

## ENTHALPIES DE FORMATION STANDARD DES FORMIATES D'URANYLE ANHYDRE ET HYDRATÉ PAR CALORIMÉTRIE DE RÉACTION

JEAN BOUSQUET, BERNARD BONNETOT, PIERRE CLAUDY,  
DANIEL MATHURIN ET GUY TURCK

*Laboratoire de Physico-chimie Minérale associé au CNRS n° 116, Laboratoire de Chimie Minérale de l'INSA, 20, Avenue Albert-Einstein, 69621 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 15 août 1975)

### ABSTRACT

The enthalpies of dissolution of anhydrous and hydrated uranyl formates, formic acid and hexahydrated uranyl nitrate in nitric acid at different concentrations have been measured and the following enthalpies of formation have been determined :

$$\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2(\text{HCOO})_2, \text{c}, 298 \text{ K}) = (-447.1 \pm 0.1) \text{ kcal}^* \text{ mol}^{-1};$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2(\text{HCOO})_2, \text{H}_2\text{O}, \text{c}, 298 \text{ K}) = (-520.6 \pm 0.1) \text{ kcal mol}^{-1}.$$

### RÉSUMÉ

Les enthalpies de dissolution dans l'acide nitrique à différentes concentrations ont été déterminées pour les formiates d'uranyle anhydre et hydraté, l'acide formique et le nitrate d'uranyle hexahydraté. De ces résultats, les enthalpies standards de formation des corps suivants ont été déduites :

$$\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2(\text{HCOO})_2, \text{c}, 298 \text{ K}) = (-447,1 \pm 0,1) \text{ kcal mol}^{-1};$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2(\text{HCOO})_2, \text{H}_2\text{O}, \text{c}, 298 \text{ K}) = (-520,6 \pm 0,1) \text{ kcal mol}^{-1}.$$

### INTRODUCTION

Le mécanisme de décomposition thermique du formiate d'uranyle anhydre n'est pas encore entièrement élucidé. La thermodynamique pouvant permettre soit de confirmer, soit d'infirmer certaines hypothèses, nous avons, pour pouvoir effectuer les calculs nécessaires, procédé à la détermination des enthalpies standards de formation des sels anhydre et hydraté à partir des chaleurs de dissolution dans l'acide nitrique.

\*Dans cet article : cal = 4,184 J

## RÉACTIFS ET APPAREILLAGE

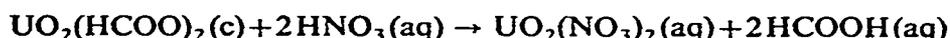
### *Préparation du formiate d'uranyle*

Le formiate d'uranyle monohydraté est préparé selon la méthode décrite par Sahoo et al.<sup>1</sup> par action de l'acide formique sur le nitrate d'uranyle solide. Le sel anhydre est obtenu par déshydratation vers 105°C à l'air.

### *Choix de la réaction calorimétrique*

La dissolution dans l'eau du formiate d'uranyle est lente, et des produits d'hydrolyse tels  $\text{UO}_2(\text{OH})(\text{HCOO})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  sont susceptibles de se former<sup>2</sup>. Nous avons donc utilisé comme solvant l'acide nitrique à différentes concentrations.

La réaction calorimétrique principale peut s'écrire :



Les mesures auxiliaires des enthalpies de dissolution et de dilution du nitrate d'uranyle et de l'acide formique dans le milieu acide, sont donc nécessaires et ont été effectuées.

### *Appareillage calorimétrique et réactifs*

Le calorimètre isopéribolique utilisé, de performances voisines de celles du LKB 8700, a été construit au laboratoire et sera décrit ultérieurement. Sa température moyenne est de  $(298,15 \pm 0,01)$  K.

Le volume de la cellule de réaction utilisée est d'environ  $100 \text{ cm}^3$ . Pour chaque expérience, un calibrage électrique est effectué avant et après la mesure de la chaleur de réaction. L'enregistrement de la tension de déséquilibre d'un pont de Wheatstone (AOIP B9R) contenant la thermistance (Fenwall GB 35 P2) de la cellule dans une de ses branches donne la variation de la température.

