Thermochimica Acta, 43 (1981) 313—324
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam — Printed in Belgium

DOSAGE FER(II)—PEROXODISULFATE PAR TITRIMÉTRIE THERMOMÉTRIQUE. DÉTERMINATION DE LA VARIATION D'ENTHALPIE ET DE LA CONSTANTE DE VITESSE

P. BOUDEVILLE, J.L. BURGOT et Y. CHAUVEL

Laboratoire de Chimie Analytique, U.E.R. du Médicament, Faculté de Médecine et de Pharmacie, 2 avenue du Professeur Léon Bernard, 35043 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 28 juillet 1980)

ABSTRACT

Thermometric titrimetry is used to determine the enthalpy change and the rate constant for the reaction iron(II)—persulfate ion. The values found, —328.3 kJ mole^{-1} and 8.5 l mole^{-1} s^{-1} (20°C, μ = 0.62), are compared with those obtained by other methods. This technique can be used efficiently, with certain precautions, for second order reactions with rate constants between 0.10 and 500 l mole^{-1} s^{-1}. It is also shown that it is not possible to determine with precision the end point for the titration of persulfate ion with ferrous ion by this method.

RÉSUMÉ

Les auteurs déterminent la variation d'enthalpie et la constante de vitesse de la réaction fer(II)—peroxodisulfate par titrimétrie thermométrique. Les valeurs trouvées, —328,3 kJ mole^{-1} et 8.5 l mole^{-1} s^{-1} à 20°C et μ = 0,62, sont comparées à celles obtenues par d'autres méthodes. Ils montrent que pour des réactions du deuxième ordre dont la constante de vitesse est comprise entre 0,10 et 500 l mole^{-1} s^{-1} cette technique peut être utilisée efficacement moyennant certaines précautions. De plus le point équivalent ne peut pas être déterminé avec précision lors d'un dosage fer(II)—peroxodisulfate par cette méthode quelles que soient les conditions expérimentales.

INTRODUCTION

De nombreux dosages "rédox" par titrimétrie thermométrique sont décrits dans la littérature [1—4]. Certains thermogrammes qui traduisent ces dosages ne présentent pas d'écarts à la linéarité, ce qui permet un repérage aisé du point équivalent. C'est le cas de celui enregistré lors du dosage de l'ion cérique par l'ion ferreux [5] où les périodes réactionelle et de dilution (selon la nomenclature de Barthel [4]) sont représentées par deux segments de droite. D'autres présentent des courbures notamment au niveau du point équivalent. C'est le cas rapporté par Barthel et coll. [4,5] de la réduction de l'ion peroxodisulfate par l'ion ferreux.

Les écarts à la linéarité peuvent avoir plusieurs origines [6]. Ils peuvent être liés soit à la mise en oeuvre même d'un dosage thermométrique (variation de la capacité calorifique et les fuites thermiques) soit à la propagation de l'information (non linéarité de réponse des thermistances et du pont de Wheatstone) soit enfin aux systèmes chimiques proprement dits. Il est possi-

0040-6031/81/0000—0000/$02.50 © 1981 Elsevier Scientific Publishing Company

ble de s'affranchir des deux premières causes par un choix judicieux des conditions expérimentales et de l'appareillage. Quant aux écarts d'origine chimique, ils peuvent être dus soit à une réaction de dosage qui peut être lente par rapport à celle de l'addition de la solution titrante, soit à une réaction de dosage équilibrée, soit enfin à la superposition de plusieurs réactions chimiques.

L'identification de l'origine chimique est importante pour l'analyste car suivant celle-ci il est possible ou non de déterminer le point équivalent avec une erreur prédéterminée [6]. En ce qui concerne la courbure enregistrée lors du dosage de l'ion peroxodisulfate par l'ion ferreux, Barthel et Schmahl [5] voient son origine dans une réaction incomplète, et ils appliquent pour la détermination du point équivalent le procédé des tangentes initiale et finale que l'on sait applicable sous certaines réserves à une réaction équilibrée.

