

CALORIMETRÍA ADIABÁTICA Y SUS APLICACIONES

José. Eli E. González D.¹, Leonel Lira Cortés², Álvaro Sánchez Rodríguez.¹

¹Instituto Tecnológico de Celaya

Av. Tecnológico y A. García Cubas S/N, C.P. 38010, Celaya, Gto.

jeegd@hotmail.com, asanchez@itc.mx

²Centro Nacional de Metrología

División de Termometría/Área de Metrología Eléctrica.

km 4.5 Carretera a Los Cués, Municipio El Marqués, C.P. 76246 Querétaro, México.

Tel. (01442) 2 11 05 00 ext. 3414 y 3416, llira@cenam.mx

Resumen: Se presenta un panorama general de las principales técnicas calorimétricas para la determinación de diferentes propiedades termodinámicas, una breve descripción de algunas de éstas, y una pequeña discusión de la selección del método más adecuado para la determinación de capacidad calorífica. Resultado de la selección se enuncia el fundamento de la calorimetría adiabática se describen las partes principales del calorímetro adiabático, los métodos bajo los cuales opera, así como sus aplicaciones en diferentes disciplinas.

1. INTRODUCCION

La calorimetría estudia el intercambio de calor, en diferentes procesos, mediante un instrumento denominado calorímetro, que mide el cambio de energía en un sistema al operar un proceso; que puede ser físico, químico o biológico.

El primer calorímetro para medir el calor, fue desarrollado en 1783 por Lavoisier y Laplace (Figura 1), midieron el cambio en el calor de un cuerpo caliente, para fundir una cantidad de hielo; se esperaba hasta que el cuerpo caliente estuviera a la temperatura del hielo, y después se determinaba la masa del hielo derretido [1].

La construcción de calorímetros ayuda a entender la ciencia de la energía y sus transformaciones, con un experimento simple se puede deducir el cambio de calor, pero implica el conocimiento de conceptos como; capacidad calorífica, entalpía, poder calorífico, potencia térmica, etc.

Los calorímetros se diseñan para determinar propiedades termodinámicas específicas; por ejemplo, existen calorímetros; de flujo, isoperbólico, adiabático y algunos indirectos como el método láser flash o el calorímetro fotoacústico.

Para seleccionar el adecuado para determinada propiedad es necesario conocer sus características principales y factores como medición absoluta o relativa, exactitud requerida.

En este trabajo se presentan diversas técnicas calorimétricas en forma muy general, posteriormente se presenta la calorimetría adiabática como la técnica para medir la capacidad calorífica de fluidos con una incertidumbre menor al 1 % en operación.

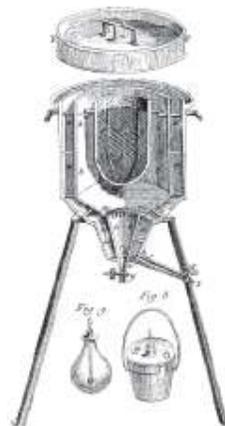


Fig. 1 Calorímetro de hielo utilizado por Lavoisier

2. TÉCNICAS CALORIMÉTRICAS.

Existen numerosas revisiones, libros y artículos, dedicados a la calorimetría y sus aplicaciones. En cuanto a técnicas calorimétricas se pueden mencionar la calorimetría; de combustión, de alta temperatura, de solución, láser flash, isotérmica, diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés), de inmersión, fotoacústica, de flujo, adiabática, isoperbólica, entre otras.

La *calorimetría de flujo* la desarrolló Callendar, esta consiste de un dispositivo para mover un gas en un recipiente a una rapidez constante, al adicionar cierta cantidad de calor se mide el incremento de temperatura en el fluido. Mientras la teoría es muy simple, el diseño y construcción del calorímetro de flujo de exactitud es complicado, y se debe cuidar los siguientes aspectos:

- 1) Reducir la fuga de calor debido a convección, conducción y radiación a un mínimo.

- 2) Asegurar la medición de un flujo constante.
- 3) Medición exacta de la temperatura del fluido.