Le nitrate d'uranyle hexahydraté est un produit « Prolabo RP ». L'acide formique « Baker Analysed » utilisé a une pureté de 99,8% environ et nous ne tiendrons pas compte de ses impuretés. Les différentes concentrations de l'acide nitrique sont obtenues par dilution de l'acide « Carlo Erba » à 65%.

## MÉTHODE DE CALCUL

### *Schéma réactionnel pour le calcul de $\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2(\text{HCOO})_2, \text{c}, 298 \text{ K})$*

Nous avons tout d'abord vérifié expérimentalement que l'éventuelle correction provenant de l'effet thermique dû à la saturation en eau et acide nitrique de l'air libéré lors du bris de l'ampoule est négligeable dans tous les cas comme le montre d'ailleurs le calcul.

Les calculs peuvent donc être effectués à partir du schéma réactionnel reporté dans le Tableau 1 en prenant les conventions d'écriture suivantes :

une solution composée de  $x$  moles d'un soluté X et de  $y$  moles d'un solvant Y s'écrira  $(xX, yY)$ ;

	EQUATION REACTIONNELLE	$\Delta H$
A	$UO_2(\text{HCOO})_2(c) + n[\text{HNO}_3, x, \text{H}_2\text{O}] \longrightarrow [2 \text{HCOOH}, UO_2(\text{NO}_3)_2], (n-2)\text{HNO}_3, nx, \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_r$
B	$[2 \text{HCOOH}, UO_2(\text{NO}_3)_2], (n-2)\text{HNO}_3, nx, \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [2 \text{HCOOH}, UO_2(\text{NO}_3)_2]_{\text{f}} + n[\text{HNO}_3, \frac{nx}{n-2}, \text{H}_2\text{O}] - 2[\text{HNO}_3, x, \text{H}_2\text{O}] - \frac{4x}{n-2} \text{H}_2\text{O}$	$2d(\Delta H')$
C	$n[\text{HNO}_3, \frac{nx}{n-2}, \text{H}_2\text{O}] \longrightarrow n[\text{HNO}_3, x, \text{H}_2\text{O}] + \frac{2nx}{n-2} \text{H}_2\text{O}$	$-nd(\Delta H')$
D	$n[\text{HNO}_3, x, \text{H}_2\text{O}] + 6\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow n \text{HNO}_3, [nx, +6] \text{H}_2\text{O}$	$nd(\Delta H'')$
E	$[2 \text{HCOOH}, UO_2(\text{NO}_3)_2]_{\text{f}}, n \text{HNO}_3, (nx+6)\text{H}_2\text{O} + n \text{HNO}_3, [nx, +6] \text{H}_2\text{O} \longrightarrow UO_2(\text{NO}_3)_2, n \text{HNO}_3, [nx+6] \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HCOOH}(l)$	$-\Delta H_2$
F	$UO_2(\text{NO}_3)_2, n \text{HNO}_3, [nx+6] \text{H}_2\text{O} \longrightarrow UO_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}(c) + n[\text{HNO}_3, x, \text{H}_2\text{O}]$	$-\Delta H_3$
G	$UO_2(\text{HCOO})_2(c) \longrightarrow UO_2(\text{NO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}(c) + 2 \text{HCOOH}(l) - 2 \text{HNO}_3, x, \text{H}_2\text{O}(l) - 6 \text{H}_2\text{O}(l)$	$\Delta H_T$

TABLEAU 1 Schéma réactionnel pour le calcul de  $\Delta H_f^\circ(UO_2(\text{HCOO})_2)$

une mole de X en solution s'écrira ( $X_{y/xY}$ );

les deux écritures suivantes sont donc équivalentes :  $(xX, yY) = x(X_{x/yY}) + yY$  ;  
l'influence du composé X sur Y est négligée puisque sa concentration est faible ;

en généralisant à plusieurs constituants, une solution s'écrira  $(xX, yY, zZ, \dots)$ .

La réaction G est obtenue en faisant la somme des réactions A, B, C, D, E, F, si l'on suppose d'une part :

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ((2\text{HCOOH}, \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)_{n\text{HNO}_3, (nx_1 + 6)\text{H}_2\text{O}}, \text{liq}, 298 \text{ K}) = \\ = \Delta H_f^\circ((2\text{HCOOH}, \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)_{(n-2)\text{HNO}_3, nx_1\text{H}_2\text{O}}, \text{liq}, 298 \text{ K}) \end{aligned}$$

et d'autre part, que l'enthalpie de dilution de l'acide nitrique est la même en présence comme en l'absence d'acide formique et de nitrate d'uranyle en quantités stoechiométriques, ce que nous avons vérifié expérimentalement.

