

## ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA MOLECULE DE THIANTHRENE

RAPHAËL SABBAH \* et LAHCEN EL WATIK

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

(Reçu le 22 mars 1988)

### RÉSUMÉ

L'étude thermodynamique de la molécule de thianthrène a été faite par calorimétrie de combustion (à l'aide du calorimètre CRMT basculant) et de sublimation (à l'aide d'un calorimètre Tian-Calvet équipé d'une cellule d'effusion de Knudsen). A ces deux techniques fondamentales, nous avons ajouté la mesure de capacités thermiques et l'ATD.

Sont consignés dans ce mémoire, les résultats expérimentaux:  $\Delta_c H^0(c, 298,15 \text{ K}) = -7256,0 \pm 4,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{sub}} H^0(298,15 \text{ K}) = 99,39 \pm 0,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{fus}} H = 25,44 \pm 0,21 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $T_{\text{point triple}} = 428,43 \pm 0,38 \text{ K}$ , l'énergie de conjugaison et l'enthalpie d'atomisation à partir de laquelle a été tirée une valeur énergétique pour la liaison carbone-soufre.

### ABSTRACT

Thermodynamic properties of thianthrene have been studied by combustion and sublimation calorimetry using, respectively, a CRMT rocking calorimeter and a Tian-Calvet calorimeter equipped with a Knudsen effusion cell. Heat capacity measurements and DTA experiments have also been performed.

From the experimental results:  $\Delta_c H^0(c, 298.15 \text{ K}) = -7256.0 \pm 4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{sub}} H^0(298.15 \text{ K}) = 99.39 \pm 0.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{fus}} H = 25.44 \pm 0.21 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; and  $T_{\text{triple point}} = 428.43 \pm 0.38 \text{ K}$ , it was possible to determine a value for the resonance energy of thianthrene and an energy value for the carbon-sulphur bond, calculated from the enthalpy of atomization of thianthrene.

### INTRODUCTION

Le thianthrène fait partie des molécules soufrées que l'on rencontre dans les coupes lourdes du pétrole et dans le charbon. Le rôle de ces molécules soufrées dans la liquéfaction du charbon est complexe. Cependant, on sait aujourd'hui que leur présence favorise cette conversion [1]. Du fait que la

\* A qui les demandes de tirés à part devront être adressées.

réactivité est en quelque sorte liée à l'énergie des liaisons intramoléculaires, sa connaissance dans ce type de molécules paraît fort utile. Dans ce domaine, les grandeurs thermodynamiques, lorsqu'elles sont suffisamment précises, y contribuent de façon appréciable. Malheureusement, pour beaucoup de ces molécules, ces données sont le plus souvent inexistantes ou imprécises.

Rappelons aussi que, depuis plusieurs années, le thianthrène a été proposé comme substance d'intercomparaison en calorimétrie de combustion dans l'oxygène de produits soufrés, ce qui fait que la valeur de son énergie de combustion, obtenue par calorimétrie classique, est connue avec fiabilité [2].

Possédant au laboratoire le moyen de déterminer l'énergie de combustion de faibles quantités de substances avec une très bonne exactitude et ne connaissant pas de travail réalisé dans ces conditions avec cette substance, il nous a paru intéressant, dans un premier temps, d'étudier le thianthrène par notre technique afin de comparer le résultat obtenu avec celui qui est admis par les thermochimistes.

En ce qui concerne l'enthalpie de sublimation de ce composé, nous n'en connaissons aucune valeur à 298,15 K qui soit consignée dans la littérature. C'est la raison pour laquelle nous avons aussi poussé nos investigations dans ce sens afin de pouvoir calculer ensuite certaines grandeurs énergétiques liées à la structure de cette molécule.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Produit*

Le thianthrène utilisé dans nos expériences est un produit Fluka "purum" dont le degré de pureté est égal à 97%. Nous l'avons repurifié par recristallisation dans l'acétone très pure puis sublimé à 120°C sous une pression résiduelle de  $10^{-2}$  Torr.

Le degré de pureté de la substance repurifiée a été déterminé par ATD à l'aide d'un appareil conçu, réalisé et mis au point au laboratoire [3]. Nous avons trouvé pour l'échantillon analysé le résultat suivant:  $99,80 \pm 0,02$  mol%.

### *Techniques, appareillage et mode opératoire*

Les expériences de calorimétrie de combustion et de sublimation ont été réalisées en utilisant l'appareillage et le mode opératoire consignés dans nos publications antérieures [4,5]. Nous rappelons ici l'essentiel:

(1) les sensibilités de la pile du calorimètre CRMT basculant utilisé en calorimétrie de combustion et du système détecteur sont respectivement égales à  $62 \mu\text{V mW}^{-1}$  et  $0,12 \text{ mV mm}^{-1}$  à 298,15 K;

(2) la durée d'une expérience de calorimétrie de combustion est de deux heures et quarante minutes;

(3) les sensibilités des piles du calorimètre Tian-Calvet utilisé en calorimétrie de sublimation et du système détecteur sont respectivement égales à  $18 \mu\text{V mW}^{-1}$  et  $0,12 \mu\text{V mm}^{-1}$  à 353 K;

(4) le diamètre du trou d'effusion est égal à 1 mm.

