

DÉTERMINATION DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES D'ÉQUILIBRES EN SOLUTION PAR CALORIMÉTRIE À CONDUCTION ET FLUX DE RÉACTIF

I. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

M. BARRES, J. P. DUBES, R. ROMANETTI*, H. TACHOIRE ET C. ZAHRA

Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence, Place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3 (France)

(Reçu le 23 septembre 1974)

ABSTRACT

An injection apparatus attached to the two elements of a conduction micro-calorimeter allows measurement of the thermal change arising from displacement of the equilibria in the liquid phase.

Analysis of the thermograms obtained leads to the simultaneous determination of the enthalpy increase and the equilibrium constants. The high sensitivity of the thermal fluxmeter used, a calorimeter of the Calvet type, its excellent temperature stability allows, under certain conditions, the observation of successive equilibria and thus facilitates the interpretation of the phenomena.

RÉSUMÉ

Un dispositif d'injection de réactif, adapté aux deux éléments d'un microcalorimètre à conduction, permet de mesurer le débit thermique lié au déplacement d'équilibres en phase liquide.

L'analyse des thermogrammes obtenus conduit à la détermination simultanée de l'accroissement d'enthalpie et de la constante de ces équilibres. La grande sensibilité du fluxmètre thermique utilisé, un calorimètre de type Calvet, son excellente stabilité dans le temps, permettent, dans certaines conditions, de mettre en évidence des équilibres « successifs » et donc facilitent l'interprétation des phénomènes.

INTRODUCTION

La calorimétrie à flux de réactif permet de déterminer, simultanément, la constante d'équilibre et l'accroissement d'enthalpie liés à la formation de complexes en solution. Comme l'ont indiqué Christensen et al.¹, cette technique est intéressante car elle peut être mise en œuvre lorsque d'autres techniques, plus classiques, sont difficilement applicables (en milieu très acide ou très basique, en milieu non aqueux).

Plusieurs groupes de chercheurs utilisent la technique calorimétrique avec succès (par exemple, réfs. 2-13) : ils mesurent la quantité de chaleur liée à l'addition,

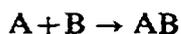
*Centre de Calcul de l'Université de Provence.

continue ou discontinue, d'une quantité connue de réactif B à une certaine quantité de réactif A.

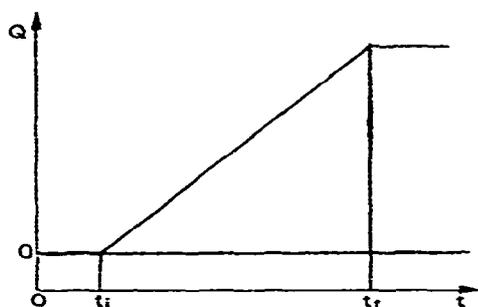
$$Q = f(\text{quantité de B ajoutée})$$

Cette quantité de chaleur peut résulter soit de simples interactions entre molécules soit de véritables réactions chimiques.

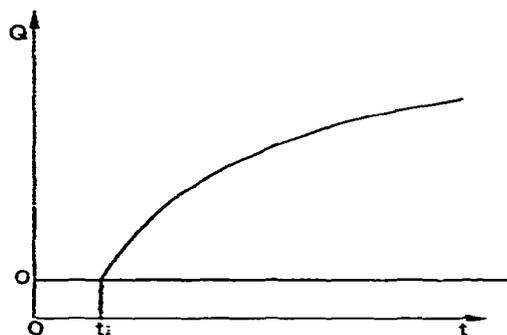
Dans la plupart des travaux réalisés, les systèmes calorimétriques utilisés sont des appareils à thermomètre. Dans le cas d'une réaction complète, du type



le graphe fourni par le dispositif calorimétrique, pour une addition de B à débit constant, a l'allure représentée par la Fig. 1a. La quantité de chaleur libérée est pro-



(A)



(B)

Fig. 1. Calorimètre à thermomètre : thermogramme type. t_i = Début de l'injection; t_r = fin de l'injection. (A) Réaction $A + B \rightarrow AB$; (B) réaction $A + B \rightleftharpoons AB$.

portionnelle à la quantité de réactif B ajoutée et l'accroissement d'enthalpie lié à la réaction est représenté* par la pente du graphe enregistré.

