

## MESURES CALORIMÉTRIQUES DES ENTHALPIES DE VAPORISATION ET DE SUBLIMATION PAR EFFUSION; MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE

RAPHAËL SABBAAH, RAYMOND CHASTEL et MARC LAFFITTE

*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C. N. R. S., 26, rue du 141<sup>e</sup> R. I. A., 13003-Marseille (France)*

(Reçu le 14 avril 1972)

### ABSTRACT

The association of an effusion cell to a Tian–Calvet microcalorimeter offers the possibility of measuring, at 298.15 K, energies of vaporisation (or sublimation) of compounds, the vapour pressures of which range from  $10^{-4}$  to 100 torr, with a reproducibility of 1%. The following results are obtained for enthalpies of vaporisation  $[(\Delta H_{\text{vap}})_m]$  of water (vapour pressure, 23.7 torr at 298.15 K),  $43.84 \pm 0.29 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; cyclohexane (vapour pressure, 97.5 torr at 298.15 K),  $32.89 \pm 0.29 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; hexamethylphosphotriamide (vapour pressure,  $51.10^{-3}$  torr at 298.15 K),  $61.1 \pm 1.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

In the present work, a critical study of the technique is also made.

### RÉSUMÉ

L'association d'une cellule d'effusion à un microcalorimètre Tian–Calvet a permis de mesurer à 1% près l'énergie mise en jeu lors de la sublimation ou de la vaporisation de composés dont la tension de vapeur est comprise entre  $10^{-4}$  et 100 torr.

Le présent travail expérimental a fourni, à 298,15 K, les enthalpies de vaporisation  $[(\Delta H_{\text{vap}})_m]$  de l'eau ( $43,84 \pm 0,29 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), du cyclohexane ( $32,89 \pm 0,29 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et de l'hexaméthylphosphotriamide ( $61,1 \pm 1,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et a permis de faire une étude critique de la technique.

### NOTATIONS UTILISÉES

$a$	aire de l'orifice d'effusion
$A$	aire émissive
$A'$ et $A''$	respectivement, aire et aire corrigée d'un thermogramme,
$H$ et $H'$	respectivement, enthalpie d'un système fermé et d'un système ouvert
$(\Delta H_{\text{vap}})_m$ , $(\Delta H_{\text{sub}})_m$	respectivement, enthalpies molaires de vaporisation et de sublimation à 298,15 K, sous la pression d'équilibre

$k$	facteur d'étalonnage électrique; c'est le rapport de l'énergie enregistrée à l'aide du calorimètre à la surface du thermogramme correspondant
$m$	masse évaporée
$M$	masse molaire d'un composé
$P$	pression mesurée par effusion
$P_{\text{eq}}$	pression de vapeur à l'équilibre vapeur-solide (ou liquide) à 298,15 K
$\Delta Q$	variation de chaleur dans un système fermé
$R$	constante des gaz parfaits
$T$	température
$U$ et $U'$	respectivement, énergie interne d'un système fermé et d'un système ouvert
$\frac{dW}{dt}$	puissance mise en jeu lors d'une réaction
$\alpha$	coefficient d'évaporation des surfaces émissives
$\lambda$	libre parcours moyen des molécules gazeuses
$\Delta\Phi$	variation d'énergie dans un système ouvert dû au transfert de chaleur et à l'échange de matière

On rappelle que 1 torr = 133,322 N. m<sup>-2</sup>.

## INTRODUCTION

La détermination d'enthalpies de sublimation ou de vaporisation est généralement basée sur l'équation de Clapeyron et la mesure de pressions.

Lors qu'on s'intéresse à des substances ayant une très faible pression de vapeur, la mesure de celle-ci est délicate. Pour des pressions de vapeur de l'ordre de 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-4</sup> torr, on en fait habituellement la détermination par la méthode d'effusion de Knudsen, qui est relativement imprécise et conduit, par conséquent, à une incertitude assez grande sur l'enthalpie de vaporisation ou de sublimation cherchée.

