

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES CHLOROBENZENES

RAPHAËL SABBAH et XU WU AN *

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

(Reçu le 9 juillet 1990)

ABSTRACT

The enthalpies of sublimation and fusion of all the tetrachlorobenzene isomers, and of pentachloro- and hexachloro-benzenes, and their triple point temperatures have been determined by sublimation calorimetry and differential thermal analysis.

Using these thermodynamic quantities and corresponding values for the other chlorobenzenes (taken from the literature) we could explain, in some cases, the difference between the thermodynamic values of isomers and the molecular interactions in chlorobenzenes.

RESUME

Par calorimétrie de sublimation et par analyse thermique différentielle (ATD), nous avons étudié les trois isomères tétrachlorés du benzène, le pentachloro- et l'hexachloro-benzène, ce qui nous a permis de déterminer l'enthalpie de sublimation et de fusion de ces substances ainsi que la température de leur point triple.

A partir de ces grandeurs thermodynamiques et de celles des autres chlorobenzènes que l'on a empruntées à la littérature, il nous a été possible d'expliquer, dans certains cas, les différences existant entre les grandeurs thermodynamiques des molécules isomères, de mettre en évidence et d'interpréter les interactions moléculaires dans ce type de composés.

INTRODUCTION

Certains dérivés chlorés du benzène occupent une place privilégiée dans l'industrie chimique où ils jouent le rôle d'intermédiaires de synthèse de plusieurs molécules aux applications pratiques variées: pesticides (DDT, linuron, propanil, iprodione), résines thermoplastiques, colorants, etc. [1].

La connaissance des propriétés physico-chimiques des chlorobenzènes s'avère être fort utile dans bien des domaines de la vie courante. Du fait de

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

leur toxicité, ils ont un certain impact dans le cadre de la chimie liée à l'environnement et toute grandeur physico-chimique apportant un renseignement dans ce domaine est fort appréciée. C'est le cas des pressions de vapeur, de la solubilité dans l'eau et surtout des fonctions thermodynamiques en phase gazeuse lorsqu'on souhaite éliminer ces produits pouvant se trouver dans les déchets industriels (ou domestiques) par incinération [2].

Si l'on consulte la littérature, on s'aperçoit que les travaux relatifs à la sublimation et à la fusion des tétra-, penta- et hexachloro-benzènes sont peu nombreux ou inexistantes. Aussi, avons-nous, dans un premier temps, entrepris l'étude de ces substances par calorimétrie de sublimation et par analyse thermique différentielle (ATD) avant de situer ce travail expérimental dans un cadre plus général visant la mise en évidence et l'interprétation des interactions moléculaires dans les chlorobenzènes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produits

Les tétrachlorobenzène-1,2,3,5 et -1,2,4,5 ainsi que les penta- et hexachlorobenzènes sont des produits synthétisés par la Beijing Chemical Works. Ces quatre substances ont été repurifiées par fusion de zone. Le tétrachlorobenzène-1,2,3,4 est un produit Merck de pureté supérieure à 96%; il a été repurifié d'abord par recristallisation deux fois dans l'éthanol absolu puis par sublimation à 308 K sous une pression résiduelle de 10^{-2} Torr.

Par ATD, nous avons pu déterminer le degré de pureté des échantillons soumis à l'étude. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

Appareillage, techniques et mode opératoire

Dans le présent travail, nous avons utilisé la calorimétrie de sublimation et l'analyse thermique différentielle.

TABLEAU 1

Résultats de l'analyse thermique différentielle

Substance	Pureté (mol%)	T_{pt}^a (K)	$\Delta_{fus}H_m$ (kJ mol ⁻¹)
Tétrachlorobenzène-1,2,3,4	99,877 ± 0,003	319,68 ± 0,03	16,96 ± 0,06
Tétrachlorobenzène-1,2,4,5	99,87 ± 0,01	412,59 ± 0,07	24,94 ± 0,26
Tétrachlorobenzène-1,2,3,5	99,962 ± 0,002	323,77 ± 0,01	18,32 ± 0,05
Pentachlorobenzène	99,963 ± 0,002	357,00 ± 0,03	20,10 ± 0,26
Hexachlorobenzène	99,980 ± 0,003	502,02 ± 0,01	25,18 ± 0,37

^a Définies par rapport à l'IPTS-68.

