

## ÉTUDES THERMOCINÉTIQUES DE RÉACTIONS LENTES PAR MICROCALORIMÉTRIE À CONDUCTION

C. ZAHRA, L. LAGARDE ET R. ROMANETTI

*Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, Marseille (France)*

(Reçu le 11 octobre 1972)

### ABSTRACT

Calorimetry is a technique for studying kinetics, which can overcome the deficiencies of the methods commonly used, particularly when the reactions are carried out in non-aqueous solvents. Expression of the thermograms obtained by conduction microcalorimetry as equations and direct treatment of the experimental data with the aid of a non-linear regression programme makes it possible, in the case of slow reactions, to solve both simple and complex problems of kinetics of different orders. The saponification of ethyl acetate by potassium hydroxide in azeotropic ethanol served to test the validity of the proposed method.

### RÉSUMÉ

La calorimétrie est une technique d'étude cinétique susceptible de pallier les insuffisances des méthodes usuelles, en particulier lorsque les réactions sont réalisées dans des solvants non aqueux. La mise en équation des thermogrammes obtenus par microcalorimétrie à conduction et le traitement direct des données à l'aide d'un programme de régression non linéaire permettent, dans les cas de réactions lentes, de résoudre des problèmes cinétiques de différents ordres, simples ou complexes. La saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans l'éthanol azéotrope a servi de réaction test pour contrôler la validité de la méthode proposée.

### INTRODUCTION

La connaissance d'un système en cours d'évolution nécessite la détermination des constantes cinétiques dont on déduit certaines grandeurs thermodynamiques liées à la réaction concernée.

Lorsque les mesures sont réalisées en solution aqueuse et font intervenir des composés inorganiques, les méthodes d'études cinétiques sont nombreuses et variées. Elles font appel à des techniques diverses (dosages chimiques ou méthodes physiques) dont le choix est guidé par la précision qu'on peut espérer, la facilité de mise en œuvre et la simplicité du développement mathématique qu'elles impliquent pour aboutir à l'équation de vitesse et aux données cinétiques cherchées.

Par contre, les solvants organiques peu ou pas dissociants se prêtent difficilement à un dosage simple et précis des réactifs ou à l'application de certaines techniques usuelles telles que la conductimétrie ou l'électrométrie.

S'intéressant au mécanisme de réactions en milieu non aqueux, Kivinen<sup>1</sup> affirme que « cette étude a été gênée, dans une certaine mesure, par le manque de méthodes simples permettant de suivre le déroulement de ces réactions ».

Au cours de ce travail, nous nous sommes proposés de développer une technique d'étude cinétique, certes connue, mais encore bien peu appliquée, fondée sur la mesure de l'effet thermique accompagnant les réactions et susceptible d'être utilisée alors que les méthodes conventionnelles sont en défaut.

La quantité de chaleur associée à une transformation chimique intervenant en solution diluée est directement proportionnelle à la quantité de réactif transformée, ce qui rend possible la détermination des vitesses de réaction au moyen d'un calorimètre.

Cette technique, très générale étant donné qu'il n'existe pas de réaction athermique, permet d'obtenir, simultanément, les paramètres cinétiques et la variation d'enthalpie d'un processus chimique.

Parmi les différents types d'appareils utilisés pour la réalisation de ces travaux, nous pouvons distinguer trois grandes catégories :

*Analyseurs thermiques différentiels*: la méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre le mélange réactionnel et un milieu inerte de référence lorsque l'ensemble est soumis à une puissance de chauffage contrôlée. Cette technique, appliquée notamment par Borchardt et Daniels<sup>2</sup> ne permet pas de réaliser une étude cinétique isotherme.

*Calorimètres à thermomètre*: la quantité de chaleur liée à la réaction est déterminée par la mesure de la variation de température du milieu réactionnel. Différents types d'appareils ont été proposés par Baumgartner et Duhaut<sup>3</sup>, Lazniewski<sup>4</sup>, ou Becker *et al.*<sup>5</sup>. Toutefois, la mesure d'une quantité de chaleur globale ne permet de traiter que des problèmes cinétiques simples (une seule étape).

*Fluxmètres*: on enregistre, dans ce cas, le débit thermique traversant la cellule contenant les réactifs.

Smith<sup>6</sup> a utilisé un calorimètre à glace de Bunsen<sup>7</sup> pour étudier la cinétique de quelques réactions du premier ordre dont l'exploitation est assez simple. L'inconvénient de ce type d'appareil est que la température est imposée par le changement de phase concerné.

Dubois et Herzog<sup>8</sup> ont mis au point le calorimètre différentiel jumelé C.D J.2 avec lequel ils ont réalisé l'étude cinétique de quelques réactions simples (décomposition du diacétone-alcool, inversion du saccharose, mutarotation des  $\alpha$  et  $\beta$ -D glucoses). L'application de la méthode à une réaction complexe à plusieurs étapes (oximation des cétones) s'est révélée délicate et n'a pas abouti à la détermination des constantes cinétiques<sup>9</sup>.

Pour chacune des techniques énoncées, le mode de traitement proposé ne se prête pas à une exploitation directe des données expérimentales. Il nécessite, le plus

souvent, des transformations graphiques qui affectent la précision de la méthode et en diminuent la fiabilité.

Par le principe de son fonctionnement, le microcalorimètre Calvet devient un appareil oscillographe lorsque l'évolution thermique du processus considéré est lente. Il est particulièrement bien adapté à l'étude thermocinétique des réactions répondant à cette condition. La mise en équation des thermogrammes, permettant le traitement direct des données, fournit rapidement, et avec une précision satisfaisante, les grandeurs cinétiques liées aux réactions de différents ordres.

La validité de la méthode thermocinétique et des équations que nous proposons a été contrôlée sur la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle en milieu hydroalcoolique. Une étude expérimentale préliminaire nous a conduit à choisir la conductimétrie pour réaliser ce contrôle.

#### DISPOSITIF CALORIMÉTRIQUE UTILISÉ

##### *1. Description du microcalorimètre*

Rappelons que le microcalorimètre différentiel Calvet<sup>10</sup> est un fluxmètre constitué de deux éléments identiques (un élément laboratoire, un élément témoin) reliés selon le mode différentiel et placés dans un thermostat à enceintes multiples.

Chaque élément comprend : (i) une cellule cylindrique pénétrant à frottement doux dans une douille fixe en argent de 0,2 mm d'épaisseur. La paroi de cette douille constitue l'enceinte interne; (ii) une enceinte métallique de grande capacité thermique, maintenue à une température constante, appelée enceinte externe; (iii) deux piles thermoélectriques reliant les enceintes interne et externe.

Par construction, la force électromotrice de l'ensemble thermoélectrique détecteur est constamment proportionnelle au flux de chaleur traversant la cellule.

