

Received: October 7, 1983; accepted: January 16, 1984

VOLUMES MOLAIRES APPARENTS DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE DU FLUORURE D'AMMONIUM,
DE L'HYDROGENOFUORURE D'AMMONIUM DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES ET
FLUORHYDRIQUES

S. BENDAOU, J. THOUREY et G. PERACHON

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

ABSTRACT

Apparent molar volumes ϕ_{∇} of HF, NH_4F and NH_4HF_2 have been determined in water and in aqueous solution of HF over a wide range of concentration. The apparent molar volume ϕ_{∇} of NH_4HF_2 could be considered as the sum of apparent molar volumes of NH_4F and HF.

RESUME

Les volumes molaires apparents de l'acide fluorhydrique, du fluorure d'ammonium et de l'hydrogénéofluorure d'ammonium dans les solutions aqueuses et fluorhydriques ont été déterminés. Ils apportent des renseignements complémentaires concernant les propriétés de ces solutions. En effet, ces volumes peuvent être reliés à l'environnement des espèces dans ces solutions. Le volume molaire apparent de NH_4HF_2 apparaît comme étant la somme des volumes molaires apparents de NH_4F et HF.

TECHNIQUES

Il existe deux méthodes principales de détermination des volumes d'excès, soit par mesure de densité, soit par mesure directe dans un dilatomètre. L'utilisation d'un dilatomètre n'était pas envisageable dans notre étude car elle nécessite un matériau résistant à l'agressivité des solutions fluorhydriques. Nous avons déterminé les volumes molaires de nos produits par la mesure de densité.

METHODES

Il s'agit de déterminer le volume molaire de l'acide fluorhydrique du fluorure d'ammonium et de l'hydrogénéofluorure d'ammonium dans l'eau et dans les solutions d'HF, à différentes concentrations en sel pour une concentration donnée en HF. Les volumes molaires sont déterminés à partir de la mesure de la densité des solutions. Nous mesurons la différence de poussée d'Archimède appliquée à un corps plongé dans l'eau ou dans la solution. La densité de la solution par rapport à l'eau est donnée par la relation $d = \frac{P_0 - P}{P_0 - P_1}$ avec P_0 = poids du corps, P_1 = poids du corps plongé dans l'eau et P = poids du même corps plongé dans la solution. Si ρ_0 est la masse volumique de l'eau, la masse volumique de la solution sera $\rho = \rho_0 d$. Dans un mélange binaire de deux constituants A et B, le volume molaire apparent du constituant B est donné par la relation :

$$\phi_{\bar{V}_B} = \frac{1000 (\rho_0 - \rho) + N_B M_B}{\rho_0 N_B}$$

M_B est la masse molaire du constituant B et N_B sa molarité. Considérons maintenant un mélange ternaire liquide de trois constituants A, B et C et notons respectivement M_A , M_B et M_C leur masse molaire, N_A , N_B et N_C leur molarité dans la solution. Le volume molaire apparent du constituant B est donné par la relation :

$$\phi_{\bar{V}_B} = \frac{1000 (d_0 - d) + N_B M_B}{d_0 N_B}$$

avec d_0 = densité de la solution binaire A et C, d celle de la solution ternaire A,B,C.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'ensemble du dispositif de mesure est placé dans une enceinte thermorégulée, les solutions étant maintenues à 298 K grâce à un bain thermostatique à circulation.

Mélanges binaires HF/H₂O, NH₄F/H₂O, NH₄HF₂/H₂O

Nous avons déterminé les valeurs des densités des solutions aqueuses de HF, NH₄F et NH₄HF₂ dans l'eau. L'ensemble de ces mesures ainsi que les valeurs des volumes molaires apparents $\phi_{\bar{V}}$ calculés sont rassemblées dans les tableaux I, II, III. Les courbes traduisant la variation de la densité d et du volume molaire apparent $\phi_{\bar{V}}$ en fonction de la concentration en acide ou en sel sont représentés sur la figure 1.

