

DÉTERMINATION DIRECTE DES CONSTANTES CINÉTIQUES D'UNE RÉACTION CHIMIQUE PAR MICROCALORIMÉTRIE À CONDUCTION APPLICATION À LA SAPONIFICATION DES DIESTERS

C. ZAHRA

Laboratoire de thermochimie, Université de Provence, 3, place Victor Hugo, 13331, Marseille, Cedex 3 (France)

R. ROMANETTI

Centre de Calcul, Université de Provence, 3, place Victor Hugo, 13331, Marseille Cedex 3 (France)
(Reçu le 15 décembre 1976)

ABSTRACT

The kinetic study of competitive consecutive reactions presents difficulties owing to the complexity of the mathematical integration of differential equation systems. Many investigators adopted methods using graphs of experimental data to determine the kinetic constants of a reaction. We propose, in this work, a direct determination of these constants based on thermograms recorded with a Calvet conduction microcalorimeter using a computing program which includes numerical integration of differential equation systems, signal convolution with an experimental function of apparatus (to get rid of the inertness of the detector–recorder system) and the optimization of the adopted model parameters. We applied this exploitation process to the alkaline hydrolysis of some diesters of diols or dicarboxylic acids in aqueous solution.

RÉSUMÉ

L'étude cinétique de réactions compétitives consécutives présente des difficultés du fait de la complexité de l'intégration mathématique des systèmes d'équations différentielles. De nombreux auteurs ont adopté des méthodes faisant intervenir une exploitation graphique des données expérimentales pour déterminer les constantes cinétiques d'une réaction. Nous proposons, pour notre part, un processus de détermination directe de ces constantes à partir de thermogrammes enregistrés sur un microcalorimètre à conduction de type Calvet, à l'aide d'un programme de calcul incluant l'intégration numérique des systèmes d'équations différentielles, la convolution du signal avec une fonction d'appareil expérimentale (afin de s'affranchir de l'inertie du système détecteur–enregistreur) et l'optimisation des paramètres du modèle adopté. Nous avons appliqué ce mode d'exploitation à l'hydrolyse alcaline de quelques diesters de diols ou d'acides dicarboxyliques en milieu aqueux.

INTRODUCTION

Au cours de travaux antérieurs^{1, 2} nous avons signalé l'intérêt de l'étude cinétique pour la connaissance et la maîtrise d'un phénomène. Nous avons également mis l'accent sur les avantages des méthodes physiques, permettant de suivre l'évolution du système réactionnel par l'enregistrement continu d'une grandeur physique proportionnelle à la concentration d'un réactif, par rapport aux méthodes de dosage volumétrique. Parmi les techniques généralement mises en oeuvre, nous avons choisi la microcalorimétrie à conduction de type Calvet pour la grande maniabilité de ce type d'appareil, la parfaite stabilité du zéro expérimental—même pour des expériences suivies pendant plusieurs jours—, la sensibilité très grande du système détecteur-enregistreur et la précision que par là même, il permet d'atteindre.

L'obstacle majeur, l'inertie importante du microcalorimètre Calvet, étant surmonté par convolution du signal d'entrée avec la fonction d'appareil expérimentale², nous avons été amenés à résoudre un certain nombre de problèmes cinétiques simples (les phénomènes étudiés ne comportant qu'une seule étape donc une seule constante de vitesse) en déterminant le modèle thermocinétique de diverses réactions avec optimisation des paramètres de ce modèle à l'aide d'un programme de régression non linéaire. Nous avons poursuivi notre recherche dans le domaine de réactions plus complexes comme les systèmes de réactions compétitives consécutives, mais la difficulté de l'intégration mathématique du système d'équations différentielles ne nous a pas permis, comme dans le cas précédent, d'obtenir l'expression analytique des quantités de réactif transformées en fonction du temps. Nous avons alors rajouté à notre modèle l'intégration numérique du système d'équations différentielles. Ce processus permet ainsi de généraliser l'emploi de la méthode et de résoudre n'importe quel problème cinétique à partir de la seule expression de la vitesse de disparition des réactifs qu'il est toujours possible d'écrire.

