

Received: March 11, 1980

ENTHALPIES DE FORMATION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE DANS LES SOLUTIONS

TERNAIRES HF/HX/H<sub>2</sub>O (HX = HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE, METHODES DE CALCUL

J. THOUREY, B. LIPS et G. PERACHON

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

The apparatus used for the determination of the enthalpies of formation of HF in the ternary solutions HF/HX/H<sub>2</sub>O (HX = HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and the methods of calculation are described.

RESUME

Dans cet article, nous décrivons l'appareillage utilisé pour déterminer les enthalpies de formation de HF dans les solutions ternaires HF/HX/H<sub>2</sub>O (HX = HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Les différentes méthodes de calcul de ces enthalpies de formation sont décrites pour chacun des trois types de réactions utilisées.

INTRODUCTION

Les enthalpies de formation de dissolution et de dilution de l'acide fluorhydrique en solution aqueuse sont bien connues et ont fait l'objet de nombreuses mesures [1 à 11]. Toutefois, lors de certaines réactions chimiques, il peut y avoir formation d'acide fluorhydrique dans un milieu différent, en particulier, lors de la dissolution de fluorures dans de l'acide chlorhydrique ou sulfurique. Le but de ce travail est donc de déterminer les enthalpies de formation de HF dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique, ces valeurs n'étant pas connues.

## APPAREILLAGE

Toutes les enthalpies de mélange ont été déterminées à 25°C grâce à un calorimètre isotherme à flux LKB 10700 dont le principe a été donné par Wadso [12-13]

Les liquides sont injectés à l'aide de pompes à seringues Braun Perfusor IV placées dans une enceinte thermorégulée. Pour les solutions ne contenant pas d'acide fluorhydrique, nous utilisons des seringues en verre. Pour les solutions contenant HF, nous avons réalisé une seringue en PTFE décrite par ailleurs [14]. Toutes ces seringues ont été étalonnées par pesée de la quantité d'eau débitée par unité de temps. La reproductibilité est meilleure que 1 %

Par construction, il est possible de faire varier les débits de liquide dans un rapport de 1 à 1000 ; en fait, l'équilibre thermique des solutions arrivant dans le bloc calorimétrique ne peut être réalisé que pour des débits moyens variant d'un facteur de 1 à 25. Enfin pour des solutions très diluées la sensibilité est insuffisante et ne permet pas de travailler à des concentrations inférieures à  $10^{-2}$  M pour la solution initiale à diluer.

## PRINCIPE DES DETERMINATIONS

Ces contraintes expérimentales nous ont imposé le choix des méthodes de détermination des enthalpies de formation de HF dans les solutions ternaires HF/HCl/H<sub>2</sub>O. Trois séries de mesures ont été effectuées afin d'obtenir ces enthalpies pour le plus grand domaine de concentration possible :

(a) mesure de l'enthalpie de dilution de HF dans une solution ternaire HF/HCl/H<sub>2</sub>O, la concentration en HCl restant constante lors de la dilution

La dilution s'effectue par le mélange de deux solutions A et B.

- A solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration  $[HX]_j$  mol/l
- B solution aqueuse d'acide fluorhydrique de concentration  $[HF]_i^\circ$  mol/l et d'acide chlorhydrique de concentration  $[HX]_j$  mol/l. Après mélange on obtient une solution C de concentration  $[HX]_j$  mol/l en acide chlorhydrique et  $[HF]_i^f$  mol/l en acide fluorhydrique telle que  $[HF]_i^f = [HF]_i^\circ \frac{V_B}{V_A + V_B}$  si  $V_A$  et  $V_B$  sont les volumes des solutions A et B respectivement.

En faisant varier  $V_A$  et  $V_B$ , il est possible de couvrir tout le domaine de concentration en HF. En fait, il est nécessaire d'utiliser des solutions de concentrations initiales  $[HF]_i^\circ$  différentes de façon à pouvoir tracer une courbe complète par superposition partielle des différentes portions de courbes ainsi obtenues.