*Moyennant certaines corrections nécessitées par les effets thermiques parasites dus à la dilution des réactifs A et B, à leur différence de température, à l'agitation du milieu réactionnel, aux pertes par conduction, convection, rayonnement, évaporation, etc.

Si la réaction concernée n'est pas complète et fait intervenir un équilibre

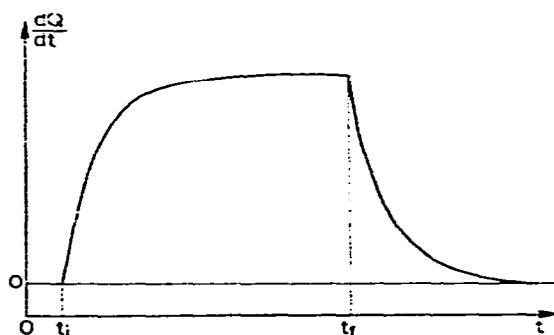


le graphe obtenu a l'allure représentée par la Fig. 1b. Cette allure dépend essentiellement de la valeur numérique de la constante d'équilibre, K , et de l'accroissement d'enthalpie, ΔH , correspondant¹. L'analyse du graphe conduit, dans certains cas, à l'obtention de ces grandeurs¹.

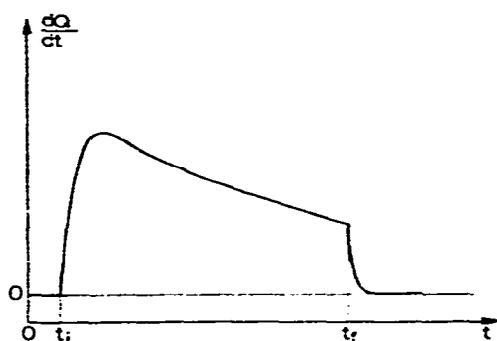
L'emploi d'un calorimètre à fluxmètre (à conduction, par exemple) permet d'enregistrer un débit thermique

$$\frac{dQ}{dt} = f(\text{quantité de B ajoutée})$$

Dans le cas d'une réaction totale, les graphes obtenus ont l'allure représentée par la Fig. 2a. Le débit thermique constant mesuré est lié au débit du réactif B et à



(A)



(B)

Fig. 2. Calorimètre à fluxmètre : thermogramme type. t_i = Début de l'injection; t_f = fin de l'injection. (A) Réaction $A + B \rightarrow AB$; (B) réaction $A + B \rightleftharpoons AB$.

l'accroissement d'enthalpie de la réaction. Si un équilibre intervient, cette allure dépend également de la valeur numérique de la constante, K (Fig. 2b).

L'introduction du réactif B à vitesse réduite entraîne un avancement lent des réactions ce qui permet, dans certains cas, de « visualiser » les différentes étapes du phénomène chimique (cas ou plusieurs équilibres coexistent).

En fait, l'inertie plus ou moins grande des appareils à conduction fait que le débit thermique (dQ/dt) mesuré à l'instant t ne représente pas la puissance calorifique développée réellement à cet instant dans la cellule expérimentale.

Dans le cas d'une évolution lente du débit thermique, on peut montrer²³ que le débit mesuré à un instant $(t + \tau)$ représente, avec une bonne approximation, la puissance développée dans la cellule expérimentale à l'instant t . τ constitue une constante de temps apparente du dispositif, grandeur qu'on détermine au cours d'une étude préalable*¹⁴.

L'élongation, Y , mesurée sur le graphe à l'instant $(t + \tau)$ est proportionnelle au débit thermique réellement développé dans la cellule expérimentale à l'instant t .

DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Nous utilisons un microcalorimètre à conduction, de type Calvet, équipé de deux éléments reliés selon le mode différentiel. Cet appareil¹⁴ permet d'enregistrer, au cours du temps, la différence entre les débits thermiques produits dans chaque élément (laboratoire et témoin).

Les deux éléments calorimétriques sont équipés de cellule ayant 35 mm de diamètre et 110 mm de hauteur. Le nombre de couples thermoélectriques (chromel-constantan) est de l'ordre de 1000.

Pour réaliser des mesures différentielles, nous avons adapté à ces deux éléments un dispositif d'injection de réactif¹⁵ et un dispositif d'agitation. La Fig. 3 représente le schéma du montage utilisé: dans sa réalisation, la plus grande symétrie a été recherchée**.

