

THERMODYNAMIQUE DE SUBSTANCES SOUFREES. III. ETUDE THERMOCHIMIQUE DE LA THIOACETAMIDE ET DE LA THIOBENZAMIDE

RAPHAEL SABBAH et LUIS ALFONSO TOKRES GOMEZ

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S., 26 rue du 111ème R.I.A. 13003 Marseille (France)

(Reçu le 20 juillet 1981)

ABSTRACT

The thermochemistry of thioacetamide and thiobenzamide has been studied by combustion and sublimation calorimetry, using a rotative bomb isoperibol calorimeter in the first case, and a Tian-Calvet calorimeter equipped with a Knudsen effusion cell in the second. These investigations enabled us to determine the corresponding enthalpies

$$\text{Thioacetamide } \Delta H_c^0 (\text{c. } 298.15 \text{ K}) = -2030.56 \pm 0.36 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^0 (298.15 \text{ K}) = 82.80 \pm 0.25 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\text{Thiobenzamide } \Delta H_c^0 (\text{c. } 298.15 \text{ K}) = -4390.78 \pm 0.99 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^0 (298.15 \text{ K}) = 97.20 \pm 0.60 \text{ kJ mole}^{-1}$$

The planar molecule of thioacetamide is conjugated. From its theoretical energy of conjugation we could propose a value for the contribution of the C=S bond ($598.8 \text{ kJ mole}^{-1}$) in Klages' scheme. The use of this value in the case of thiobenzamide gave $E_{\text{conj, exp}} (298.15 \text{ K}) = E_{\text{conj, theor}} (298.15 \text{ K})$ so one might assume that this molecule is planar.

The enthalpy of formation of thioacetamide in the gaseous state enabled us to determine its experimental enthalpy of atomization and a value of $L(\text{C}=\text{S}) = 537.9 \text{ kJ mole}^{-1}$. The use of this value in the case of thiobenzamide resulted in an excellent agreement between the calculated and experimental enthalpies of atomization.

RESUME

L'étude thermochimique de la thioacetamide et de la thiobenzamide a été faite par calorimétries de combustion (à l'aide d'un calorimètre isoperibolique à bombe rotative) et de sublimation (à l'aide d'un calorimètre Tian-Calvet équipé d'une cellule d'effusion de Knudsen). Elle nous a permis de déterminer les enthalpies correspondantes

$$\text{Thioacetamide } \Delta H_c^0 (\text{c. } 298,15 \text{ K}) = -2030,56 \pm 0,36 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^0 (298,15 \text{ K}) = 82,80 \pm 0,25 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\text{Thiobenzamide } \Delta H_c^0 (\text{c. } 298,15 \text{ K}) = -4390,78 \pm 0,99 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^0 (298,15 \text{ K}) = 97,20 \pm 0,60 \text{ kJ mole}^{-1}$$

La molécule plane de thioacetamide est conjuguée. A partir de son énergie de conjugaison théorique, il nous a été possible de proposer, dans la systématique de Klages, une valeur pour la contribution de la liaison C=S ($598,8 \text{ kJ mole}^{-1}$). En utilisant celle-ci, nous trouvons $I_{\text{conj, exp}}(298,15 \text{ K}) = I_{\text{conj, theor}}(298,15 \text{ K})$ pour la thiobenzamide, ce qui laisserait supposer que cette molécule est plane.

A partir de l'enthalpie de formation à l'état gazeux de la thioacetamide, nous avons pu calculer son enthalpie d'atomisation expérimentale et une valeur de $I(\text{C}=\text{S}) = 537,9 \text{ kJ mole}^{-1}$. Celle-ci conduit à $\Delta H_{\text{a, calc}}^0(298,15 \text{ K})$ qui est en excellent accord avec $\Delta H_{\text{a, exp}}^0(298,15 \text{ K})$ pour la molécule de thiobenzamide.

INTRODUCTION

Les données énergétiques concernant la liaison C=S sont pratiquement inexistantes dans la littérature. Cette lacune est fort gênante dans plusieurs secteurs de la chimie théorique ou appliquée. Aussi, avons-nous décidé de nous intéresser à l'étude thermochimique de quelques thioamides et, pour commencer, à celle des deux molécules de thioacétamide et de thiobenzamide. Comme on le sait, les thioamides, et en particulier la thioacétamide, ont de nombreuses applications aussi bien en chimie analytique qu'en biochimie [1].

