

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 07:54

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Etude de la Chaleur Spécifique des Dérivés Chlorés de l'Hexaméthylbenzène Entre 30 et 300 K: I. 1,2,3-Trichloro-4,5,6-Triméthyl - benzène

Michele Lagarrigue ^a

^a Centre Scientifique d'Orsay, 91, ORSAY, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: Michele Lagarrigue (1972): Etude de la Chaleur Spécifique des Dérivés Chlorés de l'Hexaméthylbenzène Entre 30 et 300 K: I. 1,2,3-Trichloro-4,5,6-Triméthyl - benzène, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 17:3, 237-249

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407208083171>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to

date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Etude de la Chaleur Spécifique des Dérivés Chlorés de l'Hexaméthylbenzène Entre 30 et 300 K

I. 1,2,3-Trichloro-4,5,6-Triméthyl- benzène

MICHELE LAGARRIGUE†

Centre Scientifique d'Orsay,
91-ORSAY, France

Received May 10, 1971; in revised form August 7, 1971

Abstract—The Heat Capacity of 1,2,3-trichloro-4,5,6-trimethylbenzene has been determined experimentally between 30 and 300 K by adiabatic calorimetry.

This substance exhibits a very smooth λ type, order-disorder transition between 140 and 270 K. The anomalies of the curves $C_p = f(T)$ and $C_p/T = f(T)$ are probably connected with two steps in the cooperative setting in of orientational order.

Résumé—La chaleur spécifique expérimentale du 1,2,3-triméthyl-4,5,6-trichlorobenzène a été mesurée par calorimétrie adiabatique entre 30 et 300 K.

Ce composé présente entre 140 et 170 K une très large transition de type λ . Les anomalies des courbes $C_p = f(T)$ et $C_p/T = f(T)$ sont vraisemblablement liées à deux étapes successives dans l'établissement progressif d'un désordre orientationnel.

Les mesures de chaleur spécifique du 1,2,3-trichloro-4,5,6-triméthylbenzène s'intègrent dans un programme d'étude des dérivés chlorés de l'hexaméthylbenzène par diverses techniques complémentaires. Celles-ci doivent permettre de comprendre les mécanismes des réorientations moléculaires fréquemment observées dans ces cristaux formés de molécules à symétrie stérique élevée.

1. Mise en Evidence d'un Mouvement de Réorientation

Résonance magnétique nucléaire (RMN)⁽¹⁾

Un rétrécissement de la largeur de raie et une diminution du second moment de RMN débutent vers 185 K et se terminent vers

† Du Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements, dépendant de l'Université de Paris-Sud, associé au C.N.R.S.

