

Faisons le point

Calorimétrie de réaction dans le fluor. Thermochimie des composés fluorés

par Georges T. Armstrong
(Thermochemistry Section, Physical Chemistry Division,
Institute for Material Research, National Bureau of Standards,
Washington, DC 20234, U.S.A.)

Dans cette mise au point, on envisagera l'intérêt du fluor en calorimétrie de réaction, les avantages et les difficultés liés à son emploi. On décrira les techniques développées au National Bureau of Standards dans le domaine de la calorimétrie à la bombe et de la calorimétrie de flamme, techniques qui font intervenir, comme oxydant, le fluor ou des composés fluorés. Leur application à l'étude de substances telles que CF_4 , BF_3 , ClF , ClF_3 , les composés réfractaires, comme B_4C , sera envisagée. L'exactitude obtenue et le domaine de mesures possible seront examinés en relation avec le rôle de la thermochimie des composés fluorés.

I. Introduction

Le fluor est une véritable pierre angulaire de la chimie. L'étude de ses propriétés fournit en général les données nécessaires à l'établissement de corrélations entre les propriétés des différents éléments. Dernier élément de la seconde période (à couche incomplète) et premier élément de la colonne des halogènes, l'atome de fluor occupe un angle de la classification de Mendeleïev (figure 1). De tous les atomes qui acquièrent une configuration stable par formation d'une couche à huit électrons, l'atome occupant cette position possède le noyau le plus petit et correspond à l'ion le plus petit.

Actuellement, l'un des buts principaux de la thermochimie est de connaître les propriétés des éléments et de leurs composés. A l'aide

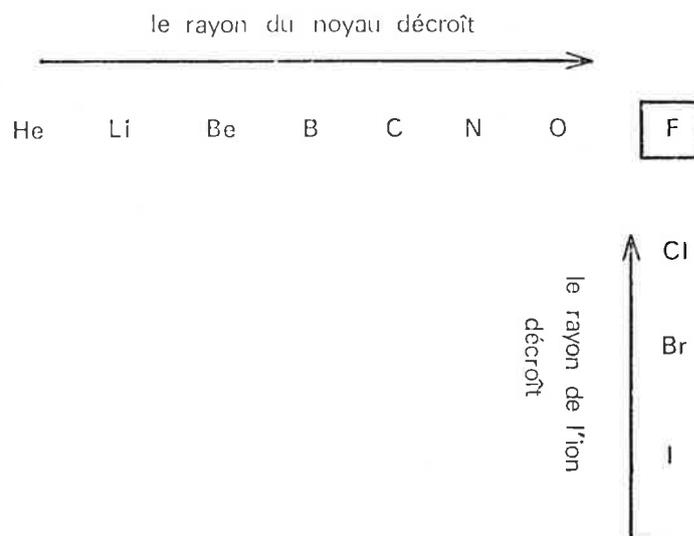


Figure 1.
Le fluor dans la classification périodique.

de corrélations ou de modèles, on pourra, par la suite, évaluer les propriétés de toute substance avec l'exactitude requise par les applications envisagées. Pour la plupart des autres éléments, les procédés de corrélation permettent d'utiliser l'interpolation et l'extrapolation pour contrôler la fiabilité des méthodes de prévision. Dans le cas d'un élément qui occupe un angle de la classification périodique, aucune interpolation n'est réalisable. Les seules prévisions possibles, à partir des propriétés des autres éléments, font appel à des extrapolations.

Les propriétés des composés fluorés ont fait l'objet de prévisions qui se sont révélées inexactes. Le tableau 1 donne quelques exemples : il contient les valeurs numériques prévues, il y a quelques années, en l'absence de données expérimentales, pour les enthalpies de formation de certains composés. Il donne également les valeurs obtenues, plus récemment, par l'expérience.

Tableau 1.
Chaleur de formation de composés fluorés (ΔH_f estimé et mesuré).

Composés	$\Delta H_f / \text{kJ mole}^{-1}$		Erreur
	Estimé	Mesuré	
NbF ₅ (c)	- 1 431	- 1 807	376
PF ₅ (g)	- 1 318	- 1 595,8	278
	- 1 757		- 161
RuF ₅ (c)	- 1 255	- 892,9	- 362
SF ₄ (g)	- 653	- 718,4	+ 65
TaF ₅ (c)	- 1 255	- 1 903	+ 648
	- 1 506		+ 397
Erreur moyenne : 327 kJ mole ⁻¹			
Écart moyen : 177 kJ mole ⁻¹			

[Les valeurs estimées sont empruntées à la mise au point d'Armstrong et Krieger (1962) (1)].

L'erreur moyenne atteint 327 kJ mole⁻¹ et l'écart moyen 177 kJ mole⁻¹. Les enthalpies de formation obtenues sont systématiquement inférieures à celles qui ont été prévues (plus négatives). Les propriétés thermochimiques des composés de tout élément sont en général plus intéressantes que celles de l'élément lui-même : le tableau 2 indique quelques réactions déjà étudiées qui concernent la thermochimie des composés fluorés.

Tableau 2.
Processus types dont dérive la thermochimie des composés fluorés.

- (1) C₂F₄ (polymère solide) + O₂ (g) + 42 H₂O (l) = 2 CO₂ (g) + 4 (HF, 10 H₂O) (l)
- (2) BeO (c) + 2 HF (aq) = BeF₂ (aq) + H₂O (l)
- (3) NaF (c) = Na⁺ (aq) + F⁻ (aq)
- (4) SiF₄ (g) + 2 H₂O (g) = SiO₂ (cristobalite) + 4 HF (g)

Pour fonder cette thermochimie sur une base cohérente avec celle des autres substances (c'est-à-dire pour rapporter les propriétés au processus de formation à partir des corps simples dans leur état standard), il est nécessaire d'avoir étudié au moins un processus impliquant le corps simple lui-même.

Dans le cas du fluor, il n'y eut, pendant plusieurs années, qu'un nombre limité de telles réactions thermochimiquement bien connues. La formation du fluorure d'hydrogène gazeux à partir de l'hydrogène était le plus fiable parmi les processus figurant dans le tableau 3. Cette réaction fournit réellement l'information minimale nécessaire à l'élaboration de la thermochimie du fluor : le fluorure d'hydrogène

Tableau 3.
Processus en phase gazeuse impliquant le fluor sous forme de corps simple (système sans eau).

- (1) CH₄ (g) + 4 F₂ (g) = 4 HF (g) + CF₄ (g)
- (2) H₂ (g) + F₂ (g) = 2 HF (g)
- (3) NH₃ (g) + F₂ (g) = 1/2 N₂ (g) + 3 HF (g)
- (4) CH₄ (g) + 2 F₂ (g) + 1/2 O₂ (g) = CO (g) + 4 HF (g)
- (5) CH₄ (g) + (F₂ + O₂) (g) en excès = aCF₂ (g) + bCOF₂ (g) + (1-a-b) CF₄ (g) + 4 HF (g)

et ses solutions aqueuses interviennent largement dans un grand nombre de processus thermochimiques soit comme réactif soit comme produit.

Les réactions figurant dans le tableau 3 ont été étudiées avant 1960. A cette époque, elles représentaient les processus dans lesquels le fluor réagit avec l'hydrogène, ou des produits hydrogénés, pour former du fluorure d'hydrogène gazeux *. L'étude des réactions (4) et (5), qui font intervenir plusieurs oxydants, conduit à des résultats thermochimiques relativement inexacts étant données les difficultés liées à l'analyse des produits (3).

Dans les années 60, il devint évident que bâtir la thermochimie du fluor sur la réaction hydrogène-fluor (comme dans la première réaction du tableau 3) et sur d'autres réactions impliquant le fluorure d'hydrogène gazeux souffrait d'un très grave inconvénient, la grande influence de son association en phase gazeuse sur les propriétés du fluorure d'hydrogène.



Non seulement cette association fait intervenir des effets thermiques importants (figure 2) mais le degré d'association lui-même dépend beaucoup de la pression dans le domaine proche de la température ordinaire et de la pression d'une atmosphère. Ce degré d'association était alors mal connu (il est d'ailleurs influencé, dans une mesure indéterminée, par la présence d'autres gaz, produits de la réaction, réactifs en excès, gaz diluants ou porteurs). Dans ces conditions, la mesure de l'enthalpie de formation de HF (g) et la possibilité d'utiliser la valeur obtenue pour décrire tout mélange gazeux correspondant à tel ou tel processus devenaient incertaines.

