

ÉTUDES CALORIMÉTRIQUES EN MILIEU SOLVANT ORGANIQUE

IV. DISSOCIATION DE LiAlH_4 DANS LE TÉTRAHYDROFURANNE

PIERRE CLAUDY, BERNARD BONNETOT, DANIEL MATHURIN ET GUY TURCK

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

(Reçu le 20 juin 1977)

ABSTRACT

From calorimetric measurements a model of solution is proposed for LiAlH_4 in THF. It is ionised as $\text{LiAlH}_4 \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{AlH}_4^-$. For this reaction, $\Delta H_i = 3.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ and the dissociation constant is $K = 0.11$.

RÉSUMÉ

A partir de mesures calorimétriques, un modèle de solution est proposé pour LiAlH_4 dans le THF. Il est ionisé selon $\text{LiAlH}_4 \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{AlH}_4^-$. Pour cette réaction $\Delta H_i = 3,05 \text{ kcal mol}^{-1}$ et la constante d'équilibre est $K = 0,11$.

INTRODUCTION

Dans les mémoires précédents consacrés à l'étude calorimétrique des dissolutions et dilutions de LiBr^1 , LiAlH_4^2 dans le THF, ainsi que de LiAlH_4 dans une solution molaire en LiBr dans le THF³, les résultats expérimentaux nous ont conduits à retenir deux hypothèses pour rendre compte de la dilution endothermique de LiAlH_4 dans le THF. Il y aurait un équilibre en solution, soit de dépolymérisation d'une forme condensée de LiAlH_4 , soit de dissociation de la molécule LiAlH_4 . Or, la présence de LiBr , ionisé dans le THF¹, inverse le signe de la dilution de LiAlH_4 et, par conséquent, seule l'hypothèse de la dissociation de la molécule sous forme d'ions peut être retenue. Un modèle de solution a donc été imaginé pour interpréter quantitativement nos résultats.

Dans le Tableau 1 figurent les équations des enthalpies de dissolution et de reconcentration ainsi que les enthalpies de dissolution à dilution infinie.

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE D'IONISATION ΔH_i ET DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE K_i DE LiAlH_4

Les trois précédents mémoires nous ont permis de considérer que dans une

TABLEAU 1

ENTHALPIES DE DISSOLUTION (ΔH_{diss}), DE RECONCENTRATION ($\Delta H_{\text{rec}} = -\Delta H_{\text{dil}}$) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION (C), EN SOLUTE

Soluté	Solvant	$\Delta H_{\text{diss}} = f(C)$ (kcal mol ⁻¹) enthalpie de dissolution en fonction de la concentration	$\Delta H_{\text{diss}}^{\infty}$ (kcal mol ⁻¹)	$-\Delta H_{\text{rec}} = f(C)$ $C=0 \rightarrow C$ (kcal mol ⁻¹) fonction enthalpique de re- concentration
LiBr	THF	0,29 ln C - 0,123 C - 7,14	- 8,70	0,29 ln C - 0,123 C ÷ 1,56
LiAlH ₄	THF		-11,30	
LiAlH ₄	LiBr (1M) THF	0,352 ln C - 0,216 C - 12,45	-13,95	0,352 ln C - 0,216 C ÷ 1,50

solution d'alanate de lithium dans le tétrahydrofurane, nous avons un équilibre d'ionisation que l'on peut schématiser selon:



avec

$$K_i = \frac{(\text{Li}^+)(\text{AlH}_4^-)}{(\text{LiAlH}_4)}$$

A dilution infinie (concentration $C = 0$ en LiAlH₄) la dissociation de LiAlH₄ est complète. Pour une concentration globale C_1 en LiAlH₄ ($C_1 < 0,15 \text{ mol l}^{-1}$ de façon à pouvoir appliquer la loi de dilution d'Oswald), les concentrations des différentes espèces en solution sont:

$$(\text{LiAlH}_4) = (1 - \alpha) C_1$$

$$(\text{Li}^+) = \alpha C_1 = (\text{AlH}_4^-)$$

α = coefficient de dissociation de LiAlH₄

L'effet thermique correspondant à la dilution de 1 mole de LiAlH₄ de la concentration globale C_1 à la dilution infinie s'exprime par:

$$\Delta H = \underset{C=0}{\Delta H_f \text{Li}^+} + \underset{C=0}{\Delta H_f \text{AlH}_4^-} - (1 - \alpha) \underset{(1-\alpha)C_1}{\Delta H_f \text{LiAlH}_4} - \alpha \underset{\alpha C_1}{\Delta H_f \text{Li}^+} - \alpha \underset{\alpha C_1}{\Delta H_f \text{AlH}_4^-}$$

avec $\Delta H_f X$ = enthalpie standard de formation de l'espèce X en solution dans le THF à la concentration C.

