

THERMOCHEMIE : CALORIMÉTRIE

Rapport de TP

22 mars 2024

En 1824, le physicien français Sadi Carnot publie à l'âge de 27 ans son unique ouvrage, intitulé "Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance". Durant sa vie, il ne reçoit que peu de reconnaissance, mais cet ouvrage novateur, qui établit les bases d'une discipline alors inédite, est redécouvert par des scientifiques tels que Joule, Ernst et Thomson au milieu du XIX^e siècle. Ces scientifiques vont tous s'intéresser à l'énergie, la chaleur, le travail : c'est la naissance de la **thermodynamique**.

L'objectif de ce TP était de déterminer **l'enthalpie de dissolution de différents composés**, en apprenant à utiliser un calorimètre. Nous avons utilisé un vase Dewar fixé sur un support en bois, sur un agitateur magnétique, et équipé d'un thermomètre à affichage numérique (précis à 0,1 °C près). Nous devons également nous familiariser avec des notions fondamentales en thermochimie telles que l'enthalpie, le transfert thermique, la capacité calorifique.

1 Principes du TP

Aujourd'hui, la thermochimie nous permet de comprendre les réactions chimiques du point de vue énergétique. L'enthalpie H est souvent utilisée pour déterminer si une réaction dégage ou absorbe de la chaleur. Son unité est le Joule (J), les grandeurs de ce TP seront exprimées en (kJ). Le signe de la variation d'enthalpie ΔH , en (J/mol) permet de déterminer si :

$\Delta H < 0$: une réaction exothermique ou $\Delta H > 0$: une réaction endothermique.

1.1 Enthalpie standard et loi de Hess

L'état standard d'une substance est défini pour une pression de 1 bar et une température spécifique (généralement $T_{\text{ambient}} = 25^\circ\text{C}$). Les quantités thermodynamiques à l'état standard sont notées en ajoutant ($^\circ$) à la variable, par exemple $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$, l'enthalpie standard de dissolution.

La loi de Hess énonce que l'enthalpie est une fonction d'état, ce qui signifie que sa variation ne dépend que des états initial et final, calculée en faisant la différence entre la somme des enthalpies de formation des produits à l'état final et celles des réactifs à l'état initial, et en prenant en considération la stœchiométrie de la réaction.

$$\Delta_{\text{diss}}H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$$

À l'aide de cette loi et d'enthalpies standards usuelles trouvées dans littérature^{[1][2]}, on calcule les différentes enthalpies de standard de dissolution des différents composés du TP :

Composé	Masse molaire	Réaction	$\Delta_{\text{diss}}H^\circ$
NH_4Cl	53,49 M	$\text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$	14,8 kJ/mol
KNO_3	101,10 M	$\text{KNO}_3 \longrightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$	34,8 kJ/mol
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	60,06 M	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$	15,4 kJ/mol
Na_2CO_3	105,99 M	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-26,6 kJ/mol
KH_2PO_4	136,09 M	$\text{KH}_2\text{PO}_4 \longrightarrow \text{K}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	19,6 kJ/mol
NaOH	40,00 M	$\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	-44,3 kJ/mol

1.2 Premier principe de la thermodynamique

Au cours d'une transformation l'énergie n'est ni créée ni détruite : elle peut être convertie d'une forme en une autre (travail, chaleur) mais la quantité totale d'énergie reste invariable. On parle de conservation de l'énergie. Avec l'énergie interne Q_{sys} du système et celle Q_{ext} du milieu extérieur, on a :

$$\Delta Q_{\text{sys}} + \Delta Q_{\text{ext}} = 0$$

Le calorimètre est un dispositif fermé généralement considéré comme adiabatique, c'est à dire qu'aucun transfert thermique n'intervienne entre le système étudié et son environnement. Il permet donc d'étudier divers transferts de chaleur à pression constante. Ce qui nous permettra de déterminer les grandeurs thermodynamiques du TP.

$$Q_{\text{réaction de dissolution}} + Q_{\text{cédée ou captée par la solution}} = 0$$

$$Q_{\text{réaction de dissolution}} = n_{\text{solide}} \cdot \Delta_{\text{diss}} H^\circ$$

$$Q_{\text{cédée ou captée par la solution}} = (m_{\text{eau}} + m_{\text{solide}}) \cdot C_{\text{p,eau}} \cdot \Delta T$$

