

## Note

# ENTHALPIES DE FUSION ET DE SUBLIMATION DE L'ISOMÈRE $\gamma$ D'HEXACHLOROCYCLOHEXANE

RAPHAËL SABBAH et XU WU AN \*

*Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S., 26, rue du 141e R.I.A.,  
13003 Marseille (France)*

## ABSTRACT

The enthalpy of fusion (by DTA measurements) and of sublimation (using a Tian–Calvet calorimeter and a Knudsen effusion cell) at 337.6 K and the triple point temperature of  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane were determined. Using heat capacity measurements, it was possible to calculate the value of the enthalpy of sublimation of  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane at 298.15 K.  $\Delta_{\text{fus}}H_m = (25.93 \pm 0.25) \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{tp}} = (386.38 \pm 0.01) \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298.15 \text{ K}) = (90.82 \pm 0.72) \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## INTRODUCTION

Comme on le sait, les organochlorés jouent un rôle très important dans la protection chimique des cultures. Parmi ces substances, l'isomère  $\gamma$  de l'hexachlorocyclohexane, appelé aussi lindane, occupe une place privilégiée.

Dans le cadre d'une étude thermodynamique de substances cycliques polychlorées, nous avons été amenés à nous intéresser à cette substance. Le présent travail traite de sa fusion et de sa sublimation.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Produits*

L'échantillon d'isomère  $\gamma$  d'hexachlorocyclohexane que nous avons utilisé provient de l'Institut Chinois des Matériaux de Référence. Son degré de pureté, déterminé par analyse thermique différentielle, est de  $(99,84 \pm 0,01) \text{ mol } \%$ .

\* Chercheur à l'Institut de Chimie de l'Académie Chinoise à Beijing (Chine), en détachement au laboratoire.

### Appareillage et mode opératoire

La faible pression de vapeur saturante de l'isomère  $\gamma$  d'hexachlorocyclohexane ( $9,4 \times 10^{-6}$  Torr à 293 K [1]) ne nous a pas permis de réaliser nos expériences de sublimation à 298,15 K. Nous avons donc été amenés à travailler à 337,6 K. L'enthalpie de sublimation de l'isomère  $\gamma$  d'hexachlorocyclohexane a été obtenue par calorimétrie en utilisant l'appareillage et le mode opératoire précédemment décrits dans la réf.2. L'étalonnage électrique a été réalisé avant et après les expériences de sublimation. Le coefficient d'étalonnage qui traduit aussi la sensibilité de la pile du calorimètre, est égal à  $(59,139 \pm 0,048) \text{ J V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 337,6 K. Le diamètre du trou d'effusion est de 0,9 mm.

Par analyse thermique différentielle à l'aide de l'appareil et en utilisant le mode opératoire précédemment décrits dans la réf. 3, il nous a été possible de déterminer la température du point triple et l'enthalpie de fusion de l'échantillon de  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane.

### RESULTATS

Les résultats obtenus par calorimétrie de sublimation sont consignés dans le Tableau 1. Comme indiqué dans les réf. 4 et 5, il nous est possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante de la substance étudiée à partir de la relation

$$P(T) \approx \Delta P(T) = \frac{dm}{a dt} \left( \frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{F}$$

dans laquelle  $\Delta P(T)$  est la différence de pression de part et d'autre du trou d'effusion,  $P(T)$  la pression mesurée par effusion à la température  $T$  (ici

TABLEAU 1

Sublimation de l'isomère  $\gamma$  d'hexachlorocyclohexane à 337,6 K

$m$ (mg)	$\Delta_{\text{sub}} H_m^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
24,8052	90,93
24,7620	91,40
28,1781	93,44
23,6840	89,85
25,9156	89,97
26,1696	86,36
25,9368	89,65
27,0051	89,05

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^0(337,6 \text{ K}) = (90,08 \pm 0,72) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

337,6 K),  $dm/dt$  la masse de substance effusée par unité de temps,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $M$  la masse molaire de la substance (pour la calculer, nous avons utilisé la table des masses atomiques de 1987 [6]),  $F$  le facteur de Clausing et  $a$  l'aire de l'orifice d'effusion. Nous avons trouvé  $P(337,6 \text{ K}) = 3,9 \times 10^{-3}$  Torr.

A cause de la très faible pression de vapeur saturante de la molécule de  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane, nous avons admis l'identité  $\Delta_{\text{sub}}H_m(T) \equiv \Delta_{\text{sub}}H_m^0(T)$ . Par ailleurs, pour calculer  $\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298,15 \text{ K})$  à partir de  $\Delta_{\text{sub}}H_m^0(337,6 \text{ K})$ , nous avons utilisé la relation suivante

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H_m^0(337,6 \text{ K}) + \int_{337,6 \text{ K}}^{298,15 \text{ K}} [C_p^0(\text{g}) - C_p^0(\text{s})] dT$$

après nous être assurés par ATD que l'isomère  $\gamma$  d'hexachlorocyclohexane ne présente aucun changement de phase entre 298,15 et 337,6 K. La valeur de l'intégrale  $\int_{298,15 \text{ K}}^{337,6 \text{ K}} C_p^0(\text{s}) dT$  a été obtenue par la méthode de chute en utilisant un calorimètre Tian-Calvet et un four, maintenus respectivement à 298,15 et 337,6 K. Par ailleurs, à partir des valeurs de  $C_p^0(\text{g})$  du dichloroéthane-1,2 et du trichloropropane-1,2,3 à différentes températures, consignées dans la réf. 7, nous avons pu calculer la part due au chaînon (Cl-CH) en fonction de  $T$ , ce qui nous a ensuite permis de déterminer la valeur de l'intégrale  $\int_{298,15 \text{ K}}^{337,6 \text{ K}} C_p^0(\text{g}) dT$ . Nous trouvons, pour les deux intégrales ci-dessus mentionnées, respectivement les valeurs  $(8928 \pm 25) \text{ J mol}^{-1}$  et  $(8187 \pm 33) \text{ J mol}^{-1}$ . Ce qui conduit à  $\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298,15 \text{ K}) = (90,82 \pm 0,72) \text{ kJ mol}^{-1}$ . A notre connaissance, il n'existe aucune autre valeur pour cette grandeur thermodynamique dans la littérature.

Enfin, par analyse thermique différentielle, nous avons trouvé pour la température du point triple et l'enthalpie de fusion respectivement les valeurs  $T_{\text{pt}} = (386,38 \pm 0,01) \text{ K}$  et  $\Delta_{\text{fus}}H_m = (25,93 \pm 0,25) \text{ kJ mol}^{-1}$ .

L'incertitude qui accompagne les grandeurs thermodynamiques consignées dans cette note représente l'écart moyen  $\sigma_m$ . Dans sa détermination, nous avons tenu compte de toutes les erreurs sur les termes et facteurs de l'expression conduisant au calcul des grandeurs thermodynamiques.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Fournier, *Chimie des Pesticides, Cultures et Techniques*, Nantes, 1988, p. 284.
- 2 R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten et L. Davy, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 153.
- 3 (a) R. Sabbah et I. Antipine, *J. Therm. Anal.*, 32 (1987) 1929; (b) R. Sabbah et El Watik, *J. Therm. Anal.*, sous presse.
- 4 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117.
- 5 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- 6 Atomic weights of the elements 1987, *Pure Appl. Chem.*, 60 (1988) 841.
- 7 D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr., et G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, J. Wiley, New York, 1969.