

## **PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES ISOMERES DE POSITION DE BENZENES DISUBSTITUES EN PHASE CONDENSEE**

P. BRET-DIBAT et A. LICHANOT

*Laboratoire de Chimie Structurale, UA 474, Centre Universitaire de Recherche Scientifique, Avenue de l'Université, 64000 Pau (France)*

(Reçu le 29 août 1988)

### **ABSTRACT**

The temperatures, standard enthalpies and entropies of fusion of all positional isomers of phenylenediamine, dihydroxybenzene and aminophenol were determined using microcalorimetry. Their various heat capacities were measured as a function of temperature and were compared with each other in the solid state. The increase in heat capacity on substitution of a hydrogen atom for an OH or NH<sub>2</sub> functional group has been determined.

### **RESUME**

Les températures, enthalpies et entropies standard de fusion des isomères de position des phénylènediamine, dihydroxybenzène et aminophénol ont été déterminées par microcalorimétrie. Les variations de leur capacité calorifique ont été paramétrées en fonction de la température et comparées à l'état solide. Les incréments de capacité calorifique correspondant à la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement fonctionnel OH, NH<sub>2</sub> ont été déterminés.

### **INTRODUCTION**

Les propriétés thermodynamiques du benzène et de quelques dérivés substitués ont fait l'objet de nombreux travaux tant en phases gazeuse que condensée. Toutefois, les isomères de position qui se caractérisent par des propriétés très voisines nécessitent, pour une comparaison précise de leur comportement, une étude globale et homogène conduite à partir de conditions expérimentales identiques.

C'est dans cet esprit et dans le but de mieux cerner l'importance relative des forces de cohésion cristalline que nous avons choisi d'étudier par

microcalorimétrie les isomères disubstitués du benzène caractérisés par l'existence de liaisons hydrogène à savoir: les phénylènediamine, dihydroxybenzène et aminophénol.

#### PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les produits utilisés sont des produits Fluka. Malgré leur degré de pureté supérieur à 99%, ils ont été recristallisés à partir de solutions d'alcool, d'éther et (ou) d'acétate d'éthyle.

Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un microcalorimètre DSC 111G de Setaram dont l'étalonnage par effet Joule donné sous la forme d'une courbe de sensibilité  $\sigma$  ( $\mu\text{V mW}^{-1}$ ) en fonction de la température, et fourni par le constructeur, est vérifié périodiquement. Les échantillons qui se présentent sous la forme de microcristaux sont introduits dans des cellules en acier inoxydable serties à l'aide d'un joint en aluminium. Le remplissage de la cellule correspond dans tous les cas à une masse d'échantillon voisine de 100 mg.

Les manipulations de fusion ont été faites sur une plage de température de  $30^\circ\text{C}$  encadrant la fusion. La vitesse de programmation en montée de température du calorimètre est de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Les déterminations de la capacité calorifique ont été conduites de  $-70^\circ\text{C}$  jusqu'à  $60^\circ\text{C}$  environ au dessus de la température de fusion de chaque composé par plage de  $80^\circ\text{C}$ . La méthode utilisée est la méthode étagée réputée pour sa meilleure précision; elle consiste à soumettre l'échantillon à une série de cycles (isotherme à  $T_i^\circ\text{C}$  pendant 400 s, montée en température à  $(T_i + 8)^\circ\text{C}$  pendant 240 s); la vitesse de montée en température est programmée à  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ . Un blanc est effectué dans les mêmes conditions avant l'étude de l'échantillon. Cette façon de procéder est justifiée à partir du meilleur compromis entre le temps de manipulation et l'obtention de signaux présentant un début de palier ce qui permet un calcul plus précis de leur surface. Le plus souvent une deuxième manipulation est effectuée décalée de la précédente d'un intervalle de 4 degrés.