Nous en déduisons donc :

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{UO}_2(\text{HCOO})_2, \text{c}, 298 \text{ K}) = \\ \Delta H_f^\circ(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}, \text{c}, 298 \text{ K}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{HCOOH}, \text{liq}, 298 \text{ K}) - \\ 2\Delta H_f^\circ(\text{HNO}_{3x_1\text{H}_2\text{O}}, \text{liq}, 298 \text{ K}) - 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}, 298 \text{ K}) - \Delta H_T \end{aligned}$$

avec :

$$\Delta H_T = \Delta H_r + (2-n)d(\Delta H') + nd(\Delta H'') - \Delta H_2 - \Delta H_1,$$

$(n-2)d(\Delta H')$  représentant l'enthalpie de dilution de l'acide nitrique de  $\text{HNO}_{3x_1\text{H}_2\text{O}}$  à  $\text{HNO}_{3nx_1/n-2\text{H}_2\text{O}}$ , et  $nd(\Delta H'')$ , celle de l'enthalpie de dilution de  $\text{HNO}_{3x_1\text{H}_2\text{O}}$  à  $\text{HNO}_{3(nx_1+6)\text{H}_2\text{O}}$ , pour une mole de formiate.

Les mesures calorimétriques portent donc sur les enthalpies de dissolution ou de dilution dans des solutions d'acide nitrique à différentes concentrations (ou dans l'eau) :

du formiate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2$  anhydre ou hydraté ( $\Delta H_r$  et  $\Delta H_f'$ );

du nitrate d'uranyle hexahydraté ( $\Delta H_1$ );

de l'acide formique en quantités stoechiométriques dans une solution de nitrate d'uranyle ( $\Delta H_2$ );

de l'eau.

#### Corrections dues à la dilution de l'acide nitrique

Cette dilution peut se produire de trois façons :

apport d'eau dans l'acide (dissolution de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}(\text{c})$ );

consommation d'acide (dissolution de  $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2(\text{c})$ );

apport d'eau et consommation d'acide (dissolution de  $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2, \text{H}_2\text{O}(\text{c})$ ).

Ce dernier cas est en fait la combinaison des deux premiers.

*Dilution de  $\text{HNO}_{3, x_1\text{H}_2\text{O}}$  par apport d'eau.* La cellule contient initialement  $a$  moles d'acide nitrique  $\text{HNO}_{3, x_1\text{H}_2\text{O}}$ .  $m$  moles d'eau étant introduites, le nombre de

moles d'eau devient  $ax_1 + m$ . En posant :

$$x_2 = x_1 + \frac{m}{a} \quad \text{et} \quad \frac{m}{a} = dx,$$

nous avons :

$$ax_2 = a(x_1 + dx)$$

Les quantités d'eau apportées étant toujours très faibles, la « chaleur différentielle de mélange »  $h$  est donc égale à

$$h = \frac{d(\Delta H'')}{dx}$$

Pour les  $a$  moles d'acide contenues dans la cellule, l'enthalpie de dilution est donc :

$$ad(\Delta H'') = ah dx = ah \frac{m}{a} = mh$$

et, dans ce cas, est proportionnelle au nombre de moles d'eau introduites. Pour une mole de nitrate d'uranyle, elle est donc égale à 6 h.

*Dilution de  $HNO_3$  par consommation d'acide.* Le nombre de moles d'acide varie de  $da$ , le nombre de moles d'eau restant constant, d'où :

$$ax_1 = (a + da)(x_1 + dx) \quad \text{et} \quad dx = -\frac{x_1 da}{a + da}$$

L'effet de dilution est égal à :

$$(a + da)d(\Delta H') = (a + da) \left( \frac{-x_1 da}{a + da} \right) h = -x_1 h da$$

En se rapportant à une mole de formiate d'uranyle, l'enthalpie de dilution de l'acide nitrique est donc égale à  $2hx_1$ .

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les enthalpies de dissolution n'ont pu être déterminées de façon satisfaisante dans le cas du formiate hydraté, que pour les normalités en acide nitrique supérieures ou égales à 2,88 et, pour le sel anhydre, que pour des normalités supérieures à 0,38, la dissolution étant beaucoup trop lente dans les autres cas.