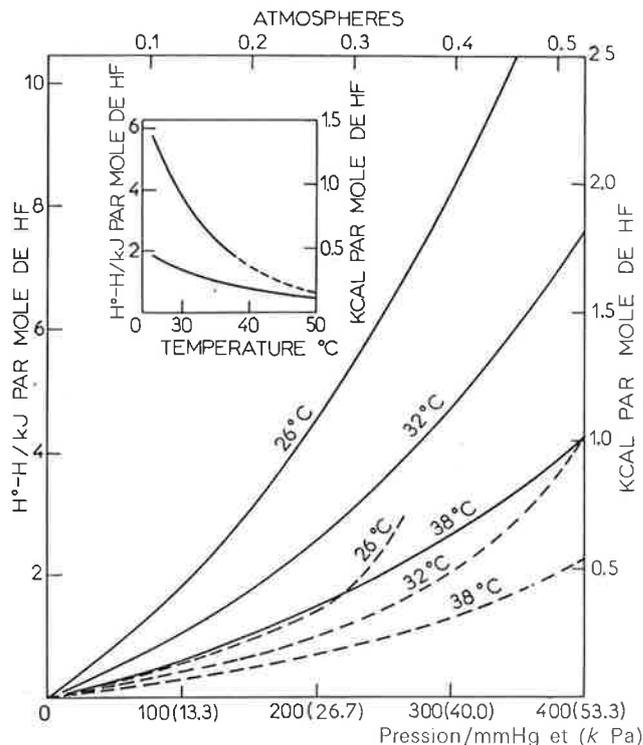


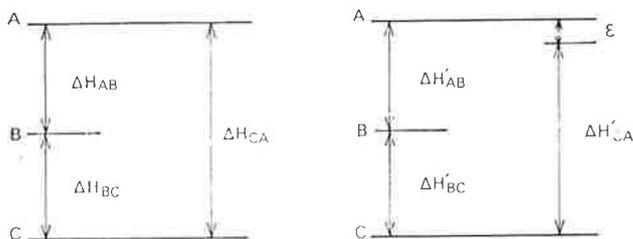
Figure 2.
Enthalpie de non-idéalité de HF (2).

Les graphes en traits continus et interrompus correspondent à différentes déterminations expérimentales.

On peut envisager de résoudre le problème en étudiant d'autres processus faisant intervenir le fluor gazeux afin d'obtenir des chemins supplémentaires entre le corps simple et ses composés. Cela présente deux avantages très importants pour l'évaluation de l'étendue du domaine d'application de la calorimétrie de réaction dans le fluor gazeux.

Cette façon de procéder fournit une certaine redondance dans l'information. Utilisant la loi de Hess, nous pouvons atteindre la même information de plusieurs façons. D'après cette loi, un accroissement

* Voir Armstrong et Jessup (2) pour étude succincte des réactions (1) à (3).



Loi de Hess
 $\Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CA} = 0$

Figure 3.
 Application de la loi de Hess.

d'enthalpie nul est associé à tout chemin fermé. La fiabilité des mesures est vérifiée par la cohérence de cette loi et des résultats expérimentaux. Le diagramme suivant (figure 3) illustre cela. Les accroissements $\Delta H'_{AB}$, $\Delta H'_{BC}$ et $\Delta H'_{CA}$ peuvent être déterminés expérimentalement. La somme ϵ de ces quantités est une mesure de l'incohérence des expériences thermochimiques. A ce stade, nous n'envisageons pas que la loi de Hess puisse être inexacte...

Dans la mesure où il peut justifier cet écart ϵ en attribuant des incertitudes raisonnables à $\Delta H'_{AB}$, $\Delta H'_{BC}$ et $\Delta H'_{CA}$, l'expérimentateur pense qu'il maîtrise les expériences et qu'il n'intervient dans son travail aucune erreur systématique importante. Cette démonstration de l'autocohérence des résultats est importante pour la construction, sur des bases solides, de la thermochimie d'un élément, en particulier lorsque de sérieuses difficultés expérimentales interviennent.

Pour fonder la thermochimie du fluor, il est indispensable d'utiliser le fluor lui-même. Cet usage présente plusieurs avantages. Par exemple, certains processus dans lesquels intervient ce gaz permettent d'étudier la thermochimie d'autres éléments tout en évitant les difficultés liées à la mise en œuvre de certaines réactions.

Ainsi, l'enthalpie de formation des oxydes (déterminée par étude de la combustion des métaux dans l'oxygène) constitue un lien classique entre les éléments métalliques et leurs composés. Malheureusement, les oxydes métalliques sont souvent très réfractaires : la combustion d'un métal dans l'oxygène peut donner un mélange contenant un oxyde réfractaire, du métal non brûlé, et, éventuellement, des sous-oxydes.

Les fluorures, en particulier ceux qui correspondent au degré d'oxydation maximal des métaux, ont tendance à être beaucoup plus volatils

(probablement parce que le fluor fait intervenir une seule liaison à deux électrons alors que l'oxygène peut en former deux). Ainsi les fluorures produits par la combustion des métaux dans le fluor quittent la zone réactionnelle sous forme d'un gaz à haute température : cela permet d'obtenir la combustion complète du métal. La combustion du bore (tableau 4) constitue un exemple typique : dans l'oxygène, elle conduit à un mélange inséparable d'oxyde borique et de bore imbrûlé; dans le fluor, à du fluorure BF_3 gazeux; tout le bore qui n'a pas réagi reste isolé.

Tableau 4.
 La réaction du bore avec le fluor est plus « simple » que celle du bore avec l'oxygène.

$2 B (c) + 3/2 O_2 (g) = B_2O_3 (c)$	idéal
$(2 + x) B (c) + 3/2 O_2 (g) = (B_2O_3 + xB) \text{ amorphe}$	réel
$B (c) + 3/2 F_2 (g) = BF_3 (g)$	idéal
$(1 + x) B (c) + 3/2 F_2 (g) = BF_3 (g) + xB (c)$	réel

La polyvalence (réelle ou potentielle) de la calorimétrie de réaction dans le fluor est illustrée par les réactions indiquées dans le tableau 5. La combustion des substances inorganiques (avec formation de fluorures volatils) permet d'atteindre l'enthalpie de formation des fluorures. La technique permet également de déterminer l'enthalpie de formation de substances réfractaires dont les constituants forment des fluorures volatils, l'enthalpie de combustion de composés organo-fluorés (contenant ou non de l'hydrogène), l'enthalpie de combustion de substances qui conduisent à des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique et d'autres types de substances. Nous proposons la réaction 5 du tableau 5 pour réaliser, dans une bombe calorimétrique, la combustion sans oxygène d'hydrocarbures partiellement fluorés. Ce procédé éviterait la formation possible de CO_2 et COF_2 . On éviterait aussi l'inconvénient lié à la non-idéalité de HF en absorbant ce gaz par du fluorure de sodium.

Tableau 5.
 Quelques processus thermochimiques possibles faisant intervenir le fluor gazeux.

- (1) $Si (c) + 2 F_2 (g) \rightarrow SiF_4 (g)$
- (2) $B_4C (c) + 8 F_2 (g) = 4 BF_3 (g) + CF_4 (g)$
- (3) $Xe (g) + 2 F_2 (g) = XeF_4 (g)$
- (4) $C_{11}F_{24} (l) + 10 F_2 (g) = 11 CF_4 (g)$
- (5) $C_{11}H_{11}F_{13} (l) + 21 F_2 (g) + 11 NaF (c) = 11 CF_4 (g) + 11 NaHF_2 (c)$

Une série d'expériences auxiliaires serait nécessaire pour établir la différence d'énergie entre NaF et $NaHF_2$.

II. Utilisation expérimentale du fluor gazeux en calorimétrie

Dans la suite de cette mise au point, nous exposerons les procédés développés au National Bureau of Standards pour l'utilisation du fluor en thermochimie (4, 5) et nous décrirons quelques résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Par nécessité, nous mentionnerons seulement certains des excellents travaux réalisés dans d'autres laboratoires : les travaux effectués par Hubbard et ses collaborateurs au Laboratoire national Argonne, ceux de Gross et collaborateurs au Fulmer Research Institute, ceux de Plurien et d'autres au Centre d'Études Nucléaires de Saclay, ceux qui ont été réalisés à l'Académie des Sciences de Moscou, ...

Problèmes matériels

Les difficultés rencontrées habituellement dans l'utilisation du fluor gazeux sont liées à sa très grande réactivité : il attaque tous les métaux et enflamme spontanément plusieurs substances non métalliques, en particulier, les substances contenant de l'hydrogène, les éléments pouvant donner des fluorures volatils et quelques composés de ces éléments. La toxicité du fluor lui-même, celle du fluorure d'hydrogène et de quelques fluorures facilement hydrolysables entraînent des difficultés supplémentaires.

