

**THERMODYNAMIQUE DE SUBSTANCES SOUFREES. IV. ETUDE THERMOCHIMIQUE DE LA THIOUREE, DE LA THIOSEMICARBAZIDE ET DE LA THIOCARBOHYDRAZIDE**

LUIS ALFONSO TORRES GOMEZ et RAPHAEL SABBAH\*

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

(Reçu le 8 février 1982)

**ABSTRACT**

The thermochemistry of thiourea, thiosemicarbazide and thiocarbohydrazide 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 the determination of the corresponding enthalpies.

Substance	$-\Delta H_c^0(c, 298.15\text{ K})$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{sub}^0(298.15\text{ K})$ (kJ mole <sup>-1</sup> )
Thiourea	1478.03±0.45	112.0±1.5
Thiosemicarbazide	1712.43±0.54	125.8±1.5
Thiocarbohydrazide	1961.05±0.28	152.1±3.0

The experimental values of the energy of conjugation of these molecules are also given, and a comparison with the theoretical values is discussed. The C=S bond energy was calculated from the experimental enthalpy of atomization of thiourea. The use of this value to determine  $\Delta H_{a,calc}^0(298.15\text{ K})$  for the thioamides studied resulted in excellent agreement with  $\Delta H_{a,exp}^0(298.15\text{ K})$ .

**RESUME**

L'étude thermochimique de la thiourée, de la thiosemicarbazide et de la thiocarbohydrazide a été faite par calorimétrie de combustion (à l'aide d'un calorimètre isopéribolique 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.

Substance	$-\Delta H_c^0(c, 298,15\text{ K})$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{sub}^0(298,15\text{ K})$ (kJ mole <sup>-1</sup> )
Thiourée	1478,03±0,45	112,0±1,5
Thiosemicarbazide	1712,43±0,54	125,8±1,5
Thiocarbohydrazide	1961,05±0,28	152,1±3,0

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

Sont aussi consignées dans ce mémoire:

les énergies de conjugaison expérimentales des trois molécules ci-dessus mentionnées et leur comparaison avec les valeurs théoriques est discutée;

une valeur énergétique pour la liaison C=S, calculée à partir de l'enthalpie d'atomisation expérimentale de la molécule de thiourée, conduisant à  $\Delta H_{a,calc}^0$  (298,15 K) en excellent accord avec  $\Delta H_{a,exp}^0$  (298,15 K) pour les thioamides étudiées.

## INTRODUCTION

Ayant de nombreuses applications pharmacologiques [1–4], les thioamides ont attiré, au cours de ces dernières années, l'attention des chercheurs. De plus, du fait de l'existence dans ces molécules de deux atomes donneurs d'électrons (N et S), elles connaissent aussi un certain intérêt en chimie de coordination.

Cependant, si l'on veut calculer les grandeurs énergétiques liées à la structure de ces molécules ou des complexes dans lesquels elles sont engagées, il est pratiquement impossible de le faire par manque de données thermodynamiques. Aussi, après avoir étudié la thioacétamide et le thiobenzamide [5] nous nous sommes intéressés aux molécules de thiourée (TU), de thiosemicarbazide (TSC) et de thiocarbohydrazide (TCH).

En ce qui concerne la TU, on ne connaît que deux travaux effectués par calorimétrie de combustion. L'un a été réalisé en 1934 par Becker et Roth [6] à l'aide d'une bombe statique et l'autre, en 1946, par Sunner [7] à l'aide d'une bombe rotative. Ne se référant pas à l'état standard, la comparaison des résultats de ces travaux est difficile. Toutefois, signalons que, dans leur ouvrage, Cox et Pilcher [8] retiennent la valeur de l'enthalpie de combustion trouvée par Sunner après l'avoir ramenée aux conditions standard. Quant aux deux autres molécules, seule la TSC a été étudiée par Sunner [9] par calorimétrie de combustion. Afin de combler cette lacune, nous avons déterminé, par calorimétrie de combustion et de sublimation, les enthalpies de formation à l'état gazeux des trois molécules qui nous intéressent.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Produits et analyses chimiques*

Les substances utilisées proviennent de chez Fluka (TU, TSC; toutes deux sont des produits puriss) et de chez Sigma (TCH). Les expériences ont été faites avec la substance pulvérisée dans un mortier en agate, étuvée pendant 18 h à 343 K dans le cas de la TU et de la TSC et seulement 6 h à 333 K dans le cas de la TCH, cette dernière substance étant beaucoup plus sensible que les deux autres au séjour prolongé dans l'étuve à plus haute température.

