



ITC – Compréhension par la simulation



Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg
Hochschule für Technik und Architektur Freiburg

Juin 2010

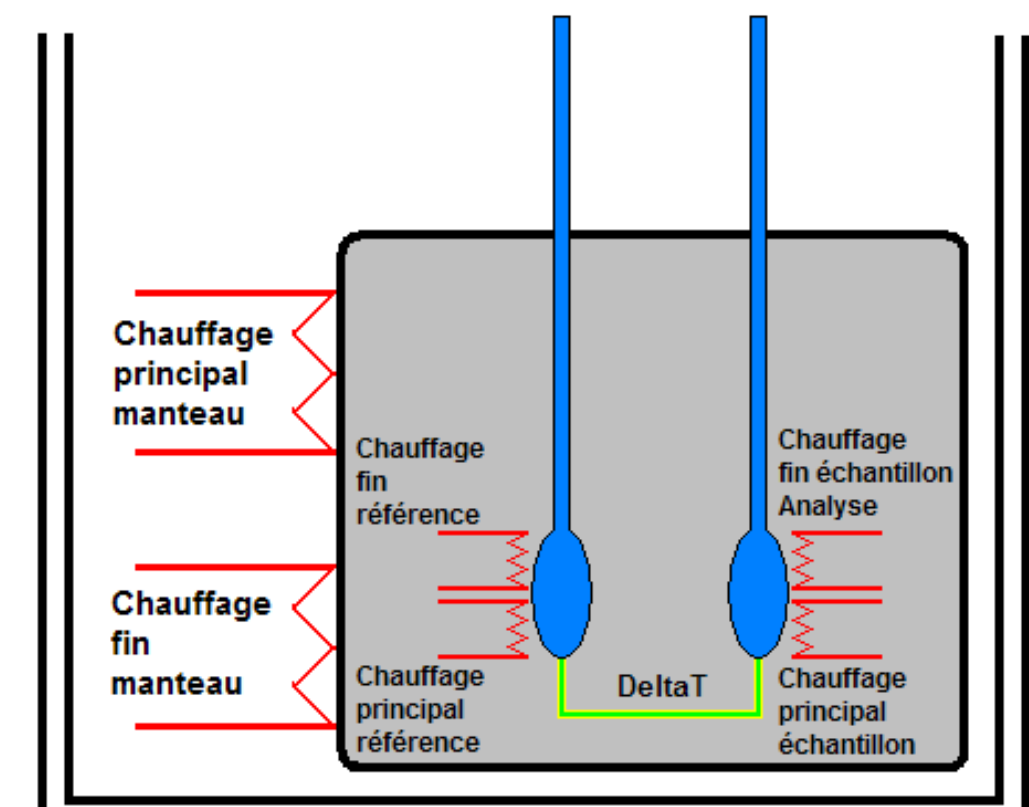
DÉPARTEMENT DES TECHNOLOGIES INDUSTRIELLES

FILIÈRE : CHIMIE

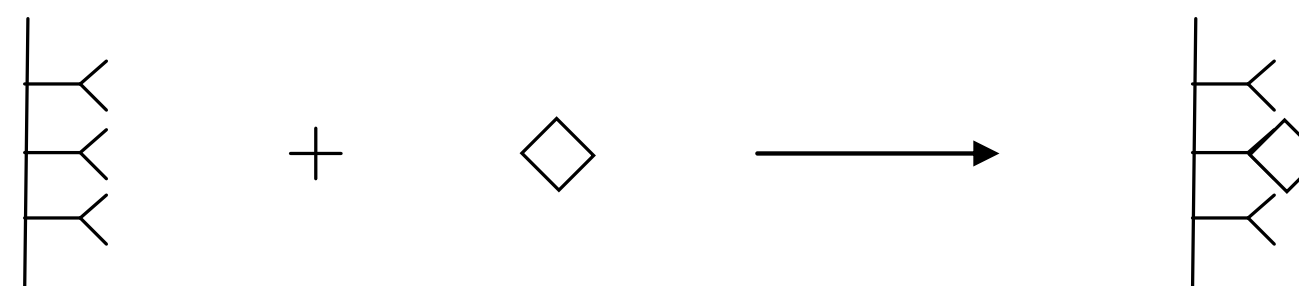
Le titrage calorimétrique isotherme (ITC) est une méthode de titrage utilisant la mesure de la chaleur dégagée par une réaction lors de l'ajout d'un réactif dans un milieu contenant un partenaire de réaction. Elle permet de calculer, en une seule analyse, différents paramètres thermodynamiques :