(b) Mesure de l'enthalpie de dilution de HCl dans une solution ternaire de titre constant en HF

D'une façon analogue, cette dilution s'effectue par mélange de deux solutions A et B

- A solution aqueuse d'acide fluorhydrique de concentration  $[HF]_i^\circ$  mol/l
- B solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration  $[HX]_j^\circ$  mol/l et d'acide fluorhydrique de concentration  $[HF]_i^\circ$  mol/l.

Après mélange, on obtient une solution C de même concentration  $[HF]_i^\circ$  en HF et de concentration  $[HX]_j^f$  en acide chlorhydrique telle que  $[HX]_j^f = [HX]_j^\circ \frac{V_B}{V_A + V_B}$

(c) Enthalpie de mélange de HF et HCl en solution

De la même manière, nous mesurons l'enthalpie de mélange d'une solution A de concentration  $[HF]_i^\circ$  en acide fluorhydrique et d'une solution B de concentration  $[HX]_j^\circ$  en acide chlorhydrique. Après mélange la solution finale C aura pour concentrations :

$$\text{en HF } [HF]_i^f = [HF]_i^\circ \frac{V_A}{V_A + V_B}$$

$$\text{en HCl } [HX]_i^f = [HX]_j^\circ \frac{V_B}{V_A + V_B}$$

CALCUL DES ENTHALPIES DE FORMATION DE HF EN SOLUTION TERNAIRE

Définitions - Notations

L'enthalpie de formation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique de concentration  $[HF]_i^\circ$  rapportée à une mole d'acide fluorhydrique sera notée  $\Delta H_i$ .

De même l'enthalpie de formation d'une solution d'acide chlorhydrique (ou sulfurique) de concentration  $[HX]_j^\circ$  rapportée à une mole d'acide chlorhydrique (ou sulfurique) sera notée  $\Delta H_j$ .

Une solution HF/HX/H<sub>2</sub>O de concentration  $[HF]_i^\circ$  en acide fluorhydrique et  $[HX]_j^\circ$  en acide chlorhydrique (ou sulfurique) sera notée  $([HF]_i^\circ, [HX]_j^\circ)$  et son enthalpie de formation rapportée à une mole d'acide fluorhydrique  $\Delta H_{ij}$ .

Cette solution est obtenue par mélange d'un volume  $v_1$  de solution fluorhydrique de concentration  $[\text{HF}]_i^\circ$  et d'un volume  $v_2$  de solution chlorhydrique (ou sulfurique) de concentration  $[\text{HX}]_j^\circ$  tel que :

$$v_1 [\text{HF}]_i^\circ + v_2 [\text{HX}]_j^\circ = (v_1 + v_2) ([\text{HF}]_i^\circ [\text{HX}]_j^\circ)$$

Ce mélange s'effectue sans variation de volume ainsi que Lips [15] l'a montré. Notre travail concernant les mesures de densité et de volume molaire dans ces solutions fera l'objet d'une autre publication.

$$[\text{HF}]_i^f = \frac{v_1}{v_1 + v_2} [\text{HF}]_i^\circ$$

$$[\text{HX}]_j^f = \frac{v_2}{v_1 + v_2} [\text{HX}]_j^\circ$$

L'enthalpie de formation  $\Delta H_{ij}^\circ$  d'une telle solution est donnée par l'expression :

$$v_1 [\text{HF}]_i^\circ \Delta H_{ij}^\circ = v_1 [\text{HF}]_i^\circ \Delta H_i^\circ + v_2 [\text{HX}]_j^\circ \Delta H_j^\circ + \Delta H_m \quad (1)$$

où  $\Delta H_m$  représente l'enthalpie de mélange d'un volume  $v_1$  de solution fluorhydrique de concentration  $[\text{HF}]_i^\circ$  et d'un volume  $v_2$  de solution chlorhydrique (ou sulfurique) de concentration  $[\text{HX}]_j^\circ$ .

