

## CAPACITÉ CALORIFIQUE DE L'ANILINE SOLIDE

C. LESBATS et A. LICHANOT

*Laboratoire de Chimie Organique Physique, UA 474 Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Avenue de l'Université, 64000 Pau (France)*

(Reçu le 16 décembre 1986)

### ABSTRACT

The molar heat capacity at constant volume of solid aniline has been calculated using Einstein functions associated with internal modes of vibration of the molecule and the Debye function associated with the network vibrations. These two contributions are of the same order of magnitude and lead to a fairly good reproduction of the experimental data, assuming a dependence of the thermal dilation coefficient,  $\alpha$ , upon temperature.

### RÉSUMÉ

La capacité calorifique molaire à volume constant de l'aniline solide a été calculée à partir des fonctions d'Einstein associées aux fréquences de vibration internes de la molécule et de la fonction de Debye associée aux modes de réseau. Ces deux contributions d'importance sensiblement égale rendent compte de manière satisfaisante des résultats expérimentaux dans la mesure où on admet une variation du coefficient de dilatation volumique  $\alpha$  avec la température.

### INTRODUCTION

L'importance de l'aniline, molécule modèle de durcisseurs aminés entrant dans les réactions de polycondensation en présence de résines époxydes, est reconnue depuis longtemps. Malgré cela, beaucoup de paramètres susceptibles de caractériser cette molécule et d'expliquer quelques-unes de ses propriétés restent encore méconnus, en premier lieu, sa structure à l'état solide. Aussi, il nous a paru intéressant d'apporter une contribution à une meilleure connaissance des propriétés de l'aniline solide, en particulier ses propriétés thermodynamiques, dont la capacité calorifique. En effet, la connaissance de ce paramètre et sa justification théorique permettent de penser qu'il sera possible de prévoir avec plus de précision les propriétés thermodynamiques des composés de polycondensation parmi lesquelles figure la température de transition vitreuse  $T_g$ .

### I. Calcul de la capacité calorifique à volume constant $C_v$

Dans une publication récente [1] les valeurs de la capacité calorifique molaire à pression constante  $C_{p,m}$  de l'aniline solide ont été déterminées dans l'intervalle de température 190–260 K et paramétrées en fonction de la température suivant une méthode de moindres carrés par l'équation

$$C_{p,m} (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) = 37,543 + 3,1790 \times 10^{-1}T - 2,8226 \times 10^{-8}T^2 + 7,7658 \times 10^{-10}T^3 \quad (1)$$

( $T$  étant exprimée en K).

Toutefois, la comparaison des valeurs expérimentales avec les divers modèles théoriques nécessite la détermination de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$ .

La transformation de  $C_p$  à  $C_v$  à une température  $T$ , s'effectue grâce à la relation

$$C_{v,m} = C_{p,m} - T \frac{\alpha^2 V_m}{\chi} \quad (2)$$

où  $V_m$  représente le volume molaire du composé à  $T$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ le coefficient de dilatation thermique}$$

et

$$\chi = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ le coefficient de compressibilité isotherme}$$

Le calcul de  $C_v$  nécessite donc la connaissance de  $V$ ,  $\alpha$  et  $\chi$  de l'aniline solide. La détermination de ces grandeurs est effectuée à 266,7 K (température de fusion de l'aniline) grâce aux données de Bridgman [2].

En effet, désignons par  $Z$  les paramètres  $V$ ,  $\alpha$  et  $\chi$

$$\Delta Z_{\text{fus}} = Z_1 - Z_s = \begin{cases} 7,95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} & (Z \equiv V) \\ 3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} & (Z \equiv \alpha) \\ 8,09 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} & (Z \equiv \chi) \end{cases} \quad (3)$$

Sachant que la masse volumique de l'aniline liquide est égale à  $\rho_1 = 1,043 \text{ g cm}^{-3}$  [3] on déduit

$$V_1 = 89,26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

et d'après éqn. (3)

$$V_s = 81,31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

D'autre part, il est possible de calculer  $\alpha_1$  relatif à l'aniline liquide. D'après la relation

$$\alpha_1 = - \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right) \quad (4)$$

La pente de la courbe  $\rho = f(T)$  [3] étant

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} = -8 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

On déduit ainsi

$$\alpha_1 = 7,67 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

et d'après éqn. (3)

$$\alpha_s = 7,37 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

Enfin, en combinant la valeur du coefficient de compressibilité isotherme de l'aniline liquide [4]

$$\chi_1 = 4,98 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$$

avec la valeur  $\Delta\chi_{\text{fus}}$  (3), on obtient

$$\chi_s = 4,18 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$$

Le report des valeurs de  $\alpha_s$ ,  $\chi_s$  et  $V_s$  dans l'éqn. (2) permet d'obtenir la relation

$$C_{v,m} = C_{p,m} - 0,106T \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \quad (5)$$

Les valeurs de  $C_{v,m}$  calculées à l'aide de cette relation et des valeurs expérimentales sont reportées dans le Tableau 1 ligne III et la Fig. 1 (symboles + , courbe A).