La disposition des deux éléments à l'intérieur d'un thermostat à enceintes multiples élimine l'influence des fluctuations de la température extérieure. Le problème, pratiquement insoluble de la fixité de la température dans le temps, est remplacé par celui, plus simple, de son équirépartition spatiale. Ce montage permet d'obtenir un zéro expérimental très stable. Sa fidélité est telle qu'on peut l'employer avec sûreté pour des expériences dont la durée est de plusieurs jours.

Le nombre élevé de thermocouples utilisés (1000 lorsque les deux piles d'un élément sont reliées en série) donne au microcalorimètre Calvet une sensibilité très grande. Au cours de nos mesures, la sensibilité du système détecteur-enregistreur a été de l'ordre de  $3 \mu\text{W}$  par mm. Le système de régulation est tel que la variation de la température au niveau de l'enceinte interne est inférieure à  $10^{-3}$  degré. Cela est extrêmement important pour l'étude cinétique. On sait combien est grande l'influence des variations de température sur la vitesse des réactions chimiques.

De plus, l'appareil est très maniable et il fournit des lectures rapides et un enregistrement continu du débit de chaleur produit.

## 2. Théorie de fonctionnement

On sait que l'enceinte externe du microcalorimètre est maintenue à une température constante  $\theta_c$  alors que tous les points de l'enceinte interne et de son contenu sont à une même température  $\theta_i$  (une étude détaillée<sup>10</sup> montre que l'uniformité de la température peut être admise à condition de faire intervenir une capacité calorifique apparente supérieure à la capacité calorifique réelle).

La puissance calorifique,  $W$ , développée dans la cellule à l'instant  $t$ , est, en partie, perdue sous forme d'un flux de chaleur  $\Phi$  qui traverse la cellule :

$$\Phi = p(\theta_i - \theta_c) = p\theta$$

La fraction qui n'est pas perdue sert à élever la température de l'enceinte interne de  $d\theta$  dans le temps  $dt$ .

Si  $\mu$  désigne la capacité calorifique apparente du contenu de l'enceinte interne, la puissance dépensée est égale à  $\mu(d\theta/dt)$ .

L'équation fondamentale du microcalorimètre, dite équation de Tian<sup>11</sup>, s'écrit donc

$$W = p\theta + \mu \frac{d\theta}{dt}$$

Si  $\Delta$  représente la déflexion du système détecteur et  $g$  une constante qui dépend de sa sensibilité, nous avons à chaque instant

$$\Delta = g\theta.$$

L'équation de Tian s'écrit alors

$$W = \frac{p}{g}\Delta + \frac{\mu}{g} \frac{d\Delta}{dt}$$

La détermination des constantes  $p/g$  et  $\mu/g$ , ainsi que celle de la constante de temps  $\tau = \mu/p$ , se fait par un étalonnage préalable de l'appareil. On définit la sensibilité de l'appareil par

$$\sigma = \frac{g}{p}$$

Dans le cadre de notre travail, les phénomènes étudiés étant toujours lents, nous avons admis qu'un étalonnage électrique en régime permanent conduit à des résultats exempts d'erreur systématique (cela équivaut à supposer que les fuites thermiques sont les mêmes dans les deux cas).

## 3. Thermogenèse et thermocinétique

Au cours d'une expérience, l'ordonnée d'un point de la courbe enregistrée, correspondant à une puissance thermique développée dans la cellule laboratoire, est proportionnelle à l'écart de température  $\theta$  entre les soudures internes et externes de l'élément calorimétrique.

Mais cette courbe ne représente pas exactement la puissance calorifique  $W$  produite au sein de la cellule, la diffusion de la chaleur étant amortie. La courbe de thermogénèse vraie est donnée par:  $W = f(t)$ .

De nombreux auteurs se sont intéressés au problème de l'obtention des courbes thermocinétiques de phénomènes très rapides.

En s'appuyant sur une théorie générale du microcalorimètre établie par Laville<sup>12</sup>, Calvet et Camia<sup>13</sup> ont montré qu'on pouvait considérer l'expression analytique d'un thermogramme comme une suite indéfinie de termes exponentiels:

$$y = \lambda_1 e^{-\omega_1 t} + \lambda_2 e^{-\omega_2 t} + \dots + \lambda_n e^{-\omega_n t}$$

Les auteurs ont proposé une correction graphique par point permettant de transformer les courbes enregistrées en courbes thermocinétiques<sup>13-15</sup> en faisant  $n$  constructions de la forme  $\theta + (1/\omega)\theta'$ , les  $\omega$  étant successivement  $\omega_n, \omega_{n-1}, \dots, \omega_1$ .

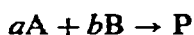
De leur côté, Thouvenin *et al.*<sup>16</sup> réalisent la correction automatique des thermogrammes à l'aide d'un circuit électrique à plusieurs étages suivant le nombre de corrections à apporter. Cette technique présente toutefois l'inconvénient de réduire, à chaque étage, le signal électrique dans un rapport qui dépend de la précision désirée, mais qui, en pratique, doit être de l'ordre du centième. La difficulté expérimentale est évidente lorsque le nombre de corrections est de trois ou quatre, puisque le signal de sortie du microcalorimètre est de l'ordre du millivolt, ou même de quelques microvolts, suivant les sensibilités.

Brie<sup>17</sup> s'est également intéressé à ce problème et son travail a porté sur la description et la mise en œuvre d'une méthode permettant de retrouver, par calculateur, la cinétique réelle des phénomènes thermiques de courte durée. Il l'a appliquée à la correction des thermogrammes réalisés dans le domaine de la catalyse hétérogène en étudiant la décomposition du protoxyde d'azote au contact de l'oxyde de nickel à 200°C et la réduction de l'oxyde de nickel divisé par l'oxyde de carbone à 200°C.

Le but de notre travail est d'étudier la thermocinétique de réactions relativement lentes comme celles qu'on rencontre souvent en chimie organique. Dans ce cas, l'uniformité de la température de l'enceinte interne et de son contenu est convenablement réalisée au bout d'un temps relativement court par rapport à la durée de la réaction et l'équation de Tian s'applique remarquablement. L'analyse des thermogrammes enregistrés permet d'établir une relation entre la vitesse de transformation des réactifs et le temps de réaction.

#### PRINCIPE DE LA MÉTHODE PROPOSÉE—ANALYSE DES THERMOGRAMMES

Considérons une réaction chimique du type



$a$  moles de A réagissant avec  $b$  moles de B pour donner les produits P. Au temps  $t$ ,  $x$  moles de A ont réagi.

