HAL
open science

Mise au point et analyse critique de méthodes de calcul prédictif des grandeurs thermochimiques des composés du soufre : approches empirique et ab initio

Mohammed Ellaite

To cite this version:

Mohammed Ellaite. Mise au point et analyse critique de méthodes de calcul prédictif des grandeurs thermochimiques des composés du soufre : approches empirique et ab initio. Génie des procédés. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010. Français. NNT : 2010ENMP0072 . pastel-00623806

HAL Id: pastel-00623806

https://pastel.hal.science/pastel-00623806

Submitted on 15 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n°432 : Sciences et Métiers de l' Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité " Génie des Procédés "

présentée et soutenue publiquement par

Mohammed ELLAITE

le 09 février 2010

Mise au point et analyse critique de méthodes de calcul prédictif des grandeurs thermochimiques des composés du soufre – Approches empirique et ab initio

Directeur de thèse : **M. Didier Dalmazzone**

Jury

M. Diogo Queiros Conde, Professeur, LEME, Université Paris Ouest	Président
M. Jean-Noël Jaubert, Professeur, LTMP, ENSIC	Rapporteur
M. Laurent Catoire, Professeur, ICARE-CNRS, Université d'Orléans	Rapporteur
M. Jean-Paul Bac, Ingénieur, SNPE	Examinateur
M. Didier Dalmazzone, Docteur HDR, UCP, ENSTA ParisTech	Examinateur

T H È S E

MINES ParisTech
Unité de Chimie et Procédés ENSTA ParisTech
32 Bd Victor, 75739 Paris Cedex 15

Remerciements

Je tiens tout particulièrement à exprimer mes remerciements à Monsieur Didier DALMAZZONE pour son encadrement et pour m'avoir apporté le soutien nécessaire pour mener à bien ce travail.

Je remercie Monsieur Walter FÜRST, Directeur de l'Unité Chimie et Procédés de l'Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, qui m'a accueilli comme doctorant au sein de son laboratoire.

Je remercie le Professeur Jean-Noël JAUBERT de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et le Professeur Laurent CATOIRE de l'Université d'Orléans d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie en outre Monsieur le Professeur Diogo QUEIROS-CONDE d'avoir bien voulu présider le Jury, et Monsieur Jean-Paul BAC d'avoir bien voulu examiner ce mémoire.

Enfin, je n'oublie pas de remercier toutes les personnes de l'UCP, doctorants, enseignants chercheurs, personnels et stagiaires. Grâce à vous, ma thèse a été une expérience enrichissante et agréable à la fois.

Résumé

Le but de cette étude est d'offrir une analyse critique des méthodes de calcul prédictif des grandeurs thermochimiques via deux approches, l'une empirique basée sur les contributions de groupes et la seconde basée sur le calcul quantique *ab initio*. Notre travail a consisté à mettre en parallèle les deux approches dans le cas particulier du calcul prédictif des enthalpies de formation de composés organiques du soufre à l'état liquide.

Dans un premier temps, une extension de la méthode des contributions de groupes de Benson pour un ensemble de 400 molécules soufrées $C_xH_yO_zS_t$ à l'état liquide a permis de déterminer 53 nouvelles contributions de groupes et 11 corrections de structure pour la prédiction des enthalpies standard de formation dans l'état liquide. Ces résultats ont été validés sur un ensemble de 18 molécules et une comparaison avec une méthode concurrente de nature comparable a été réalisée.

D'autre part, le calcul des composantes électronique et thermique des énergies moléculaires a été réalisé par une méthode quantique ab initio basée sur la théorie DFT. Les enthalpies standard de formation dans l'état gaz ont été estimées grâce à l'optimisation de paramètres de conversion sur les données expérimentales de 195 molécules $C_xH_yS_t$ de référence. Trois approches ont été explorée : une première basée sur des paramètres atomiques, une deuxième fondée sur des paramètres de groupes d'ordre 1 et une dernière, reposant sur des paramètres de groupes d'ordre 2. Enfin, une corrélation de l'enthalpie de vaporisation avec la variance du potentiel électrique de surface moléculaire a été utilisée pour parvenir aux estimations des enthalpies standard de formation dans l'état liquide.

La comparaison des résultats fournis par les deux méthodes a permis de discuter de l'applicabilité des différentes approches dans le cadre de modèles prédictifs destinés au génie des procédés.

Ce travail comportait également un volet expérimental consistant à adapter un calorimètre de combustion sous oxygène en bombe rotative pour la mesure des énergies de combustion de composés soufrés.

Abstract

The aim of this study is to provide a critical analysis of predictive methods for calculating thermochemical quantities via two approaches, one based on empirical group contributions and a second based on ab initio quantum mechanics. Our work consisted in comparing both approaches in the particular case of the prediction of standard formation enthalpies of organic sulphur compounds in the liquid state.

An extension of the Benson's group contribution method based on a set of 400 sulphur containing molecules leaded to identify 53 new group contributions and 11 structure corrections for the prediction of liquid phase enthalpies of formation. These results were validated with a set of 18 molecules and a comparison with an existing analogous method was performed.

On the other hand, electronic and thermal contributions to molecular energies were calculated using DFT quantum chemistry. Molecular energies were then converted to standard molar enthalpies of formation by optimizing conversion parameters using experimental data of a set of 195 reference molecules. Finally, a correlation between vaporization enthalpies and the variance of electrical potential on the molecular surface was used to access the liquid phase enthalpies of formation.

Comparing the results of different methods allowed discussing the applicability of both approaches for chemical engineering applications.

This work also included an experimental study, which consisted in adapting a rotating oxygen bomb combustion calorimeter to the measurement of combustion energies of sulphur compounds.

Sommaire

Résumé *5*
Abstract *5*
Sommaire **7**
Liste des Tableaux **11**
Liste des Figures **13**
Liste des symboles et abréviations **15**

Introduction **17**

Chapitre I - Contexte de l'étude **19**

I-1 Objectifs de la thèse **19**
I-2 Les méthodes de contribution de groupe **21**
I-2-1 Principes *21*
I-2-1-1 Signification physique 21
I-2-1-2 Classement hiérarchique des méthodes de contributions de groupes 22
I-2-2 Revue des méthodes de contributions de groupes *23*
I-2-2-1 Prédiction des propriétés de corps purs 23
I-2-2-2 Prédiction des propriétés de mélanges 28
I-2-3 La méthode de Benson et ses extensions *33*
I-2-3-1 La méthode de Benson pour la prédiction des propriétés de gaz parfaits 33
I-2-3-2 Extensions de la méthode de Benson aux états condensés 34
I-3 Les méthodes de calcul thermochimique ab initio **37**
I-3-1 Bases du calcul quantique ab initio *37*
I-3-2 Mise en œuvre numérique - Approximations *38*
I-3-2-1 Approximation de Born-Hoppenheimer 38
I-3-2-2 Orbitales moléculaires 39
I-3-2-3 Niveaux de théorie 40
I-3-2-4 Choix d'un modèle chimique et performances 41
I-3-3 Obtention des propriétés thermochimiques standard à l'état gazeux *43*
I-3-3-1 Etats de référence et ordres de grandeur 43
I-3-3-2 Changement d'état de référence 44
I-3-3-3 Travaux de Catoire et Osmont 45
I-3-3-4 Méthode mixte de De Tar 46
I-3-4 Extension aux états condensés *47*
I-3-4-1 Méthode de Politzer 47
I-3-4-2 Méthode de Rice 48
I-3-4-3 Méthode de Mathieu et Simonetti 48
Références bibliographiques du chapitre I **50**

Chapitre II - Partie expérimentale **55**

II-1 Calorimétrie de combustion des composés du soufre **55**
II-1-1 Historique *55*
II-1-2 Principes de la mesure d'énergie standard de combustion *56*
II-1-2-1 Détermination de l'élévation de température adiabatique 56
II-1-2-2 Energie d'allumage et réactions secondaires 58
II-1-2-3 Corrections d'état standard de Washburn et de Hubbard 58
II-2 Mise au point de l'équipement expérimental **61**
II-2-1 L'appareil d'origine *61*

II-2-2 Modifications apportées *63*
II-2-2-1 Acquisition de température 63
II-2-2-2 Régulation de température 64
II-2-2-3 Système d'allumage 65
II-2-3 Etalonnage et validation *65*
II-2-3-1 Déroulement des expériences 65
II-2-3-2 Détermination de l'équivalent énergétique 67
II-2-3-3 Validation pour la mesure des énergies de combustion de dérivés soufrés 68
II-3 Résultats **70**
III-3-1 Mesures d'énergies internes standard de combustion *71*
III-3-1-1 Dibenzo[b,e]thiepin-11(6H)-one 71
III-3-1-2 Thioxanthone 71
III-3-1-3 Phenyl-trans-styryl sulfone 72
III-3-2 Calcul des enthalpies standard de combustion et de formation *72*
Références bibliographiques du chapitre II **74**

Chapitre III - Extension de la méthode de Benson au calcul des enthalpies de formation des dérivés soufrés à l'état liquide **77**

III-1 Obtention des groupes de Benson **77**
III-1-1 Constitution de la base de données *77*
III-1-2 Calcul des groupes *78*
III-2 Analyse des résultats d'estimation **81**
III-2-1 Représentation des valeurs de la base de données *81*
III-2-1-1 Résultat global 81
III-2-1-2 Cas particuliers 82
III-2-2 Prédiction des valeurs pour l'échantillon de test *82*
III-3 Comparaison avec une méthode analogue **85**
Références bibliographiques du chapitre III **89**

Chapitre IV – Calcul ab initio des enthalpies de formation des composés soufrés dans les états gazeux et condensés **91**

IV-1 Enthalpies de formation standard à l'état gaz parfait **91**
IV-1-1 Mise en œuvre des calculs *91*
IV-1-1-1 Matériel et logiciels 91
IV-1-1-2 Calculs réalisés 94
IV-1-1-3 Choix du modèle chimique 95
IV-1-1-4 Base de données 97
IV-1-2 Résultats *98*
IV-1-2-1 Calcul ab initio 98
IV-1-2-2 Méthode prédictive d'ordre 0 98
IV-1-2-3 Méthode prédictive d'ordre 1 100
IV-1-2-4 Méthode prédictive d'ordre 2 102
IV-1-2-5 Discussion 103
IV-2 Enthalpies de formation à l'état liquide **106**
IV-2-1 Calcul des enthalpies de vaporisation *106*
IV-2-1-1 Maillages de densité et de potentiel 106
IV-2-1-2 Etablissement des corrélations 107
IV-2-1-3 Résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation 109
IV-2-2 Résultats d'estimation des enthalpies de formation dans l'état liquide *112*
Références bibliographiques du chapitre IV **114**

Chapitre V – Discussion – Conclusion **115**

V-1 Perspectives d'applications des différentes approches prédictives étudiées **115**
V-1-1 Analyse critique des résultats d'estimation obtenus *115*

V-1-2 Quelle approche prédictive pour quelle application ? 116
V-1-2-1 Ingénierie 117
V-1-2-2 Recherche fondamentale 117
V-1-3 Automatisation de la méthode de Benson 118
V-2 Conclusion générale 121
V-2-1 Travail réalisé - Résultats obtenus..... 121
V-2-2 Perspectives..... 122
Références bibliographiques du chapitre V 123

Annexe 1 : banque de données utilisées pour l'extension de la méthode de Benson..... 125

Annexe 2 : résultats d'estimation des enthalpies de formation en phase liquide par la méthode de Benson étendue 135

Annexe 3 : résultats d'estimation des enthalpies de formation en phase gaz à l'aide des approches ab initio 145

Annexe 4 : résultats de calcul de l'enthalpie de vaporisation 151

Annexe 5 : résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation par la méthode de Svoboda..... 159

Liste des Tableaux

Tableau 1 : erreurs absolues moyennes et déviations standard obtenues grâce à la méthode de Joback et Reid (1987). 24
Tableau 2 : erreurs absolues moyennes obtenues grâce à la méthode de Constantinou et Gani (1994). 26
Tableau 3 : erreurs absolues moyennes obtenues grâce à la méthode de Marrero et Pardillo (1999). 28
Tableau 4 : écart moyen et écart type obtenus sur la représentation des enthalpies standard de formation en phase solide de 965 molécules organiques par la méthode de Salmon (2006). 36
Tableau 5 : performance des modèles chimiques (Foresman et Frisch 1996). 42
Tableau 6 : performances des calculs thermochimiques ab initio réalisées à l'aide de Gaussian avec différents modèles chimiques (Foresman et Frisch 1996). 42
Tableau 7 : comparaison de l'écart-type calculé sur les erreurs expérimentales avec les écart-types calculés suite à l'application des deux méthodes les plus performantes. 46
Tableau 8 : tests d'étalonnage. 68
Tableau 9 : résultats obtenus pour l'énergie de combustion du thianthrène. 69
Tableau 10 : produits utilisés pour les essais de combustion. 70
Tableau 11 : résultats des essais de combustion de la dibenzo[b,e]thiepin-11(6H)-one. 71
Tableau 12 : résultats des essais de combustion de la thioxanthone. 72
Tableau 13 : résultats des essais de combustion de la phenyl-*trans*-styryl sulfone. 72
Tableau 14 : enthalpies standard de combustion et de formation des composés étudiés. 73
Tableau 15 : répartition des différents composés $C_xH_yO_zS_t$ de la banque de données. 77
Tableau 16 : exemple de découpage d'une molécule (3,4-dimethyl-2-thiapentane) en groupes de Benson. 78
Tableau 17 : nouvelles contributions de groupe de Benson pour le calcul de l'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298 K pour les composés $C_xH_yO_zS_t$. 79
Tableau 18 : corrections de structures pour le calcul de l'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298 K pour les composés $C_xH_yO_zS_t$ par la méthode de Benson. 80
Tableau 19 : résultats de l'optimisation sur les 400 composés. 81
Tableau 20 : composés pour lesquels l'écart de d'estimation des enthalpies standard de formation en phase liquide est supérieure à 10 $kJ.mol^{-1}$. 82
Tableau 21 : prédictions des enthalpies standard de formation en phase liquide à 298 K réalisées à l'aide des contributions de groupes de Benson pour les 18 composés $C_xH_yO_zS_t$ de l'échantillon de validation 83
Tableau 22 : statistique sur les résultats d'estimation obtenus avec l'échantillon de validation (18 : échantillon complet, 17 : échantillon sans le 2,3-dihydrothiophene). 84
Tableau 23 : contributions de groupe de Domalski. 85
Tableau 24 : composition de l'ensemble de composés utilisés pour la comparaison. 86
Tableau 25 (suite) : résultats d'estimation des enthalpies de formation à l'état liquide par notre méthode et par la méthode de Domalski et Hearing pour 76 composés $C_xH_yO_zS_t$. 88
Tableau 26 : exemple de fichier d'entrée Gaussian. 92
Tableau 27 : extrait du fichier résultat d'un calcul d'optimisation et de fréquences, réalisé par Gaussian sur la molécule de méthane. 95

Tableau 28 : comparaison des modèles chimiques B3LYP/6-31G(d,p) et B3LYP/6-311+G(3df,2p). 97
Tableau 29 : hydrocarbures utilisés pour l'établissement de la méthode prédictives (en plus des composés issus de la BdD NIST) 98
Tableau 30 : résultats d'optimisation des paramètres atomique 99
Tableau 31 : analyse des écarts entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298K estimées après optimisation des paramètres atomique et celles de la littérature. ... 99
Tableau 32 : paramètres des groupes de premier ordre. 101
Tableau 33 : analyse des écarts entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K estimées après optimisation des paramètres de premier ordre et celles de la littérature. 101
Tableau 34 : paramètres des groupes de deuxième ordre. 102
Tableau 35 : analyse des écarts entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K estimées après optimisation des paramètres de second ordre et celles de la littérature. 102
Tableau 36 : valeurs de référence et prédictions des enthalpies standard de formation dans l'état gazeux à 298,15 K des 13 composés de l'échantillon de test. 104
Tableau 37 : nombre de molécules différentes contenant chaque groupe d'ordre 2. 105
Tableau 38 : extrait du fichier obtenu pour le maillage de la densité autour de la molécule d'éthylène. 107
Tableau 39 : analyse statistique des estimations d'enthalpies de vaporisation. 109
Tableau 40 : résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation à 298,15 K des 13 composés de l'échantillon de test. 110
Tableau 41 : paramètres de Svoboda utilisés pour le calcul des enthalpies de vaporisation. 111
Tableau 42 : comparaison des méthodes de calcul des enthalpies de vaporisation. 112
Tableau 43 : performances globales des méthodes d'estimation des enthalpies standard de formation à partir du calcul ab initio des composés du soufre dans l'état liquide à 298,15 K. 112
Tableau 44 : comparaison de la prédiction de l'enthalpie de formation en phase liquide par les différentes méthodes étudiés et la littérature. 113
Tableau 45 : récapitulatif des résultats d'estimation obtenus en phase liquide avec les différentes méthodes testées. 115
Tableau 46 : code SMILES du 2-p-toluyl-3,3-diméthylbutène. 118
Tableau 47 : fichier de sortie généré par le programme de découpage automatique en groupes de Benson. 119

Liste des Figures

Figure 1 : exemples de pseudo-éléments définis dans la méthode de Benson. 34
Figure 2 : représentation des niveaux d'énergie correspondant aux différents états de référence. 45
Figure 3 : évolution de la température du système calorimétrique en fonction du temps, au cours d'une mesure (document Parr®). 57
Figure 4 : photographie du calorimètre d'origine. 61
Figure 5 : bombe calorimétrique avec ces éléments. 62
Figure 6 : vue du calorimètre assemblé. 62
Figure 7 : dessin original du seau calorimétrique 63
Figure 8 : vérification de la linéarité de réponse de la sonde de mesure de la température du seau. 64
Figure 9 : test de stabilité de la température de l'eau dans la double enveloppe. 65
Figure 10 : enregistrement de la température lors d'une expérimentation. 67
Figure 11 : écarts entre enthalpies standard de formation en phase liquide à 298 K calculées par la méthode de Benson et celles de la littérature pour les 400 molécules $C_xH_yO_zS_t$ utilisées pour l'optimisation. 81
Figure 12 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase liquide à 298 K obtenues par la méthode de Benson (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abcisses). 84
Figure 13 : écarts sur les enthalpies standard de formation en phase liquide à 298,15 K, estimées par notre méthode (en noir) et par la méthode de Dolmaski (en gris) pour les 76 molécules CxHyOzSt. 86
Figure 14 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K obtenues à partir de l'enthalpie ab initio combinée à des paramètres atomiques (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abcisses). 100
Figure 15 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K obtenues à partir de l'enthalpie ab initio combinée à des paramètres de groupes du premier ordre (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abcisses). 101
Figure 16 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K obtenues à partir de l'enthalpie ab initio combinée à des paramètres de groupes du deuxième ordre (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abcisses). 103
Figure 17 : erreurs d'estimation sur les enthalpies de vaporisation à 298,15 K des 169 composés de la banque de données de référence. 109
Figure 18 : comparaison entre les enthalpies de vaporisation à 298 K estimées (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abcisses). 110
Figure 19 : organigramme du programme de recherche automatisé des groupes de Benson. 120

Liste des symboles et abréviations

A	aire
C	capacité
c_p	capacité calorifique sous pression constante
c_v	capacité calorifique à volume constant
E	énergie
E^0	énergie de configuration électronique
E^{AI}	énergie moléculaire totale calculée ab initio
EE	équivalent énergétique du calorimètre
f	fugacité
FBE	enthalpie formelle de liaison
FSE	enthalpie formelle stérique
G	enthalpie libre
$\Delta_f G^0$	enthalpie libre standard de formation
H, h	enthalpie
H^{AI}	enthalpie totale calculée ab initio
$\Delta_f H^0$	enthalpie standard de formation
ΔH_{vap}	enthalpie de vaporisation
ΔH_{sub}	enthalpie de sublimation
h	constante de planck
k	constante de boltzmann
k_{ij}	coefficient binaire d'interaction
M	masse molaire
m	masse
P	pression
P^0	pression standard (101325 Pa)
P_c	pression critique
R	constante des gaz parfaits
S	entropie
S^0	entropie standard
S^0_s	entropie standard de symétrie
S^0_{el}	entropie standard élémentaire
SSE	somme des carrés des écarts
t	temps
T	température
T_c	température critique
T_f	température de fusion
T_{eb}	température d'ébullition à P^0
U, u	énergie interne
$\Delta_c u^0$	énergie interne standard massique de combustion
ΔU_{fuse}	énergie de combustion de la mèche
ΔU_{HNO3}	énergie de décomposition de l'acide nitrique
ΔU_{ign}	énergie d'allumage
ΔU_{IBP}	énergie de combustion isotherme dans les conditions expérimentales réelles
ΔU_{Σ}	correction d'état standard

V	potentiel
V_c	volume critique
Z	charge électrostatique
ZPE	énergie au point zéro
ε_i, ε_f	équivalent énergétique du contenu de la bombe (état initial, état final)
γ	coefficient d'activité
η	viscosité
ϕ_i	orbitale atomique
μ	potentiel chimique
ν	coefficient stoechiométrique
ρ	densité électronique
Ψ	fonction d'onde d'une particule en mouvement
ψ	composante spatiale de la fonction d'onde
σ	variance
τ	composante temporelle de la fonction d'onde
υ	fréquence de vibration moléculaire
χ_μ	fonction de base

Introduction

Le calcul des grandeurs thermodynamiques, qu'il soit totalement prédictif ou bien réalisé à partir de données expérimentales faciles à déterminer, représente une part importante des activités de recherche dans le domaine du génie des procédés. La prédicitvité est un impératif dans un certain nombre d'applications industrielles. C'est le cas de la recherche de nouvelles molécules énergétiques destinées à la propulsion terrestre, aérienne ou spatiale, ou encore à un usage militaire. La difficulté de synthétiser des structures hautement énergétiques impose de pouvoir estimer, de la manière la plus précise possible, des propriétés que l'on est en droit d'attendre du produit, alors même que celui-ci n'existe pas encore. Dans d'autres domaines, tels que la simulation de procédé ou la prévention des risques chimiques, la prédictivité reste un enjeu majeur. Elle est également une qualité essentielle dans des applications scientifiques, comme la thermochimie de la combustion par exemple.

Les fonctions thermochimiques, qui dépendent de la structure de la matière à l'echelle moléculaire, sont sans doute parmi les grandeurs les plus difficiles à prédire avec précision. Les principales méthodes de calcul prédictif des grandeurs thermochimiques se divisent selon deux approches, qui peuvent être en même temps complémentaires et concurrentes.

La première approche, totalement empirique, s'est fortement développée à partir des années 1970-80 en partant du constat, valable à cette époque, que les théories offrant une représentation réaliste de la structure moléculaire de la matière étaient trop complexes pour permettre une application numérique. Des méthodes ont alors été proposées pour relier les propriétés moléculaires à la structure chimique des composés en se basant sur l'additivité de contributions apportées par des fragments moléculaires. L'avantages de ces méthodes, généralisées sous l'appellation de contributions de groupes, est que les contributions sont obtenues à partir de données expérimentales disponibles et que leur application nécessite peu de connaissances théoriques.

La seconde approche s'est imposée peu à peu avec les progrès technologiques réalisés depuis une vingtaine d'années dans le domaine des calculateurs. Elle se propose de renoncer à tout empirisme en calculant de manière rigoureuse les propriétés de la matière *ab initio*, c'est à dire « en partant du début », des particules élémentaires qui la composent. Les travaux exploitant le calcul quantique ab initio dans le domaine de la thermochimie sont de plus en plus nombreux dans la littérature scientifique et offrent des perspectives très prometteuses.

Notre travail a consisté à mettre en parallèle les deux approches dans le cas particulier du calcul prédictif des enthalpies de formation de composés organiques du soufre à l'état liquide. Les dérivés soufrés ont été retenus parce que, bien qu'ils présentent un grand intérêt dans de nombreux secteurs industriels, il sont généralement moins étudiés que les hydrocarbures ou les dérivés oxygénés ou azotés. Par ailleurs, on s'est intéressé en priorité à la phase liquide, bien que les méthodes prédictives soient habituellement plus performantes pour les gaz, car c'est le plus souvent dans les états condensés que les produits sont mis en œuvre. Ce travail comportait également un volet expérimental consistant à adapter un calorimètre de

combustion sous oxygène en bombe rotative pour la mesure des énergies de combustion de composés soufrés.

On trouvera dans le premier chapitre de ce mémoire, après un bref exposé des objectifs de l'étude, une revue bibliographique des méthodes empiriques et ab initio pour le calcul des propriétés thermochimiques de corps purs dans les états gazeux et condensés. Le second chapitre, consacré à la partie expérimentale de ce travail, expose les principes de la calorimétrie de combustion en bombe rotative, les modifications apportées à l'équipement expérimental en vue de le moderniser et de valider les mesures et les résultats obtenus sur plusieurs composés soufrés. Le troisième chapitre décrit l'extension d'une méthode de contributions de groupes à la prédiction des enthalpies standard de formation de composés du soufre à l'état liquide ; la méthode est comparée à une méthode analogue plus ancienne et ses performances sont discutées. Dans le quatrième chapitre, nous présentons différents modes de calcul des enthalpies de formation à l'état gazeux et des enthalpies de changement d'état liquide - gaz de composés du soufre, basés sur le calcul quantique ab initio de la structure électronique moléculaire. Enfin, le cinquième chapitre présente une discussion sur les deux approches prédictives et la conclusion générale de l'étude.

Chapitre I - Contexte de l'étude

Dans ce premier chapitre, les objectifs de l'étude sont tout d'abord brièvement exposés. Suit une synthèse bibliographique sur les méthodes prédictives utilisées pour le calcul des grandeurs thermochimiques de corps purs, mais aussi de certaines données thermodynamiques de systèmes multiconstituants. On aborde successivement les méthodes basées sur l'additivité des contributions de groupes, puis celle qui font appel au calcul quantique ab initio.

I-1 Objectifs de la thèse

Ce travail s'inscrit dans un programme entrepris à l'UER de Chimie et Procédés de l'ENSTA ParisTech et consacré au développement de méthodes de calcul prédictif des propriétés thermochimiques dans les états condensés (Dalmazzone *et al.* 2006, Salmon 2006, Salmon et Dalmazzone 2006, 2007). En effet, les méthodes prédictives pour la thermochimie, qu'elles soient empiriques, comme les méthodes de contributions de groupes, ou bien théoriques, fondées sur des calculs de simulation moléculaire, ont été généralement conçues pour les gaz parfaits. Or il est évident que les composés mis en œuvre dans les procédés industriels sont le plus souvent à l'état liquide ou solide. C'est pourquoi il est utile de développer des méthodes complémentaires capables de prédire les variations des fonctions thermodynamiques associées aux changements d'état. On peut ainsi, par exemple, calculer l'enthalpie de formation d'un composé à l'état solide ou liquide en combinant son enthalpie de formation à l'état de gaz parfait et son enthalpie de sublimation ou de vaporisation.

Des travaux antérieurs (Domalski et Hearing 1988, 1993, Cohen 1996, Salmon 2006), ont cependant montré qu'il était possible d'appliquer directement la méthode des contributions de groupes de Benson à la prédiction de propriétés dans l'état liquide ou solide. La méthode de Benson (Benson 1976), initialement développée pour la phase gaz, est une des méthodes empiriques les plus utilisées en thermochimie. L'avantage de cette extension est d'offrir un accès plus direct et plus simple aux grandeurs recherchées, tout en procurant une meilleure précision d'estimation par rapport à la plupart des méthodes analogues qui ont été testées (Salmon 2006).

Toutefois, la mise en œuvre de ces calculs est souvent considérée comme trop fastidieuse par les utilisateurs potentiels, ce qui est un frein à une large diffusion de ces méthodes. C'est pourquoi le développement d'un outil logiciel simple d'emploi permettant de réaliser le calcul à partir d'une représentation graphique du composé, telle que celles que l'on peut obtenir avec des programmes de dessin moléculaire, apporterait une aide concrète appréciable.

Enfin, le progrès rapide des méthodes fondées sur le calcul quantique ab initio laisse entrevoir des possibilités virtuellement infinies en matière de prédiction de propriétés moléculaires, y compris les propriétés thermochimiques, au point que ces méthodes théoriques supplantent progressivement les méthodes empiriques. La question de savoir quelle sera la place de ces méthodes dans le développement des modèles d'ingénieur du futur reste cependant ouverte. Pour éclairer cette question, une évaluation critique comparée des approches théoriques et empiriques reste nécessaire.

Les objectifs de notre travail répondent aux différents points évoqués ci-dessus :

Tout d'abord, dans la continuité des études antérieures, il s'agit de poursuivre l'extension de la méthode de Benson à de nouvelles familles de composés. On a choisi de s'intéresser aux composés du soufre, qui sont présents dans de nombreux secteurs industriels mais pour lesquels on dispose de données expérimentales relativement peu abondantes. Parallèlement à l'exploitation de données de la littérature, on se fixe comme objectif de développer et de valider une technique calorimétrique pour la mesure des énergies standard de combustion des composés organiques du soufre.

D'autre part, la méthode prédictive développée sera confrontée à d'autres méthodes comparables dans un objectif de validation et de comparaison de performances. Elle sera également comparée à différentes méthodes construites à partir de calculs quantiques ab initio. Ces comparaisons nous permettront de discuter les avantages et les limites des deux approches dans une perspective de développement d'outils d'ingénieurs destinés à une application dans des domaines industriels tels que l'ingénierie des matériaux énergétiques, la simulation de procédés ou encore la sécurité des procédés.

Enfin, pour faciliter la mise en œuvre pratique de l'outil prédictif développé, nous avons entrepris de développer un programme qui réalise automatiquement les différentes étapes du calcul à partir d'une représentation du composé sous la forme d'une chaîne de caractères générée par des logiciels commerciaux de dessin moléculaire.

I-2 Les méthodes de contribution de groupe

I-2-1 Principes

Les méthodes de fragmentation, ou contributions de groupes, représentent une propriété moléculaire comme la somme des contributions apportées par les éléments de structures qui composent la molécule (groupes d'atomes, liaisons…). Des méthodes de contributions de groupes ont été développées pour le calcul de toutes sortes de grandeurs thermodynamiques de corps purs (enthalpies de formation, enthalpies de vaporisation, capacités calorifiques, entropies, grandeurs critiques, points d'ébullition…) ou de mélanges (grandeurs d'excès en solution…).

I-2-1-1 Signification physique

Les méthodes de contributions de groupes revêtent une réalité physique variée. On se limitera ici à une interprétation de la signification physique des méthodes servant à prédire les propriétés enthalpiques. Concernant les enthalpies de formation de corps pur à l'état de gaz parfait, cette interprétation repose sur l'observation que l'énergie chimique renfermée dans une molécule résulte des interactions existant entre les atomes qui la composent : liaisons chimiques, interactions stériques, électrostatiques, énergies de résonance... C'est ainsi que les enthalpies de formation, les capacités calorifiques et les entropies en phase gaz se représentent très bien comme une somme de contributions de liaisons ou de groupes (chaque groupe étant un ensemble de liaisons), éventuellement corrigées de la contribution d'interactions à plus longue distance : interaction « gauche » entre groupements alkyles voisins, interactions électroniques entre substituants au travers d'un noyau aromatique, perturbation des angles de liaisons dans les structures cycliques tendues...

Les enthalpies de changement de phase, elles, sont reliées aux variations en température de la fugacité de l'espèce considérée dans les phases à l'équilibre, ce qui apparaît clairement dans la définition de la dérivée du potentiel chimique :

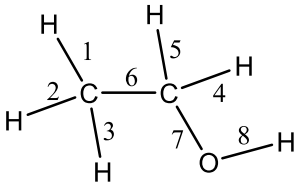
$$\frac{\partial\left(\dfrac{\Delta\mu^{I\to II}}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta h^{I\to II}}{T^2} \qquad (1)$$

Avec $\Delta\mu^{I\to II} = \mu^{II} - \mu^{I} = \left(\mu^0 + RT\ln\dfrac{f^{II}}{P^0}\right) - \left(\mu^0 + RT\ln\dfrac{f^{I}}{P^0}\right)$.

Les fugacités f^{I} et f^{II} résultent d'interactions intermoléculaires dans les phases I et II à l'équilibre. Les contributions de groupes peuvent être regardées comme une mesure de l'influence de chaque fragment moléculaire sur la force de ces interactions. Dans le cas notamment des enthalpies de vaporisation, elles représentent la contribution de chaque groupe aux variations en température de la cohésion de la phase liquide.

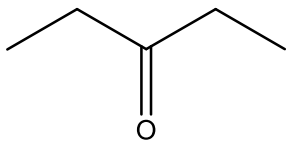
I-2-1-2 Classement hiérarchique des méthodes de contributions de groupes

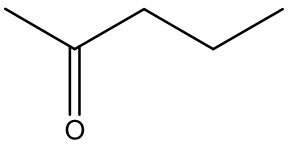
Le caractère prédictif de ces méthodes repose sur l'hypothèse que la contribution apportée par chaque fragment est une constante, indépendante de l'environnement intra- et intermoléculaire. Cette hypothèse sera d'autant mieux vérifiée que l'on définira les éléments de structure de façon plus extensive. Benson (1976) distingue les méthodes d'ordre 1, pour lesquelles seules les interactions entre deux atomes formant une liaison entrent en compte, et les méthodes d'ordre 2, qui considèrent l'environnement à plus longue distance. On ne citera que pour mémoire les méthodes d'ordre 0, qui ne prennent en compte que des contributions atomiques, insuffisantes pour la plupart des applications. Pour illustrer les différences entre les ordres 1 et 2, raisonnons sur un cas simple : l'éthanol.



Dans une représentation d'ordre 1 basée sur des contributions de liaisons, les éléments de structure qui décrivent la molécule sont les liaisons 1 à 8 représentées ci-dessus. Chaque liaison, considérée indépendamment de son environnement intramoléculaire, apporte à la propriété recherchée une contribution constante. Les méthodes de contributions de groupes d'ordre 1 simplifient encore la représentation, en considérant des groupements formés de plusieurs liaisons. Ainsi la molécule ci-dessus se découpera en 3 groupes : CH3, incluant les liaisons 1 à 3 ; CH2, incluant les liaisons 4 et 5 ; OH, comportant la seule liaison 8. Un groupe d'ordre 1 est donc supposé apporter aux propriétés moléculaires une contribution identique quels que soient les groupes qui l'entourent.

A l'ordre 2, pour reprendre le formalisme de Benson par exemple, les groupes seront : C-(H)3(C), incorporant les liaisons 1 à 3 et partageant la liaison 6 avec le groupe suivant ; C-(H)2(C)(O), qui contient les liaisons 4 et 5 et partage la liaison 6 avec le groupe précédent et la liaison 7 avec le groupe suivant ; O-(H)(C), qui contient la liaison 8 et partage la liaison 7 avec le précédent. On voit que les groupes de Benson ont une définition ouverte, contrairement aux groupes d'ordre 1. Pour cette raison, ils prennent mieux en compte les interactions à longue distance, ce qui se traduit par une meilleure précision des estimations et une meilleure différenciation des isomères. Prenons par exemple la 3-pentanone et la 2-pentanone. Seuls les groupes d'ordre 2 permettent d'en donner deux représentations distinctes, et donc de rendre compte des éventuelles différences de propriétés entre ces deux molécules :





Ordre 1 :	2 CH3, 2 CH2, 1 CO	2 CH3, 2 CH2, 1 CO
Ordre 2 :	2 C-(H)3(C), 2 C-(H)2(CO), 1 CO-(C)2	1 C-(H)3(CO), 1 C-(H)2(C)(CO), 1 C-(H)2(C)2, 1 C-(H)3(C), 1 CO-(C)2

Le nombre de combinaisons d'ordre 2 qu'il est possible de réaliser à partir d'un jeu d'atomes donné est bien plus important qu'à l'ordre 1. Le nombre de paramètres à déterminer pour une méthode prédictive d'ordre 2 est par conséquent très supérieur à ce qui est requis avec des liaisons ou des groupes d'ordre 1. De plus, il est nécessaire pour améliorer encore la précision de ces méthodes, de tenir compte d'interactions à plus longue distance. Benson a ainsi introduit un grand nombre de corrections prenant en compte des interactions stériques, électroniques, ou la tension dans les structures cycliques.

Cela met en évidence le principal inconvénient de ces méthodes, qui est la multiplicité des paramètres. D'une part la recherche des groupes qui composent une molécule parmi les milliers de combinaisons existantes est fastidieuse, voire facilement source d'erreur pour un non-spécialiste. D'autre part, les contributions de nombreux groupes restent inconnues, que ce soit par manque de données expérimentales nécessaires à leur calcul, ou plus simplement parce qu'aucun chercheur ne s'est encore intéressé à leur détermination.

I-2-2 Revue des méthodes de contributions de groupes

I-2-2-1 Prédiction des propriétés de corps purs

Les méthodes présentées ci-dessous ne constituent pas une liste exhaustive mais ont été sélectionnées en raison de l'étendue de leur domaine d'application. La méthode de Benson et les différentes extensions qui en ont été tirées seront décrites en détails dans une autre section.

a. Méthode de Joback

La méthode de Joback (Joback 1984, Joback et Reid 1987) est une méthode de contributions de groupes du premier ordre dont le domaine d'application est très étendu puisqu'elle permet de prédire les grandeurs suivantes :

- Températures, pressions et volumes critiques :

$$T_c = T_{eb}\left\{0{,}584 + 0{,}965\left[\sum_k N_k(tc_k)\right] - \left[\sum_k N_k(tc_k)\right]^2\right\}^{-1} \tag{2}$$

$$P_c = \left(0{,}113 + 0{,}0032 N_a - \sum_k N_k(pc_k)\right)^{-2} \tag{3}$$

$$V_c = 17{,}5 + \sum_k N_k(vc_k) \tag{4}$$

- Température de fusion et point d'ébullition à pression atmosphérique :

$$T_{fus} = 122 + \sum_k N_k(t_{fusk}) \tag{5}$$

$$T_{eb} = 198 + \sum_k N_k(t_{ebk}) \tag{6}$$

- Enthalpie standard de formation en phase gazeuse à T = 298,15 K :

$$\Delta_f H_g^0 = 68{,}29 + \sum_k N_k (h_{fk}) \tag{7}$$

- Enthalpie libre standard de formation en phase gazeuse à T = 298,15 K :

$$\Delta_f G_g^0 = 53{,}88 + \sum_k N_k (g_{fk}) \tag{8}$$

- Capacité calorifique :

$$c_p^0 = \sum_k N_k (c_{Ak}) - 37{,}93 + \left[\sum_k N_k (c_{Bk}) + 0{,}210\right] T + \left[\sum_k N_k (c_{Ck}) - 3{,}91\times10^{-4}\right] T^2 + \left[\sum_k N_k (c_{Dk}) + 2{,}06\times10^{-7}\right] T^3 \tag{9}$$

- Enthalpie de fusion :

$$\Delta H_{fus} = -0{,}88 + \sum_k N_k (h_{fusk}) \tag{10}$$

- Enthalpie de vaporisation à la température normale d'ébullition :

$$\Delta H_{vap}(T_{eb}) = 15{,}30 + \sum_k N_k (h_{vapk}) \tag{11}$$

- Viscosité d'un liquide :

$$\eta_l = M \times \exp\left[\frac{\sum_k N_k (\eta_{Ak}) - 597{,}82}{T} + \sum_k N_k (\eta_{Bk}) - 11{,}202\right] \tag{12}$$

Dans les relations (2) à (12), tc_k, pc_k, vc_k, t_{fusk}, t_{ebk} h_{fk}, g_{fk}, c_{Ak}, c_{Bk}, c_{Ck}, c_{Dk}, h_{fusk}, h_{vapk}, η_{Ak}, η_{Bk} représentent les contribution du groupe k aux différentes propriétés calculées, N_k le nombre de groupes de type k dans la molécule, N_a le nombre d'atomes dans la molécule et M la masse molaire du composé. Le nombre de composés employés afin d'établir les équations présentées ci-dessus, l'erreur absolue moyenne et la déviation standard pour les propriétés prédites sont rassemblés dans le Tableau 1.

Propriété	Nombre de données	Erreur absolue moyenne	Déviation standard
T_c	409	4,8 K	6,9 K
P_c	392	$2{,}1.10^5$ Pa	$3{,}2.10^5$ Pa
V_c	310	$7{,}5.10^{-6}$ $m^3.mol^{-1}$	$13{,}2.10^{-6}$ $m^3.mol^{-1}$
T_f	388	22,6 K	24,7 K
T_{eb}	438	12,9 K	17,9 K
$\Delta_f H°_g$	378	8,4 $kJ.mol^{-1}$	18,0 $kJ.mol^{-1}$
$\Delta_f G°_g$	328	8,4 $kJ.mol^{-1}$	18,3 $kJ.mol^{-1}$
ΔH_{fus}	155	2,0 $kJ.mol^{-1}$	2,8 $kJ.mol^{-1}$
ΔH_{vap} (T_{eb})	368	1,27 $kJ.mol^{-1}$	1,79 $kJ.mol^{-1}$

Tableau 1 : erreurs absolues moyennes et déviations standard obtenues grâce à la méthode de Joback et Reid (1987).

b. Méthode de Constantinou et Gani

Constantinou et Gani (1994) ont développé une méthode basée sur les groupes UNIFAC dans le but d'améliorer la distinction entre isomères. Chaque propriété est définie par une fonction qui inclut des groupes de premier et de deuxième ordre. Les relations suivantes permettent de prédire les propriétés critiques T_c, P_c et V_c :

$$T_c = 181{,}128 \times \ln\left[\sum_k N_k(t_{c1k}) + \sum_j M_j(t_{c2j})\right] \tag{13}$$

$$P_c = \left[\sum_k N_k(p_{c1k}) + \sum_j M_j(p_{c2j}) + 0{,}10022\right]^{-2} + 1{,}3705 \tag{14}$$

$$V_c = -0{,}00435 + \left[\sum_k N_k(v_{c1k}) + \sum_j M_j(v_{c2j})\right] \tag{15}$$

N_k représente le nombre de groupes de premier ordre de type k dans la molécule, M_j le nombre de groupes de deuxième ordre de type j, t_{c1k}, p_{c1k} et v_{c1k} les contributions de groupes du premier ordre à la température, la pression et le volume critique, respectivement, t_{c2j}, p_{c2j} et v_{c2j} les contributions de groupes du deuxième ordre aux mêmes grandeurs.

Les températures de fusion et d'ébullition sont estimées selon :

$$T_f = 102{,}425 \times \ln\left[\sum_k N_k(t_{f1k}) + \sum_j M_j(t_{f2j})\right] \tag{16}$$

$$T_{eb} = 204{,}359 \times \ln\left[\sum_k N_k(t_{eb1k}) + \sum_j M_j(t_{eb2j})\right] \tag{17}$$

t_{f1k} et t_{eb1k} représentent les contributions des groupes de premier ordre, t_{f2j} et t_{eb2j} les contributions de groupes de deuxième ordre.

La méthode de Constantinou et Gani permet en outre d'évaluer les enthalpies et enthalpies libres standard de formation en phase gazeuse et les enthalpies de vaporisation à 298,15 K :

$$\Delta_f H_g^0 = 10{,}835 + \left[\sum_k N_k(h_{f1k}) + \sum_j M_j(h_{f2j})\right] \tag{18}$$

$$\Delta_f G_g^0 = -14{,}828 + \left[\sum_k N_k(g_{f1k}) + \sum_j M_j(g_{f2j})\right] \tag{19}$$

$$\Delta H_{vap}^0 = 6{,}829 + \left[\sum_k N_k(h_{vap1k}) + \sum_j M_j(h_{vap2j})\right] \tag{20}$$

h_{f1k}, g_{f1k} et h_{vap1k} représentent les contributions des groupes de premier ordre, h_{f2j}, g_{f2j} et h_{vap2j} les contributions de groupes de deuxième ordre.

Le Tableau 2 rassemble le nombre de données utilisées dans les régressions ainsi que les erreurs absolues moyennes obtenues par cette méthode sur les différentes propriétés prédites.

Propriété	Nombre de données	Erreur absolue moyenne
T_c	285	4,85 K
P_c	269	$1{,}13.10^5$ Pa
V_c	251	$6{,}00.10^{-6}$ $m^3.mol^{-1}$
T_f	312	14,03 K
T_{eb}	392	5,35 K
$\Delta_f H°_g$	373	3,71 $kJ.mol^{-1}$
$\Delta_f G°_g$	333	3,24 $kJ.mol^{-1}$
$\Delta H°_{vap}$	225	1,11 $kJ.mol^{-1}$

Tableau 2 : erreurs absolues moyennes obtenues grâce à la méthode de Constantinou et Gani (1994).

c. Méthode de Basařová et Svoboda

La méthode de Basařová et Svoboda (1995) permet de prédire les enthalpies de vaporisation des liquides organiques sur l'ensemble du domaine de températures, depuis l'ambiante jusqu'à la température critique grâce à la relation suivante :

$$\Delta H_{vap} = A(1-T_r)^{\alpha} \exp(-\alpha T_r) \tag{21}$$

T_r est la température réduite ($T_r = T/T_c$). Les paramètres A et α sont obtenus par la sommation de contributions de groupes du premier ordre : $A = \sum_j \nu_j P_j(A)$ et $\alpha = \sum_j \nu_j P_j(\alpha)$ avec ν_j le nombre de groupes de type j dans la molécule, $P_j(A)$ et $P_j(\alpha)$ les contributions des groupes à chaque paramètre.

Une liste de 307 substances, contenant les éléments C, H, O, N, S et X (halogènes), a permis le calcul des paramètres de structure. 73 paires de contributions de groupes ($P_j(A)$; $P_j(\alpha)$) ont été déterminés. Les résultats de cette méthode ont été comparé à 113 enthalpies de vaporisation mesurées par calorimétrie, à T = 298,15 K. L'erreur relative moyenne observée est de 1,9%.

d. Méthode de Tu

Tu (1995) a proposé une nouvelle méthode de contribution de groupes permettant de prédire les températures critiques en se basant sur l'équation de Kurata-Isida (1955) ainsi que sur les travaux de Teja *et al.* (1990). La relation établie, qui fait intervenir des groupes de premier ordre, est la suivante :

$$T_c = \left[6{,}26897\times10^{-4} + 2{,}56086\times10^{-3}\left(\frac{1}{2x} + \frac{1}{x^{1/2}}\right)\right]^{-1} \tag{22}$$

avec :

$$x = -0{,}160864 + \sum_i b_i N_i \tag{23}$$

b_i représente la contribution et N_i le nombre de groupes i dans la molécule.

40 contributions de groupes a été établi. Les résultats observés pour 532 composés organiques ont montré que l'erreur moyenne était de 12,5 K et la déviation standard de 16,3 K. Des

comparaisons avec les méthodes de Fedors (1982) et Joback (1984) ont montré que la technique introduite par Tu était la plus précise des trois.

En 1996, Tu et Liu ont développé une nouvelle méthode de contribution de groupes estimant les enthalpies de vaporisation de composés organiques liquides basée sur l'équation à trois paramètres de Graue *et al.* (1966) :

$$\Delta H_{vap} = A(1-T_r)^{1/3} + B(1-T_r)^{2/3} + C(1-T_r) \tag{24}$$

dans laquelle T_r est la température réduite et A, B, C sont trois constantes. Tu et Liu ont repris l'équation (24) en remplaçant les constantes par des sommes de contributions de groupes du premier ordre :

$$\Delta H_{vap} = \sum_{i=1}^{39} N_i \left[a_i (1-T_r)^{1/3} + b_i (1-T_r)^{2/3} + c_i (1-T_r) \right] \tag{25}$$

N_i représente le nombre de groupes i dans la molécule, a_i, b_i et c_i les contributions du groupe.

L'ensemble des 509 composés organiques liquides étudiés a permis de démontrer l'efficacité de la méthode développée. Les 39 valeurs de contributions de groupes déterminées ont abouti à l'obtention d'une déviation standard de 1,08 kJ.mol^{-1}. Un travail comparatif a montré la supériorité de la technique décrite ci-dessus par rapport, notamment, à la méthode de Basařová et Svoboda (1995).

e. Méthode de Wilson et Jasperson

Wilson et Jasperson (1996) ont développé trois méthodes permettant de prédire les propriétés critiques T_c et P_c de molécules organiques et inorganiques. La méthode d'ordre nul, qui est une technique itérative, est moins précise que les deux autres (d'un facteur 2 voire 3), en particulier en ce qui concerne l'estimation des pressions critiques. Quant aux méthodes de premier et deuxième ordres, elles utilisent les équations suivantes :

$$T_c = T_{eb} / \left[0{,}048271 - 0{,}019846 N_r + \sum_k N_k (\Delta t_{ck}) + \sum_j M_j (\Delta t_{cj}) \right]^{0,2} \tag{26}$$

$$P_c = \frac{0{,}0186233 T_c}{-0{,}96601 + \exp(Y)} \tag{27}$$

avec :

$$Y = -0{,}00922295 - 0{,}0290403 N_r + 0{,}041 \left[\sum_k N_k (\Delta p_{ck}) + \sum_j M_j (\Delta p_{cj}) \right] \tag{28}$$

N_r est le nombre de cycles dans la molécule, N_k le nombre d'atomes de type k, M_j le nombre de groupes de deuxième ordre de type j, Δt_{ck} et Δp_{ck} les contributions des groupes de premier ordre, Δt_{cj} et Δp_{cj} les contributions de groupes de deuxième ordre.

f. Méthode de Marrero et Pardillo

Marrero-Marejón et Pardillo-Fontdevila (1999) ont mis au point une méthode, dite de contribution de groupe-interaction, pour la prédiction des propriétés critiques :

$$T_c = \frac{T_{eb}}{\left[0{,}5851 - 0{,}9286\left(\sum_k N_k(t_{ck})\right) - \left(\sum_k N_k(t_{ck})\right)^2\right]} \tag{29}$$

$$P_c = \left(0{,}1285 - 0{,}0059 N_a - \sum_k N_k(p_{ck})\right)^{-2} \tag{30}$$

$$V_c = 25{,}1 + \sum_k N_k(v_{ck}) \tag{31}$$

N_k est le nombre de groupes de type k et N_a le nombre d'atomes dans la molécule, t_{ck}, p_{ck} et v_{ck} les contributions du groupe k aux grandeurs critiques.

Les auteurs considèrent ici non plus des contributions de groupes, mais des contributions d'interactions entre des groupes liants, en distinguant deux types de groupes :

1. des paires d'atomes (ex : >C< & -O-) ;
2. des paires d'atomes liés à des atomes d'hydrogène (ex : $-CH_2-$ & -OH)

La température d'ébullition, T_{eb}, requise dans l'équation (29) est estimée par :

$$T_{eb} = M^{-0{,}404} \sum_k N_k(t_{ebk}) + 156{,}00 \tag{32}$$

où M est la masse molaire du composé et t_{ebk} la contribution du groupe k à T_{eb}.

407 molécules ont été utilisées pour développer cette méthode. Les résultats d'estimation pour chaque grandeur sont présentés synthétiquement dans le Tableau 3. Ces travaux ont été comparés aux résultats de prédiction de températures d'ébullition obtenus grâce à la méthode de Constantinou et Gani (1995), pour différents isomères du n-octane. La technique développée par Marrero et Pardillo obtient une erreur absolue moyenne de 2,7 K contre 3,3 K pour Constantinou et Gani. La méthode de Marrero *et al.* permet une meilleure distinction des isomères et est plus précise que les méthodes de contribution de groupes de premier ordre classiques.

Propriété	Nombre de données	Erreur absolue moyenne
T_c	391	2,61 K
P_c	345	0,98 bar
V_c	189	$4{,}33.10^{-6}$ $m^3.mol^{-1}$
T_{eb}	407	4,87 K

Tableau 3 : erreurs absolues moyennes obtenues grâce à la méthode de Marrero et Pardillo (1999).

I-2-2-2 Prédiction des propriétés de mélanges

Le nombre de corps purs utilisés dans l'industrie est très important et les données disponibles limitées, ce qui justifie le recours à des méthodes prédictives. Les données concernant les mélanges sont encore plus rares, alors que le nombre de mélanges qui peuvent être formés, dont un bon nombre ne sont pas idéaux, est quasiment infini. Les méthodes prédictives sont donc particulièrement utiles dans ce domaine. L'extension du domaine d'application des

méthodes de contribution de groupes pour estimer des propriétés de mélanges était suggérée dès 1925 par Langmuir.

Bien que les travaux présentés dans ce mémoire concernent exclusivement des propriétés de corps purs, il nous apparaît utile d'évoquer quelques unes des méthodes développées pour la prédiction des propriétés d'équilibre de systèmes multiconstituants. On présente dans ce qui suit deux méthodes de prédiction des coefficients d'activité et une méthode de prédiction des données d'équilibres liquide vapeur (ELV) par une équation d'état.

a. Méthode ASOG

Dans les deux premières méthodes décrites, le coefficient d'activité γ_i d'un composé i dans un mélange liquide est représenté comme la somme de deux termes :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,combinatoire} + \ln \gamma_{i,résiduel} \tag{33}$$

Le premier terme est dit combinatoire et correspond aux différences de taille et de forme des constituants du mélange considéré. Le second terme, dit résiduel, prend en compte les interactions entre groupes.

La méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups) a été développée par plusieurs auteurs (Redlich et al. 1959, Derr et Papadopoulos 1959, Wilson et Deal 1962, Wilson 1964, Derr et Deal 1969, Ronc et Ratcliff 1971). La partie combinatoire de l'expression (33) est reprise de la théorie de Flory-Huggins (Flory 1942), développée pour le calcul des propriétés thermodynamiques de solutions de polymères:

$$\ln \gamma_{i,combinatoire} = 1 - R_i + \ln R_i , \tag{34}$$

avec :

$$R_i = \frac{\nu_i}{\sum_{j=1}^{n} x_j \nu_j} \tag{35}$$

ν_i représente ici le nombre d'atomes, autres que H, dans la molécule i et x_j la fraction molaire du composé j dans le mélange.

La partie résiduelle de l'expression (33) s'écrit :

$$\ln \gamma_{i,résiduel} = \sum_k \nu_{ki} \ln \gamma_k - \sum_k \nu_{ki} \ln \gamma_{ki} \tag{36}$$

ν_{ki} est le nombre de groupes k dans le constituant i, γ_k le coefficient d'activité du groupe k et γ_{ki} le coefficient d'activité du groupe k dans une solution de référence ne contenant que des molécules de type i. Le coefficient d'activité γ_k est donné par l'équation de Wilson (1964) :

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln\left(\sum_l x_l a_{kl}\right) - \sum_l \left(\frac{x_l a_{kl}}{\sum_m x_m a_{lm}}\right) \tag{37}$$

dans laquelle :

$$x_k = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i \nu_{ki}}{\sum_{l} \sum_{j=1}^{n} x_j \nu_{lj}} \tag{38}$$

$$a_{kl} = \exp\left(m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \right) \tag{39}$$

x_k est la fraction molaire du groupe k dans le mélange, x_j la fraction molaire du composé j dans le mélange, ν_{lj} le nombre de groupes l dans le constituant j, a_{kl} et a_{lk} les paramètres binaires d'interaction entre les groupes k et l ($a_{kl} \neq a_{lk}$), m_{kl} et n_{kl} les paramètres obtenus par régression de données d'équilibre liquide-vapeur. Nombre de paramètres m_{kl} et n_{kl} ont été déterminés par Derr et Deal (1969), ainsi que par Kojima et Tochigi (1979) et par Tochigi et al. (1990).

b. Méthode UNIFAC

Le modèle UNIFAC (*UNI*QUAC *F*unctional-group *A*ctivity *C*oefficients) est basé sur le modèle ASOG et sur l'équation UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) (Fredenslund et al. 1975, Abrams et Prausnitz 1975). Abrams et Prausnitz ont montré que l'équation UNIQUAC permettait d'obtenir une bonne représentation des équilibres vapeur-liquide et liquide-liquide pour les mélanges ne contenant pas d'électrolytes. Dans le cas d'un mélange multi-composés, les contributions combinatoire et résiduelle de l'équation UNIQUAC pour le coefficient d'activité d'une molécule i sont respectivement exprimées de la manière suivante :

$$\ln \gamma_{i,combinatoire} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \tag{40}$$

$$\ln \gamma_{i,résiduel} = q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \tag{41}$$

avec :

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \ ; \ z = 10 \ ; \ \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \ ; \ \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \ ; \ \tau_{ji} = \exp - \left(\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \tag{42}$$

x_i est la fraction molaire du composé i, θ_i la fraction surfacique, Φ_i la fraction volumique, r_i le volume moléculaire de Van der Waals et q_i la surface moléculaire. Les paramètres binaires ajustables τ_{ij} et τ_{ji} doivent être évalués à partir de données expérimentales d'équilibre de phase.

Dans la méthode UNIFAC, la partie combinatoire de l'équation UNIQUAC est utilisée telle quelle. Seules des propriétés de corps purs interviennent ici. Pour calculer les fractions θ_i et Φ_i, il faut connaître les paramètres moléculaires correspondants, r_i et q_i. Ceux-ci sont obtenus à l'aide des paramètres de volume et de surface de chaque groupe, R_k et Q_k, selon :

$$r_i = \sum_k \nu_{ki} R_k \tag{43}$$

$$q_i = \sum_k v_{ki} Q_k \tag{44}$$

avec :

$$R_k = \frac{V_{\omega k}}{15{,}17} \tag{45}$$

$$Q_k = \frac{A_{\omega k}}{2{,}5.10^9} \tag{46}$$

v_{ki} représente le nombre de groupes de type k dans la molécule i, R_k la contribution du groupe au volume et Q_k la contribution ddu groupe à la surface. $V_{\omega k}$ et $A_{\omega k}$ sont respectivement les groupes de volume et de surface publiés par Bondi (1968).