Tableau I Volume molaire apparent de l'acide fluorhydrique dans l'eau

HF mol.l ⁻¹	densité	$\phi_{\bar{V}}^{\text{HF}}$ cm ³	HF mol.l ⁻¹	densité	$\phi_{\bar{V}}^{\text{HF}}$ cm ³
0,20	1,00132	13,45	3,68	1,02414	13,49
0,55	1,00380	13,14	4,50	1,02800	13,84
1,05	1,00755	12,86	5,43	1,03390	13,80
1,10	1,00694	13,92	7,70	1,04920	13,66
3,02	1,01940	13,62	11,40	1,07099	13,82

Tableau II Volume molaire apparent de fluorure d'ammonium

NH ₄ F mol.l ⁻¹	densité	$\phi_{\bar{V}}^{\text{NH}_4\text{F}}$ cm ³	NH ₄ F mol.l ⁻¹	densité	$\phi_{\bar{V}}^{\text{NH}_4\text{F}}$ cm ³
0,13	1,00293	11,09	1,50	1,02470	20,68
0,38	1,00805	15,67	2,0	1,03140	21,46
0,50	1,00989	17,35	2,50	1,03780	22,01
0,87	1,01590	18,97	3,50	1,05025	22,76
1,00	1,01772	19,42	3,87	1,05460	22,96

Tableau III Volume molaire apparent de l'hydrogénéofluorure d'ammonium dans l'eau

NH ₄ HF ₂ mol.l ⁻¹	densité	$\phi_{\bar{V}}^{\text{NH}_4\text{HF}_2}$ cm ³	NH ₄ HF ₂ mol.l ⁻¹	densité	$\phi_{\bar{V}}^{\text{NH}_4\text{HF}_2}$ cm ³
0,13	1,00320	28,18	2,00	1,03516	40,19
0,25	1,00630	31,83	3,00	1,04916	41,21
0,37	1,00846	33,89	4,00	1,06220	41,84
0,50	1,01100	35,23	5,00	1,07480	42,26
0,87	1,01725	37,43	5,82	1,08560	42,54
1,00	1,01920	38,02			

Mélanges ternaires NH₄F-HF-H₂O et NH₄HF₂-HF-H₂O

Nous avons tracé les courbes de densité et de volume molaire apparent en fonction de la concentration en NH₄F ou NH₄HF₂. Ces courbes sont représentées sur les figures 2 et 3. L'ensemble de nos résultats est donné dans les tableaux IV, V, VI et VII.