Si  $k$  représente la constante de vitesse de la réaction par rapport à A,  $a$  et  $b$  les

concentrations initiales respectives des réactifs A et B,  $\alpha$  l'ordre partiel de la réaction par rapport à A et  $\beta$  l'ordre partiel par rapport à B, la vitesse  $v$  de la réaction s'exprime par

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^\alpha (b-x)^\beta.$$

Le bilan thermique de la réaction réalisée au sein du microcalorimètre s'établit ainsi

$$Q = Q_d + x \Delta H$$

où  $Q$  représente l'effet thermique global lié à la réaction,  $Q_d$  l'ensemble des phénomènes thermiques initiaux provenant de la mise en présence des réactifs (mélanges, dilutions ...) et  $\Delta H$  la chaleur molaire de la réaction.

Le flux thermique enregistré est représenté par

$$W(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{dQ_d}{dt} + \frac{dx}{dt} \Delta H.$$

L'effet thermique dû à la dilution est de courte durée. Le terme  $dQ_d/dt$  tend donc rapidement vers 0: on peut écrire la relation précédente sous la forme

$$W(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{dx}{dt} \Delta H = v \Delta H.$$

La puissance thermique libérée dans la cellule est proportionnelle à la vitesse de la réaction, la constante de proportionnalité étant l'enthalpie de cette réaction.

Nous avons appliqué cette expression à quelques exemples classiques de la cinétique chimique.

#### *Cinétiques d'ordre 0*

La puissance thermique,  $W$ , développée au sein de la cellule laboratoire est constante. L'expression de Tian s'écrit alors

$$W(t) = \Delta(t) + \tau \frac{d\Delta(t)}{dt} = A.$$

L'intégration de l'équation différentielle donne

$$\Delta(t) = A(1 - e^{-t/\tau}).$$

#### *Cinétiques d'ordre 1*

Pour les cinétiques du premier ordre, la vitesse de disparition du réactif pris comme référence s'exprime par

$$v = k(a-x) = ka e^{-kt}.$$

Comme par ailleurs

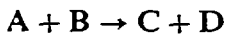
$$\Delta(t) + \tau \frac{d\Delta(t)}{dt} = v\Delta H = \Delta H k a e^{-kt}$$

la représentation analytique du thermogramme s'écrit

$$\Delta(t) = \frac{\Delta H k a}{1 - k\tau} (e^{-kt} - e^{-\frac{t}{\tau}}).$$

### Cinétiques d'ordre 2

Si on considère une réaction simple se réduisant au processus élémentaire



deux cas peuvent se présenter suivant que les réactifs se trouvent, ou non, en quantités stoechiométriques.

#### Réactifs en quantités stoechiométriques

L'expression donnant la vitesse de la réaction en fonction du temps est

$$v = k(a-x)^2 = k \frac{a^2}{(1+k\tau a)^2}.$$

L'intégration de l'équation de Tian conduit à

$$\Delta(t) = \frac{k\Delta H a^2}{(k\tau a)^2} e^{-\theta} \int_0^t \frac{e^\theta}{\theta^2} d\theta$$

avec

$$\theta = \left( \frac{t}{\tau} + \frac{1}{k\tau a} \right).$$

L'intégration de cette expression, assez complexe, nécessite un développement en série de  $(e^\theta/\theta^2)d\theta$ .

La valeur de l'ordonnée du thermogramme au temps  $t$  est donnée, à une constante près, par la relation

$$\Delta(t) = \frac{\Delta H}{k\tau^2} e^{-\theta} \left[ -\frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta_0} + \ln \theta - \ln \theta_0 + \frac{1}{2}(\theta - \theta_0) + \frac{1}{2 \cdot 3!}(\theta^2 - \theta_0^2) + \dots + \frac{1}{(n-1)n!}(\theta^{n-1} - \theta_0^{n-1}) \right]$$

$\theta_0 = 1/k\tau a$  représente la valeur de  $\theta$  au temps 0.

#### Réactifs en quantités non stoechiométriques

Dans ce cas, les calculs se compliquent, mais ils sont encore possibles à l'aide de calculateurs. Le débit thermique enregistré est donné par

$$W(t) = \Delta H k (a-x)(b-x).$$

L'expression intégrée de la vitesse de la réaction permet de déduire la quantité  $x$  de produit transformée au temps  $t$ . En remplaçant  $x$  par sa valeur dans l'expression de  $W(t)$ , on aboutit à

$$W(t) = k\Delta H(b-a)^2 \left[ \frac{1}{\left(\frac{b}{a}e^{kt(b-a)} - 1\right)} \right] \left[ 1 + \frac{1}{\left(\frac{b}{a}e^{kt(b-a)} - 1\right)} \right].$$

L'intégration de l'équation de Tian conduit à

$$\Delta(t) = k\Delta H(b-a)^2 e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t \frac{e^{\frac{t}{\tau}}}{\frac{b}{a}e^{\frac{t}{\tau}[k\tau(b-a)]} - 1} \left( 1 + \frac{1}{\frac{b}{a}e^{\frac{t}{\tau}[k\tau(b-a)]} - 1} \right) \frac{dt}{\tau}.$$

Il n'existe pas de primitive pour les expressions

$$\frac{X}{aX^m - 1} \quad \text{et} \quad \frac{X}{(aX^m - 1)^2}$$

dans lesquelles

$$X = e^{\frac{t}{\tau}} \quad \text{et} \quad m = k\tau(b-a).$$

On calcule alors la valeur numérique de l'intégrale pour  $t$  compris entre 0 et  $N\Delta t$ , ce qui donne

$$\Delta(t) = \frac{k\Delta H(b-a)^2}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \sum_{t=0}^{t=N\Delta t} \frac{e^{\frac{t}{\tau}}}{\frac{b}{a}e^{kt(b-a)} - 1} \left( 1 + \frac{1}{\frac{b}{a}e^{kt(b-a)} - 1} \right) \Delta t$$

### *Cinétiques d'ordre quelconque $\alpha$ —Réactifs en quantités stoechiométriques*

Les possibilités d'application de la microcalorimétrie à conduction en thermo-cinétique ne se limitent pas aux seules réactions du premier et du second ordres. Nous avons également développé les équations permettant de résoudre les problèmes de cinétiques d'ordre quelconque  $\alpha$ , dans le cas particulier où la vitesse dépend de plusieurs réactifs en proportions stoechiométriques. Le problème se résout comme précédemment.

Il est tout d'abord nécessaire d'exprimer la concentration d'un réactif, à un instant  $t$ , à partir de l'équation de vitesse

$$v = k(a-x)^\alpha.$$

Soit

$$(a-x) = \left[ \frac{a^{\alpha-1}}{kt(\alpha-1)a^{\alpha-1} + 1} \right]^{\frac{1}{\alpha-1}}.$$



Le débit thermique lié à la réaction s'écrit alors

$$W(t) = k\Delta H \left[ \frac{a^{x-1}}{kt(x-1)a^{x-1} + 1} \right]^{\frac{x}{x-1}}.$$

L'intégration de l'équation de Tian donne l'ordonnée, au temps  $t$ , du thermogramme enregistré soit

$$\Delta(t) = \frac{k\Delta H}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \sum_0^t \left( \frac{a^{x-1} e^{\frac{t}{\tau}}}{kt(x-1)a^{x-1} + 1} \right)^{\frac{x}{x-1}} \Delta t.$$

Cette expression s'intègre numériquement comme précédemment.