Les résultats obtenus par ce mode de calcul ont été contrôlés en les comparant à ceux obtenus par la méthode précédente lors de la saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans l'eau.

Nous avons ensuite réalisé l'hydrolyse alcaline de quelques diesters en milieu aqueux.

HISTORIQUE

De nombreux auteurs se sont intéressés, pour diverses raisons, à la cinétique de saponification des diesters et se sont heurtés à la difficulté mathématique présentée par l'intégration des équations de vitesse.

Au début du siècle Abel³ et Meyer⁴ ont émis l'hypothèse que les constantes de vitesse K_1 et K_2 qui caractérisent les deux étapes de la réaction sont dans le rapport deux ($K_1 \approx 2 K_2$). Cette hypothèse, acceptable pour les diesters de diols mais qui ne se vérifie pas pour les diesters d'acides dicarboxyliques a permis à ces auteurs d'obtenir une première approche de la valeur de ces constantes.

McMillan⁵, Kerber et Gestrich⁶ ont montré qu'il existe, entre les concentrations de deux constituants de la réaction, une relation qui permet d'atteindre le rapport des constantes de vitesse. Ils déterminent, par ailleurs, l'une de ces constantes à partir de la courbe qui représente la concentration d'un de ces réactifs en fonction du temps.

Pour leur part, Ingold⁷ et Ritchie⁸ ont isolé le monoester et ont réalisé l'hydrolyse alcaline de ce monoester afin d'évaluer directement K_2 . Pour ce faire, Ingold procède par une série de mesures volumétriques après avoir extrait au chloroforme le produit de la saponification du diester par une molécule de soude. Dans une deuxième étape et par une série d'approximations, il aboutit à une expression qui lui permet de calculer la constante K_1 caractérisant la transformation du diester en monoester. De son côté, Ritchie, procède à la saponification du monoester et évalue expérimentalement par mesures volumétriques, les quantités d'ester transformées. Il détermine la valeur de la constante K_2 par la formule classique de réaction bimoléculaire. Ensuite, il aboutit par le calcul à une équation dont le premier membre peut être représenté par une droite et le second membre par une courbe. L'intersection de ces deux tracés donne la valeur d'un paramètre directement lié à la constante K_1 cherchée.

Si, pour toutes ces méthodes il était nécessaire de suivre l'évolution de deux des constituants de la réaction, d'autres auteurs se contentent de suivre un seul des réactifs en fonction du temps. Parmi eux, Frost et Schwemer⁹ évaluent la concentration de soude en fonction du temps par mesures volumétriques et déterminent le temps correspondant à certains pourcentages de soude transformée. Soit t_{60} , t_{40} , t_{20} ... les temps correspondant à la transformation de 60, 40, 20% de réactif. Ils démontrent que le rapport des temps t_{60}/t_{40} , t_{60}/t_{20} , t_{40}/t_{20} ... est fonction du seul rapport K des constantes de vitesse K_1 et K_2 et ils établissent par le calcul des tables donnant K en fonction de différents rapports des temps. Les données expérimentales leur permettent d'obtenir une valeur moyenne de K tandis qu'une relation faisant intervenir K et la fraction de réactif transformé leur permet de déterminer K_1 donc K_2 . Cette méthode étant limitée à des valeurs de K comprises entre 2 et 10, Burkhard¹⁰, utilisant les calculateurs numériques, a étendu les limites de K de 0 à l'infini.

Dans une publication antérieure¹¹, ces auteurs proposaient d'introduire deux variables nouvelles pour résoudre les équations de vitesse. Deux séries de valeurs calculées de ces variables donnaient alors deux équations à deux inconnues que les auteurs résolvaient soit par le calcul en éliminant K_2 et en déterminant K_1 par la méthode de Newton, soit graphiquement en portant K_1 en fonction de K_2 , l'intersection des courbes obtenues donnant la vraie valeur de K_1 .

