

Received: October 10, 1975

BOMBES CALORIMETRIQUES EN ATMOSPHERE FLUORANTE

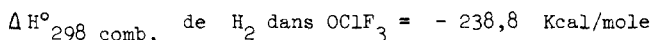
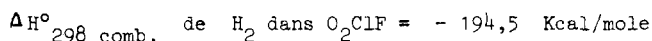
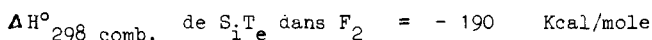
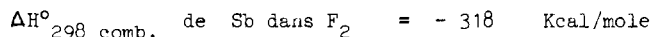
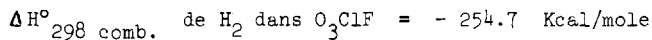
P. BARBERI, J. CARRE et P. RIGNY

C.E.N./SACLAY B.P. n° 2 91190 GIF-sur-YVETTE  
I.N.S.A. VILLEURBANNE (69)

RESUME

Différents types de bombes calorimétriques utilisant le fluor ou les dérivés fluorés comme comburant sont décrits tant pour les réactions gaz/gaz, solide ou liquide/gaz que liquide/liquide.

L'enthalpie de combustion de certains composés a été mesurée :



ABSTRACT

Several calorimetric bombs models using fluorine gas or other volatils fluorinated compounds are described for gas/gas, liquide/gas and liquide/liquide reactions.

Five experiments and results are given.

## I. INTRODUCTION

La calorimétrie de combustion a été mise au point par BERTHELOT et ses collaborateurs dans les deux dernières décades du 19<sup>ème</sup> siècle. La plupart des études de combustion effectuées jusqu'à ce jour ont été faites sous oxygène ; le fluor (ou les dérivés fluorés gazeux) n'a été que très peu utilisé comme gaz comburant. Pourtant l'idée d'utiliser le fluor n'est pas récente: en 1926 Von WARTENBERG et ses collaborateurs [1] mesuraient la chaleur de formation du fluorure d'hydrogène par synthèse directe dans un calorimètre. Mais, peut-être à cause des difficultés technologiques dues à l'agressivité du fluor, cette technique s'est relativement peu développée. Toutefois, un certain nombre d'études ont été faites, ce qui a nécessité la réalisation de bombes calorimétriques utilisant le fluor ou ses dérivés gazeux.

Les bombes à simple compartiment (qui sont souvent commercialisées) sont utilisées lorsqu'il y a aucune réaction spontanée entre combustible et comburant fluorant. Un dispositif d'amorçage est alors nécessaire (étincelle, fil chauffant, etc...) ARMSTRONG et ses collaborateurs [2-3] ont ainsi utilisé une bombe à simple compartiment pour faire brûler des mélanges frittés composés de téflon et de l'élément à étudier. KYBETT et MARGRAVE [4] ont étudié des produits réactifs dans le fluor à l'aide d'une bombe à simple compartiment en enfermant leurs échantillons dans des capsules scellées par des feuilles métalliques combustibles. GROSS et WAYMANN [5] effectuant des combustions sous faible pression de fluor, sans production de fluorure d'hydrogène, ont utilisé une bombe à double compartiment en verre. Dans la bombe utilisée par IVANOV et TRUBAHOV [6], la séparation entre les deux compartiments est assurée par une feuille métallique aisément transperçable. SCHRODER et SIEBEN [7] ont enfermé leur échantillon dans un petit récipient placé dans une bombe à simple compartiment, l'ouverture de ce compartiment étant assurée par la détente d'un ressort. Mais la technologie des bombes de combustion à double compartiment a surtout été développée par HUBBARD et ses collaborateurs à l'Argonne National Laboratory [8-9], en particulier "les bombes rotatives". La communication entre les deux compartiments est faite au moyen d'une vanne. La pression de chargement en fluor est élevée, puisque la pression finale peut atteindre 30 atmosphères.

Aucun de ces appareils ne convenant aux réactions que nous devons étudier, nous avons dû réaliser et mettre au point différents modèles de bombes spécialement pour nos expériences.

