

UTILISATION DU MICROCALORIMETRE CRMT EN CALORIMETRIE DE COMBUSTION

RAPHAËL SABBAH et MAURICE COTEN

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S., 26, rue du 141ème R.I.A., 13003 Marseille (France)

(Reçu le 4 mai 1981)

ABSTRACT

From several series of experiments using, successively, benzoic, salicylic and succinic acids, the authors study the possibility of using the CRMT calorimeter for combustion calorimetry. Based on experimental results, the discussion emphasizes possible errors in microcombustion calorimetry in general, and more particularly in the case of using a CRMT calorimeter. Means of avoiding such errors are proposed.

RESUME

A l'aide de plusieurs séries d'expériences utilisant, tour à tour, les acides benzoïque, salicylique et succinique, les auteurs étudient la possibilité d'utiliser le calorimètre CRMT en calorimétrie de combustion. Basée sur les résultats acquis, la discussion met en évidence les erreurs possibles en microcalorimétrie de combustion en général et dans le cas où un calorimètre CRMT est utilisé en particulier. Il est proposé des moyens de les éviter.

INTRODUCTION

De tout temps, la calorimétrie de combustion a été l'un des meilleurs moyens pour déterminer l'enthalpie de formation d'une molécule à l'état condensé. Cette grandeur thermodynamique est très utilisée aussi bien en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée. Dans le premier cas, elle permet, par le biais de l'enthalpie de formation à l'état gazeux, de déterminer les énergies des liaisons intramoléculaires et d'établir ainsi le lien existant entre grandeurs énergétiques et structure des molécules. Dans le domaine des applications, elle trouve sa place chaque fois qu'on est amené à déterminer l'enthalpie d'une réaction dans laquelle la molécule qui lui est associée est l'un des réactifs ou produits de cette réaction. Dans les deux cas, l'enthalpie de formation ne sera vraiment utile que si l'incertitude qui l'accompagne est faible. C'est ce qui est obtenu depuis de nombreuses années par la calorimétrie de combustion à l'échelle macro, c'est-à-dire lorsque la masse brûlée est de l'ordre du gramme par essai. Toutefois, à cette échelle, l'étude des substances onéreuses ou rares devient pratiquement impossible puisqu'il faut environ 10 essais par substance étudiée. Aussi, depuis près de 60 ans, plusieurs chercheurs ont tenté de diminuer la quantité de substance brûlée tout en essayant de minimiser les erreurs. Une étude rétrospective sur le sujet a été

faite par Månsson [1]. Elle fournit au lecteur intéressé de multiples renseignements fort utiles sur l'appareillage, la technique opératoire et les causes d'erreurs. Notons, au passage, que sur les onze microbombes utilisées et signalées dans l'étude précédente, une seule est solidaire d'un calorimètre basculant [2].

Au laboratoire, dès 1960, on a utilisé le calorimètre différentiel Tian-Calvet, doté d'une microbombe, pour réaliser des microcombustions de composés solides. La masse de substance brûlée étant comprise entre 6 et 10 mg et l'écart moyen sur les énergies de combustion était de 0,4% [3]. Quelques années plus tard, avec une technique appropriée à la combustion de substances volatiles et liquides en particulier, le même calorimètre a été utilisé [4,5]. Dans l'un de ces articles [5], les auteurs ont essayé d'analyser les différentes causes d'erreurs possibles sur l'énergie de combustion. Un calorimètre à flux, de dimension nettement inférieure à celle d'un calorimètre Tian-Calvet et utilisant une pile Tian-Calvet, a vu le jour en 1968. L'une de ses principales caractéristiques consiste à pouvoir basculer suivant un plan. Les expériences de mise au point de ce calorimètre avaient montré que ce que l'on perdait en sensibilité on le gagnait en fidélité. Aussi, devant la grande chaleur dégagée par la combustion de substances dans l'oxygène (1 mg d'acide benzoïque dégage 26,4 J), a-t-on été tenté de l'utiliser. Un premier essai a été réalisé en 1969 [6]. La reproductibilité des mesures était de 0,6% et l'exactitude de 1,5%. Une étude approfondie des résultats obtenus a montré que, moyennant de légères modifications et certaines précautions, on pouvait les améliorer. En ce qui concerne les modifications, elles portent sur la régulation du calorimètre et son isolation et le remplacement du planimètre pour déterminer les aires des thermogrammes par un intégrateur électronique. Quant aux précautions, elles concernent la manipulation de microquantités de substance et la détermination précise des quantités de chaleur parasites dues à la combustion du fil de coton qui amorce la combustion de la substance et au passage du courant électrique dans le fil de platine sur lequel est noué le coton.