## RÉSULTATS

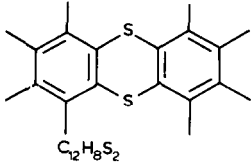
En calorimétrie de combustion, l'équivalent énergétique du calorimètre ( $U_{\text{calor}}$ ) a été obtenu à partir de 9 combustions d'acide benzoïque, échantillon 39i du NBS, pour lequel  $\Delta_c U^0(c, 298,15 \text{ K}) = -26414 \pm 3 \text{ J g}^{-1}$ . Dans ces expériences, nous avons utilisé environ 6 mg d'acide et 0,2 mg de coton (dont l'énergie de combustion, préalablement déterminée au laboratoire, a pour valeur:  $\Delta_c U^0(c, 298,15 \text{ K}) = -16399 \pm 23 \text{ J g}^{-1}$  [6]). Nous trouvons pour  $U_{\text{calor}}(298,15 \text{ K})$  la valeur  $(4,7688 \pm 0,0026) \times 10^{-5} \text{ J impuls}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (impuls étant le diminutif d'impulsion qui est la grandeur unité donnée par l'intégrateur par unité de temps).

Nous avons consigné dans le Tableau 1 les grandeurs physiques à 298,15 K des substances utilisées qui interviennent dans les divers calculs menant aux résultats expérimentaux.

En calorimétrie de sublimation, l'étalonnage de notre système calorimétrique a été fait par effet Joule avant et après les expériences. Le coefficient d'étalonnage, utilisé pour calculer l'enthalpie de sublimation, a été consigné dans le tableau 2. Par ailleurs, nous avons admis l'identité  $\Delta_{\text{sub}} H(T) \equiv \Delta_{\text{sub}} H^0(T)$  à cause de la très faible pression de vapeur saturante de la molécule de thianthrène.

TABLEAU 1

Grandeurs physiques à 298,15 K des substances utilisées

Substance	Formule	$M$ (g) <sup>a</sup>	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$-(\partial U/\partial P)_T$ (J g <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$C_p$ (J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
Acide benzoïque	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122,1234	1,320 [7]	0,01163 [7]	1,209 [7]
Coton	CH <sub>1,833</sub> O <sub>0,828</sub>	27,1061	1,5 [7]	0,029 [7]	1,7 [7]
Thianthrène		216,3275	1,44 [8]	(0,013)	1,040

<sup>a</sup> Les masses molaires ont été calculées à partir du tableau des masses atomiques de 1985 [9].

<sup>b</sup> 1 atm = 101,325 kPa. La valeur placée entre parenthèses est estimée.

TABLEAU 2

Sublimation du thianthrène à 353 K

$m(\text{subst})$ (mg)	$S$ (impuls s)	$S/m$ (impuls s mg <sup>-1</sup> )
33,9960	28 651 341	842 786
38,6680	32 636 418	844 016
27,5340	22 614 376	821 326
32,0710	26 215 772	817 429
31,1180	26 064 593	837 605
31,0000	25 764 539	831 114

$$S/m(\text{moyen}) = 832379 \pm 4540 \text{ impuls s mg}^{-1}.$$

$$k = (5,475 \pm 0,002) \times 10^{-7} \text{ J impuls}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^0(353 \text{ K}) = 98,59 \pm 0,54 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$C_p^0(\text{s}) = 225 \pm 3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ à } 298,15 \text{ K}$$

$$= 244 \pm 6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ à } 353 \text{ K}.$$

$$C_p^0(\text{g}) = 204 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ à } 298,15 \text{ K}$$

$$= 236 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ à } 353 \text{ K}.$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^0(298,15 \text{ K}) = 99,39 \pm 0,56 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Dans les Tableaux 2 et 3 sont consignés les résultats obtenus respectivement par calorimétrie de sublimation à 353 K et de combustion à 298,15 K. Pour calculer l'enthalpie de sublimation à 298,15 K, on s'est servi de la relation

$$\Delta_{\text{sub}}H^0(298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H^0(T) + \int_T^{298,15 \text{ K}} [C_p^0(\text{g}) - C_p^0(\text{s})] dT$$

dans laquelle la différence  $[C_p^0(\text{g}) - C_p^0(\text{s})]$  représente la pente en chaque