La extensión a extrema presión y temperatura acentúa estos problemas y añade muchos más. Se realizan mediciones directas, no depende de ecuaciones de estado ó de capacidades caloríficas relativas de otros gases. Las correcciones debido a las fugas de calor se hacen fácilmente y son pequeñas. La exactitud es alta, y depende primordialmente del esfuerzo puesto en el diseño y construcción del aparato y el refinamiento de la técnica. Algunas características de estos calorímetros son:

- 1) Medición exacta de la rapidez de flujo constante;
- 2) Medición exacta de la cantidad de calor introducida al fluido con un calefactor;
- 3) Medición exacta del incremento de temperatura en el gas causado por la entrada de energía,
- 4) Diseño para evitar excesivas pérdidas de calor del gas fluyendo al medio ambiente y que permite correcciones exactas para las pérdidas [2].

Con respecto a la *calorimetría de volumen constante*, que es una técnica directa que se usa para medir el calor específico de líquidos y sólidos, la técnica de flujo constante tiene una ventaja sobresaliente. La capacidad calorífica del calorímetro no interviene en los cálculos de capacidad calorífica de la muestra. Esto hace el método de flujo adecuado para la medición de capacidad calorífica de gases ligeros bajo presión, donde las correcciones para la capacidad calorífica de un aparato de volumen constante podrían ser mas grandes comparadas a la del gas contenido.

Otros calorímetros en los cuales el recipiente calorimétrico está rodeado por un escudo a temperatura constante se designan, según el término acuñado por Kubaschewski y Hultgren [3], calorímetros *isoperbólicos*. '*Isoperibol*' es una palabra griega que significa 'ambiente constante' y éste término se usa para los calorímetros con temperatura constante del escudo [4]. En un calorímetro isoperbólico la temperatura en el recipiente exterior se mantiene constante a lo largo de todo el experimento.

Las condiciones de los efectos del calor son casi adiabáticas. Existen numerosos equipos de este tipo que se usan para medir el calor de combustión, el calor de solución, etc. [5]

Otra técnica muy utilizada es el *Differential scanning calorimetry* (DSC), equipo muy desarrollado y con numerosas aplicaciones. La técnica consiste en calentar dos recipientes a una rapidez constante de energía eléctrica que se

transforma en calor, por medio de calefactores independientes, uno de ellos contiene la muestra, el otro puede estar vacío o utilizar un material de referencia. Cuando inicia el calentamiento de los dos recipientes, la computadora graficará la diferencia en flujo de calor de los dos calefactores, contra la temperatura. Y a partir de la ecuación

$$\frac{\text{calor}}{\text{tiempo}} = \frac{q}{t} \Rightarrow \text{flujo de calor} \quad (1)$$

y

$$\frac{\text{incremento de temperatura}}{\text{tiempo}} = \frac{\Delta T}{t} \Rightarrow \text{razón de calentamiento} \quad (2)$$

La capacidad calorífica se puede calcular a partir de las ecuaciones (1) y (2) como

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = c_p \Rightarrow \text{capacidad calorífica} \quad (3)$$

El objetivo de algunos autores es incrementar la exactitud, a través de mejorar la calibración [6,7] usando materiales de referencia [8,9].

La *calorimetría fotoacústica* la cual es muy reciente [10], pero importante en la investigación de rápidas reacciones químicas. Su origen se remonta al primer reporte del efecto fotoacústico en 1880 cuando Bell escuchó el sonido generado por una muestra que se iluminó con la luz del sol [11]. Entre los instrumentos desarrollados se distinguen cuatro tipos: el clásico (PAC), el "transient grating method" (TG), el "thermal lens calorimetry" (TL) y el "beam deflection". La calorimetría clásica fotoacústica (PAC), se basa en la determinación de las características de amplitud y tiempo de una onda acústica iniciada por un pulso láser. La señal fotoacústica se mide en función del tiempo de liberación de calor de las reacciones de los reactivos intermediarios foto generadores.

En el *método láser flash* la difusividad térmica se puede calcular de la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{0.1388L^2}{t_{1/2}} \quad (4)$$

donde L es el espesor de la muestra, α es la difusividad térmica y $t_{1/2}$ es el tiempo a la mitad del incremento de temperatura entre la inicial y la máxima alcanzada por la muestra. La capacidad calorífica específica se puede calcular usando la

medición del incremento de temperatura de la muestra y el calor irradiado, de los datos de calibración realizados con anterioridad por el pulso del haz del láser y la intensidad del mismo.

$$c_p = \frac{aAq}{m\Delta T_m} \quad (5)$$

donde c_p es la capacidad calorífica específica, a es la absorptividad de la cara irradiada, A es el área de la superficie, q es la densidad de energía del pulso del láser, m es la masa del espécimen y ΔT_m es el valor máximo del incremento de temperatura.

