

Received: January 20, 1984; accepted: March 15, 1984

ETUDE CALORIMETRIQUE DES ENTHALPIES DE DILUTION DE NH₃ DANS LE SYSTEME BINAIRE HF-NH₃

J. CARRE, 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 Cedex (France)

SUMMARY

Enthalpies of dilution of NH₃ in the binary system HF-NH₃ have been determined using a suitable home-made calorimeter. Compilation of the results gives the enthalpy of reaction of gaseous NH₃ with a HF-NH₃ solution, in the NH₃ low concentration region ($x_{\text{NH}_3} < 14,6 \%$).

RESUME

Les enthalpies de dilution de NH₃ dans le système binaire HF-NH₃ ont été déterminées au moyen d'un calorimètre original. Ces résultats permettent l'obtention de l'enthalpie de la réaction de NH₃g avec une solution HF-NH₃ dans le domaine pauvre en ammoniac $x_{\text{NH}_3} < 14,6 \%$.

INTRODUCTION

Après avoir étudié les tensions de vapeur [1], les densités et les conductivités électriques [2] des solutions d'ammoniac dans le fluorure d'hydrogène dans le domaine pauvre en ammoniac ($x_{\text{NH}_3} < 14,6 \%$), il était logique de s'intéresser à l'étude calorimétrique du même système, le but de cette étude étant d'essayer de relier l'ensemble des résultats obtenus à l'approche de la structure de la solution.

L'enthalpie de dissolution du fluorure d'ammonium solide dans HF anhydre (avec une fraction molaire finale en sel égale à $\frac{1}{239}$ soit 0,4 %) a déjà été mesurée par Westrum [3] et trouvée égale à $-14,31 \text{ Kcal mol}^{-1}$. Toutes les données de la littérature étant exprimées en calories, la conversion en joules sera effectuée lors des calculs.

APPAREILLAGE

Générale

La technique généralement employée pour la mesure des enthalpies de dilution ou de mélange consiste à utiliser un calorimètre à flux de type LKB 10700 dont le principe a été décrit par Wadsö [4].

Des essais préliminaires nous ont montré que dans le cas des dilutions des systèmes HF-NH₃ par HF anhydre cet appareillage n'est pas utilisable. En effet la différence entre les tensions de vapeur de la solution binaire et du fluorure d'hydrogène liquide est telle que l'injection simultanée des deux liquides s'avère impossible. Nous avons donc réalisé un appareillage plus adapté à l'étude de ces systèmes.

Cellule de mesure

Nous avons réalisé une cellule de 100 cm³ en polyfluorure de vinylidène dont le schéma est donné figure 1. Cette cellule cylindrique comporte 2 puits, l'un contenant une thermistance (T) de 2000 Ω à 298 K, l'autre une résistance (R) bobinée en manganin de 50 Ω.

A la partie supérieure de la cellule, une vanne V₁ permet d'effectuer le vide et une vanne V₂ prolongée par un tube plongeur permet le remplissage par siphonnage. Un tube plongeur (P) de très faible section (diamètre 0,1 mm) permet l'injection de liquides. Ce tube est enroulé sur lui-même à l'extérieur de la cellule de façon à réaliser un échangeur thermique (E) permettant la mise en température du liquide injecté. L'ensemble cellule et échangeur est placé dans le vase calorimétrique plongeant dans le bain thermorégulé.

A la partie inférieure du vase un agitateur magnétique (M) permet d'entraîner le barreau aimanté (B) enrobé de P.T.F.E. placé à l'intérieur de la cellule et assurant le mélange des réactifs. A la sortie du vase calorimétrique, l'échangeur thermique est relié à une vanne V₃ permettant l'introduction du liquide. Sur cette vanne vient se placer un récipient de stockage de HF liquide.

Toutes les vannes utilisées sont des vannes Viennot type C.E.A. en P.T.F.E.

Système calorimétrique

Il s'agit d'un calorimétrique isopéribolique dont la partie mesure et calibrage a été décrite dans un travail antérieur [5].

