

DETERMINATION DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DES HYDRURES SIMPLES ET COMPLEXES DE L'ALUMINIUM. II. MESURES DES CHALEURS SPÉCIFIQUES MOLAIRES À 298 K

P. CLAUDY, B. BONNETOT, J. M. LETOFFE ET G. TURCK

Laboratoire de Physico-chimie Minérale associé au CNRS No. 116, Institut National des Sciences Appliquées, 20 avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 28 novembre 1977)

ABSTRACT

The molar heat capacity of the hydrides MgH_2 , $Mg(AlH_4)_2$, $LiAlH_4$, $NaAlH_4$, Li_3AlH_6 , Na_3AlH_6 , AlH_{3z} and AlH_{37} , have been measured at 298 K by means of a Calvet microcalorimeter.

RÉSUMÉ

Les chaleurs spécifiques molaires des hydrides suivants, MgH_2 , $Mg(AlH_4)_2$, $LiAlH_4$, $NaAlH_4$, Li_3AlH_6 , Na_3AlH_6 , AlH_{3z} , AlH_{37} , ont été déterminés à 298 K au moyen d'un microcalorimètre Calvet.

INTRODUCTION

Nous avons vu dans la publication précédente qu'il était nécessaire de connaître les chaleurs spécifiques molaires des composés pour en déterminer l'enthalpie de formation à partir de l'enthalpie de décomposition. Pour ces déterminations, nous utilisons également le microcalorimètre Calvet, les expériences étant rendues automatiques pour assurer une mesure indépendante de l'opérateur.

PRINCIPE DE LA MESURE

Les thermopiles du calorimètre, maintenu à température constante, sont traversées par un courant d'intensité constante, ce qui assure par effet Peltier un transfert de chaleur du bloc calorimétrique vers les nacelles. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, la cellule est plus chaude, avec un sens du courant convenable, que le bloc; cette élévation de température ΔT ne dépend que de l'intensité traversant les piles. Lorsque le courant est coupé, la mesure du flux de chaleur de retour à l'équilibre permet d'obtenir la quantité de chaleur Q correspondante suivant

$$Q = \sum C_p \Delta T$$

où ΣC_p représente la chaleur massique de l'ensemble cellule, échantillon et chaleurs parasites. Trois manipulations successives doivent être effectuées à la même température: nacelle vide, nacelle remplie d'un composé de chaleur spécifique connue, nacelle contenant le composé dont on veut déterminer la chaleur spécifique.

En fait il est plus commode de travailler de façon différentielle en utilisant les 2 piles traversées par la même intensité dans le même sens et 2 nacelles. Si le calorimètre était idéalement symétrique et les nacelles vides parfaitement identiques, la même élévation de température ΔT aurait lieu de chaque côté et un flux nul de retour à l'équilibre serait observé. En fait, une quantité de chaleur Q_0 est mesurée. Une nacelle est ensuite remplie avec une masse m_1 , d'un composé de masse moléculaire M_1 , dont la chaleur spécifique C_{p1} est connue et par suite la quantité de chaleur Q_1 . Nous opérons de la même façon avec le composé de masse moléculaire M_2 et de chaleur spécifique C_{p2} dont une masse m_2 est introduite dans la nacelle.

La quantité de chaleur Q_2 est ainsi déterminée et dans ces conditions C_{p2} est donné par

$$C_{p2} = C_{p1} \frac{m_1 M_2 (Q_2 - Q_0)}{M_1 m_2 (Q_1 - Q_0)}$$

L'erreur sur les mesures provient essentiellement de la mesure des quantités de chaleur et il est intéressant de minimiser Q_0 . L'étalonnage en quantité de chaleur du calorimètre est inutile, Q pouvant s'exprimer dans une unité quelconque puisque cette grandeur n'intervient dans les calculs que sous la forme d'un rapport.

REALISATION

Automatisation des mesures

Ces déterminations imposent un grand nombre d'opérations répétitives puisqu'il n'est pas possible de se satisfaire d'une seule mesure. Egalement, afin d'assurer une mesure indépendante du manipulateur, le système suivant a été réalisé. L'horloge, comme nous l'avons vu dans la publication précédente, peut-être utilisée en tant que programmeur, et elle donne les ordres suivants.