L'huile de vaseline est un produit Prolabo rectapur. 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 substances étudiées a été faite selon les méthodes indiquées dans la réf. 10. 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 décrites dans la réf. 10. Le volume interne de la bombe est de  $350,6 \text{ cm}^3$  dans le cas de la TU et de  $347 \text{ cm}^3$  dans le cas de la TSC et de la TCH.

La combustion de la TU et de la TSC ne pose pas de problème. Par contre, celle de la TCH présente l'inconvénient de laisser des imbrûlés dans le creuset et des fragments de substance sur les parois de la bombe, dus vraisemblablement à une explosion avec projection au moment de la mise à feu de la pastille. Pensant que la présence d'une substance auxiliaire pouvait améliorer sensiblement la combustion, nous avons effectué des essais successivement avec l'acide benzoïque et l'huile de vaseline. Cette dernière étant en meilleur contact avec la TCH nous a donné entière satisfaction pour un mélange de 0,3 g d'huile et 0,6 g de substance pulvérisée. Les résultats de la combustion de l'huile de vaseline utilisée sont consignés dans le Tableau 1; nous trouvons  $\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K}) = -46200 \pm 13 \text{ J g}^{-1}$ .

La mise à feu des substances est faite à l'aide de coton dont l'énergie de combustion, mesurée au laboratoire, a pour valeur  $-16,502 \pm 0,041 \text{ kJ g}^{-1}$ .

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 [ $\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K})$ ,  $\Delta H_c^0(c, 298,15 \text{ K})$ ,  $\Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K})$ ] ont été indiqués dans la réf. 11.

#### *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-

TABLEAU 1

Combustion de l'huile de vaseline à 298,15 K

$m(\text{sub})$ (g)	$m(\text{sub.aux})$ (g)	$m(\text{coton})$ (g)	$m(\text{Pi})$ (g)	$\Delta T$ (K)	$-\Delta U_{\text{BP}}$ (J)	$-w_1$ (J)	$w_2$ (J)	$-\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K})$ (J g <sup>-1</sup> )
0,595897	0	0,002116	3,978154	1,81583	27618	35	29	46240
0,596626	0	0,002131	3,977859	1,80848	27506	35	29	46161
0,431254	0,250723	0,001916	3,977634	1,75036	26622	6654	32	46227
0,299321	0,511635	0,002216	3,977730	1,80255	27416	13551	38	46197
0,305718	0,463759	0,002231	3,977384	1,73774	26430	12286	36	46147
0,432857	0,298847	0,001826	3,925819	1,83831	27960	7924	34	46209
0,327823	0,441951	0,002381	3,925149	1,76863	26900	11713	36	46218

$-\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K}) = (46200 \pm 13) \text{ J g}^{-1}$

TABLEAU 2

Grandeurs auxiliaires des substances utilisées <sup>a</sup>

Substance	Formule brute	$M$ (g mole <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$-(\partial U/\partial P)_T$ (J g <sup>-1</sup> atm <sup>-1</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>	122,1232	1,320 [14]	0,01163 [14]	1,209 [14]
Coton	CH <sub>1,77</sub> O <sub>0,89</sub>	28,0345	1,5 [14]	0,029 [14]	1,7 [14]
Huile de vaseline	CH <sub>2,00</sub>	14,0268	0,870	0,02569 [15]	2,217 [15]
Thiourée	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	76,1160	1,405 [16]	(0,013)	1,273 [17]
Thiosemicarbazide	CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S	91,1306	1,488	(0,013)	1,217
Thiocarbonylazide	CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> S	106,1452	1,593	(0,013)	1,180

<sup>a</sup> Les masses molaires ont été calculées à partir du Tableau des Masses Atomiques de 1979 [18]. Les valeurs dans les parenthèses sont estimées.

