

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA MOLÉCULE DE PHÉNAZINE

RAPHAËL SABBAH et LAHCEN EL WATIK

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

(Reçu le 14 mai 1990)

ABSTRACT

The thermochemical study of phenazine was carried out at 298.15 K by combustion calorimetry of small quantities of substances using a CRMT rocking calorimeter equipped with a microbomb, by sublimation calorimetry with a Tian–Calvet calorimeter connected to a Knudsen effusion cell and by differential thermal analysis. From $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus$ (354.4 K) it was possible, using heat capacity measurements, to determine $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus$ (298.15 K).

The thermodynamic quantities obtained in this work are: $\Delta_c H_m^\ominus$ (s, 298.15 K) = (-6106.7 ± 3.3) kJ mol⁻¹; $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus$ (298.15 K) = 96.97 ± 0.36 kJ mol⁻¹; $\Delta_f H_m^\ominus$ (s, 298.15 K) = 241.3 ± 3.4 kJ mol⁻¹; $\Delta_f H_m^\ominus$ (g, 298.15 K) = 338.3 ± 3.4 kJ mol⁻¹; $T_{\text{triple point}} = 447.89 \pm 0.01$ K; $\Delta_{\text{fus}}H_m = 18.88 \pm 0.14$ kJ mol⁻¹.

These quantities have allowed us to determine:

- (i) the resonance energy of phenazine. The similarity of the experimental and theoretical values shows that this molecule must be planar in the gaseous phase.
- (ii) the experimental enthalpy of atomization from which was deduced an energy value for (C–N, C=N) bonds. This value is in good agreement with previous results obtained or published in the literature.

RÉSUMÉ

La phénazine, objet du présent travail thermochimique, a été étudiée à 298,15 K par calorimétrie de combustion de faibles quantités de substances à l'aide d'un calorimètre à flux, monopile Tian–Calvet basculant (CRMT), équipé d'une microbombe, par calorimétrie de sublimation à 354,4 K à l'aide d'un calorimètre Tian–Calvet associé à une cellule d'effusion de Knudsen et par analyse thermique différentielle. Le passage de $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus$ (354,4 K) à $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus$ (298,15 K) a nécessité la mesure de capacités thermiques.

Les principales fonctions thermodynamiques déduites de ce travail sont: $\Delta_c H_m^\ominus$ (s, 298,15 K) = $(-6106,7 \pm 3,3)$ kJ mol⁻¹; $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus$ (298,15 K) = $96,97 \pm 0,36$ kJ mol⁻¹; $\Delta_f H_m^\ominus$ (s, 298,15 K) = $241,3 \pm 3,4$ kJ mol⁻¹; $\Delta_f H_m^\ominus$ (g, 298,15 K) = $338,3 \pm 3,4$ kJ mol⁻¹; $T_{\text{point triple}} = 447,89 \pm 0,01$ K; $\Delta_{\text{fus}}H_m = 18,88 \pm 0,14$ kJ mol⁻¹.

Elles ont permis de déterminer:

- (i) l'énergie de conjugaison de la phénazine. L'identité des valeurs expérimentale et théorique est une preuve de la planéité de la molécule à l'état gazeux.
- (ii) l'enthalpie d'atomisation expérimentale à partir de laquelle a pu être déterminée une valeur énergétique pour l'ensemble (C–N, C=N). Celle-ci est tout à fait compatible avec les résultats obtenus précédemment ou publiés dans la littérature.

INTRODUCTION

La phénazine fait partie des hétérocycles se trouvant dans les produits issus de la pyrolyse du charbon. Si l'on se réfère aux travaux de la littérature, la détermination des grandeurs thermodynamiques de ces hétérocycles est souhaitée car elle pourrait permettre d'élucider certains problèmes liés à la structure des charbons, à leurs réactions de décomposition, de liquéfaction ou de gazéification [1].

L'enthalpie de formation à l'état gazeux à partir de laquelle sont déduites les grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules fait rarement l'objet de mesures directes. On préfère la déduire des enthalpies de combustion et de sublimation ou de vaporisation déterminées expérimentalement.