En prenant comme enthalpies de références les enthalpies de formation des espèces à dilution infinie dans le THF, l'expression précédente devient:

$$\begin{aligned} \Delta H = & \alpha \underset{\alpha C_1 \rightarrow C=0}{\Delta H_{\text{dil}} \text{Li}^+} + \alpha \underset{\alpha C_1 \rightarrow C=0}{\Delta H_{\text{dil}} \text{AlH}_4^-} + (1 - \alpha) \underset{C=0}{\Delta H_f \text{Li}^+} + (1 - \alpha) \underset{C=0}{\Delta H_f \text{AlH}_4^-} \\ & - (1 - \alpha) \underset{C=0}{\Delta H_f \text{LiAlH}_4} + (1 - \alpha) \underset{(1-\alpha)C_1 \rightarrow C=0}{\Delta H_{\text{dil}} \text{LiAlH}_4} \end{aligned}$$

En posant:

$$\Delta H_i = \underset{C=0}{\Delta H_f \text{AlH}_4^-} + \underset{C=0}{\Delta H_f \text{Li}^+} - \underset{C=0}{\Delta H_f \text{LiAlH}_4}$$

nous obtenons

$$\Delta H = (1 - \alpha) \Delta H_i + \alpha \Delta H_{dil} Li^+ + \alpha \Delta H_{dil} AlH_4^- + (1 - \alpha) \Delta H_{dil} LiAlH_4$$

$$\alpha C_1 \rightarrow C=0 \quad \alpha C_1 \rightarrow C=0 \quad (1-\alpha) C_1 \rightarrow C=0$$

soit:

$$\Delta H = (1 - \alpha) \Delta H_i - \alpha \Delta H_{rec} Li^+ - \alpha \Delta H_{rec} AlH_4^- - (1 - \alpha) \Delta H_{rec} LiAlH_4 \quad (1)$$

$$C=0 \rightarrow \alpha C_1 \quad C=0 \rightarrow \alpha C_1 \quad C=0 \rightarrow (1-\alpha) C_1$$

expression dans laquelle

α = coefficient de dissociation de $LiAlH_4$ à $25^\circ C$. Il n'est fonction que de la concentration globale en alanate de lithium.

$\Delta H_{rec} LiAlH_4$ est la fonction enthalpique de reconcentration de l'espèce moléculaire $C=0 \rightarrow C$

$LiAlH_4$;

$\Delta H_{rec} Li^+$ est la fonction enthalpique de reconcentration de l'espèce ionique Li^+ . $C=0 \rightarrow C$

Nous ne connaissons pas exactement ces deux dernières fonctions. Cependant les approximations suivantes sont possibles:

$\Delta H_{rec} LiAlH_4$ peut être assimilé à la fonction de reconcentration de $LiAlH_4$ $C=0 \rightarrow C$

dans le $LiBr$ molaire puisque l'équilibre (A) est fortement déplacé dans le sens de l'association des ions

d'où $\Delta H_{rec} LiAlH_4 = 0,352 \ln C - 0,216 C + 1,50$

$\Delta H_{rec} Li^+$ peut être assimilée à la courbe $\Delta H_{rec} LiBr$ puisque l'enthalpie de dilution (ou de reconcentration) d'un anion dans un solvant oxygéné tel l'eau est quasiment nulle. $C=0 \rightarrow C$

d'où $\Delta H_{rec} Li^+ = 0,29 \ln C - 0,123 + 1,56$

Pour les mêmes raisons, la reconcentration de l'espèce AlH_4^- peut être considérée comme ayant un effet thermique voisin de zéro.

Cette expression (1) peut donc se résumer à une fonction de K , ΔH_i , C et ΔH où K et ΔH_i peuvent être considérés comme des paramètres. Pour résoudre cette équation (1), nous avons fait appel au traitement graphique de Bolles et Drago⁴.