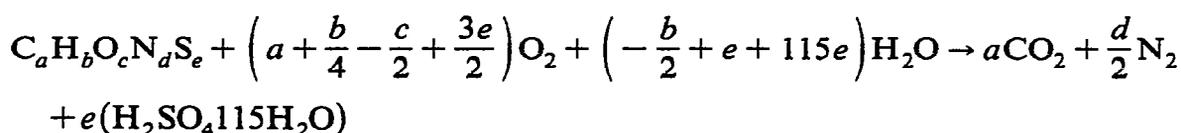
Calvet associé à une cellule d'effusion. L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits précédemment [10,12,13]. La sensibilité du système détecteur est de  $0,4 \mu\text{V mm}^{-1}$ .

La faible pression de vapeur saturante à 298,15 K des substances étudiées, nous a obligés à les sublimer à plusieurs températures comprises dans l'intervalle  $382 < T < 404$  K.

## RESULTATS

### *Enthalpies de combustion*

Nous consignons dans le Tableau 2 les grandeurs auxiliaires des substances nécessaires au calcul des énergies de combustion  $\Delta U_c^0$  (c, 298,15 K) de la réaction idéale suivante



L'équivalent énergétique du calorimètre a été obtenu à partir de 10 combustions d'acide benzoïque (échantillon 39i du NBS). Sa valeur est:  $U_{\text{calor}}$  (298,15 K) =  $15156,2 \pm 1,5 \text{ J K}^{-1}$  dans le cas de la TSC et TCH et de  $15081,8 \pm 1,1 \text{ J K}^{-1}$  dans le cas de la TU.

Nous rassemblons dans les Tableaux 3, 4 et 5 les résultats obtenus pour la TU, la TSC et la TCH. Dans ces Tableaux,  $\omega_1$  représente l'énergie de combustion du fil de coton, à laquelle s'ajoute quelquefois celle de la substance auxiliaire (acide benzoïque ou huile de vaseline),  $\omega_2$  représente les corrections pour passer à l'état standard,  $\Delta U_{\text{IBP}}$  représente la variation de l'énergie interne de la bombe et 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),  $\Delta T$  est la variation de la température du système calorimétrique.

### *Enthalpies de sublimation*

Les résultats sont consignés dans le Tableau 6. La valeur de  $\Delta H_{\text{sub}}^0$  (298,15 K) a été obtenue, comme indiqué dans la réf. 19, 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 les trois substances entre 298,15 K et la température la plus élevée à laquelle a été faite la sublimation. Par ailleurs, nous avons admis l'identité  $\Delta H_{\text{sub}}(T) \equiv$

TABLEAU 3

Combustion de la thiourée à 298,15 K

$m(\text{sub})$ (g)	$m(\text{coton})$ (g)	$m(\text{Pt})$ (g)	$\Delta T$ (K)	$n_f(\text{HNO}_3)$ (mole $\times 10^{-4}$ )	$-\Delta U_{\text{imp}}$ (J)	$-w_1$ (J)	$w_2$ (J)	$-\Delta U_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole $^{-1}$ )
1,403298	0,001611	4,005506	1,80380	16	27302	27	60	1476,18
1,408910	0,001771	3,896236	1,80204	17	27275	29	65	1476,84
1,414394	0,001536	3,893980	1,81441	17	27462	25	65	1473,02
1,494197	0,001606	3,892526	1,91788	17	29029	26	66	1474,03
1,302299	0,001481	3,891790	1,67252	16	25315	24	63	1474,48
1,404271	0,001656	3,891795	1,80103	15	27260	27	57	1473,03
1,417887	0,001846	3,890936	1,81986	16	27545	30	60	1473,83
1,372465	0,001716	3,890536	1,76230	16	26674	28	63	1474,24
1,423300	0,001891	3,889860	1,82582	15	27635	31	56	1473,25