L'examen des potentiels normaux des deux systèmes $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ ($\pi^0 = 2{,}0$ V) et Fe^{3+}/Fe^{2+} ($\pi^0 = 0{,}78$ V) montre que la réaction de réduction du peroxodisulfate par le fer(II) est complète: $K = 1{,}17 \times 10^{42}$ à 20° C. D'autre part l'examen des diagrammes d'enregistrement effectués à des vitesses différentes d'addition de la solution titrante montre des déformations importantes du thermogramme d'une vitesse à l'autre. De plus, le point équivalent figuré par le point de concours des tangentes des plus longs segments de droite présentés par la courbe se situe toujours après le point équivalent stoéchiométrique attendu. L'écart augmente avec la vitesse d'addition. Carr et Jordan [7] ont montré à propos du dosage de nitroparaffines par une solution d'hydroxyde de sodium, qu'un tel phénomène est imputable à une cinétique de la réaction de dosage lente par rapport à la vitesse d'addition.

Notre hypothèse est donc que les courbures présentées par le thermogramme traduisant le dosage de l'ion peroxodisulfate par l'ion ferreux ont une origine cinétique. Saal [8] dès 1928 a déterminé la constante de vitesse de la réaction

$$2\,Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\,SO_4^{2-} + 2\,Fe^{3+} \qquad (1)$$

dont le mécanisme a été proposé par Fordham et Williams [9]. La réaction (1) se décompose en deux étapes

$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \xrightarrow[\text{lente}]{k} Fe^{3+} + SO_4^{-\bullet} + SO_4^{2-} \qquad (2)$$

$$Fe^{2+} + SO_4^{-\bullet} \xrightarrow[\text{rapide}]{} Fe^{3+} + SO_4^{2-} \qquad (3)$$

La formation de l'ion radical est lente et détermine la vitesse globale de la réaction. Elle est du deuxième ordre. Bien d'autres auteurs se sont intéressés à cette réaction mais en tant que source de l'ion radical $SO_4^{-\bullet}$ qui est un très bon initiateur de polymérisation. Il est à noter que l'ion peroxodisulfate réagit lentement avec un bon nombre de sels métalliques [10—13] et que par contre les sels d'argent catalysent ces réactions [11—13].

Kolthoff et al. ont montré [14] que la stoéchiométrie de la réaction dépendait des conditions expérimentales. Celles dans lesquelles nous travaillerons donnent une stoéchiométrie de 2 (vitesse d'addition rapide, excès de Fe^{2+} et absence de solvant organique).

Le travail théorique de Carr et Jordan [7] n'ayant été vérifié à notre connaissance que par leur étude des nitroparaffines, il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude de la réaction fer(II)—peroxodisulfate par titrimétrie thermométrique. Nous pourrions penser a priori que cette méthode est contradictoire par sa définition avec une mesure correcte des constantes cinétiques car le paramètre utilisé est la variation de température et donc l'étude cinétique ne peut pas se faire dans des conditions isothermes. Cependant, l'augmentation globale de la température du milieu réactionnel ne dépasse jamais, dans nos conditions opératoires 0,3°C et l'erreur qui en résulte sur la détermination de la constante de vitesse est bien inférieure aux autres erreurs expérimentales.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage

L'appareillage utilisé a été décrit [15].

Produits et solutions; vérification des titres

Toutes les solutions utilisées sont faites avec une solution d'acide sulfurique 0,5 M (Prolabo RP) afin d'assurer un milieu acide et une force ionique constante.

Les solutions de peroxodisulfate d'ammonium (Merck P.A.) sont préparées extemporanément (elles se dégradent assez rapidement [16,17]) par pesée de la quantité adéquate de produit.

Les solutions de fer(II) et de cerium(IV) sont faites à partir des sulfates doubles d'ammonium (Merck P.A.).

Le titre des solutions de fer est vérifié par manganimétrie, celui de la solution cérique par retour en mettant un excès de solution de fer(II) et celui des solutions de peroxodisulfate de la même manière, cependant on ajoute 2 ml de nitrate d'argent 0,1 M pour catalyser la réaction et on attend 10 mn.

