

Received: November 20, 1982; accepted: December 20, 1982

ENTHALPIES DE DILUTION DES SOLUTIONS AQUEUSES DE FLUORURE ET D'HYDROGENO-
FLUORURE D'AMMONIUM

J. THOUREY, S. BENDAOUZ et G. PERACHON

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

ABSTRACT

The enthalpies of dilution of NH_4F , NH_4HF_2 and HF have been measured in the range of concentration $0 \text{ mol.l}^{-1} - 2 \text{ mol.l}^{-1}$. The two salts have the same enthalpy of dilution at the concentration 0.37 mol.l^{-1} .

RESUME

Les enthalpies de dilution de NH_4F et NH_4HF_2 ont été déterminées dans le domaine de concentration de 0 à 2 moles par litre. Nous avons par ailleurs mesuré l'enthalpie de dilution de HF dans le même domaine. Les enthalpies de dilution des deux sels, à partir d'une même concentration initiale, sont égales pour la concentration finale de $0,37 \text{ mol.l}^{-1}$.

APPAREILLAGE, PRODUITS

Les enthalpies de dilution ont été mesurées grâce à un calorimètre LKB 10700 déjà décrit [1, 2]. L'injection des réactifs est réalisée grâce à des pompes à seringues BRAUN PERFUSOR IV équipées de seringues en P.T.F.E. mises au point au laboratoire [3] placées dans une enceinte thermorégulée. Toutes les mesures ont été effectuées à 298 K.

Le fluorure d'ammonium a été préparé par action de NaF en excès sur le sulfate d'ammonium, tous deux parfaitement secs. Le mélange des deux produits est placé dans un tube laboratoire muni d'un doigt de gant en P.T.F.E refroidi par une circulation d'eau. L'ensemble est alors porté à 100°C pendant 24 heures sous vide dynamique. Dans ces conditions le fluorure d'ammonium parfaitement anhydre se sublime et se condense sur le doigt de gant.

NH_4HF_2 est préparé selon la méthode de Westrum [4] qui consiste à faire réagir HF à 50 % sur le carbonate d'ammonium dans des proportions telles que le rapport HF/ NH_3 soit inférieur à 2. La solution est alors portée à ébullition puis ramenée à température ambiante, NH_4HF_2 cristallise alors et il est récupéré par filtration. Le produit est ensuite séché à température ambiante sous vide dynamique.

La pureté des produits est contrôlée par analyse radiocristallographique à l'aide d'un diffractomètre à monochromateur PHILIPS et par dosage des ions fluorures et de l'ammoniac.

Ces analyses indiquent que la pureté des produits est toujours meilleure que 99,9 %.

Les corps ainsi préparés sont manipulés, stockés et pesés en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Les solutions d'acide fluorhydrique ont été préparées par dilution d'acide à 50 % CARLO ERBA pour analyse et dosées par acidimétrie.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les mesures ont été effectuées par injection simultanée de solution aqueuse de fluorure ou d'hydrogénéofluorure et d'eau. Des mesures de densité nous ont montré que ce mélange s'effectue sans variation décelable de volume. Dans ces conditions, si D_1 est le débit de la solution, D_2 le débit de l'eau, C_i la concentration initiale et C_f la concentration finale, nous avons $C_f = \frac{C_i D_1}{D_1 + D_2}$.

Les enthalpies de dilution mesurées pour HF, NH_4F et NH_4HF_2 sont données respectivement dans les tableaux 1, 2 et 3 en joules par mole de soluté. L'ensemble de ces résultats est traduit par les courbes de la figure 1.

Tableau 1.

