

ÉTUDES CALORIMÉTRIQUES EN MILIEU SOLVANT ORGANIQUE

III. ENTHALPIE DE DILUTION DE L'ALANATE DE LITHIUM LiAlH_4 DANS LE TÉTRAHYDROFURANNE EN PRÉSENCE D'HALOGÉNURE DE LITHIUM

PIERRE CLAUDY, BERNARD BONNETOT, DANIEL MATHURIN ET GUY TURCK

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale associé au C.N.R.S. no 116 I.N.S.A., 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

(Reçu le 11 avril 1977)

ABSTRACT

Heats of dilution of lithium aluminum hydride in THF, in THF-LiBr and in THF-LiCl have been established. At a constant concentration of LiBr in THF, dilution of LiAlH_4 is exothermal, and consequently it is shown that lithium aluminum hydride is dissociated in THF.

RÉSUMÉ

L'enthalpie de dilution de l'alanate de lithium LiAlH_4 dans le THF en présence de LiBr et LiCl a été déterminée. A concentration constante en LiBr, la dilution est exothermique et l'alanate peut être envisagé comme étant dissocié en solution dans le THF.

I. INTRODUCTION

L'étude de la dissolution de l'alanate de lithium dans le tétrahydrofurane montre une forte interaction solvant-soluté. L'enthalpie de dissolution est négative ($-11,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ à dilution infinie). En revanche, la dilution de la solution est un phénomène endothermique que l'on peut expliquer en admettant l'existence d'un équilibre en solution entre différentes entités chimiques. Il peut s'agir, soit d'une dissociation de la molécule LiAlH_4 , soit d'une "dépolymérisation" d'une forme condensée $(\text{Li AlH}_4)_n$ ¹. Pour trancher entre ces deux hypothèses, nous avons étudié séparément les influences du chlorure et du bromure de lithium sur la dilution de Li AlH_4 dans le THF.

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le dispositif calorimétrique, les techniques opératoires, la provenance et la

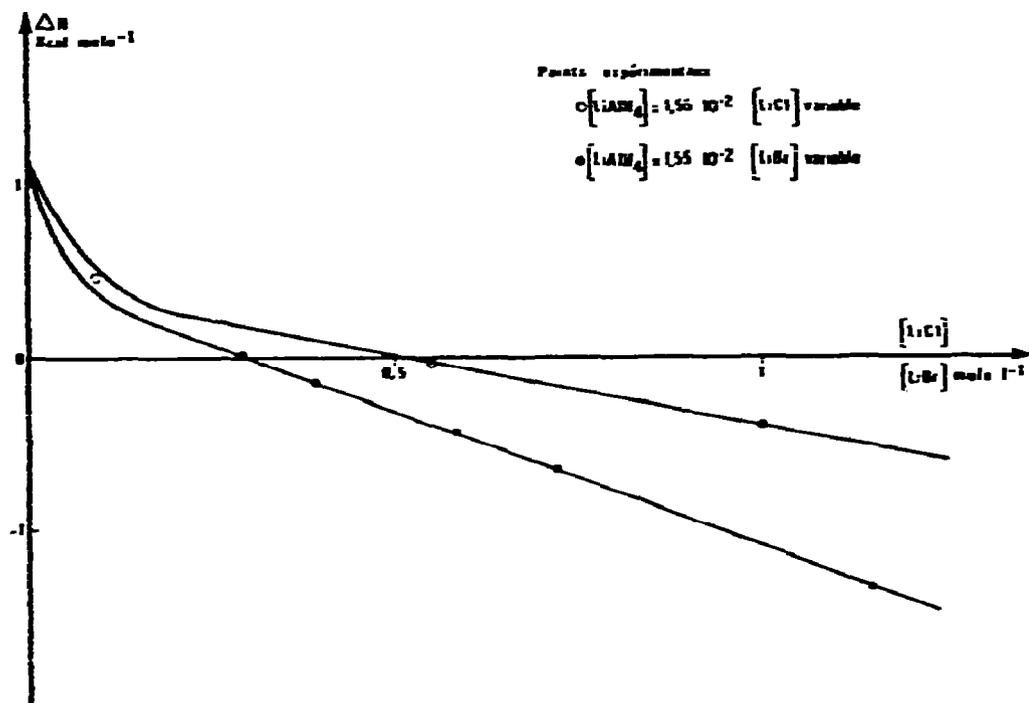


Fig. 1. Influence de LiBr et LiCl sur la dilution de $LiAlH_4$ dans le THF.

purification des produits ainsi que les analyses et dosages ont été décrits précédemment^{1, 2}.

III. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN HALOGÉNURE DE LITHIUM SUR L'ENTHALPIE DE DILUTION D'UNE SOLUTION CONCENTRÉE DE $LiAlH_4$ DANS LE THF (Fig. 1)

(1) Mode opératoire

Nous avons opéré en brisant des ampoules contenant 1 ml d'une solution concentrée de $LiAlH_4$ dans 100 ml d'une solution plus diluée et de titre constant en $LiAlH_4$, mais de titre variable en halogénure de lithium.

TABLEAU I

ENTHALPIE DE DILUTION D'UNE SOLUTION DE $LiAlH_4$ EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE LITHIUM

$[LiCl]$ finale (mol l ⁻¹)	$[LiAlH_4]$ finale (mol l ⁻¹)	ΔH_{exp} (kcal mol ⁻¹ de $LiAlH_4$)	Déviaton standard
0	$1,55 \cdot 10^{-2}$	1,08	0,020
0,094	$1,55 \cdot 10^{-2}$	0,435	0,035
0,55	$1,55 \cdot 10^{-2}$	-0,041	0,040
1,0	$1,55 \cdot 10^{-2}$	-0,396	0,030

TABLEAU 2

ENTHALPIE DE DILUTION D'UNE SOLUTION DE Li AlH_4 EN PRÉSENCE DE BROMURE DE LITHIUM

$[\text{Li Br}] \text{ finale}$ (mol l^{-1})	$[\text{Li AlH}_4] \text{ finale}$ (mol l^{-1})	$\Delta H \text{ exp}$ (kcal mol^{-1} de Li AlH_4)	Déviati standard
0	$1,55 \cdot 10^{-2}$	1,08	0,020
0,29	$1,55 \cdot 10^{-2}$	0,02	0,030
0,39	$1,55 \cdot 10^{-2}$	-0,131	0,010
0,58	$1,55 \cdot 10^{-2}$	-0,458	0,010
0,72	$1,55 \cdot 10^{-2}$	-0,660	0,020
1,15	$1,55 \cdot 10^{-2}$	-1,334	0,070

(2) *Influence de la concentration en chlorure de lithium*

La molarité en Li AlH_4 de la solution contenue dans l'ampoule est de 1,47 alors que celle du contenu de la cellule est de l'ordre de 10^{-3} .

Les résultats expérimentaux sont reportés dans le Tableau 1.

(3) *Influence de la concentration en bromure de lithium*

Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions de concentration en Li AlH_4 que précédemment avec le chlorure de lithium. Les résultats expérimentaux sont reportés dans le Tableau 2.

(4) *Discussion des résultats*

Qualitativement, l'influence de Li Cl s'exerce de la même façon que celle de Li Br sur la dilution de Li AlH_4 dans le THF: dans les deux cas, l'enthalpie de dilution décroît de façon continue et passe d'une valeur positive à une valeur négative lorsque croît la concentration en halogénure de lithium. Ces observations nous ont conduits à étudier les enthalpies de dilution de Li AlH_4 dans des solutions de concentration fixe en bromure de lithium, ceci afin de maintenir constante l'influence de ce dernier.

IV. ENTHALPIE DE DILUTION D'UNE SOLUTION MOLAIRE DE Li AlH_4 (de la concentration molaire à dilution infinie) DANS UNE SOLUTION DE TITRE CONSTANT EN BROMURE DE LITHIUM DANS LE THF (Fig. 2)(1) *Mode opératoire*

Les ampoules contiennent 1 ml d'une solution molaire en LiAlH_4 . Elles sont brisées dans la cellule qui contient 100 ml d'une solution molaire en LiBr et de molarité C_1 en LiAlH_4 dans le THF. La concentration finale en LiBr dans la cellule peut ainsi être considérée comme constante.

Les différentes valeurs expérimentales de C_1 varient de 10^{-2} M à 1 M.