Les dissolutions sont toujours effectuées sur un maximum de  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mole de sel d'uranyle.

Dans le Tableau 2, sont reportées les valeurs des « chaleurs différentielles de mélange »  $h$  pour les différentes concentrations en acide nitrique utilisées, valeurs obtenues soit graphiquement à partir des données de la littérature<sup>3</sup>, soit expérimentalement. Pour la suite des calculs, nous prendrons les valeurs expérimentales.

TABLEAU 2

RÉSULTATS CALORIMÉTRIQUES EN cal mol<sup>-1</sup>

Normal. HNO <sub>3</sub>	h		ΔH <sub>1</sub>	1/2ΔH <sub>2</sub>		ΔH <sub>r</sub>	ΔH <sub>r</sub> '
	Graphique	Exp.		a	b		
0	0		5370	-156	-180		
0,38	-0,025		5290	-212,5	-216	-4680	
1,44	-0,25		5610	-317	-330	-4380	~700
2,88	-11		6450	-346	-357	-4000	1110
3,58	-24,5	-22,6	6950	-331	-350	-3800	1300
5,04	-72,5	-77	8370	-253	-257	-3030	2020
5,76	-100	-115	9160	-192	-197	-2600	2400
7,20	-219	-237	10340	-69	-70	-2170	2800
8,64		-375	10800	+55	+60	-2100	2750

Il est tout d'abord intéressant de noter que l'enthalpie de dissolution de 0,5 · 10<sup>-3</sup> mole de nitrate d'uranyle dans une solution aqueuse d'acide formique exempte d'acide nitrique dépend beaucoup de la teneur en acide formique de la solution et semble passer par un minimum pour un rapport molaire HCOOH/UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O égal à 2 (Tableau 3).

TABLEAU 3

DISSOLUTION DU NITRATE D'URANYLE DANS UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE FORMIQUE

Nombre de moles HCOOH	ΔH <sub>1</sub> (cal mol <sup>-1</sup> )
Nombre de moles UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	
0	5370
2	5100
3,9	5195
12,8	5385
15	5550
15,5	5570
62	7600

Dans le Tableau 2 figurent également les valeurs de ΔH<sub>1</sub>, ΔH<sub>r</sub> et ΔH<sub>r</sub>' (enthalpie de dissolution du formiate monohydraté). Sont également reportées les enthalpies de dilution de HCOOH (ΔH<sub>2</sub>/2) pour des concentrations finales de 1,5 · 10<sup>-1</sup> mol l<sup>-1</sup> (série a) (Fig. 1) et 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup> (série b) environ. Ce sont ces dernières valeurs qui seront utilisées dans les calculs. Pour la dissolution dans l'eau, l'interpolation des données de la littérature fournit les valeurs respectives de -166 et -173 au lieu de -156 et -180 cal mol<sup>-1</sup>. Ces enthalpies de dilution correspondent pour la série b à ΔH<sub>2</sub>/2, sauf si la dissolution est effectuée dans l'eau. En effet, la présence de nitrate

d'uranyle fait varier notablement l'enthalpie de dilution de l'acide formique et réciproquement, le bilan  $\Delta H_1 + \Delta H_2$  restant constant quel que soit l'ordre des dissolutions.

Dans le Tableau 4 et sur la Fig. 2 sont reportées les valeurs de  $(\Delta H_1 - 6h)$ , expression qui peut être considérée comme la véritable enthalpie de dissolution du