Par analogie avec les solutions aqueuses simples, l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique à la concentration  $[\text{HF}]_i$  dans une solution  $([\text{HF}]_i [\text{HX}]_j)$  est la différence entre l'enthalpie de formation de la solution et l'enthalpie de formation du solvant (ici l'acide chlorhydrique ou sulfurique) rapportées à une mole d'acide fluorhydrique. Cette enthalpie de formation de HF dans la solution ternaire sera notée  $\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}$ , elle est donnée par l'expression (2)

$$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij} = \Delta H_{ij}^\circ - \frac{[\text{HX}]_j}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j^\circ \quad (2)$$

#### Enthalpie de dilution de HF dans HCl ou $\text{H}_2\text{SO}_4$

Il s'agit de la dilution d'une solution d'acide fluorhydrique dans une solution d'acide chlorhydrique (ou sulfurique), le titre de l'acide chlorhydrique restant constant.

Cette dilution s'effectue par le mélange d'un volume  $v_1$  de solution  $([\text{HF}]_i^\circ [\text{HX}]_j)$  et d'un volume  $v_2$  de solution  $[\text{HX}]_j$  selon l'expression :

$$v_1 ([\text{HF}]_i^\circ [\text{HX}]_j) + v_2 [\text{HX}]_j \rightarrow (v_1 + v_2) ([\text{HF}]_i^\circ [\text{HX}]_j) \quad (3)$$

L'enthalpie de mélange  $\Delta H_{m_1}$  accompagnant cette réaction est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta H_{m_1} = v_1 [\text{HF}]_i^\circ \Delta H_{ij} - (v_2 [\text{HX}]_j^\circ \Delta H_{ij} + v_1 [\text{HF}]_i^\circ \Delta H_{ij}^\circ) \quad (4)$$

La grandeur qui nous intéresse étant l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique ( $\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ$ ), nous pouvons appliquer l'expression (2) aux solutions ( $[\text{HF}]_i^\circ$ ,  $[\text{HX}]_j^\circ$ ) et ( $[\text{HF}]_i$ ,  $[\text{HX}]_j$ )

$$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij} = \Delta H_{ij} - \frac{[\text{HX}]_j}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j$$

$$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ = \Delta H_{ij}^\circ - \frac{[\text{HX}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i^\circ} \Delta H_j$$

L'expression (4) devient alors

$$\begin{aligned} \Delta H_{m_1} &= v_1 [\text{HF}]_i^\circ (\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ + \frac{[\text{HX}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i^\circ} \Delta H_j) - v_2 [\text{HX}]_j^\circ \Delta H_j \\ &\quad - v_1 [\text{HF}]_i^\circ (\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ + \frac{[\text{HX}]_j}{[\text{HF}]_i^\circ} \Delta H_j) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\Delta H_{m_1} = v_1 [\text{HF}]_i^\circ (\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ - \Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ) + [\text{HX}]_j^\circ \Delta H_j \left( \frac{v_1 [\text{HF}]_i^\circ}{[\text{HF}]_i^\circ} - v_2 - v_1 \right) \quad (6)$$

$$\text{or } [\text{HF}]_i = \frac{v_1}{v_1 + v_2} [\text{HF}]_i^\circ$$

$$\text{donc } \Delta H_{m_1} = v_1 [\text{HF}]_i^\circ (\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ - \Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ) \quad (7)$$

en divisant l'expression (7) par  $v_1 [\text{HF}]_i^\circ$  on obtient :

$$\frac{\Delta H_{m_1}}{v_1 [\text{HF}]_i^\circ} = \Delta H_f [\text{HF}]_{ij} - \Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ$$

$\frac{\Delta H_{m_1}}{v_1 [\text{HF}]_i^\circ}$  représente l'enthalpie de mélange des solutions rapportées à une mole de HF, nous noterons cette grandeur  $\Delta H_{\text{dil}_1}$

$$\text{donc } \Delta H_{\text{dil}_1} = \Delta H_f [\text{HF}]_{ij} - \Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ \quad (8)$$

L'expression (8) permet donc de déterminer l'enthalpie de formation de HF aux différentes concentrations dans des solutions de titre constant en acide chlorhydrique par mesure de  $\Delta H_{\text{dil}_1}$ .

En fait, nous ne pouvons pas accéder directement à ces enthalpies de formation car l'enthalpie de formation de HF dans la solution ( $[\text{HF}]_i^\circ$ ,  $[\text{HX}]_j^\circ$ ), notée  $\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ$ , n'est pas connue.