Les difficultés liées à l'usage du fluor gazeux peuvent être surmontées (mises à part celles liées à sa toxicité) par l'emploi de matériaux de construction convenable (figure 4) et la préparation des surfaces en contact avec le fluor ou les produits de réaction.

On dispose maintenant de matériaux métalliques résistant au fluor jusqu'à des pressions de 2 ou 3 MPa (20 ou 30 atmosphères). Fortuitement, ce sont parmi les plus intéressants du point de vue de la résistance mécanique, de l'usinage et du prix de revient. L'acier inoxydable, le monel, le nickel peuvent être soudés ou brasés à l'argent. On peut les obtenir sous forme de tubes, barres, lingots et tôles, en produits manufacturés, sous forme de vannes, de manomètres, de régulateurs de pression.

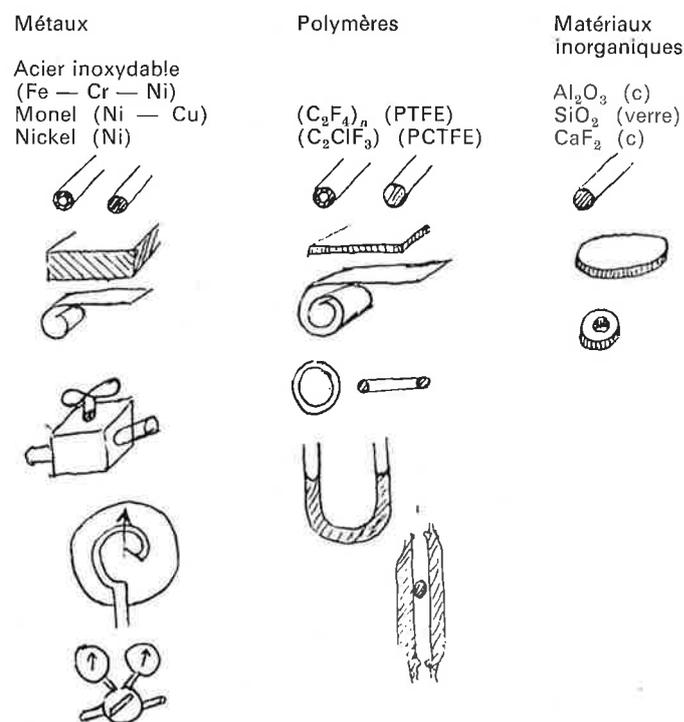


Figure 4.
 Matériaux utilisés en présence de fluor; quelques formes disponibles.

Il est aussi facile de se procurer des matériaux non métalliques qui résistent au fluor jusqu'à des températures moyennes. On peut obtenir du polytétrafluoroéthylène (PTFE) et du polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE) sous des formes variées. Il existe par ailleurs des joints toriques et des débitmètres en PTFE et PCTFE, des graisses et des huiles à base de polymères de plus faibles masses moléculaires.

Comme isolant thermique et électrique, il est possible d'utiliser des matériaux inorganiques comme l'oxyde d'aluminium, le fluorure de calcium ou d'autres fluorures. Le quartz, et même le verre, peuvent être utilisés en présence de fluor sec. La présence d'humidité ou de fluorure d'hydrogène, même en petites quantités, rend ces deux matériaux inutilisables.

Il est difficile de se procurer du fluor de très bonne qualité pour l'usage du laboratoire. Plusieurs fabricants peuvent livrer du fluor dont la pureté est de l'ordre de 98 à 99 %.

Le procédé de préparation du fluor par électrolyse est simple dans son principe et il est possible d'acheter ou de construire la cellule électrolytique. Cependant, s'il est possible de trouver une source commerciale, il n'est pas recommandé de préparer du fluor au laboratoire.

Le procédé de fabrication fournit du fluor de meilleure qualité lorsqu'il est utilisé de façon continue comme c'est le cas dans une installation commerciale. Si cette qualité commerciale ne donne pas une pureté suffisante, il est recommandé d'acheter le gaz et de le purifier.

Le seul procédé qui permette actuellement d'obtenir un gaz de pureté supérieure à 99 % est fondé sur la distillation fractionnée [Hubbard et collaborateurs, Laboratoire national Argonne (6)].

On ne doit pas sous-estimer les effets toxiques du fluor et du fluorure d'hydrogène. Le plus grand soin doit être apporté à la construction d'un appareillage étanche et résistant. Heureusement, l'odorat est sensible à des quantités de fluor qui ne présentent aucun danger; cela permet d'agir à temps s'il se produit de petites fuites. Une libération massive de fluor peut avoir des conséquences catastrophiques dans un laboratoire à cause de la toxicité du gaz et des risques très élevés d'incendie. Nos laboratoires sont donc équipés de hottes et de systèmes de ventilation de secours.

La résistance des matériaux de construction à l'attaque du fluor est limitée au domaine des moyennes températures. A température élevée, tous les matériaux déjà signalés peuvent s'enflammer et brûler dans une atmosphère de fluor pur. Une pression élevée de fluor conduit à une combustion plus vive et un incendie violent peut se produire si le matériau du conteneur s'enflamme.

Après avoir construit un appareillage, il est nécessaire de traiter sa surface en introduisant du fluor d'abord en petites quantités puis en quantités de plus en plus importantes jusqu'à ce qu'un revêtement stable ait été formé et que toutes les impuretés éventuelles aient brûlé.

Malgré tout le soin apporté dans le choix des matériaux et dans la construction de l'appareillage, nous n'avons pu éviter une certaine corrosion durant les réactions, en particulier à proximité des brûleurs. Dans un calorimètre, cette corrosion entraîne des effets thermiques parasites dont on doit tenir compte; elle tend également à modifier le caractère de la réaction et à entraîner la détérioration progressive de l'appareillage.

Il se produit toujours une certaine corrosion même lorsque les matériaux utilisés ne subissent pas d'attaque apparente. Cela est particulièrement évident pour les tiges de vanes et toutes les fermetures métal-métal. Au cours de la préparation d'un métal pour un usage en présence de fluor, il se forme une couche superficielle de fluorure, fine, adhérente et imperméable. La fermeture d'une vanne écrase cette couche au niveau de la tige et du siège, aux points de contact, et expose donc une nouvelle surface à l'attaque du fluor. Une manipulation répétée de la vanne conduit évidemment à la formation de points d'usure chaque fois que le contact tige-siège se produit.

Il est indispensable de maintenir une très grande propreté dans le vase réactionnel. Si ce vase ou les tubulures d'admission contiennent de l'humidité ou une substance organique, une réaction se produira à la première introduction de fluor; cette réaction peut conduire à la formation de « points chauds » suivie parfois de l'inflammation du métal.

Les procédés de manipulation du fluor sont actuellement bien connus

III. Calorimétrie à la bombe dans le fluor

Nous allons décrire brièvement quelques particularités de la calorimétrie à la bombe dans le fluor et donner succinctement quelques-uns des résultats obtenus.

La figure 6 représente la coupe verticale d'une bombe calorimétrique.

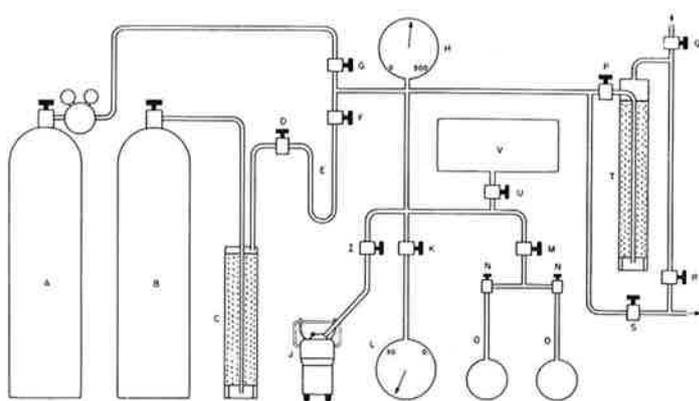


Fig. 5. Dispositif de remplissage d'une bombe calorimétrique à fluor.
 A Hélium
 B Fluor
 C Piège pour fluorure d'hydrogène
 C Vanne
 E Piège à azote liquide pour fluor
 F Vanne pour fluor
 G Vanne pour hélium
 H Manomètre (0-35 kg cm⁻²)
 I Vanne pour hélium
 J Bombe
 K Vanne pour indicateur de vide
 L Indicateur de pression (0-760 mmHg)
 M, N Vannes pour ballons collecteurs d'échantillons de gaz
 P Vanne pour tour d'absorption du fluor
 R Vanne vers ligne à vide via tour d'absorption
 S Vanne vers ligne à vide
 T Tour d'absorption du fluor
 U Vanne vers réservoir-ballast.