$-\Delta U_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (1474,32 \pm 0,45) \text{ kJ mole}^{-1}$   
 $-\Delta H_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (1478,03 \pm 0,45) \text{ kJ mole}^{-1}$   
 $-\Delta H_f^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (89,12 \pm 0,50) \text{ kJ mole}^{-1}$

TABLEAU 4

Combustion de la thiosemicarbazide à 298,15 K

$m(\text{sub})$ (g)	$m(\text{coton})$ (g)	$m(\text{Pt})$ (g)	$\Delta T$ (K)	$n_t(\text{HNO}_3)$ (mole $\times 10^{-4}$ )	$-\Delta U_{\text{IBP}}$ (J)	$-w_1$ (J)	$w_2$ (J)	$-\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole $^{-1}$ )
1,411541	0,002226	3,990308	1,74565	18	26551	36	86	1706,29
1,422174	0,002126	3,990278	1,76109	19	26786	35	89	1708,44
1,435772	0,002186	3,989569	1,78159	19	27098	36	94	1711,69
1,431365	0,003066	3,989118	1,77335	20	26973	34	98	1708,84
1,426209	0,002096	3,987950	1,76882	19	26904	35	92	1710,98
1,431436	0,001941	3,987832	1,77369	19	26978	32	92	1709,62
1,434730	0,002051	3,987508	1,77758	19	27037	34	91	1709,38
1,457316	0,001941	3,987179	1,70737	20	27433	32	98	1707,37
1,430990	0,001931	3,986569	1,77537	20	27004	32	98	1711,39
1,422746	0,002201	3,986282	1,76273	19	26811	36	89	1709,28

$-\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K}) = (1709,33 \pm 0,54) \text{ kJ mole}^{-1}$   
 $-\Delta H_c^0(c, 298,15 \text{ K}) = (1712,43 \pm 0,54) \text{ kJ mole}^{-1}$   
 $\Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K}) = (2,36 \pm 0,58) \text{ kJ mole}^{-1}$

TABLEAU 5

Combustion de la thiocarbohydrazide à 298,15 K

$m(\text{sub})$ (g)	$m(\text{sub.aux})$ (g)	$m(\text{coton})$ (g)	$m(\text{Pt})$ (g)	$\Delta T$ (K)	$n_1(\text{HNO}_3)$ (mole $\times 10^{-4}$ )	$-\Delta U_{\text{IBP}}$ (J)	$-w_1$ (J)	$w_2$ (J)	$-\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole $^{-1}$ )
0,570066	0,326762	0,002026	3,979180	1,69270	13	25745	15130	96	1958,64
0,640914	0,316063	0,002196	3,978860	1,74593	14	26555	14638	95	1957,81
0,653192	0,320965	0,002121	3,974243	1,77577	15	27009	14863	95	1958,18
0,665540	0,338266	0,002346	3,975283	1,84333	15	28037	15667	96	1957,63
0,646580	0,322149	0,001911	3,925935	1,77155	14	26945	14915	95	1959,23
0,647905	0,324150	0,001826	3,923795	1,77939	14	26969	15006	95	1959,86
0,652997	0,331022	0,002006	3,924998	1,80592	15	27468	15326	96	1958,05
0,644563	0,385687	0,001971	3,924470	1,96225	14	29846	17851	98	1959,20

$-\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K}) = (1958,57 \pm 0,28) \text{ kJ mole}^{-1}$   
 $-\Delta H_c^0(c, 298,15 \text{ K}) = (1961,05 \pm 0,28) \text{ kJ mole}^{-1}$   
 $\Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K}) = (108,07 \pm 0,35) \text{ kJ mole}^{-1}$