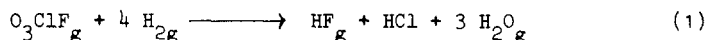
## II. REALISATION DE DIVERS TYPES DE BOMBES CALORIMETRIQUES

### II.1. Bombes à un seul compartiment

#### (a) Etude de réaction gaz-gaz

C'est le cas des combustions de l'hydrogène dans le fluorure de perchloreyle  $\text{ClO}_3\text{F}$  [10]. Une activation par effluve électrique est nécessaire pour amorcer la réaction dans le mélange gazeux et une bombe à simple compartiment telle que celle mise au point par CATON et BARBERI [11] peut être utilisée pour ce genre de manipulations (fig.1). C'est un volume en monel sur lequel est adapté un prolongateur comprenant le tube d'introduction des réactifs, un dispositif d'allumage (étincelle HF basse énergie) et une résistance d'étalonnage (thermocoax). Plusieurs dispositifs thermostatiques ont été employés afin d'obtenir une meilleure intégration de l'effet calorifique tels les thermostats à huile à double enceinte chauffante et agitation mécanique ou plus simplement les enceintes isothermes à air dont la gamme de température est plus étendue (possibilité d'effectuer des réactions jusqu'à 200°C éventuellement). Si le premier type permet d'obtenir un meilleur signal calorimétrique par contre les inconvénients liés à l'emploi d'un liquide (eau ou huile) limitent beaucoup leur utilisation.

L'enthalpie de combustion ainsi obtenue (selon la réaction 1) est de - 254,7 Kcal/mole de  $\text{ClO}_3\text{F}$ , ce qui entraîne une enthalpie de formation ( $\Delta H^\circ_{298}$ ) égale à - 5,5 Kcal/mole ou 23,2 KJ/mole [12-13-14].



La réaction  $\text{COF}_2 + \text{HBr}$  a également été étudiée en vue de déterminer les produits formés selon les concentrations initiales des différents réactifs. La bombe est alors reliée à des systèmes d'analyse de gaz par microsublimation, microdésorption et spectrographie I.R.

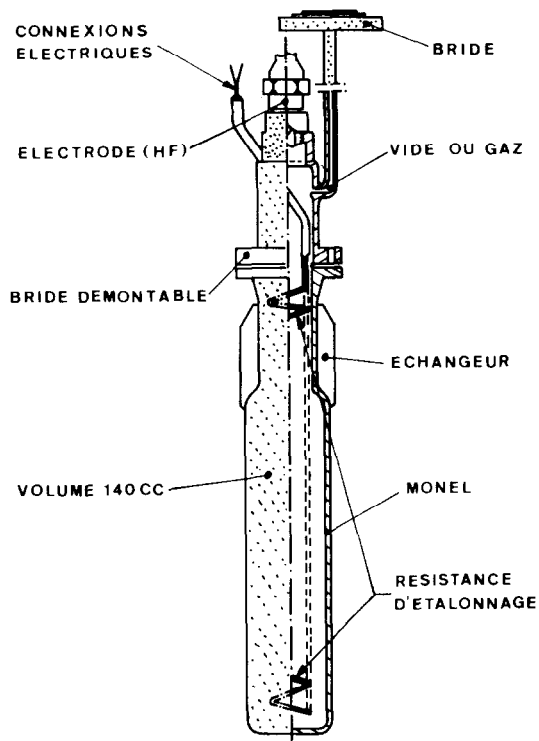
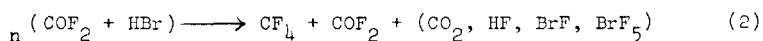


Figure 1



(b) Etude de réaction liquide-liquide et liquide/gaz

C'est le cas des réactions entre le brome liquide et le trifluorure de brome  $\text{BrF}_3$  ou le pentafluorure  $\text{BrF}_5$ . La bombe à un seul compartiment est surmontée de deux burettes graduées en Kel-F soigneusement calorifugées dont la température est la même que celle de la bombe (fig.2). Il est possible par additions successives de l'un ou l'autre des réactifs de suivre l'évolution des différents constituants de la phase interne par analyse.

Pour les réactions sous pression il est nécessaire de pressuriser les burettes avec un gaz neutre obligatoirement.

