

Energétique des liaisons inter- et intramoléculaires dans la molécule de 2,1,3-benzothiadiazole

Raphaël Sabbah*, Djahlimba Nadine Kuakuvu, Laurence Perez

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S. 26, rue du 141ème RIA, 13331 – Marseille Cedex 03, France

Received 6 February 1998; accepted 27 March 1998

Abstract

The present work is concerned with a thermodynamic study of 2,1,3-benzothiadiazole (general formula: $C_6H_4N_2S$). It was achieved using three techniques: combustion calorimetry of small amounts of substance (a few milligrams); sublimation calorimetry, and differential thermal analysis. From this study, it was possible: to determine the enthalpies of combustion, sublimation and fusion of this compound as well as its triple point temperature.

This study enabled us:

- to propose, from its theoretical resonance energy, a value for the energetical contribution of the S–N bond in Klages' scheme;
- to propose, from its atomisation enthalpy, a value for H (S–N);
- to determine, from its sublimation enthalpy, the energetical value of London forces and dipoles interactions. © 1998 Elsevier Science B.V.

Keywords: 2,1,3-benzothiadiazole; Enthalpy of combustion; Enthalpy of fusion; Enthalpy of sublimation; Enthalpy of inter- and intramolecular bonds; Piazhiole

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude thermodynamique de la molécule de 2,1,3-benzothiadiazole de formule: $C_6H_4N_2S$. Il a été réalisé en utilisant trois techniques: la calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance (quelques milligrammes par essai), la calorimétrie de sublimation et l'analyse thermique différentielle. Cette étude nous a permis: de déterminer les enthalpies de combustion, de sublimation et de fusion de ce composé ainsi que la température de son point triple.

A la suite de ce travail, il nous a été possible:

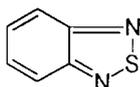
- de proposer, à partir de l'énergie de conjugaison théorique, une valeur pour la contribution énergétique de la liaison S–N dans la systématique de Klages;
- de proposer, à partir de l'enthalpie d'atomisation, une valeur pour H (S–N);
- de déterminer, à partir de l'enthalpie de sublimation, la part énergétique due aux forces de dispersion et d'interactions bipolaires.

Mots clés: 2,1,3-benzothiadiazole; Enthalpie de combustion; Enthalpie de fusion; Enthalpie de sublimation; Enthalpie des liaisons inter- et intramoléculaires; Piazhiole

*Auteur à qui adresser toute correspondance. Tél.: +33 4 91 28 20 62; fax: +33 4 91 50 38 29; e-mail: raphael.sabbah@ctm.cnrs-mrs.fr

1. Introduction

Les données énergétiques concernant la liaison S–N 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 thermo-chimique de la molécule de 2,1,3-benzothiadiazole résultant de l'accolement d'un cycle pentagonal renfermant deux liaisons S–N à un noyau benzénique.



Signalons, au passage, qu'à notre connaissance il n'existe dans la littérature, à ce jour, aucune étude thermodynamique réalisée sur cette molécule.

Ce travail, mené par calorimétrie de combustion, de sublimation et par analyse thermique différentielle, nous a permis, entre autres, de proposer une valeur pour la contribution énergétique de la liaison S–N dans la systématique de Klages et une autre pour H (S–N).

2. Partie expérimentale

2.1. Produit utilisé

L'échantillon de 2,1,3-benzothiadiazole utilisé est un produit Aldrich de pureté égale à 98%. Nous l'avons repurifié à partir de deux sublimations successives réalisées à 303 K sous une pression résiduelle inférieure à 1 Pa. Par analyse thermique différentielle, nous avons pu déterminer le degré de pureté de l'échantillon ainsi traité; celui-ci est égal à $(99,97 \pm 0,01)$ mol%.

2.2. Appareillages, techniques et modes opératoires

2.2.1. Analyse thermique différentielle

Nous avons utilisé la version moyenne température de l'analyseur thermique différentiel et les cellules expérimentales en verre décrites dans la référence [1].