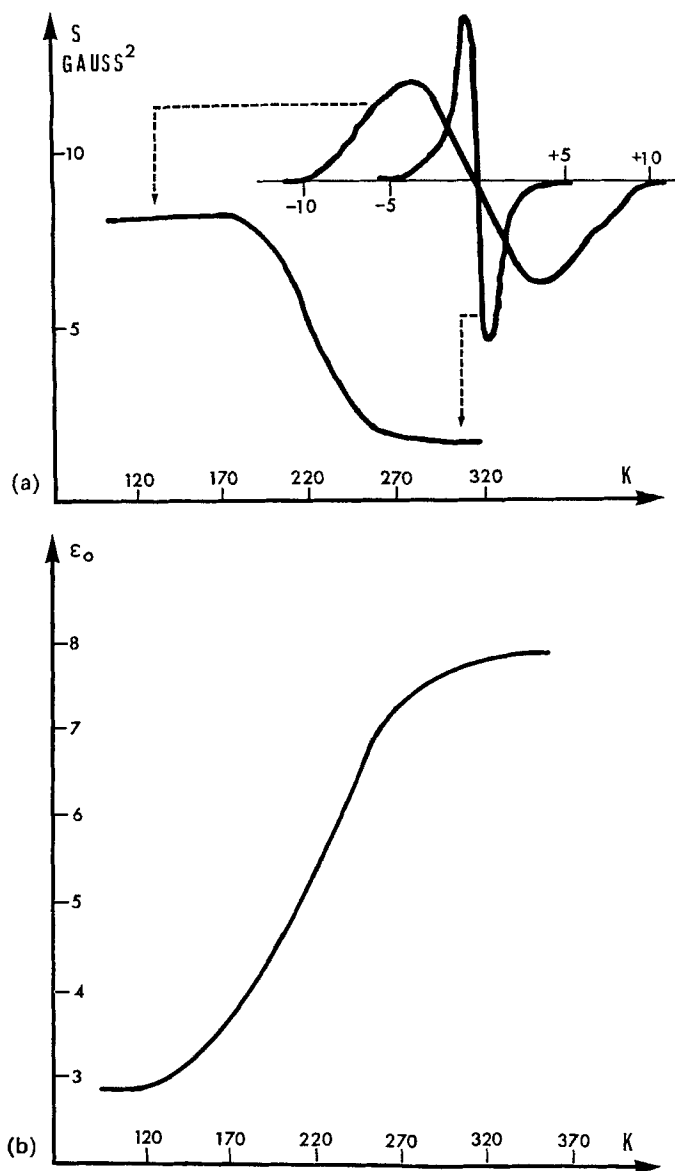


Figure 1. (a) Variation du second moment de la raie d'absorption RMN en fonction de la température. (b) Variation de la constante diélectrique statique en fonction de la température.

265 K (Fig. 1(a)). D'après les valeurs du second moment, à température inférieure à 185 K, les molécules sont fixes (ou en réorientation trop lente pour être observée), seuls les groupements méthyle se réorientent avec une fréquence suffisante. À température supérieure à 265 K, toute la molécule se réoriente par sauts aléatoires de module $\Pi/3$, autour de son axe pseudo-sénaire.

Relaxation diélectrique⁽²⁾

Lorsque la température est abaissée, la décroissance de ϵ_0 à partir de 260 K correspond à un arrangement progressif antiparallèle des dipôles moléculaires (Fig. 1(b)).

Radiocristallographie^(3,4)

À température supérieure à 260 K, chaque molécule peut occuper six positions distinctes par réorientation autour de l'axe pseudo-sénaire. Les groupements méthyle et les atomes de chlore apparaissent alors répartis avec une égale probabilité entre les six sites correspondant à la symétrie stérique de la molécule. Il y a empilement compact des molécules en piles infinies parallèles à l'axe b . Les contacts entre piles sont lâches et peu nombreux, mais à l'intérieur des piles, les contacts stériques gênent les mouvements des molécules entre elles.

Au cours du refroidissement d'un monocristal, dès 263 K apparaissent des raies supplémentaires dont l'intensité augmente progressivement jusqu'à saturation vers 223 K.

À température inférieure à 220 K, les molécules sont bloquées dans des orientations fixes, antiparallèles suivant les axes b et c , parallèles suivant l'axe a .

Energie théorique de transition^(2,5)

La transition observée concerne un seul degré de liberté et la barrière de potentiel s'opposant à la réorientation est principalement d'origine électrostatique. La différence entre l'énergie électrostatique du cristal totalement désordonné et celle du cristal totalement ordonné donne une enthalpie de transition :

$$\Delta H = 740 \text{ cal mole}^{-1}.$$

Ce calcul et les mesures de $\epsilon_0(T)$ ont permis d'établir un "facteur de corrélation" g . Ce facteur, inférieur à 0.5 dans le domaine de

TABLEAU 1 Chaleur Spécifique Molaire Expérimentale (cal mole⁻¹ K⁻¹)