Par un changement de variable, Widequist¹² s'affranchit de la variable temps. Il utilise pour cela l'intégrale comprise entre 0 et t d'une expression fonction du temps. Il détermine expérimentalement K_2 , constante de saponification du monoester, puis il intègre les expressions qu'il obtient et dans lesquelles seule K_1 , constante de saponification du diester, est inconnue.

Le changement de variable appliqué à la méthode de Frost et Schwemer a permis

à Widequist¹³ d'étendre le problème au cas où les concentrations de réactifs ne sont pas en proportions stoechiométriques.

Saville¹⁴ réduit l'ordre d'une réaction d'une unité en remplaçant la variable temps par l'aire délimitée par la courbe représentant la concentration d'un réactif en fonction du temps et l'axe des temps. Dans le cas des réactions consécutives compétitives d'ordre 2, les valeurs des intégrales sont déterminées expérimentalement à partir de tracés représentant l'évolution de chacun des réactifs en fonction du temps. Le système de deux équations simultanées permet de calculer les grandeurs K_1 et K_2 cherchées.

Aubry et al.¹⁵ déterminent les concentrations respectives de mono- et de diester par chromatographie en phase gazeuse. Ils montrent que la concentration du mono-ester C est liée à celle du diester A par une relation qui ne fait intervenir que le rapport K des constantes de vitesse. Ils tracent la courbe $C = f(A)$, qui passe par un extremum dont les coordonnées permettent d'atteindre K . Par ailleurs, les auteurs suivent l'évolution de la conductance du milieu réactionnel donc la concentration d'hydroxyde de sodium du mélange. Ils établissent une équation différentielle qui permet de déterminer, par optimisation, la valeur d'une des deux constantes de vitesse après avoir fixé le rapport K à la valeur trouvée précédemment.

En suivant les hydrolyses par conductimétrie, Rotger et Derbesy¹⁶ ont établi une relation entre la variation de concentration en hydroxyde de sodium et le temps faisant intervenir les deux constantes de vitesse K_1 et K_2 . L'utilisation d'un programme d'optimisation avec intégration du système d'équations différentielles¹⁷ leur permet d'atteindre avec une bonne précision la valeur des constantes cherchées.

Notre méthode de traitement, voisine de la précédente, utilise un autre programme d'optimisation^{2, 18} et tient compte de l'effet de l'appareillage. Elle permet, à partir du seul enregistrement graphique de l'évolution thermique de la réaction en fonction du temps, d'obtenir la valeur des constantes thermocinétiques de cette réaction. Nous l'avons appliquée, dans un premier temps, à la saponification de l'acétate d'éthyle dont la constante de vitesse est connue pour avoir été déterminée par différentes méthodes. Les résultats obtenus ont été satisfaisants. Nous avons donc pu étendre son application à l'hydrolyse alcaline de quelques diesters de diols et d'acides dicarboxyliques.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE PROPOSÉE

Considérons une réaction chimique procédant par un certain nombre d'étapes. Soient $A, B, C, D \dots$ les concentrations des différents réactifs et P un certain nombre de paramètres tels que les constantes de vitesse correspondant à chaque étape de la réaction ou l'enthalpie de cette réaction. On peut écrire le système d'équations différentielles représentant la vitesse de disparition de chacun des réactifs:

$$\frac{dA}{dt} = f(A, B, C, D \dots P)$$

$$\frac{dB}{dt} = f'(A, B, C, D \dots P)$$

$$\frac{dC}{dt} = f''(A, B, C, D \dots P)$$

$$\frac{dD}{dt} = f'''(A, B, C, D \dots P)$$

L'intégration mathématique d'un tel système d'équations n'est pas une chose aisée et n'est même pas toujours possible. Par contre, l'intégration numérique par la méthode de Runge-Kutta nous donne, avec une bonne précision, la quantité de chacun des réactifs en fonction du temps.