Otra técnica es la *calorimetría adiabática* cuyo fundamento consiste en como su nombre lo indica, evitar la transferencia de calor desde el recipiente donde se introduce la muestra, a un recipiente exterior que rodea al anterior. Es decir, idealmente no existe intercambio de calor entre sus fronteras.

Las técnicas mencionadas miden la capacidad calorífica que es una propiedad de interés para el Centro Nacional de Metrología (CENAM). La medición debe realizarse con el más alto nivel de exactitud posible, para la evaluación de diferentes fluidos como refrigerantes, algunos combustibles, diesel, gas, e incluso de algunos alimentos como la leche. En base a lo anterior y después de un análisis entre algunas de las técnicas mencionadas se muestra una discusión para seleccionar la más apropiada.

Un calorímetro que opera bajo la técnica *Differential scanning calorimetry*, no es un método primario dado que requiere de un material de referencia.

Un calorímetro isoperbólico requiere de factores de corrección, además sus aplicaciones se basan en la medición de efectos exotérmicos (entalpías de solución, de reacción, calor generado por elementos radioactivos, calor de combustión, potencia y energía de láser entre otros).

Un calorímetro de flujo es sofisticado cuando se trabaja con gases debido a que se requiere de un gran número de partes como: vaporizadores, condensadores, válvulas, bomba para el movimiento del fluido, recipientes para el termostato, calorímetro, y un gran volumen del fluido.

Otros aspectos de importancia son el mantener un flujo constante, el cual complica aún más la técnica, el intervalo de temperatura y presión está limitado. Además de la misma manera que el calorímetro isoperbólico se requieren de factores de corrección.

Estos son los argumentos por lo que se seleccionó un calorímetro que opere bajo los principios de la calorimetría adiabática para la determinación de capacidad calorífica de fluidos.

3. CALORIMETRÍA ADIABÁTICA



Fig. 2 Esquema de un calorímetro adiabático

En un calorímetro adiabático la temperatura del escudo se mantiene lo más cerca posible a la temperatura de la celda para evitar la transferencia de calor, es decir establecer condiciones adiabáticas, ver figura 2.

El término adiabático se usa como una aproximación al modelo ideal, porque en la práctica un calorímetro no es adiabático, debido a la falta de control de los alrededores, el escudo y otras variables, que influyen al materializar el modelo.

Un calorímetro adiabático se acercará al modelo ideal y por lo tanto mejorará la exactitud si se reduce el calor que se intercambia entre la celda y sus alrededores. Esto se puede hacer por:

- 1) Minimizar la diferencia de temperatura entre el calorímetro y sus alrededores,
- 2) Minimizar los coeficientes de transferencia de calor (algunas veces llamado módulo de fugas), ó
- 3) Minimizar el tiempo para el intercambio de calor.

La determinación de las pérdidas de energía por fugas de calor es el factor, que limita severamente la exactitud. Se debe elegir entre mantener una fuga de calor significativa –pero calculable– ó esforzarse para eliminar las fugas de calor al punto en el cual sean insignificantes y puedan despreciarse [2].

3.1 Calorímetro

En la figura 3 se presenta un esquema simple de un calorímetro adiabático.

Las principales partes que lo conforman son:

- 1.-Un recipiente (celda) (5), la cual está integrada en un sistema de aislamiento mediante el cual se trata de evitar las pérdidas de calor.
- 2.- Un termómetro para medir los cambios de temperatura (7).

3.- Un calefactor (resistencia eléctrica conectada a una fuente controlable de tensión eléctrica) (3).

4.- Escudos, son los que permitirán operar el calorímetro en condiciones adiabáticas (4).

5.- Pantalla, para reducir las fugas de calor por radiación.

El sólido (6), cuya capacidad calorífica se determina se coloca en el recipiente (celda) (5), equipado con un calefactor (3) y un termómetro (7), el sistema está suspendido dentro de un recipiente evacuado.