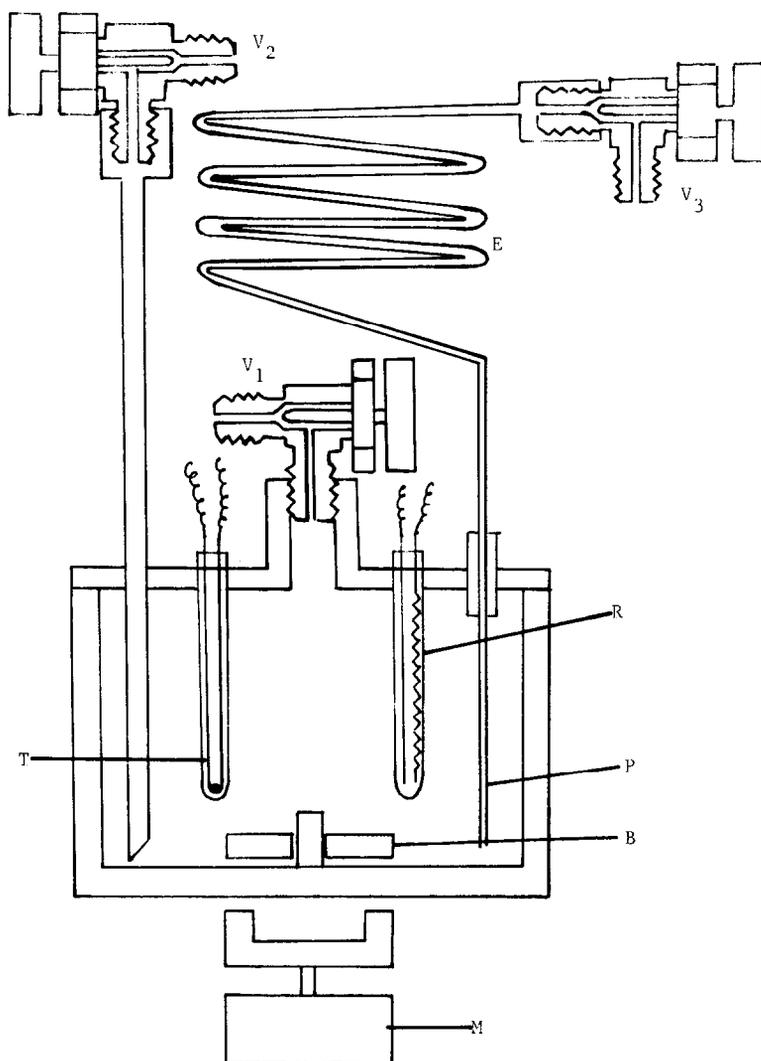


Fig. 1. Cellule calorimétrique.

Conduite des mesures

On réalise tout d'abord le vide dans la cellule calorimétrique puis la solution HF/NH₃ est introduite par siphonnage à partir d'un pot de stockage. La quantité de solution introduite est déterminée par pesée du pot de stockage.

La cellule est alors placée dans le calorimètre.

Le fluorure d'hydrogène liquide est introduit dans un récipient en polyfluorure de vinylidène dans lequel on a préalablement effectué le vide. La quantité de HF est déterminée par pesée.

Le récipient est alors relié à la cellule de mesure par l'intermédiaire de la vanne V_3 .

Après obtention d'un régime de fuites thermiques convenable dans le calorimètre, HF est injecté par ouverture de la vanne V_3 et de la vanne inférieure du récipient de stockage. La différence de pression de vapeur entre la cellule de mesure et le récipient contenant HF est suffisante pour que tout le liquide s'écoule dans la cellule.

La quantité de HF gaz restant dans le récipient et dans le tube de transfert est négligeable vis-à-vis de la masse du liquide introduit.

D'autre part, les faibles quantités de HF injecté lors de chaque dilution sont suffisamment faibles pour que la tension de vapeur de la solution binaire ne varie que très peu. Les effets thermiques dus à une éventuelle vaporisation ou condensation peuvent donc être considérés comme parfaitement négligeables.

