

Un exemple d'autocatalyse équilibrée : l'oxydation de la [tris(1,10-phénanthroline)] ferreuse par l'acide nitrique

par M.-H. DENIEL, D. LAVABRE, J.-C. MICHEAU
URA 470 - Université Paul Sabatier - 31062 Toulouse
et G. LEVY
IUFM - Site de Rangueil - 31077 Toulouse

1. INTRODUCTION

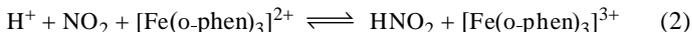
L'étude de la réaction d'oxydo-réduction entre la tris(1,10-phénanthroline) ferreuse (ou ferroïne) et l'acide nitrique permet d'illustrer certains aspects importants comme les notions d'équilibre, d'autocatalyse et d'équations stœchiométriques.

Un mécanisme simplifié, composé de deux équilibres a été proposé par les auteurs qui l'ont découverte, BAZSA et LENGYEL [1, 2]. Cette réaction sera donc appelée dans la suite de cet article : «réaction BL».

L'équilibre (1) correspond, de gauche à droite, à la médiamutation de l'azote ($N^{III} + N^V \rightarrow 2N^{IV}$) et, de droite à gauche, à la dismutation du dioxyde d'azote en acides nitreux et nitrique :



L'équilibre (2) correspond de gauche à droite, à l'oxydation de la ferroïne (Fe^{II}) en ferriïne (Fe^{III}) par le dioxyde d'azote et, de droite à gauche, à la réduction de la ferriïne en ferroïne par l'acide nitreux :



Avant de présenter les résultats obtenus au cours de l'étude expérimentale, nous allons procéder à quelques rappels.

2. RAPPELS

2.1. Le couple ferriine (Fe^{III}) / ferroïne (Fe^{II})

La ferroïne $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ est un complexe de structure octaédrique obtenu par complexation du Fe^{II} avec trois molécules de 1,10-phénanthroline.

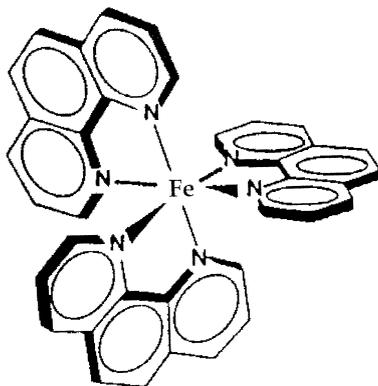
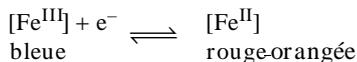


Figure 1 : Structure de la [tris(1,10-phénanthroline)] ferreuse.

La forme réduite (ferroïne) appelée par la suite $[\text{Fe}^{\text{II}}]$ est rouge-orangée, la forme oxydée (ferriine ou $[\text{Fe}^{\text{III}}]$) est bleue. On a :



Le changement de coloration (rouge-bleu) permet donc de visualiser l'évolution du potentiel redox. Le potentiel redox standard $E^0(\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}})$ est de 1,06 V [3]. Cette valeur étant voisine de celle des différents couples redox de l'azote intervenant dans la réaction BL ($E^0\text{NO}_3^-/\text{NO}_2 = 0,77$ V et $E^0\text{NO}_2/\text{HNO}_2 = 1,09$ V), on peut s'attendre à ce que la réaction BL puisse être facilement réalisée dans un sens ou dans l'autre.

2.2. Réactions autocatalytiques

Une réaction est dite autocatalytique si elle produit elle-même son propre catalyseur, le modèle cinétique le plus simple est :



où A est le substrat réactif et B l'autocatalyseur.

Sa vitesse est $v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$. Au départ, lorsque la concentration en B est faible, v_1 est faible (bien que [A] soit grand), on observe alors une **période d'induction**. Puis, au fur et à mesure que la réaction se produit, [B] augmente et v_1 aussi, le maximum de vitesse correspond au maximum du produit $[A] \times [B]$ soit $[A] = [B]$. On dit que la cinétique est non-monotone.