(2, 4, 5, 6, 7) et nous n'en parlerons pas en détail. La figure 5 représente le schéma d'un dispositif de remplissage d'une bombe calorimétrique (4). On voit sur ce diagramme les différents instruments permettant d'atteindre la pression désirée dans la bombe, de la vider, d'éliminer l'excès de fluor et les produits de la réaction, de prélever des produits de la réaction en vue de leur analyse. L'expérimentateur peut se protéger à l'aide d'une plaque de polyméthacrylate de méthyle à travers laquelle il peut procéder aux manipulations nécessaires (manœuvre des vannes, ...).

Tout dispositif destiné à un usage en présence de fluor doit être protégé le plus possible d'un contact avec de l'air humide. Une hydrolyse du film protecteur de fluorure pourrait se produire qui entraînerait des difficultés au cours d'une admission ultérieure de fluor dans le système (effets thermiques imprévus, formation de fluorure d'hydrogène par exemple).

L'appareillage peut être vidé à l'aide de pompes mécaniques ordinaires. Il faut éviter cependant que les gaz pénétrant dans les pompes contiennent du fluor. On peut utiliser avec succès, pour absorber le fluor, de l'alumine activée et de la chaux sodée placées dans une tour. Les gaz traversent cette tour avant d'entrer dans les pompes. Lorsque les gaz contenant du fluor traversent la tour, on peut apprécier facilement le degré d'épuisement de l'absorbant en repérant la position de la zone chaude.

Il est facile de porter le fluor contenu dans un réservoir presque vide à la pression exigée par un processus de combustion dans une bombe; il suffit de liquéfier, dans un tube en U, une quantité suffisante de gaz et de la vaporiser dans un récipient de volume réduit en relation avec la bombe.

A côté des problèmes matériels posés par la préparation du dispositif expérimental, on rencontre aussi des difficultés au niveau des processus thermochimiques. La plus irritante est certainement liée à l'exatititude limitée qu'on peut obtenir dans l'analyse quantitative du fluor et de ses composés; la confiance qu'on peut accorder au bilan massique des réactions est donc également limitée.

La corrosion entraîne inévitablement la perte d'une certaine quantité de fluor selon un processus qu'il est difficile d'évaluer. Au cours de la combustion d'une quantité donnée de fluor ou de substance fluorée, il est très souhaitable de pouvoir mesurer la quantité de fluor pénétrant dans le vase réactionnel et celle qui est contenue dans les produits de la réaction; on peut ainsi déterminer le bilan de la réaction étudiée. Cela est particulièrement important en calorimétrie à flux de réactif.

La construction de cette bombe est classique... mis à part les matériaux employés. Toutes les parties métalliques, excepté les électrodes, sont en monel, acier inoxydable ou nickel A. Les isolants sont en substances inorganiques. Les joints de pression sont en PTFE. L'emploi

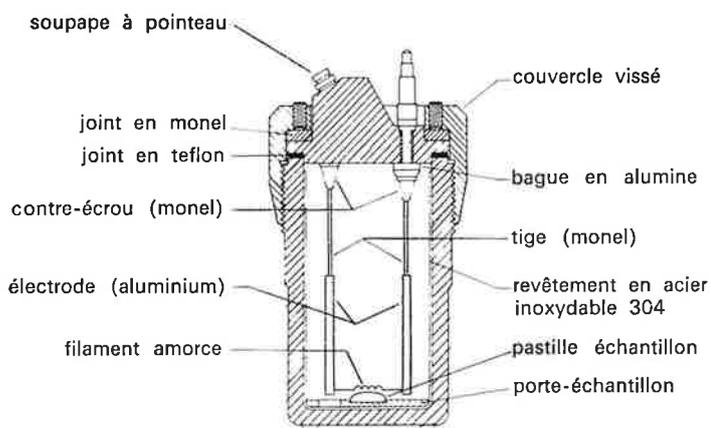


Figure 6.
Bombe calorimétrique à fluor. Disposition intérieure (4).

du monel est préférable du point de vue de la résistance mécanique et de l'usinage. Cependant, le nickel A conduit au seul fluorure NiF_2 : les corrections liées à la corrosion éventuelle sont donc plus sûres.

Le problème du porte-échantillon exige une certaine ingéniosité. La figure représente un support en monel disposé en permanence dans le fond de la bombe. Il est indispensable de trouver un « équilibre » entre sa capacité calorifique et son contact thermique avec les parois de la bombe, cela afin que l'échantillon et son support atteignent une température assez élevée pour que la combustion soit complète mais pas assez pour que le porte-échantillon lui-même s'enflamme. La préparation d'échantillons par mélange de combustible et de PTFE suivie d'une mise en pastilles a été mise au point au laboratoire du National Bureau of Standards. Cette technique fournit des pastilles assez facilement inflammables et de faible conductivité thermique, même dans le cas d'un échantillon métallique : le PTFE entretient la combustion jusqu'à ce que pratiquement tout l'échantillon ait brûlé. La presse à pastiller, les moules, le porte-échantillon et une pastille-échantillon sont représentés par la figure 7.

Lorsqu'on doit brûler un matériau qui s'enflamme spontanément dans le fluor, on peut utiliser une bombe à un seul compartiment à condition que l'échantillon soit protégé de l'attaque du fluor avant le déclenchement de la réaction. Domalski (5) et Churney (5) ont développé une technique de protection des échantillons métalliques par un film de PTFE recouvert de PTFE en poudre comprimée. Cette technique a été utilisée avec succès pour la combustion du bore et de plusieurs de ses composés (figure 8).

Tableau 6.
Combustion du PTFE en poudre (5).

Expérience	1	2	3
m (pastille) g	4,287787	4,297522	3,796061
m (résidu) g	0	0,000600	0,000756
(1) m' (PTFE réagissant)	4,287787	4,296922	3,795305
(2) $P_i(F_2)$ atm	18,58	18,57	20,26
(3) E^i (cont.) $J^\circ C^{-1}$	-19,96	-19,97	-19,83
(4) Δt_c $^\circ C$	3,04130	3,04877	2,69334
(5) ΔE_{IBP} J	44 514,66	-44 623,96	-39 422,01
(6) ΔE (gaz) J	18,68	18,72	17,26
(7) $-n\Delta E^\circ$ (amorce) J	17,71	18,75	18,49
(8) $-n\Delta E$ (imp. gaz) J	1,99	1,99	1,99
(9) $\Delta E_c^\circ (t_h)/M$ Jg^{-1}	-10 372,18	-10 375,91	-10 377,10
(10) $(31 - t_h) \Delta C_v$ Jg^{-1}	-0,10	-0,10	-0,29
(11) $\Delta E_c^\circ (31^\circ C)/M$ Jg^{-1}	-10 372,88	-10 376,01	-10 377,39

Moyenne : $\Delta E_c^\circ (31^\circ C)/M = -10 373,07 Jg^{-1}$

Écart type = $1,16 Jg^{-1}$

$\Delta C_v (25 - 31) = 3,41 Jg^{-1}$

$\Delta E_c^\circ (25^\circ C)/M = -10 369,66 Jg^{-1}$

Écart type = $1,16 Jg^{-1}$

La signification des symboles utilisés est donnée dans la référence (6)

$\Delta E_{IBP} = [E(\text{calor.}) + E^i(\text{cont.})] (-\Delta t_c)$

$\Delta E(\text{gaz}) = \Delta E^i(\text{gaz})_{\text{g}^\circ} + \Delta E^f(\text{gaz})_{\text{r}^\circ(\text{gaz})}$

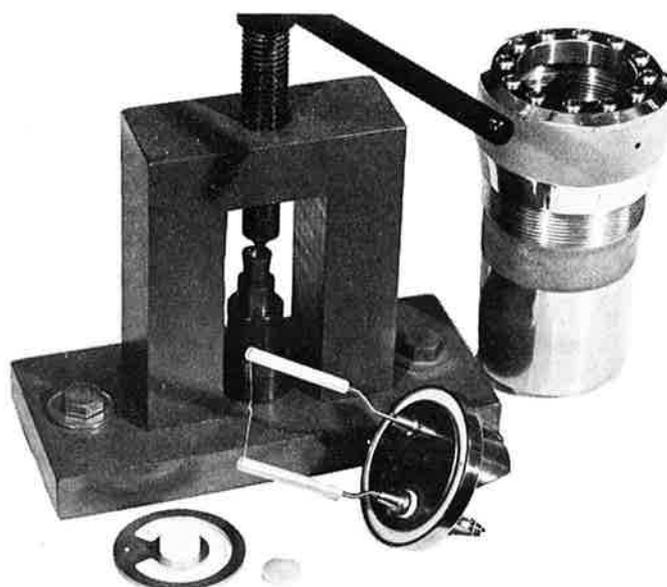


Figure 7.
Dispositif de préparation des échantillons; porte-échantillon (4).

