

Received: December 5, 1979

ENTHALPIE DE DISSOLUTION A 298 K DES FLUORURES DE POTASSIUM ET DE CESIUM
DANS L'ACIDE FLUORHYDRIQUE ET LE FLUORURE D'HYDROGENE

J. THOUREY, G. PERACHON et P. GERMAIN

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale associé au C.N.R.S. N° 116
Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'Institut National des Sciences
Appliquées de Lyon, 20 avenue Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE CEDEX,
(FRANCE).

SUMMARY

A calorimetric cell designed for studies of reaction in anhydrous hydrogen fluoride has been constructed. Enthalpies of solution of KF and CsF in aqueous solution of HF (from 0 to 100 % HF) have been measured.

RESUME

Une cellule calorimétrique étanche permettant d'étudier les réaction dans le fluorure d'hydrogène liquide à 298 K a été mise au point. Les enthalpies de dissolution de KF et CsF pour différentes concentrations en HF et dans le fluorure d'hydrogène pur ont été mesurées.

INTRODUCTION

Lors d'un travail antérieur [1][2], nous avons déterminé les enthalpies de dissolution de fluorures alcalins dans les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique jusqu'à une concentration de 28 moles de HF par litre. Il semblait donc intéressant d'effectuer ces mesures pour des concentrations supérieures en HF et pour le fluorure d'hydrogène pur.

APPAREILLAGE

1°) Concentrations inférieures à 28 M/l en HF

Les enthalpies de dissolution de KF et CsF dans les solutions aqueuses de HF de concentration inférieure à 28 moles par litre ont été déterminées grâce au calorimètre LKB 8700 décrit par SUNNER et WADSÖ [3] muni de la cellule en PTFE que nous avons mise au point [1]

2°) Concentrations supérieures à 28 M/l en HF

Pour les solutions plus concentrées et pour le fluorure d'hydrogène pur, cette cellule n'est plus utilisable car la pression de vapeur de HF devient importante (environ 1,3 bar à 25°C).

Il s'est donc avéré nécessaire de construire une cellule de réaction d'un type totalement nouveau. Elle doit en effet être parfaitement étanche, pouvoir être remplie sans qu'il y ait détachement de la solution, permettre l'agitation et l'ouverture de la nacelle contenant le produit à dissoudre.

a) Calorimétrie

Il s'agit d'un calorimètre isopéribolique entièrement réalisé au laboratoire. La température du bain est maintenue constante au 1/100 de degré grâce d'une part à un régulateur à action proportionnelle commandant la source chaude et d'autre part à une source froide dont la température est elle-même régulée.

b) Cellule de réaction

Cette cellule d'une capacité de 100 cm³ est représentée figure (1). Elle a été réalisée en polyfluorure de vinylidène (Foraflon^{*}). Ce matériau est en effet d'un usinage facile et présente l'avantage de pouvoir être collé ou soudé.

Le fond est muni de deux vannes "Viennot" type CEA permettant d'effectuer le vide et le remplissage de la cellule.

Au centre de cette face inférieure se trouve également un pic (T) destiné à l'ouverture de la nacelle (N) contenant le produit à dissoudre.

