE(12,104)
104 FORMAT(2X,'A0(I)',15X,'D0(I)',15X,'V(I)',15X,'Q(I)',///)
DO 4 I=1,N
READ(11,103) A0(I),D0(I),V(I),Q(I)
103 FBRMAT(4D13.6)
4 WRITE(12,315) A0(I),D0(I),V(I),Q(I)
315 FORMAT(1X,D13.6,7X,D13.6,7X,D13.6,7X,D13.6)
LL=1
DO 1000 K=1,L
AK1(K)=AK10*10.
IF((AK1(K).LT.UMIN).OR.(AK1(K).GT.UMAX)) GO TO 1001
CALL CDMP (AK1(K),AK20,N,EPS,DET(K),EH1(K),EH2(K),SIGMA(K))
AK10=AK1(K)
GO TO 1000
1001 SIGMA(K)=J00.
AK10=AK1(K)
1000 CONTINUE
SIGMI=1.0H+38
DO 1002 K=1,L
1002 SIGMI=DMINJ(SIGMI,SIGMA(K))
DO 1003 K=1,L
IF(SIGMI.EQ.SIGMA(K)) GO TO 1004
1003 CONTINUE
1004 AK10=AK1(K)
H=AK1(K)/10.
IF((K.F0.1).OR.(K.FR.L)) GO TO 2000
CALL REEL1 (K,L,AK10,H,CAP)
IF(CAP) 1005,1005,1005
2000 CONTINUE
```

```
1005 DO 1006 J=1,M
      AK2(J)=AK20/10.
      IF((AK2(J).LT.VMIN).OR.(AK2(J).GT.VMAX)) GO TO 1007
      CALL COMP (AK10,AK2(J),N,EPS,DET(J),EH1(J),EH2(J),SIGMA(J))
      AK20=AK2(J)
      GO TO 1006
1007 SIGMA(J)=100.
      AK20=AK2(J)
1006 CONTINUE
      SIGMI=1.00+38
      DO 1008 J=1,M
1008 SIGMI=DMIN1(SIGMI,SIGMA(J))
      DO 1009 J=1,M
      IF(SIGMI.EQ.SIGMA(J)) GO TO 1010
1009 CONTINUE
1010 AK20=AK2(J)
      HH=AK2(J)/10.
      IF((J.EQ.1).OR.(J.EQ.M)) GO TO 2001
      CALL REEL1 (J,M,AK20,HH,CAP)
      IF(CAP) 1011,1011,1011
2001 CONTINUE
      IF((AK10.EQ.EPS1).OR.(AK20.EQ.EPS2)) GO TO 2002
1011 CONTINUE
      IF(II.EQ.1) GO TO 21
      WRITE(12,3000)
3000 FORMAT(//,1X,'DEBUT ITERATION, VALEURS DE :',/)
      WRITE(12,3001) AK10,AK20,H,HH
3001 FORMAT(1X,'AK10=',D13.6,2X,'AK20=',D13.6,2X,'H=',D13.6,2X,'HH=',D1
13.6/)
57 DO 11 K=1,L
      AK(K)=AK10+(FLOAT(K)-(FLOAT(L)+1.)/2.)*H
      IF((AK1(K).LT.VMIN).OR.(AK1(K).GT.VMAX)) GO TO 2
      CALL COMP (AK1(K),AK20,N,EPS,DET(K),EH1(K),EH2(K),SIGMA(K))
      GO TO 11
2 SIGMA(K)=100.
11 CONTINUE
      SIGMI=1.00+38
      DO 12 K=1,L
12 SIGMI=DMIN1(SIGMI,SIGMA(K))
      DO 13 K=1,L
      IF(SIGMI.EQ.SIGMA(K)) GO TO 14
13 CONTINUE
14 AK10=AK1(K)
      CALL REEL1 (K,L,AK10,H,CAP)
      IF(CAP) 57,57,55
      DO 5 J=1,M
      AK2(J)=AK20+(FLOAT(J)-(FLOAT(M)+1.)/2.)*HH
      IF((AK2(J).LT.VMIN).OR.(AK2(J).GT.VMAX)) GO TO 1
      CALL COMP (AK10,AK2(J),N,EPS,DET(J),EH1(J),EH2(J),SIGMA(J))
      GO TO 5
1 SIGMA(J)=100.
5 CONTINUE
      SIGMI=1.00+38
      DO 8 J=1,M
8 SIGMI=DMIN1(SIGMI,SIGMA(J))
      DO 9 J=1,M
      IF(SIGMI.EQ.SIGMA(J)) GO TO 10
9 CONTINUE
10 AK20=AK2(J)
      CALL REEL1 (J,M,AK20,HH,CAP)
      IF(CAP) 55,55,56
56 AK20=AK2(J)
      H=H/10.
      HH=HH/10.
      IF(II.EQ.II) GO TO 21
      LL=LL+1
      GO TO 57
21 WRITE(12,105)
105 FORMAT(//,1X,'RESULTSATS',///)
```

```

WRITE(12,106) AK10,AK20,EH1(J),EH2(J),SIGMA(J)
106  FORMAT(1X,'AK1=',D13.6,3X,'AK2=',D13.6,/1X,'EH1=',D13.6,3X,'EH2=',
1D13.6,3X,'SIGMA=',D13.6/)
WRITE(12,408)
408  FORMAT(2X,'AD(I)',13X,'AD2(I)',/)
DO 205 I=1,N
C10=AK20
C20=AK10*V(I)-AK20*(D0(I)-2.*A0(I))
C30=V(I)**2+AK10*V(I)*(A0(I)-D0(I))
C40=-D0(I)*V(I)**2
CALL EQUA3 (C10,C20,C30,C40,EPS,D0(I),X1)
C50=A0(I)*V(I)**2/(V(I)**2+AK10*X1*V(I)+AK20*X1**2)
AD(I)=AK10*C50*X1/V(I)
AD2(I)=AK20*C50*(X1/V(I))**2
205  WRITE(12,107) AD(I),AD2(I)
107  FORMAT(1X,D13.6,5X,D13.6)
WRITE(12,409)
409  FORMAT(/,1X,'Q(I)',14X,'QC',16X,'DIF1',14X,'DIF3',/)
SIGMC=0.
DO 203 I=1,N
QC=EH1(J)*A0(I)+EH2(J)*AD2(I)
DIF1=QC-Q(I)
DIF2=DIF1/Q(I)
DIF3=DIF2**2
SIGMC=SIGMC+DIF3
203  WRITE(12,108) Q(I),QC,DIF1,DIF3
108  FORMAT(1X,D13.6,5X,D13.6,5X,D13.6,5X,D13.6)
FN=FLOAT(N)
S1=0.
S2=0.
S3=0.
S4=0.
S5=0.
DO 411 I=1,N
S1=S1+AD(I)**2/(Q(I)**2)
S2=S2+AD(I)*AD2(I)/(Q(I)**2)
S3=S3+AD2(I)**2/(Q(I)**2)
S4=S4+AD(I)/Q(I)
S5=S5+AD2(I)/Q(I)
411  DET1=S1*S3-S2*S2
SIGM0=SIGMA(J)/(FN-2.)
S11=S3/DET1
S31=S1/DET1
ETEHI=DSORT(S11*SIGM0)
ETEHI2=DSQRT(S31*SIGM0)
DG1=-8.32*T*DLOG(AK10)
DG2=-8.32*T*DLOG(AK20)
DS1=(EH1(J)-DG1)/T
DS2=(EH2(J)-DG2)/T
WRITE(12,412) ETEHI,ETEHI2,DG1,DG2,DS1,DS2
412  FORMAT(/,1X,'ETEHI=',D13.6,2X,'ETEHI2=',D13.6,/1X,'DG1=',D13.6,2X,
1'DG2=',D13.6,/1X,'DS1=',D13.6,2X,'DS2=',D13.6)
IF(AK10.LE.VMIN) GO TO 22
WRITE(12,413)
413  FORMAT(///1X,'TEST DE SCATCHARD POUR LES COMPLEXES BIMOLECULAIRES'
1,///2X,4HS(I),20X,6HSD(I),///)
DO 23 I=1,N
S(I)=AD(I)/A0(I)
SD(I)=AK10*(1.-S(I))
23  WRITE(12,414) S(I),SD(I)
414  FORMAT(1X,D9.2,15X,D17.10)
GO TO 26
22  WRITE(12,415)
415  FORMAT(///,1X,'IL N A PAS FORMATION DE COMPLEXES BIMOLECULAIRES')
26  IF(AK20.LE.VMIN) GO TO 24
WRITE(12,416)
416  FORMAT(///1X,'TEST DE SCATCHARD POUR LES COMPLEXES TRIMOLECULAIRES
1,///2X,4HS(I),20X,6HSD(I),///)
DO 25 J=1,N

```

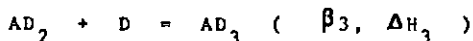
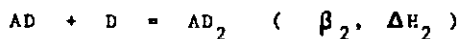
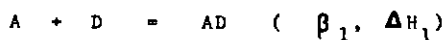
```
S(I)=AD2(I)/AO(I)
SDD(I)=AK20*(1.-R(I))
25  WRITE(12,417) S(I),SDD(I)
417  FORMAT(1X,D9.2,15X,D17.10)
     GO TO 27
24  WRITE(12,418)
418  FORMAT(///,1X,'IL N A PAS DE COMPLEXES TRIMOLECULAIRES')
     GO TO 27
2002 WRITE(12,2003)
2003 FORMAT(//,1X,'INTRODUIRE D AUTRES VALEURS POUR AK10 OU AK20',//)
     WRITE(12,2004) AK10,AK20
2004 FORMAT(1X,'AK10=',D13.6,5X,'AK20=',D13.6)
27  WRITE(12,410)
410  FORMAT(///)
     CALL EXIT
     END
```

A partir de $\Delta C = R T \ln k$ et $\frac{\Delta H - \Delta C}{T} = \Delta S$ nous obtenons :

$$\Delta C_1, \Delta C_2, \Delta S_1 \text{ et } \Delta S_2.$$

Cependant cette méthode des moindres carrés n'est valable que lorsque certaines conditions sont respectées.

Considérons les équilibres simultanés :



etc..

Pour que la constante β_i soit déterminée avec une précision satisfaisante, il faut que la fraction complexée du plus dilué des réactifs de l'équilibre (i) varie de façon importante d'une manipulation à l'autre.

D'autre part DEMING [74] se fondant sur les travaux de GAUSS, a montré que les éléments de la matrice A^{-1} (matrice inverse de A)

$$A = \begin{vmatrix} s_1 & s_2 \\ s_2 & s_3 \end{vmatrix} ; \quad A^{-1} = \begin{vmatrix} s'_1 & s'_2 \\ s'_2 & s'_3 \end{vmatrix}$$

sont tels que :

$$v_{\Delta H_1} = s'_1 v \quad \text{et} \quad v_{\Delta H_2} = s'_3 v$$

$v_{\Delta H_1}$, $v_{\Delta H_2}$ étant les variances sur ΔH_1 et ΔH_2 , et sachant de plus que :

$$s_1 \Delta H_1 + s_2 \Delta H_2 = s_4$$

$$s_2 \Delta H_1 + s_3 \Delta H_2 = s_5$$

d'où :

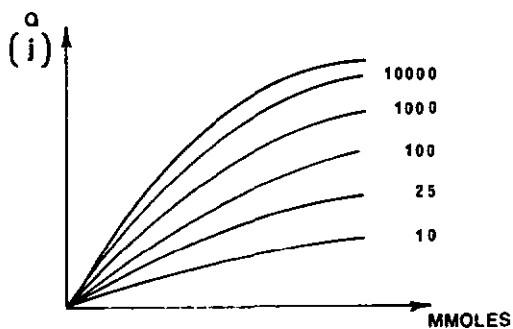
$$\frac{(-1)^{1+1} s_3}{s_1 s_3 - s_2^2} = s'_1 ; \quad \frac{(-1)^{2+2} s_1}{s_1 s_3 - s_2^2} = s'_3 \quad \text{et}$$

$$\frac{s}{N-2} = v$$

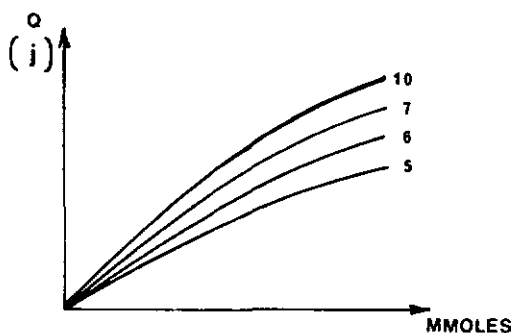
Dès lors comme l'écart-type σ et la racine carrée de la variance v , nous pouvons déterminer la déviations standard de ΔH_1 et ΔH_2 .

La précision sur la détermination de β et ΔH dépend de la grandeur de ces deux valeurs [69].

Si nous reportons les thermogrammes pour différentes valeurs de β , ΔH étant considéré constant, pour une réaction du type :



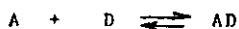
et si nous reportons les thermogrammes pour différentes valeurs de ΔH , β étant considéré constant, pour la même réaction que ci-dessus :



nous constatons que la pente d'une courbe donnée est fonction de la valeur de β et que pour $\beta > 10^{+4}$ les courbes ne se distinguent que légèrement l'une de l'autre

En outre, pour $\beta < 0$, la réaction étant faible, plus β est petit, plus ΔH doit être grand, si l'on veut un dégagement thermique susceptible d'être décelé.

Par conséquent la plus grande précision est obtenue pour des valeurs de β comprises entre 0 et 10^4 pour les réaction du type :



La limite inférieure de cet intervalle est impérative puisqu'elle est fixée par les nécessités expérimentales, essentiellement les concentrations accessibles, tandis que la limite supérieure selon OLIER [75] peut être reculée à la condition de prendre en considération la formation de complexes d'ordre supérieur.

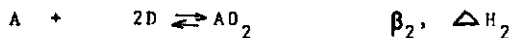
De plus il est nécessaire que la fraction complexée du plus dilué des réactifs de l'équilibre (i) varie de façon importante et que le rapport :

$$S_i = \frac{[AD_i]}{[A]_0}$$

soit compris entre 0,1 et 0,9.

Par ailleurs, un développement donnant l'ordre de grandeur des constantes accessibles avec une très grande précision, n'est semble-t-il [75] plus possible pour les complexes d'ordre supérieur à deux.

Dans l'intention de tester notre programme, nous avons calculé (voir programme, paragraphe 15.0) l'exemple :



$$\text{avec } \beta_1 = 10^5 \quad \Delta H_1 = - 25104 \text{ j}$$

$$\beta_2 = 10^{10} \quad \Delta H_2 = - 46024 \text{ j}$$

$$A_0 = 0,0100 \text{ moles}$$

$$D_0 \text{ variant de } 0,0100 \text{ à } 0,0260 \text{ moles.}$$

et à partir des chaleurs expérimentales calculées pour ces concentrations de A_0 et D_0 , nous avons essayé de réobtenir les valeurs de β et ΔH ci-dessus.

Le résultat des différentes approches de β_1 , β_2 , ΔH_1 et ΔH_2 donnés dans les pages suivantes, confirme la discussion ci-dessus, mais démontre aussi très clairement qu'il est tout à fait possible d'obtenir pour des complexes d'ordre trois, une excellente

précision sur la détermination des constantes β_1 et β_2 en dehors des limites ci-dessus à condition d'ajuster les données variables, telles II le nombre d'itérations, HH la différence entre deux valeurs de β_1 , AK10 la valeur initiale de β_1 , AK20 la valeur initiale de β_2 , EPS la variation maximale pour laquelle nous estimons la convergence atteinte lors de la recherche de la solution de l'équation du troisième degré, EPS1 la variation maximale de β_1 et β_2 pour laquelle nous estimons la convergence atteinte et EPS2 la valeur minimum de β_1 ou β_2 de telle façon à minimiser la différence entre les chaleurs expérimentales et les chaleurs théoriques calculées par notre programme.