L'examen de ces données permet de mettre en évidence une croissance de  $C_{v,m}$  avec la température, moins rapide que celle relative à  $C_{p,m}$ .

## II. Contribution des vibrations internes de l'aniline à sa capacité calorifique $C_{v,m}$

Une molécule de  $n$  atomes comporte  $3n$  degrés de liberté parmi lesquels on dénombre  $(3n - 6)$  degrés de liberté internes associés aux vibrations de la molécule et six degrés de liberté externes dont trois associés aux mouvements de rotation de la molécule dans son ensemble et trois aux mouvements de translation.

Nous avons donc entrepris de déterminer le spectre d'absorption infrarouge de l'aniline solide à l'aide d'un spectromètre Bruker à transformée de Fourier. L'aniline liquide, placée sous la forme d'un film dans une cellule sur des faces en NaCl, est refroidie lentement à l'aide d'un mélange de carboglace et d'acétone, jusqu'à 210 K. Les spectres IR de l'aniline liquide à 298 K et de l'aniline solide à 210 K ont ainsi été relevés jusqu'à  $550 \text{ cm}^{-1}$ , puis interprétés grâce aux travaux d'Evans (aniline en solution) [5], de Niu et coll. (chimie théorique) [6] et de Tripathi (aniline solide) [7].

Les valeurs des fréquences d'absorption observées ont été reportées dans le Tableau 2. Les valeurs soulignées et numérotées correspondent aux

TABLEAU I  
Capacité calorifique molaire de l'aniline solide en fonction de la température

I. T (K)	203	208	213	218	223	228	233	238	243	248	253	258	263
II. $C_{p,m}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	102,1	103,7	105,2	106,8	108,4	110,0	111,6	113,2	114,8	116,4	117,9	119,6	121,1
III. $C_{v,m}$ (éqn. 5) (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	80,4	81,5	82,5	83,5	84,6	85,7	86,7	87,8	88,9	89,9	90,9	92,2	93,2
IV. $C_{v,m,E}$ (éqn. 8) (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	36,2	37,9	39,8	41,6	43,4	45,2	47,1	48,9	50,7	52,6	54,9	56,3	58,2
V. $C_{v,m,D}$ (éqn. 11) (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	46,9	47,1	47,2	47,3	47,4	47,5	47,6	47,7	47,8	47,9	48,0	48,05	48,1
VI. $C_{v,m,E} + C_{v,m,D}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	83,1	85,0	87,0	88,9	90,8	92,7	94,7	96,6	98,5	100,5	102,9	104,4	106,3
VII. $\alpha \times 10^{+4}$ (K <sup>-1</sup> )	6,93	6,79	6,63	6,50	6,37	6,23	6,11	5,99	5,87	5,74	5,52	5,50	5,37