La partie résiduelle de la méthode UNIFAC s'écrit selon l'équation (36) et le coefficient d'activité γ_k est calculé de la manière suivante :

$$\ln \gamma_k = Q_k \left[1 - \ln(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \tag{47}$$

avec :

$$\Theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n} \tag{48}$$

et :

$$\Psi_{mn} = \exp - \left[\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right] = \exp - (\frac{a_{mn}}{T}) \tag{49}$$

Θ_m est la fraction surfacique du groupe m, x_m sa fraction molaire dans le mélange, U_{mn} l'énergie d'interaction entre les groupes m et n et a_{mn} la contribution de groupe - interaction, qui doit être évaluée à partir de données expérimentales d'équilibre de phase.

L'équation (47) est également valable pour le calcul de γ_{ki}. Les paramètres R_k, Q_k et a_{mn} sont fournis par Hansen *et al.* (1991). Des comparaisons entre des valeurs expérimentales et des valeurs estimées par la méthode UNIFAC ont été effectuées et ont montré que, dans la plupart des cas, les erreurs relatives sont inférieures à 20%.

Depuis, le modèle a régulièrement été développé et la matrice des paramètres d'interaction s'est considérablement étendue. Outre ces extensions, plusieurs variantes de la méthode ont été proposées : Larsen *et al.* (1987), Weidlich et Gmehling (1987), Gmehling *et al.* (1993) et Lohmann et Gmehling (2001). Ces derniers ont modifié le terme combinatoire et précisé la variation des paramètres avec la température grâce à la prise en compte de chaleurs de mélange.

Les méthodes ASOG et UNIFAC sont assez proches. Cependant, la technique la plus utilisée actuellement est UNIFAC en raison, notamment, de la publication d'un plus grand nombre de groupes.

c. Travaux de Jaubert et al.

Jaubert et ses collaborateurs (Jaubert et Mutelet 2004, Jaubert et al. 2005, Vitu et al. 2006, 2008a-b, Privat et al. 2008a-b) ont entrepris le développement d'une méthode de contributions de groupes pour l'évaluation des paramètres binaires d'interaction k_{ij} utilisés pour l'extension aux mélanges de l'équation d'état PR78 de Peng-Robinson :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \tag{50}$$

où les paramètres a et b sont obtenus dans le cas d'un mélange de N constituants par :

$$\begin{gathered} a = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} z_i z_j \sqrt{a_i a_j}\left(1-k_{ij}(T)\right) \\ b = \sum_{i=1}^{N} z_i b_i \end{gathered} \tag{51}$$

à partir des paramètres de corps pur :

$$\begin{gathered} a_i = 0{,}457235529 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{p_{c,i}}\left[1+m_i\left(1-\sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}}\right)\right]^2 \\ b_i = 0{,}0777960739 \frac{RT_{c,i}}{p_{c,i}} \end{gathered} \tag{52}$$

Le terme m_i est lui-même dépendant du facteur acentrique de chaque constituant ω_i :

$$m_i = 0{,}37464 + 1{,}54226\ \omega_i - 0{,}26992\ \omega_i^2 \text{ si } \omega_i \leq 0{,}491 \tag{53}$$

$$m_i = 0{,}379642 + 1{,}48503\ \omega_i - 0{,}164423\ \omega_i^2 + 0{,}016666\ \omega_i^3 \text{ si } \omega_i > 0{,}491 \tag{54}$$

Jaubert et al. déterminent de façon prédictive le coefficient binaire k_{ij} à l'aide de la relation :

$$k_{ij}(T) = \frac{-\frac{1}{2}\left[\sum_{k=1}^{N_g}\sum_{l=1}^{N_g}(\alpha_{ik}-\alpha_{jk})(\alpha_{il}-\alpha_{jl})A_{kl}\left(\frac{298{,}15}{T}\right)^{\left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}}-1\right)}\right] - \left(\frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j}\right)}{2\frac{\sqrt{a_i(T)a_j(T)}}{b_i b_j}} \tag{55}$$

N_g est le nombre de groupes utilisés pour représenter le système, α_{ik} est le nombre d'occurrences du groupe k dans la molécule i divisé par le nombre total de groupes présents dans la même molécule. Les contributions binaires A_{kl} et B_{kl} se réfèrent à deux groupes différents k et l ($A_{kl} = A_{lk}$, $A_{kk} = 0$; $B_{kl} = B_{lk}$, $B_{kk} = 0$). Les couples de contributions (A_{kl}, B_{kl}) ont été déterminés pour les groupes ou molécules suivants : CH_3, CH_2, CH, C, CH_4, C_2H_6, CH aromatique, C aromatique, C partagé par deux noyaux aromatiques, CH_2 cyclique, CH cyclique, C cyclique, CO_2, N_2, H_2S et SH. La méthode a permis de prédire les ELV de nombreux systèmes dans des domaines variés.

I-2-3 La méthode de Benson et ses extensions

I-2-3-1 La méthode de Benson pour la prédiction des propriétés de gaz parfaits

La méthode de Benson utilise des contributions de groupes de deuxième ordre. Les relations suivantes permettent d'estimer des enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298,15 K, des capacités calorifiques, des entropies standard à 298,15 K et des enthalpies libres standard de formation en phase gazeuse à 298,15 K :

$$\Delta_f H_g^0 = \sum_k N_k (hf_k) \tag{56}$$

$$c_p = \sum_k N_k (cp_k) \tag{57}$$

$$S^0 = \sum_k N_k (s_k) + S_s^0 \tag{58}$$

$$\Delta_f G_g^0 = \Delta_f H_g^0 - 298{,}15 \times \left(S^0 - S_{el}^0\right) \tag{59}$$

avec :

$$S_s^0 = R\ln(N_{oi}) - R\ln(N_{ts}) \tag{60}$$

$$S_{el}^0 = \sum_e N_e (S_e^0) \tag{61}$$

N_k est le nombre de groupes de type k dans la molécule. hf_k, cp_k et s_k sont, respectivement, les contributions du groupe k à l'enthalpie standard de formation, la capacité calorifique et l'entropie de la molécule dans l'état de gaz parfait. S^0_s représente l'entropie standard de symétrie de la molécule, N_{oi} le nombre d'isomères optiques qu'elle admet et N_{ts} son nombre de symétrie total. S^0_{el} est l'entropie absolue des éléments formant la molécule à la température T et sous la pression standard (p^0 = 101325 Pa) et S^0_e l'entropie absolue des éléments contenus dans la molécule à T et p^0.

La méthode de Benson présente un domaine d'application assez étendu, qui comprend, outre les éléments C, H, O, N, S et P, les halogènes (X), des métaux (Al, Ge, Pb,…), des métaux de transition (Ti, V, Cr, Fe,…), et des alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Mg,…).

a. Définition des groupes et pseudo-éléments

Un groupe de Benson est constitué d'un élément central de valence strictement supérieur à un et de l'ensemble des liaisons chimiques qu'il forme avec ses voisins. La prise en compte des liaisons multiples conduit à définir la notion de « pseudo-élément ». Ainsi par exemple, le groupement carbonyle n'est pas représenté comme un atome de carbone doublement lié à un atome d'oxygène, ce qui conduirait à différencier deux groupes. On considère le groupement CO comme une entité indivisible, ou pseudo-élément, de valence 2. Chaque atome entrant dans une liaison multiple et auquel il reste au moins une valence libre est donc représenté par un pseudo élément (cf. Figure 1) La multiplication des pseudo-éléments accroît fortement le nombre des combinaisons possibles, et donc le nombre de groupes à considérer.

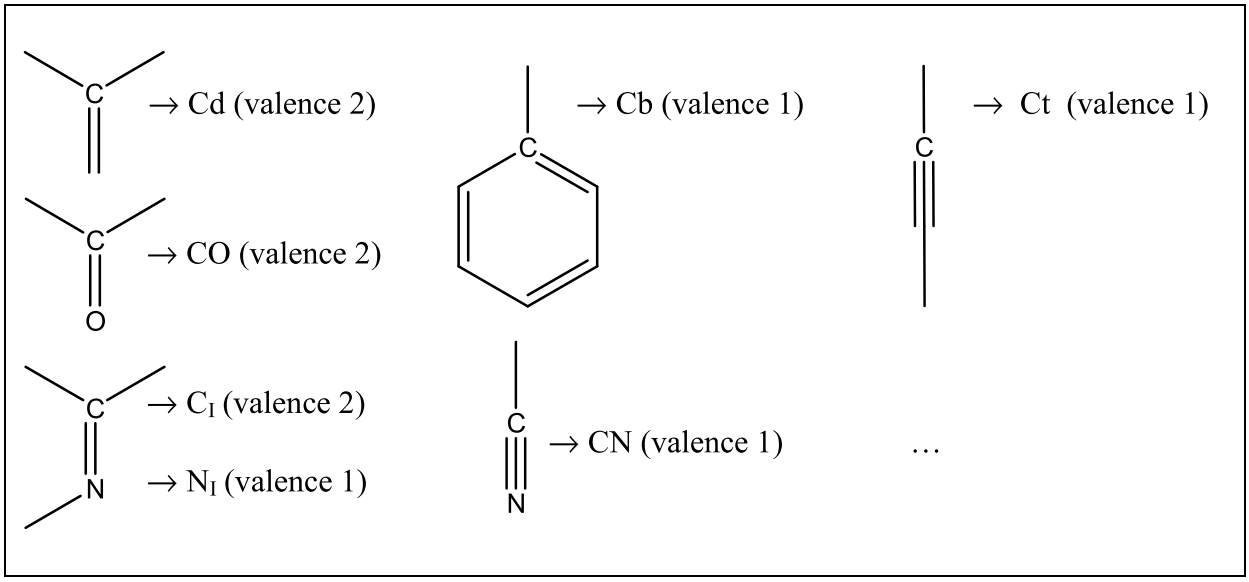


Figure 1 : exemples de pseudo-éléments définis dans la méthode de Benson.

b. Corrections de structure et interactions à longue distance

La méthode de Benson fait appel, outre les groupes proprement dits, à diverses contributions liées à la structure moléculaire. Ces corrections de structure sont présentes pour rendre compte de phénomènes à longue distance ayant un effet non négligeable sur l'énergie des molécules, comme les énergies de tension des cycles, les interactions stériques (interaction gauche) ou encore les énergies d'attraction / répulsion entre groupements au travers d'un noyau aromatique.

I-2-3-2 Extensions de la méthode de Benson aux états condensés

Cette méthode est connue pour être la plus précise des méthodes de contributions de groupes utilisées en thermochimie. Elle permet l'estimation des enthalpies molaires standard de formation et des entropies à 298,15 K, ainsi que des capacités calorifiques à différentes températures de l'ambiante à 1500 K. Mais, telle que Benson l'a développée, elle ne s'applique qu'aux composés à l'état de gaz parfaits. Plusieurs extensions de la méthode de Benson ont été proposées dans le but de l'appliquer à la prédiction des propriétés de phases condensées.

a. Méthode de Domalski et Hearing

Domalski et Hearing (1993) ont publié une étude portant sur 1 512 molécules contenant les éléments carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre, halogènes, dans les trois états. La liste des composés étudiés ne prétend pas être exhaustive. L'objectif essentiel de cette étude est de démontrer l'applicabilité de la méthode de Benson à la phase condensée. Concernant la phase cristalline, 57 composés C_xH_y, 140 composés $C_xH_yO_z$, et 147 composés $C_xH_yN_wO_z$ ont permis d'établir l'ensemble des contributions de groupes de Benson C-H, C-H-O et C-H-O-N pour la prédiction d'enthalpies standard de formation, soit 344 molécules au total.

La différence essentielle de cette technique par rapport à la méthode introduite par Benson est le traitement des interactions répulsives engendrées par les atomes d'hydrogène des groupes méthyles liés à des carbones tertiaires ou quaternaires. Une contribution de groupe est attribuée aux molécules présentant ces atomes de carbone. Par exemple, le 2-méthylbutane requiert 2 corrections de ce type tandis que le 3-éthylpentane n'en nécessite pas. Cette approche remplace celle de Benson vis-à-vis des interactions gauche.

L'étude comparative des valeurs mesurées et calculées, dans les trois phases, d'enthalpies de formation, de capacités calorifiques et d'entropies est présentée. Les estimations effectuées sur les trois phases ont montré que 67% des écarts entre les enthalpies de formation issues de la littérature et celles qui ont été calculées étaient inférieurs à 4 $kJ.mol^{-1}$. 16% d'entre eux étaient compris entre 4 et 8 $kJ.mol^{-1}$, et les 17% restant étaient supérieurs à 8 $kJ.mol^{-1}$.

b. Méthode de Cohen

En 1996, Cohen a entrepris une étude afin d'évaluer ou de réviser les valeurs de contributions de groupes nécessaires à la prédiction d'enthalpie standard de formation de molécules organiques hydrocarbonées et oxygénées, dans les trois phases. Une base de données relatives aux enthalpies de formation a été mise à jour. Comme la méthode d'évaluation est appliquée étape par étape, si les contributions de groupes relatives aux alcanes sont déterminées à partir d'une banque de données actualisée, alors ceci a des conséquences sur pratiquement toutes les autres valeurs de contributions. Ces dernières doivent, par conséquent, être ré-estimées. On notera que l'auteur n'a pas utilisé le nouveau traitement préconisé par Domalski et Hearing (1993) quant aux alcanes substitués.

En ce qui concerne la phase solide, Cohen a étudié 143 molécules C_xH_y et 438 molécules $C_xH_yO_z$, soit 581 composés en tout. Il a été montré que l'erreur moyenne observée dans 92% des cas était de 9,1 $kJ.mol^{-1}$. De nombreuses valeurs de contributions de groupes ont pu être déterminées, mais cette étude ne s'intéresse pas aux composés contenant de l'azote.

c. Prédiction des enthalpies de vaporisation.

Ducros *et al.* (1980, 1981, 1982, 1984) ont étendu la méthode de Benson à l'estimation des enthalpies de vaporisation de différents composés organiques liquides. L'enthalpie de vaporisation à 298,15 K est simplement représentée comme une somme de contributions de groupes de Benson. Les résultats obtenus sur une grande variété de composés sont satisfaisants mais la méthode ne permet pas de rendre compte de l'effet de la température, ce qui conduit à des erreurs importantes pour des substances ayant une température critique basse. Afin de pallier cette lacune, Dalmazzone *et al.* ont repris les groupes de Benson pour estimer les températures critiques et les enthalpies de vaporisation de composés contenant des atomes de C, H, O, N, S, Cl, et Br à toute température. Chacune de ces deux grandeurs est représentée par une expression à deux paramètres :

$$T_c = 5{,}926A \times \left(0{,}5503.\ln B + 0{,}6B^2\right)^{-1} \tag{62}$$

$$\Delta H_{vap} = \alpha\left(1 - T_r\right)^{\sqrt{\beta - \beta.T_r + \beta.T_r^2}} \tag{63}$$

Les paramètres sont eux-mêmes obtenus comme la somme des contributions des groupes de Benson constituant la molécule ($A = \sum_i N_i A_i$; $B = \sum_i N_i B_i$; $\alpha = \sum_i N_i \alpha_i$; $\beta = \sum_i N_i \beta_i$) où N_i est le nombre de groupes i dans la molécule, A_i, B_i, α_i et β_i les contributions de groupes.

Les enthalpies de vaporisation de 389 molécules organiques ont permis de déterminer un ensemble des contributions de groupes. Une comparaison des résultats d'estimation obtenus sur les températures critiques a été réalisée avec les méthodes de Joback (1987) et de Constantinou et Gani (1994). L'écart moyen entre les valeurs expérimentales et prédites est de 5,6 K, bien meilleur que celui des méthodes concurrentes. De même, les enthalpies de vaporisation prédites à 298,15 K et à la température normale d'ébullition montrent une amélioration de la précision d'un facteur 2 pour la nouvelle méthode en comparaison de la méthode de Basařová et Svoboda (1995).

d. Méthode de Salmon

Anna Salmon (2006) a réalisé un travail sur la prédiction des enthalpies de formation dans l'état solide à partir de contributions de groupes de Benson. Le contexte de ce travail était celui de l'ingénierie des matériaux énergétiques, un domaine dans laquelle la prédictivité est un impératif essentiel. La précision recherchée dans ce type d'application est de l'ordre de 0,5 mégajoule par kilogramme.

Deux approches ont été testées : une approche indirecte, reposant sur une méthode prédictive des enthalpies de sublimation en complément de la méthode classique de Benson pour la prédiction des enthalpies de formation à l'état gazeux et une approche directe, consistant à prédire directement les enthalpies de formation à l'état solide.

La méthode directe a été appliquée aux composés des éléments C, H, O et N (Salmon et Dalmazzone 2006, 2007) et abondamment comparée aux méthodes concurrentes existantes, qu'elles soient de type empirique ou basées sur le calcul ab initio. Le Tableau 4 présente le résultat global obtenu sur près d'un millier de composés.

Unité	Ecart moyen	Ecart type
$kJ.mol^{-1}$	17,9	38,9
$J.g^{-1}$	105,5	263,5

Tableau 4 : écart moyen et écart type obtenus sur la représentation des enthalpies standard de formation en phase solide de 965 molécules organiques par la méthode de Salmon (2006).

I-3 Les méthodes de calcul thermochimique ab initio

Bien que généralement très satisfaisantes, les méthodes de contributions de groupes sont handicapées par le caractère limité de leur domaine d'application et par le très grand nombre de données expérimentales nécessaires à leur développement. Par ailleurs, ces méthodes peuvent aujourd'hui paraître dépassées, en raison du faible niveau de théorie qu'elles mettent en œuvre, face aux méthodes plus modernes reposant sur des calculs de simulation moléculaire.

La mécanique moléculaire, qui repose sur une application de la mécanique newtonienne classique aux édifices moléculaires, représentés comme des assemblages de masses liées par des ressorts, est une méthode demandant de faibles ressources en calcul (Burkert et Allinger 1982). Elle est de ce fait bien adaptée au traitement de très grosses molécules (Mac Kerell 2004). Cependant, les calculs d'énergies moléculaires réalisés par cette méthode, qui ne prend pas en compte la nature réelle de la liaison chimique, ne sont pas suffisamment précis pour une exploitation en thermochimie.

C'est avec le développement massif des ordinateurs que le calcul quantique ab initio, c'est-à-dire sans aucun recours à l'empirisme, a vu se généraliser son domaine d'application vers des molécules de plus en plus importantes. Parallèlement, le raffinement des méthodes de calcul a permis de fournir des résultats de plus en plus fiables, laissant entrevoir la possibilité d'approcher avec une précision acceptable les propriétés thermochimiques de molécules de taille suffisante pour présenter un intérêt dans des applications industrielles. Les avantages attendus des méthodes ab initio sont nombreux. En théorie, leur domaine d'application est en effet sans limite, leur prédictivité totale et leur précision extrême. Même si la réalité doit être nuancée, les méthodes quantiques ab initio sont devenues en quelques années un des outils majeurs du thermochimiste.

Dans ce qui suit, nous présentons de manière aussi brève que possible les principes et la mise en œuvre du calcul ab initio, pour nous concentrer sur les performances de ces méthodes appliquées aux calculs de données thermochimiques. Les informations retranscrites sont issues des ouvrages de Hehre et al. (1985) pour les aspects théoriques et de Foresman et Frisch (1996) pour ce qui concerne la mise en œuvre des calculs. Même si les principes énoncés sont universels, on s'intéressera uniquement pour ce qui concerne la mise en œuvre au logiciel Gaussian™, qui nous a servi pour nos propres calculs.

I-3-1 Bases du calcul quantique ab initio

Le principe d'une correspondance entre la nature ondulatoire et la nature corpusculaire de la matière (et de la lumière) ont été formulés à la suite des travaux de Albert Einstein, Louis de Broglie et bien d'autres. Il en résulte que toute particule en mouvement est associé à une onde dont la propagation est décrite par une fonction d'onde Ψ, elle-même résultant d'une composante spatiale ψ et d'une composante temporelle τ :

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)\tau(t) \tag{64}$$

Une molécule aura une fonction d'onde moléculaire résultant de la somme des fonctions d'onde associées aux particules qui la composent. On s'intéresse à des configurations stables, correspondant à des états stationnaires. C'est pourquoi seule la composante spatiale de la

fonction d'onde moléculaire ψ^{mol} sera prise en considération, la composante temporelle étant ignorée. L'équation de Schrödinger exprime la correspondance existant entre une configuration géométrique particulière d'une molécule et l'énergie de cette configuration :

$$H^{mol}\psi^{mol}(x,y,z) = E\psi^{mol}(x,y,z) \tag{65}$$

Dans cette équation aux valeurs propres, le hamiltonien moléculaire H^{mol} est la somme d'un terme d'énergie cinétique T et un terme d'énergie potentielle V :

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_k \frac{1}{m_k}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}\right) \tag{66}$$

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\sum_j\sum_I \overbrace{\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}}}^{noyau-électron} + \sum_i \overbrace{\sum_{j<i}\frac{e^2}{\Delta r_{ij}}}^{électron-électron} + \sum_I \overbrace{\sum_{J<I}\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}}}^{noyau-noyau}\right) \tag{67}$$

L'expression du terme d'énergie potentielle fait donc apparaître trois contributions liées aux interactions entre les électrons, entre les noyaux et entre chaque électron et chacun des noyaux qui constituent la molécule.

Chaque valeur propre solution de l'équation de Schrödinger représente un niveau d'énergie auquel correspond une fonction d'onde ψ^{mol}. Le produit $\psi\psi^*$ décrit la densité de probabilité de présence des particules en tout point de l'espace. Par conséquent, l'équation de Schrödinger exprime une relation entre le niveau d'énergie d'une molécule et sa configuration spatiale. Il existe différentes conformations géométriques possibles pour une molécule correspondant à des niveaux d'énergie discrets, la conformation stable correspondant au niveau de plus basse énergie. Le calcul ab initio des propriétés thermochimiques passe donc généralement par une optimisation géométrique, destinée à rechercher la conformation de plus basse énergie.

I-3-2 Mise en œuvre numérique - Approximations

L'équation de Schrödinger ne peut être résolue analytiquement en dehors de cas extrêmement simples (H_2^+). Sa résolution numérique passe par des approximations décrites ci-dessous.

I-3-2-1 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation consiste à séparer le hamiltonien moléculaire en une composante électronique et une composante nucléaire. Cette simplification est justifiée par la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux, qui permet de considérer les électrons comme se déplaçant à grande vitesse dans le champ de potentiel invariable créé par les noyaux. La résolution séparée des mouvements nucléaire et électronique donne alors accès à deux types d'énergie qui seront utilisées pour les calculs de thermochimie. La résolution de la composante électronique donnera l'énergie de configuration électronique, qui renferme la plus grande partie de l'énergie d'une molécule dont, en particulier, l'énergie résultant des liaisons chimiques. La résolution de la composante nucléaire donnera accès aux énergies thermiques, liées aux mouvements de translation, de rotation et de vibrations des noyaux atomiques.

I-3-2-2 Orbitales moléculaires

La fonction d'onde $\psi^{élec}$ est décomposée en une série de fonctions appelées orbitales moléculaires (OM), résultant de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA). Les OA sont elles mêmes construites à partir de fonctions prédéfinies facilement manipulables dans les calculs numériques (dérivables, intégrables) :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{N} c_{i\mu}\chi_\mu \tag{68}$$

$c_{i\mu}$ sont les coefficients d'expansions, χ_μ les fonctions de base elles-mêmes construites par combinaison linéaires de fonctions gaussiennes :

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \tag{69}$$

avec : $g_p(\alpha,r) = cx^n y^m z^l \exp(-\alpha r^2)$ où l, m et n sont des entiers ≥ 0 qui représentent l'orientation géométrique de la fonction de base dans les trois directions de l'espace, α est l'extension radiale, liée à la taille de l'orbitale, r le module du vecteur (x, y, z) et c un coefficient de normalisation.

Les principaux jeux de fonctions de base disponibles dans la version 3.0 du logiciel Gaussian™ sont listés ci-dessous par ordre croissant de complexité.

a. Jeu de base minimal

Les OA sont construites à partir de fonctions de base de dimension fixe :

H : 1s (symétrie sphérique : $l = m = n = 0$)

C, O, N… : 1s, 2s, $2p_x$ ($n = 1$, $l = m = 0$), $2p_y$ ($m = 1$, $l = n = 0$), $2p_z$ ($l = 1$, $m = n = 0$)

Exemple :

- STO-3G (« Slater-type orbitals », 3 primitives gaussiennes)

b. Jeu de base étendu

Les orbitales sont construites à partir de fonctions de base de plusieurs tailles afin de rendre compte de l'influence de l'environnement électronique sur l'étendu spatiale des OM.

Exemples :

- 6-31G : 2 tailles de primitives
- 6-311G : 3 tailles de primitives

c. Jeu de base polarisé

Afin de rendre compte de l'effet d'un champ de polarisation, des fonctions additionnelles autorisent la déformation des OM par rapport à la symétrie de base des orbitales atomiques.

Exemples :

- 6-31G(d) équivaut au jeu de basse 6-31G auquel des fonctions de symétrie d ont été ajoutées pour les atomes lourds (différents de H)

- 6-31G(d,p) équivaut à 6-31G(d) avec des fonctions de symétrie p pour H

d. Fonctions diffuses

Des fonctions sont ajoutées pour prendre en compte les systèmes possédant des électrons éloignés du noyau.

Exemples :

- 6-31+G(d) ≡ 6-31G(d) + fonction diffuse sur les atomes lourds
- 6-31++G(d) ≡ 6-31+G(d) + fonction diffuse sur l'hydrogène également

e) Jeux de base à haut moment angulaire

Ces jeux de base utilisent des fonctions de polarisation multiple.

Exemple :

- 6-311++G(3df,3pd) ≡ 6-311G avec fonction diffuse sur H et les atomes lourds, 3 fonctions de polarisation d et une f sur les atomes lourds, 3 fonctions de polarisation p et une d sur H

f) Jeux de base spécifiques

Certains jeu de base, développés spécialement pour les atomes très lourds, sont hors de notre domaine d'intérêt.

I-3-2-3 Niveaux de théorie

Différentes théories, correspondant à différents niveaux d'approximation des interactions entre particules, ont été développés afin de permettre une application numérique des calculs quantiques. Comme on l'a déjà dit, les méthodes semi-empiriques utilisent des paramètres dérivés de données expérimentales ; elles sont trop imprécises pour des calculs de thermochimie. Parmi les théories ab initio, c'est-à-dire ne faisant appel à aucune donnée expérimentale, on distingue trois niveaux d'approximation brièvement décrits ci-dessous.

a. Théorie de Hartree-Fock

Egalement appelée théorie du champ auto consistant (Self Consistent Field, SCF), la théorie de Hartree-Fock considère que chaque électron « voit » un champ moyen résultant du nuage électronique global et ne prend pas en compte les interactions entre électrons appariés dans une même orbitale moléculaire. Cette théorie peu coûteuse en ressources calcul est utile pour fournir rapidement une solution approchée dans le cas d'un calcul d'optimisation géométrique ou pour déterminer les modes vibratoires d'une molécule. Le calcul des énergies en revanche reste trop imprécis pour une exploitation satisfaisante en thermochimie.

b. Théories de corrélation d'interaction électronique

Différentes théories ont été développées pour palier les insuffisances de la théorie de Hartree-Fock :

- Théorie des perturbations de Møller-Plesset : MP2, MP3, MP4, MP5
- Théories du « Coupled Cluster » : CCD, CCSD, CCSD(T)
- Théories d'interaction de configuration quadratique : QCISD, QCISD(T), QCISD(TQ)

Ces théories très avancées sont à la base de plusieurs méthodes développées pour prédire les grandeurs thermochimiques avec une grande précision, comme les méthodes composites G1, G2 (Nicolaides et al. 1996) ou G3 disponibles dans Gaussian™. Elle sont cependant très exigeantes en ressources calcul et sont donc réservées à des molécules de petite taille.

c. Théorie de fonctionnelle de la densité

Cette théorie (Density Functional Theory, DFT) prend en compte les énergies d'interactions via des fonctionnelles[1] de la densité électronique. Elles permettent une amélioration sensible de la précision par rapport à la théorie SCF. Les différentes fonctionnelles proposées pour représenter les interactions de configurations peuvent se classer en deux catégories :

i) Les fonctionnelles locales modélisent les interactions via une fonctionnelle de la densité électronique $\rho\,(x, y, z)$. Exemples : Slater, Xa, VWN.

ii) Les fonctionnelles non locales, « gradient corrected » en anglais, font intervenir non seulement la densité électronique ρ mais également son gradient $\nabla\rho$. Exemples : BLYP (Becke – Lee, Yang, Parr), PW91 (Perdew – Wang, 1991).

L'avantage de la théorie DFT est de permettre un calcul à un coût bien moindre que les méthodes de corrélation d'interaction électroniques tout en donnant des résultats de bonne précision. C'est pourquoi cette théorie s'est imposée pour les calculs sur des molécules dont la taille peut aller jusqu'à plusieurs dizaines d'atomes lourds.

Les méthodes hybrides développées par Becke, qui utilisent une combinaison de la théorie de Hartree-Fock et de la théorie DFT associée à une fonctionnelle non-locale, représentent actuellement l'état le plus avancé de cette théorie. On retiendra que la théorie B3LYP (théorie hybride de Becke à trois paramètres associée à la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr) est la plus utilisée pour réaliser des calculs thermochimiques sur des molécules d'intérêt industriel.

I-3-2-4 Choix d'un modèle chimique et performances

Avant toute utilisation d'un logiciel de calcul quantique, il convient donc de choisir le niveau de théorie auquel on veut effectuer le calcul ainsi qu'un jeu de fonctions de base pour la construction des orbitales moléculaires. Cette association d'une théorie et d'un jeu de base constitue ce qu'on appelle le modèle chimique. De ce choix dépend la performance des calculs, que ce soit en terme de précision, de temps CPU ou de ressource mémoire exigée.

Le Tableau 5 montre schématiquement la progression des méthodes ab initio, depuis la théorie SCF associée à un jeu de base minimal, jusqu'aux modèles chimiques les plus sophistiqués. Dans l'idéal, cette progression permet d'approcher de plus en plus près d'une résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger. Dans la pratique, on est rapidement confronté aux limites imposées par la puissance des ordinateurs, même si les progrès en ce domaine sont rapides. C'est pourquoi les modèles chimiques les plus sophistiqués ne s'appliquent qu'à des molécules de taille réduite et au prix de temps de calcul qui peuvent devenir prohibitifs. A noter que les théories DFT n'apparaissent pas dans le Tableau 5.

[1] Une fonctionnelle est une fonction de fonction

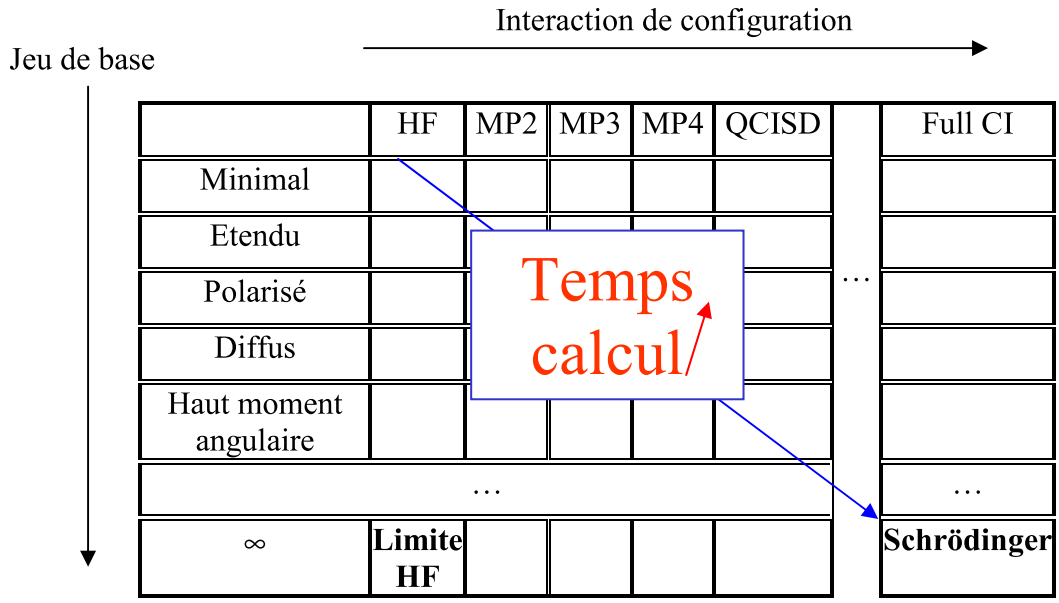


Tableau 5 : performance des modèles chimiques (Foresman et Frisch 1996).

Le Tableau 6 présente les performances obtenues avec différentes méthodes pour 125 calculs thermochimiques sur un jeu de molécules sélectionnées : 55 énergies d'atomisation, 38 potentiels d'ionisation, 25 affinités électroniques et 7 affinités protoniques. La première colonne décrit les méthodes sous la forme : théorie1/jeu_de_base1 // théorie2/jeu_de_base2. théorie1/jeu_de_base1 représente le modèle chimique qui a servi à réaliser le calcul final d'énergie. théorie2/jeu_de_base2, d'un niveau inférieur ou égal au premier, est celui qui a été employé pour l'optimisation géométrique. G1 et G2 sont deux méthodes composites comportant de nombreuses étapes et spécialement conçues pour les calculs thermochimiques de haute précision, mais qui ne s'appliquent qu'à des molécules de petite taille.

Modèle chimique	**Ecart absolu moyen / kcal.mol^{-1}**	**Ecart type / kcal.mol^{-1}**
G2	1,2	0,9
G1	1,6	1,4
B3LYP/6-311+G(3df,2df,2p) // B3LYP/6-31G(d)	2,7	2,6
B3LYP/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-311+G(2d,p)	3,1	3,0
B3LYP/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d)	3,2	3,0
B3LYP/6-311+G(2d,p) // HF/3-21G(d)	3,2	3,0
BLYP/6-31+G(d,p) // BLYP/6-31+G(d,p)	3,9	3,2
BLYP/6-311+G(2d,p) // BLYP/6-311+G(2d,p)	3,9	3,2
B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31+G(d,p)	3,9	4,2
B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31G(d)	4,0	4,2
B3LYP/6-31G(d) // B3LYP/6-31G(d)	7,9	9,5
B3LYP/6-31G(d) // HF/3-21G(d)	8,0	9,4
MP2/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d)	8,9	7,8
MP2/6-311+G(2d,p) // MP2/6-311+G(2d,p)	8,9	7,8

Tableau 6 : performances des calculs thermochimiques ab initio réalisées à l'aide de Gaussian avec différents modèles chimiques (Foresman et Frisch 1996).

I-3-3 Obtention des propriétés thermochimiques standard à l'état gazeux

I-3-3-1 Etats de référence et ordres de grandeur

La difficulté d'obtenir des données thermochimiques précises à partir de calculs ab initio provient de ce que les deux s'expriment par rapport à des états de référence situés à des niveaux d'énergie extrêmement différents.

L'état de référence utilisé en thermochimie prend les éléments constitutifs des composés dans un état moléculaire stable (H_2, O_2, $C_{graphite}$…), à la pression standard p^0 = 101325 Pa et à la température T (en général 298,15 K par convention). La donnée recherchée est l'enthalpie standard de formation, correspondant à l'enthalpie de la réaction de formation du composé à partir de cet état de référence, à la pression standard et à la même température. Les enthalpies de formation peuvent être de quelques centaines à quelques milliers de kilojoules par mole, en positif ou en négatif.

L'état de référence ab initio est constitué des noyaux atomiques et des électrons séparés, sous pression nulle et à la température de 0 K. L'énergie de formation ab initio, énergie de formation du composé isolé sous pression nulle et à 0 K à partir des particules isolées à l'infini, s'exprime en Hartree[2] par molécule (1 Hartree par molécule ≡ 2625,50 kJ.mol^{-1}). Elle est toujours négative et peut atteindre plusieurs milliers de Hartree par molécules, soit plusieurs millions de kilojoules par mole.

La conversion de l'énergie calculée ab initio en énergie (ou enthalpie) standard passe par deux étapes.

La première étape, qui est réalisée par le logiciel Gaussian™ à la suite du calcul quantique, consiste à ramener l'énergie de configuration électronique au zéro absolu E^0 à une énergie moléculaire à la température T (généralement de 298,15 K). Le logiciel calcule pour cela les fréquences υ_i des différents modes de vibration de la molécule afin de déterminer son énergie de vibration (énergie au point zéro, ZPE) :

$$ZPE = \frac{1}{2}\sum_i h\upsilon_i \tag{70}$$

Il détermine ensuite les degrés de liberté de la molécule et évalue son énergie thermique à la température T. La somme de l'énergie électronique, de l'énergie au point zéro et de l'énergie thermique représente l'énergie interne de la molécule, qui peut être convertie en enthalpie en ajoutant le terme kT :

$$H^{AI} = E^0 + ZPE + E^{th} + kT \tag{71}$$

La seconde étape consiste à passer de l'état de référence ab initio à l'état de référence thermochimique et doit être réalisée séparément.

[2] 1 hartree = 4,3597482.10^{-18} J

I-3-3-2 Changement d'état de référence

Il s'agit de soustraire de l'enthalpie obtenue ab initio pour la molécule étudiée l'enthalpie obtenue de manière équivalente pour ses constituants élémentaires, puis de rajouter le terme permettant de passer d'un état de référence monoatomique à un état de référence moléculaire. La façon la plus immédiate de procéder est de passer par un cycle d'atomisation tel que celui qui est représenté sur la Figure 2 avec le dioxyde de carbone comme exemple. Bien entendu, les enthalpies doivent être exprimées dans la même unité. Comme évoqué plus haut, les enthalpies ab initio sont de l'ordre de 1000 fois plus élevées que les enthalpies standard.

En généralisant ce schéma, on obtient la relation de conversion entre l'enthalpie ab initio de la molécule $H^{AI}(mol)$ et son enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0(mol)$:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0(mol) &= H^{AI}(mol) - \sum_i \nu_i \left(H_i^{AI} - \Delta_f H_i^0\right) \\ &= H^{AI}(mol) - \sum_i \nu_i c_i\end{aligned} \tag{72}$$

où H_i^{AI} représente l'enthalpie ab initio de l'élément i, $\Delta_f H_i^0$ son enthalpie standard de formation à l'état de gaz parfait monoatomique et ν_i les coefficients stœchiométriques.

Il faut donc dans un premier temps construire une base de paramètres atomiques c_i :

$$c_i = H_i^{AI} - \Delta_f H_i^0 \tag{73}$$

Ces derniers peuvent être déterminés à partir d'un calcul ab initio réalisé sur chaque élément pour obtenir les H_i^{AI} et en utilisant des données connues pour les enthalpies standard $\Delta_f H_i^0$. Dans ce cas il est essentiel d'utiliser strictement le même modèle chimique pour la constitution de la base des paramètres atomiques et pour les calculs sur les molécules.

Dans la pratique, la précision des prédictions est grandement améliorée en ajustant les paramètres c_i sur des données expérimentales de $\Delta_f H^0(mol)$, à condition de disposer d'un jeu de données de référence fiables. Cela revient à chercher le jeu de paramètres c_i qui minimise la fonction :

$$\sum_j \left[\Delta_f H_j^0 - \left(H_j^{AI} - \sum_i \nu_{ij} c_i\right)\right]^2 \tag{74}$$

L'indice j se rapporte ici aux molécules de référence. Là encore, tous les calculs ab initio doivent être réaliser en utilisant la même théorie que celle qui a permis de calculer les H^{AI} des molécules de référence.

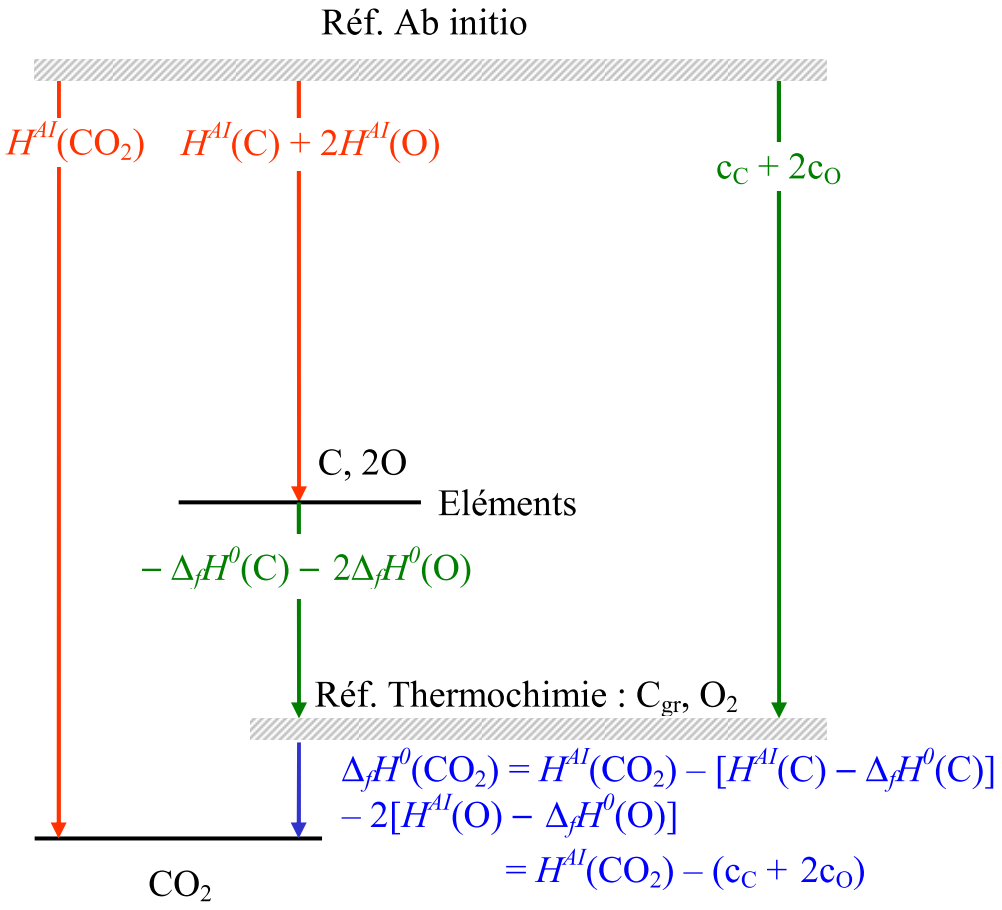


Figure 2 : représentation des niveaux d'énergie correspondant aux différents états de référence.

I-3-3-3 Travaux de Catoire et Osmont

Les travaux réalisés pendant sa thèse par Osmont (2007a) et qui ont été suivis par de nombreuses publications (Osmont et al. 2007b-d, 2008a-b, 2009, Catoire et al. 2008), ont suivi le schéma détaillé ci-dessus. Osmont a en outre proposé de différencier les paramètres atomiques de certains éléments selon leur état d'hybridation ou leur degré d'oxydation. Par exemple, le soufre présent dans les sulfones est affecté d'un paramètre différent de celui calculé pour le soufre divalent. Ce raffinement de la méthode permet d'améliorer statistiquement la performance des prédictions en éliminant un biais systématique, au prix d'un petit nombre de paramètres supplémentaires.

Ces travaux ont démontré que le calcul prédictif des grandeurs thermochimiques de molécules de taille importante, pouvant dépasser 20 atomes (hors hydrogène), est possible avec une précision suffisante pour servir de données de base dans des calculs de cinétique réactionnelle. Les applications présentées sont nombreuses, allant des matériaux énergétiques à usage militaire à la combustion de la biomasse et des biocarburants.

I-3-3-4 Méthode mixte de De Tar

La méthode développée par DeTar (1999, 2001) pour l'estimation des enthalpies standard de formation en phase gazeuse combine le calcul *ab initio* et des contributions de groupes. La molécule étudiée est tout d'abord découpées en groupes de deuxième ordre. Les valeurs de contributions ont été déterminées pour les alcanes, cycloalcanes, alcènes, alcools, éthers, aldéhydes, cétones, acides et esters, à partir d'une banque d'enthalpies standard de formation mesurées expérimentalement (De Tar 1991a-d). Une valeur d'énergie, appelée enthalpie formelle de liaison (*FBE*), est ainsi calculée, comme avec toutes les autres méthodes de contribution de groupes :

$$FBE = \sum_i n_i c_i \tag{75}$$

L'enthalpie standard de formation en phase gazeuse est ensuite exprimée comme la somme de cette énergie formelle et de deux termes additionnels :

$$\Delta_f H_g^0 = FBE + FSE_0 + SM \tag{76}$$

FSE_0 représente l'enthalpie formelle stérique du conformère de plus basse énergie et *SM* le terme correctif tenant compte de la contribution à l'enthalpie des conformères autres que le conformère de plus basse énergie.

Les valeurs d'enthalpie *FSE* sont obtenues grâce aux relations suivantes :

$$FSE = 627{,}5 \times (E_{AI} - \sum_i n_i d_i) \tag{77}$$

$$FSE_{corrigée} = 627{,}5 \times [E_{AI} + ZPE + (H_{298} - H_0) - \sum_i n_i d_i^{'}] \tag{78}$$

FSE est l'enthalpie formelle stérique "brute", $FSE_{corrigée}$ l'enthalpie formelle stérique corrigée, E_{AI} l'énergie *ab initio* de la molécule, *ZPE* l'énergie au point zéro, n_i le nombre de groupes de type *i* dans la molécule, d_i et $d_i^{'}$ les contributions du groupe *i*.

21 alcools et éthers ont été étudiés. Les deux modèles chimiques ayant abouti aux meilleurs résultats sont MP2/6-31+G(d,p)//6-31G(d,p) et MP2/6-311+G(2df,2p)//6-31G(d,p). Tous les deux tiennent compte de l'enthalpie formelle stérique corrigée $FSE_{corrigée}$ (et non pas de l'enthalpie *FSE*). Un calcul de l'écart entre l'enthalpie standard de formation mesurée et calculée a été effectué pour l'ensemble des méthodes testées. Les écart-types obtenus sur ces résidus ont été comparés à l'écart-type calculé à partir des erreurs observées sur les valeurs expérimentales d'enthalpie de formation. Les résultats sont reportés dans le Tableau 7. A noter que les calculs effectués sur des composés contenant deux ou trois atomes d'oxygène liés à un même atome de carbone dans une molécule donnée (ex. : acétals et orthoacides) sont médiocres.

Méthode	Ecart-type	Ecart maximum
Erreurs expérimentales	0,45	1,22
MP2/6-31+G(d,p) // 6-31G(d,p)	0,57	1,35
MP2/6-311+G(2df,2p) // 6-31G(d,p)	0,62	1,74

Tableau 7 : comparaison de l'écart-type calculé sur les erreurs expérimentales avec les écart-types calculés suite à l'application des deux méthodes les plus performantes.

I-3-4 Extension aux états condensés

I-3-4-1 Méthode de Politzer

Comme la plupart des méthodes prédictives, le calcul ab initio s'applique aux corps purs à l'état de gaz parfait. Politzer et al. (1997, 2005) ont développé une méthode permettant d'évaluer les enthalpies de changement d'état pour offrir un accès aux propriétés des états condensés. Cette méthode repose sur des corrélations entre les enthalpies de vaporisation ou de sublimation et la variance du potentiel électrostatique de surface des molécules. Ces corrélations s'expriment ainsi :

$$\Delta_{vap}H^0(298{,}15\,\mathrm{K}) = a_v(A)^{1/2} + b_v\left(v\sigma_{tot}^2\right)^{1/2} - c_v \tag{79}$$

$$\Delta_{sub}H^0(298{,}15\,\mathrm{K}) = a_s(A)^{2} + b_s\left(v\sigma_{tot}^2\right)^{1/2} - c_s \tag{80}$$

Dans ces expressions, a_v, b_v et c_v (respectivement, a_s, b_s et c_s) sont trois paramètres ajustés à partir de données expérimentales d'enthalpies de vaporisation (respectivement, sublimation). A représente l'aire de la molécule. Comme cette notion n'a pas de sens physique, Politzer et al. la représentent par l'aire d'une surface sensée renfermer la quasi-totalité de la densité électronique de la molécule. La surface retenue est l'iso-densité électronique 10^{-3} e.bohr^{-3}. [3] σ_{tot} est la variance totale du potentiel électrostatique sur la surface A et v est un bilan réalisé sur les portions de surface de potentiel négatif et de potentiel positif. On commence par séparer l'aire de la surface iso-densité en portions de potentiel positif (S^+) et portions de potentiel négatif (S^-) afin de calculer l'aire des deux sous-surfaces :

$$\begin{aligned} A^+ &= \oiint_{S^+} dS \\ A^- &= \oiint_{S^-} dS \end{aligned} \tag{81}$$

L'aire totale est donc donnée par : $A = A^+ + A^-$. On définit ensuite les potentiels moyens positif et négatif sur les deux portions de l'iso-densité :

$$\begin{aligned} \overline{V^+} &= \frac{1}{A^+}\oiint_{S^+} V dS \\ \overline{V^-} &= \frac{1}{A^-}\oiint_{S^-} V dS \end{aligned} \tag{82}$$

Ces potentiels moyens servent à déterminer les variances positive et négative :

$$\begin{aligned} \sigma_+^2 &= \frac{1}{A^+}\oiint_{S^+} \left(V - \overline{V^+}\right)^2 dS \\ \sigma_-^2 &= \frac{1}{A^-}\oiint_{S^-} \left(V - \overline{V^-}\right)^2 dS \end{aligned} \tag{83}$$

Finalement, les grandeurs σ_{tot} et v s'obtiennent par :

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_+^2 + \sigma_-^2 \tag{84}$$

[3] Rayon de Bohr : $a_0 = h^2/(4\pi^2 m_e e^2) = 0{,}52917725$ Å

$$v = \frac{\sigma_+^2 \sigma_-^2}{\sigma_{tot}^4} \tag{85}$$

Dans un premier article, Politzer et al. (1997) ont déterminé les paramètres de sublimation a_s, b_s et c_s. Les grandeurs A, σ^2_{tot} et v ont été obtenues avec la théorie de Hartree-Fock associée à un jeu de fonctions de base simple (HF/STO-5G*). Plus récemment, la méthode a été étendue aux enthalpies de vaporisation (Politzer et al. 2005).

La mise en œuvre de cette méthode, qui n'est pas triviale, a été décrite par Osmont (2007a). Elle fait appel à une routine du logiciel Gaussian™ qui permet de calculer la densité électronique et le potentiel autour d'une molécule dont la géométrie a été optimisée au préalable. Ces données sont fournies sous forme de fichiers contenant les valeurs calculées aux nœuds d'un maillage cubique. La surface iso-densité 10^{-3} e/bohr^3 peut alors être repérée et découpée en éléments plans. Les potentiels moyens sur chaque élément de surface se déduisent du maillage de potentiel réalisé dans les mêmes conditions. Enfin, des sommations sur les éléments de surface donnent une bonne approximation des intégrales définissant les grandeurs $A^{\pm}$, $V^{\pm}$ et $\sigma_{\pm}^2$.

I-3-4-2 Méthode de Rice

Rice *et al.* (1999) se sont inspirés de la méthode de Politzer (1997) pour prédire les enthalpies de formation de composés énergétiques solides. La différence est le niveau de théorie retenu et la liste de molécules employées pour le paramétrage de la méthode. Le modèle chimique fait appel à la théorie DFT, employée avec la fonctionnelle hybride B3LYP et le jeu de base 6-31G(d).

Les paramètres atomiques c_i de l'équation (72), pour le calcul des enthalpies de formation à l'état gazeux, ont été déterminés pour le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote par ajustement au moindre carré sur des valeurs expérimentales de 35 composés énergétiques.

Les enthalpies de sublimation ont été calculées grâce à l'équation de Politzer *et al.* (Eq. 80). Les paramètres a_s, b_s et c_s sont, dans ce cas, respectivement égaux à 17,716324.10^{-4} kJ.mol^{-1}.Å^{-4}, 10,7921196 kJ.mol^{-1} et -28,1731343 kJ.mol^{-1}. Ils ont été établis grâce à un ajustement sur une liste de 36 valeurs expérimentales d'enthalpies de sublimation.

Les enthalpies standard de formation en phase solide de 44 molécules énergétiques ont ainsi pu être estimées et comparées aux valeurs expérimentales. Il apparaît que l'écart type obtenu est de 37,7 kJ.mol^{-1} et que l'écart maximum est égal à 148,1 kJ.mol^{-1}.

I-3-4-3 Méthode de Mathieu et Simonetti

Mathieu et Simonetti (2002) ont proposé une approche dérivée de celles de Politzer et de Rice pour la prédiction des enthalpies de sublimation, en utilisant une équation modifiée afin de la rendre applicable à des composés de tailles très différentes :

$$\Delta H_{sub}^0 = \sum_k \sigma_k S_k + a \upsilon \sigma_{tot} + b \sqrt{\sum_{A,H} \frac{S_A S_H}{S}} \tag{86}$$

La contribution des interactions de Van der Waals est ici exprimée en terme de surface atomique S_k et de tension de surface σ_k. La contribution de la liaison hydrogène est présente

dans le dernier terme de l'équation. S représente la surface moléculaire totale, S_A se rapporte aux accepteurs de protons et S_H concerne les protons labiles. Les termes a et b ont été ajustés en deux étapes. Tout d'abord, le paramètre électrostatique a et les tensions de surface atomique σ_k ont été étalonnés grâce à une liste de 128 composés ne présentant aucune liaison hydrogène. Puis, le modèle appliqué à 64 molécules comportant des liaisons hydrogène a permis de déterminer le terme b.

Le modèle a été appliqué à la prédiction des enthalpies de formation à l'état solide de 34 composés énergétiques des éléments C, H, O, N, et F. Les résultats obtenus par une approche semi empirique mettant en œuvre différents champs de force montrent que le champ de force P2 donne les meilleurs résultats (écart-type = 0,21 $kJ.g^{-1}$), les champs de force PM3 (écart-type = 0,37 $kJ.g^{-1}$) et PIMM (écart-type = 0,35 $kJ.g^{-1}$) étant à peu près équivalents.

Références bibliographiques du chapitre I

Abrams, D.S., Prausnitz, J.M. (1975). “Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures. A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly and Completely Miscible Systems.” AIChE J. 21: 116.

Basarova, P., Svoboda, V., (1995). "Prediction of the enthalpy of vaporization by the group contribution method." Fluid Phase Equilibria 105: 27-47.

Benson, S. W. (1976). Thermochemical Kinetics. John Wiley & Sons, New York.

Bondi, A. (1968). “Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses”, Wiley, New York.

Burkert, U., Allinger, N. L., (1982). “Molecular Mechanics”. American Chemical Society. ISBN 0841208859.

Catoire, L., Yahyaoui, M., Osmont, A., Gökalp, I. (2008). “Thermochemistry of Compounds Formed during Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass” Energy & Fuels 22: 4265-4273.

Cohen, N. (1996) “Revised Group Additivity Values for Enthalpies of Formation (at 298 K) of Carbon-Hydrogen and Carbon-Hydrogen-Oxygen Compounds”, J. Phys. Chem. Ref. Data 25(6): 1411.

Constantinou, L., Gani, R. (1994). “New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds”, AIChE J. 40(10): 1697.

Dalmazzone, D., Salmon, A., Guella, S. (2006). "A second order group contribution method for the prediction of critical temperatures and enthalpies of vaporization of organic compounds." Fluid Phase Equilibria 242(1): 29-42.

Derr, E. L., Papadopoulos, M. (1959) "Group Interaction. II. A Test of the Group Model on Binary Solutions of Hydrocarbons", J. Am. Chem. Soc. 81: 2285.

Derr, E. L., Deal, C. H. (1969). “Analytical Solution of Groups : Correlation of Activity Coefficients through Structural Group Parameters”, Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 32(3): 40.

DeTar, De L. F. (1991a). “Experimental Formal Steric Enthalpy. 1. Alkanes and Cycloalkanes”, J. Org. Chem. 56(4): 1463.

DeTar, De L. F. (1991b). “Experimental Formal Steric Enthalpy. 2. Olefins”, J. Org. Chem. 56(4): 1470.

DeTar, De L. F. (1991c). “Experimental Formal Steric Enthalpy. 3. Alcohols and Ethers”, J. Org. Chem. 56(4): 1474.

DeTar, De L. F. (1991d). “Experimental Formal Steric Enthalpy. 4. Aldehydes, Ketones, Acids, and Esters”, J. Org. Chem. 56(4): 1478.

DeTar, De L.F. (1999). “Thermochemical Values of Oxygen-Containing Compounds from Ab Initio Calculations. 1. Enthalpies of Formation of Ethers and Alcohols”, J. Phys. Chem. A 103: 7055.

DeTar, De L. F. (2001). “Thermochemical Values of Oxygen-Containing Compounds from Ab Initio Calculations. 2. High Accuracy Enthalpies of Formation of Alcohols and Ethers”, J. Phys. Chem. A 105: 2073.

Domalski, E. S., Hearing, E. D. (1988). “Estimation of the Thermodynamic Properties of Hydrocarbons at 298.15 K”, J. Phys. Chem. Ref. Data 17(4): 1637.

Domalski, E. S., Hearing, E. D. (1993). “Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K”, J. Phys. Chem. Ref. Data 22(4): 805.

Ducros, M., Gruson, J.-F., Sannier, H. (1980). "Estimation des Enthalpies de Vaporisation des Composés Organiques Liquides. Partie 1. Application aux Alcanes, Cycloalcanes, Alcènes, Hydrocarbures Benzéniques, Alcools, Alcanes Thiols, Chloro et Bromoalcanes, Nitriles, Esters, Acides et Aldéhydes", Thermochim. Acta 36(1) : 39.