TABLEAU 3

Combustion du thianthrène à 298,15 K

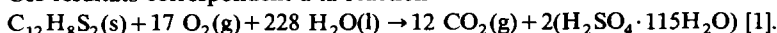
$m(\text{subst})$ (mg)	$m(\text{coton})$ (mg)	$S$ (impuls s)	$-\Delta U$ (J)	$-\omega_1$ (J)	$\omega_2$ (J)	$-\Delta_c U^0(\text{c}, 298,15 \text{ K})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
5,9502	0,2087	4252 962	202,813	3,423	0,390	7234,93
4,8652	0,1700	3482 084	166,052	2,788	0,344	7244,10
6,2778	0,2548	4507 407	214,947	4,179	0,404	7248,98
6,5340	0,1521	4639 895	221,265	2,495	0,411	7229,44
6,3432	0,2481	4553 470	217,144	4,069	0,406	7252,82
5,9913	0,2058	4284 155	204,301	3,375	0,392	7240,67
4,6604	0,2180	3352 935	159,893	3,576	0,336	7240,40
5,1987	0,2207	3735 205	178,123	3,620	0,360	7246,43
4,7403	0,1898	3405 707	162,410	3,113	0,339	7254,18

$$\Delta_c U^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = -7243,6 \pm 4,8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ }^a$$

$$\Delta_c H^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = -7256,0 \pm 4,8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ }^a$$

$$\Delta_f H^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = 186,6 \pm 4,8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ }^a$$

<sup>a</sup> Ces résultats correspondent à la réaction



point de la courbe  $\Delta_{\text{sub}}H^0 = f(T)$ . Pour déterminer la valeur de cette pente, il est indispensable de connaître, d'une part, celles de  $C_p^0(\text{g})$  et de  $C_p^0(\text{s})$  et, d'autre part, le comportement thermique du thianthrène dans l'intervalle de température compris entre 298,15 K et  $T$  (ici 353 K). L'étude de ce comportement a été faite par analyse thermique différentielle et n'a indiqué aucune transformation entre la température ambiante et de fusion ( $T = 428,43$  K).

En ce qui concerne la capacité thermique à l'état gazeux du thianthrène à 298,15 K et à 373 K,  $C_p^0(\text{g})$ , nous l'avons calculée, comme indiqué dans [10] à l'aide d'une méthode de contributions de groupe [11]. Quant à la capacité thermique à l'état condensé,  $C_p^0(\text{s})$ , nous l'avons déterminée expérimentalement à 298,15 K et à 373 K en utilisant un calorimètre Tian-Calvet et la méthode de chute.

Dans les tableaux consignés dans ce mémoire,  $S$  = aire des thermogrammes  $\Delta U$  = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu,  $\omega_1$  = énergie de combustion du coton,  $\omega_2$  = corrections pour passer à l'état standard.

Quant aux résultats de la littérature, ceux-ci, comme nous l'avons déjà dit, sont relativement nombreux en ce qui concerne l'enthalpie de combustion du thianthrène à l'état condensé et à 298,15 K [2] et pratiquement inexistant dans le cas de l'enthalpie de sublimation. Par contre, y sont signalées quelques valeurs pour l'enthalpie de vaporisation obtenues indirectement à partir de mesures de pression de vapeur en fonction de la température [12]. Comparée aux principales valeurs de la littérature consignées par Johnson dans la référence 13, notre valeur de  $\Delta_c H^0(\text{c}, 298,15 \text{ K})$  est tout à fait compatible avec celles-ci.

Il est possible, à partir des résultats consignés dans les tableaux 2 et 3 de déterminer l'enthalpie de formation du thianthrène à l'état gazeux et à 298,15 K. Celle-ci est égale à  $286 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Comme nous l'avons indiqué dans les références 14 et 15, nous pouvons, à partir de nos essais, évaluer la pression de vapeur du thianthrène 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 existant de part et d'autre du trou d'effusion à la température  $T$ ,  $P(T)$  est 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,  $F$  le facteur de Clausing et  $a$  l'aire de l'orifice d'effusion. A 353 K, la pression de vapeur saturante du thianthrène est de l'ordre de  $3 \times 10^{-3}$  Torr.

Comme indiqué dans la référence 2, il nous a aussi été possible de déterminer avec notre appareil d'ATD l'enthalpie de fusion ainsi que la

température du point triple du thianthrène; celles-ci sont respectivement égales à  $25,44 \pm 0,21 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $428,43 \pm 0,38 \text{ K}$ .

Enfin, précisons que l'incertitude qui accompagne tous les résultats consignés dans ce mémoire, représente  $\sigma_m$  et tient compte de l'erreur sur le coefficient d'étalonnage et, occasionnellement, d'autres erreurs sur les termes et facteurs de l'expression conduisant au calcul de la grandeur thermodynamique.

## DISCUSSION

Comme il a été dit dans l'introduction, le but du présent travail aura été de déterminer à partir des résultats expérimentaux, certaines grandeurs énergétiques liées à la structure de la molécule de thianthrène.