#### *Généralisation—Expression simplifiée*

Dans chacun des cas précédemment cités, nous avons tenté d'obtenir la forme analytique de l'équation du thermogramme, ce qui permet d'atteindre constantes de vitesses et enthalpies de réactions sans faire subir de transformations aux courbes enregistrées.

Les expressions obtenues sont parfois complexes et, si les calculs sont possibles à l'aide de calculateurs, la méthode de résolution peut être lente. L'intégration numérique nécessite un nombre assez grand d'itérations lorsqu'on veut atteindre une bonne précision.

On peut obtenir une expression générale du thermogramme en résolvant l'équation de Tian sans faire d'hypothèse sur la forme de la fonction  $W(t)$ .

La résolution de l'équation obtenue conduit à

$$\Delta(t) = \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau} \int_0^t W(t) e^{\frac{t}{\tau}} dt.$$

L'intégration par parties de cette expression aboutit à

$$\Delta(t) = W(t) - \tau W'(t) + \tau^2 W''(t) + \dots - \tau^n W^{(n)}(t) - e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t \tau^{n+1} W^{(n+1)}(t) e^{\frac{t}{\tau}} dt$$

On détermine un temps  $t$  à partir duquel le terme  $\tau^2 W''(t)$  et les suivants deviennent négligeables, aux erreurs d'expériences près, par rapport à  $W(t)$ . Dans ces conditions, on peut écrire

$$\Delta(t) = W(t) - \tau W'(t).$$

Si  $\tau$  est petit devant le temps d'observation  $t$ , le théorème des accroissements finis permet d'écrire

$$\Delta(t) = W(t - \tau).$$

Nous aboutissons à une expression générale simplifiée qui permet d'utiliser le thermo-

gramme enregistré et d'effectuer les calculs en considérant que l'ordonnée au point d'abscisse  $t$  correspond à la représentation du phénomène au temps  $(t - \tau)$ .

On note que l'examen du thermogramme permet de déterminer, simplement, le temps à partir duquel l'ordonnée de la courbe varie peu dans un intervalle de temps  $\tau$ . On peut écrire alors:

$$\frac{d\Delta(t)}{dt} = \frac{\Delta(t+\tau) - \Delta(t)}{(t+\tau) - t}.$$

L'expression  $\Delta(t) \div \tau \frac{d\Delta(t)}{dt} = W(t)$  s'écrit  $\Delta(t+\tau) = W(t)$ .

Nous avons vérifié, sur quelques exemples particuliers de réactions du premier et du second ordres, la validité de ce mode de traitement.

Si nous avons, jusque là, traité différents exemples de réactions simples ne faisant intervenir qu'une seule constante de vitesse, le dernier traitement proposé offre la possibilité de résoudre des problèmes cinétiques plus complexes (réactions successives ou compétitives).

Considérons l'exemple particulier de réactions successives du premier ordre



Si  $a$  représente la quantité initiale de réactif A, les quantités de A, B, C, présentes à l'instant  $t$ , sont respectivement  $(a-x)$ ,  $(x-y)$  et  $y$ . L'expression de la vitesse de disparition du produit A est

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x).$$

La vitesse d'apparition du produit C s'exprime par

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x-y).$$

Après intégration, on aboutit à

$$y = a \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right).$$

Si  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  sont les enthalpies molaires de chacune des réactions, la quantité de chaleur développée s'exprime par la relation

$$Q = \Delta H_1 x + \Delta H_2 y$$

et le débit thermique s'écrit

$$W(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \Delta H_1 k_1 a e^{-k_1 t} + \frac{\Delta H_2 a k_1 k_2}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

L'élongation du thermogramme à l'instant  $t$  peut alors être définie, à un terme constant près, par l'expression

$$\Delta(t) = \Delta H_1 k_1 a e^{-k_1(t-\tau)} + \frac{\Delta H_2 a k_1 k_2}{k_2 - k_1} (e^{-k_1(t-\tau)} - e^{-k_2(t-\tau)}).$$

Au cours du présent travail, nous nous sommes limités à la résolution de quelques problèmes cinétiques simples, mais nous envisageons de réaliser ultérieurement l'étude de réactions complexes pouvant conduire à l'utilisation d'expressions de ce type.

#### VÉRIFICATION DE LA VALIDITÉ DE LA MÉTHODE PROPOSÉE; EXEMPLES D'APPLICATIONS

Nous nous sommes intéressés à une réaction dont la cinétique est parfaitement connue, la saponification de l'acétate d'éthyle en milieu hydroalcoolique. Cette réaction a fait l'objet de nombreux travaux parmi lesquels nous citerons principalement ceux de Tommila *et al.*<sup>18</sup>.

Toutefois, nos conditions opératoires (et plus particulièrement la teneur en eau du mélange solvant) n'ont pas toujours été celles adoptées par ces auteurs. Aussi, afin d'avoir un moyen de contrôler nos résultats, nous avons suivi conjointement la cinétique de la réaction par une méthode connue et déjà éprouvée. Cela nous a amené à choisir entre les différentes techniques qu'il était possible de mettre en œuvre au laboratoire. Après expérimentation et comparaison des résultats, nous avons conclu que la conductimétrie convient bien à ce contrôle.

##### 1. Protocole expérimental

Les solutions de réactifs (A et B) sont disposées au sein du microcalorimètre, dans deux cellules concentriques a et C (rapport de capacité 1-4) (Fig. 1). La cellule interne (a) se termine par un siphon qui, obturé par un bouchon de mercure, empêche la communication entre les liquides. Lorsque l'équilibre de température est obtenu, le mercure et le réactif sont chassés par une surpression produite à l'aide d'une seringue (S) fixée à l'extrémité de l'ampoule (a) par l'intermédiaire d'un tube capillaire (T).

On mesure le débit thermique en fonction du temps, l'instant zéro étant celui du mélange des réactifs. La Fig. 2 représente un thermogramme réalisé dans ces conditions.

Après une heure d'enregistrement, on peut considérer que l'effet dû au mélange des réactifs est complètement dissipé et admettre que le débit thermique mesuré est lié à la réaction proprement dite. La réaction est suivie jusqu'à l'équilibre et, si les conditions opératoires n'ont pas modifié de façon notable la capacité calorifique de la cellule laboratoire par rapport à celle de la cellule témoin (il suffit pour cela que les solutions soient suffisamment diluées), on enregistre un retour au zéro expérimental.