Nous injectons la solution de réactif B, à la même vitesse, de l'ordre de $0,4 \text{ ml h}^{-1}$, dans la cellule de l'élément laboratoire et dans la cellule de l'élément témoin. La première contient, initialement, un volume, V , de solution du réactif A, la seconde un volume, V , du solvant utilisé pour la préparation des deux solutions. Le réactif injecté est donc dilué simultanément dans les deux cellules: cela permet de s'affranchir pratiquement de l'effet thermique parasite lié à la dilution de ce réactif.

Il n'est pas possible de compenser l'effet thermique lié à la dilution du réactif A dans la cellule expérimentale. Dans les conditions adoptées, cette dilution n'excède pas un pour cent par heure. On a vérifié que l'effet thermique correspondant n'est pas décelable par le système détecteur utilisé.

*Des méthodes de calcul ont été élaborées qui permettent de retrouver la thermogénèse instantanée d'un phénomène sans qu'il soit nécessaire de s'imposer une telle contrainte¹⁷⁻²⁵.

**La qualité de cette symétrie a été vérifiée expérimentalement: l'injection simultanée, dans les deux cellules, d'une même solution acide à une même solution basique n'affecte pas la stabilité du zéro expérimental du système calorimétrique. Pratiquement, compte tenu des qualités mécaniques des systèmes d'injection et des caractéristiques électriques du dispositif détecteur (Amplispot et Graphispot, Sefram), la sensibilité maximale utilisable est de l'ordre de $3 \mu\text{W mm}^{-1}$.

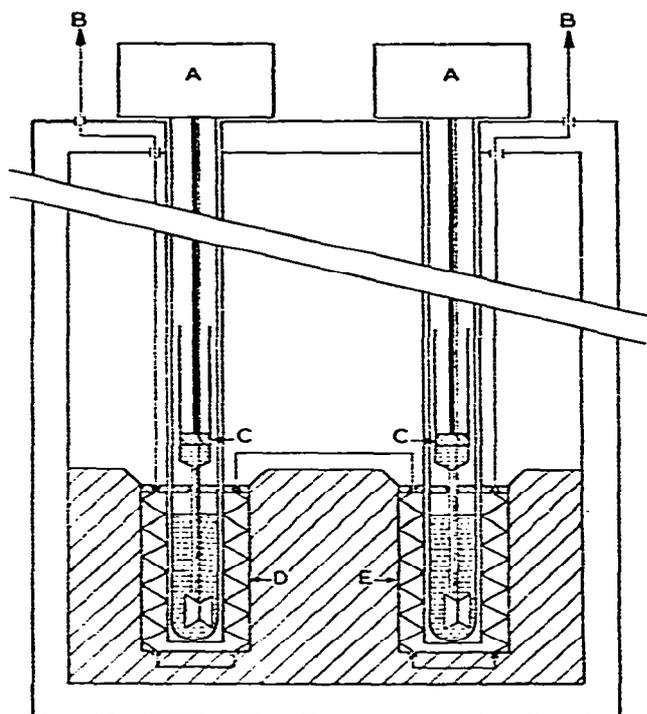


Fig. 3. Schéma du dispositif calorimétrique. A = Mécanismes d'injection et d'agitation; B = vers le système détecteur; C = seringues; D = élément laboratoire; E = élément témoin.

Les thermogrammes enregistrés dans ces conditions traduisent l'évolution du débit thermique lié au déplacement des équilibres en solution au cours de l'injection lente d'une solution de réactif B dans une solution de réactif A.

Dans le cas général où plusieurs équilibres peuvent être envisagés,



l'expression des différentes constantes apparentes est de la forme

$$K_i = \frac{[AB_{i-1}][B]}{[AB_i]}$$

Si n_{AB_i} représente la quantité de l'espèce, AB_i , présente dans le milieu réactionnel à l'instant, t , la quantité de chaleur libérée entre les instants 0 et t est

$$Q_t = \Delta H_1 \sum_{p=1}^{p=i} n_{AB_p} + \Delta H_2 \sum_{p=2}^{p=i} n_{AB_p} + \dots$$

L'expression du débit thermique est donc de la forme

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_t = \Delta H_1 \frac{d}{dt} \left(\sum_{p=1}^{p=i} n_{AB_p} \right) + \Delta H_2 \frac{d}{dt} \left(\sum_{p=2}^{p=i} n_{AB_p} \right) + \dots$$