Dans toutes nos expériences: (i) la vitesse de montée en température du four a été de $0,2 \text{ K min}^{-1}$; (ii) la

masse de substance utilisée a été d'environ 100 mg, déterminée par double pesée à l'aide d'une balance "Mettler", type M5, sensible au μg et dont l'exactitude des pesées est de $\pm 2 \mu\text{g}$; (iii) la préparation des échantillons et leur mise en container ont été conduites de la façon décrite dans la référence [1].

La mesure des températures a été faite à l'aide de deux thermocouples (thermocoax, type 2ABI 15), l'un est solidaire de l'échantillon, l'autre de la référence (alumine- α). La différence entre les f.e.m. délivrées par ces deux thermocouples est amplifiée par un microvoltmètre AOIP, type EVA, sensibilité $100 \mu\text{V}$ pleine échelle. Le signal ainsi amplifié est envoyé simultanément à un enregistreur Sefram, type Gépérac, pour le visualiser, et à un multimètre Keithley, modèle 175, pour le digitaliser. Un autre multimètre Keithley, modèle 196, sensibilité 300 mV (résolution 100 nV) est utilisé pour mesurer la f.e.m. correspondant à la température de l'échantillon. Les données issues de ces deux multimètres sont envoyées vers un ordinateur en vue de leur traitement à l'aide d'un programme écrit et mis au point au laboratoire. En appliquant l'équation de Clausius-Clapeyron et la loi de Raoult, ce programme permet de déterminer la pureté de l'échantillon, son enthalpie de fusion ainsi que la température de son point triple.

Comme indiqué dans la référence [1], l'étalonnage – en température, de notre analyseur thermique a été réalisé à partir d'échantillons rigoureusement purs de naphthalène, de fluorène, d'acides benzoïque, diphénylacétique et anisique, de carbazole et d'anthraquinone, dont la température du point triple est bien connue dans la littérature; – en énergie, a été réalisé à partir d'échantillons rigoureusement purs de naphthalène, de fluorène, d'acides benzoïque et diphénylacétique, dont l'enthalpie de fusion est bien connue dans la littérature.

2.2.2. Calorimétrie de combustion

Les enthalpies de combustion de nos composés ont été déterminées en utilisant un calorimètre isotherme, à flux thermique, monopile, basculant, CRMT (sensibilité: $0,0623 \text{ V W}^{-1}$) équipé d'une microbombe en acier inoxydable (NS 22 S avec un revêtement de platine de $0,3 \text{ mm}$ d'épaisseur) de volume interne égal à $42,5 \text{ cm}^3$ à la température ambiante.

Le signal issu du calorimètre est amplifié par un microvoltmètre électronique AOIP, modèle EVA, sensibilité 100 mV pleine échelle, avant son envoi simultané sur un intégrateur électronique, conçu, réalisé et mis au point au laboratoire, qui détermine l'aire des thermogrammes $dQ/dt=f(t)$, et sur un enregistreur potentiométrique (Sefram, modèle Servotrace) qui le visualise.

Comme indiqué dans la référence [2], la rotation du calorimètre suivant plusieurs plans est effectuée 90 s après la mise de feu et permet à toutes les génératrices de la bombe d'être lavées par 1 cm³ d'eau déminéralisée placée en son fond.

La substance à étudier est mise sous forme de pastilles. A cet effet, nous avons utilisé un ensemble piston-moule façonné dans un acier trempé, ce qui a pour effet d'éviter l'entraînement dans les pastilles de traces de métal et d'augmenter ainsi la qualité des résultats. Compte tenu de la volatilité de la substance, nous avons, dans un premier temps, placé nos pastilles à l'intérieur d'un sachet en polyéthène confectionné par nos soins à partir d'un film de 50 µm d'épaisseur. Ce traitement n'ayant pas suffi à maîtriser l'évaporation de la substance à travers le sachet et ne souhaitant pas augmenter l'énergie de combustion parasite du polyéthène par augmentation de l'épaisseur du film et, par conséquent, de sa masse, nous avons préféré déterminer avec exactitude la vitesse de sublimation de la substance en réalisant des séries de pesées de l'ensemble sachet+pastille en fonction du temps. Nous avons trouvé pour cette vitesse la valeur $(1,41 \pm 0,06) \mu\text{g min}^{-1}$ à $(293,0 \pm 0,2) \text{K}$.