Pour chaque couple de valeurs expérimentales (ΔH , C), nous fixons une valeur arbitraire de K . De l'équation (1), nous tirons la valeur de ΔH_i correspondante; un graphique $\Delta H_i = f(K)$ pratiquement linéaire est obtenu. L'intersection de toutes ces droites fournit un point dont les coordonnées correspondent à la solution unique de l'équation (1).

L'ensemble de ces résultats (Tableau 2a) donne (Fig. 1a)

$$\Delta H_i = 3,0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$K_i = 0,11$$

DÉTERMINATION DE LA FONCTION DE RECONCENTRATION DE L'ESPÈCE $LiAlH_4$

En première approximation, nous avons considéré que la fonction enthalpique

TABLEAU 2 (a et b)

ENTHALPIE D'IONISATION DE LiAlH_4

$C_1 = (\text{LiAlH}_4)$ (mol l ⁻¹)	ΔH	K_1	2a ΔH_1 (kcal mol ⁻¹)	2b ΔH_1 (kcal mol ⁻¹)
2,9 10 ⁻²	0,215	0,10	2,79	2,81
		0,11	3,03	3,05
		0,12	3,27	3,29
4,32 10 ⁻²	0,292	0,10	2,81	2,88
		0,11	3,02	3,06
		0,12	3,23	3,26
5,74 10 ⁻²	0,353	0,10	2,81	2,87
		0,11	3,00	3,05
		0,12	3,17	3,23
7,13 10 ⁻²	0,404	0,10	2,81	2,88
		0,11	2,98	3,05
		0,12	3,14	3,21
8,52 10 ⁻²	0,447	0,10	2,82	2,89
		0,11	2,97	3,04
		0,12	3,12	3,19
9,89 10 ⁻²	0,480	0,10	2,81	2,90
		0,11	2,95	3,04
		0,12	3,10	3,17
11,25 10 ⁻²	0,517	0,10	2,83	2,92
		0,11	2,96	3,05
		0,12	3,10	3,18
12,59 10 ⁻²	0,546	0,10	2,84	2,93
		0,11	2,96	3,05
		0,12	3,09	3,18