Los calorímetros pueden funcionar de dos maneras diferentes:

a) La camisa exterior de la celda se mantiene a temperatura constante.

b) La temperatura de la camisa exterior se mantiene en todo momento lo más próxima posible a la del vaso calorimétrico o celda. Para conseguir esto, se usan calefactores auxiliares que regulan la temperatura de la o las camisas exteriores.

El conjunto se coloca dentro de un refrigerante adecuado, (2), que se encuentra en un recipiente Dewar (1).

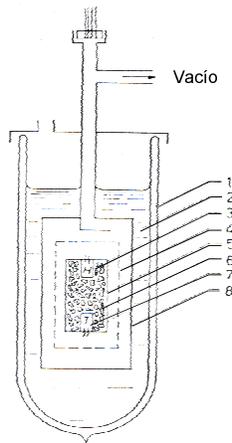


Fig. 3 Esquema de calorímetro. Se muestra (1) el recipiente Dewar; (2) el refrigerante, (3) el calefactor; (4) el escudo, (5) la celda, (6) la muestra, (7) el termómetro, (8) el recipiente evacuado.

Un factor a tener en cuenta al usar el calorímetro es la temperatura de fusión de algún material empleado para soldar, así como también la temperatura máxima de uso de barnices o pegamentos de los calefactores y termopares.

Si no se emplean estos materiales la respuesta es lenta y se dificulta el control del escudo adiabático [2].

Se debe evitar la oxidación de la celda, el escudo y las pantallas, en particular de estas últimas por que cambia su emisividad y por consiguiente el coeficiente de transferencia de calor.

3.2 Métodos de operación en calorimetría adiabática

En calorimetría adiabática se utilizan dos métodos de calentamiento, el continuo y el intermitente.

En el "Método de calentamiento continuo" el calorímetro y el escudo se calientan con energía constante y una vez que alcanzan la temperatura deseada se registran los valores. La energía se determina de mediciones simultáneas de tiempo y potencia. La división de esta energía por el incremento de temperatura da la capacidad calorífica del calorímetro y la muestra; la capacidad calorífica de la muestra se obtiene al restar la capacidad calorífica del calorímetro vacío. La principal ventaja de este método es que es más fácil controlar el escudo adiabático.

En el "Método de calentamiento intermitente" la temperatura de la celda y del escudo se mantiene a la misma temperatura bajo condiciones adiabáticas. Cuando la temperatura de la celda alcanza el equilibrio, entonces ésta se calienta con una cantidad de energía constante durante un intervalo de tiempo dado, para incrementar la temperatura. Se apaga el calefactor entonces, la temperatura se mide otra vez cuando los efectos transitorios del calentamiento se vuelven despreciables. La capacidad calorífica se puede determinar a partir de

$$c_p = \frac{Q}{m\Delta T} \quad (6)$$

donde

$$Q = IV\tau \quad (J) \quad (7)$$

Q es el calor suministrado, ΔT es la diferencia de temperatura (antes y después del incremento) y m es la masa, I , V , y τ son la corriente eléctrica, la tensión eléctrica y el tiempo de duración del calentamiento respectivamente. El control del escudo resulta difícil debido al cambio brusco de la demanda de energía y el fin del periodo de calentamiento.

El calentamiento intermitente es útil, en la determinación de la capacidad calorífica, sin embargo, cuando la muestra sufre transiciones, fusión o cuando un proceso es lento, se tienen que comparar ambos métodos, y evaluar cual es el más adecuado dependiendo de las sustancias. Éste tiene la ventaja que el punto de fusión y pureza de la muestra se pueden estimar, de la fusión fraccional.

En un calorímetro ideal sin potencia de entrada, no hay fuga de calor del calorímetro al escudo adiabático cuando la diferencia de temperatura es cero. En los calorímetros reales bajo estas condiciones existe un pequeño pero finito intercambio de calor el cual se llama “fuga de calor cero”, para distinguirlo del intercambio de calor debido a otras causas [2]. Existen dos posibles causas de la “fuga de calor cero” 1) la fuerza electromotriz parásita en el circuito de control del escudo, que causa que la temperatura sea ligeramente diferente a la de la celda, ó 2) la energía aplicada al escudo para mantener su temperatura por encima de la del medio ambiente, que fluye del calefactor del escudo a través de la superficie, donde se pierde al ambiente.