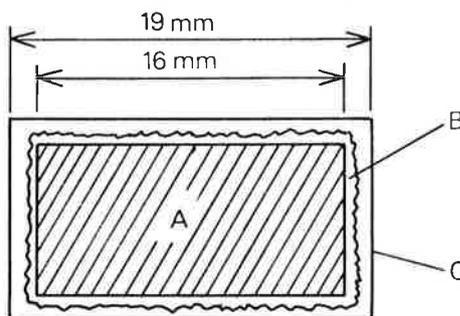


Figure 8.
Calorimétrie à la bombe dans le fluor : conditionnement des échantillons réactifs.

Pastille cylindrique

A. Mélange de combustible (0,15-0,25 g) et de teflon 7 (1,3-2,0 g).

B. Enveloppe en film de teflon (0,3 g).

C. Teflon 7 (0,7-0,8 g).

Pour interpréter les résultats obtenus dans ces conditions expérimentales, il est nécessaire de connaître l'énergie de combustion du PTFE, grandeur qui possède par elle-même un certain intérêt. Le tableau 6 donne les résultats de trois expériences-types au cours desquelles du PTFE a été brûlé dans du fluor. La masse des échantillons est de l'ordre de 4 grammes; leur combustion a lieu sous une pression de 1,8 à 2,0 M Pa (18 à 20 atmosphères) : l'élévation de température du fluide calorimétrique est de l'ordre de 3 kelvins ce qui correspond à une libération d'énergie d'une quarantaine de kilojoules. On fait intervenir les « corrections de Washburn » et on tient compte de la chaleur de mise de feu; on obtient alors l'énergie spécifique de combustion à une température ordinaire (dans ce cas, 31 °C). La valeur numérique obtenue est égale à $-10\,369,66$ joules par gramme. L'écart-type trouvé (8 expériences) excède à peine 0,01 %. Ces résultats sont typiques dans le cas de la combustion du PTFE; ils sont très reproductibles d'un lot à un autre. Cependant, étant donné les variations observées parfois dans la qualité du PTFE commercial, nous avons procédé à une mesure à chaque changement de lot.

Le tableau 7 concerne deux expériences de combustion d'un mélange bore-PTFE. Il indique, sous forme très succincte, les principales grandeurs mesurées. Il ne donne aucun renseignement sur l'analyse des échantillons, des produits de la combustion et de la corrosion.

Tableau 7.
Combustion d'un mélange bore-téflon (10).

Expérience	1	2
(1a) <i>m</i> (échantillon) g	0,157378	0,153795
(1b) <i>m</i> (teflon) g	2,767867	2,813748
(2) <i>P</i> (F ₂) atm	21,2	21,6
(3) (ϵ) J deg ⁻¹	14 798,95	14 796,70
(4) Δt_c deg	3,05494	3,06023
(5) (ϵ) ($-\Delta t_c$) J	-45 209,9	-45 281,3
(6) ΔE (amorçage) J	20,2	20,5
(7) ΔE (gaz) J	13,2	13,6
(8) ΔE° (teflon) J	28 710,5	29 186,4
(9) ΔE_{303}^0 (échantillon) Jg ⁻¹	-104 627	-104 430

- (10) ΔE_{303}^0 (échantillon de bore) = $-104\,527$ Jg⁻¹
 (11) Écart type = 54 Jg⁻¹ = $0,14$ Kcal mol⁻¹
 (12) Contribution des impuretés = 545 Jg⁻¹ pour 0,763 % d'impuretés
 (13) $\Delta E_{298}^0 - \Delta E_{303}^0 = 2$ Jg⁻¹
 (14) ΔE_{298}^0 (bore) = $-104\,779$ Jg⁻¹ = $-270,74$ kcal mol⁻¹
 (15) $\Delta n_{RT} = -115$ Jg⁻¹
 (16) ΔH_{298}^0 (bore) = $-104\,894$ Jg⁻¹ = $-271,03$ kcal mol⁻¹

On peut ainsi constater qu'on utilise une proportion PTFE/bore relativement élevée (2,8/0,15) afin d'obtenir une combustion complète. Cependant, l'énergie de combustion du PTFE est faible et celle du bore élevée : 35 % environ de l'énergie totale sont libérés par la combustion du bore.

L'écart-type est de l'ordre de 0,05 %. Cette valeur relativement grande est due au fait que les fluctuations expérimentales se retrouvent intégralement dans les 35 % de l'énergie qui résultent de la combustion du bore.

Nous attachons une importance particulière à l'estimation des erreurs et à la détection des causes d'erreurs systématiques possibles. Celles-ci sont indiquées par le tableau 8 dans le cas de la combustion du bore dans le fluor. On peut remarquer que les principales sources d'erreurs

IV. Calorimétrie de flamme dans le fluor

Cette technique calorimétrique est recommandée pour la détermination des enthalpies de formation des produits de réaction entre des substances gazeuses et du fluor ou d'autres oxydants gazeux fluorés.

Dans notre premier travail (tableau 3), le fluorure d'hydrogène gazeux était toujours l'un des produits de combustion : à toutes les énergies de réaction était liée une incertitude due à sa polymérisation à un taux inconnu.

Lorsque nous avons fait la synthèse de nos travaux (réalisés avec R. C. King) nous avons essayé, après plusieurs années, de trouver un état final mieux défini pour les produits de réaction. C'est en prenant comme référence une solution aqueuse d'acide fluorhydrique que ce but a été atteint.

Le tableau 10 indique quelques réactions types de notre seconde

sont la perte de substance pendant la préparation des échantillons (0,10 %), l'analyse des impuretés (0,06 %) et les autres analyses (0,06 et 0,06 %). L'incertitude liée à la combustion du bore même, pour un intervalle de confiance de 95 %, est égale à 0,12 % (erreur aléatoire).

Tableau 8.
Combustion du bore dans le fluor (10). Estimation des erreurs.

Erreur	Ordre de grandeur (% de ΔH_{298}^0)
Pesée	0,01
Perte de substance au cours de la préparation de l'échantillon	0,10
Analyse des impuretés	0,06
Réaction précédant le déclenchement de la combustion	0,03
Détermination de la quantité de bore imbrûlée	0,06
Analyse du résidu	0,06
Énergie d'allumage	0,01
Corrosion de la bombe	0,01
Étalonnage	0,01
ΔE_c du PTFE	0,03
Combustion du bore	0,12
Masse atomique du bore	0,05
Erreur totale	0,19 (a)

(a) Erreur équivalente à $2,1$ kJ mol⁻¹

Le bore est un élément dont la masse atomique est assez « variable » pour qu'il soit nécessaire de vérifier la masse atomique de l'échantillon brûlé. L'incertitude liée à cette vérification est égale à 0,05 %.

De cette analyse des erreurs, nous déduisons une estimation prudente de l'exactitude absolue des mesures ($2,1$ kJ mol⁻¹).

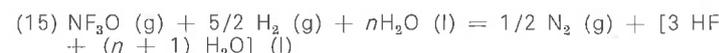
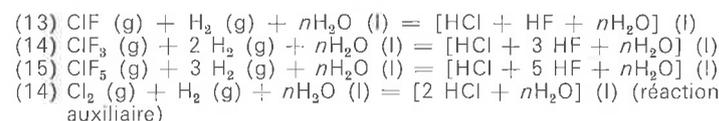
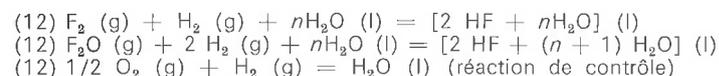
Après plusieurs années de travail, l'exactitude des résultats fournis par la calorimétrie à la bombe dans le fluor est satisfaisante. Dans le tableau 9, nous indiquons des résultats obtenus dans notre laboratoire (N.B.S.) et au Laboratoire national Argonne par des techniques de combustion assez différentes. Les différences relevées sont pratiquement égales à la somme des erreurs respectives.

Tableau 9.
Détermination de chaleur de formation (ΔH_f^0).
Comparaison des résultats obtenus par le National Bureau of Standards et l'Argonne National Laboratory.

