

ÉTUDES CALORIMÉTRIQUES EN MILIEU SOLVANT ORGANIQUE I. ENTHALPIE DE DISSOLUTION DU BROMURE DE LITHIUM DANS LE TÉTRAHYDROFURANNE

PIERRE CLAUDY, BERNARD BONNETOT, DANIEL MATHURIN ET GUY TURCK

*Laboratoire de Physico-chimie Minérale associé au CNRS No. 116, INSA, 20, Avenue Albert-Einstein,
69621 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 15 octobre 1976)

ABSTRACT

A calorimeter has been devised to determine heats of solution in the absence of air. The enthalpy of solution of lithium bromide in THF has been measured at different concentrations. The results do not show a large difference with the heat of solution in water.

RÉSUMÉ

Un calorimètre a été élaboré pour déterminer les enthalpies de dissolution à l'abri de l'air. L'enthalpie de dissolution du bromure de lithium a été déterminée à différentes concentrations dans le THF; sa valeur est peu différente de celle trouvée dans l'eau.

I INTRODUCTION

Différentes techniques sont très couramment utilisées pour l'étude des solutions non aqueuses: mesures de conductivité électrique, de pression de vapeur, ébulliométrie . . . Les résultats ainsi obtenus reposent avant tout sur les hypothèses faites sur la solution, idéalité de celle-ci le plus souvent. Cette hypothèse n'est en fait pas exacte si la dissolution du composé est exothermique, ce qui est le cas le plus fréquemment rencontré. Dans le cas des solutions aqueuses, la calorimétrie vient très souvent en aide aux techniques précédemment citées, ce qui est très rare dans le cas des solutions non aqueuses à cause des difficultés expérimentales. C'est pourquoi nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude calorimétrique des solutions organiques en prenant tout d'abord le tétrahydrofuranne (THF) comme solvant.

II. APPAREILLAGE

Le très grand "pouvoir solvant" du THF empêche l'utilisation de nombreux matériaux, notamment celle des polymères organiques, ce qui pose de gros problèmes lorsque doit être réalisée une étanchéité à l'intérieur de la solution. De plus, le THF est très avide d'eau, ce qui nécessite de prendre de très grandes précautions pour le remplissage de la cellule. Pour ces différentes raisons, nous avons été astreints à utiliser un appareillage adapté.

(1) Boite à gants

Deux boîtes à gants sont utilisées:

Dans la première, dite "analytique", ne sont réalisées que les prises d'échan-

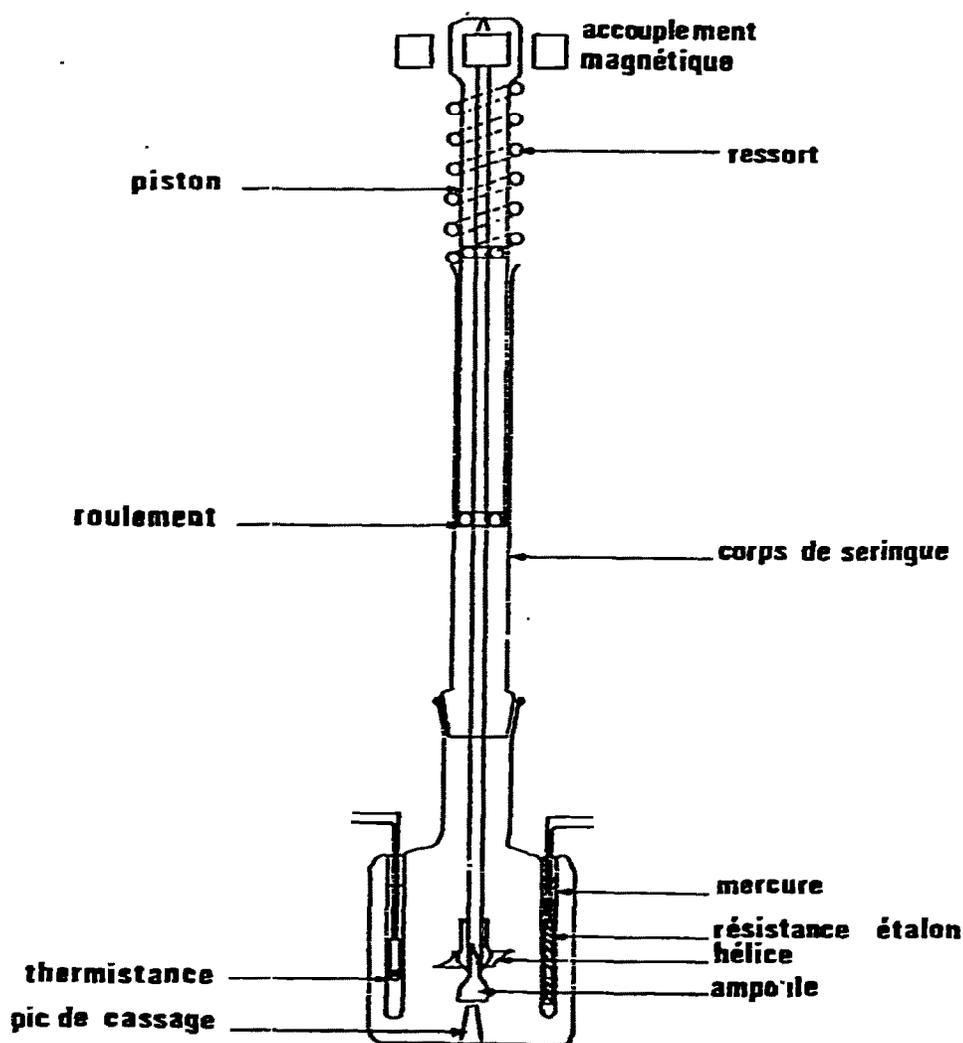


Fig. 1. La cellule calorimétrique.

tillon pour les dosages et les pesées d'ampoules de soluté sur une microbalance γ 2IN Setaram.

Dans la deuxième, dite de "calorimétrie", sont effectués les remplissages de la cellule avec les solutions de tétrahydrofurane.

Ces deux boîtes à gants sont sous atmosphère d'argon sec et purifié.

(2) Le calorimètre

C'est un calorimètre isopéribolique entièrement conçu et réalisé au laboratoire.

(a) L'ensemble réactionnel est constitué d'un vase calorimétrique cylindrique en laiton chromé qui contient la cellule de réaction. Ce vase est plongé dans un bain d'eau thermorégulé. Une régulation électronique possédant des actions proportionnelle, intégrale et dérivée permet de maintenir la température de ce bain constante et égale à $t = 25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

La cellule calorimétrique (Fig. 1) en verre pyrex très fin que nous utilisons a une contenance de 100 cm^3 environ. Sa forme nous a été inspirée par celle de la cellule LKB 8700. Elle comporte deux puits:

l'un contient une résistance étalon en fil de manganin bobiné sur une perle d'alumine utilisée lors du calibrage de l'appareil; la valeur de cette résistance, voisine de $50\ \Omega$ est mesurée à $2 \cdot 10^{-3}\ \Omega$ sur un pont de Wheatstone.

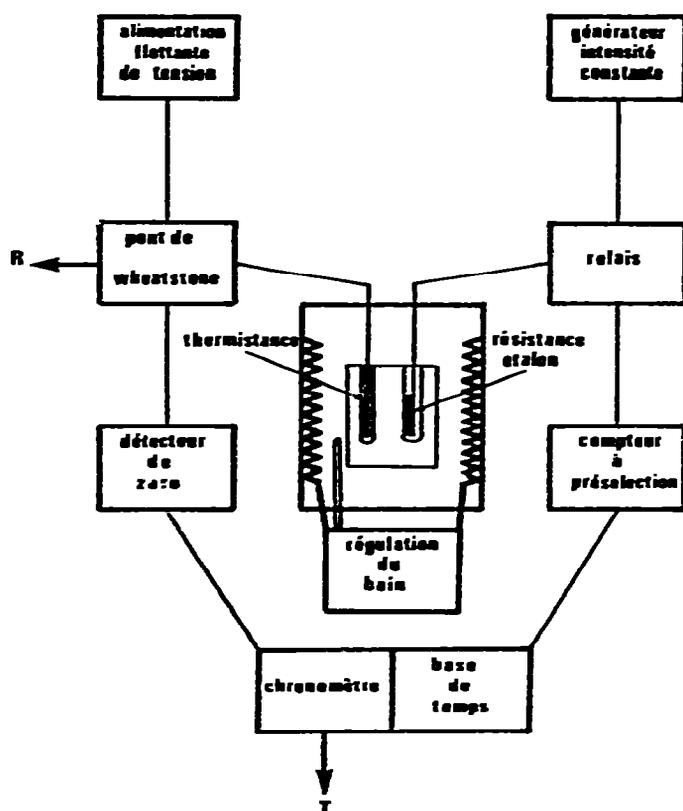


Fig. 2. Le système d'étalonnage électrique.

l'autre, une thermistance de type Fenwall GB 35 P2 (5000 Ω à 20°C) qui est l'élément thermosensible permettant de "mesurer" l'effet thermique.