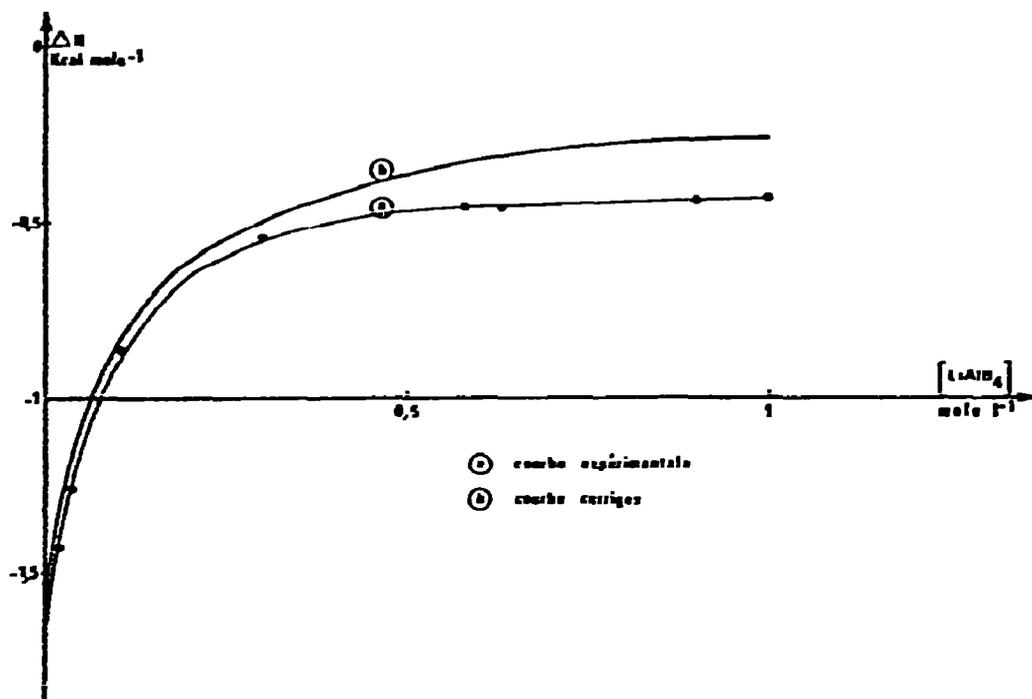


Fig. 2. Dilution de LiAlH_4 dans une solution LiBr-THF molaire.

TABLEAU 3

ENTHALPIE DE DILUTION EXPÉRIMENTALE DE LiAlH_4 EN PRÉSENCE DE LiBr MOLAIRE

$[\text{LiAlH}_4]$ finale (mol l^{-1})	ΔH_{exp} (kcal mol^{-1} de LiAlH_4)	ΔH_{exp} recalculé
$2,21 \cdot 10^{-2}$	-1,408	-1,423
$3,70 \cdot 10^{-2}$	-1,260	-1,234
0,10	-0,874	-0,885
0,30	-0,538	-0,563
0,47	-0,407	-0,474
0,58	-0,449	-0,447
0,63	-0,457	-0,439
0,90	-0,427	-0,434
1,00	-0,446	-0,442

(2) *Résultats expérimentaux*

Ils figurent dans le Tableau 3.

Un lissage de points expérimentaux nous a permis de déterminer l'expression

(A)

$$\Delta H_{\text{exp}} = 0,381 \ln C - 0,482 C + 0,040$$

(A)

(3) *Exploitation des résultats*

La quantité de chaleur h mesurée lors d'une expérience ($h = \div n \Delta H_{\text{exp}}$ où n est le nombre de moles de Li AlH_4 contenues dans l'ampoule) est la résultante des trois effets thermiques suivants:

h_1 : dilution de 1 ml de la solution contenue dans l'ampoule qui passe de la concentration C_0 à la concentration finale C_2 ,

h_2 : concentration en hydrure de la solution contenue dans la cellule (100 ml) qui passe de la concentration C_1 à la concentration finale C_2 ,

h_3 : dilution du bromure de lithium dans la cellule.

Cette dernière correction est constante et sa valeur déterminée expérimentalement² est égale à 0,165 cal, donc pour une mole d'alanate $\Delta H_3 = -0,165$ kcal.

Pour une mesure, nous avons donc:

$$h = h_1 + h_2 \div h_3$$

$$h = n h_2 \div C_1 \cdot 10^{-1} (\Delta H_{C_2} - \Delta H_{C_1}) + h_3$$

soit pour une mole de Li AlH_4

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{exp}} &= \Delta H_{C_2} + (\Delta H_{C_2} - \Delta H_{C_1}) C_1 \cdot 10^2 + \Delta H_3 \\ &= \Delta H_{C_1} + \Delta H_2 + \Delta H_3 \end{aligned}$$

où ΔH_{C_1} est la valeur *réelle* de l'enthalpie de dilution de Li AlH_4 de la concentration $C_0 = 1 \text{ M}$ à la concentration C_1 .

