

Received: February 18, 1983; accepted: June 24, 1983

MESURE DES DENSITES ET DES CONDUCTIVITES DES SOLUTIONS BINAIRES HF-NH₃
DANS LE DOMAINE PAUVRE EN AMMONIAC ($x_{\text{NH}_3} < 0,15$). EXPLOITATION DES RESULTATS
OBTENUS

J. CARRE, G. PERACHON

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

et G. POURCELLY

Université de Corse, Laboratoire d'Hélioénergétique, route des Sanguinaires,
20000 Ajaccio (France)

SUMMARY

The densities and conductivities of HF-NH₃ solutions have been studied in the low concentration region of ammonia ($x_{\text{NH}_3} < 0.15$). The data show the existence of NH₄F species (for $x > 6\%$) and NH₄HF₂ species (for $x < 6\%$).

RESUME

Nous avons étudié les densités et les conductivités des solutions HF-NH₃ dans le domaine pauvre en ammoniac ($x_{\text{NH}_3} < 0.15$).

L'exploitation des résultats obtenus permet la mise en évidence des espèces NH₄F (pour $x > 6\%$) et NH₄HF₂ (pour $x < 6\%$).

INTRODUCTION

Après avoir effectué la mesure de la pression de vapeur totale au-dessus des solutions HF-NH₃ diluées en ammoniac (fraction molaire en ammoniac comprise entre 0 et 14,5 %) [1], nous nous sommes intéressés d'une part, à la mesure des masses volumiques, d'autre part à la mesure des conductivités électriques pour atteindre les volumes molaires et les conductivités équivalentes et de là essayer de mieux cerner l'existence des espèces en solution.

A MESURE DES MASSES VOLUMIQUES

I Appareillage

La rampe de préparation et de manipulation des solutions $\text{HF} = \text{NH}_3$ a déjà été décrite [1].

Pour mesurer la masse volumique, deux techniques opératoires ont été utilisées.

Nous avons tout d'abord réalisé un pycnomètre en matériau plastique (PVF_2 Foraflon pour le corps et PTFCE Kelf pour les vannes et la section d'ajustement du niveau).

Cet appareil est conçu pour être rempli à l'abri de l'air (remplissage à l'aide de la rampe de manipulation par différence de pression entre les arrivées inférieure et supérieure)

Pour l'étude des solutions à teneur très faible en NH_3 ($x_{\text{NH}_3} < 5\%$) et pour les solutions plus concentrées en NH_3 ($x_{\text{NH}_3} > 10\%$) nous avons dû employer une autre technique. En effet, dans le premier cas, la précision est souvent limitée par la formation de bulles gazeuses lors du remplissage due à la tension de vapeur élevée au-dessus de la solution.

Dans le second cas, il est difficile de remplir le pycnomètre en raison de la viscosité apparemment plus élevée des solutions. C'est pourquoi nous avons systématiquement recoupé nos mesures par un appareillage peut-être moins précis mais utilisable dans tous les cas.

Pour cela un pot "Viennot" de 500 cm^3 en PTFCE a été utilisé. Une graduation au millimètre a été gravée verticalement sur sa paroi. L'ensemble a été étalonné à partir d'eau à 18°C par pesée sur un trébuchet METTLER au centième de gramme. On peut déjà signaler que les mesures effectuées avec un pot bien rempli seront beaucoup plus précises, la section du pot étant plus faible.

La validité des deux techniques de mesures a été vérifiée avec l'éthanol et du méthanol.

Le bon recouplement des valeurs obtenues avec les données de la littérature nous fait espérer une précision de l'ordre de 1 %, cet ordre de grandeur étant par ailleurs estimé à partir du rapport : Surface de la section droite supérieure/Volume du liquide contenu.

II Résultats expérimentaux

Etant donnée la relative imprécision de nos mesures, nous avons travaillé dans un domaine limité de température. Notre but est de définir l'isotherme de densité à 18°C.

Les mesures ont été effectuées soit à 18°C, soit à une température voisine, la régulation de température étant imparfaite.

Pour cerner, et la correction à apporter et la validité des résultats obtenus, nous avons souvent effectué des mesures à températures différentes.

A la température de 18°C, nous pouvons confondre masse volumique et densité. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I et permettent le tracé de la figure 1.