Conscients de cette difficulté, Morawetz et Sunner<sup>12</sup> publièrent, en 1963, un mémoire basé sur la mise au point d'une méthode—associant un microcalorimètre et une cellule d'effusion—qui permet la détermination des enthalpies de vaporisation de composés dont la pression de vapeur saturante est comprise entre 10<sup>-2</sup> et 1 torr à 298,15 K. Quelques remaniements dans l'appareillage initial leur ont permis, en 1968<sup>11</sup>, d'étendre leurs mesures à des composés ayant une pression de vapeur saturante de 10<sup>-3</sup> torr. En 1971, Morawetz annonçait qu'il lui était possible de mesurer les enthalpies de changement d'état de tout composé dont la pression de vapeur saturante est comprise entre 10<sup>-6</sup> et 100 torrs à 298,15 K moyennant certaines précautions expérimentales et corrections à apporter aux résultats obtenus<sup>11b</sup>. Notons que dans le travail cité en référence l'intervalle des pressions s'arrête à 10<sup>-4</sup> torr.

Les changements d'état, vaporisation et sublimation, faits en régime suffisamment lent (débit molaire 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-9</sup> mol.sec<sup>-1</sup>) pour que la phase gazeuse soit prati-

quement toujours en équilibre avec la phase condensée, mettent en jeu des puissances très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de microwatts. Aussi, le calorimètre Tian-Calvet semblait-il tout indiqué pour déterminer les enthalpies correspondantes, ce qui confirme une des possibilités que lui avait reconnues Calvet en 1953<sup>2</sup>. Notre laboratoire a donc été amené à utiliser le calorimètre Tian-Calvet en lui associant une cellule d'effusion.

Étant donné qu'aucune mesure directe d'enthalpie de sublimation n'avait été faite jusqu'en 1968, les premiers travaux effectués avec notre appareillage ont porté sur la détermination des enthalpies de sublimation de l'acide benzoïque, du phénanthrène et de la benzophénone. Les résultats obtenus ont été communiqués en 1969<sup>3</sup>.

Le présent mémoire complète l'étude précédente et montre que le même appareillage permet la mesure des enthalpies de vaporisation de composés dont la tension de vapeur saturante à 298,15 K varie de  $5 \times 10^{-2}$  torr (c'est le cas de l'hexaméthylphosphotriamide qu'on notera, par la suite, HMPT) à plusieurs torrs (c'est le cas de l'eau, 23,7 torrs, et du cyclohexane, 97,5 torrs).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *Appareillage et produits*

Les substances à étudier sont placées dans une cellule d'effusion cylindrique, en aluminium, de 13 mm de diamètre intérieur, 0,5 mm d'épaisseur et dont la hauteur est de 13 mm. Cette cellule est fermée par une rondelle en téflon de 0,2 mm d'épaisseur qui assure l'étanchéité et dans laquelle est percé l'orifice d'effusion.

La cellule est placée dans un cylindre en cuivre de 35 mm de diamètre, 100 mm de hauteur, disposé dans la pile thermoélectrique d'un calorimètre Tian-Calvet. Ce cylindre constitue l'extrémité d'une canalisation branchée sur un groupe de pompage assurant en permanence dans celle-ci une pression résiduelle de l'ordre de  $5 \times 10^{-6}$  torr.

Afin d'ouvrir et de fermer à volonté l'orifice de la cellule d'effusion, un obturateur est solidaire d'une tige métallique. Celle-ci comporte un joint torique à son extrémité, traverse la ligne de vide et peut être manoeuvrée de l'extérieur.

Une résistance en manganine de 200  $\Omega$ , nécessaire pour étalonner le calorimètre, est disposée en permanence entre le fond de la cellule en aluminium et le cylindre en cuivre (Fig. 1). Cette résistance, montée en série avec une autre résistance étalon de 10  $\Omega$ , est reliée à une alimentation stabilisée (Rocke, type 366). Les mesures de tension aux bornes de la résistance d'étalonnage et de la résistance étalon sont faites à l'aide d'un potentiomètre de précision (Cambridge, type Microstep).

La détection des signaux thermiques est assurée par un amplificateur à courant continu (Keithley, type 147) et un potentiomètre enregistreur (Sefram, type Servotrace). Nous avons utilisé les sensibilités 3 mV pleine échelle pour l'eau et le cyclohexane et 1 mV pleine échelle pour l'HMPT. Quant aux sensibilités utilisées pour les sublimations<sup>3</sup>, elles étaient de 30 et 100  $\mu$ V pleine échelle. Dans ce cas, il n'est pas possible de refermer l'orifice d'effusion en cours de manipulation sans provoquer des