Une parfaite étanchéité, une agitation efficace et un système de cassage d'ampoule adapté sont indispensables:

Un moteur synchrone sur l'axe duquel est fixé un aimant circulaire transmet par accouplement magnétique, un mouvement de rotation au porte-ampoule en forme d'hélice. La solution est ainsi agitée de façon régulière.

L'ampoule étant fixée en bout d'axe d'agitation, il nous suffit de faire coulisser cet axe vers le bas pour écraser l'ampoule sur le pic de cassage.

L'étanchéité du système de cassage est réalisée par l'emploi d'un emboîtement cylindrique rôdé, l'axe d'agitation étant maintenu dans le piston par l'intermédiaire de deux roulements à billes.

(b) Le système d'étalonnage électrique que nous avons mis au point est composé (Fig. 2):

D'un générateur à intensité constante nous permettant d'avoir quatre gammes de puissance différentes (500 mW, 200 mW, 100 mW et 50 mW pour $R = 50 \Omega$). Ces intensités ont été ajustées et sont contrôlées par mesure de la tension aux bornes d'une résistance étalon.

D'une horloge électronique qui sert de base de temps à un compteur à pré-sélection qui délivre des temps de chauffe par pas de 10^{-2} seconde.

D'un système de relais commutant l'intensité soit vers la résistance de calibrage, soit vers une résistance annexe, ceci afin de nous affranchir des corrections de mise en température de l'électronique.

(c) Le système de mesure est constitué d'un pont de Wheatstone AOIP B9R alimenté par une tension flottante $V = 1,37$ V. La thermistance de mesure est placée dans une branche du pont. Selon la précision exigée sur la mesure, nous pouvons procéder de trois façons différentes:

Enregistrement du déséquilibre du pont amplifié par un microvoltmètre UVA AOIP, méthode utilisée le plus souvent.

Sortie sur imprimante de la tension de déséquilibre et du temps, nous permettant de nous affranchir de l'erreur due à l'enregistreur.

Utilisation du chronomètre à mémoire: à l'équilibre du pont, le microvoltmètre utilisé en détecteur de zéro envoie une impulsion à l'horloge qui met l'heure en mémoire pour chaque valeur choisie de la résistance de la thermistance.

Les courbes ainsi obtenues sont dépouillées selon la méthode de Dickinson¹.

(d) Les ampoules en verre pyrex sont de forme sphérique avec une face plane. Elles sont emplies et pesées dans la boîte à gants "analytique", puis scellées sous légère dépression au chalumeau.

(3) Contrôle du calorimètre

Nous avons choisi le chlorure de potassium afin de contrôler le calorimètre: une dissolution endothermique permet d'effectuer la mesure dans le domaine de

TABLEAU 1

DISSOLUTION DE KCl DANS L'EAU

Masse de KCl (mg)	Moles de H ₂ O dans la cellule	ΔH /mole calc. (cal)	ΔH /mole exp. (cal)
13,4	5	4122	4145
53	5	4147	4125