Afin de dégager le lien entre les grandeurs énergétiques et la structure des molécules, il est nécessaire de connaître avec le minimum d'incertitude leurs enthalpies de formation à l'état gazeux. Aussi, avons-nous étudié les deux molécules qui nous intéressent, et pour lesquelles on ne trouve aucune donnée thermodynamique dans la littérature, essentiellement par calorimétries de combustion et de sublimation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits et analyses chimiques

La thioacétamide est un produit Fluka (puriss). Les expériences ont été faites avec la substance pulvérisée dans un mortier en agate, étuvée pendant 18 h à 343 K puis stockée dans un dessiccateur à potasse. La thiobenzamide est un produit Fluka (purum). Nous l'avons purifiée par sublimation à 328 K sous une pression résiduelle de l'ordre de 5×10^{-2} Torr (1 Torr = 133,322 Pa). Elle a ensuite été traitée comme la thioacétamide. L'oxygène (qualité N45), utilisé dans nos expériences de combustion, est un produit Air-Liquide.

L'analyse des phases liquide et gazeuse issues de la combustion des deux substances étudiées a été faite selon les méthodes indiquées dans la réf. 2. Nous avons ainsi constaté que la phase gazeuse était exempte d'oxyde de carbone, de dioxyde de soufre et qu'elle contenait des traces de vapeurs nitreuses ($\text{NO} + \text{NO}_2$) dont la

quantité n'avait pratiquement aucune influence sur les valeurs de l'enthalpie de combustion.

Appareillage et techniques

Calorimétrie de combustion

La combustion en bombe dans l'oxygène des substances soufrées nécessite, pour être réalisée, un appareillage spécial, qui comprend un calorimètre à bombe rotative et une bombe à revêtement de platine. Nos mesures ont été effectuées en utilisant l'appareillage et la technique décrits dans la réf. 2. Le volume interne de la bombe est de 347 cm³. Afin de faciliter la combustion complète de la thiobenzamide, nous avons veillé à ne pas trop la compresser au moment de la confection des pastilles. Leur mise à feu est faite à l'aide de coton dont l'énergie de combustion, mesurée au laboratoire, a pour valeur $-16,502 \pm 0,041$ kJ g⁻¹ [3].

La détermination des fonctions thermodynamiques à l'état standard ainsi que celle des masses des substances utilisées dans le vide nécessitent la connaissance de grandeurs physiques que nous avons mesurées ou empruntées à la littérature. La détermination des capacités thermiques a été faite par la méthode des chutes en utilisant un calorimètre Tian-Calvet. En ce qui concerne les masses volumiques, nous les avons déterminées au pycnomètre. Le mode opératoire ainsi que le procédé de calcul des fonctions thermodynamiques [ΔU_c^0 (c, 298,15 K), ΔH_c^0 (c, 298,15 K), ΔH_f^0 (c, 298,15 K)] ont été indiqués dans la réf. 4.

Calorimétrie de sublimation

Pour mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu par la sublimation de chaque substance, nous avons utilisé un calorimètre Tian-Calvet associé à une cellule d'effusion. L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits précédemment [5,6]. La sensibilité du système détecteur est de 0,4; 1,2 ou 4 $\mu\text{V mm}^{-1}$ suivant le cas.

RESULTATS

Enthalpies de combustion

Nous consignons dans le Tableau 1 les grandeurs auxiliaires des substances nécessaires au calcul des énergies de combustion ΔU_c^0 (c, 298,15 K) de la réaction idéale suivante

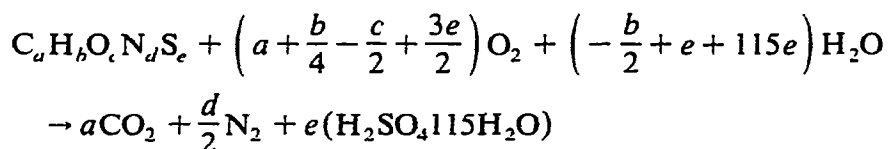


TABLEAU I

Grandeurs auxiliaires des substances utilisées ^a

Substance	Formule brute	M (g)	ρ (g cm ⁻³)	$-(\partial U/\partial P)_T$ (J g ⁻¹ atm ⁻¹)	C_p (J K ⁻¹ g ⁻¹)
Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	122,1232	1,320 [7]	0,01163 [7]	1,209 [7]
Coton	CH _{1,774} O _{0,847}	27,9910	1,5 [7]	0,029 [7]	1,7 [7]
Thioacetamide	C ₂ H ₅ NS	75,1282	1,257	(0,013)	1,335
Thiobenzamide	C ₇ H ₇ NS	137,1990	1,281	(0,013)	1,114

^a Les masses molaires ont été calculées à partir du tableau des masses atomiques de 1979 [8]. Les valeurs dans les parenthèses sont estimées.