Ducros, M., Gruson, J.-F., Sannier, H., Velasco, I. (1981). "Estimation des Enthalpies de Vaporisation des Composés Organiques Liquides. Partie 2. Applications aux Ethersoxydes, Thioalcanes, Cétones et Amines", Thermochim. Acta 44(2) : 131.

Ducros, M., Sannier H. (1982). "Estimation des Enthalpies de Vaporisation des Composés Organiques Liquides. Partie 3. Applications aux Hydrocarbures Insaturés", Thermochim. Acta 54 : 153.

Ducros, M., Sannier, H. (1984). "Estimation des Enthalpies de Vaporisation des Composés Organiques Liquides. Partie 4. Applications aux Composés Organométalliques", Thermochim. Acta 75(3) : 329.

Fedors, R. F. (1982). “A Relationship between Chemical Structure and the Critical Temperature”, Chem. Eng. Commun. 16: 149.

Foresman, J.B., Frisch, A. (1996). “Exploring chemistry with electronic structure methods”, seconde edition. Gaussian Inc., Pittsburgh. ISBN 0963676938.

Flory, P. J. (1942). “Thermodynamics of High Polymer Solutions”, J. Chem. Phys. 10: 51.

Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M. (1975). “Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures.” AIChE J. 21: 1086.

Gmehling, J., Li, J., Schiller, M. (1993). “A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties”, Ind. Eng. Chem. Res. 32: 178.

Graue, D. J., Berry, V., Sage, B. H. (1966). “Heat of Vaporization of Light Hydrocarbons”, Hydrocarbon Process. 45(6): 191.

Hansen, H. K., Rasmussen, P., Fredenslund, A., Schiller, M., Gmehling J. (1991). “Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension 5”, Ind. Eng. Chem. Res. 30: 2352.

Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. Pople, J.A. (1986). Ab Initio Molecular Orbital Theory, Willey Interscience.

Jaubert, J.-N., Mutelet, F. (2004) “VLE prediction with Peng-Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method“ Fluid Phase Equilibria 224: 285-304.

Jaubert, J.-N., Vitu, S., Mutelet, F., Corriou, J.-P. (2005) “Extension of the PPR78 (predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group

contribution method) to systems containing aromatic compounds“ Fluid Phase Equilibria 237: 193-211.

Joback, K. G. (1984). “A Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques”, S.M. Thesis, Department of Chemical Engineering, Massachussets Institute of Technology, Cambridge, MA.

Joback, K. G., Reid, R. C. (1987). “Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions”, Chem. Eng. Comm., 57, 233.

Kojima, K., Tochigi, K. (1979) “Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method”, Physical Sciences Data 3, Kodansha Ltd., Tokyo, Elsevier Scientific Publishing Company.

Kurata, M., Isida, S. I. (1955). “Theory of Normal Paraffin Liquids”, J. Chem. Phys. 23: 1126.

Langmuir, I. (1925). “The Distribution and Orientation of Molecules”, Third Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Company, Inc., New York.

Larsen, B. L., Rasmussen, P., Fredenslund, A. (1987). “A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing”, Ind. Eng. Chem. Res. 26(11): 2274.

Lohmann, J,. Gmehling, J. (2001). “Modified UNIFAC (Dortmund) : Reliable Model for the Development of Thermal Separation Processes”, J. Chem. Eng. Jpn. 34(1): 43.

Mac Kerell Jr, A.D., (2004). “Empirical Force Fields for Biological Macromolecules: Overview and Issues”, Journal of Computational Chemistry, 25: 1584-1604.

Mathieu, D., Simonetti, P., (2002). "Evaluation of solid-state formation enthalpies for energetic materials and related compounds." Thermochimica Acta 384: 369–375.

Marrero-Marejón, J., Pardillo-Fontdevila, E. (1999). “Estimation of Pure Compound Properties using Group-Interaction Contributions”, AIChE J. 45(3): 615.

Nicolaides, A., Rauk, A., Glukhovtsev, M.N. Radom, L. (1996). "Heat of Formation from G2, G2(MP2), and G2(MP2,SVP) Total Energies." Journal of Physical Chemistry 100: 17460-17464.

Osmont, A. (2007a). "Elaboration d'une méthode théorique de calcul des enthalpies de formation en phase gazeuse et condensée des molécules et radicaux de masse molaire élevée, Application à l'énergétique." 11 juillet 2007. Université d'Orléans.

Osmont, A., Catoire, L. Gökalp, I. (2007b). "Thermochemistry of methyl and ethyl esters from vegetable oils." International Journal of Chemical Kinetics 39(9): 481-491.

Osmont, A., Catoire, L., Gökalp, I., Swihart, M. T. (2007c). "Thermochemistry of C-C and C-H Bond Breaking in Fatty Acid Methyl Esters." Energy & Fuels 21: 2027-2032.

Osmont, A., Catoire, L., Gökalp, I., Yang, V. (2007d). "Ab initio quantum chemical predictions of enthalpies of formation, heat capacities, and entropies of gas-phase energetic compounds." Combustion and Flame 151: 262-273.

Osmont, A., Yahyaoui, M., Catoire, L., Gökalp, I., Swihart, M. T. (2008a). "Thermochemistry of C–O, (CO)–O, and (CO)–C bond breaking in fatty acid methyl esters." Combustion and Flame 155: 334-342.

Osmont, A., Catoire, L., Klapötke, T. M., Vaghjiani, G. L., Swihart, M. T. (2008b). “Thermochemistry of Species Potentially Formed During NTO/MMH Hypergolic Ignition” Propellants, Explosives, Pyrotechnics 33, 209-212.

Osmont, A., Catoire, L., Dagaut, Ph. (2009). “Thermodynamic Data for the Modeling of the Thermal Decomposition of Biodiesel. 1. Saturated and Monounsaturated FAMEs” J. Phys. Chem. A, DOI: 10.1021/jp904896r.

Politzer, P., Murray, J. S., Grice, M. E., Desalvo, M., Miller E. (1997). “Calculation of Heats of Sublimation and Solid Phase Heats of Formation”, Molecular Physics 91(5): 923.

Politzer, P., Ma, Y., Lane, P., Concha, M. (2005). “Computational prediction of standard gas, liquid and solid-phase heats of formation and heats of vaporization and sublimation”, International Journal of Quantum Chemistry 115: 314-347.

Privat, R., Jaubert, J.-N., Mutelet, F. (2008). "Addition of the sulfhydryl group (–SH) to the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method)" J. Chem. Thermodynamics 40: 1331–1341.

Privat, R., Jaubert, J.-N., Mutelet, F. (2008). "Addition of the nitrogen group to the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method)" Industrial and Engineering Chemistry Research 47: 2033–2048.

Redlich, O., Derr, E. L., Pierotti G. (1959). “Group Interaction. I. A Model for Interaction in Solution”, J. Am. Chem. Soc. 81: 2283.

Rice, B. M., Pai, S. V., Hare, J. (1999). “Predicting Heats of Formation of Energetic Materials using Quantum Mechanical Calculations”, Combustion and Flame 118(3): 445.

Ronc, M., Ratcliff, G. A. (1971). “Prediction of Excess Free Energies of Liquid Mixtures by an Analytic Group Solution Model”, Can. J. Chem. Eng. 49: 875.

Salmon, A. (2006). Développement d'une méthode de calcul des enthalpies de formation en phase solide de molécules organique-Application aux matériaux énergétiques. Thèse de Doctorat. Ecole des Mines de Paris.

Salmon, A., Dalmazzone, D. (2006) “Prediction of enthalpy of formation in the solid state (at 298.15 K) using second-order group contributions - Part 1: carbon-hydrogen and carbon-hydrogen-oxygen compounds.” Journal of Physical and Chemical Reference Data 35:1443-1457.

Salmon, A., Dalmazzone, D. (2007) “Prediction of enthalpy of formation in the solid state (at 298.15 K) using second-order group contributions - Part 2: carbon-hydrogen, carbon-hydrogen-oxygen and carbon-hydrogen-nitrogen-oxygen compounds.” Journal of Physical and Chemical Reference Data 36:19-58.

Teja, A. S., Lee, D. J., Rosenthal, D., Anselme, M. (1990). “Correlation of the Critical Properties of Alkanes and Alkanols”, Fluid Phase Equilib. 56: 153.

Tochigi, K., Tiegs, D., Gmehling J., Kojima, K. (1990). “Determination of New ASOG Parameters”, J. Chem. Eng. Jpn. 23(4): 453.

Tu, C. H. (1995). “Group-Contribution Estimation of Critical Temperature with only Chemical Structure”, Chem. Eng. Sci. 50(22): 3515.

Tu, C. Hs., Liu, C. P. (1996). "Group-Contribution Estimation of the Enthalpy of Vaporization of Organic Compounds", Fluid Phase Equilib. 121: 45.

Vitu, S., Jaubert, J.-N., Mutelet, F. (2006). "Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) ot systems containing naphtenic compounds" Fluid Phase Equilibria 243: 9-28.

Vitu, S., Jaubert, J.-N., Pauly, J., Daridon, J.-L., Barth, D. (2008a). "Phase equilibria measurements of CO_2 + methyl cyclopentane and CO_2 + isopropyl cyclohexane binary mixtures at elevated pressures" Journal of Supercritical Fluids 44: 155-163.

Vitu, S., Jaubert, J.-N., Pauly, J., Daridon, J.-L. (2008b). "High-pressure phase behaviour of the binary {CO_2 + *cis*-decalin} from (292.75 to 373.73) K" Journal of Chemical Thermodynamics 40: 1358-1363.

Weidlich, U., Gmehling, J. (1987). "A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E, and γ^∞", Ind. Eng. Chem. Res. 26: 1372.

Wilson, G. M., Deal, C. H. (1962). "Activity Coefficients and Molecular Structure", Ind. Eng. Chem. Fundam. 1: 20.

Wilson, G. M. (1964). "Vapor Liquid Equilibrium XI : A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Mixing", J. Am Chem. Soc. 86: 127.

Wilson, G.M., Jasperson, L.V. (1996). "Critical Constants T_c, P_c. Estimation Based on Zero, First, Second-Order Methods", AIChE Meeting, New Orleans, LA, 1996.

Chapitre II - Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps la technique de calorimétrie de combustion dans l'oxygène en bombe isochore, et plus particulièrement les astuces qui ont été développées pour l'application de cette technique aux composés du soufre. Nous donnons ensuite les détails sur la mise au point du dispositif expérimental utilisé pour nos propres mesures. Enfin, nous présentons les résultats obtenus.

II-1 Calorimétrie de combustion des composés du soufre

II-1-1 Historique

La calorimétrie de combustion sous oxygène en bombe à volume constant est une technique répandue et utilisée depuis longtemps pour la détermination des chaleurs de combustion, que ce soit pour des besoins industriels (mesure des pouvoirs calorifiques) ou scientifiques (détermination de fonctions thermodynamiques standard). Un calcul correctif formalisé par Washburn dès 1933 permet de convertir l'énergie brute de combustion dans les conditions expérimentales en une énergie standard de combustion, donnant ainsi accès aux enthalpies standard de combustion et de formation de la plupart des espèces organiques et organométalliques. La technique s'applique aux composés des éléments C, H, O, N, mais aussi B et Se (Head et Wood 1979), ainsi qu'aux composés contenant les éléments métalliques Hg, Sc, Y, Sn, Hg et bien d'autres (Skinner 1962, 1979).

Pour les composés du soufre, du silicium, du phosphore et des halogènes, la calorimétrie en bombe statique ne s'applique pas correctement car la combustion conduit à un état final mal défini (Head et Wood 1979). Par exemple, le trioxyde de soufre formé par la combustion des dérivés soufrés forme un dépôt liquide d'acide sulfurique sur les parois de la bombe en réagissant avec l'eau de combustion. Ce dépôt n'a pas une concentration homogène et, compte tenu de la chaleur de dilution très importante des solutions sulfuriques, l'erreur faite en supposant la formation d'une solution homogène entraîne une incertitude inacceptable. Dans le cas des halogènes ou du phosphore, la combustion conduit à des produits de degrés d'oxydation variés dans des proportions qui ne peuvent être déterminées simplement ni prédites. Pour ces raisons, on constate un relatif manque de données thermochimiques sur ces composés qui sont pourtant d'une importance capitale dans bien des secteurs de l'industrie (produits pharmaceutiques, pesticides, matériaux énergétiques, polymères…).

Le principe de la calorimétrie en bombe mobile consiste à transformer la bombe calorimétrique en un réacteur agité dans lequel une réaction additionnelle a lieu entre les produits de la combustion et un réactif introduit au préalable, de façon à obtenir un état final parfaitement défini. Des calorimètres à bombe rotative ont été développés très tôt au cours du

vingtième siècle pour permettre un mélange optimal des réactifs. Dans les années 50, Hubbard *et al*. (1954a, 1954b), Waddington *et al*. (1956) et Good *et al*. (1956) ont décrit de tels appareils conçus pour la mesure des énergies de combustion des composés du soufre et des halogènes. A la même époque, la correction d'état standard de Washburn était étendue à ces mêmes familles de composés (Hubbard *et al*. 1954b, 1956). Ces équipements n'ont cependant jamais été commercialisés et ont été construits à raison de quelques unités dans les années 50 et 60. Très peu sont encore en état de fonctionner aujourd'hui.

Parmi les chercheurs qui ont consacré leurs travaux aux mesures calorimétriques en bombe rotative depuis l'invention de cette technique, on retiendra Cox *et al.* (1963, 1969), Månsson *et al.* (1969, 1971), Hu *et al.* (1969, 1972), Gundry et Head (1978) ou Sunner (1979). Plus récemment, Riveiro da Silva et ses collaborateurs ont entrepris un important programme de mesures sur les composés du soufre et des halogènes allant de la fin des années 1980 (Ribeiro da Silva *et al.* 1989a-b) à nos jours (Ribeiro da Silva *et al.* 2009a-d). Roux, Temprado et leurs collaborateurs ont récemment publié plusieurs études associant mesures calorimétriques et calculs ab initio sur des composés organiques du soufre (Roux *et al.* 1999a-b, 2003, 2004a-b, 2006a-b, 2007a-c, Temprado *et al.* 2008).

En raison du très grand nombre de combinaisons chimiques possibles, il paraît néanmoins évident que les efforts de ces trop rares expérimentateurs ne suffiront jamais à combler le manque de données.

II-1-2 Principes de la mesure d'énergie standard de combustion

L'énergie de combustion de l'échantillon est mesurée indirectement, par l'élévation de température du système calorimétrique constitué de la bombe immergée dans une quantité d'eau connue précisément, le tout étant contenu dans un seau métallique muni d'un agitateur afin d'homogénéiser la température de l'eau. La capacité calorifique de l'ensemble, appelée équivalent énergétique et notée *EE*, est déterminée lors de l'étalonnage. Celui-ci met en œuvre la combustion d'un étalon standard, l'acide benzoïque, dont l'énergie interne de combustion est connue avec précision (Sabbah et al. 1999). Que ce soit lors des étalonnages ou lors des mesures, plusieurs corrections doivent être appliquée pour tenir en compte les conditions opératoires.

II-1-2-1 Détermination de l'élévation de température adiabatique

La quantité de chaleur produite lors de la combustion est le produit de l'équivalent énergétique par l'élévation de température du système calorimétrique dans les conditions adiabatiques :

$$Q = EE \cdot \Delta T_{ad} \tag{87}$$

Dans un calorimètre isopéribolique, l'élévation de température mesurée doit être corrigée pour tenir compte des échanges thermiques entre le seau, dont la température varie entre le début et la fin de l'expérience, et l'enceinte externe, dont la température est maintenue constante. Ces échanges sont responsables des variations de température que l'on peut observer sur la Figure 3 avant la lise à feu, au cours de ce qu'on appelle la pré-période, et après la fin de l'échauffement qui suit la combustion, au cours de la post-période. Dans le cas présenté, la température de l'enceinte extérieure T_j est comprise entre la température initiale T_i

et la température finale T_f. Les échanges de chaleur peuvent se représenter comme la somme d'un flux proportionnel à la différence de température entre le seau et l'enceinte thermostatée et d'un flux constant apporté par le mobile d'agitation :

$$\dot{q}_{ech} = kA\left(T_j - T_b\right) + \dot{q}_{agit} \tag{88}$$

Le terme kA représente le coefficient de transfert global des échanges thermiques entre la paroi externe du seau et l'enveloppe thermostatée, supposés suivre une loi de Newton. La variation dans le temps de la température du système calorimétrique en dehors de toute production interne de chaleur peut alors s'exprimer par la relation :

$$\frac{dT_b}{dt} = \frac{\dot{q}_{ech}}{EE} = \frac{kA}{EE}\left(T_j - T_b\right) + \frac{\dot{q}_{agit}}{EE} = a\left(T_j - T_b\right) + b \tag{89}$$

Les constantes a et b doivent donc être déterminée pour corriger l'élévation de température des échanges.

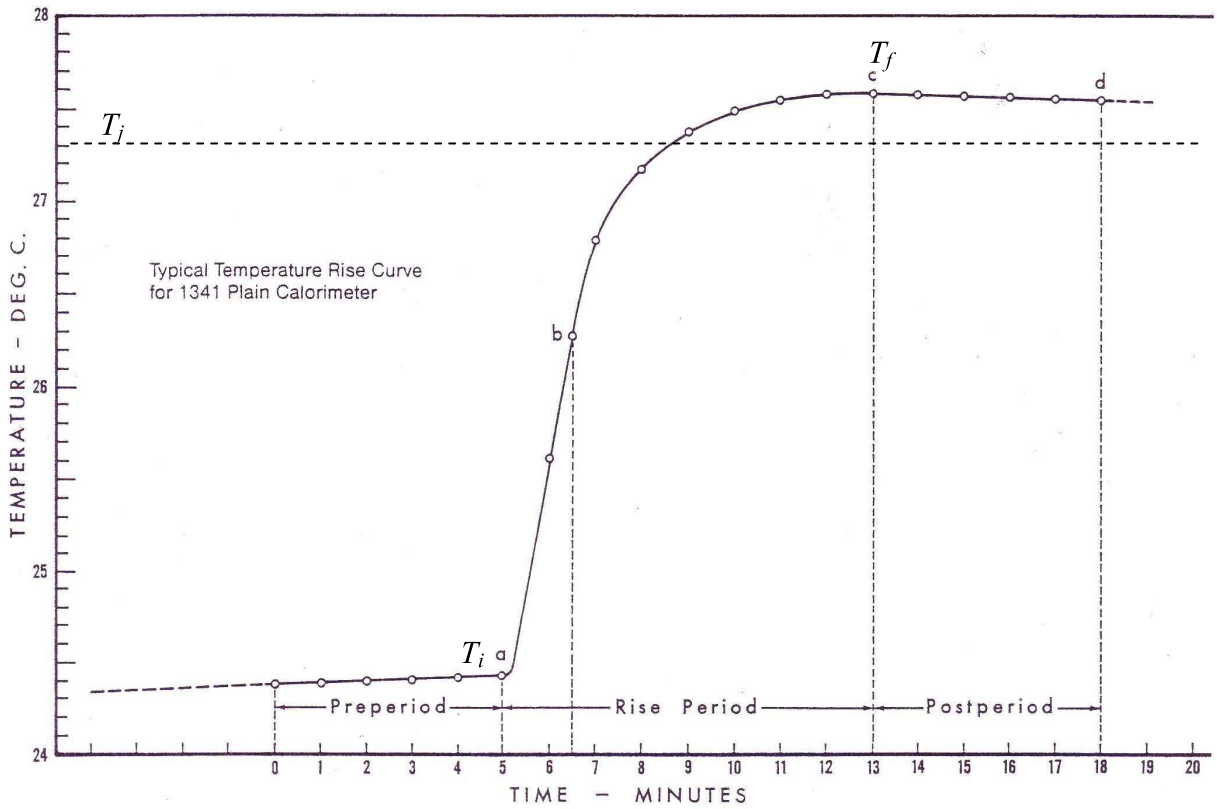


Figure 3 : évolution de la température du système calorimétrique en fonction du temps, au cours d'une mesure (document Parr®).

De l'équation ci-dessus, il résulte que l'élévation de température adiabatique sera donnée par :

$$\Delta T_{ad} = T_f - T_i - \int_{t_i}^{t_f}\left[a\left(T_j - T_b\right) + b\right]dt = T_f - T_i - \left[a\left(\overline{T_j - T_b}\right) + b\right]\left(t_f - t_i\right) \tag{90}$$

t_i est le temps correspondant à la température T_i et t_f le temps correspondant à la température T_f. Les constantes a et b s'obtiennent à partir des enregistrements de la température T_b durant la pré- et la post-période. Comme on peut le voir sur la Figure 3, les courbes $T_b(t)$ durant ces deux périodes, qui sont en fait des exponentielles, peuvent être assimilées à des segments de droite car la durée de chaque période est très petite devant la constante de temps des échanges thermiques. Les constantes a et b sont alors obtenues en résolvant le système d'équations linéaires :

$$\left.\begin{aligned} \overline{\left(\frac{dT_b}{dt}\right)}_{pré} &= a\,\overline{\left(T_j - T_b\right)}_{pré} + b \\ \overline{\left(\frac{dT_b}{dt}\right)}_{post} &= a\,\overline{\left(T_j - T_b\right)}_{post} + b \end{aligned}\right\} \qquad (91)$$

II-1-2-2 Energie d'allumage et réactions secondaires

Même si elle est généralement très faible, l'énergie électrique apportée pour la mise à feu doit être mesurée. Cette énergie sert à porter au rouge un mince fil de platine, qui se rompt rapidement sous l'effet de la chaleur. Le platine est préféré à d'autres métaux car il ne brûle pas dans l'oxygène mais se contente de fondre.

Un fil de coton est généralement employé pour communiquer l'inflammation à l'échantillon. Son énergie de combustion est loin d'être négligeable et doit être prise en compte précisément. Par ailleurs, l'utilisation d'un auxiliaire de combustion, parfois nécessaire pour permettre une combustion complète de l'échantillon, engendre le dégagement d'une quantité de chaleur supplémentaire qui doit être soustraite de l'énergie de combustion mesurée.

Etant donné que la réaction de combustion se déroule sous haute pression dans une bombe remplie d'oxygène, l'oxydation de la matière hydrocarbonée est complète et conduit à la formation de CO_2 et H_2O. Pour l'azote, ces conditions peuvent conduire à la formation d'oxydes en quantité variable, lesquels s'absorbent dans l'eau pour former une solution d'acide nitrique. Cet acide sera dosé après ouverture de la bombe et son énergie de formation déduite afin de se ramener aux conditions d'une combustion idéale donnant seulement de l'azote moléculaire.

Si l'échantillon contient d'autres éléments que C, H, O et N, l'emploi d'une bombe rotative est indispensable. Il convient alors d'étudier au cas par cas la réaction auxiliaire à mettre en œuvre pour atteindre un état final bien défini. Dans le cas d'un échantillon contenant du soufre, l'oxydation conduit à la formation d'une buée sulfurique qui condense sur les parois de la bombe. Le recours à une bombe rotative permet d'homogénéiser la solution après combustion. Il suffit pour cela d'introduire quelques millilitres d'eau dans la bombe avant l'expérience et de déclencher la rotation de la bombe pendant quelques minutes après la combustion.

II-1-2-3 Corrections d'état standard de Washburn et de Hubbard

L'état standard a une définition bien précise en thermochimie :

- La pression standard vaut P^0 = 101325 Pa

- Les espèces gazeuses sont des gaz parfaits
- Les espèces condensées sont pures dans leur phase

La réaction qui est considérée ici est la combustion isotherme idéale suivante :

$$C_aH_bO_cS_d \text{ (cr ou liq)} + (a + b/4 - c/2 + 3d/2)\ O_2 \text{ (g)} + (nd - b/2 + d)\ H_2O \text{ (liq)}$$
$$\rightarrow a CO_2 \text{ (g)} + d(H_2SO_4.nH_2O) \text{ (liq)}$$

Les conditions de l'expérience ne sont pas standard et la réaction réelle diffère de la réaction idéale. D'une part, la réaction n'est pas isotherme puisque c'est précisément l'élévation de température qui permet de mesurer l'énergie de combustion. D'autre part, les phases liquides initiale et finale contiennent des gaz dissous, tandis que la phase gaz contient de la vapeur d'eau. La phase aqueuse finale contient de l'acide sulfurique en solution, qu'il faut ramener un état de dilution correspondant à l'équation de la réaction. De plus, la présence d'azote dans le système entraîne la formation d'acide nitrique. Il est en effet indispensable de laisser une pression partielle résiduelle d'azote dans la phase gazeuse pour catalyser l'oxydation totale du soufre en acide sulfurique. L'effet de la pression réelle doit enfin être pris en compte.

Il est donc nécessaire de corriger la chaleur mesurée pour obtenir l'énergie interne standard de combustion, grandeur qui pourra alors être utilisée dans des calculs thermodynamiques. Le calcul, mis en forme par Washburn (1933) pour les composés C_aH_b et $C_aH_bO_c$ a été étendu aux composés organiques de l'azote, du soufre et des halogènes par Hubbard et al. (1956). Le processus expérimental est décomposé en étapes élémentaires. On donne ici celles concernant les composés $C_aH_bO_cS_d$ (en gras, les étapes ayant une variation d'énergie non négligeable) :

Etape 1 : une fraction de l'eau liquide est amenée à la pression de vapeur saturante à la température de référence de 298,15 K, vaporisée puis détendue à pression nulle. Seule l'énergie de vaporisation a une valeur non négligeable.

Etape 2 : l'oxygène nécessaire à la combustion est amené à pression nulle. L'énergie correspondante est négligeable.

Etape 3 : les gaz (vapeur d'eau issue de l'étape 1, oxygène et azote) sont mélangés à pression nulle à 298,15 K. L'énergie correspondante est négligeable.

Etape 4 : L'eau liquide et l'échantillon sont placés dans la bombe à 298,15 K. L'énergie correspondante est nulle.

Etape 5 : l'eau liquide est amenée à la pression initiale. L'énergie est calculée en supposant la dérivée $(\partial E/\partial P)_T(H_2O \text{ liq})$ constante.

Etape 6 : l'échantillon solide ou liquide est comprimé à la pression initiale. Cette correction, très faible, peut être prise égale à 0 si le taux de variation de l'énergie interne de l'échantillon en fonction de la pression $(\partial E/\partial P)_T$(éch.) n'est pas connue.

Etape 7 : une fraction des gaz de l'état initial est dissoute dans l'eau.

Etape 8 : les gaz restants sont comprimés à la pression initiale dans le volume libre de la bombe.

Etape 9 : La bombe est placée dans le calorimètre à 298,15 K. A l'issue de cette étape, le système se trouve dans l'état initial de la combustion isotherme. L'énergie correspondante est nulle.

Etape 10 : la température du système est amenée à la température initiale de la combustion réelle T_i. L'énergie correspondante vaut : $\Delta U_{10} = (EE + \varepsilon_i)(T_i - 298{,}15)$ où $EE + \varepsilon_i$ est la capacité calorifique totale du système initial, composée de l'équivalent énergétique du

calorimètre *EE* et de l'équivalent énergétique du contenu de la bombe (eau, gaz, échantillon, coupelle porte échantillon…) dans l'état initial ε_i.

Etape 11 : la combustion a lieu et amène le système calorimétrique à la température finale adiabatique. L'énergie correspondante vaut : $\Delta U_{11} = (EE + \varepsilon_f)\Delta T_{ad}$ où l'équivalent énergétique du système dans l'état final est constitué de l'équivalent énergétique du calorimètre *EE* et de l'équivalent énergétique du contenu de la bombe (solution, gaz, coupelle porte échantillon…) dans l'état final ε_f. ΔU_{11} comporte aussi l'énergie électrique d'allumage ΔU_{ign}.

Etape 12 : la température du système est ramenée à 298,15 K : $\Delta U_{12} = (EE + \varepsilon_f)(298{,}15 - T_f)$.

Etape 13 : les phases liquide et vapeur sont séparées et isolées à la pression finale et 298,15 K. L'énergie correspondante est nulle.

Etape 14 : le CO_2 dissous est séparé de la solution et amené à l'état standard à 298,15 K. La valeur d'énergie de dissolution et la solubilité du CO_2 retenues sont celles mesurées avec une solution d'acide sulfurique comme solvant.

Etape 15 : un calcul similaire à celui de l'étape 14 est fait pour l'oxygène et l'azote dissous.

Etape 16 : la phase liquide est détendue à la pression standard.

Etape 17 : l'acide nitrique est retiré de la solution et dissous dans l'eau à la concentration de 0,1 mol.l^{-1}.

Etape 18 : de l'eau est ajoutée ou retirée de la solution afin d'amener l'acide sulfurique à la dilution de référence : $H_2SO_4.nH_2O$.

Etape 19 : l'acide nitrique en solution 0,1 molaire est décomposé en ses éléments dans l'état standard.

Etape 20 : la phase vapeur est détendue à pression nulle.

Etape 21 : les gaz de la phase vapeur sont séparés. L'énergie correspondante est négligeable.

Etape 22 : la vapeur d'eau de l'état final est ramenée à sa pression saturante, liquéfiée puis ramenée à la pression standard. Seule l'énergie de liquéfaction est non négligeable.

La somme des énergies mesurées ou calculées aux étapes 1 à 22 donne la variation d'énergie interne standard de combustion idéale à 298,15 K de l'ensemble des composés combustibles contenus dans l'état initial. Si des combustibles auxiliaires sont présents, leurs énergies de combustion doivent être soustraites de cette valeur afin d'obtenir l'énergie interne standard de combustion de l'échantillon. L'énergie de combustion de la mèche de coton (dénommée « fuse ») doit être soustraite également.

La somme des variations d'énergie interne du système au cours des étapes 10, 11 et 12 donne l'énergie interne de combustion isotherme dans les conditions expérimentales, notée ΔU_{IBP}. L'énergie correspondant à l'étape 19 est notée ΔU_{HNO3}. La somme du reste des énergies non négligeables (étapes 1, 5, 6, 7, 8, 14, 15, 16, 17, 18, 20 et 22) donne la correction d'état standard, notée ΔU_{Σ}.

Finalement, l'énergie interne standard massique de combustion de l'échantillon, de masse $m_{éch}$, en présence d'un ou plusieurs combustibles auxiliaires, est obtenue par la relation :

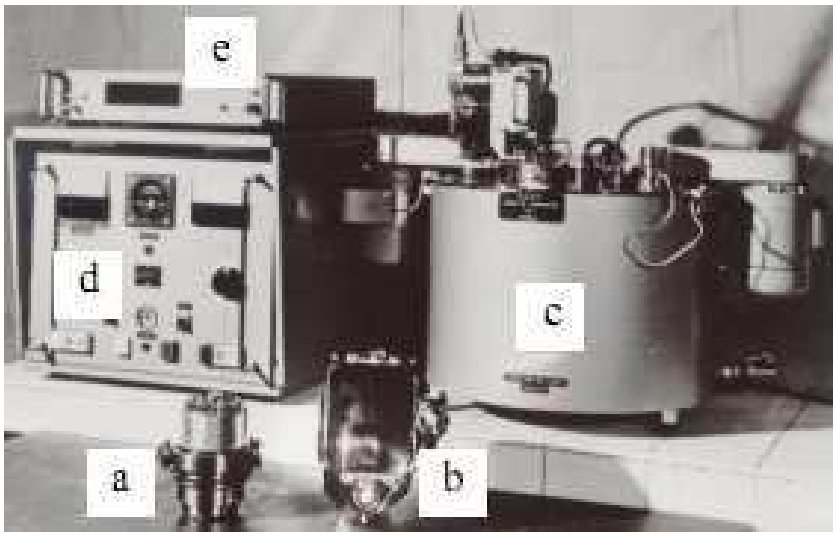
$$\Delta_c u^0 = \frac{\Delta U_{IBP} + \Delta U_{\mathrm{HNO3}} + \Delta U_{\Sigma} - m_{fuse}\Delta_c u^0_{fuse} - \sum_{aux} m_{aux}\Delta_c u^0(aux)}{m_{éch}} \qquad (92)$$

II-2 Mise au point de l'équipement expérimental

Nous présentons dans ce qui suit les modifications apportées à un calorimètre à bombe rotative utilisé de longue date au département des matériaux énergétiques de l'ENSTA ParisTech pour des mesures confidentielles sur des composés énergétiques utilisés dans le domaine de l'armement et de la propulsion. Le calorimètre a été équipé d'un nouveau système de régulation de température, d'une nouvelle acquisition de données et d'un nouveau système d'allumage. Plusieurs tests ont permis de valider son fonctionnement. Il a ensuite été étalonné et le protocole pour la mesure des énergies de combustion de composés de soufre a été validé grâce à un étalon standard.

II-2-1 L'appareil d'origine

Notre appareil est un calorimètre isopéribolique à bombe rotative qui a été construit en 1968 par les ateliers de mécanique de la Direction Technique de l'Armement Terrestre (DTAT, Puteaux) d'après des plans du National Argonne Laboratory (Chicago, USA). Il a été ensuite utilisé par M. Ducros (1979) pour la détermination des enthalpies de formation de substances entrant dans la composition d'explosifs militaires et des propergols. Ces mesures avaient un caractère confidentiel et ne pouvaient être publiées. La Figure 4 montre une photographie du calorimètre d'origine avec ses équipements. Son design est très proche de celui décrit par Waddington et al. (1956). La Figure 5 montre la bombe en acier inoxydable de 0,342 litre de volume, qui est entièrement doublé de platine pour éviter des réactions de corrosion.



a : bombe calorimétrique
b : seau
c : enveloppe thermostatique
d : coffret de commande et d'alimentation électrique
e : afficheur de température

Figure 4 : photographie du calorimètre d'origine.

Figure 5 : bombe calorimétrique avec ces éléments.

La Figure 6 montre un schéma en coupe du calorimètre avec le seau installé dans son logement. L'enveloppe externe étant fermée par son couvercle, les moteurs d'entraînement de la bombe et de l'agitateur du seau son accouplés à leurs axes respectifs, que l'on peut voir sur le croquis de la Figure 7. Deux moteurs actionnent des turbines qui forcent la circulation de l'eau contenue dans l'enceinte thermostatée afin d'assurer une ambiance parfaitement homogène autour du seau. L'eau circule également dans le couvercle de l'enveloppe, qui est creux. La bombe est positionnée « tête en bas » dans le seau, en contact avec l'électrode de mise à feu. Le seau comporte une résistance chauffante auxiliaire (non représentée) pour ajuster la température initiale du système.

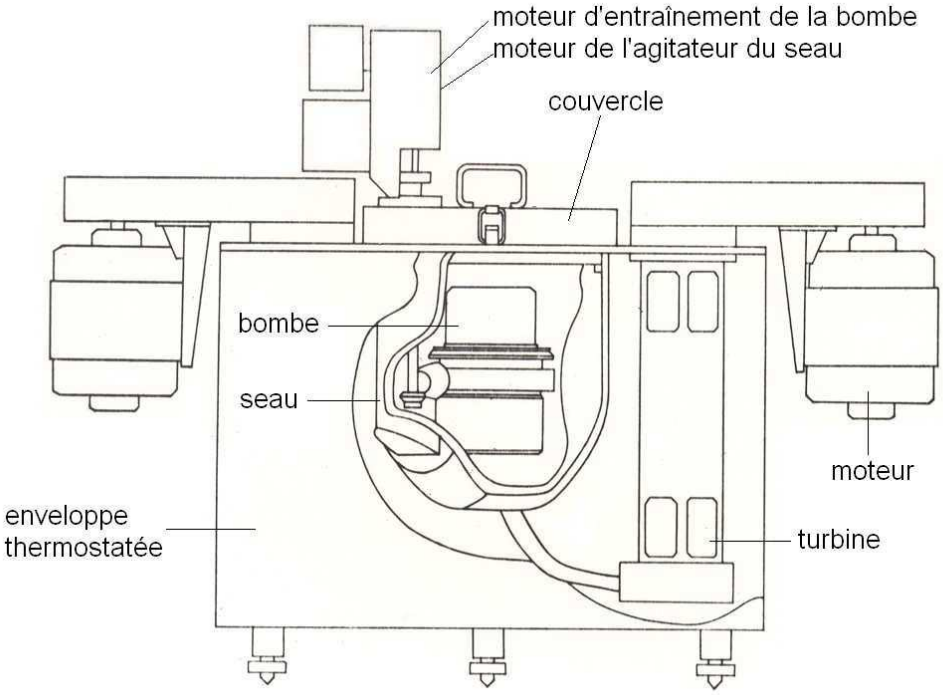
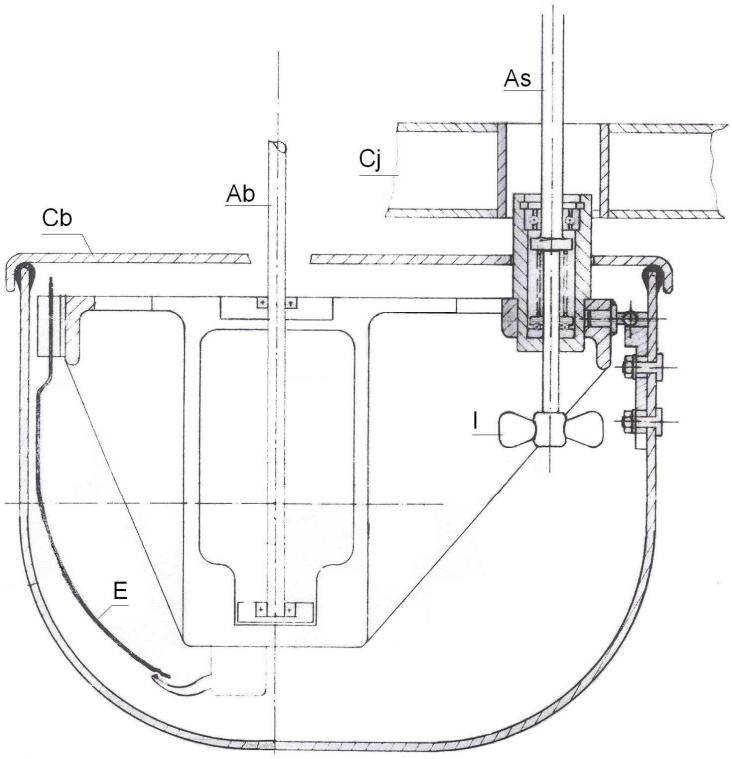


Figure 6 : vue du calorimètre assemblé.



Ab : axe d'entraînement de la bombe
As : axe de l'agitateur
Cb : couvercle du seau
Cj : couvercle de l'enveloppe thermostatée
E : electrode de mise à feu
I : mobile d'agitation

Figure 7 : dessin original du seau calorimétrique

II-2-2 Modifications apportées

Les pièces mécaniques du calorimètre étant en parfait état de fonctionnement, l'essentiel des modifications apportées ont eu pour but de faciliter son utilisation et d'assurer la meilleure précision possible des mesures (Ellaite et Dalmazzone 2009).

II-2-2-1 Acquisition de température

Les Sondes de température se composent de capteurs composites à thermistances qui permettent des mesures de température avec une résolution de 10^{-3} K. Puisque la mesure calorimétrique se fait par l'augmentation de la température du système entre l'état initial et l'état final, la linéarité de la réponse des sondes sur un domaine suffisamment large est essentielle à l'obtention de mesures fiables. Afin d'évaluer la linéarité de réponse, nous avons mesuré la tension délivrée par les sondes plongées dans un bain de précision, modèle 7008 de Hart Scientific, pour des températures variant de 288 à 308 K. La température de référence a été mesurée en utilisant un thermomètre 601 PHP relié à une sonde de platine de référence AN5847C de l'AOIP. Comme on peut le voir à la figure 3, la réponse est parfaitement linéaire dans la plage de température intéressante pour la calorimétrie de combustion.

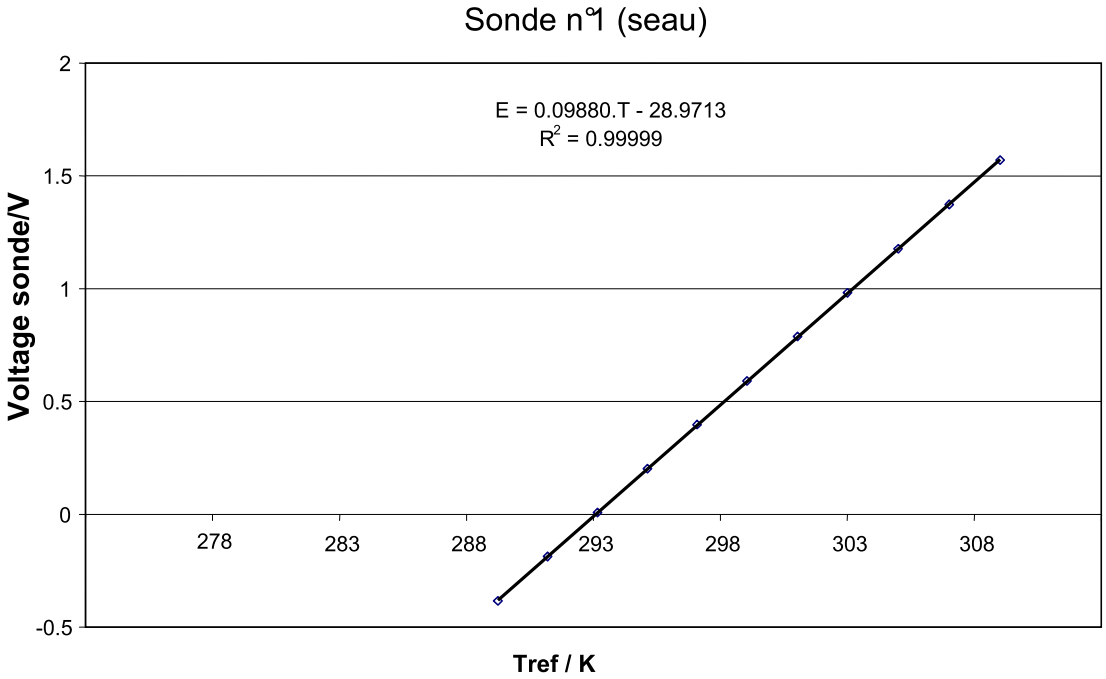


Figure 8 : vérification de la linéarité de réponse de la sonde de mesure de la température du seau.

Un nouveau système d'acquisition a été développé. Les sondes sont reliées à des indicateurs équipés de sorties numériques (ITI 20BD de l'AOIP). Un programme a été réalisé pour acquérir automatiquement le signal numérisé et le convertir en température.

II-2-2-2 Régulation de température

La stabilité thermique de l'enveloppe externe du calorimètre est également un paramètre déterminant pour l'obtention de mesures précises. La régulation thermique de la double enveloppe était initialement réalisée via un thermomètre à contact entraînant une résistance chauffante. La puissance de chauffage compense la dissipation de chaleur apportée par un flux constant d'eau refroidie qui circule dans un serpentin à l'intérieur de l'enveloppe externe. Nous avons utilisé l'indicateur de température de l'enveloppe pour commander la résistance à travers un système de relais, assurant ainsi une régulation thermique « tout ou rien » très efficace. Comme on peut le voir sur la Figure 9, la température de l'enveloppe est maintenue à ±0.02 K autour de la valeur cible de 297,70 K pendant toute la durée d'une expérience.

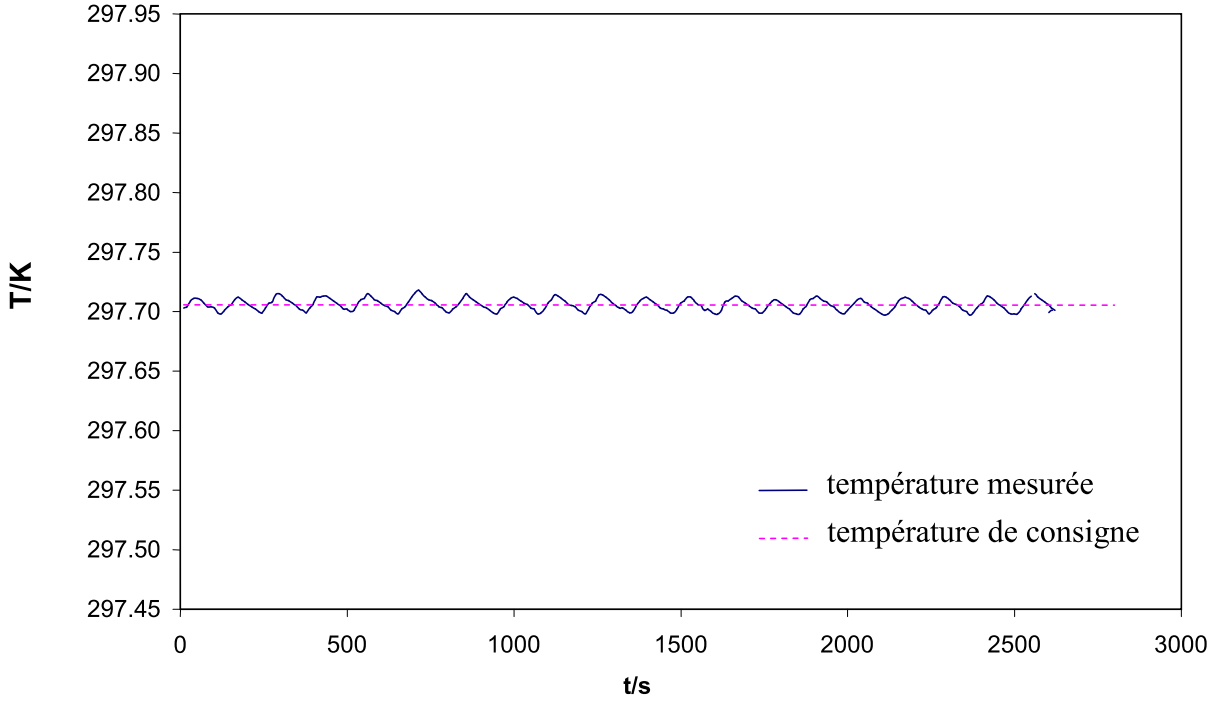


Figure 9 : test de stabilité de la température de l'eau dans la double enveloppe.

II-2-2-3 Système d'allumage

Pour le système d'allumage nous avons équipé l'appareil d'un condensateur d'une capacité C = 100 000 µF chargé à 35 V qui sert à porter à incandescence le fil de platine de 0,05 mm monté sur les électrodes dans la bombe et provoquer l'inflammation. L'énergie d'allumage est déduite de la chute de tension aux bornes du condensateur :

$$\Delta U_{ign} = \frac{1}{2} C\left(V_I^2 - V_F^2\right) \tag{93}$$

La tension aux bornes du condensateur avant (V_I) e après (V_F) la mise à feu étaient mesurées par un indicateur ITI 20 de l'AOIP.

L'inflammation est transmise à l'échantillon par un fil de coton, dont l'énergie de combustion ΔU_{fuse} doit être retranchée de l'énergie totale. Le coton utilisé a une formule élémentaire $CH_{1.774}O_{0.887}$ et une énergie massique de combustion égale à -6945 $J.g^{-1}$.

II-2-3 Etalonnage et validation

II-2-3-1 Déroulement des expériences

L'oxygène (99,9999 % molaire) a été acheté auprès d'Air Liquide. De l'eau distillée au laboratoire a été utilisée pour les mesures.

Les échantillons de l'ordre du gramme ont été pesés sur une balance ® AX205 DeltaRange Mettler Toledo (incertitude de ± 10µg). Les masses apparentes ont été corrigées en masses effectives en utilisant les masses volumiques mesurées avec un pycnomètre à gaz 1330 AccuPyc (Micromeritics). La masse volumique de l'air était déduite des relevés de température et de pression atmosphérique effectués journellement. Rappelons que l'erreur de pesée due à la masse d'air déplacée par le volume de l'échantillon est égale au rapport des masses volumiques :

$$m_{app} = m_{eff}\left(1 - \frac{\rho_{air}}{\rho_{éch}}\right) \tag{94}$$

Ce rapport peut atteindre 1/1000, ce qui conduirait à une erreur 100 fois supérieure à la précision des pesées.

Dans chaque expérience, 10 ml d'eau distillée ont été placés dans la bombe afin d'assurer une bonne homogénéisation de la solution sulfurique après la combustion. Le seau était rempli de (3770,0 ± 0,1) g d'eau distillée pesée sur une balance PB8001 Mettler-Toledo ayant une résolution de 10^{-1} g. La bombe était remplie avec de l'oxygène à la pression de 3,04 MPa et placée dans le seau. Après avoir inséré le seau dans le calorimètre, l'eau était chauffée à une température proche de 295.6 K par la résistance auxiliaire avant de commencer l'expérience.

La Figure 10 montre l'enregistrement de la température du seau calorimétrique lors d'une expérience de combustion. La période principale d'acquisition commence au moment de l'allumage et dure exactement 1200 secondes. Pour chaque expérience, la rotation de la bombe a été lancée 600 s après l'allumage et exactement 20 tours ont été effectués. Les températures ont été acquises pendant une période de 1200 secondes avant l'allumage (pré-période) et une autre période de 1200 secondes après la période principale (post-période). L'élévation de température adiabatique est calculée par le programme d'acquisition à la fin de chaque expérience selon la procédure décrite au paragraphe II-1-2-1.

L'acidité totale de la solution finale est titrée par de la soude 0,5 molaire et la teneur en acide nitrique est déduite en soustrayant la quantité d'acide sulfurique calculée en supposant une conversion totale du soufre en H_2SO_4. L'acide nitrique est formé par l'oxydation de l'azote présent dans l'atmosphère dans la bombe et qui est nécessaire pour catalyser l'oxydation complète du soufre. L'énergie de formation de l'acide nitrique en solution ΔU_{HNO3} a été obtenue à partir de valeurs tirées des Tables du National Bureau of Standards (Wagman et al. 1982) et soustraite de l'énergie mesurée, ainsi que l'énergie de combustion du fil de coton ΔU_{fuse} et l'énergie de mise à feu ΔU_{ign}.

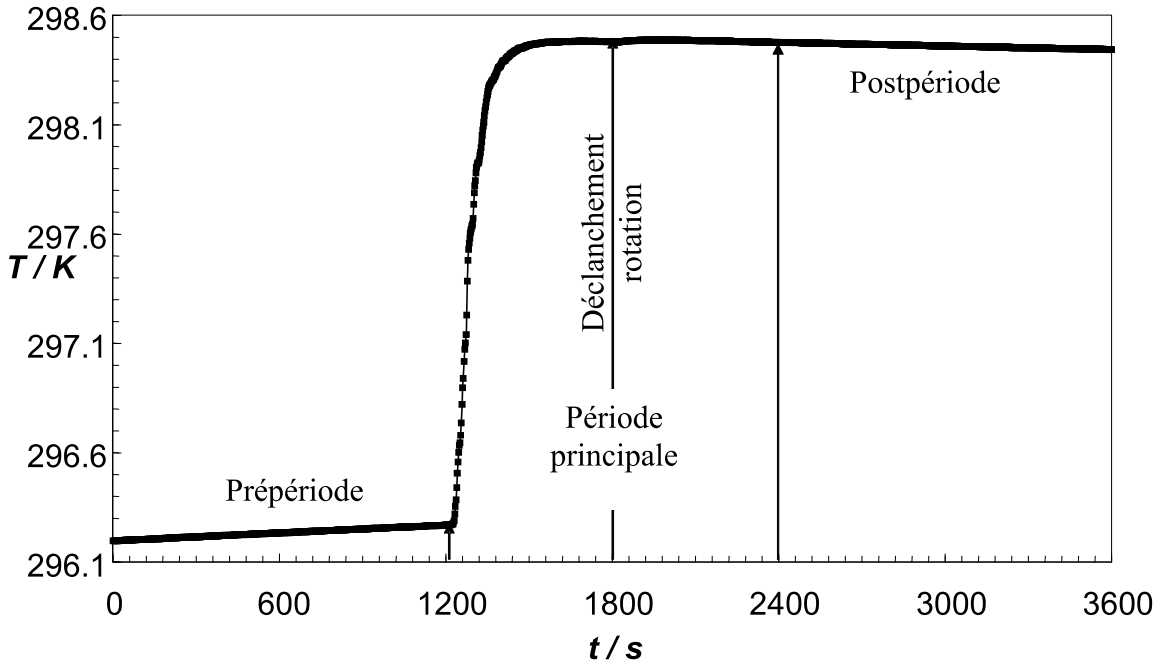


Figure 10 : enregistrement de la température lors d'une expérimentation.

II-2-3-2 Détermination de l'équivalent énergétique

Le calorimètre a été étalonné par la combustion de pastilles d'un gramme d'acide benzoïque standard (cf. formule développée dans le Tableau 10, section II-3) achetées auprès de Parr, ayant une énergie de combustion de (26434 ± 3) $J.g^{-1}$. Cette valeur est donnée pour des conditions expérimentales bien précises. Elle doit être corrigée pour tenir compte des conditions réelles en appliquant le facteur de correction *f* donné par Coops *et al.* (1956) :

$$f = 1 + 10^{-6}\left[20(P-30) + 42\left(\frac{m_{ab}}{V} - 3\right) + 30\left(\frac{m_w}{V} - 3\right) - 45(T_i - 298.15)\right] \qquad (95)$$

où P est la pression initiale dans la bombe en atmosphères, m_{ab} la masse d'acide benzoïque en grammes, V le volume de la bombe en litres, m_w la masse d'eau ajoutée en grammes et T_i la température initiale de la combustion.

Le Tableau 8 présente les résultats des 7 tests d'étalonnage réalisés. L'énergie standard de combustion de l'acide benzoïque est d'abord convertie en énergie de combustion isotherme à 298,15 K dans les conditions expérimentales réelles, en appliquant la correction ΔU_Σ calculée suivant la procédure donnée par Hubbard *et al.* (1956) et décrite au paragraphe II-1-2-3. Elle est ensuite ramenées aux conditions réelles de température initiale et finale de l'expérience en prenant en compte l'équivalent énergétique du contenu de la bombe dans l'état initial, ε_i et dans l'état final ε_f. ε_i comprend les capacités calorifiques des combustibles (acide benzoïque, coton), de l'eau ajoutée dans la bombe, de la coupelle de platine qui supporte l'échantillon et de l'oxygène comprimé. ε_f comprend les capacités calorifiques des produits de combustion, qu'ils se trouvent à l'état vapeur ou dissous dans l'eau, de l'eau de combustion qui s'ajoute à l'eau initiale, de la coupelle de platine et de l'oxygène résiduel.

Exp. N°	1	2	3	4	5	6	7
m_{ab}/g	1,04391	1,00035	0,99899	0,98891	1,00852	0,99479	1,03807
m_{fuse}/g	0,00232	0,00238	0,00256	0,00232	0,00271	0,00202	0,00270
T_i/K	295,7022	295,5580	295,6114	296,1476	295,6358	296,2449	295,7202
T_f/K	297,5852	297,3708	297,4193	297,9265	297,4582	298,0286	297,5930
ΔT_{ad}/K	1,8751	1,7968	1,7953	1,7758	1,8115	1,7861	1,8649
$\varepsilon_i/J.K^{-1}$	16,15	16,10	16,10	16,09	16,11	16,09	16,15
$\varepsilon_f/J.K^{-1}$	17,35	17,25	17,25	17,22	17,27	17,23	17,34
ΔU_{ign}/J	1,10	0,90	0,60	1,00	1,00	1,00	1,10
f	1,000900	1,000901	1,000898	1,000873	1,000898	1,000869	1,000898
ΔU_{HNO3}/J	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
ΔU_{fuse}/J	39,35	40,37	43,42	39,35	45,96	34,26	45,79
ΔU_{Σ}/J	21,96	20,94	20,92	20,69	21,14	20,81	21,83
ΔU_{exp}	27652,63	26500,67	26467,40	26196,23	26722,41	26346,77	27504,06
EE/J.K^{-1}	14746,89	14748,90	14742,85	14751,54	14751,46	14750,59	14748,43
$\langle EE \rangle$/J.K^{-1}	14748,67 ± 6,16						

m_{ab} : masse d'acide benzoïque ; m_{fuse} : masse de la mèche de coton ; T_i : température initiale ; T_f : température finale ; ΔT_{ad} : augmentation de température adiabatique ; ε_i : équivalent énergétique du contenu de l'état initial ; ε_f: équivalent énergétique du contenu de l'état final ; ΔU_{ign}: énergie d'allumage ; ΔU_{HNO3} : énergie de formation de l'acide nitrique ; ΔU_{fuse} : énergie de combustion de la mèche de coton ; ΔU_{Σ} : correction d'état standard ; f : facteur correctif de l'énergie de combustion de l'acide benzoïque (Coops *et al.* 1956) ; *EE*: équivalent énergétique.

Tableau 8 : tests d'étalonnage.

Le résultat moyen obtenu est (14748.7 ± 6.2) J.K^{-1}. L'incertitude correspond au double de l'écart type et représente 0.042 % de la valeur absolue. Ce résultat est très satisfaisant si on considère que l'incertitude sur la mesure de l'élévation de température adiabatique ΔT_{ad} est de ± 10^{-3} K, soit environ ± 0,05 % de la mesure.

II-2-3-3 Validation pour la mesure des énergies de combustion de dérivés soufrés

Pour valider la mesure des énergies de combustion de composés du soufre, nous avons réalisé des mesure sur un étalon recommandé pour cet usage (Sabbah et al. 1999) : le thiantrène. On trouvera la formule chimique développée du thianthrène dans le Tableau 10 de la section suivante. Le thianthrène acheté au National Institute of Standards and Technology a une pureté de 99,7% et une énergie certifiée de combustion de -(33480 ± 9) J.g $^{-1}$. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 9.

