

Received: December 28, 1983; accepted: June 6, 1984

ETUDE DES CONDUCTIVITES DES SOLUTIONS DE FLUORURE ET D'HYDROGENOFUORURE DE SODIUM DANS L'ACIDE FLUORHYDRIQUE DILUE. EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

J. CARRE 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)

ABSTRACT

Electrical κ measurement of NaF and NaHF₂ solutions in water and hydrofluoric acid over the range (0 to 14.6% xNH₃) have been investigated. It is concluded that :

- the HF₂⁻ ion always exists in solution when NaHF₂ is dissolved in water;
- the formation of NaF, xHF species occurs when NaF and NaHF₂ are dissolved in hydrofluoric acid. The corresponding equilibrium is studied;
- Dissolution of either NaF or NaHF₂ leads to the same species NaF, xHF and the different behavior of the two fluorides can be represented by the fictitious dissolution reaction NaHF₂ → NaF + HF.

RESUME

Nous avons étudié la conductivité des solutions de NaF et NaHF₂ dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique. L'exploitation des résultats obtenus permet d'envisager :

- pour la dissolution de NaHF₂ dans l'eau, la conservation de l'ion HF₂⁻;
- la formation d'un complexe NaF, xHF lors de la mise en solution fluorhydrique de NaF et NaHF₂. L'équilibre correspondant est étudié;

- L'espèce formée NaF, xHF étant la même que l'on dissout NaF ou NaHF₂, la différence de comportement des deux fluorures peut être résumé par la réaction fictive de dissolution NaHF₂ → NaF + HF.

Après avoir étudié la conductivité des solutions d'une part de KF et KHF₂ [1], d'autre part de NH₄F et NH₄HF₂ [2] dans l'eau et l'acide fluorhydrique, il était logique de s'intéresser aux mêmes mesures concernant les solutions de NaF et NaHF₂ dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique dilué car le comportement des solutions contenant les sels de potassium est différent de celui des solutions contenant les sels d'ammonium [1] [2].

Il faut également noter que l'étude calorimétrique des solutions de NaF et NaHF₂ dans l'acide fluorhydrique [3] effectuée au laboratoire a mis en évidence la réaction de dissociation lors de la dissolution :



I - APPAREILLAGE, TECHNIQUE OPERATOIRE ET PRODUITS UTILISES

Appareillage et technique opératoire

L'appareillage a déjà été décrit ainsi que la technique opératoire [1]. Nous rappelons simplement ici que les mesures ont lieu à +6°C.

Produits utilisés

- Les solutions d'acide fluorhydrique sont préparées par dilution à partir d'acide fluorhydrique pour analyses Carlo Erba 50 %. Elles sont dosées par acidimétrie.

- NaF est séché sous vide à partir d'un produit Prolabo pour analyses de pureté supérieure à 99 %.

- NaHF₂ est préparé par l'action en solution de l'acide fluorhydrique en excès sur la soude. Il est ensuite séché sous vide à une température d'environ 100°C. L'étude sera effectuée avec du produit fraîchement préparé

(NaHF_2 se dégradant au cours du temps). Les fluorures sont caractérisés par diffraction de rayons X, le dosage du sodium après mise en solution étant effectué par spectrométrie d'émission à l'aide d'un spectrographe de flamme Eppendorf.

Les deux fluorures après séchage sont manipulés en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec.

II RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comme pour les études précédentes, il est nécessaire d'utiliser la conductivité des solutions diluées d'acide fluorhydrique. Les résultats déjà obtenus sont rappelés dans la figure 1.

Toutefois nous devons signaler que lors des études des conductivités des solutions $\text{NaF-HF-H}_2\text{O}$ et $\text{NaHF}_2\text{-HF-H}_2\text{O}$, une mesure est systématiquement effectuée sur la solution $\text{HF-H}_2\text{O}$ à la même concentration en acide pour éviter tout risque d'erreur : la solution "mère" est la même, l'ensemble des mesures est effectué dans un très court laps de temps donc à la même température et la constante de cellule garde la même valeur.

Etude des conductivités des solutions aqueuses de NaF et NaHF_2

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I et permettent le tracé de la figure 2.

Tableau I .

