

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

ENTHALPIES DE DILUTION DU FLUORURE ET DE L'HYDROGENOFUORURE D'AMMONIUM  
DANS DES 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

Enthalpies of dilution of  $\text{NH}_4\text{F}$  and  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  have been measured in aqueous hydrofluoric acid in the range of concentration 0 to 30 mol.l<sup>-1</sup> for HF and 2 to 0 mol.l<sup>-1</sup> for the salts.

RESUME

Les enthalpies de dilution de  $\text{NH}_4\text{F}$  et  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  dans l'acide fluorhydrique ont été mesurées dans le domaine de concentration de 0 à 30 mol.l<sup>-1</sup> pour HF et de 2 à 0 mol.l<sup>-1</sup> pour les sels.

Nous avons déterminé de la même manière que dans l'eau [1] les enthalpies de dilution de fluorure et de l'hydrogénofluorure d'ammonium dans des solutions d'acide fluorhydrique en fonction de la concentration en sel et en acide.

Les chaleurs de dilution de  $\text{NH}_4\text{F}$  dans l'eau [1], dans les solutions aqueuses de faibles concentrations et fortes concentrations en acide sont exothermiques. La chaleur de dilution passe par un maximum.

L'énergie de dilution de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  dans les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique apparaît en général comme étant endothermique. Pour les faibles concentrations en acide, cette énergie est exothermique.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le fluorure et l'hydrogénofluorure d'ammonium ont été préparés au laboratoire selon la méthode déjà décrite [1]. L'ensemble de l'appareillage utilisé pour déterminer les enthalpies de dilution a été également déjà décrit [2] [3].

Méthode d'étude

Il s'agit de déterminer l'enthalpie de dilution d'une solution ternaire Aij de concentration i en sel et j en acide fluorhydrique dans une solution binaire Bj de concentration j en acide. Après le mélange, on obtient une solution Cfj de même concentration j en HF et de concentration finale f en sel telle que :

$$\left[ \text{NH}_4\text{F} \right]_f = \frac{D_1}{D_1 + D_2} \left[ \text{NH}_4\text{F} \right]_i \quad \left[ \text{NH}_4\text{HF}_2 \right]_f = \frac{D_1}{D_1 + D_2} \left[ \text{NH}_4\text{HF}_2 \right]_i$$

$D_1$  et  $D_2$  sont les débits des deux solutions A et B. Pour les débits faibles on peut considérer que la variation du volume lors du mélange est négligeable. En faisant varier  $D_1$  et  $D_2$ , il est possible de couvrir tout le domaine de concentration en  $\text{NH}_4\text{F}$  ou  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . En fait pour plus de précision, il est nécessaire d'utiliser des solutions de concentration initiale i différentes en  $\text{NH}_4\text{F}$  ou  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  pour une même concentration j en HF de façon à tracer une courbe complète par superposition partielle des différentes portions de courbes ainsi obtenues. La réaction s'effectue avec enthalpie de dilution telle que :

$$\Delta H_{\text{dil}}(\text{Aij} \rightarrow \text{Cfj}) = \Delta H_f \text{ Cfj} - \Delta H_f \text{ Aij} \quad (1)$$

avec  $\Delta H_f \text{ Aij}$  = enthalpie de formation de  $\text{NH}_4\text{F}$  ou  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  à la concentration initiale i dans une solution de HF de concentration j

$\Delta H_f \text{ Cfj}$  = enthalpie de formation de  $\text{NH}_4\text{F}$  ou  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  à la concentration finale f dans une solution de HF de concentration j.

