

Received: January 4, 1983; accepted: March 16, 1983

ENTHALPIES DE DISSOLUTION DU FLUORURE ET DE L'HYDROGENOFUORURE D'AMMONIUM
DANS L'EAU

J. THOUREY, S. BENDAOUZ et G. PERACHON

Laboratoire de Thermochemie Minérale associé au C.N.R.S. L.A. 116
Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue Albert Einstein,
69621 VILLEURBANNE Cedex (France)

ABSTRACT

The standard enthalpies of dissolution of NH_4F and NH_4HF_2 have been measured. From these experiments the standard enthalpies of formation of solid NH_4F and NH_4HF_2 , have been derived. These values are $\Delta H_{298}^\circ \text{NH}_4\text{F} = -466.63 \pm 0.90 \text{ kJ.mol.}^{-1}$ and $\Delta H_{298}^\circ \text{NH}_4\text{HF}_2 = -810.26 \pm 0.90 \text{ kJ.mol.}^{-1}$.

RESUME

Nous avons mesuré les enthalpies standard de dissolution de NH_4F et NH_4HF_2 . A partir de ces résultats nous avons recalculé l'enthalpie de formation standard de NH_4F et NH_4HF_2 cristallisés, à savoir : $\Delta H_{298}^\circ \text{NH}_4\text{F} = -466,63 \pm 0,90 \text{ kJ.mol.}^{-1}$ et $\Delta H_{298}^\circ \text{NH}_4\text{HF}_2 = -810,26 \pm 0,90 \text{ kJ.mol.}^{-1}$.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le fluorure d'ammonium et l'hydrogénofluorure d'ammonium ont été préparés au laboratoire selon les méthodes habituelles [1]. La pureté a été contrôlée par diffraction de rayons X ainsi que par le dosage des fluorures et de l'ammoniac. Cette pureté est toujours supérieure à 99,9 %. Les produits, après avoir été séchés sous vide dynamique, sont stockés et manipulés en

boîte à gants sous atmosphère d'argon sec. Le calorimètre utilisé est un calorimètre LKB 8700 déjà décrit [2] muni de la cellule en P.T.F.E. mise au point au laboratoire [3].

Toutes les dissolutions ont été réalisées à 298 K. Les quantités de produit dissoutes sont de l'ordre de 10^{-3} mole pour chaque sel.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les valeurs des enthalpies de dissolution mesurées ($\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$) pour NH_4F et NH_4HF_2 sont données respectivement dans les tableaux 1 et 2 en kJ.mol.^{-1} .

Fluorure d'ammonium

Grâce à ces valeurs, nous pouvons déterminer l'enthalpie de dissolution à dilution infinie, notée $\Delta H_{\text{diss}\infty}^{\circ}$

$$\Delta H_{\text{diss}\infty}^{\circ} = \Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{ cf} + \Delta H_{\text{dil}}^{\circ}(\text{cf}\rightarrow 0) \quad (1)$$

où $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{ cf}$ représente l'enthalpie de dissolution du sel à la concentration finale cf et $\Delta H_{\text{dil}}^{\circ} \text{ cf}\rightarrow 0$ l'enthalpie de dilution de la solution de concentration cf jusqu'à la dilution infinie, c'est-à-dire la variation d'enthalpie correspondant à l'addition d'une quantité infinie d'eau à une solution de concentration cf (ramenée à 1 mole de soluté).

Pour une concentration initiale ci nous pouvons écrire :

$$\Delta H_{\text{dil}}^{\circ}(\text{ci}\rightarrow\text{cf}) = \Delta H_{\text{dil}}^{\circ}(\text{ci}\rightarrow 0) + \Delta H_{\text{dil}}^{\circ}(0\rightarrow\text{cf}) \quad (2)$$

$$\text{ou } \Delta H_{\text{dil}}^{\circ}(\text{cf}\rightarrow 0) = \Delta H_{\text{dil}}^{\circ}(\text{ci}\rightarrow 0) - \Delta H_{\text{dil}}^{\circ}(\text{ci}\rightarrow\text{cf}) \quad (3)$$

Nous avons montré dans un travail antérieur [1] que la dilution de NH_4F à partir d'une solution initiale de concentration $\text{ci} = 2 \text{ mol.l}^{-1}$ obéit à la relation :

$$\Delta H_{\text{dil}}^{\circ}(\text{ci}\rightarrow\text{cf}) = 1545,6 \sqrt{\text{cf}} - 253,9 \text{ cf} - 1695,77 \quad (4)$$

en J.mol.^{-1}

Pour une telle solution, l'enthalpie de dilution de ci à la dilution infinie $\Delta H_{\text{dil}}^{\circ} \text{ ci}\rightarrow 0$ devient :

$$\Delta H_{\text{dil}}^{\circ} \text{ ci}\rightarrow 0 = - 1695,77 \text{ J.mol.}^{-1}$$

en reportant dans l'expression (3), il vient :

$$\Delta H_{\text{dil}}^{\circ}(\text{cf}\rightarrow 0) = - 1545,6 \sqrt{\text{cf}} + 253,9 \text{ cf}$$

et par conséquent :

$$\Delta H_{\text{diss}\infty}^{\circ} \text{NH}_4\text{F} = \Delta H_{\text{diss cf}}^{\circ} - 1545,6 \sqrt{\text{cf}} + 253,9 \text{ cf en J.mol.}^{-1}$$