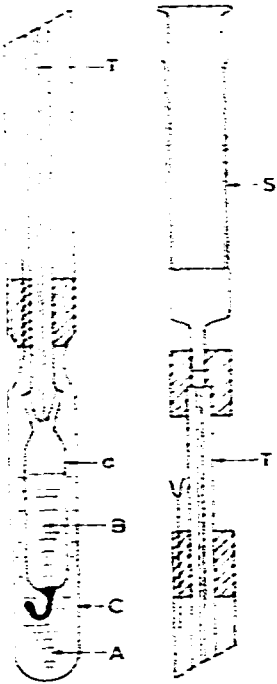


Fig. 1. Schéma de la cellule calorimétrique expérimentale et du dispositif d'infection des réactifs.

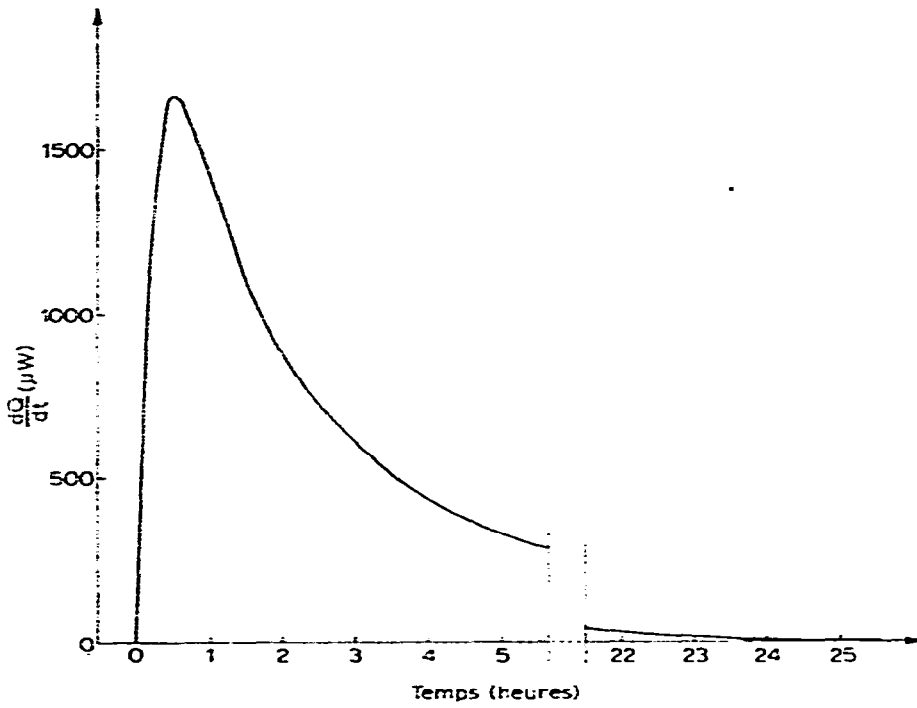


Fig. 2. Représentation d'un thermogramme.

## 2. Résultats

La réaction de saponification de l'acétate d'éthyle par l'hydroxyde de potassium, choisie comme réaction test pour vérifier la validité du protocole expérimental et l'exactitude des équations proposées, a fait l'objet d'un nombre important de mesures, aussi bien en conductimétrie qu'en microcalorimétrie.

Afin de nous placer dans des conditions favorables à l'étude thermocinétique, nous avons choisi d'opérer dans l'éthanol azéotrope (rapport molaire de l'eau = 0,13:1).

Par ailleurs, les concentrations initiales des réactifs ont été choisies en fonction de l'importance de l'effet thermique de la réaction et de la capacité relative des cellules du dispositif calorimétrique.

Dans une première série d'expériences, nous avons fait réagir un volume de solution d'acétate d'éthyle 0,500 *M* et 4 volumes de potasse alcoolique 0,125 *M* (concentration initiale de chacun des réactifs = 0,100 *M*).

Nous avons également effectué une série de mesures en ajoutant de la potasse 0,062 *M* à une solution d'ester 0,250 *M* (concentration initiale des réactifs = 0,050 *M*).

Les résultats obtenus au cours des essais réalisés dans ces conditions sont consignés dans les Tableaux 1 et 2.

Lorsque les études cinétiques ont été réalisées dans des conditions de non stoechiométrie entre les réactifs, nous avons opéré avec un excès de potasse pour

TABLEAU 1

### CONDUCTIMÉTRIE

Saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans l'éthanol azéotrope à 25°C. Quantités stoechiométriques : <sup>a</sup>0,050 mole l<sup>-1</sup>; <sup>b</sup>0,100 mole l<sup>-1</sup>.

| Essai No.      | <i>k</i><br>(l mole <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) |
|----------------|---|
| 1              | <sup>a</sup> 8,45 ± 0,20                            |
| 2              | <sup>a</sup> 8,46 ± 0,22                            |
| 3              | <sup>a</sup> 8,96 ± 0,18                            |
| 4              | <sup>a</sup> 8,47 ± 0,14                            |
| 5              | <sup>a</sup> 8,72 ± 0,15                            |
| 6              | <sup>a</sup> 8,99 ± 0,13                            |
| 7              | <sup>a</sup> 8,95 ± 0,12                            |
| 8              | <sup>b</sup> 9,19 ± 0,17                            |
| 9              | <sup>b</sup> 8,89 ± 0,16                            |
| 10             | <sup>b</sup> 9,45 ± 0,24                            |
| 11             | <sup>b</sup> 9,51 ± 0,21                            |
| 12             | <sup>b</sup> 8,82 ± 0,34                            |
| 13             | <sup>b</sup> 9,20 ± 0,21                            |
| Valeur adoptée | 8,5 ± 0,2   |

Toutes les valeurs numériques contenues dans les tableaux constituent les résultats fournis directement par le calculateur. Tous les chiffres donnés ne sont donc pas significatifs.

Au cours d'une étude antérieure<sup>19,20</sup> réalisée dans un milieu différent (rapport molaire de l'eau du mélange hydroalcoolique = 0,1457), il n'avait pas été tenu compte de l'inertie du microcalorimètre. Il y a donc lieu de corriger la valeur alors obtenue pour l'enthalpie de la réaction.