Technique

On introduit dans le calorimètre 95 ml de solution à doser préthermostatée à 20,0°C. Le titrant est lui aussi thermostaté à 20,0°C pour éviter les variations de températures par mélange de deux solutions non isothermes. Ces températures sont vérifiées avant addition à l'aide de deux thermistances étalonnées dans chacun des circuits.

Bien que le matériel que nous utilisons permette la précision du centième de degré, il n'a pas toujours été possible d'enregistrer les thermogrammes à 20,00°C cependant nous pouvons dire que toutes les mesures ont été faites à 20,0 ± 0,1°C.

Force ionique de nos solutions

En prenant pour pK_a de la deuxième acidité de l'acide sulfurique 1,9 nous calculons un pH de la solution de 0,42 et en tenant compte de la concentration initiale en peroxodisulfate d'ammonium nous trouvons un force ionique de 0,62 mole l^{-1}. Toutes les forces ioniques données dans ce travail sont exprimées en mole l^{-1}.

PRINCIPE

Détermination de l'enthalpie de réaction

Nous sommes partis de l'équation fondamentale telle qu'elle a été définie par Christensen et al. [18]. On détermine la quantité de chaleur dégagée uniquement par la réaction chimique de dosage: Q_t en corrigeant à tout instant la valeur trouvée de tous les effets parasites tels que: chaleur de dilution du titrant, augmentation de la capacité calorifique globale, échanges de chaleur avec l'extérieur dus à l'adiabaticité imparfaite du calorimètre, chaleur due à l'agitation, etc... Quant la réaction chimique est terminée, il n'y a plus d'effet thermique d'origine chimique aussi Q_t reste-t-il constant et égal à Q_f. Ce qui permet de déterminer la variation d'enthalpie molaire puisque l'on connaît au départ la concentration de la solution à doser C_A^0 et le volume de solution V mis dans le calorimètre

$$\Delta H = \frac{Q_f}{C_A^0 V} \tag{4}$$

Nous avons déterminé le ΔH de la réaction globale 1 en faisant varier la vitesse d'addition du titrant, l'ordre et la concentration du titré ainsi que la température. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Parallèlement nous avons enregistré les enthalpogrammes du dosage du fer(II) par le cerium(IV) dans les mêmes conditions, car cette réaction est très rapide et complète et son ΔH bien connu nous a servi d'étalon.

Détermination de la constante de vitesse

La connaissance de la chaleur dégagée Q_t par la réaction de dosage à chaque instant t permet de calculer le rapport

$$\overline{C}_A = \frac{C_A}{C_A^0} = \frac{Q_f - Q_t}{Q_f} \tag{5}$$

Carr [7,19] relie ce terme $\overline{C}_A$ à un coéfficient β pour des réactions d'ordre différent. Pour une réaction du deuxième ordre ce coefficient a pour expression

$$\beta = kC_A^0 t^* \tag{6}$$

ou t^* représente le temps nécessaire pour arriver à l'équivalence si la réaction était infiniment rapide. Ce terme t^* dépend donc de la vitesse d'addition de

TABLEAU 1

Variation d'enthalpie de réaction molaire pour diverses vitesses d'addition et concentrations (Ces résultats sont donnés par mole de peroxodisulfate ou de cerium à 20°C sauf pour le No. 9*. à 25°C)