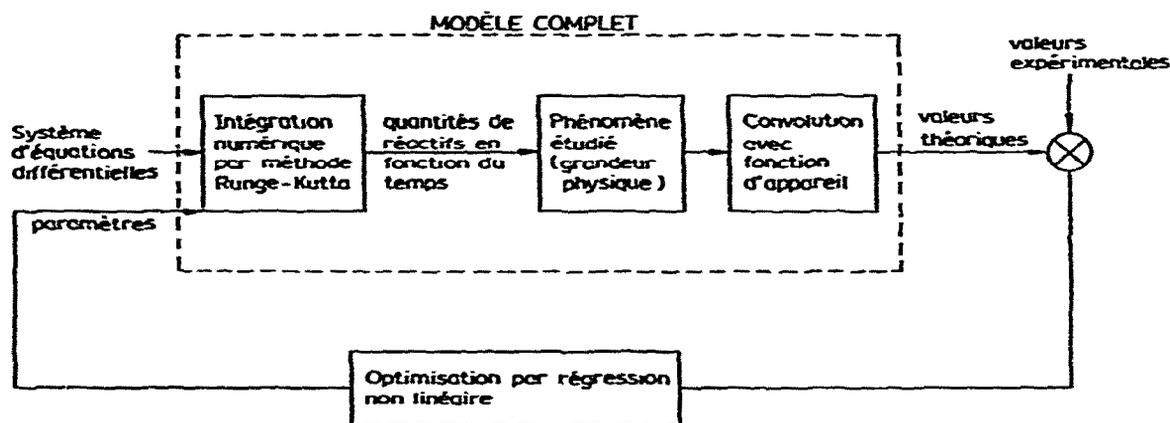
L'évolution d'une grandeur physique fonction de la quantité de réactif présente ou transformée au temps t , constitue le phénomène étudié. Dans le cas qui nous préoccupe, la grandeur physique concernée est la chaleur de la réaction.

L'inertie parfois importante du système détecteur-enregistreur est susceptible de déformer plus ou moins le signal lors du passage à travers l'appareil de mesure. La convolution avec la fonction d'appareil nous permet de compléter la description de notre modèle et d'obtenir ainsi les valeurs théoriques de la grandeur étudiée.

Le phénomène par ailleurs suivi et enregistré, nous fournit, aux mêmes instants, les données expérimentales que nous comparons à ces valeurs théoriques.

L'optimisation par régression non linéaire nous donne la valeur la plus probable des grandeurs caractéristiques de la réaction.

Les différentes étapes de la méthode ainsi décrite peuvent être représentées sur le schéma suivant:



Nous nous sommes servis des résultats obtenus antérieurement lors de la saponification de l'acétate d'éthyle pour contrôler la validité de notre processus de calcul.

Nous savons que la puissance thermique $W(t)$ libérée dans la cellule laboratoire du microcalorimètre Calvet représente la dérivée de l'effet thermique Q , lié à la réac-

tion. Dans le cas où l'effet perturbateur représenté par l'ensemble des phénomènes thermiques initiaux provenant de la mise en présence des réactifs est nul, on sait que cette puissance thermique est directement proportionnelle à la vitesse de la réaction, la constante de proportionnalité étant l'enthalpie de cette réaction. Il convient donc, par un dispositif expérimental approprié, de réduire considérablement, sinon supprimer totalement, les effets de mélange et de dilution des réactifs en réalisant, dans la cellule témoin, la dilution de quantités de certains réactifs équivalentes à celles contenues dans la cellule laboratoire. Ainsi, dans le cas présent, nous réalisons la dilution de quantités de soude égales à celles utilisées pour la réaction, la dilution de l'ester étant alors négligée.

A partir de l'expression de la vitesse de disparition d'un réactif et à l'aide de la méthode d'intégration numérique de Runge-Kutta, il est possible d'obtenir, pour une valeur donnée de la constante de vitesse de la réaction, la quantité x d'acétate d'éthyle transformée au temps t , de même que l'effet thermique qui y est lié. L'expression du flux thermique est obtenue par une simple dérivation* en fonction du temps de l'effet précédent.