TABLEAU 2

## CALORIMÉTRIE

Saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans l'éthanol azéotrope à 25°C. Quantités stoechiométriques : <sup>a</sup>0,50 mole l<sup>-1</sup>; <sup>b</sup>0,100 mole l<sup>-1</sup>.

| <i>Essai No.</i> | <i>k</i><br>(l mole <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) | <i>-ΔH</i><br>(kcal mole <sup>-1</sup> ) |
|------------------|---|--|
| 1                | <sup>a</sup> 8,60 ± 0,05                            | 7,670 ± 0,070                            |
| 2                | <sup>a</sup> 8,47 ± 0,08                            | 7,460 ± 0,010                            |
| 3                | <sup>a</sup> 8,69 ± 0,12                            | 7,375 ± 0,060                            |
| 4                | <sup>a</sup> 8,65 ± 0,14                            | 7,358 ± 0,072                            |
| 5                | <sup>a</sup> 8,91 ± 0,13                            | 7,484 ± 0,064                            |
| 6                | <sup>b</sup> 8,98 ± 0,15                            | 7,552 ± 0,074                            |
| 7                | <sup>b</sup> 8,81 ± 0,26                            | 7,463 ± 0,129                            |
| 8                | <sup>b</sup> 9,02 ± 0,08                            | 7,289 ± 0,186                            |
| 9                | <sup>b</sup> 9,49 ± 0,20                            | 7,799 ± 0,103                            |
| Valeur adoptée   | 8,9 ± 0,1   | 7,5 ± 0,1                                |

TABLEAU 3

## CONDUCTIMÉTRIE

Saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans l'éthanol azéotrope à 25°C. Quantités non stoechiométriques : AcOEt 0,050 mole l<sup>-1</sup>; KOH 0,100 mole l<sup>-1</sup>.

| <i>Essai No.</i> | <i>k</i><br>(l mole <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) |
|------------------|---|
| 1                | 9,61 ± 0,27   |
| 2                | 9,39 ± 0,23   |
| 3                | 9,50 ± 0,27   |
| 4                | 9,44 ± 0,21   |
| 5                | 9,18 ± 0,19   |
| 6                | 9,93 ± 0,28   |
| Valeur adoptée   | 9,5 ± 0,2   |

TABLEAU 4

## CALORIMÉTRIE

Saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans l'éthanol azéotrope à 25°C. Quantités non stoechiométriques : AcOEt 0,050 mole l<sup>-1</sup>; KOH 0,100 mole l<sup>-1</sup>.

| <i>Essai No.</i> | <i>k</i><br>(l mole <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) | <i>-ΔH</i><br>(kcal mole <sup>-1</sup> ) |
|------------------|---|--|
| 1                | 9,53 ± 0,16   | 7,492 ± 0,102                            |
| 2                | 9,43 ± 0,06   | 7,502 ± 0,037                            |
| 3                | 9,67 ± 0,05   | 7,342 ± 0,028                            |
| 4                | 9,46 ± 0,15   | 7,369 ± 0,096                            |
| Valeur adoptée   | 9,5 ± 0,1   | 7,45 ± 0,07                              |

éviter une hydrolyse éventuelle de l'ester. Nous avons utilisé des solutions de potasse 0,125 M et des solutions d'ester 0,250 M; après mélange, la concentration de l'ester est alors 0,050 mole l<sup>-1</sup> et celle de la potasse 0,100 mole l<sup>-1</sup>.

Les résultats correspondants sont rassemblés dans les Tableaux 3 et 4.

Il convient de noter que chacune des valeurs figurant dans ces différents tableaux représente le résultat du calcul effectué sur la moyenne arithmétique des observations obtenues au cours de plusieurs essais (2 à 4) réalisés à partir des mêmes solutions d'ester et de potasse.

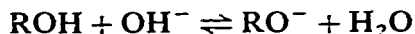
L'exploitation des enregistrements microcalorimétriques et conductimétriques a été réalisée, à l'aide d'un programme de régression non linéaire, sur ordinateur I.B.M. 1130 (Annexe I).

L'examen des résultats obtenus dans ces différentes conditions amène à faire les constatations suivantes :

(i) La calorimétrie fournit, en général, des résultats moins dispersés que la conductimétrie.

(ii) L'intervalle de confiance (écart-type  $\times t$  de Student-Fisher) est plus élevé en conductimétrie qu'en calorimétrie.

(iii) La valeur trouvée pour la constante de vitesse varie avec les proportions relatives des constituants du mélange réactionnel. Ce phénomène pourrait être décrit en faisant intervenir, avec Waters<sup>21</sup>, un équilibre entre molécules d'alcool et ions hydroxyles :



Par suite de la décroissance de la concentration de l'ion OH<sup>-</sup>, la constante de vitesse observée serait légèrement réduite.

## CONCLUSION

Si on compare nos résultats à ceux obtenus par les nombreux auteurs qui se sont intéressés à l'étude cinétique de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle (principalement Tommila<sup>18</sup> qui a réalisé cette étude dans différents milieux hydro-alcooliques), on peut conclure que la validité de la méthode microcalorimétrique est établie. Il convient alors de noter que le traitement direct des données supprime toute subjectivité, laquelle est inévitable dès qu'intervient une correction manuelle ou un tracé graphique.

Nous pouvons par ailleurs affirmer, que la microcalorimétrie fournit des résultats généralement plus précis que les autres techniques couramment utilisées grâce à un excellent contrôle de la température. Il est possible d'apprécier le rôle joué par la variation de cette grandeur en utilisant la relation proposée par Livingston<sup>22</sup> :

$$\frac{\varepsilon_h}{k} = \frac{E^\ddagger}{RT} \frac{\varepsilon_T}{T}$$

où  $\varepsilon_k$  et  $\varepsilon_T$  représentent les erreurs sur la constante de vitesse et sur la température absolue de la réaction.

Le dispositif microcalorimétrique Calvet assure, grâce à ses enceintes multiples, une constance de la température à mieux que  $10^{-3}$  degré près, alors que le thermostat utilisé pour l'étude conductimétrique permet, en général, une stabilisation de la température de 0,05 à 0,1 degré. Par application de la relation précédente, on constate que, pour une valeur de l'énergie d'activation  $E^\ddagger$ , de 18 kcal (valeur courante pour les réactions étudiées), l'incertitude sur la température ( $\approx 300$  K) entraîne, sur la valeur de la constante de vitesse, une imprécision de 0,1 % en microcalorimétrie et 1 % en conductimétrie. Si, dans le premier cas, l'influence de la variation de température peut être négligée, il n'en est pas de même en conductimétrie.

D'autres études thermocinétiques, réalisées dans des solvants non aqueux, feront l'objet de publications prochaines. Elles confirment que la technique microcalorimétrique est susceptible de pallier, dans certains cas, l'insuffisance des méthodes de mesures physiques ou chimiques usuelles.

## ANNEXE

### I. Principe de la détermination des paramètres d'une équation par régression non linéaire

La méthode consiste à déterminer la meilleure estimation des paramètres d'une équation en minimisant la somme des carrés des écarts entre les points expérimentaux et les points correspondants du modèle théorique proposé<sup>23-25</sup>.