La sensibilité de l'ensemble est comparable à celle du calorimètre LKB 8700, c'est-à-dire que les mesures sont très satisfaisantes pour des effets thermiques compris entre 5 et 500 joules.

La précision est toutefois limitée par la mauvaise conductibilité des matériaux utilisés et par l'incertitude sur les différentes pesées. Elle peut être estimée à environ 3 %.

Produits utilisés

Le fluorure d'hydrogène et les solutions d'ammoniac dans le fluorure d'hydrogène sont préparés comme décrit précédemment [1].

OBTENTION D'UN TRACE ENTHALPIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN AMMONIAC

Résultat expérimentaux

Il sont rassemblés dans le tableau I qui appelle les commentaires suivants :

- Toutes les dilutions sont exothermiques.
- A partir d'une solution de concentration connue introduite dans le calorimètre, une série de mesures est effectuée, chaque concentration intermédiaire étant calculée puisque l'on connaît la quantité de fluorure d'hydrogène introduite dans la cellule.

- L'énergie libérée est ramenée à une mole d'ammoniac (connaissant la composition finale de la solution et la quantité de solution dans la cellule). (voir paragraphe précédent).
- Il est possible à partir des résultats obtenus de tracer une courbe enthalpique en fonction de la fraction molaire en ammoniac, mais nous n'avons à partir de ces résultats aucun renseignement concernant l'ordonnée à l'origine de la courbe qui peut donc se déplacer parallèlement à elle-même selon l'axe des ordonnées.

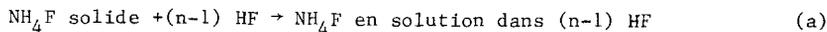
Tableau I

Etude calorimétrique de la dilution des solutions de NH_3 dans HF

Fraction molaire en (NH_3) de la solution étudiée		Energie libérée lors de la dilution de x_i à x_F de 1 mole de NH_3 Joules
initiale x_i	finale x_F	
14,61	14,09	750
14,09	13,92	431
13,92	13,69	525,5
13,69	13,16	870,5
13,16	13,04	352
13,04	12,55	670
12,55	12,25	482,6
11,55	10,59	3 064
7,95	6,89	499
6,89	6,57	724
6,57	6,21	1 420
6,21	5,85	1 927
5,85	5,7	1 489
5,7	5,38	2 638
4,77	4,38	3 653
4,38	4,03	4 447
4,03	3,8	3 315
3,8	3,29	7 832
10,6	10,15	570
10,15	9,45	1 860
9,45	8,92	1 708
8,92	8,62	1 170

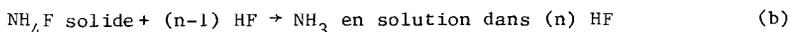
Etude thermodynamique du phénomène de dilution

Les travaux de Westrum [3] concernent la réaction de dissolution du fluorure d'ammonium dans HF anhydre non pas à dilution infinie mais dans 237 moles de HF ce qui fait une concentration finale en ammoniac de 0,4 %. La réaction correspondante est :



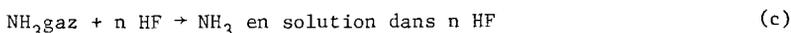
avec une enthalpie de réaction $\Delta H_{\text{dissolution}} = -14,31 \text{ Kcal mol}^{-1}$

On peut également écrire cette réaction :



Il faut noter que l'écriture des réactions (a) et (b) ne met pas en évidence l'état de NH_4F en solution qui comme nous l'avons déjà vu [2] doit dépendre de la concentration en ammoniac dans la solution.

