

Sur un changement de phase du paradichlorobenzène à très basse température

Autor(en): **Rosset, J. / Buyle-Bodin, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **12 (1959)**

Heft 8: **Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference**

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739117>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Sur un changement de phase du paradichlorobenzène à très basse température

par J. ROSSET et M. BUYLE-BODIN

Laboratoire électrostatique et physique du Métal (C.N.R.S.). Grenoble

La littérature cite déjà pour le paradichlorobenzène trois phases connues : la phase β stable entre 34°C et la fusion à 54°C , la phase α stable au-dessous de 34°C et la phase γ obtenue accidentellement soit par addition d'impuretés [1], soit sous l'influence d'une pression statique [2]. Nous avons pu, pour notre part [3] étudier la phase γ en refroidissant lentement un monocristal au voisinage de -10°C et étudier sa loi $\nu_q(T)$ jusque vers 77°K . Ces expériences mettaient à nouveau en évidence l'importance connue des traitements thermiques dans les transformations allotropiques.

En maintenant aux environs de 70°K un monocristal, nous avons pu observer au bout de 12 à 36 heures une disparition progressive de la raie de résonance quadrupolaire de $\text{Cl}35$ dans le paradichlorobenzène en même temps qu'apparaissait une autre raie distante de la première d'une dizaine de kilohertz. Cette transformation demande d'autant plus de temps que le cristal est resté en meilleur état au cours du refroidissement et on remarque un déplacement continu de la nouvelle raie vers sa position d'équilibre tout en conservant la température constante. Le relevé des courbes $\nu_q(T)$ est reporté sur la figure, la courbe supérieure correspondant à la phase α et la courbe inférieure à la nouvelle phase.

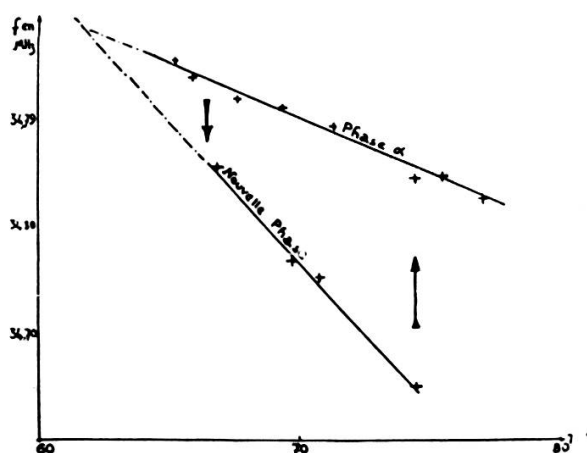
Trois points sont à remarquer dans cette transformation :

elle se produit au voisinage du croisement des courbes $\nu_q(T)$, ce qui montre que les propriétés des liaisons C-Cl sont très voisines pour les deux formes à la température de jonction des courbes ;

elle possède une variation $d\nu/dT$ beaucoup plus élevée que la phase normale : $2,6\text{ kHz/deg}$ au lieu de 1 kHz/deg . Cet effet à si basse température ne peut être attribué qu'à une forte variation du gradient $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ avec le volume et permet de penser que cela résulte surtout de la modification de liaisons intermoléculaires ;

enfin le passage quasi continu qu'on observe entre les deux phases semble lié à une modification lente des mouvements cristallins au cours de la transformation.

Nous proposons d'attribuer cette transformation à l'apparition dans le cristal de liaisons intermoléculaires du type hydrogène entre le chlore d'une molécule et l'hydrogène ortho d'une molécule voisine. En effet, la distance (à température ordinaire) entre ce chlore et les hydrogènes convenables



n'est que 2,9 Å et 3 Å, distances très proches de la somme des rayons de Van der Waals (1,80 Å et 1,2 Å selon Pauling [4]). Si on tient compte de la contraction du cristal et de la réduction des amplitudes des rotations moléculaires au cours du refroidissement, on conçoit que la formation de telles liaisons sera d'autant plus aisée qu'elle n'entraîne pas une forte modification dans l'ensemble de la structure cristalline. Le fait que la fréquence de résonance soit peu perturbée à la transition justifie ce raisonnement.

De plus, si on considère que la rupture de la liaison hydrogène résulte de la libration de cette liaison, cette rupture se produisant vers 80 à 100° K, il faudrait lui attribuer une énergie n'excédant guère 1000 calories par molécule. Cette valeur semble tout à fait convenable pour une liaison de ce type [4] (N-H-N dans NH₃ a une énergie de 1,3 cal/mol pour une longueur totale de 3,38 Å).

Enfin l'établissement d'une liaison hydrogène provoquerait une légère distension de la liaison C-Cl et J. Duchesne [5] a montré qu'une telle distension réduit le caractère ionique de la liaison et par suite accroît le gradient $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ au repos, ce qui apparaît ici si on extrapole à basse température

la nouvelle courbe. Cette propriété a, par ailleurs, été mise en évidence [6] sur les composés $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ où on distingue les chlores compris dans une liaison hydrogène par leur fréquence de résonance plus élevée.

Nous attribuons donc ce phénomène à une nouvelle phase cristalline du paradichlorobenzène ayant une structure assez proche de celle des cristaux à liaisons intermoléculaires marquées telles que certains cristaux semi-ioniques (Hg I_2 , par exemple).

1. DEAN, C. et ELINDSTRAND, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1114 (1956).
 2. KUSHIDA, T., G. B. BENEDEK et N. BLOEMBERGER, *Phys. Rev.*, **104**, 1364 (1956).
 3. BUYLE-BODIN, M., *Archives des Sciences*, **10**, fascicule spécial colloque Ampère (1957).
 4. PAULING, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et cristaux*, 2^e édition, P.U.F., Paris (1949).
 5. DUCHESNE, J., *Chem. Phys.*, **20**, 1804 (1952).
 6. DAS, T. P. et E. L. HAHN, *Solid State Physics*, « Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy », Academic Press, N..Y., (1958).
-