

## ÉTUDES CALORIMÉTRIQUES EN MILIEU SOLVANT ORGANIQUE

### II ENTHALPIES DE DISSOLUTION ET DE DILUTION DU BORANATE DE LITHIUM ( $\text{LiBH}_4$ ) ET DE L'ALANATE DE LITHIUM ( $\text{LiAlH}_4$ ) 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 24 mars 1977)

#### ABSTRACT

The enthalpies of dissolution and dilution of  $\text{LiBH}_4$  and  $\text{LiAlH}_4$  in THF have been determined.

Dissolutions are exothermic. The endothermic dilution of  $\text{LiAlH}_4$  suggests for this compound, either a dissociation or an association equilibrium.

#### RÉSUMÉ

Les enthalpies de dissolution et de dilution dans le THF ont été déterminées pour le boranate et l'alanate de lithium ( $\text{LiBH}_4$  et  $\text{LiAlH}_4$ ).

Les dissolutions sont exothermiques. La dilution endothermique dans le cas de  $\text{LiAlH}_4$  permet d'envisager pour ce composé l'existence d'un équilibre soit de dissociation, soit d'association de la molécule.

#### INTRODUCTION

Le comportement de nombreux hydrures en chimie réactionnelle ne peut souvent s'expliquer que par les phénomènes de solvation. Il en est ainsi de la préparation de l'alanate de lithium  $\text{LiAlH}_4$  dont la pression de dissociation à température ambiante est de l'ordre de  $10^5$  atmosphères: la synthèse directe impossible à partir des seuls éléments, est réalisée si le milieu réactionnel est constitué de tétrahydrofuranne (THF) à  $30^\circ\text{C}$  sous 30 atmosphères, alors qu'elle est impossible dans l'éther<sup>1</sup>.

Pour  $\text{LiBH}_4$  chimiquement comparable, la préparation est possible dans les deux milieux. Cette différence de comportement nous a amenés à étudier la dissolution de ces deux composés dans le THF. Les données de la littérature dans ce domaine se

limitent aux mesures effectuées par Kolski et Schaeffer sur la dissolution de  $\text{LiBH}_4$  dans le THF<sup>2</sup>.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Appareillage*

La très grande réactivité des hydrures à l'air et à l'humidité, l'avidité du THF pour l'eau et son très grand "pouvoir solvant" nous ont astreints à utiliser un appareillage adapté décrit précédemment<sup>3</sup>.

### *Techniques opératoires*

Les remplissages de la cellule calorimétrique avec les solutions d'hydrures<sup>3</sup> dans le tétrahydrofurane sont effectués en boîte à gants. Plusieurs rinçages sont nécessaires avant remplissage pour éliminer l'eau qui pourrait être absorbée par le verre de la cellule ou le métal de l'agitateur. En effet, même des traces d'eau (quelques  $\mu\text{e}$ ) fausseraient les mesures. Les déterminations des enthalpies de dissolution (à dilution infinie) n'ont pu, pour cette raison, être faites directement dans le THF.

Les ampoules en verre Pyrex sont de forme sphérique avec une face plane. Elles sont emplies et pesées en boîte à gants, puis scellées sous légère dépression au chalumeau. Celles destinées à contenir les solutions ont un volume de 1 ml environ; celles réservées aux solides ont un volume moitié (afin de limiter au maximum l'effet thermique parasite dû à la saturation en THF de l'argon libéré lors du bris de l'ampoule).

### *Produits*

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

L'alanate de lithium commercial (Merck) est purifié par dissolution dans le THF, filtration et séchage sous une pression de  $10^{-6}$  torr à  $50^\circ\text{C}$  pendant 48 h.

Le boranate de lithium commercial (Fluka) est purifié par dissolution dans l'éther éthylique, filtration et séchage sous une pression de  $10^{-6}$  torr à  $100^\circ\text{C}$  pendant 48 h.