Enthalpies de dilution de l'acide fluorhydrique en J. mol.⁻¹

C_i mol.l ⁻¹	C_f mol.l ⁻¹	$\Delta H_{dil} C_i \rightarrow C_f$	C_i mol.l ⁻¹	C_f mol.l ⁻¹	$\Delta H_{dil} C_i \rightarrow C_f$
2,00	2,00	0	1,00	1,00	0
2,00	1,66	-20,92	1,00	0,50	- 75,31
2,00	1,43	-29,29	1,00	0,33	-150,62
2,00	1,00	-58,58	1,00	0,20	-326,35
2,00	0,66	-96,23	1,00	0,09	-610,86
2,00	0,4	-179,91	1,00	0,05	-836,81
0,25	0,25	0			
0,25	0,22	- 83,68			
0,25	0,12	-292,88			
0,25	0,08	-627,6			
0,25	0,07	-753,12			
0,25	0,02	-1882,82			
0,25	0,01	-2230			

Tableau 2.

Enthalpie de dilution de NH₄F dans l'eau en J. mol.⁻¹

C_i mol.l ⁻¹	C_f mol.l ⁻¹	$\Delta H_{dil} C_i \rightarrow C_f$	C_i mol.l ⁻¹	C_f mol.l ⁻¹	$\Delta H_{dil} C_i \rightarrow C_f$
2,00	1,80	- 62,76	1,00	0,8	-108,78
2,00	1,65	-129,70	1,00	0,5	-317,98
2,00	1,34	-280,33	1,00	0,33	-430,53
2,00	1	-411,20	1,00	0,28	-530,95
2,00	0,65	-604,17	1,00	0,166	-711,99
2,00	0,398	-9220,70	1,00	0,09	-814,37
2,00	0,184	-1061,90	1,00	0,047	-977,39
0,5	0,25	-261,92	0,25	0,125	-194,56
0,5	0,164	-413,38	0,25	0,082	-284,09
0,5	0,099	-579,32	0,25	0,0495	-408,78
0,5	0,0454	-612,96	0,25	0,0227	-507,52
0,5	0,023	-667,35	0,25	0,0117	-646,43

Tableau 3 .

Enthalpies de dilution de NH_4HF_2 dans l'eau en J.mol^{-1}

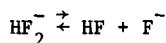
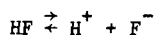
C_i mol.l^{-1}	C_f mol.l^{-1}	$\Delta H_{\text{dil } C_i \rightarrow C_f}$	C_i mol.l^{-1}	C_f mol.l^{-1}	$\Delta H_{\text{dil } C_i \rightarrow C_f}$
2,00	1,60	- 43,72	0,25	0,125	- 516,01
2,00	1,40	- 90,92	0,25	0,082	- 775,04
2,00	1,00	-234,3	0,25	0,050	-1192,44
2,00	0,57	-515,89	0,25	0,0227	-1478,88
2,00	0,33	-890,36	0,25	0,0117	-2155,47
2,00	0,18	-1276,12			
2,00	0,04	-2185,72			
1,00	0,5	-406,98			
1,00	0,33	-673,20			
1,00	0,20	-1031,98			
1,00	0,092	-1478,83			
1,00	0,049	-1628,66			

Les valeurs obtenues pour HF sont en bon accord (5) (6) avec celles de la littérature. Pour les systèmes $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{H}_2\text{O}$ aucune étude des enthalpies de dilution ne semble avoir été publiée à ce jour.

DISCUSSION DES RESULTATS

Nous constatons que les trois courbes présentent une allure comparable, la dilution étant exothermique pour les trois corps. D'autre part, la variation d'enthalpie de dilution est faible pour les fortes concentrations, forte pour faibles concentrations.

L'acide fluorhydrique donne deux équilibres dans l'eau :



caractérisés respectivement par les constantes k_1 et k_2

$$\text{avec } k_1 = \frac{[\text{HF}]}{[\text{H}^+][\text{F}^-]} = 1350$$

[7, 8]

$$k_2 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{F}^-][\text{HF}]} = 2,7 \text{ à } 298 \text{ K}$$