DONNEES

#I7 #I21 L=21 II= 2 H= 0.100000+01 HH= 0.100020+01 UNIF= 0.100000-03

AK10= 0.100000+00 AK20= 0.100000+11 T= 0.273000+03 EPS= 0.100000-01 EPS1= 8.100000+00 EPS2= 0.100000+11

AD(I)	DB(I)	UC(I)	WC(I)
0.100000-01	0.100000-02	0.500000-01	-0.2977010+02
0.100000-01	0.300000-02	0.500000-01	-0.7615130+02
0.100000-01	0.400000-02	0.500000-01	-0.9698680+02
0.100000-01	0.550000-02	0.500000-01	-0.1324350+03
0.100000-01	0.650000-02	0.500000-01	-0.1558880+03
0.100000-01	0.800000-02	0.500000-01	-0.1903500+03
0.100000-01	0.900000-02	0.500000-01	-0.2148190+03
0.100000-01	0.100000-01	0.500000-01	-0.2370820+03
0.100000-01	0.120000-01	0.500000-01	-0.2623920+03
0.100000-01	0.135000-01	0.500000-01	-0.3169630+03
0.100000-01	0.150000-01	0.500000-01	-0.3504700+03
0.100000-01	0.185000-01	0.500000-01	-0.4231090+03
0.100000-01	0.200000-01	0.500000-01	-0.4587540+03
0.100000-01	0.230000-01	0.500000-01	-0.4662850+03
0.100000-01	0.240000-01	0.500000-01	-0.4602140+03
0.100000-01	0.250000-01	0.500000-01	-0.4602190+03
0.100000-01	0.260000-01	0.500000-01	-0.4602230+03

DEBUT ITERATION, VALEURS DE :

AK10= 0.100000+06 AK20= 0.100000+10 H= 0.100000+05 HH= 0.100000+00

RESULTATS

AK1= 0.310000+05 AK2= 0.104000+10
EH1=-0.251390+05 EH2=-0.460490+05 SIGMR= 0.4454150-05

AD(I)	AD2(I)
0.0340770-03	0.0288800-04
0.1929640-02	0.5348730-03
0.2310860-02	0.8442960-03
0.2738740-02	0.1300260-02
0.2944310-02	0.1777480-02
0.3149150-02	0.2424860-02
0.3222000-02	0.2808370-02
0.3246140-02	0.3376060-02
0.3149470-02	0.4424220-02
0.2944940-02	0.5276190-02
0.2614250-02	0.6191110-02
0.1169500-02	0.8659830-02
0.1197770-03	0.9878650-02
0.4957260-05	0.9995040-02
0.3720850-05	0.9996230-02
0.2978100-05	0.9997020-02

4D-05	0.999752D-02		
	QC	DIF1	DIF3
10+02	-0.247848D+02	-0.970029D-02	0.153299D-06
30+02	-0.731451D+02	0.623561D-02	0.726630D-08
50+02	-0.969718D+02	0.149512D-01	0.237645D-07
70+03	-0.132409D+03	0.263979D-01	0.397313D-07
90+03	-0.155664D+03	0.235739D-01	0.226685D-07
107+03	-0.190829D+03	0.208521D-01	0.119376D-07
120+03	-0.214005D+03	0.143676D-01	0.451933D-08
129+03	-0.237078D+03	0.392451D-02	0.274014D-09
130+03	-0.282905D+03	-0.133965D-01	0.224256D-08
130+03	-0.316996D+03	-0.333961D-01	0.111013D-07
120+03	-0.350814D+03	-0.621171D-01	0.313634D-07
190+03	-0.426172D+03	-0.626511D-01	0.214165D-07
110+03	-0.457913D+03	0.841010D+00	0.336090D-05
150+03	-0.460386D+03	-0.101109D+00	0.154874D-06
140+03	-0.460412D+03	-0.190016D+00	0.185132D-06
190+03	-0.460428D+03	-0.208572D+00	0.205391D-06
130+03	-0.460438D+03	-0.214960D+00	0.218162D-06

1.964846D+01 ETEH2= 0.923656D+01
 346960+05 DG2=-0.471591D+05
 041080+01 DS2= 0.406627D+01

SCATCHARD POUR LES COMPLEXES BIMOLECULAIRES

SDD(I)

U	0.2041436076D+05
0	0.2501748137D+05
10	0.2383632538D+05
0	0.2250991068D+05
0	0.2187263324D+05
0	0.2123762890D+05
0	0.2101179844D+05
0	0.2093696870D+05
0	0.2123665614D+05
0	0.2187067948D+05
10	0.2289581863D+05
0	0.2737516261D+05
1	0.3062869226D+05
10	0.3090463250D+05
17	0.3090846537D+05
11	0.3099076709D+05
13	0.3099230596D+05

SCATCHARD POUR LES COMPLEXES TRIMOLECULAIRES

SDD(I)

1	0.1031379652D-10
0	0.9843725902D+00
1	0.9521931798D+00
0	0.8964534397D+00
0	0.8551508070D+00
0	0.7878141949D+00
0	0.7396092544D+00

0.340+00	0.68880914550+00
0.440+00	0.57988100470+00
0.530+00	0.49127582170+00
0.620+00	0.39612457490+00
0.870+00	0.13937743690+00
0.990+00	0.12620227710+00
0.100+01	0.51583143430+00
0.100+01	0.38712403940+00
0.100+01	0.30982224930+00
0.100+01	0.25819133830+00

DQNNEES

H=17 M=21 L=21 I1= 3 H= 0.100000D+01 HH= 0.100000D+31 UN1= 0.100000D-03

AK10= 0.100000D+00 AK20= 0.100000D+13 T= 0.273000D+03 EPS= 0.100000D-01 EPS1= 0.100000D+00 EPS2= 0.100000D+13

AD(I)	DD(I)	U(I)	Q(I)
0.100000D-01	0.100000D-02	0.500000D-01	-0.247751D+02
0.100000D-01	0.300000D-02	0.500000D-01	-0.731513D+02
0.100000D-01	0.400000D-02	0.500000D-01	-0.969864D+02
0.100000D-01	0.550000D-02	0.500000D-01	-0.132435D+03
0.100000D-01	0.650000D-02	0.500000D-01	-0.155808D+03
0.100000D-01	0.800000D-02	0.500000D-01	-0.190850D+03
0.100000D-01	0.900000D-02	0.500000D-01	-0.214019D+03
0.100000D-01	0.100000D-01	0.500000D-01	-0.237082D+03
0.100000D-01	0.120000D-01	0.500000D-01	-0.262392D+03
0.100000D-01	0.135000D-01	0.500000D-01	-0.316963D+03
0.100000D-01	0.150000D-01	0.500000D-01	-0.350752D+03
0.100000D-01	0.185000D-01	0.500000D-01	-0.428109D+03
0.100000D-01	0.200000D-01	0.500000D-01	-0.456754D+03
0.100000D-01	0.230000D-01	0.500000D-01	-0.460285D+03
0.100000D-01	0.240000D-01	0.500000D-01	-0.460214D+03
0.100000D-01	0.250000D-01	0.500000D-01	-0.460219D+03
0.100000D-01	0.260000D-01	0.500000D-01	-0.460225D+03

DEBUT ITERATION. VALEURS DE :

AK10= 0.100000D+07 AK20= 0.100000D+12 H= 0.100000D+06 HH= 0.100000D+11

RESULTATS

AK1= 0.298000D+06 AK2= 0.863000D+11
EH1=-0.250930D+05 EH2=-0.460122D+05 SIGMA= 0.142650D-05

AD(I)	AD2(I)
0.046538D-03	0.767259D-04
0.198259D-02	0.508720D-03
0.238133D-02	0.809304D-03
0.283071D-02	0.133460D-02
0.304711D-02	0.172641D-02
0.326298D-02	0.236851D-02
0.333977D-02	0.283004D-02
0.336519D-02	0.331732D-02
0.326301D-02	0.436838D-02
0.304717D-02	0.522627D-02
0.269877D-02	0.615042D-02
0.118563D-02	0.865657D-02
0.412992D-04	0.995853D-02
0.575365D-06	0.999942D-02
0.431538D-06	0.999957D-02
0.345271D-06	0.999965D-02

QC(I)	QC	DIF1	DIF3
0.287688D+06	0.999971D+02		
-0.247751D+02	-0.247725D+02	0.256694D-02	0.107358D-07
-0.731513D+02	-0.731565D+02	-0.516410D-02	0.498363D-08
-0.969868D+02	-0.969927D+02	-0.591234D-02	0.371616D-08
-0.132435D+03	-0.132439D+03	-0.423233D-02	0.102130D-08
-0.155888D+03	-0.155897D+03	-0.890399D-02	0.326245D-08
-0.190850D+03	-0.190859D+03	-0.852104D-02	0.199380D-08
-0.214019D+03	-0.214021D+03	-0.240149D-02	0.125909D-09
-0.237032D+03	-0.237000D+03	0.200544D-02	0.715524D-10
-0.282892D+03	-0.282878D+03	0.144326D-01	0.260283D-08
-0.316963D+03	-0.316935D+03	0.281515D-01	0.788834D-08
-0.350752D+03	-0.350715D+03	0.372113D-01	0.112551D-07
-0.420109D+03	-0.420059D+03	0.503764D-01	0.138467D-07
-0.458754D+03	-0.459250D+03	-0.496461D+00	0.117115D-05
-0.460205D+03	-0.460110D+03	0.949715D-01	0.425877D-07
-0.460214D+03	-0.460113D+03	0.100962D+00	0.401279D-07
-0.460219D+03	-0.460115D+03	0.104157D+00	0.512211D-07
-0.460223D+03	-0.460116D+03	0.105952D+00	0.540063D-07

ETE1= 0.528782D+01 ETE2= 0.523467D+01
 DG1=-0.286301D+05 DG2=-0.571953D+05
 DS1= 0.129565D+02 DS2= 0.409638D+02

TEST DE SCATCHARD POUR LES COMPLEXES BIMOLECULAIRES

S(I)	SDD(I)
0.85D-01	0.2727731566D+06
0.20D+00	0.2389188759D+06
0.24D+00	0.2270362886D+06
0.28D+00	0.2136447633D+06
0.30D+00	0.2071962602D+06
0.33D+00	0.2007630739D+06
0.33D+00	0.1984747343D+06
0.34D+00	0.1977173730D+06
0.33D+00	0.2007623814D+06
0.30D+00	0.2071941905D+06
0.27D+00	0.2175767808D+06
0.12D+00	0.2626683142D+06
0.41D-02	0.2967692824D+06
0.58D-04	0.2979828541D+06
0.43D-04	0.2979971402D+06
0.35D-04	0.2979897109D+06
0.29D-04	0.2979914269D+06

TEST DE SCATCHARD POUR LES COMPLEXES TRIMOLECULAIRES

S(I)	SDD(I)
0.77D-02	0.8563785667D+11
0.51D-01	0.8130974486D+11
0.01D-01	0.7931570314D+11
0.13D+00	0.7478236330D+11
0.17D+00	0.7140110272D+11
0.24D+00	0.6509975532D+11
0.28D+00	0.6187675613D+11

0.330+00	0.5767152390D+11
0.440+00	0.4860087143D+11
0.520+00	0.4119732587D+11
0.620+00	0.3522183710D+11
0.870+00	0.1159384393D+11
0.100+01	0.3578489262D+09
0.100+01	0.4965677338D+07
0.100+01	0.3724325445D+07
0.100+01	0.2979784903D+07
0.100+01	0.2482820794D+07

00NNEES

N#17 N#21 L=21 II= 5 H= 0.100000+01 HH= 0.100000+01 UNH= 0.100000-05

AK10= 0.100000+00 AK20= 0.100000+12 T= 0.273000+03 EPS= 0.100000-01 EPS1= 0.100000+00 EPS2= 0.100000+12

A0(I)	D0(I)	U(I)	@(I)
0.100000-01	0.100000-02	0.500000-01	-0.247751D+02
0.100000-01	0.300000-02	0.500000-01	-0.731513D+02
0.100000-01	0.400000-02	0.500000-01	-0.969868D+02
0.100000-01	0.500000-02	0.500000-01	-0.132435D+03
0.100000-01	0.650000-02	0.500000-01	-0.155880D+03
0.100000-01	0.800000-02	0.500000-01	-0.190850D+03
0.100000-01	0.900000-02	0.500000-01	-0.214019D+03
0.100000-01	0.100000-01	0.500000-01	-0.237082D+03
0.100000-01	0.120000-01	0.500000-01	-0.282892D+03
0.100000-01	0.135000-01	0.500000-01	-0.316963D+03
0.100000-01	0.150000-01	0.500000-01	-0.350752D+03
0.100000-01	0.165000-01	0.500000-01	-0.428109D+03
0.100000-01	0.200000-01	0.500000-01	-0.458754D+03
0.100000-01	0.230000-01	0.500000-01	-0.460205D+03
0.100000-01	0.240000-01	0.500000-01	-0.460214D+03
0.100000-01	0.250000-01	0.500000-01	-0.460219D+03
0.100000-01	0.260000-01	0.500000-01	-0.460223D+03

DEBUT ITERATION, VALEURS DE :

AK10= 0.100000D+06 AK20= 0.100000D+11 H= 0.100000D+05 HH= 0.100000D+10

RESULTS

AK1= 0.999910D+05 AK2= 0.100001D+11
EH1=-0.251041D+05 EH2=-0.460240D+05 SIGMA= 0.100109D-10

A0(I)	AD2(I)
0.643266D-03	0.733436D-04
0.196851D-02	0.515681D-03
0.236249D-02	0.818674D-03
0.280607D-02	0.134693D-02
0.301947D-02	0.174012D-02
0.323233D-02	0.238365D-02
0.330806D-02	0.284576D-02
0.333312D-02	0.333319D-02
0.323243D-02	0.438347D-02
0.301966D-02	0.523981D-02
0.267609D-02	0.616138D-02
0.118126D-02	0.865754D-02
0.699645D-04	0.992954D-02
0.166529D-05	0.999633D-02
0.124924D-05	0.999675D-02
0.999598D-06	0.999900D-02

0.8329340-06	0.9999170-02		
Q(I)	QC	DIF1	DIF3
-0.2477510+02	-0.2477510+02	-0.5825360-05	0.5528600-13
-0.7315130+02	-0.7315130+02	0.4226260-04	0.3337870-12
-0.9698680+02	-0.9698670+02	0.3605390-04	0.7872960-12
-0.1324350+03	-0.1324350+03	-0.9591120-04	0.5244850-12
-0.1558880+03	-0.1558880+03	-0.3420690-03	0.4815870-11
-0.1908500+03	-0.1908500+03	0.1699890-03	0.7933410-12
-0.2140190+03	-0.2140190+03	0.1155950-03	0.2917250-12
-0.2370820+03	-0.2370820+03	0.1462830-03	0.3807080-12
-0.2828920+03	-0.2828920+03	-0.1354780-03	0.2294500-12
-0.3169630+03	-0.3169630+03	0.1914650-03	0.3648890-12
-0.3507520+03	-0.3507520+03	-0.1546370-03	0.1943690-12
-0.4281090+03	-0.4281090+03	-0.6319460-04	0.2178970-13
-0.4587540+03	-0.4587540+03	0.2186230-03	0.2271080-12
-0.4602050+03	-0.4602050+03	-0.2763300-03	0.3605410-12
-0.4602140+03	-0.4602140+03	0.1436340-04	0.7940840-15
-0.4602190+03	-0.4602190+03	-0.2106970-03	0.2095990-12
-0.4602230+03	-0.4602230+03	0.3012920-03	0.4265880-12

ETE1= 0.1412660-01 ETE2= 0.1386190-01

DG1=-0.2614980+05 DG2=-0.5230000+05

DS1= 0.3830460+01 DS2= 0.2298960+02

TEST DE SCATCHARD POUR LES COMPLEXES BIMOLECULAIRES

S(I)	SDD(I)
0.840-01	0.91559094570+05
0.200+00	0.80307693640+05
0.240+00	0.76368253980+05
0.280+00	0.71932832590+05
0.300+00	0.69799002830+05
0.320+00	0.67670580120+05
0.330+00	0.66913416490+05
0.330+00	0.66662777700+05
0.320+00	0.67669571160+05
0.300+00	0.69797149930+05
0.270+00	0.73232538210+05
0.120+00	0.88179503720+05
0.700-02	0.99291418370+05
0.170-03	0.99974348620+05
0.120-03	0.99973508730+05
0.100-03	0.99981001920+05
0.830-04	0.99982671410+05

TEST DE SCATCHARD POUR LES COMPLEXES TRIMOLECULAIRES

S(I)	SDD(I)
0.780-02	0.99217556540+10
0.520-01	0.94844140880+10
0.820-01	0.91814177330+10
0.130+00	0.86531519870+10
0.170+00	0.82599623780+10
0.240+00	0.76164266690+10
0.280+00	0.71543133980+10

0.330+00	0.66668736830+10
0.440+00	0.56165859910+10
0.520+00	0.47602385650+10
0.620+00	0.38386574320+10
0.870+00	0.13424734440+10
0.990+00	0.70458234430+08
0.100+01	0.16635822530+07
0.100+01	0.12494076600+07
0.100+01	0.99970796590+06
0.100+01	0.83301159650+06

5.0 ETUDE DE L'AUTO-ASSOCIATION DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES EN SOLUTION

Beaucoup de méthodes [59] [60] ont été employées pour étudier l'auto-association des composés en solution.

Parmi celles-ci citons :

La cryoscopie.

L'ébullioscopie à pression ambiante et sous pression réduite.

L'absorption d'ultra-sons.

L'inversion acide d'un composé optiquement actif.

La polarisation diélectrique.

La distribution entre deux solvants non miscibles.

Les spectroscopies d'absorption UV, IR, VISIBLE et RMN.

Mais c'est seulement depuis 1977 à notre connaissance qu' AHLBERG et COLL. [61] ont exploité la méthode calorimétrique pour étudier un équilibre dimères - monomères en solution.

Ces auteurs ont mesuré la chaleur de réaction accompagnant la dilution d'un composé dimère dans un calorimètre en fonction du degré de dilution.

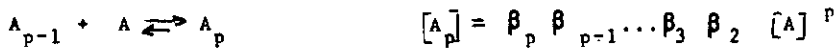
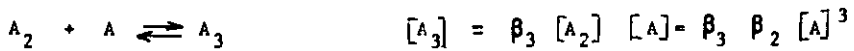
Ils en ont tiré la constante d'équilibre β , l'enthalpie standard et l'entropie standard de l'équilibre dimères-monomères.

L'avantage sur les autres méthodes de la méthode calorimétrique consiste dans la détermination de tous les paramètres thermodynamiques à une seule température.

TORKINGTON [62], en 1978, a étendu l'étude calorimétrique aux

degrés d'auto-association d'ordre supérieur à deux.

Il considère le système :



où $[A_i]$ est la concentration de A_i
 β_s sont les constantes d'équilibre

Pour résoudre ce système TORKINGTON [62] considère toutes les constantes d'équilibre égales et il pose :

$$y = \beta [A]$$

d'où :

$$y(1 + 2y + 3y^2 + \dots + py^{p-1}) = \beta \cdot C \quad (1)$$

où C est la concentration stoechiométrique de A.

S'il existe une chaleur molaire incrémentale h lors de

chaque addition de monomère et si la chaleur molaire du monomère est H_o , l'enthalpie totale du soluté est donnée par l'équation :

$$H = v \left[[A] H_o + [A_2] (2H_o + h) + \dots + [A_p] (pH_o + (p-1) h) \right]$$

où v représente le volume.

En substituant dans l'équation (1) nous obtenons :

$$H = n \left[H_o + h \cdot y \left(1 - \frac{py^p}{\beta c} \right) \right] \quad (2)$$

où $n = C \cdot v$

Par conséquent l'augmentation d'enthalpie du système lors de la dilution d'un volume v_1 à un volume v_2 en négligeant les effets de solvants vaut :

$$\Delta H_{dil} = H_2 - H_1 = nh \left[y_2 \left(1 - \frac{p y_2^p}{\beta c_2} \right) - y_1 \left(1 - \frac{p y_1^p}{\beta c_1} \right) \right] \quad (3)$$

- Si nous nous limitons au cas $p = 2$ (dimérisation) en repartant de l'équation (1) pour obtenir la valeur d' y ,

(3) devient :

$$\Delta H_{dil} = \frac{h_D}{8\beta_D} \left[v_1 (\sqrt{1 + 8\beta_D c_1} - 1) - v_2 (\sqrt{1 + 8\beta_D c_2} - 1) \right]$$

où D signifie que l'association prise en considération est la dimérisation.

- Dans le cas général y est obtenu à partir de l'équation (1) après réduction de celle-ci en série :

$$py^p + 2 - (p + 1) y^p + 1 - \beta c (y - 1)^2 + y = 0$$

En posant $y < 1$ (seule valeur ayant un sens logique), l'équation ci-dessus devient dans la limite de la valeur de p :

$$y^2 - \left(2 + \frac{1}{\beta c} \right) y + 1 = 0$$

Après résolution et substitution dans l'équation (3) nous obtenons :

$$\Delta H_{dil} = n h (y_2 - y_1) = \frac{h}{2\beta} v_1 (\sqrt{1 + 4\beta C_1} - 1) - v_2 (\sqrt{1 + 4\beta C_2} - 1)$$

Remarques : Nous réobtenons l'équation obtenue dans le cas $p = 2$ si nous posons :

$$\beta = 2 \beta_D$$

$$h = \frac{h_D}{2}$$

ce qui signifie le remplacement d'une double liaison dans un dimère par une simple liaison dans un agrégat d'ordre supérieur.

Cependant ceci ne limite pas l'application des chaleurs de dilution au système dimères - monomères, mais s'étend également aux degrés de polymérisation supérieurs selon TORRINGTON [62].

RECHERCHES ENTREPRISES

A. DEVELOPPEMENT D'UN CALORIMETRE DIFFERENTIEL A INJECTION POUR BASSES TEMPERATURES

6.0 INTRODUCTION

Cette partie comprend quatre volets, la description et l'utilisation du système calorimétrique, le traitement des données expérimentales, l'étude des corrections à apporter et finalement les tests avec la substance de référence : le trishydroxyméthylaminométhane.

Nous avons puisé notre inspiration à partir d'appareils commercialisés de chez LKB INSTRUMENTS (Rockville, Maryland), de chez TRONAC (Orem, Utah), dans différentes publications [67] [68] et lors de nos discussions avec le Professeur TACHOIRE du laboratoire de Thermochimie de l'Université de Provence à Marseille et le Professeur RLOMBERG de l'Université libre d'Amsterdam.

6.1 PRINCIPE

Nous avons développé un calorimètre à injection équipé de deux cellules reliées selon le mode différentiel, dans le dessin d'annuler les variations de température parasites du bloc thermostatique, de s'affranchir pratiquement de l'effet thermique lié à la dilution du réactif injecté et de minimiser les corrections

Le principe de la méthode est le suivant :

Nous injectons une solution d'un réactif A dans deux cellules, l'une contenant une solution d'un composé D et l'autre contenant le solvant uniquement.

Nous suivons la variation de température qui en résulte.

L'appareil utilise la variation de résistance de thermistances en fonction de la température pour mesurer les dégagements thermiques.

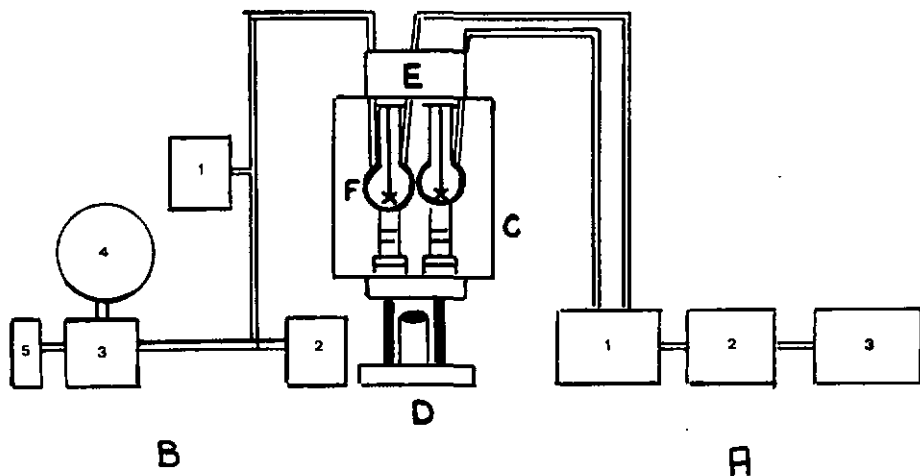
Ces dégagements produits dans les cellules engendrent des courants qui leur sont fonction.

Ces courants créent des déviations dans un galvanomètre par l'intermédiaire du déséquilibre produit sur un pont de WHEATSTONE, déviations qui sont amplifiées et enregistrées en fonction du temps.

Il est démontré d'une part dans l'ouvrage " Micro-calorimétrie " MASSON éditeurs (1956), que lors de mesures par incréments, la surface des courbes enregistrées, si nous laissons revenir le système à son état initial, représente la chaleur dégagée au cours de l'expérience et d'autre part, dans les publications de CHRISTENSEN [69] [70] [71], que lors du travail en continu l'ordonnée de la courbe obtenue, moyennant une correction due à l'inertie du système de détection, représente la chaleur dégagée à chaque instant dans la cellule calorimétrique.

6.2 SHEMA GENERAL

Shématiquement, notre calorimètre est constitué d'un circuit de mesure (A), d'un circuit de chauffe (B), d'un bain thermostatique (C), d'un bloc d'injection (D), d'une agitation (E), et de deux cellules calorimétriques montées sur des seringues.



A : Circuit de mesure

- 1) Pont de Wheatstone
- 2) Détecteur de zéro + amplificateur galvanométrique
- 3) Enregistreur

B : Circuit de chauffe

- 1) Ampermètre
- 2) Voltmètre
- 3) Diviseur de tension
- 4) Chronomètre électronique
- 5) Générateur de tension

C : Bain thermostatique

D : Bloc d'injection

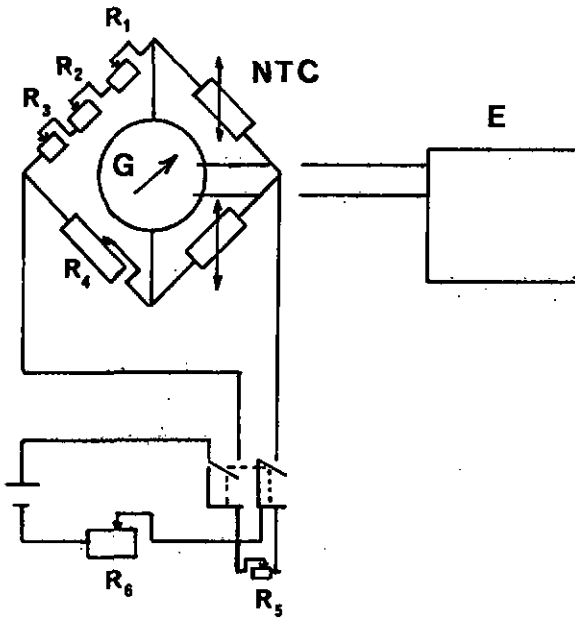
E : Agitation

F : Cellules calorimétriques

6.3 APPAREILLAGE

Nous allons reprendre en détail chacun des systèmes ci-dessus suivi d'une étude de la sensibilité maximale atteinte avec notre système de détection thermique, de la symétrie et de la reproductibilité de notre calorimètre.