La capacité calorifique à pression constante (C_p) représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un système de 1K. Pour l'eau liquide à 25°C, on a $C_{\text{p,eau}} = 4,18 \text{ J/g} \cdot \text{K}$. Donc on remplace, et on peut isoler $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$:

$$n_{\text{solide}} \cdot \Delta_{\text{diss}} H^\circ + (m_{\text{eau}} + m_{\text{solide}}) \cdot C_{\text{p,eau}} \cdot \Delta T = 0$$

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ = -\Delta T \cdot \frac{(m_{\text{eau}} + m_{\text{solide}}) \cdot C_{\text{p,eau}}}{n_{\text{solide}}}$$

2 Détermination de $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$ du nitrate de potassium KNO_3

Pour la suite du rapport, nous allons nous concentrer sur la détermination de l'enthalpie standard de dissolution du nitrate de potassium KNO_3 . Le nitrate de potassium est une substance irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. On veillera donc à faire toute manipulation avec des lunettes de protection et une blouse fermée. De plus c'est un comburant (code SGH : SGH03), qui aggravera donc potentiellement un incendie.

2.1 Protocole expérimentale

- Avec une coupelle de pesée souple, peser environ exactement 2g de KNO_3 (m_{KNO_3}).
- Dans le calorimètre équipé d'un barreau aimanté, verser environ exactement 50g d'eau déminéralisée (m_{eau}).
- Placer le calorimètre fermé sur un agitateur magnétique et assurer une agitation légère. Stabiliser correctement le thermomètre.
- Noter la température interne initiale une fois qu'elle reste stable (T_i).
- Ouvrir rapidement le couvercle pour ajouter le solide, puis le refermer immédiatement.
- Noter la température minimale ou maximale atteinte après la dissolution (T_f).
- Répéter cette procédure expérimentale au moins trois fois, en ayant nettoyé et séché le vase Dewar, le thermomètre et le barreau.

2.2 Résultat et exploitation

	m_{eau}	m_{KNO_3}	n_{KNO_3}	T_i	T_f	ΔT	$\Delta_{\text{diss}} H^\circ$
I	52,14 g	2,04 g	2,02E-02 mol	294,55 K	291,85 K	-2,7 K	30,34 kJ/mol
II	50,26 g	1,99 g	1,97E-02 mol	294,65 K	291,75 K	-2,9 K	32,22 kJ/mol
III	50,89 g	1,91 g	1,89E-02 mol	294,55 K	292,15 K	-2,4 K	28,07 kJ/mol
IV	52,86 g	2,03 g	2,01E-02 mol	293,85 K	291,35 K	-2,5 K	28,60 kJ/mol

On exprime notre résultat comme une moyenne de nos n manipulations successives \pm une incertitude type élargie $u(x)$, avec un facteur d'élargissement $k > 1$ pris ici comme étant égal au coefficient de Student pour un niveau de confiance de 95%.

$$u(x) = k \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

$u(x)$ l'incertitude type élargie

avec σ l'écart type,

et $k = t(n|95\%)$ est le coefficient de Student.

Finalement trouve une enthalpie de dissolution moyenne $\Delta_{\text{diss}}H^\circ = 29,81 \pm 2,98$ kJ/mol. La dissolution de KNO_3 est un processus **endothermique**, l'apport énergétique étant ici la chaleur de l'eau, comme le traduit de $\Delta T < 0$ de nos expériences. Le résultat est néanmoins en dessous de celui calculé avec les enthalpies tabulées ($\Delta_{\text{diss}}H^\circ = 34,8$ kJ/mol). Cela n'est pas étonnant. En effet, le calorimètre qu'on a considéré comme adiabatique ne l'est pas vraiment, on doit prendre en compte ses échanges de chaleur avec le système. On va donc trouver un moyen de déterminer la capacité calorifique du calorimètre.