TABLEAU 6

Sublimation de la thiourée, de la thiosemicarbazide et de la thiocarbohydrazide

Substance	T (K)	Nombre d'essais	m(moyenne) (mg)	S/m(moyenne) (mm <sup>2</sup> mg <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{sub}}(T)$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mole <sup>-1</sup> )
Thiourée	382,05	5	15,42	975,61	102,16±0,51	112,0±1,5
	389,17	5	15,89	964,08	103,54±0,43	
	396,35	6	22,26	924,73	100,73±0,43	
	404,25	5	23,23	903,55	100,47±0,55	
Thiosemicarbazide	382,05	4	13,72	933,04	116,97±0,50	125,8±1,5
	389,17	5	15,71	902,07	115,99±0,82	
	396,35	5	22,75	874,58	114,06±0,87	
	404,25	5	23,53	858,49	114,29±0,81	
Thiocarbohydrazide	382,05	5	13,81	826,03	120,62±2,04	152,1±3,0
	389,17	5	17,32	793,51	118,44±0,97	
	396,35	5	27,73	745,50	113,24±0,28	
	404,25	5	26,38	728,84	113,02±0,98	

$\Delta H_{\text{sub}}^0(T)$  à cause de la très faible pression de vapeur saturante des molécules étudiées.

De plus, comme nous l'avons indiqué dans la réf. 12, il est possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante des substances étudiées en utilisant 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  $T$ ,  $dm/dt$  la masse de substance effusée par unité de temps (dans le cas de la TU, de la TSC et de la TCH, celle-ci est respectivement égale à  $0,93 \times 10^{-9}$ ,  $0,89 \times 10^{-9}$  et  $1,08 \times 10^{-9}$  kg s<sup>-1</sup> à 404,25 K),  $a$  est l'aire de l'orifice d'effusion,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $M$  la masse molaire de la substance, et  $F$  le facteur de Clausing. Ainsi, nous trouvons pour la TU, la TSC et la TCH, respectivement:  $P(404,25 \text{ K}) = 8,6 \times 10^{-3}$ ,  $2,0 \times 10^{-3}$  et  $2,2 \times 10^{-3}$  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  $\sigma_m$ .

## DISCUSSION

L'ensemble des fonctions thermodynamiques, rassemblées dans le Tableau 7, permet la détermination de certaines grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules étudiées et à leur réseau cristallin. Celles-ci comprennent l'énergie de conjugaison, l'enthalpie d'atomisation à partir de laquelle peut être calculée l'enthalpie des liaisons intramoléculaires (ici C = S) et l'énergie de cohésion des cristaux que l'on déduit aisément de l'enthalpie de sublimation (elle est égale à  $\Delta H_{\text{sub}}^0 - RT$ ).

### *Energie de conjugaison*

Lors de l'étude des deux molécules de thioacétamide et de thiobenzamide [5] nous avons indiqué la méthode utilisée pour calculer l'énergie de conjugaison théorique d'une molécule et rappelé que des chercheurs avant nous avaient conclu, à la suite de leurs travaux [20], que la forme la plus probable pour les thioamides était la forme thiocarbonyle. Nous avons pu le vérifier en comparant soit les valeurs des énergies de conjugaison des deux formes cétonique et énolique et en constatant bien que celle de la forme cétonique était toujours plus élevée, soit les valeurs des enthalpies d'atomisation calculées pour les deux formes en question et en les comparant à la valeur expérimentale. Dans ce cas, on constate que  $\Delta H_{\text{a,calc}}^0(298,15 \text{ K})$  pour la forme énolique est, pour toutes les thioamides étudiées, inférieure de plus de 120 kJ mole<sup>-1</sup> à  $\Delta H_{\text{a,exp}}^0(298,15 \text{ K})$ .

