

Received: June 6, 1983; accepted: August 17, 1983

ENTHALPIE DE DISSOLUTION DU FLUORURE ET DE L'HYDROGENOFUORURE D'AMMONIUM
DANS LES SOLUTIONS D'ACIDE FLUORHYDRIQUE

S. BENDAOU, J. THOUREY et G. PERACHON

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

SUMMARY

The standard enthalpies of solution of NH_4F and NH_4HF_2 in aqueous solutions of hydrogen fluoride (in the range of concentration 0-30 mol.l⁻¹) have been measured and from these results the standard enthalpy of formation of $\text{NH}_4\text{HF}_2(\text{c})$ has been derived as :

$$\Delta H_f^\circ \text{NH}_4\text{HF}_2(\text{c}) = -809.9 \pm 0.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

RESUME

Nous avons mesuré les enthalpies de dissolution de NH_4F et NH_4HF_2 dans des solutions d'acide fluorhydrique. A partir de ces résultats et les enthalpies standard de formation de $\text{NH}_4\text{F}(\text{c})$ et HF_2 , nous avons recalculé l'enthalpie de formation standard de NH_4HF_2 cristallisé, à savoir :

$$\Delta H_f^\circ \text{NH}_4\text{HF}_2(\text{c}) = -809.9 \pm 0.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les mesures de l'enthalpie de dissolution $\overline{\Delta H}_{298}^\circ \text{diss}$ du fluorure d'ammonium, de l'hydrogénéofluorure d'ammonium dans les solutions d'acide fluorhydrique ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre isopéribolique LKB 8700 déjà décrit [1] muni de la cellule en P.T.F.E. mise au point au laboratoire [2]. La pureté des fluorures a été contrôlée par dosage des éléments.

Toutes les dissolutions ont été réalisées à 298 K. Les opérations de prélèvement de produits et de remplissage des ampoules sont réalisées en boîtes à gants sous atmosphère d'argon sec.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Systèmes ternaires $\text{NH}_4\text{F-HF-H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{HF}_2\text{-HF-H}_2\text{O}$

En raison de la variation importante de l'enthalpie de dissolution en fonction de la concentration du sel pour les concentrations en acide fluorhydrique inférieures à 1 mole.l^{-1} , nous avons effectué une série de mesures d'enthalpie de dissolution pour des concentrations en sel comprises entre $1,5 \cdot 10^{-2}$ et $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Les tableaux I, II, III et IV donnent pour chaque système ternaire les enthalpies de dissolution en fonction de la concentration en sel. Pour les solutions d'acide fluorhydrique de concentration supérieure à 1 mol.l^{-1} , nous avons effectué pour une même concentration en HF 5 à 7 mesures de chaleur de dissolution. La quantité de sel utilisée est d'environ $1,5 \cdot 10^{-3}$ mole pour NH_4F et $1,75 \cdot 10^{-3}$ mole pour NH_4HF_2 . La valeur moyenne de l'enthalpie de dissolution retenue dans ce dernier cas et l'écart type sont calculés par la méthode de student. L'ensemble de toutes les valeurs a été reporté dans les tableaux V et VI. Les valeurs traduisant ces variations d'enthalpie de dissolution de NH_4F et NH_4HF_2 dans les solutions d'acide fluorhydrique à différentes concentrations en HF sont reportées sur la figure 1.

Tableau I .

Enthalpie de dissolution de NH_4F dans HF

[HF] = $0,014 \text{ mol.l}^{-1}$			[HF] = $0,026 \text{ mol.l}^{-1}$		
masse mg	nombre de moles 10^3	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}$ J.mol^{-1}	masse mg	nombre de moles 10^3	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}$ J.mol^{-1}
33,20	0,89	703	53,90	1,45	899
36,60	0,98	614	68,20	1,84	545
45,3	1,22	288	87,10	2,35	396
84,1	2,27	-178	103,40	2,80	33,44
119,2	3,22	-601	123,40	3,3	-209,8

Tableau II .