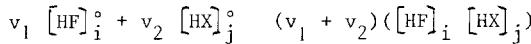
Il est donc nécessaire de déterminer en un point de la courbe, l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique à la concentration envisagée.

### Enthalpie de formation de HF à une concentration donnée

Pour obtenir cette valeur nous avons fait appel à deux méthodes :

(a) Première méthode

Elle consiste à mesurer l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{m_2}$  d'une solution d'acide fluorhydrique de concentration  $[\text{HF}]_i^\circ$  et d'une solution d'acide chlorhydrique (ou sulfurique) de concentration  $[\text{HX}]_j^\circ$  selon la réaction :



la variation de volume lors du mélange étant considérée comme négligeable. Les concentrations finales en acide fluorhydrique et chlorhydrique (ou sulfurique) pouvant alors s'écrire :

$$\begin{aligned} [\text{HF}]_i &= \frac{v_1}{v_1 + v_2} [\text{HF}]_i^\circ \\ [\text{HX}]_j &= \frac{v_2}{v_1 + v_2} [\text{HX}]_j^\circ \end{aligned} \quad (9)$$

$\Delta H_{m_2}$  peut s'exprimer à partir des enthalpies de formation des différentes solutions intervenant dans la réaction de mélange.

$$\Delta H_{m_2} = v_1 [\text{HF}]_i^\circ \Delta H_{ij} - (v_1 [\text{HF}]_i^\circ \Delta H_i^\circ + v_2 [\text{HX}]_j^\circ \Delta H_j^\circ) \quad (10)$$

Par application de la relation (2) à la solution  $([\text{HF}]_i^\circ [\text{HX}]_j^\circ)$  il vient :

$$\Delta H_f[\text{HF}]_{ij} = \Delta H_{ij} - \frac{[\text{HX}]_j}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j$$

soit en reportant dans l'expression (10) :

$$\Delta H_{m_2} = v_1 [\text{HF}]_i^\circ (\Delta H_f[\text{HF}]_{ij} + \frac{[\text{HX}]_j}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j) - v_1 [\text{HF}]_i^\circ \Delta H_i^\circ - v_2 [\text{HX}]_j^\circ \Delta H_j^\circ$$

En écrivant cette équation pour une mole d'acide fluorhydrique, c'est-à-dire en divisant par  $v_1 [\text{HF}]_i^\circ$  nous obtenons l'égalité :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{dil}_2} &= \Delta H_f[\text{HF}]_{ij} + \frac{[\text{HX}]_j}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j - \Delta H_i^\circ - \frac{v_2}{v_1} \frac{[\text{HX}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i^\circ} \Delta H_j^\circ \\ \text{avec } \Delta H_{\text{dil}_2} &= \frac{\Delta H_{m_2}}{v_1 [\text{HF}]_i^\circ} \end{aligned}$$

Dans ces conditions nous pouvons calculer l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique dans la solution  $([\text{HF}]_i^\circ [\text{HX}]_j^\circ)$

$$\Delta H_f[\text{HF}]_{ij} = \Delta H_{\text{dil}_2} + \Delta H_i^\circ - \frac{v_2}{v_1} \frac{[\text{HX}]_j}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j + \frac{v_2}{v_1} \frac{[\text{HX}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i^\circ} \Delta H_j^\circ$$

soit d'après l'expression (9)

$$\Delta H_f [HF]_{ij} = \Delta H_i^\circ + \Delta H_{dil2} - \frac{v_2 [HX]_j^\circ}{v_1 [HF]_i^\circ} (\Delta H_j - \Delta H_j^\circ) \quad (11)$$

$\Delta H_i^\circ$ ,  $\Delta H_j^\circ$  sont soit données par la littérature, soit déterminées expérimentalement.  $\Delta H_{dil2}$  est déterminée expérimentalement.

Cette méthode permet le calcul direct de l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique à une concentration donnée et pour une concentration en acide chlorhydrique (ou sulfurique).

La construction des pompes d'injection des réactifs n'autorise qu'un petit nombre de rapports de débits. Par conséquent, nous nous limiterons à la détermination de deux valeurs de  $\Delta H_f [HF]_{ij}$ , les autres valeurs étant obtenues par les mesures d'enthalpie de dilution et application de la relation (8).