L'équation (1) permet de déterminer les enthalpies de formation du sel à différentes concentrations dans une solution de HF de concentration j connaissant  $\Delta H_f \text{ Aij}$  et  $\Delta H_{\text{dil}}(\text{Aij} \rightarrow \text{Cfj})$

## RESULTATS

a) Système  $\text{NH}_4\text{-HF-H}_2\text{O}$ 

Nous avons déterminé les enthalpies de dilution de  $\text{NH}_4\text{F}$  dans des solutions d'acide fluorhydrique en fonction de la concentration finale en sel. Les tableaux I, II et III donnent les valeurs des enthalpies de dilutions mesurées respectivement pour des concentrations en acide fluorhydrique de 0,01, 0,5, 1, 2, 6, 15, 20,3 et 30  $\text{mol.l}^{-1}$ . La figure 1 représente les courbes tracées à partir d'une concentration initiale en sel de 0,5  $\text{mol.l}^{-1}$

Tableau I .

Enthalpie de dilution de  $\text{NH}_4\text{F}$  dans HF

$[\text{HF}] = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$			$[\text{HF}] = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$			$[\text{HF}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$		
$[\text{NH}_4\text{F}]$ $\text{mol.l}^{-1}$		$\Delta H_{\text{dil}} \text{ Ci} \rightarrow \text{Cf}$ $\text{J.mol}^{-1}$	$[\text{NH}_4\text{F}]$ $\text{mol.l}^{-1}$		$\Delta H_{\text{dil}} \text{ Ci} \rightarrow \text{Cf}$ $\text{J.mol}^{-1}$	$[\text{NH}_4\text{F}]$ $\text{mol.l}^{-1}$		$\Delta H_{\text{dil}} \text{ Ci} \rightarrow \text{Cf}$ $\text{J.mol}^{-1}$
Ci	Cf		Ci	Cf		Ci	Cf	
2	2,00	0,00	2	2,00	0,00	2	2,00	0,00
2	1,34	-263,30	2	1,34	23,28	2	1,00	238,26
2	1,00	-418,00	2	1,00	83,60	2	0,66	574,30
2	0,65	-606,10	2	0,57	317,68	2	0,40	1049,18
2	0,40	-783,75	2	0,33	685,52	2	0,18	1776,5
1	1,00	0,00	1	1,00	0,00	1	1,00	0,00
1	0,67	-186,01	1	0,66	181,41	1	0,5	454,78
1	0,50	-308,90	1	0,50	317,68	1	0,28	852,72
1	0,33	-461,31	1	0,28	756,58	1	0,20	1354,32
1	0,20	-613,20	1	0,09	2005,14	1	0,05	2549,80
0,5	0,50	0,00	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0,00
0,5	0,33	-125,40	0,5	0,33	312,66	0,5	0,33	472,34
0,5	0,25	-214,85	0,5	0,25	518,32	0,5	0,25	815,10
0,5	0,16	-280,06	0,5	0,14	1086,80	0,5	0,14	1366,86
0,5	0,08	-330,22	0,5	0,08	1818,30	0,5	0,08	1759,78
			0,5	0,05	2445,30	0,5	0,02	2416,04

Tableau II .

Enthalpie de dilution de  $\text{NH}_4\text{F}$  dans HF

$[\text{HF}] = 2 \text{ mol.l}^{-1}$			$[\text{HF}] = 6 \text{ mol.l}^{-1}$			$[\text{HF}] = 15,25 \text{ mol.l}^{-1}$		
$[\text{NH}_4\text{F}]$ $\text{mol.l}^{-1}$		$\Delta H_{\text{dil}} \text{Ci} \rightarrow \text{Cf}$ $\text{J.mol}^{-1}$	$[\text{NH}_4\text{F}]$ $\text{mol.l}^{-1}$		$\Delta H_{\text{dil}} \text{Ci} \rightarrow \text{Cf}$ $\text{J.mol}^{-1}$	$[\text{NH}_4\text{F}]$ $\text{mol.l}^{-1}$		$\Delta H_{\text{dil}} \text{Ci} \rightarrow \text{Cf}$ $\text{J.mol}^{-1}$
Ci	Cf		Ci	Cf		Ci	Cf	
2	2,00	0,00	2	2,00	0,00	2	2,00	0,00
2	1,67	87,78	2	1,43	257,90	2	1,43	72,73
2	1,43	188,10	2	1,00	527,51	2	1,00	140,74
2	1,00	451,44	2	0,67	814,80	2	0,67	197,63
2	0,67	785,84	2	0,40	1130,27	2	0,40	246,62
2	0,40	1233,1	2	0,18	1522,44	2	0,18	294,23
1	1,00	0,00	0,5	0,50	0,00	2	0,09	316,63
1	0,67	313,50	0,5	0,35	237,42	0,5	0,50	0,00
1	0,50	593,56	0,5	0,25	419,67	0,5	0,36	10,99
1	0,33	1003,20	0,5	0,17	563,88	0,5	0,25	20,9
1	0,28	1157,86	0,5	0,1	678,33	0,5	0,17	20,7
1	0,09	2169,42	0,5	0,05	775,39	0,5	0,05	-10,52
0,5	0,50	0,00				0,5	0,03	-28,00
0,5	0,37	306,81						
0,5	0,25	714,36						
0,5	0,17	1095,16						
0,5	0,06	1766,05						