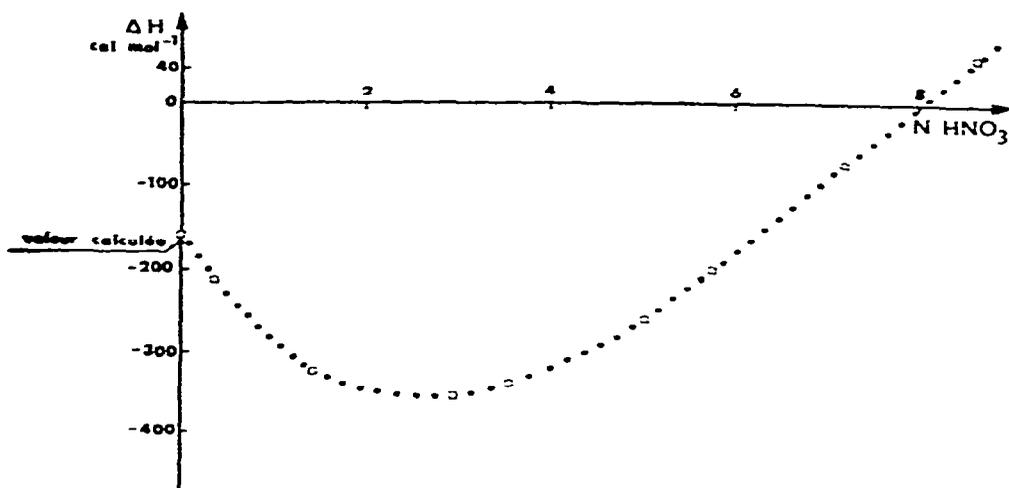


Fig. 1. Enthalpie de dilution de HCOOH dans HNO<sub>3</sub>.

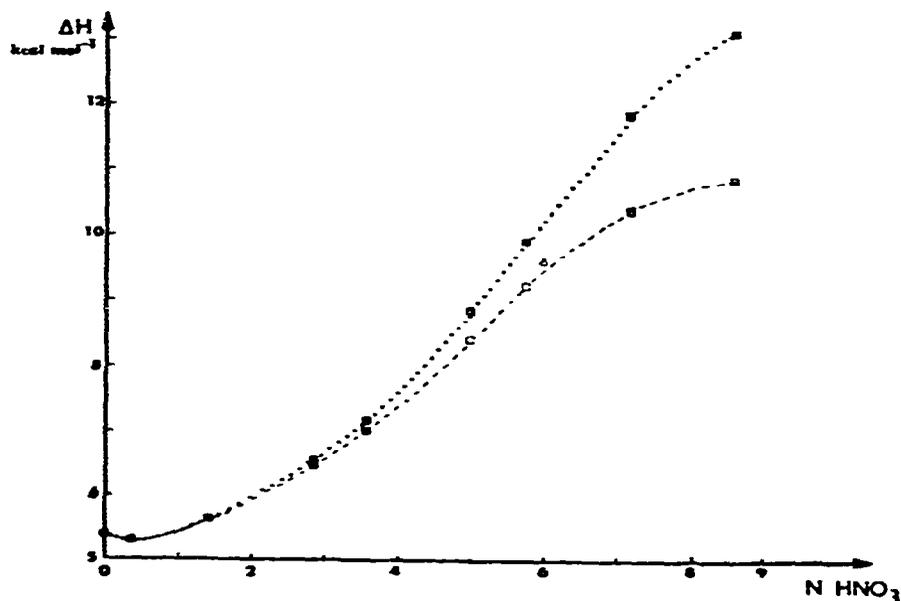


Fig. 2. Enthalpie de dissolution de UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dans HNO<sub>3</sub>. ····, Courbe corrigée; ---, courbe expérimentale; Δ, littérature<sup>4</sup>.

TABLEAU 4  
ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION DU FORMIATE D'URANYLE ANHYDRE

Normal. $HNO_3$	$x_1$	$-2 h x_1$ (cal)	$\Delta H_f - 2 h x_1$ (cal)	$\Delta H_f - 6 h$ (cal)	$-\Delta H_f$ (cal)	$\Delta H_f$	$-2\Delta H_f^{\circ} HNO_{3,1,10,0}$ (cal)	$-U_1$ (cal)
0	$\infty$	0		5370				44690
0,38	143,5	$\sim 0$	-4680	5290	432	-9540	98884	447210
1,44	36,85	18	-4360	5610	660	-9310	98876	447210
2,88	17,57	387	-3610	6515	715	-9410	98788	447190
3,58	13,85	626	-3175	7085	700	-9560	98660	447190
5,04	9,31	1434	-1600	8830	514	-9920	98290	447120
5,76	7,92	1822	-780	9850	394	-10235	98050	447050
7,20	5,96	2825	+655	11760	140	-10970	97390	447050
8,64	4,615	3461	+1360	13050	-120	-11810	96680	446910

nitrate d'uranyle hexahydraté et qui permet de déterminer la somme des enthalpies des ions  $UG^{2+}$  et  $NO_3^-$  en solution dans le milieu réactionnel à partir de l'enthalpie standard de formation du nitrate.

