

Received: September 24, 1982; accepted: October 22, 1982

ENTHALPIES DE DISSOLUTION DES HYDROGENOFUORURES DE SODIUM ET POTASSIUM DANS L'EAU ET L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

J. THOUREY, P. GERMAIN et G. PERACHON

Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au C.N.R.S. N° 116,
Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue Albert Einstein,
69621 Villeurbanne Cédex (France)

SUMMARY

The enthalpies of dissolution of NaHF_2 and KHF_2 in aqueous solutions of HF (from 0.55 M to 28 M) have been measured. The standard enthalpies of formation of NaHF_2 ($\Delta H_{298}^{\circ} \text{NaHF}_{2\text{crist}} = -219.20 \pm 0.35 \text{ kcal.mol}^{-1}$) and KHF_2 ($\Delta H_{298}^{\circ} \text{KHF}_{2\text{crist}} = -222.67 \pm 0.80 \text{ kcal.mol}^{-1}$) have been derived.

RESUME

Nous avons mesuré les enthalpies de dissolution de NaHF_2 et KHF_2 dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique jusqu'à une concentration de 28 M. Nous avons observé un comportement identique des hydrogénéofluorures et des fluorures correspondants. Grâce à ces valeurs, nous avons calculé les enthalpies de formation de NaHF_2 et KHF_2 qui sont respectivement $-219,20 \pm 0,35 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $-222,67 \pm 0,80 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

INTRODUCTION

Dans un travail antérieur [1] nous avons étudié les enthalpies de dissolution des fluorures alcalins dans l'eau et les solutions aqueuses de HF. En particulier, nous avons observé que cette enthalpie varie linéairement avec la concentration en HF au-delà d'une concentration d'environ 1 M en HF. Il semblait donc intéressant d'effectuer une étude analogue sur les hydrogénéofluorures.

APPAREILLAGE - PRODUITS

Nous avons utilisé un calorimètre isopéribolique LKB 8700 [2] muni de la cellule que nous avons mise au point [1].

L'hydrogénéofluorure de sodium a été préparé selon la méthode décrite par WESTRUM [3] : NaHF_2 est précipité par action d'une solution d'acide fluorhydrique à 50 % en poids sur une solution saturée de NaF. Le précipité est séparé par filtration et séché sous vide primaire à 150°C pendant 36 heures.

L'hydrogénéofluorure de potassium KHF_2 est un produit "Prolabo" pour analyse. Il a été séché de la même manière que NaHF_2 .

La pureté des produits est contrôlée par diffraction de rayons X et par dosage du fluor et du métal alcalin.

Les solutions de HF sont obtenues par dilution à partir de HF à 50 % pour analyse "Carlo Erba".

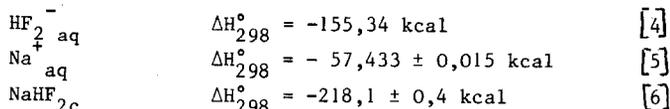
RESULTATS EXPERIMENTAUX

Toutes les dissolutions ont été réalisées à 298 K, les ampoules de NaHF_2 ou KHF_2 étant préparées en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec.

Les quantités de sel dissoutes sont de l'ordre de 10^{-2} mole par litre de solution.

Pour chaque concentration en HF, nous avons réalisé de 10 à 12 dissolutions.

La valeur de l'enthalpie de dissolution de NaHF_2 dans l'eau ($5296 \pm 169 \text{ cal.mol}^{-1}$) est en bon accord avec celle ($5327 \text{ cal.mol}^{-1}$) calculée à partir des données fournies par la littérature :

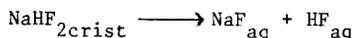


Les tableaux 1 et 2 donnent respectivement les enthalpies de dissolution de NaHF_2 et KHF_2 dans l'acide fluorhydrique à différentes concentrations.

Ces résultats sont exprimés graphiquement par les figures 1 et 2 respectivement. Sur ces figures nous avons également reporté les enthalpies de dissolution des fluorures correspondants.

Les courbes obtenues pour le fluorure et l'hydrogénéofluorure ont même allure. En particulier il existe pour l'hydrogénéofluorure un maximum de l'enthalpie de dissolution situé à la même concentration en HF que dans le cas du fluorure. De même au-delà de ce maximum, l'enthalpie de dissolution diminue linéairement quand la concentration en HF augmente.

La dissolution de NaHF_2 peut être traduite par la réaction suivante :



La libération de HF provenant de l'hydrogénéofluorure ne modifie pas la concentration de la solution de façon notable, sauf aux faibles concentrations en HF.