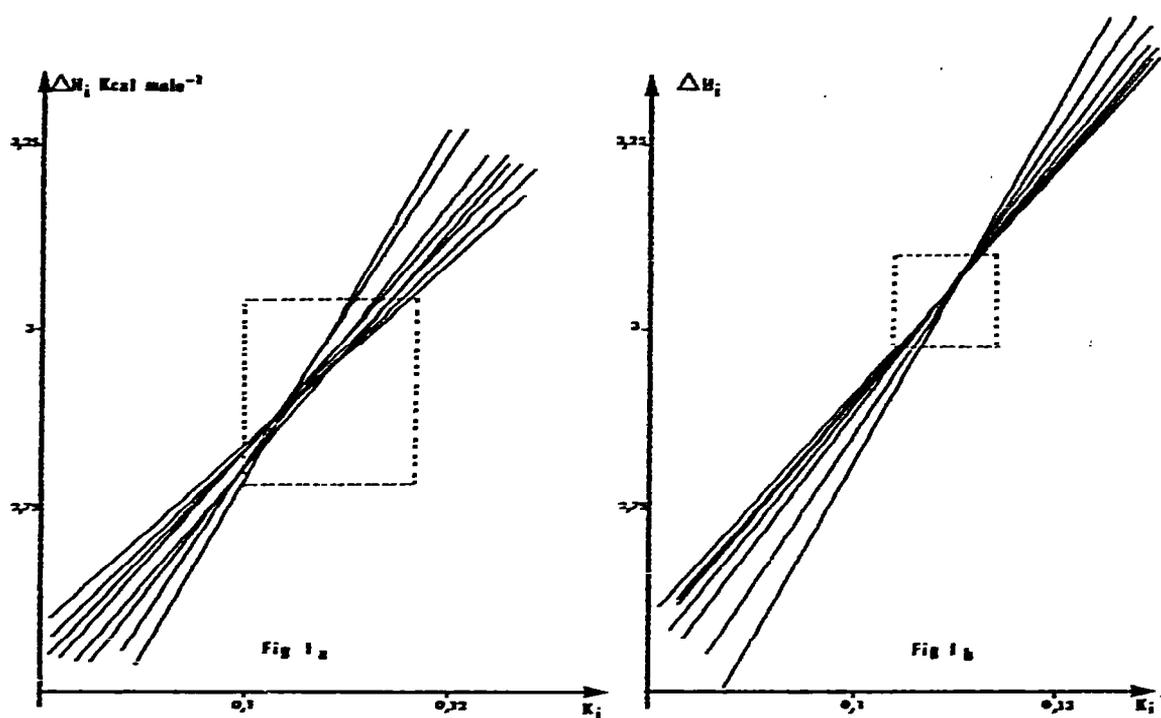
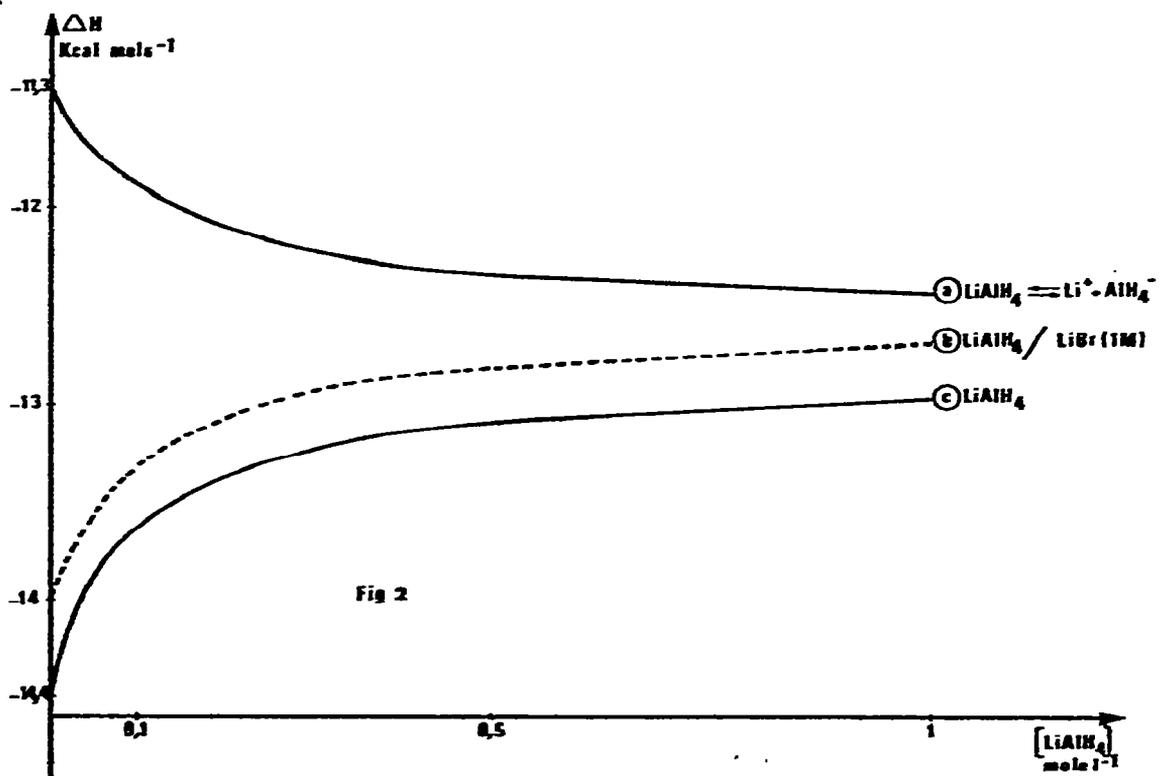
de reconcentration de l'espèce LiAlH_4 pouvait être assimilée à celle de LiAlH_4 dans une solution molaire de bromure de lithium dans le THF. Or, les expériences effectuées à concentration globale en hydrure constante et concentration en LiBr variable nous ont montré que cette hypothèse n'est qu'approximative. D'ailleurs, un rapide calcul avec $K_i = 0,11$ conduit dans ce cas à un coefficient α de l'équilibre (A) voisin de 0,10. Nous avons donc essayé de déterminer la courbe représentative de la fonction de reconcentration de l'espèce moléculaire LiAlH_4 à partir de l'effet thermique (ΔH_1) calculé correspondant au passage d'une mole de LiAlH_4 d'un état initial E_i à un état final E_f définis comme suit:

état initial: une mole de LiAlH_4 dans le THF seul à la concentration globale C , les espèces ioniques étant totalement associées donc:

$$(\text{LiAlH}_4) = C; (\text{Li}^+) = 0; (\text{AlH}_4^-) = 0.$$

état final: une mole de LiAlH_4 dans la solution molaire en LiBr dans le THF, à la concentration globale C , le degré d'avancement étant alors α' . Nous avons donc:

$$(\text{LiAlH}_4) = (1 - \alpha') C; (\text{Li}^+) = (1 + \alpha') C; (\text{AlH}_4^-) = \alpha' C.$$

Fig. 1. Graphe ΔH_i vs. (k).Fig. 2. Graphe de la reconcentration de LiAlH_4 vs. l'enthalpie de dissolution de LiAlH_4 .