3 Détermination de la capacité calorifique du calorimètre C_{cal}

Nous avons utilisé le calorimètre n°15, qui était métallisé. Pour déterminer C_{cal} expérimentalement, on va mélanger de l'eau chaude et de l'eau à température ambiante, dans le calorimètre. Comme pour le début du TP, le premier principe de la thermodynamique s'applique et on a :

$$Q_{\text{eau chaude qui refroidit}} + Q_{\text{eau ambiante qui se réchauffe}} + Q_{\text{captée ou cédée par le calorimètre}} = 0$$

L'énergie totale échangée entre l'eau chaude, l'eau ambiante et le calorimètre est nulle. On note T_{ambiant} la température ambiante, T_{final} la température juste après le mélange, et T_{chaud} la température initiales de l'eau chaude.

$$Q_{\text{eau chaude qui refroidit}} = m_{\text{eau chaude}} \cdot C_{p,\text{eau}} \cdot (T_{\text{final}} - T_{\text{chaud}})$$

$$Q_{\text{eau ambiante qui se réchauffe}} = m_{\text{eau ambiante}} \cdot C_{p,\text{eau}} \cdot (T_{\text{final}} - T_{\text{ambiant}})$$

$$Q_{\text{captée ou cédée par le calorimètre}} = C_{\text{cal}} \cdot (T_{\text{final}} - T_{\text{chaud}})$$

On peut donc isoler et on calcule C_{cal} .

$$m_{\text{eau chaude}} \cdot C_{p,\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{chaud}} + m_{\text{eau ambiante}} \cdot C_{p,\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{ambiant}} + C_{\text{cal}} \cdot \Delta T_{\text{chaud}} = 0$$

$$C_{\text{cal}} = -C_{p,\text{eau}} \frac{m_{\text{eau chaude}} \cdot \Delta T_{\text{chaud}} + m_{\text{eau ambiante}} \cdot \Delta T_{\text{ambiant}}}{\Delta T_{\text{chaud}}}$$

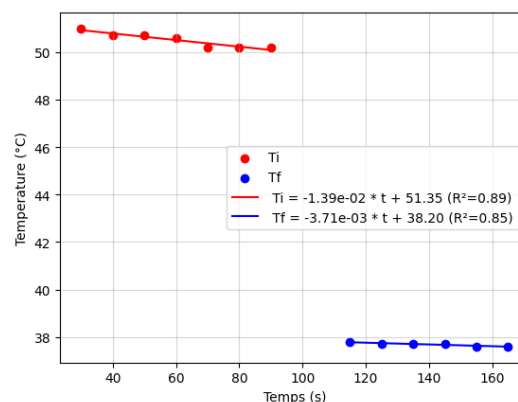
3.1 Protocole expérimentale

- Dans un bécher, chauffer environ 50 mL d'eau déminéralisée à environ 80-90°C.
- Dans un petit bécher, peser environ exactement une masse d'eau $m_{\text{eau ambiante}} = 50$ g, à température ambiante et relever cette température (T_{ambiant}).
- Dans un vase Dewar propre et sec, contenant déjà un barreau aimanté, peser environ exactement une masse d'eau chaude $m_{\text{eau chaude}} = 50$ g.
- Fermer, mettre sous agitation, ajouter le thermomètre, puis relever la température toutes les 10 s pendant environ une minute (pour l'identification de T_{chaud}).
- Introduire rapidement l'eau à température ambiante dans le calorimètre (noter exactement à quel moment) et sans stopper le chronomètre, continuer relever la température (pour l'identification de T_{final}).
- Répéter cette procédure expérimentale au moins trois fois, en ayant nettoyé et séché le vase Dewar, le thermomètre et le barreau.

3.2 Résultat et exploitation

Pour exploiter les données relevées, on va utiliser un petit programme python, qui va tracer les courbes de tendances sur un diagramme de la température de l'eau dans le Dewar en fonction du temps.

Temps (s)	T (°C)
30	51
40	50.7
50	50.7
60	50.6
70	50.2
80	50.2
90	50.2
115	37.8
125	37.7
135	37.7
145	37.7
155	37.6
165	37.6



On remarque ici clairement que le calorimètre n'est pas totalement adiabatique : la température de l'eau chaude versé décroît. Si il n'y avait réellement aucun échange de chaleur, la température devrait être constante jusqu'à ce qu'on perturbe le système. Le mélange à été effectué à $t = 95''$ et avec $T_{\text{ambient}} = 22,0^\circ\text{C}$. Il suffit donc de remplacer dans les équations dans les courbes de tendances et on obtient :

$$\begin{aligned}
 T_{\text{chaud}} &= -1,39 \times 10^{-2} \cdot t + 51,35 & = 50,03^\circ\text{C} = 323,18\text{ K} \\
 T_{\text{final}} &= -3,71 \times 10^{-3} \cdot t + 38,20 & = 37,85^\circ\text{C} = 311,00\text{ K}
 \end{aligned}$$