La phénazine que l'on trouve dans le commerce est un produit onéreux et impur, il est donc indispensable de la repurifier au laboratoire. Comme la quantité de produit repurifié est faible, nous avons utilisé, pour étudier cette substance, la calorimétrie de combustion de faibles quantités de substances et la calorimétrie de sublimation. A côté de ces deux techniques fondamentales, nous avons aussi fait appel à l'analyse thermique différentielle afin de déterminer la pureté de l'échantillon de phénazine soumis à l'étude, son enthalpie de fusion, la température de son point triple ainsi que son comportement thermique entre 298,15 K et sa température de fusion. Comme il sera question plus loin dans le texte, nous avons aussi déterminé, entre 298,15 et 354,4 K, la quantité $\int C_p^\circ(s) dT$ afin de pouvoir calculer $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(298,15 \text{ K})$ à partir de $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(354,4 \text{ K})$.

Les études thermodynamiques et structurales sur la phénazine sont peu nombreuses ou inexistantes. Nous en reparlerons avec les résultats expérimentaux.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produits

La phénazine est un produit Aldrich de pureté 98%. Nous l'avons repurifiée par recristallisation dans l'éthanol absolu puis avons sublimé le produit obtenu à 120°C sous une pression résiduelle de 10^{-2} Torr.

Nous avons mesuré la pureté de l'échantillon repurifié à l'aide de l'appareil d'analyse thermique différentielle conçu, réalisé et mis au point au laboratoire [2] et avons trouvé pour cette grandeur la valeur $99,99 \pm 0,00_5$ mol%.

Appareillage, techniques et mode opératoire

Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé deux techniques fondamentales: la calorimétrie de combustion de faibles quantités de substances et la calorimétrie de sublimation.

Calorimétrie de combustion

Les expériences réalisées par calorimétrie de combustion, l'ont été en utilisant l'appareillage décrit dans la réf. 3. Précisons ici que: la microbombe est en acier inoxydable (Superimphy 625, ATGE2), et son volume interne est de 42,9 cm³ à température ambiante; la sensibilité de la pile du calorimètre CRMT est de 62 $\mu\text{V mW}^{-1}$; l'oxygène N45, utilisé dans nos expériences, provient de l'Air Liquide, et son degré de pureté est supérieur à 99,995%.

Calorimétrie de sublimation

Pour mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu par la sublimation de la phénazine, nous avons utilisé un calorimètre Tian-Calvet associé à une cellule d'effusion de Knudsen. L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits dans la réf. 4. Toutefois, il y a lieu de préciser ici que le signal issu du calorimètre est amplifié par un nanovoltmètre Keithley modèle 147 puis digitalisé à l'aide d'un voltmètre numérique AOIP modèle MN5121. L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés à l'aide d'un ordinateur Zénith modèle 158.

La faible pression de vapeur saturante de la phénazine nous a obligés à travailler à 354,4 K. A cette température, la sensibilité des piles est de 64 $\mu\text{V mW}^{-1}$ et le diamètre du trou d'effusion utilisé est de 0,5 mm.

Analyse thermique différentielle

Cette technique nous a permis de mesurer la température du point triple ainsi que l'enthalpie de fusion de la phénazine. L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits dans la réf. 2.

RÉSULTATS

Nous avons consigné dans le Tableau 1 les grandeurs physiques à 298,15 K concernant la phénazine qui interviennent dans les calculs menant aux résultats expérimentaux.

TABLEAU 1
Grandeurs physiques à 298,15 K des substances utilisées

| Substance (formule brute) | m^a (g mol ⁻¹) | ρ (g cm ⁻³) | $-(\partial U/\partial P)_T$ (J g ⁻¹ atm ⁻¹) ^b |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---|
| Acide benzoïque (C ₇ H ₆ O ₂) | 122,1234 | 1,320 [6] | 0,01163 [6] |
| Coton (CH _{1,833} O _{0,828}) | 27,1061 | 1,500 [6] | 0,029 [6] |
| Phénazine (C ₁₂ H ₈ N ₂) | 180,209 | 1,300 | 0,013 ^c |

^a Les masses molaires ont été calculées à partir du tableau des masses atomiques de 1987 [7].

^b 1 atm = 101 325 kPa.

^c Valeur estimée.

Calorimétrie de combustion

En calorimétrie de combustion, l'équivalent énergétique du calorimètre (U_{cal}) a été obtenu à partir d'une série de 14 combustions d'acide benzoïque, échantillon 39i du N.B.S., pour lequel $\Delta_c u^\ominus$ (s, 298,15 K) = $(-26\,414 \pm 3)$ J g⁻¹. Dans ces expériences, nous avons utilisé environ 5 mg d'acide et 0,2 mg de coton (dont l'énergie de combustion, préalablement déterminée au laboratoire, a pour valeur: $\Delta_c u^\ominus$ (s, 298,15 K) = $(-16\,399 \pm 23)$ J g⁻¹ [5]). Nous trouvons pour U_{cal} (298,15 K) la valeur $16,025 \pm 0,007$ J V⁻¹ s⁻¹.