La capacité calorifique molaire du composé est donnée pour la température de  $(T_i + 4)^\circ\text{C}$  par

$$C_{p,m}^\circ(T_i + 4) = \left( \frac{A/t}{\sigma} \right) \frac{M}{p} \frac{1}{v} \quad (1)$$

où  $A$  est la surface du signal (échantillon + blanc) en  $\text{V sec}$ ,  $t$  est le temps de montée en température (240 s),  $\sigma$  est la sensibilité du microcalorimètre à  $(T_i + 4)^\circ\text{C}$ ,  $M$  est la masse molaire du composé,  $p$  est la masse de l'échantillon, et  $v$  est la vitesse de montée en température ( $2^\circ\text{C min}^{-1}$ ).

Les manipulations sont pilotées automatiquement et les données traitées à l'aide d'un micro-ordinateur Hewlett-Packard type 86B.

## RESULTATS ET DISCUSSION

## Fusion

Dans le Tableau 1 sont résumées les valeurs obtenues des températures de fusion ou de transformation allotropique (résorcinol  $\alpha \rightarrow \beta$ ), des enthalpies et entropies standard de fusion. Ces valeurs résultent d'une moyenne effectuée à partir de trois manipulations différentes.

On remarquera qu'un échantillon de résorcinol subit la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  avant de fondre. De plus, si un échantillon ayant subi la fusion est repris une semaine après, la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  n'est plus observée; il reste donc sous la forme  $\beta$ .

En tenant compte de l'imprécision qui accompagne nos résultats, il convient de noter dans un premier temps le bon accord avec les données de la littérature pour les phénylènediamine [1-5], pour les dihydroxybenzène [1-3,6-14] et pour les aminophénol [1,10]. Cependant certaines divergences doivent être signalées; elles concernent plus particulièrement la température de fusion du *méta* phénylènediamine [1,4,5], l'enthalpie standard de fusion de l'*ortho* phénylènediamine [2], l'enthalpie standard de fusion du *méta* dihydroxybenzène (résorcinol) [11,14] et les entropies standards de fusion des *ortho* et *para* phénylènediamine et des aminophénols [1].

L'examen du tableau 1 autorise les commentaires suivants.

TABLEAU 1

Températures de fusion, enthalpies et entropies de fusion

	$T_{\text{fus}}$ (°C)	$-\Delta_{\text{fus}}H_m^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{fus}}S_m^\ominus$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>Phénylènediamine</b>			
<i>ortho</i>	100,7 ± 0.5	23,1 ± 0.3	62
<i>méta</i>	62,3 ± 0.4	15,4 ± 0.2	46
<i>para</i>	139,1 ± 0.5	21,7 ± 0.2	52(5)
<b>Dihydroxybenzène</b>			
<i>ortho</i>	103,7 ± 0.3	22,0 ± 0.2	58
<i>méta</i>	109,4 ± 0.5	18,9 ± 0.2	49(5)
<i>para</i>	171,8 ± 0.6	26,5 ± 0.2	59(5)
<b>Aminophénol</b>			
<i>ortho</i>	174,2 ± 0.5	34,0 ± 0.2	76
<i>méta</i>	121,0 ± 0.5	24,7 ± 0.2	63
<i>para</i>	186,3 ± 0.5	31,2 ± 0.5	68
	$T_{\text{transf}}$ (°C)	$-\Delta_{\text{transf}}H_m^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{transf}}S_m^\ominus$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<i>méta</i> dihydroxybenzène	93,6 ± 0.4	1,2 ± 0.1	3,3

Quel que soit le composé étudié, l'isomère *mé*ta se caractérise par des grandeurs dont les valeurs sont inférieures à celles des deux autres isomères *ortho* et *para*. Cette observation est parfaitement confirmée pour un autre composé de la même famille (*ortho*, *mé*ta et *para* xylène) [15]. La transformation solide-liquide de l'isomère *mé*ta s'accompagne de la coupure de liaisons intermoléculaires moins nombreuses ou de moindre énergie et d'un degré d'ordre plus important (entropie de fusion minimale).