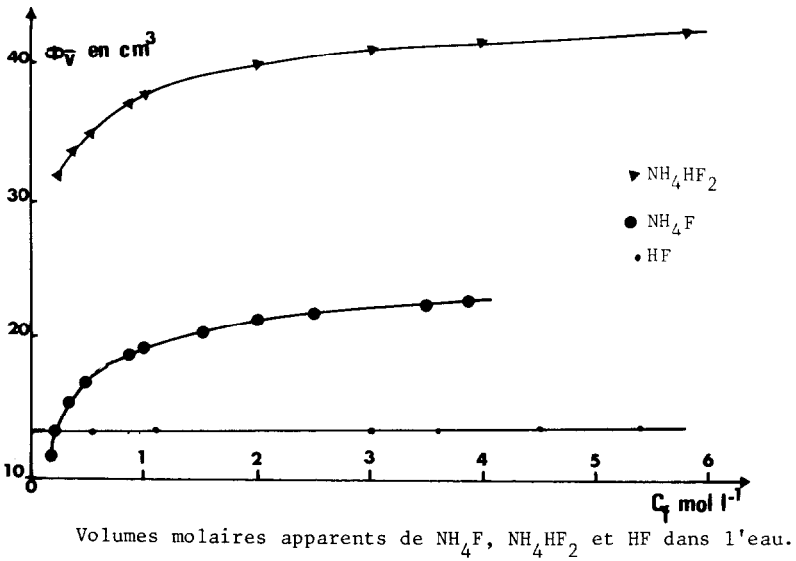
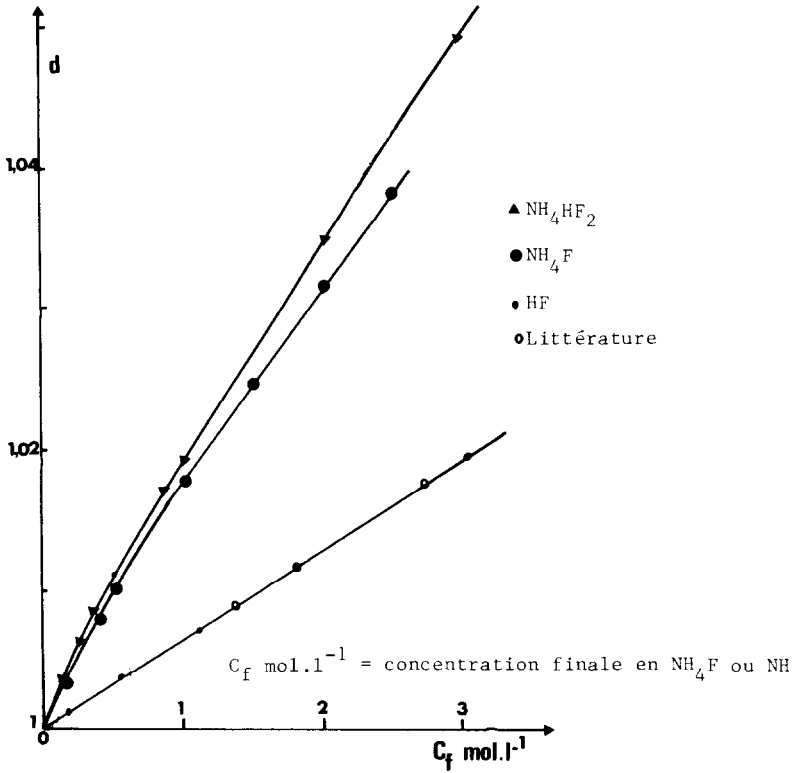


Fig. 1. Densités de NH_4F , NH_4HF_2 et HF dans l'eau.

Tableau IV Volume molaire apparent de NH_4F dans HF 0,65 et 1,05 mol.l^{-1}

HF mol.l^{-1}	NH_4F mol.l^{-1}	densité	$\phi_{\text{V}}^{\text{NH}_4\text{F}}$ cm^3	HF mol.l^{-1}	NH_4F mol.l^{-1}	densité	$\phi_{\text{V}}^{\text{NH}_4\text{F}}$ cm^3
0,65	0,000	1,00405	-	1,05	0,000	1,00661	-
0,65	0,125	1,00587	22,38	1,05	0,125	1,00831	23,28
0,65	0,375	1,00950	22,40	1,05	0,375	1,01172	23,26
0,65	0,875	1,01677	22,40	1,05	0,875	1,01852	23,27
0,65	1,000	1,01858	22,41	1,05	1,875	1,03214	23,27
0,65	2,000	1,03311	22,42	1,05	2,375	1,03894	23,27

Tableau V Volume molaire apparent de NH_4F dans HF 3,8 et 5,45 mol.l^{-1}

HF mol.l^{-1}	NH_4F mol.l^{-1}	densité	$\phi_{\text{V}}^{\text{NH}_4\text{F}}$ cm^3	HF mol.l^{-1}	NH_4F mol.l^{-1}	densité	$\phi_{\text{V}}^{\text{NH}_4\text{F}}$ cm^3
3,8	0,00	1,02385	-	5,45	0	1,03422	-
3,8	0,25	1,02625	26,80	5,45	0,25	1,03642	27,22
3,8	0,75	1,03107	26,77	5,45	0,75	1,04081	27,31
3,8	1,75	1,04071	26,76	5,45	1,75	1,04958	27,32
3,8	2,75	1,05034	26,76	5,45	2,25	1,05397	27,32