Soit N la quantité du réactif A présente dans la cellule expérimentale avant le début de l'injection, n la quantité de réactif B injectée à l'instant t . De l'expression des différentes constantes d'équilibre et des relations traduisant la conservation des espèces chimiques, il est possible de déduire une équation permettant d'atteindre $[B]$, concentration du réactif B dans le milieu réactionnel à l'instant t .

$$[B] = \frac{n}{V} - \frac{N \sum_{p=1}^{p=i} p [B]^p \frac{1}{K_1 \dots K_p}}{V \left(1 + \sum_{p=1}^{p=i} [B]^p \frac{1}{K_1 \dots K_p} \right)}$$

La méthode itérative de Wegstein permet de résoudre une telle équation de forme $[B] = f([B])$ et d'atteindre la valeur numérique de $[B]$.

La connaissance de cette grandeur conduit à l'expression des différentes quantités n_{AB_p} et de leur dérivée par rapport au temps. Il est alors possible d'obtenir une expression du débit thermique dQ/dt en fonction des grandeurs K_i et ΔH_i , n , N et $[B]$. Si σ représente la sensibilité du système calorimétrique,

$$Y_{t+\tau} = \sigma \left(\frac{dQ}{dt} \right)_t$$

Le traitement de cette expression analytique des thermogrammes à l'aide d'un programme de régression non linéaire fondé sur la méthode des moindres carrés¹⁶ conduit à la valeur numérique des grandeurs K_i et ΔH_i .

APPLICATIONS

Pour illustrer la mise en œuvre de la méthode qu'on vient de décrire, on développera l'étude d'équilibres de protonation en solution.

Nous limitons la variation des coefficients d'activité des espèces concernées en utilisant, comme solvant des réactifs, une solution de chlorure de potassium et en maintenant constante la concentration des ions K^+ (2 moles par litre).

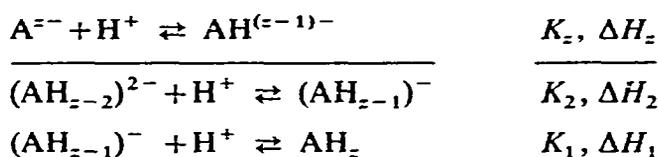
Nous mesurons l'évolution du débit thermique lié au déplacement d'équilibres résultant de l'addition d'une solution d'acide chlorhydrique, à la vitesse a , à une solution de volume, V , de sel potassique d'un anion A^{z-} . La première solution contient, par litre, C_B moles d'acide chlorhydrique et deux moles de chlorure de potassium. La seconde solution contient, par litre, c moles de sel $K_z A$ et $(2-zc)$ moles de chlorure de potassium.

Au cours de chaque expérience, on introduit initialement 50 ml de solution de sel $K_z A$ dans la cellule laboratoire et 50 ml de solution de chlorure de

potassium 2M dans la cellule témoin. La vitesse d'injection utilisée est égale à $(0,452 \pm 0,001) 10^{-3} \text{ l h}^{-1}$. Le volume v de solution injecté à l'instant t est égal à at .

Etant donné le faible taux de variation du débit thermique, nous admettons la validité de l'équation de Tian²⁶ qui conduit à l'approximation déjà indiquée: l'élongation, Y , mesurée sur les thermogrammes à l'instant, $t + \tau$, représente la valeur du débit thermique à l'instant, t .

Dans le cas général où on injecte une solution d'ions H^+ à une solution contenant N moles d'anions A^{z-} , on peut décrire les différents équilibres par*



A l'instant, t , le milieu réactionnel placé dans la cellule laboratoire contient n_1 moles de l'espèce AH_z , n_2 moles de l'espèce $(\text{AH}_{z-1})^-$... n_z moles de l'espèce $\text{AH}^{(z-1)-}$ et n_{z+1} moles de l'espèce A^{z-} .

La quantité de chaleur libérée entre les instants 0 (début de l'injection) et t est égale à

$$Q_t = n_1 \Delta H_1 + (n_1 + n_2) \Delta H_2 + \dots + (n_1 + \dots + n_z) \Delta H_z + n_c \Delta H_c$$

Dans cette expression, n_c représente la quantité d'eau formée dans le cas où la solution contenue initialement dans la cellule expérimentale est basique et ΔH_c l'accroissement d'enthalpie lié à la formation de l'eau dans le milieu considéré.

