

Received: November 27, 1977

MISE AU POINT D'UN CALORIMETRE DE REACTION EN MILIEU FLUORHYDRIQUE -  
ENTHALPIES DE DISSOLUTION DE KF DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES DE HF

P. GERMAIN, G. PERACHON, J. THOUREY

Laboratoire de Physico-chimie minérale associé au C.N.R.S. N° 116  
Laboratoire de Thermochimie minérale de l'I.N.S.A.,  
20, avenue Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE (FRANCE)

ABSTRACT

A calorimeter designed for studies of reactions in hydrofluoric acid has been constructed. Enthalpies of dissolution of KF in aqueous solutions of HF (from 1,05 N to 28,3 N) have been measured.

RESUME

Un calorimètre original permettant d'étudier les réactions dans HF a été mis au point. Les enthalpies de dissolution du fluorure de potassium dans les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique ont été mesurées pour un grand domaine de concentration en acide.

I - INTRODUCTION

Des travaux antérieurs [1] nous ont montré que les enthalpies de dissolution des chlorures, bromures et iodures de potassium dans les acides halogénés correspondants varient de façon très importante avec la concentration de l'acide. Afin de compléter cette étude nous avons déterminé les enthalpies de dissolution du fluorure de potassium dans l'acide fluorhydrique à différentes concentrations en acide.

L'agressivité du milieu réactionnel ne permet pas l'emploi des appareillages généralement utilisés et nécessite la mise au point d'un matériel plus adapté.

## II - APPAREILLAGE

1) Calorimètre

L'ensemble calorimétrique fonctionne selon le principe du calorimètre isopéribolique mis au point par S. SUNNER et I. WADSÖ [2].

Le calorimètre est constitué d'un bain thermorégulé, d'un vase calorimétrique plongeant dans ce bain et isolant la cellule de mesure du milieu extérieur. La température du bain est maintenue constante grâce d'une part à un régulateur électronique à action proportionnelle, intégrale et dérivée commandant la source chaude et, d'autre part à une source froide dont la température est elle-même régulée. Le vase calorimétrique plongeant dans ce bain est parfaitement poli de façon à limiter les échanges thermiques par rayonnement.

La mesure de l'effet thermique se fait grâce à une thermistance de 2000 ohms placée dans la cellule et qui constitue une des branches d'un pont de Wheatstone dont le déséquilibre est enregistré et amplifié.

Le calibrage est effectué par effet JOULE, une minuterie électronique commandant une alimentation à intensité constante permet d'envoyer un courant parfaitement connu dans une résistance de 50 ohms en manganin placée dans la cellule de réaction. La minuterie permet d'obtenir des durées de 1 à 1000 secondes au  $1/1000$  de seconde.

2) Enceinte réactionnelle

La cellule de réaction doit répondre de façon impérative à deux critères : résistance à la corrosion fluorhydrique et faible inertie thermique afin que l'ensemble calorimétrique reste isopéribolique.

Nous avons tout d'abord réalisé une cellule en Monel, matériau semblant répondre à ces exigences. Des essais ont montré que le monel n'est pas utilisable dans nos conditions d'expérience. En effet, même après passivation, une attaque se produit en présence des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique, le dégagement de chaleur qui en résulte est trop important pour qu'il puisse être assimilé aux fuites thermiques.

Ce matériau ne semble utilisable que dans le cas d'un calorimètre différentiel, les effets thermiques dus à l'attaque des cellules se compensant. Le matériau choisi est le poly-tétra-fluoroéthylène (P.T.F.E.) car il offre la plus grande inertie vis-à-vis de l'acide fluorhydrique.

Afin de ne pas nuire aux échanges thermiques, nous avons réalisé une cellule de la plus faible épaisseur possible. Cette cellule d'un volume utile de  $60 \text{ cm}^3$  (figure 1) est constituée de deux parties :

- un corps cylindrique (C) muni d'une tige centrale (T) en P.T.F.E. située au fond de la cellule.
- un couvercle vissable (CV) permettant de fixer la cellule dans le vase calorimétrique grâce à une bague filetée (B).