En prenant les mêmes états de références que dans le paragraphe précédent, nous pouvons déduire:

$$\Delta H_i = \alpha' \Delta H_i - \Delta H_{rec} \text{LiAlH}_4 + (1 - \alpha') \Delta H_{rec} \text{LiAlH}_4 + \alpha' \Delta H_{rec} \text{Li}^+ \quad (2)$$

$$C=0 \rightarrow C \qquad C=0 \rightarrow (1-\alpha')C \qquad C=0 \rightarrow (1+\alpha')C$$

Après calculs et lissage, les équations de la fonction enthalpique de reconcentration de LiAlH_4 et de l'enthalpie de dissolution de LiAlH_4 qui resterait à l'état moléculaire en solution sont obtenues respectivement égales à

$$\Delta H_{rec} \text{LiAlH}_4 = 0,387 \ln C - 0,238 C + 1,70$$

et à

$$\Delta H_{diss} \text{LiAlH}_4 = 0,387 \ln C - 0,238 C - 12,70 \text{ (Fig. 2)}$$

A partir de la nouvelle fonction de reconcentration de LiAlH_4 les valeurs de K_i et ΔH_i sont déterminées comme précédemment. Les résultats figurent dans le Tableau 26 et sont représentés par la Fig. 1b

$$\Delta H_i = 3,05 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$K_i = 0,11 \text{ mol l}^{-1}$$

en tenant compte de la relation $0 = \Delta G_{298}^0 + RT \ln K$, il vient:

$$\Delta S_i = 5,85 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

VÉRIFICATION DU MODÈLE PROPOSÉ POUR LA SOLUTION DE LiAlH_4 DANS LE THF

A partir des différentes valeurs obtenues précédemment (constante d'équilibre et variation d'enthalpie de la réaction d'ionisation de LiAlH_4 , fonctions enthalpiques de reconcentration des différentes espèces ioniques et moléculaire), nous pouvons, par le calcul, déterminer les courbes enthalpiques de dissolution de LiAlH_4 , tout d'abord, dans le THF, grâce à l'expression (1), ensuite dans le THF à concentration molaire en bromure de lithium, grâce à (2). Ces calculs montrent qu'on retrouve bien les résultats expérimentaux (Tableaux 3a, 3b) et vérifient à posteriori les solutions des équations. Si avec ces mêmes données nous pouvons déterminer, en fonction de la

TABLEAU 3a

RECALCUL DE LA COURBE DE DISSOLUTION DE LiAlH_4 DANS LE THF

(LiAlH_4) (mol l^{-1})	α	$\Delta H_{diss} \text{ recal.}$	$\Delta H_{diss} \text{ exp.}$
2,9 10^{-2}	0,82	-11,514	-11,515
4,32 10^{-2}	0,77	-11,589	-11,592
5,74 10^{-2}	0,72	-11,653	-11,653
7,13 10^{-2}	0,69	-11,705	-11,707
8,52 10^{-2}	0,66	-11,749	-11,747
1,125 10^{-1}	0,61	-11,816	-11,817
1,259 10^{-1}	0,47	-11,842	-11,846
0,5	0,37	-12,086	-12,340
1	0,28	-12,160	-12,420

TABLEAU 3b

RECALCUL DE LA COURBE DE DISSOLUTION DE LiAlH_4 DANS UNE SOLUTION MOLAIRE EN LiBr DANS LE THF

(LiAlH_4) (mol l ⁻¹)	$\alpha' \times 10^2$	$\Delta H_{\text{diss}} \text{ recal.}$	$\Delta H_{\text{diss}} \text{ exp.}$
$5 \cdot 10^{-2}$	9,86	-13,516	-13,515
$6 \cdot 10^{-2}$	9,86	-13,454	-13,453
$8 \cdot 10^{-2}$	9,84	-13,358	-13,356
0,1	9,82	-13,285	-13,282
0,15	9,78	-13,154	-13,150
0,2	9,74	-13,065	-13,060
0,3	9,66	-13,945	-12,938
0,4	9,58	-13,866	-12,859
0,5	9,50	-12,809	-12,802
0,7	9,36	-12,735	-12,727
1	9,15	-12,674	-12,666