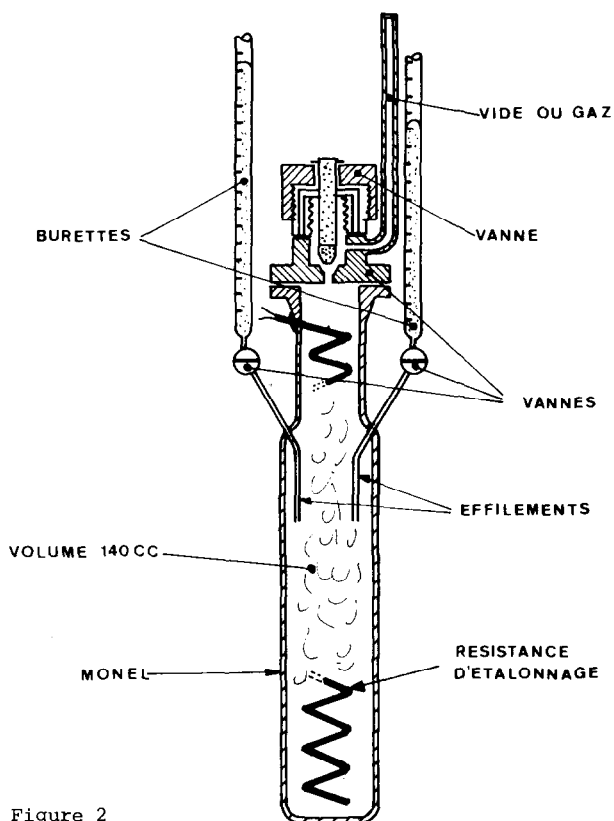
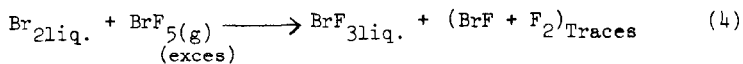
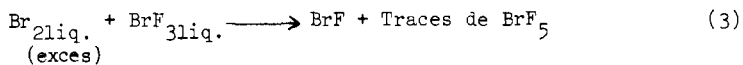


Figure 2

Les réactions observées ont été (3) et (4)



## II.2. Bombes à double compartiment démontables

Les bombes à double compartiment sont démontables lorsqu'elles sont prévues pour l'étude de combustion, dans le fluor, de solides ou de liquides. En effet, l'introduction de l'échantillon rend souvent indispensable le démontage de l'ensemble pour le chargement.

(a) Bombe "moyenne pression"

Cette bombe nous a servis pour nos premiers essais de combustion solide/gaz [157].

Les deux compartiments sont superposés pour des facilités de construction et pour avoir un ensemble plus compact. Cette bombe est réalisée en Monel, les joints et clapets de fermeture étant en AG 5 ou cuivre. Les soufflets des vannes montées sur cette bombe limitent la pression de chargement en fluor à 10 bars. Une résistance électrique d'étalonnage de type thermocoax est placée dans le compartiment de combustion (fig. 3). Les nacelles employées sont réalisées en Monel pour éviter une trop grande corrosion par le fluor lors des essais de combustion. Un dispositif d'amorçage électrique de la réaction (fil chauffant ou étincelle HF) a été utilisé dans la plupart des réactions étudiées. Des contrôles et des essais à blanc ont été faits tant sur les nacelles que sur le dispositif d'amorçage pour évaluer les effets thermiques parasites. Le thermostat est constitué d'un grand volume d'eau dans lequel la bombe et ses accessoires sont immergés (suspendus).