C'est pourquoi nous préférons étudier la variation d'enthalpie ΔH_{R} correspondant à la réaction :



il est évident qu'à même concentration en ammoniac, l'état final des réactions (a), (b) et (c) sera le même, ce qui permet de relier ΔH_{R} à $\Delta H_{\text{dissolution}}$ par :

$$\Delta H_{\text{R}} = \Delta H_{\text{dissolution}} + \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{F})(\text{s}) - \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{NH}_3)(\text{g}) - \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{HF})(\text{l})$$

Or les valeurs les plus récentes de ces enthalpies de formation sont à notre connaissance :

$$\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{F})(\text{s}) = -111,52 \text{ Kcal mol}^{-1} \quad [6]$$

$$\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{NH}_3)(\text{g}) = -11 \text{ Kcal mol}^{-1} \quad [7]$$

$$\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{HF})(\text{g}) = -64,8 \text{ Kcal mol}^{-1} \quad [8]$$

L'enthalpie de vaporisation de HF calculée à partir des valeurs de Vanderzee et collaborateurs [8] est trouvée égale à $1,85 \text{ Kcal mol}^{-1}$, ce qui fait :

$$\Delta H_{\text{R}} = -14,31 - 111,52 + 11 + 64,8 + 1,85 = -48,18 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

soit $-201,5 \text{ Kjoules mol}^{-1}$ pour une fraction molaire finale en ammoniac égale à 0,004 (cf ci-dessus).

Tracé de la courbe $\Delta H_{\text{R}} = f(x_{\text{NH}_3})$

Connaissant un point de cette courbe, nous pouvons donc par translation obtenir cette courbe à partir d'un tracé effectué ainsi qu'il est décrit ci-dessus. Ce tracé appelle les remarques suivantes :

il peut être séparé en deux parties pratiquement rectilignes pour

$x_{\text{NH}_3} < 6 \%$ et $x_{\text{NH}_3} > 6 \%$.