Dans ce mémoire, nous tenons compte de ce qui précède. Projetant d'étudier diverses substances organiques ou organométalliques ne pouvant être obtenues qu'en faible quantité et renfermant des hétéroatomes, il est nécessaire que leur combustion soit suivie de la rotation de la bombe afin de laver ses parois avec le liquide qu'elle contient de façon à amener le système réactionnel à un état final chimiquement bien défini. Aussi, avons-nous utilisé un calorimètre CRMT basculant [7]. Après avoir étalonné la microbombe qui lui est solidaire, à l'aide de l'échantillon d'acide benzoïque 39 i du NBS, nous avons réalisé la combustion de deux échantillons, l'un d'acide salicylique, l'autre d'acide succinique de façon à pouvoir chiffrer la reproductibilité et l'exactitude des mesures.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits

Nous avons successivement brûlé: l'acide benzoïque (NBS, échantillon 39 i), le coton, l'acide salicylique (Baker analyzed reagent, lot No. 424667, dont

le degré de pureté est 99,6% et la teneur en cendres 0,003%) et l'acide succinique (Fluka, puriss, pour analyses, lot No. 187950, dont le degré de pureté est supérieur ou égal à 99,5%).

En ce qui concerne les acides salicylique et succinique, compte tenu des mises en garde publiées antérieurement par différents auteurs [8,9] concernant la teneur en eau des échantillons, nous les avons analysés par thermogravimétrie. La perte de masse enregistrée est très faible, de l'ordre de 0,015% [quantité nettement inférieure à l'erreur expérimentale sur ΔU_c^0 (c, 298,15 K)]. Ce résultat a, par la suite, trouvé sa justification. En effet, nous n'avons décelé dans nos expériences aucune différence entre ΔU_c^0 (c, 298,15 K) du produit commercial et de celui qui est obtenu par séchage suivant la technique décrite dans [9].

En ce qui concerne le coton, nous avons utilisé un produit mercerisé dont l'analyse élémentaire a permis de l'écrire sous la forme $\text{CH}_{1,72}\text{O}_{0,88}$.

Appareillage et mode opératoire

Nous avons utilisé un calorimètre à conduction CRMT dont la description a été donnée en 1969 [7]. Construit autour d'une pile thermoélectrique Tian-Calvet, ce calorimètre est de type fermé. Le faible encombrement de son bloc périphérique le rend aisément basculant.

L'adaptation au bloc d'une régulation de température très fine permet de s'affranchir des traditionnelles cuves d'isolement à condition de ne pas travailler au niveau de sensibilité du calorimètre Tian-Calvet. Dans le cas présent, la température du calorimètre est de $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

La légère modification indiquée dans l'introduction consiste au remplacement de la sonde détectrice de température (au platine) par une thermistance. On atténue ainsi les parasites d'origine électrique parfois possibles au moment des rotations et on augmente encore la qualité de la ligne de base du calorimètre notamment en minimisant les dérives d'ordre thermique de la pile thermoélectrique. Ces dérives sont dues à l'effet des variations de température ambiante sur les fils qui assurent la liaison entre la sonde de température et la régulation. Le calorimètre et ses périphériques sont placés dans une salle thermorégulée à $19,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Toutes les substances étudiées ont été mises sous forme de pastilles d'environ 3 mm de diamètre. Nous avons veillé à ce que les pastilles, obtenues par compression du produit, soient nettes sans bavure de façon à éviter toute perte de masse au cours de leur manipulation entre le moment de la pesée et celui de la combustion de la substance. En effet, comme on le verra dans la discussion, toute erreur sur la masse qui est généralement faible (cf. résultats expérimentaux) est préjudiciable à l'exactitude de ΔU_c^0 (c, 298,15 K).