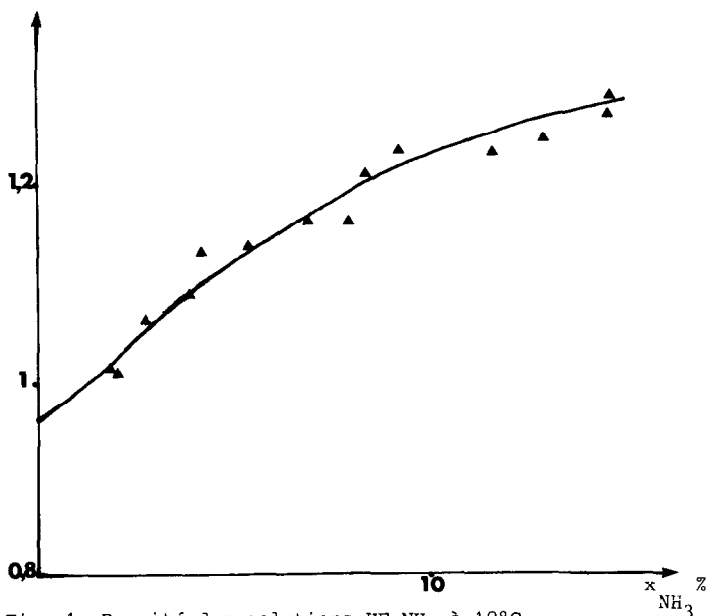


Fig. 1. Densité des solutions HF-NH₃ à 18°C

L'étude de ces résultats appelle les commentaires suivants :

- à 18°C, la densité de HF anhydre calculée à partir des résultats de SIMONS et BOUKNIGHT [2] est de 0,962 en accord avec notre tracé ;
- la densité des mélanges HF-NH₃ entre 78 et 83 % en poids de HF (c'est-à-dire la fraction molaire en ammoniac comprise entre 19,4 et 24,9 %) a été étudiée par BREDA et ROLIN [3]. Nos résultats sont également en accord avec ceux fournis par ces auteurs ;

TABLEAU I

Mesure des densités des solutions HF-NH₃

Fraction molaire x_{NH_3} en %	Température °C	Masse vo- luminique Kg dm ⁻³	Valeur retenue à 18°C (densité par rapport à l'eau)
6,95	14	1,164	1,156
	20	1,153	
4,18	14,9	1,137	1,131
	1,1	1,166	
	18	1,130	
5,35	1,3	1,1915	1,137
	16,8	1,134	
7,96	13	1,171	1,161
	18	1,161	
8,44	14,3	1,215	1,208
	18,5	1,21	
1,90	16	1,01	1,006
2,16	15	1	0,994
2,71	15	1,063	1,057
8,54	10	1,215	1,204
	18	1,204	
	22	1,201	
9,175	18	1,23	1,23
14,61	10	1,309	1,291
	18	1,291	
3,88	18	1,084	1,084
11,6	18	1,23	1,23
12,75	18	1,242	1,242

- L'étude de la variation de la densité en fonction de la température montre un coefficient de variation compris entre 1×10^{-3} et $3,7 \times 10^{-3} \cdot \text{C}^{-1}$ selon la concentration et les mesures effectuées. Ceci paraît plausible car d'une part, la variation calculée pour HF anhydre est de l'ordre de $2 \times 10^{-3} \cdot \text{C}^{-1}$ [2], d'autre part le calcul de la variation de la densité à partir des résultats de BREDA et ROLIN [3] aboutit à un coefficient de l'ordre de $10^{-3} \cdot \text{C}^{-1}$.

B MESURE DES CONDUCTIVITES

I Appareillage et mise au point du mode opératoire

La même rampe de préparation et de manipulation est utilisée.

Réalisation d'une cellule de conductimétrie

Une cellule a du être réalisée au laboratoire car elle doit être parfaitement étanche et résister à la corrosion.

Pour cela nous avons fait appel aux matériaux plastiques : le corps de la cellule et le couvercle sont en PTFE, l'étanchéité étant assurée par un joint torique en Viton DF 200 ; le serrage de ce joint est réalisé par un système de brides métalliques externes.

Sur le corps de la cellule est gravée une échelle de niveau permettant de repérer la hauteur de remplissage (le corps de la cellule étant translucide).