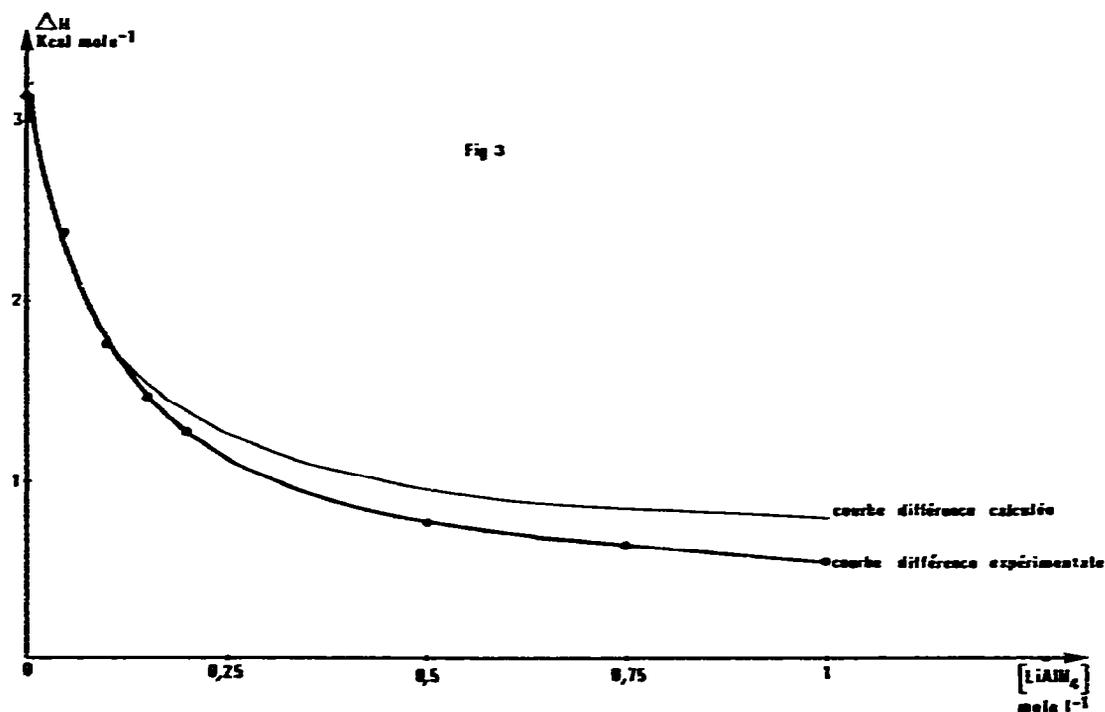


Fig. 3. Courbe différence calculée et courbe différence expérimentale.

concentration globale en alanate, la différence entre la courbe de dissolution de LiAlH_4 dans le THF et la courbe de dissolution de LiAlH_4 dans une solution molaire en LiBr dans le THF et la comparer ensuite avec la différence expérimentale, nous aurons une preuve de la validité du modèle proposé (Fig. 3).

TABLEAU 4

<i>(LiAlH₄) globale</i>	ΔH_2 <i>calc.</i>	ΔH_2 <i>exp.</i>
0,04	1,948	2,007
0,06	1,725	1,767
0,08	1,563	1,597
0,10	1,437	1,467
0,15	1,215	1,233
0,2	1,067	1,070
0,3	0,877	0,847
0,5	0,673	0,581
0,7	0,563	0,421
1,0	0,466	0,269

Comme dans le paragraphe précédent, nous allons supposer une transformation hypothétique:

état initial: identique à l'état final du paragraphe précédent.

état final: une mole de LiAlH₄ dans le THF seul à la concentration C, le coefficient de dissociation étant α .

Un calcul identique au précédent montre que pour une telle réaction:

$$\Delta H_2 = (\alpha - \alpha') \Delta H_i + (1 - \alpha) \Delta H_{dii} \text{LiAlH}_4 - (1 - \alpha') \Delta H_{dii} \text{LiAlH}_4 + \alpha \Delta H_{dii} \text{Li}^+ - \alpha' \Delta H_{dii} \text{Li}^+ \quad (3)$$

$$C=0 \rightarrow (1-\alpha)C \quad C=0 \rightarrow (1-\alpha')C$$

$$C=0 \rightarrow \alpha C \quad C=0 \rightarrow (1+\alpha')C$$

d'où le Tableau 4 comparatif des résultats expérimentaux et calculés.