TABLEAU 2

Résultats obtenus par calorimétrie de sublimation

Substance ^a	T (K)	m (mg)	$\Delta_{\text{sub}}H_m^0(T)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{sub}}H_m^0(T)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{sub}}H_m^0$ (298,15 K) (kJ mol ⁻¹)	$P_{\text{sat}}(T)$ (Torr)
TCB-1,2,3,4	298,15	29,7281	78,70			
		25,5999	78,22			
		24,8367	78,54	78,83 ± 0,22	78,83 ± 0,22	2 × 10 ⁻²
		25,2901	79,37			
		24,7239	79,32			
TCB-1,2,4,5	298,15	23,6356	83,81			
		25,5602	82,03			
		23,6804	82,75	83,20 ± 0,31	83,20 ± 0,31	7,5 × 10 ⁻⁴
		26,2318	83,16			
		25,7469	83,28			
TCB-1,2,3,5	298,15	13,4090	79,36			
		18,3631	78,70			
		18,9911	79,42	79,56 ± 0,32	79,56 ± 0,32	3 × 10 ⁻²
		23,5430	80,64			
		19,5702	79,68			
PCB	298,15	22,5357	86,79			
		23,1654	86,16			
		23,1072	88,37	87,12 ± 0,36	87,12 ± 0,36	2,5 × 10 ⁻⁴
		24,1949	87,08			
HCB	337,6	24,2760	87,22			
		24,0245	89,47			
		23,5930	89,79			
		24,9782	89,05	89,57 ± 0,18	90,50 ± 0,19	8 × 10 ⁻⁴
		25,8239	90,11			
		26,7417	89,41			

^a TCB = tétrachlorobenzène; PCB = pentachlorobenzène; HCB = hexachlorobenzène.

Calorimétrie de sublimation

Pour mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu par la sublimation de nos substances, nous avons utilisé deux calorimètres. Tian-Calvet chacun d'eux associé à une cellule d'effusion de Knudsen. L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits dans la réf. 3. Le signal issu de chaque calorimètre est amplifié par un nanovoltmètre (Keithley Modèle 147) puis digitalisé à l'aide d'un voltmètre numérique (AOIP Modèle MN5121 ou Keithley Modèle 175). L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés à l'aide d'un ordinateur Zénith Modèle 159 ou Commodore Modèle 4032.

Comme on peut le constater (Tableau 2), la pression de vapeur saturante des substances étudiées est relativement faible. C'est la raison pour laquelle il ne nous a pas été possible de sublimer toutes nos substances à 298,15 K;

c'est le cas, par exemple, de l'hexachlorobenzène qu'il a fallu étudier à 337,6 K. Les calorimètres utilisés à 298,15 K et à 337,6 K avaient respectivement une sensibilité de $(39,98 \pm 0,03)$ et $(59,14 \pm 0,05) \text{ W V}^{-1}$. Quant au diamètre des trous d'effusion, ils ont été de 2,7 mm dans le cas du pentachlorobenzène, de 2 mm dans ceux du tétrachlorobenzène-1,2,4,5 et de l'hexachlorobenzène, de 0,38 mm dans celui du tétrachlorobenzène-1,2,3,4 et de 0,32 mm et dans celui du tétrachlorobenzène-1,2,3,5.

Analyse thermique différentielle

En utilisant l'appareillage et le mode opératoire décrits dans la réf. 4, il nous a été possible de mesurer la température du point triple ainsi que l'enthalpie de fusion des substances qui nous intéressent.

Résultats

Enthalpie de sublimation

L'étalonnage de notre système calorimétrique a été réalisé par effet Joule avant et après les expériences de sublimation.

A cause de la très faible pression de vapeur saturante de nos substances, nous avons admis l'identité $\Delta_{\text{sub}} H_m(T) \equiv \Delta_{\text{sub}} H_m^0(T)$. Par ailleurs, dans le cas de l'hexachlorobenzène, 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 la substance ne présentait aucun changement de phase entre 298,15 et 337,6 K. Les valeurs des deux intégrales $\int C_p^0(\text{s}) dT$ et $\int C_p^0(\text{g}) dT$ ont été calculées à partir des données numériques consignées respectivement dans les réfs. 5 et 6.

Dans le Tableau 2 sont rassemblés les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de sublimation.

Pression de vapeur saturante

Comme nous l'avons indiqué dans les réfs. 7 et 8, il nous a été possible, à partir de nos expériences de sublimation, d'évaluer la pression de vapeur saturante des substances étudiées en utilisant 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 ; 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 [9]); F , le facteur de

Clausing; a , l'aire de l'orifice d'effusion. Les pressions de vapeur saturante de nos substances, trouvées expérimentalement, sont rassemblées dans le Tableau 2.

Enthalpie de fusion et température du point triple

Les valeurs correspondant à ces deux grandeurs sont consignées dans le Tableau 1.

L'incertitude qui accompagne les grandeurs thermodynamiques de ce mémoire représente l'écart moyen σ_m . Dans sa détermination, nous avons tenu compte de toutes les erreurs sur les termes et facteurs de l'expression conduisant au calcul de ces grandeurs.