La figure 2 montre l'évolution de [A] au cours d'une réaction autocatalytique en fonction de la concentration initiale d'autocatalyseur $[B]_0$.

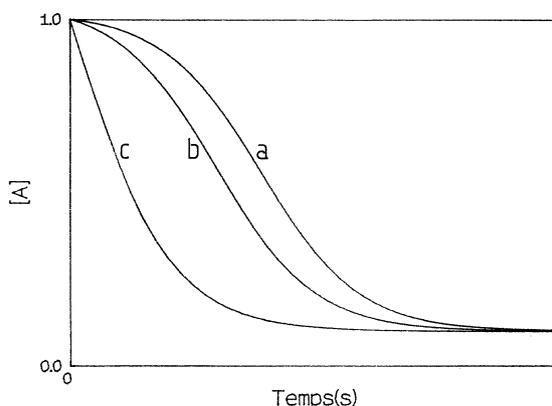


Figure 2 : (a) : Évolution non-monotone d'une réaction autocatalytique : la période d'induction (dont la durée dépend de $[B]_0$) est suivie d'une accélération, puis d'un ralentissement (évolution sigmoïde) ;

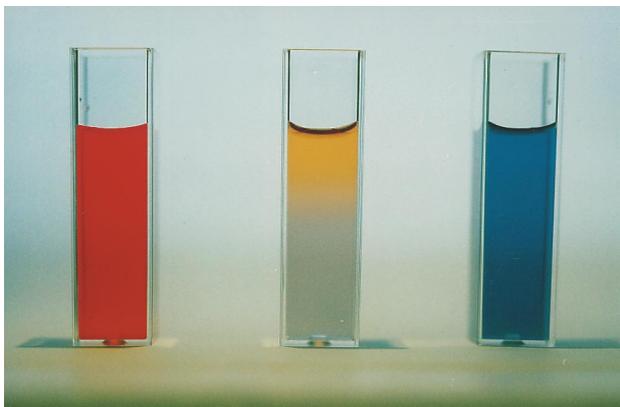
(b) et (c) : Effet de la concentration initiale $[B]_0$ sur la période d'induction. Notez sa réduction, puis sa disparition en fonction de la quantité de B ajoutée au départ.

(a) : $[B]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (b) : $[B]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) : $[B]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans la réalité, l'autocatalyse a souvent pour origine des schémas cinétiques plus complexes : on parle alors de processus autocatalytiques. Un exemple bien connu est la réaction $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ qui a déjà fait l'objet d'un article récent dans ce bulletin [4].

3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'OXYDATION DE LA FERROÏNE PAR L'ACIDE NITRIQUE

La réaction BL est facile à réaliser (voir partie expérimentale) et le changement de coloration (rouge-bleu) permet de suivre son évolution.



Photographie 1 : Évolution de la réaction ferroïne/acide nitrique (réaction BL) ; (a) : solution rouge de ferroïne, (b) : solution en cours de réaction ; notez la présence d'un front correspondant à la propagation de l'autocatalyse (ici en milieu non agité), (c) : solution bleue de ferriïne.

3.1. Évolution du spectre

La réaction BL a été étudiée par spectroscopie UV/visible dans la fenêtre d'absorption du couple ferriïne/ferroïne soit 350-750 nm.