Considérons maintenant la différence enthalpique entre la courbe de dissolution expérimentale de LiAlH₄ dans le THF, (état initial avec α comme coefficient de dissociation) et la courbe expérimentale de LiAlH₄ qui resterait à l'état moléculaire (état final). Pour une mole de LiAlH₄, la variation d'enthalpie de la réaction serait:

$$\Delta H_3 = \alpha \Delta H_i - \Delta H_{rec} \text{LiAlH}_4 + (1 - \alpha) \Delta H_{rec} \text{LiAlH}_4 + \alpha \Delta H_{rec} \text{Li}^+$$

$$C=0 \rightarrow \alpha C \quad C=0 \rightarrow (1-\alpha)C \quad C=0 \rightarrow \alpha C$$

Quand $C \rightarrow 0$, $\Delta H_3 \rightarrow \Delta H_i$ et $\alpha \rightarrow 1$, ce que nous pouvons vérifier sur la Fig. 2: ($\Delta H_i = 3,05 \text{ kcal mol}^{-1}$)

Les Tableaux 3a et 4 montrent que les écarts entre les courbes expérimentales et les courbes calculées vont croissant à partir d'une concentration de l'ordre de 0,3 mole par litre. On peut penser que ceci est dû au fait que la loi de dilution d'Oswald relative aux concentrations se révèle de moins en moins applicable au fur et à mesure que la concentration augmente. De plus, l'équilibre de dissociation doit s'écrire: $\text{LiAlH}_4 + 4 \text{ THF} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + 4 \text{ THF} + \text{AlH}_4^- + 2 \text{ THF}$ comme le montrent les expériences en cours.