Tableau VI Volume molaire apparent de NH_4HF_2 dans HF 0,304 et 1,25 mol.l^{-1}

HF mol.l^{-1}	NH_4HF_2 mol.l^{-1}	densité	$\phi_{\text{V}}^{\text{NH}_4\text{HF}_2}$ cm^3	HF mol.l^{-1}	NH_4HF_2 mol.l^{-1}	densité	$\phi_{\text{V}}^{\text{NH}_4\text{HF}_2}$ cm^3
0,304	0,000	1,00208	-	1,25	0	1,00809	-
0,304	0,125	1,0039	41,9	1,25	0,125	1,01005	41,038
0,304	0,375	1,00775	41,84	1,25	0,375	1,01397	41,038
0,304	0,875	1,01531	41,84	1,25	0,875	1,02180	41,04
0,304	1,875	1,03044	41,83	1,25	1,875	1,03748	41,043
0,304	2,875	1,04554	41,81	1,25	2,875	1,05315	41,044

DISCUSSION DES RESULTATS

Mélanges binairesDensité

Nous constatons que nos valeurs expérimentales sont en bon accord avec celles de la littérature pour l'acide fluorhydrique [1]. Pour NH_4F et NH_4HF_2 à notre connaissance, aucune mesure de densité n'a été publiée à ce jour.

Tableau VII Volume molaire apparent de NH_4HF_2 dans HF 3,15 et 7,85 mol.l⁻¹

HF mol.l ⁻¹	NH_4HF_2 mol.l ⁻¹	densité	$\Phi_{\bar{V}}^{\text{NH}_4\text{HF}_2}$ cm ³	HF mol.l ⁻¹	NH_4HF_2 mol.l ⁻¹	densité	$\Phi_{\bar{V}}^{\text{NH}_4\text{HF}_2}$ cm ³
3,15	0,000	1,01993	-	7,85	0,000	1,04897	-
3,15	0,125	1,02179	41,34	7,85	0,125	1,05061	41,88
3,15	0,375	1,02551	41,32	7,85	0,375	1,06389	41,88
3,15	0,875	1,03297	41,32	7,85	0,875	1,06045	41,87
3,15	1,875	1,04787	41,32	7,85	1,875	1,07356	41,88
3,15	2,875	1,06277	41,32	7,85	2,875	1,08208	41,88

Volumes molaires apparents

Le volume molaire apparent de l'acide fluorhydrique est constant dans tout le domaine de concentration étudié. En effet la densité de ces solutions aqueuses varie linéairement avec la concentration en acide ainsi que le montre la figure 2. Ce volume molaire de 13,65 cm³ par mole, valeur en bon accord avec celle de LIPS [1] 13,5 cm³ par mole est voisine de celle de BREDA et ROLIN [2] 14,8 cm³ par mole valeur déterminée à partir des isothermes de densités à 19 et 31°C des mélanges HF/NH₃ de composition variant de 78 à 81 % en poids de HF. Pour le fluorure d'ammonium et l'hydrogénofluorure d'ammonium, le volume molaire apparent augmente en fonction de la concentration en sel. Nous remarquons une variation importante du volume molaire dans le domaine des faibles concentrations, il est donc difficile de déterminer avec cette méthode l'allure de la courbe traduisant la variation du volume molaire apparent en fonction de la concentration en sel dans ce domaine.