Les valeurs correspondantes ainsi calculées sont données dans le tableau 3 en kJ.mol.^{-1} .

La valeur moyenne déduite de ces résultats étant :

$$\Delta H_{\text{diss}\infty}^{\circ} \text{NH}_4\text{F} = - 1,974 \pm 0,003 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$

Hydrogénofluorure d'ammonium

Pour ce sel, nous avons pu déterminer directement à partir des valeurs expérimentales des enthalpies de dissolution, l'expression de la courbe $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = f([\text{cf}])$ par lissage de ces différentes valeurs selon la méthode moindres carrés.

Pour le domaine de concentration étudiée ($8 \cdot 10^{-2}$ à $0,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$) cette expression est la suivante :

$$\Delta H_{\text{diss cf}}^{\circ} = 33,162 \sqrt{\text{cf}} - 55,3 \text{ cf} + 14,142 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$

cf représentant la concentration du sel dans la solution. Soit une enthalpie de dissolution à dilution infinie calculée :

$$\Delta H_{\text{diss}\infty}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 = 14,142 \text{ kJ.mol.}^{-1} \pm 0,002$$

DISCUSSION DES RESULTATS

La dissolution de NH_4F dans l'eau est exothermique dans tout le domaine de concentration. Il en est de même pour l'enthalpie de dilution [1].

Ce comportement semble exclure l'existence d'un équilibre dépendant de la concentration, les espèces présentes dans la solution se conservant dans tout le domaine de concentration étudiée. Dans ce domaine, nous considérerons que NH_4F est totalement dissocié en NH_4^+ et F^- . Dans ces conditions, nous pouvons déterminer l'enthalpie de formation de NH_4F aqueux à dilution infinie à partir des enthalpies de formation de NH_4^+ et F^- aqueux.

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{aq}\infty} = \Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4^+ + \Delta H_{298}^{\circ} \text{F}_{\text{aq}\infty}^-$$

$$\text{avec } \Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4^+ = - 133,26 \pm 0,25 \text{ kJ.mol.}^{-1} \quad [4]$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{F}_{\text{aq}\infty}^- = - 335,35 \pm 0,65 \text{ kJ.mol.}^{-1} \quad [4]$$

Tableau 1

Enthalpie de dissolution
de NH_4F dans l'eau en kJ.mol^{-1}

$cf = \left[\frac{\text{NH}_4\text{F}}{-1} \right]$ $\text{mol.l}^{-1} \cdot 10^2$	ΔH_{diss}
1,402	- 1,795
2,020	- 1,757
2,554	- 1,732
2,878	- 1,719
2,884	- 1,719
3,040	- 1,715
4,297	- 1,665
5,520	- 1,623
6,160	- 1,607

Tableau 2

Enthalpie de dissolution
de NH_4F_2 dans l'eau en kJ.mol^{-1}

$cf = \left[\frac{\text{NH}_4\text{F}_2}{-1} \right]$ $\text{mol.l}^{-1} \cdot 10^2$	ΔH_{diss}
0,95	16,828
1,00	16,882
1,03	16,920
1,06	16,945
1,56	17,397
1,66	17,476
2,6	18,025
2,61	18,033
4,56	18,681
8,16	19,079
8,27	19,083

Tableau 3

Enthalpie de dissolution à dilution infinie de NH_4F en kJ.mol^{-1}

$cf = \left[\frac{\text{NH}_4\text{F}}{-1} \right] \text{mol.l}^{-1} \cdot 10^2$	$\Delta H_{\text{diss}} \text{ cf}$	$\Delta H_{\text{dil}}^{\circ} \text{ cf} \rightarrow 0$	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ \infty}$
1,402	- 1,795	- 0,179	- 1,974
2,020	- 1,757	- 0,214	- 1,971
2,554	- 1,732	- 0,240	- 1,972
2,878	- 1,719	- 0,255	- 1,974
2,884	- 1,719	- 0,255	- 1,974
3,040	- 1,715	- 0,262	- 1,977
4,297	- 1,665	- 0,309	- 1,974
5,520	- 1,623	- 0,349	- 1,972
6,160	- 1,607	- 0,368	- 1,975