Après avoir répété la manipulation plusieurs fois et calculé les différentes valeurs de T_{ambient} et T_{chaud} (cf. Annexe), on a toutes les données nécessaires pour déterminer C_{cal} :

	$m_{\text{eau chaude}}$	$m_{\text{eau ambiante}}$	T_{ambient}	T_{chaud}	T_{final}	ΔT_{chaud}	$\Delta T_{\text{ambient}}$	C_{cal}
I	51,97 g	50,49 g	295,15 K	323,18 K	311,00 K	-12,18	15,85	57,47 J/K
II	50,23 g	50,14 g	294,55 K	320,65 K	309,06 K	-11,59	14,51	52,49 J/K
III	50,18 g	52,41 g	295,45 K	328,98 K	313,92 K	-15,06	18,47	59,00 J/K
IV	50,36 g	51,76 g	295,35 K	330,74 K	315,41 K	-15,33	20,06	72,69 J/K

Finalement, en excluant les résultats de l'expérience IV (où C_{cal} est assez éloignée des autres valeurs), on trouve une capacité calorimètre moyenne pour le calorimètre de $C_{\text{cal}} = \mathbf{56,32 \pm 8,45\text{ J/K}}$. On peut maintenant recalculer l'enthalpie standard de dissolution de KNO_3 en prenant en compte C_{cal} :

	$\Delta_{\text{diss}} H^\circ$	$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{corrigé}}^\circ$
I	30,34 kJ/mol	37,88 kJ/mol
II	32,22 kJ/mol	40,52 kJ/mol
III	28,07 kJ/mol	35,23 kJ/mol
IV	28,60 kJ/mol	35,61 kJ/mol
	29,81 kJ/mol	37,31 kJ/mol

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ = -\Delta T \cdot \frac{(m_{\text{eau}} + m_{\text{solide}}) \cdot C_{\text{p,eau}}}{n_{\text{solide}}}$$

$$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{corrigé}}^\circ = -\Delta T \cdot \frac{(m_{\text{eau}} + m_{\text{solide}}) \cdot C_{\text{p,eau}} + C_{\text{cal}}}{n_{\text{solide}}}$$

On trouve alors une enthalpie de dissolution moyenne de $\Delta_{\text{diss}}H_{\text{corrigé}}^{\circ} = 37,31 \pm 3,87$ kJ/mol. En prenant en compte l'incertitude élargie, on est donc assez proche de la valeur tabulée ($\Delta_{\text{diss}}H^{\circ} = 34,8$ kJ/mol). On remarque également que la prise en compte de la capacité calorifique du calorimètre a augmenté la valeur de l'enthalpie standard de dissolution de KNO_3 . Cela est assez logique : on prend en compte un "facteur" de dispersion de chaleur en plus, ce qui se traduit par une augmentation de la chaleur nécessaire pour dissocier notre solide.

La marge d'erreur restante peut-être attribuée aux erreurs de mesures de masse et de température. En effet, le thermomètre utilisé est précis à 0.1 °C près et la balance à 0,1 g près. En utilisant une balance plus précise, et un calorimètre qui intégrerait un thermomètre, on pourrait trouver un autre protocole, plus simple et plus fiable (peut-être même automatique, avec un thermomètre intégré) pour déterminer T_{chaud} et T_{final} avec plus de fiabilité. En effet, même en faisant la manipulation plusieurs et en sélectionnant nos données, on trouve une incertitude assez importante ($u(x) = 8,45$).

Enfin, les pertes de chaleur lors de l'ouverture du calorimètre pour ajouter le solide peuvent également conduire à une sous-estimation de la température finale et, par conséquent, de l'enthalpie de dissolution.

4 Résultat du groupe et analyse

(kJ/mol)	$\Delta_{\text{diss}}H_{\text{exp}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{diss}}H_{\text{exp, corrigé}}^{\circ}$	$C_{\text{cal}} (\text{J/K ou J/C})$
NH_4Cl	$+13,4 \pm 1,19$		37,4
	$+13,67 \pm 1,33$	$+10,39 \pm 0,96$	48,23
	$13,66 \pm 1,68$	$+19,14 \pm 0,30$	48,9
KNO_3	$+29,81 \pm 2,98$	$+37,31 \pm 3,87$	52,57
	$+30,4$	$+39,24$	56,32
			60,75
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$+13,07 \pm 0,06$	$+16,71 \pm 0,075$	64
Na_2CO_3	$-20,19 \pm 2,47$	$-24,6 \pm 2,27$	
KH_2PO_4	$+16,1 \pm 0,052$	$+17,7 \pm 0,28$	
NaOH	$-30,58 \pm 9,33$	$-32,13 \pm 9,09$	$52,60 \pm 8,23$