Mélanges ternaires

Courbe de densité

Pour une concentration en acide fluorhydrique donnée, la densité varie linéairement en fonction de la concentration en sel. Dans le système NH_4HF_2 -HF-H₂O les courbes de densité obtenues à partir des mesures expérimentales sont des droites presque parallèles entre elles. Ce résultat nous incite à penser que le volume molaire de l'hydrogénofluorure d'ammonium reste sensiblement constant quand la concentration en sel varie. Pour le fluorure d'ammonium les courbes de densité obtenues sont des droites ; les pentes de ces droites sont différentes aux faibles concentrations en acide et tendent vers une même valeur aux fortes concentrations en acide.

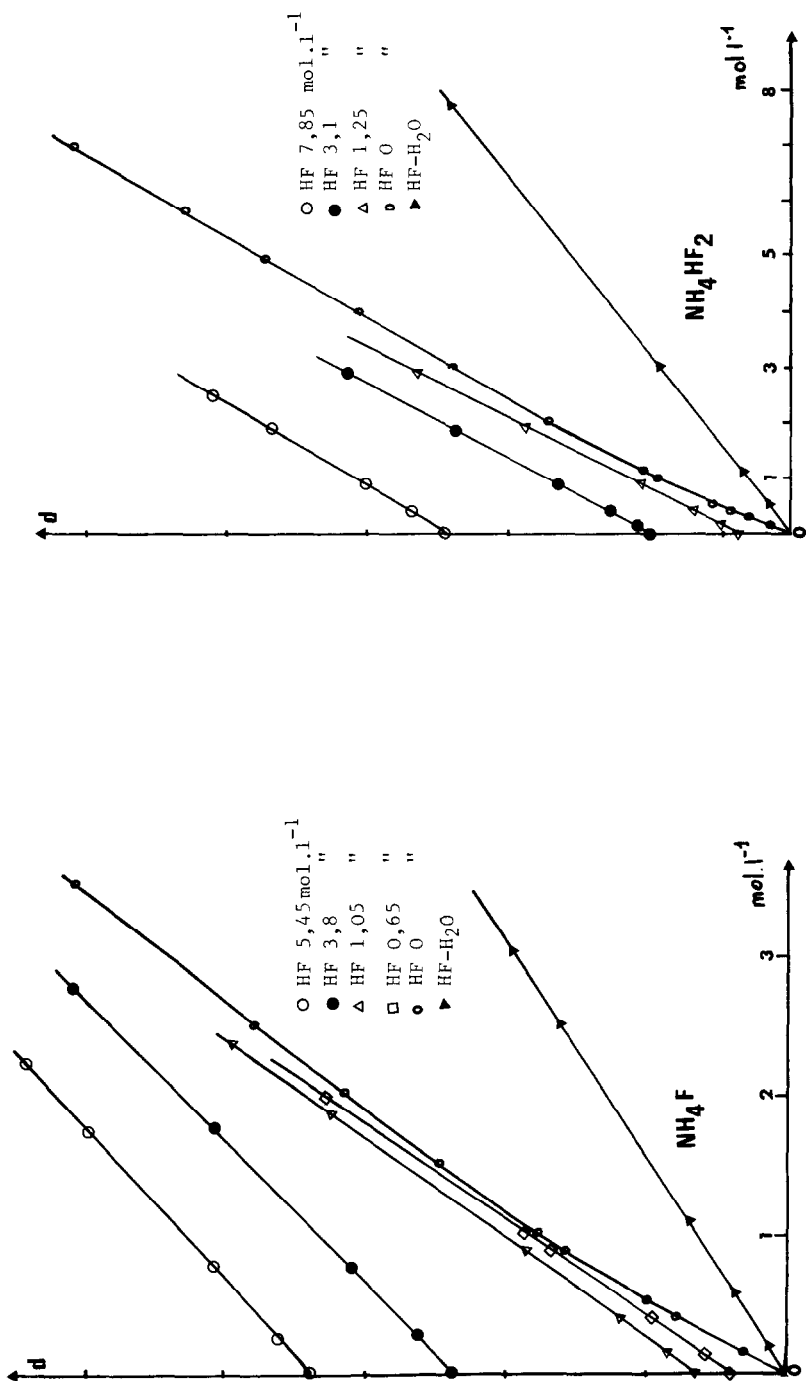
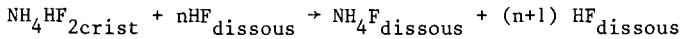


Fig. 2. Densités de NH_4F et NH_4HF_2 dans $\text{HF-H}_2\text{O}$.