L'agitation est obtenue par un barreau aimanté gainé de Téflon.

Les électrodes sont en platine platiné d'une surface de 16 mm^2 . Un bon platinage des électrodes nous est apparu important pour éviter leur tendance à la polarisation. Ce platinage est obtenu par électrolyse durant 3 minutes sous une densité de courant de $0,5 \text{ A mm}^{-2}$ d'une solution d'acide chloroplatinique contenant des traces d'acétate de plomb, ce mode opératoire ayant déjà été utilisé par POURCELLY et ROLIN [4] pour un travail similaire. Les contacts sont assurés par des tiges de nickel suspendues au couvercle. Les traversées sont effectuées à l'aide de systèmes presse-étoupe à joints de téflon.

La mesure de température est donnée par un thermocouple chromel alumel "Thermocoax" plongeant dans un puits.

Cette cellule est représentée sur la figure 2.

Mise au point du mode opératoire

Les mesures sont effectuées au moyen d'un conductimètre TACUSSEL CD7N.

Des essais préliminaires ont montré que :

- la meilleure fréquence d'étude est 16 KHz. Le principe des mesures des conductivités électriques étant basé sur le passage d'un courant alternatif entre deux électrodes, pour des solutions bonnes conductrices du courant électrique les mesures doivent être effectuées à des fréquences relativement élevées pour s'affranchir de la tendance à la polarisation des électrodes. Il apparaît à l'aide d'études effectuées avec un généra-

teur basse fréquence HEATHKIT qu'à partir de 16 Khz la résistance mesurée ne dépend plus de la fréquence, ce qui évite une extrapolation à fréquence infinie.

- le niveau de remplissage optimal correspondait à une cellule pratiquement remplie (avant-dernière graduation du repère).

Nous retiendrons donc ces conditions pour le travail envisagé.

Une étude similaire dans un domaine de concentration plus riche en ammoniac effectuée par POURCELLY et ROLIN [4] a montré que les isothermes $X = f(\text{NH}_3)$ se déduisaient l'une de l'autre pratiquement par translation. Pour limiter la corrosion du platinage des électrodes, nous avons choisi de travailler à assez basse température (6°C) et d'étudier pour quelques concentrations la variation de κ avec la température. Comme ceci, il nous sera aisé d'extrapoler la courbe de conductivité à 18°C si le besoin s'en fait sentir.

Le conductimètre est donc placé dans une enceinte thermorégulée à l'aide d'un serpentin en cuivre dans lequel circule une solution de méthanol provenant d'un appareillage Ultra Kryostat type UK 30 DC.

Lors d'une mesure, le processus suivant est respecté :