No.	Titrant	Conc. (mole l^{-1})	Titré	Conc. x 10^{-3} (mole l^{-1})	Vitesse add. (x 10^{-2}) (ml s^{-1})	Nombre essais	ΔH (kJ $mole^{-1}$)	Écart type
1	Fe^{2+}	0,5	$S_2O_8^{2-}$	4.7	0,466	4	—319,1	5,0
2	Fe^{2+}	0,5	$S_2O_8^{2-}$	4,7	0,967	5	—330,4	6,0
3	Fe^{2+}	0,5	$S_2O_8^{2-}$	4,7	1,975	6	—330,8	7,2
4	Fe^{2+}	0,5	$S_2O_8^{2-}$	4,7	2,96	6	—326,9	1,7
5	$S_2O_8^{2-}$	0,24	Fe^{2+}	10	2,96	3	—348,5	6,3
6	Fe^{2+}	0,5	$S_2O_8^{2-}$	3,25	2.96	2	—303,9	6,9
7	Fe^{2+}	0,5	$S_2O_8^{2-}$	2,3	2,96	2	—320,6	11,9
8	Fe^{2+}	0,5	$S_2O_8^{2-}$	0,93	2,96	1	—332,9	
9*	Fe^{2+}	0,5	$S_2O_8^{2-}$	4,7	2,96	4	—293,0*	6,7
	Fe^{2+}	0,5	Ce^{4+}	15	0,466	1	—96,1	
	Fe^{2+}	0,5	Ce^{4+}	15	0,967	3	—96,4	1,7
	Fe^{2+}	0,5	Ce^{4+}	15	1,975	2	—98,8	1,1
	Fe^{2+}	0,5	Ce^{4+}	15	2,96	3	—98,6	0,3
Valeurs moyennes								
	Fe^{2+}	0,5	$S_2O_8^{2-}$			29	—328,3	8,8
	Fe^{2+}	0,5	Ce^{4+}			9	—97,6	1,3

TABLEAU 2

Constante de vitesse pour diverses vitesses d'addition et concentrations (Les caractéristiques des solutions correspondent à celles des numéros que l'on retrouve dans le Tableau 1)

No.	Nombre essais	$\overline{C}_A$	β	$C_A^\circ \times 10^{-3}$ M	t^* (s)	k (l mole^{-1} s^{-1})	$\sigma_{\overline{C}_A}$	$\Delta\beta$	Δk
1	4	0,2108	14,32	4,7	383,3	7,95	0,0084	1,20	0,98
2	4	0,2963	7,22	4,7	184,7	8,32	0,0054	0,24	0,61
3	6	0,4203	3,54	4,7	90,4	8,33	0,0095	0,17	0,73
4	6	0,4937	2,46	4,7	60,3	8,68	0,0084	0,11	0,74
5	3	0,4730	2,71	5	66,9	8,62	0,0108	0,14	0,79
6	2	0,6388	1,245	3,25	41,7	9,19	0,0109	0,065	0,85
7	2	0,7682	0,635	2,3	29,5	9,36	0,0296	0,11	1,99
8	1	0,9412	0,127	0,93	11,9	11,47	0,03 [a]	0,07	6,78
9 [b]	4	0,4247	3,435	4,7	59,2	12,36 [b]	0,0129	0,22	1,29

[a] Valeur prise égale à celle du No. 7.

[b] Mesure à 25°C.

Etant donné la façon de déterminer Q_{t*} et Q_f, nous avons pris pour représenter l'erreur sur $\overline{C}_A$ l'écart type de la série statistique $\sigma_{\overline{C}_A}$ quand on a au moins quatre mesures. Sinon nous prenons l'écart par rapport à la moyenne.

$\Delta\beta$ est déterminé en faisant $\overline{C}_A + \sigma_{\overline{C}_A} \rightarrow \beta + \Delta\beta$ et $\overline{C}_A - \sigma_{\overline{C}_A} \rightarrow \beta - \Delta\beta$

$\Delta k/k = \Delta\beta/\beta + 2\ \Delta C_A^\circ/C_A^\circ$ et nous avons pris $\Delta C_A^\circ/C_A^\circ = 2\%$.

la solution titrante: ρ(mole l^{-1} s^{-1})

$\beta = k\rho(t^*)^2$

et $\bar{C}_A$ est relié à β par

$$\bar{C}_A = \frac{\exp \beta/2 \exp[-(f-1)^2 \beta/2]}{1 + (\frac{1}{2}\pi\beta)^{1/2}[\mathrm{erf}\{(\beta/2)^{1/2}(f-1)\} + \mathrm{erf}(\beta/2)^{1/2}] \exp \beta/2} \quad (7)$$

où f est la fraction titrée c'est-à-dire qu'il représente l'avancement de la réaction si celle-ci était infiniment rapide.