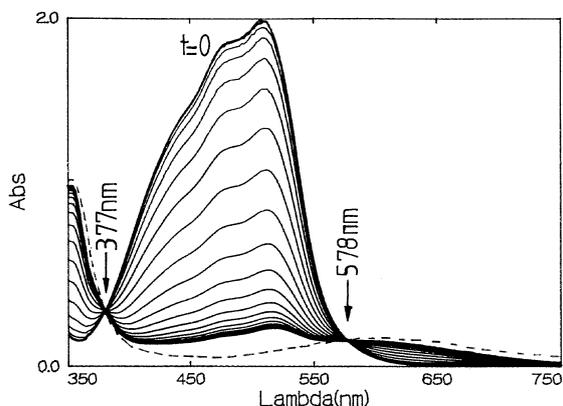


Figure 3 : Évolution temporelle du spectre d'absorption au cours de la réaction BL. Le spectre initial ($t = 0$) est celui de la ferroïne ($\lambda_{\max} = 508 \text{ nm}$, $\epsilon = 12000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), le spectre en pointillé est celui de la ferriïne ($\lambda_{\max} = 604 \text{ nm}$, $\epsilon = 290 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). L'évolution se stabilise dans une position intermédiaire (équilibre). Noter la présence de deux points isosbestiques à 377 nm et à 578 nm.

3.2. Analyse des points isosbestiques

Aux points isosbestiques, on a :

$$\varepsilon_{[\text{Fe}^{\text{II}}]} = \varepsilon_{[\text{Fe}^{\text{III}}]} \quad (3)$$

d'où, en supposant que le trajet optique $l = 1 \text{ cm}$:

$$\begin{aligned} \text{Abs}_{\text{isos}} &= \left(\varepsilon_{[\text{Fe}^{\text{II}}]} \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}] + \varepsilon_{[\text{Fe}^{\text{III}}]} \cdot [\text{Fe}^{\text{III}}] \right) \\ &= \varepsilon_{[\text{Fe}^{\text{II}}]} \cdot \left([\text{Fe}^{\text{II}}] + [\text{Fe}^{\text{III}}] \right) = \text{cste} \end{aligned}$$

et :

$$[\text{Fe}^{\text{II}}] + [\text{Fe}^{\text{III}}] = [\text{Fe}^{\text{II}}]_0 \quad (4)$$

Cette équation de bilan-matière est vérifiée tout au long du déroulement de la réaction ; elle montre qu'aucune espèce intermédiaire (absorbante ou non et contenant du fer, autre que la ferroïne (Fe^{II}) et la ferrine (Fe^{III})) ne s'accumule en quantité appréciable au cours de la réaction.

3.3. Suivi spectroscopique de la réaction

Pour toute longueur d'onde différente de celles des points isosbestiques, on peut écrire :

$$\text{Abs}_t = \left(\varepsilon_{[\text{Fe}^{\text{III}}]} \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}] + (\varepsilon_{[\text{Fe}^{\text{II}}]} - \varepsilon_{[\text{Fe}^{\text{III}}]}) \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}]_t \right) \quad (5)$$

et relier ainsi l'absorbance Abs_t à la concentration courante de la ferroïne $[\text{Fe}^{\text{II}}]_t$. On peut définir :

- L'absorbance initiale :

$$\text{Abs}_0 = \varepsilon_{[\text{Fe}^{\text{II}}]} \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}]_0 \quad (6)$$

- L'absorbance 100 % : c'est l'absorbance qui serait observée si 100 % du $[\text{Fe}^{\text{II}}]$ était transformé en $[\text{Fe}^{\text{III}}]$ (cette absorbance n'est jamais atteinte, car la réaction est équilibrée) :

$$\text{Abs}_{100\%} = \varepsilon_{[\text{Fe}^{\text{III}}]} \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}]_0 \quad (7)$$

En combinant les expressions (5), (6) et (7), on obtient la relation (8) qui donne l'évolution du rapport $[\text{Fe}^{\text{II}}]_t/[\text{Fe}^{\text{II}}]_0$ en fonction de l'évolution de l'absorbance :

$$[\text{Fe}^{\text{II}}]_t/[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = (\text{Abs}_t - \text{Abs}_{100\%}) / (\text{Abs}_0 - \text{Abs}_{100\%}) \quad (8)$$

Ce rapport ne dépend pas de la longueur d'onde d'observation. L'information cinétique que l'on peut extraire à partir de l'évolution du spectre global est donc la même à toutes les longueurs d'onde. Il suffit de considérer l'évolution du maximum d'absorption de la ferroïne à 508 nm. On notera la présence d'une période d'induction et la forme sigmoïde de la courbe. On peut caractériser globalement la cinétique par son temps de demi-réaction : $t_{1/2}$, qui est une estimation de la durée de la période d'induction, la vitesse maximale étant sensiblement toujours la même.