Les propriétés paraissent relativement voisines lorsque les substituants du noyau benzénique sont identiques (phénylènediamine et dihydroxybenzène). Leurs grandeurs sont nettement inférieures à celles correspondant au benzène substitué par deux groupes différents (aminophénol). Une corrélation avec la structure cristalline de ces composés, leur degré d'association en phase liquide et les propriétés physicochimiques moléculaires doit permettre d'expliquer cette différence de propriété.

### Capacités calorifiques

Les valeurs des capacités calorifiques molaires à pression constante  $C_{p,m}$  sont déterminées avec une incertitude estimée à 2% maximum. Cette incertitude tient compte à la fois de la reproductibilité des mesures, de la fiabilité de l'appareillage et du terme  $T(\partial V_m/\partial T)_P(\partial P/\partial T)_{sat}$  qui a été négligé pour la transformation de la capacité calorifique à pression de saturation  $C_{sat,m}$  en capacité calorifique  $C_{p,m}$

$$C_{p,m} = C_{sat,m} + T(\partial V_m/\partial T)_P(\partial P/\partial T)_{sat} \quad (2)$$

(La pression de saturation du *para* dihydroxybenzène à 78 °C est seulement de 1 Pa [12], résultat confirmant la très faible erreur faite en assimilant  $C_{sat,m}$  et  $C_{p,m}$ .)

Les valeurs de  $C_{p,m}$  déterminées tous les quatre degrés ont été paramétrées en fonction de la température suivant le développement polynomial

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (C_{p,m} \text{ en } \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; T \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad (3)$$

Les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  ont été calculés par une méthode des moindres carrés. L'utilisation d'un polynôme de degré 3 a déjà été justifiée en partie [16]; il faut cependant ajouter que l'utilisation des termes de degré 2 et 3 permet de rendre compte de l'augmentation plus rapide des valeurs expérimentales de  $C_{p,m}$  juste avant la fusion (Figs. 1, 2 et 3).

Dans le Tableau 2 sont résumées à la fois les valeurs des coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  et du coefficient de corrélation  $R$ .

Si au contraire la paramétration  $C_{p,m} = f(T)$  ne prend pas en considération les trois ou quatre valeurs correspondant à la préfusion, la variation de  $C_{p,m}$  avec la température est linéaire dans l'intervalle  $-70^\circ\text{C}$ ,  $(T_{fus} - 30)^\circ\text{C}$ . Le Tableau 3 rassemble les valeurs du coefficient de corrélation  $R$  et des

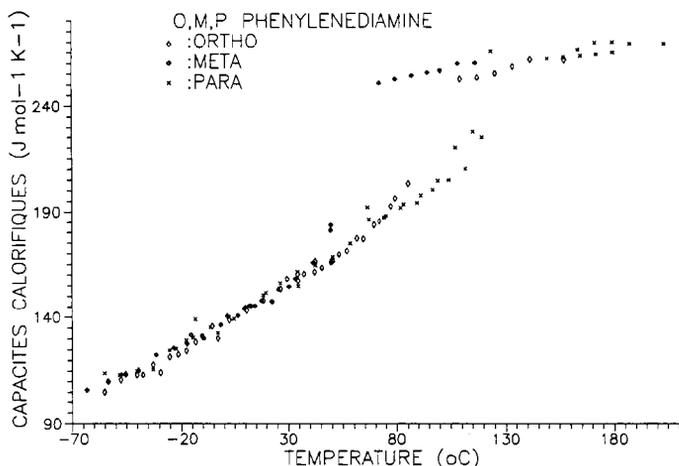


Fig. 1. Variations de la capacité calorifique molaire des isomères du phénylènediamine en fonction de la température.

coefficients  $a_1$  et  $b_1$  calculés par la méthode des moindres carrés correspondant à cette paramétration linéaire.

A titre comparatif, les valeurs expérimentales relatives aux trois composés ont été rassemblées dans les Figs. 1, 2 et 3.