Exp. N°	1	2	3	4	5
$m_{thianthrene}$/g	0,98536	0,87512	0,69138	0,59142	0,96939
m_{fuse}/g	0,00286	0,00233	0,00284	0,00262	0,00276
T_i/K	296,2695	296,5169	296,1928	296,2602	296,2689
T_f/K	298,4764	298,4770	297,7701	297,6185	298,4437
ΔT_{ad}/K	2,2338	1,9836	1,5691	1,3429	2,1976
ε_i/J.K^{-1}	61,93	61,61	61,42	60,56	62,49
ε_f/J.K^{-1}	61,03	60,74	60,65	59,76	61,69
ΔU_{ign}/J	1,00	0,97	1,06	1,32	1,45
ΔU_{IBP}/J	-33082,63	-29376,13	-23237,33	-19886,30	-32546,59
ΔU_{HNO3}/J	48,49	39,48	48,16	44,43	46,80
ΔU_{fuse}/J	37,40	35,94	38,90	38,03	36,54
ΔU_{Σ}/J	20,59	18,59	13,48	12,38	20,55
$\Delta_c u°$/J.g^{-1}	-33466,26	-33460,69	-33464,65	-33464,31	-33467,13
$<\Delta_c u°>$/J.g^{-1}	-33465,11 ± 5,06				

$m_{thianthrene}$: masse de thianthrène ; m_{fuse} : masse de la mèche de coton ; T_i : température initiale ; T_f : température finale ; ΔT_{ad} : augmentation de température adiabatique ; ε_i : équivalent énergétique du contenu de l'état initial ; ε_f: équivalent énergétique du contenu de l'état final ; ΔU_{ign}: énergie d'allumage ; ΔU_{IBP} : énergie de combustion isotherme dans les conditions expérimentale, y compris l'énergie d'allumage ; ΔU_{HNO3} : énergie de formation de l'acide nitrique ; ΔU_{fuse} : énergie de combustion de la mèche de coton ; ΔU_{Σ} : correction d'état standard ; $\Delta_c u°$: énergie standard massique de combustion.

Tableau 9 : résultats obtenus pour l'énergie de combustion du thianthrène.

La variation d'énergie du système est donnée par le produit : $EE \cdot \Delta T_{ad}$. Cette énergie est d'abord convertie en une variation d'énergie interne isotherme à 298,15 K dans les conditions expérimentale ΔU_{IBP} en prenant en compte l'équivalent énergétique du contenu de la bombe dans l'état initial, ε_i et dans l'état final ε_f comme évoqué précédemment pour les étalonnages. ΔU_{IBP} tient compte également de l'énergie d'allumage ΔU_{ign}. L'énergie de combustion du coton ΔU_{fuse} et l'énergie de formation de l'acide nitrique ΔU_{HNO3} sont ensuite retranchées et la correction d'état standard ΔU_{Σ} est appliqué pour arriver à l'énergie standard massique de combustion de l'échantillon $\Delta_c u°$.

La valeur moyenne de –(33465 ± 5) J.g^{-1} est en accord avec la valeur de –(33468 ± 4) J.g^{-1} recommandée dans la littérature (Sabbah et al. 1999) et légèrement inférieure à celle donnée par le NIST. L'intervalle de confiance représente 0,015 % de la valeur moyenne, ce qui est bien meilleur que l'incertitude de mesure de l'élévation de température ΔT_{ad}.

II-3 Résultats

On trouvera dans le Tableau 10 les principales données sur les produits étudiés, y compris l'acide benzoïque utilisé pour la calibration et le thianthrène utilisé pour la validation.

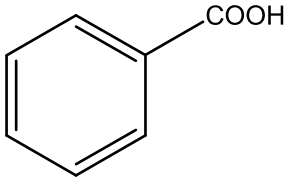
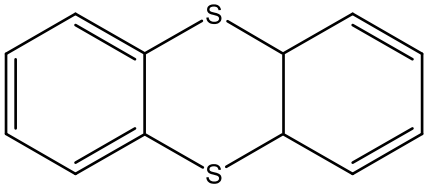
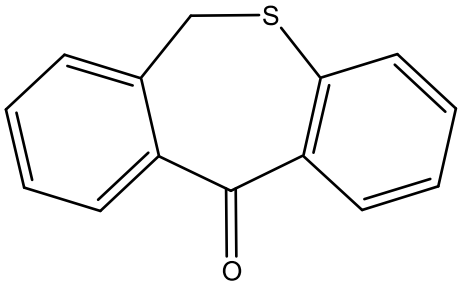
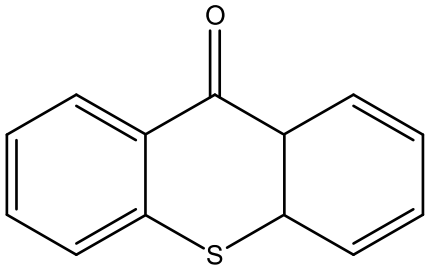
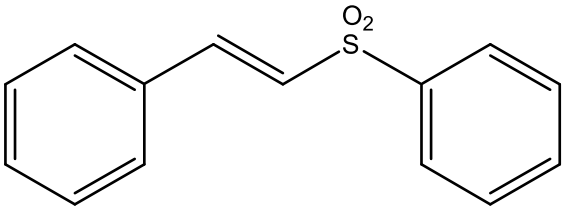
Composé **Formule brute / N° CAS** **Pureté / fournisseur**	**Formule développée**
Acide benzoïque C7H6O2 / 65-85-0 Standard calorimétrique / Parr	
Thianthrene C12H8S2 / 92-85-3 Standard calorimétrique / NIST	
Dibenzo[b,e]thiepin-11(6H)-one C14H10OS / 1531-77-7 98 % / Alfa Aesar	
Thioxanthone C13H8OS / 492-22-8 98,5 % / Fluka	
Phenyl-*trans*-styryl sulfone C14H12O2S / 5418-11-1 99 % / Sigma Aldrich	

Tableau 10 : produits utilisés pour les essais de combustion.

III-3-1 Mesures d'énergies internes standard de combustion

Plusieurs essais de combustion ont été répétés avec chaque composé. La manipulation de la bombe calorimétrique est délicate et il est fréquent que la combustion échoue, soit totalement, si l'inflammation n'est pas communiquée à l'échantillon pour une raison quelconque, soit partiellement, s'il reste des imbrûlés après combustion. La présence d'imbrûlés, en quantité si faible soit-elle, conduit à rejeter l'essai car il est impossible de donner une approximation raisonable de leur quantité ou de l'énergie de combustion correspondante. Pour ces raisons, le nombre d'essais réussis dépasse rarement ½.

Il est possible de limiter le risque de formation d'imbrûlés en ajoutant à l'échantillon un auxiliaire de combustion, tel qu'une huile de paraffine ou du polyéthylène, qui apporte une grande quantité d'énergie au système et facilite ainsi la combustion. Cela se fait au détriment de la précision car l'énergie mesurée ne représente plus alors qu'une faible part de l'énergie de combustion totale. Nous avons donc préféré ne pas recourrir à des auxiliaires de combustion.

III-3-1-1 Dibenzo[b,e]thiepin-11(6H)-one

Onze essais ont été menés à terme et ont donné une combustion totale de l'échantillon. Deux valeurs très discordantes ont été ignorées. Le Tableau 11 rassemble les résultats obtenus lors des 9 essais retenus. La valeur moyenne de l'énergie interne standard de combustion résultante est de (-7212,9 ± 32,0) kJ.mol^{-1}. L'intervalle d'incertitude donné est égal à deux fois l'écart type observé sur les 9 mesures. L'écart type, soit 16,0 kJ.mol^{-1}, correspond à 0,22 % de la moyenne des mesures.

Essai	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**11**
$m_{composé}$ / g	0,82277	0,75854	0,72361	0,72558	0,84437	0,72748	0,76836	0,70624	0,74343
m_{coton} / g	0,00265	0,00281	0,00291	0,00268	0,00287	0,00246	0,00269	0,00248	0,00282
ΔT_{ad} / K	1,8130	1,6701	1,5949	1,6029	1,8678	1,6049	1,6948	1,5609	1,6335
V_{NaOH} / ml	2,5	2,3	2,6	2,2	2,8	2,6	2,4	2,1	2,4
ΔU_{ign} / J	0,85	0,99	0,87	0,93	1,08	0,94	1,01	0,83	1,16
ΔU_{Σ} / J	450,40	415,81	419,64	398,08	475,85	421,26	425,45	385,23	414,59
$-\Delta_C U^0$	7210,39	7201,90	7201,43	7226,72	7234,19	7210,97	7215,07	7231,33	7184,53
kJ.mol^{-1}	Moyenne :			7212,9 ± 32,0					

Tableau 11 : résultats des essais de combustion de la dibenzo[b,e]thiepin-11(6H)-one.

III-3-1-2 Thioxanthone

Dans ce cas, on n'a pu mener à bien que 7 essais, parmi lesquels 3 on du être éliminés à cause d'une trop grande dispersion des résultats. Pour les 4 essais restants (cf. Tableau 12), on obtient une valeur moyenne d'énergie interne standard de combustion de (-6516,7 ± 20,8) kJ.mol^{-1}. L'écart type vaut ici 10,8 kJ.mol^{-1} et représente 0,16 % des mesures.

Essai	2	3	5	7
$m_{composé}$ / g	0,77416	0,5707	0,61124	0,69133
m_{coton} / g	0,00269	0,00239	0,00267	0,00299
ΔT_{ad} / K	1,6540	1,2145	1,3021	1,4731
V_{NaOH} / ml	3,5	2,3	2,5	2,5
ΔU_{ign} / J	1,07	1,07	0,85	0,96
ΔU_{Σ} / J	508,02	359,19	386,75	417,49
$-\Delta_C U^0$	6529,60	6505,65	6511,66	6519,72
kJ.mol^{-1}	Moyenne :	6516,7 ± 20,8		

Tableau 12 : résultats des essais de combustion de la thioxanthone.

III-3-1-3 Phenyl-trans-styryl sulfone

7 essais ont abouti à une combustion totale et 6 valeurs cohérentes d'énergie standard de combustion ont pu être obtenues. Le Tableau 13 rassemble les résultats : l'énergie moyenne de combustion vaut (-7411,0 ± 36,8) kJ.mol^{-1}. L'écart type de 18,4 kJ.mol^{-1} représente 0,25 % de la moyenne des mesures.

Essai	1	2	4	5	6	7
$m_{composé}$ / g	0,58635	0,5946	0,7491	0,99305	0,74027	0,77423
m_{coton} / g	0,00337	0,00216	0,00243	0,00238	0,00288	0,0027
ΔT_{ad} / K	0,023184	0,029505	0,009777	0,005147	0,001152	0,002052
V_{NaOH} / ml	2,2	2,1	3,1	3,7	2,8	2,7
ΔU_{ign} / J	1,09	1,07	1,14	1,21	1,10	1,25
ΔU_{Σ} / J	367,47	365,17	484,81	617,85	463,87	472,42
$-\Delta_C U^0$	7413,08	7409,26	7397,69	7397,90	7446,41	7401,82
kJ.mol^{-1}	Moyenne :	7411,0 ± 36,8				

Tableau 13 : résultats des essais de combustion de la phenyl-*trans*-styryl sulfone.

III-3-2 Calcul des enthalpies standard de combustion et de formation

La réaction considérée après application des corrections d'état standard est la combustion idéale isotherme à 298,15 K :

$$C_aH_bO_cS_d\ (cr) + (a + b/4 - c/2 + 3d/2)\ O_2\ (g) + (nd - b/2 + d)\ H_2O\ (l) \rightarrow a CO_2\ (g) + d(H_2SO_4.nH_2O)\ (l)$$

La dilution de référence pour la solution sulfurique finale correspond par convention à 115 moles d'eau pour 1 mole d'acide (n = 115). Les gaz étant des gaz parfaits dans l'état standard, l'enthalpie standard de combustion se déduit de l'énergie interne standard de combustion par la relation :

$$\Delta_c H^0_{298,15K} = \Delta_c U^0_{298,15K} + \Delta_c (PV)_{298,15K} = \Delta_c U^0_{298,15K} + 298{,}15 \cdot R \cdot \Delta_c n_G \qquad (96)$$

$\Delta_c n_G$ représente la variation du nombre de moles de gaz au cours de la combustion idéale, soit : $\Delta_c n_G = -b/4 + c/2 - 3d/2$. On néglige la variation de volume des phases condensées par rapport à celle de la phase gaz.

L'enthalpie standard de formation s'obtient en application du premier principe de la thermodynamique par la relation :

$$\Delta_f H^0_{298,15K} = a\Delta_f H^0_{298,15K}(\mathrm{CO_2}) + d\Delta_f H^0_{298,15K}(\mathrm{H_2SO_4}.n\mathrm{H_2O}) + (b/2 - d)\Delta_f H^0_{298,15K}(\mathrm{H_2O}) - \Delta_c H^0_{298,15K} \quad (97)$$

Les enthalpies standard de formation des espèces CO_2 (g) ($\Delta_f H^0$ = -393,509 kJ.mol^{-1}), H_2O (l) ($\Delta_f H^0$ = -285,830 kJ.mol^{-1}) et de l'acide sulfurique en solution dans 115 H_2O ($\Delta_f H^0$ = -887,811 kJ.mol^{-1}), proviennent des Tables du National Bureau of Standards (Wagman et al. 1982). Les enthalpies standard de combustion et de formation calculées pour les trois composés testés sont reportées dans le Tableau 14.

Composé	**Formule brute**	**$\Delta_C U^0$ kJ.mol^{-1}**	**$\Delta_C n_G$**	**$\Delta_C H^0$ kJ.mol^{-1}**	**$\Delta_f H^0$ kJ.mol^{-1}**
Dibenzo[b,e]thiepin-11(6H)-one	$C_{14}H_{10}OS$	-7212,9 ± 32,0	-3,5	-7221,6 ± 32,0	-604,5 ± 32,0
Thioxanthone	$C_{13}H_8OS$	-6516,7 ± 20,8	-3	-6524,1 ± 20,8	-622,6 ± 20,8
Phenyl-*trans*-styryl sulfone	$C_{14}H_{12}O_2S$	-7411,0 ± 36,8	-3,5	-7419,7 ± 36,8	-692,2 ± 36,8

Tableau 14 : enthalpies standard de combustion et de formation des composés étudiés.

Comme on le verra dans les chapitres suivants, le travail sur les méthodes prédictives à porté sur les dérivés liquides à température ambiante, pour lesquels on a pu rassembler un nombre conséquent de données de référence. Il ne nous a pas été possible, pour des raisons de temps, de mettre au point un protocole opératoire pour la combustion des liquides, plus complexe car il faut enfermer l'échantillon dans un récipient combustible étanche pour éviter toute vaporisation. Pour ces raisons, nos mesures ne pourront être intégrées à la base de données qui servira au développement des modèles de calcul.

Cependant, le travail réalisé permettra de développer dans le futur des mesures sur les composés du soufre, mais aussi des halogènes et d'autres éléments qui ne sont pas accessibles aux équipements calorimétriques standard.

Références bibliographiques du chapitre II

Coops, J., Jessup, R. S., van Ness, K., (1956) “Calibration of calorimeters for reaction in a bomb at constant volume”. Rossini, F. D., éditeur. Experimental Thermochemistry, Vol. 1. Interscience, New York. pp. 27-58.

Cox, J.D. (1963) “The Calorimetry of combustion and related reactions: organic compounds”. Symposium on Thermodynamics and Thermochemistry. Lund, Suède, 18-23 juillet 1963.

Cox, J. D., Gundry, H. A., Harrop, D., Head, A.J. (1969) "Thermodynamic properties of fluorine compounds 9. Enthalpies of formation of some compounds containing the pentafluorophenyl group." J. Chem. Thermodynamics 1(1): 77-87.

Ducros, M., Tachoire, H., (1979). "Calorimétrie de combustion à volume constant dans l’oxygène". Clechet, P., Ducros, M., Tachoire, H., éditeurs. Cahiers de thermodynamique chimique, Tome I. Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, Paris. pp. 55-96.

Ellaite, M., Dalmazzone, D. (2009). “Modernization and validation of an isoperibol rotating bomb calorimeter for the measurement of energies of combustion of sulphur compounds.” Journal of Thermal Analysis and Calorimetry In Press. DOI: 10.1007/s10973-009-0555-9.

Good, W. D., Scott, D. W., Waddington, G. (1956). "Combustion Calorimetry of Organic Fluorine Compounds by a Rotating-Bomb Method" J. Phys. Chem 60(8): 1080-1089.

Gundry, H. A. and A. J. Head (1978). "Thermodynamic properties of aliphatic halogen compounds 4. The enthalpy of combustion of 1,1,1,2-tetrachloroethane." J. Chem. Thermodynamics 10(2): 195-200.

Head J., Good W. D. (1979) “Combustion of liquid/solid organic compounds with non-metallic hetero-atoms”. Sunner, S. et Månsson, M., editeurs. Combustion Calorimetry. Vol. 1. Pergamon Press, Oxford ; Chapitre 9.

Hu, A. T. and G. C. Skinke (1969). "Combustion calorimetry of some chlorinated organic compounds." J. Chem. Thermodynamics 1(6): 507-513.

Hu, A. T., Sinke, G. C., Mintz, M. J., (1972). "The enthalpy of formation of 1,1,1-trichloroethane from enthalpy of combustion and equilibrium studies." J. Chem. Thermodynamics 4(2): 239-245.

Hubbard, W. N., Katz, C., Waddington, G. (1954). "A Rotating Combustion Bomb for Precision Calorimetry. Heats of Combustion of Some Sulfur- Containing Compounds." J. Phys. Chem 58(2): 142-152.

Hubbard, W. N., Scott, D. W., Waddington, G. (1954). "Reduction to Standard States (at 25°) of Bomb Calorimetric Data for Compounds of Carbon, Hydrogen, Oxygen and Sulfur." J. Phys. Chem 58(2): 152-162.

Hubbard, W.N., Scott, D.W., Waddington, G. (1956) “Standard states and corrections for combustions in a bomb at constant volume”. Rossini, F.D., éditeur. Experimental Thermochemistry. Vol. 1. Interscience, New York. pp. 75-128.

Månsson, M. (1969). "Non-bonded oxygen-oxygen interactions in straight-chain compounds." J. Chem. Thermodynamics 1(2): 141-151.

Månsson, M., B. Ringner, Sunner, S., (1971). "The enthalpies of combustion and formation of some simple chloroalkanes and chloroalkenes 1,1,1-Trichloroethane and 1,1-dichloroethene." J. Chem. Thermodynamics 3(4): 547-551.

Ribeiro da Silva, M. A. V., Monte, M. J. S., Matos, M. A. R. (1989a). "Enthalpies of combustion, vapour pressures, and enthalpies of sublimation of 8-hydroxyquinoline, 5-nitro- 8-hydroxyquinoline, and 2-methyl-8-hydroxyquinoline." J. Chem. Thermodynamics 21(2): 159-166.

Ribeiro da Silva, M. D. M. C., Souza, P., Pilcher, G. (1989b). "Enthalpies of combustion of thiobenzamide, N, N-dimethylthiobenzamide, and N, N-diethylthiobenzamide." J. Chem. Thermodynamics 21(2): 173-178.

Ribeiro da Silva, M. A. V., Lobo Ferreira, A. I. M. C., Moreno, A. R. G. (2009a). "Experimental and computational thermochemical study of the dichloronitrobenzene isomers." J. Chem. Thermodynamics 41: 904–910.

Ribeiro da Silva, M. A. V., Santos A. F. L. O. M. (2009b). "Calorimetric study of methyl and ethyl 2-thiophenecarboxylates and ethyl 2- and 3-thiopheneacetates." J. Chem. Thermodynamics 41(8): 926–931.

Ribeiro da Silva, M. A. V., Lobo Ferreira, A. I. M. C., Cabral J. I. T. A., Santos A. F. L. O. M., Moreno A. R. G., Galvão, T. L. P., Rocha, I. M., Fernandes, P. M. V., Salgueiro, S. Q., de Moura, V. A. F., Oliveira, I. M. S. C., Cotelo, P. C., Ribeiro, M. R. A. (2009c). "Experimental and computational thermochemical study of the tri-, tetra-, and pentachloronitrobenzene isomers." J. Chem. Thermodynamics 41(9): 984-991.

Ribeiro da Silva, M. A. V., Lobo, F. A. I. M. C. (2009d). "Experimental standard molar enthalpies of formation of some methylbenzenediol isomers." J. Chem. Thermodynamics 41: 1096–1103.

Roux, M. V., Dávalos, J. Z., Jiménez, P., Flores, H., Saiz, J.-L., Abboud, J.-L. M., Juaristi, E. (1999a). "Structural effects on the thermochemical properties of sulfur compounds: I. Enthalpy of combustion, vapour pressures, enthalpy of sublimation, and standard molar enthalpy of formation in the gaseous phase of 1,3- dithiane." J. Chem. Thermodynamics 31: 635–646.

Roux, M. V., Jiménez, P., Dávalos, J. Z., Notario, R., Abboud, J.-L. M. (1999b). "Thermochemistry of neutral and protonated 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-thione (thiocamphor)." J. Chem. Thermodynamics 31: 1457–1467.

Roux, M. V., Temprado, M., Jiménez, P., Dávalos, J. Z., Notario, R., Guzmán-Mejía, R., Juaristi, E. (2003). "Calorimetric and Computational Study of Thiacyclohexane 1-Oxide and Thiacyclohexane 1,1- Dioxide (Thiane Sulfoxide and Thiane Sulfone). Enthalpies of Formation and the Energy of the S=O Bond." J. Org. Chem. 68(5): 1762-1770.

Roux, M. V., Temprado, M., Jiménez, P., Notario, R., Guzmán-Mejía, R., Juaristi, E. (2004a). "Calorimetric and Computational Study of 1,3- Dithiacyclohexane 1,1-Dioxide (1,3-Dithiane Sulfone)." J. Org. Chem. 69: 1670-1675.

Roux, M. V., Temprado, M., Jiménez, P., Dávalos, J. Z., Notario, Martín-Valcárcel, G., Garrido, L.R., Guzmán-Mejía, R., Juaristi, E. (2004b). "Thermochemistry of 1,3-Dithiacyclohexane 1-Oxide (1,3-Dithiane Sulfoxide): Calorimetric and Computational Study." J. Org. Chem. 69: 5454-5459.

Roux, M. V., Temprado, M., Jimenez, P., Foces-Foces, C., Notario, R., Verevkin, S. P., Liebman, J. F., (2006a). "Thermochemistry of 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid." J. Phys. Chem 110(45): 12477-12483.

Roux, M. V., Temprado, M., Jimenez, P., Notario, R., Guzman-Mejia, R., Juaristi, E., (2006b). "Calorimetric and Computational Study of 1,4- Dithiacyclohexane 1,1-Dioxide (1,4-Dithiane Sulfone)." J. Org. Chem. 71(7): 2581-2586.

Roux, M. V., Temprado, M., Notario, R., Chickos, J. S., Da Silva M. A., (2007a). "Experimental and Computational Thermochemical Study of 2- and 3-Thiopheneacetic Acid Methyl Esters." J. Phys. Chem. A 111(24): 5280-5286.

Roux, M. V., Temprado, M., Jimenez, P., Notario, R., Chickos, J. S., Da Silva, M. A., (2007b). "Thermochemistry of 2- and 3-Acetylthiophenes: Calorimetric and Computational Study." J. Phys. Chem. A 111(43): 11084 11092.

Roux, M. V., M. Temprado, Jimenez, P., Notario, R., Guzman-Mejia, R. Juaristi, E. (2007c). "Calorimetric and Computational Study of 1,3-and 1,4-Oxathiane Sulfones." J. Org. Chem. 72(4): 1143-1147.

Sabbah, R., An Xu-Wu, Chickos, J. S., Planas Leitão, M. L., Roux, M. V., Torres, L. A. (1999). "Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis." Thermochimica Acta 331(2): 93–204.

Skinner, H. A. (1962). Experimental thermochemistry Volume II. New York, John Wiley & Sons.

Skinner, H. A. (1979). “Combustion calorimetry of organometallic compounds”. Dans : Sunner, S. et Månsson, M., editeurs. Combustion Calorimetry. Vol. 1. Oxford: Pergamon Press; Chapitre 11.

Sunner, S., (1979). “Basic principles of combustion calorimetry”. Sunner, S. et Månsson, M., éditeurs. Experimental Chemical Thermodynamics. Vol. 1. Pergamon Press, Oxford. Chapitre 2.Washburn, E. W. (1933). "Standard States for Bomb Calorimetry" J. Res. Nat. Bur. Stand. 10: 525-528.

Temprado, M., Roux, M. V., Jimenez, P., Foces-Foces, C., Notario, R., (2008). "Thermochemistry of 2- and 3-Thiopheneacetic Acids: Calorimetric and Computational Study." J. Phys. Chem. A 112(41): 10378–10385.

Waddington, G., Sunner, S., Hubbard, W. N. (1956) “Combustion in a bomb of organic sulphur compounds”. Rossini, F. D., éditeur. Experimental Thermochemistry. Vol. 1. Interscience, New York. pp. 149-179.

Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., Nuttall, R. L., (1982). "The NBS tables of chemical thermodynamic properties." J. Phys. Chem. Ref. Data 11: Supplement N°2.

Chapitre III - Extension de la méthode de Benson au calcul des enthalpies de formation des dérivés soufrés à l'état liquide

Ce chapitre présente les extensions que nous avons apportées à la méthode des contributions de groupes de Benson pour la prédiction des enthalpies standard de formation des composés du soufre dans l'état liquide. Pour cela deux approches sont possibles. L'approche indirecte consiste à prédire dans un premier temps les enthalpies de formation dans l'état gazeux en utilisant les contributions de groupes établies par Benson, puis à retrancher l'enthalpie de vaporisation obtenue par l'une ou l'autre des méthodes décrites au premier chapitre. La méthode directe consiste à déterminer des contributions de groupes de Benson à l'enthalpie de formation à l'état liquide. C'est cette seconde approche que nous présentons ici.

III-1 Obtention des groupes de Benson

III-1-1 Constitution de la base de données

Nous avons choisi d'étudier un ensemble de molécules constituées des éléments C, H, O et S. La banque de données constituée comporte 418 molécules $C_xH_yO_zS_t$ représentant une large gamme de familles chimiques comme le montre le Tableau 15.

Nombre de composés	Formule brute	% par rapport au total
164	C_xH_yS	39%
69	$C_xH_yS_2$	17%
58	C_xH_yOS	14%
44	$C_xH_yO_2S$	11%
41	$C_xH_yO_3S$	10%
42	$C_xH_yO_4S$	10%
418	**$C_xH_yO_zS_t$**	**100%**

Tableau 15 : répartition des différents composés $C_xH_yO_zS_t$ de la banque de données.

400 molécules de cette banque de donnée ont servi à la détermination des contributions de groupes. Les 18 restantes seront utilisées pour valider la méthode et tester son caractère prédictif. Ces 18 molécules de validation ont été choisies en respectant la répartition statistique du Tableau 15. On y retrouve par exemple un groupe de 7 composés de formule brute C_xH_yS (soit environ 39 % de l'échantillon) représentant de manière fidèle les différentes familles chimiques de la population totale. On a obtenu l'échantillon de validation en procédant de même pour les autres groupes de composés.

L'ensemble des 400 composés utilisés pour la détermination des contributions de groupe par optimisation sont reportées dans l'annexe 1. Les valeurs de l'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298 K, de ces composés ont été tirées de la base de données du National Institut of Standards and Technology (NIST 2004).

III-1-2 Calcul des groupes

Chaque molécule a été découpée en groupe de Benson selon les règles que nous avons vues dans le paragraphe I-2-3.

Plusieurs corrections liées à la structure ont été ajoutées. Le premier type des corrections et lié aux interactions gauches qui résultent des interactions stériques entre deux groupements en position 1-4 (Benson 1976). On a différencié plusieurs types d'interactions gauches selon les groupements concernés : gauche C-C, gauche C-S, gauche C-O et gauche S-O. Le Tableau 16 montre un exemple de molécule contenant deux types d'intéractions gauches.

Une correction de structure a été ajoutée afin de représenter l'interaction entre les groupements en position 'cis' par rapport à une double liaison.

La présence de cycles dans la structure chimique du composé entraîne une correction qui dépend du nombre de maillons du cycle (C3, C4, C5, C6, et C7). Afin de différencier entre les cycles qui contiennent une double liaison et des cycles simples nous avons considéré une correction liée à la présence de double liaison au sein d'un cycle, que nous avons appelée « insaturation » et qui vient s'ajouter à celle du cycle.

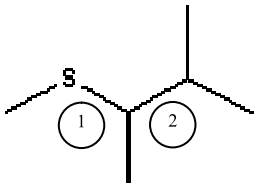
Composé	**Groupes et corrections de structure**
CAS : 53897511 3,4-dimethyl-2-thiapentane Formule brute : $C_6H_{14}S$  	3 C-(C)(H)$_3$ 1 C-(C)$_3$(H) 1 C-(H)$_3$(S) 1 C-(C)$_2$(H)(S) 1 S-(C)$_2$ 2 corrections gauches C-C 1 correction gauche C-S

Tableau 16 : exemple de découpage d'une molécule (3,4-dimethyl-2-thiapentane) en groupes de Benson.

On a déterminé les contributions à l'enthalpie standard de formation en phase liquide des 53 groupes listés dans le Tableau 17 et des 11 corrections de structure regroupées dans le

Tableau 18. Les valeurs obtenues sont celles qui minimisent la fonction objectif *F*, égale à la somme des carrés des écarts entre les valeurs des enthalpies standards de formation en phase liquide à 298 K tirées de la littérature et celles calculées par la méthode d'estimation :

$$F = \sum_{i=1}^{400} \left(\Delta_f H^0_{Liq}(litt.)_i - \Delta_f H^0_{Liq}(est.)_i \right)^2 \tag{98}$$

Groupes	**Contributions kJ.mol^{-1}**	**Groupes**	**Contributions kJ.mol^{-1}**
C-(C)(H)3	-47,43	C-(C)(H)2(SO_2)	-33,37
C-(C)2(H)2	-25,52	C-(C)2(H)(SO_2)	-21,24
C-(C)3(H)	-10,97	C-(C)3(SO_2)	-16,58
C-(C)4	-0,57	CO-(C)(S)	-51,74
C-(Cd)(H)3	-59,86	Cd-(H)2	18,22
C-(C)(Cd)(H)2	-28,06	Cd-(H)(S)	41,16
C-(C)2(Cd)(H)	-14,04	Cd-(H)(SO_2)	36,89
C-(Cd)(H)2(SO_2)	-41,30	Cd-(C)(SO_2)	58,18
C-(CO)(H)3	-51,74	Cd-(C)(H)	41,47
C-(H)3(O)	-63,77	Cd-(C)2	73,38
C-(C)(H)2(O)	-54,73	Cd-(C)(Cd)	18,53
C-(C)2(H)(O)	-48,33	Cd-(C)(S)	65,85
C-(C)3(O)	-42,26	Cd-(Cd)(H)	-5,57
C-(H)3(S)	-83,82	O-(C)(SO)	-53,09
C-(C)(H)2(S)	-64,23	O-(C)(SO_2)	-30,63
C-(C)2(H)(S)	-50,20	S-(C)(H)	38,05
C-(C)3(S)	-35,81	S-(C)2	103,72
C-(C)(H)(S)2	-86,47	S-(C)(S)	51,66
C-(H)2(S)2	-101,89	S-(CO)(C)	-51,74
C-(C)2(S)2	-73,26	S-(Cd)(C)	94,15
C-(Cd)(H)2(S)	-60,93	S-(Cd)2	6,50
C-(C)(Cd)(H)(S)	-24,01	SO-(C)2	-125,20
C-(H)3(SO)	-39,84	SO-(O)2	-25,84
C-(C)(H)2(SO)	-29,35	SO_2-(C)2	-352,06
C-(C)2(H)(SO)	-15,42	SO_2-(O)2	-14,88
C-(C)3(SO)	-10,92	SO_2-(C)(Cd)	-334,38
C-(H)3(SO_2)	-42,72		

Tableau 17 : nouvelles contributions de groupe de Benson pour le calcul de l'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298 K pour les composés $C_xH_yO_zS_t$.

Groupes	Contributions kJ.mol^{-1}
C3	66,45
C4	75,35
C5	5,93
C7	13,84
C6	-4,73
insaturation	-3,31
gauche C-C	2,14
gauche C-S	1,46
gauche C-O	1,03
gauche S-O	-132,72
cis	5,96

Tableau 18 : corrections de structures pour le calcul de l'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298 K pour les composés $C_xH_yO_zS_t$ par la méthode de Benson.

Les résultats complets des estimations obtenues grâce à ces valeurs de contributions ainsi que les écarts par rapport aux valeurs de la littérature sont reportées à l'Annexe 2. On trouvera dans la section suivante une analyse de ces résultats, qui seront ensuite comparés à ceux d'une méthode existante basée sur une approche similaire.

III-2 Analyse des résultats d'estimation

III-2-1 Représentation des valeurs de la base de données

On s'intéresse dans un premier temps aux résultats obtenus sur les 400 composés ayant servi à établir les contributions. Dans ce qui suit, on donne une analyse statistique de ces résultats et on examine plus particulièrement les cas pour lesquels la méthode donne les plus mauvaises estimations.

III-2-1-1 Résultat global

Le Tableau 19 résume les résultats d'estimation. La représentation des écarts pour l'ensemble des 400 composés de la banque de données est donnée par la Figure 11.

Ecart type / $kJ.mol^{-1}$	2,47
Ecart minimal / $kJ.mol^{-1}$	-20,11
Ecart maximal / $kJ.mol^{-1}$	20,12

Tableau 19 : résultats de l'optimisation sur les 400 composés.

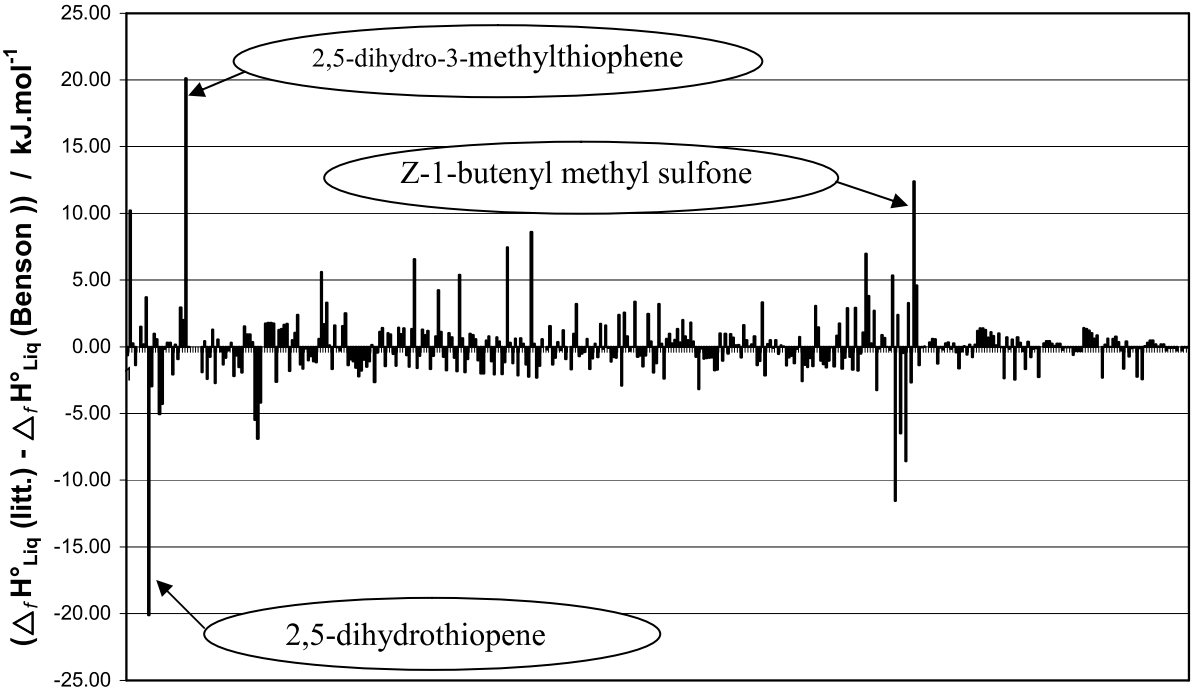


Figure 11 : écarts entre enthalpies standard de formation en phase liquide à 298 K calculées par la méthode de Benson et celles de la littérature pour les 400 molécules $C_xH_yO_zS_t$ utilisées pour l'optimisation.

On notera que, les enthalpies de formation étant exprimées par rapport à un état de référence, seuls les écarts absolus sont pertinents. L'estimation a donné un écart inférieur ou égal à 2 kJ.mol^{-1}, en valeur absolue, pour 83 % des molécules étudiées. Pour 12,75 % des molécules cet écart absolu est compris entre 2 et 5 kJ.mol^{-1}. Pour 3 % des composés il est compris entre 5 et 10 kJ.mol^{-1}.

III-2-1-2 Cas particuliers

Pour 5 molécules (1,25% de la population), on obtient un écart absolu d'estimation supérieur à 10 kJ.mol^{-1}. Les composés correspondants sont présentés dans le Tableau 20. On y trouve en majorité des composés contenant une double liaison et/ou un cycle. Ces résultats ne mettent pas en évidence de biais systématique. Au contraire, des molécules de structures voisines présentent des écarts importants aussi bien dans le sens de la sous-estimation que dans celui de la surestimation. Dans le cas des dérivés proches du thiophène, on notera que la base de données contient un grand nombre de composés de structure proche pour lesquels l'écart d'estimation est très faible (cf. Annexe 2), tandis que pour d'autres (2- et 3-ethylthiophène) on observe des écarts intermédiaires (-5,48 et -6,89 kJ.mol^{-1} respectivement).

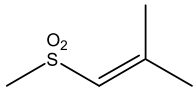
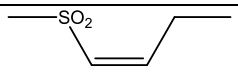
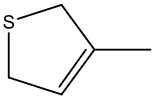
Composé	**Formule chimique**	**$\Delta_f H^0$ (litt.) kJ.mol^{-1}**	**$\Delta_f H^0$ (est.) kJ.mol^{-1}**	**Ecart kJ.mol^{-1}**
thiacyclopropane C2H4S		51,92	41,71	10,21
2-methyl-1-methylsulfonyl-1-propene C5H10O2S		-401,40	-389,86	-11,55
(Z) 1-butenyl methyl sulfone C5H10O2S		-359,20	-371,59	12,40
2,5-dihydrothiopene C4H6S		47,32	67,43	-20,10
2,5-dihydro-3-methylthiophene C5H8S		59,60	39,48	20,12

Tableau 20 : composés pour lesquels l'écart de d'estimation des enthalpies standard de formation en phase liquide est supérieure à 10 kJ.mol^{-1}.

III-2-2 Prédiction des valeurs pour l'échantillon de test

Le Tableau 21 rassemble les prédictions obtenues pour les 18 molécules constituant notre échantillon de test. L'analyse de ces résultats présentée dans le Tableau 22 montre que, sur l'ensemble des 18 composés, l'écart moyen vaut -1 kJ.mol^{-1} et l'écart type près de 9 kJ.mol^{-1}. Cette valeur assez élevée est due à un écart très important, voisin de -34 kJ.mol^{-1}, observé pour le 2,3-dihydrothiophene. Cela confirme les observations faites précédemment sur la difficulté de représenter correctement les enthalpies de formation de certains dérivés appartenant à cette famille.

Composé	Formule chimique	$\Delta_f H^0$ (litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0$ (est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
methyl-thiirane C3H6S		11,59	8,31	3,28
1-propanethiol C3H8S		-99,54	-99,13	-0,41
2,3-dihydrothiophene C4H6S		53,26	87,10	-33,84
3-methyl-2-thiabutane C4H10S		-124,39	-123,70	-0,69
2,3-dihydro-5-methylthiophene C5H8S		60,90	51,92	8,98
3-methyl-2-butanethiol C5H12S		-158,50	-161,14	2,64
3,3-dimethylthiacyclopentane C6H12S		-136,10	-139,75	3,65
1,3-butanedithiol C4H10S2		-108,20	-109,15	0,95
2-methyl-3,4-dithiahexane C5H12S2		-150,70	-151,94	1,24
3-methyl-1,2-butanedithiol C5H12S2		-136,10	-137,76	1,66
sec-butyl ethanethioate C6H12OS		-322,80	-322,22	-0,58
diisopropyl sulfoxide C6H14OS		-340,60	-339,93	-0,67
allyl methyl sulfone C4H8O2S		-371,10	-373,49	2,39
diethyl sulfone C4H10O2S		-515,20	-507,83	-7,37
diisopropyl sulfite C6H14O3S		-681,90	-681,77	-0,13
dipentyl sulfite C10H22O3S		-755,20	-754,88	-0,32
diisopropyl sulfate C6H14O4S		-891,40	-891,32	-0,08
dipropyl sulfate C6H14O4S		-861,60	-862,35	0,75

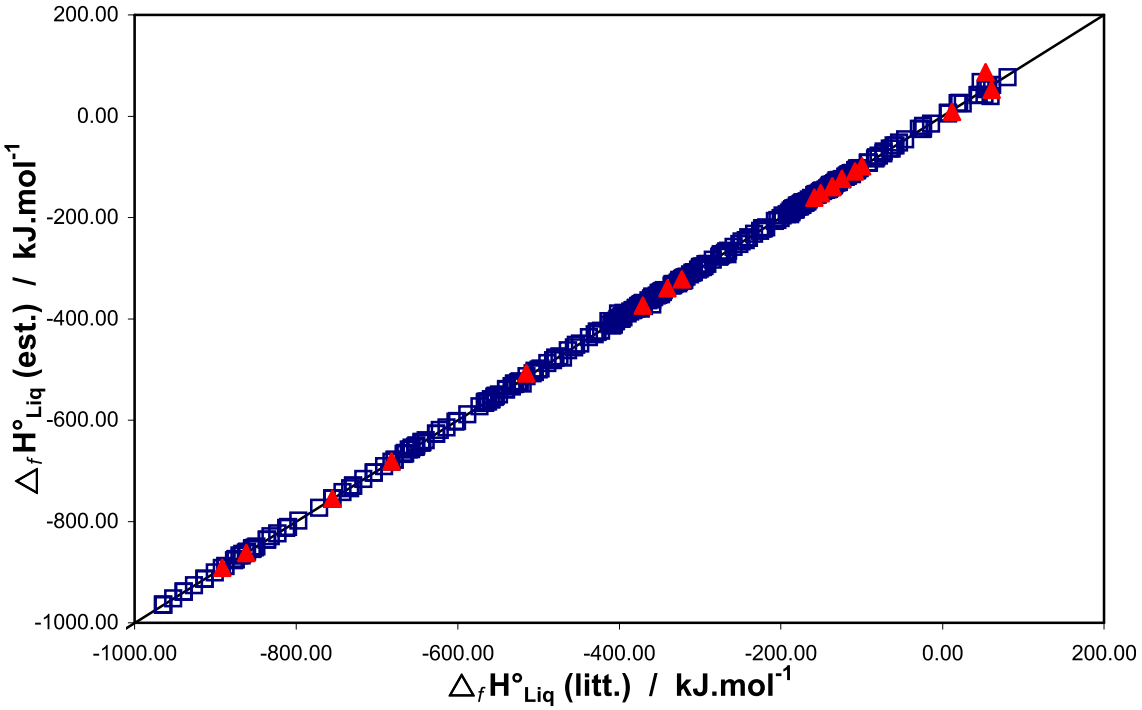
Tableau 21 : prédictions des enthalpies standard de formation en phase liquide à 298 K réalisées à l'aide des contributions de groupes de Benson pour les 18 composés $C_xH_yO_zS_t$ de l'échantillon de validation

En retirant ce composé de l'échantillon de test, on obtient, pour 17 composés sur 18, des écarts qui s'étendent de -7 kJ.mol^{-1} à +9 kJ.mol^{-1} pour un écart type de l'ordre de 3 kJ.mol^{-1}, ce qui est proche du résultat observé avec les 400 molécules de référence.

Echantillon	**18**	**17**
Ecart type / kJ.mol^{-1}	8,76	3,21
Ecart minimal / kJ.mol^{-1}	-33,85	-7,37
Ecart maximal / kJ.mol^{-1}	+8,96	+8,96

Tableau 22 : statistique sur les résultats d'estimation obtenus avec l'échantillon de validation (18 : échantillon complet, 17 : échantillon sans le 2,3-dihydrothiophene).

La Figure 12 donne une illustration de la qualité des estimations d'enthalpie standard de formation par la méthode de Benson que ce soit en représentation, pour les composés utilisés pour l'optimisation, ou en prédiction, pour les 18 composés de l'échantillon de validation.



□ : 400 molécules utilisées pour l'optimisation. ▲ : 18 molécules utilisées pour la validation.

Figure 12 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase liquide à 298 K obtenues par la méthode de Benson (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abcisses).

III-3 Comparaison avec une méthode analogue

Dans cette partie nous comparons les prédiction obtenues par les contributions de groupe que nous avons déterminées avec celles obtenues par la méthode de Dolmaski et Hearing (1993).

Groupes	**Contributions kJ.mol^{-1}**	**Groupes**	**Contributions kJ.mol^{-1}**
C-(C)(H)3	-47,61	CO-(C)(S)	-152,76
C-(C)2(H)2	-25,73	Cd-(H)2	21,75
C-(C)3(H)	-4,77	Cd-(H)(S)	31,05
C-(C)4	17,99	Cd-(H)(SO_2)	n. d.
C-(Cd)(H)3	-47,61	Cd-(C)(SO_2)	n. d.
C-(C)(Cd)(H)2	-25,73	Cd-(C)(H)	31,05
C-(C)2(Cd)(H)	-5,02	Cd-(C)2	31,16
C-(Cd)(H)2(SO_2)	-49,05	Cd-(C)(Cd)	30,42
C-(CO)(H)3	-47,61	Cd-(C)(S)	n. d.
C-(H)3(O)	-47,61	Cd-(Cd)(H)	22,18
C-(C)(H)2(O)	-35,80	O-(C)(SO)	n. d.
C-(C)2(H)(O)	-21,00	O-(C)(SO_2)	n. d.
C-(C)3(O)	0,79	S-(C)(H)	0,06
C-(H)3(S)	-47,61	S-(C)2	29,82
C-(C)(H)2(S)	-26,77	S-(C)(S)	14,36
C-(C)2(H)(S)	-6,07	S-(CO)(C)	n. d.
C-(C)3(S)	16,69	S-(Cd)(C)	n. d.
C-(C)(H)(S)2	n. d.	S-(Cd)2	n. d.
C-(H)2(S)2	n. d.	SO-(C)2	-108,98
C-(C)2(S)2	n. d.	SO-(O)2	n. d.
C-(Cd)(H)2(S)	-32,44	SO_2-(C)2	-341,14
C-(C)(Cd)(H)(S)	n. d.	SO_2-(O)2	n. d.
C-(H)3(SO)	-47,61	SO_2-(C)(Cd)	n. d.
C-(C)(H)2(SO)	-36,88	**Cycles et corrections**	
C-(C)2(H)(SO)	n. d.	Thiacyclopropane	75.32
C-(C)3(SO)	0,97	Thiacyclobutane	74.55
C-(H)3(SO_2)	-47,61	Thiacyclopentane	2.08
C-(C)(H)2(SO_2)	-33,76	2,5-dihydrothiophene	19.96
C-(C)2(H)(SO_2)	n. d.	-CH3 tertiaire	-2.18
C-(C)3(SO_2)	2,00	-CH3 quaternaire	-4.39

Tableau 23 : contributions de groupe de Domalski.

La méthode de Domalski et Hearing repose elle aussi sur la méthode de Benson, mais avec une particularité pour le traitement des interactions répulsives engendrées par les atomes d'hydrogène des groupes méthyles liés à des carbones tertiaires ou quaternaires. On donne dans le Tableau 23 les valeurs de contributions de groupes de Domalski et Hearing correspondant aux 53 groupes déterminés précédemment. On voit qu'un grand nombre d'entre elles ne sont pas disponibles. Ce manque de données nous a contraint à restreindre la comparaison à un ensemble de 76 composés répartis comme le montre le Tableau 24.

C_xH_yS	44
$C_xH_yS_2$	19
C_xH_yOS	8
$C_xH_yO_2S$	5

Tableau 24 : composition de l'ensemble de composés utilisés pour la comparaison.

Les résultats obtenus pour les 76 composés sont reportés dans le Tableau 25. La Figure 14 illustre la performance des deux méthodes. L'analyse statistique de ces résultats montre qu'avec nos contributions de groupe on arrive à une meilleure estimation des enthalpies standard de formation en phase liquide, par rapport aux résultats de la méthode de Domalski, avec un écart-type moins élevé et une dispersion plus faible entre les écarts extrêmes.

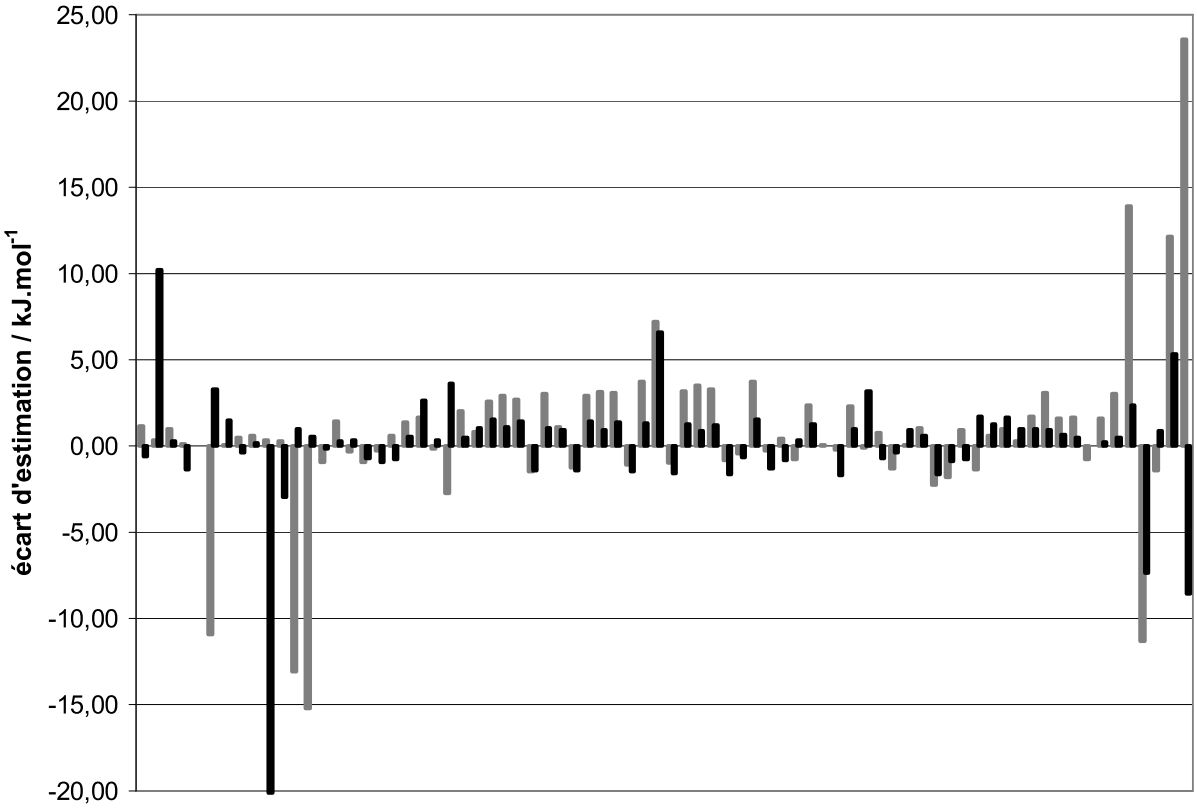


Figure 13 : écarts sur les enthalpies standard de formation en phase liquide à 298,15 K, estimées par notre méthode (en noir) et par la méthode de Dolmaski (en gris) pour les 76 molécules CxHyOzSt.

Composé	Formule chimique	Litt. $\Delta_f H^0_{Liq}$ kJ.mol^{-1}	Notre Travail		Domalski	
			$\Delta_f H^0_{Liq}$ kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{Liq}$ kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
methanethiol	CH4S	-46,40	-45,77	-0,63	-47,55	1,15
thiacyclopropane	C2H4S	51,92	41,71	10,21	51,60	0,32
ethanethiol	C2H6S	-73,35	-73,61	0,26	-74,32	0,97
2-thiapropane	C2H6S	-65,27	-63,91	-1,36	-65,40	0,13
thiacyclobutane	C3H6S	25,10	25,10	0,00	25,10	0,00
2-methylthiirane	C3H6S	11,59	8,31	3,28	22,51	-10,92
2-propanethiol	C3H8S	-105,52	-107,01	1,49	-105,59	0,07
1-propanethiol	C3H8S	-99,54	-99,13	-0,41	-100,05	0,51
2-thiabutane	C3H8S	-91,59	-91,75	0,16	-92,17	0,58
2,5-dihydrothiopene	C4H6S	47,32	67,43	-20,11	47,00	0,32
thiacyclopentane	C4H8S	-72,80	-69,84	-2,96	-73,10	0,30
2-ethylthiirane	C4H8S	-14,10	-15,07	0,97	-1,04	-13,06
2,2-dimethylthiirane	C4H8S	-24,180	-24,73	0,55	-8,94	-15,24
2-methyl-2-propanethiol	C4H10S	-140,21	-140,05	-0,16	-139,25	-0,96
1-butanethiol	C4H10S	-124,35	-124,65	0,30	-125,78	1,43
3-thiapentane	C4H10S	-119,29	-119,60	0,31	-118,94	-0,35
3-methyl-2-thiabutane	C4H10S	-124,39	-123,70	-0,69	-123,44	-0,95
2-thiapentane	C4H10S	-118,20	-117,27	-0,93	-117,90	-0,30
1-pentanethiol	C5H12S	-150,92	-150,17	-0,75	-151,51	0,59
2-thiahexane	C5H12S	-142,26	-142,79	0,53	-143,63	1,37
3-methyl-2-butanethiol	C5H12S	-158,50	-161,14	2,64	-160,15	1,65
3-thiahexane	C5H12S	-144,81	-145,12	0,31	-144,67	-0,14
3,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-136,10	-139,75	3,65	-133,38	-2,72
1-hexanethiol	C6H14S	-175,20	-175,69	0,49	-177,24	2,04
4-thiaheptane	C6H14S	-169,58	-170,63	1,05	-170,40	0,82
2-thiaheptane	C6H14S	-166,77	-168,31	1,54	-169,36	2,59
1-heptanethiol	C7H16S	-200,08	-201,21	1,13	-202,97	2,89
2-thiaoctane	C7H16S	-192,40	-193,83	1,43	-195,09	2,69
3-thiaoctane	C7H16S	-197,60	-196,15	-1,45	-196,13	-1,47
1-octanethiol	C8H18S	-225,70	-226,72	1,02	-228,70	3,00
5-thianonane	C8H18S	-220,75	-221,67	0,92	-221,86	1,11
3-thianonane	C8H18S	-223,10	-221,67	-1,43	-221,86	-1,24
2-thianonane	C8H18S	-217,90	-219,34	1,44	-220,82	2,92
1-nonanethiol	C9H20S	-251,30	-252,24	0,94	-254,43	3,13
2-thiadecane	C9H20S	-243,50	-244,86	1,36	-246,55	3,05
3-thiadecane	C9H20S	-248,70	-247,19	-1,51	-247,59	-1,11
1-decanethiol	C10H22S	-276,44	-277,76	1,32	-280,16	3,72
6-thiaundecane	C10H22S	-266,14	-272,71	6,57	-273,32	7,18
3-thiaundecane	C10H22S	-274,30	-272,71	-1,59	-273,32	-0,98
2-thiaundecane	C10H22S	-269,10	-270,38	1,28	-272,28	3,18
1-undecanethiol	C11H24S	-302,40	-303,28	0,88	-305,89	3,49
2-thiadodecane	C11H24S	-294,70	-295,90	1,20	-298,01	3,31
3-thiadodecane	C11H24S	-299,90	-298,23	-1,67	-299,05	-0,85
2-undecanethiol	C11H24S	-309,70	-309,02	-0,68	-309,25	-0,45
2,3-dithiabutane	C2H6S2	-62,76	-64,30	1,54	-66,50	3,74
1,2-ethanedithiol	C2H6S2	-53,70	-52,37	-1,33	-53,42	-0,28

Tableau 25 : résultats d'estimation des enthalpies de formation à l'état liquide par notre méthode et par la méthode de Domalski et Hearing pour 76 composés $C_xH_yO_zS_t$.