* Foraflon est une marque déposée PCUK

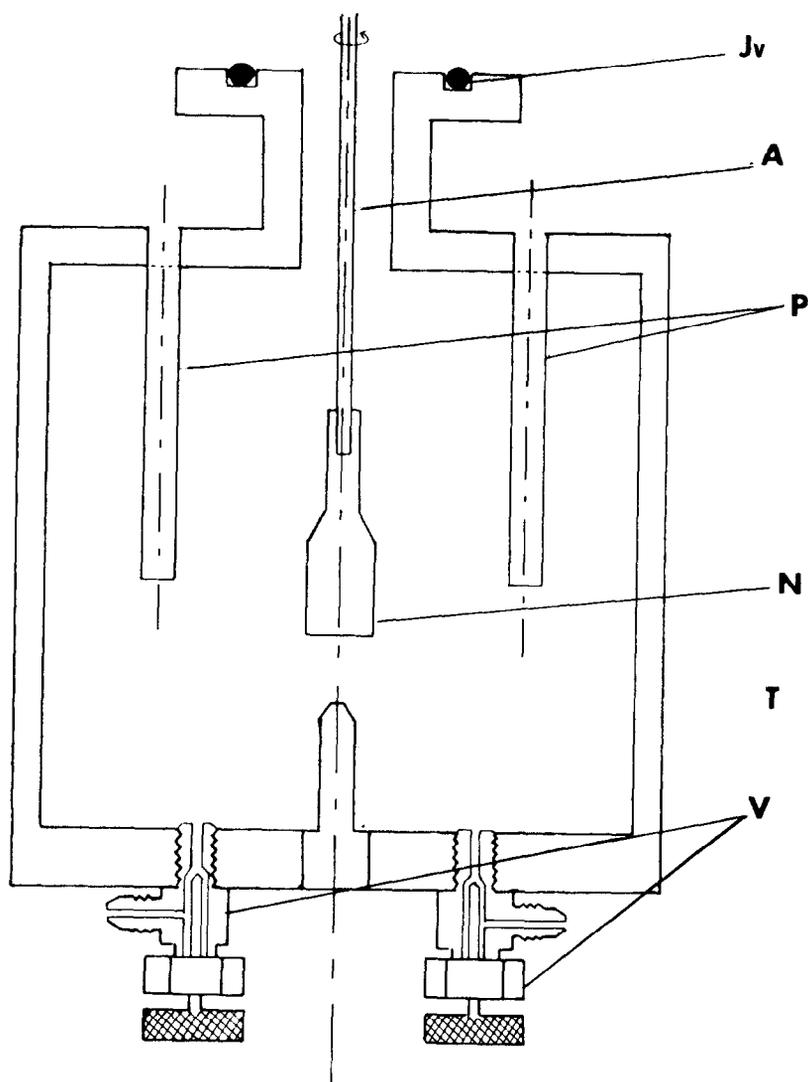


FIGURE 1 cellule de dissolution (HF anhydre)

La partie supérieure de la cellule comporte deux puits (P) rapportés par collage contenant l'un la thermistance, l'autre la résistance de calibrage. Les parois de ces deux puits sont de très faible épaisseur de façon à faciliter les échanges thermiques.

L'étanchéité entre la cellule et le système d'agitation est assurée par un joint torique en viton (JV) placé dans le col.

c) Ensemble d'agitation (figure 2)

Ainsi que nous l'avons signalé, le système d'agitation doit permettre l'ouverture de la nacelle et être étanche au vide. Le corps (4) de l'ensemble d'agitation est solidaire du couvercle (2) du vase calorimétrique grâce à la bride en acier inoxydable (B_2).

La cellule est également fixée sur ce couvercle (2) par la bride (B_1), la liaison entre le système d'agitation et la cellule étant réalisée par une pièce en P.T.F.E. (3) vissée dans le couvercle, l'étanchéité entre ces 3 pièces est assurée par des joints toriques en viton (JV_3 , JV_4).

L'agitateur proprement dit est constitué par une tige en acier inoxydable (6) recouverte à sa partie inférieure par du polyfluorure de vinylidène et supportant la nacelle contenant l'échantillon. A sa partie supérieure se trouve fixé un disque aimanté (8) placé dans une cloche en P.T.F.E. et entraîné par un disque similaire placé au-dessus de cette cloche.

Sur cette dernière est vissé un cylindre en PVF₂ se prolongeant jusqu'au col de la cellule, la tige d'agitation étant placée dans l'axe de ce cylindre. Celui-ci est muni d'un piston (5) coulissant dans le corps (4). L'étanchéité entre ces deux pièces est réalisée par les joints toriques en viton (JV_1 et JV_2) dont le serrage peut être réglé. La translation de l'ensemble est guidée par le coulisement des brides en aluminium 6 et 7.

L'ensemble est fixé sur le couvercle (C) du bain thermorégulé.

L'agitateur est entraîné à vitesse constante par un moteur électrique muni d'un réducteur.