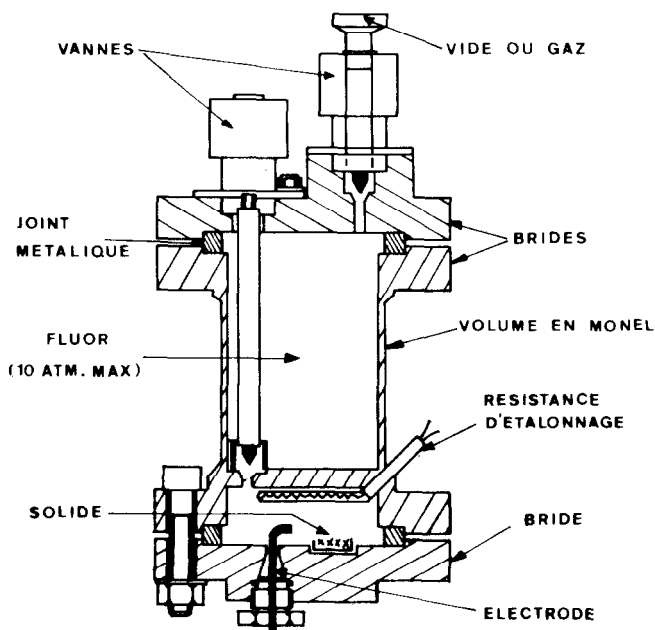
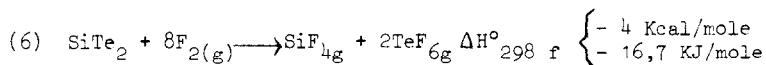
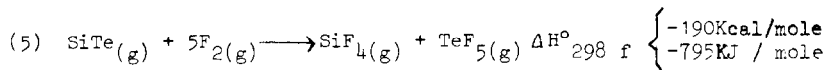


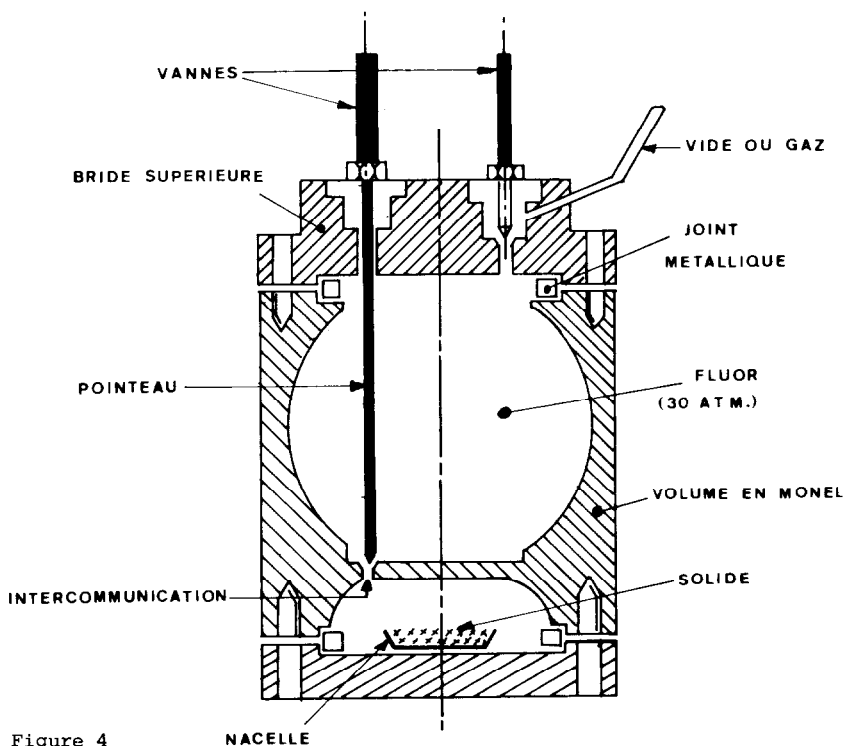
Figure 3

L'élément de détection de variation de température est ici une thermistance plongeant dans le bain calorimétrique entourant la bombe. Cette bombe a été utilisée, en particulier, pour la détermination des enthalpies de formation du mono et du ditellurure de silicium [16-17], selon les réactions :



### (b) Bombe "haute pression"

Il est rapidement apparu que d'une part la quantité de fluor emmagasinée dans la bombe était faible et, que d'autre part, il était indispensable de pouvoir travailler sous pression plus élevée de fluor afin que la combustion de certains composés et éléments soit complète (également pour éviter des réactions secondaires ; en particulier lorsque l'échantillon étudié contient du carbone).



Il a été nécessaire alors de réaliser une bombe à double compartiment en Monel de plus grandes dimensions qui a été testée avec succès à une pression supérieure à 40 atmosphères. (fig.4).

La résistance d'étalonnage électrique est sertie dans le fond démontable. La mesure de variation de température est toujours effectuée au moyen d'une thermistance dans le liquide calorimétrique entourant la bombe subissant une agitation intense afin d'obtenir un mélange bien homogène thermiquement.