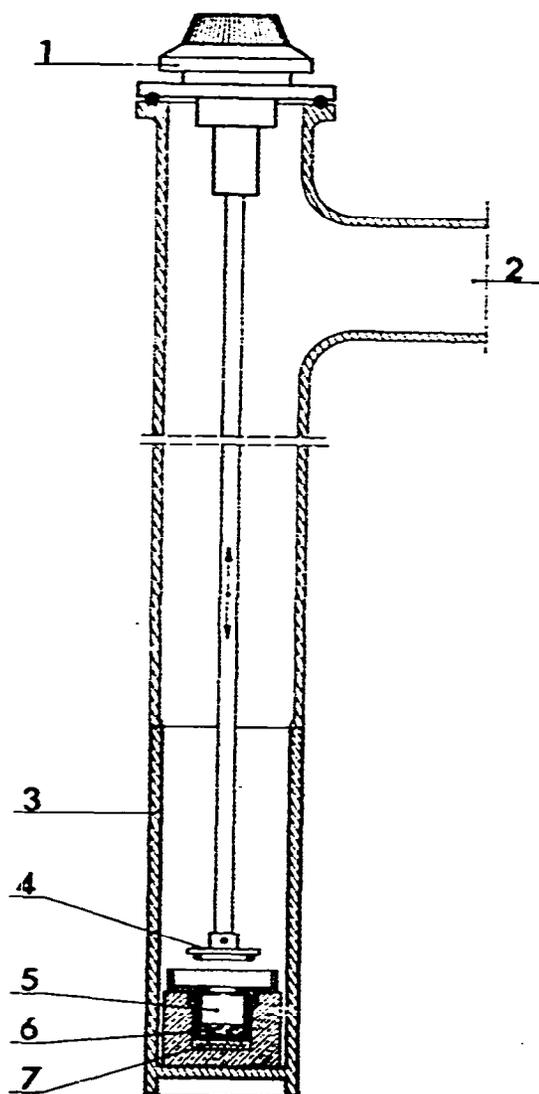


Fig. 1. Dispositif expérimental associé au microcalorimètre et utilisé pour vaporiser (ou sublimer) les corps analysés. (1) Bouton de manœuvre de la tige porte-obturateur; (2) canalisation raccordée à un groupe de pompage; (3) cylindre en cuivre (extrémité de la canalisation précédente); (4) tige porte-obturateur; (5) cellule d'effusion; (6) corps (solide ou liquide) qui subit le changement d'état; (7) résistance d'étalonnage.

effets de frottement et de changement de zéro dû à la variation de conduction thermique. Aussi, toutes nos expériences ont-elles été menées jusqu'à disparition totale de substance. De ce fait, l'aire des thermogrammes, mesurée par planimétrie (A. Ott, type 144), est rapportée à la masse d'échantillon placée dans la cellule d'effusion.

L'eau distillée, préparée au laboratoire, est ensuite déminéralisée sur colonne "Démimo". Son degré de pureté est supérieur à 99,99%. Le cyclohexane et l'HMPT sont des produits Fluka dont les degrés de pureté sont respectivement 99,99 et 95%.

### Technique opératoire

Le composé à étudier est placé dans la cellule d'effusion et sa masse est déterminée par double pesée. On descend alors la cellule dans le cylindre en cuivre qui se trouve dans la pile thermoélectrique du calorimètre et on obture son orifice.

Après avoir fait le vide dans la canalisation, on attend les mises en équilibre de la pression et de la température. Celles-ci se manifestent au bout de 3 à 5 h par un palier que l'on enregistre et qui correspond au zéro de la courbe  $dW/dt = f(t)$ .

On déclenche alors l'opération d'évaporation en manoeuvrant la tige porte-obturateur. A ce moment-là interviennent un changement de drain thermique et une détente du volume d'air emprisonné dans la cellule. Ces deux effets, reproductibles d'une expérience à l'autre, sont pris en considération dans les différents calculs conduisant aux enthalpies cherchées (*cf.* RÉSULTATS).