	ANL	NBS	Δ	Références
AlF ₃	$-360,7 \pm 0,3$	$-361,00 \pm 0,29$	0,30	(4, 7, 8)
BF ₃	$-271,65 \pm 0,22$	$-271,03 \pm 0,51$	0,62	(9, 10)
CF ₄	$-223,05 \pm 0,18$	$-222,87 \pm 0,38$	0,18	(11, 7)

(Les valeurs obtenues sont exprimées en kcal mol⁻¹)

Tableau 10.
Processus en phase gazeuse impliquant du fluor (systèmes avec H₂O).



étape en calorimétrie de flamme. On peut noter que la réaction entre l'oxygène et l'hydrogène, dont l'énergie est bien connue, peut être utilisée soit pour étalonner le dispositif expérimental soit pour contrôler la fiabilité du processus de mesure. Nous l'avons utilisée dans les deux buts.

Nous avons constaté que le type de réaction indiqué par le tableau 10 est très intéressant. Nous avons étendu son usage à l'étude des fluorures de chlore et de l'oxyde de trifluorammine. Il peut être étendu sans difficulté à celle du trifluoroammoniac, de la tétrafluorohydrazine et de plusieurs autres composés interhalogénés.

Notre procédé est fondé sur la réaction de deux substances en phase gazeuse suivie de la dissolution des produits de la réaction dans une phase aqueuse au sein du calorimètre.

La figure 9 représente la coupe verticale du vase réactionnel. La partie supérieure de ce vase est un brûleur dans lequel sont introduits gaz réactifs et gaz porteurs (hélium). Le mélange est enflammé à l'aide d'une étincelle et brûle dans un espace réduit de façon que les parois intérieures du vase réactionnel soient chaudes bien qu'elles soient entourées par le liquide calorimétrique (eau). Les produits de réaction traversent de haut en bas un dispositif en polyéthylène poreux qui les disperse dans la phase aqueuse remplissant le récipient inférieur.

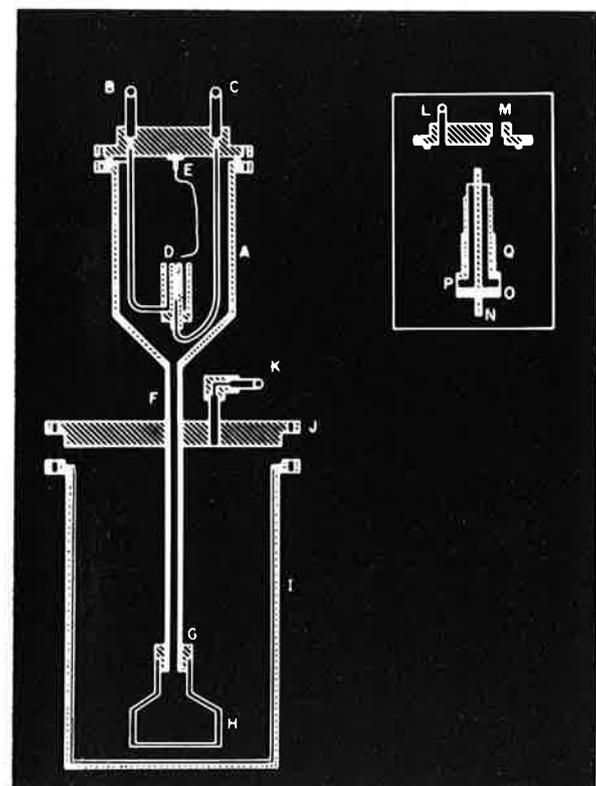


Figure 9. Chambre de combustion et système de dispersion des gaz pour réactions entre gaz (avec production de HF (aq.)) (12).

Le flux des bulles de gaz entraîne une agitation de cette phase aqueuse et son équilibre thermique. La figure 10 représente le vase réactionnel métallique. Les gaz entrant dans ce vase et ceux qui le quittent sont en contact avec un échangeur de chaleur représenté par un long tube. Un serpentin à paroi mince permet de disperser dans le liquide calorimétrique la chaleur dégagée au sein du courant gazeux. On voit, sur la même figure, le brûleur et le vase contenant la solution. A la sortie, les gaz traversent un second récipient contenant de l'eau.

Il se produit une légère vaporisation des produits acides contenus dans la première solution : les gaz quittent donc le calorimètre après avoir été en contact avec une solution aqueuse acide très diluée de composition essentiellement constante.

Dans la préparation de chaque expérience, il est nécessaire de trouver des valeurs convenables pour les débits gazeux et la taille de la flamme. Si l'on utilisait un vase réactionnel entièrement métallique, ce serait essentiellement une affaire de chance. Pour permettre à l'expérimentateur d'obtenir des conditions expérimentales convenables, on a conçu le vase réactionnel représenté par la figure 11 ; il est en quartz, recouvert d'un film plastique. Ce film a essentiellement pour but d'empêcher l'attaque du vase par le fluorure d'hydrogène produit. (La figure 11 montre une flamme F_2O -hydrogène).

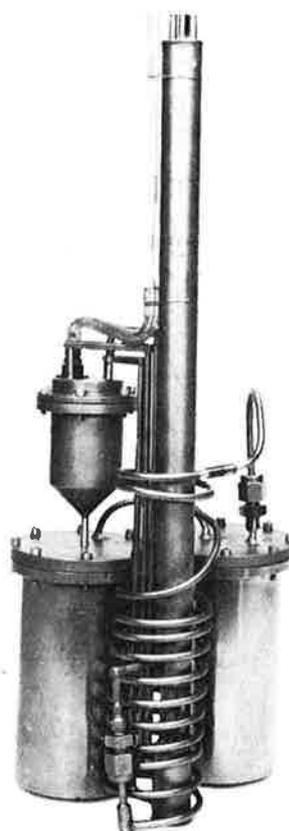


Figure 10. Vase réactionnel et vase d'absorption pour réactions entre gaz (avec production de solutions aqueuses d'acide fluorhydrique).

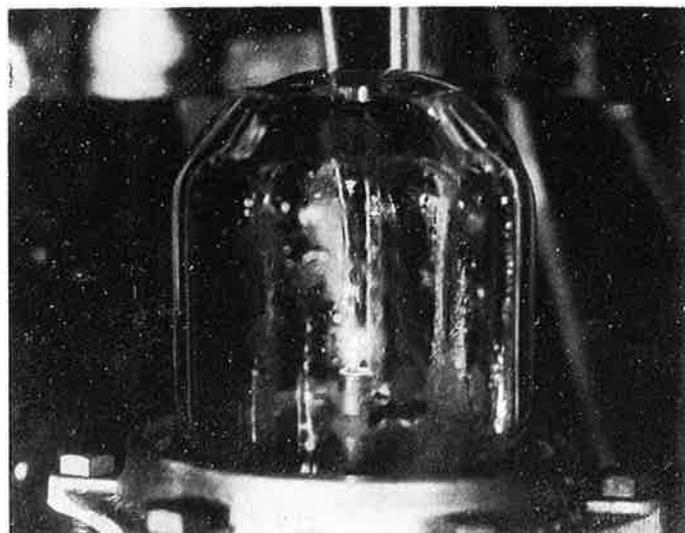


Figure 11. Vase réactionnel en quartz recouvert de plastique permettant l'observation des flammes.

La figure 12 représente le circuit des gaz utilisé. Nous utilisons des débitmètres pour l'oxydant (C), l'hydrogène (E) et le gaz de purge (D). Si cela est nécessaire, l'eau peut être éliminée des gaz effluants en I, le fluorure d'hydrogène en J ; les gaz effluants peuvent être échantillonnés en K, leur débit mesuré en M. Le dispositif est protégé d'une entrée d'air éventuelle par un bulleur L. Le dernier élément de cet ensemble est une tour N destinée à retenir les dernières quantités de gaz oxydant.

Le tableau 11 indique les résultats d'une série de 4 manipulations qui concernent la réaction trifluorure de chlore-hydrogène-eau. La masse de l'échantillon brûlée a été déterminée par pesée. Le bilan chimique de la réaction a également été déterminé par analyse, dans la solution finale, des quantités totales d'ions H^+ , Cl^- et F^- .