A l'instant t_0 , l'amplificateur NV 724 A est isolé du calorimètre (pour éviter de lui appliquer une tension trop importante) et l'alimentation EJP 30 modifiée par nos soins, débite 86,6 mA dans les piles. Simultanément la capacité de l'intégrateur est court-circuitée.

Pour $t = t_1$, le courant de l'EJP 30 est coupé puis l'amplificateur remis en service ainsi que l'intégrateur et la mesure débute.

A $t = t_2$ l'horloge est remise à zéro et un nouveau cycle de mesure recommence.

Nacelles

Elles ont été réalisées en acier inoxydable 18/8. Les parois étant les plus minces possibles. De forme cylindrique, leur diamètre extérieur est de 16,8 mm pour une longueur de 60 mm. L'étanchéité est assurée par un joint plan en téflon. La masse de

chaque nacelle est d'environ 30 g. Le remplissage est effectué en boîte à gants sous atmosphère d'argon désoxygéné et sec.

Produits

Les alanates de lithium et de sodium sont des produits commerciaux (alpha Ventron). Leur purification a été effectuée par dissolution dans l'éther anhydre pour LiAlH_4 , dans le tétrahydrofurane également anhydre pour NaAlH_4 . Après agitation durant quelques heures puis filtration, la solution est évaporée et l'alanate récupéré puis séché sous pression réduite vers 90°C .

Les hexahydroaluminates de lithium et de sodium ont été préparés par union de l'alanate avec l'hydrure correspondant suivant



dans le toluène à 95°C en présence de triéthylaluminium¹. Après filtration le produit est séché à 100°C sous vide (10^{-2} Torr).

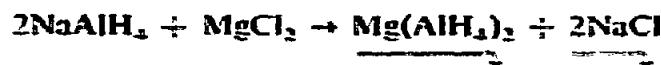
Analyse:

	H%	
	Théo.	Exp.
Li_3AlH_6	11,11	10,86
Na_3AlH_6	6,52	6,45

Les diagrammes de diffraction X sont analogues à ceux donnés dans la littérature¹.

L'hydrure de magnésium a été synthétisé par hydrogénation sous 600 bar à 600°C de poudre de magnésium (pureté 98%) pendant 6 heures. Après refroidissement et broyage le même traitement est effectué. Après 3 cycles le produit obtenu a une pureté de 95%, les impuretés étant du magnésium (2%) et de la magnésie (3%).

L'alanate de magnésium est obtenu par action de l'alanate de sodium sur le chlorure de magnésium, tous deux en solution dans le tétrahydrofurane²⁻⁵. La réaction est la suivante:



Après élimination du chlorure de sodium et lavage au THF, l'alanate est séché sous vide poussé à 100°C pendant 10 heures.

Analyse:

	H%	
	Théo.	Exp.
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$	9,27	8,95

L'hydruure d'aluminium AlH_3 est préparé par réaction de l'alanate de lithium avec le chlorure d'aluminium en solution éther éthylique suivant la méthode décrite par Brower et al.⁶. Le produit est séché à -40°C pendant quelques heures sous vide. Son diagramme de diffraction X est en accord avec celui donné par Brower et al.⁶.

Analyse:

	$H\%$	
	Théo.	Exp.
AlH_3	10,08	9,95

RESULTATS

Les mesures ont tout d'abord été effectuées sur des échantillons solide ou liquide dont la chaleur spécifique est connue pour nous assurer de la validité de la méthode. Comme substance de référence c'est K_2SO_4 qui a été utilisé. L'expérience a montré qu'une période de mise en équilibre thermique de la nacelle avec le calorimètre d'au moins 24 heures, est nécessaire. Le temps de chauffage est de 2 heures et 2 à 4 heures de mesure de l'effet thermique sont suffisantes. Un cycle de mesure dure donc de 4 à 6 heures.

Toutes les mesures, faites à 25°C sont rassemblées dans le Tableau I où figurent également les conditions expérimentales. Les valeurs obtenues pour le fer et MgH_2 sont en excellent accord avec la littérature. L'écart est important avec le benzène.