$f = t/t^*$

Pour faciliter le calcul nous avons pris $f = 1$. La relation (7) se réduit alors, pour $t = t^*$ à

$$\frac{Q_f - Q_{t^*}}{Q_f} = \bar{C}_A = \frac{\exp \beta/2}{1 + (\frac{1}{2}\pi\beta)^{1/2} \mathrm{erf}(\beta/2)^{1/2} \exp \beta/2} \quad (8)$$

La fonction erreur "erf" étant tabulée [20], on détermine approximativement la valeur de β à partir de la courbe $\bar{C}_A = f(\log \beta)$ qui est tracée point par point à partir de l'éqn. (8) et on calcule exactement β par itération en prenant des valeurs différentes de β jusqu'à ce qu'on retrouve exactement $\bar{C}_A$. On détermine alors la constante de vitesse k à partir de la relation (6). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

RESULTATS ET DISCUSSION

Enthalpie de réaction

L'examen du Tableau 1 montre que pour les réactions Fe^{2+}/Ce^{4+} et $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$, la vitesse et le sens d'addition ou la concentration initiale n'influent pas sur le résultat final.

Nous trouvons, à 20,0°C une valeur moyenne de la variation d'enthalpie molaire de réaction de —23,35 kcal $mole^{-1}$ (soit 97,6 kJ $mole^{-1}$) pour la réaction

$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$

ce qui correspond à la valeur donnée par Barthel [4] pour des conditions identiques: 20°C et milieu H_2SO_4N: 23,3 ± 0,5 kcal $mole^{-1}$.

Pour la réaction (1) la valeur moyenne est ΔH = —78,55 kcal par mole de $(NH_4)_2S_2O_8$ soit 39,28 kcal par mole de Fe^{2+}. Ce résultat est légèrement supérieur à celui donné par Barthel: 34 ± 2 kcal $mole^{-1}$ mais reste du même ordre, Mishchenko et al. [21] donnent pour la réaction de $K_2S_2O_8$ avec $FeSO_4$ en milieu acide (pH = 2) une variation de la chaleur de réaction avec la température

$\Delta H_T = -123{,}28 + 0{,}1124T - 2{,}111 \times 10^{-6}T^2$ kcal $mole^{-1}$

et un ΔG^0 de —57,18 kcal $mole^{-1}$, ce qui donne à 20°C: ΔH = —90,5 kcal $mole^{-1}$.

L'examen du Tableau 2 montre aussi que la constante de vitesse ainsi déterminée est indépendante de la vitesse ou de l'ordre d'addition. La légère augmentation de k quand la concentration initiale diminue s'accompagne d'un accroissement net de l'erreur sur la mesure. En effet, une faible concentration initiale implique un petit t^* et donc un Q_{t^*} petit; or l'erreur systématique de lecture des courbes est indépendante de Q aussi l'erreur commise sur $\overline{C}_A$ sera-t-elle plus importante. De plus la forme de la courbe $\overline{C}_A = f(\log \beta)$, que nous ne reproduisons pas ici car elle se trouve dans la publication de Carr et Jordan [7], est telle que pour des $\overline{C}_A$ grands, c'est-à-dire compris entre 0,8 et 1 ou petits: de 0 à 0,2, une faible erreur sur $\overline{C}_A$ entraîne une grande erreur sur β. On remarquera, toujours à partir de cette courbe que le maximum de précision sera obtenu pour la constante de vitesse k quand l'erreur sur la détermination de β sera minimum c'est-à-dire pour β compris entre 1 et 10 ou bien $\overline{C}_A$ à $t = t^*$ compris entre 0,25 et 0,7. Ce qu'on retrouve bien en comparant les Δk dans le Tableau 2.

Nous avons fait la moyenne des diverses valeurs de k pour lesquelles le Δk est inférieur à 1. ce qui nous donne 8,5 ± 0,5 l mole^{-1} s^{-1} à 20°C et μ = 0,62.