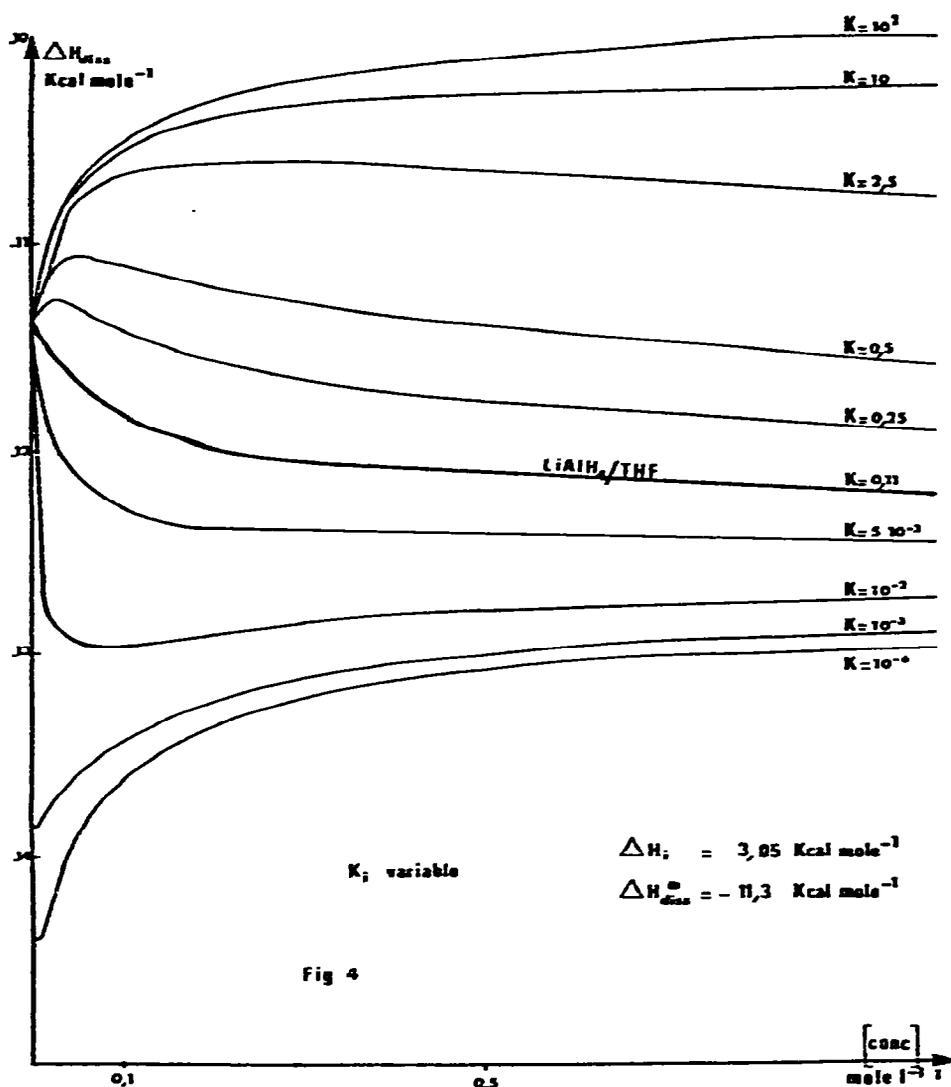


Fig. 4. Une famille de courbes de dissolution pour différentes valeurs de k .

DISCUSSION GÉNÉRALE

Validité de la méthode

Trois conditions essentielles doivent être réunies pour que cette méthode puisse être utilisée.

l'équilibre en solution doit être du type $AB \rightleftharpoons A + B$

cet équilibre doit être unique sur tout le domaine de concentration

si on ne peut avoir accès aux coefficients d'activité γ , il faut que le rapport $\gamma_A \gamma_B / \gamma_{AB}$ soit voisin de l'unité sur un certain domaine de concentration.

Application de la méthode

Connaissant les fonctions de reconcentration des différentes espèces ainsi que

l'enthalpie de dissolution à dilution infinie, on peut calculer, grâce à la relation (1) et aux valeurs expérimentales de dissolution, la constante K_i et la variation d'enthalpie ΔH_i de l'équilibre. Inversement, à partir des valeurs K_i et ΔH_i , il est possible de retracer la courbe expérimentale.

Par déplacement de l'équilibre, il est possible de déterminer les fonctions de reconcentrations des diverses espèces et les enthalpies de dissolution de l'espèce AB restant à l'état associé en solution. Par différence entre la courbe expérimentale et la courbe relative à l'espèce associée AB, il est possible de recalculer la constante K_i et l'enthalpie d'ionisation ΔH_i (relation (3)); l'application de cette méthode sera d'autant plus justifiée et précise que l'on pourra faire varier le coefficient de dissociation α dans de grandes limites.

Illustration et limites de la méthode

A partir des paramètres suivants d'un produit hypothétique AB qui se dissocie suivant $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

enthalpie d'ionisation $\Delta H_i = 3,05 \text{ kcal mol}^{-1}$

enthalpie de dissolution à dilution infinie $\Delta H_{diss}^\infty = -11,3 \text{ kcal mol}^{-1}$

fonctions enthalpiques de reconcentration

$$\Delta H_{rec} AB = 0,387 \ln C - 0,238 C + 1,70$$

$$C=0 \rightarrow C$$

$$\Delta H_{rec} A^+ = 0,29 \ln C - 0,123 C + 1,56$$

$$C=0 \rightarrow C$$

Il est possible de retracer une famille de courbes de dissolution pour différentes valeurs de K . Ceci nous permet (Fig. 4) de constater que pour des valeurs de $K > 10$ (produit fortement dissocié) ou $< 10^{-2}$ (produit fortement associé) nous avons des courbes $\Delta H_{diss} = f(C)$ d'aspect similaire avec un effet de dilution exothermique. Il est ainsi confirmé¹ que par calorimétrie, il n'est pas possible de savoir d'après l'allure d'une telle courbe si nous sommes en présence d'espèces moléculaires ou ioniques. Les courbes enthalpiques de dissolution de $LiBH_4$ de $LiBr$ dans le THF en fournissent des exemples.

Remarque. Les résultats de Ashby concernant $LiAlH_4$ dans le THF divergent très fortement des nôtres. Rappelons qu'il trouve $K = 0,69 \cdot 10^{-6}$ $\Delta H_i = -2,2$ kcal par mesure de la conductivité de solutions d'hydrure dans le THF. Notons que la réaction de dissociation donnée par ces auteurs est exothermique, ce qui paraît tout à fait impossible.

Nous ne pouvons, pour l'instant, émettre une hypothèse suffisamment fondée pour expliquer ces différences.

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.
- 3 P. Claudy, B. Bonnetot, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 23 (1978) 357.
- 4 E. C. Ashby, F. Dobbs et H. P. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2823.