Les pesées sont effectuées sur une balance Mettler M5 sensible au microgramme placée dans une salle thermorégulée à $\pm 0,2^\circ\text{C}$. La précision annoncée par le constructeur qui est de $\pm 2 \mu\text{g}$ a été vérifiée. De plus, nous avons tenu compte des corrections de poussée pour calculer les masses réelles.

La mise de feu est assurée par le passage d'un courant électrique (fourni par un générateur de 14 V) à travers un fil de platine de 0,05 mm de diamètre sur lequel est noué un fil de coton de masse connue. L'énergie dissipée par

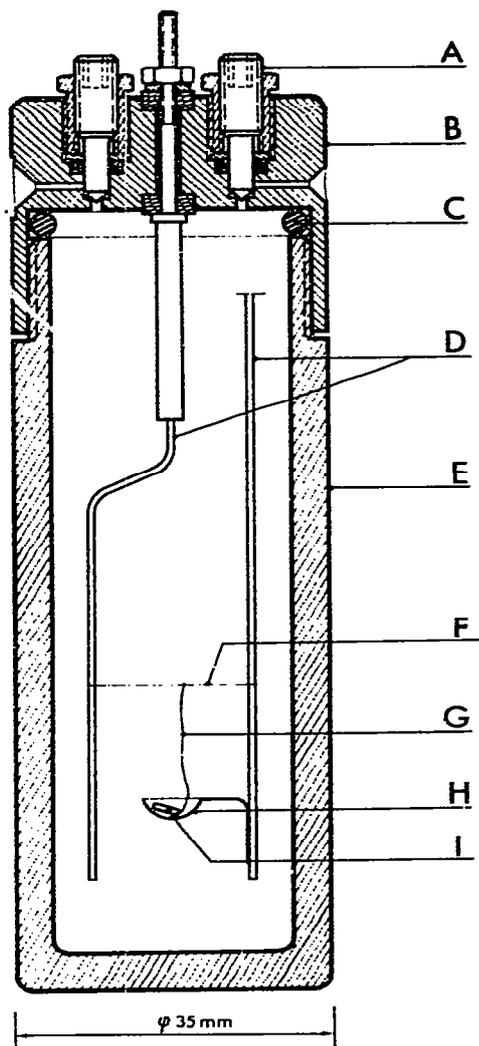


Fig. 1. Microbombe utilisée. (A) pointeau, (B) couvercle, (C) joint torique en viton, (D) électrodes, (E) corps de bombe, (F) fil de platine $\varnothing = 0,05 \text{ mm}$, (G) fil de coton, (H) creuset, (I) substance étudiée.



OU



Fig. 2. Tableau synoptique de mesure à l'aide du calorimètre CRMT basculant.

effet Joule dans le fil de platine est faible et reproductible; elle est de l'ordre de 0,5 J. On en tient compte dans le calcul de l'équivalent énergétique du calorimètre et de l'énergie de combustion des substances.

Toutes nos expériences sont faites avec une bombe en inox de 48,4 cm³ de volume interne renfermant 1 cm³ d'eau déminéralisée en son fond, soigneusement purgée de l'air qu'elle contient avant d'être remplie avec de l'oxygène (Air Liquide, N45, dont le degré de pureté est 99,995%) sous une pression de 30 atm. Comme l'énergie libérée par la combustion de nos substances est de l'ordre de 150 J, il était indispensable que la part dissipée dans le creuset dans lequel est placée la pastille soit la plus faible possible afin d'éviter les imbrûlés. Des essais préliminaires nous ont orientés vers une coupelle hémisphérique en platine de 0,03 mm d'épaisseur, de 5 mm de diamètre et de 2 mm de hauteur reliée à l'une des deux électrodes (Fig. 1) par une petite queue, de masse négligeable, façonnée dans la même feuille de platine. Enfin, nous avons pris la précaution de vérifier, à l'aide des tubes de Dräger, l'absence d'oxyde de carbone dans les gaz issus de la combustion qui serait l'indice de combustion incomplète.