b) Système  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ -HF- $\text{H}_2\text{O}$ 

Les mesures des enthalpies de dilution obtenues par mélange d'une solution ternaire  $\text{A}_{ij}$  avec une solution binaire  $\text{B}_j$  sont consignées dans les tableaux IV, V, VI. Les courbes traduisant les variations des enthalpies de dilution en fonction de la concentration en sel pour une concentration donnée en acide fluorhydrique sont représentées par les figures 2, 3.

Tableau III .

Enthalpie de dilution de  $\text{NH}_4\text{F}$  dans HF

$[\text{HF}] = 20,30 \text{ mol.l}^{-1}$			$[\text{HF}] = 30 \text{ mol.l}^{-1}$		
$[\text{NH}_4\text{F}]_{-1}$ mol.l <sup>-1</sup>		$\Delta H_{\text{dil}} \text{Ci} \rightarrow \text{Cf}$ J.mol <sup>-1</sup>	$[\text{NH}_4\text{F}]_{-1}$ mol.l <sup>-1</sup>		$\Delta H_{\text{dil}} \text{Ci} \rightarrow \text{Cf}$ J.mol <sup>-1</sup>
Ci	Cf		Ci	Cf	
2	2,00	0,00	2	2,00	0,00
2	1,43	- 82,26	2	1,43	-349,03
2	1	-138,90	2	1	-597,74
2	0,67	-176,89	2	0,67	-793,78
2	0,4	-199,51	2	0,40	-945,76
2	0,18	-206,99	2	0,18	-1067,15
0,5	0,50	0,00	0,5	0,50	0,00
0,5	0,36	- 42,67	0,5	0,36	- 82,22
0,5	0,25	- 72,64	0,5	0,25	-148,01
0,5	0,17	- 90,93	0,5	0,17	-201,97
0,5	0,1	- 98,10	0,5	0,1	-246,62
0,5	0,05	- 94,54	0,5	0,05	-288,42

## DISCUSSION

Système  $\text{NH}_4\text{F-HF-H}_2\text{O}$ 

Pour comparer les enthalpies de dilution de  $\text{NH}_4\text{F}$  dans des solutions aqueuses à différentes concentrations en HF, nous avons reporté sur le même graphique fig. 1 l'ensemble des courbes traduisant la variation de l'enthalpie de dilution de ce sel à partir d'une concentration initiale de 0,5 mol.l<sup>-1</sup> obtenue dans des solutions aqueuses à différentes concentrations en acide.

Tableau IV .

