

Received: March 11, 1980

ENTHALPIES DE FORMATION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE DANS LES SOLUTIONS
TERNAIRES HF/HX/H₂O (HX = HCl ou H₂SO₄)

III – ENTHALPIES DE FORMATION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE DANS LES SOLUTIONS
TERNAIRES HF/HCl/H₂O

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 enthalpies of mixing of aqueous hydrofluoric and hydrochloric acids and the enthalpies of dilution of the ternary solutions HF/HCl/H₂O at fixed concentration of HCl have been measured. The standard enthalpies of formation of HF in these solutions have been derived.

RESUME

Nous avons mesuré d'une part les enthalpies de mélange de solutions aqueuses d'acide fluorhydrique et de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et d'autre part, les enthalpies de dilution de solutions ternaires HF/HCl/H₂O, la concentration en HCl restant constante. Grâce à ces mesures et aux résultats obtenus précédemment, nous avons déterminé les enthalpies de formation de HF dans ces solutions ternaires.

INTRODUCTION

Nous avons déterminé précédemment les enthalpies de dilution de l'acide chlorhydrique dans les solutions ternaires HF/HCl/H₂O, le titre en

HF restant constant. Ces mesures ne permettent pas de déterminer l'enthalpie de formation de HF dans ces solutions mais seulement les différences d'enthalpie de formation pour une même concentration en HF et des concentrations différentes en acide chlorhydrique.

Afin d'accéder aux enthalpies de formation, il est nécessaire de mesurer l'enthalpie de mélange d'une solution fluorhydrique et d'une solution d'acide chlorhydrique, cette mesure donnant l'enthalpie de formation de HF pour une concentration donnée en HF et une concentration donnée en HCl.

Les enthalpies de dilution de HF dans ces solutions à concentration constante en HCl permettent d'obtenir les enthalpies de formation pour tout le domaine de concentration en acide fluorhydrique.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en HCl

Les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableaux I à IO en calories par mole d'acide fluorhydrique pour des concentrations successives en acide chlorhydrique de 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 1; 1,5; 2 et 3 moles par litre de solution.

Enthalpies de mélange d'une solution de HF et d'une solution de HCl

Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau II.

Les solutions initiales ont pour concentrations respectives $[HF]_i^\circ$ pour la solution fluorhydrique et $[HCl]_j^\circ$ pour la solution chlorhydrique. La solution ternaire finale a pour concentration $[HF]_i$ en acide fluorhydrique et $[HCl]_j$ en acide chlorhydrique, l'enthalpie de mélange rapportée à une mole d'acide fluorhydrique est noté ΔH_{dil} .

ENTHALPIES DE FORMATION DE HF EN MILIEU CHLORHYDRIQUE

Grâce aux 3 types de mesures que nous avons effectuées, il est possible de calculer ces enthalpies de formation pour tout le domaine de concentration en HF et HCl.

TABLEAUX 1 - 10

ENTHALPIE DE DILUTION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE DANS L'ACIDE
CHLORHYDRIQUE A CONCENTRATION CONSTANTE $\Delta H_{dil} [\text{HF}]_i^\circ \rightarrow [\text{HF}]_i$
en cal.mol⁻¹

TABLEAU 1

HCl 3 M

$[\text{HF}]_i^\circ$ mol/1	$[\text{HF}]_i$ mol/1	ΔH_{dil}	$[\text{HF}]_i^\circ$ mol/1	$[\text{HF}]_i$ mol/1	ΔH_{dil}
12,6	8,32	- 140,5	2,53	0,46	- 47,5
12,6	6,20	- 209	2,53	0,248	- 50,5
12,6	3,52	- 263	2,53	0,105	- 67,5
12,6	2,00	- 324	1,27	0,835	- 6
12,6	1,09	- 335,5	1,27	0,623	- 8
12,6	0,458	- 340	1,27	0,353	- 10
2,53	1,80	- 20	1,27	0,210	- 18
2,53	1,42	- 28,5			
2,53	0,80	- 35	1,27	0,109	- 28

TABLEAU 2

HCl 2 M

$[\text{HF}]_i^\circ$ mol/1	$[\text{HF}]_i$ mol/1	ΔH_{dil}	$[\text{HF}]_i^\circ$ mol/1	$[\text{HF}]_i$ mol/1	ΔH_{dil}
14,4	9,52	- 212,5	2,88	1,90	- 17,5
14,4	7,09	- 294,5	2,88	1,42	- 25,5
14,4	4,02	- 361,5	2,88	0,80	- 34
14,4	2,28	- 416	2,88	0,46	- 38
14,4	1,24	- 432	2,88	0,248	- 42
14,4	0,524	- 460	2,88	0,105	- 43