Cette bombe a été utilisée en particulier pour des études de combustion de l'antimoine dans le fluor (sous une pression supérieure à 15 bars) [19]. Sa chaleur de combustion est de - 318 Kcal/mole de  $SbF_5$  formé, ce qui entraîne une enthalpie de formation de - 319,5 Kcal/mole pour le pentafluorure d'antimoine liquide, selon la réaction (7) :



### II.3. Bombe à double compartiment non démontables :

Ces bombes ne sont utilisées que lorsque les deux réactifs sont gazeux (fig. 5) Elles comportent généralement un système d'amorçage de la réaction par étincelle HF.

#### (a) Etude de réactions gaz-gaz

La bombe utilisée est réalisée en alliage de nickel. La résistance d'étalonnage est toujours placée dans la bombe. Par contre l'élément de détection de variation de température est constitué par un fil de nickel isolé enroulé sur toute la surface de la bombe, qui devient ainsi une bombe "thermométrique", ce qui supprime le bain calorimétrique. Cette bombe a été utilisée pour l'étude de combustion de l'hydrogène dans le trifluorure de chlorosyle [14] et le fluorure de chloryle  $O_2ClF$  [18], selon les réactions (8) et (9) :



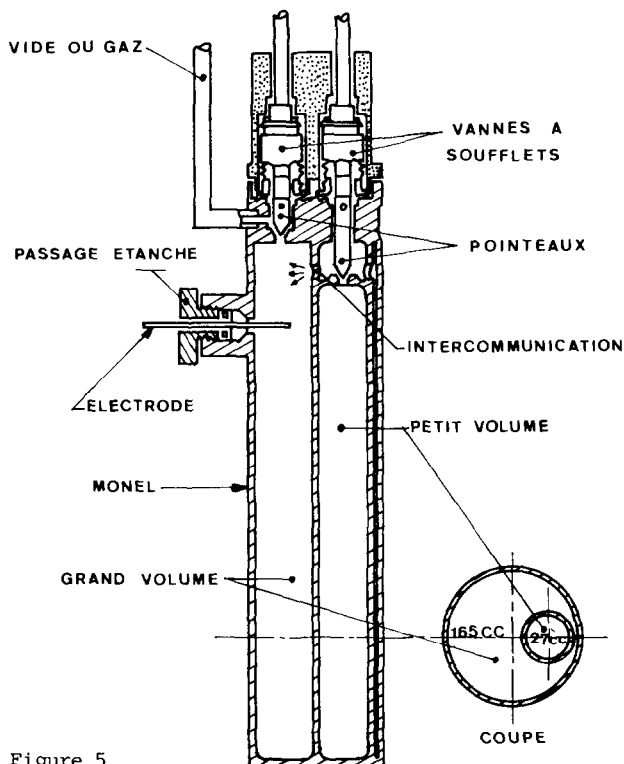
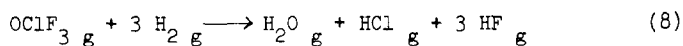
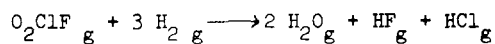


Figure 5



$$\Delta H^\circ_{\text{comb}} \begin{cases} - 238,8 \text{ Kcal/mole} \\ - 999 \text{ KJ/mole} \end{cases}$$

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ f}} \begin{cases} - 35,4_5 \text{ Kcal/mole} \\ - 148,3 \text{ KJ/mole} \end{cases}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{comb}} \begin{cases} - 194,5 \text{ Kcal/mole} \\ - 813,9 \text{ KJ/mole} \end{cases}$$

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ f}} \begin{cases} - 7,8 \text{ Kcal/mole} \\ - 32,6 \text{ KJ/mole} \end{cases}$$

(b) Etude de chaleurs de mélange de gaz

La formation, lors de la combustion de l'hydrogène dans les composés oxychlorofluorés, de fluorure d'hydrogène, d'eau et de chlorure d'hydrogène nous a obligés à étudier le mélange de ces différents gaz. Pour ceci, la bombe précédemment utilisée pour l'étude des réactions  $H_2/ClOF_3$  a été employée avec toutefois une modification du système détecteur permettant la mesure des petits effets calorifiques (fig.6). En effet si les réactions de combustion dégagent quelques centaines de calories par prise d'essai, les interactions de gaz entre eux ou avec la paroi intérieure (corrosion, adsorption...) ne mettent en jeu que quelques calories tout au plus donc difficilement détectables dans conditions normales de mesure mais indispensables à connaître pour effectuer les corrections sur les enthalpies de combustion.