Avant réaction, l'ensemble d'agitation est placé en position haute, lors de la dissolution il est abaissé provoquant alors l'ouverture de la nacelle sur la pointe située dans la cellule.

Les nacelles utilisées sont celles déjà décrites [1]. Un tel système permet d'effectuer les réactions dans le fluorure d'hydrogène liquide sans risque de fuite ou de vaporisation qui seraient préjudiciables à la précision des mesures.

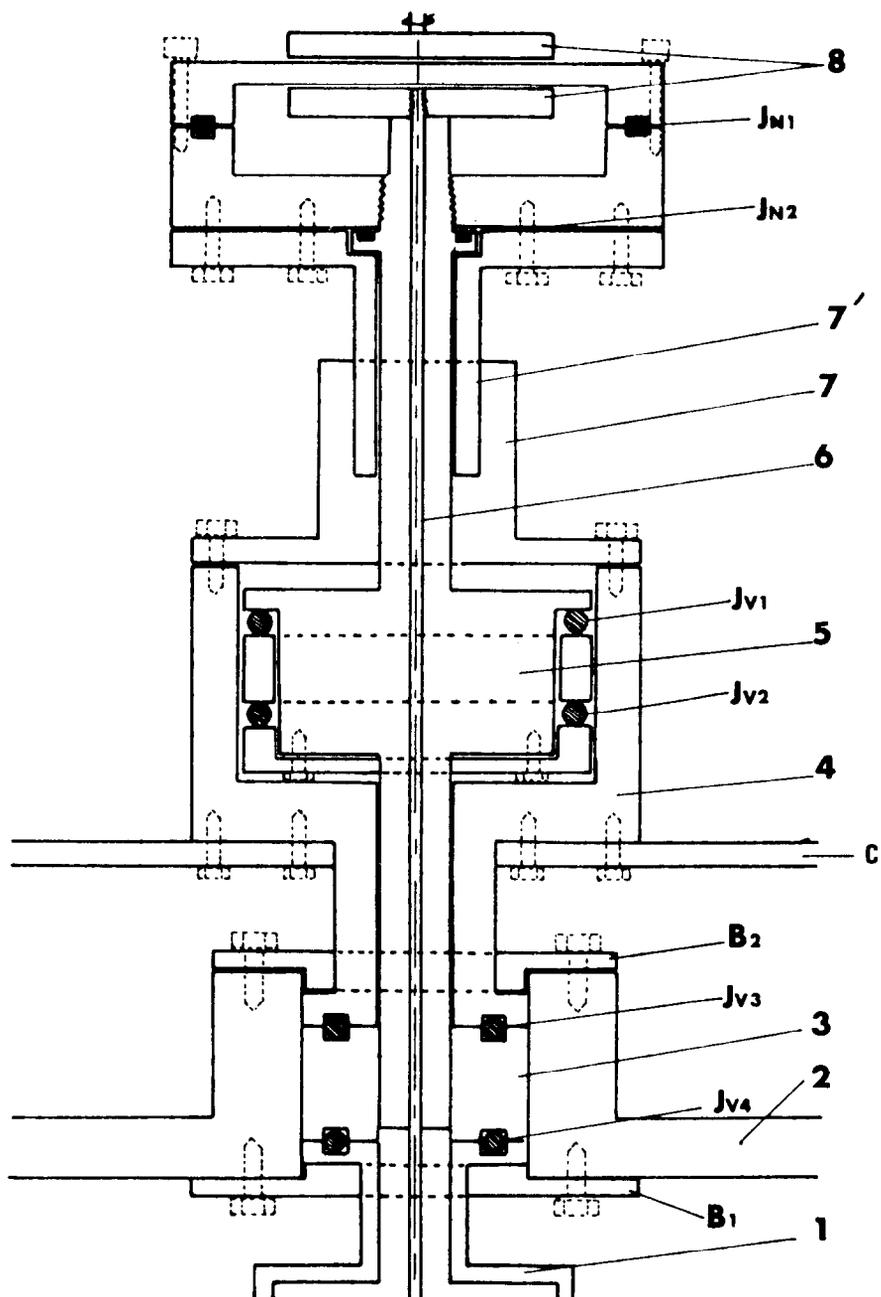


Figure 2 Ensemble d'agitation

d) Etalonnage - Détection

La détection de l'effet thermique est assurée par une thermistance de 10000 Ω placée dans une des branches d'un pont de Wheatstone. La chaîne de mesure est du même type que celle décrite pour le calorimètre LKB 8700. L'étalonnage est effectué électriquement grâce à une résistance de 50 Ω en manganin placée dans un des puits de la cellule. Cette résistance est alimentée sous tension constante, la quantité de chaleur étant donnée par la relation $W = U/\int_0^t Idt$. La quantité de courant $\int_0^t Idt$ est déterminée grâce à un intégrateur digital couplé à un compteur d'impulsions à présélection actionnant un relais. La quantité de courant est donc donnée sous forme d'un nombre d'impulsions. L'intégrateur a été étalonné grâce à une source de courant parfaitement régulée et sa linéarité a été vérifiée dans tout son domaine d'utilisation. Par le choix approprié de la tension de calibrage, il est possible de simuler la réaction de façon très voisine.