#### EXPLOITATION DES RESULTATS

*Enthalpie standard de formation de  $UO_2(HCOO)_2, c$*

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(UO_2(HCOO)_2, c, 298 K) &= \\ \Delta H_f^\circ(UO_2(NO_3)_2, 6H_2O, c, 298 K) &+ 2\Delta H_f^\circ(HCOOH, liq, 298 K) - \\ 2\Delta H_f^\circ(HNO_{3x_1H_2O}, liq, 298 K) &- 6\Delta H_f^\circ(H_2O, liq, 298 K) - \Delta H_T \\ \Delta H_f^\circ(UO_2(HCOO)_2, c, 298 K) &= \\ -762,3^{(4)} - 203,02^{(3)} + 409,92 &- 2\Delta H_f^\circ(HNO_{3x_1H_2O}, liq, 298 K) - \Delta H_T \\ U_1 &= -555,40 - 2\Delta H_f^\circ(HNO_{3x_1H_2O}, liq, 298 K) - \Delta H_T \end{aligned}$$

avec :

$$\Delta H_T = \Delta H_r - 2hx_1 + 6h - \Delta H_2 - \Delta H_1$$

Dans le Tableau 5 et sur la Fig. 3 sont représentées les valeurs de  $(\Delta H_r - 2hx_1)$ , cette expression pouvant être considérée comme la véritable enthalpie de dissolution du formiate anhydre.

*Enthalpie standard de formation de  $UO_2(HCOO)_2, H_2O, c$*

Un calcul identique au précédent conduit pour le formiate hydraté à une enthalpie de formation  $U_2$  :

$$U_2 = -623,73 - 2\Delta H_f^\circ(HNO_{3x_1H_2O}, liq, 298 K) - \Delta H_T'$$

avec :

$$\Delta H_T' = \Delta H_r' - 2hx_1 + 5h - \Delta H_2 - \Delta H_1$$

Comme précédemment pour le sel anhydre, nous avons reporté dans le Tableau 5, les valeurs de l'expression  $(\Delta H_r' - 2hx_1 - h)$ , enthalpie de dissolution corrigée du formiate hydraté (Fig. 3).

*Enthalpies de formation de  $UO_2(HCOO)_2$  et de  $UO_2(HCOO)_2, H_2O$*

Le Tableau 6 contient les valeurs de  $U_1$  et  $U_2$ , ainsi que l'enthalpie de déshydratation obtenue par la relation :

$$\Delta H_d = \Delta H_f^\circ(H_2O, g) - \Delta H_f^\circ(H_2O, liq) + \Delta H_r' - \Delta H_r - h$$

TABLEAU 5

## ENTHALPIE DE FORMATION DU FORMIATE D'URANYLE HYDRATÉ

<i>Normal.</i> <i>HNO<sub>3</sub></i>	$\Delta H_f^{\circ} - 2h x_1 - h$ (cal)	$\Delta H_f^{\circ}$	$-U_2$
1,44	718	-4230	520 620
2,88	1510	-4290	520 650
3,58	1950	-4435	520 635
5,04	3530	-4790	520 650
5,76	4340	-5120	520 560
7,20	5860	-5760	520 580
8,64	6585	-6585	520 465