Ce résultat bien que différent est du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la littérature (de 3 à 80 l mole^{-1} s^{-1}) [8,9,22,23] car ils ne correspondent pas tous aux mêmes conditions expérimentales de température et de force ionique. La constante de vitesse k augmente avec la température et diminue quand la force ionique croît. Nous avons tenté de relier ces divers chiffres entre eux.

Influence de la température.

Fordham et Williams [9] ont trouvé comme relation à dilution infinie ($\mu = 0$).

$k_0 = 10^{11} \exp[-12{,}1/RT]$ de 0 à 10°C et à partir de nos résultats (Tableau 2) nous calculons pour une force ionique de 0,62.

$k = 5{,}4 \times 10^{10} \exp[-13{,}1/RT]$ de 20 à 25°C (expressions relativement proches l'une de l'autre).

Influence de la force ionique

La constante de vitesse varie théoriquement avec la force ionique selon la relation

$$\log k = \log k_0 + Z_1 Z_2 \sqrt{\mu}$$

où k_0 est la constante de vitesse à force ionique nulle et Z et Z_2 les charges des deux ions de la réaction bimoléculaire, ceci laisse prévoir une pente de la droite $\log k = f(\sqrt{\mu})$ ou encore $\log \gamma_{Fe^{2+}} \gamma_{S_2O_8^{2-}} = f(\sqrt{\mu})$ de 4. Fordham et Williams trouvent une pente de —4,18 à 0°C et —3.8 à 10°C. Cependant cette relation n'est valable que dans le domaine d'application de la formule

simple de Debye et Hückel c'est-à-dire pour des forces ioniques inférieures à 10^{-2}.

Nous avons tracé la courbe $\log \gamma_{Fe^{2+}}\gamma_{S_2O_8^{2-}}$ en fonction de $\sqrt{\mu}$ en nous servant des valeurs de γ, à 25° C relevées par Butler [24] et Klotz [25] à partir des estimations de Kielland [26] pour des forces ioniques inférieures à 0,1 puis de l'équation de Davies pour μ compris entre 0,1 et 0,5. Si nous retrouvons bien une pente de 3,5 à 3,8 pour des forces ioniques inférieures à 0,01, elle n'est plus que de 2,71 de $\mu = 0{,}01$ à 0,025; de 2,43 de $\mu = 0{,}025$ à 0,05; de 1,89 de 0,05 à 0,1; de 1,69 de 0,1 à 0,25 et de 0,59 de 0,25 à 0,5. Enfin elle s'annule pour des forces ioniques supérieures à 0,5 car les coefficients d'activité ne varient plus [24]. Le signe de la pente est celui du produit Z_1Z_2.

L'utilisation de la relation dérivée de l'équation de Davies

$$\log k = \log k_0 + Z_1Z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - 0{,}2\mu \qquad (9)$$

donne des résultats comparables (Tableau 3) et elle est d'un emploi plus aisé.

Reprenons les chiffres de Fordham et Williams: 19,3 et 42,6 l mole^{-1} s^{-1} à 0 et 10° C pour $\mu = 0$, ceci nous donne un k_0 de 86,7 à 20° C et en prenant une pente de —3,8 pour $\log k = f(\sqrt{\mu})$, on trouverait une valeur de la constante de vitesse de 0,088 pour une force ionique de 0,62 c'est-à-dire, pour des mêmes conditions une valeur 100 fois plus petite que la nôtre. Par contre, si nous tenons compte de la variation de la pente avec la force ionique telle que nous l'avons indiqué ci-dessus nous trouvons alors 4,6 l mole^{-1} s^{-1}, valeur proche de la nôtre compte-tenu des approximations faites.

Dans le Tableau 3 nous donnons les diverses valeurs trouvées dans la littérature et celles (soulignées) que nous avons calculées à partir de ces dernières, à température et force ionique données pour pouvoir les comparer.

Pour King et Steinbach [23] les valeurs de Saal étaient erronées et ils les avaient recalculées à partir des résultats expérimentaux. Nous pensons que cela n'avait pas lieu d'être car les valeurs de Saal correspondent aux notres alors que celles recalculées sont très supérieures à toutes les autres valeurs.