Conductivité des solutions aqueuses de NaF et NaHF_2 à + 6°C

$[\text{NaHF}_2]$ mole l^{-1}	κ mS cm^{-1}	$[\text{NaF}]$ mole l^{-1}	κ mS cm^{-1}
0,0104	0,87	0,0198	1,14
0,0208	1,53	0,0325	2,22
0,0416	2,76	0,079	4,17
0,0832	4,95	0,114	5,78
0,115	6,54		

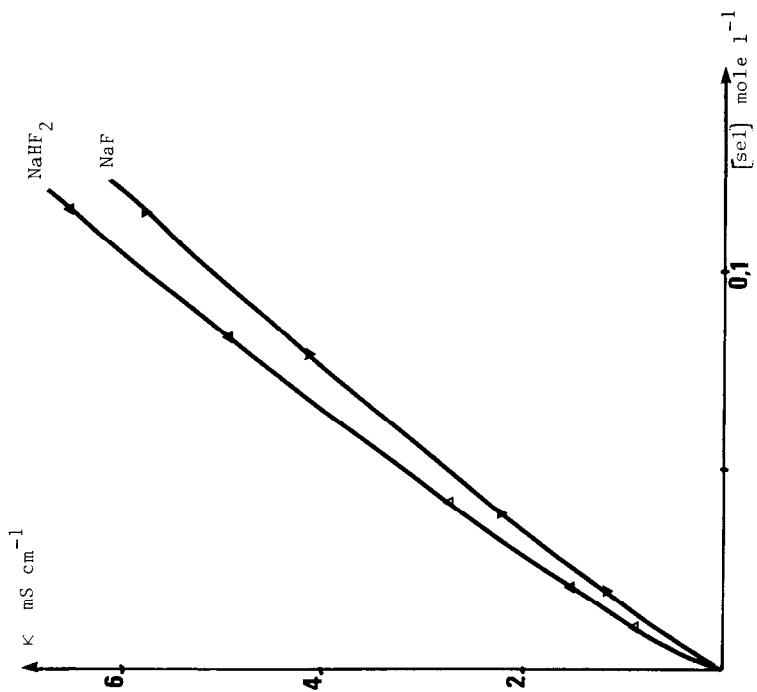


Fig. 2. Conductivité des solutions aqueuses de NaF et NaHF_2 .

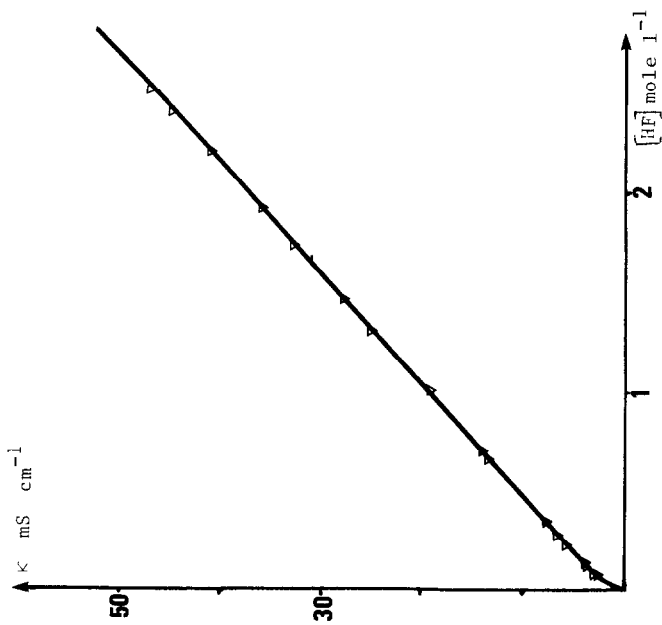


Fig. 1. Conductivité des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique

Nous pouvons déjà noter que les solutions de NaF conduisent moins bien le courant que les solutions de NaHF₂ (à même concentration en sel). Le comportement des sels de sodium dans l'eau se rapproche donc de celui des sels d'ammonium [2].

Etude de la conductivité des solutions de NaF et NaHF₂ dans l'acide fluorhydrique dilué

Comme pour les études précédentes, la concentration en sel des solutions sera comprise entre 0,01 et 0,1 mole par litre.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur NaF et NaHF₂, les solutions fluorhydriques étudiées seront de concentration identique ou voisine.

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans les tableaux II et III.

III EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

Les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique voient, en général, leur conductivité diminuer par addition d'un des fluorures. Ce phénomène peut être expliqué par l'association du solvant aux entités apportées par la dissolution de NaF et NaHF₂.

Dissolution des fluorures dans l'eau

Les solutions aqueuses de NaF conduisent moins bien le courant que les solutions aqueuses de NaHF₂ à même concentration en sel. Ce phénomène, déjà observé pour NH₄F et NH₄HF₂ [2], ne peut être expliqué que par la non dissociation de NaHF₂ lors de la mise en solution. La réaction $\text{NaHF}_2 \rightarrow \text{NaF} + \text{HF}$ (a) n'a donc pas lieu. En effet, la mobilité des ions HF₂⁻ est très supérieure à la mobilité des ions F⁻ [4] et la libération de HF si elle avait lieu serait suivie immédiatement de son association avec NaF, ce qui aboutirait à une diminution de conductivité comme pour KHF₂ [1].

Tableau II

Conductivité des solutions de NaF dans HF aqueux à +6°C.

Les concentrations sont en mole l⁻¹, les conductivités en mS cm⁻¹

$[HF] = 0,32$						
$[NaF]$	0	0,0366	0,0456	0,0688		
κ	7,05	6,06	6,08	6,43		
$[HF] = 0,6$						
$[NaF]$	0	0,0186	0,0375	0,0583	0,0745	0,118
κ	12,2	11,3	10,7	10,4	10,4	10,9
$[HF] = 1,055$						
$[NaF]$	0	0,0151	0,03025	0,0605	0,0756	0,0914
κ	20,3	20,4	18,9	16,9	17,7	17,5
$[HF] = 1,19$						
$[NaF]$	0	0,0364	0,0704	0,0905		
κ	22,9	21	19,6	19,4		
$[HF] = 1,7$						
$[NaF]$	0	0,0168	0,0355	0,067	0,088	0,0989
κ	32,5	31,7	30,6	28,8	28	27,7
$[HF] = 2,11$						
$[NaF]$	0	0,044	0,0657	0,0879	0,119	
κ	40,4	37,3	36	34,7	33,4	
$[HF] = 2,6$						
$[NaF]$	0	0,015	0,03	0,06	0,0786	0,116
κ	48,4	46,8	45,5	44	42,9	40,7
$[HF] = 3,1$						
$[NaF]$	0	0,0186	0,0373	0,0583	0,0745	0,118
κ	57,3	55,4	54	53	51,4	49,3

Tableau III

Conductivité des solutions de NaHF_2 dans HF aqueux à $+6^\circ\text{C}$.

Les concentrations sont en mole l^{-1} , les conductivités en mS cm^{-1}

$[\text{HF}] = 0,32$

$[\text{NaHF}_2]$	0	0,0333	0,0473	0,0752	0,0822
κ	7,05	6,48	6,66	7,33	7,62

$[\text{HF}] = 0,6$

$[\text{NaHF}_2]$	0	0,0179	0,0359	0,0499	0,07175	0,114
κ	12,2	11,45	11,1	11	11,1	12

$[\text{HF}] = 1,01$

$[\text{NaHF}_2]$	0	0,0186	0,0373	0,0745	0,12
κ	20,3	19,3	18,5	18	18,3

$[\text{HF}] = 1,19$

$[\text{NaHF}_2]$	0	0,0353	0,0523	0,071	0,112
κ	22,9	21,3	20,8	20,4	20,3

$[\text{HF}] = 1,7$

$[\text{NaHF}_2]$	0	0,0402	0,0674	0,12
κ	32,5	30,9	29,6	28,7

$[\text{HF}] = 2,11$

$[\text{NaHF}_2]$	0	0,019	0,03795	0,0759	0,125
κ	40,4	38,5	37,5	36	34,6

$[\text{HF}] = 2,6$

$[\text{NaHF}_2]$	0	0,0229	0,0512	0,0708	0,114
κ	48,4	46,4	45	44,1	42,4

$\text{HF} = 3,1$

NaHF_2	0	0,0102	0,0204	0,0407	0,0815
κ	57,3	56,2	55,5	54,3	52,3

Evaluation de la diminution de conductivité

Connaissant les courbes de conductivité de NaF et NaHF₂ dans l'eau d'une part, et de HF dans l'eau d'autre part, et supposant les conductivités additives, il est possible de définir une conductivité limite κ' (à même concentration en sel ou acide) :

$$\kappa'_{\text{sel} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}} = \kappa_{\text{sel} - \text{H}_2\text{O}} + \kappa_{\text{HF} - \text{H}_2\text{O}} \quad (\text{b})$$