Enthalpie de dissolution de NH_4F dans HF

$[\text{HF}] = 0,50 \text{ mol.l}^{-1}$			$[\text{HF}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$		
masse mg	nombre de moles 10^3	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}$ J.mol^{-1}	masse mg	nombre de moles 10^3	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}$ J.mol^{-1}
72,4	1,95	4937	98,7	2,66	5129
106,1	2,86	4502	92,7	2,5	5125
112,21	3,03	4531	111,7	3,01	4899
156,8	4,23	4297	110,6	2,99	4902
157,09	4,24	4159	111,7	3,02	4924

Tableau III .

Enthalpie de dissolution de NH_4HF_2 dans HF

$[\text{HF}] = 0,023 \text{ mol.l}^{-1}$			$[\text{HF}] = 0,145 \text{ mol.l}^{-1}$		
masse mg	nombre de moles 10^3	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2$ kJ.mol^{-1}	masse mg	nombre de moles 10^3	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2$ kJ.mol^{-1}
75	1,31	21,71	80,2	1,4	24,25
36,5	0,64	21,84	122,9	2,15	23,63
68,4	1,19	21,74	146,4	2,56	23,25
243,2	4,26	20,91	176,5	3,09	22,97
810,2	5,43	20,43			

Tableau IV .

Enthalpie de dissolution de NH_4HF_2 dans HF

$[\text{HF}] = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$			$[\text{HF}] = 1,05 \text{ mol.l}^{-1}$		
masse mg	nombre de moles 10^3	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2$ kJ.mol^{-1}	masse mg	nombre de moles 10^3	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2$ kJ.mol^{-1}
73,9	1,29	26,71	118,2	2,07	26,20
113,5	1,99	26,01	121,7	2,133	26,11
114,2	2	26,26	278,2	4,876	25,14
139	2,43	25,67	438,9	7,69	24,95

Tableau V .

Enthalpie de dissolution de NH_4F dans l'acide fluorhydrique en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$[\text{HF}] \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\Delta\text{H}_{298}^{\circ} \text{ diss } \text{NH}_4\text{F}$
0	- 1,801
0,014	0,288
0,026	0,899
0,500	4,936
1,00	5,434
1,40	5,080
2,12	4,807
3,00	4,598
6,00	3,553
7,70	2,972
11,50	0,627
15,0	- 1,283
16,5	- 2,512
21,0	-10,450
25,5	-10,865

Tableau VI .

Enthalpie de dissolution de NH_4HF_2 dans l'acide fluorhydrique en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$[\text{HF}] \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\Delta\text{H}_{298}^{\circ} \text{ diss } \text{NH}_4\text{HF}_2$
0	17,591
0,023	21,708
0,145	23,411
0,6	26,125
1,05	26,356
3,02	26,125
7,70	23,545
11,34	22,019
15,0	20,064
18,0	18,721