La valeur de ΔH_2 peut être évaluée de la façon suivante:

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= (\Delta H_{C_2} - \Delta H_{C_1}) C_1 \cdot 10^2 \\ &= C_1 \cdot 10^2 \int_{C_1}^{C_2} \left(\frac{d \Delta H}{dC} \right) dC \\ &= C_1 \cdot 10^2 \left(\frac{d \Delta H}{dC} \right)_{C_2} (C_2 - C_1) \end{aligned}$$

en supposant

$$\frac{d \Delta H}{dC}$$

constant dans l'intervalle de concentration (C_1, C_2).

La valeur de

$$\left(\frac{d \Delta H}{dC} \right)_{C_2}$$

n'étant pas accessible directement, nous l'avons déterminée par itération. Considérons

deux bris successifs d'ampoules contenant chacune 1 ml de solution de concentration C_0 en Li AlH_4 . Après la première dilution qui a lieu dans 100 ml de solution de concentration C_1 , la concentration devient égale à C_2 . La deuxième dilution a lieu dans 100 ml d'une solution de concentration C_2 , la concentration finale étant alors C_3 .

Pour ces deux expressions, nous avons alors:

$$\Delta H_{C_2} = \Delta H_{\text{exp}C_2} - C_1 \cdot 10^2 (C_2 - C_1) \left(\frac{d \Delta H}{dC} \right)_{C_2} - \Delta H_3 \quad (1)$$

$$\Delta H_{C_3} = \Delta H_{\text{exp}C_3} - C_2 \cdot 10^2 (C_3 - C_2) \left(\frac{d \Delta H}{dC} \right)_{C_3} - \Delta H_3 \quad (2)$$

En prenant comme valeurs approchées de

$$\left(\frac{d \Delta H}{dC} \right)_{C_2} \text{ et } \left(\frac{d \Delta H}{dC} \right)_{C_3}$$

la pente de la courbe expérimentale lissée pour les concentrations C_2 et C_3 , nous pouvons définir une pente moyenne

$$\left(\frac{d \Delta H}{dC} \right)_{\text{exp}} = \frac{\Delta H_{\text{exp}C_3} - \Delta H_{\text{exp}C_2}}{C_3 - C_2} \quad (3)$$

puis recalculer ainsi ΔH_{C_2} et ΔH_{C_3} , d'après les équations (1) et (2). De la relation

$$\frac{d \Delta H}{dC} = \frac{\Delta H_{C_3} - \Delta H_{C_2}}{C_3 - C_2}$$

nous pouvons alors tirer

$$\frac{d \Delta H}{dC}$$

avec une meilleure approximation. Cette dernière valeur est réutilisée pour de nouveaux cycles de calcul jusqu'à l'obtention de valeurs constantes de ΔH_{C_2} et ΔH_{C_3} .

Les résultats de ces calculs sont reportés dans le Tableau 4.

Les valeurs des enthalpies de dilution obtenues ont été lissées et l'expression suivante a été obtenue:

$$\Delta H_{\text{dil}} = 0,352 \ln C - 0,216 C - 0,03 \quad (B)$$

$C = 1 \rightarrow C_1$

Les valeurs recalculées sont rassemblées dans le Tableau 4. Ces valeurs sont obtenues à partir de la solution molaire en Li AlH_4 comme état initial, concentration pour laquelle l'enthalpie de dissolution a été mesurée et trouvée égale à

$\Delta H_{\text{div}}^{\text{IM}} = -12,42 \text{ kcal mol}^{-1}$ réf. 1. L'enthalpie de dissolution de Li AlH_4 dans une solution molaire de Li Br dans le THF peut alors être déduite de l'expression (B)