Calorimétrie de sublimation

En calorimétrie de sublimation, l'étalonnage de notre système calorimétrique a été réalisé par effet Joule avant et après les expériences.

A cause de la faible pression de vapeur saturante de la phénazine, nous avons admis l'identité $\Delta_{\text{sub}} H_m(354,4 \text{ K}) \equiv \Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus(354,4 \text{ K})$. Par ailleurs,

TABLEAU 2

Combustion de la phénazine à 298,15 K

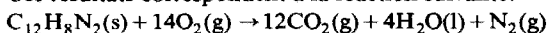
| m (subst.) (mg) | m (coton) (mg) | S^a (V s) | $-\Delta U^b$ (J) | $-w_1^c$ (J) | w_2^d (J) | $-\Delta_c U_m^\ominus$ (s, 298,15 K) (kJ mol ⁻¹) |
|----------------------|---------------------|----------------|----------------------|-----------------|----------------|---|
| 5,4751 | 0,1925 | 11,813688 | 189,311 | 3,157 | 0,194 | 6120,73 |
| 5,0768 | 0,2068 | 10,976235 | 175,891 | 3,392 | 0,180 | 6116,74 |
| 5,0516 | 0,1410 | 10,827261 | 173,504 | 2,313 | 0,178 | 6100,67 |
| 5,0914 | 0,1553 | 10,943118 | 175,360 | 2,547 | 0,180 | 6110,33 |
| 4,2580 | 0,2294 | 9,271599 | 148,575 | 3,756 | 0,151 | 6122,68 |
| 5,2596 | 0,2514 | 11,368758 | 182,181 | 4,123 | 0,187 | 6094,35 |
| 4,3491 | 0,2011 | 9,397740 | 150,596 | 3,298 | 0,154 | 6097,04 |
| 4,8234 | 0,2196 | 10,421529 | 167,002 | 3,602 | 0,171 | 6098,47 |
| 5,4201 | 0,1763 | 11,604978 | 185,967 | 2,892 | 0,192 | 6080,11 |
| 4,6394 | 0,1579 | 9,978429 | 159,902 | 2,590 | 0,163 | 6104,13 |
| 5,4762 | 0,1339 | 11,713887 | 187,712 | 2,196 | 0,193 | 6098,54 |
| 5,3697 | 0,1868 | 11,577678 | 185,529 | 3,064 | 0,190 | 6117,22 |
| 5,9442 | 0,2400 | 12,831903 | 205,628 | 3,936 | 0,212 | 6108,22 |
| 5,1964 | 0,1861 | 11,161359 | 178,858 | 3,052 | 0,184 | 6090,48 |

$$\Delta_c U_m^\ominus \text{ (s, 298,15 K)} = -(6104,3 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H_m^\ominus \text{ (s, 298,15 K)} = -(6106,7 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus \text{ (s, 298,15 K)} = 241,3 \pm 3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ces résultats correspondent à la réaction suivante:



^a S , Aire des thermogrammes.

^b ΔU , Variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu.

^c w_1 , Energie de combustion du coton.

^d w_2 , Corrections pour passer à l'état standard.

TABLEAU 3

Sublimation de la phénazine à 354,4 K

| m (subst.) (mg) | S (V s) | $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus$ (kJ mol ⁻¹) |
|----------------------|--------------|---|
| 17,2724 | 0,577974 | 93,88 |
| 18,2144 | 0,604141 | 93,05 |
| 14,3077 | 0,474925 | 93,12 |
| 21,3465 | 0,699399 | 91,92 |
| 17,0970 | 0,568946 | 93,36 |
| 24,1875 | 0,786803 | 91,26 |
| 28,1174 | 0,915108 | 91,30 |
| 13,3060 | 0,437547 | 92,25 |
| 16,7330 | 0,558901 | 93,70 |