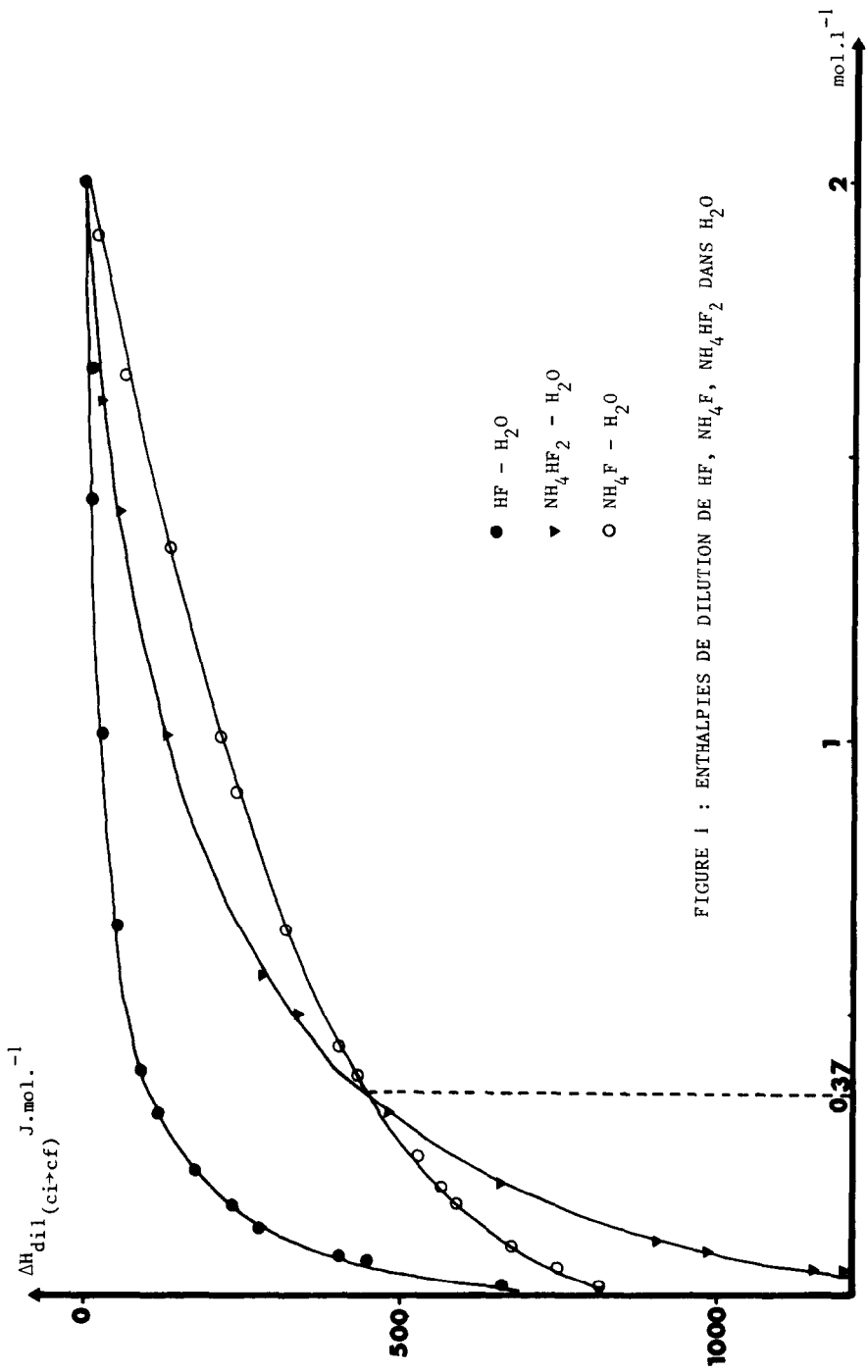


FIGURE 1 : ENTHALPIES DE DILUTION DE HF, NH₄F, NH₄HF₂ DANS H₂O

Fig. 1. Enthalpies de dilution de HF, NH₄F, NH₄HF₂ dans H₂O.