N'ayant pas d'amplificateur disponible, nous avons enregistré le signal thermique issu du calorimètre sur un appareil SEFRAM, type servotrace, dont la sensibilité était de 0,1 mV mm⁻¹. L'aire des thermogrammes a été déterminée à l'aide d'un intégrateur électronique, constitué au laboratoire, branché sur le potentiomètre d'asservissement du servotrace. Utilisant le principe classique de la conversion tension—fréquence, cet intégrateur tient compte des lignes de base initiale et finale pour calculer l'aire relative au phénomène que l'on étudie compte tenu de la dérive possible du calorimètre. La précision de cet intégrateur est de 2×10^{-4} . L'ensemble des appareils de mesure utilisés est illustré par la Fig. 2.

RÉSULTATS

L'équivalent énergétique du calorimètre ($U_{\text{calor.}}$) a été obtenu à partir de 12 combustions d'acide benzoïque pour lequel ΔU_c^0 (c, 298,15 K) = $-26,414 \pm 0,003$ kJ g⁻¹. Dans ces expériences, nous avons utilisé environ 5 mg d'acide et 0,2 mg de coton. Nous trouvons pour $U_{\text{calor.}}$ (298,15 K) la valeur $(7,2114 \pm 0,0024 \times 10^{-5}$ J impuls⁻¹ s⁻¹ (impuls étant le diminutif d'impulsion qui est la grandeur unité donnée par l'intégrateur par unité de temps).

L'énergie de combustion du coton utilisé, dans les conditions standard, a été déterminée expérimentalement sur des échantillons pesant 10 mg environ. A partir de 22 essais, nous avons trouvé ΔU_c^0 (c, 298,15 K) = $-16,399 \pm 0,023$ kJ g⁻¹ (cf. Tableau 1). Ce résultat diffère peu de celui qui avait été obtenu précédemment au laboratoire [5]. Notons au passage que pour obtenir une combustion complète du coton, il est nécessaire de le mettre sous la forme de pastilles.

Enfin, comme les valeurs de $U_{\text{calor.}}$ (298,15 K) et ΔU_c^0 (c, 298,15 K) du coton sont dépendantes l'une de l'autre, celles que nous donnons dans le paragraphe précédent sont obtenues par un calcul itératif.

TABLEAU 1
 Résultats des expériences réalisées avec la microbombe et la calorimètre CRMT

Substance	$m(\text{sub})$ (mg)	$m(\text{coton})$ (mg)	S (impuls s)	$-\Delta U$ (J)	$-W_1$ (J)	W_2 (J)	$-\Delta U_c^0$ (c, 298, 15 K) (kJ mole ⁻¹)	Résultat final
Acide benzoïque (C ₇ H ₆ O ₂)	4,889	0,203	1 840 890	3,330	0,141			$U_{\text{calor.}}$ (298,15 K) (J im- puls ⁻¹ s ⁻¹): 7,2034 (pour l'exemple donné); 7,2030; 7,2209; 7,2273; 7,2124; 7,2171; 7,2081; 7,2116; 7,2191; 7,2078; 7,2032; 7,2026 $\times 10^{-5}$.
Coton (CH _{1,72} O _{0,88})	9,778		2 212 535	159,554	0,182	456,15		$-\Delta U_c^0$ (298,15 K) (kJ g ⁻¹): 16,299 (pour l'exemple donné); 16,268; 16,278; 16,355; 16,296; 16,277; 16,283; 16,392; 16,356; 16,344; 16,553; 16,468; 16,393; 16,412; 16,466; 16,557; 16,544; 16,570; 16,458; 16,395; 16,555; 16,261.