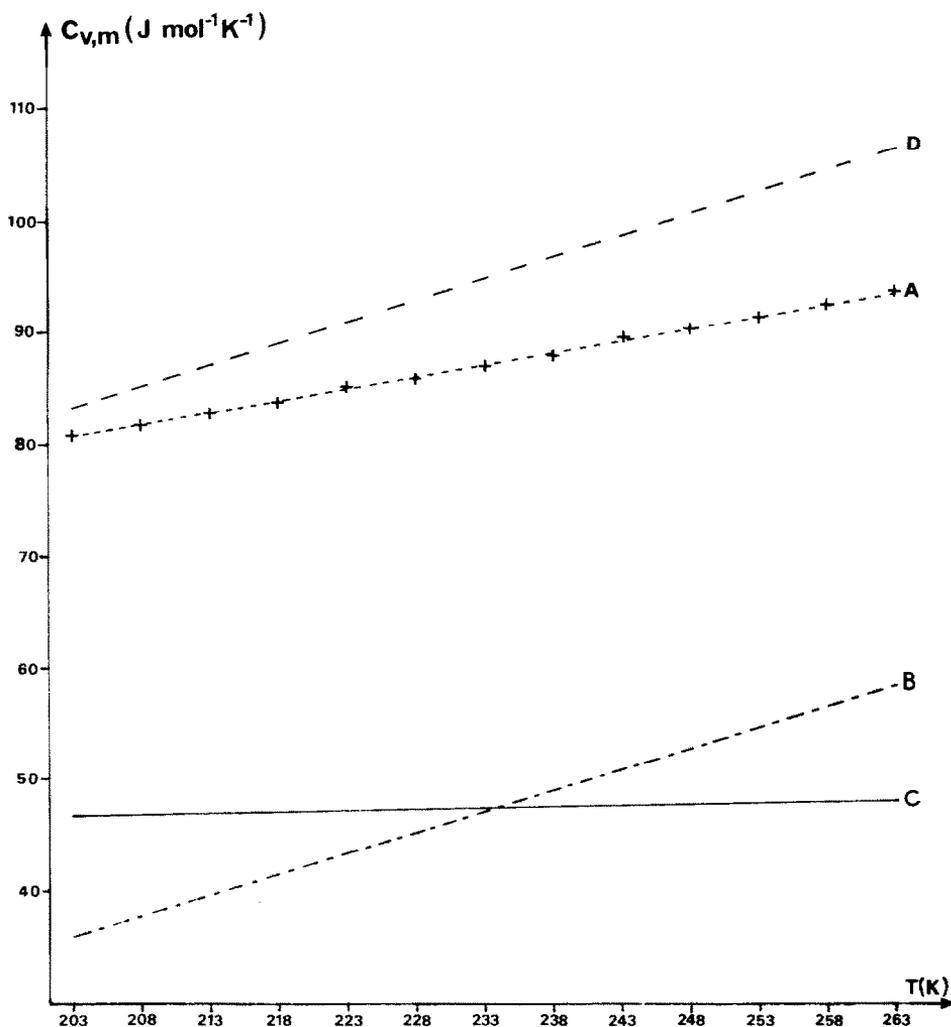


Fig. 1. Variations thermiques de la capacité calorifique molaire de l'aniline solide à volume constant ( $\alpha = 7,37 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ): (A) valeurs de  $C_{v,m}$  calculées à l'aide de l'éqn. (5) et des données expérimentales de  $C_{p,m}$ ; (B) variations de  $C_{v,m,E}$  (éqn. 8); (C) variations de  $C_{v,m,D}$  (éqn. 11); (D) variations de  $C_{v,m,E} + C_{v,m,D}$  et variations de  $C_{v,m}$  (éqn. 5) avec  $\alpha = -2,65 \times 10^{-6}T + 1,231 \times 10^{-3}$ .

fréquences fondamentales à partir desquelles seront effectués les calculs de capacité calorifique à volume constant.

Il convient tout d'abord de signaler l'excellent accord observé entre nos résultats et ceux de Tripathi [7] obtenus sur un film cristallin à 40 K: on notera toutefois deux différences minimales correspondant l'une à l'attribution des bandes à  $3242,2$  et  $3223,8 \text{ cm}^{-1}$ , l'autre à l'absence dans notre spectre de la fréquence à  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . Cet accord nous autorise d'une part à adopter pour le calcul de  $C_{v,m}$ , les fréquences relevées par cet auteur dans la région

TABLEAU 2

Spectre d'absorption IR de l'aniline (film cristallin à 210 K) et de l'aniline liquide pur (298 K)

No.	$\nu(\text{cm}^{-1})$		Attributions	Remarques
	Aniline solide	Aniline liquide		
1	3419,6	3431,2	NH <sub>2</sub> stretch (as)	bande de combinaison
	3398,4			
2	3334,7	3354,9	NH <sub>2</sub> stretch (s) dues à liens H de NH <sub>2</sub>	bandes de combinaison selon [7]
	3242,2			
	3223,8	3214,2		
	3105,2	3105,2		
3	3087,9	3087,9	CH stretch	
4	3065,7	3071,5	CH stretch	
5	3040,6	3036,7	CH stretch	
6	3036,3	3030,1	CH stretch	
7	3011,7	3009,7	CH stretch	
	1634,6			
8	1616,3	1621,1	NH <sub>2</sub> bend	
9	1602,7	1601,8	ring stretch	
	1593,5			
10	1583,5	1587,3	ring stretch	
	1556,5	1558,4	probablement dues à	
	1524,6	1524,6	la présence de H <sub>2</sub> O	
11	1499,6	1498,6	ring stretch	
	1490,9	1482,2		
12	1467,7	1466,8	ring stretch	
	1463,9			
13	1391,6	1385,8	ring stretch	non observées en solution [5] ni calculées [6]
	1343,3	1343,3		
	1336,6	1330,8		
14	1313,4	1311,5	CH bend i.p.	
15	1286,4	1276,8	CN stretch	
	1271,9			
16	1177,5	1174,6	CH bend i.p.	
	1173,6			
17	1155,3	1153,4	CH bend i.p.	
	1149,5			
18	1116	1118,6	CH bend i.p.	
	1055,9		Tripathi [7] observe une bande à 1100 cm <sup>-1</sup> attribuée à NH <sub>2</sub> twist- NH <sub>2</sub> rock selon [5, 6]	