Composé	Formule chimique	Litt. $\Delta_f H^0_{Liq}$ kJ.mol^{-1}	Notre Travail $\Delta_f H^0_{Liq}$ kJ.mol^{-1}	Notre Travail Ecart kJ.mol^{-1}	Domalski $\Delta_f H^0_{Liq}$ kJ.mol^{-1}	Domalski Ecart kJ.mol^{-1}
1,2-propanedithiol	C3H8S2	-83,30	-83,63	0,33	-82,51	-0,79
2,3-dithiapentane	C3H8S2	-90,90	-92,15	1,25	-93,27	2,37
3,4-dithiahexane	C4H10S2	-120,00	-119,99	-0,01	-120,04	0,04
1,4-butanedithiol	C4H10S2	-105,10	-103,40	-1,70	-104,88	-0,22
2,3-dithiahexane	C4H10S2	-116,70	-117,67	0,97	-119,00	2,30
2,3-butanedithiol	C4H10S2	-111,70	-114,89	3,19	-111,60	-0,10
2-methyl-1,3-propanedithiol	C4H10S2	-107,20	-106,49	-0,71	-107,98	0,78
1,2-butanedithiol	C4H10S2	-107,40	-107,01	-0,39	-106,06	-1,34
1,3-butanedithiol	C4H10S2	-108,20	-109,15	0,95	-108,24	0,04
2-methyl-3,4-dithiapentane	C4H10S2	-123,50	-124,09	0,59	-124,54	1,04
2-methyl-1,2-propanedithiol	C4H10S2	-116,20	-114,53	-1,67	-113,96	-2,24
1,1-butanedithiol	C4H10S2	-107,90	-107,01	-0,89	-106,06	-1,84
1,5-pentanedithiol	C5H12S2	-129,70	-128,92	-0,78	-130,61	0,91
2,4-pentanedithiol	C5H12S2	-138,70	-140,41	1,71	-137,33	-1,37
2-methyl-3,4-dithiahexane	C5H12S2	-150,70	-151,94	1,24	-151,31	0,61
3-methyl-1,2-butanedithiol	C5H12S2	-136,10	-137,76	1,66	-137,07	0,97
dimethyl sulfoxide	C2H6OS	-203,90	-204,88	0,98	-204,20	0,30
ethyl methyl sulfoxide	C3H8OS	-239,40	-240,36	0,96	-241,08	1,68
diethyl sulfoxide	C4H10OS	-274,90	-275,85	0,95	-277,96	3,06
methyl propyl sulfoxide	C4H10OS	-265,20	-265,88	0,68	-266,81	1,61
butyl methyl sulfoxide	C5H12OS	-290,90	-291,40	0,50	-292,54	1,64
methyl tert-butyl sulfoxide	C5H12OS	-312,40	-312,43	0,03	-311,62	-0,78
methyl pentyl sulfoxide	C6H14OS	-316,70	-316,92	0,22	-318,27	1,57
butyl ethyl sulfoxide	C6H14OS	-326,40	-326,89	0,49	-329,42	3,02
allyl methyl sulfone	C4H8O2S	-371,10	-373,47	2,37	-385,00	13,90
diethyl sulfone	C4H10O2S	-515,20	-507,83	-7,37	-503,88	-11,32
methyl propyl sulfone	C4H10O2S	-497,30	-498,18	0,88	-495,85	-1,45
allyl ethyl sulfone	C5H10O2S	-406,60	-411,95	5,35	-418,76	12,16
2-methyl-3-(methylsulfonyl)-1-propene	C5H10O2S	-413,30	-404,73	-8,57	-436,89	23,59
Ecart type / kJ.mol^{-1}			**3,33**		**4,85**	
Ecart minimal / kJ.mol^{-1}			**-20,11**		**-15,24**	
Ecart maximal / kJ.mol^{-1}			**10,21**		**23,59**	

Tableau 25 (suite) : résultats d'estimation des enthalpies de formation à l'état liquide par notre méthode et par la méthode de Domalski et Hearing pour 76 composés $C_xH_yO_zS_t$.

Une analyse plus fine montre que les écarts extrêmes ne sont pas obtenus sur les mêmes composés avec les deux méthodes. Ainsi, trois dérivés du thiirane présentent un écart fortement négatif avec la méthode de Domalki mais sont assez bien représentés par notre méthode. Les valeurs prédites par la méthode concurrente pour certaines sulfones présentent une forte dispersion, alors qu'elles sont correctement traitées par notre méthode. A l'inverse, le thiacyclopropane et le 2,5-dihydrothiophène sont très bien représentés par la méthode de Domalski et Hearing alors que notre méthode présente des écarts importants.

A part des différences minimes dues à des paramètres plus ou moins bien ajustés, les deux méthodes peuvent apparaître comme quasiment équivalentes. Rappelons toutefois que les contributions établies dans ce travail sont beaucoup plus complètes que celles de Domalski.

Références bibliographiques du chapitre III

Domalski, E. S., Hearing, E. D. (1993). "Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K", J. Phys. Chem. Ref. Data 22(4): 805.

Frenkel, M., Yan, X., Dong, Q., Hong, X. (2003). NIST/TRC Table Database.

Frenkel, M., Yan, X., Dong, Q., Hong, X. (2004). NIST/TRC Table Database.

Fraunhofer Institut fur Chemische Technologie, Pfinztal, (2004). ICT- Thermochemical Database.

Chapitre IV – Calcul ab initio des enthalpies de formation des composés soufrés dans les états gazeux et condensés

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons les calculs ab initio réalisés sur une sélection de molécules soufrées et l'exploitation qui en a été faite dans le but d'optimiser l'estimation prédictive des enthalpies standard de formation à l'état gaz. Dans la seconde partie sont présentés les résultats de la prédiction des enthalpies de changement d'état par une approche apparentée à la méthode de Politzer décrite au chapitre I, qui donnent accès aux enthalpies de formation dans l'état liquide.

IV-1 Enthalpies de formation standard à l'état gaz parfait

IV-1-1 Mise en œuvre des calculs

La mise en œuvre du calcul quantique ab initio pouvant facilement paraître abstraite, on décrit rapidement dans ce qui suit quelques aspects pratiques du travail réalisé.

IV-1-1-1 Matériel et logiciels

Les calculs ont été réalisés sur une plate-forme AMD Athlon 64 bits monoprocesseur fonctionnant sous le système d'exploitation Suse Linux 10.1 afin de pouvoir utiliser la version UNIX de Gaussian™, moins limitée dans sa gestion de la mémoire que la version Windows.

La version Gaussian 03 de 2005 a été utilisée, en association avec l'interface graphique GaussView version 4. L'intérêt d'utiliser une interface graphique est de générer automatiquement les fichiers d'entrée de Gaussian. Ces fichiers contiennent les informations sur les tâches à effectuer et une description sous forme matricielle des molécules traitées. A titre d'exemple le Tableau 26 présente le fichier correspondant à l'optimisation géométrique de la molécule de 1,4-butanedithiol (H-S-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-S-H).

La ligne commençant par un # indique sous forme de mots-clés la tâche demandée à Gaussian. Il s'agit ici de la recherche de la conformation stable (opt ≡ optimization) par la théorie DFT hybride B3LYP associée au jeu de base 6-31G. Le mot-clé « geom=connectivity » spécifie le mode de représentation de la molécule.

La ligne suivante comporte le titre de la tâche.

Dans la section suivante sont tout d'abord spécifiées la charge (0) et la multiplicité de spin (1). Commence ensuite la description de la molécule, sous forme de « matrice Z », définissant la position des atomes les uns par rapport aux autres par les longueurs des liaisons, la mesure des angles entre liaisons et la mesure des angles dièdres. On trouve, sur 16 lignes successives:

Ligne 1 : l'atome de carbone qui sert d'origine à la description ;

Ligne 2 : le premier hydrogène, distant de l'élément 1 de la longueur B1 ;

Ligne 3 : le second hydrogène, distant de l'élément 1 de la longueur B2, les segments B1 et B2 formant un angle de mesure A1 ;

Ligne 4 : le second carbone, distant de l'élément 1 de la longueur B3, les segments B2 et B3 formant un angle de mesure A2 et les angles A1 et A2 décrivant un angle dièdre de mesure D1 …

Les valeurs des variables B_i (i = 1 à 15), en Å, A_j (j = 1 à 14) et D_k (k = 1 à 13), en degrés, sont ensuite données.

```
# opt b3lyp/6-31g geom=connectivity

1,4-butanedithiol

0 1
 C
 H     1                   B1
 H           1                   B2     2                   A1
 C     1                   B3     2                   A2     3                   D1
 H     4                   B4     1                   A3     2                   D2
 H     4                   B5     1                   A4     2                   D3
 C     4                   B6     1                   A5     2                   D4
 H     7                   B7     4                   A6     1                   D5
 H     7                   B8     4                   A7     1                   D6
 C     7                   B9     4                   A8     1                   D7
 H     10                  B10    7                   A9     4                   D8
 H     10                  B11    7                   A10    4                   D9
 S     10                  B12    7                   A11    4                   D10
 H     13                  B13    10                  A12    7                   D11
 S     1                   B14    4                   A13          7
       D12
 H     15            B15   1                   A14          4                   D13

   B1             1.07000000
   B2             1.07000000
   B3             1.54000000
   B4             1.07000000
   B5             1.07000000
   B6             1.54000000
   B7             1.07000000
   B8             1.07000000
   B9             1.54000000
   B10            1.07000000
   B11            1.07000000
   B12            1.78000000
   B13            1.31000000
   B14            1.78000000
   B15            1.31000000
```

Tableau 26 : exemple de fichier d'entrée Gaussian.

```
  A1           109.47122063
  A2           109.47122063
  A3           109.47122063
  A4           109.47122063
  A5           109.47122063
  A6           109.47122063
  A7           109.47122063
  A8           109.47122064
  A9           109.47122063
  A10          109.47122063
  A11          109.47122063
  A12          109.47122063
  A13          109.47122064
  A14          109.47122063
  D1          -120.00000000
  D2           180.00000000
  D3           -60.00000000
  D4            60.00000000
  D5            60.00000000
  D6           -60.00000000
  D7          -180.00000000
  D8            60.00000000
  D9           -60.00000000
  D10         -180.00000000
  D11         -180.00000000
  D12         -180.00000000
  D13         -180.00000000

1 2 1.0 3 1.0 4 1.0 15 1.0
2
3
4 5 1.0 6 1.0 7 1.0
5
6
7 8 1.0 9 1.0 10 1.0
8
9
10 11 1.0 12 1.0 13 1.0
11
12
13 14 1.0
14
15 16 1.0
16
```

Tableau 26 (suite) : exemple de fichier d'entrée Gaussian.

Enfin, apparaît la connectivité de la molécule, c'est-à-dire la nature des liaisons formées entre les atomes. Ainsi, le carbone 1 est lié à l'hydrogène 2, à l'hydrogène 3, au carbone 4 et au soufre 15 par autant de liaisons simples (1.0). Le carbone 4 est lié aux hydrogènes 5 et 6 et au carbone 7, le carbone 7 aux hydrogènes 8 et 9 et au carbone 10, le carbone 10 aux hydrogène 11 et 12 et au soufre 13, le soufre 13 à l'hydrogène 14 et le soufre 15 à l'hydrogène 16. Les liaisons formées par les éléments monovalents (hydrogènes 2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 14 et 16) ne sont pas rappelées car elles apparaissent sur les lignes consacrées aux autres atomes.

Au-delà de quelques atomes, la constitution d'un tel fichier devient très fastidieuse et, surtout, source de nombreuses erreurs. GaussView construit le fichier d'entrée à partir d'une représentation graphique du composé réalisée à l'aide d'outils de dessin moléculaire intuitifs, simplifiant ainsi grandement la mise en oeuvre. Un outil de vérification et de nettoyage permet de s'assurer que la structure proposée ne présente pas d'aberration. De cette façon, la structure générée par GaussView est généralement proche, d'un point de vue géométrique, de la solution recherchée. Ce point est important car il permet d'optimiser le temps de

convergence et de limiter le risque de convergence vers une solution métastable (minimum local) ou un état stationnaire (point de selle).

IV-1-1-2 Calculs réalisés

Les options de calculs offertes par le logiciel sont nombreuses. On décrit ci-dessous celles qui sont directement en rapport avec ce travail.

a. Calcul d'énergie

Il s'agit du calcul de l'énergie de configuration électronique de la molécule telle qu'elle est représentée dans le fichier d'entrée, sans optimisation géométrique.

b. Optimisation

Gaussian recherche la conformation de plus basse énergie et calcule l'énergie correspondante.

c. Fréquences

Ce calcul se fait généralement sur une conformation déjà optimisée. Les fréquences de vibration de la molécule sont évaluées en plus de l'énergie de configuration électronique, ainsi que l'énergie au point zéro et l'énergie thermique. Le fichier de sortie comprend une section intitulée « Thermochemistry », dont on peut voir un exemple dans le Tableau 27.

Par défaut, les calculs sont effectués à 298,15 K et 1 atm. Des options permettent de changer ces conditions. On trouve l'information utile repérée en gras dans le Tableau 27, à savoir l'enthalpie moléculaire totale, résultant de la somme de l'énergie électronique, de l'énergie de vibration au point zéro, de l'énergie thermique et du terme kT.

Une autre application du calcul des fréquences des modes vibratoires de la molécule est de permettre de confirmer que la convergence s'est bien faite sur une conformation stable, c'est-à-dire un minimum sur la surface d'énergie potentielle. Il est en effet possible que la solution de l'optimisation corresponde à un état stationnaire, aussi dénommé point de selle, qui est un minimum par rapport à certaines directions de la surface et un maximum par rapport aux autres. Dans ce cas, une ou plusieurs fréquences de vibration sont des nombres imaginaires et cette situation est aisément repérée dans le fichier de sortie généré par Gaussian.

d. Optimisation + fréquences

Cette option permet de réaliser dans une même opération les étapes *b.* et *c.* Ces calculs doivent être menés séparément si on souhaite effectuer l'optimisation géométrique avec un niveau de théorie différent de celui employé pour les calculs d'énergie. Dans le cas contraire, on aura recours à l'option *d.*

```
-------------------
- Thermochemistry -
-------------------
Temperature   298.150 Kelvin.  Pressure   1.00000 Atm.
Atom  1 has atomic number  6 and mass  12.00000
Atom  2 has atomic number  1 and mass   1.00783
Atom  3 has atomic number  1 and mass   1.00783
Atom  4 has atomic number  1 and mass   1.00783
Atom  5 has atomic number  1 and mass   1.00783
Molecular mass:    16.03130 amu.
Principal axes and moments of inertia in atomic units:
                         1         2         3
    EIGENVALUES --    11.25458  11.25458  11.25458
          X            0.99978   0.00000   0.02079
          Y           -0.02079   0.00000   0.99978
          Z            0.00000   1.00000   0.00000
This molecule is a spherical top.
Rotational symmetry number 12.
Rotational temperatures (Kelvin)      7.69587     7.69587     7.69587
Rotational constants (GHZ):         160.35610   160.35610   160.35610
Zero-point vibrational energy     126012.7 (Joules/Mol)
                                  30.11776 (Kcal/Mol)
Vibrational temperatures:   2187.41  2187.41  2187.41  2503.15  2503.15
         (Kelvin)           4585.04  4719.36  4719.36  4719.36

Zero-point correction=                 0.047996 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=                    0.050845
Thermal correction to Enthalpy=                  0.051790
Thermal correction to Gibbs Free Energy=         0.030702
Sum of electronic and zero-point Energies=            -39.928882
Sum of electronic and thermal Energies=               -39.926032
Sum of electronic and thermal Enthalpies=             -39.925088*
Sum of electronic and thermal Free Energies=          -39.946176

                    E (Thermal)             CV                S
                     KCal/Mol        Cal/Mol-Kelvin    Cal/Mol-Kelvin
Total                   31.906              6.234             44.383
Electronic               0.000              0.000              0.000
Translational            0.889              2.981             34.261
Rotational               0.889              2.981             10.081
Vibrational             30.129              0.273              0.041
```

*En gras : enthalpie totale H^{AI} en Hartree par molécule.

Tableau 27 : extrait du fichier résultat d'un calcul d'optimisation et de fréquences, réalisé par Gaussian sur la molécule de méthane.

IV-1-1-3 Choix du modèle chimique

Comme on a pu le voir dans le Chapitre I, le choix du modèle chimique, c'est-à-dire d'une association d'un niveau de théorie avec un jeu de fonctions de base conditionne la qualité des résultats et le coût des calculs en termes de temps CPU et de mémoire requise.

a. Niveau de théorie

Notre objectif étant de pouvoir traiter des molécules de taille conséquente, de l'ordre de 20 à 30 atomes lourds, seule la théorie DFT est appropriée. L'approche hybride de Becke (B3LYP) a été retenue car elle est la plus universellement utilisée en thermochimie.

b. Jeu de fonctions de base

Le choix du jeu de base laisse plus de liberté. Il est facile de comprendre qu'un jeu de fonctions de base minimal (cf. I-3-1) permettra de représenter des molécules correspondant à une géométrie simple. Par exemple, la molécule de méthane pourra se satisfaire d'un jeu de base n'offrant pour le carbone que les orbitales atomiques (OA) de valence 2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. En effet, la combinaison de ces OA donne quatre orbitales hybrides sp3, orientées dans l'espace selon les sommets d'un tétraèdre régulier, ce qui correspond précisément à la géométrie de la molécule. Pour représenter correctement une molécule dont les angles et les longueurs de liaison présentent une distorsion par rapport à cette géométrie idéale, le jeu de base doit offrir des degrés de liberté supplémentaires sous la forme de fonctions additionnelles autorisant une déformation des orbitales. Il semble donc évident de retenir un jeu de base étendu et polarisé.

Le choix de recourir ou non à des fonctions diffuses ou de haut moment angulaire est tout sauf évident a priori et résulte d'un compromis entre la précision recherchée et le temps de calcul acceptable. Pour effectuer ce choix, nous avons réalisé des tests sur un jeu restreint de 27 molécules (13 alcanes, 6 thiols et dithiols, 8 thio- et dithioalcanes). Le Tableau 28 montre les résultats obtenus pour le calcul des enthalpies de formation avec deux jeux de base : 6-31G(d,p) et 6-311+G(3df,2p). Le premier est un jeu de fonctions de base étendu à deux tailles d'orbitales, incluant des fonctions de polarisation de symétrie d pour les atomes lourds et de symétrie p pour l'hydrogène. Le second est un jeu étendu à trois tailles d'orbitales, incluant une fonction diffuse sur les atomes lourds et des fonctions de polarisation à haut moment angulaire pour les atomes lourds et l'hydrogène.

Il résulte de ce test que les différences observées sont relativement minimes, puisque l'écart type passe de 9 kilojoules par mole avec le jeu le plus simple à 7,5 kilojoules par mole avec le jeu le plus complet. En revanche, le temps de calcul total est multiplié par près de 20, passant de 81 000 secondes (22 heures CPU) à 1 600 000 secondes (18 jours CPU) pour le même traitement. Qui plus est, les deux plus grosses molécules de la sélection n'ont pas pu être traitées par le second modèle, la convergence n'ayant jamais pu être obtenue.

Le jeu de base 6-31G(d,p) donne donc des résultats satisfaisants pour un coût calcul raisonnable et se révèle plus apte à traiter les grosses molécules. Notons que ceci confirme les conclusions d'autres auteurs (Osmont 2007a, 2007c).

			B3LYP/6-31G(d,p)			B3LYP/6-311+G(3df,2p)		
Composé	Formule	$\Delta_f H^0_{exp}$ kJ/mol	$\Delta_f H^0_{est}$ kJ/mol	écart kJ/mol	t_{CPU} s	$\Delta_f H^0_{est}$ kJ/mol	écart kJ/mol	t_{CPU} s
Méthane	CH_4	-74,47	-82,57	-8,10	15	-67,71	6,76	59
Ethane	C_2H_6	-83,85	-95,56	-11,71	36	-83,29	0,56	264
Propane	C_3H_8	-104,68	-115,36	-10,68	358	-106,20	-1,52	1242
Butane	C_4H_{10}	-126,78	-134,98	-8,20	737	-128,72	-1,94	3063
Isobutane	C_4H_{10}	-134,18	-138,42	-4,24	613	-132,81	1,37	3077
Pentane	C_5H_{12}	-146,94	-154,37	-7,43	1754	-150,78	-3,84	6559
Isopentane	C_5H_{12}	-153,55	-154,10	-0,55	1525	-150,78	2,77	25908
Néopentane	C_5H_{12}	-168,10	-161,57	6,53	2193	-157,79	10,31	6627
Hexane	C_6H_{14}	-166,94	-173,75	-6,81	1078	-173,04	-6,10	17050
2-Méthylpentane	C_6H_{14}	-174,68	-173,13	1,55	3257	-172,50	2,18	52478
3-Méthylpentane	C_6H_{14}	-172,00	-169,17	2,83	1924	-168,24	3,76	32633
2,2-diméthylbutane	C_6H_{14}	-184,00	-172,43	11,57	1564	-172,00	12,00	34955
2,3-diméthylbutane	C_6H_{14}	-175,90	-168,37	7,53	2561	-167,34	8,56	32811
Ethanethiol	C_2H_6S	-46,02	-55,70	-9,68	147	-46,07	-0,05	2159
1-propanethiol	C_3H_8S	-67,53	-75,23	-7,70	606	-68,61	-1,08	5759
2-heptanethiol	$C_7H_{16}S$	-158,50	-155,11	3,39	4208	-161,27	-2,77	160564
1-octanethiol	$C_8H_{18}S$	-170,12	-172,32	-2,20	3264	-179,87	-9,75	194316
1-nonanethiol	$C_9H_{20}S$	-190,75	-192,21	-1,46	5003	-205,06	-14,31	329644
1,4-butanedithiol	$C_4H_{10}S_2$	-49,80	-52,89	-3,09	1547	-51,96	-2,16	23589
2-thiopropane	C_2H_6S	-37,20	-51,32	-14,12	308	-40,72	-3,52	2191
2-thiobutane	C_3H_8S	-59,29	-71,67	-12,38	345	-64,39	-5,10	3708
2-thiohexane	$C_5H_{12}S$	-101,88	-110,33	-8,45	1081	-108,92	-7,04	19090
5-thiononane	$C_8H_{18}S$	-167,00	-169,20	-2,20	5165	-176,47	-9,47	104285
8-thiopentadécane	$C_{14}H_{30}S$	-290,80	-285,86	4,94	23498	n.c.	n.c.	n.c.
4,5-dithiooctane	$C_6H_{14}S_2$	-116,60	-89,88	26,72	3058	-100,73	15,87	234560
5,6-dithiodécane	$C_8H_{18}S_2$	-157,70	-152,20	5,50	3667	-145,57	12,13	283350
6,7-dithiododécane	$C_{10}H_{22}S_2$	-198,90	-191,25	7,65	12039	n.c.	n.c.	n.c.
n.c. : non convergence			écart moyen	écart type	t_{CPU} total	écart moyen	écart type	t_{CPU} total
			-1,51	**9,04**	**81551**	**0,3048**	**7,48**	**1579941**

Tableau 28 : comparaison des modèles chimiques B3LYP/6-31G(d,p) et B3LYP/6-311+G(3df,2p).

IV-1-1-4 Base de données

La base de données utilisée pour le calcul ab initio est constitué de 195 composés, parmi lesquels 69 hydrocarbures (C_xH_y) de structure linéaire, ramifiée ou cyclique et 126 composés soufrés $C_xH_yS_z$, eux aussi représentent plusieurs famille chimique : thiols et dithiols, thio éthers, thiophanes et thiophènes.

Les 126 composés soufrés sont issus de la même base utilisée pour la constitution des groupes de Benson (Chapitre III). Seules ont été retenues les molécules pour lesquelles on dispose à la fois des enthalpies de formation en phase liquide et en phase gaz. D'autre part, on s'est limité aux composés de formule brute $C_xH_yS_z$ où x varie de 1 à 20 et z de 0 à 2.

Pour les données relatives aux 69 hydrocarbures, elles ont été tirées de la base de données NIST/TRC Table Database (2004), sauf pour les composes du Tableau 29 pour lesquels on reporte les références des valeurs de l'enthalpie standard de formation.

Composé	CAS	Référence
1,1-dimethylcyclopropane	1630-94-0	Good et al. (1974)
Z-2-hexene	7688-21-3	Pedley et al. (1986)
2,3-dimethyl-2-butene	563-79-1	Wiberg et Hao (1991)
Ethylcyclobutane	4806-61-5	Fuchs et Hallman (1983)
3-methylcyclopentene	1120-62-3	Labbauf et Rossini (1961)
Methylenecyclopentane	1528-30-9	Allinger et al. (1982)

Tableau 29 : hydrocarbures utilisés pour l'établissement de la méthode prédictives (en plus des composés issus de la BdD NIST)

Sur cet ensemble de 195 composés, on a choisi 182 molécules pour conduire l'optimisation des paramètres. Les 13 composés restants ont servi pour valider nos résultats dans un calcul prédictif. Les noms et formules chimiques de ces 13 composés sont donnés en fin de section, dans le Tableau 36 qui récapitule les résultats des prédictions.

IV-1-2 Résultats

IV-1-2-1 Calcul ab initio

La première étape des calculs a consisté en une optimisation suivie d'un calcul des modes vibratoires, effectué sur l'ensemble des molécules constituant notre base de données, selon le modèle chimique B3LYP/6-31G(d,p). Les résultats, à savoir l'enthalpie ab initio de chaque molécule, sont présentés en Annexe 3.

A partir de ces résultats, trois méthodes prédictives ont été développées pour l'estimation des enthalpies standard de formation à l'état de gaz parfait. La première méthode utilise une approche d'ordre 0, basée sur des paramètres atomiques. La deuxième suit une approche d'ordre 1, fondée sur des paramètres de groupes de type Joback. La dernière méthode correspond à une approche d'ordre 2, reposant sur des paramètres de groupes de type Benson.

IV-1-2-2 Méthode prédictive d'ordre 0

Comme on l'a vu dans le paragraphe I-3-3-2, le passage de l'enthalpie obtenue par calcul ab initio à l'enthalpie standard de formation requiert la donnée de paramètres atomiques représentant la différence : $c_i = H_i^{AI} - \Delta_f H_i^0$. Ces paramètres atomiques peuvent être déterminées en utilisant les enthalpies standard de formation des éléments sous forme de gaz parfaits monoatomiques, $\Delta_f H_i^0$, données dans la littérature (Stull et Prophet 1970). Cette méthode ne donne pas en général des résultats satisfaisants. Une autre approche consiste à

ajuster ces paramètres atomiques sur des données expérimentales tirées de la littérature. Cette démarche est analogue par nature à l'utilisation de contributions de groupes d'ordre 0.

Le Tableau 30 donne les valeurs des paramètres atomiques obtenus par optimisation selon la méthode des moindres carrés, ainsi que ceux que l'on peut déterminer directement à partir d'enthalpies standard de formation des atomes.

A_i	c_i / Hartree/molécule	
	Déterminés	**Ajustés**
C	37,773922	38,113836
H	0,497995	0,582582
S	398,040318	398,197006

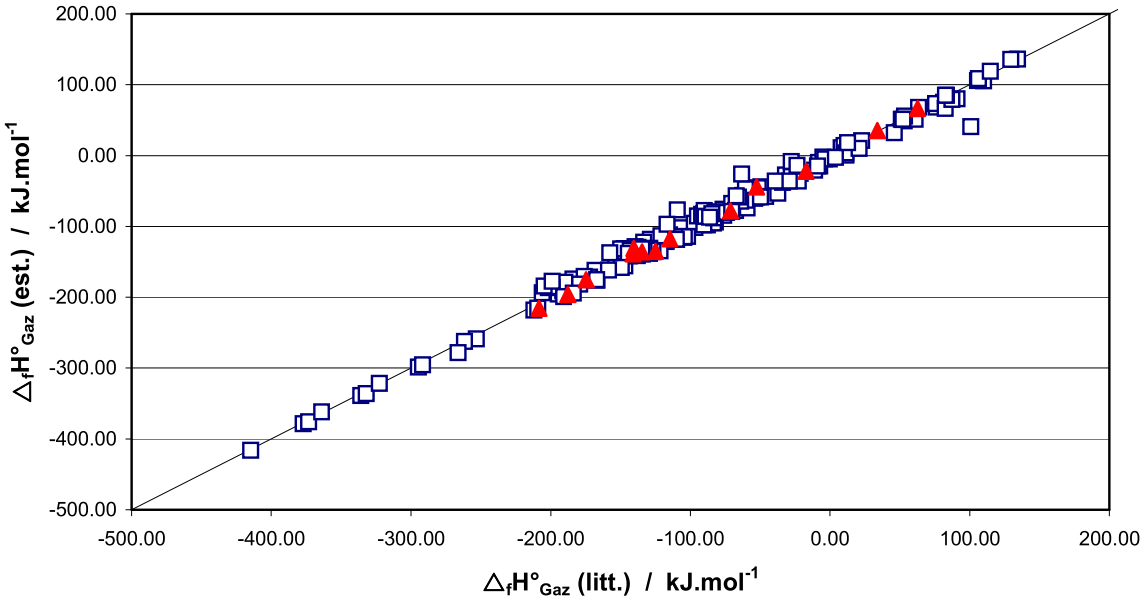
Tableau 30 : résultats d'optimisation des paramètres atomique

Les résultats détaillés pour chaque composé sont rassemblés dans l'Annexe 3. Sur l'ensemble des 182 composés sur lesquels nous avons conduit cette optimisation on obtient un écart type de près de 10 $kJ.mol^{-1}$, avec des écarts extrêmes qui varient de -37 à +60 $kJ.mol^{-1}$, comme le montre le Tableau 31.

Ecart type / $kJ.mol^{-1}$	9,82
Ecart minimal / $kJ.mol^{-1}$	-36,73
Ecart maximal / $kJ.mol^{-1}$	60,29

Tableau 31 : analyse des écarts entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298K estimées après optimisation des paramètres atomique et celles de la littérature.

La Figure 14 représente les enthalpies standard de formation en phase gazeuse estimées en fonction de celles de la littérature pour les 182 composés utilisés pour l'optimisation des paramètres atomiques, ainsi que pour les 13 composés utilisés pour la validation. Elle permet de constater que, si la qualité de la prédiction reste acceptable dans la majorité des cas, on obtient des écarts assez élevés pour un petit nombre de composés. Il convient d'insister sur le fait que ce sont les écarts absolus qui sont significatifs, et que, dans la pratique, une erreur de prédiction inférieure à ± 10 $kJ.mol^{-1}$ peut être considérée comme un bon résultat.



□ : 182 composés utilisées pour l'optimisation. ▲ : 13 composés utilisés pour la validation.

Figure 14 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K obtenues à partir de l'enthalpie ab initio combinée à des paramètres atomiques (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abcisses).

IV-1-2-3 Méthode prédictive d'ordre 1

Afin d'améliorer la qualité de prédiction nous avons choisi de remplacer le jeu de paramètres atomiques par des paramètres de groupes de premier ordre.

Pour obtenir ce jeu de paramètre nous avons découpé chaque molécule en un ensemble de groupes selon la méthode de Joback en tenant compte des corrections de structure relatives à la présence de cycles dans la structure de la molécule, ce qui a permis d'avoir 14 groupes de premier ordre. Un ajustement par la méthode des moindres carrés sur les données des 182 composés de la banque de données a permis de déterminer les valeurs des 14 paramètres rassemblées dans le Tableau 32.

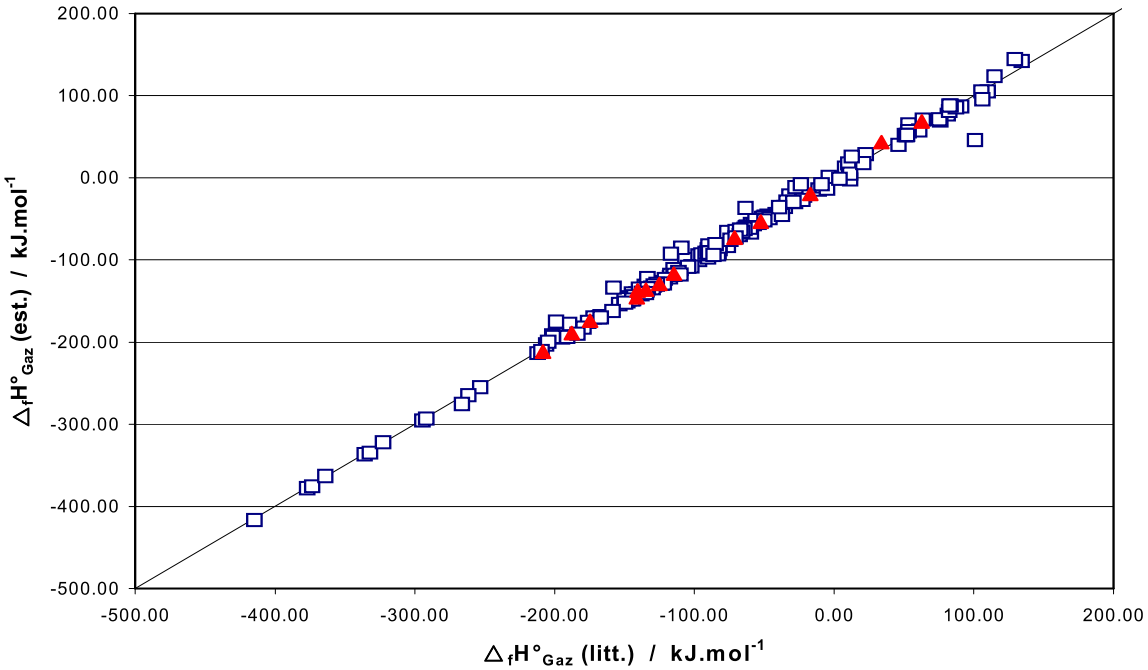
Les résultats d'estimation pour tous les composés étudiés sont donnés dans l'Annexe 3. L'analyse statistique de ces résultats présentée dans le Tableau 33 montre que nous arrivons à des estimations meilleures que celles obtenues avec des paramètres atomiques, ce qui est illustrée par un écart type inférieur à 8 kJ.mol^{-1}. De même, la dispersion des écarts, de -27 à +55 kJ.mol^{-1}, est un peu moins large que celle obtenue avec les paramètres atomiques. La représentation graphique de la Figure 15 confirme cette conclusion.

Groupe	Paramètre Hartree/particule
CH3	39,863385
CH2	39,278822
CH	38,691840
C	38,103541
=CH2	39,279516
=CH	38,695855
=C	38,110758
SH	398,781142
S	398,196375
Cy3	0,006580
Cy4	0,003520
Cy5	0,004672
Cy6	-0,002358
Cy7	-0,000940

Tableau 32 : paramètres des groupes de premier ordre.

Ecart type / $kJ.mol^{-1}$	7,62
Ecart minimal / $kJ.mol^{-1}$	-26,54
Ecart maximal / $kJ.mol^{-1}$	55,44

Tableau 33 : analyse des écarts entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K estimées après optimisation des paramètres de premier ordre et celles de la littérature.



□ : 182 composés utilisées pour l'optimisation. ▲ : 13 composés utilisés pour la validation.

Figure 15 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K obtenues à partir de l'enthalpie ab initio combinée à des paramètres de groupes du premier ordre (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abcisses).

IV-1-2-4 Méthode prédictive d'ordre 2

Nous avons substitué cette fois des paramètres de groupes de second ordre aux paramètres atomiques. Nous avons donc découpé chaque molécule en un ensemble de groupes selon la méthode de Benson, en tenant compte des corrections de structure comme nous l'avons vu dans le chapitre III. Cela permet d'ajuster 37 paramètres de second ordre à partir des valeurs expérimentales des composés de la banque de données.

Les résultats d'estimation pour tous les composés étudiés sont donnés dans l'Annexe 3. Les valeurs de ces paramètres sont notées dans le Tableau 34.

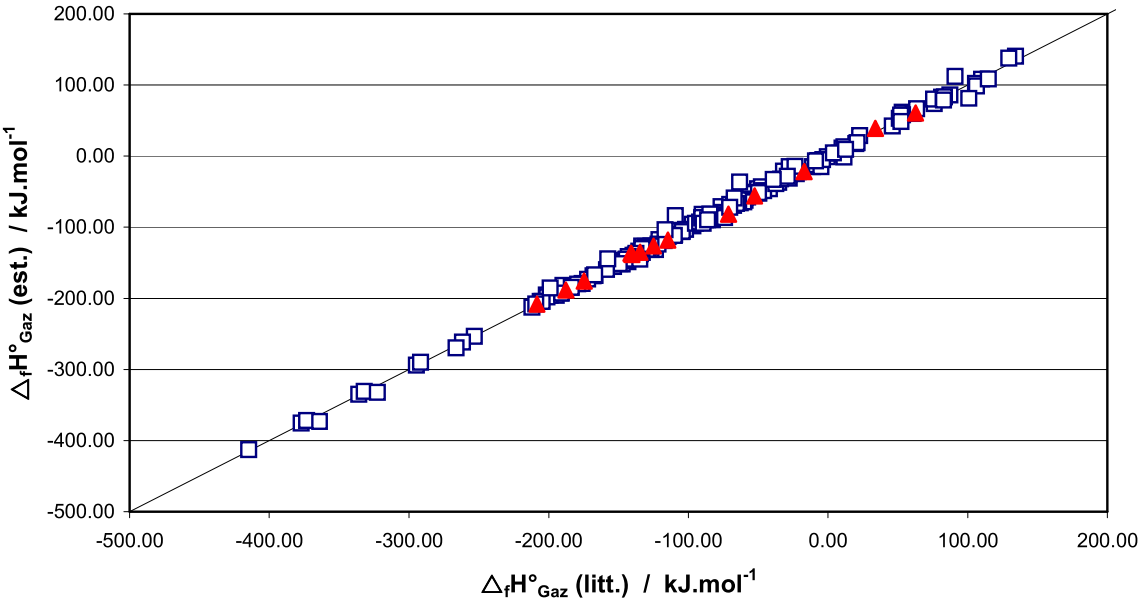
Groupe	Paramètre Hartree / particule	Groupe	Paramètre Hartree / particule
C-(C)(H)3	39,863396	Cd-(C)2	39,157084
C-(C)2(H)2	39,278861	Cd-(C)(Cd)	38,637367
C-(C)3(H)	38,691758	Cd-(C)(S)	187,573366
C-(C)4	38,104072	Cd-(Cd)(H)	38,696787
C-(Cd)(H)3	39,339918	S-(C)(H)	324,104584
C-(C)(Cd)(H)2	38,755636	S-(C)2	248,843939
C-(C)2(Cd)(H)	38,167327	S-(C)(S)	323,517560
C-(Cd)2(H)2	38,231631	S-(Cd)(C)	174,596118
C-(C)3(Cd)	37,580339	S-(Cd)2	100,320528
C-(H)3(S)	114,540916	C3	0,005319
C-(C)(H)2(S)	113,955513	C4	0,003413
C-(C)2(H)(S)	113,369802	C5	0,002547
C-(C)3(S)	112,780768	C7	-0,002551
C-(H)2(S)2	188,625764	C6	-0,003432
C-(C)2(S)2	187,455722	insaturation	0,000500
C-(Cd)(H)2(S)	113,432683	gauche C-C	-0,000570
Cd-(H)2	39,279193	gauche C-S	-0,000058
Cd-(H)(S)	187,631043	cis	0,000793
Cd-(C)(H)	39,219239		

Tableau 34 : paramètres des groupes de deuxième ordre.

L'analyse détaillée des résultats d'estimation des enthalpies standard de formation en phase gaz pour les 182 molécules étudiées (cf. Tableau 35) montre qu'on arrive à diviser par deux l'écart type par rapport aux résultats obtenus avec des paramètres atomiques. La dispersion des écarts est ramenée à -20 : +27 $kJ.mol^{-1}$ par cette méthode. La Figure 16 confirme cette observation, aussi bien pour les 182 composés utilisés pour l'optimisation des paramètres que pour les 13 obtenues en prédiction.

Ecart type / $kJ.mol^{-1}$	5,44
Ecart minimal / $kJ.mol^{-1}$	-19,61
Ecart maximal / $kJ.mol^{-1}$	26,51

Tableau 35 : analyse des écarts entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K estimées après optimisation des paramètres de second ordre et celles de la littérature.



□ : 182 composés utilisées pour l'optimisation. ▲ : 13 composés utilisés pour la validation.

Figure 16 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K obtenues à partir de l'enthalpie ab initio combinée à des paramètres de groupes du deuxième ordre (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abcisses).

IV-1-2-5 Discussion

Le Tableau 36 récapitule l'ensemble des résultats obtenus avec les trois méthodes pour les 13 composés retenus pour valider la prédictivité des estimations. Les écarts absolus d'estimation sont donnés entre parenthèses pour chaque méthode. Les moyennes, écarts types et écarts extrêmes obtenus par chaque méthode sont reportés en bas du tableau.

On constate que l'approche d'ordre 0 donne les moins bons résultats, avec un écart type de plus de 6 kJ.mol^{-1} et une amplitude de près de 20 kJ.mol^{-1} entre les écarts minimum et maximum. La comparaison des deux approches utilisant des paramètres de groupes s'avère plus surprenante. Les groupes d'ordre 1 donnent un meilleur résultat que les paramètres atomiques, ce qui était attendu. Par contre, on ne constate aucun progrès en passant à des groupes d'ordre 2. Au contraire, si l'écart type est identique pour les méthodes d'ordre 1 et 2, l'amplitude entre écarts extrêmes est supérieure avec les groupes d'ordre 2. Sur cet échantillon, la méthode d'ordre 2 montre une tendance à la surestimation, avec un écart moyen de +1,2 kJ.mol^{-1}.

Ces observations, réalisées sur un échantillon de test de 13 composés, vont à l'encontre de ce qui était observé pour la représentation des données des 182 composés utilisé pour ajuster les paramètres. Une explication peut être trouvée dans le faible nombre de composés constituant l'échantillon de test. Il suffit en effet de retirer une molécule pour changer complètement la statistique et inverser les conclusions. On retiendra donc les résultats globaux, qui mettent mieux en lumière la supériorité de la méthode d'ordre 2.

Composé	Formule chimique	$\Delta_f H^0_{Gaz}$ (298,15 K) / kJ.mol^{-1}			
		Littéra-ture	Estimations / (écart)		
			Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Isobutene C4H8		-17,10	-22,28 (5,18)	-19,54 (2,44)	-21,99 (4,89)
Cyclopentene C5H8		33,90	35,57 (-1,67)	43,48 (-9,58)	39,05 (-5,15)
2-methylpentane C6H14		-174,68	-175,37 (0,69)	-174,12 (-0,56)	-175,55 (0,87)
Heptane C7H14		-187,70	-196,04 (8,34)	-188,92 (1,22)	-188,35 (0,65)
3-methyl-1-butanethiol C5H12S	SH	-114,60	-117,36 (2,76)	-116.77 (2,17)	-117,97 (3,37)
3-methyl-2-pentanethiol C6H14S	HS	-140,50	-130,93 (-9,57)	-137,16 (-3,34)	-137,99 (-2,51)
4-thiaheptane C6H14S	S	-124,98	-135,11 (10,13)	-129,17 (4,19)	-126,42 (1,44)
5-methyl-3-thiahexane C6H14S	S	-134,60	-135,86 (1,26)	-136,27 (1,67)	-135,42 (0,82)
2,4-dimethyl-3-thiapentane C6H14S	S	-141,13	-138,53 (-2,60)	-145,29 (4,16)	-136,32 (-4,81)
3-ethylthiophene C6H8S	S	62,70	66,43 (-3,73)	68,79 (-6,09)	60,31 (2,69)
6-thiaundecane C10H22S	S	-208,30	-215,50 (7,20)	-211,43 (3,13)	-208,28 (-0,02)
2,2-propanedithiol C3H8S2	SH SH	-52,50	-44,02 (-8,48)	-53,42 (0,92)	-55,82 (3,32)
2,3-dithiahexane C4H10S2	S S	-71,20	-78,15 (6,95)	-72,93 (1,73)	-81,75 (10,55)
		Ecart type	6,29	4,12	4,12
		Ecart minimum	-9,57	-9,58	-5,15
		Ecart maximum	10,13	4,19	10,55

Littérature : données de référence.

Estimations : à partir du calcul ab initio +
- ordre 0 = paramètres atomiques ajustés ;
- ordre 1 = paramètres de groupes d'ordre 1 ;
- ordre 2 = paramètres de groupes d'ordre 2.

Tableau 36 : valeurs de référence et prédictions des enthalpies standard de formation dans l'état gazeux à 298,15 K des 13 composés de l'échantillon de test.

Une autre remarque concerne le nombre de données utilisées pour obtenir les groupes. Il est admis que les contributions de groupes n'ont de valeur prédictive que si elles sont obtenues à partir d'un nombre suffisant de données de références. Ce n'est probablement pas tout à fait le cas dans notre étude pour les groupes d'ordre 2, puisque les 37 contributions sont issues de l'ajustement sur 182 données, soit 5 données par paramètre en moyenne. Afin de vérifier cet aspect, on a décompté pour chacun des 37 groupes le nombre de molécules différentes dans lesquelles le groupe apparaît. Les résultats sont donnés dans le Tableau 37.

On voit que 5 groupes n'apparaissent que dans une molécule, ce qui veut dire que pour ces 5 composés la prédictivité de la méthode est nulle, bien que l'erreur d'estimation soit égale à 0. 4 autres groupes apparaissent dans moins de 5 molécules différentes. Dans ces cas, on peut mettre en doute la fiabilité de la valeur des contributions déterminées.

Groupe	Nombre de molécules	Groupe	Nombre de molécules	Groupe	Nombre de molécules
C-(C)(H)3	139	C-(H)3(S)	18	C-(C)2(Cd)(H)	6
C-(C)2(H)2	105	Cd-(H)2	17	Cd-(C)(S)	6
C-(C)(H)2(S)	75	Cd-(Cd)(H)	13	Cd-(C)(Cd)	5
S-(C)2	52	C-(C)4	12	C6	4
gauche C-C	52	cis	12	C4	3
insaturation	49	Cd-(C)2	11	S-(Cd)(C)	2
S-(C)(H)	47	C-(C)3(S)	10	C-(Cd)2(H)2	2
C-(C)3(H)	34	gauche C-S	9	C-(C)3(Cd)	1
C-(C)2(H)(S)	33	C3	9	C7	1
Cd-(C)(H)	33	Cd-(H)(S)	8	C-(Cd)(H)2(S)	1
C5	32	S-(C)(S)	8	C-(H)2(S)2	1
C-(Cd)(H)3	28	S-(Cd)2	8	C-(C)2(S)2	1
C-(C)(Cd)(H)2	24				

Tableau 37 : nombre de molécules différentes contenant chaque groupe d'ordre 2.

Ce travail réalisé sur l'état gazeux, montre les avantages, mais aussi les limites de la montée en complexité dans l'établissement des paramètres permettant de passer de l'énergie ab initio à l'énergie thermochimique. Le recours à des paramètres de groupes plutôt que des paramètres atomiques permet d'améliorer le résultat en gommant une partie de l'incertitude résiduelle des résultats du calcul ab initio. Cependant, on est rapidement confronté aux problèmes habituels dans ce type de démarche :

1. Explosion du nombre de paramètres, en particulier en passant de l'ordre 1 à l'ordre 2 ;
2. Insuffisance des données expérimentales disponibles (et fiables).

Le travail présenté dans la section suivante nous permettra d'accéder aux données de l'état liquide grâce au calcul des enthalpies de vaporisation.

IV-2 Enthalpies de formation à l'état liquide

IV-2-1 Calcul des enthalpies de vaporisation

La méthode de Politzer et al. (2005) a été décrite au Chapitre I. Elle utilise des corrélations empiriques entre les enthalpies de changement de phase et la variance du potentiel sur une surface renfermant la plus grande partie de la densité électronique de la molécule. La surface iso-densité 10^{-3} électron par bohr cube est généralement retenue.

IV-2-1-1 Maillages de densité et de potentiel

Les données nécessaires à ces calculs s'obtiennent à l'aide d'une routine présente dans la suite Gaussian 3.0. Cette routine (`cubegen`) prend comme fichier d'entrée l'un des fichiers résultats fournis par Gaussian à l'issue du calcul ab initio de la molécule. Il s'agit du fichier checkpoint (extension : `.chk`). `cubegen` génère un fichier (extension : `.cube`) donnant les valeurs de la grandeur recherchée aux nœuds d'un maillage tridimensionnel. Le calcul doit être réalisé deux fois, une première fois pour obtenir le maillage de la densité électronique et une seconde fois pour le potentiel. La finesse et l'orientation du maillage sont paramétrables dans la ligne de commande de `cubegen`. Nous avons choisi l'option correspondant à un maillage orthogonal avec un pas de 3 points par bohr dans chaque dimension. Le Tableau 38 présente un exemple de fichier `.cube` obtenu lors du calcul des densités. Une en-tête (premier cadre du tableau) rappelle, dans l'ordre :

- les caractéristiques du calcul (titre, modèle chimique, grandeur calculée) ;
- le nombre d'atomes et les coordonnées du premier point du maillage par rapport au point origine (0,0,0) correspondant au barycentre de la molécule ;
- le nombre de points dans chaque direction et l'espacement entre deux points ;
- le numéro atomique et la position de chaque atome.

Le fichier contient donc au total 40 x 40 x 48 = 76800 points, l'écart entre deux points dans chaque direction de l'espace est 1/3 bohr et le maillage est fait selon une base orthogonale. Le « cube » ainsi généré est donc en fait un parallélépipède rectangle.

Les valeurs de densité électronique sont ensuite listées par groupe de 6. Le deuxième cadre du Tableau 38 présente le premier groupe de 48 valeurs, correspondant à la première ligne du maillage. On voit que, loin du centre du maillage, la densité ne dépasse pas 4.10^{-12} e.bohr^{-3}. Le troisième cadre présente les 48 valeurs de densité sur une ligne proche du centre du maillage. On voit que l'iso-densité 10^{-3} e.bohr^{-3} passe entre le 11ème et le 12ème point et entre le 36ème et le 37ème point de la ligne.

A partir des fichiers résultats générés par Gaussian lors des calculs thermochimiques à l'état gaz, nous avons donc obtenu les maillages de densité et de potentiel pour l'ensemble de nos molécules de référence. Sur l'ensemble de 182 molécules, nous n'avons en fait pu obtenir de résultat que pour 169 molécules, les autres ayant posé des problèmes de convergence.

ethylene B3LYP/6-31G(d,p) density=scf						
Electron density from Total SCF Density						
6	-6.512752	-6.512752	-7.793231			
40	0.333333	0.000000	0.000000			
40	0.000000	0.333333	0.000000			
48	0.000000	0.000000	0.333333			
6	6.000000	0.000000	0.000000	1.280478		
1	1.000000	0.000000	1.751109	2.291482		
1	1.000000	0.000000	-1.751109	2.291482		
6	6.000000	0.000000	0.000000	-1.280478		
1	1.000000	0.000000	-1.751109	-2.291482		
1	1.000000	0.000000	1.751109	-2.291482		
2.13038E-16	6.72682E-16	1.97768E-15	5.41388E-15	1.37999E-14	3.27546E-14	
7.23943E-14	1.48999E-13	2.85573E-13	5.09695E-13	8.47152E-13	1.31117E-12	
1.88964E-12	2.53555E-12	3.16706E-12	3.68130E-12	3.98036E-12	4.00127E-12	
3.73844E-12	3.24922E-12	2.64047E-12	2.04212E-12	1.57745E-12	1.33876E-12	
1.37222E-12	1.67141E-12	2.17818E-12	2.79100E-12	3.38250E-12	3.82552E-12	
4.02302E-12	3.93226E-12	3.57389E-12	3.02179E-12	2.37785E-12	1.74189E-12	
1.18807E-12	7.54564E-13	4.46272E-13	2.45789E-13	1.26061E-13	6.02083E-14	
2.67778E-14	1.10899E-14	4.27667E-15	1.53567E-15	5.13441E-16	1.59836E-16	
.....						
5.85727E-08	2.00055E-07	6.38064E-07	1.89990E-06	5.28016E-06	1.36945E-05	
3.31474E-05	7.49159E-05	1.58322E-04	3.13805E-04	5.86435E-04	**1.04120E-03**	*
1.77166E-03	**2.90846E-03**	**4.61096E-03**	**7.01371E-03**	**1.01177E-02**	**1.36819E-02**	
1.72193E-02	**2.01485E-02**	**2.20420E-02**	**2.28467E-02**	**2.29190E-02**	**2.27911E-02**	
2.28154E-02	**2.29396E-02**	**2.27389E-02**	**2.16913E-02**	**1.95271E-02**	**1.64023E-02**	
1.28052E-02	**9.31510E-03**	**6.36814E-03**	**4.14116E-03**	**2.58946E-03**	**1.56436E-03**	
9.10696E-04	5.07050E-04	2.67675E-04	1.33032E-04	6.19530E-05	2.69656E-05	
1.09572E-05	4.15503E-06	1.47042E-06	4.85719E-07	1.49798E-07	4.31430E-08	
.....						

*en gras : points pour lesquels $\rho > 10^{-3}$ e.bohr^{-3}

Tableau 38 : extrait du fichier obtenu pour le maillage de la densité autour de la molécule d'éthylène.

IV-2-1-2 Etablissement des corrélations

Un programme a été écrit en FORTRAN 90 afin de calculer les paramètres A (aire de l'iso-densité), σ_{tot} (variance totale du potentiel) et ν (bilan sur les portions de potentiel positif et négatif) définis au premier chapitre (I-3-4-1). En exploitant le fichier `.cube` de densité généré pour chaque molécule, ce programme repère les intersections de la surface isodensité avec les cubes du maillage. Pour cela, il recherche une inversion de signe de la grandeur ($\rho - 10^{-3}$) entre deux nœuds du maillage décrivant une arête d'un cube. En cas d'inversion, les coordonnées du point d'intersection sont calculées par interpolation linéaire. Cette recherche est répétée pour chaque arête du cube. Comme expliqué par Osmont (2007), un même cube peut avoir entre 0 et 6 intersections avec l'isodensité (on néglige le cas très improbable où la surface intercepterait plus d'une fois le même cube) :

- Si le nombre d'intersections est inférieur ou égal à 2, il n'y a pas d'élément de surface isodensité inscrite dans le cube.
- S'il est supérieur ou égal à 3, les points d'intersection définissent un polygone, pas forcément plan, qui est découpé en éléments triangulaires.

Le potentiel moyen sur chaque triangle est calculé à partir des valeurs contenues dans le fichier `.cube` résultant du maillage du potentiel. Si le potentiel n'a pas le même signe sur les trois sommets du triangle, celui-ci est re-découpé en deux nouveaux triangles, un de potentiel moyen positif et un de potentiel moyen négatif.

Lorsque tous les cubes du maillage ont été traités, on dispose d'un fichier contenant l'aire A_i et le potentiel moyen V_i de chaque élément triangulaire i de la surface iso-densité. Les aires A^+ et A^- sont ensuite obtenues par sommation :

$$\begin{aligned} A^+ &= \sum_i^{V\geq 0} A_i \\ A^- &= \sum_i^{V<0} A_i \end{aligned} \tag{99}$$

de même que les potentiels moyens positif et négatif:

$$\begin{aligned} \overline{V^+} &= \frac{1}{A^+}\sum_i^{V\geq 0} V_i A_i \\ \overline{V^-} &= \frac{1}{A^-}\sum_i^{V<0} V_i A_i \end{aligned} \tag{100}$$

et les variances positive et négative :

$$\begin{aligned} \sigma_+^2 &= \frac{1}{A^+}\sum_i^{V\geq 0}\left(V_i - \overline{V^+}\right)^2 A_i \\ \sigma_-^2 &= \frac{1}{A^-}\sum_i^{V<0}\left(V_i - \overline{V^-}\right)^2 A_i \end{aligned} \tag{101}$$

Enfin, les grandeurs A, σ_{tot} et ν sont calculées :

$$A = A^+ + A^- \tag{102}$$

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_+^2 + \sigma_-^2 \tag{103}$$

$$\nu = \frac{\sigma_+^2 \sigma_-^2}{\sigma_{tot}^4} \tag{104}$$

Le calcul a été réalisé pour chacune des 169 molécules de référence de notre base de données. Les résultats sont présentés à l'Annexe 4.

Les paramètres a_v, b_v et c_v de l'équation (79) (chapitre I, page 47) ont ensuite été obtenus par la minimisation de la fonction d'erreur quadratique :

$$SSE_{\Delta_{vap}H} = \sum_{i=1}^{169}\left[\Delta_{vap}H^0 - \left(a_v (A)^{1/2} + b_v \left(\nu\sigma_{tot}^2\right)^{1/2} - c_v\right)\right]^2 \tag{105}$$

On a ainsi obtenu les valeurs suivantes :

a_v = 3.958836 kJ.mol^{-1}.bohr^{-1} ; b_v = -1.336138 kJ.mol^{-1}.V^{-1} ; c_v = 30.919363 kJ.mol^{-1}

IV-2-1-3 Résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation

La Figure 17 représente les erreurs d'estimation d'enthalpie de formation à 298,15 K obtenues sur l'ensemble des 169 composés de référence. L'écart absolu est inférieur à 5 kJ.mol^{-1} dans 82,8 % des cas. Cet écart est compris entre 5 et 10 kJ.mol^{-1} pour 16,6 % de la population et supérieur à 10 kJ.mol^{-1} pour un seul composé : le 10,11-dithiaeicosane. Le Tableau 39 présente sous forme synthétique ces résultats.