Par ailleurs, l'effet de l'appareillage (déformation du signal due à l'inertie du système détecteur) est introduit dans le modèle théorique par le principe de la convolution avec une fonction d'appareil expérimentale (dilution H_2SO_4 dans l'eau ou effet Joule).

On obtient ainsi un modèle théorique complet qui est ensuite introduit dans un algorithme d'optimisation des paramètres et on ajuste, par un processus itératif, le modèle théorique adopté aux données expérimentales enregistrées.

Les résultats obtenus, présentés Tableau I, sont en tous points identiques à ceux fournis par le mode précédent d'exploitation des thermogrammes². L'intégration numérique de l'équation différentielle et la dérivation par rapport au temps de l'effet thermique calculé sont fournies par l'ordinateur avec suffisamment de précision** pour ne pas modifier le résultat lors de l'optimisation des paramètres par la méthode des moindres carrés.

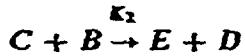
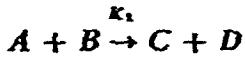
TABLEAU I

	K ($l\ mol^{-1}\ h^{-1}$)	ΔH ($cal\ mol^{-1}$)
Intégration par le calcul de l'équation de vitesse	$421,8 \pm 0,6$	13100 ± 40
Intégration numérique par Runge-Kutta, puis dérivation par rapport au temps	$422,1 \pm 0,6$	13100 ± 40

* Approximation utilisant un polynôme du 3^e degré.

** Afin de connaître la précision obtenue lors de l'intégration numérique et de la dérivation de l'effet thermique en fonction du temps, nous avons fait une étude séparée de la quantité de produit transformée au temps t et du flux thermique correspondant. Les résultats obtenus numériquement et analytiquement sont identiques au-delà du sixième chiffre significatif (calculs réalisés en simple précision soit à 10^{-7}).

Ces résultats très satisfaisants nous ont amené à appliquer le même processus au calcul des constantes de vitesse de réactions consécutives et compétitives. Nous avons noté précédemment les difficultés rencontrées par de nombreux auteurs dans le cas de la saponification des diesters dont la réaction peut être schématisée par les équations:



dans lesquelles A représente la concentration du diester au temps t , B celle de la soude, C celle du monoester, D celle de l'alcool et E celle du sel correspondant à l'acide choisi pour l'estérification.

L'expression de la vitesse de disparition de chacun des réactifs s'écrit:

$$\frac{dA}{dt} = -K_1 A \cdot B$$

$$\frac{dB}{dt} = -K_1 A \cdot B - K_2 C \cdot B$$

$$\frac{dC}{dt} = K_1 A \cdot B - K_2 B \cdot C$$

L'intégration numérique de ce système d'équations différentielles par la méthode de Runge-Kutta, nous donne les quantités a , b , c de réactifs transformés au temps t . Le bilan thermique réalisé dans la cellule s'écrit alors $Q = (a + c) \Delta H$ et la puissance thermique libérée $W(t)$ est représentée par la dérivée de cette expression en fonction du temps. Par convolution du signal ainsi défini avec la fonction d'appareil et optimisation des paramètres inclus dans le modèle théorique, on ajuste ce modèle à la courbe enregistrée.

Au cours du présent travail, nous avons réalisé l'hydrolyse alcaline du diacétate d'éthanediol 1-2 par la soude dans l'eau à 25°C, du diacétate d'éthanediol 1-4 par la soude dans l'eau à 25°C, du succinate d'éthyle par la soude dans l'eau à 25°C.

Les résultats obtenus dans chacun des cas sont représentés Tableau 2.

L'examen de ce tableau nous amène à faire quelques remarques:

Une certaine dispersion des résultats obtenus au cours d'une série d'expériences peut s'expliquer essentiellement par la difficulté de déterminer avec suffisamment de précision les concentrations initiales de chacun des réactifs en présence.