- n le nombre de sites réactionnels
- K la constante de réaction
- ΔH l'enthalpie de réaction
- ΔS l'entropie de réaction
- ΔG l'enthalpie libre de Gibbs de réaction

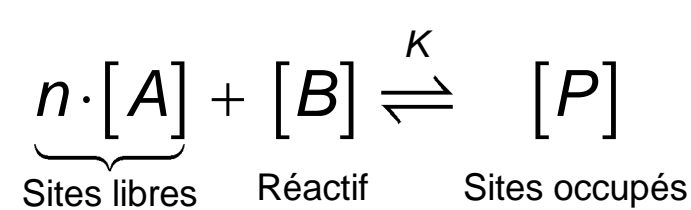
Voici un schéma de l'appareillage utilisé :



Les réactions étudiées avec ce système sont, en général, des réactions de complexation. Celles-ci se composent d'un réactif contenant n sites réactifs libres pouvant réagir avec une autre espèce pour donner un site occupé. Une telle réaction peut être schématisée comme suit :



Simulation : Soit une réaction type, ainsi que la relation liant l'énergie à la quantité de produit formé



$$q = \Delta H_{\text{Réaction}} \cdot V \cdot [P]$$

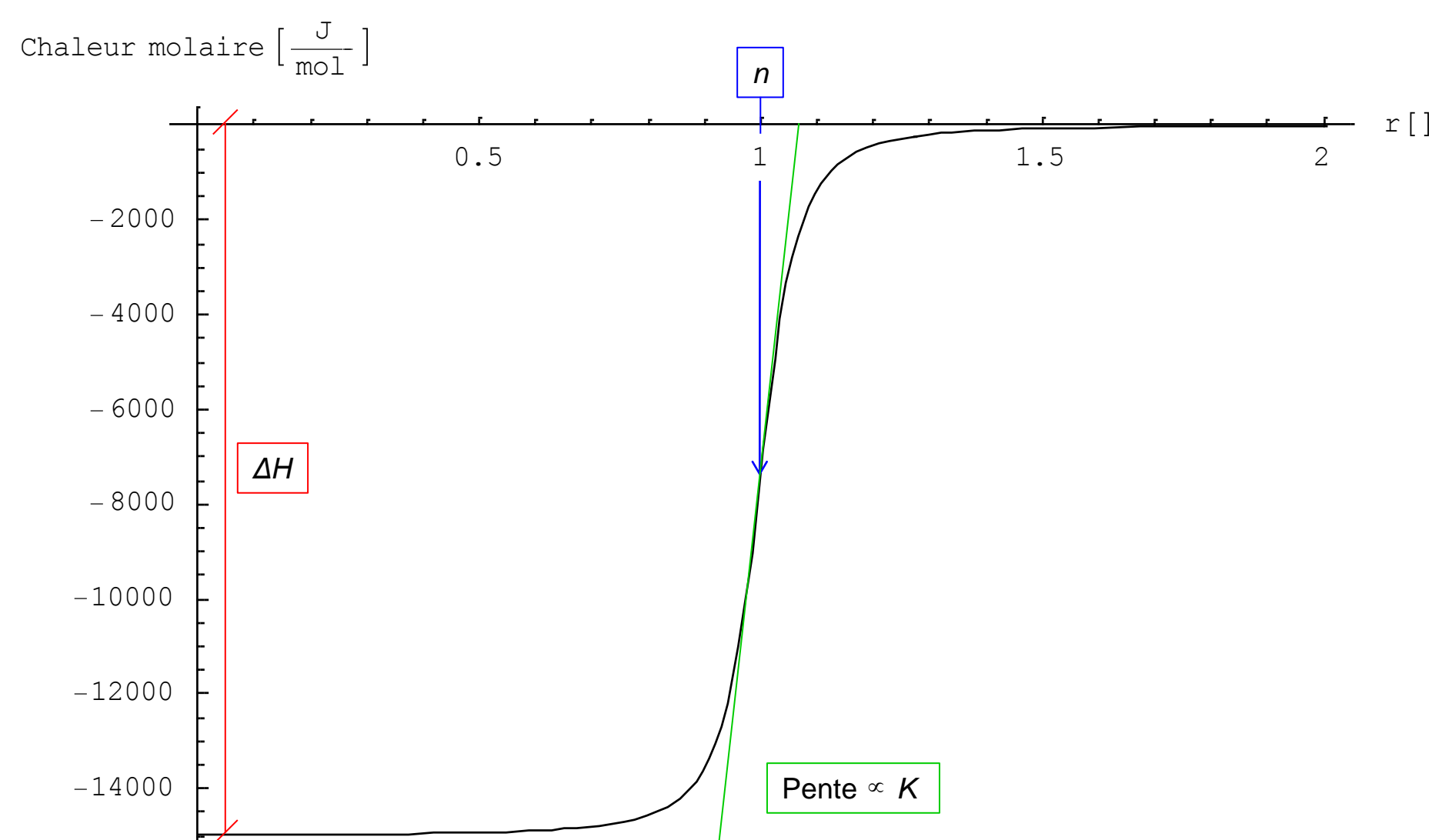
A partir des deux relations ci-dessus, il est possible de déterminer l'énergie dégagée pour une quantité de produit formé, respectivement, pour une quantité de réactif transformé :

$$q = -\frac{\Delta H_{\text{Réaction}} \cdot V}{2 \cdot K} \left(-1 - [A]_0 \cdot K \cdot n - [B]_{\text{tot}} \cdot K + \sqrt{-4 \cdot [A]_0 \cdot [B]_{\text{tot}} \cdot K^2 \cdot n + (1 + [A]_0 \cdot K \cdot n + [B]_{\text{tot}} \cdot K)^2} \right)$$