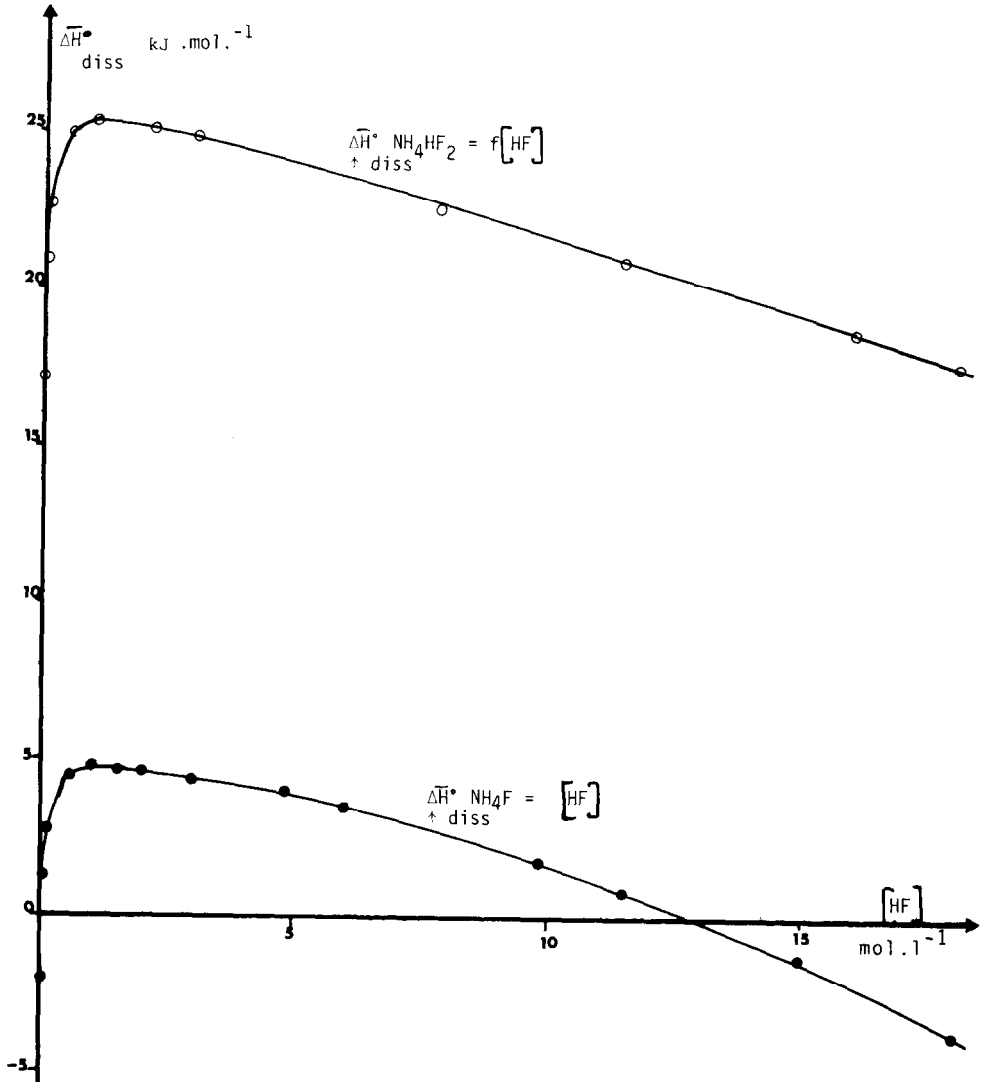


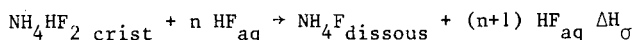
Fig. 1. Enthalpies de dissolution de NH_4F et NH_4HF_2 dans $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$.

DISCUSSION

Nous constatons que l'allure des courbes traduisant la variation de l'enthalpie de dissolution de NH_4F et NH_4HF_2 en fonction de la concentration en HF est sensiblement la même que pour les fluorures alcalins (en particulier NaF et NaHF_2 [3]).

Les courbes obtenues peuvent être décomposées en deux parties. La première partie ($[\text{HF}] < 1 \text{ mol.l}^{-1}$) correspond à une augmentation de l'enthalpie de dissolution en fonction de la concentration en acide (elle est exothermique pour $[\text{NH}_4\text{F}]/[\text{HF}] > 1$, voisine de zéro pour $[\text{NH}_4\text{F}]/[\text{HF}] = 1$ et endothermique pour $[\text{NH}_4\text{F}]/[\text{HF}] < 1$). La deuxième partie ($[\text{HF}] > 1 \text{ mol.l}^{-1}$) correspond à une diminution de l'enthalpie de dissolution quand la concentration en HF augmente. A partir des solutions aqueuses de concentration en HF supérieures à $0,023 \text{ mol.l}^{-1}$, les deux courbes se déduisent l'une de l'autre par translation verticale. La différence $\Delta H_{\text{diss}298}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 - \Delta H_{\text{diss}298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}$ est presque constante et égale à $21,318 \text{ kJ}$.