L'expression du débit thermique est de la forme

$$\left(\frac{dQ}{dt} \right)_t = \Delta H_1 \frac{dn_1}{dt} + \dots + \Delta H_z \frac{d}{dt} (n_1 + n_2 + \dots + n_z) + \Delta H_c \frac{dn_c}{dt} \quad (1)$$

Pour exprimer ce débit thermique, il est nécessaire de connaître les différentes quantités n_z et leurs dérivées par rapport au temps. Ces grandeurs peuvent être calculées à partir des relations classiques de conservation des masses des réactifs, d'électroneutralité des solutions et de l'expression des constantes d'équilibre.

$$N = n_1 + n_2 + \dots + n_z + n_{z+1} \quad (2)$$

$$[\text{H}^+] (V+v) + [\text{K}^+] (V+v) = [\text{Cl}^-] (V+v) + [\text{OH}^-] (V+v) + n_2 + 2n_3 + \dots + (z-1)n_z + zn_{z+1}$$

Compte tenu des conditions expérimentales, cette relation d'électroneutralité devient

$$[\text{H}^+] (V+v) = C_B v - zN + n_2 + 2n_3 + \dots + (z-1)n_z + zn_{z+1} + \frac{K_c}{[\text{H}^+]} (V+v) \quad (3)$$

*En ne faisant pas intervenir d'éventuels équilibres de condensation. Ceux-ci se manifestent d'autant moins que les solutions utilisées sont diluées.

Les constantes apparentes relatives aux différents équilibres qui interviennent sont de la forme

$$K_1 = \frac{n_1}{n_2 [H^+]}, \quad K_2 = \frac{n_2}{n_3 [H^+]} \dots K_z = \frac{n_z}{n_{z+1} [H^+]} \quad (4)$$

L'ensemble des relations (2), (3) et (4) permet d'obtenir une expression de la concentration en protons, expression dans laquelle seules interviennent des grandeurs connues et les constantes d'équilibre.

Nous allons donner cette expression et développer les calculs dans le cas des équilibres de protonation d'un diacide (un exemple expérimental figure dans le paragraphe suivant).

Dans ce cas particulier,

$$N = n_1 + n_2 + n_3$$

$$[H^+](V + v) = \left[C_B v - N \frac{C}{D} \right] + \frac{K_c}{[H^+]} \quad (5)$$

avec

$$C = 1 + 2K_1 [H^+]$$

$$D = 1 + K_1 [H^+] + \frac{1}{2K_2 [H^+]}$$

La connaissance des dérivées par rapport au temps des relations précédentes permet d'expliciter l'éqn (1) qui exprime le débit thermique lié au déplacement des équilibres concernés.

Nous obtenons

$$\frac{d[H^+]}{dt} = \frac{a \left(C_B - [H^+] + \frac{K_c}{[H^+]} \right)}{(V + v) + \frac{K_c(V + v)}{[H^+]^2} + \frac{N}{D} \left(2K_1 - \frac{CE}{D} \right)}$$

avec $E = K_1 - \frac{1}{K_2 [H^+]^2}$

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{K_1}{D} N \frac{d[H^+]}{dt} \left[1 - [H^+] \frac{E}{D} \right]$$

$$\frac{dn_1}{dt} + \frac{dn_2}{dt} = - \frac{dn_3}{dt} = \frac{N}{K_2 [H^+] D} \frac{d[H^+]}{dt} \left(\frac{E}{D} + \frac{1}{[H^+]} \right)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{K_c}{[H^+]} \left(a - \frac{(V + v)}{[H^+]} \frac{d[H^+]}{dt} \right)$$

L'expression analytique des thermogrammes est donc de la forme

$$Y_{t+\tau} = \sigma \left(\frac{dQ}{dt} \right)_t$$

$$Y_{t+\tau} = \sigma \left[\frac{K_1 N}{D} \left(1 - \frac{[H^+] E}{D} \right) \frac{d[H^+]}{dt} \Delta H_1 + \right. \\ \left. + \frac{N}{K_2 [H^+] D} \left(\frac{E}{D} + \frac{1}{[H^+]} \right) \frac{d[H^+]}{dt} \Delta H_2 + \right. \\ \left. + \frac{K_c}{[H^+]} \left(a - \frac{V+v}{[H^+]} \frac{d[H^+]}{dt} \right) \Delta H_c \right]$$

En attribuant aux grandeurs K_1 et K_2 des valeurs numériques plausibles, il est possible de calculer la concentration $[H^+]$ (éqn (5)) par la méthode de Wegstein. De la valeur de cette grandeur, on peut déduire celle des quantités n_1 , n_2 , n_3 , n_c et de leurs dérivées par rapport au temps.