Tableau 4

Enthalpie de dissolution à dilution infinie de NH_4HF_2 en kJ.mol^{-1}

$cf = \left[\frac{\text{NH}_4\text{HF}_2}{-1} \right] \text{mol.l}^{-1} \cdot 10^2$	$\Delta H_{\text{diss}} \text{ cf}$	$\Delta H_{\text{dil}}^{\circ} \text{ cf} \rightarrow 0$	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ \infty}$
0,95	16,828	- 2,684	14,144
1,00	16,882	- 2,740	14,142
1,03	16,920	- 2,763	14,147
1,06	16,945	- 2,805	14,140
1,56	17,397	- 3,255	14,142
1,66	17,476	- 3,322	14,144
2,60	18,025	- 3,886	14,139
2,61	18,033	- 3,891	14,142
5,56	18,681	- 4,527	14,144
8,16	19,079	- 4,937	14,142
8,27	19,083	- 4,940	14,143

Soit :

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{aq}\infty} = 468,61 \pm 0,90 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$

Grâce à cette valeur nous pouvons recalculer l'enthalpie de formation de NH_4F cristallisé, $\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{crist}}$.

$$\text{avec : } \Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{aq}\infty} = \Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{crist}} + \Delta H_{\text{diss}\infty}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}$$

$$\text{soit : } \Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{crist}} = -466,63 \pm 0,90 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$

Cette valeur est en très bon accord avec celles données dans la littérature :
 $-466,93 \text{ kJ.mol.}^{-1}$ ($-110,89 \text{ kcal.mol.}^{-1}$) [5] ; $-466,93 \text{ kJ.mol.}^{-1}$
 $(-111,6 \text{ kcal.mol.}^{-1})$ [6] et $-464,42 \text{ kJ.mol.}^{-1}$ ($-111,0 \text{ kcal.mol.}^{-1}$) [7].

Les enthalpies de formation de NH_4F aq en fonction de la concentration en moles par litre sont données dans le tableau 5 en kJ.mol.^{-1} avec

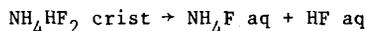
$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{aq}}(\text{cf}) = \Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{crist}} + \Delta H_{\text{diss cf}}^{\circ}$$

Tableau 5

Les enthalpies de formation de NH_4F aq

$[\text{NH}_4\text{F}] \times 10^2 \text{ mol.l.}^{-1}$	$\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{aq}}$
0	$-468,61 \pm 0,80$
1,40	$-468,43 \pm 0,80$
2,02	$-468,41 \pm 0,80$
4,30	$-468,30 \pm 0,80$
5,52	$-468,26 \pm 0,80$
6,16	$-468,21 \pm 0,80$

La dissolution de NH_4HF_2 est endothermique dans tout le domaine de concentration étudié alors que la dilution est exothermique dans ce domaine. En faisant la même hypothèse que pour les hydrogénéofluorures de potassium et sodium [8] nous pouvons déterminer les enthalpies de formation de NH_4HF_2 aqueux et cristallisé en écrivant la réaction de dissolution de la façon suivante :



réaction caractérisée par son enthalpie $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2$. Grâce aux valeurs expérimentales concernant NH_4F et aux résultats de G.K. JOHNSON [9] relatifs aux enthalpies de formation de HF aqueux, nous pouvons déterminer $\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 \text{ aq}$ et $\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 \text{ crist}$.

L'ensemble des résultats est donné dans le tableau 6 en kJ.mol.^{-1}

Tableau 6

L'ensemble des résultats

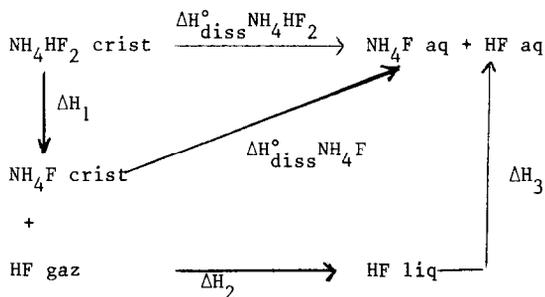
NH_4HF_2 $\text{mol.l}^{-1} \cdot 10^2$	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ NH_4HF_2	$\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F aq.}$ calculé	$\Delta H_{298}^{\circ} \text{HF aq.}$	$\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 \text{ aq.}$ calculé	$\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2$ crist. calculé
1	16,887	- 468,440	- 324,971	- 793,411	- 810,298
1,06	17,133	- 468,440	- 324,469	- 792,909	- 810,042
1,66	17,604	- 468,399	- 324,385	- 792,784	- 810,388
2,61	18,058	- 468,357	- 323,800	- 792,157	- 810,215
4,56	18,497	- 468,273	- 323,172	- 791,445	- 809,942
8,16	18,104	- 468,19	- 322,837	- 791,027	- 810,131
8,27	19,133	- 468,148	- 322,837	- 790,985	- 810,118

Soit une valeur moyenne pour l'enthalpie de formation de NH_4HF_2 cristallisé de

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 \text{ crist} = - 810,26 \pm 0,90 \text{ kJ.mol.l}^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle donnée par Westrum [7] -800,82 kJ.mol.⁻¹, cette dernière valeur ayant été calculée avec des valeurs différentes de l'enthalpie de formation de HF (-268,61 kJ.mol.⁻¹ (-64,2 kcal.mol.⁻¹) au lieu de -273,30 kJ.mol.⁻¹ dans notre cas [4]).