e) Sensibilité - Précision

La sensibilité du calorimètre, réalisé pour mesurer les énergies de réaction dans les solutions aqueuses concentrées de HF ou dans le fluorure d'hydrogène, est du même ordre que celle du calorimètre LKB 8700, c'est-à-dire que les mesures d'énergie allant de 1 à 100 cal sont satisfaisantes. Toutefois, la transmission de chaleur à travers le Foraflon n'étant pas aussi rapide qu'à travers le verre, les courbes obtenues présentent un léger "effet de traîne" et comme dans le cas de la cellule P.T.F.E., la précision est estimée à environ 2 %. Nous avons effectué l'étalonnage du calorimètre grâce à une série de dissolution de K_2SO_4 dans l'eau. La valeur de référence pour l'enthalpie de dissolution de K_2SO_4 dans l'eau à 298 K est $+ 5945 \pm 42$ cal/mol K_2SO_4 [4], les étalonnages donnent une valeur moyenne de $+ 6016 \pm 50$ cal/mol

f) Rampe de remplissage

Elle est représentée par la figure (3).

Cette rampe permet d'effectuer le vide dans toute l'installation et le remplissage de la cellule sans détachement des solutions. Elle est réalisée entièrement en Kel-F.

Après avoir rempli la nacelle contenant le produit solide en boîte à gants, la cellule du calorimètre est placée sur la rampe et le vide est réalisé à l'intérieur de toute l'installation.