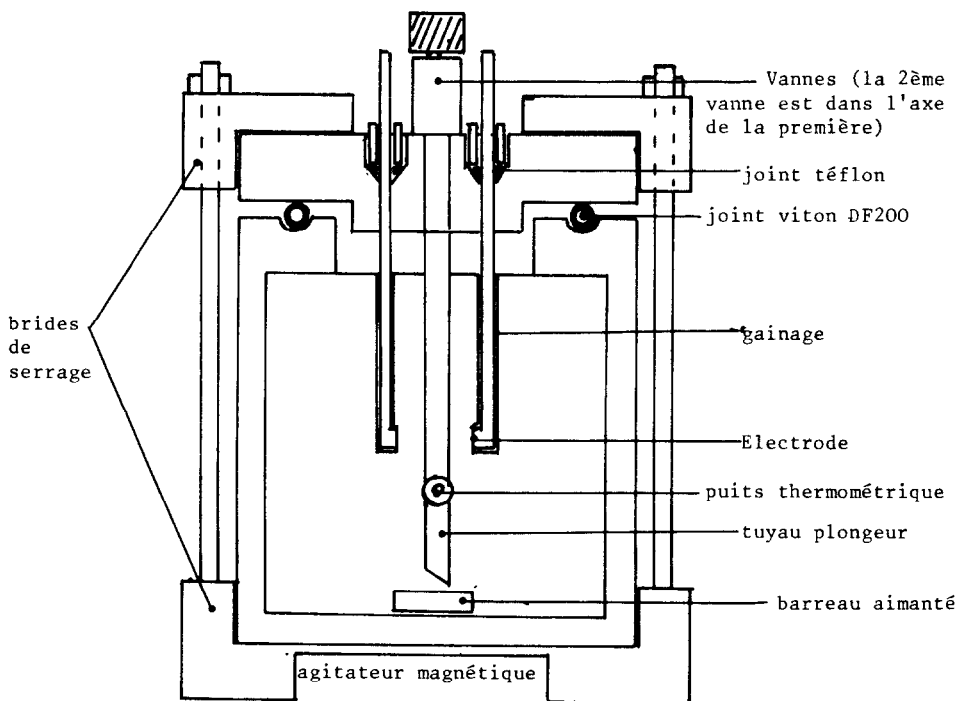


Fig. 2. Schéma de la cellule conductimétrique

Pour faciliter la mise en température, la cellule, les canalisations de transfert et la solution à étudier sont préalablement stockés dans une enceinte à 6°C.

La cellule est remplie rapidement par aspiration et écoulement gravifique, puis la mesure est effectuée. La cellule est ensuite vidée par aspiration. Elle est rincée à l'eau, ouverte, séchée, étalonnée à l'aide d'une solution N/10 de KCl, rincée, séchée, mise sous vide pour terminer le séchage et vérifier la bonne étanchéité.

Cette technique opératoire, un peu longue, permet d'éviter les dépôts de fluorure d'ammonium lors du vidage, de vérifier le bon état des électrodes et d'encadrer chaque mesure par un étalonnage.

II Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau II, ce qui permet le tracé de la figure 3.

TABLEAU II

Mesure des conductivités des solutions HF-NH₃

Fraction molaire $x_{\text{NH}_3} \times 10^2$	κ S . cm ⁻¹
13,2	0,437
12	0,479
10,51	0,529
8,72	0,568
6,83	0,559
5,63	0,509
5,47	0,521
2,84	0,355
1,94	0,255
1,66	0,228

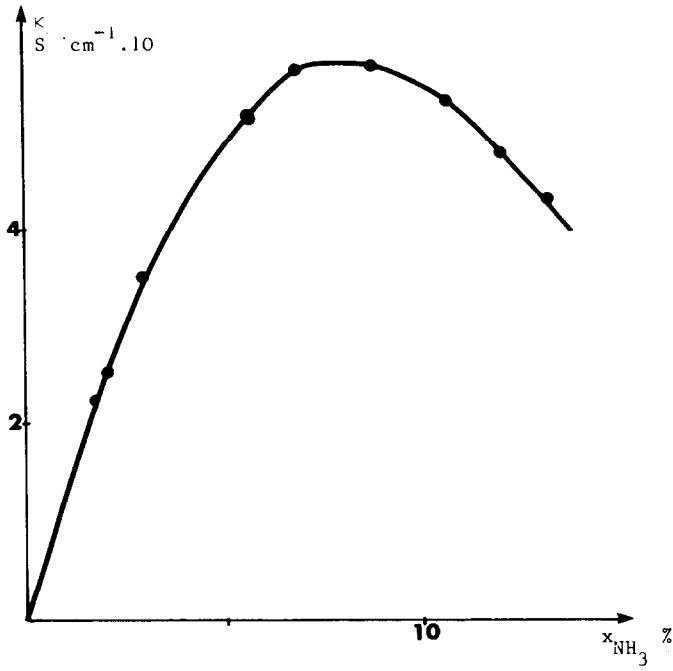


Fig. 3. Conductivité des solutions HF-NH_3

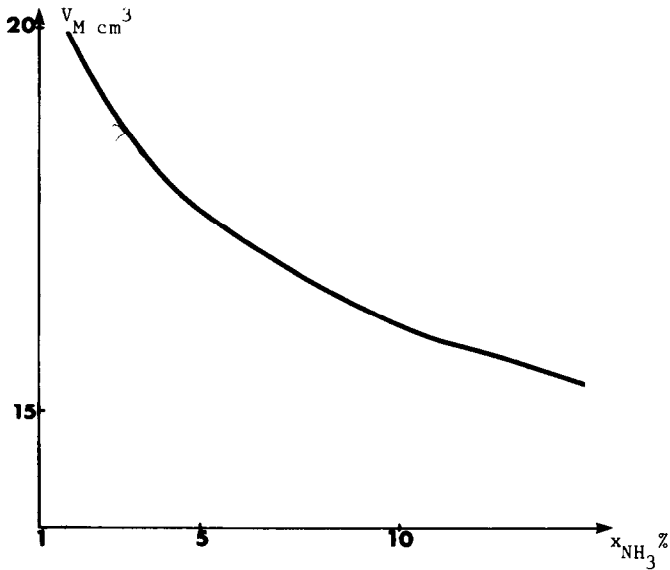


Fig. 4. Variation du volume d'une mole de mélange V_M en fonction de la fraction molaire x_{NH_3}