<i>T</i> K	<i>C_p</i> cal mole ⁻¹	Δ <i>T</i> K	<i>T</i> K	<i>C_p</i> cal mole ⁻¹	Δ <i>T</i> K
I			IV		
217.72	49.599	6.398	253.18	56.859	6.394
223.69	50.001	6.332	259.13	57.444	6.265
229.56	51.795	6.211	265.11	56.729	6.342
235.26	53.069	6.070	271.12	56.799	6.268
II			276.48	57.450	6.221
145.30	36.745	7.094	282.30	58.068	6.127
152.09	38.307	6.843	V		
158.46	39.234	6.678	198.17	48.054	6.892
164.67	40.567	6.459	204.62	48.933	6.756
168.61	41.305	6.982	208.95	48.689	6.738
175.26	43.430	6.779	215.21	49.730	6.633
181.63	45.138	6.599	221.39	50.163	6.560
187.79	46.585	6.403	227.43	51.215	6.454
192.27	47.469	6.232	230.96	52.153	7.302
198.13	48.434	6.180	237.21	53.660	6.184
203.89	48.965	6.104	242.85	55.351	6.018
207.37	48.824	6.115	248.34	56.745	5.918
213.08	49.594	5.997	253.77	57.797	5.864
218.92	49.995	6.397	247.34	56.522	4.614
III			251.49	57.162	4.524
109.81	29.654	8.188	256.45	58.225	6.258
117.62	31.075	7.600	262.40	57.504	6.253
124.94	32.528	7.303	268.79	57.010	7.171
131.93	34.165	6.995	VI		
147.31	37.282	7.628	19.86	4.597	6.524
154.43	38.703	7.363	25.26	6.792	4.284
161.23	40.502	7.127	29.56	8.581	4.313
169.14	42.129	6.911	33.91	10.474	4.396
175.37	43.278	6.744	38.33	12.244	4.438
181.75	44.970	7.501	43.01	13.802	4.951
185.39	45.273	4.611	47.90	15.347	4.911
190.30	46.574	6.295	52.72	16.806	4.824
195.67	48.054	6.176	57.67	18.324	5.207
			62.83	19.755	5.210
			68.06	20.872	5.316
			73.16	21.576	5.027

T K	C_p cal mole ⁻¹	ΔT K	T K	C_p cal mole ⁻¹	ΔT K
VII			X		
17.10	3.534	8.321	122.31	32.316	8.542
23.57	6.109	4.631	130.65	33.753	8.144
28.29	8.142	4.799	138.63	35.265	7.802
33.50	10.343	5.620	146.28	36.812	7.496
39.79	12.816	6.970	153.68	37.672	7.302
46.85	15.315	7.196	160.79	40.578	6.925
53.53	17.234	6.230	167.64	41.527	6.768
59.68	18.953	6.172	174.30	43.181	6.568
65.54	20.313	5.654	180.78	44.699	6.380
71.19	21.560	5.799	187.07	46.444	6.199
76.63	23.300	5.278	193.20	47.767	6.073
81.68	22.710	5.097	199.21	49.019	5.933
86.92	24.770	5.655	XI		
91.37	25.556	5.422	81.11	23.539	5.813
97.95	26.353	6.075	86.72	24.959	5.405
VIII			91.96	26.564	5.124
262.72	56.891	6.294	95.79	26.461	8.300
268.72	56.929	6.249	103.82	28.174	7.769
274.62	57.412	6.198	111.40	29.399	7.379
280.43	57.992	6.164	118.60	30.885	7.026
286.12	58.810	6.076	125.48	32.316	6.737
IX			132.09	33.764	6.491
97.96	26.201	4.387	140.12	35.770	9.555
102.27	27.226	4.227	149.43	37.916	9.077
106.43	28.120	4.096	158.32	40.009	8.693
111.21	29.020	5.451	166.85	41.706	8.362
116.55	30.310	5.231			
121.70	30.484	5.165			
127.41	32.457	6.370			
133.65	34.235	6.102			
139.66	35.520	5.911			
145.47	36.805	5.708			
151.10	38.106	5.556			

température supérieur à 300 K, montre qu'il existe encore de nombreuses corrélations entre les orientations des molécules.

2. Etude de la Chaleur Spécifique

Origine du produit utilisé

Le produit utilisé (9.854 g) a été synthétisé† par chloration directe du 1,2,3-triméthylbenzène, puis recristallisé jusqu'à point de fusion constant (494 K).

Technique expérimentale

La chaleur spécifique a été mesurée par calorimétrie adiabatique avec un appareil comparable à celui décrit par Bestul.⁽⁶⁾

Les détails de construction du calorimètre utilisé et des circuits de mesures seront décrits ultérieurement.

Malgré toutes les précautions prises, les échanges thermiques entre l'échantillon et le milieu extérieur ne sont pas totalement négligeables. Toutefois, lorsque l'équilibre thermodynamique et thermique de l'échantillon est atteint, ces échanges deviennent constants et entraînent une variation linéaire de la température du système étudié. Ceci rend nécessaire l'utilisation d'une méthode d'extrapolation^(7,8) pour calculer la température exacte avant et après chaque apport de chaleur.