Pour les données disponibles, on remarque que les pluparts des incertitudes sont comprises entre $[0, 2]$. Pour les composés où le résultat de plusieurs groupe est disponible, les $\Delta H_{\text{diss, exp}}^{\circ}$ (sans C_{cal}) sont assez proches. Pour la première partie du TP, les résultats sont donc assez cohérents.

En revanche, les données pour C_{cal} sont assez variables, on trouve en moyenne $C_{\text{cal}} = 52,60 \pm 8,23$ J/K. Nous n'avions certes pas tous les mêmes calorimètres, mais cela permet de donner un ordre d'idée de la capacité calorifique d'un tel outil.

On se propose de comparer les différences en valeur absolue, ou la "distance" entre la valeur théorique et la valeur expérimentale de l'enthalpie de dissolution. On définit donc :

$$\delta_{\text{théorique}} = |\Delta_{\text{diss}}H_{\text{théorique}}^{\circ} - \Delta_{\text{diss}}H_{\text{exp}}^{\circ}|$$

$$\delta_{\text{théorique, corrigé}} = |\Delta_{\text{diss}}H_{\text{théorique}}^{\circ} - \Delta_{\text{diss}}H_{\text{exp, corrigé}}^{\circ}|$$

En prenant en compte C_{cal} dans nos calculs des enthalpies de dissolution, notre but était de se rapprocher de la valeur théorique. Aussi, on devrait avoir $\delta_{\text{théorique}} > \delta_{\text{théorique, corrigé}}$.

	$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{théorique}}^{\circ}$	$\delta_{\text{théorique}}$	$\delta_{\text{théorique, corrigé}}$	
NH ₄ Cl	+14,7 kJ/mol	1,30		
	+14,7 kJ/mol	1,03	4,31	
	+14,7 kJ/mol	1,04	4,44	
				Valeurs moyennes
KNO ₃	+34,8 kJ/mol	4,99	2,51	
	+34,8 kJ/mol	4,40	4,44	
(NH ₂) ₂ CO	+15,4 kJ/mol	2,33	1,31	
KH ₂ PO ₄	+19,6 kJ/mol	3,50	1,90	
Na ₂ CO ₃	-26,6 kJ/mol	6,41	2,00	
NaOH	-44,3 kJ/mol	13,72	12,17	

$\delta_{\text{théorique}}$	$\delta_{\text{théorique, corrigé}}$
4,31	1,93
4,30	4,14

Les valeurs en rouge sont celles où la prise en compte de C_{cal} permet d'observer effectivement cette différence¹. Pour ces valeurs, la "distance" à la valeur théorique est divisée par 2, ce qui achève de montrer que le calorimètre n'est pas totalement adiabatique et doit être pris en compte dans le bilan des échanges de chaleur du système.

On peut quand même nuancer cela en remarquant que si on fait la moyenne totale, sans sélectionner les valeurs, la prise en compte de C_{cal} semble *en moyenne* avoir une influence assez négligeable. Je pense que l'on peut expliquer cela en partie par des erreurs expérimentales. On a vu que les mesures des températures devaient être (en particulier) extrêmement rigoureuse pour arriver à un résultat concluant.

5 Conclusion

L'objectif de ce TP était de déterminer l'enthalpie de dissolution de différents composés en utilisant un calorimètre et d'acquérir une compréhension pratique des principes fondamentaux de thermochimie.

Dans un premier temps, on trouve une enthalpie de dissolution moyenne pour le nitrate de potassium KNO₃ de $\Delta_{\text{diss}} H^{\circ} = 29,81 \pm 2,98$ kJ/mol, indiquant un processus endothermique. Toutefois, cette valeur était en deçà de celle calculée à partir des enthalpies tabulées, soulignant des limitations dans notre approche. Nous avons identifié que notre calorimètre, initialement considéré comme adiabatique, ne l'était pas réellement, ce qui a nécessité la prise en compte de sa capacité calorifique dans nos calculs. Après correction, nous avons obtenu une enthalpie de dissolution corrigée de $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{corrigé}}^{\circ} = 37,31 \pm 3,87$ kJ/mol, se rapprochant davantage de la valeur tabulée.