Ces résultats confirment d'une part nos précédentes valeurs concernant le *méta* phénylènediamine solide [16] et sont en bon accord d'autre part avec ceux déjà publiés par Rabinovich et al. [4] pour ce même composé et par Andrews [17] pour les isomères du dihydroxybenzène.

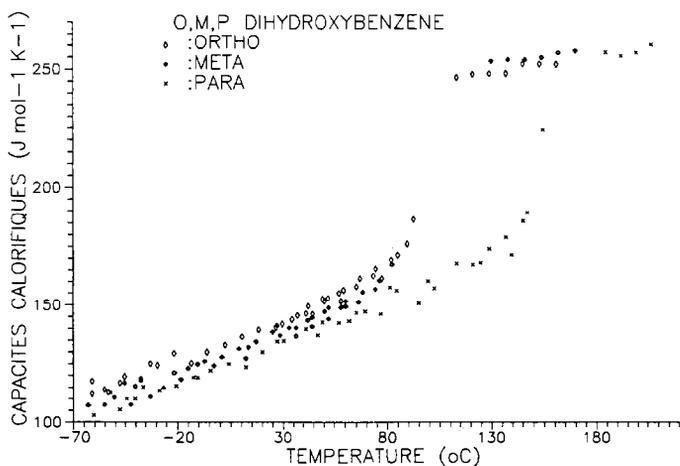


Fig. 2. Variations de la capacité calorifique molaire des isomères du dihydroxybenzène en fonction de la température.

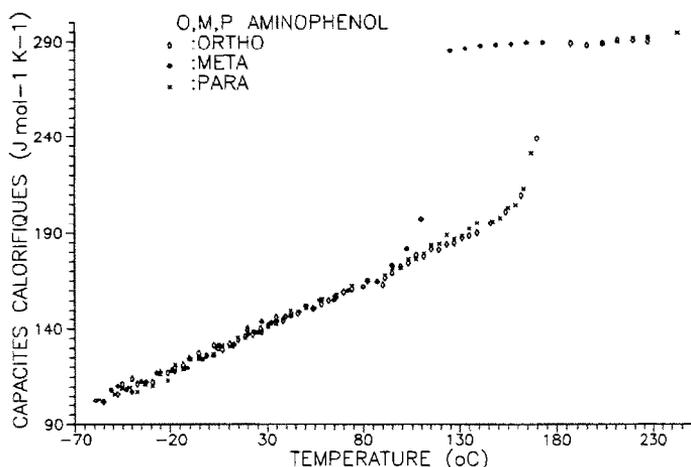


Fig. 3. Variations de la capacité calorifique molaire des isomères de l'aminophénol en fonction de la température.

L'examen des Tableaux 2 et 3 et des Figs. 1–3 permet d'avancer les conclusions suivantes.

Pour un composé et une température donnés, les capacités calorifiques des trois isomères de position sont identiques. Dans le cas du dihydroxybenzène toutefois (Fig. 2), il semblerait que l'on ait pour une température donnée  $C_{p,m}(\text{ortho}) > C_{p,m}(\text{méta}) > C_{p,m}(\text{para})$ : néanmoins l'écart maximum pour des températures supérieures à  $-20^\circ\text{C}$  voisin de  $7\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ , est à peine supérieur à la précision des mesures et ne nous permet pas de

TABLEAU 2

Coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  du polynôme  $C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$  ( $T$  en  $^\circ\text{C}$ ;  $C_{p,m}$  en  $\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ )

	$a$	$b$	$c$	$d$	$R$
Phénylènediamine solide					
<i>ortho</i>	135,620	0,5717	$1,1893 \times 10^{-3}$	$1,0768 \times 10^{-5}$	0,993
<i>méta</i>	136,419	0,5202	$3,9721 \times 10^{-3}$	$6,2879 \times 10^{-5}$	0,989
<i>para</i>	139,327	0,5240	$-3,9651 \times 10^{-5}$	$1,8530 \times 10^{-5}$	0,971
Dihydroxybenzène solide					
<i>ortho</i>	132,494	0,2808	$5,4056 \times 10^{-4}$	$2,0581 \times 10^{-5}$	0,985
<i>méta</i>	126,876	0,3316	$5,6228 \times 10^{-4}$	$9,5321 \times 10^{-6}$	0,975
<i>para</i>	125,328	0,2791	$-1,0329 \times 10^{-3}$	$1,5075 \times 10^{-5}$	0,956
Aminophénol solide					
<i>ortho</i>	129,427	0,4186	$-1,1879 \times 10^{-3}$	$1,1367 \times 10^{-5}$	0,987
<i>méta</i>	127,586	0,4029	$-2,4963 \times 10^{-5}$	$1,3004 \times 10^{-5}$	0,986
<i>para</i>	127,665	0,4447	$-4,3675 \times 10^{-4}$	$5,4576 \times 10^{-5}$	0,991

TABLEAU 3

Coefficients  $a_1$  et  $b_1$  de  $C_{p,m} = a_1 + b_1T$  ( $T$  en  $^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{p,m}$  en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

	$a_1$	$b_1$	$R$
Phénylènediamine solide			
<i>ortho</i>	137,487	0,6131	0,990
<i>méta</i>	138,513	0,5479	0,989
<i>para</i>	139,724	0,6521	0,984
Dihydroxybenzène solide			
<i>ortho</i>	133,823	0,3547	0,979
<i>méta</i>	127,764	0,3621	0,971
<i>para</i>	124,054	0,3516	0,980
Aminophénol solide			
<i>ortho</i>	127,907	0,4487	0,995
<i>méta</i>	127,807	0,4424	0,992
<i>para</i>	127,234	0,4709	0,997

conclure définitivement. Si la position relative des substituants sur le noyau benzénique est différente, les caractéristiques de la molécule ainsi constituée sont modifiées (moment d'inertie, moments dipolaire et quadripolaire, etc.). En revanche, le spectre des fréquences de vibration est pratiquement inchangé ce qui correspond à une même contribution des termes d'Einstein [ $R\sum_i F_E(\theta_{E,i}/T)$ ] à la capacité calorifique molaire. En ce qui concerne la contribution de Debye  $6RF_D(\theta_D/T)$  associée aux modes de réseau, la conclusion est moins aisée. Toutefois, la similitude des structures cristallines déterminées par diffraction des rayons X \* pour le catéchol [18] et l'hydroquinone [19] conduit à penser que la propagation des vibrations élastiques à travers ces réseaux s'effectue avec les mêmes vitesses.

Si les capacités calorifiques des dihydroxybenzène et des aminophénol sont quasiment identiques, celles des phénylènediamine sont légèrement supérieures et croissent plus rapidement avec la température. Ainsi, l'écart moyen à  $-50^{\circ}\text{C}$  est de  $7 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  et devient égal à  $16 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  à  $+50^{\circ}\text{C}$ .

La capacité calorifique des benzènes disubstitués varie donc avec la nature des substituants. Pour conforter ce résultat, nous avons résumé dans le tableau 4 les valeurs moyennes de  $C_{p,m}$  à différentes températures pour les différents composés isoélectroniques suivants: le diméthylbenzène [20,21], le phénylènediamine, dihydroxybenzène et l'aminophénol.

\* Les caractéristiques structurales de ces deux composés sont: catéchol, système monoclinique ( $a = 10,08 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,52 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,94 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 118,5^{\circ}$ ), groupe spatial  $P_{21/C}$ , liaisons hydrogènes intermoléculaires  $\text{H}\dots\text{OH}$   $2,12 \text{ \AA}$  et  $1,99 \text{ \AA}$ ; hydroquinone, système monoclinique ( $a = 8,07 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,20 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107^{\circ}$ ), groupe spatial  $P_{21/C}$ , liaisons hydrogènes  $\text{H}\dots\text{OH}$   $1,71 \text{ \AA}$  et  $1,83 \text{ \AA}$ .