Cette figure 3 appelle les remarques suivantes :

- pour les basses concentration en NH_3 , nous extrapolons la courbe à l'origine, car le fluorure d'hydrogène pur conduit très peu le courant.
- pour les concentrations supérieures à 14 % en NH_3 nous pouvons comparer le sens de la variation avec les résultats de POURCELLE et ROLIN [4] : ces auteurs trouvent une décroissance de la conductivité avec l'augmentation de la fraction molaire en NH_3 et des valeurs plus faibles que les nôtres (de l'ordre de $0,1$ à $0,3 \text{ S cm}^{-1}$ selon la fraction molaire d'ammoniac).

Ces résultats sont compatibles avec les nôtres, car la décroissance de la conductivité en fonction de la fraction molaire est rapide à partir de 10 %. Une comparaison plus quantitative nécessiterait une étude entre 15 et 25 % en ammoniac, ce qui sort du cadre du présent travail.

Nous avons, par ailleurs, mesuré la variation de la conductivité en fonction de la température. Cette variation de l'ordre de $3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ est donc très faible, ce qui limite l'influence d'une éventuelle très faible variation de température lors d'une mesure.

C EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le présent travail avait pour but simplement la mesure des densités et des conductivités. Ceci explique pourquoi par exemple avec un budget limité la mesure des densités n'a pas été effectuée au moyen d'une technique nécessitant un investissement coûteux (par exemple l'étude des vibrations dans le milieu étudié). Toutefois, nous allons tenter avec les résultats obtenus de les exploiter le mieux possible, car une meilleure connaissance de ce milieu difficilement abordable techniquement est très souhaitable.

I Etude des densités

Examen de la courbe

La variation de la masse volumique en fonction de la concentration en ammoniac n'est pas régulière. Après une augmentation assez importante de la masse volumique avec la concentration en ammoniac pour les fractions molaires inférieures à 5 %, la courbe subit un tassement qui pourrait correspondre à la formation d'un composé défini entre NH_3 et HF (ce phénomène a été observé par BREDA et ROLIN [3] pour $\text{NH}_3,4 \text{ HF}$).

Calcul des volumes partiels

Le volume d'une mode de mélange est donné par la relation :

$$V_M = \frac{x_{\text{NH}_3} \cdot 17,03 + (1 - x_{\text{NH}_3}) \cdot 20,01}{\rho} \quad (a)$$

la masse volumique ρ étant déduite de la figure 1, nous obtenons ainsi la figure 4.

Ce volume peut être ramené au volume de solution contenant une mole d'ammoniac V_{NH_3} par la relation :

$$V_{\text{NH}_3} = \frac{V_M}{x_{\text{NH}_3}} \quad (b)$$

Le tracé obtenu pour la courbe $V_{\text{NH}_3} = f(x_{\text{NH}_3})$ est représenté par la figure 5.

Ce volume V_{NH_3} est la source des contributions des volumes partiels \bar{V}_{NH_3} et \bar{V}_{HF} selon la relation :

$$V_{\text{NH}_3} = \bar{V}_{\text{NH}_3} + n_{\text{HF}} \bar{V}_{\text{HF}} \quad (c)$$

si n_{HF} est le nombre de moles de fluorure d'hydrogène correspondant à une mole d'ammoniac ($x_{\text{NH}_3} = \frac{1}{1 + n_{\text{HF}}}$).

Tous les calculs ainsi effectués sont rapportés dans le tableau III et permettent le tracé de la figure 6 $V_{\text{NH}_3} = f(n_{\text{NH}_3})$.