Coefficient d'étalonnage $k = 15,567 \pm 0,017 \text{ J V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 Enthalpie de sublimation $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus(354,4 \text{ K}) = 92,65 \pm 0,35 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\int_{298,15 \text{ K}}^{354,4 \text{ K}} C_p^\ominus(\text{s}) dT = 12303 \pm 87 \text{ J mol}^{-1}$
 $\int_{298,15 \text{ K}}^{354,4 \text{ K}} C_p^\ominus(\text{g}) dT = 7975 \pm 33 \text{ J mol}^{-1}$
 Enthalpie de sublimation à 298,15 K $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus(298,15 \text{ K}) = 96,97 \pm 0,36 \text{ kJ mol}^{-1}$

pour calculer $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus(298,15 \text{ K})$ à partir de $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus(354,4 \text{ K})$, nous avons utilisé la relation suivante:

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus(298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus(354,4 \text{ K}) + \int_{354,4 \text{ K}}^{298,15 \text{ K}} [C_p^\ominus(\text{g}) - C_p^\ominus(\text{s})] dT \quad (1)$$

après nous être assurés par A.T.D. que la substance ne présente aucun changement de phase entre 298,15 K et 354,4 K. La valeur de $\int C_p^\ominus(\text{s}) dT$ a été obtenue par la méthode de chute en utilisant un calorimètre Tian-Calvet et un four maintenus respectivement à 298,15 K et 354,4 K. Quant à l'intégrale $\int C_p^\ominus(\text{g}) dT$, elle a été déterminée à l'aide de la méthode de contributions de groupes [8].

Nous avons consigné dans les Tableaux 2 et 3 les résultats expérimentaux obtenus respectivement par calorimétrie de combustion et de sublimation de la phénazine.

La valeur de l'enthalpie de combustion que nous avons trouvée $\Delta_c H_m^\ominus(298,15 \text{ K})$ est en parfait accord avec les résultats d'Arshadi [9] ($-6109,1 \pm 1,7$) kJ mol⁻¹) et ceux, plus anciens, d'Albert et Willis [10] ($-6110,2 \pm 6,0$) kJ mol⁻¹). Quant à notre valeur de l'enthalpie de sublimation $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus(298,15 \text{ K})$, elle est compatible, aux incertitudes près, à celle d'Arshadi [9] ($99,9 \pm 2,5$ kJ mol⁻¹) mais supérieure d'environ 7% à celle de McEachern et al. [11] ($90,38 \pm 1,67$ kJ mol⁻¹), déterminée par mesures de pression de vapeur entre 281,2 K et 323,2 K. Signalons, au passage, que seule notre valeur a été obtenue directement par calorimétrie.

Enthalpie de formation de la phénazine à l'état gazeux

Il est possible, à partir des résultats consignés dans les Tableaux 2 et 3, de déterminer l'enthalpie de formation de la phénazine à l'état gazeux et à 298,15 K. Celle-ci est égale à $338,3 \pm 3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Pression de vapeur saturante de la phénazine

Comme nous l'avons indiqué dans les réfs. 12 et 13, il nous est possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante de la phénazine en utilisant la relation:

$$P(T) \approx \Delta P(T) = \frac{dm}{dt} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{aF} \quad (2)$$

dans laquelle $\Delta P(T)$ est la différence de pression de part et d'autre du trou d'effusion; $P(T)$, la pression mesurée par effusion à la température T ; dm/dt , la masse de substance effusée par unité de temps; R , la constante des gaz parfaits; M , la masse molaire de la substance; F , le facteur de Clausing et a , l'aire de l'orifice d'effusion. La pression de vapeur saturante de la phénazine est de $8,1 \times 10^{-3}$ Torr à 354,4 K, valeur tout à fait compatible avec celle d'Arshadi [9] ($8,03 \times 10^{-3}$ Torr) et de McEachern et al. [11] ($8,5 \times 10^{-3}$ Torr) à cette même température.

Enthalpie de fusion et température du point triple de la phénazine

Comme précisé dans le paragraphe Analyse thermique différentielle, il nous a été possible de déterminer par cette technique l'enthalpie de fusion ainsi que la température du point triple, définie par rapport à l'IPTS-68, de la phénazine. Nous trouvons respectivement: $18,88 \pm 0,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $447,89 \pm 0,01 \text{ K}$. Notre valeur pour la température du point triple est en bon accord avec celle qui est signalée par la Société Aldrich pour l'échantillon utilisé ainsi qu'avec celle qui est consignée dans la réf. 14 mais diffère légèrement, ainsi que l'enthalpie de fusion, des valeurs trouvées par McEachern et al. [11] (444 K et $20,92 \pm 0,71 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Précisons enfin que l'incertitude qui accompagne nos valeurs expérimentales représente l'écart moyen, σ_m , et tient compte des erreurs sur les termes et facteurs de l'expression conduisant au calcul de la grandeur thermodynamique.