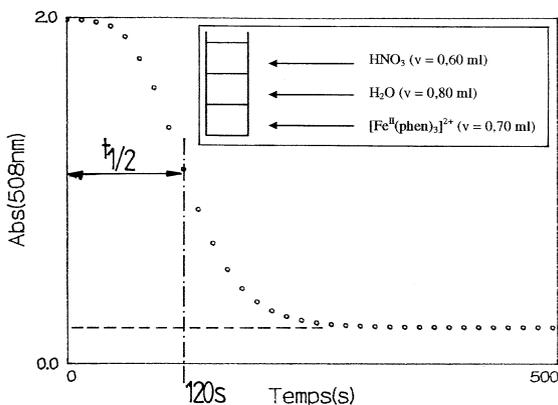


Figure 4 : Cinétique de la réaction ferroïne/acide nitrique observée à 508 nm : ($t_{1/2} = 120$ s). L'encart représente l'ordre d'addition des réactifs.

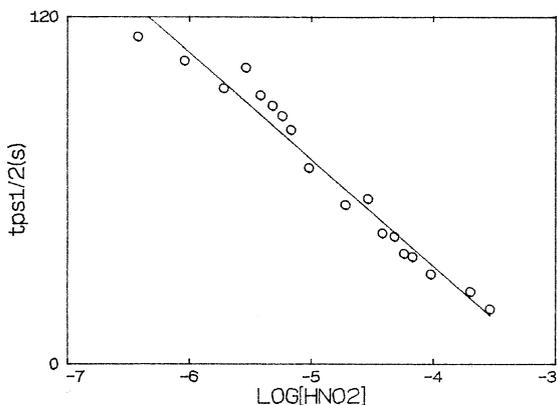


Figure 5 : Représentation graphique du temps de demi-réaction du système ferroïne/acide nitrique en fonction de $\log_{10}[\text{HNO}_2]_0$.

3.4. Influence de la concentration initiale en acide nitreux

En faisant varier $[\text{HNO}_2]_0$ et en maintenant constantes $[\text{ferroïne}]_0$ et $[\text{HNO}_3]_0$, on peut établir une relation expérimentale quasi-linéaire entre le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le logarithme décimal de $[\text{HNO}_2]_0$. Cette courbe d'étalonnage montre l'extrême sensibilité de la réaction à des concentrations très faibles en nitrites. Dans de bonnes conditions de laboratoire, la détection de quelques dizaines de nanogrammes de nitrite est possible [5].

3.5. Mise en évidence des équilibres

Le sens de déroulement de la réaction BL est facilement renversable : on peut partir, soit de la ferroïne, soit de la ferriïne, on aboutit toujours à la même position d'équilibre caractérisée par un rapport $[\text{Fe}^{\text{II}}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ qui ne dépend pas du chemin cinétique suivi. Pour le montrer, il suffit de réaliser deux expériences en changeant l'ordre d'introduction des réactifs, mais en s'arrangeant pour se placer dans les mêmes conditions de concentrations ; on obtient alors deux cinétiques complètement différentes mais qui évoluent vers la même position d'équilibre.