L'équivalent énergétique du calorimètre a été obtenu à partir de 10 combustions d'acide benzoïque (échantillon 39i du NBS). Sa valeur est: $U_{\text{calor}} = 15156,2 = 1,5 \text{ J K}^{-1}$.

Nous rassemblons dans les Tableaux 2 et 3 les résultats obtenus pour la thioacétamide et la thiobenzamide. Dans ces tableaux, w_1 représente l'énergie de combustion du fil de coton, w_2 représente les corrections pour passer à l'état standard, ΔU_{IBP} représente la variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu, $n_f(\text{HNO}_3)$ est le nombre de mole d'acide nitrique formé après la combustion, $m(\text{Pt})$ est la masse de platine (fil + creuset), ΔT est la variation de la température du système calorimétrique.

Enthalpies de sublimation

Nous consignons dans le Tableau 4 les résultats obtenus à la suite de l'étude de la thioacétamide à 298,15 K. La faible pression de vapeur saturante de la thiobenzamide à 298,15 K nous a obligés à la sublimer à plusieurs températures comprises dans l'intervalle $324 < T < 349 \text{ K}$. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 5. La valeur de ΔH_{sub}^0 (298,15 K) a été obtenue, comme indiqué dans la réf. 9, par un calcul de régression linéaire basé sur la méthode des moindres carrés à partir des valeurs de $\Delta H_{\text{sub}}(T) = f(T)$. Ce traitement n'est correct que si l'on connaît le comportement de la substance avec la température entre 298,15 K et les températures auxquelles ont été faites les expériences. Des essais effectués par ATD nous ont montré qu'il n'existait aucun changement de phase pour la thiobenzamide entre 298,15 K et la température la plus élevée à laquelle a été faite la sublimation. Par ailleurs, nous avons admis l'identité $\Delta H_{\text{sub}}(T) \equiv \Delta H_{\text{sub}}^0(T)$ à cause de la très faible pression de vapeur saturante de la molécule étudiée.

De plus, comme nous l'avons indiqué dans la réf. 5, il est possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante des substances étudiées en utilisant

TABLEAU 2

Combustion de la thioacetamide à 298,15 K

$m(\text{sub})$ (g)	$m(\text{coton})$ (g)	$m(\text{Pt})$ (g)	ΔT (K)	$n_r(\text{HNO}_3)$ (mole $\times 10^4$)	$-\Delta U_{\text{fBP}}$ (J)	$-n_1$ (J)	n_2 (J)	$-\Delta U_c^0(c, 298, 15 \text{ K})$ (kJ mole $^{-1}$)
1,007365	0,001936	4,013056	1,79207	12	27257	32	58	2026,10
1,029498	0,002326	4,012786	1,83080	13	27846	38	63	2024,70
1,026627	0,002191	4,010891	1,82632	14	27778	36	65	2025,34
1,021615	0,002051	4,005616	1,81753	13	27644	34	65	2025,68
1,050098	0,002061	4,003537	1,86535	13	28371	34	62	2022,93
1,000604	0,002011	4,002057	1,78028	14	27077	33	67	2025,50
1,045014	0,002261	4,000907	1,85907	14	28276	37	66	2025,39
1,039233	0,001806	3,999842	1,84720	14	28095	30	65	2024,25

$-\Delta U_c^0(c, 298, 15 \text{ K}) = (2024,99 \pm 0,36) \text{ kJ mole}^{-1}$
 $-\Delta H_c^0(c, 298, 15 \text{ K}) = (2030,56 \pm 0,36) \text{ kJ mole}^{-1}$
 $-\Delta H_f^0(c, 298, 15 \text{ K}) = (73,01 \pm 0,43) \text{ kJ mole}^{-1}$