TABLEAU 3

HC1 1,5 M

$[HF]_i^\circ$ mol/l	$[HF]_i$ mol/l	ΔH_{dil}	$[HF]_i^\circ$ mol/l	$[HF]_i$ mol/l	ΔH_{dil}
12,4	8,20	- 119,5	1,24	0,820	
12,4	6,11	- 160,5	1,24	0,611	- 5
12,4	3,46	- 199	1,24	0,346	- 7
12,4	1,97	- 219,5	1,24	0,197	- 10
12,4	1,07	- 236,5	1,24	0,107	- 17
12,4	0,45	- 243,5	1,24	0,045	- 28

TABLEAU 4

HC1 1 M

$[HF]_i^\circ$ mol/l	$[HF]_i$ mol/l	ΔH_{dil}	$[HF]_i^\circ$ mol/l	$[HF]_i$ mol/l	ΔH_{dil}
14,4	7,70	- 201	2,88	1,90	- 5
14,4	5,26	- 252	2,88	1,42	- 5
14,4	2,70	- 270	2,88	0,800	- 4
14,4	1,45	- 299,5	2,88	0,460	- 9
14,4	0,763	- 266	2,88	0,248	- 9
14,4	0,315	- 259,5	2,88	0,105	- 11

TABLEAU 5

HC1 0,4 M

$[HF]_i^\circ$ mol/l	$[HF]_i$ mol/l	ΔH_{dil}	$[HF]_i^\circ$ mol/l	$[HF]_i$ mol/l	ΔH_{dil}
20,2	10,7	- 355	2,88	1,54	6,5
20,2	7,41	- 429	2,88	1,05	13
20,2	3,80	- 485,5	2,88	0,543	21
20,2	2,04	- 467	2,88	0,291	25,5
			2,88	0,153	25,5
			2,88	0,063	20
14,4	7,70	- 183,5	0,576	0,308	5
14,4	5,26	- 225	0,576	0,210	7,5
14,4	2,70	- 228	0,576	0,108	8
14,4	1,45	- 223	0,576	0,0581	- 10
14,4	0,763	- 198,5	0,576	0,0305	- 17,5
14,4	0,315	- 208,5	0,576	0,0126	- 74

TABLEAU 6

HCl 0,2 M

$\left[\text{HF}\right]_i^\circ$ mol/1	$\left[\text{HF}\right]_i$ mol/1	ΔH_{dil}	$\left[\text{HF}\right]_i^\circ$ mol/1	$\left[\text{HF}\right]_i$ mol/1	ΔH_{dil}
19,4	7,08	- 288	1,07	0,39	21
19,4	4,25	- 335	1,07	0,234	28
19,4	2,38	- 345	1,07	0,131	27
19,4	1,03	- 323	1,07	0,0567	13
10,8	3,94	- 103	0,288	0,105	- 8,5
10,8	2,36	- 110	0,288	0,0630	- 22,5
10,8	1,32	- 91	0,288	0,0354	- 49
10,8	0,572	- 60	0,288	0,0153	- 114

TABLEAU 7

HCl 0,1 M

$\left[\text{HF}\right]_i^\circ$ mol/1	$\left[\text{HF}\right]_i$ mol/1	ΔH_{dil}	$\left[\text{HF}\right]_i^\circ$ mol/1	$\left[\text{HF}\right]_i$ mol/1	ΔH_{dil}
19,7	10,5	- 260,5	10,9	1,10	- 93,5
19,7	7,19	- 317	10,9	0,580	- 81
19,7	3,70	- 351,5	10,9	0,116	- 64
19,7	2,00	- 345	2,19	1,17	12
19,7	1,04	- 348	2,19	0,800	21,5
19,7	0,431	- 321,5	2,19	0,411	35
10,9	5,86	- 84	2,19	0,221	45,5
10,9	4,00	- 105,5	2,19	0,116	50
10,9	2,06	- 99,5	2,19	0,0480	46,5