Si $\Delta H_{\text{diss } C_i}$ est l'enthalpie molaire de dissolution de NaHF_2 dans une solution de HF à la concentration C_i , nous pouvons écrire :

$$\Delta H_{\text{diss } C_i} = \Delta H_{298}^{\circ}(\text{NaF}_{\text{aq } C_i}) + \Delta H_{298}^{\circ}(\text{HF}_{\text{aq } C_i}) - \Delta H_{298}^{\circ}(\text{NaHF}_2\text{crist})$$

Grâce à cette relation, nous pouvons calculer l'enthalpie de formation de NaHF_2 cristallisé.

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{NaHF}_2\text{crist} = \Delta H_{298}^{\circ}(\text{NaF}_{\text{aq } C_i}) + \Delta H_{298}^{\circ}(\text{HF}_{\text{aq } C_i}) - \Delta H_{\text{diss } C_i}$$

Les valeurs de $\Delta H_{298}^{\circ} \text{NaF}_{\text{aq } C_i}$ peuvent être calculées par la relation :

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{NaF}_{\text{aq } C_i} = \Delta H_{298}^{\circ} \text{NaF}_{\text{crist}} + \Delta H_{\text{diss } C_i}(\text{NaF})$$

où $\Delta H_{\text{diss } C_i} \text{NaF}$ est l'enthalpie de dissolution de NaF dans HF à la concentration C_i .

Nous avons mesuré lors d'un travail antérieur [1] les enthalpies de dissolution de NaF dans HF, il est donc possible de calculer l'enthalpie de formation de NaHF_2 cristallisé.

Un calcul analogue est évidemment applicable à KHF_2 . Les enthalpies de formation de NaF et KF cristallisés sont données par la littérature [7] . .

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} \text{NaF crist} &= -137,1 \text{ kcal.mol}^{-1} \\ \Delta H_{298}^{\circ} \text{KF crist} &= -135,6 \text{ kcal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Les enthalpies de formation de HF_{aq} en fonction de la concentration ont été calculées à partir des valeurs données dans la littérature [8].

Dans le tableau 3 nous avons reporté les enthalpies de formation de HF_{aq} les enthalpies de dissolution des fluorures et hydrogénéofluorures de sodium ou potassium et les enthalpies de formation des deux hydrogénéofluorures calculées.

Les valeurs moyennes de ces enthalpies sont :

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} \text{NaHF}_2 \text{ crist} &= -219,20 \pm 0,35 \text{ kcal.mol}^{-1} \\ \Delta H_{298}^{\circ} \text{KHF}_2 \text{ crist} &= -222,67 \pm 0,8 \text{ kcal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Les valeurs correspondantes de la littérature sont respectivement $-218,1 \pm 0,4$ [6] et $-219,98$ [9]. L'écart observé entre ces valeurs et celles déterminées dans le présent travail peut s'expliquer par la différence entre la valeur de l'enthalpie de formation de F_{aq}^- utilisée dans ces travaux ($\Delta H_{298}^{\circ} \text{F}_{\text{aq}}^- = -79,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [4]) et celle utilisée ici ($-80,15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [5])

Enthalpies de dissolution dans l'acide fluorhydrique en cal/mol

TABLEAU 1 NaHF₂

[HF] _M	ΔH° ₂₉₈ diss
0,55	6739 ± 130
0,9	6582 ± 68
2,14	6385 ± 84
3,35	6041 ± 66
5,7	5761 ± 110
11,3	4865 ± 53
14,5	4313 ± 95
19,7	3505 ± 54
23	3208 ± 28
28	1888 ± 8