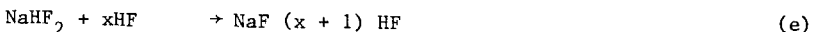
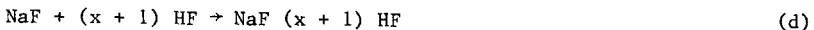
La différence entre la grandeur calculée κ'_{\text{sel} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}} et la grandeur κ_{\text{sel} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}} expérimentale exprime la diminution de conductivité Δκ

$$\Delta\kappa_{\text{sel} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}} = \kappa'_{\text{sel} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}} - \kappa_{\text{sel} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}} \quad (\text{c})$$

Les calculs ainsi conduits permettent l'obtention des figures 3 et 4.

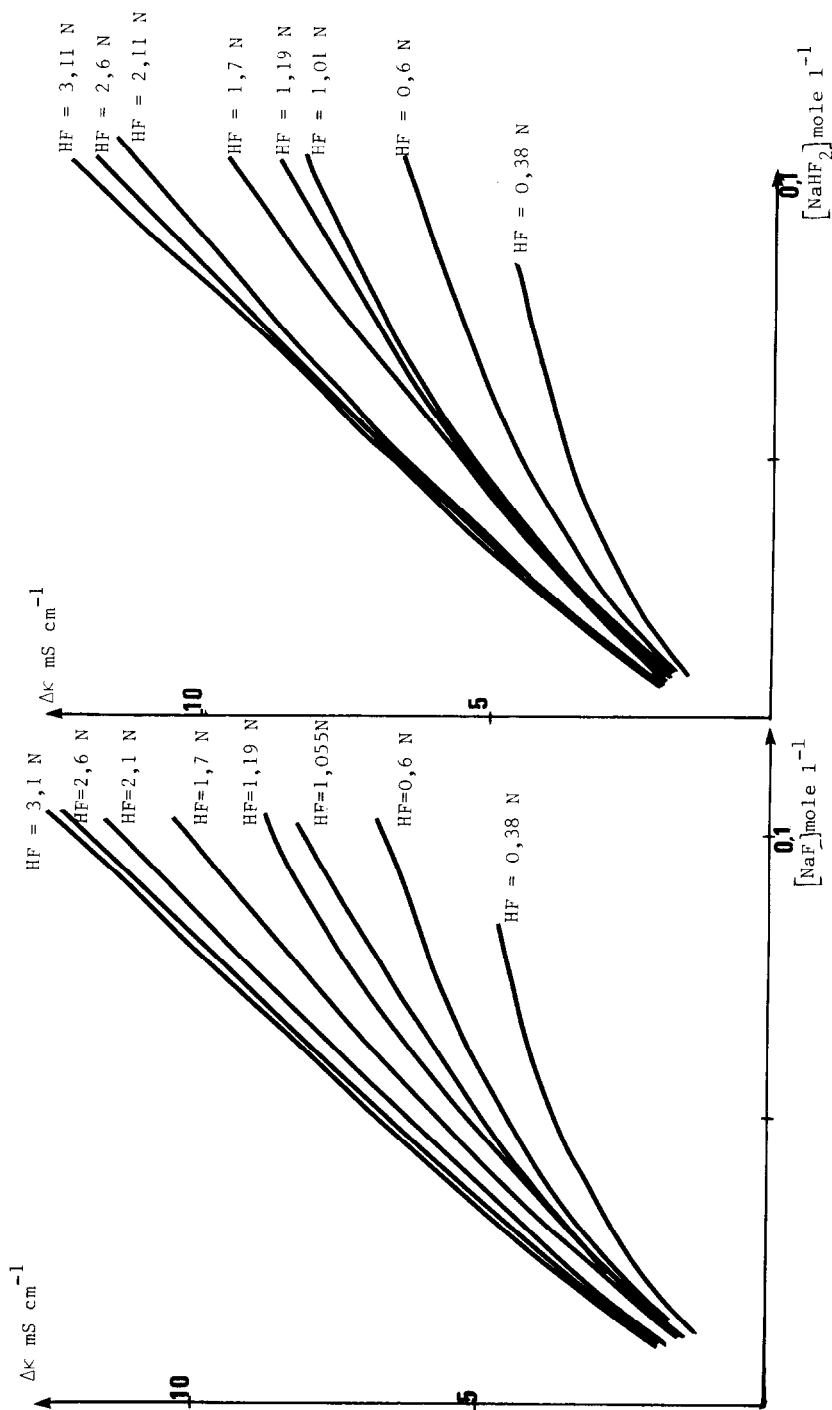
Etude de la réaction de dissolution des fluorures