Volume molaire apparent

Les valeurs obtenues pour les volumes molaires apparents de l'hydrogénéofluorure d'ammonium sont en bon accord avec celle de BREDA et ROLIN [2]. Nous remarquons que $\phi_{\bar{V}}^{\text{NH}_4\text{HF}_2}$ reste constant quand la concentration en acide fluorhydrique varie. Par contre, pour NH_4F le volume molaire apparent augmente avec la concentration en HF et tend vers une valeur limite sensiblement constante pour une concentration en HF supérieur à 3 moles par litre. L'analyse des valeurs des volumes molaires apparents de NH_4HF_2 en solution d'acide fluorhydrique est susceptible de donner quelques renseignements sur les espèces en présence dans la solution. Un modèle simple de solution a été imaginé pour interpréter quantitativement nos résultats. Nous avons supposé que la dissolution de NH_4HF_2 dans une solution d'HF se résumait à une décomposition du type suivant :



A partir des densités de NH_4HF_2 dans le système $\text{NH}_4\text{HF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$, nous avons calculé les volumes molaires apparents de NH_4F en tenant compte de la concentration de la solution en HF. Les résultats de ces calculs pour deux solutions de HF sont reportés dans le tableau VIII.

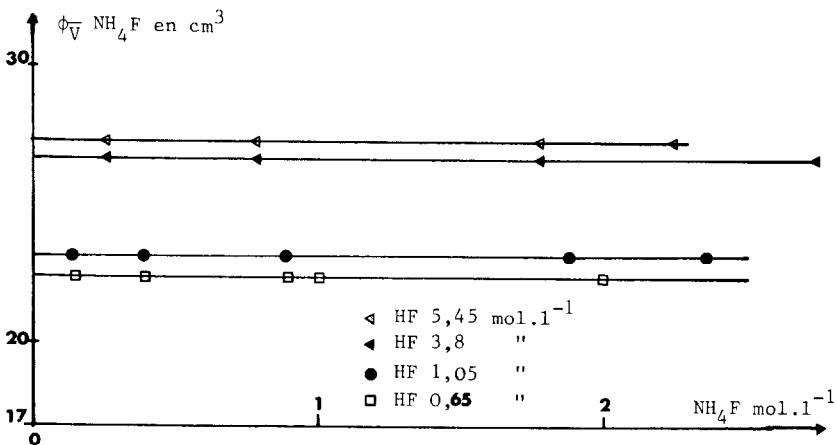


Fig. 3. Volumes molaires apparents de NH_4F dans $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$.

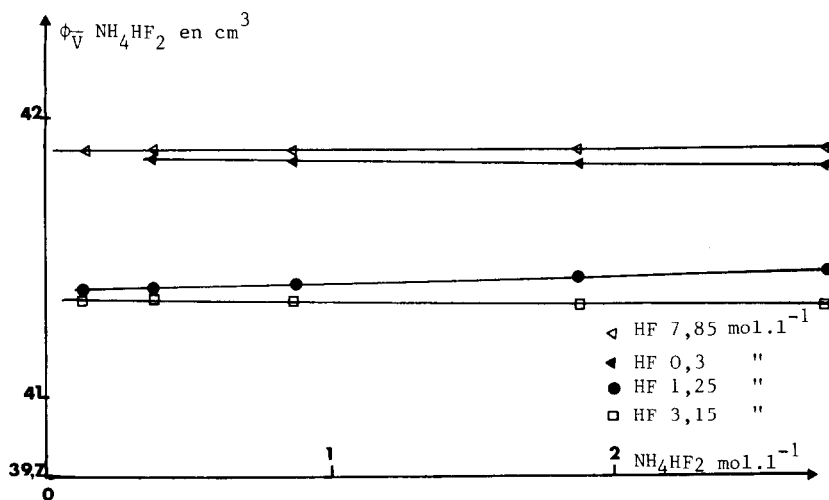


Fig. 4. Volumes molaires apparents de NH_4HF_2 dans $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$.