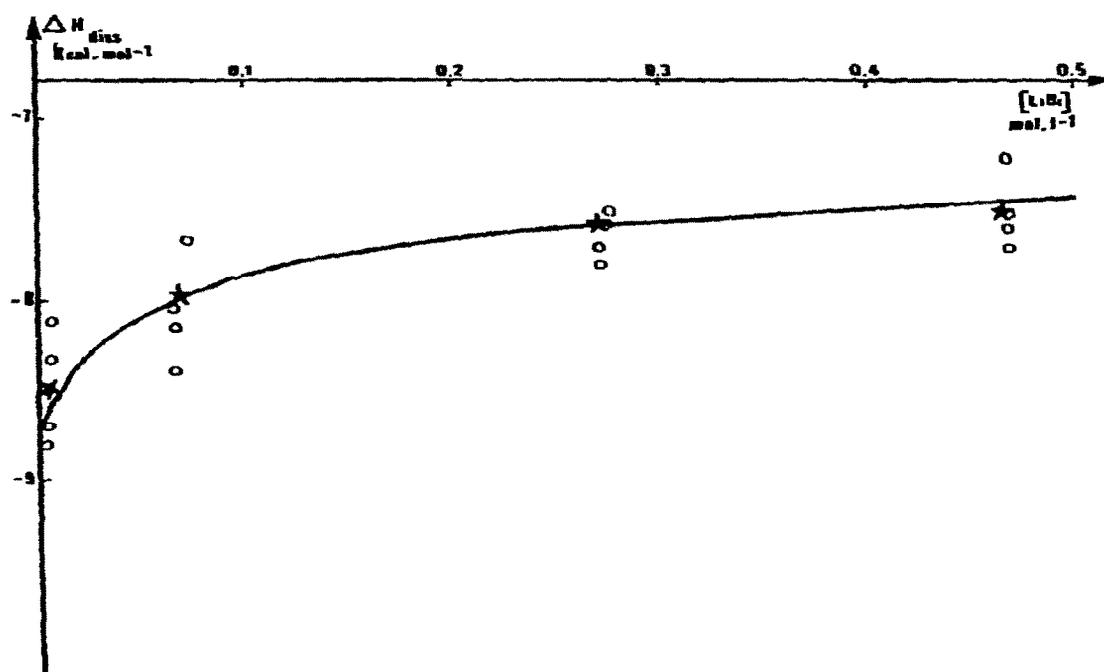


Fig. 3. Enthalpie de dissolution de LiBr dans le THF.

température recouvert lors du calibrage électrique. Le chlorure de potassium utilisé est un produit "Carlo Erba" séché à l'air pendant 48 h à 160°C.

Dans le Tableau 1, sont reportés deux résultats types portant sur des quantités différentes de produit dissoutes dans de l'eau.

III. ENTHALPIE DE DISSOLUTION DU BROMURE DE LITHIUM DANS LE THF (Fig. 3)

(1) Les produits

Le tétrahydrofurane utilisé est de type commercial (Baker Analyzed Reagent). Après avoir été séché sur aluminohydrure de lithium (LiAlH₄), il est distillé sous courant d'azote, puis conservé sur tamis moléculaire (Merck 4 A°) en boîte à gants de calorimétrie.

TABEAU 2
DISSOLUTION DE LiBr DANS DES SOLUTIONS DE LiBr DANS LE THF

<i>(LiBr) initiale</i> <i>(mol l⁻¹)</i>	<i>(LiBr) finale</i> <i>(mol l⁻¹)</i>	<i>ΔH exp.</i> <i>(kcal mol⁻¹)</i>
1,1 · 10 ⁻³	2,3 · 10 ⁻³	- 8,79
2,3 · 10 ⁻³	3,5 · 10 ⁻³	- 8,70
4,5 · 10 ⁻³	5,6 · 10 ⁻³	- 8,33
5,6 · 10 ⁻³	6,7 · 10 ⁻³	- 8,11
6,28 · 10 ⁻²	6,40 · 10 ⁻²	- 8,04
6,40 · 10 ⁻²	6,52 · 10 ⁻²	- 8,15
6,52 · 10 ⁻²	6,64 · 10 ⁻²	- 8,40
6,98 · 10 ⁻²	7,10 · 10 ⁻²	- 8,06
2,694 · 10 ⁻¹	2,706 · 10 ⁻¹	- 7,70
2,716 · 10 ⁻¹	2,728 · 10 ⁻¹	- 7,58
2,728 · 10 ⁻¹	2,739 · 10 ⁻¹	- 7,50
2,739 · 10 ⁻¹	2,750 · 10 ⁻¹	- 7,50
4,668 · 10 ⁻¹	4,669 · 10 ⁻¹	- 7,52
4,669 · 10 ⁻¹	4,670 · 10 ⁻¹	- 7,62
4,670 · 10 ⁻¹	4,671 · 10 ⁻¹	- 7,23
4,671 · 10 ⁻¹	4,672 · 10 ⁻¹	- 7,61
4,673 · 10 ⁻¹	4,674 · 10 ⁻¹	- 7,70

Le bromure de lithium est un produit "Merck Suprapur". Après un premier séchage, il est mis en solution dans l'éther, puis filtré (le bromure hydraté est insoluble), et séché sous vide secondaire à 160°C.

(2) Résultats

Les ampoules contiennent toutes environ 9 mg de bromure de lithium (environ 10⁻⁴ mole), ce qui accroît la concentration en LiBr de la solution de l'ordre de 10⁻³ mole par litre lors de chaque dissolution. Les résultats expérimentaux sont reportés dans le Tableau 2. Quatre domaines de concentration ont été étudiés: (LiBr) < 10⁻² mol l⁻¹; (LiBr) ~ 6 · 10⁻² mol l⁻¹; (LiBr) ~ 3 · 10⁻¹ mol l⁻¹; (LiBr) ~ 4,5 · 10⁻¹ mol l⁻¹.