TABLEAU 3

Combustion de la thio benzamide a 298,15 K

$m(\text{sub})$ (g)	$m(\text{coton})$ (g)	$m(\text{Pt})$ (g)	ΔT (K)	$n_f(\text{HNO}_3)$ (mole $\times 10^{-4}$)	$-\Delta U_{\text{lib}}$ (J)	$-w_1$ (J)	w_2 (J)	$-\Delta U_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole $^{-1}$)
0,931001	0,001881	3,999711	1,96577	11	29898	31	84	4389,00
0,879422	0,002276	3,999711	1,85727	12	28248	38	86	4387,64
0,868588	0,002046	3,995352	1,83379	12	27891	34	87	4386,47
0,859533	0,002171	3,994728	1,81243	11	27566	36	84	4380,83
0,844857	0,002131	3,994043	1,78356	11	27127	35	81	4386,28
0,843058	0,001881	3,993638	1,77930	10	27062	31	78	4386,25
0,838593	0,001971	3,992907	1,76827	8	26894	32	66	4383,93
0,836637	0,002011	3,992153	1,76455	13	26837	31	94	4380,23
0,853234	0,002046	3,991758	1,79964	14	27371	34	97	4380,25
0,876117	0,002106	3,991205	1,84820	13	28110	35	95	4381,60
0,860067	0,002116	3,991795	1,81442	14	27596	35	97	4381,13

 $-\Delta U_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (4383,96 \pm 0,99) \text{ kJ mole}^{-1}$ $-\Delta H_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (4390,78 \pm 0,99) \text{ kJ mole}^{-1}$ $\Delta H_f^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (33,82 \pm 1,10) \text{ kJ mole}^{-1}$

TABLEAU 4

Sublimation de la thioacétamide à 298,15 K

m (mg)	S (mm ²)	S/m (mm ² mg ⁻¹)
15,17	27412	1806,99
14,94	27430	1836,63
15,15	27411	1809,31
16,38	29792	1819,36
15,05	27126	1802,39
16,10	29185	1812,73
15,80	28498	1803,67

$$S/m = (1813,01 \pm 4,49) \text{ mm}^2 \text{ mg}^{-1}$$

$$\lambda = (6,079 \pm 0,011) 10^{-4} \text{ J mm}^{-2}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K}) = (82,80 \pm 0,25) \text{ kJ mole}^{-1}$$

la relation

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

dans laquelle $P(T)$ est la pression mesurée par effusion à la température T , dm/dt est la masse de substance effusée par unité de temps (dans le cas de la thioacétamide et de la thiobenzamide, celle-ci est respectivement égale à $0,72 \times 10^{-9} \text{ kg s}^{-1}$ à 298,15 K et $1,52 \times 10^{-9} \text{ kg s}^{-1}$ à 348,45 K), R est la constante des gaz parfaits, M est la masse molaire de la substance, F est le facteur de Clausing, et a est l'aire de l'orifice d'effusion.

Ainsi, nous trouvons pour la thioacétamide et la thiobenzamide respectivement $P(298,15 \text{ K}) = 8,3 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ et $P(348,45 \text{ K}) = 2,6 \times 10^{-3} \text{ Torr}$. Précisons qu'à notre connaissance, aucune valeur pour ces pressions n'était consignée dans la littérature. Enfin, signalons que l'incertitude qui accompagne les différents résultats expérimentaux représente l'écart moyen σ_m .

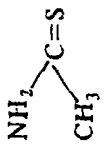
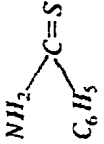
TABLEAU 5

Sublimation de la thiobenzamide

T (K)	Nombre d'essais	m (moyenne) (mg)	S/m (moyenne) (mm ² mg ⁻¹)	$\Delta H_{\text{sub}}(T)$ (kJ mole ⁻¹)	$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mole ⁻¹)
324,64	3	18,67	1181,82	96,47 ± 0,34	
335,22	5	18,71	1188,63	96,38 ± 0,50	
341,92	6	20,09	1180,00	95,99 ± 0,16	97,20 ± 0,60
348,45	5	26,18	354,46	95,92 ± 0,15	

TABLEAU 6

Fonctions thermodynamiques de la thioacetamide et de la thiobenzamide

Substance	Formule	Etat physique à 298,15 K	$\Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole ⁻¹)	$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mole ⁻¹)	$\Delta H_f^0(g, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole ⁻¹)
Thioacetamide		s	-73,01 ± 0,43	82,80 ± 0,25	9,79 ± 0,50
Thiobenzamide		s	33,8 ± 1,1	97,20 ± 0,60	131,0 ± 1,3

DISCUSSION

L'ensemble des fonctions thermodynamiques, rassemblées dans le Tableau 6, permet la détermination de plusieurs grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules étudiées. Parmi celles-ci, citons l'énergie de cohésion des cristaux que l'on déduit aisément de l'enthalpie de sublimation (elle est égale à $\Delta H_{\text{sub}}^0 - RT$), l'énergie de conjugaison et l'enthalpie d'atomisation à partir de laquelle peut être calculée l'enthalpie des liaisons intramoléculaires (ici C = S).