6.3.1 Circuit de mesure.



R_1 = 0 - 100000 Ω

R_2 = 0 - 1000 Ω

R_3 = 0 - 100 Ω

R_4 = 0 - 100000 Ω

R_5 = 0 - 100000 Ω

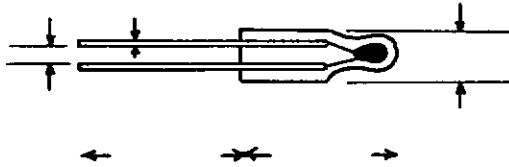
R_6 = 0 - 1000 Ω

NTC = 680 Ω à 25 $^{\circ}C$ (coefficient de température
- 2,5 % / $^{\circ}C$).

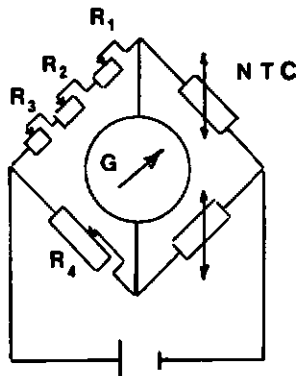
G = amplificateur gavalnométrique

E = enregistreur

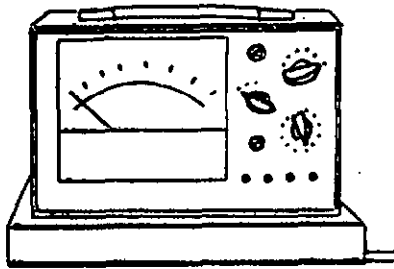
Les sondes thermométriques (NTC) sont des thermistances de chez PHILIPS No 2322 627 2680, miniatures sous ampoule de verre, et elles constituent chacune l'une des branches d'un pont de WHEATSTONE.



Une résistance variable de 100000Ω et trois résistances variables de 100Ω , 1000Ω et 100000Ω de chez BECKMANN, modèle de la série A, coefficient de température $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$, forment respectivement les deux autres branches du pont.



L'instrument de zéro est non seulement un galvanomètre mais aussi un amplificateur galvanométrique de chez DEWALD ELECTRONIQUE type TM9BP pourvu d'une sortie de 1 volt pour un enregistreur et ayant une gamme de mesures s'étendant jusqu'à $0,3 \mu\text{V}$.



Les connexions électriques entre les différents appareils sont assurées par des câbles blindés mis à terre et tous les appareils sont mis à terre selon le système en étoile.

Par ailleurs, le pont de WHEATSTONE, l'amplificateur galvanométrique, l'enregistreur et le diviseur de tension commandant le corps de chauffe ont été thermostatés à l'aide d'un thermostat circulaire LAUDA, type SM N15, à la température de la salle, de la façon suivante :

- 1° Ces appareils ont été posés sur un socle thermostatique en acier inoxydable de 3 mm d'épaisseur et de 4 cm de hauteur.

lui-même posé sur une feuille de sagex de 3 cm d'épaisseur.

- 2° Ils ont été encore recouverts latéralement et en surface à l'aide de feuilles de sagex de 3 cm d'épaisseur, maintenues avec du ruban adhésif et percées des orifices nécessaires.
- 3° Le thermostat circulaire LAUDA SM N15 a été placé le plus près possible des appareils à thermostatiser.

Le déséquilibre du pont après amplification est enregistré à l'aide d'un appareil PERKIN-ELMER type 56 pourvu d'une entrée variant entre 10 mV et 10 V.

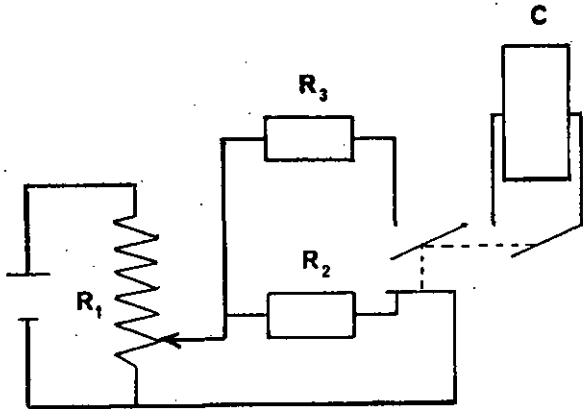
L'alimentation est assurée par des batteries d'accumulateurs de 2 V de chez ELECTRONA type 1 E 10 d'une capacité d'environ 50 ampères/heure, reliées en série avec une résistance variable de 1000 Ω de chez BECKMANN, modèle de la série A, coefficient de température 20 ppm/°C, permettant d'ajuster la tension de service et incorporée dans le même boîtier que le pont de WHEATSTONE.

PHILIPS recommande pour ses sondes miniatures une tension de service inférieure à 0,5 V à leurs bornes.

Cette alimentation, lorsque le pont n'est pas utilisé, débite au même régime sur un circuit résistant auxiliaire composé d'une résistance variable de 100000 Ω de chez BECKMANN, série A, coefficient de température 20 ppm/°C, incorporée dans le même boîtier que le pont.

En outre, l'alimentation 220 V est assurée par l'intermédiaire d'un stabilisateur de tension WILDF muni de filtres.

6.3.2 Circuit de chauffe.



R_1 = 0 - 1000 Ω

R_3 = env. 30 Ω

C = chronomètre électronique.

Ce circuit de chauffe est alimenté par une ou plusieurs batteries d'accumulateurs de 2 V, selon le voltage désiré, de chez ELECTRONA, type 1 E 10, d'une capacité d'environ 50 ampères/heure chacune et placées en parallèle avec une résistance variable de 1000 Ω de chez BECKMANN, série A, coefficient de température 20 ppm/ $^{\circ}$ C, fonctionnant comme diviseur de tension.

Lorsque la résistance de chauffage n'est pas utilisée, l'alimentation débite le même courant sur un circuit résistant auxiliaire composé d'une résistance variable de 100 Ω de chez BECKMANN, série A, coefficient de température 20 ppm/ $^{\circ}$ C, incorporée dans le même boîtier que le diviseur de tension.

Un interrupteur double permet de passer d'un circuit à l'autre.

Il commande également un chronomètre électronique de chez ROCHAR ELECTRONIQUE, type A 926, permettant de déterminer le temps de chauffe à 1/100 de seconde près.

Le corps de chauffe est composé d'un fil en nikrotal, coefficient de température 15 ppm/ $^{\circ}$ C entre - 65 $^{\circ}$ C et + 250 $^{\circ}$ C, de 383 Ω /m et d'une résistance globale d'environ 30 Ω , de chez BULTEN - KANTHAL AB en Suède, enroulé sur la partie externe d'un mini tube de verre, à paroi extrêmement mince, de 1,5 mm de diamètre extérieur et maintenu par un film d'araldite rapide.

Les connexions sont assurées par un fil de cuivre recouvert d'une pellicule protectrice en céramique.



Pour obtenir la puissance dissipée par le corps de chauffe, on mesure au moyen d'un multimètre digital SOLARTRON type 7045 de chez SCHLUMBERGER la différence de potentiel U aux bornes du corps de chauffe ainsi que le courant I le traversant.

La puissance dissipée est déterminée par :

$$Q = U \cdot I \cdot t$$

où Q = énergie dissipée en joules

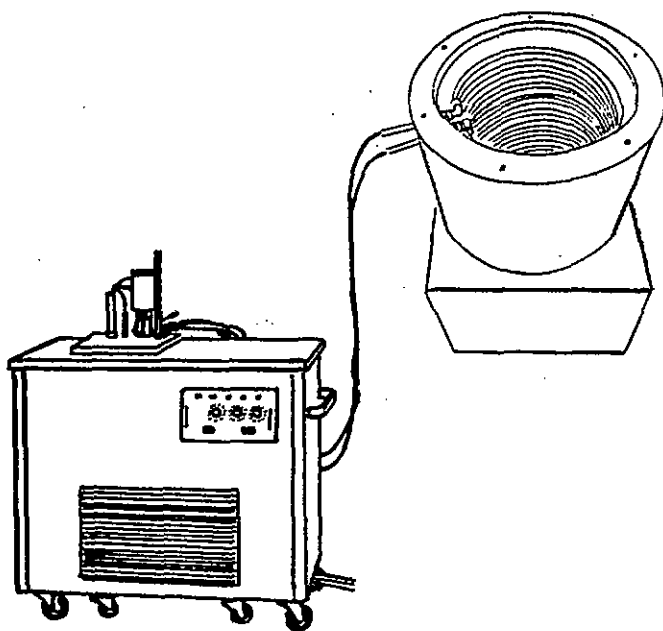
U = tension en volts

I = courant en ampères

t = temps en secondes

6.3.3 Ensemble thermostatique.

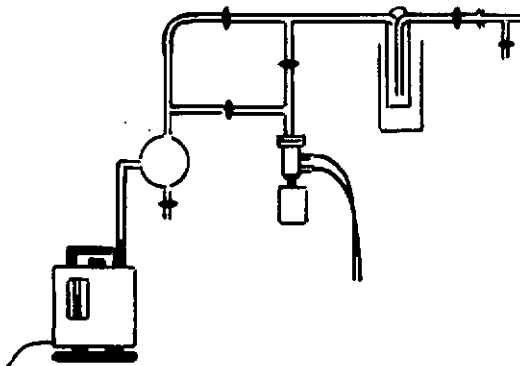
L'ensemble thermostatique est constitué d'un ultracryostat LAUDA UK 80 W et d'une cuve en aluminium poli de 60 litres de chez CADIFER SA munie intérieurement d'un échangeur de chaleur en anti-corrodal de chez DECKER SA, les tuyaux de connexions étant en silicone et isolés thermiquement par une gaine en mousse de polyuréthane de 4 cm d'épaisseur



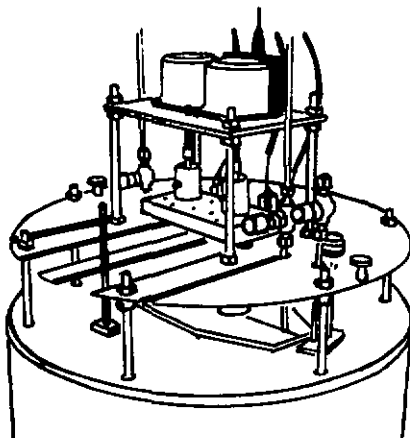
L'épaisseur des parois de la cuve est de 5 mm, excepté le fond qui est de 10 mm.

Elle possède en outre une double paroi de 4 cm sur les côtés et le fond, permettant de l'isoler thermiquement, tel un vase DEWAR, en y faisant le vide.

Le vide est obtenu par une ligne à vide constituée d'une pompe primaire à deux étages EDWARDS EDM_2 et d'une pompe à diffusion d'huile EDWARDS EO_2 avec refroidissement à eau et reliée à la double paroi par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide et système gyrolok.

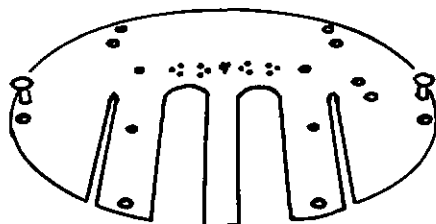


Le dessus de la cuve est constitué de deux couvercles mobiles et distants de 10 cm.

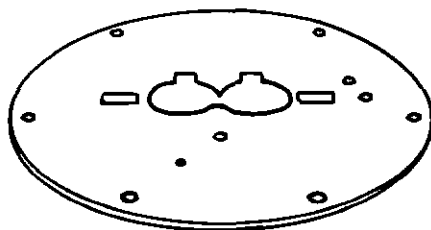


Le premier de 5 mm d'épaisseur, en aluminium, supporte le calorimètre proprement dit et les connexions électriques nécessaires aux circuits de mesure et de chauffe.

Il permet en outre le passage des conduites de charge des cellules calorimétriques.

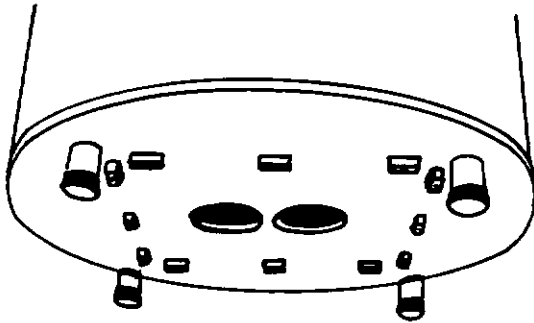


Le deuxième couvercle de 2,5 mm d'épaisseur, en aluminium poli, est placé au-dessous du premier. Il assure la fermeture de la cuve proprement dite, limitant l'évaporation du liquide thermostatique, dont le niveau est maintenu constant grâce à un siphon.



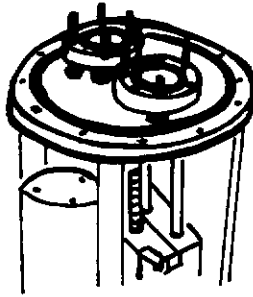
L'isolation thermique du liquide thermostatique, constitué par de l'éther de pétrole distillé, est assurée par une couche de 5 cm d'épaisseur, composée de milliers de boules en polypropylène de 1 cm de diamètre.

Le fond de la cuve thermostatique d'une épaisseur de 10 mm possède deux passages circulaires de 71 mm de diamètre, espacés de 9 mm, permettant le passage du système de fixation entre le système d'injection situé au-dessous de la cuve thermostatique et le calorimètre situé à l'intérieur de celle-ci.

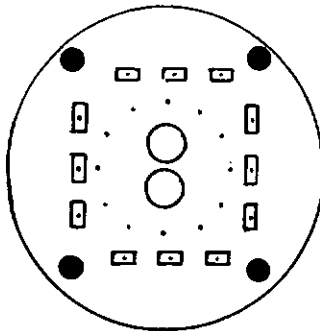


Le système d'injection est monté sur un disque en acier inoxydable de 24 cm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur, percé sur sa circonférence à un centimètre du bord de 12 trous et à 1,5 cm du bord d'une gorge destinée à recevoir un joint o-ring.

Ce disque est susceptible de s'adapter de façon étanche sur le dessous de la cuve thermostatique par douze vis en aluminium.

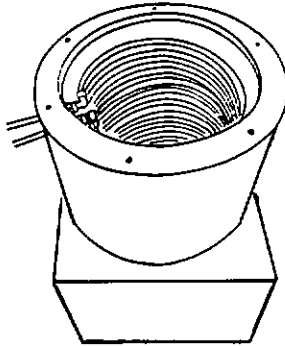


Les douze pas-de-vis correspondant aux trous percés dans le disque ci-dessus sont préalablement taraudés sur le fond de la cuve thermostatique.



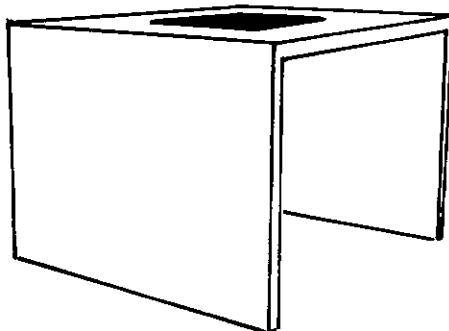
L'échangeur de chaleur est constitué d'un serpentin en anticorrosif de 10 mm de diamètre, dont les spires sont quasiment en contact les unes avec les autres sur toute la hauteur de la cuve thermostatique et disposées à 1 cm des parois de cette dernière.

Les passages de sortie et d'entrée sont disposés le plus symétriquement possible par rapport au calorimètre.



Le liquide thermostatique à l'intérieur de la cuve de 60 litres est constitué d'éther de pétrole de chez SIEGFRIED, purifié selon l'ORGANIKUM [70] et le liquide en circulation dans l'échangeur de chaleur est constitué de méthanol de chez THOMMEN également purifié selon l'ORGANIKUM [70] .

La cuve thermostatique repose sur un support en bois recouvert de formica, percé d'une ouverture destinée à permettre le passage du système d'injection et disposé sur quatre support métalliques de 1 cm de hauteur.

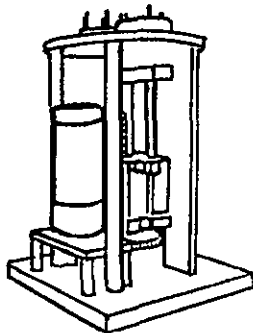


En outre, la cuve thermostatique est entourée de feuilles de sagex de 3 cm d'épaisseur, usinées avec une lame de couteau chauffée à l'aide d'un bec bunsen et maintenues entre elles avec du ruban adhésif.

6.3.4 Système d'injection

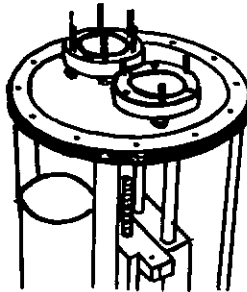
Le système d'injection différentiel a été conçu en collaboration avec l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel et construit par leur département technique.

Son principe, analogue aux mouvements des chariots des tours de haute précision, réside dans le déplacement sans jeu d'un chariot sur deux rails, par l'intermédiaire d'une vis sans fin entraînant simultanément les deux tiges porteuses des pistons, à l'aide d'un moteur synchrone de haute précision. Ce dernier a été fourni par l'Institut de Physique et il est susceptible de tourner aussi bien à droite qu'à gauche.



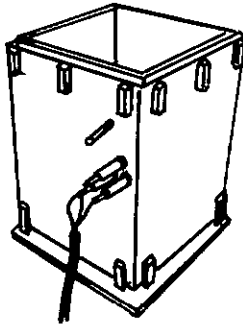
L'étanchéité aux mouvements des tiges de piston est assurée par des joints o-ring.

Les connexions entre le système d'injection et le calorimètre sont assurées par des brides de chez VARIAN en acier inoxydable de $2\frac{3}{4}$ de pouce avec des joints o-ring.



Dans le but d'éviter toute formation de glace due au refroidissement de l'eau de condensation lors du travail à basses températures, nous avons recouvert le système d'injection à l'aide d'une cuve en plexiglas, s'adaptant sur le dessous de la cuve thermostatique par douze vis en acier inoxydable.

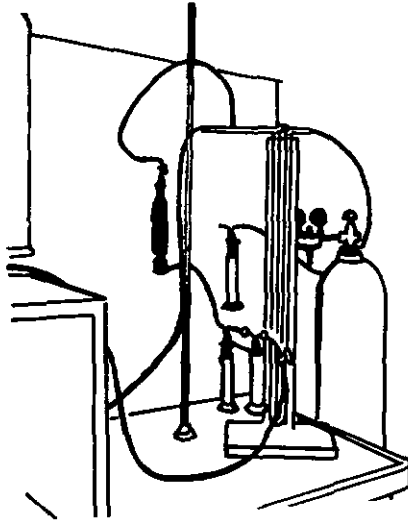
L'étanchéité est assurée par un joint o-ring.



Il est donc possible de mettre cette protection en plexiglas soit sous vide, soit sous pression d'azote.

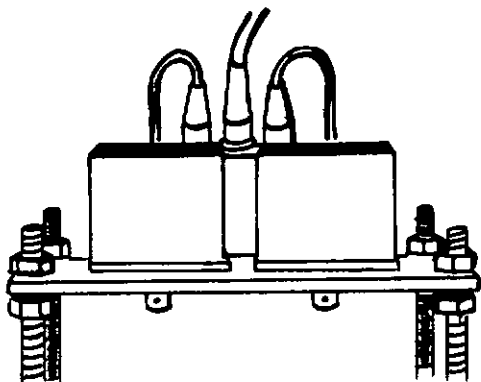
Une sortie tubulaire en plexiglas reliée à une trompe à l'eau et à un cylindre d'azote par l'intermédiaire d'un manomètre en U permet de purger cette protection en plexiglas et d'y maintenir une surpression d'azote

L'azote est séché par passage à travers une tour de séchage de 30 cm de haut et de 4cm de diamètre, contenant du pentoxyde de phosphore.



6.3.5 Système d'agitation.

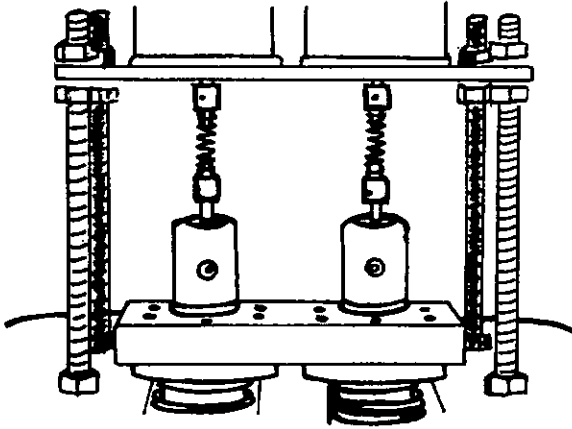
Le système d'agitation différentiel est constitué par deux petits moteurs synchrones de chez PHILIPS, type 9904 111 27111, branchés sur le même condensateur ($0,1 \mu F$), à la même phase et fixés sur une plaque d'aluminium de 5 mm d'épaisseur.



La transmission du mouvement rotatif dans l'enceinte étanche du calorimètre est assurée par deux transmissions VARIAN , type 20 902 301 garanties pour un vide de 10^{-8} Torr et une rotation jusqu'à 3600 tours/minutes.