Précision et Justesse

L'énergie électrique fournie au système et l'élévation de température correspondante sont toutes deux mesurées avec une précision de 1%. L'erreur sur la chaleur spécifique est ainsi au plus égale à 2%.

Les résultats obtenus avec un échantillon d'acide benzoïque de pureté 99.96%, sont supérieurs de 1% à 100 K et 3% à 300 K à ceux obtenus par Furukawa⁽⁹⁾ au N.B.S.

Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le Tableau 1.

Les valeurs de C_p présentées dans le Tableau 2 et sur la Fig. 2, ont été relevées sur la courbe moyenne obtenue graphiquement à partir des points expérimentaux. Elles ont servi à calculer les fonctions

† Monsieur Dat-Xuong, de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif/Yvette a synthétisé le produit pour Mme I. Darmon, du Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements de la Faculté des Sciences d'Orsay. Nous tenons à leur exprimer notre reconnaissance pour la fourniture du produit en quantité suffisante.

TABLEAU 2 Propriétés Thermodynamiques Molaires
 $T_0 = 273.15 \text{ K}$; $J = 4.184 \text{ cal}$; $W = 122.12 \text{ g}$

T K	C_p cal mole ⁻¹ K ⁻¹	H - Ho cal mole ⁻¹	S - So cal mole ⁻¹ K ⁻¹	G cal mole ⁻¹
20	4.68	41.75	3.983	37.91
25	6.76	70.37	5.244	60.73
30	8.84	109.39	6.833	95.60
35	10.85	158.62	8.344	133.42
40	12.74	217.59	9.914	178.97
45	14.49	280.87	11.51	237.08
50	16.08	357.29	13.12	298.71
55	17.57	442.01	14.73	368.14
60	18.90	533.19	16.32	446.01
65	20.17	630.88	17.88	531.32
70	21.32	734.61	19.42	624.79
75	22.44	844.01	20.91	724.24
80	23.54	966.68	22.41	826.12
85	24.54	1089.3	23.85	937.91
90	25.62	1212.0	25.30	1065.0
95	26.62	1334.7	26.70	1201.8
100	27.63	1598.1	28.11	1212.9
110	29.59	1861.4	30.84	1531.0
120	31.59	2124.8	33.49	1894.0
130	33.58	2388.2	36.10	2304.8
140	35.61	2749.7	38.66	2662.7
150	37.71	3101.2	41.19	3077.3
160	39.89	3489.2	43.69	3501.2
170	42.13	3899.3	46.18	3951.3
180	44.57	4345.2	48.65	4411.8
190	47.03	4791.0	51.13	4923.7
195	47.97	5028.5	52.36	5181.7
200	48.56	5269.9	53.58	5446.1
205	49.05	5513.9	54.79	5718.0
210	49.42	5760.9	55.97	5992.8
215	49.76	6007.9	57.14	6277.2
220	50.07	6257.5	58.28	6564.1
225	50.62	6509.2	59.42	6860.3
230	51.91	6778.5	60.54	7145.7
235	53.22	7047.8	62.81	7712.5
240	54.54	7317.0	63.94	8028.6
245	55.85	7586.4	65.08	8358.2
250	57.10	7855.7	66.22	8699.3
255	57.81	8142.9	67.33	9026.2
260	57.29	8430.7	68.42	9358.5
265	56.83	8716.0	69.48	9696.2
270	56.69	8999.8	70.53	10043
275	57.31	9284.8	71.56	10394
280	57.88	9572.8	72.59	10752
290	59.20	10,165	73.62	11184
300	60.56	10,757	75.64	11935