Signalons toutefois que Turska et Matuszewska [27] ont trouvé une constante de vitesse de 0,79 l mole^{-1} s^{-1}, à 25° C et une énergie d'activation de 4.3 kcal mole^{-1}.

Erreur sur la détermination de t*

Il peut être intéressant de connaître avec quelle erreur, on peut déterminer le point équivalent, en utilisant la méthode des tangentes, lors d'une réaction de dosage lente selon les conditions expérimentales. Cette erreur [7] est représentée par

$$\% \text{ Erreur} = \frac{t' - t^*}{t^*} \times 100 \qquad (10)$$

où t' correspond au point d'intersection des tangentes aux plus longues portions de droite avant et après l'équivalence.

Le terme β rend compte des conditions expérimentales (constante de vitesse, concentration initiale, vitesse d'addition du titrant) aussi avons nous

TABLEAU 3

Valeurs de k de la littérature et recalculées (soulignées) à μ et θ données a partir de celles-ci

	k (l mole^{-1} s^{-1})							Méthode de détermination
	$\theta = 10°C$, $\mu = 0$	$\theta = 13°C$, $\mu = 0,16$	$\theta = 13°C$, $\mu = 1,2$	$\theta = 25°C$, $\mu = 0,16$	$\theta = 25°C$, $\mu = 0.07$	$\theta = 20°C$, $\mu = 0,62$		
						a	b	
Fordham et Williams [9]	42,6					<u>4,6</u>	<u>4,7</u>	Colorimétrie
Wood et al. [22]					30 ± 3	<u>6,1</u>	<u>6,7</u>	Polarographie
Saal [8]		10			<u>43,7</u>	<u>8,9</u>	<u>9,7</u>	Potentiométrie
			3,2			<u>5,6</u>	<u>5,6</u>	Potentiométrie
King et Steinbach [23]		33						
				85	<u>144</u>			
Nous						8,5		Titrimétrie Thermométrique

[a] Valeurs recalculées à partir des variations de pente.
[b] Valeurs recalculées à partir de la relation (9).

TABLEAU 4

β	2,46	3,54	7,22	14,32	42,5
$\frac{t' - t^*}{t^*} \times 100$	66,04	43,5	23,9	8,8	5,8
Nombre de mesures	6	6	5	4	8
$\frac{\text{Ecart type sur } t'}{t'} \times 100$	1,3	2,1	3,2	3,7	5,6

porté le pour-cent d'erreur en fonction de ce terme et nous obtenons une courbe du type hyperbolique (Tableau 4). On voit qu'il ne faut pas s'attendre, pour le dosage fer(II)—peroxodisulfate, à avoir une erreur inférieure à 5% car si ce pourcentage d'erreur diminue quand β augmente, l'imprécision (ou la dispersion des points) augmente dans le même temps. La différence $t' - t^*$ provient de la compétition entre la vitesse de la réaction et la vitesse d'addition du titrant. Aussi pour faire varier β avons nous diminué la vitesse d'addition ce qui se traduit par un allongement du temps d'analyse et donc, à faible vitesse par une moins bonne précision de la burette et a une influence plus grande des échanges de chaleur avec l'extérieur. Une autre solution pour avoir une meilleure précision serait de faire croître β en augmentant k c'est-à-dire en manipulant à 40 ou 50°C mais à ces températures la vitesse de décomposition du peroxodisulfate n'est plus négligeable [28]: la constante de vitesse est d'environ 55 l mole^{-1} s^{-1} à 50°C dans $HClO_4$M et l'énergie d'activation est de 33,5 kcal mole^{-1}.

En conclusion, nous pouvons dire qu'après correction des différents effets thermiques autres que ceux d'origine chimique, la titrimétrie thermométrique permet l'obtention simultanée de l'enthalpie réactionnelle et de la constante de vitesse pour des réactions ni trop rapides ni trop lentes et avec une bonne reproductibilité si l'on tient compte des restrictions sur la valeur de β (de 1 à 10).