TABLEAU III

Calcul des volumes partiels \bar{V}_{NH_3} et \bar{V}_{HF} (tracé $V_{\text{NH}_3} = \bar{V}_{\text{NH}_3} + x_{\text{HF}} \bar{V}_{\text{HF}}$)

x_{NH_3} %	ρ g.cm ⁻³	V_M cm ³	V_{NH_3} cm ³	n_{HF}
2	1,01	19,56	978	49
4	1,1	18,08	452	24
6	1,146	17,30	288	15,7
8	1,188	16,64	208	11,5
10	1,22	16,16	162	9
12	1,24	15,85	132	7,33
14	1,27	15,43	110	6,14

Le tracé obtenu dans la figure 6 appelle les remarques suivantes :

Il apparaît 2 segments linéaires, ce qui correspond bien à une expression du type $\bar{V}_{\text{NH}_3} = a n_{\text{HF}} + b$.

Les pentes de ces deux tronçons, c'est-à-dire le volume partiel \bar{V}_{HF} selon l'expression (c) sont égales respectivement à 15 cm^3 pour les solutions correspondant à $x_{\text{NH}_3} > 6 \%$ et 20 cm^3 pour les solutions correspondant à $x_{\text{NH}_3} < 6 \%$. Ceci est tout à fait plausible car les diverses études sur HF montrent un volume molaire partiel compris entre $13,5$ et $20,8 \text{ cm}^3$ selon la solution étudiée. Nous essaierons d'ailleurs de commenter ces variations.

Si l'on s'intéresse à l'ordonnée à l'origine, c'est-à-dire à \bar{V}_{NH_3} (d'après l'équation (c)), on s'aperçoit que pour $x_{\text{NH}_3} > 6 \%$ on obtient un volume molaire d'environ 4 cm^3 alors que pour $x_{\text{NH}_3} < 6 \%$, on obtient une valeur négative ce qui dans les deux cas ne correspond certainement pas à la réalité.

Ceci nous amène à reprendre notre tracé en supposant que l'espèce solutée n'est pas NH_3 mais NH_3, mHF , ce qui nous conduit à l'équation :

$$\bar{V}_{\text{NH}_3} = \bar{V}_{\text{NH}_3, \text{mHF}} + n_{\text{HF}} \bar{V}_{\text{HF}} = \bar{V}_{\text{NH}_3, \text{mHF}} + (n-m) \bar{V}_{\text{HF}} \quad (\text{d})$$

Le tracé correspondant à l'équation (d) se déduit du tracé correspondant à l'équation (c) par une translation de valeur m horizontale dans le sens de n_{HF} décroissant.

L'examen des tracés correspondant montre que pour $x_{\text{NH}_3} > 6 \%$ la formulation probable est NH_3, HF ou NH_4F , ce qui donne un volume molaire de 20 cm^3 pour $\bar{V}_{\text{NH}_4\text{F}}$ alors que pour $x_{\text{NH}_3} < 6 \%$ la formulation probable est $\text{NH}_3, 2\text{HF}$ ou NH_4HF_2 (tracés en pointillés) ce qui donne un volume molaire voisin de 20 cm^3 ce qui paraît plus acceptable.

En effet, BREDA et ROLIN [3] pour $19,4 \% < x_{\text{NH}_3} < 24,9 \%$ ont d'une part, par le même raisonnement, supposé que l'espèce solutée était NH_4F , d'autre part selon la composition du mélange avancé des volumes partiels de $15,023$ et $15,752 \text{ cm}^3$ pour HF et $26,774$ et $25,025 \text{ cm}^3$ pour NH_4F .

Il y a donc accord entre leurs conclusions et les nôtres, à savoir que l'espèce solutée est NH_4F pour $x_{\text{NH}_3} > 6 \%$ NH_4HF_2 pour $x_{\text{NH}_3} < 6 \%$ que le volume molaire partiel de HF est voisin de 15 cm^3 pour $x_{\text{NH}_3} > 6 \%$ et de 20 cm^3 pour $x_{\text{NH}_3} < 6 \%$. En ce qui concerne les volumes partiels de NH_4F et de NH_4HF_2 étant donné que nous sommes dans un domaine peu concentré en ammoniac (donc que la contribution pondérale de HF est beaucoup importante, ce qui limite la précision de l'évaluation), nous retiendrons simplement que nos valeurs paraissent plausibles.