DISCUSSION

L'ensemble des fonctions thermodynamiques consignées dans la partie Résultats permet la détermination de plusieurs grandeurs énergétiques liées

à la structure de la phénazine et à son réseau cristallin. Celles-ci comprennent l'énergie de conjugaison, l'enthalpie d'atomisation et l'énergie de cohésion des cristaux que l'on déduit aisément de l'enthalpie de sublimation (elle est égale à: $\Delta_{\text{sub}} H_m^{\ominus}(T) - RT$).

Energie de conjugaison

Dans l'une de nos précédentes publications [15], nous avons indiqué le procédé utilisé pour déterminer l'énergie de conjugaison expérimentale et théorique. Chacune de ces deux grandeurs est égale à la différence entre l'énergie réelle de la molécule et celle qu'elle aurait si les divers systèmes insaturés qu'elle comporte étaient indépendants.

Pour ce qui est la détermination de l'énergie de conjugaison expérimentale, nous utilisons les enthalpies de combustion à l'état gazeux de la molécule réelle et de la molécule fictive non conjuguée. La première de ces grandeurs s'obtient expérimentalement. Quant à la seconde, elle nécessite le recours aux systèmes. Pour notre part, nous avons utilisé celle de Klages, consignée par Wheland dans la réf. 16, en tenant compte des modifications relatives aux liaisons C-N et C=N apportées précédemment par Sabbah et Julg [17].

En ce qui concerne l'énergie de conjugaison théorique, nous avons utilisé le jeu de paramètres précédemment déterminés à partir de la molécule de pyridine et qui a permis de calculer l'énergie de conjugaison théorique de la pyrimidine [18] et de la cytosine [19].

$$\alpha_{\text{C-(N)}} = \alpha \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{N}} = \alpha + 0,250\beta_0 \quad (4)$$

$$\beta_{\text{C-N}} = 1,315\beta_0 \quad (5)$$

(β_0 est l'intégrale de recouvrement dans la molécule de benzène et a, pour valeur absolue, 131,7 kJ mol⁻¹).

La valeur expérimentale trouvée pour l'énergie de conjugaison, 394 kJ mol⁻¹, est à fait compatible avec la valeur théorique, 379 kJ mol⁻¹. Bien que n'ayant trouvée aucune étude sur la structure de la molécule de phénazine à l'état solide et gazeux, cette compatibilité laisse supposer que la molécule est plane à l'état gazeux.

Enthalpie d'atomisation

L'enthalpie d'atomisation est liée à la transformation suivante: molécule (considérée comme gaz idéal, état fondamental, T) → atomes (chacun d'eux considéré comme gaz idéal, état fondamental, T).

A partir de l'enthalpie de formation de la molécule de phénazine à l'état gazeux et de celle des différents constituants C, H et N que l'on emprunte

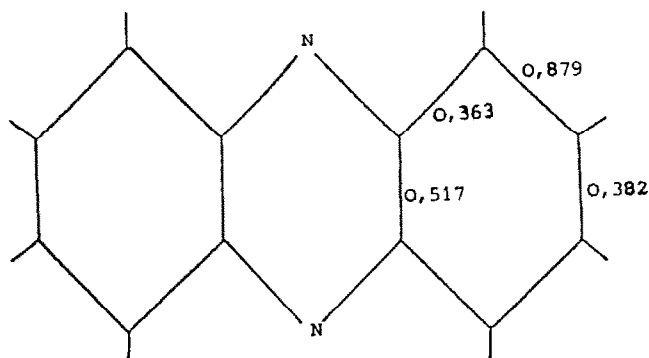


Fig. 1. Indices des liaisons carbone-carbone dans la molécule de phénazine.

aux tables [20] et qui valent respectivement: $716,67 \pm 0,44 \text{ kJ mol}^{-1}$, $217,997 \pm 0,006 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $472,68 \pm 0,40 \text{ kJ mol}^{-1}$, il est possible de calculer son enthalpie d'atomisation expérimentale. En effet, pour la molécule de phénazine $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, $\Delta_{\text{a,exp}} H_m^\ominus(298,15 \text{ K}) = 12[\Delta_f H_m^\ominus \text{C}(\text{g}, 298,15 \text{ K})] + 8[\Delta_f H_m^\ominus \text{H}(\text{g}, 298,15 \text{ K})] + 2[\Delta_f H_m^\ominus \text{N}(\text{g}, 298,15 \text{ K})] - \Delta_f H_m^\ominus \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{g}, 298,15 \text{ K})$.