A partir des différentes valeurs obtenues précédemment (enthalpie de formation standard de NH_4F solide [4], enthalpie de dissolution de NH_4F dans des solutions aqueuses de HF et les enthalpies de dissolution de NH_4HF_2 dans des solutions aqueuses de HF) nous pouvons, par le calcul, déterminer l'enthalpie de formation standard de $\text{NH}_4\text{HF}_{2\text{crist}}$ en considérant que la dissolution de NH_4HF_2 dans des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique à différentes concentrations en HF se résume à une décomposition du type suivant



à cette réaction correspond une enthalpie de réaction telle que :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\sigma} = & \overline{\Delta H}_{298f}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{dissous}} + (n+1) \overline{\Delta H}_{293f}^{\circ} [\text{HF}] = (n+1) \text{ HF}_{\text{aq}} - \overline{\Delta H}_{298f}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 \text{ crist} - \\ & - n \overline{\Delta H}_{298f}^{\circ} [\text{HF}] = n \text{ HF} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{\Delta H}_{298f}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_{2\text{crist}} = & \overline{\Delta H}_{298f}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{dissous}} - (n+1) \overline{\Delta H}_{298f}^{\circ} [\text{HF}] = (n+1) \text{ HF}_{\text{aq}} - \\ & - n \overline{\Delta H}_{298f}^{\circ} [\text{HF}] = n \text{ HF} - \Delta H_{\sigma} \end{aligned}$$

$\Delta H_{\sigma} = \overline{\Delta H}_{298\text{diss}}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2 =$ enthalpie de dissolution de NH_4HF_2

$\overline{\Delta H}_{298\text{f}}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{dissous}}$: enthalpie de formation standard de NH_4F dissous dans HF à la concentration $(n+1) \text{ mol.l}^{-1}$ en HF

$\overline{\Delta H}_{298\text{f}}^{\circ} \text{HF}_{[\text{HF}]=n+1}$: enthalpie de formation standard d'HF à la concentration $(n+1) \text{ mol.l}^{-1}$ en HF

$\overline{\Delta H}_{298\text{f}}^{\circ} \text{HF}_{[\text{HF}]=n}$: enthalpie de formation standard d'HF à la concentration $n \text{ mol.l}^{-1}$ en HF

$\overline{\Delta H}_{\text{f}}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2(\text{c})$: enthalpie de formation standard de NH_4HF_2 solide

Les résultats de ces calculs ainsi que les valeurs expérimentales sont reportés dans le tableau VII

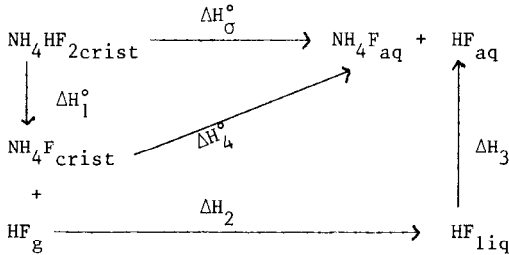
Tableau VII .

Calcul de l'enthalpie de formation standard de NH_4HF_2 solide

HF mol.l^{-1}	$\overline{\Delta H}_{298\text{f}}^{\circ} \text{HF}_{\text{aq}}_{[\text{HF}]=n}$ kJ.mol^{-1}	$\overline{\Delta H}_{298\text{f}}^{\circ} \text{HF}_{[\text{HF}]=n+1}$ kJ.mol^{-1}	$\overline{\Delta H}_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{F}_{\text{dissous}}$ kJ.mol^{-1}	ΔH_{σ} kJ.mol^{-1}	$\overline{\Delta H}_{\text{f}}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2(\text{c})$ kJ.mol^{-1}
0	- 335,35	- 335,35	- 468,16	14,128	- 817,603
0,145	- 322,286	- 321,968	- 464,092	23,408	- 809,392
0,500	- 322,044	- 321,960	- 461,388	25,916	- 809,180
1,000	- 321,997	- 321,922	- 461,137	26,334	- 809,393
2,000	- 321,922	- 321,847	- 461,388	26,125	- 809,285
3,000	- 321,847	- 321,805	- 461,597	25,916	- 809,276
4,000	- 321,805	- 321,734	- 464,523	22,572	- 808,035
16,000	- 320,953	- 320,856	- 468,076	19,646	- 808,481

La valeur moyenne de l'enthalpie de formation standard de NH_4HF_2 crist retenue et l'écart type $S_{\bar{X}}$ sont calculés à partir de la formule de Student, soit $\overline{\Delta H}_{298}^{\circ} \text{NH}_4\text{HF}_2(\text{crist}) = - 809,9 \pm 0,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est peu différente de celle donnée par la littérature [5] $-800,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et en bon accord avec la valeur que nous avons déterminée lors d'un travail antérieur [4] à savoir : $- 810,26 \pm 0,90 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Afin de confirmer la validité de notre hypothèse, nous avons utilisé le même schéma que dans notre travail antérieur [4]



où ΔH_σ représente l'enthalpie de dissolution de NH_4HF_2 dans la solution d'acide fluorhydrique considérée et ΔH_4 l'enthalpie de dissolution de NH_4F dans une solution analogue.