TABLEAU 8

HCl 0,05 M

$\left[\text{HF}\right]_i^\circ$ mol/1	$\left[\text{HF}\right]_i$ mol/1	ΔH_{dil}	$\left[\text{HF}\right]_i^\circ$ mol/1	$\left[\text{HF}\right]_i$ mol/1	ΔH_{dil}
19,7	10,5	- 261,5	2,19	1,17	4
19,7	7,20	- 321,5	2,19	0,800	10,5
19,7	3,70	- 347,5	2,19	0,411	23
19,7	2,00	- 361	2,19	0,221	33
19,7	1,04	- 357	2,19	0,116	41,5
19,7	0,431	- 333	2,19	0,0480	46,5

TABLEAU 9

HCl 0,02 M

$[HF]_i^\circ$ mol/l	$[HF]_i$ mol/l	ΔH_{dil}	$[HF]_i^\circ$ mol/l	$[HF]_i$ mol/l	ΔH_{dil}
19,4	7,08	- 340	1,07	0,39	0
19,4	4,25	- 386	1,07	0,23	14
19,4	2,38	- 393	1,07	0,13	22
19,4	1,03	- 386	1,07	0,057	31
17,2	6,28	- 257			
17,2	3,76	- 293			
17,2	2,11	- 298			
17,2	0,912	- 305			

TABLEAU 10

HCl 0,01 M

$[HF]_i^\circ$ mol/l	$[HF]_i$ mol/l	ΔH_{dil}	$[HF]_i^\circ$ mol/l	$[HF]_i$ mol/l	ΔH_{dil}
26	13,9	- 468	14,4	1,45	- 228
26	9,5	- 556,5	14,4	0,763	- 234
26	4,9	- 618,5	14,4	0,315	- 251,5
26	2,6	- 640	2,19	1,17	- 6
26	1,4	- 644	2,19	0,799	- 9,5
26	0,57	- 665,5	2,19	0,411	- 19,5
14,4	7,70	- 161,5	2,19	0,221	- 30,5
14,4	5,26	- 200,5	2,19	0,116	- 46,5
14,4	2,70	- 215	2,19	0,0480	- 67,5

TABLEAU 11

Enthalpie de formation de HF Système HF/HCl/H₂O - Première méthode

$[\text{HCl}]_j$ mol/l	$[\text{HF}]_i$ mol/l	$[\text{HCl}]^o_i$ mol/l	$[\text{HF}]^o_i$ mol/l	$\Delta H_j - \Delta H_j^o$ cal/mol HCl	ΔH_{dil} cal/mol HF	ΔH_i^o cal/mol HF	$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}$ cal/mol HF
0,01	1,58	0,02	3,16	- 44	- 7	- 76282	- 76289
0,01	0,317	0,02	0,635	- 44	+ 15	- 76334	- 76317
0,02	2,53	0,10	3,16	- 56	+ 3,5	- 76282	- 76278
0,02	0,508	0,1	0,635	- 56	+ 4,0	- 76334	- 76292
0,05	1,58	0,1	3,16	- 34	+ 17	- 76282	- 76264
0,05	0,317	0,1	0,635	- 34	+ 87	- 76334	- 76242
0,1	1,58	0,2	3,16	- 48	+ 38	- 76282	- 76241
0,1	0,317	0,2	0,635	- 48	+ 106	- 76334	- 76215
0,2	1,58	0,4	3,16	- 72	+ 59	- 76282	- 76214
0,2	0,317	0,4	0,635	- 72	+ 95	- 76334	- 76197
0,2	2,84	2	3,16	- 222	+ 42	- 76282	- 76222
0,4	2,53	2	3,16	- 400	+ 39	- 76282	- 76179
0,4	0,508	2	0,635	- 400	- 137	- 76334	- 76155
1	1,58	2	3,16	- 250	- 25	- 76282	- 76099
1,5	1,58	3	3,16	- 336	- 107	- 76282	- 76070
2	1,58	4	3,16	- 470	- 320	- 76282	- 76000

Nous rappelons brièvement ces trois méthodes ci-après :

1) Mé lange d'une solution fluorhydrique et d'une solution chlorhydrique

Nous avons établi précédemment la relation donnant l'enthalpie de formation de HF ($\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}$) dans une solution ternaire par mélange d'une solution de HF et d'une solution de HCl

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

avec :

- ΔH_i^o enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique à la concentration $[\text{HF}]_i^o$
- $\Delta H_j - \Delta H_j^o$ enthalpie de dilution de l'acide chlorhydrique passant d'une concentration $[\text{HCl}]_j^o$ à une concentration $[\text{HCl}]_j$
- ΔH_{dil} enthalpie de mélange mesurée rapportée à 1 mole de HF
- $\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}$ enthalpie de formation de HF dans une solution ternaire de concentration $[\text{HF}]_i$ en acide fluorhydrique et $[\text{HCl}]_j$ en acide chlorhydrique

Les deux solutions binaires dont on effectue le mélange ont pour concentration respectives $[\text{HF}]_i^\circ$ et $[\text{HCl}]_j^\circ$

Le terme $\Delta H_j - \Delta H_j^\circ$ est calculé à partir des données de la littérature [1-2].