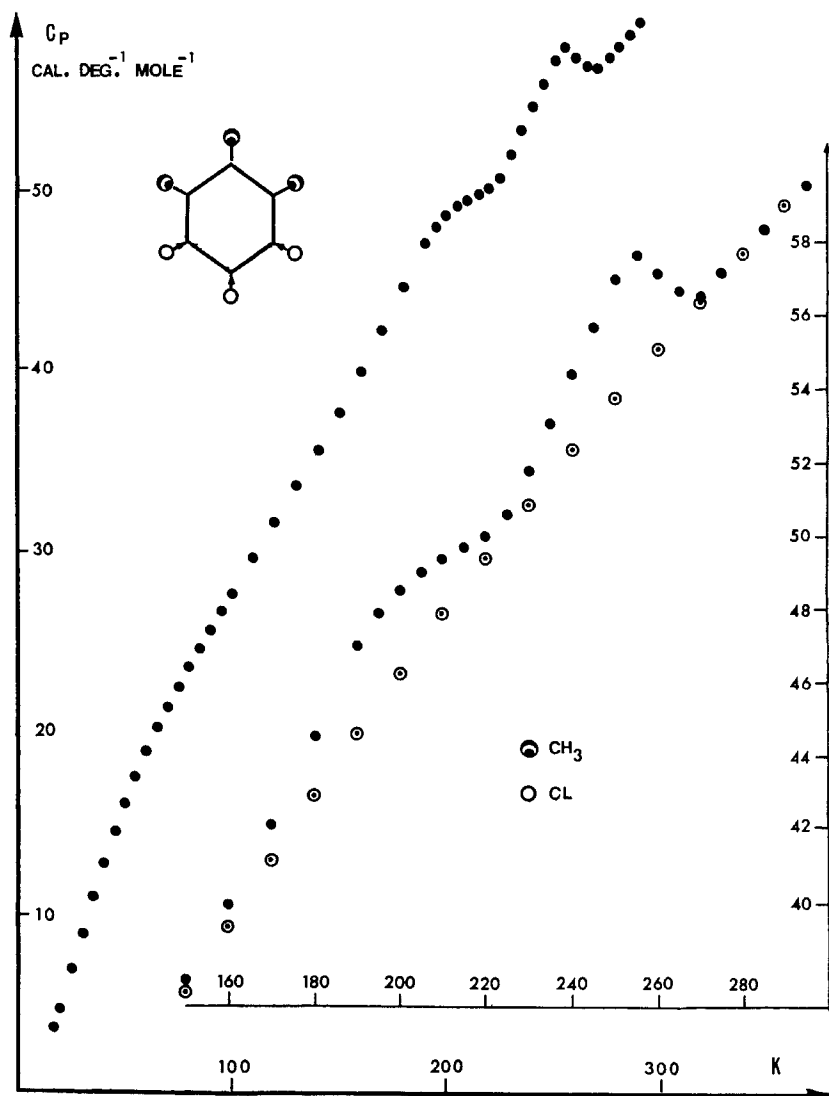


Figure 2. Variation de C_p en fonction de la température:
 ● C_p mesurée expérimentalement;
 ○ C_p calculée à partir de l'interpolation de la courbe $C_p/T = f(T)$.

thermodynamiques molaires (Tableau 2). L'extrapolation entre 20 et 0 K a été effectuée à l'aide de la fonction

$$C_p = 143 \cdot 10^{-6} T^3 + 180 \cdot 10^{-3} T.$$

La courbe $C_p = f(T)$ présente un point d'inflexion à 140 K, suivi d'un palier puis d'une montée brusque se prolongeant par une bosse dont le maximum est à 255 K et la fin à 270 K (Fig. 2).

Ces accidents s'apparentent à une transition de phase ordre-désordre progressif, de type λ , étalée sur un important domaine de température, et où semblent se succéder deux mécanismes (Fig. 2).

Ces deux stades apparaissent bien distincts sur la courbe $C_p/T = f(T)$ (Fig. 3).

Parallèlement, l'échantillon possède des comportements thermiques différents suivant les domaines de température. Le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre thermodynamique et thermique augmente progressivement de 20 minutes à 20 K à 120 minutes à 200 K. Il décroît ensuite régulièrement pour atteindre 60 minutes à 255 K. Il tombe alors brusquement à 20 minutes pour rester constant jusqu'à 300 K. Ces temps très longs peuvent expliquer en partie la reproductibilité médiocre des mesures.

Entropie et Enthalpie de transition

L'enthalpie et l'entropie mises en jeu par chacun des deux mécanismes ne peuvent être mesurées séparément, mais l'effet global peut être évalué.

Cette évaluation n'a pas pu être faite expérimentalement par une mesure directe couvrant tout le domaine de température mis en jeu, celui-ci étant trop étalé (180 K) et les temps nécessaires à l'obtention de l'équilibre thermique trop longs (2 heures). Elle a été effectuée à l'aide des valeurs moyennes de C_p présentées dans les Tableaux 1 et 3.