TABLEAU 4

Comparaison des capacités calorifiques de benzènes disubstitués à différentes températures

	-20 °C	0 °C	25 °C	50 °C
Diméthylbenzène	141,1 <sup>a</sup>	151,1 <sup>a</sup>	–	–
	141,3 <sup>b</sup>	150,9 <sup>b</sup>	–	–
Phénylènediamine	126,6	137,1	152,4	168,2
Dihydroxybenzène	121,8	128,2	136,0	145,2
Aminophénol	119,3	128,3	138,6	149,1

<sup>a</sup> Réf. 20.<sup>b</sup> Réf. 21.

Comme le montre le Tableau 4, la capacité calorifique d'un composé décroît à température donnée lorsque son aptitude à donner des liaisons Hydrogène augmente. Ce résultat est corrélé à la cohésion du réseau cristallin: il nécessite néanmoins, dans le cadre d'une information plus précise, la détermination des températures caractéristiques de Debye et la comparaison des spectres de vibration à l'état solide de chaque composé.

## INCREMENT DE CAPACITE CALORIFIQUE DU AUX SUBSTITUANTS

Il est bien connu que la capacité calorifique de composés peut être obtenue avec un degré d'approximation plus ou moins important à partir de règles d'additivité incrémentielle. Il s'avère donc intéressant de pouvoir disposer de l'incrément de capacité calorifique de groupes fonctionnels. Dans ce cadre, et à l'aide des capacités calorifiques du benzène [20], du phénol [22] et de l'aniline [15,23], nous avons calculé et reporté dans le Tableau 5 les incréments de capacité calorifique  $\delta C_{p,m}$  dûs aux groupements  $\text{NH}_2$  (aniline),  $\text{OH}$  (phénol),  $(\text{NH}_2)_2$  (phénylènediamine),  $(\text{OH})_2$  (dihydroxybenzène) et  $\text{NH}_2\text{-OH}$  (aminophénol).

$$\text{Exemple } \delta C_{p,m}(\text{NH}_2) = \delta C_{p,m}(\text{aniline}) - \delta C_{p,m}(\text{benzène})$$

Comme nous l'avons souligné précédemment, les capacités calorifiques des isomères de position de dérivés disubstitués du benzène sont identiques; ce résultat montre que la substitution d'un hydrogène par un groupement s'accompagne, à une température donnée, d'un incrément de capacité calorifique indépendant de la position *ortho*, *méta* ou *para* de ce groupement.

L'examen du Tableau 5 nous permet d'attirer l'attention sur l'importance de la référence choisie pour le calcul des incréments de capacité calorifique. En effet, si  $\delta C_{p,m}$  décroît lorsque la température augmente pour tous les substituants, lorsque la référence est le benzène, en revanche les résultats sont différents lorsqu'ils sont exprimés par rapport au phénol ou l'aniline.

TABLEAU 5

Incréments de capacité calorifique ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) dus aux groupements fonctionnels

	$-50^\circ \text{C}$	$-20^\circ \text{C}$	$0^\circ \text{C}$
Référence: benzène			
$\delta C_{p,m}(\text{NH}_2)$	13,5	5,0	-
$\delta C_{p,m}(\text{OH})$	-0,6	-4,5	-8,1
$\delta C_{p,m}(\text{NH}_2)_2$	15,3	14,7	11,0
$\delta C_{p,m}(\text{OH})_2$	16,2	9,9	2,1
$\delta C_{p,m}(\text{NH}_2-\text{OH})$	9,7	7,4	2,2
Référence: phénol			
$\delta C_{p,m}(\text{OH})$	16,8	14,4	10,2
$\delta C_{p,m}(\text{NH}_2)$	10,3	11,9	10,3
Référence: aniline			
$\delta C_{p,m}(\text{OH})$	-3,8	2,4	-
$\delta C_{p,m}(\text{NH}_2)$	1,8	9,7	-

Ce résultat montre que cette notion d'incrément de capacité calorifique associé à des groupements fonctionnels doit être manipulée avec beaucoup de prudence. Dans le cas présent, l'introduction sur des dérivés benzéniques de groupes tels  $\text{NH}_2$  ou  $\text{OH}$  modifie de façon notable et spécifique la nature du réseau et ainsi, remet en cause l'idée d'additivité.