La diversité des résultats trouvés dans la littérature n'est qu'apparente car une fois faites les corrections de température et de force ionique, nous avons des résultats cohérents avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

Compte-tenu du matériel utilisé et en faisant varier C_A^0 de 10^{-3} à 2×10^{-2} mole l^{-1} et t^* de 20 à 400 s on doit pouvoir déterminer par cette methode des constantes de vitesse allant de 0,10 à 500 l mole^{-1} s^{-1} pour des réactions du deuxième ordre. Carr et Jordan [7] prévoit la détermination de $k = 6 \times 10^5$ l mole^{-1} s^{-1} mais avec du matériel beaucoup plus sophistiqué [29] en ayant un C_A^0 de l'ordre de 10^{-6} mole l^{-1}.

Enfin, quelles que soient les conditions expérimentales, il n'est pas possible d'obtenir un point équivalent précis par la méthode des tangentes lors du dosage de l'ion ferreux par l'ion peroxodisulfate.

REMERCIEMENT

Nous remercions vivement le Professeur Maurice Bernard de l'Université de Caen pour ses conseils ainsi que pour l'aide qu'il nous a apportée lors de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1 H.J.V. Tyrrell et A.E. Beezer, Thermometric Titrimetry, Chapman and Hall, Londres, 1968, p. 111.
2 G.A. Vaughan, Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry, Van Nostrand Reinhold, Londres, 1973.
3 J. Jordan, New Development in Titrimetry, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1974, p. 34.
4 J. Barthel, Thermometric Titrations, Wiley, New York, 1975, pp. 127—135.
5 J. Barthel et N.G. Schmahl, Z. Anal. Chem., 207 (1965) 81.
6 J.L. Burgot, Thèse d'Etat, Rennes, 1980.
7 P.W. Carr et J. Jordan, Anal. Chem., 45 (1973) 634.
8 R.N.J. Saal, Rec. Trav. Chim., 47 (1928) 385.
9 J.W.L. Fordham et H.L. Williams, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 4855.
10 J. Besson, C. R., 222 (1946) 390.
11 Y K. Gupta et S. Ghosh, J. Indian. Chem. Soc., 35 (1958) 483.
12 A.O. Dekker, A. Levy et M. Yost, J. Am. Chem. Soc., 59 (1937) 2129.
13 W.H. Cone, J. Am. Chem. Soc., 67 (1945) 78.
14 I.M. Kolthoff, A.I. Medalia et H.P. Raaen, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 1733.
15 A.M. Bernard et J.L. Burgot, Talanta, à paraître.
16 I.M. Kolthoff et I.K. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 3055.
17 Maak-Sang Tsao et W.K. Wilmarth, J. Phys. Chem., 63 (1959) 346.
18 J.J. Christensen, R.M. Izatt, L.D. Hansen et J.A. Partridge, J. Phys. Chem., 70 (1966) 2003.
19 P.W. Carr, Crit. Rev. Anal. Chem., 2 (1972) 419.
20 M. Abramowitz et I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover, New York, 1965, Table 7—1.
21 K.P Mishchenko, N.P. Dymarchuks et G.F. Fedatova, Chem. Abstr., 74 (1971) 112509g.
22 R. Wood, I.M. Kolthoff et J. Maclean, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 2385.
23 C.V. King et O.F. Steinbach, J. Am. Chem. Soc., 52 (1930) 4793.
24 J N. Butler, Ionic Equilibrium, A Mathematical Approach, Addison-Wesley, Reading, 1964, p. 471.
25 I.M Klotz, Chemical Thermodynamics, W.A. Benjamin, New York, 1964, p. 415.
26 J. Kielland, J. Am. Chem Soc., 59 (1937) 1675.
27 E. Turska et J. Matuszewska, Chem. Abstr., 67 (1967) 73893m; Makromol. Chem., 104 (1967) 161.
28 I.M. Kolthoff et I.K. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 3055.
29 E.B. Smith, C.S. Bornes et P.W. Carr, Anal. Chem., 44 (1972) 1663.