Par ailleurs et afin de travailler dans les meilleures conditions de substitution, on s'arrange pour que la masse de substance brûlée (pastille+sachet de polyéthène) fournisse en brûlant une énergie aussi voisine que possible de celle qui est obtenue à partir de la combustion d'acide benzoïque lors de l'étalonnage du système calorimétrique.

Les pesées ont été effectuées sur une microbalance Mettler, modèle UM3, équipée d'un jeu de poids étalonnés par le NIST. Sa portée est de 3 g et sa sensibilité de 0,1 µg. L'erreur commise avec cette balance sur une pesée de quelques milligrammes est de l'ordre de $\pm 0,2 \mu\text{g}$. Dans toutes nos pesées, nous avons tenu compte des corrections de poussée de l'air pour calculer les masses réelles.

Une fois garnie, la bombe est remplie d'oxygène sous une pression de 3,04 MPa. L'oxygène N45, utilisé à cet effet, provient de l'Air Liquide et son degré de pureté est supérieur à 99,995% (fraction molaire d'azote $< 10^{-5}$). La durée d'une expérience a toujours été de 90 min à partir du moment de la mise de feu.

Dans le cas des substances soufrées, le soufre se retrouve sous la forme d'acide sulfurique dans l'état final du système réactionnel. Nous avons calculé stoechiométriquement la quantité de cet acide à partir de la masse de substance brûlée. Après chaque expérience, nous avons déterminé, dans la phase aqueuse, la concentration totale en acide par titrage acido-basique en présence de phénolphthaléine avec une solution de soude préalablement titrée à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue. Il est alors possible, compte tenu que la concentration d'acide nitreux est négligeable, de déterminer celle d'acide nitrique. Par ailleurs, nous avons vérifié, à l'aide des tubes de Dräger, l'absence d'oxyde de carbone et d'oxydes d'azote (NO, NO₂) dans la phase gazeuse (sensibilité des tubes $< 1 \text{ ppm}$ pour CO et $< 0,1 \text{ ppm}$ pour NO et NO₂).

2.2.3. Calorimétrie de sublimation

Nous avons utilisé un calorimètre Tian-Calvet (sensibilité $0,0183 \text{ V W}^{-1}$) associé à un montage différentiel doté de cellules d'effusion de Knudsen pour déterminer les enthalpies de sublimation de nos composés. L'étalonnage de notre système calorimétrique a été réalisé par effet Joule avant et après chaque série d'expériences. Le mode opératoire a été décrit dans la référence [3]. Précisons que:

1. le signal issu du calorimètre est amplifié par un nanovoltmètre Keithley modèle 147, sensibilité $100 \mu\text{V}$ pleine échelle, puis digitalisé par un multimètre numérique Keithley modèle 175 et enregistré sur un enregistreur potentiométrique, Sefram, modèle Servotrace;
2. Compte tenu de la valeur de la pression de vapeur saturante du 2,1,3-benzothiadiazole à 298,15 K ($< 50 \text{ Pa}$), nous avons admis l'identité: $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}(T) \equiv \Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^0(T)$;
3. le diamètre du trou d'effusion, pratiqué dans un joint en laiton de 0,1 mm d'épaisseur, est égal à 0,2 mm;

4. l'ouverture et la fermeture de l'orifice d'effusion des cellules sont pilotées par l'ordinateur;
5. toutes les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance "Mettler", type UM3.

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés à l'aide de l'ordinateur et d'un programme conçu et mis au point au laboratoire. Il permet, entre autres, de déterminer l'aire des thermogrammes et, à partir du coefficient d'étalonnage, l'enthalpie de sublimation de notre composé à la température de l'expérience $\Delta_{\text{sub}}H_m^0(T)$.

Les différents calorimètres et analyseur thermique, leurs périphériques ainsi que les balances sont placés dans des salles thermorégulées à $(19,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$.

3. Résultats

Les constantes physiques du 2,1,3-benzothiadiazole sont résumées dans le Tableau 1.