Una ventaja del método intermitente sobre el calentamiento continuo es que la “fuga de calor cero” se determina en cada experimento. Esta técnica tiene en cuenta las variaciones en la fuga de calor.

4. APLICACIONES DE LA CALORIMETRÍA ADIABÁTICA

La calorimetría adiabática, permite determinar propiedades como: la entropía, la temperatura de Debye, la densidad electrónica de estados, caracterizar transiciones de fase, y se considera como la mejor técnica para medir la capacidad calorífica (la cantidad de energía necesaria para incrementar la temperatura de una sustancia 1 K) a baja temperatura [12], debido a la simplicidad en la evaluación de dicha propiedad y a que se elimina la corrección por fugas de calor entre el calorímetro y sus alrededores. Entre otros campos posibles de aplicación se pueden mencionar el calor liberado; en reacciones químicas y en superconductores. A continuación se mencionan algunos ejemplos y aplicaciones.

La posibilidad de determinar los parámetros termodinámicos y cinéticos de un proceso químico (reacciones químicas como descomposición) ha atraído la atención de los ingenieros químicos con el fin de analizar, modelar, optimizar y simular los procesos de productos químicos con la ayuda de un calorímetro de reacción, ofreciendo la capacidad para medir temperatura, cambio de entalpía y cuantitativamente cambios de presión [13-18]. Barandiaran et al. [19] determinaron ciertos parámetros mediante la simulación de un proceso de co-polimerización de emulsión, usando datos de un calorímetro de reacción. Lahti et al. [20] han descrito y probado un calorímetro de polimerización en los procesos de polimerización. Se investigó la polimerización por radicales libres en un calorímetro cuasi-adiabático [21]. Un

importante número de transiciones como conductor-superconductor, metal-aislante, ferro eléctrico, etc. se llevan a cabo a baja temperatura y la calorimetría adiabática es la técnica más exacta para estudiarlas.

Matsuo y Yamamuro [22] analizaron varias transiciones en equilibrio y sin equilibrio. Un número de contribuciones tratan con mediciones de transiciones y capacidad calorífica para amplios intervalos de temperatura en nuevas sustancias [23-27].

La figura 4 muestra los resultados de las mediciones de capacidad calorífica isobárica de UFe_4Al_8 cerca de su transición magnética realizado con un nuevo calorímetro adiabático [12].

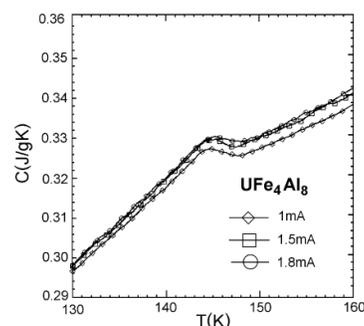


Fig. 4 Capacidad calorífica específica (C_p) de UFe_4Al_8 alrededor de su transición magnética medida en un calorímetro adiabático.

Wong et al. [28], utilizando un calorímetro adiabático muy sensible (con pasos de temperatura de $30 \mu K$, la resolución de la capacidad calorífica es $10^{-4} J/kg K$), investigaron el comportamiento crítico del helio superfluido confinado en cristales porosos de aerogel.

Ściesiński et al. [29] investigaron, con un calorímetro adiabático, las transiciones de fase entre diferentes modificaciones sólidas del ciclo-octanol con especial atención a la transición entre fases plásticas. Rachwalska [30] estudió, por calorimetría adiabática, transiciones de fase (fase metaestable \rightarrow fase estable) y presentó una descripción matemática para dichas transiciones.

La figura 5 presenta la capacidad calorífica molar isobárica y la entropía molar del iso-ciano-ciclohexano determinada a partir de mediciones calorimétricas adiabáticas en función de la temperatura [31, 32].

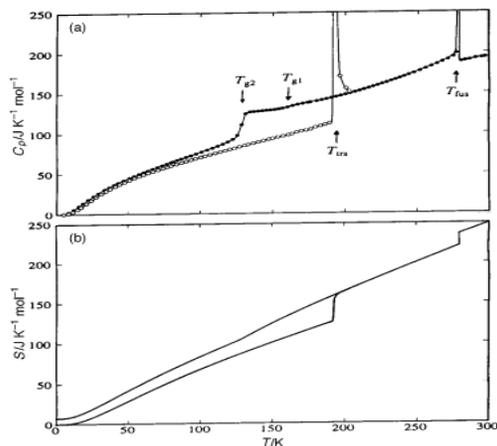


Fig. 5 Capacidad calorífica molar (a) y entropía (b) del iso-ciclo-hexano.