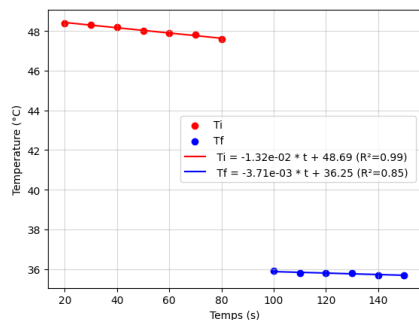
En considérant la capacité calorifique de notre calorimètre, nous avons obtenu des valeurs corrigées plus précises, soulignant l'importance de prendre en compte les aspects techniques dans de telles expériences. Cependant, on a vu que incertitudes persistaient, mettant en évidence la complexité de certaines mesures.

Il serait intéressant d'étudier l'effet de la dilution sur l'enthalpie de dissolution. En effet, lors de notre détermination expérimentale de $\Delta_{\text{diss}} H^{\circ}$, on suppose que m_{eau} et m_{solide} ne sont en fait que de l'eau, d'où la seul apparition de $C_{\text{p,eau}}$ dans l'équation : $Q_{\text{cédée ou captée par la solution}} = (m_{\text{eau}} + m_{\text{solide}}) \cdot C_{\text{p,eau}} \cdot \Delta T$. On peut effectivement faire cette approximation car $n_{\text{solide}} \ll n_{\text{eau}}$. En variant les concentrations des composés, nous pourrions explorer dans quelle mesure notre approximation actuelle reste valide. On pourrait imaginer un protocole avec plusieurs expérience où l'on ferait varier la concentration des composés. Cette approche permettrait d'étudier plus en détail les mécanismes impliqués dans la dissolution, tout en permettant de valider les approximations couramment utilisées en thermochimie.

1. On décide également de ne pas prendre en compte les valeurs de NaOH, l'incertitude est très grande devant toutes les autres, et sa "distance" aussi.

6 Annexe

Expérience II.



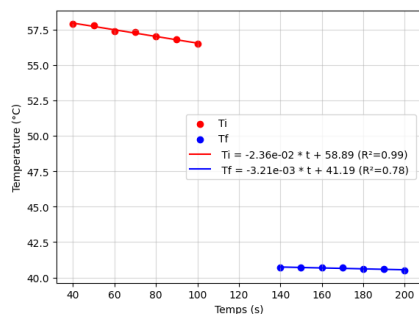
$$t = 90''$$

$$T_{\text{ambient}} = 21,4^{\circ}\text{C} = 294,55\text{ K}$$

$$T_{\text{chaud}} = 47,50^{\circ}\text{C} = 320,65\text{ K}$$

$$T_{\text{final}} = 35,91^{\circ}\text{C} = 309,06\text{ K}$$

Expérience III.



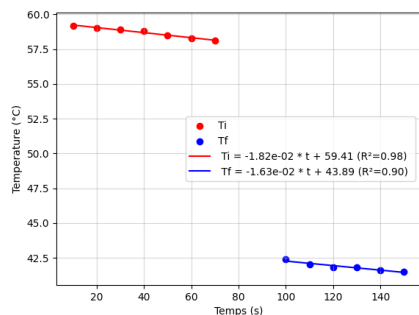
$$t = 130''$$

$$T_{\text{ambient}} = 22,3^{\circ}\text{C} = 295,45\text{ K}$$

$$T_{\text{chaud}} = 55,83^{\circ}\text{C} = 328,98\text{ K}$$

$$T_{\text{final}} = 40,67^{\circ}\text{C} = 313,92\text{ K}$$

Expérience VI.



$$t = 100''$$

$$T_{\text{ambient}} = 22,2^{\circ}\text{C} = 295,35\text{ K}$$

$$T_{\text{chaud}} = 57,59^{\circ}\text{C} = 330,74\text{ K}$$

$$T_{\text{final}} = 42,26^{\circ}\text{C} = 315,41\text{ K}$$

Références

- [1] John R. RUMBLE. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 100th. Taylor & Francis, 2019.
- [2] S. TANIEWSKI-OSINSKA, B. PIESTRZYNSKA et R. LOGWINIENKO. In : *Can. J. Chem.* 58, 1584 (1980).