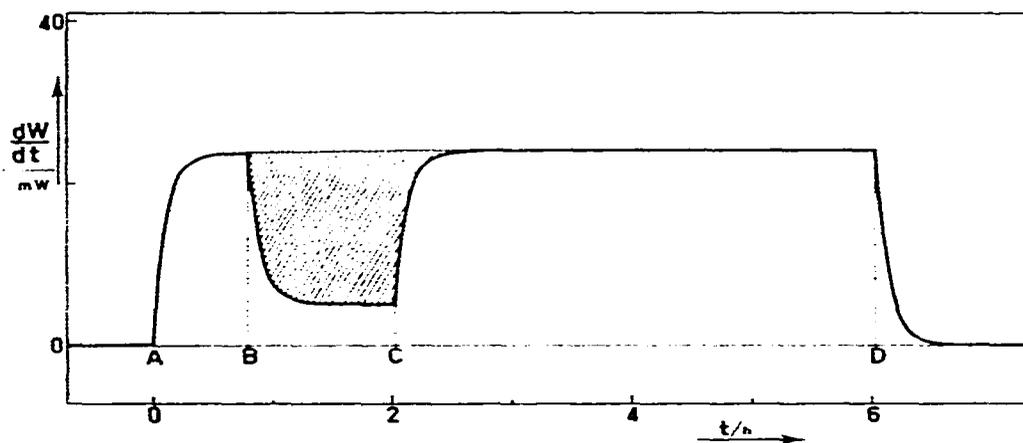


Fig. 2. Exemple de thermogramme enregistré au cours d'un changement d'état (sublimation ou vaporisation). (A) début de l'expérience, ouverture de l'obturateur; (B) mise en route de l'effet Joule (étalonnage électrique); (C) arrêt de l'effet Joule; et (D) disparition de la phase condensée.

L'absence d'étalons secondaires reconnus en calorimétrie de changement d'état nous a obligés à effectuer les étalonnages par effet Joule. Celui-ci est fait pendant la vaporisation ou la sublimation (Fig. 2) et fournit un facteur d'étalonnage qui est déterminé à chaque expérience.

Si l'on se réfère à la Fig. 2, on s'aperçoit que le thermogramme ne présente pratiquement pas de variation dans le débit thermique. Par conséquent, les débits massiques qui accompagnent le changement d'état qui nous intéresse sont constants. De plus, comme ces débits massiques sont fonction de la pression qui règne à l'intérieur de la cellule d'effusion, nous pouvons dire que nos expériences sont conduites sous pression pratiquement constante.

## RÉSULTATS

Chaque composé a donné lieu à une série d'expériences dont chacune a fourni un couple de valeurs ( $m, A'$ ). L'aire  $A'$  de chaque thermogramme, proportionnelle à l'énergie enregistrée par le calorimètre, comprend dans son expression analytique,  $A' = bm + c$ , un terme  $c$  constant qui dépend de l'appareillage et des conditions opératoires. Sa connaissance fournit l'aire corrigée  $A'' = A' - c$ , puis l'énergie correspondante en utilisant le facteur d'étalonnage électrique  $k$ .

Dans les Tableaux I, II et III sont consignés respectivement les résultats relatifs à l'eau, au cyclohexane et à l'HMPT.

TABLEAU I  
ENTHALPIE DE VAPORISATION DE L'EAU À 298,15 K

$m$ (mg)	179,72	169,50	133,69	99,95	146,98	205,60	54,73	143,90
$A'$ (mm <sup>2</sup> )	39507	37461	29563	22235	32544	45447	12071	31604
$A''$ (mm <sup>2</sup> )	39446	37400	29502	22174	32483	45386	12010	31543

Facteur d'étalonnage,  $11,042 \pm 0,033 \times 10^{-6}$  kJ.mm<sup>-2</sup>. Nous trouvons  $(\Delta H_{vap})_m = 43,84 \pm 0,29$  kJ.mol<sup>-1</sup>, valeur très voisine de celles qui sont proposées par Wadsö<sup>17b</sup> (43,89 kJ.mol<sup>-1</sup>) et par Osborne<sup>13</sup> (44,02 ± 0,04 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Malheureusement les seules indications que l'on trouve dans la littérature à propos de l'enthalpie de vaporisation de l'HMPT sont des valeurs indirectes obtenues soit à partir des mesures de tension de vapeur, soit à partir de relations où figure le coefficient de viscosité. C'est ainsi que Brusset et ses collaborateurs<sup>1</sup> trouvent pour cette enthalpie de vaporisation  $56 \pm 3,3$  kJ. mol<sup>-1</sup> entre 343 et 423 K et Mole et ses collaborateurs<sup>10</sup> la valeur 57,11 kJ. mol<sup>-1</sup> à 286 K.