DISCUSSION

A notre connaissance, il n'existe dans la littérature aucune donnée thermodynamique sur la sublimation et la fusion des tétra- et pentachlorobenzènes. En conséquence, la comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux de la littérature n'a pu être faite que dans le cas de l'hexachlorobenzène. En ce qui concerne la température du point triple et l'enthalpie de fusion de ce composé, les valeurs consignées dans ce mémoire sont compatibles avec celles qui ont été précédemment publiées (501,87 K et $24,96 \pm 0,40$ kJ mol⁻¹ [4]) et avec la valeur donnée dans la réf. 6 (501,7 K et 25,5 kJ mol⁻¹). Il en est de même pour l'enthalpie de sublimation de l'hexachlorobenzène pour laquelle notre résultat est en bon accord avec celui de la réf. 15 ($92,1 \pm 8,4$ kJ mol⁻¹).

Comme signalé dans l'introduction, il nous a paru intéressant de situer le travail expérimental que nous avons effectué dans un cadre plus général visant l'étude des interactions intermoléculaires dans les chlorobenzènes.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux résultats liés à la fusion de ces molécules et avons rassemblé dans le Tableau 3 les valeurs de la température de fusion (ou du point triple), de l'enthalpie et de l'entropie de fusion. Si l'on exclut les valeurs correspondant au benzène et au chlorobenzène, on constate que l'entropie molaire de fusion pour toutes les molécules est pratiquement constante et égale à (55 ± 5) J mol⁻¹ K⁻¹. Ce résultat est en accord avec la règle dite de Walden, consignée par Bondi [16] et analogue à celle de Trouton dans le cas de la vaporisation: $\Delta_{\text{fus}}S_m = 6,8 R$.

Le fait que la valeur de $\Delta_{\text{fus}}S_m = S_m(l) - S_m(s)$ soit la même pour tous les chlorobenzènes veut dire que la différence dans l'ordre moléculaire entre les phases solide et liquide est la même pour toutes ces molécules. Par ailleurs, la valeur de $\Delta_{\text{fus}}S_m$ pour les molécules les plus symétriques telles que les dichloro-1,4 et le tétrachloro-1,2,4,5 (Tableau 3) est plus élevée que celle des

TABLEAU 3

Grandeurs thermodynamiques ^a liées à la fusion des chlorobenzènes

Molécule	T_{fus} (K)	$\Delta_{\text{fus}}H_m$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{fus}}S_m$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Benzène	278,69 [10]	9,866 [10]	35,4
Monochloro-	227,9 [6]	9,54 [6]	41,9
Dichloro-1,2	256,15 [6]	13,35 [6]	52,1
Dichloro-1,3	248,39 [6]	12,64 [13]	50,9
Dichloro-1,4	326,16 [11]	18,187 [11]	55,8
Trichloro-1,2,3	323,48 [12(a)]	17,56 [12(b)]	54,3
Trichloro-1,2,4	290,10 [14]	16,35 [14]	56,4
Trichloro-1,3,5	334,59 [12(a)]	17,62 [12(b)]	52,7
Tétrachloro-1,2,3,4	319,68	16,96	53,1
Tétrachloro-1,2,4,5	412,59	24,94	60,4
Tétrachloro-1,2,3,5	323,77	18,32	56,6
Pentachloro-	357,00	20,10	56,3
Hexachloro-	502,02	25,18	50,2

^a Les chiffres entre crochets correspondent aux références bibliographiques associées aux valeurs qui les accompagnent.

autres isomères. Cette observation rejoint celle qui est consignée par Bondi [16] pour d'autres molécules du type di-X-benzène (avec X = Br, I, Me ou NO₂). La valeur de $S_m(l)$ étant approximativement la même pour tous les isomères, le fait que $\Delta_{\text{fus}}S_m$ soit plus élevée pour l'isomère le plus symétrique veut dire que cet isomère possède la valeur la plus faible de $S_m(s)$ ce qui correspond à un arrangement plus grand des molécules dans le cristal de cet isomère.

Les interactions intermoléculaires pouvant exister dans les chlorobenzènes sont du type van der Waals; elles concernent les forces de dispersion (ou de London) et celles d'interactions dipolaires. Il nous a donc paru intéressant de déterminer la part énergétique de ces deux types de forces dans ces molécules. Pour ce faire, nous avons appliqué le même raisonnement que celui que l'un de nous (R. S.) avait déjà utilisé dans de précédentes études [17–19]. Dans notre calcul, nous avons considéré que la part énergétique due aux forces de dispersion était égale à l'enthalpie de vaporisation (ou de sublimation) des méthylbenzènes, composés isoélectroniques par rapport aux chlorobenzènes. En conséquence, la part énergétique due aux forces d'interaction dipolaire est obtenue par différence entre les enthalpies de vaporisation (ou de sublimation) des chlorobenzènes et des méthylbenzènes (Tableau 4).