L'expérience a montré que cette méthode ne donne des résultats suffisamment reproductibles que pour des solutions de faibles concentrations en acide chlorhydrique (ou sulfurique). Pour des concentrations supérieures à 1 M, l'effet thermique dû au mélange des solutions est très important et l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique ne peut pas être calculée avec une précision suffisante, sa valeur étant trop faible par rapport aux valeurs des autres enthalpies intervenant dans l'expression (11).

Il est donc nécessaire d'utiliser une autre méthode pour les concentrations en acide chlorhydrique (ou sulfurique) supérieures à 1 M.

#### (b) Deuxième méthode

Il s'agit cette fois de mesurer les enthalpies de dilution de l'acide chlorhydrique (ou sulfurique) dans des solutions HF/HX/H<sub>2</sub>O, la concentration en acide fluorhydrique demeurant constante lors de chaque dilution. Cette enthalpie est notée  $\Delta H_{m3}$ .

Cette dilution peut s'effectuer par le mélange d'une solution  $[HF]_i$   $[HX]_j^\circ$  et d'une solution  $[HF]_i$  de volumes respectifs  $v_1$  et  $v_2$  selon la réaction :

$$v_1 ([HF]_i [HX]_j^\circ) + v_2 ([HF]_i) \rightarrow (v_1 + v_2) ([HF]_i [HX]_j)$$

Le volume étant considéré comme invariant lors du mélange

$$[HX]_j = \frac{v_1}{v_1 + v_2} [HX]_j^\circ \quad (12)$$

La réaction précédente s'accompagne d'une enthalpie  $\Delta H_{m_3}$  telle que :

$$\Delta H_{m_3} = (v_1 + v_2) [\text{HF}]_i \Delta H_{ij} - v_1 [\text{HF}]_i \Delta H_{ij}^\circ - v_2 [\text{HF}]_i \Delta H_i \quad (13)$$

or d'après la relation <sup>(2)</sup>

$$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij} = \Delta H_{ij} - \frac{[\text{HX}]_j}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j$$

$$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ = \Delta H_{ij}^\circ - \frac{[\text{HX}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j^\circ$$

soit en reportant l'expression <sup>(13)</sup>

$$\begin{aligned} \Delta H_{m_3} = & (v_1 + v_2) [\text{HF}]_i (\Delta H_f [\text{HF}]_{ij} + \frac{[\text{HX}]_j}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j) - v_1 [\text{HF}]_i (\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ \\ & + \frac{[\text{HX}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j^\circ) - v_2 [\text{HF}]_i \Delta H_i \end{aligned}$$

Cette expression rapportée à une mole d'acide fluorhydrique dans la solution

$$([\text{HF}]_i [\text{HX}]_j^\circ) \text{ devient avec } \Delta H_{\text{dil}_3} = \frac{\Delta H_{m_3}}{v_1 [\text{HF}]_i}$$

$$\Delta H_{\text{dil}_3} = \frac{v_1 + v_2}{v_1} (\Delta H_f [\text{HF}]_{ij} + \frac{[\text{HX}]_j}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j) - \frac{v_2}{v_1} \Delta H_i - \Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ - \frac{[\text{HX}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j^\circ$$

soit d'après <sup>(12)</sup>

$$\Delta H_{\text{dil}_3} = \frac{v_1 + v_2}{v_1} \Delta H_f [\text{HF}]_{ij} + \frac{[\text{HX}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j - \frac{v_2}{v_1} \Delta H_i - \Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ - \frac{[\text{HX}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i} \Delta H_j^\circ$$

L'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique dans la solution  $([\text{HF}]_i [\text{HX}]_j^\circ)$  s'écrit donc :

$$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ = \frac{v_1 + v_2}{v_1} \Delta H_f [\text{HF}]_{ij} + \frac{[\text{HX}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i} (\Delta H_j - \Delta H_j^\circ) - \frac{v_2}{v_1} \Delta H_i - \Delta H_{\text{dil}_3} \quad (14)$$

Par cette méthode, il est donc possible de calculer l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique dans une solution concentrée en acide chlorhydrique (ou sulfurique)

Les valeurs de  $\Delta H_j$ ,  $\Delta H_j^\circ$  et  $\Delta H_i$  sont données par la littérature ou mesurées,  $\Delta H_{\text{dil}_3}$  est l'effet thermique mesuré lors de la réaction rapportée à une mole d'acide fluorhydrique.