### *Analyse des produits solides de départ*

Les produits subissent régulièrement les analyses physiques et chimiques suivantes:

- spectrographie de diffraction aux rayons X,
- analyse thermogravimétrique à la microbalance Sétaram MTB10 suivie d'une microsublimation des produits de décomposition condensés à la température de l'azote liquide<sup>4</sup>,
- mesure du volume d'hydrogène dégagé après alcoolise au méthanol<sup>5</sup>,
- dosage du lithium avec un spectromètre de flamme (Eppendorf),

-- dosage de l'aluminium par complexométrie à l'EDTA.

### Dosage des solutions

Les échantillons de solution sont prélevés à l'aide de microsiringues de 500  $\mu\text{l}$  à travers des septums pour éviter les problèmes d'évaporation en boîte à gants. La mesure de l'hydrogène dégagé et le dosage du lithium et de l'aluminium sont ensuite effectués comme sur les solides.

### ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE $\text{LiBH}_4$ DANS LE THF

Les enthalpies de dissolution en fonction de la concentration sont obtenues par bris d'ampoules de boranate de lithium dans 100 ml de solution de boranate à différentes concentrations. Les ampoules contiennent toutes 8 à 10 mg de boranate (environ  $0,4 \cdot 10^{-3}$  mol). L'accroissement de la concentration est donc d'environ  $4 \cdot 10^{-3}$  mol par litre lors de chaque dissolution. L'effet thermique correspondant peut être estimé graphiquement. Cependant, ces corrections peuvent être négligées, étant donné la reproductibilité des mesures.

Les résultats expérimentaux sont reportés dans le Tableau 1 et représentés par la Fig. 1.

Pour les concentrations supérieures à  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ , nous remarquons que la dispersion des résultats est importante; ceci correspond à une dissolution beaucoup

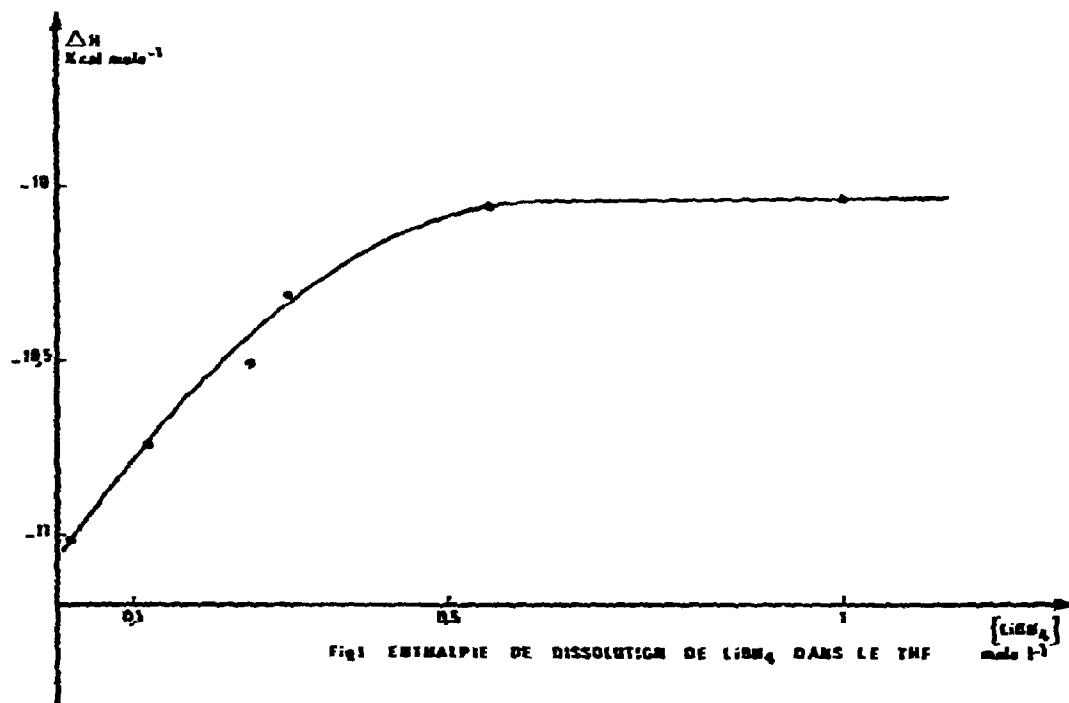


Fig. 1. Enthalpie de dissolution de  $\text{LiBH}_4$  dans le THF.