L'étanchéité entre la cellule et le vase calorimétrique est assurée par un joint torique ( $J_1$ ) en "viton". Ce couvercle possède en outre deux puits (P) vissés (réalisés en P.T.F.E.), l'un contenant la thermistance, l'autre la résistance de calibration. L'étanchéité est réalisée par des joints toriques ( $J_2$ ) en "viton".

L'agitateur (A) passe par l'alésage central du couvercle assurant la fermeture de la cellule.

Le réactif liquide est placé dans la cellule, l'autre réactif se trouvant dans une ampoule (N) fixée au bas de l'agitateur.

Cette ampoule (figure 2) en P.T.F.E. est constituée d'un corps cylindrique muni d'ailettes dans lequel coulisse un double piston.

La réaction est effectuée par l'abaissement de l'agitateur qui provoque l'enfoncement du piston.

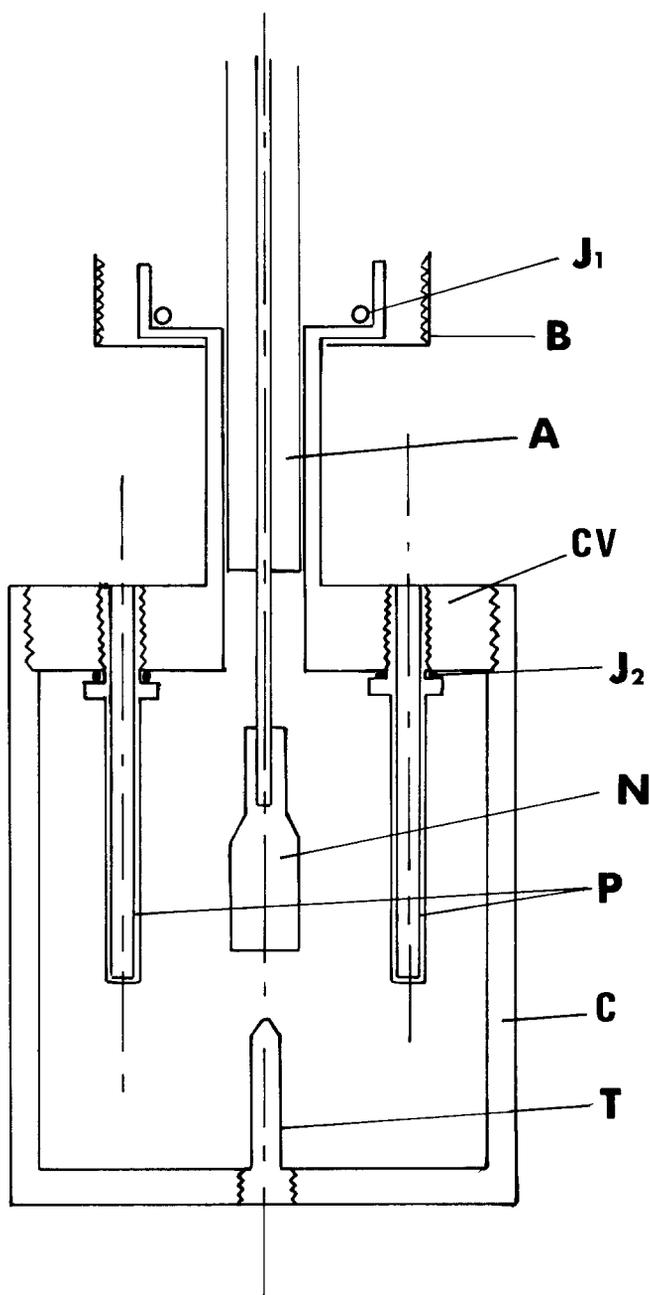
Afin d'assurer une étanchéité parfaite, l'ampoule est recouverte d'une couche de paraffine non attaquée par HF