Cependant, pour effectuer une simulation, il faut connaître la quantité de chaleur dégagée pour chaque variation de produit P formé. Ceci se traduit mathématiquement par une différentielle. De plus, la fonction tracée par l'appareil considéré met en relation la variation de chaleur par variation de B en quantité de matière (moles) par rapport à r , le rapport stœchiométrique $[B]_{\text{tot}}/[A]_0$. L'équation simulant une analyse est alors obtenue :

$$\frac{dq}{d[B]_{\text{tot}} \cdot V} = \frac{\Delta H_{\text{Réaction}}}{2} \left(1 + \frac{-\frac{1}{[A]_0} - r \cdot K + K \cdot n}{\sqrt{-4 \cdot r \cdot K^2 \cdot n + \left(\frac{1}{[A]_0} + r \cdot K + K \cdot n\right)^2}} \right)$$

La figure ci-dessous montre un exemple réalisé à l'aide de l'expression précédente. Les paramètres pour cette simulation sont : $K = 80'000$, $n = 1$, $\Delta H = -15'000[\text{J/mol}]$, $[A]_0 = 0.01[\text{mol/l}]$.



Etudiant :

Roch Mathieu
mathieu.roch@bluewin.ch

Professeur-e-s :

Aebischer Jean-Nicolas
Nussbaumer Roseline