TABLEAU 1

ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE  $\text{LiBH}_4$  DANS LES SOLUTIONS DE  $\text{LiBH}_4$  DANS LE THF

$(\text{LiBH}_4)$ initiale (mol l <sup>-1</sup> )	$(\text{LiBH}_4)$ finale (mol l <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{exp}}$ moyen (kcal mol <sup>-1</sup> )	Ecart type $S_x$
$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	- 11,04	0,05
$1,25 \cdot 10^{-1}$	$1,29 \cdot 10^{-1}$	- 10,81	0,09
$2,50 \cdot 10^{-1}$	$2,54 \cdot 10^{-1}$	- 10,54	0,07
$2,96 \cdot 10^{-1}$	$3,00 \cdot 10^{-1}$	- 10,31	0,10
$5,50 \cdot 10^{-1}$	$5,54 \cdot 10^{-1}$	- 10,10	0,23
$9,20 \cdot 10^{-1}$	$9,24 \cdot 10^{-1}$	- 10,06	0,20

plus lente et peut-être parfois incomplète du soluté par rapport aux concentrations plus faibles.

Ces valeurs sont en bon accord avec celle de Kolski<sup>2</sup> qui avait trouvé comme enthalpie de dissolution approchée - 10,8 kcal mol<sup>-1</sup>.

ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE  $\text{LiAlH}_4$  DANS LE THF

Les masses de produit varient de 3 à 6 mg.

Les corrections dues à la reconcentration de la solution initiale ont été négligées comme dans le cas de la dissolution du boranate.

Les valeurs expérimentales des enthalpies de dissolution de  $\text{LiAlH}_4$  dans le THF obtenues selon le même principe que pour les dissolutions de boranate sont données dans le Tableau 2.

D'après ce tableau nous remarquons:

Pour les concentrations initiales faibles, la dispersion des résultats est très importante. Le comportement de l'alanate est opposé à celui du boranate, sa dissolution est plus lente aux faibles concentrations qu'aux fortes.

TABLEAU 2

ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE  $\text{LiAlH}_4$  DANS DES SOLUTIONS DE  $\text{LiAlH}_4$  DANS LE THF

$(\text{LiAlH}_4)$ initiale (mol l <sup>-1</sup> )	$(\text{LiAlH}_4)$ finale (mol l <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{exp}}$ moyen (kcal mol <sup>-1</sup> )	Ecart type $S_x$
$3 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	- 11,32	0,89
$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,01 \cdot 10^{-1}$	- 12,08	0,23
$4,0 \cdot 10^{-1}$	$4,01 \cdot 10^{-1}$	- 12,32	0,10
1,24	1,241	- 12,45	0,10
1,47	1,471	- 12,47	0,10

Pour les concentrations initiales plus fortes, la déviation standard rejoint la précision de l'appareillage.

Ces constatations nous ont amenés à essayer d'améliorer les résultats aux faibles concentrations en déterminant les enthalpies de dilution d'une concentration  $C_1$  à une concentration finale  $C_3$ .

#### DETERMINATION DES ENTHALPIES DE DISSOLUTION PAR DILUTION DE LA SOLUTION THF-LiAlH<sub>4</sub>

##### Résultats expérimentaux

Nous avons opéré en brisant des ampoules contenant un ml d'une solution très concentrée  $S_1$  dans 100 ml de solutions plus diluées de LiAlH<sub>4</sub> dans le THF,  $S_2$ .