Si l'on regarde plus précisément l'évolution du volume partiel molaire de HF en fonction de x_{NH_3} , il passe de $20,8 \text{ cm}^3$ ($V_{\text{HF}} = \frac{M}{\rho}$) pour HF anhydre à 15 cm^3 . Ceci est dû à la cassure des liaisons HF-HF et à leur remplacement par des liaisons HF-NH₃ plus fortes. Ceci est à rapprocher du comportement de HF dans l'eau. En solution aqueuse, le volume partiel molaire de HF est de $13,5 \text{ cm}^3$ [5] [6]. Ceci signifie que les liaisons HF-H₂O sont plus fortes que les liaisons HF-HF et vraisemblablement que les liaisons HF-H₂O sont plus fortes que les liaisons HF-NH₃.

II Etude des conductivités

Le tracé de la figure 3 montre un maxima pour x_{NH_3} voisin de 8 %. La même allure de figure a déjà été obtenue pour d'autres solutions dans HF anhydre en particulier pour GILLESPIE et MOSS [7] pour l'étude des solutions HF-SbF₅.

Nous pensons donc que cela est en relation avec les propriétés du solvant HF.

Pour mieux cerner ce problème, le calcul des conductivités équivalentes est nécessaire.

Par définition la relation permettant ce calcul est :

$$\Lambda = \kappa \cdot V_{\text{NH}_3} \quad (e)$$

V étant toujours le volume de solution contenant une mole d'ammoniac.

Les valeurs V_{NH_3} sont obtenues à partir du tracé de la figure 5 et les valeurs κ à partir du tracé de la figure 3.

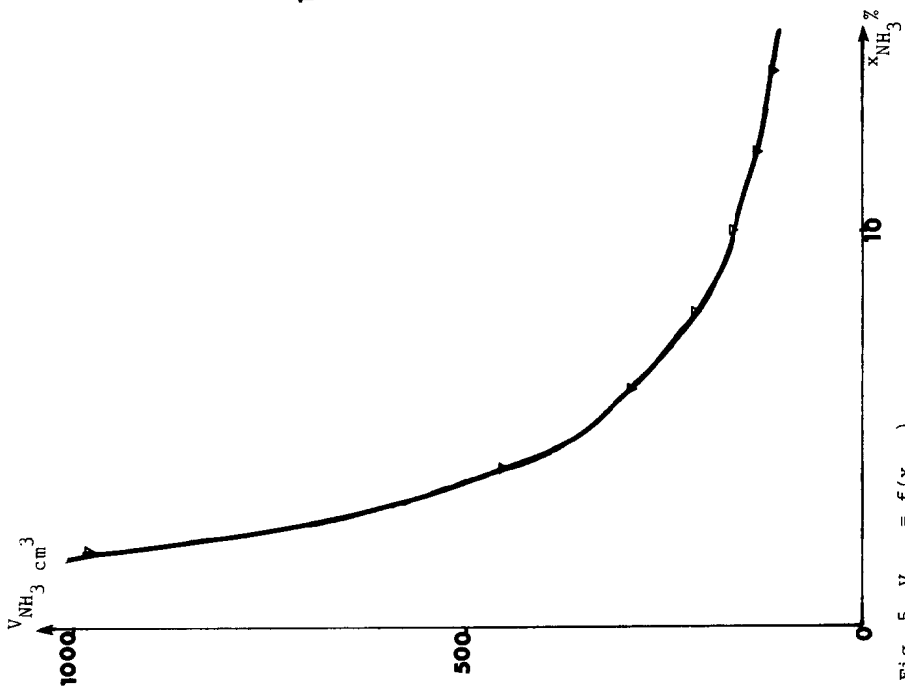
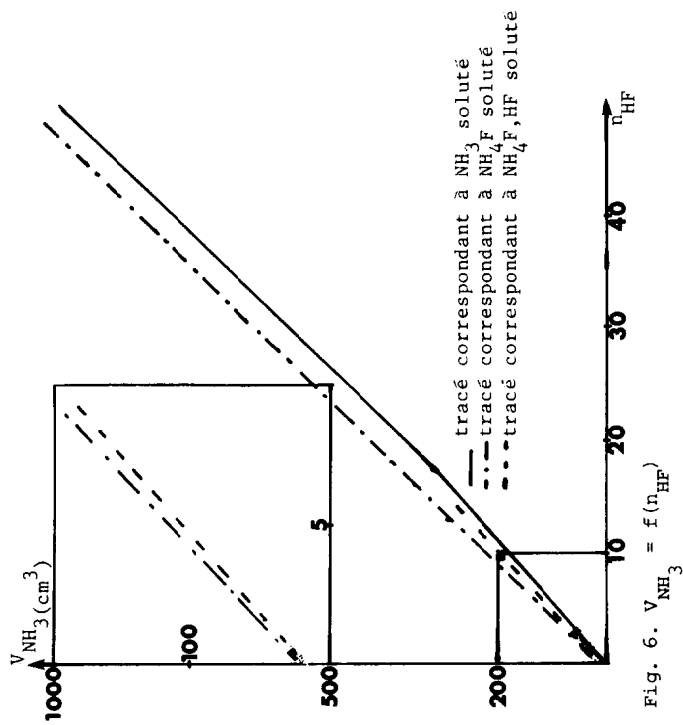
Le tableau IV et la figure 6 correspondante sont ainsi déterminés.