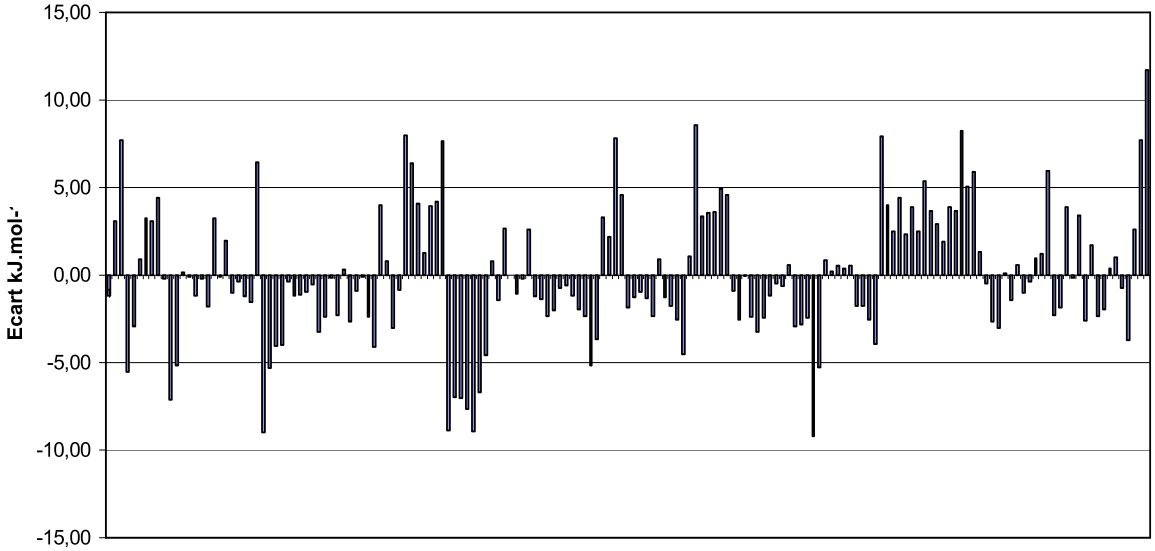


Figure 17 : erreurs d'estimation sur les enthalpies de vaporisation à 298,15 K des 169 composés de la banque de données de référence.

Ecart type / kJ.mol^{-1}	3,75
Ecart minimal / kJ.mol^{-1}	-9,22
Ecart maximal / kJ.mol^{-1}	11,69

Tableau 39 : analyse statistique des estimations d'enthalpies de vaporisation.

Le Tableau 40 rassemble les estimations prédictives obtenues avec les 13 molécules de l'échantillon de test. Les résultats statistiques présentés en bas de tableau confirment à peu près ceux du Tableau 39, même si l'écart type est un peu moins bon en prédiction qu'en représentation. Cependant, la remarque déjà faite sur le faible nombre de composés de cet échantillon reste valable. La Figure 18 donne une idée des écarts d'estimation obtenus pour l'ensemble de la population.

On retiendra que l'erreur d'estimation sur l'enthalpie de vaporisation à 298,15 K est inférieure à 10 kJ.mol^{-1} dans 99 % des cas.

Composé	ΔH^0_{vap} (298,15 K) / kJ.mol^{-1}		Ecart
	Littérature	Estimation	kJ.mol^{-1}
Isobutene C4H8	21,10	20,77	0,33
Cyclopentene C5H8	29,60	18,93	10,67
2-methylpentane C6H14	29,97	37,31	-7,34
Heptane C7H14	36,65	46,80	-10,15
3-methyl-1-butanethiol C5H12S	39,50	43,02	-3,52
3-methyl-2-pentanethiol C6H14S	41,50	43,59	-2,09
4-thiaheptane C6H14S	44,60	46,51	-1,91
5-methyl-3-thiahexane C6H14S	42,90	44,46	-1,56
2,4-dimethyl-3-thiapentane C6H14S	39,97	44,09	-4,12
3-ethylthiophene C6H8S	44,00	38,89	5,11
6-thiaundecane C10H22S	57,84	62,59	-4,75
2,2-propanedithiol C3H8S2	39,80	42,50	-2,70
2,3-dithiahexane C4H10S2	45,50	48,97	-3,47
	Ecart type / kJ.mol^{-1}		5,23
	Ecart minimal / kJ.mol^{-1}		-10,15
	Ecart maximal / kJ.mol^{-1}		10,67

Tableau 40 : résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation à 298,15 K des 13 composés de l'échantillon de test.

□ : 169 composés utilisées pour l'optimisation. ▲ : 13 composés utilisés pour la validation.

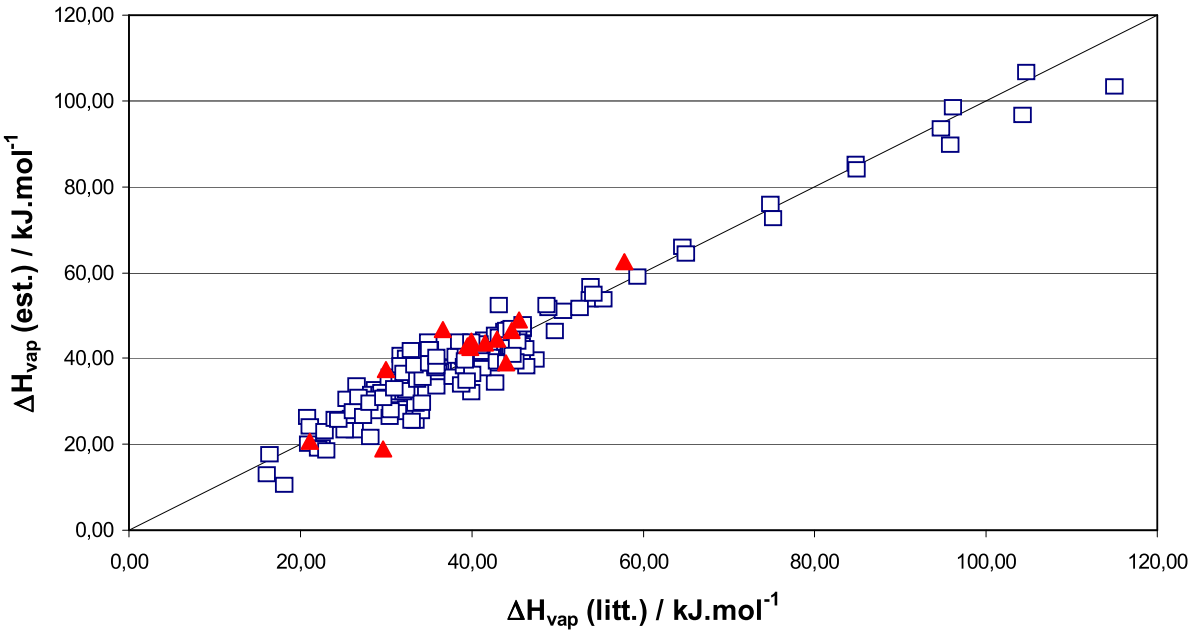


Figure 18 : comparaison entre les enthalpies de vaporisation à 298 K estimées (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abcisses).

Ces résultats peuvent se comparer à ceux des nombreuses méthodes de contributions de groupes existantes. On a choisi la méthode de Basařová et Svoboda (1995), pour laquel un ensemble de groupes couvrant un vaste domaine d'application a été publié. L'équation (21) donnée au 1-2-2-1 fait appel à deux paramètres A et α, calculés par la sommation de contibutions de groupes de premier ordre. Le Tableau 41 reporte les 18 groupes nécessaires pour représenter les molécules de la banque de données d'enthalpies de vaporisation. Le résultat étant donné en fonction de la température réduite, il faut également disposer de la température critique de chaque composé. Lorsque cette grandeur n'était pas connue, nous avons utilisé la méthode de Joback et Reid (1987), également basée sur des groupes d'ordre 1, pour l'estimer.

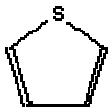
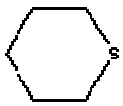
Référence du groupe	**Groupe**	A_i **kJ.mol^{-1}**	α_i
P1	CH3-	12,459	0,1200
P2	-CH2-	5,751	0,0070
P3	-CH<	-3,588	-0,1071
P4	>C<	-13,256	-0,2190
P5	-CH2-ring	7,755	0,0445
P6	>CH-ring	1,431	-0,0470
P7	>C<ring	-7,259	-0,1451
P9	CH2=	11,086	0,1244
P10	=CH-	4,376	-0,0015
P11	=C<	-0,596	-0,0958
P45	-S-S-	21,739	-0,0026
P46	SH-	21,290	0,1240
P44	-S-	12,924	0,0036
P54		50,869	0,2604
P55		48,224	0,2717
P56		58,170	0,2924
P67	2-C5ring	-5,100	-0,1012
P68	3-C5ring	-6,627	-0,1150

Tableau 41 : paramètres de Svoboda utilisés pour le calcul des enthalpies de vaporisation.

L'ensemble des résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation par la méthode de Svoboda et, le cas échéant, des températures crititiques par la méthode de Joback, est reporté dans l'Annexe 5. Les statistiques du Tableau 42 permettent de comparer ces résultats à ceux obtenus lors de ce travail. On notera que la méthode de Svoboda est globalement plus performante, sur un échantillon de 169 composés soufrés. L'écart maximal positif est obtenu pour le même composé (10,11-dithiaeicosane) et avec une valeur très proche par les deux

méthodes. L'écart maximal négatif est beaucoup plus important par la méthode de Politzer que par les contributions de groupes.

Méthode	Ce travail	Svoboda
Ecart type / kJ.mol^{-1}	3,75	2,10
Ecart minimal / kJ.mol^{-1}	-9,22	-3,91
Ecart maximal / kJ.mol^{-1}	11,69	11,46
Nombre de paramètres	3	18

Tableau 42 : comparaison des méthodes de calcul des enthalpies de vaporisation.

IV-2-2 Résultats d'estimation des enthalpies de formation dans l'état liquide

Le Tableau 43 récapitule les performances des différentes méthodes ab initio d'estimation des enthalpies de formation à l'état liquide pour l'ensemble des composés de références. On rappelle que chaque méthode passe par un calcul de l'enthalpie ab initio de la molécule à l'état gazeux, qui est ensuite ramenée à l'état de référence thermochimique par la soustraction des paramètres atomiques (ordre 0) ou de groupes (ordres 1 ou 2). Enfin, l'enthalpie de vaporisation obtenue par l'équation de Politzer et Murray avec les paramètres établis dans la section précédente est soustraite pour obtenir l'enthalpie de formation à l'état liquide.

On constate une certaine logique dans ces résultats. L'écart type des estimation par rapport aux valeurs expérimentales passe de 10 kJ.mol^{-1} pour la méthode d'ordre 0 à 8,5 kJ.mol^{-1} pour celle d'ordre 1 et 6,6 kJ.mol^{-1} pour celle d'ordre 2. L'amplitude entre les écarts extrêmes, supérieure à 100 kJ.mol^{-1} à l'ordre 0 est ramenée à 87 kJ.mol^{-1} à l'ordre 1 et 51 kJ.mol^{-1} à l'ordre 2. Par rapport aux estimations en phase gaz présentées dans les Tableaux 31 (ordre 0), 33 (ordre 1) et 35 (ordre 2) de la section IV-1-2, la dispersion supplémentaire apportée par l'estimation de l'enthalpie de changement d'état est faible, de l'ordre de 1 kJ.mol^{-1} sur l'écart type et 6 kJ.mol^{-1} sur l'amplitude entre écarts extrêmes.

Méthode d'estimation*	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Ecart type / kJ.mol^{-1}	10,04	8,45	6,62
Ecart minimum / kJ.mol^{-1}	-45,27	-35,09	-35,06
Ecart maximum / kJ.mol^{-1}	56,65	51,80	15,97

*Enthalpie de formation en phase gaz : ab initio + contributions d'ordre 0, 1 ou 2. Enthalpie de vaporisation : méthodes de Politzer et Murray avec les paramètres a_v, b_v et c_v ajustés dans ce travail.

Tableau 43 : performances globales des méthodes d'estimation des enthalpies standard de formation à partir du calcul ab initio des composés du soufre dans l'état liquide à 298,15 K.

Le Tableau 44 présente les résultats obtenus par ces trois méthodes en mode prédictif, pour l'échantillon de test de 13 composés. On peut en retirer des conclusions comparables à celles exprimées ci-dessus, même si les écarts de performances sont moins nets sur cet échantillon restreint. Ce tableau ne permet pas de mettre en évidence un caractère systématique pour les erreurs observées. Les niveaux d'erreur obtenus par les trois méthodes pour un composé

donné sont, hormis quelques cas particuliers (2,4-dimethyl-3-thiapentane, 2,2-propanedithiol), généralement cohérents. Cela semblerait indiquer que le choix de la méthode empirique retenue pour opérer le changement d'état de référence ne permet que de rattraper partiellement l'écart dû au calcul quantique.

Composé	**ΔH^0_{Liq} (298,15 K) / kJ.mol^{-1}**			
	Littéra-ture	**Estimations / kJ.mol^{-1}**		
		Ordre 0	**Ordre 1**	**Ordre 2**
Isobutene C4H8	-38,20	-43,06 (4,86)	-40,32 (2,12)	-42,77 (4,57)
Cyclopentene C5H8	4,30	16,64 (-12,34)	24,55 (-20,25)	20,11 (-15,81)
2-methylpentane C6H14	-204,65	-212,67 (8,02)	-211,43 (6,78)	-212,85 (8,20)
Heptane C7H14	-224,35	-242,85 (18,50)	-235,72 (11,37)	-235,15 (10,80)
3-methyl-1-butanethiol C5H12S	-154,10	-160,38 (6,28)	-159,79 (5,69)	-160,99 (6,89)
3-methyl-2-pentanethiol C6H14S	-182,00	-174,52 (-7,48)	-180,75 (-1,25)	-181,59 (-0,41)
4-thiaheptane C6H14S	-169,58	-181,61 (12,03)	-175,67 (6,09)	-172,93 (3,35)
5-methyl-3-thiahexane C6H14S	-177,50	-180,32 (2,82)	-180,74 (3,24)	-179,88 (2,38)
2,4-dimethyl-3-thiapentane C6H14S	-181,10	-182,62 (1,52)	-189,38 (8,28)	-180,41 (-0,69)
3-ethylthiophene C6H8S	18,70	27,54 (-8,84)	29,91 (-11,21)	21,43 (-2,73)
6-thiaundecane C10H22S	-266,14	-278,09 (11,95)	-274,02 (7,88)	-270,87 (4,73)
2,2-propanedithiol C3H8S2	-92,30	-86,52 (-5,78)	-95,92 (3,62)	-98,32 (6,02)
2,3-dithiahexane C4H10S2	-116,70	-127,12 (10,42)	-121,90 (5,20)	-130,72 (14,02)
Ecart type / kJ.mol^{-1}		9,40	8,70	7,37
Ecart minimum / kJ.mol^{-1}		-12,34	-20,25	-15,81
Ecart maximum / kJ.mol^{-1}		18,50	11,37	14,02

Tableau 44 : comparaison de la prédiction de l'enthalpie de formation en phase liquide par les différentes méthodes étudiés et la littérature.

Nous allons présenter dans le chapitre conclusif de ce mémoire la comparaison entre les résultats de l'approche empirique décrite au chapitre III et de l'approche théorique objet du présent chapitre.

Références bibliographiques du chapitre IV

Allinger, N.L.; Dodziuk, H.; Rogers, D.W.; Naik, S.N. (1982) “Heats of hydrogenation and formation of some 5-membered ring compounds by molecular mechanics calculations and direct measurements”, Tetrahedron. 38: 1593-1597.

Basarova, P., Svoboda, V., (1995). "Prediction of the enthalpy of vaporization by the group contribution method." Fluid Phase Equilibria 105: 27-47.

Chase, M.W., Jr., (1998). “NIST-JANAF Themochemical Tables”, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9:1-1951.

Fuchs, R.; Hallman, J.H. (1983) “Heats of vaporization of some monosubstituted cyclopropane, cyclobutane, and cyclopentane derivatives. Some observations on the enthalpies of isodesmic ring opening reactions of cyclobutane derivatives” Can. J. Chem. 61: 503-505.

Good, W.D.; Moore, R.T.; Osborn, A.G.; Douslin, D.R. (1974). “The enthalpies of formation of ethylcyclobutane, methylenecyclobutane, and 1,1-dimethylcyclopropane”, J. Chem. Thermodyn. 6: 303-310.

Joback, K. G., Reid, R. C. (1987). “Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions”, Chem. Eng. Comm., 57, 233.

Labbauf, A.; and Rossini, F. D. (1961) “Heats of Combustion, Formation, And Hydrogenation of 14 selected Cyclomonoolefin Hydrocarbons” J. Phys. Chem.65: 476

Osmont, A. (2007). "Elaboration d'une méthode théorique de calcul des enthalpies de formation en phase gazeuse et condensée des molécules et radicaux de masse molaire élevée, Application à l'énergétique." 11 juillet 2007. Université d'Orléans.

Pedley, J. B.; Naylor, R. D.; and Kirby, S. P. (1986) “Thermochemical Data of Organic Compounds” 2nd ed., Chapm- an-Hall: New York.

Politzer, P., Ma, Y., Lane, P., Concha, M. (2005). “Computational prediction of standard gas, liquid and solid-phase heats of formation and heats of vaporization and sublimation”, International Journal of Quantum Chemistry 115: 314-347.

Stull, D. R., Prophet, H. (1970) JANAF Thermochemical Tables, second edition. National Standard Reference Data System, National Bureau of Strandards, Washington D.C.

Wiberg, K.B.; Hao, S. (1991) “Enthalpies of hydration of alkenes - Formation of acyclic tert-alcohols”, J. Org. Chem. 56: 5108-5110.

Chapitre V – Discussion – Conclusion

Ce chapitre représente la conclusion du mémoire, que nous avons souhaité élargir en y incluant une discussion critique sur les deux approches étudiées en parallèle au cours de ce travail. Après une récapitulation des performances des différentes méthodes, nous nous proposons de discuter des avantages et inconvénients des approches empirique et théorique en vue de leur application dans divers domaines scientifiques et d'ingénierie. Vient ensuite la conclusion générale de l'étude et un exposé de perspectives envisageables dans le cas d'une éventuelle poursuite.

V-1 Perspectives d'applications des différentes approches prédictives étudiées

V-1-1 Analyse critique des résultats d'estimation obtenus

On trouvera dans le Tableau 45 un récapitulatif des résultats d'estimation d'enthalpies standard de formation en phase liquide obtenus avec les différentes méthodes testées et décrites dans les chapitres III et IV de ce mémoire. On constate que, en ce qui concerne la précision d'estimation, la méthode empirique basée sur les groupes de Benson se montre nettement supérieure aux différentes méthodes construites sur le calcul ab initio utilisant une théorie de fonctionnelle de la densité de spin électronique. Ces conclusions doivent cependant être nuancées.

Méthode	Ab initio + paramètres ajustés			Groupes de Benson
Ecarts / kJ.mol^{-1}	**Ordre 0**	**Ordre 1**	**Ordre 2**	
Ecart type	10,04	8,45	6,62	2,47
Ecart minimal	-45,27	-35,09	-35,06	-20,11
Ecart maximal	56,65	51,80	15,97	20,12
Nb. de paramètres	3 + 3	14 + 3	37 + 3	64
Nb. de molécules de référence	169	169	169	400
Nb. de molécules représentées	182	182	182	418

Tableau 45 : récapitulatif des résultats d'estimation obtenus en phase liquide avec les différentes méthodes testées.

D'une part, les différentes méthodes sont construites sur des populations de molécules différentes et utilisent toutes des paramètres ajustables en nombre variable. Les méthodes ab initio requièrent entre 3 paramètres atomiques (ordre 0) et 37 paramètres de groupes (ordre 2), auxquels s'ajoutent les 3 paramètres de Politzer et Murray pour la prédiction des enthalpies de vaporisation. Elles ont permis de représenter 182 composés, tandis que les paramètres ont été ajustés sur 169 données de référence. La méthode empirique demande 64 contributions de groupes ajustées sur 400 données et permet de représenter 418 molécules. Le nombre de paramètres requis est un incovénient majeur des méthodes de contributions de groupes, surtout d'ordre 2. On a vu que lorsque ces contributions sont ajustées sur un nombre trop faible de données (ab initio ordre 2, paragraphe IV-1-2-5), la fiabilité et la prédictivité de la méthode pouvait être prise en défaut. Un autre inconvénient de ces méthodes, lié au précédent, est qu'il n'est pas toujours possible de déterminer certaines contributions de groupes apparaissant dans très peu de molécules, ou dans des molécules pour lesquelles il existe très peu de données expérimentales.

D'autre part, les méthodes ab initio reposent sur une base théorique très sophistiquée, ce qui les rend difficiles d'accès. Même si, grâce aux logiciels modernes, il n'est pas indispensable d'acquerrir une connaissance approfondie de cette théorie pour mettre en œuvre le calcul prédictif, cette mise en œuvre n'est pas et ne sera sans doute jamais triviale. On peut alors se demander l'intérêt qu'il y a à recourir à une théorie complexe, demandant des temps de calcul importants et offrant des performances inférieures à celles de méthodes infiniment plus simples.

Un élément de réponse à cette question réside dans les perspectives futures que l'on peut tracer pour les deux approches. On peut affirmer qu'avec les groupes d'orde 2 de Benson combinés à de multiples corrections de structure, on atteint la limite de l'approche empirique. On voit bien que, faute de données de référence en nombre suffisant, il ne sera jamais possible de proposer une base de données complète pour représenter toutes les molécules possibles. A fortiori, on voit difficilement ce que pourrait être une extension de cette approche, une méthode de contributions de groupes d'ordre 3, qui permettrait de progresser encore dans la qualité des estimations. A l'inverse, le calcul quantique n'a cessé de progresser depuis les méthodes semi-empiriques, en passant par la théorie SCF, jusqu'aux théories DFT qui présentent actuellement le meilleur compromis entre précision et ressources calcul (Riley 2007, Tirado-Rives 2008). Ces progrès ont été rendus possibles par l'avancée technologique phénoménale des calculateurs. Il est probable que des progrès sont encore à venir dans ces deux domaines complémentaires, théorique et numérique.

Pour conclure cette discussion, nous donnons dans ce qui suit un aperçu des applications possibles des méthodes prédictives.

V-1-2 Quelle approche prédictive pour quelle application ?

La prédiction des données thermodynamiques intervient dans un grand nombre de domaines. Nous tentons d'en présenter une liste, forcément incomplète, divisée entre des applications du domaine de l'ingénierie et des applications plus fondamentales. A chaque fois, nous essaierons de présenter les qualités qui nous semblent essentielles pour satisfaire aux exigeances propres au domaine applicatif visé.

V-1-2-1 Ingénierie

a) Ingénierie des matériaux énergétiques

La principale qualité requise pour l'évaluation des propriétés thermochimiques dans le domaine des matériaux énergétiques est la prédicitvité. En effet, la prédiction est souvent employée pour réaliser un screening de molécules potentiellement intéressantes avant même de développer une voie de synthèse. La précision requise, de l'ordre de 500 $kJ.kg^{-1}$ est modérée. Des méthodes ab initio sont généralement employées dans ce secteur d'activité.

b) Thermodynamique des procédés

Les données thermodynamiques et enthalpiques servent au calcul des conditions d'équilibre entre phases dans les systèmes multiconstituants, qui interviennent dans de nombreuses opérations de séparation. Les enthalpies de réaction sont également utiles au calcul des réacteurs. Lorsque des estimations prédictives doivent être réalisées, les méthodes empiriques restent très utilisées dans ce secteur.

c) Sécurité des procédés

Le projet CHETAH, initié par l'American Society for Testing Materials (Seaton et al. 1974) et toujours en développement à l'Université d'Alabama,[4] offre un moyen totalement prédictif d'évaluation du danger d'explosion thermique (inflammation, déflagration, détonnation, embalement thermique) d'un système chimique. Ce programme utilise la méthode de Benson pour prédire les données thermochimiques de composés inconnus. Les extensions apportées à cette méthode sont donc particulièrement utiles au développement de ce projet.

V-1-2-2 Recherche fondamentale

a) Chimie théorique

Le calcul ab initio est de plus en plus utilisé pour prédire les chemins réactionnels. Cette approche permet en effet de calculer l'énergie des espèces, non seulement dans leur état stable, mais aussi dans des états excités constituants des étapes intermédiaires de mécanismes réactionnels complexes. Il est ainsi possible de déterminer des énergies de rupture ou de formation de liaisons chimiques (Jursic 1999) ou d'accéder à la thermochimie d'espèces radicalaires (Smith et Radom 1998). On notera que dans un passé récent (Muller et al. 1995), les méthodes empiriques avaient été employées avec succès à ce genre de d'applications.

b) Thermochimie

La détermination de données thermochimiques de corps purs dans les états gazeux et condensés, toutes applications confondues, fait depuis un certain nombre d'années appel aux méthodes ab initio (Rabuck et Scuseria 1999, Jursic 2000). Ces travaux se développent de manière considérable, au point qu'il est impossible aujourd'hui de les citer tous. Au point même de palier certaines insuffisances expérimentales (Dorofeeva et Ryzhova 2009).

---

[4] http:// www.southalabama.edu/engineering/chemical/chetah/index.html

V-1-3 Automatisation de la méthode de Benson

Dans cette partie nous présentons le programme de découpage automatique selon la méthode de Benson que nous avons programmé sous Fortran. On ne présentera que le cas simple pour le traitement des hydrocarbures. La procédure est similaire pour les composés CHS, puisque le soufre est traité de la même manière que le pseudo-élément Cd, les deux étant divalents.

Notons que des travaux du même type ont déjà été réalisés (Muller et al. 1995). L'originalité de notre programme est de se baser sur le code SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry Specification) qui est une description standardisée de la structure des molécules sous forme de chaînes de caractères alphanumériques. Un exemple est donné dans le Tableau 46 pour une molécule fortement ramifiée et porteuse d'un cycle benzénique. Ce code peut être généré à partir de la structure chimique en 2D par plusieurs éditeurs de structure chimique. Dans notre cas nous avons utilisé le logiciel ChemDraw® (Cambridge Software Inc.).

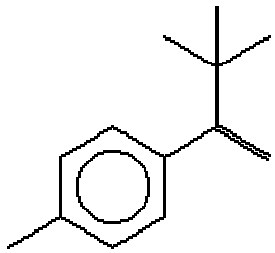
	Code SMILES : CC1=CC=C(C(C(C)(C)C)=C)C=C1

Tableau 46 : code SMILES du 2-p-toluyl-3,3-diméthylbutène.

Notre programme, dont un organigramme simplifié est présenté Figure 19, explore ce code en parcourant tous les caractères. Selon la nature du caractère de position i, ainsi que des caractères dans les positions voisines i+1, i-1, i+2 et i-2, il détermine la nature de chaque groupe selon le découpage de la méthode de Benson. Durant cette exploration du code SMILE, il y a la possibilité de repérer des chiffre qui marque le début d'un cycle, dans ce cas un sous-programme nommé «Fermeture_cycle » sera lancé afin de repérer l'autre chiffre qui marque la fin du cycle et aussi déterminer la dimension du cycle (c'est-à-dire le nombre de carbone au sein du cycle) qui va servir à déterminer la nature de la correction de structure. Dans le cas de plusieurs cycles, chaque cycle est repéré par un numéro différent. Si le cycle comporte 6 carbones, la routine « Nature_cycle » teste s'il s'agit d'un noyau benzénique.

Si au cours de l'exploration on rencontre une parenthèse ouverte '(', qui indique la présence d'une ramification, le sous-programme « Fermeture » va chercher la position de la fermeture de cette parenthèse ')'. Après l'exécution de ce sous-programme notre programme principal va déterminer les corrections gauches selon le nombre de ramification au sein de la molécule.

Le premier et le deuxième élément de la chaîne de caractère ainsi que ceux de la position (n-1) et n, n étant le nombre d'éléments dans la chaîne de caractères, sont traités séparément car dans ces cas les positions i+1, i-1, i+2 et i-2 ne sont pas toutes possibles.

Cette exploration de la chaîne du caractère du code SMILES de la molécule permet de déterminer la nature du « groupe » présenté sous la forme :

Groupe-(C)x(Cd)y(Ct)z(Cb)u(H)t

ainsi que les nombres d'éléments auxquels il est lié : x, y, z, et u. Le nombre d'atome d'hydrogène t est calculé par soustraction.

La détermination des groupes permet d'affecter à chaque groupe sa contribution à l'aide du sous-programme « Contribution », qui utilise le fichier texte Données.txt où nous avons rassemblé les contributions de tous les groupe possibles. Pour le cas des hydrocarbures, il y a 96 groupes de Benson possibles. Après cette étape, le programme crée un fichier de sortie où sont rapportés les groupes, leur contribution ainsi que la grandeur thermochimique calculée par sommation des contributions. Dans le cas de la molécule représentée dans le Tableau 46, on obtient le résultat donné au Tableau 47 pour le calcul de l'enthalpie standard de formation en phase gaz.

Un avantage de ce programme, qui demandera à être étendu à d'autres éléments, est de permettre l'estimation prédictive de toutes les grandeurs accessibles aux contributions de groupes de Benson, que ce soit pour l'état gazeux ou les états condensés. Il constituera alors une aide précieuse à la mise en œuvre de la méthode de Benson, à destination d'utilisateurs ne disposant pas de bases particulières en chimie.

```
-------------------------------------------------------------------------
                      calcul de l'enthalpie de formation

        par la methode de contribution de groupe de BENSON en kcal/mol
-------------------------------------------------------------------------
C-(Cb)(H)3           !   -10.200     !
-------------------------------------------------------------------------
Cb-(C)               !     5.510     !
-------------------------------------------------------------------------
Cb-(H)               !     3.300     !
-------------------------------------------------------------------------
Cb-(H)               !     3.300     !
-------------------------------------------------------------------------
Cb-(Cd)              !     5.680     !
-------------------------------------------------------------------------
Cd-(C)(Cb)           !     8.640     !
-------------------------------------------------------------------------
C-(C)3(Cd)           !     1.680     !
-------------------------------------------------------------------------
C-(C)(H)3            !   -10.200     !
-------------------------------------------------------------------------
C-(C)(H)3            !   -10.200     !
-------------------------------------------------------------------------
C-(C)(H)3            !   -10.200     !
-------------------------------------------------------------------------
Cd-(H)2              !     6.260     !
-------------------------------------------------------------------------
Cb-(H)               !     3.300     !
-------------------------------------------------------------------------
Cb-(H)               !     3.300     !
-------------------------------------------------------------------------
-------------------------------------------------------------------------
DeltaH (kcal/mol)  =       9.160
-------------------------------------------------------------------------
-------------------------------------------------------------------------

la molécule traitée est la suivante:    CC1=CC=C(C(C(C)(C)C)=C)C=C1

cette molécule à été traitée le : 25-May-09 à  : 17:26:46
```

Tableau 47 : fichier de sortie généré par le programme de découpage automatique en groupes de Benson.

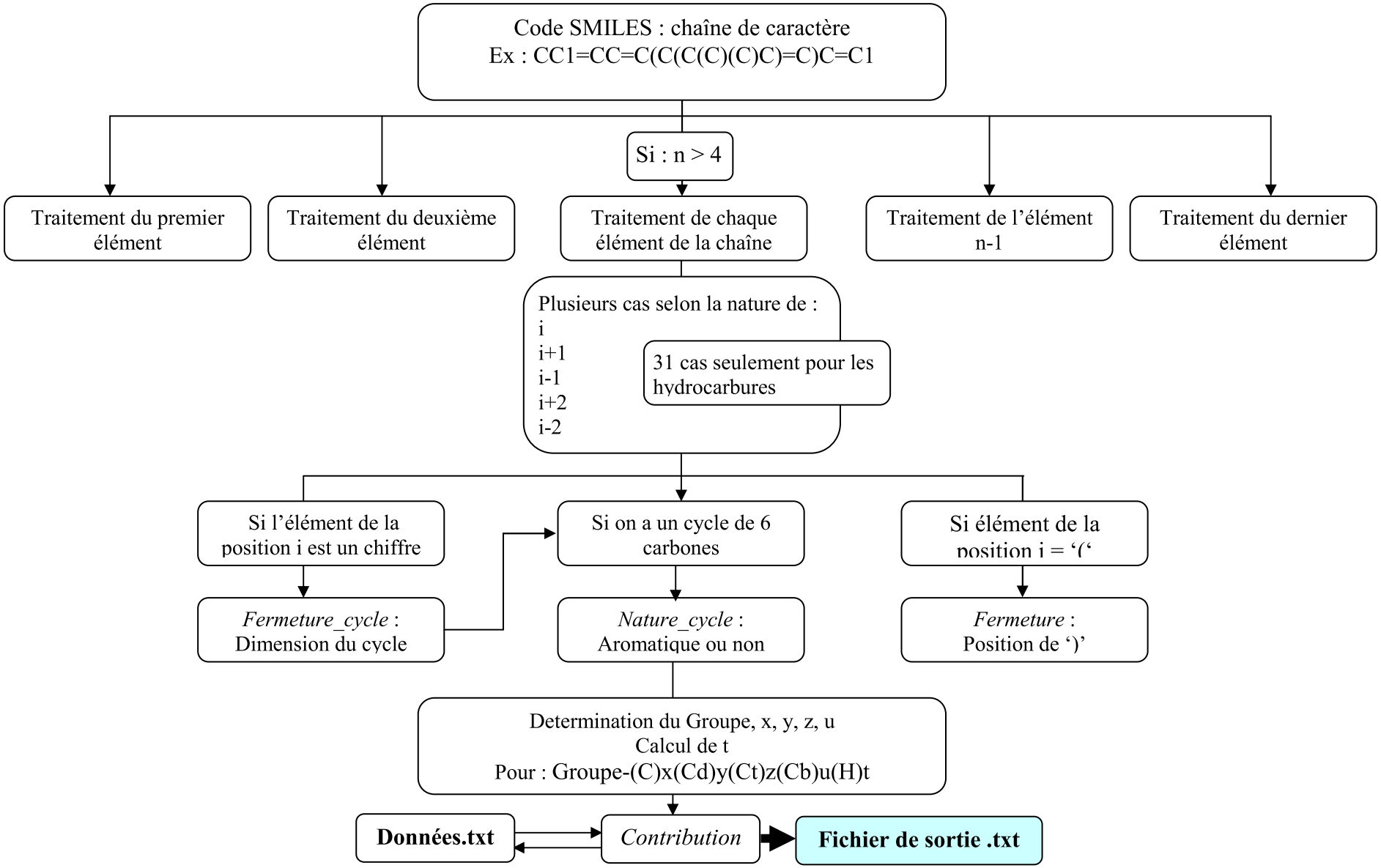


Figure 19 : organigramme du programme de recherche automatisé des groupes de Benson.

V-2 Conclusion générale

V-2-1 Travail réalisé - Résultats obtenus

Au cours de ce travail, nous avons développé et testé différentes méthodes d'estimation prédictive de l'enthalpie standard de formation à 298,15 K des composés du soufre dans les états gazeux et liquide.

Une première méthode fondée sur l'additivité de contributions de groupes, démontrée par de nombreuses études pour la phase gaz, a été étendue à la phase liquide. Un ensemble de 400 données de référence ont permis de déterminer 64 paramètres permettant une estimation prédictive sur les hydrocarbure (alcanes et alcènes), les thiols, thio-éthers, disulfures, thiophènes, sulfoxydes, sulfones, sulfites et sulfates organiques. Cette méthode, comparée à une méthode comparable existante, a montré une supériorité certaine, puisque la précision des estimations obtenues est globalement meilleure, mais surtout, le jeu de contributions de groupes que nous proposons est beaucoup plus complet et permet donc de traiter un nombre bien plus élevé de molécules.

Trois méthodes fondées sur un calcul ab initio d'énergie moléculaire ont été construites à partir d'un échantillon plus réduit de 182 données. La première de ces méthodes utilise 3 paramètres atomiques pour déterminer les enthalpies de formation dans l'état standard à partir des énergies ab initio. La seconde utilise 14 paramètres de groupes d'ordre 1 et la troisième 37 paramètres de groupes d'ordre 2. Le passage à la phase liquide a été obtenu, toujours grâce aux résultats de calculs ab initio, par une méthode empirique reliant les enthalpies de changement d'état à la variabilité du potentiel de surface moléculaire.

Ces travaux nous ont permis de discuter des domaines d'application et des avantages et inconvénients des approches théoriques et empiriques. Il en ressort que les méthodes à forte base théorique, comme le calcul quantique ab initio, restent d'un abord complexe et ne peuvent pour le moment rivaliser avec les méthodes empiriques en termes de précision pour des molécules de taille importante. En revanche, elles présentent des perspectives de progrès considérables, ce qui n'est pas le cas des méthodes de contributions de groupes.

Un programme a été développé pour réaliser automatiquement la recherche des groupes de Benson constitutifs d'une molécule représentée sous un format normalisé facile à obtenir. Ce programme pourrait servir d'interface pour le calcul de grandeurs thermochimiques variées à partir d'une représentation graphique de la structure moléculaire.

Parallèlement, nous avons reconditionné un équipement expérimental afin de permettre la détermination des enthalpies standard de formation des dérivés du soufre. Cette mesure, impossible avec les calorimètres conventionnels disponibles dans le commerce, nécessite un équipement spécifique assez rare : le calorimètre à bombe mobile, ou rotative. L'appareil ayant été modernisé, testé et étalonné, nous avons validé sur un composé standard un protocole expérimental pour la mesure des énergies de combustion de composés soufrés. Une correction d'état de référence calculée selon un processus prenant en compte les conditions réelles, non standard, des expériences, permet de déduire de la mesure une énergie interne standard de combustion, d'où sont tirées les enthalpies standard de combustion, puis de

formation. Le protocole a pu être appliqué à trois composés dont l'enthalpie de formation restait inconnue à ce jour.

V-2-2 Perspectives

Sur le plan expérimental, ce travail a permis de remettre en état un appareil dont il existe très peu d'exemplaires dans le monde, mais surtout de fournir un protocole expérimental validé pour la détermination de grandeurs thermochimiques standard. Même si on n'a pas pu, par manque de temps, obtenir un grand nombre de données nouvelles, ce dispositif restera un acquis pour le Laboratoire et permettra par la suite de produire des mesures de qualité.

Le programme automatique de découpage en groupes de Benson pourrait aisément être étendu à d'autres éléments, tels que l'oxygène, l'azote ou les halogènes et permettre ainsi de traiter la majorité des composés organiques d'intérêt industriel. On peut envisager de l'interfacer à un logiciel de dessin moléculaire afin de permettre une mise en œuvre de cette méthode prédictive très performante de façon transparente pour l'utilisateur.

Une autre perspective serait d'utiliser le calcul ab initio pour palier le manque de données expérimentales, qui ne permet pas de compléter les listes de contributions de groupes, ce qui rend trop souvent ces méthodes inopérantes. Une telle application devrait bien sûr être testée afin d'évaluer avec certitude la précision des résultats fournis.

Références bibliographiques du chapitre V

Dorofeeva, O. V., Ryzhova, O. N. (2009). "Revision of standard molar enthalpies of formation of glycine and L-alanine in the gaseous phase on the basis of theoretical calculations." J. Chem. Thermodynamics 41(4): 433-438.

Jursic, B. S. (1999). "High level ab initio and density functional theory study of bond dissociation energy and enthalpy of formation for hypochloric and hypobromic acids." Journal of Molecular Structure (Theochem) 467: 173–179.

Jursic, B. S. (2000). "Computing the heat of formation for cubane and tetrahedrane with density functional theory and complete basis set ab initio methods." Journal of Molecular Structure (Theochem) 499: 137–140.

Muller, C., Michel, V., Scacchi, G., Côme, G. M. (1995). "THERGAS : a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase." J. Chem. Phys. 92: 1154-1178.

Rabuck, A. D., Scuseria, G. E., (1999). "Assessment of recently developed density functionals for the calculation of enthalpies of formation in challenging cases", Chemical Physics Letters 309: 450–456.

Riley, K. E., Op't Holt B. T., Merz, K.M. (2007). "Critical Assessment of the Performance of Density Functional Methods for Several Atomic and Molecular Properties." J. Chem. Theory Comput. 3(2): 407-433.

Seaton, W. H., Freedman, E., Treweek D. N. (1974) "CHETAH: The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program" ASTM Data Series: DS 51.

Smith, B. J., Radom, L. (1998). "Heat of Formation of the *tert*-Butyl Radical." J. Phys. Chem. A 102: 10787-10790.

Tirado-Rives, J., Jorgensen, W. L. (2008). "Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules." J. Chem. Theory Comput. 4(2): 297-306.

Annexe 1 : banque de données utilisées pour l'extension de la méthode de Benson

Le tableau suivant présente la banque de données d'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298,15 K, de 400 molécules $C_xH_yO_zS_t$ utilisées pour la détermination des contributions de groupe de Benson.

1/8

Composé	Formule chimique	CAS	masse molaire (g/mol)	$\Delta_f H^0_{Liq}$ (kJ/mol) à 25 °C
methanethiol	CH4S	74-93-1	48.109	-46.40
thiacyclopropane	C2H4S	420-12-2	60.120	51.92
ethanethiol	C2H6S	75-08-1	62.136	-73.35
2-thiapropane	C2H6S	75-18-3	62.136	-65.27
thiacyclobutane	C3H6S	287-27-4	74.147	25.10
2-propanethiol	C3H8S	75-33-2	76.143	-105.52
2-thiabutane	C3H8S	624-89-5	76.163	-91.59
thiophene	C4H4S	110-02-1	84.142	80.71
2,5-dihydrothiopene	C4H6S	1708-32-3	86.158	47.32
thiacyclopentane	C4H8S	110-01-0	88.174	-72.80
2-ethylthiirane	C4H8S	3195-86-6	88.174	-14.10
2,2-dimethylthiirane	C4H8S	3772-13-2	88.174	-24.18
cis-2,3-dimethylthiirane	C4H8S	5954-71-2	88.174	-24.18
trans-2,3-dimethylthiirane	C4H8S	5955-98-6	88.174	-29.37
2-methyl-2-propanethiol	C4H10S	75-66-1	90.189	-140.21
1-butanethiol	C4H10S	109-79-5	90.189	-124.35
3-thiapentane	C4H10S	352-93-2	90.189	-119.29
2-methyl-1-propanethiol	C4H10S	513-44-0	90.189	-131.96
2-butanethiol	C4H10S	513-53-1	90.189	-130.25
2-thiapentane	C4H10S	3877-15-4	90.189	-118.20
2-methylthiophene	C5H6S	554-14-3	98.169	44.77
3-methylthiophene	C5H6S	616-44-4	98.169	43.26
2,5-dihydro-3-methylthiophene	C5H8S	42855-50-5	100.185	59.60
2,5-dihydro-2-methylthiophene	C5H8S	55273-87-5	100.185	56.90
2,3-dihydro-4-methylthiophene	C5H8S	111669-51-3	100.185	61.70
2,3-dihydro-2-methylthiophene	C5H8S	800001-40-5	100.185	53.70
2,3-dihydro-3-methylthiophene	C5H8S	800001-41-6	100.185	53.70
thiacyclohexane	C5H10S	1613-51-0	102.200	-106.02
2-methylthiacyclopentane	C5H10S	1795-09-1	102.200	-105.14
3-methylthiacyclopentane	C5H10S	4740-00-5	102.200	-102.30
trimethylthiirane	C5H10S	53971-47-4	102.200	-60.54
1-pentanethiol	C5H12S	110-66-7	104.216	-150.92
3-methyl-1-butanethiol	C5H12S	541-31-1	104.216	-154.10
3-penthanethiol	C5H12S	616-31-9	104.216	-156.50
2-thiahexane	C5H12S	628-29-5	104.216	-142.26
2,2-dimethyl-1-propanethiol	C5H12S	1679-08-9	104.216	-165.10
2-methyl-2-butanethiol	C5H12S	1679-09-0	104.216	-162.63
2-methyl-1-butanethiol	C5H12S	1878-18-8	104.216	-154.10
2-pentanethiol	C5H12S	2084-19-7	104.216	-156.20
3-thiahexane	C5H12S	4110-50-3	104.216	-144.81
4-methyl-2-thiapentane	C5H12S	5008-69-5	104.216	-150.20
2-methyl-3-thiapentane	C5H12S	5145-99-3	104.216	-152.20
3,3-dimethyl-2-thiabutane	C5H12S	6163-64-0	104.216	-156.80
3-methyl-2-thiapentane	C5H12S	10359-64-5	104.216	-149.00
3,4-dimethylthiophene	C6H8S	632-15-5	112.196	7.00
2,3-dimethylthiophene	C6H8S	632-16-6	112.196	7.00
2,4-dimethylthiophene	C6H8S	638-00-6	112.196	7.00
2,5-dimethylthiophene	C6H8S	638-02-8	112.196	7.00
2-ethylthiophene	C6H8S	872-55-9	112.196	20.70
3-ethylthiophene	C6H8S	1795-01-3	112.196	18.70

Composé	Formule chimique	CAS	masse molaire (g/mol)	$\Delta_f H^0_{Liq}$ (kJ/mol) à 25 °C
2-ethylthiacyclopentane	C6H12S	1551-32-2	116.227	-130.80
thiacycloheptane	C6H12S	4753-80-4	116.227	-112.97
cis-3,4-dimethylthiolane	C6H12S	05/11/5161	116.227	-127.90
trans-3,4-dimethylthiolane	C6H12S	06/12/5161	116.227	-133.80
cis-2,5-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-13-7	116.227	-128.90
trans-2,5-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-14-8	116.227	-134.90
2,2-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-75-1	116.227	-138.90
cis-2,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-77-3	116.227	-128.90
trans-2,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-78-4	116.227	-134.80
cis-2,4-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-79-5	116.227	-128.50
trans-2,4-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-80-8	116.227	-134.40
3-ethylthiacyclopentane	C6H12S	62184-67-2	116.227	-127.90
1-hexanethiol	C6H14S	111-31-9	118.243	-175.20
4-thiaheptane	C6H14S	111-47-7	118.243	-169.58
2,4-dimethyl-3-thiapentane	C6H14S	625-80-9	118.243	-181.10
3-thiaheptane	C6H14S	638-46-0	118.243	-171.96
5-methyl-3-thiahexane	C6H14S	1613-45-2	118.243	-177.50
3-methyl-1-pentanethiol	C6H14S	1633-88-1	118.243	-178.90
2-methyl-1-pentanethiol	C6H14S	1633-89-2	118.243	-179.80
3-hexanethiol	C6H14S	1633-90-5	118.243	-180.00
2-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	1633-97-2	118.243	-187.90
2-ethyl-1-butanethiol	C6H14S	1638-97-7	118.243	-177.80
3,3-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	1638-98-8	118.243	-189.70
3,3-dimethyl-2-butanethiol	C6H14S	1638-99-9	118.243	-188.30
2,3-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	1639-00-5	118.243	-182.30
2,3-dimethyl-2-butanethiol	C6H14S	1639-01-6	118.243	-186.60
2,2-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	1639-02-7	118.243	-185.90
3-methyl-3-pentanethiol	C6H14S	1639-03-8	118.243	-184.20
2-methyl-3-pentanethiol	C6H14S	1639-04-9	118.243	-182.90
4-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	1639-05-0	118.243	-186.70
2-hexanethiol	C6H14S	1679-06-7	118.243	-181.70
2-thiaheptane	C6H14S	1741-83-9	118.243	-166.77
3-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	4081-71-4	118.243	-182.00
4-methyl-3-thiahexane	C6H14S	5008-72-0	118.243	-176.30
2-methyl-3-thiahexane	C6H14S	5008-73-1	118.243	-178.00
4,4-dimethyl-2-thiapentane	C6H14S	6079-57-8	118.243	-184.00
5-methyl-2-thiahexane	C6H14S	13286-90-3	118.243	-175.10
3-methyl-2-thiahexane	C6H14S	13286-91-4	118.243	-174.80
3,3-dimethyl-2-thiapentane	C6H14S	13286-92-5	118.243	-178.30
2,2-dimethyl-3-thiapentane	C6H14S	14290-92-7	118.243	-184.10
4-methyl-2-thiahexane	C6H14S	15013-37-3	118.243	-172.90
4-methyl-1-pentanethiol	C6H14S	53897-50-0	118.243	-182.00
3,4-dimethyl-2-thiapentane	C6H14S	53897-51-1	118.243	-177.70
3-ethyl-2-thiapentane	C6H14S	57093-84-2	118.243	-173.10
2-heptanethiol	C7H16S	628-00-2	132.270	-207.40
1-heptanethiol	C7H16S	1639-09-4	132.270	-200.08
2-thiaoctane	C7H16S	20291-60-5	132.270	-192.40
3-thiaoctane	C7H16S	26158-99-6	132.270	-197.60
1-octanethiol	C8H18S	111-88-6	146.297	-225.70
5-thianonane	C8H18S	544-40-1	146.297	-220.75
2-octanethiol	C8H18S	3001-66-9	146.297	-233.00
3-thianonane	C8H18S	7309-44-6	146.297	-223.10
2-thianonane	C8H18S	20291-61-6	146.297	-217.90

Composé	Formule chimique	CAS	masse molaire (g/mol)	$\Delta_f H^0_{Liq}$ (kJ/mol) à 25 °C
1-nonanethiol	C9H20S	1455-21-6	160.324	-251.30
2-thiadecane	C9H20S	3698-95-1	160.324	-243.50
2-nonanethiol	C9H20S	13281-11-3	160.324	-258.60
3-thiadecane	C9H20S	24768-44-3	160.324	-248.70
1-decanethiol	C10H22S	143-10-2	174.351	-276.44
6-thiaundecane	C10H22S	872-10-6	174.351	-266.14
3-thiaundecane	C10H22S	3698-94-0	174.351	-274.30
2-decanethiol	C10H22S	13402-60-3	174.351	-284.20
2-thiaundecane	C10H22S	59973-07-8	174.351	-269.10
1-undecanethiol	C11H24S	5332-52-5	188.378	-302.40
2-thiadodecane	C11H24S	22438-39-7	188.378	-294.70
3-thiadodecane	C11H24S	59973-08-9	188.378	-299.90
2-undecanethiol	C11H24S	62155-02-6	188.378	-309.70
1-dodecanethiol	C12H26S	112-55-0	202.404	-328.00
7-thiatridecane	C12H26S	6294-31-1	202.404	-319.50
2-thiatridecane	C12H26S	7289-44-3	202.404	-320.30
2-dodecanethiol	C12H26S	14402-50-7	202.404	-335.30
3-thiatridecane	C12H26S	19313-61-2	202.404	-325.50
2-thiatetradecane	C13H28S	3698-89-3	216.431	-345.90
1-tridecanethiol	C13H28S	19484-26-5	216.431	-353.60
2-tridecanethiol	C13H28S	62155-03-7	216.431	-360.90
3-thiatetradecane	C13H28S	66577-30-8	216.431	-351.10
8-thiapentadecane	C14H30S	629-65-2	230.458	-369.40
1-tetradecanethiol	C14H30S	2079-95-0	230.458	-379.20
3-thiapentadecane	C14H30S	2851-83-4	230.458	-376.70
2-tetradecanethiol	C14H30S	62155-04-8	230.458	-386.50
2-thiapentadecane	C14H30S	62155-09-3	230.458	-371.50
2-thiahexadecane	C15H32S	7289-45-4	244.485	-397.10
1-pentadecanethiol	C15H32S	25276-70-4	244.485	-404.80
2-pentadecanethiol	C15H32S	62155-05-9	244.485	-412.10
3-thiahexadecane	C15H32S	66271-81-6	244.485	-402.30
9-thiaheptadecane	C16H34S	06/08/2690	258.512	-427.81
1-hexadecanethiol	C16H34S	2917-26-2	258.512	-430.40
2-thiaheptadecane	C16H34S	62155-10-6	258.512	-422.70
2-hexadecanethiol	C16H34S	66271-53-2	258.512	-437.70
3-thiaheptadecane	C16H34S	66271-54-3	258.512	-427.90
2-thiaoctadecane	C17H36S	27563-68-4	272.539	-448.30
1-heptadecanethiol	C17H36S	53193-22-9	272.539	-456.00
3-thiaoctadecane	C17H36S	64919-20-6	272.539	-453.40
2-heptadecanethiol	C17H36S	66577-60-4	272.539	-463.30
10-thianonadecane	C18H38S	929-98-6	286.566	-469.40
1-octadecanethiol	C18H38S	2885-00-9	286.566	-481.60
2-octadecanethiol	C18H38S	62155-06-0	286.566	-488.90
2-thianonadecane	C18H38S	62155-11-7	286.566	-473.90
3-thianonadecane	C18H38S	66292-31-7	286.566	-479.00
2-thiaicosane	C19H40S	40289-98-3	300.593	-499.40
1-nonadecanethiol	C19H40S	53193-23-0	300.593	-507.20
2-nonadecanethiol	C19H40S	62155-07-1	300.593	-514.50
3-thiaicosane	C19H40S	66359-40-8	300.593	-504.60
11-thiahenicosane	C20H42S	693-83-4	314.619	-519.30
1-eicosanethiol	C20H42S	13373-97-2	314.619	-532.70
3-thiahenicosane	C20H42S	41947-84-6	314.619	-530.20
2-eicosanethiol	C20H42S	62155-08-2	314.619	-540.10

Composé	Formule chimique	CAS	masse molaire (g/mol)	$\Delta_f H^0_{Liq}$ (kJ/mol) à 25 °C
2-thiahenicosane	C20H42S	62155-12-8	314.619	-525.00
methanedithiol	CH4S2	6725-64-0	80.175	-25.80
1,1-ethanedithiol	C2H6S2	69382-62-3	94.202	-58.00
2,3-dithiabutane	C2H6S2	624-92-0	94.202	-62.76
1,2-ethanedithiol	C2H6S2	540-63-6	94.202	-53.70
1,3-propanedithiol	C3H8S2	109-80-8	108.229	-78.70
1,2-propanedithiol	C3H8S2	814-67-5	108.229	-83.30
2,2-propanedithiol	C3H8S2	1687-47-4	108.229	-92.30
2,3-dithiapentane	C3H8S2	20333-39-5	108.229	-90.90
1,1-propanedithiol	C3H8S2	88497-17-0	108.229	-82.10
3,4-dithiahexane	C4H10S2	110-81-6	122.255	-120.00
1,4-butanedithiol	C4H10S2	1191-08-8	122.255	-105.10
2,3-dithiahexane	C4H10S2	2179-60-4	122.255	-116.70
2,3-butanedithiol	C4H10S2	4532-64-3	122.255	-111.70
2-methyl-1,3-propanedithiol	C4H10S2	5337-95-1	122.255	-107.20
2,2-butanedithiol	C4H10S2	15089-43-7	122.255	-113.80
1,2-butanedithiol	C4H10S2	16128-68-0	122.255	-107.40
2-methyl-3,4-dithiapentane	C4H10S2	40136-65-0	122.255	-123.50
2-methyl-1,2-propanedithiol	C4H10S2	68281-07-2	122.255	-116.20
1,1-butanedithiol	C4H10S2	500012-74-8	122.255	-107.90
2-methyl-1,1-propanedithiol	C4H10S2	500012-75-9	122.255	-111.70
1,5-pentanedithiol	C5H12S2	928-98-3	136.282	-129.70
2,4-pentanedithiol	C5H12S2	08/08/4038	136.282	-138.70
2,2-dimethyl-1,3-propanedithiol	C5H12S2	53555-42-3	136.282	-139.40
3,4-dithiaheptane	C5H12S2	30453-31-7	136.282	-143.90
2-methyl-1,4-butanedithiol	C5H12S2	6943-89-1	136.282	-132.10
2-ethyl-1,3-propanedithiol	C5H12S2	13044-74-1	136.252	-131.00
3,3-pentanedithiol	C5H12S2	14272-18-5	136.282	-135.30
2,2-pentanedithiol	C5H12S2	15089-45-9	136.282	-139.60
3-methyl-2,2-butanedithiol	C5H12S2	15089-46-0	136.282	-139.50
2,2-dimethyl-3,4-dithiapentane	C5H12S2	35166-82-6	136.282	-158.60
2-methyl-1,3-butanedithiol	C5H12S2	54812-83-8	136.282	-135.20
2,3-dithiaheptane	C5H12S2	60779-24-0	136.282	-142.40
2-methyl-4,5-dithiahexane	C5H12S2	67421-83-4	136.282	-148.70
3-methyl-4,5-dithiahexane	C5H12S2	67421-87-8	136.282	-147.50
2-methyl-2,3-butanedithiol	C5H12S2	90942-12-4	136.282	-140.30
3-methyl-1,3-butanedithiol	C5H12S2	98139-71-0	136.282	-140.80
1,2-pentanedithiol	C5H12S2	130431-63-9	136.282	-133.20
1,1-pentadithiol	C5H12S2	800001-46-1	136.282	-133.70
1,3-pentadithiol	C5H12S2	800001-48-3	136.282	-133.20
2,3-pentadithiol	C5H12S2	800001-49-4	136.282	-135.80
2-methyl-1,1-butanedithiol	C5H12S2	800001-50-7	136.282	-134.90
2-methyl-1,2-butanedithiol	C5H12S2	800001-51-8	136.282	-137.70
3-methyl-1,1-butanedithiol	C5H12S2	800001-52-9	136.282	-138.70
2,2-dimethyl-1,1-propanedithiol	C5H12S2	800001-54-1	136.282	-141.50
4,5-dithiaoctane	C6H14S2	629-19-6	150.309	-170.79
2,2-dimethyl-3,4-dithiahexane	C6H14S2	4151-69-3	150.309	-185.90
2,5-dimethyl-3,4-dithiahexane	C6H14S2	4253-89-8	150.309	-183.30
2-methyl-3,4-dithiaheptane	C6H14S2	33672-51-4	150.309	-176.50
6-methyl-3,4-dithiaheptane	C6H14S2	40136-66-1	150.309	-176.00
3-methyl-4,5-dithiaheptane	C6H14S2	54166-53-9	150.309	-174.80
3,4-dithiaoctane	C6H14S2	63986-03-8	150.309	-169.70
2-methyl-5,6-dithiaheptane	C6H14S2	72437-56-0	150.309	-173.60