En fait lors de la dissolution de NH_4HF_2 dans une solution d'acide fluorhydrique, le titre de la solution varie légèrement ; toutefois les quantités de sel dissoutes étant faibles ceci est pratiquement sans influence sur le titre en HF de la solution finale.

Nous pouvons donc écrire :

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

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

$$\text{avec } \Delta H_{298}^\circ \text{NH}_4\text{F}_{\text{crist}} = -466,631 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [4]$$

$$\Delta H_{298}^\circ \text{HF}_{\text{g}} = -273,30 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [6]$$

$$\Delta H_{298}^\circ \text{NH}_4\text{HF}_2\text{crist} = -809,956 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (ce travail)}$$

$$\text{soit } \Delta H_1 = 70,025 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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

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

ΔH_3 représente l'enthalpie de dissolution de HF_{liq} pour donner une solution de même concentration que la solution dans laquelle NH_4HF_2 a été dissous. Les valeurs de ΔH_3 en fonction de la concentration en HF ont été données à partir des résultats de G.K. Johnson [9] et sont données dans le tableau VI. D'après le cycle, il vient si notre hypothèse est vérifiée :

$$\Delta H_\sigma - \Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Dans le tableau VIII nous avons donc reporté pour différentes concentrations en HF les valeurs de $\Delta H_{\sigma} - \Delta H_4$ déterminées à partir des résultats expérimentaux et les valeurs de $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ calculées.

Tableau VIII

[HF] mol.l ⁻¹	ΔH_3 kJ.mol ⁻¹	$\Delta H_{\sigma} - \Delta H_4$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ kJ.mol ⁻¹
0,145	-18,697	20,900	21,080
1,000	-18,663	20,920	21,110
4,000	-18,475	21,110	21,300
16,000	-17,597	21,740	22,180

Les valeurs de $\Delta H_{\sigma} - \Delta H_4$ sont en bon accord avec les valeurs théoriques, ce qui semble donc confirmer notre hypothèse concernant la dissolution de NH_4HF_2 qui peut donc être considérée comme une des compositions en $\text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$ même dans les solutions d'acide fluorhydrique

CONCLUSION

La reproductibilité des résultats (enthalpies de dissolution de NH_4F et NH_4HF_2 et l'enthalpie de formation standard de NH_4HF_2) obtenus au cours de ce travail confirme que les méthodes expérimentales utilisées (calorimétrie de dissolution) sont bien adaptées à l'étude des solutions $\text{NH}_4\text{F}-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{HF}_2-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$. Les grandeurs thermodynamiques que nous avons déterminées ont permis de mettre en évidence la décomposition de NH_4HF_2 dissous en NH_4F dissous et HF dissous ainsi que les études de dissolution dans l'eau l'avaient déjà montré [4].

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S. SUNNER, I. WADSSÖ, Acta Chem. Scand. 13 (1969) 97.
- 2 P. GERMAIN, G. PERACHON, J. THOUREY, J. Fluorine Chem. 13 (1979) 141.
- 3 P. GERMAIN, Thèse Lyon 1979 I.DI.3.7910

4. J. THOUREY, S. BENDAOU, G. PERACHON, J. Fluorine Chem., 25 (1984) 133.
5. J.L. HIGGINS, E.F. WESTRUM Jr., J. Phys. Chem. 65 (1961) 830.
6. J.D. COX, CODATA Bull. n° 28 (1977).
7. A. GUNTZ, Ann. Chem. Phys. (6) (1884) 3,5,66.
8. J.M. PEDLEY, 'Catch Tables', School of Molecular Science University of Sussex, U.K., 1972-1974.
9. K.G. JOHNSON, N.P. SMITH et N.W. HUBBARD, J. Chem. Thermodynamics 5 (1973) 793.