Nous remarquons que, pour la première série de mesures, les résultats sont beaucoup moins reproductibles que pour les suivants. Nous pensons que des traces d'eau subsistant dans le THF peuvent être la cause de ces résultats.

Les résultats ainsi obtenus, étant donné la précision des mesures, ne permettent pas a priori de dire si la courbe Δ*H*_{dil.} = f(LiBr) est monotone ou passe par un extremum. Dans le but de préciser l'allure de la courbe, nous avons donc procédé à la détermination de l'enthalpie de dilution de la solution de LiBr pour différentes concentrations.

IV. ENTHALPIE DE DILUTION DE LA SOLUTION THF-LiBr

(1) Principe

La méthode consiste à introduire une certaine quantité de THF dans une

solution de LiBr dans le THF à une concentration donnée. La variation du titre de la solution en bromure de lithium permet, à partir de l'effet thermique mesuré, de déterminer la valeur de l'enthalpie différentielle de mélange.

(2) Mode opératoire et calculs

La cellule contient 100 cm³ de solution de LiBr à la concentration m . L'ampoule contient 1 cm³ de solution très diluée de LiAlH₄ dans le THF, afin de la déshydrater. Lorsque l'ampoule est cassée, la concentration de la solution en LiBr diminue pratiquement de 1 % et l'effet thermique mesuré a la valeur q . L'effet thermique dû à la présence de LiAlH₄ est négligeable, comme il sera montré dans une prochaine publication.

Par mole de bromure de lithium, la valeur de l'effet thermique est donc égale à:

$$d\Delta H_{\text{diss}} = \frac{q}{0,1 m}$$

La variation de la concentration de la solution en bromure de lithium est égale à $dm = -10^{-2} m$. Etant donné les conditions expérimentales, nous pouvons assimiler l'enthalpie différentielle de mélange de la solution au voisinage de la concentration m en LiBr à:

$$h = \frac{d\Delta H_{\text{diss}}}{dm} \approx \frac{10 q}{-10^{-2} m^2} = -\frac{1000 q}{m^2}$$

(3) Résultats

Les résultats sont consignés dans le Tableau 3.

Remarque: Il est intéressant de remarquer que les corrections de concentration lors de la dissolution peuvent être négligées, étant donné la reproductibilité des mesures. Par exemple, pour (LiBr) = 0,1 m , la correction due à la concentration de LiBr lors de la mesure peut être aisément calculée:

$$\delta \Delta H_{\text{diss}} = 10^{-3} \cdot h = 2,8 \text{ cal mol}^{-1}$$

TABLEAU 3

ENTHALPIE DIFFÉRENTIELLE DE MÉLANGE DE LA SOLUTION THF-LiBr

(LiBr) initiale (mol l ⁻¹)	- q (cal)	h (cal mol ⁻¹)	h recalculé (cal mol ⁻¹)
1	0,165	165	173
0,75	0,130	231	272
0,5	0,105	420	469
0,25	0,075	1200	1062
0,1	0,028	2800	2839