Les résultats expérimentaux figurent dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

$S_1$ (LiAlH <sub>4</sub> ) (mol l <sup>-1</sup> )	$S_2$ (LiAlH <sub>4</sub> ) (mol l <sup>-1</sup> )	Concentration finale, $S_3$	$\Delta H_{exp}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{exp}$ recalculé
1,47 <sup>a</sup>	1 · 10 <sup>-2a</sup>	1,03 · 10 <sup>-2a</sup>	1,16 <sup>a</sup>	1,17
1,47	1 · 10 <sup>-3</sup>	1,48 · 10 <sup>-2</sup>	1,08	1,07
1,47	7,3 · 10 <sup>-3</sup>	2,18 · 10 <sup>-2</sup>	1,05	0,94
1,47	1,49 · 10 <sup>-2</sup>	2,93 · 10 <sup>-2</sup>	0,95	0,85
1,47	5,19 · 10 <sup>-2</sup>	6,60 · 10 <sup>-2</sup>	0,581	0,594
1,47	6,71 · 10 <sup>-2</sup>	8,10 · 10 <sup>-2</sup>	0,528	0,530
1,47	1,01 · 10 <sup>-1</sup>	1,15 · 10 <sup>-1</sup>	0,434	0,427
1,47	1,17 · 10 <sup>-1</sup>	1,30 · 10 <sup>-1</sup>	0,382	0,384

<sup>a</sup> L'ampoule à briser contenait 700 μl de solution  $S_1$ .

Un lissage des points expérimentaux nous a permis de déterminer l'expression (1)

$$\Delta H_{exp} = -0,310 \ln C_3 - 0,248$$

Les valeurs enthalpiques recalculées figurent dans le Tableau 3. Le facteur de reliabilité pour ce lissage est  $r = 0,99946$ .

##### Exploitation des résultats

L'effet thermique  $h$  mesuré lors d'une dilution ( $h = n \Delta H_{exp}$ , où  $n$  = nombre de moles de LiAlH<sub>4</sub> dans l'ampoule) est la somme des deux effets thermiques dus :  
- d'une part à la dilution d'un ml de la solution  $S_1$  qui passe d'une concentration  $C_1$  à une concentration finale  $C_3$

$$h_1 = (\Delta H_3 - \Delta H_1) C_1 \cdot 10^{-3}$$

– d'autre part à la reconcentration de 100 ml de la solution  $S_2$  qui passe d'une concentration  $C_2$  à une concentration finale  $C_3$

$$h_2 = (\Delta H_3 - \Delta H_2) C_2 \cdot 10^{-1}$$

où  $\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3$  représentent les enthalpies de dissolution d'une mole de  $\text{LiAlH}_4$  dans des solutions de concentration  $C_1, C_2, C_3$ .

D'où l'expression (2)

$$\Delta H_3 = \frac{h + \Delta H_1 C_1 \cdot 10^{-3} + \Delta H_2 C_2 \cdot 10^{-1}}{10^{-3} C_1 + 10^{-1} C_2}$$

Pour calculer  $\Delta H_3$ , nous avons utilisé les équations (1) et (2) en faisant les remarques suivantes: la courbe expérimentale et la courbe corrigée doivent se couper en deux points:

– le point A de coordonnées

$$\Delta H_3 = \frac{h_0 + \Delta H_1 C_1 \cdot 10^{-3}}{10^{-3} C_1} \quad C_3 = \frac{1,47 \cdot 10^{-2}}{1,01}$$

correspondant à la seule dilution de  $S_1$  dans le THF où  $h_0 = n \Delta H_0 \cdot \Delta H_0$  est la valeur obtenue par extrapolation de la courbe représentant l'expression (2) pour une concentration

$$C_3 = \frac{1,47 \cdot 10^{-2}}{1,01}$$

– le point B de coordonnées

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 \quad C_3 = 1,47 \text{ M}$$

correspondant au cas où les deux solutions  $S_1$  et  $S_2$  ont la même molarité égale à 1,47.  $\Delta H_1$  est la valeur de l'enthalpie de dissolution de  $\text{LiAlH}_4$  solide dans une solution 1,47 M en  $\text{LiAlH}_4$  ( $\Delta H_1 = -12,47 \text{ kcal mol}^{-1}$ )