Enthalpie de dilution de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  dans HF

$[\text{HF}] = 0,023 \text{ mol.l}^{-1}$			$[\text{HF}] = 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$		
$[\text{NH}_4\text{HF}_2]_{\text{mol.l}^{-1}}$		$\Delta H_{\text{dil}} \text{Ci} \rightarrow \text{Cf}$ $\text{J.mol.}^{-1}$	$[\text{NH}_4\text{HF}_2]_{\text{mol.l}^{-1}}$		$\Delta H_{\text{dil}} \text{Ci} \rightarrow \text{Cf}$ $\text{J.mol.}^{-1}$
Ci	Cf		Ci	Cf	
2	2,00	0,00	2	2,00	0,00
2	1	-212,76	2	1,34	-17,97
2	0,66	-398,77	2	1,00	-40,12
2	0,4	-655,84	2	0,66	-64,37
2	0,1	-1220,56	2	0,40	-46,81
1	1,00	0,00	1	1,00	0,00
1	0,50	-321,86	1	0,5	-25,08
1	0,33	-525,84	1	0,33	+12,54
1	0,2	-783,75	1	0,2	174,30
1	0,05	-813,42	1	0,09	726,48
0,5	0,50	0,00	0,5	0,50	0,00
0,5	0,25	-321,44	0,5	0,25	125,4
0,5	0,16	-516,23	0,5	0,16	361,15
0,5	0,1	-680,08	0,5	0,1	671,30
0,5	0,03	-283,82	0,5	0,05	1557,05

L'analyse de ces courbes permet d'apporter les remarques suivantes : le faisceau de courbes traduisant l'enthalpie de dilution en fonction de la concentration finale en sel (pour une concentration constante en acide) est limité par les courbes correspondant d'une part à la dilution dans l'eau (effet constamment exothermique) et d'autre part à la dilution dans une solution aqueuse d'acide molaire. Ce phénomène a été également mis en évidence pour les systèmes  $\text{KF-HF-H}_2\text{O}$  et  $\text{NaF-HF-H}_2\text{O}$  par P. Germain [4]

- les chaleurs de dilution dans l'eau et dans les solutions aqueuses de faibles concentrations et fortes concentrations en acide sont exothermiques
- les dilutions tendent vers une athermicité lorsque la concentration en HF augmente,
- la chaleur de dilution du sel en fonction de la concentration en acide passe par un maximum (pour  $[\text{HF}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ ).

Tableau V .

Enthalpie de dilution de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  dans HF

$[\text{HF}] = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$			$[\text{HF}] = 1,05 \text{ mol.l}^{-1}$		
$[\text{NH}_4\text{HF}_2]$ $\text{mol.l}^{-1}$		$\Delta H_{\text{dil. Ci} \rightarrow \text{Cf}}$ $\text{J.mol.}^{-1}$	$[\text{NH}_4\text{HF}_2]$ $\text{mol.l}^{-1}$		$\Delta H_{\text{dil. Ci} \rightarrow \text{Cf}}$ $\text{J.mol.}^{-1}$
Ci	Cf		Ci	Cf	
2	2,00	0,00	2	2,00	0,00
2	1,66	20,48	2	1,66	121,22
2	1,00	80,25	2	1,00	231,07
2	0,65	150,48	2	0,66	409,64
2	0,4	320,60	2	0,40	706,42
2	0,1	1500,62	2	0,18	1403,64
1	1,00	0,00	1	1,00	0,00
1	0,50	135,22	1	0,5	334,4
1	0,33	309,32	1	0,33	664,62
1	0,2	633,27	1	0,20	1182,94
1	0,09	1370,20	1	0,09	1651,10
1	0,05	1926,98	1	0,05	2742,08
0,5	0,50	0,00	0,5	0,50	0,00
0,5	0,25	329,38	0,5	0,25	388,74
0,5	0,16	666,71	0,5	0,16	739,86
0,5	0,1	1105,19	0,5	0,1	1103,52
0,5	0,05	1702,51	0,5	0,05	1245,64

Système  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ -HF- $\text{H}_2\text{O}$ 

L'énergie de dilution de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  dans les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique apparaît en général comme étant endothermique. Toutefois, pour les faibles concentrations, cette énergie est exothermique. Ce phénomène peut être relié aux équilibres de dissociation de HF dans l'eau. Pour les concentrations en acide fluorhydrique inférieures à  $0,37 \text{ mol.l}^{-1}$  la quantité d'ions fluorure est prépondérante ; aux concentrations supérieures c'est la quantité d'ions  $\text{HF}_2^-$  qui devient importante. Dans la zone de faible concentration l'équilibre  $\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$  se déplace dans le sens caractérisé par un effet exothermique ; dans la zone de forte concentration il y a formation d'ions  $\text{HF}_2^-$  par la réaction  $\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$  endothermique ; la

Tableau VI .