3.1. Analyse thermique différentielle

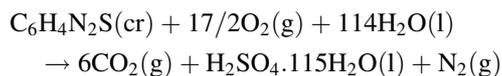
Elle nous a permis de déterminer la température du point triple ainsi que l'enthalpie de fusion du 2,1,3-benzothiadiazole. Nous trouvons $T_{\text{pt}} = (316,82 \pm 0,01) \text{ K}$, définie par rapport à l'EIT-90 et $\Delta_{\text{fus}}H_m = (16,62 \pm 0,43) \text{ kJ mol}^{-1}$. Malheureusement le manque de données dans la littérature ne nous a pas permis d'en faire une comparaison avec nos résultats.

3.2. Calorimétrie de combustion

L'équivalent énergétique du système calorimétrique (U_{calor}) a été déterminé à partir de six combustions

d'acide benzoïque, échantillon 39i du NIST pour lequel $\Delta_c u^0(\text{cr}, 298,15 \text{ K}) = (-26\,414 \pm 3) \text{ J g}^{-1}$ [4]. Dans chaque expérience, nous avons utilisé environ 20 mg d'acide et 0,2 mg de coton (dont l'énergie de combustion, préalablement déterminée au laboratoire, a pour valeur $\Delta_c u^0(\text{cd}, 298,15 \text{ K}) = (-16\,399 \pm 23) \text{ J g}^{-1}$ [5]). Nous avons trouvé $U_{\text{calor}} = (15,343 \pm 0,004) \text{ J V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

L'enthalpie standard de combustion de notre composé concerne la réaction suivante:



et est calculée, à l'aide de l'ordinateur et d'un programme écrit et mis au point au laboratoire, à partir de nos valeurs expérimentales en tenant compte des corrections dites de Washburn.

La combustion du 2,1,3-benzothiadiazole dans nos conditions opératoires s'est révélée complète, aucune trace de cendre ne subsistant dans le corps de la bombe et dans le creuset une fois l'expérience terminée et les dosages par les tubes colorimétriques de Dräger n'ayant révélé aucune présence de CO dans la phase gazeuse.

Les résultats relatifs à ces manipulations sont résumés dans le Tableau 2.

Malheureusement le manque de données dans la littérature ne nous a pas permis d'en faire une comparaison avec nos valeurs expérimentales.

3.3. Calorimétrie de sublimation

Les résultats relatifs à la mesure de l'enthalpie de sublimation du 2,1,3-benzothiadiazole sont consignés dans le Tableau 3.

Tableau 1
Grandeurs physiques des substances utilisées à 298,15 K

Substance	Formule	M^a (g mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$(\partial U/\partial P)_T$ (J g ⁻¹ MPa ⁻¹)	$-\Delta_c u^0(\text{cd})$ (J g ⁻¹)
Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	122,1234	1,32 [25]	0,12 [25]	26414 [4]
Polyéthène	(CH ₂) _n	(14,0269) _n	0,92 [26]	0,055 [26]	46371 [27]
Coton	CH _{1,791} O _{0,850}	27,4157	1,50 [25]	0,29 [25]	16399 [5]
2,1,3-benzothiadiazole	C ₆ H ₄ N ₂ S	136,1772	1,39 ^b	0,13 ^c	

^a Calculée à partir de la référence [28].

^b Valeur déterminée par nos soins.

^c Valeur estimée.