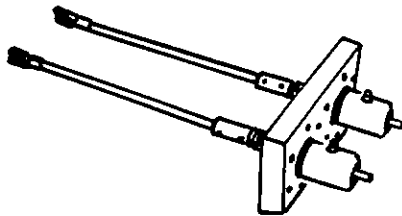
Nous les avons montées sur un bâti en acier inoxydable de 15 mm d'épaisseur s'adaptant exactement aux

brides VARIAN des cellules calorimétriques par l'intermédiaire de joints o-ring.

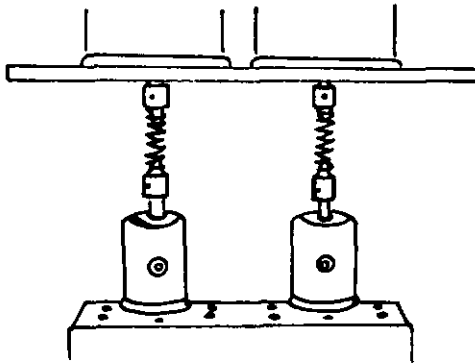


Les deux agitateurs sont en polypropylène de chez SEMADENI, type 20 867.

Ils ont été rectifiés par le département technique de l'Institut de Métallurgie Structurale pour nos besoins.

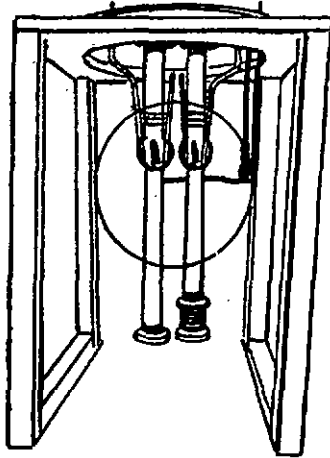


Les connexions entre les moteurs et les transmissions rotatives sont assurées par des ressorts métalliques montés sur des tubes en laiton également construits par le département technique de L'Institut de Métallurgie Structurale.



Les connexions entre les transmissions rotatives et les agitateurs sont assurées par des tubes en acier inoxydable avec serrage par vis, construits par le même département technique.

6.3.6 Calorimètre différentiel

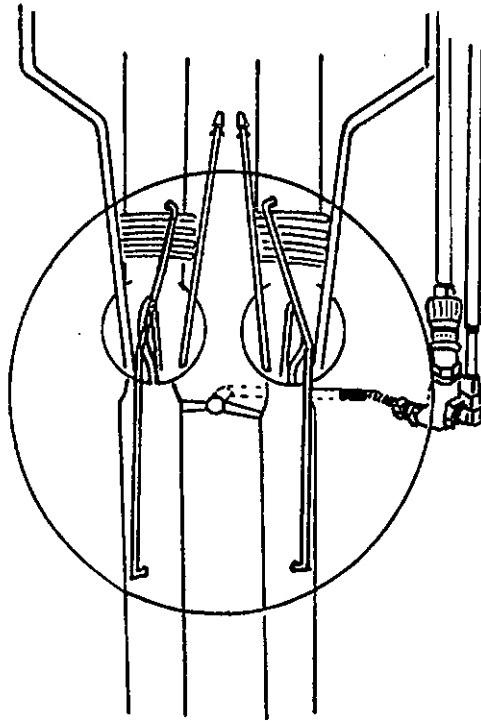


Notons d'entrée que la plus grande symétrie possible a été recherchée dans toute sa construction.

Son cœur proprement dit est constitué de deux cellules sphériques en verre pyrex d'un volume de 100 ml chacune, distantes de 1 cm et constituées de parois à épaisseur constante.

Nous avons scellé sur chacune de leur partie inférieure une seringue de type KPG en verre pyrex de $30 \pm 0,01$ mm de diamètre intérieur et de 80 mm de hauteur.

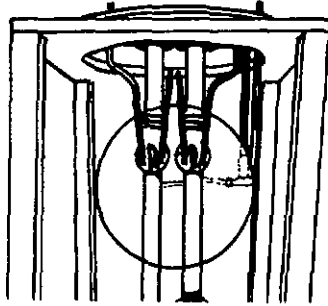
Cette seringue est prolongée d'une aiguille pénétrant à l'intérieur de la cellule calorimétrique et constituée par un mini tube capillaire en verre pyrex.



La charge des seringues s'effectue depuis l'extérieur par l'intermédiaire d'une conduite commune en verre pyrex de 8 mm de diamètre, assurant un niveau des liquides identiques dans chacune des seringues, quelle que soit la position des pistons.

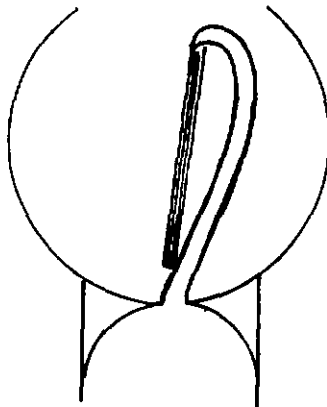
Cette conduite peut être fermée depuis l'extérieur à l'aide d'un robinet métallique pour basses températures de chez AIR LIQUIDE.

Cette clé est montée sur la conduite à l'aide de systèmes gyrolok.



Il nous suffit donc d'ajuster le niveau des aiguilles d'injection pour bénéficier d'une injection différentielle parfaite.

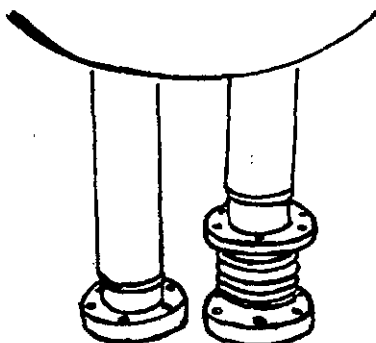
La forme de ces aiguilles à l'intérieur des cellules est la suivante :



Nous les avons prolongées jusqu'au fond de chaque cellule dans le but de minimiser le choc balistique du liquide d'injection sur le liquide calorimétrique.

La partie plongeante dans le liquide calorimétrique a été en outre ouverte sur un tiers de sa circonférence dans l'intention d'éviter une pré-réaction difficilement décelable à l'intérieur du capillaire d'injection lui-même, d'équilibrer les pressions d'injection et d'éviter l'injection de gaz due aux seringues imparfaitement remplies.

Les seringues sont elles-mêmes reliées au système mécanique d'injection par deux brides en acier inoxydable de chez VARIAN de 2 3/4 de pouce, montés sur des tubes en verre pyrex, dont une seule est munie d'un soufflet en acier inoxydable de chez BOA.

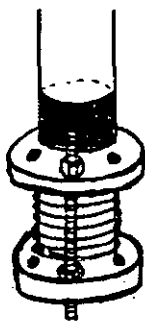


Après fixation des brides, l'effet de ce soufflet est annihilé à l'aide de trois tiges filetées composées d'une partie en invar de chez NICKEL KONTOR (coefficient

de dilatation inférieur au verre pyrex) et d'une partie en cuivre de chez ROILLAT (coefficient de dilatation supérieur à celui du verre pyrex) munies d'écrous.

Ces tiges sont interajustables en longueur par vissage de l'une dans l'autre et le choix des longueurs relatives nous permet d'avoir une dilatation identique sur les deux seringues d'injection.

Ce système nous permet de bénéficier de la souplesse du soufflet au moment du blocage des brides de fixation du système d'injection avec celles du calorimètre et de supprimer l'effet de celui-ci au moment du déplacement des pistons à la température de notre choix.



Chaque cellule calorimétrique est munie de deux puits prolongés à leur extrémité supérieure par un rodage mâle de 7,5 et aminci intérieurement à leur extrémité inférieure, afin de présenter la plus faible inertie aux échanges thermiques.

Une conduite équilibre par ailleurs les pressions de part et d'autre du piston.

L'un de ces puits est prévu pour recevoir le corps de chauffe et l'autre la thermistance.

Une trace d'huile de méthylsilicone, fluide jusqu'à -70°C , de chez NECKER, assure un excellent échange thermique avec le liquide calorimétrique.

Les connexions électriques conduisant à l'intérieur de ces puits sont assurées par des fils en cuivre gainés de céramique, soudés dans des tubes en kovar de 1,5 mm de diamètre et scellés sans contact dans un rodage femelle en verre pyrex s'adaptant au rodage des puits.

La fixation des rodages est assurée à l'aide d'ergots et de ressorts métalliques.

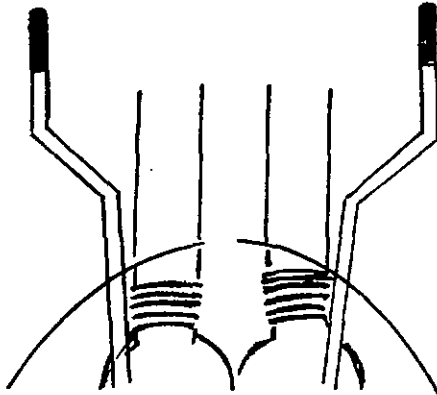


Un tube en polypropylène étiré disposé entre le corps de chauffe ou les thermistances et le rodage procure une rigidité suffisante à ces systèmes pour en permettre l'introduction dans les puits prévus à cet effet.

La charge des cellules calorimétriques est assurée depuis l'extérieur par l'intermédiaire de deux tubes en verre pyrex de 8 mm de diamètre.

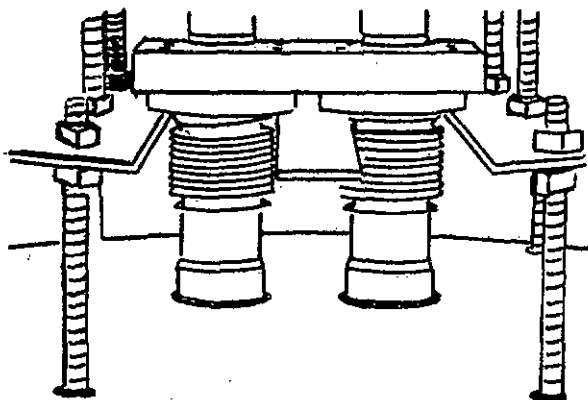
La partie immergée de ces tubes est ouverte sur un tiers de leur circonférence, dans l'intention d'éviter toutes réactions à l'intérieur des tubes eux-mêmes.

Leur extrémité est composée par des joints verre - métal, le tube de kovar ayant un diamètre de 6 mm, et une longueur de 4 cm.



Chaque cellule est surmontée d'un prolongement en pyrex de 36 mm de diamètre terminé par une bride en acier inoxydable de chez VARIAN de 2 3/4 de pouce.

Cette bride est montée sur un joint verre - métal muni d'un soufflet également en acier inoxydable de chez BOA, assurant à l'ensemble du système calorimétrique toute la souplesse désirée.



Finalement, les deux cellules calorimétriques et les deux seringues d'injection sont englobées symétriquement à l'intérieur d'une sphère en verre pyrex de 10 l.

Cette sphère est placée sous vide lorsque l'on travaille en injection continue et mise sous pression d'argon lors du travail incrémental.

Les connexions des seringues avec cette sphère sont rigides alors que celles des cellules se font par l'intermédiaire de soufflets en verre pyrex, ce qui est indispensable au vu de nos premiers essais à basses températures.

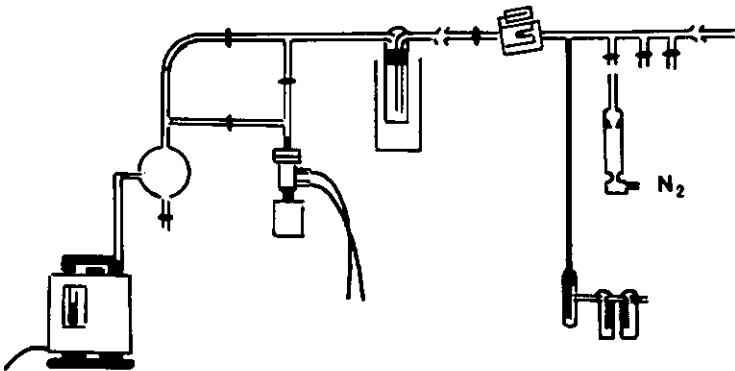
6.3.7 Ligne à vide

Le vide est obtenu à l'aide d'une ligne à vide constituée par une pompe primaire à deux étages EDWARDS EDM₂ et d'une pompe à diffusion d'huile PALZERS avec refroidissement à air.

La transmission du vide se fait par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide et de tubulures en verre pyrex de 12 mm de diamètre.

Deux rodages sphériques munis de joints o-ring en viton assurent la souplesse nécessaire.

La connexion au calorimètre est assurée par un système gyrolok monté sur des joints verre - métal de chez WIDMER.

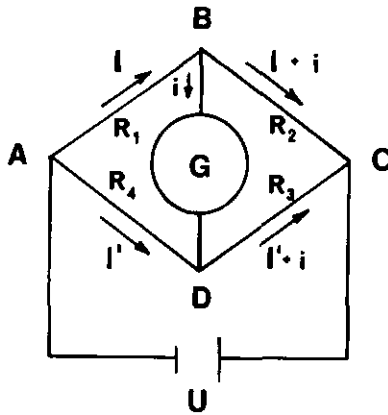


Le vide obtenu dans le calorimètre est de l'ordre de 10^{-5} Torr et, dans tous les cas, meilleur que 10^{-4} Torr.

6.3.8 Sensibilité

Nous avons cherché à atteindre la limite de détection de notre appareillage.

Nous détectons le déséquilibre d'un pont de WHEATSTONE :



En appliquant les lois d'OHM et de KIRCHOFF, nous pouvons déduire :

Loi d'OHM : Boucle ABC

$$R_1 I + R_2 (I - i) = U$$

$$\Rightarrow I = \frac{U + R_2 i}{R_1 + R_2}$$

Boucle ADC

$$R_4 I' + R_3 (I' + i) = U$$

$$\rightarrow I' = \frac{U - R_3 i}{R_3 + R_4}$$

2^{ème} loi de KIRCHOFF

Boucle ASD

$$R_1 I + g i - R_4 I' = 0$$

En remplaçant I et I' par leur valeur :

$$(U + R_2 i) \frac{R_1}{R_2 + R_1} + g i - \frac{R_4 (U - R_3 i)}{R_3 + R_4} = 0$$

d'où :

$$U \frac{R_1}{R_1 + R_2} + \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} i + g i - \frac{R_4}{R_3 + R_4} i + \frac{R_3 R_4}{R_3 + R_4} i = 0$$

$$\left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} + \frac{R_3 R_4}{R_3 + R_4} + g \right) i = U \left(\frac{R_4}{R_3 + R_4} - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \right)$$

$$i = \frac{R_1 R_2 (R_3 + R_4) + R_3 R_4 (R_1 + R_2) + g (R_1 + R_2) (R_3 + R_4)}{(R_1 + R_2) (R_3 + R_4)}$$

$$U \frac{R_4 (R_1 + R_2) - R_1 (R_3 + R_4)}{(R_3 + R_4) (R_1 + R_2)}$$

$$i = \frac{R_1 R_4 + R_2 R_4 - R_1 R_3 - R_1 R_4}{R_1 R_2 (R_3 + R_4) + g (R_1 + R_2) (R_3 + R_4) + R_3 R_4 (R_1 + R_2)} \cdot U$$

$$i = \frac{R_2 R_4 - R_1 R_3}{R_3 (R_1 R_2 + g R_1 + g R_2 + R_1 R_4 + R_2 R_4) + R_1 R_2 R_4 + g R_2 R_4 + g R_1 R_4} \cdot U$$

$$i = \frac{a - b R_3}{c R_3 - d} \cdot U$$

avec : $a = R_2 R_4$

$$b = R_1$$

$$c = R_1 R_2 + g R_1 + g R_2 + R_1 R_4 + R_2 R_4$$

$$d = -R_1 R_2 R_4 - g R_2 R_4 - g R_1 R_4$$

Dans notre cas (test avec la substance étalon, travail
à 25 °C) nous avons :

$$U = 2,689 \text{ V}$$

$$g = 2,83 \cdot 10^5$$

$$R_1 = 50000 \ \Omega$$

$$R_2 = 50000 \ \Omega$$

$$R_3 = 680 \ \Omega$$

$$R_4 = 680 \ \Omega$$

$$d'où : a = 34 \cdot 10^6$$

$$b = 5 \cdot 10^4$$

$$c = 3,0968 \cdot 10^{10}$$

$$d = 20,95 \cdot 10^{12}$$

Par conséquent :

$$\frac{di}{dR_3} = \frac{(cR_3 - d)(-b) - (a - bR_3)c}{(cR_3 - d)^2} \quad U =$$

$$\frac{(-cb + cb)R_3 + bd - ac}{(cR_3 - d)^2} \quad U = \frac{bd - ac}{(cR_3 - d)^2} \quad U =$$

$$= \frac{2,09 \cdot 10^{18}}{1,76 \cdot 10^{27}} \cdot 2,689 = 3,19 \cdot 10^{-9}$$

or, nous détectons un déséquilibre de tension :

$$U = gi$$

$$d'où : \quad \frac{dU}{dR_3} = g \frac{di}{dR_3} = 9,03 \cdot 10^{-4}$$

D'autre part, nous ne pouvons détecter un signal

inférieur à $0,3 \mu\text{V}$ correspondant à la valeur limite de mesure de notre amplificateur galvanométrique.

$$\text{d'où : } \Delta U \text{ (limite)} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ V}$$

donc :

$$\Delta R_3 = \frac{3 \cdot 10^{-7}}{9,03 \cdot 10^{-4}} = 3,32 \cdot 10^{-4}$$

et

$$\frac{\Delta R_3}{R_3} = 4,88 \cdot 10^{-7}$$

Le coefficient de variation de nos thermistance étant de $2,5 \text{ \%}/^\circ\text{C}$, cette variation relative de $4,88 \cdot 10^{-7}$ correspond à une variation de température de $1,95 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}$.

En ce qui concerne la limite supérieure, toute la littérature s'accorde à dire que pour une élévation de température de plus de 1°C , la précision se trouve diminuée du fait, d'une part, de l'importance

des fuites thermiques, et d'autre part, de la variation appréciable de la chaleur de réaction au cours de la montée de température lors de l'expérience.

En résumé, l'appareillage développé nous permet de couvrir un domaine appréciable d'effets thermiques.

6.3.9 Symétrie

Nous avons vérifié que l'injection simultanée dans les deux cellules calorimétriques d'une même solution de trishydroxyméthylaminométhane à différentes concentrations :

1° 0,02965 g/l

2° 0,29483 g/l

3° 2,95312 g/l

4° 29,51426 g/l

à une même solution d'HCl (aq. 1,812 M) n'affecte pas la stabilité du zéro expérimental, la sensibilité utilisée étant de 300 μ V. (même sensibilité que celle utilisée pendant les tests avec la substance standard).

Une élévation de 0,1 °C correspond approximativement à un déplacement de 5 cm de la plume de l'enregistreur à cette sensibilité compte tenu des caractéristiques

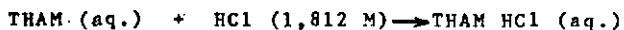
électriques du dispositif détecteur employé.

Dans l'intention de confirmer l'absence d'influences d'une solution calorimétrique sur l'autre, nous avons refait ces injections, en ayant cette fois de l'eau dans la cellule témoin et en inversant le rôle des cellules :

A. Réaction dans la cellule de droite

équation

25°C

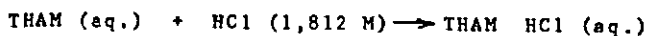


THAM (aq.) g/l	% d'erreur entre les quantités ajoutées et retrouvées.
0,02965	- 0,74
0,02965	- 0,96
0,29483	- 0,80
0,29483	- 0,92
2,95312	- 0,69
2,95312	- 0,63
29,51426	- 0,81
29,51426	- 0,65

B. Réaction dans la cellule de gauche

équation

25°C



THAM (aq.) g/l	% d'erreur entre les quantités ajoutées et rattrouées.
0,02965	- 0,50
0,02965	- 0,89
0,29483	- 0,79
0,29483	- 0,87
2,95312	- 0,54
2,95312	- 0,72
29,51426	- 0,84
29,51426	- 1,09

Ces résultats correspondent tout à fait aux valeurs obtenues par WILSON [71] d'une part et par CNRISTESEN [72] d'autre part.

6.3.10 Reproductibilité

Sur l'ensemble des calibrages électriques que nous avons effectué lors des tests avec le trishydroxyméthylaminométhane, la reproductibilité est de l'ordre de 3%.

Tableau I : Ensembles des calibrages électriques lors des tests avec le THAM.

Surfaces	Energies de	Surface par	Moy.	Ecart	Ecart
$[\text{mm}^2]$	calibrage	unité d'énergie			type
	$[\text{j}]$	$[\text{mm}^2/\text{j}]$	$[\text{mm}^2/\text{j}]$	$[\%]$	
22121	40,968	540,0		2,0	
21912	39,780	550,8		0,1	
18027	33,641	535,9		2,8	
19821	36,008	550,5		0,1	
22087	40,177	549,7	551,2	0,3	10,7
22083	39,457	559,7		1,5	
21605	39,112	552,4		0,2	
22095	38,727	570,5		3,5	

Nous ne pensons pas que cet écart provienne du calibrage électrique lui-même, que nous estimons reproductible à quelques $^{\circ}/\infty$ près, ni de la variation non linéaire des thermistances en fonction de la température.