TABLEAU 4

ENTHALPIE DE DILUTION DE Li AlH_4 DANS UNE SOLUTION DE Li Br MOLAIRE

$[\text{Li AlH}_4]$ théorique (mol^{-1})		$\Delta H_{\text{exp}} \text{ lissé}$ (kcal mol^{-1})		ΔH (kcal mol^{-1})		$\Delta H \text{ lissé}$ (kcal mol^{-1})	
C_1	C_2	$\Delta H_{\text{exp}C_1}$	$\Delta H_{\text{exp}C_2}$	ΔH_{C_1}	ΔH_{C_2}	ΔH_{C_1}	ΔH_{C_2}
$1,98 \cdot 10^{-2}$	$2,95 \cdot 10^{-2}$	-1,464	-1,317	-1,374	-1,299	-1,418	-1,280
$3,46 \cdot 10^{-2}$	$4,42 \cdot 10^{-2}$	-1,258	-1,170	-1,207	-1,162	-1,224	-1,140
$3,96 \cdot 10^{-2}$	$4,91 \cdot 10^{-2}$	-1,209	-1,132	-1,166	-1,126	-1,178	-1,104
$5,94 \cdot 10^{-2}$	$6,87 \cdot 10^{-2}$	-1,064	-1,013	-1,035	-1,009	-1,039	-0,990
$7,43 \cdot 10^{-2}$	$8,34 \cdot 10^{-2}$	-0,986	-0,947	-0,962	-0,941	-0,964	-0,925
$8,91 \cdot 10^{-2}$	$9,81 \cdot 10^{-2}$	-0,924	-0,892	-0,902	-0,884	-0,903	-0,871
$2,08 \cdot 10^{-1}$	$2,16 \cdot 10^{-1}$	-0,658	-0,648	-0,624	-0,618	-0,630	-0,618
$3,07 \cdot 10^{-1}$	$3,14 \cdot 10^{-1}$	-0,558	-0,553	-0,504	-0,500	-0,514	-0,508
$4,06 \cdot 10^{-1}$	$4,12 \cdot 10^{-1}$	-0,499	-0,496	-0,424	-0,421	-0,437	-0,434
$5,05 \cdot 10^{-1}$	$5,10 \cdot 10^{-1}$	-0,464	-0,462	-0,365	-0,364	-0,382	-0,380
$7,53 \cdot 10^{-1}$	$7,55 \cdot 10^{-1}$	-0,431	-0,431	-0,275	-0,272	-0,294	-0,293

$\Delta H_{\text{diss}} = 0,352 \ln C - 0,216 C - 12,45$; expression valable pour des concentrations inférieures à 1 M.

L'enthalpie de dissolution à dilution infinie estimée graphiquement est égale à $-13,95 \text{ kcal mol}^{-1}$.

$\Delta H_{\text{diss}}^{\infty} = -13,95 \text{ kcal mol}^{-1}$

V. DISCUSSION

Quelle que soit la nature de l'anion (chlorure, bromure), l'influence des halogénures de lithium sur une solution de Li AlH_4 dans le THF s'exerce de la même façon: l'enthalpie de dilution change de signe et la valeur de l'enthalpie de dissolution à dilution infinie qui est $\Delta H_{\text{diss}} = -11,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ dans le THF¹ devient égale à $\Delta H_{\text{diss}} = -13,95 \text{ kcal mol}^{-1}$ dans la solution molaire de Li Br dans le THF.

Deux hypothèses ont été émises précédemment¹ lors de l'étude de la dissolution de Li AlH_4 et de Li BH_4 dans le THF: d'une part, dépolymérisation d'une forme condensée $(\text{Li AlH})_n$, d'autre part, dissociation de la molécule Li AlH_4 , les ions Li^+ (provenant de Li Br) présents dans la solution ne seraient pas sans action sur cet équilibre comme on pourrait le croire; en effet, leur solvataion par le THF peut être considérée comme entraînant une diminution du nombre de moles de THF susceptibles de réagir avec les entités Li AlH_4 et $(\text{Li AlH})_n$, ce qui revient à accroître la concentration apparente en hydruure vis-à-vis du THF. En conséquence, la courbe "enthalpie de dissolution = f($[\text{Li AlH}_4]$)" devrait être pratiquement identique, en présence et en l'absence de Li Br , compte tenu de l'absence de formation de composé du type $\text{Li AlH}_4 \cdot n \text{ Li Br}$. Les résultats observés permettent de rejeter cette première hypothèse.

Au contraire, dans le cas de la deuxième hypothèse, en l'occurrence existence de l'équilibre

(1)



(2)

la présence de Li Br ionisé² sous forme d'ions simples ou complexes, déplacerait cet équilibre dans le sens (2). En particulier pour une concentration en Li Br suffisante ($[\text{Li Br}] \approx 1\text{M}$), on peut alors considérer que l'équilibre serait très fortement déplacé et que le rapport $[\text{AlH}_4^-]/[\text{Li AlH}_4]$ serait constant, et dans le domaine étudié, la dissociation de l'hydruure ne dépendrait pas de sa concentration. Les espèces chimiques Li^+ , AlH_4^- , Li AlH_4 seraient donc toujours présentes dans la solution et on devrait s'attendre à une enthalpie de dilution exothermique, ce qui est effectivement le cas.

Cette dernière hypothèse semble donc être vérifiée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Claudy, B. Bonnetot, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, **20** (1977) 315.
- 2 P. Claudy, B. Bonnetot, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, **23** (1978) 145.