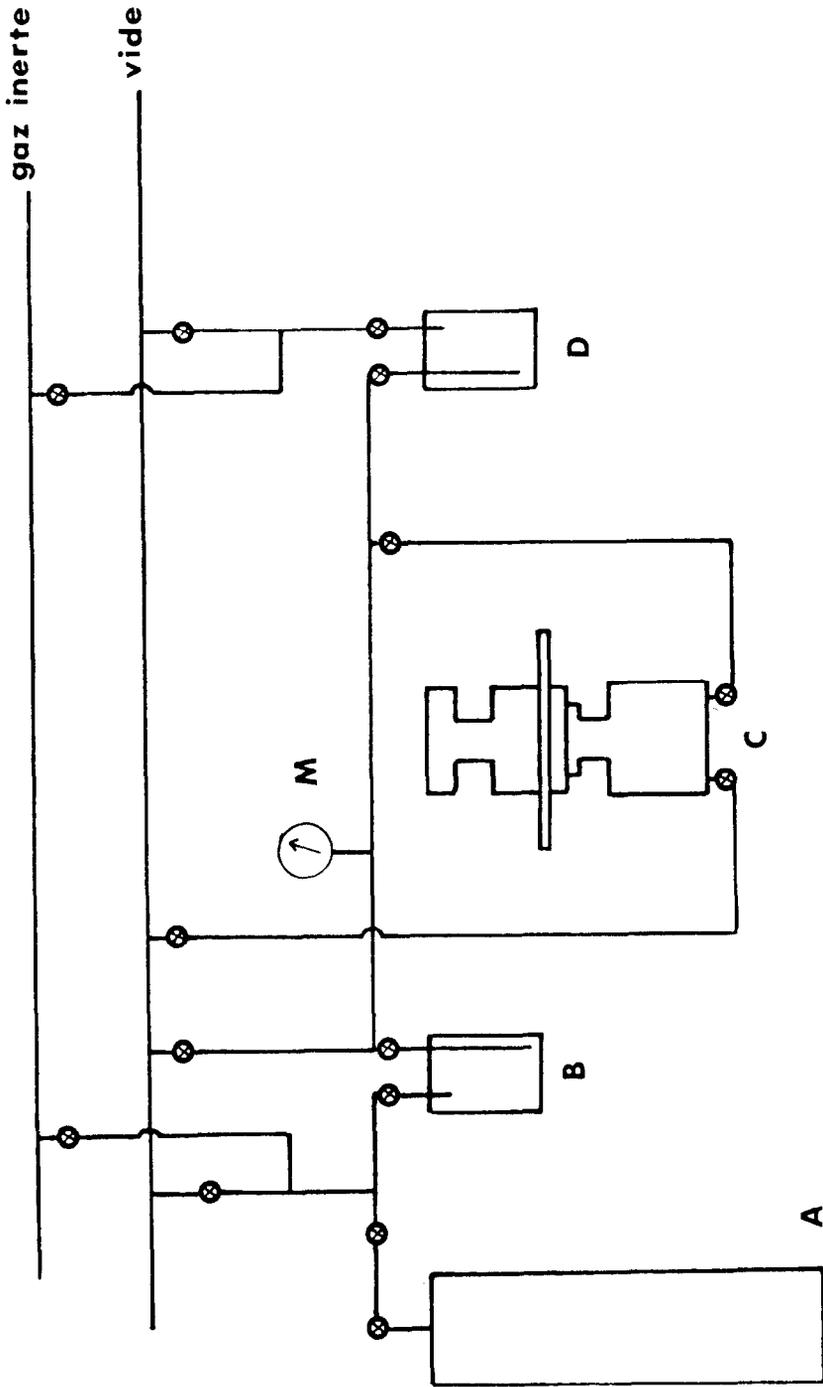


FIGURE 3 SCHEMA DE LA RAMPE DE REMPLISSAGE

Pour les solutions dont la concentration se situe entre HF anhydre et HF à 50 %, le pot D est d'abord garni de la quantité nécessaire de HF à 50 % pour obtenir la concentration finale désirée.

Le fluorure d'hydrogène provenant de la bouteille A est d'abord détendu dans le pot métallique (Monel) B, ces deux récipients étant ensuite isolés l'un de l'autre. Le gaz est alors cryopompé dans le pot de mélange D, son passage étant facilité soit par une légère dépression dans le pot D, soit par une surpression de gaz inerte dans le pot B. La pression est contrôlée grâce au manomètre (M). Lorsque la quantité désirée de fluorure d'hydrogène a été condensée, le pot D est isolé et le vide est effectué dans l'ensemble des canalisations.

La cellule C est alors remplie par siphonnage ou par pressurisation du pot de stockage D.

Lors de chaque préparation de solution un prélèvement est effectué en vue du dosage de l'acide fluorhydrique.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Toutes les mesures ont été effectuées à 298 K, les quantités de fluorure dissoutes dans l'acide fluorhydrique étant d'environ 10^{-2} mole par litre.

Le fluorure de Césium utilisé est un produit Riedel Dehaën pour analyse, l'acide fluorhydrique à 50 % est un produit Carlo-Erba pour analyse et le fluorure d'hydrogène un produit P.C.U.K. Le fluorure de potassium est un produit Merck pour analyse. Les solutions de concentration inférieure à 28 mol/l sont préparées par dilution de l'acide à 50 %. Les concentrations supérieures à 28 mol/l sont réalisées par mélange de fluorure d'hydrogène liquide et d'acide à 50 %.

Pour chaque concentration, plusieurs dissolutions ont été réalisées. Les résultats sont consignés dans les tableaux 1, 2, 3 et 4.