En effet selon CHRISTENSEN [69], dans l'intervalle de température envisagé ($\sim 0,3$ $^{\circ}\text{C}$) :

$$U = a + b T$$

où U = énergie

T = température

a et b = constantes

Cet écart provient probablement de l'évaluation (méthode des trapèzes) de la surface des thermogrammes, de l'appareillage et des manipulations expérimentales.

L'idéal consisterait à coupler notre enregistreur par l'intermédiaire d'un interface approprié à un ordinateur.

Lors des tests avec le trishydroxyméthylaminométhane, la reproductibilité est du même ordre de grandeur.

Tableau II : Ensemble des courbes expérimentales lors des tests avec le THAM.

Surfaces	Energies	Surface par	Moy.	Ecart	Ecart
[mm ²]	[j]	unité d'énergie			type
		[mm ² /j]	[mm ² /j]	[%]	
21690	39,776	545,3		1,1	
18680	34,375	543,4	551,2	1,4	8,4
19824	35,741	554,7		0,6	
21010	37,423	561,4		1,9	

Ce résultat étaye l'hypothèse que l'écart est dû principalement à l'évaluation de la surface des thermogrammes, à l'appareillage et aux dosages.

Ceci n'est pas évident lors des mesures avec les composés organométalliques.

En effet, en plus d'un problème certain d'échantillonnage, nous avons recours pour déterminer les quantités engagées à des méthodes de titration présentant elles-mêmes plusieurs % d'erreur.

Par conséquent, nous pensons que la reproductibilité dans ce cas doit être majorée de plusieurs %.

Par ailleurs, il est clair que toutes les sources de non reproductibilité doivent être minimisées au maximum.

Raison pour laquelle nous avons procédé à toutes les opérations selon un programme horaire rigoureusement identique d'une mesure à l'autre, en refusant d'effectuer la mesure, si pour des raisons climatiques extérieures, la température de la salle n'était pas conforme à cette norme de reproductibilité pendant les 4 heures nécessaires à l'enregistrement d'un thermogramme.

Pour ce fait, nous avons tenu compte que la température extérieure est quasiment constante par temps couvert, pluie, brouillard ou neige et que pour une journée normale, la température varie sinusoïdalement avec un léger palier de quelques heures 4 - 5 heures avant le coucher du soleil et pendant le lever du soleil.

En ce qui nous concerne, nous n'avons effectué que des mesures par temps couvert, pluie, brouillard ou neige et cela en fin de journée, puisque c'est à ce moment là que le chauffage du bâtiment est le plus stable.

En outre, nous avons rechargé et déchargé au besoin (à l'aide d'une ampoule) périodiquement nos batteries d'accumulateurs et la tension aux bornes du pont de WHEATSTONE et du corps de chauffe a été contrôlée à l'aide d'un multimètre digital SOLARTRON type 7045 et ajustée si nécessaire à l'aide des potentiomètres de réglage.

Ce dernier point est particulièrement important pour la tension de service aux bornes du pont, car de la stabilité de cette tension dépend la reproductibilité du déséquilibre en tension du pont.

6.3.11 Discussion

C'est la symétrie du système d'injection qui nous a donné le plus de difficultés.

Après notre voyage aux laboratoires de thermochimie de l'UNIVERSITE DE PROVENCE nous savions qu'aucun système, tant électrique, mécanique que pneumatique, n'est parfait

C'est la raison pour laquelle nous avons décidé d'opter pour un système communiquant, afin d'uniformiser les pressions d'injection en les rendant symétriques.

Ce choix nous a contraint à obtenir une identité parfaite des seringues d'injection et à rendre égal les pressions des cellules calorimétriques.

Notons que la symétrie n'a pu être réalisée que grâce à l'habileté de notre souffleur de verre M. WIDMER et ce après plusieurs tentatives.

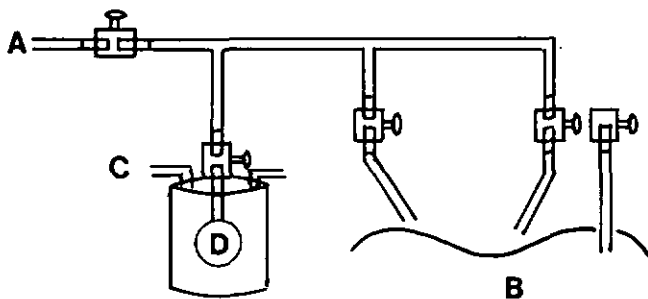
Les tests ont été effectués par pesée de quantités d'eau désionnisée, distillée, injectée en fonction du temps.

Le temps a été mesuré à l'aide d'un chronomètre électronique au 1/100 de seconde de chez ROCHAR ELECTRONIQUE.

Les pressions des cellules calorimétriques ont été rendues égales par :

L'ouverture au-dessus du niveau des liquides calorimétriques sur 1/3 de la circonférence des aiguilles d'injection, afin d'annuler la différence de la densité des liquides calorimétriques tout en conservant l'avantage des aiguilles plongeantes. (minimisation du choc balistique.)

La mise en communication des deux cellules calorimétriques, à l'aide d'un pont tubulaire en pyrex de 8 mm de diamètre, préalablement saturé de vapeurs du solvant et mis en place avant la période de thermostatisation.



- A = ligne à vide
- B = cryomat K 50 W
- C = cellules calorimétriques
- D = solvant

Avec la vérification intrinsèque que cette communication n'affecte pas la stabilité du zéro expérimental, ce que nous avons vérifié dans tous les cas.

Par ailleurs, nous avons projeté de vérifier si les mesures effectuées lors du travail par incréments où le système revient à son état initial, correspondent à celles effectuées en continu où le système ne revient pas à son état initial, car il se peut que des effets parasites de vaporisation et de condensation de la phase vapeur d'une cellule calorimétrique sur l'autre soient inversés lors du retour à l'état initial.

Finalement notons que tous les appareils ont été mis à terre selon le système en étoile.

7.0 TRAITEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES

7.1 Introduction

Les systèmes calorimétriques à injection peuvent travailler par addition discontinue ou continue de l'un des réactifs sur l'autre.

Dans le premier cas, où l'addition se fait par incréments, la température est enregistrée lors de chaque addition et elle est réajustée à sa valeur initiale avant chaque nouvelle addition.

Ce procédé présente l'avantage de minimiser d'une part toutes les corrections qui dépendent de l'élévation de température, celle-ci étant plus faible que lors de l'addition continue de l'un des réactifs sur l'autre et d'autre part de minimiser celles qui dépendent du volume du liquide injecté, telle la variation de la capacité calorifique du système.

Par contre, il limite le nombre des résultats au nombre d'incrémentes choisis et il introduit un maximum d'erreurs pour chaque valeur, puisqu'une nouvelle opération est nécessaire pour chaque incrément.

Dans le deuxième cas, l'addition de l'un des réactifs sur l'autre se fait à vitesse constante, la température étant enregistrée en continu.

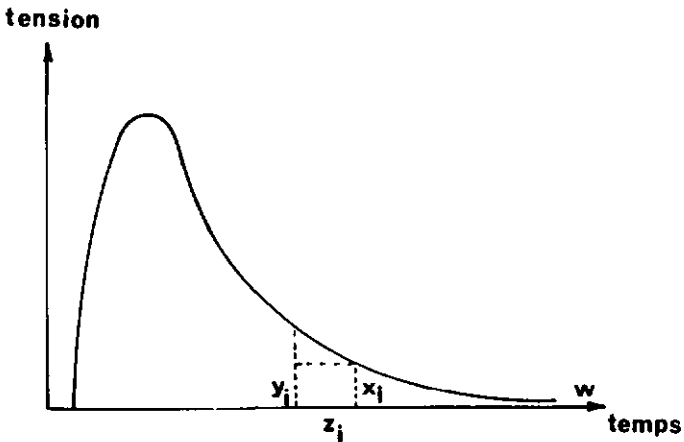
Ce système présente l'avantage de nous fournir un très grand nombre de résultats en une seule opération.

Par contre il nécessite un appareillage avec un temps de réponse très court, afin de mesurer la température instantanée, limitant ainsi l'étude aux réactions rapides.

L'élévation totale de température a une grande importance sur la précision de la mesure, si celle-ci n'excède pas quelques dixièmes de degré selon CHRISTENSEN [69], l'erreur en addition continue rejoint celle de l'addition par incréments, contrairement à ce que nous pourrions penser.

7.2 Exploitation des thermogrammes.

Lors du travail par incréments, nous obtenons une courbe du type choc balistique :



dont il est démontré [72] qu'en mesurant la surface nous obtenons par comparaison avec les surfaces obtenues lors d'un calibrage électrique près et post-réactionnel ayant produit le même dégagement thermique, la chaleur dégagée au cours de l'expérience.

Pratiquement, nous assimilons la surface de la courbe

ci-dessus à la somme des surfaces de trapèzes rectangles x_i, y_i, z_i dessinables sur la courbe, le triangle rectangle $\sum z_i, w$ lui étant retranché.

Pour cela un programme sur machine à calculer TEXAS-INSTRUMENTS 58 a été mis au point :

Mise en mémoire de x_i 2nd Lbl A
 sto 01
 RIS

Mise en mémoire de z_i 2nd Lbl B
 sto 02
 RIS

Mise en mémoire de y_i 2nd Lbl C
 sto 03
 RIS

Calcul de la surface $x_i z_i$ 2nd Lbl D
 RCL 01
 x
 RCL 02
 =

Calcul de la surface $(y_i - x_i) z_i$ RCL 03
 -
 RCL 01
 =

 sto 05
 RCL 02
 x
 RCL 05
 =

 :
 2

Somme des surfaces constitutif
du trapèze

SUM 04
RCL 04
SUM 06
RCL 06
RIS
LRN

Soustraction du triangle

z_i, w

z_i

x

w

:

2

=

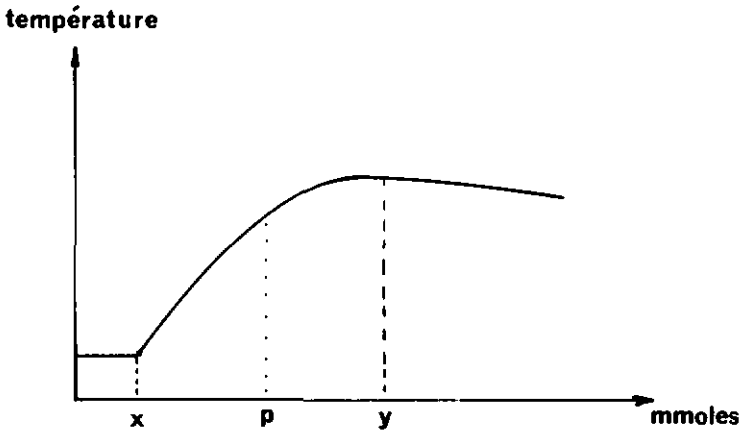
-

RCL 06

Affichage du résultat

=

Dans le cas du travail par addition continue à vitesse constante de l'un des réactifs sur l'autre, nous obtenons un thermogramme ayant l'allure suivante :



La chaleur dégagée par la réaction au point P est donnée [69] par l'équation :

$$Q_P = - \left[C_{Pr} + (V_1 \rho C_{P1})_s + (V_2 \rho C_{P2})_{X P} + \left(\frac{\delta C_{Pr}}{\delta V} \right)_{X P} \right] \frac{E_P}{b}$$

où : C_{Pr} est la capacité calorifique de la cellule vide.

$(V_1 \rho C_{P1})_s$ est la capacité calorifique de la solution initiale.

$(V_2 \rho C_{P2})_{X P}$ est la capacité calorifique du réactif ajouté jusqu'au point P.

$\frac{\delta C_{Pr}}{\delta V} V_{X P}$ est l'augmentation de la capacité calorifique de la cellule calorimétrique vide due à l'augmentation

de la surface de contact lors de l'addition du réactif.

E_P est l'ordonnée sur le papier enregistreur du point P

b est le facteur de transformation de l'unité mesurée sur le papier (mm) en $^{\circ}C$.

V_i sont les volumes

ρ_i sont les masses volumiques.

C_{Pi} les capacités calorifiques par grammes.

Remarques : a) Toutes ces valeurs doivent être données à la température de travail.

b) Expérimentalement C_{Pr} et $(V_1 \rho_1 C_{P1})_s$ sont déterminés globalement à l'aide d'un calibrage pré réactionnel.

En effet, la capacité calorifique de la cellule calorimétrique et de son contenu est déterminé [69] par l'équation :

$$C_P = Q_E / \left[\Delta T - s_F \frac{\theta}{2} \right]$$

où Q_E est l'énergie électrique introduite dans la cellule.

ΔT est l'élévation totale de température

θ est le temps de calibrage.

S_F est la pente de la courbe du thermogramme en $^{\circ}C/sec.$ lors du retour à la température initiale pour la variation de température donnée, afin de tenir compte des fuites thermiques.

c) $(V_2 g_2 C_{P2}) + \left(\frac{\delta C_{Pr}}{\delta V} \right) V_{XP}$ sont déterminés en

mesurant la variation de la capacité calorifique du système en fonction du réactif ajouté et cela par calibrages électriques.

En effet :

$$(V_2 g_2 C_{P2}) + \left(\frac{\delta C_{Pr}}{\delta V} \right) V_{XP} = C_P - C_{Pi}$$

où : C_P est la capacité calorifique de la cellule et de son contenu donné par l'équation :

$$C_P = Q_E / (\Delta T - S_F \frac{\theta}{2})$$

après chaque adjonction de réactif.

C_{Pi} est la capacité calorifique du système initial donné par l'équation :

$$C_{Pi} = Q_{Ei} / (\Delta T_i - S_{Fi} \cdot \frac{\theta}{2})$$

d) b est déterminé par étalonnage des thermistances à l'aide d'un thermomètre BECKMAN placé à proximité en mesurant les variations du pont de WHEATSTONE en unité papier enregistreur en fonction de la température.

Selon CHRISTENSEN [69] si l'intervalle de température est petit ($\sim 0,5^{\circ}\text{C}$), l'ordonnée E mesurée sur le papier enregistreur est directement proportionnelle à la température

$$E = b T$$

où b est le facteur de transformation des unités papier enregistreur (mm) en degrés centigrades.

$$b = \frac{\sum_{i=1}^m E_i T_i - \sum_{i=1}^m T_i \sum_{i=1}^m E_i}{\sum_{i=1}^m T_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m T_i\right)^2}$$

où m est le nombre de points.

8.0 CORRECTIONS EN CALORIMETRIE DE REACTION.

8.1 Corrections inhérentes à la méthode calorimétrique utilisée.

- 1°) Variation de la capacité calorifique du système au cours de la réaction.

Pour tenir compte de cette variation, il suffit dans le cas du travail par incréments d'effectuer un étalonnage pré et post-réactionnel et dans le cas du travail en injection continue, d'étudier la variation de la capacité calorifique du système en fonction du réactif ajouté

- 2°) Variation de l'enthalpie de réaction avec la température.

Si l'intervalle de température est important, il faut tenir compte de la variation de l'enthalpie de réaction :

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_{PV} = \Delta C_p$$

Pour éviter cette correction, nous nous efforcerons de ne pas mettre en jeu de trop grandes quantités de chaleur, afin que l'élévation de température ne soit pas trop importante.

Par ailleurs, nous prendrons comme valeur de l'enthalpie de réaction, celle correspondant à la température moyenne.

8.2 Erreurs dues à l'appareillage.

- 1°) L'erreur sur la valeur de l'intensité traversant la résistance de chauffage est négligeable, étant donnée la grande précision des appareils de mesure.
- 2°) La stabilité des sources de tension est plus sujette à caution, raison pour laquelle dans l'intention d'annuler toutes variations, nous avons pris soin d'utiliser des batteries d'accumulateurs avec un ampérage/heure excessivement élevé, mises sous charge périodiquement et régulièrement par rapport aux expériences et constamment contrôlées.
- 3°) L'erreur sur le temps de calibration s'est révélée être négligeable.
En effet, par rapport à un chronomètre mis gracieusement à notre disposition par la maison LONGINE, nous pouvons affirmer que la reproductibilité et la précision de notre chronomètre électronique est de l'ordre de 1/100 de seconde.
- 4°) L'erreur due au temps d'établissement du courant dans le corps de chauffe, qui selon JOLY et COLL. [78] se situe au environ de 0,25 % pour un temps de calibration de 10 secondes est négligeable pour un temps de calibration supérieur à 100 secondes.
- 5°) Les erreurs dues à l'agitation qui sont totalement négligeables dans notre cas, puisque nous travaillons en différentiel avec un système d'agitation symétrique.
- 6°) Les erreurs dues aux chauffages des solutions par les thermistances sont également négligeables, puisque nous travaillons en différentiel.

8.3 Effets thermiques parasites.

1°) Effets thermiques dus à l'injection.

Au début de la réaction, le choc de l'un des réactifs sur l'autre provoque un dégagement énergétique parasite, qui est négligeable dans notre cas puisque nous travaillons en système différentiel.

2°) Evaporation du liquide calorimétrique.

L'injection des vapeurs contenues dans les seringues d'injection imparfaitement remplies peuvent en traversant les liquides calorimétriques se saturer en vapeurs de ces réactifs, causant ainsi un effet thermique non négligeable, fonction de la chaleur de vaporisation des dits liquides.

La correction est :

$$\frac{V_1 \cdot P_A \cdot \Delta H_V}{V_2 \cdot 760}$$

où : V_1 est le volume des vapeurs injectées.

P_A est la pression de vapeur du liquide calorimétrique.

ΔH_V est la chaleur de vaporisation du liquide calorimétrique

V_2 est le volume molaire d'un gaz à la température de l'expérience.

Dans notre cas cet effet est également négligeable de par le fait de l'ouverture sur 1/3 de leur circonférence des aiguilles des seringues d'injection, permettant ainsi aux vapeurs de ne point traverser les liquides calorimétriques.

3°) Evaporation du liquide d'injection.

Nous n'avons pas à tenir compte de cette correction puisque nous injectons en différentiel

4°) Variation de la pression de vapeur du liquide calorimétrique.

a) Variation due à une fluctuation de température.

Quand la température du liquide calorimétrique varie, la pression de vapeur varie causant un effet de condensation quand la température diminue et un effet de vaporisation quand elle augmente

La correction à apporter est :

$$\frac{\Delta P \cdot V_m}{760 \cdot V_2} H_V$$

où : ΔP est la variation de la pression de

vapeur due à l'élévation de température .

V_m est le volume libre au dessus du liquide réactionnel

V_2 est le volume molaire d'un gaz à la température de l'expérience

H_V est la chaleur de vaporisation du liquide calorimétrique.

Cet effet peut être réduit au maximum en limitant l'élévation de température.

De plus, si la réaction mise en jeu est exothermique, le même effet de vaporisation aura lieu lors du calibrage électrique et si nous prenons garde à mettre en jeu les mêmes quantités de chaleur, aucune correction ne devient nécessaire.

- b) Effet de condensation dû à la mise en solution du liquide d'injection.

Quand une substance est dissoute dans un solvant, la pression de vapeur du solvant va décroître.

Pour une solution idéale, cette pression est donnée par :

$$\frac{P_a}{P_o} = X_{\text{solvant}}$$

où :

P_a est la pression partielle du solvant
après dissolution.

P_o est la pression de vapeur du solvant pur

X est la fraction molaire du solvant.

d'où

$$\frac{P_o}{P_o} - \frac{P_a}{P_o} = 1 - X_{\text{solvant}}$$

d'où

$$\frac{\Delta p}{P_o} = X_{\text{soluté}} \quad (1)$$

Si l'écart à l'idéalité est trop grand, il faut
tracer la courbe :

$$P_a = F (X_{\text{soluté}})$$

D'une manière générale, la correction due à cet effet
de condensation est calculé d'après la formule :

$$\frac{\Delta P \cdot V_m}{760 \cdot V_2} \cdot H_V$$

où V_m est le volume libre au-dessus du liquide réactionnel

ΔP est, soit dérivé de la formule (1), soit déduit de la courbe $P_a = F(X_{\text{soluté}})$.

V_2 est le volume molaire d'un gaz à la température de l'expérience.

H_V est la chaleur de vaporisation du liquide calorimétrique.

Dans notre cas, cet effet de condensation est aussi négligeable puisqu'il est identique dans la cellule témoin et dans la cellule laboratoire.

5°) Contributions thermiques parasites non chimiques.

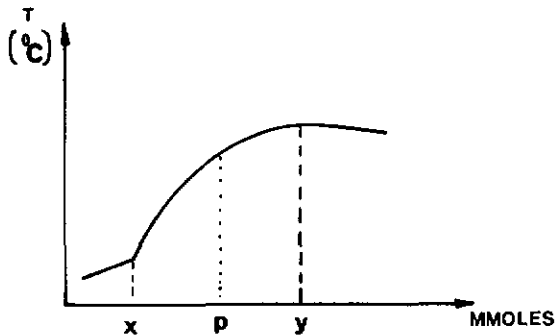
Si nos cellules calorimétriques obéissent à la loi de NEWTON [79], les fuites thermiques sont proportionnelles à la différence de température entre les cellules T_p et leur entourage T_j .