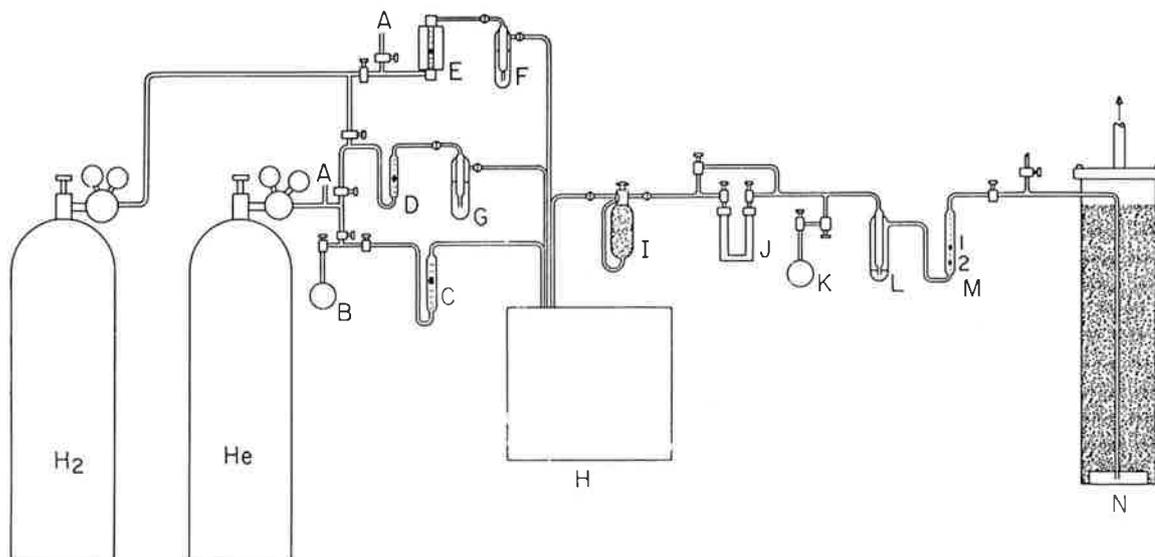


Figure 12. Circuit des gaz en calorimétrie de flamme avec du fluor (12).

Tableau 11. La réaction $\text{ClF}_3 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (14).

Expérience	1	2*	3	4	
(a) Mesure des quantités de chaleur :					
m	g	5,5074	5,3577	5,1142	4,4999
$n\text{ClF}_3$ (calc.)	mol	0,0594656	0,0578492	0,0552201	0,0485872
Δt_c	$^{\circ}\text{C}$	2,61907	2,53343	2,42975	2,14235
Δt (corr.)	$^{\circ}\text{C}$	0,05725	0,06031	0,05414	0,05426
t (moy.)	$^{\circ}\text{C}$	30,64	30,67	30,73	30,88
Δe	J ($^{\circ}\text{C}$) ⁻¹	3,4	3,3	3,1	2,8
E (ClF_3)	J ($^{\circ}\text{C}$) ⁻¹	21 952,5	21 952,4	21 952,2	21 951,9
q (obs.)	J	57 495,1	55 614,9	53 338,4	47 028,7
(b) Corrections diverses :					
q (ign.)	J	56,0	41,4	36,3	38,4
q (temp.)	J	- 38,3	- 40,1	- 34,9	- 33,7
q' (vap.)	J	147,1	143,0	141,1	124,4
q'' (vap.)	J	- 80,2	- 129,2	- 96,5	- 99,1
q_{O_2}	J	148,5	142,2	137,1	120,0
Corrections (total)	J	233,1	157,3	183,1	150,0
q (corros.)	J	1 263,9	1 638,2	1 310,2	991,8
q (ClF) (1)	J	57 262,0	55 457,6	53 155,3	46 878,7
q (ClF_3) (2)	J	55 998,1	53 819,4	51 845,1	45 886,9
$-\Delta H_{\text{dilu}}$	kJ (mol) ⁻¹	0,07	0,01	- 0,02	- 0,14

* Les résultats de cette expérience n'ont pas été utilisés.

Chaque expérience est poursuivie jusqu'à ce qu'un accroissement de température convenable ait été atteint. Au cours de chacune des manipulations concernées, la quantité d'énergie libérée a varié entre 47 et 57 kJ.

Plusieurs corrections sont nécessaires : elles sont indiquées dans la seconde partie du tableau 11, essentiellement pour donner une idée de leur ordre de grandeur. Les quantités de chaleur correspondantes représentent l'énergie d'allumage, l'énergie de mise en température des réactifs, les corrections liées à la vaporisation de l'eau, une correction due à la présence d'une impureté (oxygène) dans le trifluorure de chlore et, enfin, une correction destinée à rendre compte de la corrosion. Cette correction est très importante dans le cas du trifluorure de chlore, plus importante que dans tous les autres cas que nous avons étudiés. Elle est déduite du « déficit » en acides observé dans les solutions obtenues (on admet que ce déficit est lié à la formation de chlorures et de fluorures métalliques au sein du brûleur).

La figure 13 conduit à confirmer la validité de cette correction. Dans cette figure, nous avons représenté, pour la réaction avec OF_2 , la « variation » de l'enthalpie de réaction en fonction de l'importance de la correction de corrosion (avant et après correction). Bien que cette correction soit quelque peu empirique, sa validité semble assez bien établie.

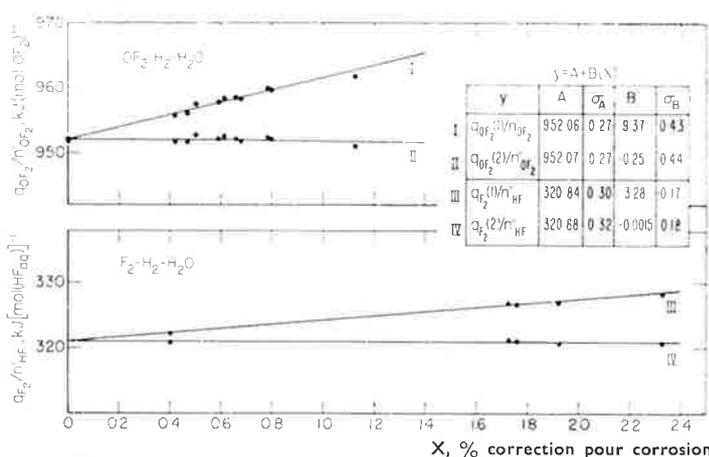


Figure 13. Influence des corrections dues à la corrosion dans les expériences avec OF_2 (12).

Comme en calorimétrie à la bombe, nous avons fait de sérieux efforts pour apprécier les sources possibles d'erreurs aléatoires et systématiques et estimer, de façon réaliste, l'incertitude liée à nos résultats. Nous avons été très prudents dans cette estimation. Pour la réaction du trifluorure de chlore avec l'hydrogène (tableau 12), l'erreur systématique vient essentiellement des analyses et des corrections de corrosion. Pour la réaction du chlore avec l'hydrogène, les erreurs systématiques possibles sont petites par rapport aux erreurs aléatoires.

Tableau 12.
Résumé des erreurs pour les réactions :
 $\text{ClF}_3 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Cl}_2 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (14).

$\Delta H_{R, 303\text{ K}} / \text{kJ mol}^{-1}$	964,11 ± 4,99		166,81 ± 0,57	
	$\text{ClF}_3 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$		$\text{Cl}_2 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$	
	%	kJ mol ⁻¹	%	kJ mol ⁻¹
Erreurs aléatoires :				
Étalonnage (σ_e)	0,02	0,19	0,02	0,03
Réaction (σ_r)	0,062	0,60	0,16	0,27
Imprécision $2\sqrt{\sigma_e^2 + \sigma_r^2}$	0,131	1,26	0,32	0,53
Erreurs systématiques :				
Étalonnage (15)	0,014	0,13	0,01	0,02
Analyse	0,20	1,93	0,02	0,03
Corrosion	0,33	3,19		
Erreur chimique totale	0,39	3,73	0,02	0,03
Erreur systématique globale	0,39	3,73	0,022	0,04
Incertitude	0,52	4,99	0,34	0,57
Incertitude (kcal mol ⁻¹)		1,19		0,14

L'ensemble des réactions dont l'étude est nécessaire à la détermination de l'enthalpie de formation du trifluorure de chlore est indiqué dans le tableau 13. Nous rapportons, dans le tableau 14, les enthalpies de formation que nous avons obtenues pour les trois fluorures de chlore.

Le même tableau indique également les énergies d'atomisation, les énergies moyennes de la liaison Cl — F et l'énergie moyenne de liaison par atome. En examinant l'évolution de cette dernière quantité, on remarquera qu'il y a une très petite perte de stabilité au sein de cette séquence.

Tableau 13.
Enthalpie de formation de $\text{ClF}_3(\text{g})$ (14).