Comme dans le cas des chlorobenzènes, certains d'entre eux sont liquides et d'autres solides à 298,15 K, nous avons préféré travailler sur les enthalpies de vaporisation à cette température en les calculant, pour les substances solides, à partir de $\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298,15 \text{ K})$ et de $\Delta_{\text{fus}}H_m(298,15 \text{ K})$; cette dernière grandeur étant déterminée à partir de $\Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}})$ et en appliquant la règle

TABLEAU 4

Comparaison des enthalpies molaire de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H_m^0(298,15 \text{ K})$ des chloro- et méthyl-benzènes ^a

	Dérivés chlorés (A)	Dérivés méthylés (B)	$\Delta = A - B$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta/n(\text{Cl})$ (kJ mol ⁻¹)
Benzène	33,92 [20]	33,92 [20]	0	0
Mono-	41,00 [20]	38,06 [20]	2,94	2,94
Di-1,2	48,53 [21]	43,45 [20]	5,08	2,54
Di-1,3	47,40 [21]	42,68 [20]	4,72	2,36
Di-1,4	48,30 [11,21]	42,42 [20]	5,88	2,94
Tri-1,2,3	58,97 [12(a),22]	49,06 [20]	9,91	3,30
Tri-1,2,4	55,06 [22]	47,94 [20]	7,12	2,37
Tri-1,3,5	57,06 [12(a),22]	47,51 [20]	9,55	3,18
Tétra-1,2,3,4	63,06	54,87 [14]	8,19	2,05
Tétra-1,2,3,5	62,65	53,75 [14]	8,90	2,23
Tétra-1,2,4,5	64,56	53,55 [14]	11,01	2,75
Penta-	70,26	59,06 [14]	11,20	2,24
Hexa-	76,53	60,00 [6,15]	16,53	2,76

Moyenne $\Delta/n(\text{Cl}) = 2,64 \text{ kJ mol}^{-1}$

^a Les chiffres entre crochets correspondent aux références bibliographiques associés aux valeurs qui les accompagnent.

de Sidgwick: $\Delta_{\text{fus}}H_m(298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}}) - k(T_{\text{fus}} - 298,15)$ avec $k = 0,055 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

En se référant aux résultats consignés dans le Tableau 4, on peut remarquer que la part énergétique par atome de chlore due aux forces d'interaction dipolaire dans le cas des chlorobenzènes est, en moyenne, égale à $2,64 \text{ kJ mol}^{-1}$.

REMERCIEMENTS

L'un des auteurs (X.W. An) remercie l'Académie Chinoise des Sciences et le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'octroi d'une bourse lui ayant permis, dans le cadre de la coopération entre la Chine et la France, de séjourner au Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S. pendant six mois.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H.G. Franck et J.W. Stadelhofer, *Industrial Aromatic Chemistry: Raw Materials, Processes, Products*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- 2 W.M. Shaub, *Thermochim. Acta*, 55 (1982) 59.
- 3 R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten et L. Davy, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 153.

- 4 (a) R. Sabbah et I. Antipine, *J. Therm. Anal.*, 32 (1987) 1929; (b) R. Sabbah et L. El Watik, *J. Therm. Anal.*, sous presse.
- 5 D.L. Hildenbrand, W.R. Kramer et D.R. Stull, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 958.
- 6 D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr., et G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, J. Wiley, New York, 1969.
- 7 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117.
- 8 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- 9 Atomic Weights of the Elements, 1987, *Pure Appl. Chem.*, 60 (1988) 841.
- 10 G.D. Oliver, M. Eaton et H.M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1502.
- 11 A. Dworkin, P. Figuière, M. Ghelfenstein et H. Szwarc, *J. Chem. Thermodyn.*, 8 (1976) 835.
- 12 (a) H.K. Yen, X.W. An, R.H. Hu, K.B. Mei et M.H. Guo, *Fenxi Huaxue*, 10 (1982) 569.
(b) X.W. An, communication personnelle.
- 13 R.C. Weast, (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th edn., CRC Press, Cleveland, 1977.
- 14 R.R. Dreisbach, *Physical Properties of Chemical Compounds*, Adv. Chem. Ser. 15, American Chemical Society, Washington, DC, 1955.
- 15 J.D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- 16 A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, J. Wiley, New York, 1968.
- 17 S. Skoulika et R. Sabbah, *Thermochim. Acta*, 61 (1983) 203.
- 18 P. Knauth et R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5 (1988) 834.
- 19 P. Knauth et R. Sabbah, *Can. J. Chem.*, 68 (1990) 731.
- 20 V. Majer, V. Svoboda et H.V. Kehiaian, *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: a Critical Review and Data Compilation*, IUPAC Chemical Series No 32, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985.
- 21 X.W. An et X. Zheng, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 5 (1989) 487.
- 22 H. Yan, J. Gu et R.H. Hu, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 1 (1985) 543.