Enthalpie de dilution de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  dans HF

$[\text{HF}] = 3,02 \text{ mol.l}^{-1}$			$[\text{HF}] = 11,4 \text{ mol.l}^{-1}$			$[\text{HF}] = 18,5 \text{ mol.l}^{-1}$		
$\left[\text{NH}_4\text{HF}_2\right]_{\text{mol.l}^{-1}}$		$\Delta H_{\text{dil}} \text{Ci} \rightarrow \text{Cf}$ $\text{J.mol}^{-1}$	$\left[\text{NH}_4\text{HF}_2\right]_{\text{mol.l}^{-1}}$		$\Delta H_{\text{dil}} \text{Ci} \rightarrow \text{Cf}$ $\text{J.mol}^{-1}$	$\left[\text{NH}_4\text{HF}_2\right]_{\text{mol.l}^{-1}}$		$\Delta H_{\text{dil}} \text{Ci} \rightarrow \text{Cf}$ $\text{J.mol}^{-1}$
Ci	Cf		Ci	Cf		Ci	Cf	
2	2,00	0,00	2	2,00	0,00	2	2,00	0,00
2	1,66	128,32	2	1,66	183,92	2	1,66	127,91
2	1,00	499,92	2	1,34	338,58	2	1,34	211,93
2	0,66	861,08	2	1,00	584,78	2	1,00	338,58
2	0,40	1316,70	2	0,66	880,30	2	0,65	422,93
2	0,18	1939,52	2	0,40	1091,71	2	0,4	545,91
2	0,10	2662,66	2	0,18	1291,20	2	0,18	624,07
1	1,00	0,00	1	1,00	0,00	1	1,00	0,00
1	0,50	605,01	1	0,50	390,16	1	0,50	146,30
1	0,33	1026,19	1	0,33	569,65	1	0,33	238,26
1	0,20	1445,02	1	0,2	682,59	1	0,2	246,62
1	0,09	1733,86	1	0,09	791,94	1	0,09	288,42
1	0,05	2098,36						
0,5	0,5	0,00						
0,5	0,25	655,42						
0,5	0,16	990,66						
0,5	0,10	1283,26						

linéarité observée pour l'énergie de dilution de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  dans les solutions d'acide fluorhydrique de forte concentration peut être expliquée par la forte prédominance des ions  $\text{HF}_2^-$  par rapport aux ions  $\text{F}^-$ .

## CONCLUSION

Les enthalpies de dilution du fluorure et de l'hydrogénéofluorure d'ammonium dans l'eau [1], dans les solutions aqueuses de faibles concentrations en acide fluorhydrique sont exothermiques dans le domaine de concentration en sel étudié. Les chaleurs de dilution passent par un maximum et tendent vers une athermicité lorsque la concentration en HF augmente. La variation de l'enthalpie de dilution de ces fluorures peut être reliée aux équilibres de dissociation d'HF dans l'eau.