ΔH_j° est également donné par la littérature.

Dans le tableau II nous donnons les enthalpies de formation de HF ainsi calculées en calories par mole de HF.

2) Dilution de HCl à concentration constante en HF

De même, nous avons établi précédemment la relation :

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

où ΔH_{dil} représente l'enthalpie de dilution de l'acide chlorhydrique à concentration constante en acide fluorhydrique.

Donc grâce aux valeurs obtenues, il est possible de calculer l'enthalpie de formation de HF à concentration constante pour différentes concentrations en HCl.

Les valeurs ainsi calculées sont données dans les tableaux I2 et I3 pour des concentrations en HF de 5,76 M et 1,15 M. v_1 représente le volume de la solution ($[\text{HF}]_i [\text{HCl}]_j^\circ$), v_2 le volume de la solution $[\text{HF}]_{ij}$.

3) Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en HCl

Ces valeurs permettent d'obtenir l'ensemble du diagramme donnant les enthalpies de formation de l'acide fluorhydrique en fonction de la concentration en HF pour les différentes concentrations en HCl. L'ensemble des résultats est reporté sur le diagramme de la figure 1.

CONCLUSION

Cet ensemble de mesure nous a permis de calculer les enthalpies de formation de HF dans les solutions ternaires HF/HCl/H₂O pour la majorité des concentrations en HF et HCl.

Nous constatons que pour une même concentration en HF, l'enthalpie de formation augmente avec la concentration en HCl.

D'autre part, nous avons montré que ces variations d'enthalpie de formation sont dues essentiellement à des réactions d'association et de dissociation de HF au sein de la solution.

Enfin les résultats obtenus concernant les enthalpies de dilution de HF montrent que ces associations et dissociations de HF n'expliquent pas toutes les variations observées. On doit donc considérer qu'il existe dans ces solutions des interactions ioniques qui se manifestent essentiellement aux fortes concentrations. Ces mesures calorimétriques ne permettent pas d'expliquer ni de mettre en évidence de façon certaine de telles interactions. Seules des mesures spectroscopiques pourront nous donner des renseignements complémentaires autorisant une interprétation rigoureuse des phénomènes. Il faut toutefois remarquer que les variations d'énergie observées sont assez faibles vis-à-vis des enthalpies de formation de HF.

Enfin, il faut noter que les enthalpies de formation de HF dans ces solutions ternaires ne sont pas exactement connues car nous avons utilisé dans nos calculs l'enthalpie de formation de HF en solution aqueuse dont la valeur n'est connue qu'à ± 160 calories. Néanmoins les variations d'enthalpies de formation en fonction de la concentration en HF ou en HCl restent significatives.

Enthalpies de formation de HF dans HF/HCl/H₂O en cal/mol - 2ème méthode

TABLEAU 12

$[\text{HCl}]_j^\circ$ mol/l	$[\text{HCl}]_j$ mol/l	$\frac{v_2}{v_1}$	$\Delta H_f[\text{HF}]_{ij}$	$\Delta H_j - \Delta H_j^\circ$	ΔH_{dil}	$\Delta H_f[\text{HF}]_{ij}^\circ$
0,2	0,1	1	- 76228	- 28	+ 35	- 76205
0,4	0,2	1	- 76206	- 72	+ 40	- 76167
1	0,4	1,5	- 76167	- 152	+ 12	- 76066
1,5	1	0,5	- 76066	- 126	- 90	- 75981
2	1,5	1/3	- 75981	- 122	- 72	- 75907
3	2	0,5	- 75907	- 220	- 220	- 75884

$$[\text{HF}]_i = 5,76 \text{ M} \quad \Delta H_f[\text{HF}]_i = 76256 \text{ cal/mol}$$