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

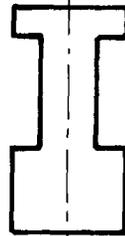
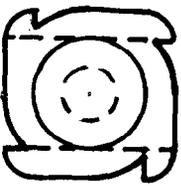
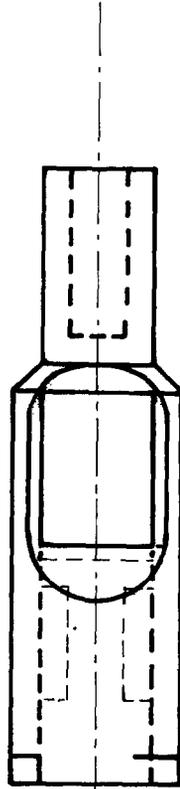
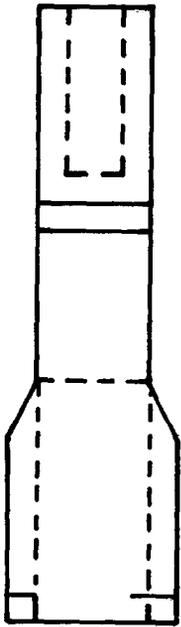
#### 1) Réactifs

Nous avons utilisé de l'acide fluorhydrique à 50 % en poids (Carlo -- Erba). Le fluorure de potassium est un produit Prolabo pour analyse. Ce dernier est séché sous vide primaire, d'abord à température ambiante puis jusqu'à  $150^\circ\text{C}$  pendant 36 heures. Sa pureté est contrôlée par dosage des éléments et diffraction de rayon X.

Lorsqu'il est sec le produit est manipulé en boîte à gants sous atmosphère d'argon parfaitement sec.



**Fig 1** CELLULE DE DISSOLUTION



**Fig 2**      **AMPOULE**      **(N)**

2) Mesures

Toutes les dissolutions ont été réalisées à 25°C. La quantité de KF dissoute est d'environ  $10^{-2}$  mole par litre de solution. Pour chaque concentration en acide, nous avons effectué 8 à 10 dissolutions.

La valeur moyenne obtenue pour chaque concentration en acide est donnée dans le tableau (1).

L'ensemble de ces résultats est reporté sur la figure 3. Cette dernière donne la variation d'enthalpie de dissolution de KF en fonction de la concentration en acide fluorhydrique.

Tableau 1

Système	Concentration en sel mole/litre $\times 10^2$	$\Delta H_{298}^\circ$ cal/mole de sel
KF/H <sub>2</sub> O	4,8	- 4114 $\pm$ 46
KF/HF(1,05N)/H <sub>2</sub> O	1,7	- 2758 $\pm$ 148
KF/HF(2,6 N)/H <sub>2</sub> O	2,4	- 2979 $\pm$ 98
KF/HF(5,6 N)/H <sub>2</sub> O	3,2	- 4193 $\pm$ 138
KF/HF(9,04N)/H <sub>2</sub> O	2,4	- 5487 $\pm$ 117
KF/HF(12,16N)/H <sub>2</sub> O	1,3	- 6712 $\pm$ 413
KF/HF(15,9N)/H <sub>2</sub> O	0,90	- 8237 $\pm$ 739
KF/HF(20N)/H <sub>2</sub> O	0,97	- 9776 $\pm$ 583
KF/HF(28,3N)/H <sub>2</sub> O	0,65	-12805 $\pm$ 90

Nous constatons que l'enthalpie de dissolution de KF reste toujours exothermique et qu'elle passe par un maximum pour une concentration de 1 mole par litre en acide fluorhydrique. Au-delà de cette concentration, l'enthalpie de dissolution varie de façon linéaire avec la concentration en HF.

Un tel maximum a déjà été observé lors des dissolutions de KCl dans l'acide chlorhydrique par JOLY [1]. Il est à noter qu'un tel comportement est différent de celui observé pour les autres systèmes MX/HX/H<sub>2</sub>O (x = Cl, Br I M = Li Na K).

Tous ces systèmes tendent en effet pour une dissolution athermique lorsque la concentration en acide halogéné augmente.