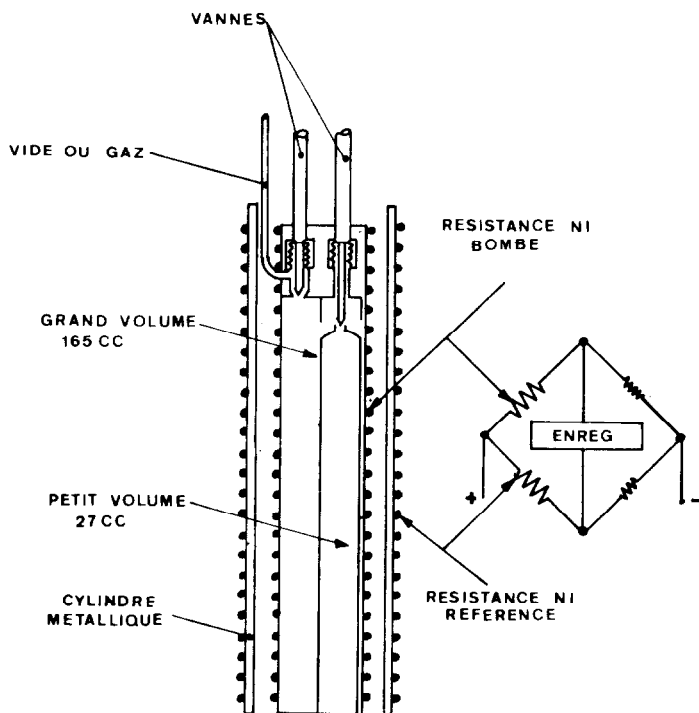


Figure 6

Un cylindre de monel de poids sensiblement égal à celui de la bombe est placé concentriquement à celle-ci. Une résistance de nickel d'une valeur égale à celle bobinée sur la bombe est enroulée dessus. Ces deux résistances sont connectées en pont. Les chaleurs de mélange des halogénures d'hydrogène avec l'eau ont été étudiées afin d'exploiter les résultats des combustions de l'hydrogène dans les composés oxychlorofluorés. ( $\text{ClO}_2\text{F}$ ,  $\text{ClO}_3\text{F}$ ,  $\text{ClOF}_3$ ) [13].

### RESULTATS

Température exp. nature	101°C	135°C	176°C
	cal/mole		
Détente $\text{H}_2\text{O}$	-50 à -100	idem	idem
Détente XH	+ 1000	+ 1000	+ 1000
Mélange HF/HCl	nulle à ± 50	idem	idem
Détente $\text{HX}/\text{H}_2\text{O}$	990	920	940
Mélange $\text{XH}/\text{H}_2\text{O}$	nulle à ± 50	idem	idem

### III. ETALONNAGES

En calorimétrie de combustion dans l'oxygène, les étalonnages sont effectués par combustion de l'acide benzoïque. Il n'existe aucun étalon en calorimétrie de combustion dans le fluor bien que HUBBARD [20] ait suggéré l'emploi du magnésium.

Nous avons préféré l'étalonnage électrique car il peut être effectué "in situ" avant et après chaque combustion.

## IV. CONCLUSIONS

IV.1. Utilisation du fluor comme comburant

La calorimétrie de combustion dans le fluor présente certains nombres d'avantages par rapport à la calorimétrie de combustion dans l'oxygène.

- Les produits de combustion sont souvent mieux définis et sont la plupart du temps gazeux, ce qui en facilite l'analyse.
- Certaines combustions ne peuvent s'effectuer que dans le fluor.
- Cette technique est la seule manière d'obtenir une mesure directe des enthalpies de formation des fluorures.

Par contre, elle présente aussi des inconvénients :

- Il faut tenir compte calorimétriquement (par des tirs à blanc) des réactions parasites\* (parois de la bombe, téflon des joints).
- Les enthalpies de formation des fluorures étant en général très grandes, les chaleurs de combustion des composés dans le fluor sont très grandes, ce qui augmente l'importance de l'erreur sur l'enthalpie de formation du composé par rapport à l'erreur relative commise sur la mesure de la chaleur de combustion.