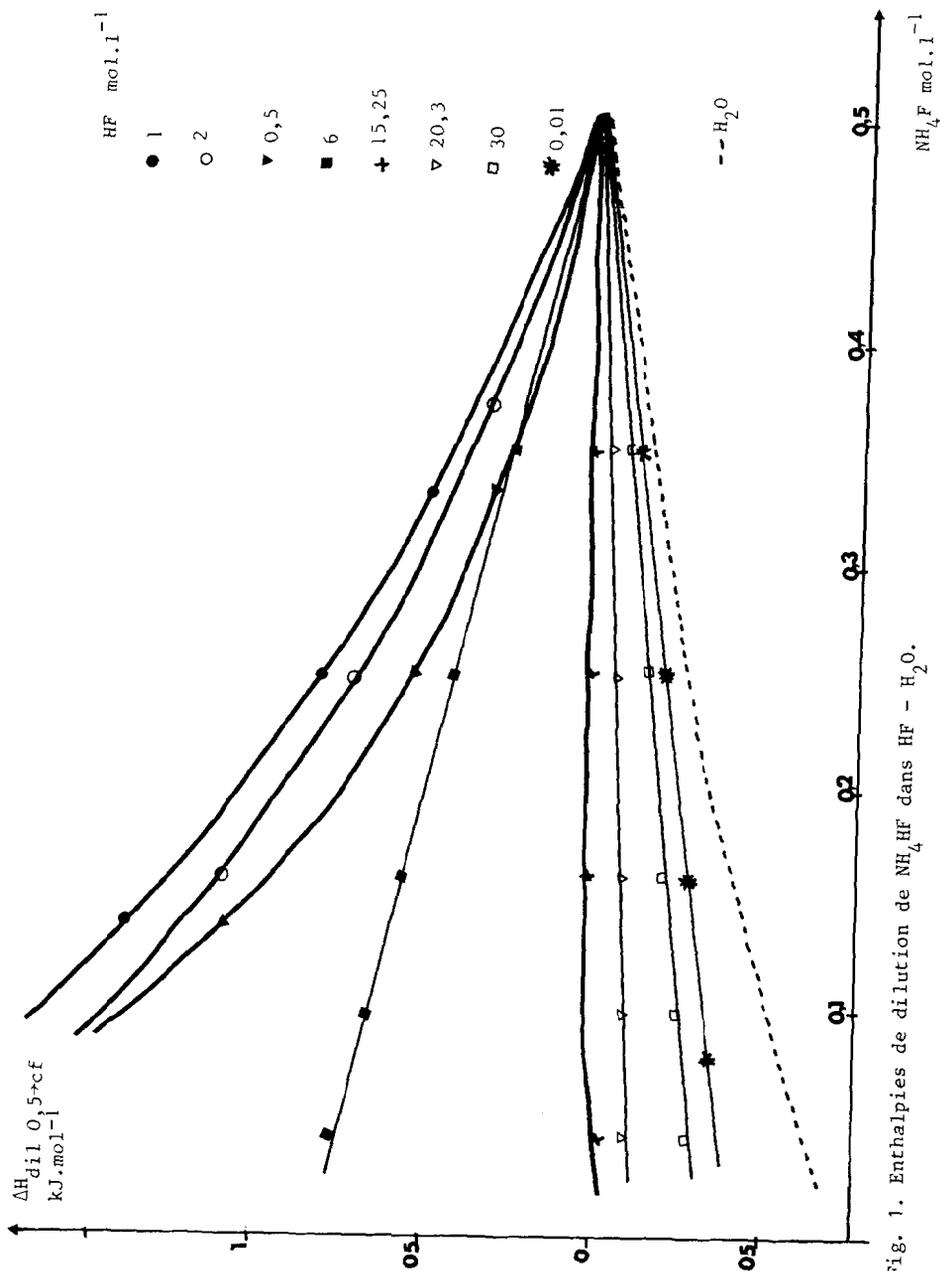


Fig. 1. Enthalpies de dilution de  $NH_4F$  dans  $HF - H_2O$ .