Dans une seconde étape, on attribue des valeurs numériques aux accroissements d'enthalpie ΔH_1 et ΔH_2 , ce qui permet de calculer une valeur de l'élongation $Y_{t+\tau}$ du thermogramme.

Un processus itératif, fondé sur la minimalisation de la somme des carrés des écarts $(Y_{\text{calc.}} - Y_{\text{exp.}})^2$, permet d'affiner les valeurs numériques des constantes cherchées. Il se poursuit tant que la suite des valeurs numériques de cette expression ne satisfait pas un certain critère de convergence fixé à l'avance*.

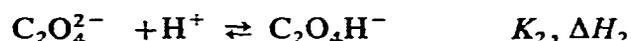
EXEMPLE

Pour illustrer cette analyse des thermogrammes, nous avons étudié les équilibres de protonation de l'acide oxalique et de formation de l'acide borique à partir de solutions de borate alcalin.

Étude des équilibres de protonation de l'acide oxalique en milieu KCl ($[K^+] = 2 \text{ mol l}^{-1}$)

On injecte une solution d'acide chlorhydrique ($1,444 \text{ mol l}^{-1}$) à une solution d'oxalate de potassium dont la concentration initiale est c . L'ensemble des manipulations réalisées concerne, pour c , un intervalle de variation compris entre $0,120$ et $0,050 \text{ mol l}^{-1}$.

La Fig. 4 représente l'un des thermogrammes obtenus. En faisant intervenir les équilibres



*Les calculs sont effectués à l'aide d'un ordinateur IBM du Type 1130.

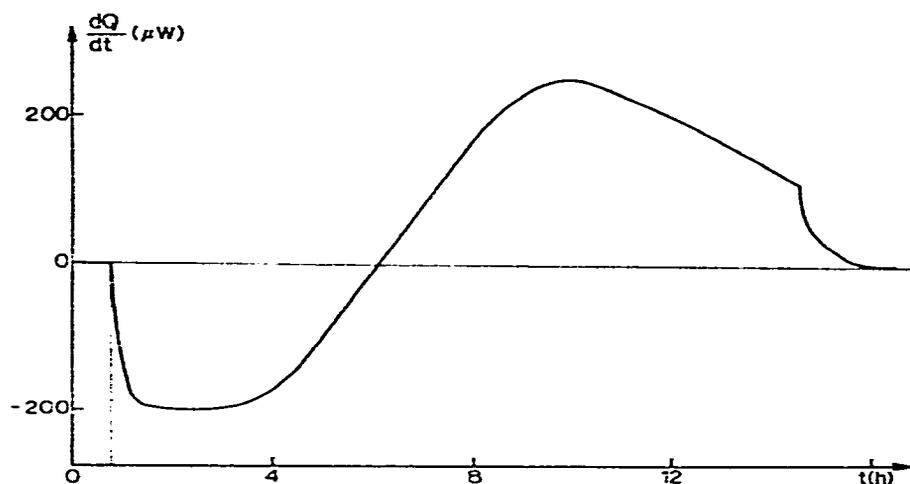


Fig. 4. Déplacement des équilibres de protonation de l'acide oxalique (milieu $\text{KCl} [\text{K}^+] = 2 \text{ mol l}^{-1}$: thermogramme type.

l'analyse des thermogrammes nous conduit à proposer les valeurs numériques suivantes

$$\log K_1 = 1,1 \pm 0,1 \quad \Delta H_1 = -(700 \pm 50) \text{ cal mol}^{-1}$$

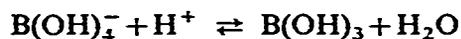
$$\log K_2 = 3,42 \pm 0,05 \quad \Delta H_2 = (280 \pm 10) \text{ cal mol}^{-1}$$

On trouve, dans la littérature²⁷, plusieurs résultats concernant la valeur des constantes K_1 et K_2 en solution aqueuse. A notre connaissance, il n'y a aucune donnée qui concerne les conditions expérimentales adoptées (milieu $[\text{K}^+] = 2 \text{ mol l}^{-1}$). Nous indiquerons cependant que les valeurs numériques obtenues sont en bon accord avec les résultats d'une étude potentiométrique²⁸.