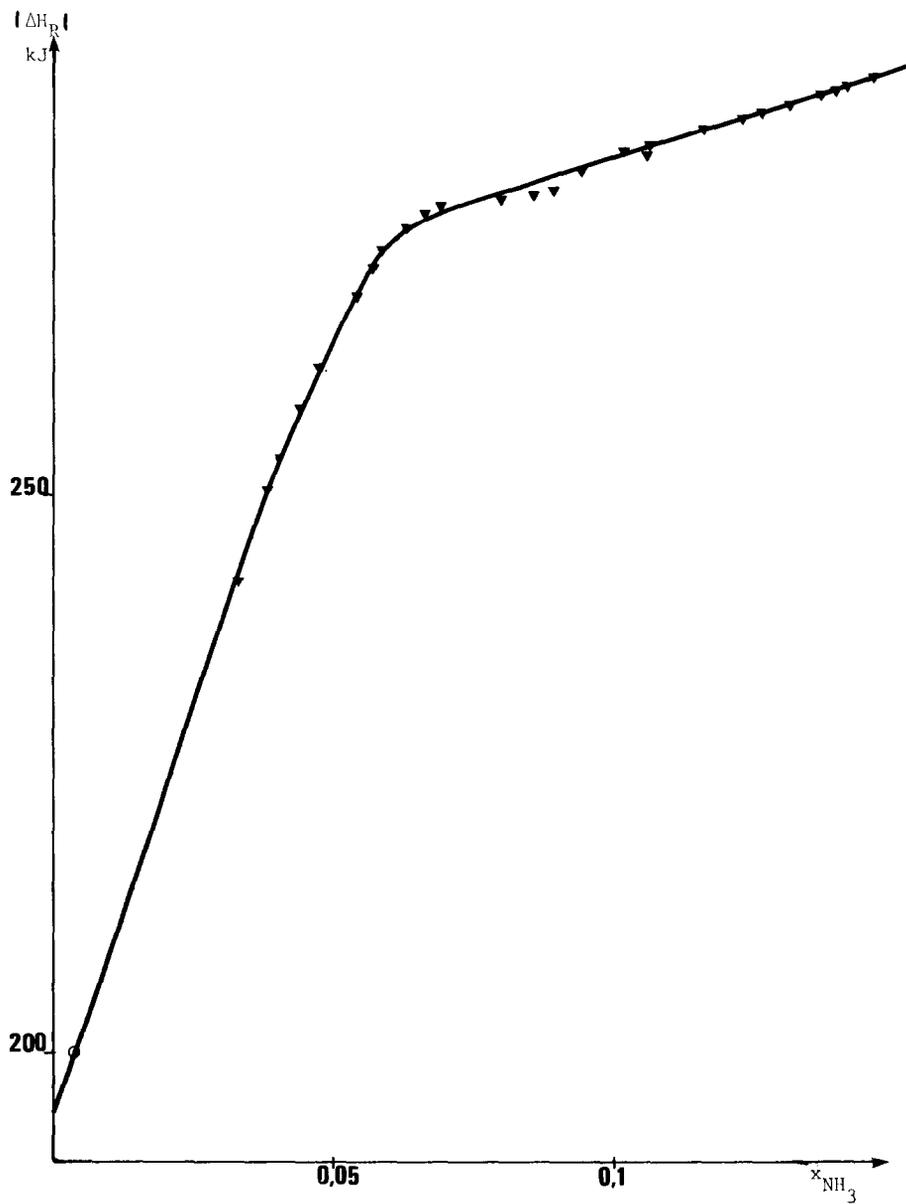


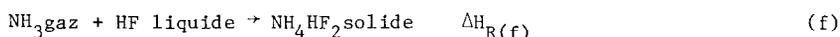
Fig. 2. Trace de la courbe $\Delta H_R = f(x_{NH_3})$.

Pour $x_{\text{NH}_3} < 6\%$ la dilution est beaucoup plus exothermique que pour les concentrations plus élevées en ammoniac. Cette dilution exothermique traduit sur plan énergétique l'influence des liaisons solvant-soluté par rapport à celle des liaisons soluté-soluté ou solvant-solvant (les liaisons HF-NH₃ étant plus fortes que les liaisons HF-HF).

De plus, il est possible de relier l'allure de la courbe aux espèces vraisemblablement formées en solution :

les études précédentes [2] indiquaient la mise en solution de l'ammoniac sous forme NH₄F pour les concentrations supérieures à 6 % et sous forme NH₄HF₂ pour les concentrations inférieures.

Or si l'on se réfère simplement à la réaction de formation de ces deux fluorures à partir de NH₃ et HF



la réaction de formation de NH₄HF₂ est plus exothermique.

$$\Delta H_{R(e)} = -111,52 + 11 + 64,8 + 1,85 = -33,9 \text{ Kcal soit } -142 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{R(f)} = -193,6 + 11 + 2(64,8 + 1,85) = -49,3 \text{ Kcal soit } -206 \text{ kJ}$$

(l'enthalpie de formation de NH₄HF₂ est prise égale à -193,6 Kcal mol⁻¹ [6]). L'enthalpie de dissolution de ces 2 fluorures est très faible devant les enthalpies de formation et peut donc être négligée.

Dans ces conditions la formation de NH₄HF₂, lors de la dissolution de NH₃ dans HF, doit donc se traduire sur le diagramme $\Delta H_R = f(x_{\text{NH}_3})$ par une droite de pente beaucoup plus importante que celle correspondant à la formation de NH₄F. Or c'est ce qui est observé sur la figure 2. Les résultats de l'étude calorimétrique confirment donc les résultats précédents.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. CARRE, G. PERACHON, G. POURCELLE, J. THOUREY, J. Fluorine Chem., 20 (1982) 19.
- 2 J. CARRE, G. PERACHON, G. POURCELLE, J. Fluorine Chem., 24 (1984) 161.
- 3 E.F. WESTRUM Jr, J.L. HIGGINS, J. Phys. Chem., 65 (1961) 830.
- 4 I. WADSÖ, P. HANK, Acta Chem. Scand. 22 (1968) 1842-1852.
- 5 J. THOUREY, G. PERACHON, P. GERMAIN, J. Fluorine Chem., 15 (1980) 315-326.
- 6 S. BENDAOU - Thèse Lyon 1982 No ITC 1 8204.
- 7 I. BARIN, O. KNACKE, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1973).
- 8 C.E. VANDERZEE, W.W.M. RODENBURG, J. Chem. Thermodynamics, 2 (1970) 461.