TABLEAU 13

$[\text{HCl}]_j^\circ$ mol/l	$[\text{HCl}]_j$ mol/l	$\frac{v_2}{v_1}$	$\Delta H_f[\text{HF}]_{ij}$	$\Delta H_j - \Delta H_j^\circ$	ΔH_{dil}	$\Delta H_f[\text{HF}]_{ij}^\circ$
0,2	0,1	1	- 76242	- 48	+ 140	- 76204
0,4	0,2	1	- 76208	- 72	+ 104	- 76169
1	0,4	1,5	- 76170	- 152	0	- 76087
1,5	1	0,5	- 76087	- 126	- 56	- 76065
2	1,5	1/3	- 76065	- 122	- 104	- 76012
3	2	0,5	- 76012	- 220	- 210	- 75961
4	3	1/3	- 75961	- 244	- 244	- 75844

$$[\text{HF}]_i = 1,15 \text{ M} \quad \Delta H_f[\text{HF}]_i = 76312 \text{ cal/mol}$$

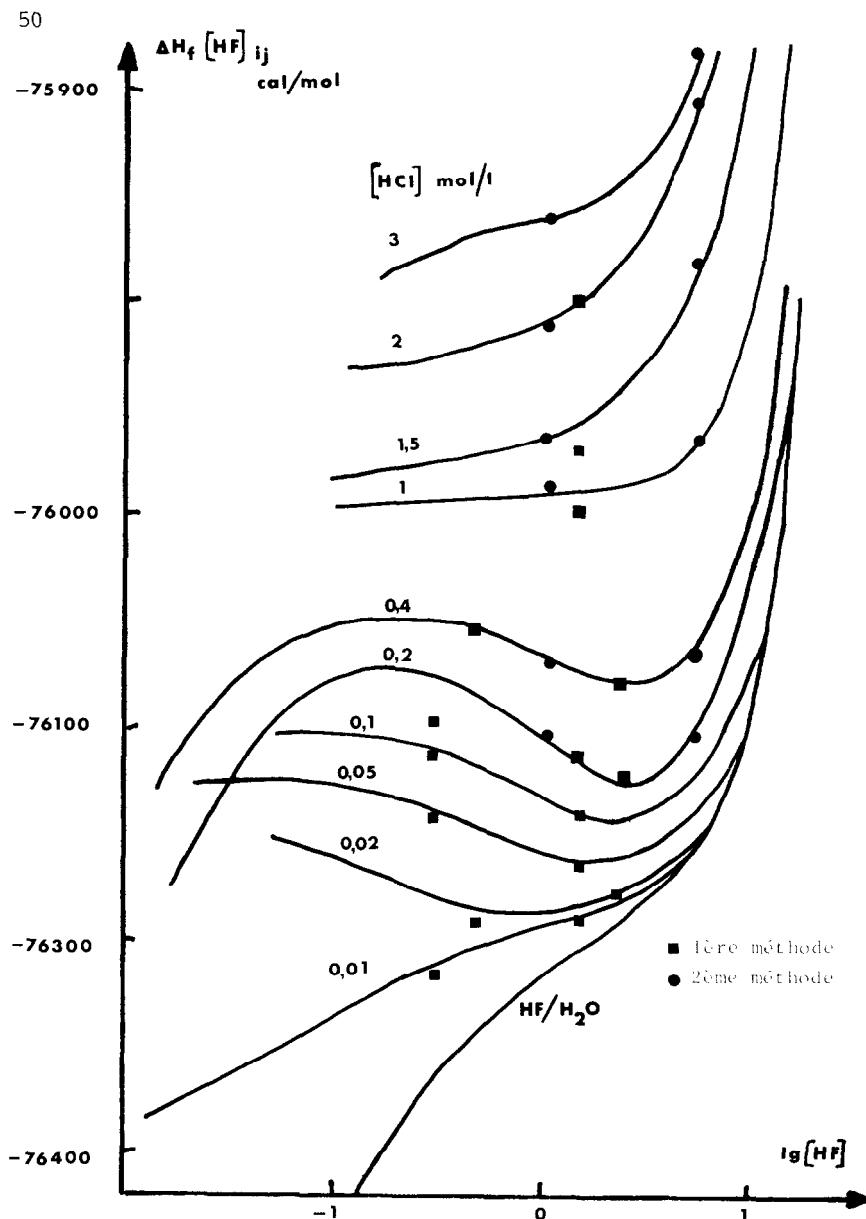


Fig. 1. Système HF/HCl/H₂O

BIBLIOGRAPHIE

- 1 V.B. PARKER, D.D. WAGMANN et W.H. EVANS
Nat. Bur. Stand. (US) Tech. Note 270-3
- 2 V.B. PARKER Thermal prop. of Univ. Electrolytes NSRDS - NBS - 2
April 1965