TABLEAU 2 (continué)

No.	$\nu(\text{cm}^{-1})$		Attributions	Remarques
	Aniline solide	Aniline liquide		
19	<u>1042,5</u> <u>1028,0</u>	<u>1052,1</u>	CH bend i.p.	
20	<u>1023,2</u>	<u>1027,0</u>	CH bend i.p. selon [6]	
21	<u>996,2</u>	<u>996,2</u>	ring breathing	
22	<u>983,6</u> <u>962,4</u>	<u>983,6</u> <u>968</u>	$^{13}\text{C}^{12}\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ CH bend o.p. selon [6]	
23	<u>955,7</u>	<u>957,2</u>	CH bend o.p.	
24	<u>881,4</u>	<u>880,4</u>	CH bend o.p.	
25	<u>835,1</u>	<u>825,5</u>	CH bend o.p.	
26	<u>824,5</u> <u>814,9</u>	<u>813,9</u>	CN stretch	
27	<u>762,8</u> <u>754,1</u>	<u>753,2</u>	CH bend o.p.	
28	<u>692,4</u>	<u>692,4</u>	ring def. o.p.	bande non observée en
29	<u>660</u>	<u>652</u>	$\text{NH}_2$ wag [7]	solution [5] ni calculée [6]
30	<u>617,1</u>	<u>621,1</u>	ring def. i.p. [7]	
<i>Résultats de Tripathi [7]</i>				
31	<u>523</u>	<u>533</u>	$\text{NH}_2$ stretch	ring def. i.p. [6]
32	<u>510</u>	<u>501</u>		$\text{NH}_2$ wag [6]
33	<u>460</u>		$\text{NH}_2$ torsion	bande non observée en solution [5] ni calculée [6]
34	<u>405</u>	<u>415</u>	ring def. o.p.	
35	<u>394,2</u>	<u>390</u>	CN rock	
36	<u>247</u>	<u>233</u>	CN def.	ring def. o.p. [6]

560–250  $\text{cm}^{-1}$  que nous n'avons pu explorer et à conclure d'autre part que les fréquences d'absorption IR sont pratiquement indépendantes de la température.

En ce qui concerne l'attribution des bandes d'absorption, nous avons préféré suivre les conclusions de Tripathi [7] plutôt que celles d'Evans [5] ou de Niu et coll. [6] car il n'est pas possible sans la connaissance de la structure de l'aniline solide d'évaluer l'effet de champ cristallin (statique et dynamique) sur le glissement et le dédoublement des bandes observées en solution ou calculées. On notera toutefois, que l'analyse de certaines fréquences d'absorption IR ou de diffusion Raman permet à Tripathi de tirer quelques conclusions sur la structure possible \* de l'aniline solide. La

\* La structure de l'aniline solide n'étant pas connue, on ne peut donc attribuer avec certitude certaines bandes (combinaison ou harmonique) sans la considération des éléments de symétrie. Seule la géométrie de la molécule isolée a été calculée [6] ou déterminée par spectroscopie microondes [8].

capacité calorifique molaire à volume constant d'origine vibrationnelle  $C_{v,m,E}$  est calculée à chaque température (203, 208, ..., 263 K) d'après la relation d'Einstein

$$C_{v,m,E} = R \sum_i F_E \left( \frac{\theta_{E,i}}{T} \right) \quad (8)$$

où  $R$  représente la constante des gaz parfaits ( $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et  $\sum_i$  représente la sommation sur les 36 fréquences fondamentales du Tableau 2  $F_E(\theta_{E,i}/T)$  est la fonction d'Einstein donnée par

$$F_E \left( \frac{\theta_{E,i}}{T} \right) = \left( \frac{\theta_{E,i}}{T} \right)^2 \times \frac{e^{\theta_{E,i}/T}}{[e^{\theta_{E,i}/T} - 1]^2} \quad (9)$$

avec

$$\theta_{E,i} = \frac{hc}{k} \nu_i = 1,4388 \nu_i \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (10)$$