A l'aide de ces deux relations, nous pouvons calculer les concentrations en F^- et HF_2^- en fonction de la concentration totale en HF, notée c, supposée constante puisque cet acide est peu dissocié

$$[HF_2^-] = 2,7 [F^-] [HF]$$

la neutralité électrique permet d'écrire :

$$[H^+] = [F^-] + [HF_2^-] \quad [H^+] = [F^-] (1 + k_2 [HF])$$

$$k_1 = \frac{[HF]}{[F^-]^2 (1+k_2[HF])} \quad \text{soit } [F^-] = \frac{c}{k_1(1+k_2c)}$$

$$\text{et } [HF_2^-] = k_2 c [F^-]$$

Les valeurs de $[F^-]$ et $[HF_2^-]$ en fonction de la concentration totale en acide fluorhydrique (c en mol.l⁻¹) sont données dans le tableau 4 en mol.l⁻¹

Tableau 4 .

Concentrations en F^- et HF_2^- en fonction c en mol.l⁻¹

c	F^-	HF_2^-
0,01	0,00260	0,00007
0,023	0,00400	0,00024
0,145	0,00878	0,00344
0,3	0,01108	0,00897
0,5	0,01250	0,01694
0,6	0,01302	0,02109
1	0,01415	0,03820
2	0,01521	0,08215
3	0,01562	0,12657

Ces valeurs sont représentées graphiquement par la figure 2. Nous constatons que pour une concentration en acide de 0,37 mol.l⁻¹, les concentrations en ions fluorure et hydrogénofluorure sont identiques.

Pour cette même valeur de la concentration 0,37 mol.l⁻¹, les enthalpies de dilution de NH_4F et NH_4HF_2 sont identiques, l'enthalpie de dilution de NH_4HF_2 variant alors plus rapidement que celle de NH_4F .

Pour NH_4F , un lissage, selon la méthode des moindres carrés, des différentes valeurs expérimentales montre que ces valeurs obéissent à la relation :

$\Delta H_{dil}(2 \text{ mol.l}^{-1} \rightarrow cf) = 1545,6\sqrt{Cf} - 253,97 Cf - 1695,77$ en joules par mole de NH_4F .