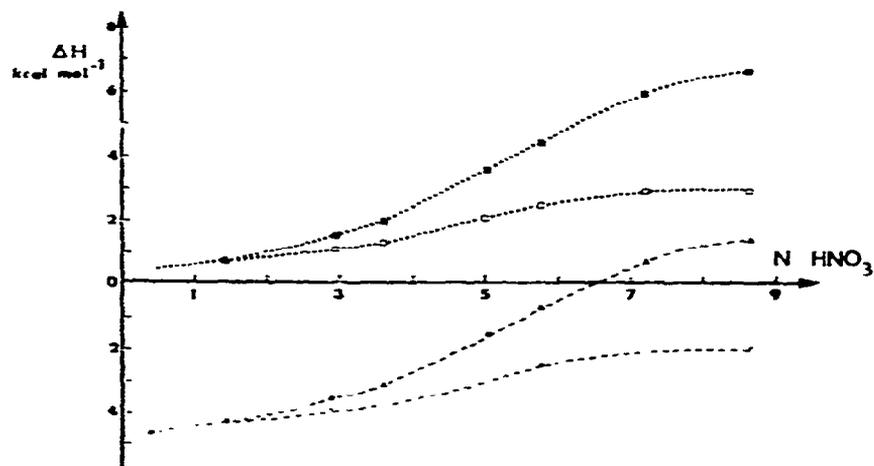


Fig. 3. Dissolution du formiate d'uranyle dans l'acide nitrique. ·····,  $UO_2(HCOO)_2 \cdot H_2O$  ; ■, courbe corrigée; □, courbe expérimentale. - - - -,  $UO_2(HCOO)_2$  ; ▲, courbe corrigée; △, courbe expérimentale.

TABLEAU 6

ENTHALPIES DE FORMATION ET DE DÉSHYDRATATION EN cal mol<sup>-1</sup>

<i>Normal.</i> <i>HNO<sub>3</sub></i>	<i>Formiate</i> <i>anhydre</i>	<i>Formiate</i> <i>hydraté</i>	<i>Enthalpie de</i> <i>déshydratation</i>
0,38	-446 990		
1,44	-447 220	-520 620	15 640
2,88	-447 210	-520 650	15 640
3,58	-447 190	-520 635	15 640
5,04	-447 190	-520 650	15 650
5,76	-447 120	-520 560	15 640
7,20	-447 040	-520 580	15 730
8,64	-446 910	-520 460	15 750

Les résultats mentionnés dans ce tableau conduisent aux valeurs moyennes :

$$\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2(\text{HCOO})_2, \text{c}, 298 \text{ K}) = (-447.1 \pm 0,1) \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2(\text{HCOO})_2, \text{H}_2\text{O}, \text{c}, 298 \text{ K}) = (-520,6 \pm 0,1) \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{déshydratation}} = (15,67 \pm 0,10) \text{ kcal mol}^{-1}$$

#### DISCUSSION DES RÉSULTATS

Ces résultats thermodynamiques relatifs au formiate d'uranyle sont les premiers à être obtenus. Les enthalpies de dissolution du nitrate d'uranyle hexahydraté dans l'eau et l'acide nitrique ont fait l'objet de nombreux travaux<sup>4,5</sup> dont nos mesures confirment de manière satisfaisante les résultats. La valeur de l'enthalpie standard de formation du nitrate d'uranyle que nous avons utilisée est une des plus récentes, mais sa détermination à partir de la solubilité de  $\text{UO}_3 \cdot \gamma$  dans l'acide nitrique ne fait pas intervenir la dilution de l'acide; néanmoins, elle est vraisemblablement une des plus correctes.

Comme le montrent nos résultats, il est indispensable en calorimétrie de réaction, de tenir compte des variations de concentration des réactifs. C'est ainsi que dans le cas présent, en négligeant les dilutions de l'acide nitrique, nous obtenons une variation régulière des enthalpies de formation des formiates anhydre et hydraté; dans ces conditions, les courbes représentant les enthalpies de dissolution de ces sels en fonction des concentrations en acide nitrique ne se déduisent pas l'une de l'autre par translation. Les effets thermiques dus aux variations des concentrations des réactifs sont malheureusement trop souvent négligés, ce qui entraîne des erreurs dans les valeurs des enthalpies de formation des composés.

Cette méthode calorimétrique permet également de déterminer avec une bonne précision l'enthalpie de déshydratation d'un sel.

Dans le cas présent, nous avons reporté pour le formiate anhydre, les résultats relatifs à un même échantillon. Pour d'autres échantillons, nous obtenions un écart systématique sur les chaleurs de dissolution pouvant atteindre 400 cal. Une légère hydrolyse ou décomposition du produit peut être la cause de ces écarts.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Sahoo, S. Panda et D. Patnaik, *J. Indian Chem. Soc.*, 71 (1949) 594.
- 2 A. Navarro, *Ann. Chim.*, 6 (1971) 346.
- 3 D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey et R. H. Schumm, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, National Bureau of Standards Technical note 270-3, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1968.
- 4 E. H. P. Cordfunke, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 3353.
- 5 M. H. Rand et O. Kubaschewski, *The Thermochemical Properties of Uranium Compounds*, Oliver and Boyd, Edinburg and London, 1963.