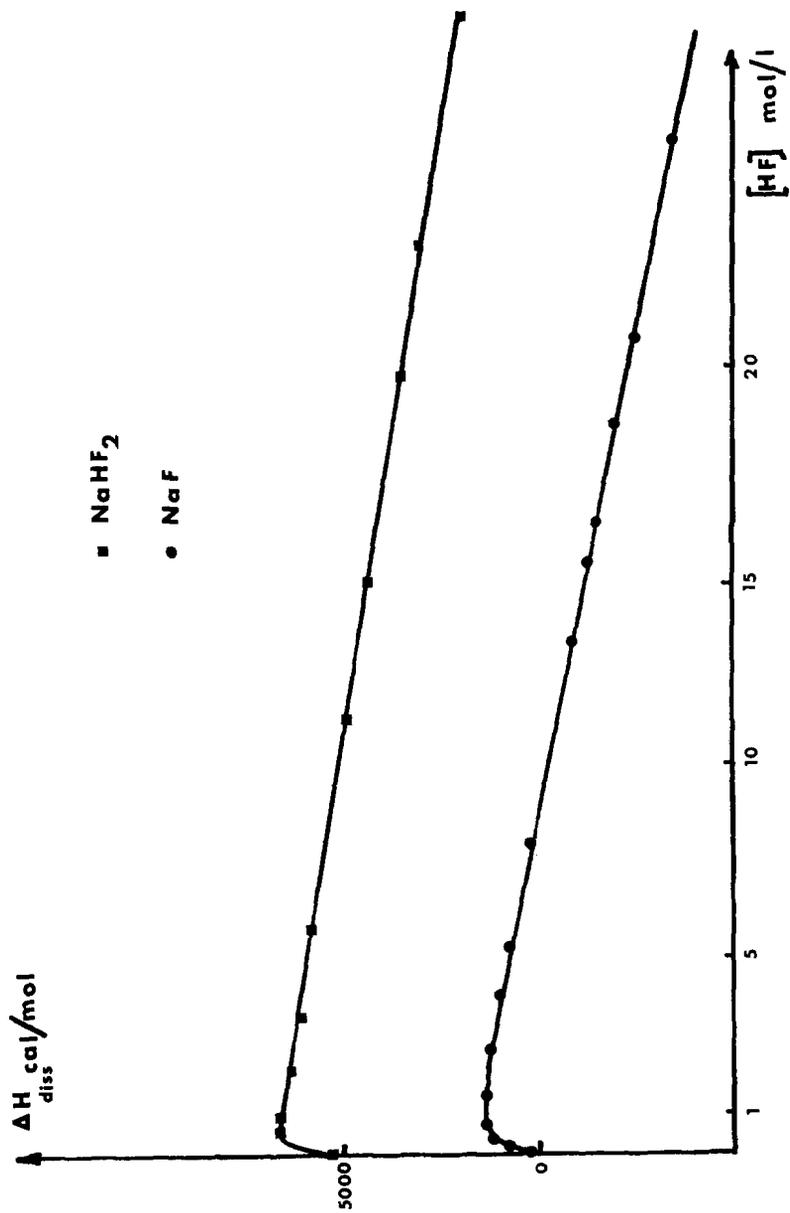
TABLEAU 2 KHF₂

[HF] _M	ΔH° ₂₉₈ diss
1,16	6750 ± 52
3,25	6225 ± 92
5,5	5753 ± 85
7,95	5080 ± 66
10	4474 ± 56
14,3	3366 ± 130
17	2505 ± 63
22	1339 ± 83
26,2	370 ± 10

TABLEAU 3

Enthalpies de formation de NaHF₂ et KHF₂ en kcal/mol

	[HF] mol.l ⁻¹	2	5	8	10	15	20
HF	ΔH° ₂₉₈ HF _{aq}	-77,01	-76,97	-76,91	-76,87	-76,73	-76,53
NaHF ₂	ΔH _{diss} NaF	1,30	0,73	0,10	0,31	- 1,34	- 2,28
	ΔH _{diss} NaHF ₂	6,45	5,85	5,38	5,07	4,25	3,43
	ΔH° ₂₉₈ NaHF ₂ crist	-219,26	-219,19	-219,29	-218,73	-219,42	-219,34
KHF ₂	ΔH _{diss} KF	- 2,75	- 3,90	- 5,01	- 5,78	- 7,66	- 9,55
	ΔH _{diss} KHF ₂	6,52	5,88	4,96	4,45	3,12	1,80
	ΔH° ₂₉₈ KHF ₂ crist	-221,88	-222,35	-222,48	-222,70	-223,11	-223,48