Acide salicylique (C ₇ H ₆ O ₃)	7,373	0,277	2 307 826	166,426	4,543	0,200	3 028,90	-ΔH _c ⁰ (c, 298,15 K) (kJ mole ⁻¹): 3028,90 (pour l'exemple donné); 3023,85; 3015,41; 3018,17; 3019,50; 3031,97; 3024,24; 3024,84; 3032,11; 3022,58; 3035,39; 3034,13; 3033,58; 3017,55; 3029,31.
Acide succinique (C ₄ H ₆ O ₄)	10,099	1,059	2 008 180	144,817	17,369	0,216	1 487,74	-ΔH _c ⁰ (c, 298,15 K) (kJ mole ⁻¹): 1486,50 (pour l'exemple donné); 1484,53; 1482,53; 1480,78; 1480,28; 1479,73; 1480,06; 1479,97; 1483,21; 1483,19; 1485,37; 1485,96; 1487,53; 1485,60; 1479,22; 1483,70; 1482,54.

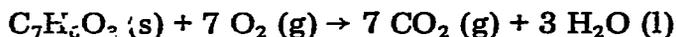
S = Aire des thermogrammes (1 mm² = 126,67 impuls s).

ΔU = Variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu.

W₁ = Energie de combustion du coton.

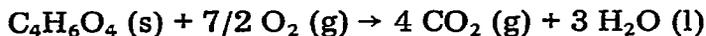
W₂ = Corrections pour passer à l'état standard.

La combustion de l'acide salicylique dans l'oxygène qui s'écrit



n'a posé aucun problème particulier. La valeur de l'enthalpie de combustion ΔH_c° (c, 298,15 K) est égale à $-3026,1 \pm 1,7 \text{ kJ mole}^{-1}$. Elle a été obtenue à partir de 15 essais dans lesquels les masses d'acide et de coton sont respectivement de 6,5 et 0,2 mg environ (cf. Tableau 1). Notre valeur est compatible avec celles de la littérature puisque celles-ci sont comprises entre $-3017,5$ et $-3023,1 \text{ kJ mole}^{-1}$ [10].

En ce qui concerne l'acide succinique, nous avons [11], avec d'autres auteurs [8], remarqué qu'il brûlait mal. Les premiers essais effectués dans la présente étude confirmaient cette difficulté. Nous avons pu nous en affranchir en utilisant un fil de coton noué plusieurs fois à son extrémité libre. La pelote ainsi formée vient au contact de la pastille qui, de ce fait, ne repose plus complètement sur la coupelle et baigne davantage dans l'oxygène environnant. L'énergie libérée par le coton favorise la combustion de la pastille d'acide succinique. Cette réaction s'écrit



La valeur de l'enthalpie correspondante ΔH_c° (c, 298,15 K) est égale à $-1483,00 \pm 0,64 \text{ kJ mole}^{-1}$. Elle a été obtenue à partir de 17 essais dans lesquels les masses d'acide et de coton sont respectivement de 10 et 1 mg environ. Notre valeur est inférieure de 0,55% à celle moyenne de la littérature [12] (cf. Tableau 1).

Signalons que, dans nos calculs, nous avons utilisé le tableau des masses atomiques de 1977 [13] et les valeurs des grandeurs thermodynamiques telles qu'elles sont consignées dans la réf. 14. Quant aux valeurs des grandeurs auxiliaires $[\rho, (\delta U/\delta P)_T]$ des substances étudiées, elles ont été empruntées à la littérature ou estimées. Enfin, l'incertitude qui accompagne nos différents résultats représente l'écart moyen σ_m .

DISCUSSION

La présente étude nous a fourni la possibilité d'analyser les différentes causes d'erreurs à éviter si l'on veut, par microcombustion, obtenir des résultats relativement précis, comparables à ceux que fournit la macrocombustion.