La dispersion est plus importante pour la première constante de vitesse étant donnée la variation brutale du débit thermique dans les premiers instants de la réaction. Par contre, en fin d'expérience, la pente de la courbe enregistrée est beaucoup moins marquée, l'erreur expérimentale est moins importante et les résultats sont plus cohérents.

TABLEAU 2

	K_1 ($l \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	K_2 ($l \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	ΔH (cal mol^{-1})
Diacétate d'éthanediol 1-2	1851 ± 17	827 ± 15	13100 ± 50
	1786 ± 15	756 ± 9	13250 ± 10
	1813 ± 12	750 ± 7	13222 ± 8
	1695 ± 13	762 ± 9	13264 ± 10
	1706 ± 15	709 ± 9	13259 ± 11
	1730 ± 19	750 ± 28	13300 ± 22
Diacétate d'éthanediol 1-4	796 ± 5	500 ± 12	13390 ± 21
	814 ± 5	483 ± 12	13333 ± 22
	789 ± 4	487 ± 9	13435 ± 16
Succinate d'éthyle	738 ± 3	150 ± 6	13304 ± 22
	737 ± 2	165 ± 4	13441 ± 20
	693 ± 2	163 ± 3	13280 ± 10

Les écarts par rapport à la valeur moyenne des constantes de vitesse constituent une imprécision largement admise pour des grandeurs cinétiques.

ÉTUDE CRITIQUE DES DIFFÉRENTES MÉTHODES D'ÉTUDE CINÉTIQUE EXAMINÉES

(1) En ce qui concerne la technique expérimentale utilisée

Beaucoup de travaux anciens font référence à des mesures volumétriques. L'avantage des méthodes physiques, tant sur le plan pratique que sur le plan de la précision ne fait plus de doute.

Parmi les techniques d'étude physique, la conductimétrie, la plus couramment utilisée, est certainement la plus commode par sa facilité de mise en oeuvre. Toutefois, la relation de proportionnalité entre la conductivité et la concentration n'est pas toujours applicable (cas des électrolytes faibles ou réactions en milieu non aqueux). Par ailleurs et dans tous les cas, Roux et Viillard¹⁸ signalent que les courbes conductivité-concentration présentent un écart à la linéarité de quelques pour cent qui peut conduire à des erreurs lors de la détermination précise des vitesses de réactions.

La calorimétrie fournissant une relation entre la quantité de chaleur dégagée et la quantité de réactif transformée est une technique très générale par le fait qu'il n'y pas de réaction athermique. La proportionnalité entre ces deux grandeurs est à tout moment respectée.

Toutefois, dans le cas du microcalorimètre Calvet, il convient de signaler l'inconvénient présenté en début de réaction par les chaleurs de mélange des réactifs. Mais au cours de ce travail, cet écueil a été en grande partie évité par l'utilisation d'un dispositif expérimental permettant d'injecter dans la cellule témoin des quantités du réactif principal identiques à celles injectées dans la cellule laboratoire.

Une autre inconvénient du microcalorimètre Calvet réside dans une certaine lenteur de stabilisation ce qui ne permet pas de réaliser un grand nombre d'expériences dans un temps limité. Mais les performances obtenues dans le domaine de la sensibilité ou de la stabilité du zéro expérimental font du microcalorimètre Calvet, un instrument de choix pour des expériences cinétiques, quelle qu'en soit la durée.

(2) En ce qui concerne l'obtention des données expérimentales

La conductimétrie et la calorimétrie à flux de réactif permettent à partir d'un enregistrement graphique et par une simple mesure d'élongations, d'obtenir des grandeurs proportionnelles à des quantités de réactif et donc d'en suivre l'évolution au cours du temps.