TABLEAU 7

Fonctions thermodynamiques de la thiourée, de la thiosemicarbazide et de la thiocarbohydrazide

Substance	Formule	Etat physique à 298,15 K	$\Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f^0(g, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole <sup>-1</sup> )
Thiourée	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \\ \text{H}_2\text{N} \diagup \end{array}$	s	-89,12 ± 0,50	112,0 ± 1,5	22,9 ± 1,6
Thiosemicarbazide	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{HN} \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \\ \text{H}_2\text{N} \diagup \end{array}$	s	2,36 ± 0,59	125,8 ± 1,5	128,2 ± 1,6
Thiocarbohydrazide	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{HN} \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \\ \text{H}_2\text{N}-\text{HN} \diagup \end{array}$	s	108,07 ± 0,35	152,1 ± 3,0	260,2 ± 3,0

Pour calculer l'énergie de conjugaison théorique des molécules de TU, TSC et TCH, nous avons utilisé les paramètres indiqués dans la réf. 5. Ne pouvant déterminer l'énergie de conjugaison expérimentale faute de valeur, dans la systématique de Klages, pour la contribution  $C = S$ , nous avons calculé celle-ci à partir de la molécule de thioacétamide en écrivant que  $E_{\text{conj,théor}}(298,15 \text{ K}) = E_{\text{conj,exp}}(298,15 \text{ K})$  et trouvé  $598,8 \text{ kJ mole}^{-1}$ .

Avec la molécule de TU, pour laquelle  $E_{\text{conj,théor}}(298,15 \text{ K}) = 111,3 \text{ kJ mole}^{-1}$ , on pouvait soit utiliser la valeur trouvée précédemment pour la contribution  $C = S$  et calculer  $E_{\text{conj,exp}}(298,15 \text{ K})$ , ce qui donne comme résultat  $100,5 \text{ kJ mole}^{-1}$ , valeur en bon accord avec  $E_{\text{conj,théor}}(298,15 \text{ K})$ ; soit calculer la contribution  $C = S$  à partir de  $E_{\text{conj,théor}}(298,15 \text{ K})$  en écrivant que cette grandeur est égale à  $E_{\text{conj,exp}}(298,15 \text{ K})$ . Cette démarche conduit à  $609,6 \text{ kJ mole}^{-1}$  pour la contribution  $C = S$  dans la systématique de Klages. Cette valeur n'étant pas très différente de  $598,8 \text{ kJ mole}^{-1}$ , nous n'avons pas cru nécessaire de l'utiliser dans nos calculs ultérieurs.

Si l'on se réfère aux études relatives à la structure des molécules qui nous intéressent dans leur état cristallin [21–24], on se rend compte que seule la TU est plane. En conséquence, les atomes de carbone et d'azote sont conjugués. Pour ce qui est de la TSC et de la TCH, l'atome d'azote des groupements  $\text{NH}_2$  en fin de chaîne est hybridé en  $sp^3$ ; il ne participe pratiquement pas à la conjugaison de ces molécules. En conséquence, on devrait avoir pour les trois molécules une énergie de conjugaison voisine de celle de la TU. Or, si l'on calcule l'énergie de conjugaison expérimentale pour les molécules de TSC et de TCH, on s'aperçoit qu'elles valent respectivement  $136,4$  et  $145,5 \text{ kJ mole}^{-1}$ . Comparées à  $E_{\text{conj,exp}}(298,15)$  de la TU, ces valeurs voudraient dire que l'atome d'azote du groupement  $\text{NH}_2$  terminal de la TSC et de la TCH contribue à la conjugaison de ces molécules et que cette contribution s'atténue lorsqu'on passe de la TSC à la TCH. Nous retrouvons cette observation en analysant les valeurs de  $E_{\text{conj,théor}}(298,15 \text{ K})$  de ces molécules. En effet, cette grandeur énergétique vaut  $114,2$  et  $117,2 \text{ kJ mole}^{-1}$ , respectivement, pour la TSC et la TCH. A titre indicatif, signalons que ces molécules renferment la liaison  $\text{N}-\text{N}$  et que nous avons calculé sa contribution dans la systématique de Klages en étudiant la molécule d'hydrazine [25]. Cette contribution est égale à  $156,4 \text{ kJ mole}^{-1}$ . En ce qui concerne sa participation au calcul de l'énergie de conjugaison théorique de la TSC et de la TCH, nous avons suivi la démarche signalée dans la réf. 26. Nous avons utilisé les valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  qui y sont consignés à l'exception de  $\beta(\text{N}-\text{N})$  pour laquelle nous avons pris  $\beta(\text{N}-\text{N}) = \beta_0$  étant donné que dans la TSC et la TCH la distance interatomique est plus grande que dans le pyrazole.