La capacidad calorífica a alta temperatura del fullereno C-60 se midió bajo la técnica Differential scanning calorimetry (285-640 K) y por calorimetría adiabática (99-310 K) [33].

Un nuevo criterio para evaluar la estabilidad térmica de vidrios basado en mediciones calorimétricas fue formulado por Cheng [34]. Suga y Oguni [35] describieron intentos de elucidación de materiales amorfos por calorimetría adiabática. Junod et al. [36] usaron su calorímetro adiabático de precisión, midieron la capacidad calorífica de un cristal simple de YBCO en la región de transición superconductor en un campo magnético de hasta 20 Tesla.

Putman y Boerio-Goates [37] establecieron funciones termodinámicas de la sacarosa en un intervalo de temperatura de 5 K a 342 K con el uso de un avanzado calorímetro adiabático. Estos son algunos de los avances tecnológicos e investigaciones en los que se involucra la calorimetría adiabática.

Sin embargo los calorímetros adiabáticos son instrumentos sofisticados y complicados y sólo pocos están actualmente funcionando en selectos laboratorios en el mundo entero [12].

Catarino y Bonafit [38], describieron un calorímetro simple para mediciones rápidas de capacidad calorífica de 15 K a 300 K. Otro calorímetro adiabático construido en el National Institute of Standard and Technology (NIST), se diseñó y adaptó para medir C_v de gases y líquidos comprimidos en el intervalo de temperatura de 250 K a 700 K, a presiones superiores a los 30 MPa [39].

5. CONCLUSIONES

Hay algunas otras áreas como la nuclear, y la radiación, donde también se usan calorímetros, pero no se reportaron por la especialización del tema.

Se presentaron algunas de las técnicas calorimétricas, sin embargo hay algunas otras como calorimetría de combustión, de conducción de calor, de absorción, entre otras que no se incluyeron, debido a que no cumplen con los requisitos para seleccionar una técnica que permita medir capacidad calorífica en fluidos, con alta exactitud y que posea la característica para desarrollar un aparato primario de medición.

La técnica seleccionada para medir la capacidad calorífica de fluidos a presión atmosférica y temperatura ambiente es la calorimetría adiabática. Ésta presenta dificultades técnicas de realización y actualmente existen operando instrumentos en algunos institutos nacionales, pero es más adecuada para medir con las exactitudes requeridas, del orden del 1%.

Para el desarrollo del calorímetro se realizará un estudio teórico de los procesos de transferencia de calor de los distintos elementos que forman el mismo para encontrar criterios de diseño que permitan evaluar los errores y determinar si se alcanzan los niveles de exactitud con que se requiere medir dicha propiedad.

REFERENCIAS

- [1] Hemminger, W. and Hohne G. *Calorimetry fundamentals and practice*. Ed. Verlag Chemie. Florida. (1984).
- [2] John P. McCullough y Donald W. Scott. *Experimental Thermodynamics Volume 1 Calorimetry of Non-reacting Systems*. International Union of Pure and Applied Chemistry 1968.
- [3] O. Kubaschewski and R. Hultgren, *Metalurgical and Alloy Thermochemistry, in Experimental Thermochemistry*, Vol. 2, ed. H. A. Skinner, New York, Interscience, 1962. p. 351
- [4] W. Zielenkiewicz. *Towards classification of calorimeters*. Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 91 (2008) 2, 663–671
- [5] Wojciech Zielenkiewicz. *Calorimetry Today*. Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland. *Pure&Appl. Chem.*, Vol. 61, No. 6, pp.