Supposons que ce modèle soit, pour une observation  $u$ , de la forme

$$Y_u = f(X_{1u}, X_{2u} \dots X_{ku}, P_1, P_2 \dots P_p) + \varepsilon_u$$

où, sous une forme simplifiée,

$$Y_u = f(X_u, P) + \varepsilon_u$$

où  $X_u$  représente, pour l'observation  $u$ , les variables dépendantes,  $P$  les grandeurs à déterminer dont nous ne connaissons que des valeurs approchées et  $\varepsilon_u$  une erreur aléatoire, indépendante, normalement distribuée, de moyenne nulle et de variance  $\sigma^2$ .

Si nous faisons  $n$  observations ( $u = 1, 2 \dots n$ ), la somme des carrés des erreurs, pour le modèle proposé, est définie par

$$S(P) = \sum_{u=1}^n \varepsilon_u^2 = \sum_{u=1}^n \{Y_u - f(X_u, P)\}^2.$$

Puisque  $Y_u$  et  $X_u$  sont des valeurs expérimentales fixées, la somme des carrés est une fonction de  $P$ . Nous appellerons  $\hat{P}$  la valeur de  $P$  qui minimise  $S(p)$ . C'est cette grandeur que nous voulons déterminer.

Pour résoudre le problème, nous avons utilisé la méthode de linéarisation. Elle s'effectue, par rapport aux paramètres, à l'aide d'un développement de Taylor



limité au premier ordre, soit

$$f(X_u, P) = f(X_u, P_0) + \sum_{i=1}^p \left[ \frac{\delta f(X_u, P)}{\delta P_i} \right]_{P=P_0} (P_i - P_0)$$

où  $P_0$  représente les valeurs initiales des paramètres  $P_1, P_2, \dots, P_p$ .

Si nous posons

$$f_u^0 = f(X_u, P_0)$$

$$\beta_i^0 = (P_i - P_0)$$

$$Z_{iu}^0 = \left[ \frac{\delta f(X_u, P)}{\delta P_i} \right]_{P=P_0}$$

on peut écrire

$$Y_u - f_u^0 = \sum_{i=1}^p \beta_i^0 Z_{iu}^0 + \varepsilon_u.$$

Nous aboutissons à un modèle linéaire et nous pouvons estimer la valeur des paramètres  $\beta_i^0$  en appliquant la méthode classique des moindres carrés.

## II. Exemple de traitement des données expérimentales

Nous reproduisons ci-après, un exemple de résolution de thermogramme réalisé à l'aide du programme de régression non linéaire.

SAPONIFICATION ACET-KOH (0.100M) DANS ETOM-H2O (45G H2O/L) 25 C

19 POINTS EXPERIMENTAUX

4PARAMETRES

| PARAMETRES   | A AJUSTER |
|--------------|-----------|
| 0.345000E 04 | 0         |
| 0.750000E 04 | 1         |
| 0.900000E 01 | 1         |
| 0.950000E-01 | 0         |

SOLUTION DE DEPART

| Y EXPERIMENTAL | Y ESTIME   | DIFFERENCE |            |
|----------------|------------|------------|------------|
| 0.2400E 03     | 0.1170E 04 | 0.1164E 04 | 0.6485E 01 |
| 0.2500E 03     | 0.1094E 04 | 0.1089E 04 | 0.4506E 01 |
| 0.2600E 03     | 0.1027E 04 | 0.1022E 04 | 0.4932E 01 |
| 0.2700E 03     | 0.9660E 03 | 0.9616E 03 | 0.4989E 01 |
| 0.2800E 03     | 0.9100E 03 | 0.9050E 03 | 0.4984E 01 |
| 0.2900E 03     | 0.8600E 03 | 0.8537E 03 | 0.6223E 01 |
| 0.3000E 03     | 0.8123E 03 | 0.8067E 03 | 0.531E 01  |
| 0.3100E 03     | 0.7677E 03 | 0.7635E 03 | 0.4161E 01 |
| 0.3200E 03     | 0.7287E 03 | 0.7236E 03 | 0.5008E 01 |
| 0.3300E 03     | 0.6918E 03 | 0.6868E 03 | 0.4914E 01 |
| 0.3400E 03     | 0.6565E 03 | 0.6528E 03 | 0.3683E 01 |
| 0.3500E 03     | 0.6250E 03 | 0.6212E 03 | 0.3778E 01 |
| 0.3600E 03     | 0.5957E 03 | 0.5918E 03 | 0.3834E 01 |
| 0.3700E 03     | 0.5685E 03 | 0.5645E 03 | 0.3957E 01 |
| 0.3800E 03     | 0.5423E 03 | 0.5390E 03 | 0.3231E 01 |
| 0.3900E 03     | 0.5187E 03 | 0.5152E 03 | 0.3418E 01 |
| 0.4000E 03     | 0.4958E 03 | 0.4930E 03 | 0.2766E 01 |
| 0.4100E 03     | 0.4742E 03 | 0.4721E 03 | 0.2003E 01 |
| 0.4200E 03     | 0.4550E 03 | 0.4526E 03 | 0.2346E 01 |

SOMME DES CARRÉS DES ECARTS 0.36979E 03  
 ECART TYPE DES RESIDUS 0.46639E 01  
 DEGRES DE LIBERTE 17  
 T STUDENT A 0.95 2.109  
 T STUDENT A 0.99 2.898  
 T STUDENT A 0.999 3.965

MATRICE DE CORRELATION DES DERIVEES

0.1000E 01 -0.9952E 00  
 -0.9942E 00 0.1000E 01

\*\*\*\*\* ITERATION 1

ECART-TYPE DES RESIDUS 0.68908E 00 SOMMES DES CARRÉS 0.80722E 01 0.80722E 01

| PARAMETRE | DELTA P TROUVE | DELTA P APPLIQUE | NOUVELLE VALEUR | ECART TYPE  | INTERVALLE DE CONFIANCE A 0.95 | SIGNIFICATION |
|-----------|----------------|------------------|-----------------|-------------|--------------------------------|---------------|
| 1         |                |                  | 0.34500E 04     |             |                                |               |
| 2         | 0.56485E 01    | 0.56485E 01      | 0.75056E 04     | 0.17911E 02 | 0.37789E 02                    | ***           |
| 3         | -0.74464E-01   | -0.74464E-01     | 0.89255E 01     | 0.35676E-01 | 0.75270E-01                    | ***           |
| 4         |                |                  | 0.95000E-01     |             |                                |               |