Composé	Formule chimique	CAS	masse molaire (g/mol)	$\Delta_f H^0_{Liq}$ (kJ/mol) à 25 °C
2,3-dimethyl-4,5-dithiahexane	C6H14S2	72437-57-1	150.309	-176.20
2,2-dimethyl-4,5-dithiahexane	C6H14S2	72437-58-2	150.309	-182.50
2,3-dithiaoctane	C6H14S2	72437-68-4	150.309	-168.20
4-methyl-2,3-dithiaheptane	C6H14S2	800001-55-2	150.309	-173.30
5-methyl-2,3-dithiaheptane	C6H14S2	800001-56-3	150.309	-171.40
4-ethyl-2,3-dithiahexane	C6H14S2	800001-57-4	150.309	-171.60
4,4-dimethyl-2,3-dithiahexane	C6H14S2	800001-58-5	150.309	-180.10
5,6-dithiadecane	C8H18S2	629-45-8	178.363	-222.20
6,7-dithiadodecane	C10H22S2	112-51-6	206.417	-274.00
7,8-dithiatetradecane	C12H26S2	10496-15-8	234.470	-325.00
8,9-dithiahexadecane	C14H30S2	10496-16-9	262.524	-376.00
9,10-dithiaoctadecane	C16H34S2	822-27-5	290.578	-427.00
10,11-dithiaeicosane	C18H38S2	4485-77-2	318.632	-479.00
11,12-dithiadocosane	C20H42S2	10496-18-1	346.685	-530.00
dimethyl sulfoxide	C2H6OS	67-68-5	78.135	-203.90
methyl thiolacetate	C3H6OS	1534-08-3	90.146	-240.10
ethyl methyl sulfoxide	C3H8OS	1669-98-3	92.162	-239.40
S-ethyl ethanethioate	C4H8OS	625-60-5	104.173	-267.40
diethyl sulfoxide	C4H10OS	70-29-1	106.189	-274.90
methyl propyl sulfoxide	C4H10OS	14094-08-7	106.189	-265.20
isopropyl methyl sulfoxide	C4H10OS	14094-09-8	106.189	-272.30
S-isopropyl ethanethioate	C5H10OS	926-73-8	118.200	-298.70
S-propyl ethanethioate	C5H10OS	2307-10-0	118.200	-293.20
1-methylpropyl methyl sulfoxide	C5H10OS	70769-71-0	120.216	-296.30
butyl methyl sulfoxide	C5H12OS	2976-98-9	120.216	-290.90
methyl tert-butyl sulfoxide	C5H12OS	14094-11-2	120.216	-312.40
ethyl isopropyl sulfoxide	C5H12OS	25432-19-3	120.216	-307.70
ethyl propyl sulfoxide	C5H12OS	31110-64-2	136.282	-300.60
isobutyl methyl sulfoxide	C5H12OS	56817-93-7	120.216	-298.00
S-butyl ethanethioate	C6H12OS	928-47-2	132.227	-319.00
S-tert-butyl ethanethioate	C6H12OS	999-90-6	132.227	-327.10
S-isobutyl ethanethioate	C6H12OS	2432-37-3	132.227	-325.30
methyl pentyl sulfoxide	C6H14OS	1561-74-6	134.243	-316.70
butyl ethyl sulfoxide	C6H14OS	2976-99-0	134.243	-326.40
isopropyl propyl sulfoxide	C6H14OS	03/09/4250	134.243	-333.50
dipropyl sulfoxide	C6H14OS	4253-91-2	134.243	-326.40
ethyl 1-methylpropyl sulfoxide	C6H14OS	7694-18-0	134.243	-331.80
tert-butyl ethyl sulfoxide	C6H14OS	25432-20-6	134.243	-347.80
methyl 3-methylbutyl sulfoxide	C6H14OS	55860-10-1	134.243	-322.10
ethyl isobutyl sulfoxide	C6H14OS	57830-37-2	134.243	-333.50
methyl 1-methylbutyl sulfoxide	C6H14OS	500012-77-1	134.243	-322.10
methyl 2-methylbutyl sulfoxide	C6H14OS	500012-78-2	134.243	-320.70
1-ethylpropyl methyl sulfoxide	C6H14OS	500012-79-3	134.243	-320.40
1,1-dimethylpropyl methyl sulfoxide	C6H14OS	500012-80-6	134.243	-333.80
1,2-dimethylpropyl methyl sulfoxide	C6H14OS	500012-81-7	134.243	-325.80
2,2-dimethylpropyl methyl sulfoxide	C6H14OS	500012-82-8	134.243	-334.10
pentyl thiolacetate	C7H14OS	2432-32-8	146.254	-344.80
S-(3-methylbutyl) ethanethioate	C7H14OS	2432-38-4	146.254	-350.20
1-methylbutyl thiolacetate	C7H14OS	2432-40-8	146.254	-348.60
S-(2-methylbutyl) ethanethioate	C7H14OS	69078-80-4	146.254	-348.00
S-(1,1-dimetylpropyl) ethanethioate	C7H14OS	800002-38-4	146.254	-348.60
S-(1,2-dimetylpropyl) ethanethioate	C7H14OS	800002-39-5	146.254	-351.50
S-(2,2-dimetylpropyl) ethanethioate	C7H14OS	800002-40-8	146.254	-359.10

Composé	Formule chimique	CAS	masse molaire (g/mol)	$\Delta_f H^0_{Liq}$ (kJ/mol) à 25 °C
S-(1-ethylpropyl) ethanethioate	C7H14OS	800002-41-9	146.254	-346.90
hexyl thioacetate	C8H16OS	02/12/2307	160.280	-370.50
S-(1-methylpentyl) ethanethioate	C8H16OS	2432-41-9	160.280	-374.30
S-(3,3-dimethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	21770-87-6	160.280	-383.60
S-(1-ethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	55590-84-6	160.280	-372.60
S-(1-ethyl-2-methylpropyl) ethanethioate	C8H16OS	90200-91-2	160.280	-375.50
S-(1,2-dimethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	92383-47-6	160.280	-374.60
S-(2-methylpentyl) ethanethioate	C8H16OS	92402-72-7	160.280	-373.70
S-(1,3-dimethylbutyl)ethanethioate	C8H16OS	92402-73-8	160.280	-379.30
S-(1,1-dimethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	92403-65-1	160.280	-374.30
S-(3-methylpentyl) ethanethioate	C8H16OS	800002-42-0	160.280	-372.80
S-(4-methylpentyl) ethanethioate	C8H16OS	800002-43-1	160.280	-375.90
S-(1-ethyl-1-methylpropyl) ethanethioate	C8H16OS	800002-44-2	160.280	-370.00
S-(2-ethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	800002-45-3	160.280	-371.70
S-(2,2-dimethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	800002-46-4	160.280	-379.80
S-(2,3-dimethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	800002-47-5	160.280	-376.20
S-(1,1,2-trimethylpropyl) ethanethioate	C8H16OS	800002-48-6	160.280	-373.30
methyl vinyl sulfone	C3H6O2S	02/02/3680	106.145	-321.50
ethyl vinyl sulfone	C4H8O2S	1889-59-4	104.216	-356.90
methyl trans-propenyl sulfone	C4H8O2S	40205-24-1	120.172	-359.20
methyl cis-propenyl sulfone	C4H8O2S	40205-25-2	120.172	-359.20
isopropenyl methyl sulfone	C4H8O2S	69773-82-6	120.172	-364.00
methyl propyl sulfone	C4H10O2S	1977-37-3	122.188	-497.30
isopropyl methyl sulfone	C4H10O2S	4853-74-1	122.188	-504.40
propyl vinyl sulfone	C5H10O2S	20295-18-5	134.199	-382.70
isopropyl vinyl sulfone	C5H10O2S	20329-64-0	134.199	-389.80
allyl ethyl sulfone	C5H10O2S	34008-91-8	134.199	-406.60
1-propene,2-methyl-1-(methylsulfonyl)-	C5H10O2S	56569-01-8	134.199	-401.40
1-propene,1-(ethylsulfonyl)- (E)	C5H10O2S	65832-95-3	134.199	-394.70
1-propene,1-(ethylsulfonyl)-(Z)	C5H10O2S	69113-41-3	134.199	-394.70
1-propen,2-(ethylsulfonyl)-	C5H10O2S	98698-72-7	134.199	-399.50
1-propene,2-methyl-3-(methylsulfonyl)-	C5H10O2S	108212-14-2	134.199	-413.30
2-butene,2-(methylsulfonyl)-,(E)	C5H10O2S	116088-89-2	134.199	-397.20
2-butene,2-(methylsulfonyl)-,(Z)	C5H10O2S	116088-90-5	134.199	-397.20
(Z) 1-butenyl methyl sulfone	C5H10O2S	800002-26-0	152.214	-359.20
(E) 2-butenyl methyl sulfone	C5H10O2S	800002-27-1	152.214	-408.80
(Z) 2-butenyl methyl sulfone	C5H10O2S	800002-28-2	152.214	-408.80
3-butenyl methyl sulfone	C5H10O2S	800002-29-3	152.214	-396.90
methyl 1-methyl-2-propenyl sulfone	C5H10O2S	800002-30-6	152.214	-404.00
methyl 1-methylenepropyl sulfone	C5H10O2S	800002-31-7	152.214	-397.20
ethyl isopropyl sulfone	C5H12O2S	4853-75-2	136.215	-539.90
butyl methyl sulfone	C5H12O2S	7560-59-0	136.215	-523.10
ethyl propyl sulfone	C5H12O2S	31110-65-3	136.282	-532.80
2-methyl-1-(methylsulfonyl)propane	C5H12O2S	70385-68-1	136.215	-530.20
methyl 1-methylpropyl sulfone	C5H12O2S	500012-89-5	136.215	-528.50
diisopropyl sulfone	C6H14O2S	595-50-6	150.242	-572.80
dipropyl sulfone	C6H14O2S	598-03-8	150.242	-558.60
methyl pentyl sulfone	C6H14O2S	6178-53-6	150.242	-548.90
methyl neopentyl sulfone	C6H14O2S	6476-53-5	150.242	-566.30
butyl ethyl sulfone	C6H14O2S	31124-38-6	150.242	-558.60
ethyl sec-butyl sulfone	C6H14O2S	34008-92-9	150.242	-564.00
ethyl isobutyl sulfone	C6H14O2S	34008-93-0	150.242	-565.70
pentane, 2-(methylsulfonyl)-	C6H14O2S	101944-72-3	150.242	-554.30

Composé	Formule chimique	CAS	masse molaire (g/mol)	$\Delta_f H^0_{Liq}$ (kJ/mol) à 25 °C
1-methylethyl propyl sulfone	C6H14O2S	500012-83-9	150.242	-565.70
methyl 2-methylbutyl sulfone	C6H14O2S	500012-84-0	150.242	-552.90
methyl 3-methylbutyl sulfone	C6H14O2S	500012-85-1	150.242	-554.30
1-ethylpropyl ethyl sulfone	C6H14O2S	500012-86-2	150.242	-552.60
1,1-dimethylpropyl methyl sulfone	C6H14O2S	500012-87-3	150.242	-566.00
1,2-dimethylpropyl methyl sulfone	C6H14O2S	500012-88-4	150.242	-558.00
dimethyl sulfite	C2H6O3S	616-42-2	110.134	-523.60
ethyl methyl sulfite	C3H8O3S	10315-59-0	124.161	-562.00
diethyl sulfite	C4H10O3S	623-81-4	138.188	-600.50
isopropyl methyl sulfite	C4H10O3S	18748-31-7	138.188	-602.70
methyl propyl sulfite	C4H10O3S	800002-02-2	138.188	-587.80
butyl methyl sulfite	C5H12O3S	33653-28-0	152.214	-613.60
tert-butyl methyl sulfite	C5H12O3S	117121-92-3	152.214	-643.60
ethyl propyl sulfite	C5H12O3S	800001-89-2	152.214	-626.30
methyl 1-methylpropyl sulfite	C5H12O3S	800002-23-7	152.214	-626.80
methyl 2-methylpropyl sulfite	C5H12O3S	800002-24-8	152.214	-622.00
dipropyl sulfite	C6H14O3S	623-98-3	166.241	-652.10
sec-butyl ethyl sulfite	C6H14O3S	18748-30-6	166.241	-665.30
methyl pentyl sulfite	C6H14O3S	36038-63-8	166.241	-639.40
ethyl 2-methylpropyl sulfite	C6H14O3S	68261-71-2	166.241	-660.50
butyl ethyl sulfite	C6H14O3S	92876-99-8	166.241	-652.10
1-methylethyl propyl sulfite	C6H14O3S	800002-03-3	166.241	-667.00
methyl 1-methylbutyl sulfite	C6H14O3S	800002-04-4	166.241	-652.60
methyl 2-methylbutyl sulfite	C6H14O3S	800002-05-5	166.241	-644.70
methyl 3-methylbutyl sulfite	C6H14O3S	800002-06-6	166.241	-644.80
1-ethylpropyl methyl sulfite	C6H14O3S	800002-07-7	166.241	-650.90
1,1-dimethylpropyl methyl sulfite	C6H14O3S	800002-08-8	166.241	-665.10
1,2-dimethylpropyl methyl sulfite	C6H14O3S	800002-09-9	166.241	-657.60
2,2-dimethylpropyl methyl sulfite	C6H14O3S	800002-10-2	166.241	-656.80
1,1-dimethylethyl ethyl sulfite	C6H14O3S	800002-11-3	166.241	-682.10
hexyl methyl sulfite	C7H16O3S	800001-90-5	180.268	-665.20
ethyl pentyl sulfite	C7H16O3S	800001-91-6	180.268	-677.90
butyl propyl sulfite	C7H16O3S	800001-92-7	180.268	-677.90
dibutyl sulfite	C8H18O3S	626-85-7	194.295	-703.60
heptyl methyl sulfite	C8H18O3S	800001-93-8	194.295	-690.90
ethyl hexyl sulfite	C8H18O3S	800001-94-9	194.295	-703.60
pentyl propyl sulfite	C8H18O3S	800001-95-0	194.295	-703.60
methyl octyl sulfite	C9H20O3S	800001-96-1	208.322	-716.70
ethyl heptyl sulfite	C9H20O3S	800001-97-2	208.322	-729.40
hexyl propyl sulfite	C9H20O3S	800002-20-4	184.259	-729.40
butyl pentyl sulfite	C9H20O3S	800002-21-5	184.259	-729.40
methyl nonyl sulfite	C10H22O3S	800001-98-3	222.349	-742.60
ethyl octyl sulfite	C10H22O3S	800001-99-4	222.349	-755.20
heptyl propyl sulfite	C10H22O3S	800002-00-0	222.349	-755.20
butyl hexyl sulfite	C10H22O3S	800002-01-1	222.349	-755.20
dimethyl sulfate	C2H6O4S	77-78-1	126.133	-733.10
ethyl methyl sulfate	C3H8O4S	814-40-4	140.160	-771.60
diethyl sulfate	C4H10O4S	64-67-5	154.187	-810.10
methyl propyl sulfate	C4H10O4S	5867-91-4	154.187	-797.40
methyl 1-methylethyl sulfate	C4H10O4S	800002-19-1	184.259	-812.30
butyl methyl sulfate	C5H12O4S	3518-51-2	168.214	-823.10
methyl 1-methylpropyl sulfate	C5H12O4S	800001-85-8	168.214	-836.30
methyl 2-methylpropyl sulfate	C5H12O4S	800001-86-9	168.214	-831.50

Composé	Formule chimique	CAS	masse molaire (g/mol)	$\Delta_f H^0_{Liq}$ (kJ/mol) à 25 °C
1,1-dimethylethyl methyl sulfate	C5H12O4S	800001-87-0	168.214	-853.10
ethyl 1-methylethyl sulfate	C5H12O4S	800001-88-1	168.214	-850.70
ethyl propyl sulfate	C5H12O4S	5867-94-7	168.214	-835.80
methyl pentyl sulfate	C6H14O4S	5867-93-6	182.241	-848.90
butyl ethyl sulfate	C6H14O4S	5867-95-8	182.241	-861.60
1-methylethyl propyl sulfate	C6H14O4S	800001-74-5	182.241	-876.50
methyl 1-methylbutyl sulfate	C6H14O4S	800001-75-6	182.241	-862.10
methyl 2-methylbutyl sulfate	C6H14O4S	800001-76-7	182.241	-854.20
methyl 3-methylbutyl sulfate	C6H14O4S	800001-77-8	182.241	-854.30
1-ethylpropyl methyl sulfate	C6H14O4S	800001-78-9	182.241	-860.40
1,1-dimethyl methyl sulfate	C6H14O4S	800001-79-0	182.241	-874.60
1,2-dimethylpropyl methyl sulfate	C6H14O4S	800001-80-3	182.241	-867.10
2,2-dimethylpropyl methyl sulfate	C6H14O4S	800001-81-4	182.241	-866.30
ethyl 1-methylpropyl sulfate	C6H14O4S	800001-82-5	182.241	-874.80
ethyl 2-methylpropyl sulfate	C6H14O4S	800001-83-6	182.241	-870.00
ethyl 1,1-dimethylethyl sulfate	C6H14O4S	800001-84-7	182.241	-891.60
hexyl methyl sulfate	C7H16O4S	800001-60-9	196.268	-874.70
ethyl pentyl sulfate	C7H16O4S	800001-61-0	196.268	-887.40
butyl propyl sulfate	C7H16O4S	800001-62-1	196.268	-887.40
dibutyl sulfate	C8H18O4S	625-22-9	210.295	-913.20
heptyl methyl sulfate	C8H18O4S	800001-63-2	210.295	-900.50
ethyl hexyl sulfate	C8H18O4S	800001-64-3	210.295	-913.20
pentyl propyl sulfate	C8H18O4S	800001-65-4	210.295	-913.20
methyl octyl sulfate	C9H20O4S	3539-29-5	224.321	-926.30
ethyl heptyl sulfate	C9H20O4S	800001-67-6	224.321	-939.00
hexyl propyl sulfate	C9H20O4S	800001-68-7	224.321	-939.00
butyl pentyl sulfate	C9H20O4S	800001-69-8	224.321	-939.00
dipentyl sulfate	C10H22O4S	5867-98-1	238.348	-964.70
methyl nonyl sulfate	C10H22O4S	800001-70-1	238.348	-952.00
ethyl octyl sulfate	C10H22O4S	800001-71-2	238.348	-964.70
heptyl propyl sulfate	C10H22O4S	800001-72-3	238.348	-964.50
butyl hexyl sulfate	C10H22O4S	800001-73-4	238.348	-964.50

Annexe 2 : résultats d'estimation des enthalpies de formation en phase liquide par la méthode de Benson étendue

Le premier tableau (1-8) présente les 400 composés ayant servi à établir les 37 contributions de groupes de Benson à l'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298,15 K des composés $C_xH_yO_zS_t$ (chapitre III). On y trouve, pour chaque composé, l'enthalpie standard de formation de référence $\Delta_f H^0_{liq}$(litt.), la valeur $\Delta_f H^0_{liq}$(est.) estimée après ajustement des contributions et l'écart entre les deux valeurs $\Delta_f H^0_{liq}$(litt.) - $\Delta_f H^0_{liq}$(est.).

Le second tableau rassemble les mêmes données pour les 18 composés de l'échantillon de test. Ces données n'ont pas été utilisées pour calculer les contributions de groupes mais ont servi à tester la méthode en mode prédictif.

Nom	Formule chimique	$\Delta_f H^0_{liq}$(litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{liq}$(est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
methanethiol	CH4S	-46.40	-45.77	-0.63
thiacyclopropane	C2H4S	51.92	41.71	10.21
ethanethiol	C2H6S	-73.35	-73.61	0.26
2-thiapropane	C2H6S	-65.27	-63.91	-1.36
thiacyclobutane	C3H6S	25.10	25.10	0.00
2-propanethiol	C3H8S	-105.52	-107.01	1.49
2-thiabutane	C3H8S	-91.59	-91.75	0.16
thiophene	C4H4S	80.71	77.00	3.71
2,5-dihydrothiopene	C4H6S	47.32	67.42	-20.10
thiacyclopentane	C4H8S	-72.80	-69.84	-2.96
2-ethylthiirane	C4H8S	-14.10	-15.07	0.97
2,2-dimethylthiirane	C4H8S	-24.18	-24.73	0.55
cis-2,3-dimethylthiirane	C4H8S	-24.18	-19.13	-5.05
trans-2,3-dimethylthiirane	C4H8S	-29.37	-25.09	-4.28
2-methyl-2-propanethiol	C4H10S	-140.21	-140.05	-0.16
1-butanethiol	C4H10S	-124.35	-124.65	0.30
3-thiapentane	C4H10S	-119.29	-119.60	0.31
2-methyl-1-propanethiol	C4H10S	-131.96	-129.88	-2.08
2-butanethiol	C4H10S	-130.25	-130.39	0.14
2-thiapentane	C4H10S	-118.20	-117.27	-0.93
2-methylthiophene	C5H6S	44.77	41.83	2.94
3-methylthiophene	C5H6S	43.26	41.25	2.01
2,5-dihydro-3-methylthiophene	C5H8S	59.60	39.48	20.12
2,5-dihydro-2-methylthiophene	C5H8S	56.90	56.92	-0.02
2,3-dihydro-4-methylthiophene	C5H8S	61.70	61.70	0.00
2,3-dihydro-2-methylthiophene	C5H8S	53.70	53.70	0.00
2,3-dihydro-3-methylthiophene	C5H8S	53.70	53.70	0.00
thiacyclohexane	C5H10S	-106.02	-106.02	0.00
2-methylthiacyclopentane	C5H10S	-105.14	-103.24	-1.90
3-methylthiacyclopentane	C5H10S	-102.30	-102.72	0.42
trimethylthiirane	C5H10S	-60.54	-58.13	-2.41
1-pentanethiol	C5H12S	-150.92	-150.17	-0.75
3-methyl-1-butanethiol	C5H12S	-154.10	-155.39	1.29
3-penthanethiol	C5H12S	-156.50	-153.77	-2.73
2-thiahexane	C5H12S	-142.26	-142.79	0.53
2,2-dimethyl-1-propanethiol	C5H12S	-165.10	-164.77	-0.33
2-methyl-2-butanethiol	C5H12S	-162.63	-161.29	-1.34
2-methyl-1-butanethiol	C5H12S	-154.10	-153.26	-0.84
2-pentanethiol	C5H12S	-156.20	-155.91	-0.29
3-thiahexane	C5H12S	-144.81	-145.12	0.31
4-methyl-2-thiapentane	C5H12S	-150.20	-148.01	-2.19
2-methyl-3-thiapentane	C5H12S	-152.20	-151.54	-0.66
3,3-dimethyl-2-thiabutane	C5H12S	-156.80	-155.28	-1.52
3-methyl-2-thiapentane	C5H12S	-149.00	-147.08	-1.92
3,4-dimethylthiophene	C6H8S	7.00	5.49	1.51
2,3-dimethylthiophene	C6H8S	7.00	6.07	0.93
2,4-dimethylthiophene	C6H8S	7.00	6.07	0.93
2,5-dimethylthiophene	C6H8S	7.00	6.66	0.34
2-ethylthiophene	C6H8S	20.70	26.18	-5.48
3-ethylthiophene	C6H8S	18.70	25.59	-6.89
2-ethylthiacyclopentane	C6H12S	-130.80	-126.62	-4.18
thiacycloheptane	C6H12S	-112.97	-112.97	0.00
cis-3,4-dimethylthiolane	C6H12S	-127.90	-129.64	1.74
trans-3,4-dimethylthiolane	C6H12S	-133.80	-135.60	1.80
cis-2,5-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-128.90	-130.68	1.78

Nom	Formule chimique	$\Delta_f H^0_{liq}$(litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{liq}$(est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
trans-2,5-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-134.90	-136.64	1.74
2,2-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-138.90	-136.28	-2.62
cis-2,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-128.90	-130.16	1.26
trans-2,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-134.80	-136.12	1.32
cis-2,4-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-128.50	-130.16	1.66
trans-2,4-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-134.40	-136.12	1.72
3-ethylthiacyclopentane	C6H12S	-127.90	-126.10	-1.80
1-hexanethiol	C6H14S	-175.20	-175.69	0.49
4-thiaheptane	C6H14S	-169.58	-170.63	1.05
2,4-dimethyl-3-thiapentane	C6H14S	-181.10	-183.49	2.39
3-thiaheptane	C6H14S	-171.96	-170.63	-1.33
5-methyl-3-thiahexane	C6H14S	-177.50	-175.86	-1.64
3-methyl-1-pentanethiol	C6H14S	-178.90	-178.77	-0.13
2-methyl-1-pentanethiol	C6H14S	-179.80	-178.77	-1.03
3-hexanethiol	C6H14S	-180.00	-179.29	-0.71
2-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	-187.90	-186.81	-1.09
2-ethyl-1-butanethiol	C6H14S	-177.80	-176.64	-1.16
3,3-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	-189.70	-190.28	0.58
3,3-dimethyl-2-butanethiol	C6H14S	-188.30	-193.89	5.59
2,3-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	-182.30	-184.00	1.70
2,3-dimethyl-2-butanethiol	C6H14S	-186.60	-189.90	3.30
2,2-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	-185.90	-186.01	0.11
3-methyl-3-pentanethiol	C6H14S	-184.20	-182.54	-1.66
2-methyl-3-pentanethiol	C6H14S	-182.90	-184.52	1.62
4-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	-186.70	-186.66	-0.04
2-hexanethiol	C6H14S	-181.70	-181.43	-0.27
2-thiaheptane	C6H14S	-166.77	-168.31	1.54
3-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	-182.00	-184.52	2.52
4-methyl-3-thiahexane	C6H14S	-176.30	-174.92	-1.38
2-methyl-3-thiahexane	C6H14S	-178.00	-177.06	-0.94
4,4-dimethyl-2-thiapentane	C6H14S	-184.00	-182.90	-1.10
5-methyl-2-thiahexane	C6H14S	-175.10	-173.53	-1.57
3-methyl-2-thiahexane	C6H14S	-174.80	-172.60	-2.20
3,3-dimethyl-2-thiapentane	C6H14S	-178.30	-176.53	-1.77
2,2-dimethyl-3-thiapentane	C6H14S	-184.10	-183.13	-0.97
4-methyl-2-thiahexane	C6H14S	-172.90	-171.39	-1.51
4-methyl-1-pentanethiol	C6H14S	-182.00	-180.91	-1.09
3,4-dimethyl-2-thiapentane	C6H14S	-177.70	-177.82	0.12
3-ethyl-2-thiapentane	C6H14S	-173.10	-170.46	-2.64
2-heptanethiol	C7H16S	-207.40	-206.95	-0.45
1-heptanethiol	C7H16S	-200.08	-201.21	1.13
2-thiaoctane	C7H16S	-192.40	-193.83	1.43
3-thiaoctane	C7H16S	-197.60	-196.15	-1.45
1-octanethiol	C8H18S	-225.70	-226.72	1.02
5-thianonane	C8H18S	-220.75	-221.67	0.92
2-octanethiol	C8H18S	-233.00	-232.47	-0.53
3-thianonane	C8H18S	-223.10	-221.67	-1.43
2-thianonane	C8H18S	-217.90	-219.34	1.44
1-nonanethiol	C9H20S	-251.30	-252.24	0.94
2-thiadecane	C9H20S	-243.50	-244.86	1.36
2-nonanethiol	C9H20S	-258.60	-257.99	-0.61
3-thiadecane	C9H20S	-248.70	-247.19	-1.51
1-decanethiol	C10H22S	-276.44	-277.76	1.32
6-thiaundecane	C10H22S	-266.14	-272.71	6.57
3-thiaundecane	C10H22S	-274.30	-272.71	-1.59
2-decanethiol	C10H22S	-284.20	-283.50	-0.70

Nom	Formule chimique	$\Delta_f H^0_{liq}$(litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{liq}$(est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
2-thiaundecane	C10H22S	-269.10	-270.38	1.28
1-undecanethiol	C11H24S	-302.40	-303.28	0.88
2-thiadodecane	C11H24S	-294.70	-295.90	1.20
3-thiadodecane	C11H24S	-299.90	-298.23	-1.67
2-undecanethiol	C11H24S	-309.70	-309.02	-0.68
1-dodecanethiol	C12H26S	-328.00	-328.80	0.80
7-thiatridecane	C12H26S	-319.50	-323.74	4.24
2-thiatridecane	C12H26S	-320.30	-321.42	1.12
2-dodecanethiol	C12H26S	-335.30	-334.54	-0.76
3-thiatridecane	C12H26S	-325.50	-323.74	-1.76
2-thiatetradecane	C13H28S	-345.90	-346.94	1.04
1-tridecanethiol	C13H28S	-353.60	-354.32	0.72
2-tridecanethiol	C13H28S	-360.90	-360.06	-0.84
3-thiatetradecane	C13H28S	-351.10	-349.26	-1.84
8-thiapentadecane	C14H30S	-369.40	-374.78	5.38
1-tetradecanethiol	C14H30S	-379.20	-379.83	0.63
3-thiapentadecane	C14H30S	-376.70	-374.78	-1.92
2-tetradecanethiol	C14H30S	-386.50	-385.58	-0.92
2-thiapentadecane	C14H30S	-371.50	-372.45	0.95
2-thiahexadecane	C15H32S	-397.10	-397.97	0.87
1-pentadecanethiol	C15H32S	-404.80	-405.35	0.55
2-pentadecanethiol	C15H32S	-412.10	-411.10	-1.00
3-thiahexadecane	C15H32S	-402.30	-400.30	-2.00
9-thiaheptadecane	C16H34S	-427.81	-425.82	-1.99
1-hexadecanethiol	C16H34S	-430.40	-430.87	0.47
2-thiaheptadecane	C16H34S	-422.70	-423.49	0.79
2-hexadecanethiol	C16H34S	-437.70	-436.62	-1.08
3-thiaheptadecane	C16H34S	-427.90	-425.82	-2.08
2-thiaoctadecane	C17H36S	-448.30	-449.01	0.71
1-heptadecanethiol	C17H36S	-456.00	-456.39	0.39
3-thiaoctadecane	C17H36S	-453.40	-451.34	-2.06
2-heptadecanethiol	C17H36S	-463.30	-462.13	-1.17
10-thianonadecane	C18H38S	-469.40	-476.86	7.46
1-octadecanethiol	C18H38S	-481.60	-481.91	0.31
2-octadecanethiol	C18H38S	-488.90	-487.65	-1.25
2-thianonadecane	C18H38S	-473.90	-474.53	0.63
3-thianonadecane	C18H38S	-479.00	-476.86	-2.14
2-thiaicosane	C19H40S	-499.40	-500.05	0.65
1-nonadecanethiol	C19H40S	-507.20	-507.43	0.23
2-nonadecanethiol	C19H40S	-514.50	-513.17	-1.33
3-thiaicosane	C19H40S	-504.60	-502.37	-2.23
11-thiahenicosane	C20H42S	-519.30	-527.89	8.59
1-eicosanethiol	C20H42S	-532.70	-532.95	0.25
3-thiahenicosane	C20H42S	-530.20	-527.89	-2.31
2-eicosanethiol	C20H42S	-540.10	-538.69	-1.41
2-thiahenicosane	C20H42S	-525.00	-525.57	0.57
methanedithiol	CH4S2	-25.80	-25.81	0.01
1,1-ethanedithiol	C2H6S2	-58.00	-57.81	-0.19
2,3-dithiabutane	C2H6S2	-62.76	-64.30	1.54
1,2-ethanedithiol	C2H6S2	-53.70	-52.37	-1.33
1,3-propanedithiol	C3H8S2	-78.70	-77.89	-0.81
1,2-propanedithiol	C3H8S2	-83.30	-83.63	0.33
2,2-propanedithiol	C3H8S2	-92.30	-92.03	-0.27
2,3-dithiapentane	C3H8S2	-90.90	-92.15	1.25
1,1-propanedithiol	C3H8S2	-82.10	-81.19	-0.91

Nom	Formule chimique	$\Delta_f H^0_{liq}$(litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{liq}$(est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
3,4-dithiahexane	C4H10S2	-120.00	-119.99	-0.01
1,4-butanedithiol	C4H10S2	-105.10	-103.41	-1.69
2,3-dithiahexane	C4H10S2	-116.70	-117.67	0.97
2,3-butanedithiol	C4H10S2	-111.70	-114.89	3.19
2-methyl-1,3-propanedithiol	C4H10S2	-107.20	-106.50	-0.70
2,2-butanedithiol	C4H10S2	-113.80	-113.28	-0.52
1,2-butanedithiol	C4H10S2	-107.40	-107.01	-0.39
2-methyl-3,4-dithiapentane	C4H10S2	-123.50	-124.09	0.59
2-methyl-1,2-propanedithiol	C4H10S2	-116.20	-114.53	-1.67
1,1-butanedithiol	C4H10S2	-107.90	-107.01	-0.89
2-methyl-1,1-propanedithiol	C4H10S2	-111.70	-111.93	0.23
1,5-pentanedithiol	C5H12S2	-129.70	-128.93	-0.77
2,4-pentanedithiol	C5H12S2	-138.70	-140.41	1.71
2,2-dimethyl-1,3-propanedithiol	C5H12S2	-139.40	-139.25	-0.15
3,4-dithiaheptane	C5H12S2	-143.90	-145.51	1.61
2-methyl-1,4-butanedithiol	C5H12S2	-132.10	-132.01	-0.09
2-ethyl-1,3-propanedithiol	C5H12S2	-131.00	-129.88	-1.12
3,3-pentanedithiol	C5H12S2	-135.30	-134.52	-0.78
2,2-pentanedithiol	C5H12S2	-139.60	-138.79	-0.81
3-methyl-2,2-butanedithiol	C5H12S2	-139.50	-141.88	2.38
2,2-dimethyl-3,4-dithiapentane	C5H12S2	-158.60	-155.68	-2.92
2-methyl-1,3-butanedithiol	C5H12S2	-135.20	-137.76	2.56
2,3-dithiaheptane	C5H12S2	-142.40	-143.18	0.78
2-methyl-4,5-dithiahexane	C5H12S2	-148.70	-148.41	-0.29
3-methyl-4,5-dithiahexane	C5H12S2	-147.50	-147.47	-0.03
2-methyl-2,3-butanedithiol	C5H12S2	-140.30	-143.66	3.36
3-methyl-1,3-butanedithiol	C5H12S2	-140.80	-140.05	-0.75
1,2-pentanedithiol	C5H12S2	-133.20	-132.53	-0.67
1,1-pentadithiol	C5H12S2	-133.70	-132.23	-1.47
1,3-pentadithiol	C5H12S2	-133.20	-132.53	-0.67
2,3-pentadithiol	C5H12S2	-135.80	-138.28	2.48
2-methyl-1,1-butanedithiol	C5H12S2	-134.90	-135.31	0.41
2-methyl-1,2-butanedithiol	C5H12S2	-137.70	-135.78	-1.92
3-methyl-1,1-butanedithiol	C5H12S2	-138.70	-137.45	-1.25
2,2-dimethyl-1,1-propanedithiol	C5H12S2	-141.50	-144.69	3.19
4,5-dithiaoctane	C6H14S2	-170.79	-171.03	0.24
2,2-dimethyl-3,4-dithiahexane	C6H14S2	-185.90	-183.52	-2.38
2,5-dimethyl-3,4-dithiahexane	C6H14S2	-183.30	-183.89	0.59
2-methyl-3,4-dithiaheptane	C6H14S2	-176.50	-177.46	0.96
6-methyl-3,4-dithiaheptane	C6H14S2	-176.00	-176.26	0.26
3-methyl-4,5-dithiaheptane	C6H14S2	-174.80	-175.32	0.52
3,4-dithiaoctane	C6H14S2	-169.70	-171.03	1.33
2-methyl-5,6-dithiaheptane	C6H14S2	-173.60	-173.93	0.33
2,3-dimethyl-4,5-dithiahexane	C6H14S2	-176.20	-178.22	2.02
2,2-dimethyl-4,5-dithiahexane	C6H14S2	-182.50	-183.30	0.80
2,3-dithiaoctane	C6H14S2	-168.20	-168.70	0.50
4-methyl-2,3-dithiaheptane	C6H14S2	-173.30	-175.13	1.83
5-methyl-2,3-dithiaheptane	C6H14S2	-171.40	-171.79	0.39
4-ethyl-2,3-dithiahexane	C6H14S2	-171.60	-170.85	-0.75
4,4-dimethyl-2,3-dithiahexane	C6H14S2	-180.10	-176.92	-3.18
5,6-dithiadecane	C8H18S2	-222.20	-222.07	-0.13
6,7-dithiadodecane	C10H22S2	-274.00	-273.10	-0.90
7,8-dithiatetradecane	C12H26S2	-325.00	-324.14	-0.86
8,9-dithiahexadecane	C14H30S2	-376.00	-375.18	-0.82
9,10-dithiaoctadecane	C16H34S2	-427.00	-426.22	-0.78

Nom	Formule chimique	$\Delta_f H^0_{liq}$(litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{liq}$(est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
10,11-dithiaeicosane	C18H38S2	-479.00	-477.25	-1.75
11,12-dithiadocosane	C20H42S2	-530.00	-528.29	-1.71
dimethyl sulfoxide	C2H6OS	-203.90	-204.88	0.98
methyl thiolacetate	C3H6OS	-240.10	-239.05	-1.05
ethyl methyl sulfoxide	C3H8OS	-239.40	-240.36	0.96
S-ethyl ethanethioate	C4H8OS	-267.40	-266.89	-0.51
diethyl sulfoxide	C4H10OS	-274.90	-275.85	0.95
methyl propyl sulfoxide	C4H10OS	-265.20	-265.88	0.68
isopropyl methyl sulfoxide	C4H10OS	-272.30	-272.41	0.11
S-isopropyl ethanethioate	C5H10OS	-298.70	-298.84	0.14
S-propyl ethanethioate	C5H10OS	-293.20	-292.41	-0.79
1-methylpropyl methyl sulfoxide	C5H10OS	-296.30	-297.92	1.62
butyl methyl sulfoxide	C5H12OS	-290.90	-291.40	0.50
methyl tert-butyl sulfoxide	C5H12OS	-312.40	-312.42	0.02
ethyl isopropyl sulfoxide	C5H12OS	-307.70	-307.89	0.19
ethyl propyl sulfoxide	C5H12OS	-300.60	-301.37	0.77
isobutyl methyl sulfoxide	C5H12OS	-298.00	-296.63	-1.37
S-butyl ethanethioate	C6H12OS	-319.00	-317.93	-1.07
S-tert-butyl ethanethioate	C6H12OS	-327.10	-330.42	3.32
S-isobutyl ethanethioate	C6H12OS	-325.30	-323.16	-2.14
methyl pentyl sulfoxide	C6H14OS	-316.70	-316.92	0.22
butyl ethyl sulfoxide	C6H14OS	-326.40	-326.89	0.49
isopropyl propyl sulfoxide	C6H14OS	-333.50	-333.41	-0.09
dipropyl sulfoxide	C6H14OS	-326.40	-326.89	0.49
ethyl 1-methylpropyl sulfoxide	C6H14OS	-331.80	-331.27	-0.53
tert-butyl ethyl sulfoxide	C6H14OS	-347.80	-347.90	0.10
methyl 3-methylbutyl sulfoxide	C6H14OS	-322.10	-322.13	0.03
ethyl isobutyl sulfoxide	C6H14OS	-333.50	-332.11	-1.39
methyl 1-methylbutyl sulfoxide	C6H14OS	-322.10	-321.30	-0.80
methyl 2-methylbutyl sulfoxide	C6H14OS	-320.70	-320.01	-0.69
1-ethylpropyl methyl sulfoxide	C6H14OS	-320.40	-319.17	-1.23
1,1-dimethylpropyl methyl sulfoxide	C6H14OS	-333.80	-333.66	-0.14
1,2-dimethylpropyl methyl sulfoxide	C6H14OS	-325.80	-326.53	0.73
2,2-dimethylpropyl methyl sulfoxide	C6H14OS	-334.10	-331.52	-2.58
pentyl thiolacetate	C7H14OS	-344.80	-343.45	-1.35
S-(3-methylbutyl) ethanethioate	C7H14OS	-350.20	-348.67	-1.53
1-methylbutyl thiolacetate	C7H14OS	-348.60	-347.74	-0.86
S-(2-methylbutyl) ethanethioate	C7H14OS	-348.00	-346.54	-1.46
S-(1,1-dimetylpropyl) ethanethioate	C7H14OS	-348.60	-351.67	3.07
S-(1,2-dimetylpropyl) ethanethioate	C7H14OS	-351.50	-352.96	1.46
S-(2,2-dimetylpropyl) ethanethioate	C7H14OS	-359.10	-358.05	-1.05
S-(1-ethylpropyl) ethanethioate	C7H14OS	-346.90	-345.60	-1.30
hexyl thioacetate	C8H16OS	-370.50	-368.97	-1.53
S-(1-methylpentyl) ethanethioate	C8H16OS	-374.30	-373.26	-1.04
S-(3,3-dimethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	-383.60	-383.56	-0.04
S-(1-ethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	-372.60	-371.12	-1.48
S-(1-ethyl-2-methylpropyl) ethanethioate	C8H16OS	-375.50	-376.34	0.84
S-(1,2-dimethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	-374.60	-376.34	1.74
S-(2-methylpentyl) ethanethioate	C8H16OS	-373.70	-372.05	-1.65
S-(1,3-dimethylbutyl)ethanethioate	C8H16OS	-379.30	-378.48	-0.82
S-(1,1-dimethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	-374.30	-377.19	2.89
S-(3-methylpentyl) ethanethioate	C8H16OS	-372.80	-372.05	-0.75
S-(4-methylpentyl) ethanethioate	C8H16OS	-375.90	-374.19	-1.71
S-(1-ethyl-1-methylpropyl) ethanethioate	C8H16OS	-370.00	-372.91	2.91
S-(2-ethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	-371.70	-369.92	-1.78

Nom	Formule chimique	$\Delta_f H^0_{liq}$(litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{liq}$(est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
S-(2,2-dimethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	-379.80	-379.29	-0.51
S-(2,3-dimethylbutyl) ethanethioate	C8H16OS	-376.20	-377.28	1.08
S-(1,1,2-trimethylpropyl) ethanethioate	C8H16OS	-373.30	-380.27	6.97
methyl vinyl sulfone	C3H6O2S	-321.50	-325.30	3.80
ethyl vinyl sulfone	C4H8O2S	-356.90	-357.17	0.27
methyl trans-propenyl sulfone	C4H8O2S	-359.20	-361.91	2.71
methyl cis-propenyl sulfone	C4H8O2S	-359.20	-355.95	-3.25
isopropenyl methyl sulfone	C4H8O2S	-364.00	-363.87	-0.13
methyl propyl sulfone	C4H10O2S	-497.30	-498.19	0.89
isopropyl methyl sulfone	C4H10O2S	-504.40	-505.06	0.66
propyl vinyl sulfone	C5H10O2S	-382.70	-382.69	-0.01
isopropyl vinyl sulfone	C5H10O2S	-389.80	-389.56	-0.24
allyl ethyl sulfone	C5H10O2S	-406.60	-411.95	5.35
2-methyl-1-(methylsulfonyl)-1-propene	C5H10O2S	-401.40	-389.85	-11.55
1-(ethylsulfonyl)-(E)-1-propene	C5H10O2S	-394.70	-397.07	2.37
1-(ethylsulfonyl)-(Z)-1-propene	C5H10O2S	-394.70	-388.21	-6.49
2-(ethylsulfonyl)-1-propene	C5H10O2S	-399.50	-399.03	-0.47
2-methyl-3-(methylsulfonyl)-1-propene	C5H10O2S	-413.30	-404.73	-8.57
2-(methylsulfonyl)-(E)-2-butene	C5H10O2S	-397.20	-400.48	3.28
2-(methylsulfonyl)-(Z)-2-butene	C5H10O2S	-397.20	-394.52	-2.68
(Z)-1-butenyl methyl sulfone	C5H10O2S	-359.20	-371.60	12.40
(E)-2-butenyl methyl sulfone	C5H10O2S	-408.80	-413.39	4.59
(Z)-2-butenyl methyl sulfone	C5H10O2S	-408.80	-407.43	-1.37
3-butenyl methyl sulfone	C5H10O2S	-396.90	-396.87	-0.03
methyl 1-methyl-2-propenyl sulfone	C5H10O2S	-404.00	-404.03	0.03
methyl 1-methylenepropyl sulfone	C5H10O2S	-397.20	-397.20	0.00
ethyl isopropyl sulfone	C5H12O2S	-539.90	-540.22	0.32
butyl methyl sulfone	C5H12O2S	-523.10	-523.70	0.60
ethyl propyl sulfone	C5H12O2S	-532.80	-533.35	0.55
2-methyl-1-(methylsulfonyl)propane	C5H12O2S	-530.20	-528.93	-1.27
methyl 1-methylpropyl sulfone	C5H12O2S	-528.50	-528.44	-0.06
diisopropyl sulfone	C6H14O2S	-572.80	-572.61	-0.19
dipropyl sulfone	C6H14O2S	-558.60	-558.87	0.27
methyl pentyl sulfone	C6H14O2S	-548.90	-549.22	0.32
methyl neopentyl sulfone	C6H14O2S	-566.30	-566.15	-0.15
butyl ethyl sulfone	C6H14O2S	-558.60	-558.87	0.27
ethyl sec-butyl sulfone	C6H14O2S	-564.00	-563.60	-0.40
ethyl isobutyl sulfone	C6H14O2S	-565.70	-564.09	-1.61
2-(methylsulfonyl)-pentane	C6H14O2S	-554.30	-553.96	-0.34
1-methylethyl propyl sulfone	C6H14O2S	-565.70	-565.74	0.04
methyl 2-methylbutyl sulfone	C6H14O2S	-552.90	-552.31	-0.59
methyl 3-methylbutyl sulfone	C6H14O2S	-554.30	-554.45	0.15
1-ethylpropyl ethyl sulfone	C6H14O2S	-552.60	-551.82	-0.78
1,1-dimethylpropyl methyl sulfone	C6H14O2S	-566.00	-566.15	0.15
1,2-dimethylpropyl methyl sulfone	C6H14O2S	-558.00	-559.18	1.18
dimethyl sulfite	C2H6O3S	-523.60	-524.98	1.38
ethyl methyl sulfite	C3H8O3S	-562.00	-563.38	1.38
diethyl sulfite	C4H10O3S	-600.50	-601.77	1.27
isopropyl methyl sulfite	C4H10O3S	-602.70	-603.38	0.68
methyl propyl sulfite	C4H10O3S	-587.80	-588.89	1.09
butyl methyl sulfite	C5H12O3S	-613.60	-614.41	0.81
tert-butyl methyl sulfite	C5H12O3S	-643.60	-643.70	0.10
ethyl propyl sulfite	C5H12O3S	-626.30	-627.29	0.99
methyl 1-methylpropyl sulfite	C5H12O3S	-626.80	-626.76	-0.04
methyl 2-methylpropyl sulfite	C5H12O3S	-622.00	-619.64	-2.36

Nom	Formule chimique	$\Delta_f H^0_{liq}$(litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{liq}$(est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
dipropyl sulfite	C6H14O3S	-652.10	-652.81	0.71
sec-butyl ethyl sulfite	C6H14O3S	-665.30	-665.15	-0.15
methyl pentyl sulfite	C6H14O3S	-639.40	-639.93	0.53
ethyl 2-methylpropyl sulfite	C6H14O3S	-660.50	-658.03	-2.47
butyl ethyl sulfite	C6H14O3S	-652.10	-652.81	0.71
1-methylethyl propyl sulfite	C6H14O3S	-667.00	-667.29	0.29
methyl 1-methylbutyl sulfite	C6H14O3S	-652.60	-652.28	-0.32
methyl 2-methylbutyl sulfite	C6H14O3S	-644.70	-643.02	-1.68
methyl 3-methylbutyl sulfite	C6H14O3S	-644.80	-645.16	0.36
1-ethylpropyl methyl sulfite	C6H14O3S	-650.90	-650.14	-0.76
1,1-dimethylpropyl methyl sulfite	C6H14O3S	-665.10	-664.94	-0.16
1,2-dimethylpropyl methyl sulfite	C6H14O3S	-657.60	-657.50	-0.10
2,2-dimethylpropyl methyl sulfite	C6H14O3S	-656.80	-654.53	-2.27
1,1-dimethylethyl ethyl sulfite	C6H14O3S	-682.10	-682.09	-0.01
hexyl methyl sulfite	C7H16O3S	-665.20	-665.45	0.25
ethyl pentyl sulfite	C7H16O3S	-677.90	-678.33	0.43
butyl propyl sulfite	C7H16O3S	-677.90	-678.33	0.43
dibutyl sulfite	C8H18O3S	-703.60	-703.84	0.24
heptyl methyl sulfite	C8H18O3S	-690.90	-690.97	0.07
ethyl hexyl sulfite	C8H18O3S	-703.60	-703.84	0.24
pentyl propyl sulfite	C8H18O3S	-703.60	-703.84	0.24
methyl octyl sulfite	C9H20O3S	-716.70	-716.49	-0.21
ethyl heptyl sulfite	C9H20O3S	-729.40	-729.36	-0.04
hexyl propyl sulfite	C9H20O3S	-729.40	-729.36	-0.04
butyl pentyl sulfite	C9H20O3S	-729.40	-729.36	-0.04
methyl nonyl sulfite	C10H22O3S	-742.60	-742.01	-0.59
ethyl octyl sulfite	C10H22O3S	-755.20	-754.88	-0.32
heptyl propyl sulfite	C10H22O3S	-755.20	-754.88	-0.32
butyl hexyl sulfite	C10H22O3S	-755.20	-754.88	-0.32
dimethyl sulfate	C2H6O4S	-733.10	-734.52	1.42
ethyl methyl sulfate	C3H8O4S	-771.60	-772.92	1.32
diethyl sulfate	C4H10O4S	-810.10	-811.31	1.21
methyl propyl sulfate	C4H10O4S	-797.40	-798.44	1.04
methyl 1-methylethyl sulfate	C4H10O4S	-812.30	-812.92	0.62
butyl methyl sulfate	C5H12O4S	-823.10	-823.96	0.86
methyl 1-methylpropyl sulfate	C5H12O4S	-836.30	-836.30	0.00
methyl 2-methylpropyl sulfate	C5H12O4S	-831.50	-829.18	-2.32
1,1-dimethylethyl methyl sulfate	C5H12O4S	-853.10	-853.24	0.14
ethyl 1-methylethyl sulfate	C5H12O4S	-850.70	-851.32	0.62
ethyl propyl sulfate	C5H12O4S	-835.80	-835.78	-0.02
methyl pentyl sulfate	C6H14O4S	-848.90	-849.47	0.57
butyl ethyl sulfate	C6H14O4S	-861.60	-862.35	0.75
1-methylethyl propyl sulfate	C6H14O4S	-876.50	-876.83	0.33
methyl 1-methylbutyl sulfate	C6H14O4S	-862.10	-861.82	-0.28
methyl 2-methylbutyl sulfate	C6H14O4S	-854.20	-852.56	-1.64
methyl 3-methylbutyl sulfate	C6H14O4S	-854.30	-854.70	0.40
1-ethylpropyl methyl sulfate	C6H14O4S	-860.40	-859.68	-0.72
1,1-dimethyl methyl sulfate	C6H14O4S	-874.60	-874.49	-0.11
1,2-dimethylpropyl methyl sulfate	C6H14O4S	-867.10	-867.05	-0.05
2,2-dimethylpropyl methyl sulfate	C6H14O4S	-866.30	-864.07	-2.23
ethyl 1-methylpropyl sulfate	C6H14O4S	-874.80	-874.70	-0.10
ethyl 2-methylpropyl sulfate	C6H14O4S	-870.00	-867.58	-2.42
ethyl 1,1-dimethylethyl sulfate	C6H14O4S	-891.60	-891.64	0.04
hexyl methyl sulfate	C7H16O4S	-874.70	-874.99	0.29
ethyl pentyl sulfate	C7H16O4S	-887.40	-887.87	0.47

Nom	Formule chimique	$\Delta_f H^0_{liq}$(litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{liq}$(est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
butyl propyl sulfate	C7H16O4S	-887.40	-887.87	0.47
dibutyl sulfate	C8H18O4S	-913.20	-913.39	0.19
heptyl methyl sulfate	C8H18O4S	-900.50	-900.51	0.01
ethyl hexyl sulfate	C8H18O4S	-913.20	-913.39	0.19
pentyl propyl sulfate	C8H18O4S	-913.20	-913.39	0.19
methyl octyl sulfate	C9H20O4S	-926.30	-926.03	-0.27
ethyl heptyl sulfate	C9H20O4S	-939.00	-938.91	-0.09
hexyl propyl sulfate	C9H20O4S	-939.00	-938.91	-0.09
butyl pentyl sulfate	C9H20O4S	-939.00	-938.91	-0.09
dipentyl sulfate	C10H22O4S	-964.70	-964.43	-0.27
methyl nonyl sulfate	C10H22O4S	-952.00	-952.01	0.01
ethyl octyl sulfate	C10H22O4S	-964.70	-964.43	-0.27
heptyl propyl sulfate	C10H22O4S	-964.50	-964.43	-0.07
butyl hexyl sulfate	C10H22O4S	-964.50	-964.43	-0.07

Test en mode prédictif

Nom	Formule chimique	$\Delta_f H^0_{liq}$(litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{liq}$(est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
methyl-thiirane	C3H6S	11.59	8.31	3.28
1-propanethiol	C3H8S	-99.54	-99.13	-0.41
2,3dihydrothiophene	C4H6S	53.26	87.10	-33.84
3-methyl-2-thiabutane	C4H10S	-124.39	-123.70	-0.69
2,3-dihydro-5-methylthiophene	C5H8S	60.90	51.92	8.98
3-methyl-2-butanethiol	C5H12S	-158.50	-161.14	2.64
3,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-136.10	-139.75	3.65
1,3-butanedithiol	C4H10S2	-108.20	-109.15	0.95
2-methyl-3,4-dithiahexane	C5H12S2	-150.70	-151.94	1.24
3-methyl-1,2-butanedithiol	C5H12S2	-136.10	-137.76	1.66
S-sec-butyl ethanthioate	C6H12OS	-322.80	-322.22	-0.58
diisopropyl sulfoxide	C6H14OS	-340.60	-339.93	-0.67
allyl methyl sulfone	C4H8O2S	-371.10	-373.49	2.39
diethyl sulfone	C4H10O2S	-515.20	-507.83	-7.37
diisopropyl sulfite	C6H14O3S	-681.90	-681.77	-0.13
dipentyl sulfite	C10H22O3S	-755.20	-754.88	-0.32
diisopropyl sulfate	C6H14O4S	-891.40	-891.32	-0.08
dipropyl sulfate	C6H14O4S	-861.60	-862.35	0.75

Annexe 3 : résultats d'estimation des enthalpies de formation en phase gaz à l'aide des approches ab initio

Le premier tableau (1-4) présente les 182 composés $C_xH_yO_zS_t$ ayant servi à établir les paramètres pour l'estimation des enthalpies standard de formation en phase gaz à 298,15 K à partir des énergies calculées ab initio (chapitre IV). On y trouve, pour chaque composé, l'enthalpie standard de formation de référence $\Delta_f H^0_{liq}$(litt.) et les valeurs $\Delta_f H^0_{liq}$(est.) estimées après ajustement des paramètres atomiques, des paramètres de groupes d'ordre 1 et des paramètres de groupes d'ordre 2.

Le second tableau rassemble les mêmes données pour les 13 composés de l'échantillon de test. Ces données n'ont pas été utilisées pour ajuster les paramètres mais ont servi à tester les trois méthodes en mode prédictif.