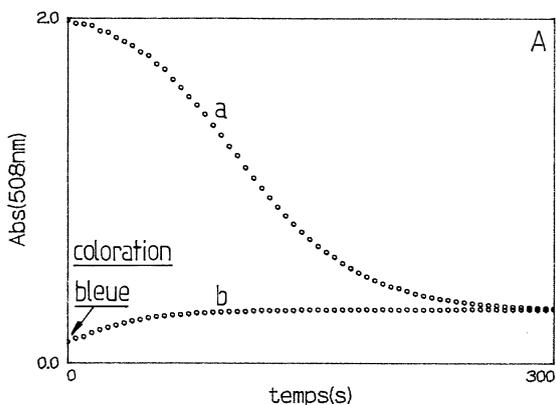


Figure 6 : A : Évolutions de la réaction BL vers la même position d'équilibre (courbes (a) et (b)). Le mode opératoire pour la courbe (a) est celui présenté dans l'encart de la figure 4.

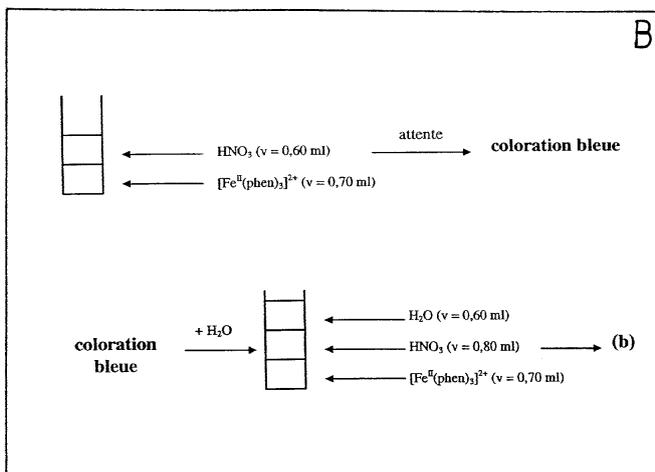


Figure 6 : B : Mode opératoire pour la courbe (b). Notez l'inversion dans l'ordre d'introduction de l'eau et de l'acide nitrique.

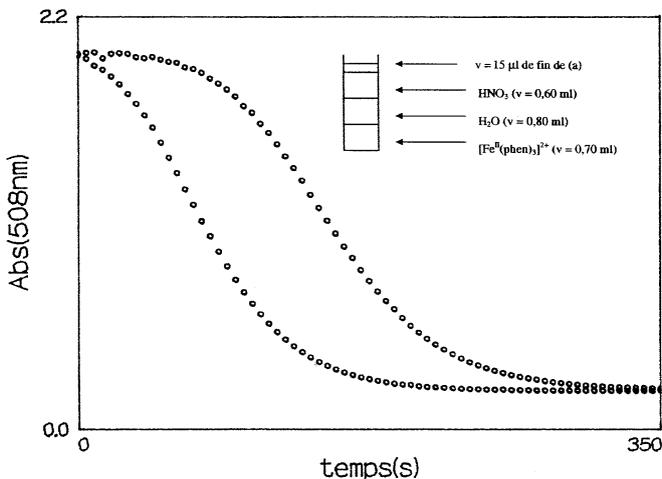


Figure 7 : (a) : Évolution sigmoïde de la réaction BL. (b) : Diminution notable de la période d'induction après l'addition de 15 µl de solution finale de (a) dans le mélange initial. Le mode opératoire destiné à produire la relaxation b est présenté dans l'encart.

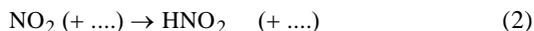
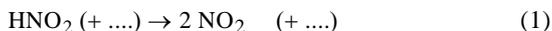
3.6. Démonstration de la présence d'un processus autocatalytiqu

L'aspect sigmoïde de la courbe cinétique (figure 4) suggère fortement un caractère autocatalytique. Cette propriété est confirmée par l'addition d'une petite quantité de solution finale provenant d'une première réaction qui a pour effet d'en accélérer une nouvelle. Selon la quantité ajoutée, on peut constater la diminution, voire la disparition de la période d'induction.

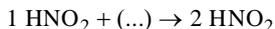
Ce résultat montre qu'il s'est formé au cours de la première réaction (a) un ou plusieurs produits capables de diminuer la durée de la période d'induction de la seconde réaction (b). Ce ou ces produits sont en fait des autocatalyseurs puisqu'ils sont formés par la réaction elle-même.