Tableau 2
Combustion du 2,1,3-benzothiadiazole à 298,15 K

$m_{\text{subst.}}$ (mg)	$m_{\text{polyéthène}}$ (mg)	m_{coton} (mg)	$n(\text{HNO}_3)$ (10^{-5} mol)	A^a (V s)	$-\Delta U^b$ (J)	$-W_1^c$ (J)	W_2^d (J)	$-\Delta_c U_m^0$ (kJ mol $^{-1}$)
9,7996	4,0913	0,2607	4,67	29,99049	460,136	193,895	3,325	3653,52
9,9718	3,1022	0,2079	6,61	27,26432	418,309	147,188	4,430	3642,00
10,3579	3,9012	0,2125	8,03	30,44026	467,037	184,294	5,290	3647,72
11,7920	3,6667	0,2191	7,60	32,28045	495,270	173,534	5,072	3656,92
9,6496	4,6107	0,2479	7,88	31,31251	480,419	217,758	5,203	3633,31
9,7050	4,3362	0,2062	8,35	30,56085	468,887	204,352	5,472	3635,08
9,7851	4,3020	0,1710	7,26	30,62026	469,798	202,189	4,838	3656,93
9,9731	4,2873	0,2483	8,33	30,89862	474,069	202,776	5,465	3629,74
11,4367	3,1767	0,1643	8,97	30,13981	462,427	149,925	5,850	3651,31
10,5495	4,1661	0,2183	9,28	31,49131	483,163	196,667	6,032	3620,34
13,3925	3,8565	0,2303	7,71	35,69981	547,733	182,514	5,185	3660,88
10,8378	4,2305	0,3061	8,55	32,26775	495,075	201,091	5,620	3623,30
$-\Delta_c U_m^0(\text{cr}, 298, 15 \text{ K}) = (3642, 8 \pm 4, 1) \text{ kJ mol}^{-1}$								
$-\Delta_c H_m^0(\text{cr}, 298, 15 \text{ K}) = (3646, 5 \pm 4, 1) \text{ kJ mol}^{-1}$								
$\Delta_f H_m^0(\text{cr}, 298, 15 \text{ K}) = (111, 8 \pm 4, 1) \text{ kJ mol}^{-1}$								

^a Aire des thermogrammes.

^b Variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu.

^c Énergie de combustion du coton et du polyéthène.

^d Corrections pour passer à l'état de référence.

Tableau 3
Sublimation du 2,1,3-benzothiadiazole

m (mg)	$\Delta_{\text{sub}} H_m(298, 15 \text{ K})$ (kJ mol $^{-1}$)
43,5487	71,67
124,6016	70,69
102,6334	71,24
108,2947	70,22
77,1962	70,18
42,2383	70,27
67,1145	70,85
$\Delta_{\text{sub}} H_m^0(298, 15 \text{ K}) = (70, 73 \pm 0, 22) \text{ kJ mol}^{-1}$	

Malheureusement le manque de données dans la littérature ne nous a pas permis d'en faire une comparaison avec nos valeurs expérimentales.

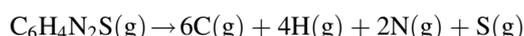
3.4. Enthalpie de formation à l'état gazeux

En utilisant les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de combustion et de sublimation ainsi que les valeurs des enthalpies de formation de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ($-285,83 \pm 0,042$) kJ mol $^{-1}$ [6], de $\text{CO}_2(\text{g})$ ($-393,51 \pm 0,13$) kJ mol $^{-1}$ [6] et $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 115\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ($-887,81 \pm 0,40$) kJ mol $^{-1}$ [7]), nous avons calculé l'enthalpie molaire standard de formation à l'état

gazeux de la molécule de 2,1,3-benzothiadiazole. Celle-ci est égale à $(182,5 \pm 4,1) \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.5. Enthalpie d'atomisation

A une température donnée, la réaction d'atomisation du 2,1,3-benzothiadiazole s'écrit:



En conséquence, à 298,15 K, l'enthalpie liée à cette réaction est égale à:

$$\begin{aligned} \Delta_{a,\text{exp}} H_m^0 &= 6\Delta_f H_m^0[\text{C}(\text{g})] + 4\Delta_f H_m^0[\text{H}(\text{g})] \\ &+ 2\Delta_f H_m^0[\text{N}(\text{g})] + \Delta_f H_m^0[\text{S}(\text{g})] \\ &- \Delta_f H_m^0[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}(\text{g})] \end{aligned}$$

La valeur de $\Delta_{a,\text{exp}} H_m^0(298, 15 \text{ K}) = (6211,8 \pm 4,2) \text{ kJ mol}^{-1}$ de notre substance a été calculée en utilisant les valeurs de $\Delta_f H_m^0(\text{g}, 298, 15 \text{ K})$ de C, H, N et S consignées dans la référence [6] et qui valent respectivement $(716,67 \pm 0,44)$, $(217,997 \pm 0,006)$, $(472,68 \pm 0,40)$ et $(276,98 \pm 0,25) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Dans le présent travail, l'incertitude qui accompagne les résultats expérimentaux représente l'écart moyen, $\sigma_m = \pm \{ \sum (x - x_0)^2 / n(n-1) \}^{1/2}$, x étant cha-

cune des n valeurs entrant dans le calcul de la moyenne x_0 . Lorsque la valeur expérimentale est fonction de plusieurs variables, l'incertitude calculée tient compte de l'erreur sur chacune de ces variables.