L'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique dans la solution finale  $([\text{HF}]_i [\text{HX}]_j)$ ,  $\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}$ , correspondant à une solution plus diluée que  $([\text{HF}]_i [\text{HX}]_j^\circ)$  est déterminée par la première méthode que nous avons décrite.

Cette méthode permet donc de positionner les courbes de dilution les unes par rapport aux autres.

Cette méthode n'est pas applicable à toutes les solutions ; en particulier, il n'est pas possible d'étudier les solutions diluées en  $\text{HX}$ , l'effet thermique  $\Delta H_{\text{dil}}$  étant alors obtenu avec une incertitude importante.

Elle est applicable à des concentrations comprises entre 0,1 M et 3 m en acide chlorhydrique.

Pour des solutions plus concentrées la précision obtenue est plus faible car les termes  $\frac{[\text{HX}]_j^2}{[\text{HX}]_i}$  ( $\Delta H_j^{\circ} - \Delta H_i^{\circ}$ ) et  $\Delta H_{\text{dil}3}$  deviennent très grands et l'incertitude sur leur différence importante.

Il est à noter que les résultats obtenus selon les deux méthodes sont en parfait accord pour les concentrations comprises entre 0,1 M et 1 M.

Ces différentes méthodes expérimentales permettent donc de déterminer l'enthalpie de formation de  $\text{HF}$  dans ces solutions ternaires pour toutes les concentrations en  $\text{HF}$  et en acide chlorhydrique (ou sulfurique).

Nous pouvons résumer le mode de calcul utilisant ces trois déterminations expérimentales par le schéma de la figure 1.

- L'enthalpie de mélange d'une solution de  $\text{HF}$  et d'une solution de  $\text{HCl}$  donne une valeur de l'enthalpie de formation de  $\text{HF}$  dans la solution ternaire correspondant à une concentration  $[\text{HF}]_{i_1} [\text{HCl}]_{j_1}$
- L'enthalpie de dilution de  $\text{HCl}$  à concentration constante en  $\text{HF}$  donne la valeur de l'enthalpie de formation pour une solution de concentration  $[\text{HF}]_{i_1}, [\text{HCl}]_{j_2}$  (trajet 1)
- L'enthalpie de dilution de  $\text{HF}$  à concentration constante en  $\text{HCl}$  donne l'enthalpie de formation pour des concentrations  $[\text{HF}]_{i_2}$  et  $[\text{HCl}]_{j_1}$  (trajet 2)

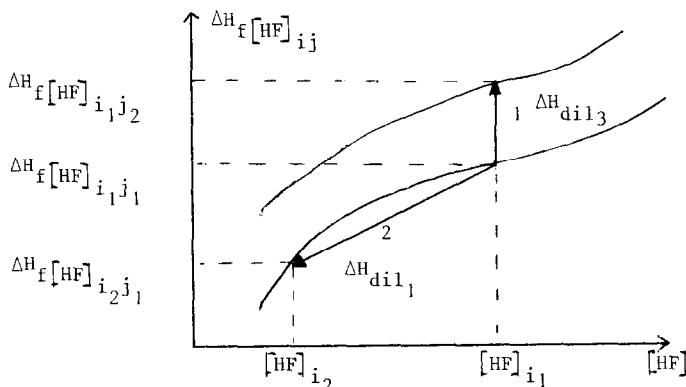


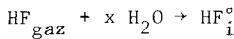
Fig. 1. Enthalpies de formation des solutions  $\text{HF}_i$  et  $\text{HX}_j$

Il est nécessaire de connaître ces grandeurs pour calculer les expressions définies précédemment.