Les valeurs de  $F_E(\theta_{E,i}/T)$  figurent dans les tables de Shermann et Ewell [9]. Les valeurs de  $C_{v,m,E}$  calculées à l'aide de la relation (8) ont été consignées dans le Tableau 1 (ligne IV) et reportées sur la Fig. 1 (courbe B). A titre simplement indicatif, nous avons calculé à 243 K par exemple les valeurs de la somme  $R \sum_i F_E(\theta_{E,i}/T)$  correspondant au spectre d'Evans [5] obtenu en solution et au spectre que nous avons relevé à l'état de liquide pur.

Les valeurs obtenues respectivement égales à  $60,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $47,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  traduisent d'une part que l'état d'association

$$R \left[ \sum_i F_E \left( \frac{\theta_{E,i}}{T} \right)_{\text{solution}} - \sum_i F_E \left( \frac{\theta_{E,i}}{T} \right)_{\text{liq.pur}} \right] \text{ représente } 12,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

et d'autre part que l'effet de champ cristallin  $R \sum_i F_E(\theta_{E,i}/T)_{\text{liq.pur}} - C_{v,m,E}$  correspond à  $-3,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

### III. Contribution des modes de réseau à la capacité calorifique $C_{v,m}$

Les mouvements relatifs des molécules dans un cristal engendrent des modes externes ou modes de réseau, faisant intervenir des fréquences nettement plus basses que celles associées aux vibrations internes des molécules. La mise en évidence de ces bandes nécessite donc l'exploitation de la région des basses fréquences inférieures à  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas de l'aniline solide, à l'état polycristallin et à  $77 \text{ K}$ , Tripathi [7] montre l'existence de quinze bandes de diffusion de Raman. L'auteur concluant à la présence de huit molécules par maille devrait observer 24 bandes ou indiquer la dégénérescence de certaines des quinze bandes observées.

En l'absence de cette donnée, il est impossible de calculer la capacité calorifique due à ces modes à partir des fonctions d'Einstein.

Dans ces conditions, et comme l'ont déjà fait Lord et coll. [10] pour le benzène, la contribution des modes de réseau à la capacité calorifique de l'aniline solide a été évaluée par le modèle de Debye à trois dimensions en traitant avec une seule température caractéristique les six modes de translation et de rotation. En adoptant comme température caractéristique de Debye  $\theta_D$ , la valeur correspondant à la fréquence maximum  $\nu_D = 158 \text{ cm}^{-1}$  mise en évidence par Tripathi [7] on a

$$\theta_D = \frac{h c \nu_D}{k} = 1,4388 \nu_D (\text{cm}^{-1}) = 227 \text{ K}$$

et

$$C_{v,m,D} = 6R F_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \quad (11)$$

où  $F_D(\theta_D/T)$  représente la fonction de Debye, soit

$$F_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) = 12 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - 3 \frac{\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \quad (12)$$

dont les valeurs en fonction de  $\theta_D/T$  ont été tabulées [11].

Les valeurs de  $C_{v,m,D}$  obtenues aux différentes températures étudiées (203, 208, ..., 263 K) ont été consignées dans le Tableau 1 (ligne V) et reportées sur la Fig. 1 (courbe C). On constate que dans cet intervalle de températures où les valeurs de  $\theta_D/T$  sont proches de l'unité, la fonction de Debye est pratiquement constante: par conséquent, la capacité calorifique molaire due aux modes de réseau, très voisine de  $6R$ , croît très légèrement lorsque la température augmente.

#### IV. Affinement du modèle

La somme des contributions des vibrations internes et des modes de réseau ( $C_{v,m,E} + C_{v,m,D}$ ) représente la capacité calorifique molaire à volume constant calculée, dont les valeurs sont consignées dans le Tableau 1 (ligne VI) et reportées sur la Fig. 1 (courbe D).

La comparaison des lignes III et VI du Tableau 1, ou des courbes A et D de la Fig. 1 montre que le modèle développé rend compte de manière satisfaisante de la capacité calorifique molaire observée expérimentalement.