## DISCUSSION

L'écoulement à travers un orifice des gaz raréfiés dont la pression est égale ou inférieure à  $10^{-2}$  torr, peut être calculée à partir de l'équation d'effusion moléculaire de Knudsen

$$\frac{dm}{a dt} = P \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

si certaines conditions expérimentales, indiquées par Knudsen et d'autres chercheurs sont remplies, à savoir:

(1) l'aire du trou d'effusion doit être suffisamment petite pour que l'équilibre thermodynamique entre la phase condensée et la phase vapeur ne soit pas perturbé

TABLEAU II  
ENTHALPIE DE VAPORISATION DU CYCLOHEXANE À 298,15 K

$m$ (mg)	581,05	491,81	370,24	272,41	520,15	283,10	368,65	286,67	342,72	489,57	304,65	564,78	164,88
$A'$ (mm <sup>2</sup> )	20889	17414	13271	9781	18712	10054	13308	10377	12360	17687	10896	20283	5909
$A''$ (mm <sup>2</sup> )	20847	17372	13229	9739	18670	10012	13266	10335	12318	17645	10854	20241	5867

Facteur d'étalonnage,  $10,937 \pm 0,042 \times 10^{-6}$  kJ.mm<sup>-2</sup>. Nous trouvons  $(\Delta H_{vap})_m = 32,89 \pm 0,29$  kJ.mol<sup>-1</sup>, valeur en bon accord avec celles de Mornvetz<sup>11</sup> ( $32,79 \pm 0,05$  kJ.mol<sup>-1</sup>) et d'Osborne<sup>13</sup> ( $33,04 \pm 0,03$  kJ.mol<sup>-1</sup>).

TABLEAU III  
ENTHALPIE DE VAPORISATION DE L'HMPY À 298,15 K

$m$ (mg)	66,88	86,40	74,38	145,95	138,98	75,39	65,87	91,15	71,95	107,13	52,50	110,29
$A'$ (mm <sup>2</sup> )	6504	8264	7102	13982	13578	7558	6608	8845	7380	10683	5347	10553
$A''$ (mm <sup>2</sup> )	6219	7979	6817	13697	13293	7273	6323	8560	7095	10398	5062	10268

Facteur d'étalonnage,  $3,632 \pm 0,013 \times 10^{-6}$  kJ.mm<sup>-2</sup>. Nous trouvons  $(\Delta H_{vap})_m = 61,1 \pm 1,7$  kJ.mol<sup>-1</sup> (Rappelons que le degré de pureté de ce produit est 95%).

par l'existence de l'orifice<sup>7</sup>. La pression à l'intérieur de la cellule d'effusion est liée à la pression de vapeur saturante de la substance étudiée par la relation<sup>9</sup>

$$P = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{a}{A}} P_{\text{éq}}$$

Il est donc possible, en pratique, de contrôler si cette pression  $P$  est effectivement égale à  $P_{\text{éq}}$ ; il suffit, pour cela, d'étudier le comportement de la cellule pour différents rapports  $a/A$ . Quand celui-ci est de l'ordre de  $10^{-2}$ , la pression qui règne à l'intérieur de la cellule est effectivement la pression de vapeur saturante,  $P = P_{\text{éq}}$ .

(2) Le diamètre de l'orifice d'effusion doit être de l'ordre de 0,1 à 1  $\lambda$ <sup>6,8</sup>.

(3) La pression qui règne à l'extérieur de la cellule d'effusion doit être négligeable devant la pression mesurée pour qu'il n'y ait pas de collisions entre les molécules du gaz résiduel et celles qui sortent.

(4) L'orifice doit avoir une épaisseur négligeable. Cette condition, impossible à réaliser dans la pratique amène les utilisateurs de la méthode à ajouter des facteurs correctifs (facteur de Clausing) à l'équation d'effusion idéale<sup>4</sup>.

Dans les expériences de sublimation<sup>3</sup>, les orifices avaient de 0,5 à 2 mm de diamètre. Par conséquent, et bien qu'il soit difficile d'évaluer la surface de quelques milligrammes de poudre, nous pensons que l'aire des orifices n'était pas petite devant la surface émissive; il s'en suit que la pression à l'intérieur de la cellule n'était pas la pression de vapeur saturante. Cependant, il ne nous a pas été possible de modifier le rapport  $a/A$  dans des proportions appréciables pour les deux raisons suivantes : (1) si l'on diminue  $a$ , la puissance thermique mise en jeu devient trop faible pour être détectable, (2) si l'on augmente  $A$ , par conséquent la masse de l'échantillon, l'expérience se prolonge pendant plusieurs dizaines d'heures et, à la sensibilité où l'on travaille, le zéro initial de la courbe  $dW/dt = f(t)$  (cf. *Technique opératoire*, parag. 2) n'est plus retrouvé en fin d'expérience.