Afin de vérifier la validité de notre hypothèse, nous utiliserons le cycle suivant :



avec comme précédemment :

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 = \Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F aq} + \Delta H_{298}^{\circ} \text{HF aq} - \Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 \text{ crist}$$

et d'après le cycle

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}$$

Par conséquent la différence (Δ) = $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 - \Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{F} - \Delta H_3$
doit être constante si l'hypothèse est vérifiée puisque :

$$(\Delta) = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \text{constante}$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F crist} + \Delta H_{298}^{\circ} \text{HF gaz} - \Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 \text{ crist}$$

$$\text{avec } \Delta H_{298}^{\circ} \text{HF gaz} = -273,30 \text{ kJ.mol.}^{-1} \quad [4]$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F crist} = -466,631 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 \text{ crist} = -810,259 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$

$$\text{Soit } \Delta H_1 = +70,328 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_{298}^{\circ} \text{HF liq} - \Delta H_{298}^{\circ} \text{HF gaz avec } \Delta H_{298}^{\circ} \text{HF liq} = -303,549 \text{ kJ.mol.}^{-1} \quad [9]$$

$$\Delta H_2 = -30,249 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$

$$\text{donc } (\Delta) = +40,079 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$

Dans le tableau 7, nous avons rassemblé les valeurs des enthalpies de dissolution de HF liq [9] de NH_4HF_2 , de NH_4F et les valeurs correspondantes de (Δ) expérimentales en kJ.mol.^{-1} .

Tableau 7

Les valeurs des enthalpies de dissolution

Concentration mol.l^{-1}	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ HF liq.	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ NH_4F	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ NH_4HF_2	(Δ)
1	-21,305	-1,809	+16,887	40,001
1,06	-21,246	-1,809	17,133	40,188
1,56	-20,828	-1,789	17,514	40,13
1,66	-20,757	-1,768	17,606	40,131
2,61	-20,242	-1,726	18,058	40,026
4,56	-19,652	-1,642	18,497	39,791
8,16	-19,309	-1,559	19,104	39,972
8,27	-19,309	-1,517	19,133	39,959

Soit une valeur moyenne ($\bar{\Delta}$) = $40,025 \text{ kJ.mol.}^{-1}$.

Cette valeur est en très bon accord avec la valeur théorique calculée, ce qui semble donc confirmer notre hypothèse.

CONCLUSION

Les enthalpies de dissolution de NH_4F et NH_4HF_2 dans l'eau ont été mesurées et grâce aux valeurs obtenues, nous avons pu donner une expression de cette enthalpie en fonction de la concentration finale et déterminer les enthalpies de dissolution à dilution infinie des deux composés

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{F} = -1,979 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 = 14,142 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$

Ces résultats nous ont permis de calculer les enthalpies de formation des deux sels, ces valeurs étant :

$$-466,631 \text{ kJ.mol.}^{-1} \text{ pour } \text{NH}_4\text{F} \text{ et } -810,259 \text{ kJ.mol.}^{-1} \text{ pour } \text{NH}_4\text{HF}_2$$

Par ailleurs, nous avons montré que NH_4HF_2 en solution dans l'eau se dissocie en $\text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$ dans le domaine de concentration étudié.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. THOUREY, S. BENDAOU, G. PERACHON, J. of Fluorine Chemistry, à paraître
- 2 S. SUNNER, I. WADSO, Acta Chem. Scand. (1969) 13, 97-108
- 3 P. GERMAIN, G. PERACHON, J. THOUREY, J. of Fluorine Chemistry, (1979) 13, 141-146
- 4 Codadata Bulletin n° 28 (1977)
- 5 N.B.S. Technical Note 270-3
- 6 A. GUNTZ, Ann. Chem. Phys. (1884) (6) 3, 5-66
- 7 T.L. HIGGINS, E.F. WESTRUM Jr. , J. Phys. Chem. (1961) 65, 830-836
- 8 J. THOUREY, P. GERMAIN, G. PERACHON, J. of Fluorine Chemistry, à paraître
- 9 G.K. JOHNSON, N.P. SMITH, W.N. HUBBARD, J. Chem. Therm. (1973), 5, 793-809