IV.2. Les dérivés du fluor comme comburant

L'utilisation des dérivés du fluor comme comburants est possible pour déterminer l'enthalpie de formation d'un composé pour lequel la réaction avec le fluor ne donne pas satisfaction. Deux cas se présentent :

- Le composé étudié est particulièrement inerte et un comburant plus réactif que le fluor est alors nécessaire
- La combustion dans le fluor conduit à un fluorure de degré d'oxydation trop élevée et un oxydant plus doux que le fluor est alors employé (HF par exemple).

---

\* Il en existe également avec l'oxygène.

La possibilité de choix entre divers réactifs de réactivité variable est le plus grand avantage de cette technique.

Par contre, si l'on veut utiliser ces composés fluorants comme comburants, il est nécessaire de bien connaître leur enthalpie de formation, ce qui n'est pas toujours le cas.

Parmi les fluorants plus doux que le fluor, on peut citer  $O_3ClF$ , composé fréquemment utilisé pour les fluorations ménagées de composés organiques. Par contre, les composés  $ClF_3$  ( $\Delta H^\circ_{298 f} = -38,2$  Kcal/mole) et surtout  $OClF_3$  ( $\Delta H^\circ_{298 f} = -35,4$  Kcal/mole) sont très fluorants, beaucoup plus que le fluor même et leur enthalpie de formation est relativement bien connue.

### Remerciements

Nous tenons à remercier Monsieur PLURIEN, Chef du Département de Génie Isotopique et Monsieur le Professeur BOUSQUET du Laboratoire de Chimie Minérale de l'INSA de nous avoir permis d'effectuer ce travail dans les laboratoires du Commissariat à l'Energie Atomique (CEN/SACLAY) et ceux de l'Institut National des Sciences Appliquées de VILLEURBANNE.

### BIBLIOGRAPHIE

- 1 H.von Wartenberg et O. Fitzner Z.Anorg.Chem. (1926) 151 p. 313
- 2 E.S. Domalski et G.T. Armstrong J. Res. NB S (1965) 69 A n° 2 p.137
- 3 K.L. Churney et G.T. Armstrong J. Res. NB S (1969) 73 A n° 3 p.281
- 4 BD Kybett et J.L. Margrave Rev. Scient. Insti. (1966) 37 p. 675
- 5 P. Gross C. Hyman et D.L. Levi Trans. Faraday Soc. (1957) 53 p.1285
- 6 M.I. Ivanov et B.A. Trubahow Z. (1959) 33 p. 224
- 7 J. Schröder et F.J. Sieben Chem. Ber (1970) 103 p. 106
- 8 R.L. Nuttal, S. Wise et W.N. Hubbard Rev. Sci. Inst. (1961)32  
p. 190
- 9 J.L. Settle, E. Greenberg et W.N. Hubbard - Rev. Sci. Insti. (1967)  
38 p. 1805
- 10 P. BARBERI Note CEA n° 1622 N 1973
- 11 J. CATON et P. BARBERI Note CEA n° 1061
- 12 P. BARBERI, J. CATON, J. GUILLIN et O. HARTMANSHENN - Rapport  
CEA R 3761 1969

- 13 P. BARBERI B.I.S.T n° 180 - avril 1973
- 14 P. BARBERI Thèse Marseille 1974
- 15 J. BOUSQUET, J. CARRE, P. CLAUDY, J. ETIENNE, P. PROVENCAL,  
et P. BARBERI J. Chim. Physique (1972) n° 6 p. 1065
- 16 J. BOUSQUET, J. CARRE, P. CLAUDY, P. PROVENCAL et J. THOUCY  
J. Chim. Physique (1973) n° 11 p. 1579
- 17 J. BOUSQUET, J. CARRE et P. PROVENCAL - J. Chem. Physique 71  
6 - 854 1974
- 18 P. BARBERI et J. CARRE Note CEA n° 1621
- 19 J. BOUSQUET, J. CARRE et M. KOLMANNBERGER et P. BARBERI J. Chim.  
Physique à paraître
- 20 W.N. HUBBARD Experimental thermochemistry vol II Interscience  
1962 p. 123