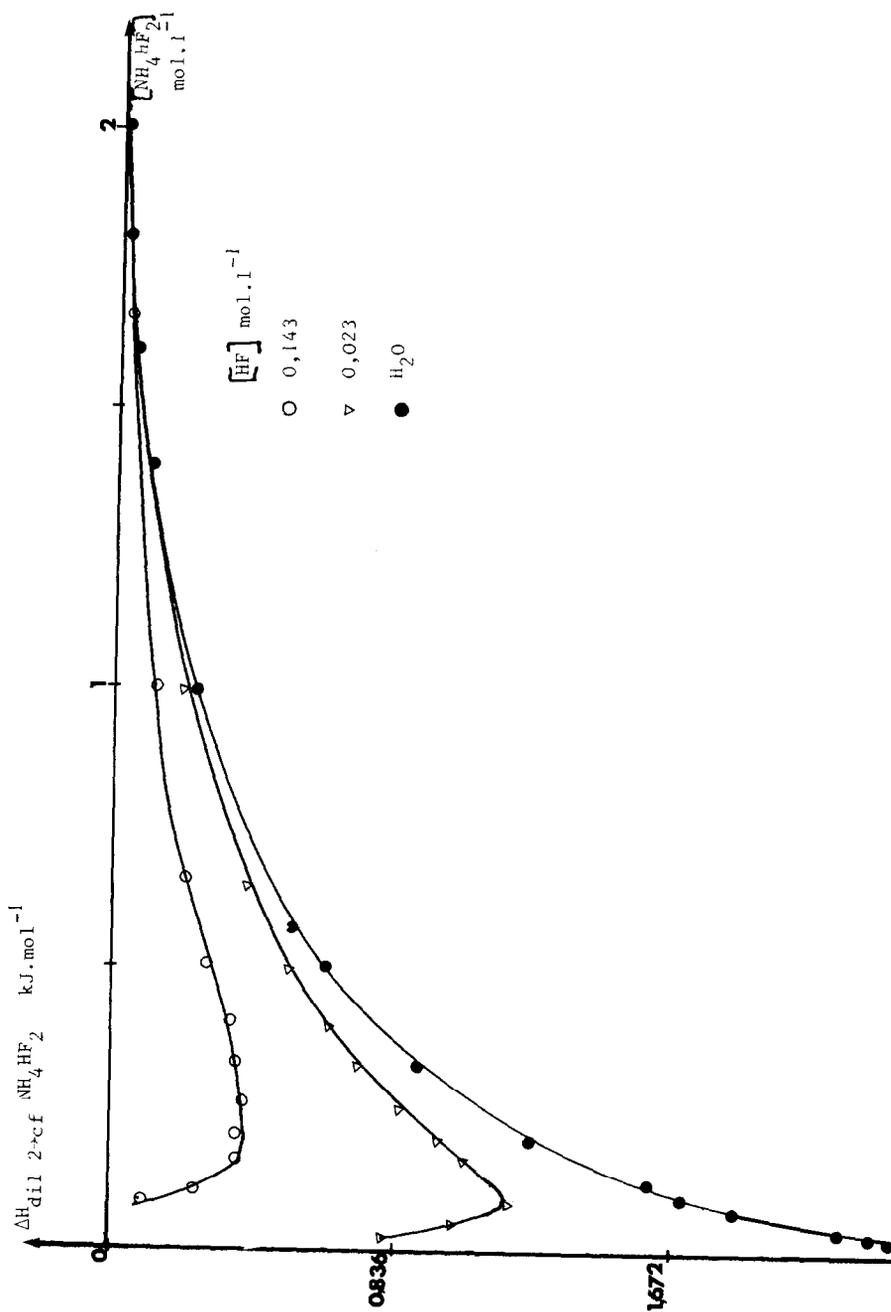


Fig. 2. Enthalpies de dilution de  $NH_4HF_2$  dans  $HF - H_2O$ .