La détermination de la nature des espèces autocatalytiques mérite une attention particulière.

En considérant le mécanisme BL, on constate que les espèces NO_2 et HNO_2 interviennent simultanément dans les deux équilibres (1) et (2). Lors du déroulement du processus autocatalytique, les équilibres (1) et (2) se déplacent de la gauche vers la droite et peuvent s'écrire schématiquement :



Si on considère d'abord l'équilibre (1), on constate qu'il transforme une mole de HNO_2 en deux moles de NO_2 qui sont ensuite transformées en deux moles de HNO_2 par (2), d'où globalement :



HNO_2 joue le rôle d'autocatalyseur, ce qui est en accord avec les résultats de la figure 5.

D'un autre côté, si on considère d'abord l'équilibre (2), on constate qu'une mole de NO_2 se transforme en une molécule de HNO_2 qui sera ensuite transformée en deux moles de NO_2 par (1), d'où globalement :



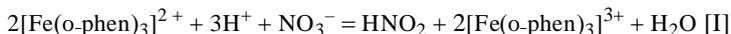
NO_2 joue donc aussi le rôle d'autocatalyseur. Ce fait n'était pas évident a priori. Cependant si on fait barboter du NO_2 gazeux, on constate bien une diminution de la période d'induction.

Au contraire, dans les conditions où la réaction se déroule en sens inverse, on a toujours : $2\text{X} \rightarrow 1\text{X}$ (avec $\text{X} = \text{NO}_2$ ou HNO_2) ce qui n'induit aucun caractère autocatalytique ; c'est ce que l'on observe expérimentalement.

3.7. Bilan de la réaction BL

Le mécanisme réactionnel de BL ne peut pas se résumer à une équation stœchiométrique unique. L'élimination, soit de NO_2 , soit de HNO_2 , en vue de l'établissement d'une équation stœchiométrique conduit en fait à deux équations stœchiométriques différentes :

- *Élimination de $\text{NO}_2 \rightarrow$ équation stœchiométrique [I] :*



- *Élimination de $\text{HNO}_2 \rightarrow$ équation stœchiométrique [II] :*



Ces deux équations stœchiométriques participent au bilan de la réaction. D'ailleurs, en utilisant les constantes de vitesse de BL, il est possible de simuler numériquement le comportement dynamique de cette réaction et de montrer qu'il se forme du NO_2 en continu et que sa concentration à l'équilibre, $[\text{NO}_2]_{\text{final}}$, n'est pas nulle. Bien que le rapport $[\text{NO}_2]_{\text{final}}/[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{formé}}$ soit généralement inférieur à 1 %, on ne doit pas négliger pour autant la participation de l'équation stœchiométrique [II] compte tenu du caractère autocatalytique de la réaction. Lors de l'expérience de rajout (voir figure 7), on constate que le produit final possède un pouvoir catalytique supérieur à celui de HNO_2 pur ; ce phénomène pourrait être dû à l'effet de NO_2 . Les simulations numériques montrent bien que le rapport $[\text{HNO}_2]_{\text{formé}}/[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{formé}}$ est voisin de la valeur 0,5 attendue selon l'équation stœchiométrique [I] tout en restant toujours très légèrement inférieur à cause de la participation de l'équation stœchiométrique [II]. Elles confirment également qu'à la fois NO_2 et HNO_2 sont des autocatalyseurs de la réaction, l'effet autocatalytique de HNO_2 étant environ deux fois plus important que celui de NO_2 .

4. CONCLUSION

La réaction BL présente finalement une grande richesse pédagogique. Indépendamment du fait qu'elle soit facile à mettre en œuvre et à suivre par spectroscopie UV/visible, son étude permet d'illustrer un certain nombre d'aspects de la thermodynamique, de la cinétique et de la manipulation des équations stœchiométriques.