	ΔH et incertitude totale * kJ mol ⁻¹ (T = 303,5 K)	
$\text{ClF}_3(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) + 100 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ → [HCl, 3 HF, 100 H ₂ O] (l)	- 964,11 ± 4,99	(2)
$1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 1/2 \text{H}_2(\text{g})$ + [3 HF, 100 H ₂ O] (l)	- 166,16 ± 0,57	(3)
$3/2 \text{F}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$ + [150 H ₂ O] (l)	- 962,64 ± 1,0	(4)
[3 HF, 100 H ₂ O] (l) + 50 H ₂ O	- 0,04	(5)
→ [3 HF, 150 H ₂ O] (l)		
$1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 3/2 \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ClF}_3(\text{g})$	- 164,65 ± 0,14 (39,35 ± 1,23 kcal mol ⁻¹)	(1)

La réaction 1 est la « somme » des réactions (3 + 4 - 5 - 2).
* Limite de confiance à 95 % de probabilité.

Tableau 14.
Enthalpies de formation et énergies de liaison * des fluorures de chlore.

Composés	$\Delta H_{f_0}^0$	$\Delta H_{x_0}^0$	E(Cl — F)	Énergie moyenne de liaison par atome
	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹
ClF (g)	- 60,1	256,6	256,6	128,3
ClF ₃ (g)	- 160,5	510,7	170,2	127,7
ClF ₅ (g)	- 228,1	732,2	146,4	122,0

* Pour établir ce tableau, on a adopté les valeurs numériques suivantes :

pour $\frac{1}{2} D_0^0(\text{F}_2)$, 76,9 kJ mol⁻¹ (18,38 kcal mol⁻¹),

pour $\frac{1}{2} D_0^0(\text{Cl}_2)$, 119,608 kJ mol⁻¹ (28,587 kcal mol⁻¹).

Les incertitudes liées à ces nombres affecteront les valeurs absolues mais non les valeurs relatives de $\Delta H_{x_0}^0$, E(Cl — F) et de l'énergie moyenne de liaison par atome.

Tableau 15.
Énergie de dissociation de la molécule F₂
à partir de données calorimétriques et spectroscopiques.

$\text{ClF}(\text{g}) = \text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{F}(^2\text{P}_{3/2})$	
$D_0^0 = 246,81 \text{ kJ mol}^{-1}$	(a)
ou 252,53	(b)
$1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{Cl}(\text{g})$	
$D_0^0 = 119,61 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$\text{ClF}(\text{g}) = 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{F}(\text{g})$	
$\Delta E_0^0 = 127,20 \text{ kJ mol}^{-1}$	(a)
ou 132,92	(b)
$\Delta H_f[\text{F}(\text{g})] = 127,20 - \Delta H_f[\text{ClF}(\text{g})]$	(a)
ou = 132,92 - $\Delta H_f[\text{ClF}(\text{g})]$	(b)

Dans le tableau 15, nous indiquons les renseignements qu'on peut obtenir sur l'énergie de dissociation du fluor à partir de la chaleur de formation de ClF (g). L'énergie de dissociation de la molécule ClF a été mesurée très exactement par Stricker (16) qui ignorait l'état

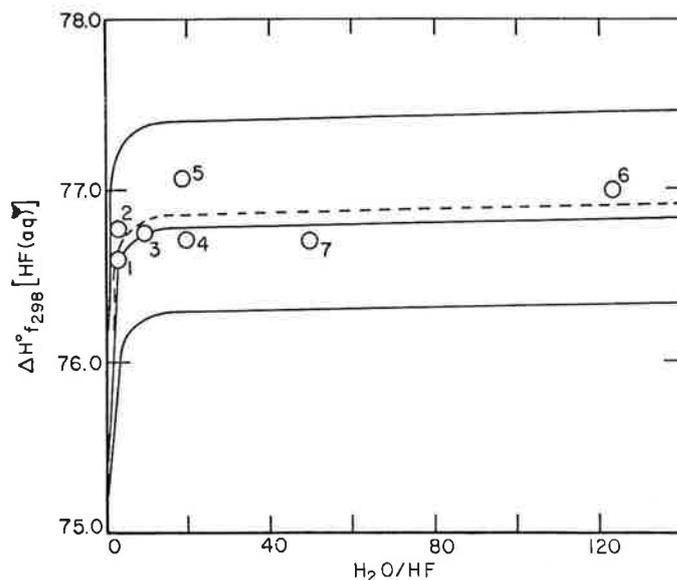


Figure 14.
Enthalpie de formation de HF (aq.) déduite de mesures directes et indirectes (19).

des deux atomes produits. Ainsi, on peut obtenir deux valeurs de l'énergie de dissociation de la molécule en deux atomes à l'état fondamental. Chaque valeur est connue exactement mais le choix est mal fondé.

L'énergie de dissociation de la molécule de chlore est également bien connue [Douglas, Moeller et Stoicheff (17)]. En combinant sa valeur à la chaleur de formation présumée de ClF (g), on peut calculer deux valeurs possibles pour l'enthalpie ΔH_f de formation de l'atome de fluor. Ce problème est examiné, de façon plus détaillée, par Berkowitz et Wahl (18).

En concluant cette mise au point, nous souhaiterions ajouter une information concernant l'enthalpie de formation de HF (aq.) déduite

des mesures calorimétriques réalisées dans notre laboratoire et au Laboratoire national Argonne. Examinons la figure 14. La plupart des points sont obtenus à partir des chaleurs de formation de fluorures simples déterminées à la bombe calorimétrique et de leurs chaleurs d'hydrolyse (formation de solutions aqueuses d'acide fluorhydrique. Le point numéro 7 représente une détermination directe par calorimétrie de flamme [King (12)] et le point numéro 6 a été déduit d'un travail réalisé par Sinke et Walker à la Dow Chemical Company.

Actuellement, on peut obtenir ces renseignements, de façon plus systématique, grâce à l'exploitation simultanée d'un ensemble complexe de réactions chimiques. On peut consulter, par exemple, les « JANAF Thermochemical tables » (20), en particulier les sections concernant le fluorure d'hydrogène et les autres fluorures.

Bibliographie

- (1) G. T. Armstrong et L. A. Krieger, in *Progress in International Research in Thermodynamics and Transport Properties*, J. F. Masi et D. H. Tsai, Ed. (Academic Press, New York, 1962, p. 8-78).
- (2) G. T. Armstrong et R. S. Jessup, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1960, A 64, 49.
- (3) J. J. Ball, D. E. Mann, B. A. Thrush, G. T. Armstrong, C. F. Coyle et L. A. Krieger, Wright Air Development Center Report WADC Technical report 58-541, 1958, 69 pp. (Office of Technical Information Services PB 151 505).
- (4) E. S. Domalski et G. T. Armstrong, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1965, 69 A, 137.
- (5) K. L. Churney et G. T. Armstrong, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1969, 73 A, 281.
- (6) W. N. Hubbard, chapitre 6, *Experimental Thermochemistry*, H. A. Skinner, Éditeur (Wiley-Interscience, New York, 1962). Voir aussi L. Stein, E. Rudzitis et J. Settle, Argonne National Laboratory, Report ANL-6364, 1961.
- (7) E. S. Domalski et G. T. Armstrong, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1967, 71 A, 105.
- (8) E. Rudzitis, H. M. Feder et W. N. Hubbard, *Inorg. chem.*, 1967, 6, 171.
- (9) G. K. Johnson, H. M. Feder et W. N. Hubbard, *J. phys. Chem.*, 1966, 70, 1.
- (10) E. S. Domalski et G. T. Armstrong, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1967, 71 A, 195.
- (11) E. Greenberg et W. N. Hubbard, *J. phys. Chem.*, 1968, 72, 222.
- (12) R. C. King et G. T. Armstrong, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1968, 72 A, 113.
- (13) R. L. Nuttall et G. T. Armstrong, *The Enthalpy of Formation of Chlorine monofluoride*, Chapitre 1, pp. 1-19, N.B.S. Report 10326, 1^{er} juillet 1970.
- (14) R. C. King et G. T. Armstrong, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1970, 74 A, 769.
- (15) G. T. Armstrong et R. C. King, Interagency Chemical Rocket Propellant Group (ICRPG) Thermochemistry Working Group, Proceedings of the Seventh Meeting, Cleveland, Ohio, avril 1969, pp. 19-40.
- (16) W. Stricker, Deutsch Luft- u Raumfahrt, Report 66-06 (1966).
- (17) A. E. Douglas, C. K. Moeller et B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.*, 1963, 41, 1174.
- (18) J. Berkowitz et A. C. Wahl, The dissociation energy of fluorine, *Advances in fluorine Chemistry*, 1973, 7, 147.
- (19) G. T. Armstrong, Hydrogen fluoride and the thermochemistry of fluorine, N.B.S. Tech. Note 513, Février 1970.
- (20) D. R. Stull et G. C. Sinke, JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition NSRDS-NBS 37, 1971.