A partir du point A pour lequel nous avons une première valeur de  $\Delta H_3$ , nous pouvons calculer la suite des valeurs de  $\Delta H_3$  obtenues d'après l'expression (2) en considérant que des cassages successifs d'ampoules de 1 ml de  $S_1$  sont effectués dans 100 ml de la solution  $S_2$  précédente et ainsi de suite. Ceci revient à dire que  $\Delta H_2 = \Delta H_3$  précédent et  $C_2 = C_3$  précédent. Le calcul est poursuivi jusqu'à une valeur finale  $C_3$  d'environ 0,15 M.

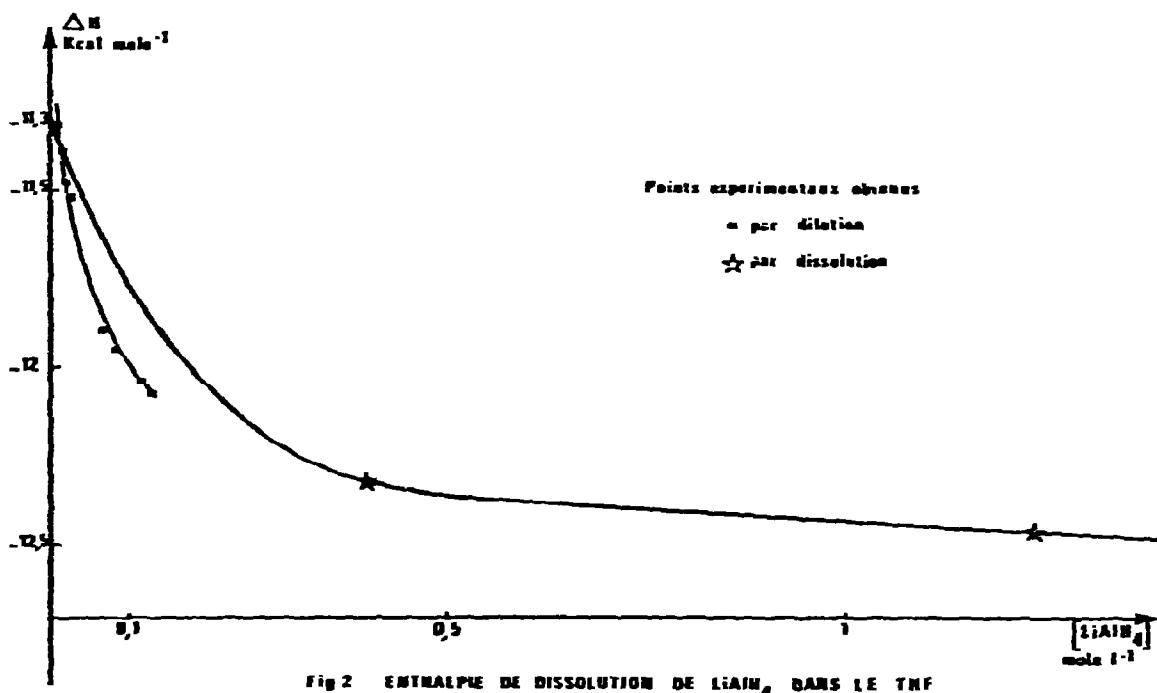
Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.