Étude de l'équilibre eau-acide borique en milieu $\text{KCl} ([\text{K}^+] = 2 \text{ mol l}^{-1})$

L'addition d'une solution d'acide chlorhydrique à une solution de borate de potassium dont la concentration c est inférieure* à $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ conduit à des thermogrammes présentant un palier jusqu'au voisinage du point d'équivalence. Au delà, le débit thermique décroît et tend rapidement vers zéro.

Ce type de thermogramme est caractéristique d'une réaction « totale ». Il permet de calculer, directement, l'accroissement d'enthalpie lié à la réaction qui intervient dans le milieu considéré mais, pratiquement, son analyse ne peut conduire à la constante de l'équilibre



*Dans ce domaine de concentration, il est généralement admis qu'il n'existe pas d'espèce condensée²⁹.

L'analyse de la partie finale du thermogramme, qui devrait permettre de déterminer simultanément constante d'équilibre et accroissement d'enthalpie, ne relève pas, en effet, de l'équation de Tian.

Les thermogrammes résultant de l'injection de la même solution d'acide chlorhydrique à une solution contenant un mélange de borate et d'hydroxyde de potassium (en milieu KCl, $[K^+] = 2M$) ont l'allure représentée par la Fig. 5. Le premier palier décrit essentiellement la neutralisation des ions OH^- présents dans la solution initiale, le second la formation des molécules $B(OH)_3$ à partir des ions borate $B(OH)_4^-$. L'amplitude de chaque palier représente donc pratiquement les accroissements d'enthalpie correspondants.

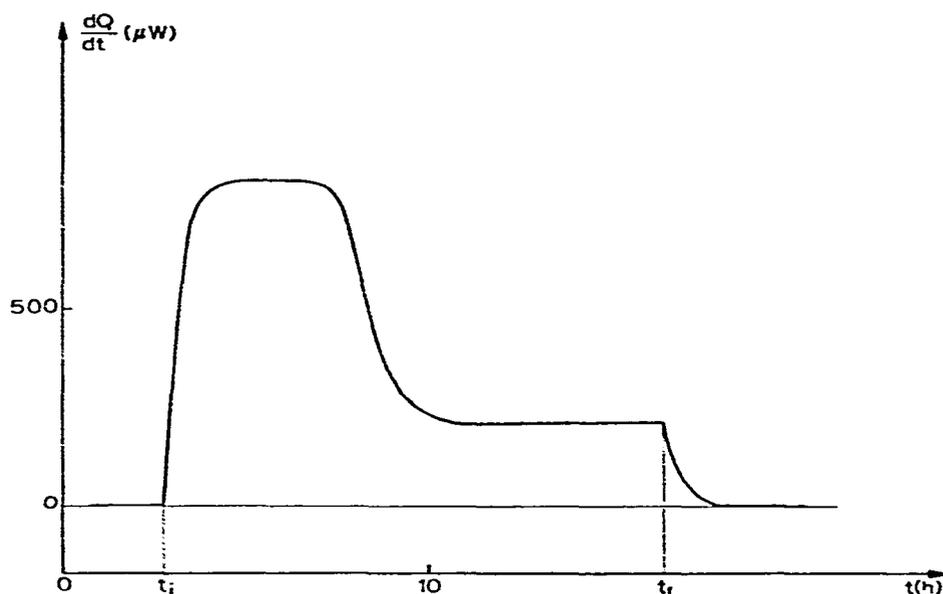


Fig. 5. Déplacement des équilibres eau-acide borique (milieu KCl $[K^+] = 2 \text{ mol l}^{-1}$) : thermogramme type.

La partie du thermogramme comprise entre les deux paliers précédents représente une évolution du débit thermique qui traduit une influence équivalente des deux équilibres. Son analyse permet d'obtenir la valeur numérique des constantes et des accroissements d'enthalpie.