Lorsque la pression qui règne dans l'enceinte n'est pas égale à la pression de vapeur saturante, elle lui est toujours inférieure. De ce fait, la variation d'enthalpie correspondante est plus petite que celle pour laquelle  $P = P_{\text{éq}}$ . La différence entre la variation d'enthalpie mesurée et la variation d'enthalpie sous pression de vapeur saturante est égale à

$$\delta(\Delta H) = \left(1 - \frac{P}{P_{\text{éq}}}\right) RT$$

Par conséquent, cette différence varie de 0 (si  $P = P_{\text{éq}}$ ) à  $RT$  (si  $P = 0$ ) joules. Ceci pourrait expliquer que les valeurs des enthalpies de sublimation consignées dans Réf. 3 soient systématiquement inférieures à celles de la littérature.

Par contre, dans le cas de l'eau et du cyclohexane, l'orifice et la surface émissive ont respectivement des aires de  $7 \times 10^{-4}$  mm<sup>2</sup> et 110 mm<sup>2</sup>. Le rapport  $a/A$  extrêmement petit, nous pousse à considérer que la pression qui règne à l'intérieur de la cellule

est bien la pression de vapeur saturante à 298,15 K. D'ailleurs, les valeurs trouvées pour les enthalpies de vaporisation sont très voisines de celles de la littérature (*cf.* RÉSULTATS).

Cependant, dans nos conditions expérimentales, les molécules d'eau et de cyclohexane ont des libres parcours moyens peu différents de 3 et 0,2  $\mu$ , respectivement. Le rapport de ces valeurs à celle du diamètre de l'orifice d'effusion ne permet pas — en vertu des conditions expérimentales indiquées précédemment — de dire que l'écoulement gazeux a un caractère moléculaire. Signalons toutefois que cette condition n'est pas toujours admise par ceux qui utilisent la technique d'effusion pour déterminer la pression<sup>6</sup>.

Quant à l'HMPT, les premiers essais ont montré que ce composé devait avoir une faible pression de vapeur saturante, ce qui nous a permis d'effectuer la vaporisation dans les conditions d'effusion moléculaire. Par ailleurs, rappelons que l'enthalpie de vaporisation est mal connue et n'a pas été déterminée par voie directe.

Les expériences avec l'HMPT ont été faites en utilisant un orifice d'effusion de 0,5 mm de diamètre (ce qui correspond à une aire d'environ 0,20 mm<sup>2</sup>) nécessaire pour avoir un signal thermique compatible avec la précision souhaitée.

Le rapport  $a/A$  est voisin de  $10^{-3}$ , ce qui nous permet d'écrire que  $P = P_{\text{éq}}$ .

A titre purement indicatif, nous avons calculé cette pression à partir de l'équation d'effusion moléculaire de Knudsen et avons trouvé, à 298,15 K, la valeur  $51 \times 10^{-3}$  torr. Trementozzi et Kosolapoff<sup>14</sup> trouvent, pour cette pression, à 303 K, la valeur  $70 \times 10^{-3}$  torr.

Enfin, il est possible d'évaluer le libre parcours moyen  $\lambda$  pour la molécule d'HMPT : il est de l'ordre de 0,2 mm.

Il nous reste maintenant à préciser si l'énergie que l'on mesure expérimentalement, en vaporisant ou en sublimant une substance initialement placée dans le calorimètre et finalement sortie de celui-ci, peut être exprimée à l'aide de la variation d'une fonction d'état.

Le principe de la conservation de l'énergie, appliquée à un système ouvert qui échange avec l'extérieur à la fois énergie et matière, s'écrit :

$$\Delta U' = \phi - P \Delta V$$

Dans cette expression, le terme  $\phi$  représente la variation d'énergie pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$ , dû au transfert de chaleur et à l'échange de matière. Il remplace le terme  $\Delta Q$  dans l'expression analogue qui est appliquée aux systèmes fermés.

Ainsi la fonction  $U'$  est complètement définie à une constante près. On écrit alors :

$$U' = U + \beta$$

Il en est de même pour la fonction  $H'$ .