La capacité calorifique molaire de l'aniline provient donc de deux contributions correspondant aux modes de vibration internes et aux modes de réseau dont les valeurs sont sensiblement du même ordre de grandeur.

Toutefois on peut observer que si l'écart entre valeur calculée et expérimentale est de l'ordre de la précision expérimentale à 203 K (2%), il augmente régulièrement avec la température pour atteindre environ 13% au voisinage de la température de fusion.

Pour rendre compte de ce résultat, il convient de réexaminer la relation (5) qui a permis le calcul de  $C_{v,m}$  à partir des valeurs expérimentales  $C_{p,m}$ .

En effet, le coefficient ( $\alpha^2 V/\chi$ ) a été calculé à partir des données de Bridgman [2] relatives à la température de fusion; il a donc été considéré comme constant dans l'intervalle de température exploré.

Or, il apparaît dans le travail de Bridgman [2] que le calcul de  $\Delta\alpha_{\text{fus}} = 3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  a été fait moyennant l'hypothèse  $\Delta C_p = 0$  qui, on le sait est incorrecte puisque  $\Delta C_{p_{\text{fus}}} = 45,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [1].

Dans ces conditions il nous paraît logique d'admettre que la valeur  $\alpha = 7,37 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  n'est pas correcte et d'expliquer ainsi l'existence d'un écart, certes faible mais significatif, entre valeurs théoriques ( $C_{v,m,E} + C_{v,m,D}$ ) et valeurs expérimentales  $C_{p,m} - T(\alpha^2 V)/\chi$ . Un nouveau coefficient  $\alpha$ , a dès lors été calculé de façon à obtenir le meilleur accord possible entre valeurs théoriques et expérimentales. Celui-ci correspond à un coefficient  $\alpha$  variable avec la température dont les valeurs sont reportées dans le Tableau 1 (ligne VII) et dont la décroissance avec  $T$  peut être paramétrée par

$$\alpha = -2,65 \times 10^{-6} T + 1,231 \times 10^{-3} \quad (\alpha \text{ en } \text{K}^{-1} \text{ et } T \text{ en } \text{K})$$

A la température de fusion de l'aniline on obtient  $\alpha = 5,24 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  valeur légèrement inférieure à celle issue du calcul de Bridgman [2] soit  $\alpha = 7,37 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Il convient toutefois de signaler que l'accord entre données théoriques et expérimentales réalisé en admettant une variation  $\alpha = f(T)$  se justifie en partie par l'intervention du terme en  $\alpha^2$  dont la variation avec  $T$  est sûrement plus rapide que celle associée au terme  $V/\chi$ .

## CONCLUSION

La détermination du spectre d'absorption infrarouge de l'aniline solide nous a permis avec l'aide des résultats de Tripathi [7] de calculer les contributions vibrationnelles et de réseau à la capacité calorifique molaire de ce composé. La somme de ces deux contributions traitées respectivement à l'aide des modèles d'Einstein et de Debye rend compte de manière satisfaisante des résultats expérimentaux.

Il a toutefois été possible de parfaire l'accord entre modèle théorique et données expérimentales dans la mesure où on considère une variation thermique du coefficient de dilatation  $\alpha$  de l'aniline intervenant dans la relation de transformation  $C_{v,m} = C_{p,m} - T(\alpha^2 V)/\chi$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Lesbats et A. Lichanot, *Thermochim. Acta*, 109 (1987) 317.
- 2 P.W. Bridgman, *Phys. Rev.*, 6 (1915) 94.

- 3 Aide-mémoire du thermicien de l'Association amicale des anciens élèves de l'école de thermique (IFE) par les Editions Européennes Thermiques et Industrie (EETI), 1982, p. 51.
- 4 T. Takagi, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, 48 (1978) 10.
- 5 J.C. Evans, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 428.
- 6 Z. Niu, K.M. Dunn et J.E. Boggs, *Mol. Phys.*, 55 (1985) 421.
- 7 G.N.R. Tripathi, *J. Chem. Phys.*, 73 (1980) 5521.
- 8 A. Nonat, Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, Université de Nancy I, 1985.
- 9 J. Shermann et R.M. Ewell, *J. Phys. Chem.*, 46 (1942) 641.
- 10 R.C. Lord, J.E. Ahlberg et D.H. Andrews, *J. Chem. Phys.*, 5 (1937) 649.
- 11 G.N. Lewis et M. Randall, *Thermodynamics, Series in Advanced Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1961, p. 660.