MATRICE DE CORRELATION DES DERIVEES

0.1000E 01 -0.9961E 00  
 -0.9961E 00 0.1000E 01

\*\*\*\*\* ITERATION 2

ECART-TYPE DES RESIDUS 0.68868E 00 SOMMES DES CARRÉS 0.80627E 01 0.80627E 01

| PARAMETRE | DELTA P TROUVE | DELTA P APPLIQUE | NOUVELLE VALEUR | ECART TYPE  | INTERVALLE DE CONFIANCE A 0.95 | SIGNIFICATION |
|-----------|----------------|------------------|-----------------|-------------|--------------------------------|---------------|
| 1         |                |                  | 0.34500E 04     |             |                                |               |
| 2         | 0.31882E 00    | 0.31882E 00      | 0.75059E 04     | 0.17643E 02 | 0.37225E 02                    | ***           |
| 3         | 0.10591E-02    | 0.10591E-02      | 0.84265E 01     | 0.34975E-01 | 0.73792E-01                    | ***           |
| 4         |                |                  | 0.95000E-01     |             |                                |               |

ITERATION TERMINEE

| Y EXPERIMENTAL | Y ESTIME    | DIFFERENCE   | INTERVALLE  |
|----------------|-------------|--------------|-------------|
| 0.11706E 04    | 0.11700E 04 | 0.74030E 00  | 0.65911E 00 |
| 0.10743E 04    | 0.10955E 04 | -0.17757E 01 | 0.69755E 00 |
| 0.10273E 04    | 0.10278E 04 | -0.81746E 00 | 0.57160E 00 |
| 0.96600E 03    | 0.96628E 03 | -0.41079E 00 | 0.47789E 00 |
| 0.91000E 03    | 0.91097E 03 | -0.10978E 00 | 0.41359E 00 |
| 0.86000E 03    | 0.85853E 03 | 0.19844E 01  | 0.37497E 00 |
| 0.81230E 03    | 0.81143E 03 | 0.12592E 01  | 0.35719E 00 |
| 0.76770E 03    | 0.76801E 03 | -0.46453E 00 | 0.35422E 00 |
| 0.72870E 03    | 0.72800E 03 | 0.10163E 01  | 0.36037E 00 |
| 0.69180E 03    | 0.69102E 03 | 0.11200E 01  | 0.37126E 00 |
| 0.65650E 03    | 0.65680E 03 | -0.44098E 00 | 0.38394E 00 |
| 0.62500E 03    | 0.62505E 03 | -0.86861E-01 | 0.39667E 00 |
| 0.59570E 03    | 0.59552E 03 | 0.19914E 00  | 0.40866E 00 |
| 0.56850E 03    | 0.56810E 03 | 0.57264E 00  | 0.41884E 00 |
| 0.54230E 03    | 0.54250E 03 | -0.29671E 00 | 0.42761E 00 |
| 0.51870E 03    | 0.51859E 03 | 0.15187E 00  | 0.43474E 00 |
| 0.49580E 03    | 0.49623E 03 | -0.62456E 00 | 0.44029E 00 |
| 0.47420E 03    | 0.47528E 03 | -0.15772E 01 | 0.44439E 00 |
| 0.45500E 03    | 0.45563E 03 | -0.92699E 00 | 0.44714E 00 |

\*\*\*\* TEST DES SUITES

L'ALTERNANCE DES SIGNES DES RESIDUS EST ALÉATOIRE SIGNIFICATION 0.194

COMPARAISON DES RESIDUS A LA LOI NORMALE

0 SUIV 0.0000 SUPERIEURS A T 0.05  
 0 SUIV 0.0000 SUPERIEURS A T 0.01  
 0 SUIV 0.0000 SUPERIEURS A T 0.001

A partir d'une valeur des grandeurs à déterminer (paramètres à ajuster), le programme fournit après quelques itérations :

- la valeur finale de ces paramètres,
- l'écart-type,
- l'intervalle de confiance,
- un test sur l'importance de l'erreur (signification), symbolisé par \*\*\* lorsque le calcul est significatif.

Le calculateur fournit alors la valeur des  $Y$  estimés et le traceur de courbes effectue le tracé de la courbe expérimentale et celui de la courbe calculée après ajustement des paramètres. Ces tracés sont pratiquement confondus.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Kivinen, *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, AII (1961) No. 108.
- 2 H. J. Borchardt et F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
- 3 P. Baumgartner et P. Duhaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1187.
- 4 M. Lazniewski, *Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci., Chim. Géol. Géogr.*, 7 (1959) 157.
- 5 F. Becker et F. Spalink, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 26 (1960) 1; F. Becker et A. Maelicke, *Z. Phys. Chem.*, [N.S.] 55 (1967) 280; *ibid.*, 61 (1968) 192.
- 6 T. L. Smith, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 385.
- 7 R. Bunsen, *Ann. Phys.*, 141 (1870) 1.
- 8 J. E. Dubois et H. Herzog, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1928.
- 9 H. Herzog, *Thèse*, Paris, 1968.
- 10 E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie—Applications physico-chimiques et biologiques*, Masson, Paris, 1956; E. Calvet et H. Prat, *Récents progrès en microcalorimétrie*, Dunod, Paris, 1958.
- 11 A. Tian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [4] 31 (1922) 535; *ibid.*, [4] 33 (1923) 4, 427; *C. R. Acad. Sci.*, 178 (1924) 705; *J. Chim. Phys.*, 30 (1933) 665.
- 12 G. Laville, *C. R. Acad. Sci.*, 240 (1955) 1060, 1195.
- 13 E. Calvet et F. M. Camia, *J. Chim. Phys.*, 55 (1958) 818.
- 14 F. M. Camia, *Rev. Inst. Fr. Combust. Energ.*, 1 (1963) 703.
- 15 J. C. Garrigues, *Thèse*, Marseille, 1967.
- 16 Y. Thouvenin, C. Hinnen et A. Rousseau, *Colloq. Int. Centre Nat. Rech. Sci.*, No. 211 (1967) 156.
- 17 C. Brie, *Thèse*, Lyon, 1971.
- 18 E. Tommila, A. Koivisto, J. P. Lyyra, K. Antell et S. Heimo, *Suom. Kemis'ilehti A*, 47 (1952) 3.
- 19 C. Zahra et L. Lagarde, *C. R. Acad. Sci.*, C 267 (1968) 940; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1092.
- 20 C. Zahra et L. Lagarde, *C. R. Acad. Sci.*, C 269 (1969) 796.
- 21 W. A. Waters, *Trans. Faraday Soc.*, 34 (1938) 142.
- 22 R. Livingston, dans A. Weissberger (Rédacteur), *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. VIII, Interscience, New York, 1953.
- 23 W. E. Wentworth, *J. Chem. Educ.*, 42 (1965) 96.
- 24 N. R. Draper et H. Smith, *Applied Regression Analysis*, Wiley, New York, 1966.
- 25 W. E. Deming, *Statistical Adjustment of Data*, Wiley, New York, 1943.