Comme nous comparons nos enthalpies de vaporisation ou de sublimation à celles de la littérature, nous nous trouvons devant deux ensembles de résultats. Les uns, obtenus par voie indirecte à partir de l'équation de Clapeyron et de la mesure des

pressions, sont entachés d'une incertitude de 0,5 à 6%. Les autres, obtenus par calorimétrie, ont une reproductibilité qui ne dépasse pas 0,4% mais leurs auteurs ne semblent pas tenir compte de ce que leur système réactionnel est ouvert.

Étant donné que nos résultats ne sont pas très différents de ceux qui sont obtenus par voie indirecte, il y a lieu de croire que le terme  $\beta$  est, dans notre cas, soit nul soit négligeable.

Enfin, dans nos expériences de vaporisation ou de sublimation, on a affaire à un processus irréversible. Celui-ci aurait engendré une production d'entropie si la température des deux compartiments, situés de part et d'autre de l'orifice d'effusion, était différente, ce qui n'est pas le cas.

#### CONCLUSION

Les changements d'état, vaporisation et sublimation, faits en régime suffisamment lent pour que la phase gazeuse soit pratiquement en équilibre avec la phase condensée, mettent en jeu des puissances très faibles de l'ordre de quelques dizaines de microwatts.

La mesure de telles puissances réclame un appareil doté d'une grande sensibilité de détection et d'une bonne stabilité thermique. Le calorimètre Tian-Calvet, possédant ces deux qualités, a été utilisé.

Notre appareillage permet d'obtenir, avec une reproductibilité de 1%, les enthalpies de changement d'état de composés dont la pression de vapeur saturante est inférieure à  $10^{-1}$  torr. Ces grandeurs thermodynamiques étaient, jusqu'ici, obtenues par voie indirecte et les résultats donnés à 3 à 6% près<sup>5,14</sup>.

Rien n'empêche d'utiliser l'appareillage pour mesurer les enthalpies de changement d'état de composés dont la tension de vapeur est supérieure à  $10^{-1}$  torr, toujours avec la même reproductibilité ( $\pm 1\%$ ). Cependant, il est préférable d'avoir recours dans ce cas à d'autres techniques : entraînement gazeux<sup>17a</sup>, vaporisation contrôlée<sup>16</sup> ou encore simplement mesure des pressions et application de la loi de Clapeyron pour lesquelles la reproductibilité est meilleure.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Brusset, P. Delvalle, J. Garcin et P. Rajronera, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3800.
- 2 E. Calvet, *C. R. Acad. Sci. Paris. Sér. C*, 236 (1953) 377.
- 3 R. Chastel, F. Steckel et H. Tachoire, *Proc. Int. Conf. Calorimetry Thermodynamics, Ist*, Warszawa, 1969 [s.l.], Polish scientific publishers [s.d.], p. 155.
- 4 P. Clausing, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 12 (1932) 961.
- 5 J. D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic press, London, 1970.
- 6 J. W. Edwards et G. L. Kington, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 1323.
- 7 P. Golfinger, *Mass Spectrometric Investigation of High Temperature Equilibria*, in R. I. Reed (Ed.), *Mass Spectrometry*, Academic Press, London and New York, 1965, p. 269.
- 8 M. Knudsen, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 28 (1909) 999.
- 9 J. L. Margrave, *Vapour Pressure*, in J. O'M Bockris, J. L. White and J. D. Mackenzie (Eds.), *Physicochemical Measurements at High Temperatures*, Butterworths, London, 1959, chap. 10, p. 232.

- 10 M. F. Mole, W. S. Holmes et J. C. McCoubrey, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5144.
- 11 (a) E. Morawetz, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 1509; (b) E. Morawetz, *Chem. Scripta*, 1 (1971) 103.
- 12 E. Morawetz et S. Sunner, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 473.
- 13 G. Osborne, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 39 (1947) 453.
- 14 G. W. Thomson, *Chem. Rev.*, 38 (1946) 1.
- 15 G. A. Trementozzi et G. M. Kosolapoff, *Chem. Abstr.*, 47 (1953) 4898c; Brit 675294 du 9 juillet 1952.
- 16 G. Waddington, S. S. Todd et H. M. Huffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1946) 22.
- 17 I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, (a) 14 (1960) 566; (b) 20 (1966) 536.