Tableau VIII Volume molaire apparent de NH_4F et HF calculés

$[\text{NH}_4\text{HF}_2]$ mol.l^{-1}	$[\text{HF}]_i$ mol.l^{-1}	$[\text{HF}]_f$ mol.l^{-1}	$d[\text{HF}]_i$	$d[\text{HF}]_f$	$\phi_{\text{V}}^{\text{NH}_4\text{F}}$ cm^3	$\frac{\phi_{\text{V}}^{\text{NH}_4\text{HF}_2}}{\phi_{\text{V}}^{\text{NH}_4\text{F}}}$ cm^3
0,125	0,304	0,429	1,0039	1,00287	28,76	13,14
0,375	0,304	0,679	1,00775	1,00444	28,09	13,75
0,875	0,304	1,179	1,01531	1,00757	27,985	13,85
1,875	0,304	2,179	1,03044	1,01383	27,798	14
2,875	0,304	3,179	1,04554	1,02009	27,634	14,1
0,125	3,15	3,275	1,02179	1,02069	27,73	13,61
0,375	3,15	3,525	1,02551	1,0222	27,76	13,58
0,875	3,15	4,025	1,03297	1,02539	27,68	13,64
1,875	3,15	5,025	1,04787	1,03165	27,52	13,8
2,875	3,15	6,025	1,06277	1,03791	27,36	13,96

$d[\text{HF}]_i$ = densité de HF à la concentration initiale

$d[\text{HF}]_f$ = densité de HF à la concentration finale

$$\phi_{\text{V}}^{\text{NH}_4\text{F}} \text{ moyen} = 27,8 \text{ cm}^3$$

$$\phi_{\text{V}}^{\text{HF}} \text{ moyen} = 13,74 \text{ cm}^3$$

Nous constatons que le volume molaire apparent de NH_4HF_2 en solution est la somme des volumes molaires apparents de NH_4F et HF . L'examen des résultats de calorimétrie de dissolution nous avait amené à émettre comme hypothèse la décomposition de NH_4HF_2 dans les solutions d'acide fluorhydrique en NH_4F et HF . Il semble que l'hypothèse de départ [3] soit confirmée puisqu'on retrouve la même valeur de ϕ_{VHF} dans la solution aqueuse et dans le ternaire $\text{NH}_4\text{HF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$.

CONCLUSION

Les déterminations des volumes molaires apparents d' HF , de NH_4F , de NH_4HF_2 dans les solutions aqueuses et fluorhydriques nous ont permis de montrer que le volume molaire apparent de l'acide fluorhydrique reste sensiblement constant en solution aqueuse et dans les solutions ternaires $\text{NH}_4\text{HF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ quelle que soit la concentration en HF ou en NH_4HF_2 . L'étude des solutions $\text{NH}_4\text{HF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ montre que le volume molaire apparent de NH_4HF_2 est la somme des volumes molaires apparents de NH_4F et HF tels qu'ils ont été déterminés en prenant NH_4F , HF et H_2O comme constituants du mélange.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. LIPS, Thèse, Lyon, 1979 I.DI.3.7909
- 2 F. BREDA, M. ROLIN, Bull. Soc. Chim. (1972) 3733
- 3 J. THOUREY, S. BENDAOU, G. PERACHON, J. Fluorine Chem., 23 (1983) 331.