Les valeurs données par la littérature ne concernent pas l'enthalpie de formation des solutions mais l'enthalpie de formation du soluté en solution aqueuse à la concentration considérée, c'est-à-dire la somme des enthalpies de formation de ce soluté, dans l'état standard, et de dissolution dans la quantité de solvant correspondante.

Il est toutefois possible de calculer les expressions <sup>(11)</sup> et <sup>(14)</sup> grâce aux valeurs des enthalpies de formation en solution aqueuse. En effet, l'enthalpie de formation des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique peut être calculée de la façon suivante :

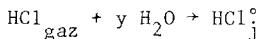
la dissolution de l'acide dans l'eau peut être assimilée à une réaction que nous écrirons :



L'enthalpie de cette réaction s'écrit alors :

$$\Delta H_{\text{diss.}} \text{HF}_i^\circ = \Delta H_i^\circ - \Delta H_f \text{HF}_{\text{gaz}} - x \Delta H_f \text{H}_2\text{O}$$

Une expression analogue s'applique à l'acide chlorhydrique



c'est-à-dire :

$$\Delta H_{\text{diss.}} \text{HCl}_j^\circ = \Delta H_j^\circ - \Delta H_f \text{HCl}_{\text{gaz}} - y \Delta H_f \text{H}_2\text{O}$$

Lors du mélange des solutions  $[\text{HF}]_i^\circ$  et  $[\text{HX}]_j^\circ$  nous pouvons écrire :

$$v_1 [\text{HF}]_i^\circ + v_2 [\text{HX}]_j^\circ \rightarrow (v_1 + v_2) ([\text{HF}]_i^\circ [\text{HX}]_j^\circ)$$

et exprimer l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique dans la solution finale par l'expression <sup>(11)</sup>

$$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ = \Delta H_i^\circ + \Delta H_{\text{dil}} - \frac{v_2}{v_1} \frac{[\text{HCl}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i^\circ} (\Delta H_j^\circ - \Delta H_i^\circ)$$

en remplaçant  $\Delta H_i^\circ$  et  $\Delta H_j^\circ$  par leur valeur, il vient

$$\begin{aligned} \Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ &= \Delta H_f \text{HF}_{\text{gaz}} + \Delta H_{\text{diss.}} \text{HF}_i^\circ + x \Delta H_f \text{H}_2\text{O} + \Delta H_{\text{dil}} \\ &\quad - \frac{v_2}{v_1} \frac{[\text{HCl}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i^\circ} (\Delta H_j^\circ - \Delta H_f \text{HCl}_{\text{gaz}} - \Delta H_{\text{diss.}} \text{HCl}_j^\circ - y \Delta H_f \text{H}_2\text{O}) \end{aligned} \quad (16)$$

De même nous pouvons calculer  $\Delta H_j^\circ$

$$\Delta H_j^\circ = \Delta H_f \text{HCl}_{\text{gaz}} + \Delta H_{\text{diss.}} \text{HCl}_j^\circ + z \Delta H_f \text{H}_2\text{O}$$

z étant le nombre de moles d'eau par mole d'acide chlorhydrique

$z$  est égal au nombre de moles d'eau dans la solution finale ( $[\text{HF}]_i$ ,  $[\text{HX}]_j$ ) ramenée à une mole d'acide chlorhydrique.

$$z = \frac{v_1 [\text{HF}]_i^\circ x + v_2 [\text{HCl}]_j^\circ y}{v_2 [\text{HCl}]_j^\circ} = \frac{v_1 [\text{HF}]_i^\circ x}{v_2 [\text{HCl}]_j^\circ} + y$$

en reportant dans la relation <sup>(16)</sup>

$$\begin{aligned} \Delta H_f [\text{HF}]_{ij} &= \Delta H_f \text{ HF}_{\text{gaz}} + \Delta H_{\text{diss. HF}}_i^\circ + x \Delta H_f \text{ H}_2\text{O} + \Delta H_{\text{dil}} \\ &- \frac{v_2}{v_1} \frac{[\text{HCl}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i^\circ} \Delta H_f \text{ HCl}_{\text{gaz}} + \Delta H_{\text{diss. HCl}}_j^\circ + \left( \frac{v_1}{v_2} \frac{[\text{HF}]_i^\circ x}{[\text{HCl}]_j^\circ} + y \right) \Delta H_f \text{ H}_2\text{O} \\ &- \Delta H_f \text{ HCl}_{\text{gaz}} - \Delta H_{\text{diss. HCl}}_j^\circ - y \Delta H_f \text{ H}_2\text{O} \end{aligned} \quad (17)$$