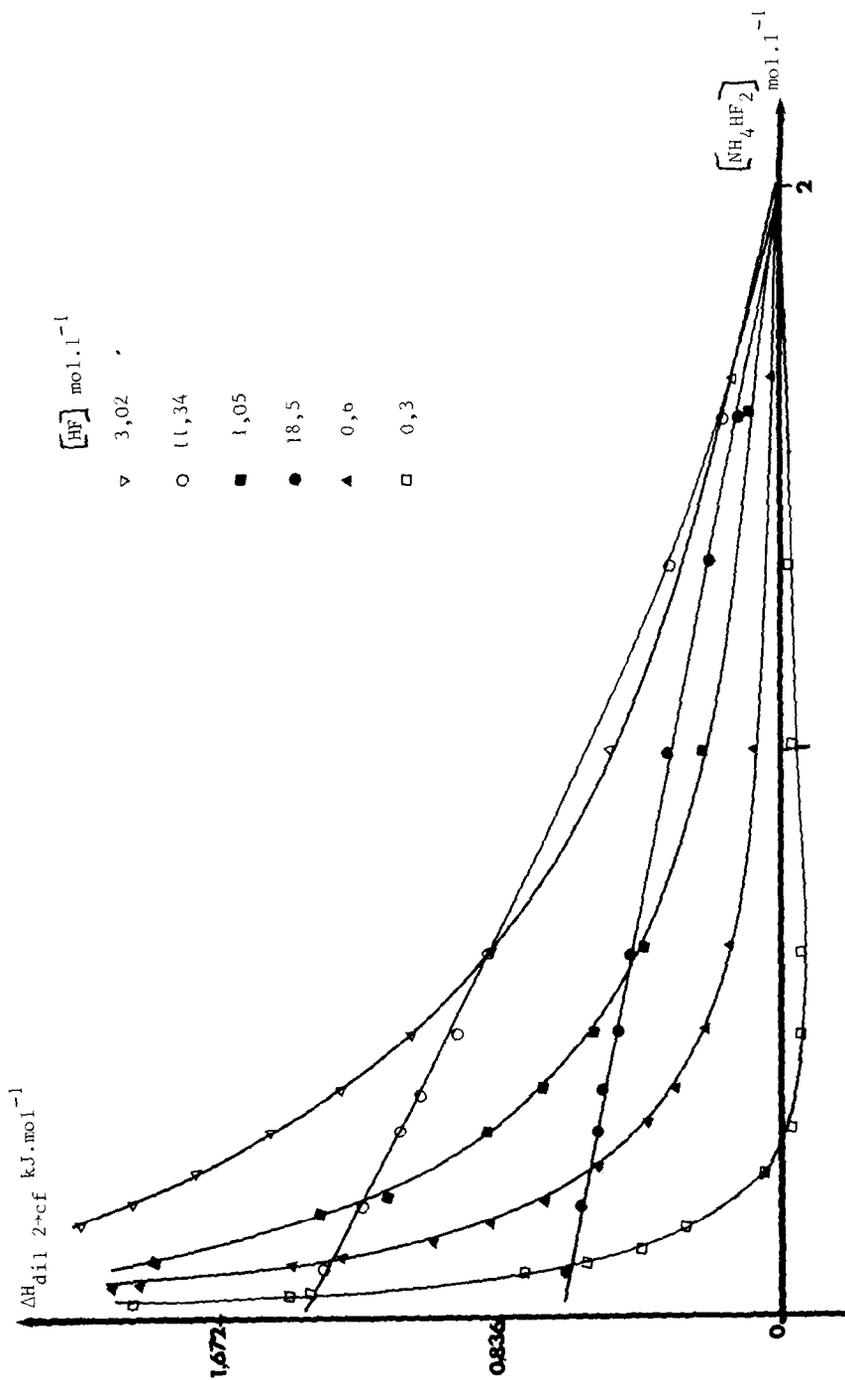


Fig. 3. Enthalpies de dilution de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  dans  $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ .

## BIBLIOGRAPHIE

1. J. THOUREY, S. BENDAOU, G. PERACHON, *J. Fluorine Chem.*, 25 (1984)
2. I. WADSÖ, *Sciences Tools* (1966), 13, 2, 33-39 (LKB Publication)
3. I. WADSÖ, P. MONK, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1842
4. P. GERMAIN, *Thèse Lyon* (1979) I.DI.3.7910