Ce qui nous permet d'écrire :

$$- S_i(C_{pX}) = \frac{dQ_{HL,X}}{dt} = q_{HL,X} = -w - k(T_j - T_X)$$

$$- S_F (C_{Py}) = \frac{dq_{HL,y}}{dt} = q_{HL,y} = w - k (T_j - T_y)$$

si nous prenons en considération le thermogramme :



où :

w et k sont des constantes.

$q_{HL,x}$ et $q_{HL,y}$ sont les fuites thermiques aux points x et y , respectivement les points du début et de la fin de l'addition.

S_i et S_f sont les pentes de la courbe du thermogramme avant et après l'injection.

T_x et T_y sont les températures aux points x et y .

d'où pour n'importe quel point P :

$$q_{HL,P} = -w - k (T_j - T_p)$$

ces trois équations peuvent être combinées de telle façon à ne plus contenir la température de l'entourage des cellules T_j .

$$q_{HL,P} = q_{HL,X} + (q_{HL,Y} - q_{HL,X}) \left(\frac{T_P - T_X}{T_Y - T_X} \right)$$

et si nous prenons en considération tous les points P du thermogramme :

$$Q_{HL,P} = \int_{\theta_x}^{\theta_P} q_{HL} d\theta$$

Pour résoudre cette équation, en lieu et place d'utiliser l'expression analytique de $q_{HL,P}$, on assume [69] habituellement que dans l'intervalle de temps $\Delta\theta$ entre chaque point, q_{HL} est une fonction linéaire du premier ordre par rapport au temps, ce qui nous permet de l'exprimer comme une somme du point $i=0$ au point P :

$$Q_{HL,P} = \sum_{i=0}^P \frac{\Delta\theta_i}{2} (q_{HL,i} + q_{HL,i+1})$$

où : $Q_{HL,P}$ représente la fuite thermique au point P.

$Q_{HL,P}$ représente ainsi la correction à apporter pour chaque point P, si nous voulons tenir compte des fuites thermiques.

Remarquons que dans notre cas, les fuites thermiques au point X sont nulles puisque nous travaillons en système différentiel.

6°) Différence de température entre le réactif injecté et le liquide calorimétrique.

Dans le cas idéal la température entre le réactif injecté T_t et le liquide calorimétrique T_x au début de l'injection, c'est-à-dire au point X, est nulle.

En pratique cela n'est pas le cas et la correction à apporter s'écrit :

$$Q_{TC,P} = (V \rho C_p)_{XP} (T_x - T_t)$$

où : V est le volume du liquide injecté jusqu'au point P.

ρ est la masse volumique du liquide d'injection à la température de l'expérience.

C_p est la capacité calorifique du liquide d'injection à la température de l'expérience.

T_t est la température du réactif injecté.

T_X est la température initiale du liquide calorimétrique.

$Q_{TC,P}$ est la chaleur de correction au point P.

Dans notre cas, cette correction est négligeable grâce au système différentiel.

7^o) Chaleurs de dilution du réactif injecté et du liquide calorimétrique.

Le réactif injecté étant grâce au système différentiel dilué simultanément dans la cellule témoin et dans la cellule laboratoire, cela nous permet de nous affranchir pratiquement de l'effet thermique parasite lié à la dilution de ce réactif.

Il n'est pas possible de compenser l'effet thermique lié à la dilution du liquide calorimétrique.

Il sera déterminé dans chaque cas à l'aide du même appareillage et dans les mêmes conditions.

8^o) Contributions parasites dues à d'autres réactions.

Si d'autres réactions que celles qui nous intéressent prennent part à la réaction, leurs contributions énergétiques :

$$\sum_1^R \Delta H_R \Delta n_R$$

doivent être soustraites de la chaleur expérimentale mesurée.

9.D ETUDE D'UNE SUBSTANCE ETALON : LE TRISHYDROXYMETHYL AMINOMETHANE.

9.1 Introduction

Le trishydroxyméthylaminométhane répond bien aux conditions exigées d'une substance étalon en calorimétrie de solution :

- La réaction d'étalonnage doit consister en un mélange d'un réactif, pesé avec précision, avec un très grand volume de liquide.
- Le liquide doit être de préférence de l'eau. (faible tension de vapeur et facile à purifier.)
- La réaction doit être rapide et surtout complète.
- La variation de température ne doit pas être trop grande.
- La variation de capacité calorifique de la réaction doit être faible.
- L'enthalpie de réaction doit être assez grande afin de ne pas utiliser trop de produit.
- Aucun gaz ne doit se dégager au cours de la réaction.
- La variation de volume du liquide au cours de la réaction doit être faible, ainsi que la variation de la tension de vapeur au dessus du liquide.
- La substance standard doit être pure et facilement purifiable.
- Elle ne doit pas réagir avec la vapeur d'eau et le

gaz carbonique de l'atmosphère.

De plus la titration du trishydroxyméthylaminométhane par l'acide chlorhydrique dilué ne cause aucune variation de la force ionique de la solution selon [B0].

Nous avons donc entrepris l'étude de la réaction du trishydroxyméthylaminométhane (THAM) sur de l'acide chlorhydrique dilué dans le but de vérifier notre appareillage.

9.2 Résultats.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau I.

Le THAM étant injecté simultanément dans la cellule laboratoire et dans la cellule témoin, cela nous permet de nous affranchir pratiquement de l'effet thermique parasite lié à la dilution de ce réactif.

Pour l'effet thermique lié à la dilution de l'acide chlorhydrique initialement dans la cellule laboratoire, nous avons observé en injectant du solvant dans les mêmes conditions que le THAM, qu'il n'était pas décelable par le système détecteur utilisé dans les conditions adoptées.

Tableau I : Enthalpies molaires ΔH_s de solution du trishydroxyméthylaminométhane (aq.) dans 50 ml d'HCl 1,812 M (aq.) à 25 °C.

Volume d'injection ml	Masse de THAM inj. g	ΔH_s mesuré j
0,49390	0,09997	39,776

0,47200	0,08677	34,375
0,46672	0,09163	35,741
0,47096	0,09751	37,423

ΔH_s molaire	ΔH_s molaire moy.	Ecart type
j	j	
48197,738		
47989,814	47482,177	776,089
47250,781		
46490,373		

La moyenne et l'écart type ont été déterminés à l'aide du programme, pour statistiques à une seule variable, pré-programmé dans notre machine à calculer TFXAS INSTRUMENTS Ti 58.

9.3 Discussion.

La valeur moyenne obtenue ΔH_s moyen = 47482 ± 770 joules est en excellent accord avec les résultats de WILSON et SMITH [80].

B. EXPERIMENTATION D'UN COMPOSE ORGANOMETALLIQUE
A BASSE TEMPERATURE

10.0 ETUDE THERMIQUE DE LA FORMATION DU COMPLEXE
PYRIDINIQUE DU TETRABENZYLITANE A PARTIR DE SA
SOLUTION ETHEREE A -20°C

10.1 Introduction.

Dans le but d'expérimenter un composé organométallique à basse température, notre choix s'est porté tout naturellement sur le tétrabenzyltitane.

Nous avons vérifié avec ce composé : l'absence de dépôt dans le calorimètre, la symétrie à basse température et finalement nous avons enregistré le thermogramme lors de l'addition continue d'une solution étherée de pyridine sur du tétrabenzyltitane en solution dans de l'éther.

10.2 Etude de la formation de dépôts

Nous pouvons affirmer que la technique mise au point (voir partie expérimentale) pour la préparation des solutions étherées de tétrabenzyltitane correspond parfaitement à notre attente puisque sur huit essais successifs nous n'avons constaté la formation d'aucun dépôt dans notre calorimètre.

10.3 Etude de la symétrie

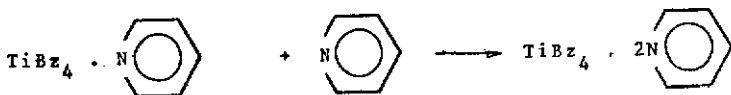
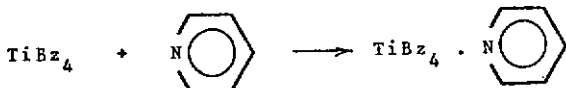
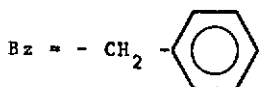
En vue de tester notre calorimètre avec un composé organométallique à basse température, nous avons injecté à 20°C une solution étherée de tétrabenzyltitane sur une

solution éthérée de pyridine, la cellule témoin contenant également cette dernière solution et vice versa. L'absence de déviation du zéro de notre système de détection confirme le parfait fonctionnement de notre appareil.

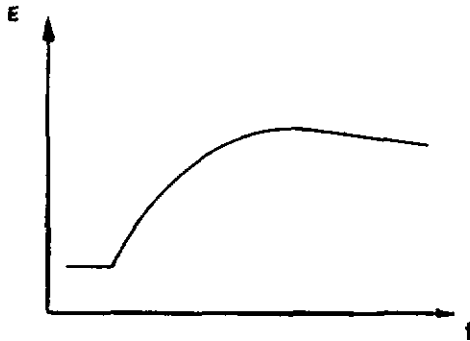
10.4 Etude du complexe pyridinique du tétrabenzyltitane à - 20°C.

Nous avons effectué l'injection continue de pyridine diluée dans de l'éther diéthylique sur une solution éthérée de tétrabenzyltitane .

Equations :



et enregistré le thermogramme :



cù: E est l'élongation proportionnelle au déséquilibre du pont de WHEATSTONE.

t est le temps proportionnel au nombre de moles injectées.

à une sensibilité de $1 \text{ K}\Omega$ sur l'échelle des μV avec une vitesse de déroulement du papier de 60 mm/min . et une tension aux bornes des thermistances de $0,063 \text{ V}$.

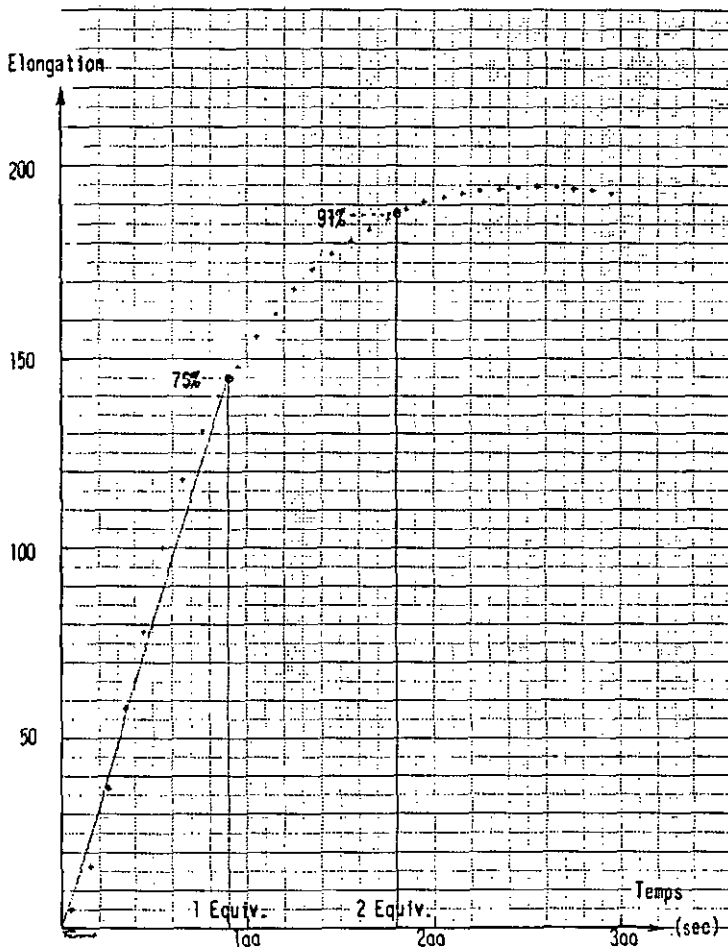
Tableau des résultats: Injection continue de 2,6111 mmoles de pyridine dans 9,99 ml d'éther sur 0,955 mmoles de tétrabenzyltitane dans 23,385 ml d'éther à la vitesse de 3,6 mm/min. à - 20°C.

Temps d'inj. s	Pyridine inj. mmoles	Volume inj. ml	Elongation mm
5	0,55365	0,21182	4,9
15	0,16609	0,63547	16,0
25	0,27682	1,05912	36,8
35	0,38755	1,48277	57,8
45	0,49828	1,906042	78,0
55	0,60901	2,33007	100,0
65	0,71974	2,75372	117,6
75	0,83047	3,17737	130,2
85	0,94120	3,60101	140,0
95	1,05193	4,02466	147,6
105	1,16266	4,44831	155,0
115	1,27339	4,87196	161,7
125	1,38412	5,29561	168,1
135	1,49485	5,71926	173,0
145	1,60558	6,14290	177,2
155	1,71631	6,56656	180,5
165	1,82704	6,99020	183,6
175	1,93777	7,41385	186,3
185	2,04850	7,83750	188,6
195	2,15923	8,26115	190,6
205	2,26996	8,68480	191,7
215	2,38069	9,10845	192,7
225	2,49142	9,53210	193,5
235	2,60215	9,95575	193,7
245	2,71288	10,37940	194,1
255	2,82361	10,80304	194,2

10.5 Discussion

Au vu de ces résultats, nous pouvons confirmer l'existence d'un composé de coordination entre la pyridine et le tétrabenzyltitane à -20°C .

D'autre part en reportant l'élongation en fonction du nombre d'équivalents de pyridine ajoutés lors de la mesure entre la pyridine et le tétrabenzyltitane à -20°C :



nous voyons que les 75 % de la chaleur de complexation sont émises à l'addition du premier équivalent de pyridine.

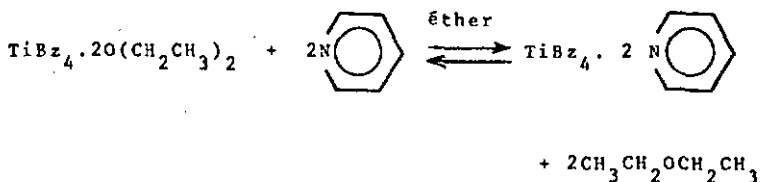
Par ailleurs, les points d'observation presque complètement sur une droite indiquent (voir figure) une très grande valeur de la constante d'équilibre.

Après l'addition du deuxième équivalent de pyridine, 97 % de la chaleur de complexation ont été produit, indiquant à nouveau une très grande valeur de la constante d'équilibre.

Ces résultats sont plus prometteurs que prévu puisque dès la connaissance des différentes capacités calorifiques, il suffira d'examiner les incréments d'enthalpies molaires correspondant à l'addition d'un et de deux équivalents de pyridine sur le tétrabenzyltitane en solution dans l'éther pour savoir si nous avons l'équilibre :



ou l'équilibre :



C. CONCLUSION

Nous pouvons affirmer que notre calorimètre différentiel à injection a passé brillamment tous les tests démontrant qu'il est parfaitement adapté aux recherches de notre département sur les composés organométalliques à basses températures.

Les résultats obtenus avec la substance étalon sont en excellent accord avec la littérature. En outre, les tests à basse température avec le tétrabenzyltitane dépassent nos prévisions.

Nous devons avouer cependant que le travail avec notre calorimètre exige beaucoup de patience, de minutie, d'intérêt et de volonté.

Notons que nous n'avons accepté de prendre un thermogramme en considération que lorsque trois thermomètres, un placé près de la porte, un près de l'appareillage et un près des fenêtres n'indiquaient aucune variation de la température ambiante.

Conditions que nous avons pu remplir que par temps fortement couvert, pluies régulières ainsi que neige et brouillard uniformes.

L'idéal serait de thermostatiser la salle, ce qui nous aurait dispensé d'attendre vainement l'équilibre thermique entre le chauffage de la salle, l'échauffement dû aux appareils et la température extérieure.

Finalement, il est encore possible d'envisager des améliorations à notre appareillage, comme par exemple :

- argenter intérieurement le mini tube de verre pyrex supportant le corps de chauffe.

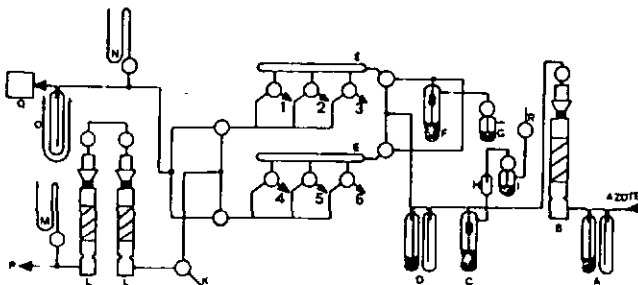
- monter un système de niveaux fixe sur le calorimètre dans le but de faciliter le réglage du parallélisme d'injection.
- améliorer les blocs thermostatique et la thermostatisation
- etc...

PARTIE EXPERIMENTALE

11.0 SYNTHÈSE DES COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES.

11.1 Introduction

Vu l'extrême sensibilité des composés organométalliques face à l'air et à l'humidité, nous avons effectué toutes nos manipulations sous contre-courant d'azote 50 de chez CARBA, séché sur P_2O_5 et distribué au moyen du système suivant :



A, D : barboteurs.

B, L : tours de séchage (P_2O_5).

C, F : soupapes à mercure.

E_{1, 2} : tubes de distribution.

- 1, 2, ... : tubulures raccordées aux appareils.
- G, I : compte-bulles.
- K : réserve.
- M, N : manomètres
- O : piège à azote liquide.
- P : trompe à eau.
- Q : pompe à huile.
- R : robinet permettant d'établir une surpression.
- H : chicane.

Après chaque ouverture sous contre-courant d'azote, les appareillages contenant ou non des solutions chimiques sont mis quelques instants sous vide, dans le but d'éliminer toutes les traces de contamination dues aux manipulations.

Les réactions proprement dites sont effectuées sous atmosphère sèche d'azote, l'appareillage étant placé sous vide pendant 24 heures, étuvé au foehn ou directement au chalumeau selon les parties puis purgé 5 fois 15 minutes avant l'emploi.

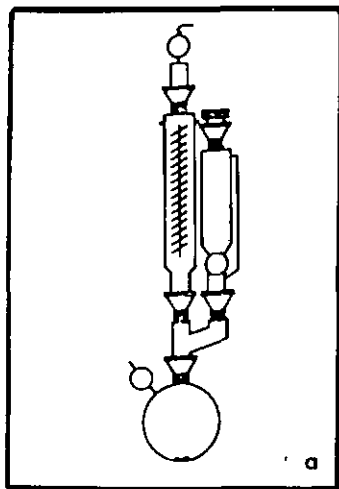
Tous les produits, solvants et solutions sont conservés sous atmosphère sèche d'azote.

La verrerie est dégraissée au tétrachlorure de carbone à chaud, traitée au mélange chromique, lavée soigneusement au détergent, rincée soigneusement à l'eau bouillante,

plusieurs fois à l'eau désionisée distillée et finalement au méthanol purum distillé de chez SIEGFRIED, avant d'être séchée à 120 °C pendant une nuit, et les montages sont effectués avec une verrerie encore chaude.

Remarques : Les synthèses données ci-après sont des expériences typiques.

11.2 Préparation du chlorure de benzylmagnésium.



Dans un ballon de 1 litre, 1 col rodage 29, surmonté d'un tube en Y rodé muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant spiralé (appareillage a) contenant une atmosphère sèche d'azote, nous plaçons 262 mmoles de tournures de magnésium (note 1).

A l'aide de l'ampoule à brome nous introduisons, sous agitation magnétique, une solution de 250 mmoles de chlorure de benzyle (note 2) dans 50 ml d'éther (note 3).

Après adjonction de 5 ml de ce mélange, nous attendons les premiers signes de réaction, puis nous réglons l'addition de façon à maintenir l'ébullition de l'éther

Pour compléter la réaction nous chauffons encore le mélange réactionnel sous agitation pendant 120 minutes.

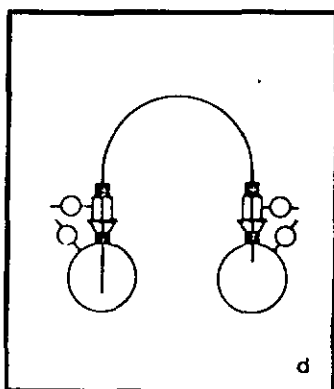
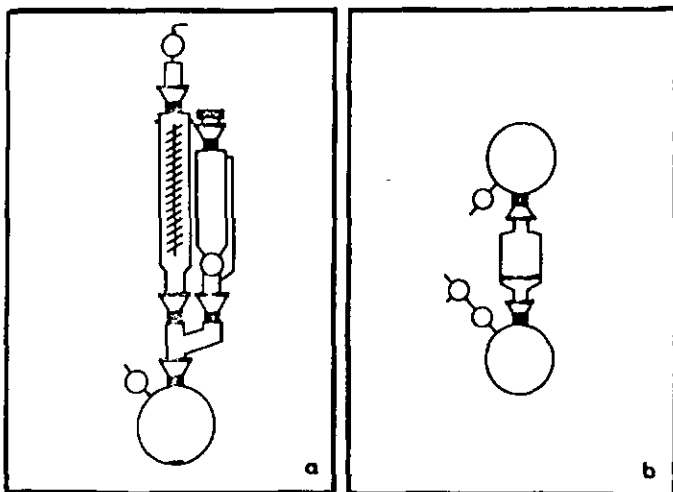
La solution ainsi obtenue est foncée et contient le magnésium en excès.

note 1 : Le magnésium, produit purum de chez FLUKA, fraîchement tourné, a été dégraissé à chaud, soigneusement rincé à l'éther bidistillé avant d'être séché sous vide à 40 °C pendant 48 heures.