Fig. 1 . Enthalpie de dissolution de NaF et NaHF₂

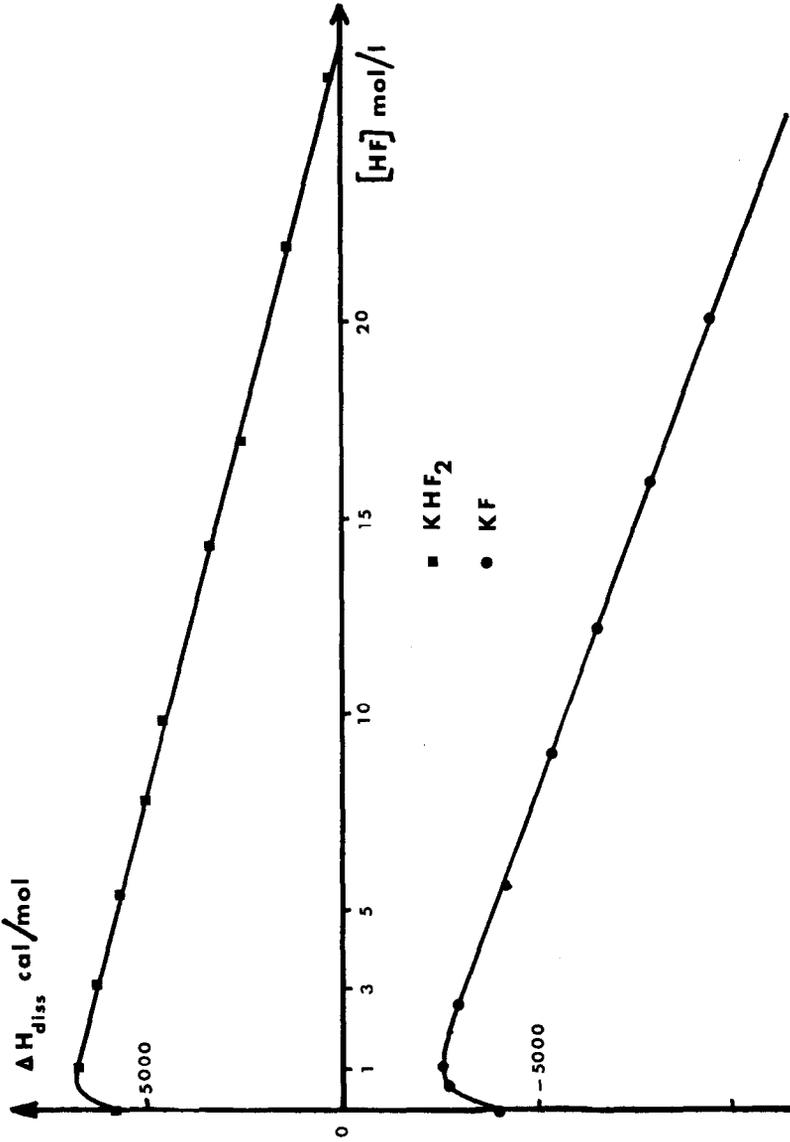
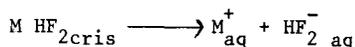


Fig. 2 . Enthalpie de dissolution de KF et KHF_2

CONCLUSION

Les hydrogénéofluorures de sodium et potassium ont donc un comportement identique à celui du fluorure correspondant lors de la dissolution dans l'acide fluorhydrique. En particulier, on observe dans tous les cas un maximum de cette enthalpie à la même concentration en HF. Les enthalpies de dissolution dans l'eau de NaHF₂ (5296 ± 169 cal) et de KHF₂ (5819 ± 148 cal) nous permettent de calculer l'enthalpie de formation de l'ion HF₂⁻ en solution aqueuse selon la réaction



avec $\Delta H_{298}^{\circ} \text{ Na}_{\text{aq}}^{+} = - 57,433 \pm 0,015 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [5]

$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ K}_{\text{aq}}^{+} = - 60,271 \pm 0,025 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [5]

nous trouvons $\Delta H_{298}^{\circ} \text{ HF}_{2\text{aq}}^{-} = - 156,52 \pm 0,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au lieu de - 155,34 kcal.mol⁻¹ donnée dans la littérature [4].

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. GERMAIN, G. PERACHON, J. THOUREY, J. of Fluor. Chem. (1979) 13 141-146.
- 2 S. SUNNER, I. WADSO, Acta Chem. Scand. (1969) 13 97-108.
- 3 M.L. DAVIS, E.F. WESTRUM Jr., J. Phys. Chem. (1965) 65 338-358.
- 4 N.B.S. Technical Note 270/3 (1969).
- 5 CODATA Bulletin N°28 (1977).
- 6 T.L. HIGGINS, E.F. WESTRUM Jr., J. Phys. Chem. (1961) 65 830-836
- 7 I. BARIN, O.KNACKE, Thermochemical properties of Inorganic Substances (1973).
- 8 G.K. JOHNSON, P.N. SMITH, W.N. HUBBARD, J. Chem. (1973) 5 793-809
- 9 F.D. ROSSINI, D.D. WAGMAN, W.H. EVANS, S. LEVINE, I. JAFFE, Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties, NBS circular 500.