L'analyse des différents thermogrammes obtenus donne, pour les grandeurs thermodynamiques liées à l'équilibre envisagé, les valeurs numériques suivantes :

$$\log K = 9,0 \pm 0,1$$

$$\Delta H = -(4000 \pm 100) \text{ cal mol}^{-1}$$

Ces résultats et ceux que rapportent la littérature sont en accord satisfaisant²⁹.

CONCLUSION

Cette méthode d'analyse permet d'atteindre la valeur numérique des grandeurs thermodynamiques liées aux équilibres choisis pour décrire le phénomène étudié.

Le critère de validité du modèle chimique adopté est la qualité de la régression non linéaire réalisée sur l'ensemble des « points » de chaque thermogramme et l'accord entre les résultats obtenus dans des conditions expérimentales différentes.

Dans un prochain mémoire, nous tenterons de définir les limites de notre dispositif expérimental dans la mise en œuvre de cette analyse.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. J. Christensen, J. Ruckman, D. J. Eatough et R. M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 203.
- 2 J. Barthel, F. Becker et N. G. Schmahl, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 20 (1961) 58.
- 3 J. Jordan, *Chimia*, 17 (1963) 101.
- 4 P. Papoff et P. G. Zambonin, *Ric. Sci.*, 35 (1965) 93.
- 5 F. Bolles et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5015.
- 6 P. Paoletti, A. Vacca et D. Arenare, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 193.
P. Paoletti, A. Dei et A. Vacca, *J. Chem. Soc.*, (1971) 2656.
- 7 J. J. Christensen, R. M. Izatt, L. D. Hansen et J. A. Partridge, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2003.
R. M. Izatt, H. D. Johnson et J. J. Christensen, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1972) 1152.
A. Yingst, R. M. Izatt et J. J. Christensen, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1972) 1199.
- 8 F. Holmes et D. R. Williams, *J. Chem. Soc., (A)*, (1967) 729.
- 9 B. Cudey, *Bull. Soc. Chim.*, 8 (1968) 3177.
- 10 J. P. Beiaich et J. C. Sari, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 64 (1969) 763.
- 11 G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 107.
- 12 M. Barres, J. P. Redoute, R. Romanetti, H. Tachoire et C. Zahra, *C. R. Acad. Sci., Sér. C*, 276 (1973) 363.
- 13 R. Ollier, *Thèse de Spécialité*, Lyon, 1973.
- 14 E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
- 15 P. Leydet, *Thèse de Spécialité*, Marseille, 1963.
- 16 W. E. Wentworth, *J. Chem. Educ.*, 42 (1965) 96.
- 17 E. Calvet et F. M. Camia, *J. Chim. Phys.*, 55 (1958) 818.
- 18 O. Rose, *Thèse de Spécialité*, Marseille, 1964.
- 19 Y. Thouvenin, C. Hinnen et A. Rousseau, *Colloque Int. C.N.R.S., No. 156, Marseille, 1965*.
- 20 C. Brie, M. Guivarch et J. L. Petit, *1^{re} Conférence Internationale de Calorimétrie et de Thermodynamique, Varsovie, 1969*.
- 21 C. Brie, J. L. Petit et P. C. Gravelle, *J. Chim. phys.*, 70 (1973) 1107, 1115 et 1123.
- 22 Navarro, Torra et Rojas, *Journées de Calorimétrie, S.F.T, Mulhouse, 1971*.
- 23 C. Zahra, *Thèse Sciences Physiques*, Marseille, 1972.
- 24 J. P. Dubes, M. Barres, R. Romanetti, H. Tachoire et C. Zahra, *3^{re} Conférence Internationale de Thermodynamique Chimique, Baden, 1973*.
- 25 R. Romanetti, *Thèse Sciences Physiques*, Marseille, 1973.
- 26 A. Tian, dans L. Jean (Éd.), *Recherches sur la calorimétrie par compensation*, Gap, 1933.
- 27 J. M. Farrar et J. L. Kurtz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6057.
R. I. Gelb, *Anal. Chem. (U.S.A.)*, 43 (1971) 1110.
- 28 M. Dubusc, *Thèse de Spécialité*, Marseille, 1973.
M. Barres et M. Dubusc, *Société de chimie physique, Barcelone, octobre 1972*.
- 29 M. Barres, *Rev. Chim. Miner.*, 4 (1967) 803.