4. Discussion

4.1. Énergie de conjugaison, contribution énergétique de la liaison S–N dans la systématique de Klages

L'énergie de conjugaison 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, il suffit d'utiliser les enthalpies standard 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 et la seconde nécessite le recours aux systématiques. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé celle de Klages qui est consignée dans la référence [8] en tenant compte de la modification relative à la liaison C=N indiquée dans la référence [9].

Dans cette systématique, la contribution énergétique de la liaison N–S est manquante. Nous nous sommes proposés de la déterminer en posant que l'énergie de conjugaison expérimentale est égale à l'énergie de conjugaison théorique. Ceci est vrai si l'on considère, comme l'a fait Luzzati [11] que la molécule de 2,1,3-benzothiadiazole est plane en première approximation.

En ce qui concerne l'énergie de conjugaison théorique, celle-ci a été déterminée à l'aide de la méthode de calcul indiquée dans la référence [10] en utilisant les paramètres suivants:

$$1. \alpha_N = \alpha + 0,250\beta_0; \beta_{CN} = 1,315\beta_0; \alpha_S = \alpha + 2,000\beta_0; \beta_{SN} = 1,210\beta_0.$$

Précisons que la valeur de β_{SN} a été déterminée en posant $\beta_{SN} = 1/2(\beta_{CS} + \beta_{CN})$ avec $\beta_{CS} = 1,100\beta_0$ et $\beta_{CN} = 1,315\beta_0$.

(β_0 est l'intégrale de recouvrement de la molécule de benzène; elle est égale à 131,7 kJ mol⁻¹).

$$2. k_{SN} = 7,15 \times 10^{-2} \text{ N m calculé en posant } k_{SN} = 1/2(k_{CN} + k_{CS}) \text{ avec } k_{CN} = 7,3 \times 10^{-2} \text{ N m et } k_{CS} = 7,0 \times 10^{-2} \text{ N m.}$$

3. $d_{SN} = 16,20$ nm [12]. Cette valeur est d'ailleurs compatible avec $d_{SN} = 16,43$ nm calculée en posant $d_{SN} = 1/2(d_{CN} + d_{CS})$ avec $d_{CN} = 18,10$ nm et $d_{CS} = 14,75$ nm.

Nous trouvons pour $E_{\text{conj,théor}}$ la valeur de 221 kJ mol⁻¹ et pour la contribution énergétique de la liaison S–N dans la systématique de Klages la valeur de 153,4 kJ mol⁻¹.

4.2. Énergétique intramoléculaire, valeur de H (S–N)

Par définition, l'enthalpie d'atomisation d'une molécule est égale à la somme des enthalpies de liaisons intramoléculaires compte tenu des facteurs de stabilisation et de déstabilisation.

Connaissant les valeurs de $\Delta_{a,\text{exp}}H_m^0$ (298,15 K) = 6211,8 kJ mol⁻¹, de H (C_b–C_b) = 504,97 kJ mol⁻¹ [12], de H (C_b–H) = 415,88 kJ mol⁻¹ [13] et de H (C_b–N) = 453,17 kJ mol⁻¹ (déterminée à partir de la molécule de pyridine dont la valeur de l'enthalpie de formation a été empruntée à la référence [14]), il est possible de calculer la valeur de H (S–N). Nous trouvons H (S–N) = 306,06 kJ mol⁻¹.

4.3. Énergétique intermoléculaire dans la molécule de 2,1,3-benzothiadiazole

L'enthalpie de sublimation d'une substance organique est liée aux interactions intermoléculaires. Dans le cas du 2,1,3-benzothiadiazole, ces interactions sont du type van der Waals et concernent les forces de dispersion et d'interactions dipolaires. Il nous a donc paru intéressant de déterminer la part énergétique de chacune d'elles. Pour ce faire, nous avons appliqué un procédé de calcul déjà utilisé au laboratoire [15–22]. Il consiste, dans notre cas, à déterminer la contribution énergétique des forces de dispersion (London) en considérant qu'elle est égale, en première approximation, à l'enthalpie de sublimation de l'indène (C₉H₈), composé isoélectronique du 2,1,3-benzothiadiazole.