note 2 : le chlorure de benzyle, produit purum de chez SIEGFRIED, a été dégazé par barbottage d'azote sec, distillé sous azote sec à l'aide d'une colonne VIGREUX de 15 cm, puis séché sur tamis moléculaire de chez FLUKA, type 4 A et redistillé sous azote sec.

note 3 : L'éther, produit purum de chez SIEGFRIED, a été purifié et séché sous azote selon l'ORGANIRUM [70] excepté que nous l'avons préalablement dégazé par barbottage d'azote sec et que nous l'avons chauffé à reflux sous atmosphère d'azote sèche avec chaque agent de dessiccation et ce pendant une demi-journée.

11.3 Préparation du dibenzylmagnésium.



Nous diluons la solution brute de chlorure de benzylmagnésium à 800 ml avec de l'éther, avant d'y ajouter 250 mmoles de dioxanne (note 1) dans 50 ml d'éther. (appareillage a).

Cette adjonction est effectuée sous violente agitation.

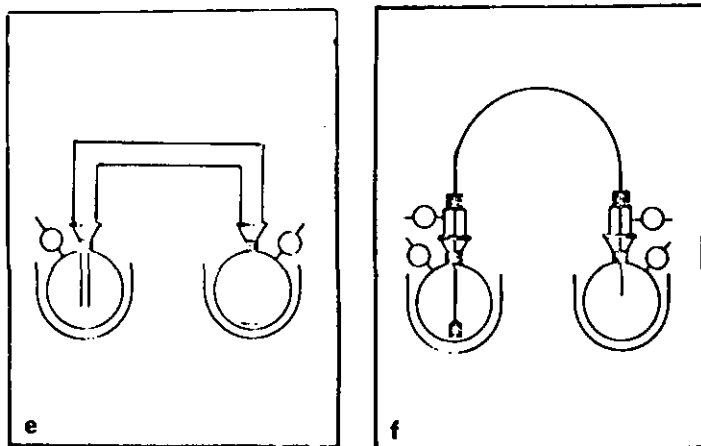
Nous rendons la réaction aussi complète que possible par agitation vigoureuse pendant 2 heures, avant de décanter la solution pendant 24 heures et de la filtrer sur un filtre en verre fritté de porosité G3. (appareillage b).

La solution ainsi obtenue est parfaitement limpide et contient de 50 à 70 mmoles de diorganomagnésien, ce qui représente un rendement moyen de 45 %.

Elle est analysée par l'intermédiaire d'un aliquot. (appareillage d).

note 1 : Le dioxanne, produit purum de chez FLUKA, a été purifié et séché sous azote sec selon l'ORGANIKUM [70] excepté que nous l'avons préalablement dégazé par barbottage d'azote sec et chauffé à reflux sous atmosphère d'azote sèche avec chaque agent de dessiccation pendant une demi-journée.

11.4 Changement de solvant



Les diorganomagnésiens préparés selon 11.3 sont en solutions étherées.

Pour la préparation des composés tétraorganiques du titane en milieu apolaire, il convient de remplacer l'éther par du n-pentane (note 1).

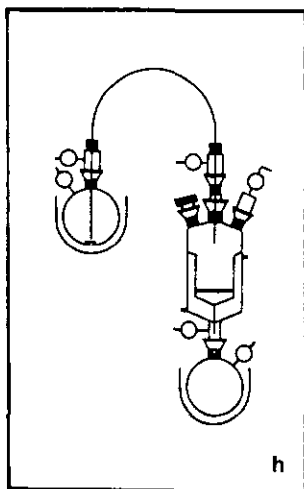
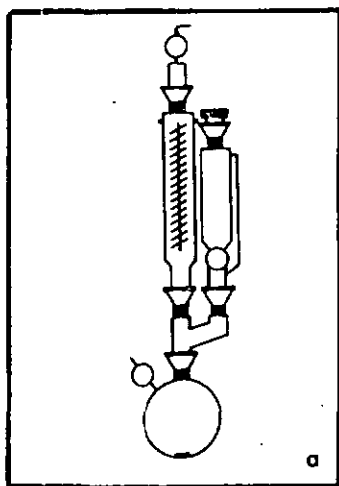
Nous avons tout d'abord éliminé l'éther aux trois-quarts par distillation sous vide à température ambiante et finalement nous avons éliminé le reste par filtration (appareillages e et f) après refroidissement à -20°C de la solution pendant 3heures suivie de trois lavages également à -20°C au pentane.

Le résidu blanc ainsi obtenu est séché pendant 120 minutes à 35°C sous 0,02 Torr.

Il a toujours été exempt d'halogènes.

note 1 : Le pentane, produit purum de chez SIEGFRIED a été purifié et séché sous azote sec selon l'ORGANIKUM [70] excepté que nous l'avons préalablement dégazé par barbotage d'azote sec et que nous l'avons chauffé à reflux sous atmosphère d'azote sèche avec chaque agent de dessiccation pendant une demi-journée.

11.5 Préparation du tétrabenzyltitane



A 54,5 mmoles de dibenzylmagnésium nous ajoutons 16 ml (154 mmoles) d'éther et 100 ml de n-pentane.

A cette suspension agitée magnétiquement et refroidie (température du cryomat = - 20 °C, système circulatoire enclenché en même temps que l'addition, appareillage a), nous additionnons, goutte à goutte pendant une demi-heure, 2,8 ml (25,5 mmoles) de tétrachlorure de titane (note 1) en solution dans 50 ml de n-pentane.

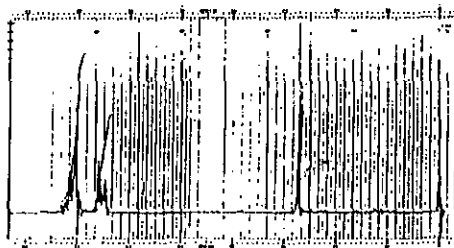
Après 2 heures de réaction à - 20 °C, nous filtrons (appareillage h) et lavons 2 fois avec 25 ml de n-pentane froid.

La solution contient 10 mmoles de tétrabenzyltitane, soit un rendement de 36 %.

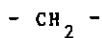
Pour cristalliser, nous évaporons à sec, lavons avec 2 fois 20 ml de n-pentane froid, extrayons avec 200 ml de n-pentane à température ambiante et nous refroidissons très lentement cette solution à - 30 °C, 2,5 g (6 mmoles) de tétrabenzyltitane cristallisent, soit un rendement de cristallisation de 22 %.

note 1 : Le tétrachlorure de titane , produit puriss de chez FLUKA, a été utilisé sans autre traitement.

Spectre RMN du tétrabenzyltitane :

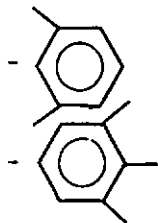


Attributions	Multillicité	Déplacements chimiques ppm
--------------	--------------	-------------------------------



singulet

2,7



multiplet

6,55

multiplet

7,1

12.3 PREPARATION DES REACTIFS ET SOLUTIONS.

12.1 Préparation de la pyridine.

Nous avons purifié et séché la pyridine, produit purum de chez SIEGFRIED, sous atmosphère sèche d'azote selon L'ORGANIKUM [70], puis nous l'avons mise sur tamis moléculaire de chez FLUKA, type 4A, nous l'avons distillée et conservée selon les méthodes habituelles de travail sous azote.

12.2 Préparation de la solution aqueuse de trishydroxyméthylaminométhane (THAM).

Nous avons dissous le THAM, produit pour analyse de chez FLUKA, après séchage à poids constant à 100 °C et pesée sur balance analytique, dans de l'eau saturée d'azote désionnisée, bidistillée et l'avons conservé selon les méthodes habituelles de travail sous atmosphère sèche d'azote en évitant tous contre-courants, afin de minimiser toute évaporation.

12.3 Préparation de la solution aqueuse d'HCl diluée.

Nous avons préparé les solutions aqueuses d'HCl diluées par dissolution d'HCl gazeux, séché par barbotage dans une solution d' H_2SO_4 pour analyse de chez FLUKA, dans de l'eau désionnisée, bidistillée et les avons conservées selon les méthodes habituelles de travail sous atmosphère sèche d'azote en évitant tous contre-courants, afin de minimiser toute évaporation.

Nous avons titré cette solution après thermostatisation pendant 3 heures et nous avons ramené sa concentration à la valeur désirée par adjonction d'eau désionnisée, bi-

distillée, également thermostatisée.

12.4 Préparation des autres solutions.

Nous avons préparé et conservé les autres solutions selon les méthodes de travail habituelles [15] sous atmosphère sèche d'azote

13.0 METHODES ANALYTIQUES.

13.1 Introduction.

Les solutions d'organométalliques sont traitées sous agitations à froid (Mg : 0 °C / Ti : - 30 °C) et sous atmosphère d'azote par un volume, mesuré après prélèvement des aliquots nécessaires aux dosages, au moyen d'une solution aqueuse d'acide sulfurique n.a. à 5 %, dégazée préalablement sous vide suivi d'un barbotage d'azote.

Dès que les phases aqueuse et organique sont limpides, nous dosons le ion Ti^{3+} par prélèvement direct dans la couche aqueuse.

Nous déterminons ensuite les autres ions et finalement les molécules organiques dans la phase organique au moyen de la chromatographie en phase gazeuse.

13.2 Dosage du titane trivalent.

Le titane III est déterminé par oxydimétrie à l'aide d'une solution de chlorure ferrique de normalité connue en présence de thiocyanate d'ammonium comme indicateur.

En effet celui-ci forme un complexe coloré avec le fer III, dont l'apparition coïncide avec le point d'équivalence de la titration.

Ce dosage peut être faussé par la présence de titane II, cependant nous devons noter que nous n'avons jamais constaté une coloration verte de nos hydrolysats, indiquant la présence de ce métal bivalent.

Par ailleurs, nous n'avons jamais pu mettre en évidence du titane III dans nos hydrolysats de tétrabenzyltitane cristallisé.

13.3 Dosage du titane total.

Nous avons tout d'abord dosé le titane total par absorption atomique dans les laboratoires du Professeur KUBLER de l'Institut de Cécologie.

Cependant après examen des résultats obtenus, nous devons admettre, que si la sensibilité de cette méthode est supérieure à celle de la détermination classique par colorimétrie, les précisions quant à elles sont identiques, de ce fait nous sommes revenus à la méthode colorimétrique.

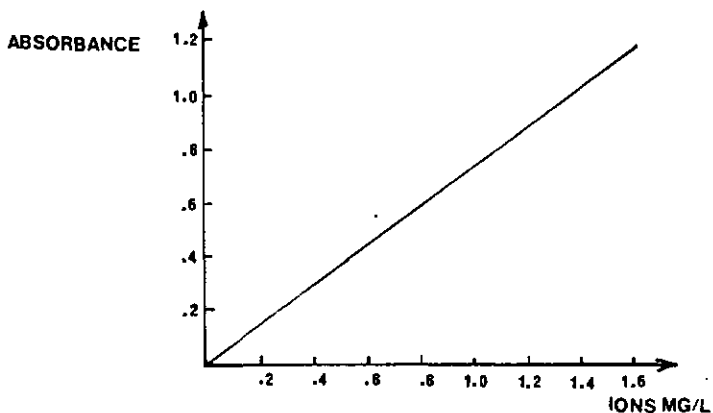
Le ion Ti^{4+} forme un complexe jaune avec l'eau oxygénée en milieu sulfurique, que nous pouvons mettre à contribution pour doser le titane total, si nous prenons la précaution d'oxyder le titane réduit par l'acide nitrique.

Pour cela nous mesurons l'absorption du complexe à 405 nm [81].

Un étalonnage préalable étant effectué sur la base de solutions de titane de concentrations croissantes préparées à partir d'une solution commerciale titrisol MERCK.

Nous avons effectué nos mesures sur un appareil PERKIN-ELMER 402.

Courbe d'étalonnage du Ti^{4+} :



13.4 Dosage du magnésium.

Nous avons déterminé le magnésium par titration complexométrique selon RIDERMANN et SCHWARZENBACH [82] en présence d'un indicateur, le noir d'ériochrome T.

Il importe cependant d'éliminer quantitativement le titane tétravalent qui gêne cette analyse, en le filtrant après l'avoir précipité à PH 6 à l'acétate d'ammonium.

Afin que l'élimination du titane soit complète, il convient tout d'abord de traiter les solutions à analyser à l'acide nitrique pour oxyder les formes réduites du titane.

13.5 Dosage des halogénures.

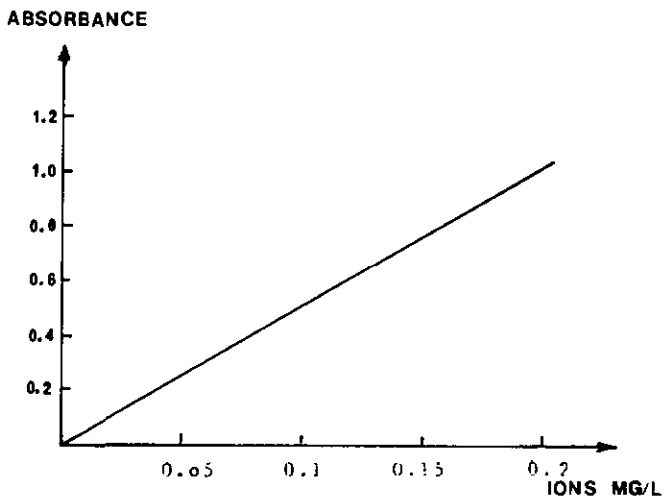
Nous avons dosé les ions halogénures par potentiométrie à l'aide d'une solution de nitrate d'argent et d'un potentiomètre METROHM F 396 B muni d'une électrode d'argent combinée du type METROHM EA 246.

13.6 Dosage des amines aromatiques.

Nous avons dosé le cation pyridinium par spectrophotométrie UV en mesurant son absorption à 256 nm à l'aide d'un appareil PERKIN-ELMER 402.

$$\epsilon_{\text{pyridine}} = 5204$$

Courbe d'étalonnage du cation pyridinium :



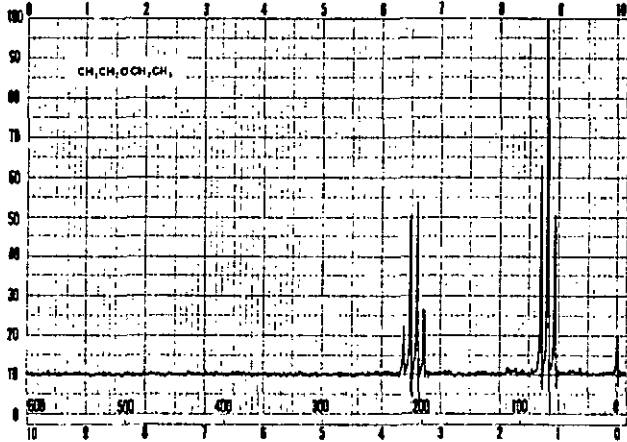
13.7 Dosage de l'éther.

Nous avons pensé doser l'éther après séchage de la phase organique sur tamis moléculaire de chez FLUKA, type 4 A, par spectrophotométrie de résonance magnétique nucléaire à l'aide d'un spectromètre VARIAN A 200.

Le toluène lui-même, dosé par chromatographie en phase gazeuse avant le séchage de la phase organique, servirait de substance de référence.

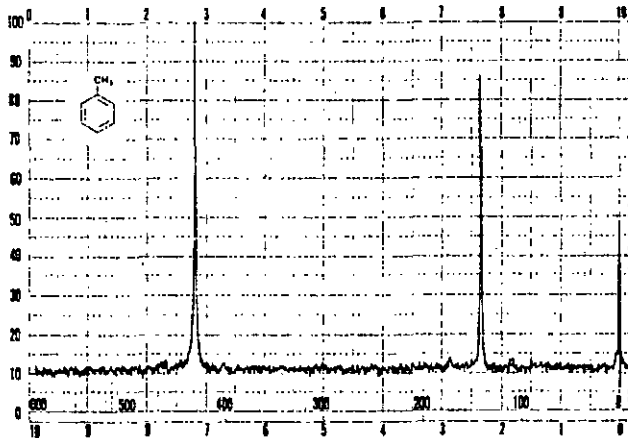
Le singulet à 7,20 ppm pour le toluène et le quadruplet à 3,35 ppm pour l'éther seraient pris comme signaux de référence.

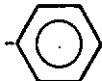
Spectre RMN de l'éther :



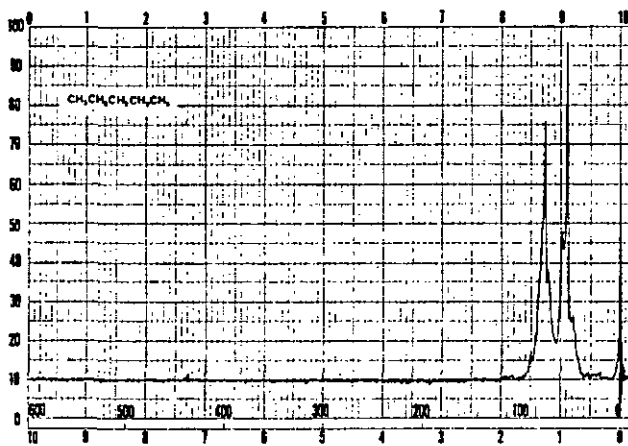
Attribution	Multiplicité	Déplacements chimiques ppm
-CH ₃	triplet	1,20
-O-CH ₂ -	quadruplet	3,35

Spectre RMN du toluène :



Attributions	Multiplicité	Déplacements chimiques ppm
- CH ₃	singulet	1,35
	singulet	7,20

Spectre RMN du n-pentane :



Attributions	Multiplicité	Déplacements chimiques ppm
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	multiplet	0,6 - 1,5

13.8 Dosage du toluène .

Nous avons dosé le toluène par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un appareil PERKIN-ELMER 900

Ordinateur : PERKIN-ELMER sigma 10 B avec enregistreur.

Détecteur : ionisation de flamme.

Gaz vecteur : N₂

Colonne : polyéthylèneglycol 1500, 13 % sur célite, longueur = 2 m, diamètre = 2mm.

Températures : colonne = 125 °C.
bloc d'injection = 150 °C.
tubulure = 150 °C.

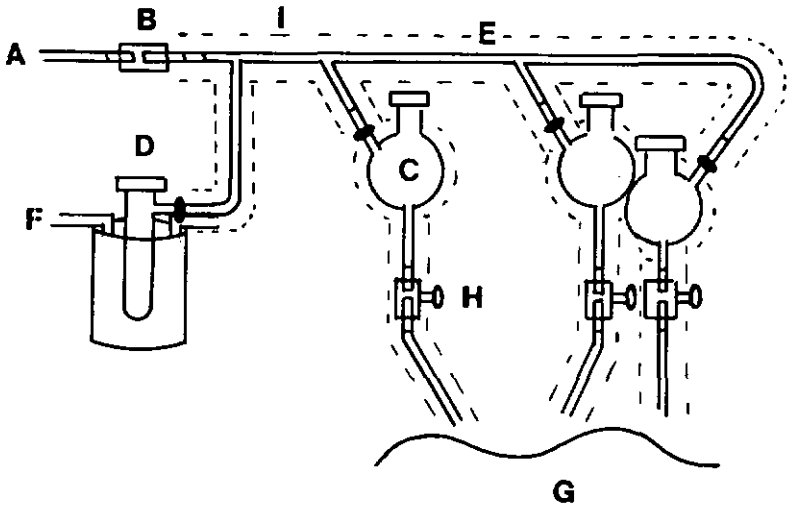
Débit d'azote : 27 ml/min.

Temps de rétention : 1' 25'' pour le toluène.
2' 35'' pour le p-xylène (témoin).

14.0 MANIPULATIONS CALORIMETRIQUES

14.1 Charge du calorimètre. (cas du THAM).

Après avoir mis sous vide le calorimètre pendant 48 heures, nous le plaçons sous atmosphère sèche d'azote puis nous le saturons avec de la vapeur d'eau à 25 °C pendant une nuit avant de le charger sans contre-courant d'azote grâce au montage suivant :



A : ligne à vide.

B : système gyrolok de chez MATKEMI monté sur des joints verre - métal de chez WIDMER, d'un diamètre de 6 mm.

C : ballons tubulés avec clés pour le vide de chez WIDMER, volume 250 ml.

D : schlenk tubulé avec clé pour le vide de chez WIDMER, volume 250 ml.

E : ligne en PVC pour le vide de chez MARIOTTI, diamètre intérieur 8 mm.

F : thermostat circulaire LAUDA.

G : calorimètre.

H : robinets pour le haut vide de chez AIR LIQUIDE.

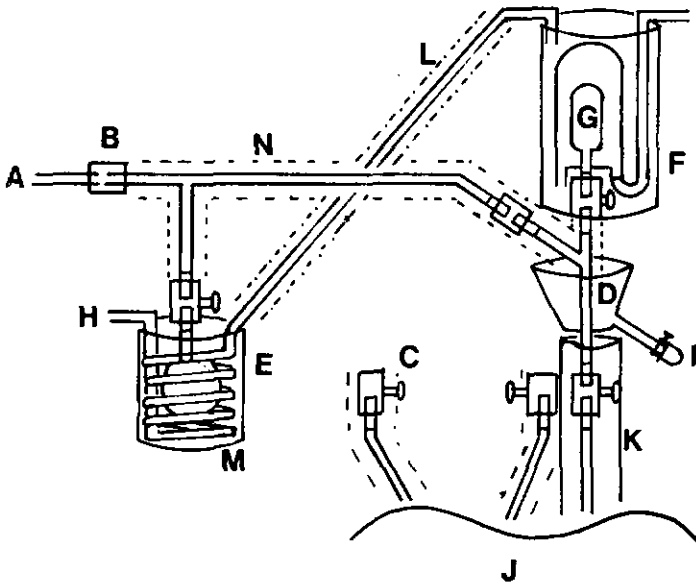
I : isolation en mousse de polyuréthane ou amiante.