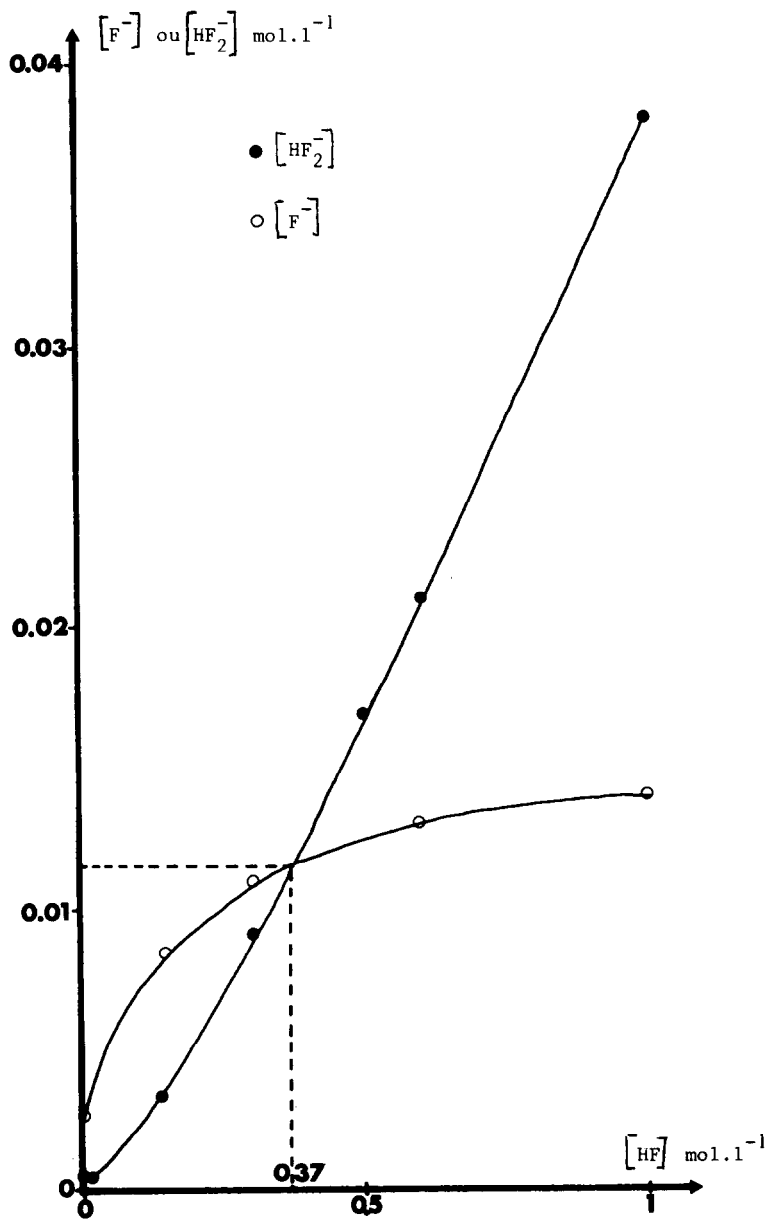


Fig. 2. Concentrations en F^- et HF_2^- en fonction de la concentration totale en HF.

Pour NH_4HF_2 , il n'a pas été possible de relier les différentes valeurs expérimentales selon une expression analogue. En effet, la courbe d'enthalpie de dilution de NH_4HF_2 est sensiblement différente de celle de NH_4F pour les concentrations faibles en particulier au-delà de $0,37 \text{ mol.l}^{-1}$.

En fait, comme dans le cas de l'acide fluorhydrique, dont la courbe de dilution a une allure très voisine, il faut envisager que l'enthalpie de dilution des solutions de NH_4HF_2 peu concentrées est la somme de plusieurs effets thermiques simultanés : il y a d'une part dilution des espèces déjà présentes dans la solution et d'autre part dissociation de certaines de ces espèces en particulier de HF_2^- en $\text{F}^- + \text{HF}$.

CONCLUSION

Les enthalpies de dilution de HF , NH_4F et NH_4HF_2 sont exothermiques dans tout le domaine de concentration étudié. Nous avons pu montrer que l'enthalpie de dilution de NH_4F suit une loi en $C_f^{1/2}$ dans ce domaine. Les courbes traduisant la variation d'enthalpie de dilution de HF et NH_4HF_2 ont des allures très voisines, l'effet thermique mesuré correspondant à la superposition de l'enthalpie de dilution des espèces présentes dans la solution initiale et de l'enthalpie de dissociation de certaines espèces en particulier de HF_2^- dans le cas de NH_4HF_2 . Nous avons d'ailleurs montré dans un autre travail [9] qu'aux très faibles concentrations les solutions de NH_4HF_2 se comportent comme des solutions de NH_4F dans HF ce qui justifie l'allure comparable des courbes relatives à HF et NH_4HF_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 I. WADSÖ, Sciences Tools 1966, 13, 2, 33-39 (LKB Publication)
- 2 I. WADSÖ, P. MONK, Acta Chem. Scand. 1968, 22, 1842-52
- 3 B. LIPS, G. PERACHON, J. THOUREY, Compt. Rend. 1978, 287 C, 147-150
- 4 R.D. EULER, E.F. WESTRUM, J. Am. Chem. Soc. 1961, 65, 1291-1296
- 5 V.B. PARKER, D.D. WAGMANN, W.H. EVANS, Mat. Bur. Stand. Tech. Note 270-3
- 6 G.K. JOHNSON, P.N. SMITH, W.N. HUBBARD, J. Chem. Therm., 1973, 5, 793-809
- 7 M. SALOMON, B.K. STEVENSON, J. Chem. Eng. Data 1974, 19 (1), 42-44
- 8 V.P. VASIL'EV, E.V. KOZLOVSKII, Zh. Neorg. Khim. 1974, 18 (11), 2902-2906
- 9 S. BENDAOU, Thèse Lyon 1982 N° ITC 1 8204