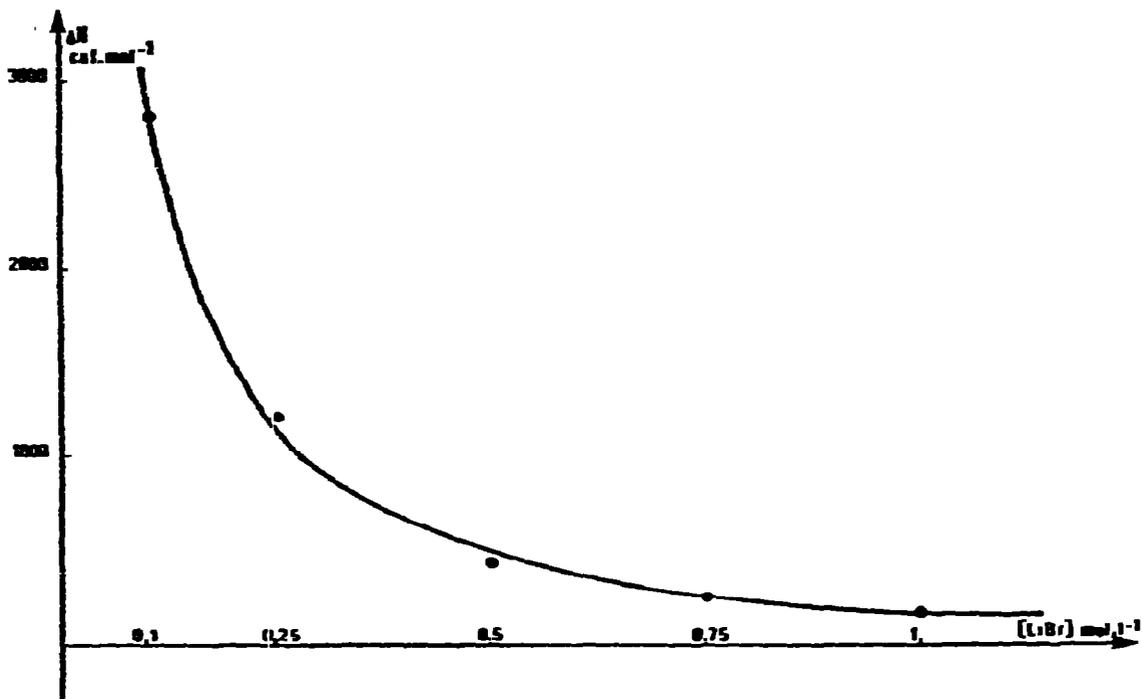


Fig. 4. Enthalpie différentielle de mélange.

V. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

(1) Principe

La courbe représentative des enthalpies différentielles de mélange $h = f(m)$ (Fig. 4) est par définition la courbe dérivée de la courbe de dissolution. Nos résultats de dilution étant plus précis que ceux de dissolution, nous avons cherché à donner une forme mathématique à la courbe $h = f(m)$, équation que nous avons ensuite intégrée en considérant que l'écart entre les valeurs expérimentales moyennes des enthalpies de dissolution et les valeurs données par l'équation intégrée aux mêmes concentrations devait être minimal. Nous avons déterminé le facteur de fiabilité.

(2) Calculs

Un ajustement par la méthode des moindres carrés nous a permis de déterminer:

$$h = \frac{0,29}{m} - 0,123 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (\text{équation 1, valable dans le domaine de mesures considéré précédemment})$$

Les enthalpies différentielles de mélange recalculées figurent dans le Tableau 3. Le facteur de fiabilité $r = 0,997$.

Par intégration, nous obtenons:

$$\Delta H_{\text{diss}} = 0,29 \ln m - 0,123 m + K$$

TABLEAU 4

(LiBr) (mol l ⁻¹)	$\Delta H_{diss} \text{ exp.}$ (kcal mol ⁻¹)	K	K	$\Delta H_{diss} \text{ recal.}$ (kcal mol ⁻¹)
< 10 ⁻²	- 8,48	- 6,89		- 8,73
~ 6 · 10 ⁻²	- 8,06	- 7,26	- 7,14	- 7,96
~ 3 · 10 ⁻¹	- 7,57	- 7,16		- 7,52
~ 4,5 · 10 ⁻¹	- 7,53	- 7,25		- 7,42

d'où:

$$\ln = \Delta H_{diss} = 0,29 \ln m - 0,123 m - 7,14 \quad (\text{équation 2})$$

Par extrapolation graphique, nous avons pu déterminer l'enthalpie de dissolution à dilution infinie:

$$(\Delta H_{diss})_{\infty} = - 8,7 \text{ kcal mol}^{-1}$$

VI. CONCLUSION

La dissolution du bromure de lithium dans le tétrahydrofurane est un phénomène exothermique. En conséquence la solution ne peut être considérée comme idéale aux fortes concentrations: l'enthalpie de dissolution devrait être constante sur tout le domaine de concentration, et égale à l'enthalpie de fusion à 298 K du bromure de lithium. On ne peut donc appliquer la loi de Raoult à ces solutions.

La dilution est un phénomène exothermique, ce qui exclut l'existence d'un équilibre dépendant de la concentration, telle la polymérisation, ou l'ionisation de LiBr. Ceci revient à dire que les espèces chimiques présentes restent les mêmes dans tout le domaine de concentration.

L'enthalpie de dissolution de LiBr dans l'eau² est voisine de celle dans le THF; on peut donc raisonnablement supposer, compte tenu des remarques précédentes, que le bromure de lithium est également totalement ionisé dans le THF.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. C. Dickinson, NBS Bull., 45 (1915) 11, 189.
- 2 V. B. Parker, *Thermal properties of aqueous Uni-univalent Electrolytes*, U.S. Department of Commerce, National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards, 2, 1965.