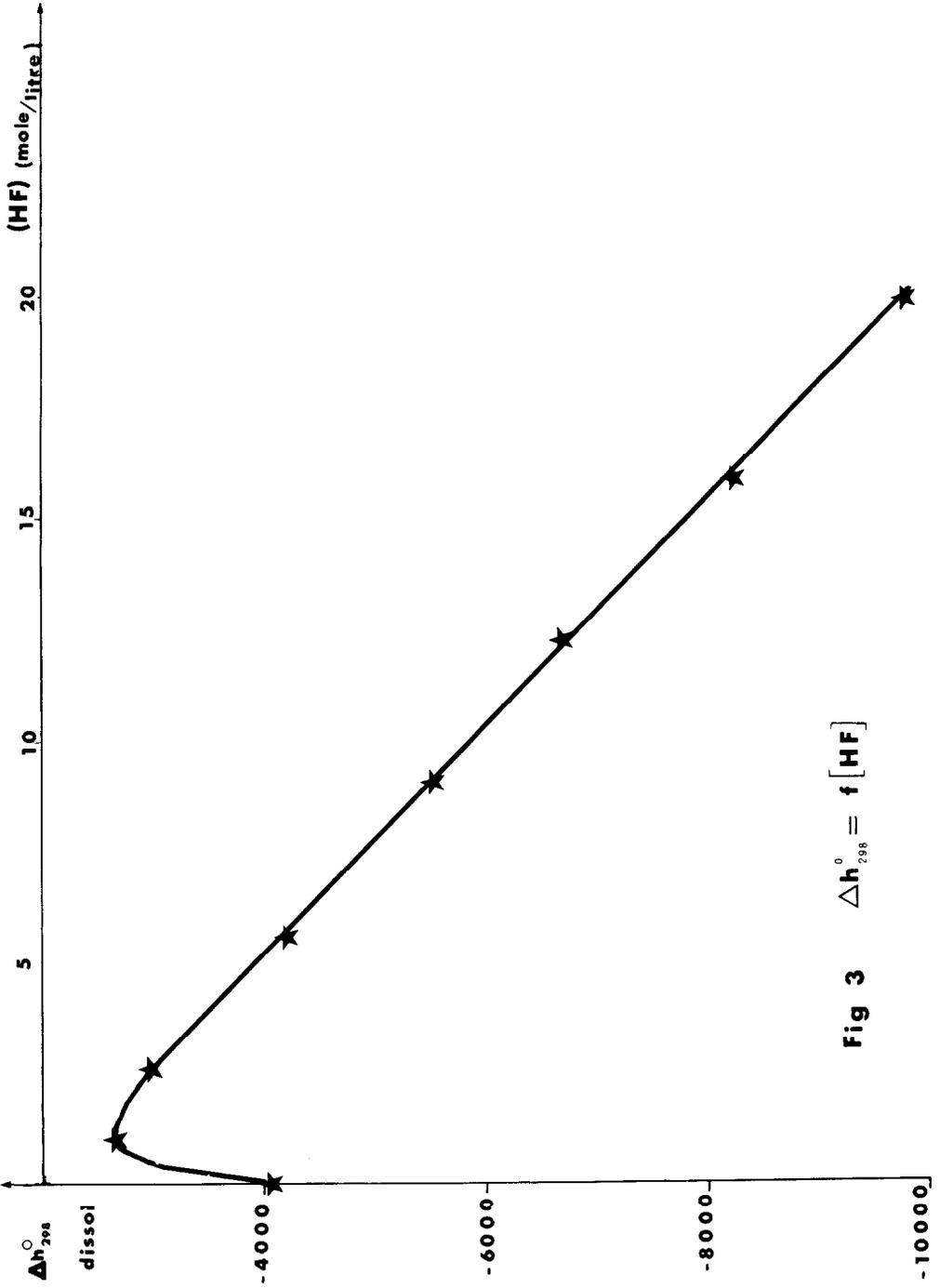


Fig 3  $\Delta h_{298}^{\circ} = f[\text{HF}]$

## IV - CONCLUSION

Le système KF/HF/H<sub>2</sub>O a un comportement différent des autres systèmes MX/HX/H<sub>2</sub>O. D'autres techniques expérimentales (volumes molaires apparents, RMN) doivent nous apporter des renseignements, permettant de donner la structure de telles solutions. La valeur de l'enthalpie de dissolution de KF dans l'eau est en accord avec celles de la littérature [3]. Nous retiendrons que l'enthalpie de dissolution de KF dans HF varie de façon très importante avec la concentration en acide.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.D. JOLY Thèse - Lyon (1974) n° 263
- 2 S. SUNNER et I. WADSÖ, Acta Chem. Scand. 13 (1969) 97
- 3 F.D. ROSSINI, D.D. WAGMAN, W.H. EVANS, S. LEVINE et I. JAFFE  
Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties NBS  
circular 500 (1952)