À 298,15 K l'enthalpie de sublimation de l'indène est égale 64,56 kJ mol⁻¹. Cette valeur a été calculée à partir de la relation:

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298, 15 \text{ K}) = \Delta_{\text{vap}}H_m^0(298, 15 \text{ K}) + \Delta_{\text{fus}}H_m(298, 15 \text{ K})$$

avec $\Delta_{\text{vap}}H_m^0$ (298,15 K) = 52,90 kJ mol⁻¹ [14] et

$\Delta_{\text{fus}}H_m$ (298,15 K)=11,66 kJ mol⁻¹, déterminée à partir de et $\Delta_{\text{fus}}H_m$ (271,7 K)=10,2 kJ mol⁻¹ [23] en appliquant la règle de Sidgwick [24]:

$$\Delta_{\text{fus}}H_m(271,7 \text{ K}) = \Delta_{\text{fus}}H_m(298,15 \text{ K}) + 0,055(271,7 - 298,15)$$

La différence des enthalpies de sublimation des deux molécules de 2,1,3-benzothiadiazole et d'indène représente la somme des énergies d'interactions dipolaires. Celle-ci est égale à 6,17 kJ mol⁻¹.

Références

- [1] (a) R. Sabbah, L. El Watik, *J. Therm. Anal.* 36 (1990) 2291; (b) R. Sabbah, I. Antipine, *J. Therm. Anal.* 32 (1987) 1929.
- [2] R. Sabbah, I. Antipine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3 (1987) 392.
- [3] R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten, L. Davy, *Thermochim. Acta* 153 (1987) 115.
- [4] J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- [5] R. Sabbah, M. Coten, *Thermochim. Acta* 49 (1981) 307.
- [6] Report of the Codata Task Group on key values for thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 903.
- [7] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Bailey, R.H. Schumm, *NBS Tech. Note* 270-3, 1968.
- [8] G. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1955, Chap. 3.
- [9] R. Sabbah, A. Julg, 4^{ème} Conf. Internat. Thermodyn. Chim. (IUPAC), Montpellier 1 (1975) 121.
- [10] R. Sabbah, M. Gilbert, A. Julg, *Thermochim. Acta* 10 (1974) 345.
- [11] V. Luzzati, *Acta Cryst.* 4 (1951) 193.
- [12] W. Friedrichsen, *Heterocyclic Commun.* 2 (1996) 397.
- [13] R. Sabbah, M. Laffitte, *Thermochim. Acta* 25 (1978) 376.
- [14] J.B. Pedley, R.D. Naylor, P. Kirby, *Thermodynamic Data of Organic Compounds*, 2nd edn., Chapman et Hall, New York, 1986.
- [15] R. Sabbah, M.E. Da Silva Eusébio, *Can. J. Chem.* 76 (1998) 18.
- [16] R. Sabbah, L. Perez, *Can. J. Chem.* 75 (1997) 357.
- [17] (a) R. Sabbah, M. Gouali, *Can. J. Chem.* 74 (1996) 500; (b) R. Sabbah, M. Gouali, *Aust. J. Chem.* 47 (1994) 1651.
- [18] R. Sabbah, O. Pemenzi, *C.R. Acad. Sci., Paris* 317 (1993) 575.
- [19] R. Sabbah, E.N.L.E. Buluku, *Can. J. Chem.* 69 (1991) 481.
- [20] P. Knauth, R. Sabbah, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 731.
- [21] P. Knauth, R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5 (1988) 834.
- [22] S. Skoulika, R. Sabbah, *Thermochim. Acta* 61 (1983) 203.
- [23] D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr., G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969.
- [24] T.L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd edn. Butterworths, London, 1958.
- [25] W.D. Good, N.K. Smith, *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969) 102.
- [26] J.D. Cox, H.A. Gundry, A.J. Head, *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964) 653.
- [27] S. Skoulika, R. Sabbah, *C.R. Acad. Sci., Paris* 295 (1982) 657.
- [28] Atomic weights of the elements 1993, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 2423.