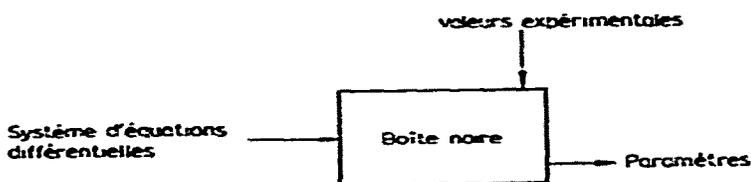
La chromatographie en phase gazeuse et la calorimétrie adiabatique nécessitant l'intégration des courbes enregistrées permettent d'établir un bilan à des temps donnés.

Il convient de noter que la précision obtenue lors d'une intégration graphique n'atteint pas celle obtenue sur une mesure de longueur.

(3) En ce qui concerne l'exploitation de ces données numériques

Les techniques mises en oeuvre ont généralement fait intervenir des méthodes de résolution graphique applicables à certains types particuliers de réactions.

Le processus d'exploitation des thermogrammes que nous venons de décrire s'applique, en théorie, à toute cinétique quel que soit le nombre d'étapes de la réaction à condition de pouvoir écrire l'expression de la vitesse de disparition de chacun des constituants de cette réaction. Le modèle étant défini sous forme de sous programme, notre algorithme d'optimisation se présente comme une véritable "boîte noire" dans laquelle nous n'aurons à introduire que les valeurs expérimentales et le système d'équations différentielles et il nous donne la meilleure estimation des constantes cinétiques.



Il convient alors de noter la commodité, la facilité et la rapidité de la méthode que nous venons de présenter.

Toutefois, si en théorie cette méthode est parfaitement générale, dans le domaine pratique, nous nous heurtons à quelques difficultés lorsqu'il convient de séparer des constantes dont les valeurs respectives ne sont pas suffisamment différentes.

CONCLUSION

Beaucoup moins restrictive que la plupart des techniques de mesures physiques puisque la grandeur mesurée—le débit thermique de la réaction—peut être enregistré

quel que soit le solvant utilisé, la microcalorimétrie à conduction offre des avantages incontestables sur les procédés généralement mis en oeuvre pour suivre l'évolution d'un phénomène.

En nous affranchissant, d'une part, de l'intégration mathématique des systèmes d'équations différentielles, d'autre part de l'inertie du système détecteur-enregistreur par convolution du signal avec une fonction d'appareil expérimentale, le mode d'exploitation des thermogrammes que nous proposons doit nous offrir la possibilité de résoudre un grand nombre de problèmes cinétiques que les techniques habituelles ne permettaient pas d'aborder.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Zahra, L. Lagarde et R. Romanetti, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 145.
- 2 R. Romanetti et C. Zahra, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 343.
- 3 E. Abel, *Z. Phys. Chem.*, 56 (1906) 558.
- 4 J. Meyer, *Z. Phys. Chem.*, 67 (1909) 257.
- 5 W. G. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4838.
- 6 R. Kerber et W. Gestrich, *Chem. Ing. Tech.*, 5 (1966) 536.
- 7 C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, (1931) 2170.
- 8 M. Ritchie, *J. Chem. Soc.*, (1931) 3112.
- 9 A. A. Frost et W. C. Schwemer, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1268.
- 10 C. A. Burkhard, *Ind. Eng. Chem.*, 52 (1960) 678.
- 11 W. C. Schwemer et A. A. Frost, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4541.
- 12 S. Widequist, *Ark. Kemi*, 2 (1950) 303.
- 13 S. Widequist, *Ark. Kemi*, 8 (1955) 325.
- 14 B. Saville, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 2215.
- 15 C. Aubry, A. Zoulalian et J. Villermaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 2483.
- 16 J. Rotger et M. Derbesy, *C.R. Acad. Sci. Fr.*, C282 (1976) 753.
- 17 J. L. Dye et V. A. Nicely, *J. Chem. Educ.*, 48 (1971) 443.
- 18 R. Romanetti, *Thèse doctorat Sciences Physiques*, Marseille, 1973.
- 19 G. Roux et A. Viallard, *J. Chim. Phys.*, 73 (1976) 189.