Energie de conjugaison

La molécule de thioacétamide est plane [10,11]; en conséquence, elle est conjuguée. De plus, des chercheurs avant nous avaient conclu, à la suite de leurs travaux [12], que:

- la forme la plus probable était la forme thiocarbonyle;
- le groupement CH_3 était hyperconjugué.

Dans l'une de nos précédentes publications [13], nous avons indiqué le procédé utilisé pour déterminer l'énergie de conjugaison expérimentale. Celle-ci est la différence entre l'énergie réelle de la molécule et l'énergie qu'elle aurait si les divers systèmes insaturés qu'elle comporte étaient indépendants. Sur le plan pratique, pour la déterminer, nous utilisons les enthalpies de combustion à l'état gazeux de la molécule réelle et de la molécule fictive non conjuguée. La première de ces grandeurs s'obtient expérimentalement. Quant à la seconde, elle nécessite le recours aux systèmes systématiques. Pour notre part, nous avons utilisé celle de Klages consignée par Wheland dans la réf. 14.

Pour déterminer l'énergie de conjugaison théorique, comme indiqué dans la réf. 13, il est nécessaire de calculer l'énergie de conjugaison verticale (qui intéresse le système π des molécules). Utilisant à cet effet la méthode de Huckel, il était donc nécessaire de connaître la valeur des paramètres coulombien (α_r) et de liaison (β_r) relatifs aux atomes de chaque molécule. Comme on le sait, ces valeurs sont souvent ajustées sur l'expérience ou obtenues par identification avec des calculs perfectionnés permettant leur évaluation directe.

En ce qui concerne la liaison C-N, nous avons fixé les valeurs de α_r et de β_r en étudiant la molécule d'urée. Pour que $E_{\text{conj. exp.}}(298.15 \text{ K}) = E_{\text{conj. théor.}}(298.15 \text{ K})$, il faut que $\alpha_{\text{N}} = \alpha + 1,750 \beta_0$ (β_0 étant le paramètre du benzène; il est égal à 131,7 kJ mole⁻¹) et $\beta_{\text{C-N}} = 1,400 \beta_0$. Quant à la liaison C = S, nous avons déterminé les paramètres correspondants par identification en utilisant les résultats publiés dans la réf. 15. Nous trouvons $\alpha_{\text{C}} = \alpha$, $\alpha_{\text{S}} = \alpha - 0,224 \beta_0$ et $\beta_{\text{C=S}} = 1,120 \beta_0$. Pour ce qui est de l'énergie de compression, nous avons utilisé pour la liaison C-N: $d_0 = 1,475 \times 10^{-10} \text{ m}$, $k = 7,3 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$ et pour la liaison C = S, $d_0 = 1,609 \times 10^{-10} \text{ m}$, $k = 8,9 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$. Enfin, comme nous l'avons déjà fait [4,16], nous avons

considéré le groupement hyperconjugué $C \equiv H_3$ comme une liaison C-X et avons pris, pour les atomes engagés: $\alpha_C = \alpha, \alpha_{H_3} = \alpha - 0,200 \beta_0$ et $\beta_{C \equiv H_3} = 2,500 \beta_0$. Ne pouvant calculer l'énergie de conjugaison expérimentale faute de valeur, dans la systématique de Klages, pour la contribution $C = S$, nous avons déterminé sa valeur théorique et trouvé $68,0 \text{ kJ mole}^{-1}$. Comme $E_{\text{conj. exp}} (298,15 \text{ K}) = E_{\text{conj. théor}} (298,15 \text{ K})$, nous avons pu tirer une valeur pour la contribution $C = S$ que nous trouvons égale à $598,8 \text{ kJ mole}^{-1}$.

En abordant l'étude de la thiobenzamide, une question s'est posée: cette molécule est-elle plane, donc conjuguée? Les recherches bibliographiques effectuées à ce sujet ne nous ont pas permis d'y répondre. Cependant, la construction de la thiobenzamide à partir des modèles moléculaires donnerait un édifice pratiquement plan et si un défaut à la planéité existait, il serait faible. L'énergie de conjugaison expérimentale, calculée en tenant compte du résultat obtenu au paragraphe précédent, est égale à $223,5 \text{ kJ mole}^{-1}$. Cette valeur qui est en excellent accord avec $E_{\text{conj. théor}} (298,15 \text{ K}) = 223,8 \text{ kJ mole}^{-1}$, semble vérifier l'hypothèse de la planéité de la molécule de thiobenzamide. Signalons que l'énergie de conjugaison théorique a été obtenue en utilisant les mêmes paramètres que pour la thioacétamide.