Aussi, vouloir expliquer pourquoi les atomes d'azote des groupements finals  $\text{NH}_2$  participent à la conjugaison des molécules TSC et TCH, c'est admettre d'abord qu'à l'état gazeux ces molécules, libérées des contraintes qu'elles connaissent dans le cristal, ont tendance à se planifier. Le manque

de données structurales sur ces molécules à l'état gazeux ne permet pas, à l'heure actuelle, de le confirmer. Enfin, signalons que ne pouvant, dans nos calculs de l'énergie de conjugaison, considérer les formes fictives chargées, il est fort possible que cette simplification soit en partie responsable de la légère divergence constatée entre les valeurs expérimentales et théoriques.

### 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 7) et de celle des différents constituants C, H, N et S que l'on emprunte aux tables [27], il est possible de calculer son enthalpie d'atomisation expérimentale [11]. Nous trouvons pour celle-ci les valeurs suivantes

$$\text{TU: } \Delta H_{\text{a,exp}}^0(298,15 \text{ K}) = (2788,1 \pm 1,7) \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\text{TSC: } \Delta H_{\text{a,exp}}^0(298,15 \text{ K}) = (3373,5 \pm 1,7) \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\text{TCH: } \Delta H_{\text{a,exp}}^0(298,15 \text{ K}) = (3932,2 \pm 3,1) \text{ kJ mole}^{-1}$$

Par ailleurs, on sait que

$$\begin{aligned} \text{enthalpie d'atomisation} = & \Sigma(\text{enthalpies des liaisons intramoléculaires}) \\ & + \Sigma(\text{enthalpies de stabilisation}) \\ & - \Sigma(\text{enthalpies de déstabilisation}) \end{aligned}$$

En conséquence, il est toujours possible, à partir de l'enthalpie d'atomisation expérimentale, de déterminer la valeur d'une enthalpie de liaison à condition de connaître les autres termes de l'égalité précédente. De plus, ajoutons, qu'en ce qui nous concerne, nous avons toujours calculé cette enthalpie comme l'a fait Laidler dans sa systématique [8], c'est-à-dire en incluant les termes relatifs à la stabilisation et à la déstabilisation dans celui qui intéresse les liaisons intramoléculaires.

Lors de l'étude des molécules de thioacétamide et de thiobenzamide [5] nous avons calculé  $E(\text{C}=\text{S})$  dans chacune de ces deux molécules et avons décidé d'attendre la suite du travail sur les thioamides pour conclure à propos de la valeur de  $E(\text{C}=\text{S})$ . Comme la TU possède en nombre et surtout en nature moins de liaisons que les deux molécules précédentes, il nous a paru plus correct d'utiliser son  $\Delta H_{\text{a,exp}}^0(298,15 \text{ K})$  pour calculer  $E(\text{C}=\text{S})$  après avoir déterminé  $E(\text{C}=\text{N})$  à partir de la molécule d'urée [8]. En utilisant les résultats consignés dans la réf. 28, nous aboutissons à  $E(\text{C}=\text{N}) = 365,9 \text{ kJ mole}^{-1}$  et  $E(\text{C}=\text{S}) = 517,5 \text{ kJ mole}^{-1}$ . A partir de ces valeurs, nous trouvons  $\Delta H_{\text{a,calc}}^0(298,15 \text{ K}) = 3356,1$  et  $3924,1 \text{ kJ mole}^{-1}$ , respectivement, pour les molécules de TSC et de TCH. Elles diffèrent de 0,52% et de 0,21% par rapport aux valeurs expérimentales. Ces molécules

renferment une liaison N–N pour laquelle nous avons pris  $E(N = N) = 183,3$  kJ mole<sup>-1</sup>, valeur tirée de la molécule d'hydrazine [25]. Signalons que les calculs menés avec les valeurs de  $E(C = S)$  déterminées précédemment [5] aboutissent, dans le cas des molécules de TU, de TSC et de TCH, à des résultats nettement plus divergents. En conséquence, nous pensons que  $E(C = S) = 517,5$  kJ mole<sup>-1</sup> est une bonne valeur à adopter pour calculer l'enthalpie d'atomisation de molécules dont la structure s'apparente à celle des thioamides.