La somme  $\Delta H_f + \Delta H_{\text{diss}}$  représente l'enthalpie de formation du corps considéré, en solution aqueuse à la concentration choisie, notée  $\Delta H_f \text{ HX}_{\text{aq. } j}$ . L'expression <sup>(17)</sup> s'écrit alors :

$$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij} = \Delta H_f \text{ HF}_{\text{aq. } i} + \Delta H_{\text{dil}} - \frac{v_2}{v_1} \frac{[\text{HCl}]_j^\circ}{[\text{HF}]_i^\circ} (\Delta H_f \text{ HCl}_{\text{aq. } j} - \Delta H_f \text{ HCl}_{\text{aq. } i}^\circ)$$

Cette expression est analogue à l'expression <sup>(11)</sup> donnée précédemment. Les enthalpies de formation des solutions étant remplacées par les enthalpies de formation des acides en solution, valeurs données par la littérature <sup>[16]</sup>.

Pour l'ensemble de nos calculs, nous utiliserons donc les enthalpies de formation de l'acide fluorhydrique et de l'acide chlorhydrique (ou sulfurique) en solution aqueuse au lieu de l'enthalpie de formation de la solution qui n'est pas directement accessible.

## CONCLUSION

Grâce aux trois méthodes que nous avons décrites, il est possible de déterminer l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique dans une solution HF/HX/H<sub>2</sub>O pour un large domaine de concentrations en chacun des constituants. La dilution d'une solution tertiaire par une solution binaire HX/H<sub>2</sub>O permet d'obtenir les enthalpies de dilution de l'acide fluorhydrique grâce aux deux autres méthodes, nous pouvons déterminer l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique dans une solution à une concentration donnée et par combinaison des différentes méthodes, obtenir l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique dans ces solutions pour la plupart des concentrations.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. GUNTZ Ann. Chim. et Phys. (1884) (6) 3, 5-66
- 2 I. HANS, V. WARTENBERG et O. FITZNER Z. anorg. allgem. Chem. (1926) 151, 313
- 3 K.G. JOHNSON, N.P. SMITH et N.W. HUBBARD J. Chem. Thermodyn. (1973) 5 (6), 793-809
- 4 C.E. VANDEREZEE et W.W. RODENBURG J. Chem. Thermodyn. (1971) 3, 267-76
- 5 E. PETERZEN Z. Phys. Chem. (1893) 11, 174-184
- 6 W.A. ROTH, H. PAHLKE, A. BERTRAM et E.Z. BORGER Elektrochem. (1973) 43, 350-355
- 7 V.P. VASIL'EV et E.V. KOZLOVSKII Zh. Neorg. Khim. (1974) 19 (1) 267-270
- 8 J.D. COX et D. HARROP trans. Faraday Soc. (1965) 61 (511), 1328-37
- 9 J.W. COMBER et E. WHITTLE Trans. Faraday Soc. (1967) 63 (6) 1394-401
- 10 G.T. ARMSTRONG et G. THOMSON Nat. Bur. Stand. Tech. Note (1970) N°513 19 pp
- 11 K.L. ELMORE, J.D. HATFIELD, C.M. MASON et A.D. JONES J. Am. Chem. Soc. (1949) 71, 2710-2714
- 12 I. WADSO Sciences Tools (1966) 13, 2, 33-39 (LKB Publication)
- 13 I. WADSO et P. MORMK Acta. Chem. Scand. (1968) 22
- 14 B. LIPS, G. PERACHON et J. THOUREY Compt. Rend. (1978) 287 C 147-150
- 15 B. LIPS - Thèse Lyon 1979 N° IDI 37909
- 16 V.B. PARKER, D.D. WAGMANN et W.H. EVANS Nat. Bur. Stand (U.S.) Tech. Note 270-3