- 989-991, 1989. Printed in Great Britain. © 1989 IUPAC
- [6] J. A. Martins and J. J. C. Cruz-Pinto, *Thermochim. Acta*, 1999, 332, 179.
- [7] S. M. Sarge, G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga, W. Eysel and E. Gmelin, *Thermochim. Acta*, 2000, 361, 1.
- [8] R. Sabbah, X. W. An, J. S. Chickos, M. L. P. Leitao, M. V. Roux and L. A. Torres, *Thermochim. Acta*, 1999, 331, 93.
- [9] D. G. Archer and D. R. Kirklin, *Thermochim. Acta*, 2000, 347, 21.
- [10] R. M. Borges dos Santos, A. L. C. Lagoa and J. A. M. Simões, *J. Chem. Thermodyn.*, 1999, 31, 1483.
- [11] T. Autrey, N. Foster, D. Hopkins and J. Price, *Anal. Chim. Acta*, 2001, 434, 217.
- [12] Stanisław L. Randzio. *Recent developments in calorimetry*. Polish Academy of Sciences, Institute of Physical Chemistry, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224, 1998-2002 Warsaw, Poland.
- [13] J. M. Zaldivar, H. Hernández and C. Barcou, *Thermochim. Acta*, 1996, 289, 267.
- [14] R. N. Landau, *Thermochim. Acta*, 1996, 289, 101.
- [15] A. Tietze, I. Ludke and K. H. Reichert, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51, 3131.
- [16] N. Chohey, *Chem. Eng. New York*, 1996, 103, 33.
- [17] R. N. Landau and D. G. Blackmond, *Chem. Eng. Prog.*, 1994, 90, 43.
- [18] J. Wiss, *Thermochim. Acta*, 1995, 255, 9.
- [19] M. J. Barandiaran, L. Lopez de Arbina, J. C. de la Cal and J. M. Asu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 55, 1231.
- [20] M. Lahti, A. Avela and J. Seppälä, *Thermochim. Acta*, 1995, 262, 13, 33.
- [21] C. Mingguang and K. H. Reichert, *Polym. React. Eng.*, 1992—1993, 1, 145.
- [22] T. Matsuo and O. Yamamuro, *Thermochim. Acta*, 1999, 330, 155.
- [23] J. E. Callanan, R. D. Weir and E. F. Westrum, *J. Chem. Thermodyn.*, 1998, 30, 1483.
- [24] J. E. Callanan, R. D. Weir and E. F. Westrum, *J. Chem. Thermodyn.*, 2000, 32, 1131.
- [25] R. M. Varushchenko and A. I. Druzhinina, *J. Chem. Thermodyn.*, 1998, 30, 697.
- [26] S. Stølen, F. Grønwoold, H. O. Haakonsen, J. T. Sipowska and E. F. Westrum, *J. Chem. Thermodyn.*, 1998, 30, 117.
- [27] S. Stølen, H. B. Johnsen, R. Abe, T. Atake and T. Grande, *J. Chem. Thermodyn.*, 1999, 31, 465.
- [28] G. K. S. Wong, P. A. Crowell, H. A. Cho and J. D. Reppy, *Phys. Rev. B*, 1993, 48, 3858.
- [29] M. Rachwalska, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, 237, 151.
- [30] V. V. Diky, L. S. Zhura, A. G. Kabo, V. Y. Markov and G. J. Kabo, *Fullerene Sci. Technol.*, 2001, 9, 543.
- [31] I. Kishimoto, J.-J. Pinvidic, T. Matsuo and H. Suga, *Proc. Jpn. Acad.*, B, 1991, 67, 66.
- [32] J. Ścieszniński, J. Majer, T. Wasiutyński, E. Ściesznińska and J. Wójtowicz, *Phase Transit.*, 1995, 54, 15.
- [33] K. Cheng, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 8272.
- [34] H. Suga and M. Oguni, in *Chemical Thermodynamics*, ed. T. M. Letcher, Blackwell Science, London, 1999, pp. 227–237.
- [35] J. A. R. Cheda and E. F. Westrum, Jr., *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 2482.
- [36] A. Junod, E. Bonjour, R. Calemczuk, J. Y. Henry, J. Muller, G. Triscone and J. C. Vallier, *Physica C*, 1993, 211, 304.
- [37] R. L. Putman and J. Boerio-Goates, *J. Chem. Thermodyn.*, 1993, 25, 607.
- [38] I. Catarino and G. Bonfait, *Cryogenics*, 2000, 40, 425.
- [39] Joseph W. Magee et al. *High-Temperature Adiabatic Calorimeter for Constant-Volume Heat Capacity Measurements of Compressed Gases and Liquids*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. Enero-Febrero 1998. Volume 103. Number 1.