Enthalpie et entropie s'obtiennent respectivement par intégration des courbes $C_p = f(T)$ et $C_p/T = f(T)$.

L'enthalpie et l'entropie d'une transition s'obtiennent par différence entre l'enthalpie et l'entropie expérimentales et l'enthalpie et l'entropie théoriques de base, c'est-à-dire celles que le composé aurait en absence de tout accident thermique.

Ces grandeurs de base ont été déterminées à partir de la courbe

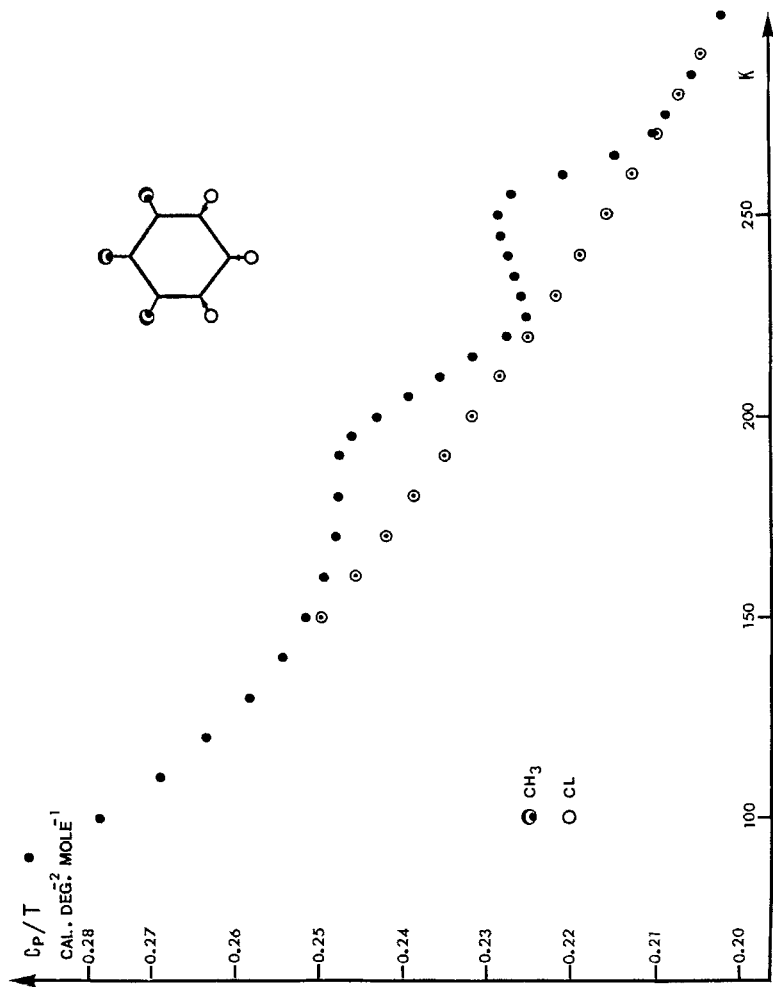


Figure 3. Variation de C_p/T en fonction de la température:
 \bullet C_p/T mesurée expérimentalement;
 \circ C_p/T obtenue par interpolation dans la région de transition de la courbe expérimentale $C_p/T = f(T)$.

$C_p/T = f(T)$ (Fig. 3). En effet, seule celle-ci varie de part et d'autre de la transition de façon régulière et monotone. Il est donc facile, par interpolation dans la région de transition, de raccorder les deux portions de courbe extrêmes, pour obtenir la courbe de base $(C_p/T)_{\text{int}} = f(T)$, dont se déduit ensuite la courbe $C_{p,\text{int}} = f(T)$ (Figs. 2 et 3).