Tableau 1

Enthalpies de dissolution de KF dans l'acide fluorhydrique $[HF] > 28$ mol/l

Systèmes	ΔH_{298}° dissolution KF cal/mol de sel
KF/HF 39,5 N /H ₂ O	- 17390 ± 300
KF/HF 44 N /H ₂ O	- 20382 ± 100
KF/HF	- 21782 ± 100

Tableau 2

Enthalpies de dissolution de KF dans l'acide fluorhydrique $[\text{HF}] < 28 \text{ mol/l}$

Systèmes	ΔH_{298}° dissolution KF cal/mol de sel
KF/H ₂ O	- 4114 ± 46
KF/HF 1,05 N	- 2758 ± 148
KF/HF 2,6 N	- 2979 ± 98
KF/HF 5,6 N	- 4193 ± 138
KF/HF 9,04 N	- 5487 ± 117
KF/HF 12,16 N	- 6712 ± 413
KF/HF 15,9 N	- 8237 ± 739
KF/HF 20 N	- 9776 ± 583
KF/HF 28,3 N	- 12805 ± 90

Tableau 3

Enthalpies de dissolution de CsF dans l'acide fluorhydrique $[\text{HF}] < 28 \text{ mol/l}$

Systèmes	ΔH_{298}° (dissol) cal/mol. de sel
CsF/H ₂ O	- 9647 ± 226
CsF/HF (0,22 N)/H ₂ O	- 8029 ± 103
CsF/HF (0,55 N)/H ₂ O	- 7618 ± 115
CsF/HF (1,4 N)/H ₂ O	- 7939 ± 140
CsF/HF (3,27 N)/H ₂ O	- 8505 ± 92
CsF/HF (5,16 N)/H ₂ O	- 9114 ± 71
CsF/HF (7,3 N)/H ₂ O	- 9880 ± 92
CsF/HF (10,4 N)/H ₂ O	- 10909 ± 157
CsF/HF (14 N)/H ₂ O	- 11988 ± 256
CsF/HF (17,3 N)/H ₂ O	- 13023 ± 218
CsF/HF (20,4 N)/H ₂ O	- 13922 ± 74

Tableau 4

Enthalpies de dissolution de CsF dans l'acide fluorhydrique $[HF] > 28 \text{ mol/l}$

Systèmes	ΔH_{298}° (dissol HF) cal/mol. de sel
CsF/HF (29,7 N/H ₂ O	- 17419 ± 94
CsF/HF (32 N)/H ₂ O	- 18749 ± 93
CsF/HF (37,8 N)/H ₂ O	- 20556 ± 92
CsF/HF (45 N)/H ₂ O	- 22329 ± 92
CsF/HF	- 24527 ± 112

L'ensemble de ces résultats est reporté sur la figure (4) ainsi que nous l'avions déjà constaté pour NaF et KF [2] l'enthalpie de dissolution de CsF passe par un maximum pour une concentration en HF d'environ une mole par litre, cette dissolution restant exothermique pour toutes les concentrations en HF.

L'enthalpie de dissolution varie linéairement avec la concentration en HF de 1 mole par litre jusqu'à HF pur pour chacun des deux sels étudiés.

CONCLUSION

Le calorimètre que nous avons réalisé permet d'étudier les réactions en milieu fluorhydrique très concentré avec une bonne précision.

Nous constatons qu'il n'existe pas de discontinuité dans la variation de l'enthalpie de dissolution de KF ou CsF lorsque la concentration en HF augment et ceci jusqu'à HF pur. Cette variation reste en effet linéaire jusqu'à HF anhydre, ce qui peut paraître surprenant puisque nous passons de différents milieux aqueux jusqu'à un système parfaitement anhydre aux propriétés très particulières.

Ces résultats permettent de penser que l'eau ne joue pas de rôle prépondérant lors de la dissolution de KF ou CsF en milieu fluorhydrique, aucune variation brutale de la chaleur de dissolution n'apparaissant lors de la dissolution dans HF anhydre.