### *Energie de conjugaison*

Par définition, cette énergie est égale à la différence entre l'énergie réelle de la molécule et celle qu'elle aurait si les divers systèmes insaturés qu'elle comporte étaient indépendants.

Pour calculer l'énergie de conjugaison expérimentale à partir de  $\Delta_c H^0(\text{g}, 298,15 \text{ K})$ , nous avons utilisé la systématique de Klages comme indiqué dans la référence 16. Nous trouvons  $E_{\text{conj,exp}}(298,15 \text{ K}) = 364 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Cette valeur doit vraisemblablement être en dessous de celle qu'aurait la molécule si elle était parfaitement plane. En effet, si l'on se réfère à la publication de Larson et al. [8], on se rend compte que la molécule de thianthrène à l'état solide n'est pas plane et que la valeur de l'angle dièdre, formé par les deux cycles benzéniques autour de l'axe décrit par les deux atomes de soufre, dépend de la température et du milieu environnant. En conséquence, il est vraisemblable que ce défaut de planéité persiste dans la molécule de thianthrène à l'état gazeux.

### *Enthalpie d'atomisation*

L'enthalpie d'atomisation est liée à la transformation suivante: molécule (considérée comme gaz idéal, état fondamental,  $T$ )  $\rightarrow$  atomes (chacun d'eux considéré comme gaz idéal, état fondamental,  $T$ ).

Pour déterminer l'enthalpie d'atomisation expérimentale  $\Delta_{\text{a,exp}} H^0(298,15 \text{ K})$  à partir de l'enthalpie de formation à l'état gazeux  $\Delta_f H^0(\text{g}, 298,15 \text{ K})$ , nous avons utilisé la relation suivante

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{a,exp}} H^0 C_a H_b S_c (298,15 \text{ K}) \\ = a \Delta_f H^0 C(\text{g}, 298,15 \text{ K}) + b \Delta_f H^0 H(\text{g}, 298,15 \text{ K}) \\ + c \Delta_f H^0 S(\text{g}, 298,15 \text{ K}) - \Delta_f H^0 C_a H_b S_c (\text{g}, 298,15 \text{ K}) \end{aligned}$$

Les valeurs des enthalpies de formation à l'état gazeux et à 298,15 K de C, H et O sont celles des tables [17]. Nous trouvons  $\Delta_{a,\text{exp}}H^0(298,15 \text{ K}) = 10612 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Pour déterminer l'enthalpie de liaison  $E(\text{C}_b\text{-S})$  dans la molécule de thianthrène, nous sommes partis de  $\Delta_{a,\text{exp}}H^0(298,15 \text{ K})$ . Ayant précédemment déterminé les valeurs de  $E(\text{C}_b\text{-C}_b) = 504,97 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $E(\text{C}_b\text{-H}) = 415,88 \text{ kJ mol}^{-1}$  [18], il nous a été possible de calculer une valeur pour  $E(\text{C}_b\text{-S})$  que nous trouvons égale à  $306,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Comparée à la valeur obtenue précédemment [4] dans le cas du dibenzothiophène,  $349,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ce résultat est tout à fait compatible avec la distance carbone-soufre dans le thianthrène (1,769 à 1,773 Å) [8] et dans le dibenzothiophène (1,746 Å) [19].

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 M.J. Trehwella et A. Grint, *Fuel*, 66 (1987) 1315.
- 2 J.B. Pedley, R.D. Naylor et S.P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd Edn. Chapman and Hall, London, 1986.
- 3 R. Sabbah et I. Antipine, *J. Therm. Anal.*, 32 (1987) 1929.
- 4 R. Sabbah et I. Antipine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1987) 392.
- 5 R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten et L. Davy, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 153.
- 6 R. Sabbah et M. Coten, *Thermochim. Acta*, 49 (1981) 307.
- 7 W.D. Good and N.K. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, 14 (1969) 102.
- 8 S.B. Larson, S.H. Simonsen, G.E. Martin, K. Smith and B. Puig-Torres, *Acta Cryst. C*, 40 (1984) 103.
- 9 Atomic weights of the elements 1985, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 1677.
- 10 S. Skoulika et R. Sabbah, *Thermochim. Acta*, 61 (1983) 203.
- 11 S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd Edn. Wiley-Interscience, New York, 1976, Chap. II.
- 12 A. Sivaranam et R. Kobayashi, *J. Chem. Thermodyn.*, 15 (1983) 1127.
- 13 W.H. Johnson, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, 79 (1975) 561.
- 14 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117.
- 15 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- 16 R. Sabbah, M. Gilbert et A. Julg, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 345.
- 17 Report of the Codata Task Group on Key-values for Thermodynamics, 1977, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.
- 18 R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 376.
- 19 R.M. Schaffrin et J. Trotter, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1561.