L'analyse des résultats consignés dans ce mémoire montre que la reproductibilité des mesures est de 0,035% dans le cas de l'étalonnage, de 0,14% dans celui du coton, de 0,056% dans celui de l'acide salicylique et de 0,043% dans celui de l'acide succinique. Ayant pris les précautions nécessaires indiquées ci-dessous, nous avons diminué d'environ 20 fois l'incertitude donnée dans la réf. 6. Ces précautions consistent:

(a) à manipuler les échantillons avec grand soin de façon à ne pas les souiller et à éviter toute perte de masse;

(b) à minimiser et à maîtriser toute énergie parasite de façon à en tenir compte au moment du bilan énergétique. A titre indicatif, notons que l'éner-

gie de combustion du fil de coton représente moins de 3% de l'énergie totale dans le cas de l'acide salicylique et plus de 10% dans celui de l'acide succinique;

(c) à remplacer par un intégrateur électronique le planimètre ou tout autre procédé pour déterminer l'aire des thermogrammes. Au cours de nos études, cet intégrateur nous a permis de constater qu'il était capable de déceler des variations de lignes de base initiale et finale que l'oeil humain ne percevait point sur l'enregistrement graphique traditionnel. Ainsi, avons-nous été conduits à enregistrer les lignes de base initiale et finale avec une plus grande sensibilité du système détecteur ($1,2 \mu\text{V mm}^{-1}$), ce qui nous a montré qu'il était nécessaire d'attendre au minimum 75 min entre le moment de la mise de la bombe dans le calorimètre et celui de la mise de feu et près de 90 min ensuite pour être certain que la ligne de base finale était pratiquement confondue avec la ligne de base initiale.

Ayant, en fin d'étude, pu remplacer le potentiomètre d'asservissement du servotrace par un millivoltmètre électronique (AOIP, modèle EVA), nous pensons, après examen des quelques résultats obtenus, que la poursuite des expériences avec ce nouvel appareil devrait encore améliorer la reproductibilité et, par conséquent, l'exactitude.

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, l'étude des acides salicylique et succinique avait été programmée dans le but de pouvoir chiffrer l'exactitude de nos mesures. En analysant les résultats obtenus, on s'aperçoit que notre valeur de ΔH_c^0 (c, 298,15 K) est supérieure de 0,12% à la valeur moyenne de la littérature dans le cas de l'acide salicylique [10] et de 0,55% dans celui de l'acide succinique [12]. Nous nous sommes demandés d'où pouvaient venir les erreurs responsables de cette différence. Pour répondre à cette question, nous avons successivement analysé:

(a) l'erreur sur l'intégration. Celle-ci est au maximum de 0,05% si le signal est transmis par un potentiomètre d'asservissement. Elle n'est plus que de 0,02% si l'on envoie le signal sur un voltmètre électronique. A cette erreur vient s'ajouter celle qui peut être commise si les lignes de base initiale et finale n'étaient pas confondues. A titre indicatif, rappelons qu'une différence de n impuls entre les lignes de base initiale et finale introduit, pour une expérience qui dure 5400 s, une erreur absolue de 5400 n impuls s qui, vu l'exactitude et la reproductibilité des résultats recherchés, n'est pas négligeable. Aussi, est-il nécessaire de déterminer les lignes de base avec un intégrateur suffisamment sensible dans cette partie du thermogramme. Enfin, rappelons que dans les conditions optimales, c'est-à-dire avec un papier de bonne qualité et un enregistreur qui donne un trait fin et régulier, une bonne utilisation de la largeur de la feuille de papier de l'enregistreur, des lignes de base parfaites, le planimètre (A Ott, modèle 144), utilisé jusqu'ici au laboratoire, donne une reproductibilité de 0,2%. Le plus souvent, on ne se trouve pas dans ces conditions idéales et la dispersion des résultats est plus grande. En conséquence, l'utilisation d'un intégrateur électronique branché directement sur un millivoltmètre électronique permet de diminuer d'au moins 10 fois l'erreur possible que l'on peut commettre sur l'aire des thermogrammes dans ce cas précis où le rapport bruit de fond/signal est négligeable;

(b) l'erreur sur les pesées. Dans le meilleur des cas, celle-ci est de $\pm 2 \times 10^{-6}$

g avec une balance mécanique sensible au microgramme. L'emploi d'une microbalance électronique semble, d'après Månsson [1], mieux convenir à la mesure de quantités de matière de quelques milligrammes;

(c) l'erreur sur le coefficient d'étalonnage. Celle-ci est généralement inférieure à 0,1% et dépend, en très grande partie, de l'incertitude sur ΔU_c^0 (c, 298,15 K) du coton;

(d) l'erreur sur chaque énergie parasite. Certaines de ces erreurs peuvent être calculées ou encore estimées, d'autres le sont difficilement.