Ordre de charge : Les deux cellules calorimétriques, puis les seringues d'injection.

L'ensemble est ensuite thermostatisé pendant 48 heures, et le zéro des appareils n'est ajusté que lorsque toutes les températures sont stables, y compris celle de la salle de mesure, ce qui nous conduit certaines fois à un temps de stabilisation de 3 ou 4 jours.

14.2 Charge du calorimètre. (cas des organométalliques).

Après avoir mis sous vide le calorimètre pendant 48 heures, nous le saturons pendant une nuit avec les vapeurs du solvant à température de travail avant de le charger grâce au montage suivant :



A : ligne à vide.

B : système gyrolok de chez MATKEMI monté sur des joints verre - métal de chez WIDMER, diamètre 6 mm.

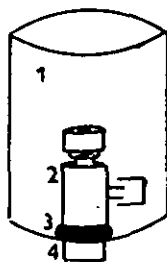
C : vannes de chez AIR LIQUIDE pour le haut vide.

D : tube en Y avec réservoir pour azote liquide muni d'un écoulement et de joints verre - métal de chez WIDMER.

E : becher en polypropylène de chez SEMADENI rempli de méthanol.

F : becher en polypropylène de chez SEMADENI percé d'un orifice permettant le montage étanche d'une vanne de chez AIR LIQUIDE.

L'étanchéité est assurée à l'aide d'un joint o-ring de chez RUBELI GUIGOZ.



1) becher

2) vanne

3) o-ring

4) système gyrolok de la vanne.

G : cellule de charge munie d'une double membrane thermostatique et d'un joint verre-métal de chez WIDMER montée sur une vanne pour le haut vide de chez AIR LIQUIDE.

H : système circulatoire d'un cryomat LAUDA K 50 W.

I : fermeture en caoutchouc avec bride.

J : calorimètre

K : mousse fendue diamétralement sur une moitié, préalablement plongée dans la cuve réfrigérante d'un cryomat LAUDA K 50 W et mise en place encore imbibée de liquide réfrigérant quelques minutes seulement avant l'opération de charge.

L : tube en silicone isolé avec une gaine en mousse de polyuréthane de chez INSTRUMENTS CESELSCHAFT.

M : échangeur de chaleur.

N : isolation en mousse de polyuréthane.

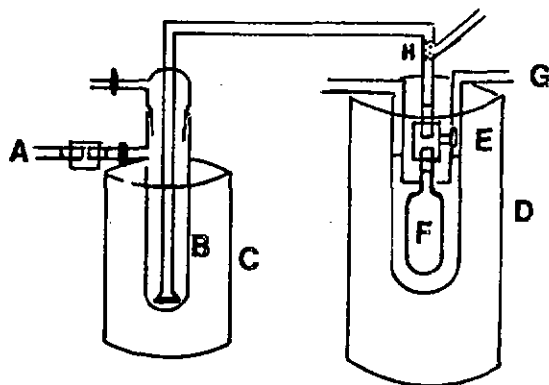
Ordre de charge : l'organométallique est chargé en dernier

L'ensemble est ensuite thermostatisé pendant 24 heures.

14.3 Remplissage des cellules de charges.

Toutes les solutions calorimétriques sont dégazées sous vide plusieurs fois après congélation dans un bain d'azote liquide suivi d'un réchauffement jusqu'à liquéfaction prête au montage ci-dessous.

Ensuite, préalablement au remplissage les solutions d'organométalliques sont refroidies à 10°C au dessous de la température de travail pendant une nuit, afin d'éviter tous phénomènes de dépôt pendant la mesure, puis filtrées.



A : ligne à vide.

B : schlenk contenant la solution calorimétrique.

C : vase DEWAR contenant de l'azote liquide.

D : déplacement du bain C en D créant une différence de pression conduisant au remplissage de la cellule de charge F préalablement mise sous vide par ouverture de la vanne E après dégazage de la solution B.

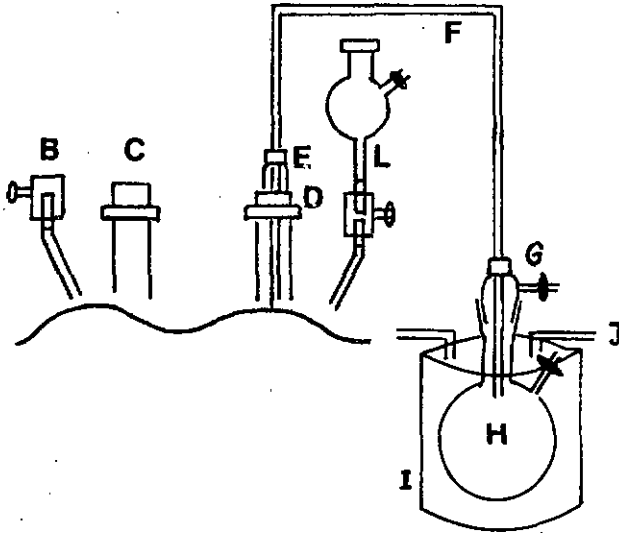
E : vanne de chez AIR LIQUIDE pour le haut vide montée par système gyrolok sur des joints verre - métal de chez WIDMER.

F : cellule de charge munie d'une double membrane thermostatique.

G : cryomat LAUDA K 50 W.

H : laine de verre.

14.4 Prélèvement des solutions calorimétriques .



A : ligne à vide.

B : vanne pour le haut vide de chez AIR LIQUIDE.

C : bouchon en caoutchouc.

D : bouchon en caoutchouc percé.

E : fermeture SDVIEREL.

F : tube en téflon.

G : Sovierel tubulé.

H : ballon tubulé.

I : bain de méthanol à - 30 °C.

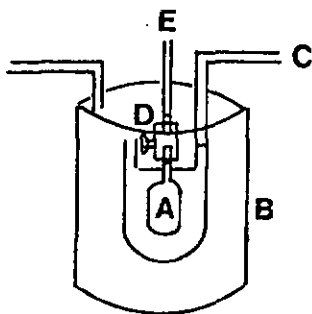
J : cryomat de chez LAUDA k 50 W.

Nous effectuons l'hydrolyse par L à l'aide de portions 40 ml d' H_2SO_4 p.a. à 5 % dégazées, suivies d'un rinçage des tubulures d'amenées avec 20 ml d'eau désionisée, bidistillée et dégazée.

Après chaque addition, nous attendons quelques heures avant de siphonner, afin de rendre l'hydrolyse des restes du liquide calorimétrique aussi complète que possible.

14.5 Détermination du volume des liquides calorimétriques.

Le volume des solutions des cellules calorimétriques est déterminé par pesée de la cellule de charge avec sa vanne de chez AIR LIQUIDE après remplissage avec de l'éthanol puriss de chez FLUYA à la température des mesures



A : cellule de charge.

B : vase DEWAR.

C : cryomat de chez LAUDA.

D : vanne pour le haut vide de chez AIR LIQUIDE.

E : amenée d'éthanol + ligne à vide.

la masse volumique de l'éthanol étant obtenue à partir de l'équation de TIMERMANS :

$$\rho_x = 0,80626 - 0,000845 x + 0,00000029 x^2$$

où X = température de travail.

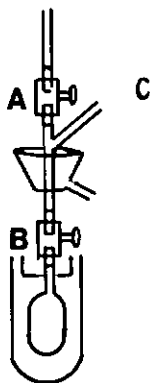
Notons que cette équation n'est valable que pour un domaine de travail inférieur à 0 °C.

14.6 Détermination des volumes d'injection.

Les volumes des solutions injectées sont déterminés en connaissant leur concentration par la prise d'un aliquot calibré à la température de travail selon 17.3 et par dosage des liquides calorimétriques après injection.

14.7 Reproductibilité des solutions calorimétriques.

La reproductibilité des solutions de charge du calorimètre a été réalisée par le réemploi des solutions mères à l'aide du montage suivant :



A : vanne pour le haut vide de chez AIR LIQUIDE.

B : cellule de charge.

C : ligne à vide.

14.8 Relation entre le temps et le volume d'injection.

Nous avons déterminé expérimentalement à 25 °C la relation entre le temps d'injection et le volume d'injection en mesurant la masse d'eau injectée en fonction du temps.

Tableau : Temps / masse d'eau injectée à 25 °C, seringue de droite.

Temps d'injection [s]	Masse d'eau injectée à 25 °C. [g]
471,55	19,94094
473,28	20,01340
469,42	19,85077
471,33	19,93164
472,63	19,98611
470,58	19,89932
471,79	19,95079
479,99	20,29745
474,58	20,06877
469,72	19,86326
471,19	19,92532

Temps total d'injection = 5196,06 s

Masse totale d'eau injectée = 219,7277 g

D'où nous déduisons facilement le volume par seconde d'injection à 25 °C : 0,04241 ml, si nous prenons la valeur de 0,9970479 g/ml comme masse volumique de l'eau à 25 °C.[83] .

Cette relation à toute autre température est déterminée en tenant compte du coefficient de dilatation du verre pyrex employé qui est de $3,2 \cdot 10^{-6}$.

Tableau : Temps / masse d'eau injectée à 25 °C, seringue de gauche.

Temps d'injection	Masse d'eau injectée à 25 °C.
s	g
472,83	19,99277
470,58	19,89783
467,77	19,77901
491,25	20,77195
474,73	20,07381
476,72	20,15736
471,26	19,92679
468,90	19,82719
472,59	19,98282
468,36	19,80406

Temps total d'injection = 4734,99 s

Masse totale d'eau injectée = 200,21359 g

D'où nous déduisons le volume par seconde d'injection à 25 °C : 0,04241 ml.

15.0 PROGRAMMES ANNEXES

TRIT.FOR;1

```

SUBROUTINE EQU11 (BK1,BK2,A0,D0,V,EPS,AD,AD2)
  DOUBLE PRECISION BK1,BK2,A0,D0,V,EPS,AD,AD2,C1,C2,C3,C4,C5,X1
  C1=BK1
  C2=BK1*V-BK2*(D0-2.*A0)
  C3=V**2+BK1*V*(A0-D0)
  C4=-D0*V**2
  CALL TRUAZ (C1,C2,C3,C4,EPS,D0,X1)
  C5=A0*V**2/(V**2+BK1*X1*V+BK2*X1**2)
  AD=BK1*C5*X1/V
  AD2=BK2*C5*(X1/V)**2
  RETURN
END

```

```

SUBROUTINE EQUA3 (C1,C2,C3,C4,EPS,D0,X1)
  DOUBLE PRECISION C1,C2,C3,C4,EPS,D0,X1,X2,Y,BY
  X1=D0
  K=0
402 Y=C1*X1**3+C2*X1**2+C3*X1+C4
  BY=3.*C1*X1**2+2.*C2*X1+C3
  X2=X1-Y/BY
  IF((EPS*(X1-X2))/X2.GT.EPS) GO TO 405
  X1=X2
  GO TO 403
405 X1=X2
  K=K+1
  IF(K.GE.99) GO TO 403
  GO TO 402
403 CONTINUE
  RETURN
END

```

```

  DOUBLE PRECISION A0,D0,V,Q,AD,AD2,BK1,BK2,EH1,EH2,EPS
  DIMENSION A0(30),D0(30),V(30),Q(30),AD(30),AD2(30)
  READ(1,100) N,BK1,BK2,EH1,EH2,EPS
  FORMAT(I2,5D13.6)
100 WRITE(12,107) N,BK1,BK2,EH1,EH2,EPS
107 FORMAT(1X,'N=',I2,2X,'BK1=',D13.6,2X,'BK2=',D13.6,2X,'EH1=',D13.
16,2X,'EH2=',D13.6,2X,'EPS=',D13.6,/)
  DO 101 I=1,N
101 READ(11,102) A0(I),D0(I),V(I)
102 FORMAT(3D13.6)
  WRITE(12,108)
108 FORMAT(2X,'A0(I)',13X,'D0(I)',13X,'V(I)',/)
  DO 109 I=1,N
109 WRITE(12,110) A0(I),D0(I),V(I)
110 FORMAT(1X,D13.6,5X,D13.6,5X,D13.6)
  DO 103 I=1,N
103 CALL EQU1 (BK1,BK2,A0(I),D0(I),V(I),EPS,AD(I),AD2(I))
  DO 104 I=1,N
104 Q(I)=EH1*AD(I)+EH2*AD2(I)
  WRITE(12,105)
105 FORMAT(//,2X,'AD(I)',13X,'AD2(I)',11X,'Q(I)',/)
  DO 106 I=1,N
106 WRITE(12,111) AD(I),AD2(I),Q(I)
111 FORMAT(1X,D13.6,5X,D13.6,5X,D13.6)
  CALL EXIT
END

```

REPertoire BIBLIOGRAPHIQUE

Hous utiliserons les abréviations des titres des périodiques conformément à " Chemischer Informationsdienst " (CHEMINFORM), Verlag Chemie.

- (1) M.A. Cahours, Ann. Chim. (Paris), 3, 62, 280 (1861)
- (2) D.F. Herman & W.K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3877 - 3882 (1953)
- (3) K. Claus & C. Beermann, Angew. Chem., 71, 627 (1959)
- (4) W.N. Latyaeva, G.A. Razuvaev, A.V. Malysheva & G.A. Kilyakova, J. Organomet. Chem., 2, 388 (1964)
- (5) K.S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, Helv., 50, 1305 (1967)
- (6) V. Giannini & V. Zucchini, Chem. Comm., 940 (1968)
- (7) W. Mowat & C. Wilkinson, J. Organomet. Chem., 38, C 35 (1972)
- (8) W. Mowat & G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton, 1120 (1973)
- (9) M.R. Collier, M.F. Lappert & R. Pearce, J. Chem. Soc. Dalton, 445 (1973)
- (10) G. Wilkinson, Chimia, 27, 165 (1973)
G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland & G. Wilkinson, Chem. Comm., 1369 (1970)
- (11) H. de Vries, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 80, 866 (1961)
- (12) B.K. Bower & H.G. Tennent, J. Amer. Chem. Soc., 94, 2512 (1972)
- (13) R.M.G. Roberts, J. Organomet. Chem., 63, 159 (1973)
- (14) J. Porret, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (1974)
- (15) J.8. Weber, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (1978)
- (16) Cours de M. L'Epplatenier, la chimie des composés organométalliques, Institut de Chimie, Université de Neuchâtel
- (17) R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, Chimia, 25, 326 (1971)
- (18) M.L.H. Green, Organometallic Compounds, vol 11, Methuen, London (1968)
- (19) K.S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, Helv.,

- 50, 1080 (1967)
- (20) KH. Thiele & J. Müller, Z. Chem., 4, 273 (1964)
- (21) A. Jacot-Cuillarmod, K.S. Boustany & K. Bernauer, Helv., 50, 1080 (1967)
- (22) A. Jacot-Cuillarmod & C.J. Dubsy, Helv., 54, 1571 (1971)
- (23) R. Tabacchi, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (1970)
- (24) D. Roulet, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (1975)
- (25) R.G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, John Wiley and Sons, New-York (1973)
- Tse-Lok Ho, Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry, Academic Press, New-York (1977)
- (26) S. Saville, Ang. Chem. Internat. Edit., 6, 928 (1967)
- (27) C. Duboc, Bull. Soc. Chim. Fr., 1768 (1970)
- (28) O. Eisenstein & coll., C.R. Acad. Sci., Paris, 274, C, 1310 (1972)
- (29) C.J. Dubsy & A. Jacot-Cuillarmod, Helv., 53, 1965 (1970)
- (30) V. Zucchini, E. Albizzati & V. Giannini, J. Organomet. Chem., 26, 357 (1971)
- (31) J. Chatt, Record Chemical Progress, 21, 147 (1960)
- (32) J. M. Prausnitz, Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice Hall (1969)
- (33) L. Lamberts, Ind. Chim. Beiges, 36, 347 (1971)
- (34) F.J.C. Rossotti & H.S. Rossotti, The Determination of Stability Constants and other Equilibrium Constants in Solution, Mc Gram Hill, New-York (1961)
- (35) T.S.S.R. Murty, Thesis, Pittsburgh Uni., Microfilm No 68-7505, (1967)
- (36) F.M. Arnett & coll., J. Amer. Chem. Soc., 87, 1541 (1965)
- (37) E.M. Arnett, T.S.S.R. Murty, P.VR. Schleyer & L. Joris J. Amer. Chem. Soc., 89, 5955 (1967)
- (38) E.M. Arnett & coll., J. Amer. Chem. Soc., 92, 2365 (1970)
- (39) D. Gurka & R.W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4794 (1969)
- (40) D. Gurka, R.W. Taft, L. Joris & P.VR. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5857 (1967)

- (41) J.H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 51, 66 (1929)
- (42) J.H. Hildebrand & R.L. Scott, Regular Solutions, Prentice Hall (1962)
- (43) N. Fuson, P. Pineau & J. Lascombe, J. Chim. Phys., 55, 454 (1958)
- (44) J. Lauransan, P. Pineau & J. Lascombe, J. Chim. Phys., 63, 635 (1966)
- (45) R.E. Kagariše, Spectrochim. Acta, 19, 629 (1963)
- (46) C. Madec, J. Lauransan & P. Saumagne, J. Phys. Chem., 75, 8 (1971)
- (47) R.S. Drago, N.A. Matwiyoff, Acids and Bases, D.C. Heath & Co (1968)
- (48) T.F. Bolles & R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5015 (1965)
- (49) T.D. Epley & R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5770 (1967)
- (50) L. Lamberts & Th. Zeegers- Huyskens, J. Chim. Phys., 60, 435 (1963)
- (51) L. Lamberts, J. Chim. Phys., 62, 1404 (1965)
- (52) L. Abello & coll., Bull. Soc. Chim. Fr., 2508 (1971)
- (53) L. Abello & G. Pannetier, Bull. Soc. Chim. Fr., 3752 (1967)
- (54) J.J. Christensen, D.P. Wrathall & R.M. Izatt, Anal. Chem., 40, 175 (1968)
- (55) D.J. Eatough, Anal. Chem., 42, 635 (1970)
- (56) J.J. Christensen, D.P. Wrathall, J.O. Oscarsen & R.M. Izatt, Anal. Chem., 40, 1713 (1968)
- (57) J.J. Christensen, J.H. Rytting & R.M. Izatt, J. Chem. Soc., A, 862, (1969)
- (58) R.M. Izatt, D.J. Eatough, R.L. Snow & J.J. Christensen, J. Phys. Chem., 72, 1208 (1968)
- (59) M.M. Davis, The Chemistry of Nonaqueous Solvents, Academic Press, New-York (1970)
- (60) BH. Robinsen, Proton Transfer Reactions, ed. F.F. Caldin & V. Gold, Chapman and Hall, London, chap. 5 (1975)

- (61) P. Ahlberg & J.K. Engdahl, J. Chem. Research, (S), 340 (1977)
- (62) J.P. Torkington, J. Chem. Research, (S), 459 (1978)
- (63) M.F. Lappert & coll., Accounts Chem. Res., 7, 209 (1974)
- (64) D.C. Bradley, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 15, 259 (1972)
- (65) M.F. Lappert & coll., J. Chem. Soc. Comm., 830 (1975)
- (66) H.A. Skinner & coll., en publication
- (67) S. Sunner & I. Wadsö, Acta Chemica Scandinavia, 13, 97 - 108 (1959)
- S. Sunner & I. Wadsö, Science Tools, The L K B Instrument Journal, 13, 1 - 6 (1966)
- (68) M. Barres & coll., Thermochemica Acta, 11, 235 - 246 (1975)
- (69) J.J. Christensen & coll., Thermochemica Acta, 3, 203 - 246 (1972)
- (70)
- (71) J.J. Christensen & coll., Thermochem. Acta, 3, 237 (1972)
- (72) Microcalorimétrie, Masson, Paris (1956)
- (73) E. Stiefel, Introduction à la mathématique numérique, Dunod, 78 (1967)
- (74) W.E. Deming, Statistical Adjustment of Data, New-York (1943)
- (75) R. Olier, thèse de spécialité, Université Claude Bernard, Lyon (1973)
- (76) W.B. Person, J. Amer. Chem. Soc., 87, 167 (1965)
- (77) D.A. Deranleau, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4044 (1969)
- (78) R.D. Joly & coll., thèse de spécialité, Université Claude Bernard, Lyon (1971)
- (79) F.D. Rossini, Experimental Thermochemistry, vol 1, Interscience, New-York, 30 (1965)
- (80) E.W. Wilson, Analytical Chemistry, 41, No 13, 1903 (1969)
- (81) F.P. Treadwell, Manuel pratique de chimie analytique, tome 11, Dunod, Paris, 99 (1948)
- (82) W. Bidermann & G. Schwarzenbach, Chimia, 2, 56 (1948)
- (83) Handbook of Chemistry and Physics, 57th Edition, CRC Press, Ohio (1977)

- (84) G. Schwarzenbach et M. Schnellenberg, *Helv.* 48, 28 (1965)
(85) A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi et J. Porret, *Helv.* 53,
1491 (1970).