Nom	Form. brute	H^{AI} Hatree/ Molécule	$\Delta_f H^0_{gaz}$ (litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{gaz}$(est.) / kJ.mol^{-1}		
				Param. atom.	Param. ordre 1	Param. ordre 2
hydrogene	H	-0.497912	217.98	222.30	N/A	N/A
carbone	C	-37.773649	716.67	893.16	N/A	N/A
soufre	S	-398.040213	276.98	411.66	N/A	N/A
Ethane	C2H6	-79.759395	-83.85	-95.12	-85.66	-85.60
propane	C3H8	-119.046186	-104.68	-115.58	-106.58	-106.42
propene	C3H6	-117.831692	20.00	13.94	18.55	17.48
cyclopropane	C3H6	-117.818370	53.30	48.92	64.79	61.78
Butane	C4H10	-158.332949	-126.78	-135.96	-127.43	-127.16
isobutane	C4H10	-158.334304	-134.18	-139.51	-137.34	-137.47
1-butene	C4H8	-157.117923	-0.54	-5.05	-0.90	-1.20
Z-2-butene	C4H8	-157.121708	-7.40	-14.98	-8.47	-6.83
E-2-butene	C4H8	-157.124007	-11.00	-21.02	-14.51	-14.94
cyclobutane	C4H8	-157.107956	22.70	21.12	28.49	28.62
1,3-butadiene	C4H6	-155.910755	110.00	105.23	104.99	108.18
pentane	C5H12	-197.619565	-146.94	-155.95	-147.89	-147.53
isopentane	C5H12	-197.619452	-153.55	-155.66	-153.94	-155.47
neopentane	C5H12	-197.621893	-168.10	-162.06	-170.16	-168.65
1-pentene	C5H10	-196.404760	-21.30	-25.62	-21.95	-22.14
Z-2-pentene	C5H10	-196.407740	-27.60	-33.44	-27.40	-24.99
E-2-pentene	C5H10	-196.405603	-31.90	-27.83	-21.79	-21.46
2-methyl-1-butene	C5H10	-196.409384	-35.30	-37.76	-35.49	-37.17
3-methyl-1-butene	C5H10	-196.398353	-27.60	-8.80	-11.48	-15.23
2-methyl-2-butene	C5H10	-196.413650	-41.80	-48.96	-44.32	-46.14
cyclopentane	C5H10	-196.423972	-76.40	-76.06	-66.13	-71.20
1,1-dimethylcyclopropane	C5H10	-196.398721	-8.20	-9.77	-10.99	-12.64
Z-1,3-pentadiene	C5H8	-195.201243	81.40	75.07	76.73	82.64
E-1,3-pentadiene	C5H8	-195.203876	76.10	68.16	69.82	73.64
1,4-pentadiene	C5H8	-195.189560	105.60	105.75	105.04	102.22
2-methyl-1,3-butadiene	C5H8	-195.201977	75.50	73.15	71.03	80.03
1,3-cyclopentadiene	C5H8	-194.012901	134.30	135.93	141.82	140.02
Hexane	C6H14	-236.906227	-166.94	-176.07	-168.47	-168.01
3-methylpentane	C6H14	-236.904449	-172.00	-171.40	-170.16	-173.08
2,2-dimethylbutane	C6H14	-236.905691	-184.00	-174.66	-183.22	-184.61
2,3-dimethylbutane	C6H14	-236.904121	-175.90	-170.54	-175.65	-178.96
Z-2-hexene	C6H12	-235.694612	-50.30	-54.11	-48.54	-46.02
E-2-hexene	C6H12	-235.697125	-53.90	-60.71	-55.13	-54.70
Z-3-hexene	C6H12	-235.693757	-47.60	-51.87	-46.29	-43.11
E-3-hexene	C6H12	-235.696501	-52.30	-59.07	-53.50	-52.40
2-methyl-1-pentene	C6H12	-235.696148	-59.40	-58.14	-56.34	-57.92
3-methyl-1-pentene	C6H12	-235.690857	-49.50	-44.25	-47.40	-52.55
4-methyl-1-pentene	C6H12	-235.691360	-51.30	-45.57	-48.72	-50.70
2-methyl-2-pentene	C6H12	-235.699746	-66.90	-67.59	-63.42	-64.47
Z-3-methyl-2-pentene	C6H12	-235.698334	-62.30	-63.88	-59.71	-58.68
E-3-methyl-2-pentene	C6H12	-235.698549	-63.10	-64.45	-60.28	-61.32
Z-4-methyl-2-pentene	C6H12	-235.695341	-57.50	-56.03	-56.80	-57.85
E-4-methyl-2-pentene	C6H12	-235.696620	-61.50	-59.38	-60.16	-63.29
2-ethyl-1-butene	C6H12	-235.694477	-56.00	-53.76	-51.95	-52.87
2,3-dimethyl-1-butene	C6H12	-235.695561	-62.60	-56.60	-61.15	-66.29
3,3-dimethyl-1-butene	C6H12	-235.692011	-60.50	-47.28	-60.23	-60.52
2,3-dimethyl-2-butene	C6H12	-235.699871	-70.30	-67.92	-65.15	-68.34
cyclohexane	C6H12	-235.719867	-123.40	-120.42	-129.41	-131.62
methylcyclopentane	C6H12	-235.712963	-106.20	-102.29	-99.18	-104.54
ethylcyclobutane	C6H12	-235.685338	-27.70	-29.76	-29.68	-31.23

Nom	Form. brute	H^{AI} Hatree/ Molécule	$\Delta_f H^0_{gaz}$ (litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{gaz}$(est.) / kJ.mol^{-1}		
				Param. atom.	Param. ordre 1	Param. ordre 2
cyclohexene	C6H10	-234.509792	-5.00	-2.51	-13.52	-15.10
1-methylcyclopentene	C6H10	-234.510731	-3.80	-4.97	1.07	-4.75
3-methylcyclopentene	C6H10	-234.504699	8.00	10.87	11.96	4.06
4-methylcyclopentene	C6H10	-234.504187	11.10	12.21	13.30	8.57
bicyclopropyle	C6H10	-234.457124	129.40	135.77	144.42	137.77
methylenecyclopentane	C6H10	-234.503591	10.20	13.77	17.45	11.10
1,3-cyclohexadiene	C6H8	-233.302354	106.20	108.48	95.45	98.56
2-methylhexane	C7H14	-276.192661	-194.60	-195.58	-194.81	-196.13
3-methylhexane	C7H14	-276.190921	-191.30	-191.02	-190.24	-193.06
3-ethylpentane	C7H14	-276.186235	-189.60	-178.71	-177.94	-182.25
2,2-dimethylpentane	C7H14	-276.192044	-205.90	-193.96	-203.00	-204.28
2,3-dimethylpentane	C7H14	-276.188926	-198.90	-185.78	-191.35	-196.06
2,4-dimethylpentane	C7H14	-276.189250	-201.70	-186.63	-192.20	-195.41
3,3-dimethylpentane	C7H14	-276.188608	-201.20	-184.94	-193.97	-198.25
2,2,3-trimethylbutane	C7H14	-276.188392	-204.50	-184.38	-199.76	-204.43
Methanethiol	CH4S	-438.654889	-22.59	-36.02	-27.21	-24.65
Ethanethiol	C2H6S	-477.942151	-46.02	-57.71	-49.36	-48.99
2-thiapropane	C2H6S	-477.940475	-37.20	-53.31	-45.50	-38.61
thiacyclopropane	C2H4S	-476.729750	82.38	66.31	81.00	80.17
1-propanethiol	C3H8S	-517.228809	-67.53	-77.81	-69.94	-69.46
2-propanethiol	C3H8S	-517.231293	-75.90	-84.34	-82.81	-79.07
2-thiabutane	C3H8S	-517.227480	-59.29	-74.32	-66.98	-62.27
Thiacyclobutane	C3H6S	-516.014496	61.00	51.23	57.41	59.71
methyl-thiirane	C3H6S	-516.021891	46.11	31.81	39.68	42.21
1-butanethiol	C4H10S	-556.515439	-87.78	-97.85	-90.44	-89.85
2-butanethiol	C4H10S	-556.516887	-96.61	-101.65	-100.59	-98.24
2-methyl-1-propanethiol	C4H10S	-556.514615	-96.94	-95.68	-94.62	-95.93
2-methyl-2-propanethiol	C4H10S	-556.507379	-109.29	-76.68	-85.43	-83.59
2-thiapentane	C4H10S	-556.514062	-81.92	-94.23	-87.35	-82.54
3-thiapentane	C4H10S	-556.514432	-83.22	-95.20	-88.33	-85.79
3-methyl-2-thiabutane	C4H10S	-556.515444	-90.16	-97.86	-97.33	-89.41
2,2-dimethylthiirane	C4H8S	-555.312866	11.59	0.37	-2.04	-1.40
cis-2,3-dimethylthiirane	C4H8S	-555.311626	11.59	3.63	4.67	12.65
trans-2,3-dimethylthiirane	C4H8S	-555.313972	3.89	-2.53	-1.49	4.41
2-ethylthiirane	C4H8S	-555.309148	20.90	10.13	17.53	18.67
thiacyclopentane	C4H8S	-555.327484	-33.76	-38.01	-29.27	-32.16
2,3dihydrothiophene	C4H6S	-554.117454	91.00	79.79	86.51	111.96
2,5-dihydrothiopene	C4H6S	-554.117746	87.28	79.02	85.74	85.55
Thiophene	C4H4S	-552.937480	114.90	118.67	123.37	108.32
1-pentanethiol	C5H12S	-595.802154	-109.79	-118.10	-111.16	-110.47
2-pentanethiol	C5H12S	-595.803550	-117.24	-121.77	-121.18	-118.73
3-penthanethiol	C5H12S	-595.802478	-117.00	-118.95	-118.36	-117.41
2-methyl-1-butanethiol	C5H12S	-595.799748	-114.70	-111.78	-111.19	-113.90
2-methyl-2-butanethiol	C5H12S	-595.803363	-126.78	-121.27	-130.49	-131.54
2,2-dimethyl-1-propanethiol	C5H12S	-595.802166	-128.70	-118.13	-127.35	-128.52
2-thiahexane	C5H12S	-595.800716	-101.88	-114.32	-107.92	-103.00
3-thiahexane	C5H12S	-595.800999	-104.43	-115.07	-108.66	-106.02
4-methyl-2-thiapentane	C5H12S	-595.800934	-111.30	-114.90	-114.84	-111.81
2-methyl-3-thiapentane	C5H12S	-595.802242	-114.10	-118.33	-118.28	-112.52
3,3-dimethyl-2-thiabutane	C5H12S	-595.800427	-120.96	-113.57	-123.32	-117.44
3-methyl-2-thiapentane	C5H12S	-595.802189	-109.90	-118.19	-118.14	-111.60
Thiacyclohexane	C5H10S	-594.602113	-63.26	-26.53	-36.72	-36.75
3-methylthiacyclopentane	C5H10S	-594.616031	-60.17	-63.07	-61.15	-64.34
2-methylthiacyclopentane	C5H10S	-594.616504	-63.89	-64.32	-62.39	-61.92

Nom	Form. brute	H^{AI} Hatree/ Molécule	$\Delta_f H^0_{gaz}$ (litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{gaz}$(est.) / kJ.mol^{-1}		
				Param. atom.	Param. ordre 1	Param. ordre 2
2,3-dihydro-5-methylthiophene	C5H8S	-593.411375	100.90	40.61	45.46	81.29
2-methylthiophene	C5H6S	-592.229335	83.50	84.92	87.75	83.08
3-methylthiophene	C5H6S	-592.229379	82.60	84.80	87.63	78.39
1-hexanethiol	C6H14S	-635.088757	-129.24	-138.06	-131.59	-130.80
2-hexanethiol	C6H14S	-635.090138	-137.87	-141.69	-141.56	-139.01
3-hexanethiol	C6H14S	-635.089003	-135.40	-138.71	-138.58	-137.53
2-methyl-1-pentanethiol	C6H14S	-635.086288	-135.40	-131.58	-131.46	-134.06
2-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	-635.089810	-147.90	-140.83	-150.51	-151.46
2-methyl-3-pentanethiol	C6H14S	-635.087539	-141.40	-134.86	-141.09	-141.93
3-methyl-1-pentanethiol	C6H14S	-635.086908	-133.00	-133.21	-133.08	-135.68
3-methyl-3-pentanethiol	C6H14S	-635.087658	-143.20	-135.18	-144.86	-148.80
4-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	-635.090190	-143.70	-141.82	-148.05	-147.39
2-ethyl-1-butanethiol	C6H14S	-635.082755	-133.40	-122.30	-122.18	-126.28
2,2-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	-635.086263	-144.50	-131.51	-141.20	-145.26
2,3-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	-635.085277	-139.60	-128.92	-135.15	-139.64
2,3-dimethyl-2-butanethiol	C6H14S	-635.086225	-147.30	-131.41	-147.45	-151.79
3,3-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	-635.088013	-146.60	-136.11	-145.79	-146.86
3,3-dimethyl-2-butanethiol	C6H14S	-635.086338	-149.80	-131.71	-147.75	-148.54
2-thiaheptane	C6H14S	-635.087442	-121.75	-134.61	-128.67	-123.65
3-thiaheptane	C6H14S	-635.087653	-126.76	-135.16	-129.22	-126.48
3-methyl-2-thiahexane	C6H14S	-635.087036	-130.70	-133.54	-133.95	-127.32
4-methyl-2-thiahexane	C6H14S	-635.085996	-129.00	-130.81	-131.22	-129.59
5-methyl-2-thiahexane	C6H14S	-635.087173	-129.70	-133.90	-134.31	-131.18
4-methyl-3-thiahexane	C6H14S	-635.087307	-133.20	-134.25	-134.67	-130.31
3,3-dimethyl-2-thiapentane	C6H14S	-635.085611	-137.40	-129.80	-140.02	-137.04
4,4-dimethyl-2-thiapentane	C6H14S	-635.087356	-143.10	-134.38	-144.60	-141.43
2,2-dimethyl-3-thiapentane	C6H14S	-635.088842	-144.20	-138.28	-148.50	-144.80
Thiacycloheptane	C6H12S	-633.893371	-65.52	-58.71	-65.64	-66.98
2,2-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-633.903436	-94.80	-85.14	-93.49	-94.92
3,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-633.902658	-91.80	-83.10	-91.45	-93.00
cis-2,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-633.902055	-83.10	-81.51	-86.41	-84.15
trans-2,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-633.902392	-90.30	-82.40	-87.30	-87.12
cis-2,4-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-633.904094	-82.70	-86.87	-91.76	-89.50
trans-2,4-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-633.900525	-89.90	-77.50	-82.39	-82.21
cis-2,5-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-633.904670	-83.10	-88.38	-93.28	-87.36
trans-2,5-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	-633.903672	-90.40	-85.76	-90.66	-86.82
cis-3,4-dimethylthiolane	C6H12S	-633.901147	-82.10	-79.13	-84.03	-85.42
trans-3,4-dimethylthiolane	C6H12S	-633.903855	-89.30	-86.24	-91.14	-94.61
2-ethylthiacyclopentane	C6H12S	-633.902363	-84.60	-82.32	-80.87	-81.79
2-ethylthiophene	C6H8S	-631.514756	63.60	68.06	70.42	66.52
2,3-dimethylthiophene	C6H8S	-631.519492	53.40	55.63	56.59	57.72
2,4-dimethylthiophene	C6H8S	-631.521322	51.00	50.82	51.78	52.91
2,5-dimethylthiophene	C6H8S	-631.521342	52.10	50.77	51.73	57.44
3,4-dimethylthiophene	C6H8S	-631.521226	52.30	51.07	52.03	48.59
1-heptanethiol	C7H16S	-674.375424	-149.49	-158.19	-152.18	-151.29
2-heptanethiol	C7H16S	-674.376830	-158.50	-161.88	-162.23	-159.57
2-octanethiol	C8H18S	-713.663437	-179.13	-181.85	-182.67	-179.91
5-thianonane	C8H18S	-713.660902	-167.00	-175.20	-170.19	-167.25
1-nonanethiol	C9H20S	-752.948931	-190.75	-198.90	-193.83	-192.74
2-thiadecane	C9H20S	-752.947291	-183.60	-194.60	-190.06	-184.73
1-decanethiol	C10H22S	-792.235302	-211.92	-218.25	-213.65	-212.45
3-thiaundecane	C10H22S	-792.234225	-209.30	-215.43	-211.36	-208.20
1-dodecanethiol	C12H26S	-870.808721	-253.18	-258.74	-255.06	-253.67
2-dodecanethiol	C12H26S	-870.810123	-261.60	-262.42	-265.10	-261.93

Nom	Form. brute	H^{AI} Hatree/ Molécule	$\Delta_f H^0_{gaz}$ (litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{gaz}$(est.) / kJ.mol^{-1}		
				Param. atom.	Param. ordre 1	Param. ordre 2
2-thiatetradecane	C13H28S	-910.095120	-266.20	-278.16	-275.49	-269.76
1-tetradecanethiol	C14H30S	-949.381853	-294.44	-298.46	-295.73	-294.12
3-thiapentadecane	C14H30S	-949.380776	-291.80	-295.63	-293.43	-289.87
1-hexadecanethiol	C16H34S	-1027.955127	-335.70	-338.56	-336.76	-334.95
9-thiaheptadecane	C16H34S	-1027.954156	-332.00	-336.01	-334.75	-330.98
1-octadecanethiol	C18H38S	-1106.528401	-376.96	-378.66	-377.80	-375.79
10-thianonadecane	C18H38S	-1106.527463	-373.30	-376.20	-375.87	-371.90
11-thiahenicosane	C20H42S	-1185.100749	-414.60	-416.33	-416.94	-412.76
Methanedithiol	CH4S2	-836.831330	12.60	17.98	25.67	9.46
1,2-ethanedithiol	C2H6S2	-876.122885	-9.00	-14.99	-7.76	-7.07
2,3-dithiabutane	C2H6S2	-876.122576	-23.60	-14.18	-8.02	-14.77
1,3-propanedithiol	C3H8S2	-915.409963	-29.00	-36.19	-29.44	-28.64
1,2-propanedithiol	C3H8S2	-915.409981	-39.30	-36.24	-35.84	-33.27
1,4-butanedithiol	C4H10S2	-954.697427	-49.80	-58.42	-52.13	-51.23
2,3-butanedithiol	C4H10S2	-954.696847	-67.10	-56.89	-63.31	-58.88
3,4-dithiahexane	C4H10S2	-954.705937	-74.06	-80.76	-75.54	-86.64
1,5-pentanedithiol	C5H12S2	-993.984178	-70.40	-78.77	-72.94	-71.94
2,4-pentanedithiol	C5H12S2	-993.987485	-86.10	-87.45	-94.33	-89.80
4,5-dithiaoctane	C6H14S2	-1033.270123	-116.60	-97.00	-92.71	-103.61
2,5-dimethyl-3,4-dithiahexane	C6H14S2	-1033.283452	-134.60	-131.99	-140.41	-145.09
5,6-dithiadecane	C8H18S2	-1111.843498	-157.70	-137.36	-134.01	-144.71
6,7-dithiadodecane	C10H22S2	-1190.416794	-198.90	-177.52	-175.11	-185.60
9,10-dithiaoctadecane	C16H34S2	-1426.145732	-322.70	-321.76	-322.15	-332.02
10,11-dithiaeicosane	C18H38S2	-1504.719039	-364.00	-361.94	-363.27	-372.94

Test en mode prédictif

Nom	Form. brute	H^{AI} Hatree/ Molécule	$\Delta_f H^0_{gaz}$ (litt.) kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H^0_{gaz}$(est.) / kJ.mol^{-1}		
				Param. atom.	Param. Ordre 1	Param. Ordre 2
isobutene	C4H8	-157.124489	-17.10	-22.28	-19.54	-21.99
cyclopentene	C5H8	-195.216288	33.90	35.57	43.48	39.05
2-methylpentane	C6H14	-236.905960	-174.68	-175.37	-174.12	-175.55
heptane	C7H14	-276.192836	-187.70	-196.04	-188.92	-188.35
3-methyl-1-butanethiol	C5H12S	-595.801872	-14.60	-117.36	-116.77	-117.97
3-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	-635.086041	-140.50	-130.93	-137.16	-137.99
4-thiaheptane	C6H14S	-635.087632	-124.98	-135.11	-129.17	-126.42
5-methyl-3-thiahexane	C6H14S	-635.087920	-134.60	-135.86	-136.27	-135.42
2,4-dimethyl-3-thiapentane	C6H14S	-635.088934	-141.13	-138.53	-145.29	-136.32
3-ethylthiophene	C6H8S	-631.515377	62.70	66.43	68.79	60.31
6-thiaundecane	C10H22S	-792.234252	-208.30	-215.50	-211.43	-208.28
2,2-propanedithiol	C3H8S2	-915.412942	-52.50	-44.02	-53.42	-55.82
2,3-dithiahexane	C4H10S2	-954.704944	-71.20	-78.15	-72.93	-81.75

Annexe 4 : résultats de calcul de l'enthalpie de vaporisation

Le premier tableau (1-6) présente les 169 composés ayant servi à établir la prédiction des enthalpies de vaporisation par la méthode dérivée de la corrélation de Politzer et Murray :

$$\Delta_{vap}H^0 = a_v(A)^{1/2} + b_v\left(v\sigma_{tot}^2\right)^{1/2} - c_v$$

On y trouve, pour chaque composé, la valeur de référence de l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H$(litt.), les valeurs des grandeurs A, σ_{tot} et ν obtenues comme expliqué au chapitre IV, la valeur $\Delta_{vap}H$(est.) estimée par la relation ci-dessus après ajustement des paramètres a_v, b_v et c_v et l'écart par rapport à la valeur de référence.

Le second tableau rassemble les mêmes données pour les 13 composés de l'échantillon de test. Ces données n'ont pas été utilisées pour calculer les paramètres du modèle mais ont servi à le tester en mode prédictif.

1/6

Composé	Formule chimique	CAS	ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol^{-1}	A	σ_{tot}	ν	ΔH_{vap} (est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
propane	C3H8	74-98-6	16.40	377.7812	45.014	0.2237	17.58	-1.18
propene	C3H6	115-07-1	16.04	350.8776	46.200	0.2410	12.93	3.11
cyclopropane	C3H6	75-19-4	18.10	332.7461	46.539	0.2472	10.38	7.72
butane	C4H10	106-97-8	20.75	454.2639	42.899	0.2251	26.27	-5.52
isobutane	C4H10	75-28-5	21.04	444.0731	46.245	0.2132	23.98	-2.94
1-butene	C4H8	106-98-9	20.86	429.4912	47.830	0.2375	19.98	0.88
Z-2-butene	C4H8	590-18-1	22.50	424.7474	47.982	0.2402	19.25	3.25
E-2-butene	C4H8	624-64-6	22.00	431.6096	49.819	0.2370	18.92	3.08
cyclobutane	C4H8	287-23-0	23.00	403.6220	47.588	0.2230	18.59	4.41
1,3-butadiene	C4H6	106-99-0	22.81	401.0572	38.020	0.2487	23.03	-0.22
pentane	C5H12	109-66-0	26.55	530.1693	41.517	0.2289	33.70	-7.15
isopentane	C5H12	78-78-4	25.34	511.6209	45.143	0.2172	30.51	-5.17
1-pentene	C5H10	109-67-1	25.70	505.4014	50.048	0.2369	25.53	0.17
Z-2-pentene	C5H10	627-20-3	25.90	503.0189	49.079	0.2358	26.02	-0.12
E-2-pentene	C5H10	646-04-8	26.10	510.9929	48.555	0.2329	27.26	-1.16
2-methyl-1-butene	C5H10	563-46-2	25.70	493.2991	47.845	0.2366	25.91	-0.21
3-methyl-1-butene	C5H10	563-45-1	24.00	488.0836	47.147	0.2383	25.79	-1.79
2-methyl-2-butene	C5H10	513-35-9	26.30	494.6793	52.007	0.2405	23.05	3.25
cyclopentane	C5H10	287-92-3	29.40	462.1965	39.064	0.2233	29.53	-0.13
1,1-dimethylcyclopropane	C5H10	1630-94-0	25.15	476.2087	49.279	0.2404	23.19	1.96
Z-1,3-pentadiene	C5H8	1574-41-0	26.89	474.5535	42.112	0.2374	27.90	-1.01
E-1,3-pentadiene	C5H8	2004-70-8	28.01	481.7720	42.077	0.2408	28.39	-0.38
1,4-pentadiene	C5H8	591-93-5	24.43	480.7963	45.569	0.2467	25.64	-1.21
2-methyl-1,3-butadiene	C5H8	78-79-5	26.14	464.4947	40.311	0.2461	27.69	-1.55
1,3-cyclopentadiene	C5H8	542-92-7	28.10	412.9740	42.804	0.2373	21.67	6.43
hexane	C6H14	110-54-3	31.72	606.2733	40.387	0.2292	40.72	-9.00
3-methylpentane	C6H14	96-14-0	30.39	578.5403	45.182	0.2246	35.69	-5.30
2,2-dimethylbutane	C6H14	75-83-2	28.66	559.4230	49.213	0.2085	32.69	-4.03
2,3-dimethylbutane	C6H14	79-29-8	30.25	564.9291	46.882	0.2137	34.22	-3.97

Composé	Formule chimique	CAS	ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol^{-1}	A	σ_{tot}	ν	ΔH_{vap} (est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
Z-2-hexene	C6H12	7688-21-3	31.60	579.1835	49.907	0.2360	31.96	-0.36
E-2-hexene	C6H12	4050-45-7	31.10	586.3018	50.898	0.2307	32.27	-1.17
Z-3-hexene	C6H12	03/09/7642	31.10	581.0923	50.306	0.2308	32.22	-1.12
E-3-hexene	C6H12	13269-52-8	31.70	588.3310	50.679	0.2296	32.66	-0.96
2-methyl-1-pentene	C6H12	763-29-1	30.60	568.4301	49.876	0.2355	31.13	-0.53
3-methyl-1-pentene	C6H12	760-20-3	28.30	564.6693	48.533	0.2380	31.52	-3.22
4-methyl-1-pentene	C6H12	691-37-2	29.20	563.5408	48.928	0.2317	31.59	-2.39
2-methyl-2-pentene	C6H12	625-27-4	31.10	572.4821	49.850	0.2388	31.25	-0.15
Z-3-methyl-2-pentene	C6H12	922-62-3	32.20	563.9462	42.958	0.2488	34.46	-2.26
E-3-methyl-2-pentene	C6H12	616-12-6	31.60	564.5329	48.827	0.2387	31.27	0.33
Z-4-methyl-2-pentene	C6H12	691-38-3	29.40	570.4139	49.379	0.2289	32.07	-2.67
E-4-methyl-2-pentene	C6H12	674-76-0	30.00	567.7089	50.450	0.2325	30.90	-0.90
2-ethyl-1-butene	C6H12	760-21-4	31.20	560.0460	48.932	0.2316	31.31	-0.11
2,3-dimethyl-1-butene	C6H12	563-78-0	28.20	552.0056	48.382	0.2374	30.60	-2.40
3,3-dimethyl-1-butene	C6H12	558-37-2	26.80	544.3137	47.312	0.2333	30.91	-4.11
2,3-dimethyl-2-butene	C6H12	563-79-1	32.30	553.6318	52.443	0.2345	28.30	4.00
cyclohexane	C6H12	110-82-7	32.80	518.6056	41.225	0.2443	32.01	0.79
methylcyclopentane	C6H12	96-37-7	31.60	532.1354	40.559	0.2265	34.61	-3.01
ethylcyclobutane	C6H12	4806-61-5	31.20	547.4857	46.444	0.2284	32.05	-0.85
cyclohexene	C6H10	110-83-8	33.40	500.1641	49.487	0.2370	25.43	7.97
1-methylcyclopentene	C6H10	693-89-0	34.00	517.2837	48.319	0.2382	27.61	6.39
3-methylcyclopentene	C6H10	1120-62-3	31.40	511.8613	47.859	0.2404	27.29	4.11
4-methylcyclopentene	C6H10	1759-81-5	28.80	505.5930	47.124	0.2358	27.52	1.28
bicyclopropyle	C6H10	5685-46-1	33.40	519.9166	44.903	0.2478	29.48	3.92
methylenecyclopentane	C6H10	1528-30-9	30.40	512.2162	50.555	0.2315	26.18	4.22
1,3-cyclohexadiene	C6H8	592-57-4	33.00	477.7564	47.044	0.2322	25.32	7.68
2-methylhexane	C7H14	591-76-4	34.93	662.8597	42.948	0.2244	43.82	-8.89
3-methylhexane	C7H14	589-34-4	35.14	654.3896	44.243	0.2284	42.10	-6.96
3-ethylpentane	C7H14	617-78-7	34.96	641.3266	42.837	0.2283	41.99	-7.03

3/6

Composé	Formule chimique	CAS	ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol^{-1}	A	σ_{tot}	ν	ΔH_{vap} (est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
2,2-dimethylpentane	C7H14	590-35-2	32.38	634.7579	47.051	0.2098	40.03	-7.65
2,4-dimethylpentane	C7H14	108-08-7	32.90	640.7996	44.062	0.2177	41.82	-8.92
3,3-dimethylpentane	C7H14	562-49-2	31.64	615.1960	43.654	0.2458	38.35	-6.71
2,2,3-trimethylbutane	C7H14	464-06-2	32.02	606.2415	49.833	0.2028	36.57	-4.55
ethanethiol	C2H6S	75-08-1	27.33	393.3052	31.955	0.2430	26.55	0.78
2-thiapropane	C2H6S	75-18-3	28.07	390.8143	26.668	0.2500	29.53	-1.46
thiacyclopropane	C2H4S	420-12-2	30.46	345.7669	23.194	0.2310	27.80	2.66
1-propanethiol	C3H8S	107-03-9	32.01	469.6342	35.552	0.2322	31.98	0.03
2-propanethiol	C3H8S	75-33-2	29.62	458.2000	35.722	0.2351	30.68	-1.06
2-thiabutane	C3H8S	624-89-5	32.30	467.5749	33.509	0.2452	32.51	-0.21
thiacyclobutane	C3H6S	287-27-4	35.90	412.1799	24.229	0.2490	33.30	2.60
1-butanethiol	C4H10S	109-79-5	36.57	545.8809	37.110	0.2301	37.79	-1.22
2-butanethiol	C4H10S	513-53-1	33.64	525.1755	37.872	0.2397	35.03	-1.39
2-methyl-1-propanethiol	C4H10S	513-44-0	35.02	521.2013	33.169	0.2488	37.35	-2.33
2-methyl-2-propanethiol	C4H10S	75-66-1	30.92	504.1819	38.709	0.2347	32.92	-2.00
2-thiapentane	C4H10S	3877-15-4	36.28	543.6573	37.417	0.2375	37.02	-0.74
3-thiapentane	C4H10S	352-93-2	36.07	543.6860	37.337	0.2461	36.64	-0.57
3-methyl-2-thiabutane	C4H10S	1551-21-9	34.23	524.8466	37.073	0.2424	35.39	-1.16
2,2-dimethylthiirane	C4H8S	3772-13-2	35.77	486.2535	28.499	0.2403	37.71	-1.94
cis-2,3-dimethylthiirane	C4H8S	5954-71-2	35.77	489.4268	28.300	0.2402	38.13	-2.36
trans-2,3-dimethylthiirane	C4H8S	5955-98-6	33.26	496.5352	28.814	0.2410	38.40	-5.14
2-ethylthiirane	C4H8S	3195-86-6	35.00	493.9724	27.600	0.2484	38.69	-3.69
thiacyclopentane	C4H8S	110-01-0	39.04	470.3767	28.758	0.2495	35.75	3.29
2,3dihydrothiophene	C4H6S	1120-59-8	37.74	448.0251	25.987	0.2489	35.55	2.19
2,5-dihydrothiopene	C4H6S	1708-32-3	39.96	450.5948	31.447	0.2495	32.13	7.83
thiophene	C4H4S	110-02-1	34.19	417.9713	30.617	0.2483	29.63	4.56
1-pentanethiol	C5H12S	110-66-7	41.13	622.4060	39.136	0.2263	42.97	-1.84
2-pentanethiol	C5H12S	2084-19-7	38.96	600.7438	39.538	0.2395	40.26	-1.30
3-penthanethiol	C5H12S	616-31-9	39.50	590.7200	38.545	0.2325	40.47	-0.97

Composé	Formule chimique	CAS	ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol^{-1}	A	σ_{tot}	ν	ΔH_{vap} (est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
2-methyl-1-butanethiol	C5H12S	1878-18-8	39.40	588.3613	36.526	0.2493	40.74	-1.34
2-methyl-2-butanethiol	C5H12S	1679-09-0	35.85	571.7388	39.850	0.2306	38.17	-2.32
2-thiahexane	C5H12S	628-29-5	40.38	620.2161	43.369	0.2369	39.47	0.91
3-thiahexane	C5H12S	4110-50-3	40.38	619.9777	39.525	0.2425	41.64	-1.26
4-methyl-2-thiapentane	C5H12S	5008-69-5	38.90	600.6847	38.746	0.2417	40.65	-1.75
2-methyl-3-thiapentane	C5H12S	5145-99-3	38.10	601.1373	38.609	0.2446	40.63	-2.53
3,3-dimethyl-2-thiabutane	C5H12S	6163-64-0	35.84	592.1189	38.324	0.2397	40.35	-4.51
3-methyl-2-thiapentane	C5H12S	10359-64-5	39.10	572.4701	39.498	0.2384	38.03	1.07
thiacyclohexane	C5H10S	1613-51-0	42.76	516.0494	38.250	0.2354	34.22	8.54
3-methylthiacyclopentane	C5H10S	4740-00-5	42.13	539.6953	33.885	0.2418	38.79	3.34
2-methylthiacyclopentane	C5H10S	1795-09-1	41.25	540.1389	35.497	0.2435	37.69	3.56
2,3-dihydro-5-methylthiophene	C5H8S	4610-02-0	40.00	524.0146	35.713	0.2392	36.37	3.63
2-methylthiophene	C5H6S	554-14-3	38.73	495.8889	35.672	0.2418	33.80	4.93
3-methylthiophene	C5H6S	616-44-4	39.34	496.3117	34.026	0.2457	34.74	4.60
1-hexanethiol	C6H14S	111-31-9	45.96	698.6261	42.309	0.2259	46.85	-0.89
2-hexanethiol	C6H14S	1679-06-7	43.83	676.8709	39.875	0.2328	46.37	-2.54
3-hexanethiol	C6H14S	1633-90-5	44.60	666.6221	40.991	0.2363	44.67	-0.07
2-methyl-1-pentanethiol	C6H14S	1633-89-2	44.40	663.7823	36.882	0.2424	46.82	-2.42
2-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	1633-97-2	40.00	647.5399	41.237	0.2324	43.26	-3.26
2-methyl-3-pentanethiol	C6H14S	1639-04-9	41.50	642.1594	39.021	0.2385	43.94	-2.44
3-methyl-1-pentanethiol	C6H14S	1633-88-1	45.90	670.6174	38.655	0.2257	47.06	-1.16
3-methyl-3-pentanethiol	C6H14S	1639-03-8	41.00	629.5219	41.494	0.2355	41.50	-0.50
4-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	1639-05-0	43.00	655.0689	41.074	0.2379	43.64	-0.64
2-ethyl-1-butanethiol	C6H14S	1638-97-7	44.40	656.5154	40.884	0.2385	43.84	0.56
2,2-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	1639-02-7	41.40	634.0851	37.197	0.2416	44.34	-2.94
2,3-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	1639-00-5	42.70	645.7049	37.114	0.2372	45.53	-2.83
2,3-dimethyl-2-butanethiol	C6H14S	1639-01-6	39.30	619.0927	39.960	0.2344	41.74	-2.44

5/6

Composé	Formule chimique	CAS	ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol^{-1}	A	σ_{tot}	ν	ΔH_{vap} (est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
3,3-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	1638-98-8	43.10	650.8168	26.613	0.2494	52.32	-9.22
3,3-dimethyl-2-butanethiol	C6H14S	1638-99-9	38.50	619.6219	36.185	0.2435	43.77	-5.27
2-thiaheptane	C6H14S	1741-83-9	45.02	695.9605	45.266	0.2353	44.18	0.84
3-thiaheptane	C6H14S	638-46-0	45.20	696.2836	43.788	0.2385	44.97	0.23
3-methyl-2-thiahexane	C6H14S	13286-91-4	44.10	668.1193	42.962	0.2352	43.57	0.53
4-methyl-2-thiahexane	C6H14S	15013-37-3	43.90	667.9464	42.500	0.2408	43.53	0.37
5-methyl-2-thiahexane	C6H14S	13286-90-3	45.40	677.4144	41.938	0.2367	44.85	0.55
4-methyl-3-thiahexane	C6H14S	5008-72-0	43.10	668.3608	40.355	0.2425	44.88	-1.78
3,3-dimethyl-2-thiapentane	C6H14S	13286-92-5	40.90	631.6526	39.770	0.2383	42.64	-1.74
4,4-dimethyl-2-thiapentane	C6H14S	6079-57-8	40.90	648.3832	40.292	0.2409	43.46	-2.56
2,2-dimethyl-3-thiapentane	C6H14S	14290-92-7	39.90	648.0782	39.434	0.2442	43.82	-3.92
thiacycloheptane	C6H12S	4753-80-4	47.45	584.0454	38.849	0.2364	39.52	7.93
2,2-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-75-1	44.10	591.1511	38.464	0.2413	40.09	4.01
3,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-76-2	44.30	586.3907	35.419	0.2397	41.78	2.52
cis-2,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-77-3	45.80	592.4280	36.694	0.2405	41.40	4.40
trans-2,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-78-4	44.50	591.9454	35.280	0.2433	42.15	2.35
cis-2,4-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-79-5	45.80	590.5653	35.422	0.2442	41.90	3.90
trans-2,4-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-80-8	44.50	602.7931	37.111	0.2398	42.00	2.50
cis-2,5-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-13-7	45.80	603.0844	39.510	0.2399	40.45	5.35
trans-2,5-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	5161-14-8	44.50	597.3645	38.204	0.2405	40.80	3.70
cis-3,4-dimethylthiolane	C6H12S	05/11/5161	45.80	589.5862	33.922	0.2430	42.86	2.94
trans-3,4-dimethylthiolane	C6H12S	06/12/5161	44.50	598.8030	35.986	0.2365	42.57	1.93
2-ethylthiacyclopentane	C6H12S	1551-32-2	46.20	607.5961	37.155	0.2407	42.31	3.89
2-ethylthiophene	C6H8S	872-55-9	42.90	563.7613	36.778	0.2354	39.24	3.66
2,3-dimethylthiophene	C6H8S	632-16-6	46.40	563.4761	38.839	0.2303	38.15	8.25
2,4-dimethylthiophene	C6H8S	638-00-6	44.00	573.8074	39.012	0.2297	38.93	5.07
2,5-dimethylthiophene	C6H8S	638-02-8	45.10	575.6328	37.403	0.2473	39.21	5.89
3,4-dimethylthiophene	C6H8S	632-15-5	45.30	557.8674	27.932	0.2489	43.97	1.33
1-heptanethiol	C7H16S	1639-09-4	50.59	774.5121	44.622	0.2237	51.06	-0.47

Composé	Formule chimique	CAS	ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol^{-1}	A	σ_{tot}	ν	ΔH_{vap} (est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
2-heptanethiol	C7H16S	628-00-2	48.90	753.2085	40.728	0.2309	51.58	-2.68
2-octanethiol	C8H18S	3001-66-9	53.87	829.0435	40.739	0.2315	56.88	-3.01
5-thianonane	C8H18S	544-40-1	53.75	848.7454	47.507	0.2346	53.67	0.08
1-decanethiol	C10H22S	143-10-2	64.52	1002.9493	46.194	0.2132	65.95	-1.43
3-thiaundecane	C10H22S	3698-94-0	65.00	1001.1951	46.890	0.2282	64.42	0.58
1-dodecanethiol	C12H26S	112-55-0	74.82	1155.0868	45.146	0.2124	75.83	-1.01
1-tetradecanethiol	C14H30S	2079-95-0	84.76	1307.3986	43.876	0.2132	85.16	-0.40
3-thiapentadecane	C14H30S	2851-83-4	84.90	1305.6602	44.190	0.2276	83.96	0.94
1-hexadecanethiol	C16H34S	2917-26-2	94.70	1460.2134	43.218	0.2171	93.45	1.25
9-thiaheptadecane	C16H34S	06/08/2690	95.81	1458.4497	48.500	0.2206	89.83	5.98
10-thianonadecane	C18H38S	929-98-6	96.10	1610.5693	47.230	0.2195	98.39	-2.29
11-thiahenicosane	C20H42S	693-83-4	104.70	1763.2285	45.887	0.2198	106.57	-1.87
1,2-ethanedithiol	C2H6S2	540-63-6	44.70	485.6135	23.273	0.2482	40.83	3.87
2,3-dithiabutane	C2H6S2	624-92-0	39.16	482.1837	25.005	0.2500	39.31	-0.15
1,3-propanedithiol	C3H8S2	109-80-8	49.70	562.0051	24.891	0.2500	46.30	3.40
1,2-propanedithiol	C3H8S2	814-67-5	44.00	541.0506	22.081	0.2435	46.61	-2.61
1,4-butanedithiol	C4H10S2	1191-08-8	55.30	637.5172	23.143	0.2488	53.61	1.69
2,3-butanedithiol	C4H10S2	4532-64-3	44.60	590.9307	27.480	0.2499	46.96	-2.36
3,4-dithiahexane	C4H10S2	110-81-6	45.94	631.2589	32.309	0.2282	47.92	-1.98
1,5-pentanedithiol	C5H12S2	928-98-3	59.30	714.5925	23.955	0.2489	58.94	0.36
2,4-pentanedithiol	C5H12S2	08/08/4038	52.60	674.1691	30.851	0.2419	51.60	1.00
4,5-dithiaoctane	C6H14S2	629-19-6	54.19	787.4089	40.953	0.2128	54.93	-0.74
2,5-dimethyl-3,4-dithiahexane	C6H14S2	4253-89-8	48.70	731.2357	36.712	0.2341	52.40	-3.70
6,7-dithiadodecane	C10H22S2	112-51-6	75.10	1092.5214	44.367	0.2141	72.50	2.60
9,10-dithiaoctadecane	C16H34S2	822-27-5	104.30	1545.1880	46.248	0.2071	96.58	7.72
10,11-dithiaeicosane	C18H38S2	4485-77-2	115.00	1697.4418	47.521	0.2068	103.31	11.69

Resultats sur les 13 composé de l'échantillon de test

Composé	Formule chimique	CAS	ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol^{-1}	A	σ_{tot}	ν	ΔH_{vap} (est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
isobutene	C4H8	115-11-7	21.10	423.3417	45.456	0.2401	20.77	0.33
cyclopentene	C5H8	142-29-0	29.60	439.8854	50.320	0.2435	18.93	10.67
2-methylpentane	C6H14	107-83-5	29.97	587.3610	43.989	0.2224	37.31	-7.34
heptane	C7H14	142-82-5	36.65	682.3698	39.866	0.2327	46.80	-10.15
3-methyl-1-butanethiol	C5H12S	541-31-1	39.50	603.5133	36.105	0.2337	43.02	-3.52
3-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	4081-71-4	41.50	644.6749	40.055	0.2361	43.59	-2.09
4-thiaheptane	C6H14S	111-47-7	44.60	696.3052	41.304	0.2401	46.51	-1.91
5-methyl-3-thiahexane	C6H14S	1613-45-2	42.90	676.9749	41.987	0.2425	44.46	-1.56
2,4-dimethyl-3-thiapentane	C6H14S	625-80-9	39.97	658.7770	40.373	0.2432	44.09	-4.12
3-ethylthiophene	C6H8S	1795-01-3	44.00	569.1687	37.448	0.2425	38.89	5.11
6-thiaundecane	C10H22S	872-10-6	57.84	1001.2568	49.218	0.2332	62.59	-4.75
2,2-propanedithiol	C3H8S2	1687-47-4	39.80	526.3895	26.077	0.2495	42.50	-2.70
2,3-dithiahexane	C4H10S2	2179-60-4	45.50	631.6808	30.426	0.2327	48.97	-3.47

Annexe 5 : résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation par la méthode de Svoboda

Le tableau suivant présente les estimations de l'enthalpie de vaporisation obtenues par la méthode de Basarova et Svoboda sur les 169 composés ayant servi à établir les paramètres de l'équation de Politzer et Murray (Annexe 4). On y trouve, pour chaque composé, la valeur de référence de l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H$(litt.), la température critique *Tc* et la valeur $\Delta_{vap}H$(est.) estimée par la relation ci-dessous, où les paramètres *A* et α sont données par sommation des contributions de groupes de Basarova et Svoboda :

$$\Delta H_{vap} = A(1-T_r)^{\alpha} \exp(-\alpha T_r)$$

La température réduite $T_r = T / T_c$ a été calculée pour une température *T* de 298,15 K.

Lorsque la température critique était inconnue, nous l'avons estimée par la méthode de contributions de groupes de Joback et Reid :

$$T_c = T_{eb}\left\{0{,}584 + 0{,}965\left[\sum_k N_k(tc_k)\right] - \left[\sum_k N_k(tc_k)\right]^2\right\}^{-1}$$

avec :

$$T_{eb} = 198 + \sum_k N_k(t_{ebk})$$

Ces cas sont repérés dans le tableau par une astérisque. Notons que les températures critiques reportées dans la littérature sont elles-mêmes souvent des valeurs estimées.

1/4

Composé	Formule chimique	ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol^{-1}	*Tc* / K	ΔH^0_{ap} (est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
propane	C3H8	16.40	369.77	16.75	-0.35
propene	C3H6	16.04	365.57	15.19	0.85
cyclopropane	C3H6	18.10	398.25	17.51	0.59
butane	C4H10	20.75	425.12	22.42	-1.67
isobutane	C4H10	21.04	407.82	20.15	0.89
1-butene	C4H8	20.86	419.95	20.70	0.16
Z-2-butene	C4H8	22.50	435.58	21.78	0.72
E-2-butene	C4H8	22.00	428.63	21.54	0.46
cyclobutane	C4H8	23.00	460.00	22.95	0.05
1,3-butadiene	C4H6	22.81	425.17	19.34	3.47
pentane	C5H12	26.55	469.68	27.47	-0.92
isopentane	C5H12	25.34	460.36	25.48	-0.14
1-pentene	C5H10	25.70	464.78	25.69	0.01
Z-2-pentene	C5H10	25.90	475.20	26.58	-0.68
E-2-pentene	C5H10	26.10	474.20	26.55	-0.45
2-methyl-1-butene	C5H10	25.70	470.20	26.20	-0.50
3-methyl-1-butene	C5H10	24.00	453.26	23.63	0.37
2-methyl-2-butene	C5H10	26.30	481.20	27.13	-0.83
cyclopentane	C5H10	29.40	511.60	28.04	1.36
1,1-dimethylcyclopropane	C5H10	25.15	469.00 (*)	24.51	0.64
Z-1,3-pentadiene	C5H8	26.89	490.20	25.31	1.58
E-1,3-pentadiene	C5H8	28.01	487.20	25.23	2.78
1,4-pentadiene	C5H8	24.43	462.20	23.98	0.45
2-methyl-1,3-butadiene	C5H8	26.14	479.20	24.91	1.23
1,3-cyclopentadiene	C5H8	28.10	484.37 (*)	23.78	4.32
hexane	C6H14	31.72	507.50	32.29	-0.57
3-methylpentane	C6H14	30.39	504.40	30.47	-0.08
2,2-dimethylbutane	C6H14	28.66	488.70	27.93	0.73
2,3-dimethylbutane	C6H14	30.25	499.90	28.60	1.65
Z-2-hexene	C6H12	31.60	512.00	31.35	0.25
E-2-hexene	C6H12	31.10	508.00	31.23	-0.13
Z-3-hexene	C6H12	31.10	508.00	31.23	-0.13
E-3-hexene	C6H12	31.70	507.00	31.20	0.50
2-methyl-1-pentene	C6H12	30.60	504.00	30.82	-0.22
3-methyl-1-pentene	C6H12	28.30	492.00	28.40	-0.10
4-methyl-1-pentene	C6H12	29.20	489.00	28.30	0.90
2-methyl-2-pentene	C6H12	31.10	512.00	31.68	-0.58
Z-3-methyl-2-pentene	C6H12	32.20	512.00	31.68	0.52
E-3-methyl-2-pentene	C6H12	31.60	514.00	31.75	-0.15
Z-4-methyl-2-pentene	C6H12	29.40	493.00	29.00	0.40

2/4

Composé	Formule chimique	ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol^{-1}	*Tc* / K	ΔH^0_{ap} (est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
E-4-methyl-2-pentene	C6H12	30.00	494.00	29.03	0.97
2-ethyl-1-butene	C6H12	31.20	510.00	31.02	0.18
2,3-dimethyl-1-butene	C6H12	28.20	496.00	28.86	-0.66
3,3-dimethyl-1-butene	C6H12	26.80	444.00	24.71	2.09
2,3-dimethyl-2-butene	C6H12	32.30	518.00	32.18	0.12
cyclohexane	C6H12	32.80	553.50	32.78	0.02
methylcyclopentane	C6H12	31.60	532.79	31.76	-0.16
ethylcyclobutane	C6H12	31.20	531.25 (*)	31.92	-0.72
cyclohexene	C6H10	33.40	560.40	31.73	1.67
1-methylcyclopentene	C6H10	34.00	522.73 (*)	31.67	2.33
3-methylcyclopentene	C6H10	31.40	507.63 (*)	30.19	1.21
4-methylcyclopentene	C6H10	28.80	508.78 (*)	30.21	-1.41
bicyclopropyle	C6H10	33.40	550.82 (*)	30.32	3.08
methylenecyclopentane	C6H10	30.40	521.34 (*)	30.95	-0.55
1,3-cyclohexadiene	C6H8	33.00	534.52 (*)	29.46	3.54
2-methylhexane	C7H14	34.93	530.10	34.89	0.04
3-methylhexane	C7H14	35.14	535.20	35.06	0.08
3-ethylpentane	C7H14	34.96	540.50	35.23	-0.27
2,2-dimethylpentane	C7H14	32.38	520.40	32.50	-0.12
2,4-dimethylpentane	C7H14	32.90	519.70	32.81	0.09
3,3-dimethylpentane	C7H14	31.64	536.30	33.01	-1.37
2,2,3-trimethylbutane	C7H14	32.02	531.10	31.10	0.92
ethanethiol	C2H6S	27.33	499.00	27.06	0.27
2-thiapropane	C2H6S	28.07	503.00	26.32	1.75
thiacyclopropane	C2H4S	30.46	541.68 (*)	25.09	5.37
1-propanethiol	C3H8S	32.01	533.00	31.70	0.31
2-propanethiol	C3H8S	29.62	518.00	29.50	0.12
2-thiabutane	C3H8S	32.30	533.00	30.86	1.44
thiacyclobutane	C3H6S	35.90	598.81 (*)	30.75	5.15
1-butanethiol	C4H10S	36.57	568.00	36.44	0.13
2-butanethiol	C4H10S	33.64	554.00	34.23	-0.59
2-methyl-1-propanethiol	C4H10S	35.02	556.00	34.28	0.74
2-methyl-2-propanethiol	C4H10S	30.92	523.00	31.22	-0.30
2-thiapentane	C4H10S	36.28	552.00	35.15	1.13
3-thiapentane	C4H10S	36.07	557.00	35.29	0.78
3-methyl-2-thiabutane	C4H10S	34.23	557.00	33.45	0.78
2,2-dimethylthiirane	C4H8S	35.77	579.17 (*)	32.12	3.65
cis-2,3-dimethylthiirane	C4H8S	35.77	591.00 (*)	33.98	1.79
trans-2,3-dimethylthiirane	C4H8S	33.26	591.00 (*)	33.98	-0.72
2-ethylthiirane	C4H8S	35.00	597.61 (*)	34.62	0.38
thiacyclopentane	C4H8S	39.04	632.00	38.10	0.94
2,3dihydrothiophene	C4H6S	37.74	592.02	33.38	4.36
2,5-dihydrothiopene	C4H6S	39.96	607.38 (*)	33.50	6.46
thiophene	C4H4S	34.19	580.00	34.47	-0.28
1-pentanethiol	C5H12S	41.13	598.00	41.07	0.06
2-pentanethiol	C5H12S	38.96	580.00	38.73	0.23

Composé	Formule chimique	ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol^{-1}	*Tc* / K	ΔH^0_{ap} (est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
3-penthanethiol	C5H12S	39.50	580.00	38.73	0.77
2-methyl-1-butanethiol	C5H12S	39.40	591.00	39.03	0.37
2-methyl-2-butanethiol	C5H12S	35.85	566.00	36.17	-0.32
2-thiahexane	C5H12S	40.38	586.00	39.90	0.48
3-thiahexane	C5H12S	40.38	585.00	39.87	0.51
4-methyl-2-thiapentane	C5H12S	38.90	585.00	38.02	0.88
2-methyl-3-thiapentane	C5H12S	38.10	585.00	38.02	0.08
3,3-dimethyl-2-thiabutane	C5H12S	35.84	585.00	35.82	0.02
3-methyl-2-thiapentane	C5H12S	39.10	585.00	38.02	1.08
thiacyclohexane	C5H10S	42.76	684.00	43.32	-0.56
3-methylthiacyclopentane	C5H10S	42.13	614.33 (*)	41.79	0.34
2-methylthiacyclopentane	C5H10S	41.25	605.59 (*)	42.00	-0.75
2,3-dihydro-5-methylthiophene	C5H8S	40.00	583.59 (*)	38.89	1.11
2-methylthiophene	C5H6S	38.73	607.00	39.60	-0.87
3-methylthiophene	C5H6S	39.34	611.60	39.26	0.08
1-hexanethiol	C6H14S	45.96	623.00	45.61	0.35
2-hexanethiol	C6H14S	43.83	607.00	43.29	0.54
3-hexanethiol	C6H14S	44.60	592.27 (*)	42.85	1.75
2-methyl-1-pentanethiol	C6H14S	44.40	618.91 (*)	43.63	0.77
2-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	40.00	598.05 (*)	40.85	-0.85
2-methyl-3-pentanethiol	C6H14S	41.50	611.65 (*)	41.57	-0.07
3-methyl-1-pentanethiol	C6H14S	45.90	592.27 (*)	42.85	3.05
3-methyl-3-pentanethiol	C6H14S	41.00	598.05 (*)	40.85	0.15
4-methyl-2-pentanethiol	C6H14S	43.00	596.55 (*)	41.15	1.85
2-ethyl-1-butanethiol	C6H14S	44.40	592.27 (*)	42.85	1.55
2,2-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	41.40	598.05 (*)	40.85	0.55
2,3-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	42.70	596.55 (*)	41.15	1.55
2,3-dimethyl-2-butanethiol	C6H14S	39.30	602.65 (*)	39.13	0.17
3,3-dimethyl-1-butanethiol	C6H14S	43.10	598.05 (*)	40.85	2.25
3,3-dimethyl-2-butanethiol	C6H14S	38.50	602.65 (*)	39.13	-0.63
2-thiaheptane	C6H14S	45.02	613.00	44.49	0.53
3-thiaheptane	C6H14S	45.20	607.00	44.32	0.88
3-methyl-2-thiahexane	C6H14S	44.10	608.92 (*)	42.51	1.59
4-methyl-2-thiahexane	C6H14S	43.90	610.40 (*)	42.55	1.35
5-methyl-2-thiahexane	C6H14S	45.40	607.44 (*)	42.47	2.93
4-methyl-3-thiahexane	C6H14S	43.10	601.01 (*)	42.29	0.81
3,3-dimethyl-2-thiapentane	C6H14S	40.90	602.51 (*)	40.13	0.77
4,4-dimethyl-2-thiapentane	C6H14S	40.90	602.51 (*)	40.13	0.77
2,2-dimethyl-3-thiapentane	C6H14S	39.90	591.11 (*)	39.82	0.08
thiacycloheptane	C6H12S	47.45	694.96 (*)	45.49	1.96
2,2-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	44.10	595.44 (*)	43.86	0.24
3,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	44.30	595.44 (*)	43.63	0.67
cis-2,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	45.80	594.16 (*)	45.57	0.23
trans-2,3-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	44.50	594.16 (*)	45.57	-1.07
cis-2,4-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	45.80	594.16 (*)	45.57	0.23
trans-2,4-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	44.50	594.16 (*)	45.57	-1.07

Composé	Formule chimique	ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol^{-1}	*Tc* / K	ΔH^0_{ap} (est.) kJ.mol^{-1}	Ecart kJ.mol^{-1}
cis-2,5-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	45.80	612.58 (*)	46.51	-0.71
trans-2,5-dimethylthiacyclopentane	C6H12S	44.50	611.80(*)	46.48	-1.98
cis-3,4-dimethylthiolane	C6H12S	45.80	594.16(*)	45.22	0.58
trans-3,4-dimethylthiolane	C6H12S	44.50	594.16(*)	45.22	-0.72
2-ethylthiacyclopentane	C6H12S	46.20	628.92(*)	46.48	-0.28
2-ethylthiophene	C6H8S	42.90	623.60	43.84	-0.94
2,3-dimethylthiophene	C6H8S	46.40	635.30	44.33	2.07
2,4-dimethylthiophene	C6H8S	44.00	634.00	44.30	-0.30
2,5-dimethylthiophene	C6H8S	45.10	627.80	44.53	0.57
3,4-dimethylthiophene	C6H8S	45.30	640.40	44.03	1.27
1-heptanethiol	C7H16S	50.59	646.00	50.11	0.48
2-heptanethiol	C7H16S	48.90	632.00	47.83	1.07
2-octanethiol	C8H18S	53.87	653.00	52.28	1.59
5-thianonane	C8H18S	53.75	652.09(*)	53.32	0.43
1-decanethiol	C10H22S	64.52	701.00	63.31	1.21
3-thiaundecane	C10H22S	65.00	692.00	62.25	2.75
1-dodecanethiol	C12H26S	74.82	729.00	71.86	2.96
1-tetradecanethiol	C14H30S	84.76	754.00	80.30	4.46
3-thiapentadecane	C14H30S	84.90	749.00	79.42	5.48
1-hexadecanethiol	C16H34S	94.70	774.00	88.53	6.17
9-thiaheptadecane	C16H34S	95.81	780.00	88.11	7.70
10-thianonadecane	C18H38S	96.10	853.00(*)	98.42	-2.32
11-thiahenicosane	C20H42S	104.70	900.07(*)	107.79	-3.09
1,2-ethanedithiol	C2H6S2	44.70	671.23(*)	41.27	3.43
2,3-dithiabutane	C2H6S2	39.16	615.00	35.53	3.63
1,3-propanedithiol	C3H8S2	49.70	690.14(*)	45.75	3.95
1,2-propanedithiol	C3H8S2	44.00	619.83(*)	42.18	1.82
1,4-butanedithiol	C4H10S2	55.30	714.21(*)	50.35	4.95
2,3-butanedithiol	C4H10S2	44.60	645.26(*)	44.85	-0.25
3,4-dithiahexane	C4H10S2	45.94	642.00	44.23	1.71
1,5-pentanedithiol	C5H12S2	59.30	654.99(*)	52.81	6.49
2,4-pentanedithiol	C5H12S2	52.60	664.94(*)	49.29	3.31
4,5-dithiaoctane	C6H14S2	54.19	678.87(*)	53.17	1.02
2,5-dimethyl-3,4-dithiahexane	C6H14S2	48.70	659.59(*)	48.80	-0.10
6,7-dithiadodecane	C10H22S2	75.10	726.79(*)	70.37	4.73
9,10-dithiaoctadecane	C16H34S2	104.30	784.45(*)	95.36	8.94
10,11-dithiaeicosane	C18H38S2	115.00	802.29(*)	103.54	11.46