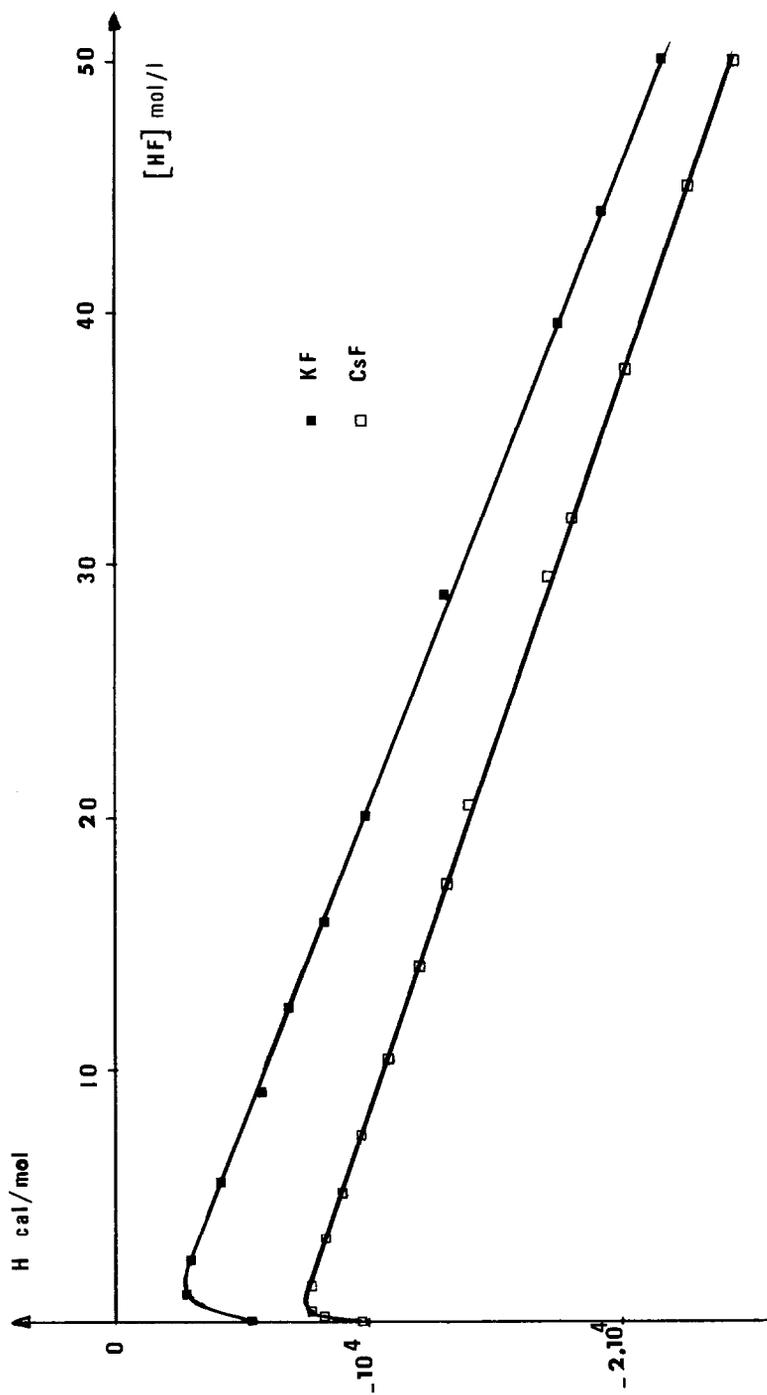


FIGURE 4 ENTHALPIES DE DISSOLUTION DE KF ET CsF DANS HF

B I B L I O G R A P H I E

- 1 P. GERMAIN, G. PERACHON, J. THOUREY
J. Fluorine Chemistry (1978) 11, 555-562
- 2 P. GERMAIN, G. PERACHON, J. THOUREY
J. Fluorine Chemistry (1979) 13, 141-146
- 3 S. SUNNER, I. WADSÖ - Acta Chem. Scand. (1969) 13, 97-108
- 4 Rapport final contrat B.N.M. N° 292.252 (1979)