### Etat liquide

La détermination des capacités calorifiques des composés à été poursuivie après la température de fusion sur une plage de température de  $60^\circ \text{C}$  environ. Les résultats ont été reportés sur les Figs. 1, 2 et 3 respectivement pour les phénylènediamine, dihydroxybenzène et aminophénol. Le nombre de valeurs expérimentales (de l'ordre de 7) est trop faible pour paramétrer valablement leur variation en fonction de la température. Néanmoins un certain nombre de conclusions peut être formulé à partir de l'examen des Figs. 1-3.

Les capacités calorifiques des composés étudiés varient avec la température de façon beaucoup moins rapide qu'à l'état solide.

Comme à l'état solide, la capacité calorifique à température donnée est quasiment indépendante de la position relative (*ortho*, *mé*ta ou *para*) des deux substituants.

L'influence de la nature des substituants sur les valeurs de  $C_{p,m}$  à une température donnée est difficile à analyser par manque de précision liée d'une part à l'extrapolation des courbes et surtout parce que la pression de vapeur du liquide peut rendre le terme  $T(\partial V_m/\partial T)_P(\partial P/\partial T)_{\text{sat}}$  important et par conséquent non négligeable devant  $C_{\text{sat},m}$  (éq. 2) et de plus différent

TABLEAU 6

Valeurs de  $C_{\text{sat},m}$ 

	Diméthyl 1-4 benzène [21]	Phénylène- diamine	Dihydroxy- benzène	Amino- phénol
$C_{\text{sat},m}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	250	270	260	290

TABLEAU 7

Valeurs de  $\Delta_{\text{fus}}C_{p,m} = C_{p,m}(l) - C_{p,m}(s)$  à  $T_{\text{fus}}$ 

	Phénylène- diamine			Dihydroxy- benzène			Amino- phénol		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
$\Delta_{\text{fus}}C_{p,m}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	51	76	31	75	83	69	82	103	72

*o*, Ortho; *m*, méta; *p*, para.

suivant le composé étudié. A titre indicatif, les valeurs de  $C_{\text{sat},m}$  dans Tableau 6 ont été déterminées à 200 °C.

Enfin, l'extrapolation des droites associées à l'état solide (Tableau 3) et l'interpolation des courbes (assimilées à des droites) associées à l'état liquide (Figs. 1–3) à la température de fusion de chaque isomère (Tableau 1) permet de déduire la discontinuité de capacité calorifique lors de la fusion  $\Delta_{\text{fus}}C_{p,m}$ . Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 7.

Ces valeurs qui dépendent essentiellement de la valeur des températures de fusion sont également corrélées \* aux mouvements de grande amplitude (translation et rotation) intervenant à l'état liquide et qui sont eux mêmes fonctions de la structure en particulier du degré d'association. En rapportant les valeurs du Tableau 7 à une même température, la discontinuité de capacité calorifique reste voisine pour l'ensemble de ces isomères traduisant ainsi des structures similaires de leur état liquide.

## CONCLUSION

L'étude de quelques grandeurs thermodynamiques à la fusion et de la capacité calorifique à l'état solide des isomères de position d'une famille de dérivés disubstitués du benzène a été faite. Les composés choisis (phénylènediamine, dihydroxybenzène et aminophénol) constituent une

\* Il est en effet raisonnable d'admettre que les spectres de vibration moléculaire sont sensiblement les mêmes à l'état liquide et solide pour ces composés. L'effet du champ cristallin qui se traduit par un glissement et un dédoublement de certaines bandes d'absorption du liquide est très faible dans le cas d'un composé modèle similaire l'aniline [23,24].

famille homogène car ils sont isoélectroniques et les substituants possèdent un ou deux doublets électroniques libres engagés dans des liaisons hydrogène à l'état condensé.