Les valeurs des enthalpies de dissolution déterminées directement ou par dilution nous permettent de tracer la Fig. 2 et de déterminer d'une part par extrapolation graphique l'enthalpie de dissolution à dilution infinie de  $\text{LiAlH}_4$  dans le THF ( $\Delta H_{\text{diss}}^\infty = -11,30 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), et d'autre part l'équation de la courbe représentative des enthalpies de dissolution en fonction de la concentration (Fig. 2)

$$\Delta H_{\text{diss}}^c = -0,251 \ln c - 0,005 c - 12,392$$

TABLEAU 4

$\Delta H_{exp}$ recalculé	$h$ (cal)	$C_2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$C_3$ (mol l <sup>-1</sup> )	$\Delta H_2$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_3$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
1,06	1,56	0	$1,45 \cdot 10^{-2}$		-11,41
0,849	1,25	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$2,89 \cdot 10^{-2}$	-11,41	-11,51
0,725	1,06	$2,89 \cdot 10^{-2}$	$4,32 \cdot 10^{-2}$	-11,51	-11,59
0,637	0,936	$4,32 \cdot 10^{-2}$	$5,73 \cdot 10^{-2}$	-11,59	-11,65
0,570	0,838	$5,73 \cdot 10^{-2}$	$7,13 \cdot 10^{-2}$	-11,65	-11,70
0,514	0,755	$7,13 \cdot 10^{-2}$	$8,51 \cdot 10^{-2}$	-11,70	-11,75
0,468	0,688	$8,51 \cdot 10^{-2}$	$9,89 \cdot 10^{-2}$	-11,75	-11,78
0,429	0,630	$9,89 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	-11,78	-11,82
0,394	0,579	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$	-11,82	-11,85
0,362	0,532	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$1,39 \cdot 10^{-1}$	-11,85	-11,87

Fig 2 ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE  $LiAlH_4$  DANS LE THFFig. 2. Enthalpie de dissolution de  $LiAlH_4$  dans le THF.

## DISCUSSION

Le boranate et l'alanate de lithium ont tous deux une enthalpie de dissolution dans le THF exothermique et du même ordre de grandeur, ce qui traduit une forte interaction avec le solvant. Cependant, le premier a une enthalpie de dilution négative alors que pour le second, elle est positive.

Dans le cas général d'interaction solvant-soluté, on doit s'attendre à une enthalpie de dilution exothermique. En effet, la dilution ne peut apporter qu'un accroissement du nombre de molécules entourant le soluté, ce qui entraîne une variation d'entropie négative et par suite, une enthalpie de dilution du même signe. Si les espèces chimiques se conservent dans tout le domaine de concentration, on ne peut expliquer le comportement anormal de  $\text{LiAlH}_4$  qu'en admettant l'existence d'un équilibre en solution entre les différentes entités chimiques. Tout d'abord un équilibre de dépolymérisation d'une forme condensée de  $\text{LiAlH}_4$  en solution du type  $(\text{LiAlH}_4)_n \rightarrow n \text{LiAlH}_4$  peut être envisagé. Le comportement différent de  $\text{LiBH}_4$  et  $\text{LiBr}$  d'une part (enthalpie de dilution négative) et de  $\text{LiAlH}_4$  d'autre part (enthalpie de dilution positive) est alors difficile à interpréter: des mesures d'ébulliométrie montrent en effet que tous trois seraient associés<sup>6</sup>.

Il est donc plus vraisemblable que cet équilibre soit en fait une dissociation de la molécule  $\text{LiAlH}_4$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Clasen, *Angew. Chem.*, 73 (1951) 322.
- 2 T. L. Kolski et G. Schaeffer, *J. Phys. Chim.*, 64 (1960) 1696.
- 3 P. Claudy, B. Bonnetot, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 315.
- 4 E. C. Ashby, P. Claudy, J. Bousquet et J. Etienne, *J. Chem. Educ.*, 52 (1975) 618.
- 5 J. Etienne, *Thèse*, Lyon, 1976.
- 6 E. C. Ashby, F. Dobbs et H. P. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2823.