Nous trouvons $\Delta_{\text{a,exp}} H_m^\ominus(298,15 \text{ K}) = 10951,1 \pm 4,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, valeur tout à fait compatible avec celle qui a été précédemment trouvée par McEachern et al. [11].

La molécule de phénazine est aromatique et comporte deux ensembles (C-N, C=N) qu'il est difficile de départager. Pour déterminer l'enthalpie liée à chaceurde ces ensembles, nous avons utilisé la valeur trouvée de $\Delta_{\text{a,exp}} H_m^\ominus(298,15 \text{ K})$. En effet, on sait que l'enthalpie d'atomisation est égale à la somme des enthalpies de liaisons intramoléculaires, compte tenu des facteurs de stabilisation et de déstabilisation. Ainsi, dans le cas présent, pour calculer $H(\text{C-N}, \text{C=N})$, il faut retrancher de $\Delta_{\text{a,exp}} H_m^\ominus(298,15 \text{ K})$ la part énergétique des différentes liaisons C-C (en tenant compte des facteurs de stabilisation et de déstabilisation). Pour déterminer cette part, nous avons utilisé le procédé indiqué dans la réf. 3. Celui-ci fait intervenir un paramètre lié à la géométrie de la molécule: l'indice de liaison l_{rs} entre deux atomes directement liés r et s, obtenu à partir du calcul théorique de l'énergie de conjugaison et que nous consignons dans la Fig. 1. Quant à $H(\text{C}_b-\text{H})$, nous avons utilisé la valeur $415,88 \text{ kJ mol}^{-1}$ [21]. Nous trouvons pour l'ensemble (C-N, C=N) la valeur $924,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ qui est tout à fait compatible avec les résultats précédemment obtenus au laboratoire pour ce même type de liaison ($902,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) [19,21] et ceux de McEachern et al. [11] ($886,2$ $919,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ selon la systématique utilisée).

REMERCIEMENTS

L'un de nous (L. El Watik) tient à remercier le gouvernement marocain pour l'octroi d'une bourse lui ayant permis de préparer une thèse de doctorat dont ce travail fait partie.

RÉFÉRENCES

- 1 R. Hayatsu, R.G. Scott, L.P. Moore et M.H. Studier, *Nature*, 257 (1975) 378.
- 2 (a) R. Sabbah et I. Antipine, *J. Therm. Anal.*, 32 (1987) 1929; (b) R. Sabbah et L. El Watik, *J. Therm. Anal.*, sous presse.
- 3 R. Sabbah et I. Antipine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1987) 392.
- 4 R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten et L. Davy, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 153.
- 5 R. Sabbah et M. Coten, *Thermochim. Acta*, 49 (1981) 307.
- 6 W.D. Good et N.K. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, 14 (1969) 102.
- 7 Atomic weights of the elements 1987, *Pure Appl. Chem.*, 60 (1988) 841.
- 8 S.W. Benson, *Thermochemical kinetics*, Wiley-Interscience, New York, 2nd edn, 1976, Chap. 2.
- 9 M.R. Arshadi, *J. Chem. Thermodyn.*, 12 (1980) 903.
- 10 A. Albert et J.B. Willis, *Nature*, 157 (1946) 341.
- 11 D.M. McEachern, O. Sandoval et J.C. Iñiguez, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 299.
- 12 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117.
- 13 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- 14 R.C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleveland, OH, 58th edn., 1977-78.
- 15 R. Sabbah, M. Gilbert et A. Julg, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 345.
- 16 G.W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1955.
- 17 R. Sabbah et A. Julg, 4ème Conf. Internat. Thermodyn. Chim. (IUPAC), Montpellier, France, 1 (1975) 121.
- 18 M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 74 (1977) 115.
- 19 R. Sabbah, *Thermochim. Acta*, 35 (1980) 73.
- 20 Report of Codata Task Group on Key Values for Thermodynamics 1977, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.
- 21 R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 376.