Etant donné la diminution de conductivité des solutions sel-HF-H₂O par rapport aux solutions HF-H₂O à même concentration, il est logique de supposer que les réactions de dissolution sont :



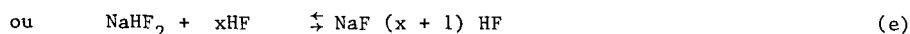
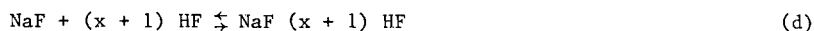
L'écriture de ces réactions suppose le même état final, ce qui nécessite (x + 1) HF dans la réaction (d) et xHF dans la réaction (e), le bilan pouvant être traduit par la réaction fictive NaHF₂ → NaF + HF (a). Pour vérifier cela, étant donné la non dissociation de HF₂⁻ dans l'eau, nous avons procédé comme pour NH₄F et NH₄HF₂ [2] au tracé des courbes κ = f[HF] pour NaF et NaHF₂ à une concentration en sel constante.

A concentration égale en sel et HF, NaHF₂ conduit mieux le courant, ceci est dû à cette libération fictive de HF présent dans NaHF₂ lors de la mise en solution de celui-ci. Ce phénomène avait déjà été observé pour KHF₂ [1] et NH₄HF₂ [2]. Les deux courbes se déduisent pratiquement l'une de l'autre par une translation verticale de 2 mS.cm⁻¹, ce qui correspond bien à la conductivité d'une solution 0,1 M en HF (figure 5).

Fig. 3. Tracé de $\Delta\kappa = f[\text{NaF}]$ Fig. 4. tracé de $\Delta\kappa = f[\text{NaHF}_2]$

Etude de la formation du complexe NaF (x + 1) HF

Comme nous l'avons déjà vu dans les travaux précédents [1][2] sur les sels de potassium et d'ammonium, la formation du complexe NaF (x + 1) HF n'est pas totale mais doit correspondre à un équilibre selon la réaction :



selon le sel étudié.

En effet, ce phénomène explique bien l'allure des faisceaux de courbe $\Delta\kappa = f[\text{sel}]$ des figures 3 et 4 :

plus la concentration en acide est élevée, à même teneur en sel, plus la formation du complexe est importante, plus le terme $\Delta\kappa$ est élevé.

Pour vérifier cette notion d'équilibre, nous avons procédé au tracé $\Delta\kappa = f[\text{HF}]$ à concentration constante en sel (figure 6).

Ce graphe montre que même pour les concentrations les plus élevées en acide, un palier n'est pas atteint, ce qui veut dire qu'un ajout d'acide fluorhydrique déplace encore cet équilibre, donc que la réaction n'est pas totale.

Nous avons renoncé à effectuer des mesures sur des solutions plus concentrées en acide fluorhydrique car l'erreur relative sur la mesure de κ restant du même ordre, l'erreur absolue est plus élevée (κ augmentant avec la concentration en acide).

De ce fait le terme :

$$\Delta\kappa_{\text{sel-HF-H}_2\text{O}} = (\kappa_{\text{sel-H}_2\text{O}} + \kappa_{\text{HF-H}_2\text{O}}) - \kappa_{\text{sel-HF-H}_2\text{O}} \quad (\text{f})$$

n'a plus guère de sens du fait de son imprécision. C'est pourquoi, comme d'ailleurs dans le cas des sels de potassium, nous n'avons pas essayé, à partir de l'étude de l'équilibre d'évaluer une formulation pour le complexe

CONCLUSION

Les solutions fluorhydriques étudiées précédemment au laboratoire (fluorures et hydrogénéofluorures de potassium, sodium, ammonium dans l'eau et l'acide fluorhydrique dilué) viennent de l'être par mesure de conductivité électrique. Mais il est difficile de relier les deux ensembles de résultats, car les concentrations en sel sont de l'ordre de 10^{-2} M pour les