L'enthalpie et l'entropie de transition sont alors :

$$\Delta H = 194 \pm 1 \text{ cal mole}^{-1}$$

$$\Delta S = 0.908 \pm 0.003 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ (u.e.)}.$$

TABLEAU 3 Chaleur Spécifique Expérimentale et Interpolée dans la Région de Transition

T K	C_p exp cal mole ⁻¹ K	C_p exp/ T cal mole ⁻¹ K ⁻²	$-C_p$ int/ T cal mole ⁻¹ K ⁻²	C_p int cal mole ⁻¹ K ⁻¹
130	33.58	0.258	0.258	33.55
140	35.61	0.254	0.253	35.50
150	37.71	0.251	0.249	37.43
160	39.89	0.249	0.245	39.27
170	42.13	0.248	0.242	41.12
180	44.57	0.248	0.238	42.89
190	47.03	0.247	0.235	44.59
195	47.97	0.246		
200	48.56	0.243	0.231	46.27
205	49.05	0.239		
210	49.42	0.235	0.228	47.88
215	49.76	0.231		
220	50.07	0.227	0.225	49.42
225	50.62	0.225		
230	51.91	0.226	0.221	50.90
235	53.22	0.226		
240	54.54	0.227	0.218	52.43
245	55.85	0.228		
250	57.10	0.228	0.215	53.83
255	57.81	0.226		
260	57.29	0.220	0.212	55.18
265	56.83	0.214		
270	56.69	0.210	0.209	56.53
275	57.31	0.208		
280	57.88	0.207	0.207	57.88
290	59.20	0.204	0.204	59.20
300	60.56	0.202	0.202	60.56

3. Interpretation des Résultats

L'étude de la courbe de chaleur spécifique $C_p = f(T)$ et surtout de la courbe $C_p/T = f(T)$ confirme les résultats obtenus par les autres techniques. De plus, elle semble mettre en évidence deux étapes successives (de 140 à 220 K puis de 220 à 270 K), ayant vraisemblablement un domaine commun, dans la libération du mouvement moléculaire. Cette dernière se manifeste par la diminution progressive des corrélations entre molécules, celles-ci restant néanmoins fortes dans la direction d'empilement b des mailles cristallines.

La faible valeur de l'entropie observée $S = 0.908$ u.e. comparée à la valeur attendue $S = R \log 6 = 3.557$ u.e. pour une réorientation aléatoire de toutes les molécules entre les six orientations discernables permises dans le cristal, confirme l'existence de ces corrélations qui subsistent sans doute jusqu'à la transition de phase de 401 K décelée par analyse thermique différentielle.⁽²⁾ Cette dernière transition s'apparente à celles observées à 386 K dans le pentachlorométhylbenzène⁽¹⁰⁾ (pentachlorotoluène), à 393 K dans l'hexaméthylbenzène,⁽¹¹⁾ vers 375 K dans le dichlorodurène⁽¹²⁾ et vers 437 K dans le tetrachloroparaxylène.⁽¹²⁾ Elle pourrait correspondre à un changement de structure cristalline.

Il serait utile de poursuivre les mesures de chaleur spécifique et d'entropie jusqu'à cette deuxième transition, où l'expansion du réseau devrait permettre la libération complète des six degrés de liberté.

4. Conclusion

Chacune des techniques citées précédemment ne met en évidence qu'une partie du phénomène observé: la RMN est sensible à la dynamique du mouvement, la relaxation diélectrique à l'orientation des dipôles, la radiocristallographie à la statistique du désordre et la chaleur spécifique à l'énergie mise en jeu. Seul un recoupement de l'ensemble des résultats obtenus permet une interprétation complète du mécanisme de la transition de phase.

BIBLIOGRAPHIE

1. Brot, C. et Darmon, I., *J. Chim. Phys.* **64**, 1061 (1967).
2. Darmon-Polonsky, I., Thèse, Orsay (1969).
3. Fourme, R. et Renaud, M. et Andre, D. (ce journal).
4. Fourme, R. et Renaud, M. (ce journal).
5. Brot, C. et Darmon, I., *J. Chem. Phys.* **53**, 2271 (1970).
6. Sterreit, K. T., Blackburn, D. H., Bestul, A. B., Chang, S. S. et Hormann, J., *J. Res. Nat. Bur. Stands.* **69C**, 19 (1965).
7. Moody, D. E. et Rhodes, P., *Cryogenics*, juin 1963, 77.
8. Osborne, D. W., *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, A VI **210**, 53 (1966).
9. Furukawa, G. T., McCoskey, R. E., King, G. J., *J. Res. Nat. Bur. Stands.* **47**, 256 (1951).
10. Balcou, Y. et Meinel, J., *J. Chim. Phys.* **63**, 114 (1966).
11. Chihara, H. et Seki, S., *Nature* **162**, 774 (1948).
12. Darmon, I., Communication privée.