TABLEAU I

CAPACITÉ CALORIFIQUE MOLAIRE DES HYDRURES

Produit	Masses g	Nombre de mesures	Q_0 unités arbitraires	C_p cal mol ⁻¹ K ⁻¹ trouvé	Litt.	Réf.
K_2SO_4 (Q_1)	16,069	7	257,6 ± 6	Étalon	31,074	7
Nacelles vides (Q_0)	—	5	54 ± 2,5	Réf.		
Fe (Armco)*	5,571	6	92 ± 4	6,08	5,945	7
Ce H_6 *	4,224	3	172 ± 2	30,30	32,53	7
Mg H_2 *	4,158	11	150,2 ± 4	8,56	8,45	8
Mg(AlH_2) ₂	1,327	11	98,6 ± 3	32,5		
LiAlH ₄ *	2,623	5	112,5 ± 4	21,3	20,65 18,24	9 10
Li ₂ AlH ₆ *	2,719	16	167,4 ± 4	31,3		
NaAlH ₄ *	4,258	7	165 ± 2	19,6		
Na ₂ AlH ₆	3,488	11	140,8 ± 3	35,8		
AlH_3 ⁷	3,255	5	141,8 ± 3,7	11,4		
AlH_3 ⁸	4,071	10	152,6 ± 3,1	10,25	9,61	5

* Pour ces mesures $Q_0 = 44 \pm 1$; $Q_1 = 187,3 \pm 3$; $m \text{K}_2\text{SO}_4 = 10,288$ g.

Il nous semble que l'étalon utilisé (poudre solide) soit à incriminer car son état physique et donc ses caractéristiques thermiques sont trop éloignées de celles du composé étudié.

La mesure et l'erreur l'affectant qui figurent dans le tableau, correspondent, respectivement, à la moyenne \bar{x} et à l'écart type S calculés d'après

$$\bar{x} = \frac{\sum_0^N \frac{x_i}{N}}{R^2} = \frac{\sum_0^N \frac{x_i^2 - N \bar{x}^2}{N - 1}}$$

En général, l'erreur sur les mesures est ± 5 et elle est pratiquement indépendante de la valeur de Q_2 . Nous avons constaté qu'elle était liée aux lentes variations de température affectant le bloc calorimétrique, par suite des fluctuations de température de la pièce où se déroulent les expériences. En outre, l'intégrateur analogique ajoute son erreur propre. La précision, dans le cas le plus défavorable, peut être estimée à 5% de la valeur trouvée.

Nous avons remarqué que les hydrures complexes de l'aluminium examinés répondaient bien à la règle d'additivité des chaleurs spécifiques à l'exception de LiAlH_4 pour lequel l'estimation donne $C_p = C_p \text{Li H} + C_p \text{Al H}_3$, soit $C_p = 13,3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ au lieu de $21,3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

CONCLUSION

L'appareillage que nous avons mis au point autorise une mesure correcte des chaleurs spécifiques des solides. Les expériences sont d'assez longue durée, mais leur automatisation complète ne les rend pas fastidieuses. Une étude portant sur l'amélioration de la précision est en cours.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat de recherches passé par le laboratoire de Chimie Minérale avec la Direction des Recherches et Moyen d'Essai. Nous remercions bien vivement cet organisme de l'aide qu'il nous a apportée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Chini, A. Baradel et C. Vacca, *Chim. Ind.*, 6 (1966) 48.
- 2 J. Plešeck et S. Hermaneck, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 3060.
- 3 E. C. Ashby, R. D. Schwartz et B. M. James, *Inorg. Chem.*, 9 (1966) 325.
- 4 E. C. Ashby, Wf. Foster et He. Redman, *Brevet U.S.*, 3,179,490.
- 5 P. Claudy, B. Bonnetot et J. M. Letoffe, *Therm. Anal.*, à paraître.
- 6 F. M. Brower, N. E. Matzek, P. F. Reigler, H. W. Rinn, C. B. Roberts, P. L. Schmidt, J. A. Snover et K. Terada, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 9.
- 7 I. Barin et O. Knack, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
- 8 J.A.N.A.F., *Thermochemical Tables*, 2nd edn., NS RDS-NBS 37, 1971.
- 9 J. Block et P. Gray, *Inorg. Chem.*, 4 (1968) 304-305.
- 10 H. Clasen, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 322-331.