A toutes ces causes qui influent sur l'exactitude des mesures, il faut ajouter la possibilité d'entraîner dans les pastilles des traces de métal provenant du moule. Aussi, est-il indispensable de travailler avec un ensemble moule-piston façonné dans un acier inoxydable trempé. C'est en étudiant l'acide succinique (dernière étape de ce travail) que nous avons pris conscience de ce dernier point. Aussi, pensons-nous qu'en refaisant l'étude avec des pastilles faites avec un tel ensemble, nous devrions améliorer l'exactitude des résultats. A ce dernier point est rattaché la pureté de la substance. En effet, si l'on souhaite que l'exactitude et la reproductibilité des mesures soient les plus grandes possibles, il est indispensable de travailler avec des échantillons rigoureusement purs.

CONCLUSION

Au lieu de mesurer l'élévation de température qui doit subir des corrections plus ou moins difficiles à évaluer, comme cela a lieu avec l'emploi de calorimètres ordinaires, généralement isopériboliques, le calorimètre CRMT, dérivé du calorimètre Tian-Calvet, équipé d'une microbombe de 48,4 cm³ de volume interne enregistre en fonction du temps le flux de chaleur perdu.

Il reste donc comme seules corrections celles nécessaires pour passer de l'énergie de combustion dans les conditions opératoires à celle dans les conditions de référence. Ces corrections, communément appelées "corrections de Washburn", représentent moins de 0,15% de l'énergie de combustion des substances étudiées.

Une expérience de combustion avec ce calorimètre met en jeu de petites quantités de matière, Avec une balance sensible au microgramme, celles-ci ne devraient pas descendre au-dessous de 5 mg si l'on veut garder une assez grande exactitude sur le résultat (quelques millièmes) et une bonne reproductibilité (quelques 10 millièmes).

Le temps nécessaire pour réaliser une microcombustion est de 3 h; ce temps est compté du moment de la mise en place de la microbombe dans le calorimètre.

La rotation du calorimètre (indispensable pour les études que nous comptons entreprendre) a été testée. L'énergie dissipée vient principalement de la chute libre de l'eau (ou solution) placée au fond de la bombe. En basculant suivant un seul plan, toutes les génératrices de la bombe ne sont pas lavées par cette eau (ou solution) et il paraît nécessaire de revoir la question de façon à pouvoir basculer le calorimètre suivant deux plans perpendiculaires. Ce projet est actuellement à l'étude.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Månsson, dans S. Sunner et M. Månsson (Eds.), *Experimental Chemical Thermodynamics*, Vol. 1, Combustion Calorimetry, Pergamon Press, Oxford, 1979, Chap. 17.2.
- 2 V.V. Ponomarev et T.A. Alekseeva, *Russ. J. Phys. Chem.*, 35 (1961) 800.
- 3 H. Tachoire, Thèse de doctorat ès sciences physiques, Marseille, 1965.
- 4 J. Delafontaine, R. Sabbah et M. Laffitte, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 84 (1973) 157.
- 5 R. Sabbah, S.N. Ngauv, M. Nabavian et M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 545.
- 6 P. Philip, Thèse de spécialité en chimie physique, Marseille, 1969.
- 7 F.M. Camia, M.Laffitte et M. Coten, 3ème Congrès CHISA, Mariánské Lázně, Tchécoslovaquie, sept. 1969.
- 8 M. Beckers, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 40 (1931) 518.
- 9 C.E. Vanderzee et E.F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodyn.*, 2 (1970) 681.
- 10 J.D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, Londres, 1970.
- 11 M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 74 (1977) 115.
- 12 C.E. Vanderzee, M. Månsson et S.Sunner, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 533.
- 13 Atomic weights of the elements 1977, *Pure Appl. Chem.*, 51 (1979) 405.
- 14 CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics 1977, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.