Si la température et l'enthalpie de fusion varient de façon très importante pour un composé donné, d'un isomère à l'autre, en revanche leurs capacités calorifiques à l'état solide et liquide sont identiques. Possédant des spectres de vibration semblables, ce dernier résultat implique que la contribution des modes de vibration de réseau est la même.

La comparaison des capacités calorifiques à température donnée montre au contraire que celles-ci décroissent d'un composé à l'autre lorsque le nombre de doublets électroniques libres augmente.

Enfin, les incréments de capacité calorifique associés aux substituants  $\text{NH}_2$  et  $\text{OH}$  ont été déterminés. Lorsque la substitution d'un hydrogène par un groupement  $\text{NH}_2$  ou  $\text{OH}$  intervient sur un dérivé du benzène l'incrément de capacité calorifique est difficilement interprétable à cause d'une modification sensible de la nature du réseau et donc de ses modes de vibration.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. Martin, S.H. Yalkowsky et J.E. Wells, *J. Pharm. Sci.*, 68 (1979) 565.
- 2 R.P. Rastogi, N.B. Singh, N.B. Singh et K.D. Dwivedi, *Indian J. Chem.*, 17A (1979) 431.
- 3 R.P. Rastogi, N.B. Singh et K.D. Dwivedi, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 85 (1981) 85.
- 4 I.B. Rabinovich, N.V. Karyakin, E.S. Dzhariimova, S.A. Siling, I.I. Ponomarev et S.V. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 4 (1984) 779.
- 5 M. Dimitriu, M. Daranga, M. Pastravanu et T. Lixandru, *Rev. Roum. Chim.*, 25 (1980) 981.
- 6 N.B. Singh et N.B. Singh, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 83 (1974) 111.
- 7 R.K. Nigam et M.S. Dhillon, *Indian J. Chem.*, 8 (1970) 614.
- 8 C.T. Lin, F.K. Young, M.R. Brule, L.L. Lee et K.E. Starling, *Hydrocarbon Process., Int. Edn.*, 59 (1980) 117.
- 9 N.B. Singh et N.B. Singh, *J. Crystal Growth*, 28 (1975) 267.
- 10 R.P. Rastogi, D.P. Singh, N. Singh et N.B. Singh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 73 (1981) 7.
- 11 Y. Ebisuzaki, L.H. Askari, A.M. Bryan et M.F. Nicol, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 6659.
- 12 C.G. de Kruif, E.J. Smit et A.J. Govers, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 5838.
- 13 J. Bizot et J.P. Philipot, *Labo.-Pharma, Probl. Tech.*, 28 (303) (1980) 853.
- 14 R.C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Company, 52nd edn., 1972.
- 15 K.S. Pitzer et D.W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 803.
- 16 C. Lesbats et A. Lichanot, *Thermochim. Acta*, 109 (1987) 317.
- 17 D.H. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 1287.
- 18 H. von Wunderlich et D. Mootz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 27 (1971) 1684.
- 19 K. Maartmann-Moe, *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 979.
- 20 J. Chao, *Hydrocarbon Process.*, 59 (1979) 295.
- 21 J.F. Messerly, H.L. Finke, W.D. Good et B.E. Gammon, *J. Chem. Thermodyn.*, 20 (1988) 485.
- 22 G.S. Parks, H.M. Huffman et M. Barmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 2733.
- 23 C. Lesbats et A. Lichanot, *Thermochim. Acta*, 116 (1987) 337.
- 24 G.N.R. Tripathi, *J. Chem. Phys.*, 73 (1980) 5521.