Les conductivités sont mesurées à 6°C et les densités à 18°C mais d'une part les variations de conductivité et de densité sont faibles en fonction de la température, d'autre part cela ne fait que déplacer légèrement le tracé mais n'affecte en rien son allure, donc les conclusions à en tirer.

TABLEAU IV

Calcul des conductivités équivalentes

x_{NH_3}	V_{NH_3} cm^3	κ S cm^{-1}	Λ S $\text{cm}^2 \text{mol.}^{-1}$
2	978	0,27	264
4	452	0,434	196,2
6	288	0,535	154
8	208	0,572	119,6
10	162	0,544	88,1
12	132	0,48	63,4
14	110	0,39	42,9

Fig. 5. $V_{\text{NH}_3} = f(x_{\text{NH}_3})$ Fig. 6. $V_{\text{NH}_3} = f(n_{\text{HF}})$

Le tracé de la figure 6 ($\Lambda = f(x_{\text{NH}_3})$) montre (comme pour les densités) que nous avons deux zones auxquelles correspondent ici deux tronçons rectilignes. La limite entre les deux est environ $x_{\text{NH}_3} = 7\%$. Les solutions de fraction molaire $x_{\text{NH}_3} < 7\%$ conduisent beaucoup mieux le courant, ce qui correspond bien à l'hypothèse de l'existence de l'entité NH_4HF_2^- . En effet, l'ion HF_2^- conduit beaucoup plus le courant que l'ion F^- [8].

CONCLUSION

Le présent travail a permis pour les solutions HF-NH_3 pauvres en ammoniac ($x_{\text{NH}_3} < 15\%$) :

- de déterminer la variation de la densité et de la conductivité en fonction de la composition ;
- de mettre en évidence la mise en solution de l'ammoniac sous forme de NH_4F pour $6 < x_{\text{NH}_3} < 14\%$ et de NH_4HF_2^- pour $x_{\text{NH}_3} < 6\%$.

Les solutions très diluées en ammoniac $x_{\text{NH}_3} < 1\%$ n'ont pas été étudiées en raison de la forte tension de vapeur. Cette étude peut être intéressante en particulier au niveau des conductivités, car en milieu aqueux des travaux en cours [9] montrent l'existence d'entités de type NH_3 , $x\text{HF}$ avec $x > 2$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. CARRE, G. PERACHON, G. POURCELLE, J. THOUREY
J. Fluorine Chemistry 20 (1982) 19
- 2 J.H. SIMONS, J.W. BOUKNIGHT - J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 129
- 3 F. BREDI, M. ROLIN - Bull. Soc. Chim. Fr. 10 (1972) 3733
- 4 G. POURCELLE, M. ROLIN - Bull. Soc. Chim. Fr. 10 (1972) 3738
- 5 B. LIPS - Thèse Lyon 1979
- 6 S. BENDAOU - Thèse de 3ème Cycle - Lyon 1982
- 7 R.J. GILLESPIE, K.C. MOSS - J. of the Chemical Society A (1966) 1170
- 8 P. PASCAL - Nouveau traité de Chimie Minérale - Masson Ed. 1960, p. 119
- 9 J. CARRE, S. BENDAOU - Travaux en cours.