#### REMARQUE

Ce travail est une partie de la thèse de spécialité soutenue à l'Université de Provence par Monsieur Luis Alfonso Torres Gomez. Ce dernier remercie le Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia (Conacyt, Mexico) pour l'aide matérielle qu'il a reçue et qui lui a permis de réaliser cette étude. Les auteurs sont aussi reconnaissants envers Monsieur A. Julg, professeur à l'Université de Provence, pour les discussions très fructueuses qu'ils ont eues avec lui et qui les ont beaucoup aidés dans la réalisation de ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 E Hoggarth, A.R. Martin, N E. Storey et E H.P. Young, Br. J. Pharmacol., 4 (1949) 248.
- 2 H.W. Gausman, C.L. Rhykerd, H.R. Hinderliter, E S. Scott et L.F. Audrieth, Bot Gaz , 144 (1953) 292
- 3 N P. Buu-Hoi, T.B. Loc et N.D. Xuong, Bull. Soc. Chim. Fr., (1955) 694.
- 4 C J.D. Zarafonetus et J.P.Kalas, Proc. Soc. Exp. Biol Med., 105 (1969) 560.
- 5 R. Sabbah et L.A. Torres Gomez, Thermochim Acta, 52 (1982) 285.
- 6 G. Becker et W.A. Roth, Z Phys. Chem., Abt A, 169 (1934) 287.
- 7 S Sunner, Sven. Kem. Tidskr., 58 (1946) 71.
- 8 J.D. Cox et G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London, 1970.
- 9 S. Sunner, Acta Chem. Scand , 11 (1957) 1766.
- 10 R. Sabbah et C. Minadakis, Thermochim. Acta, 43 (1981) 269.
- 11 M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M Laffitte, J Chim. Phys , 74 (1977) 115.
- 12 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, Thermochim. Acta, 5 (1972) 117.
- 13 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, Can. J. Chem., 52 (1974) 2201
- 14 W.D. Good et N.K. Smith, J. Chem. Eng. Data, 14 (1969) 102.
- 15 W.D. Good, J.L. Lacina et J.P. McCullough, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 5589.
- 16 R.C. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 58th edn., CRC Press, Cleveland, Ohio, 1977–1978, p. C 540.
- 17 E F. Westrum, Jr. et E. Chang, Colloq. Int. CNRS No. 156, Paris, 1967, p. 163.
- 18 Atomic weights of the elements 1979, Pure Appl. Chem., 52 (1980) 2349.
- 19 N.S. Ngauv, R. Sabbah et M Laffitte, Thermochim. Acta, 20 (1977) 371.
- 20 F. Cornea, C. Fulea et A.O. Fulea, Rev. Roum. Chim., 18 (1973) 111.
- 21 D. Mullen, G. Heger et W. Treutmann, Z. Kristallogr., 148 (1978) 95.

- 22 F. Hansen et R. Groenbaek Hazell, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 1359.
- 23 G.D. Andreetti, P. Domiano, G. Fara Gasparri, M. Nardelli et P. Sgarabotto, *Acta Crystallogr*, Sect. B, 26 (1970) 1005.
- 24 A. Braibanti, A. Tiripicchio et M. Tiripicchio Camellini, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 25 (1969) 2286.
- 25 D R. Stull, E.F. Westrum, Jr. et G C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969, p. 231.
- 26 R. Sabbah, *Thermochim. Acta*, 41 (1980) 33.
- 27 *Report of the CODATA Task Group on key values for thermodynamics 1977*, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.
- 28 R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 376.