Bien que l'évolution spectrale du système soit simple, les différents résultats expérimentaux que nous avons présentés permettent de mettre en évidence des aspects dynamiques particulièrement intéressants. Contrairement à une réaction autocatalytique élémentaire, l'autocatalyseur n'est pas constitué d'une seule espèce, mais de deux en équilibre : HNO_2 et NO_2 .

De plus, il est possible d'écrire pour cette réaction, deux équations stœchiométriques différentes qui participent toutes les deux au bilan. Ce dernier point est important, car l'équation stœchiométrique unique est considérée le plus souvent comme la règle générale ; d'ailleurs BAZSA et LENGYEL ne donnent que l'équation stœchiométrique [I] qu'ils présentent comme le bilan de la réaction. Nos résultats montrent que ce n'est pas juste et que si la réaction mise en jeu est suffisamment complexe, la notion d'équation stœchiométrique unique est fautive [6]. La simulation numérique du comportement cinétique de la réaction s'avère, dans ce cas, être un outil particulièrement appréciable.

Les deux équilibres (1) et (2) peuvent toutefois être considérés comme un modèle semi-quantitatif acceptable pour décrire le mécanisme de cette réaction. Les valeurs des pK issues des données cinétiques de BAZSA et LENGYEL sont relativement raisonnables lorsqu'on les compare à celles que l'on peut calculer à partir des potentiels standards (voir partie expérimentale). On a : $pK_{1BL} = 8,8$ et $pK_{1(pot)} = 5,3$; $pK_{2BL} = -3,3$ et $pK_{2(pot)} = -0,5$. Il serait cependant possible d'améliorer le modèle en introduisant la participation éventuelle d'autres processus (comme l'équilibre de dimérisation : $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$) ou d'autres intermédiaires réactionnels (comme NO). Des travaux sont actuellement en cours pour tester la validité de ces hypothèses.

5. PARTIE EXPÉRIMENTALE

5.1. Préparation des solutions

Toutes les solutions mères sont préparées à partir des produits commerciaux (HNO_3 , (52.5 %) ; ferroïne 0.025 mol.L^{-1} ; NaNO_2) : $[\text{HNO}_3]_{\text{mère}} = 6,6 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}_{\text{mère}} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_2] = 2 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Les différents volumes nécessaires à la réalisation des expériences sont indiqués sur les figures.

Ces produits sont dissous dans de l'eau bidistillée.

5.2. Réalisation d'une expérience dans le sens : $[\text{Fe}^{\text{II}}] \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}]$

On ajoute séparément les trois réactifs dans la cuve dans l'ordre suivant :

- i) $[\text{Fe}^{\text{II}}]$,
- ii) H_2O ,
- iii) HNO_3 .

Pour faire varier la concentration initiale en HNO_2 , H_2O est remplacé par une solution de nitrite : dans ce cas les additions ii) et iii) sont réalisées simultanément.

5.3. Réalisation d'une expérience dans le sens : $[\text{Fe}^{\text{III}}] \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}]$

On ajoute séparément :

- i) $[\text{Fe}^{\text{II}}]$,
- ii) HNO_3

et on attend que le $[\text{Fe}^{\text{III}}]$ apparaisse (coloration bleue intense) ; on ajoute ensuite H_2O et le système relaxe alors vers une coloration intermédiaire ($[\text{Fe}^{\text{III}}] \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}]$).

5.4. Préparation de NO_2 gazeux

NO_2 gazeux est obtenu par réaction entre de l'acide nitrique chauffé et des copeaux de cuivre ; il se produit un dégagement de vapeurs rousses que l'on récupère dans une seringue à gaz.