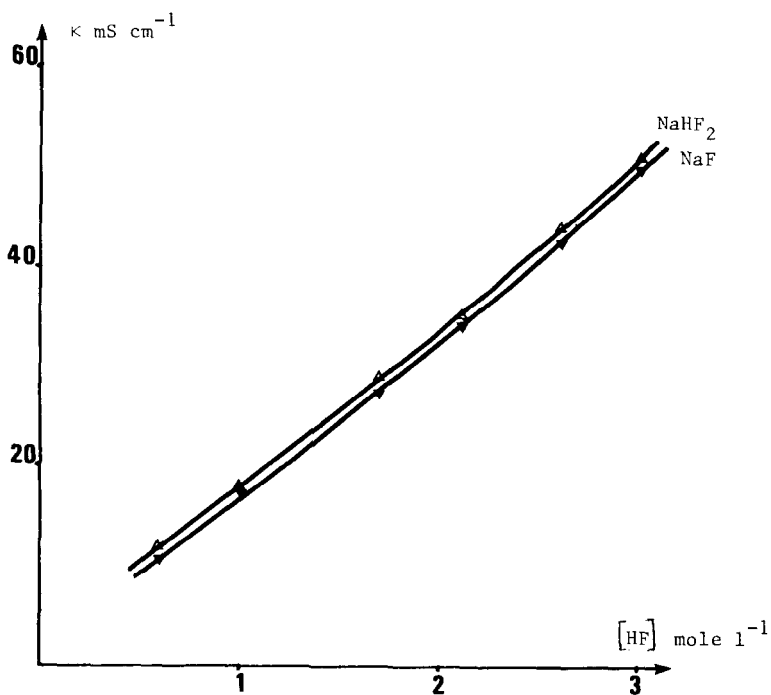


Fig. 5. Tracé des courbes $\kappa = f[\text{HF}]$ pour NaF et NaHF₂ 0,1 M

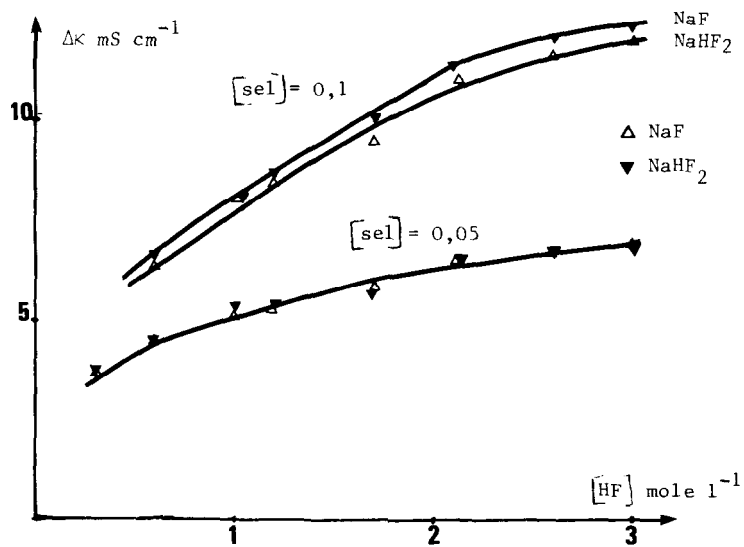


Fig. 6. Tracé des courbes $\Delta\kappa = f[\text{HF}]$ pour NaF et NaHF₂

études calorimétriques alors qu'elles atteignent 0,1 M pour les études conductimétriques. C'est pourquoi il est actuellement envisagé, en dehors des mesures déjà prévues (nombres de transport, études spectrales, etc...^[1]): d'effectuer ponctuellement des mesures calorimétrique à des concentrations en sel de l'ordre de 0,1 M.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. CARRE, G. PERACHON, J. of Fluorine Chemistry, 23 (1983) 309
- 2 J. CARRE, S. BENDAOU, G. PERACHON, J. of Fluorine Chemistry, 24 (1984)
- 3 J. THOUREY, P. GERMAIN, G. PERACHON, J. of Fluorine Chemistry, 22 (1983) 505
- 4 P. PASCAL, nouveau traité de Chimie Minérale, Masson Ed., (1960), 119