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). A partir de l'enthalpie de formation d'une molécule à l'état gazeux (Tableau 6) et de celle des différents constituants C, H, N et S que l'on emprunte aux tables [17], il est possible de calculer son enthalpie d'atomisation expérimentale [4]. Nous trouvons pour celle-ci les valeurs suivantes:

thioacétamide, $\Delta H_{a,\text{exp}}^0 (298,15 \text{ K}) = 3263,20 \pm 0,71 \text{ kJ mole}^{-1}$

thiobenzamide, $\Delta H_{a,\text{exp}}^0 (298,15 \text{ K}) = 7161,3 \pm 2,0 \text{ kJ mole}^{-1}$

Pour déterminer $E (C = S)$ dans les molécules précédentes, nous sommes partis de $\Delta H_{a,\text{exp}}^0 (298,15 \text{ K})$. En effet, on sait que enthalpie d'atomisation = Σ (enthalpies des liaisons intramoléculaires) + Σ (enthalpie de stabilisation) - Σ (enthalpie de déstabilisation).

Dans le cas présent, pour calculer $E (C = S)$, cela revient à retrancher de $\Delta H_{a,\text{exp}}^0 (298,15 \text{ K})$ la part énergétique des différentes liaisons en tenant compte des facteurs de stabilisation et de déstabilisation.

En utilisant les résultats consignés dans la réf. 18, nous trouvons $E (C = S) = 537,9$ et $553,6 \text{ kJ mole}^{-1}$ respectivement dans les molécules de thioacétamide et de thiobenzamide. A ce stade, la question qui se pose est de savoir s'il y a lieu de différencier ces deux valeurs ou d'en adopter une seule pour $E (C = S)$. A part deux études sur la structure à l'état solide et gazeux de la thioacétamide [10,11], il n'existe, à notre connaissance, aucun travail similaire sur la thiobenzamide qui aurait pu nous

aider à résoudre notre problème. Cependant, l'étude théorique de ces molécules par la méthode de Hückel montre que $d(C=S)$ est pratiquement constante. Aussi, si nous prenons $E(C=S) = 537,9 \text{ kJ mole}^{-1}$ et que nous calculons $\Delta H_{a,calc}^0$ (298,15 K) de la molécule de thiobenzamide, nous trouvons alors qu'elle est en excellent accord avec la valeur expérimentale puisqu'elle n'en diffère que de 0,22%. La poursuite de l'étude des thioamides, qui est en cours, nous permettra vraisemblablement d'élucider ce point.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 T Lipiec, A Korkuc et S Petri, Chem Anal (Warsaw) 6 (1961) 287
- 2 R Sabbah et C Minadakis, Thermochim Acta, 43 (1981) 269
- 3 R Sabbah M Nabavian et M Laffitte, CR Acad Sci, 284 (1977) 953
- 4 M Nabavian R Sabbah, R Chastel et M Laffitte, J Chim Phys, 74 (1977) 115
- 5 R Sabbah, R Chastel et M Laffitte, Thermochim Acta, 5 (1972) 117
- 6 R Sabbah, R Chastel et M Laffitte, Can J Chem, 52 (1974) 2201
- 7 W.D. Good et N K Smith, J Chem Eng Data, 14 (1969) 102
- 8 Atomic Weights of the Elements 1979, Pure Appl Chem, 52 (1980) 2349
- 9 N S Ngauv, R Sabbah et M Laffitte, Thermochim Acta, 20 (1977) 371
- 10 M R Truter, J Chem Soc, (1960) 997
- 11 M Hargittai, S Samdal et R Seip J Mol Struct, 71 (1981) 147
- 12 F Cornea, C Fulea et A O Fulea, Rev Roum Chim, 18 (1973) 111
- 13 R Sabbah, M Gilbert et A Julg, Thermochim Acta, 10 (1974) 345
- 14 G W Wheland, Resonance in Organic Chemistry, Wiley, New York, 1955
- 15 A Julg M Bonnet et Y Ozias Theor Chim Acta 17 (1970) 49
- 16 R Sabbah, R Chastel et M Laffitte, Thermochim Acta, 10 (1974) 353
- 17 Report of the CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics, 1977 in J Chem Thermodyn, 10 (1978) 903
- 18 R Sabbah et M Laffitte Thermochim Acta, 25 (1978) 376