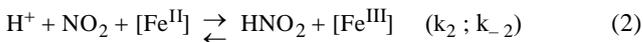
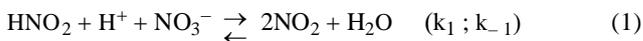
5.5. Enregistrement des cinétiques

Les cinétiques sont enregistrées à 508 nm à l'aide d'un spectrophotomètre à barrettes de diodes HP 8451 équipé d'un système de régulation thermique permettant de maintenir une température constante : les expériences sont réalisées à 25°C. Les solutions, contenues dans des cuves en quartz (volume total = 2 mL), sont agitées en permanence à l'aide d'un barreau aimanté ; la qualité de l'agitation est très importante, sinon les réactions autocatalytiques développent des fronts de propagation (voir photo 1).

Remarque : il est possible de réaliser la réaction sans agitation continue ; pour cela, on procède au préalable à une agitation manuelle après addition de tous les réactifs et avant l'enregistrement de la cinétique. Cependant, dans ce cas, on n'est pas sûr qu'il n'y ait pas formation d'un front qui gêne le déroulement de la cinétique.

5.6. Simulations numériques

Le modèle est écrit à partir des équations différentielles issues du mécanisme BL :



$$v_1 = k_1 [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] [\text{NO}_3^-] ; v_{-1} = k_{-1} [\text{NO}_2]^2$$

$$v_2 = k_2 [\text{H}^+] [\text{NO}_2] [\text{Fe}^{\text{II}}] ; v_{-2} = k_{-2} [\text{HNO}_2] [\text{Fe}^{\text{III}}]$$

$$d[\text{HNO}_2]/dt = -v_1 + v_{-1} + v_2 - v_{-2}$$

$$d[\text{H}^+]/dt = -v_1 + v_{-1} - v_2 + v_{-2}$$

$$d[\text{NO}_3^-]/dt = -v_1 + v_{-1}$$

$$d[\text{NO}_2]/dt = 2v_1 - 2v_{-1} - v_2 + v_{-2}$$

$$d[\text{H}_2\text{O}]/dt = v_1 - v_{-1}$$

$$d[\text{Fe}^{\text{II}}]/dt = -v_2 + v_{-2} = -d[\text{Fe}^{\text{III}}]/dt$$

Ces équations sont intégrées à l'aide d'un algorithme «semi-implicit Runge Kutta» [7] en utilisant comme valeurs initiales de l'intégration,

les concentrations initiales des différentes espèces et comme constantes de vitesse celles de BAZSA et LENGYEL [8].

$$k_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} ; k_{-1} = 1 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 4 \cdot 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} ; k_{-2} = 2 \cdot 10^1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

5.7. Calcul des pK

a - A partir des potentiels standards

On a : $pK = (n_1 n_2 / 0,06) (E_2^0 - E_1^0)$ à 298°K, n_1 et n_2 étant les nombres d'électrons échangés dans les couples E_1^0 et E_2^0 .

b - A partir des constantes de vitesse

$$pK_1 = \log (k_{-1} / k_1 [\text{H}_2\text{O}]) \quad pK_2 = \log (k_{-2} / k_2 [\text{H}^+])$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. LENGYEL, T. BARNA et G. BAZSA, J. Chem. Soc. Farad. Trans 1, 1988, 84(1), p. 229-236.
- [2] G. BAZSA, I. LENGYEL, W. LINERT, J. Chem. Soc. Farad. Trans 1, 1989 85(10), p. 3273-3279.
- [3] Tables de Chimie, J. TONNEAU, de Boeck Université, (1991) p. 50, ISBN 2-8041-1494-5.
- [4] V. PIMENTA, D. LAVABRE, G. LEVY et J.-C. MICHEAU, B.U.P. n° 768, 1994, 88(11), p. 1625-1643.
- [5] Z. ZHU, Z. GU, The analyst, 1993, 118, p. 105-108.
- [6] C. VIDAL et H. LEMARCHAND, La Réaction Créatrice, 1988, Hermann (Paris) ISBN 2 7056 60771.
- [7] P. KAPS and P. RENTROP, Comput. Chem. Eng. 8(6), 393-6, 1984.
- [8] G. BAZSA, I.P. NAGY and I. LENGYEL, J. Chem. Educ., 1991, 68(10), 863-8.