

Received: April 23, 1984; in revised form: February 18, 1985; accepted: October 25, 1985

ENTHALPIES DE FORMATION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE DANS LES SOLUTIONS TERNAIRES
HF/HX/H₂O (HX = HCl, H₂SO₄)

IV - ENTHALPIES DE FORMATION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE DANS LES SOLUTIONS
TERNAIRES H₂SO₄/HF/H₂O

J. THOUREY, B. LIPS 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 enthalpies of mixing of aqueous hydrofluoric and sulfuric acids and the enthalpies of dilution of the ternary solutions HF/H₂SO₄/H₂O at fixed concentration of HF or H₂SO₄ have been measured. The standard enthalpies of formation of HF in these solutions have been derived.

RESUME

Nous avons mesuré successivement : les enthalpies de dilution des solutions ternaires HF/H₂SO₄/H₂O à concentration constante en HF puis à concentration constante en acide sulfurique et enfin les enthalpies de mélange de solutions aqueuses d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique.

INTRODUCTION

Ainsi que nous l'avons montré lors de travaux antérieurs [1 - 3] concernant le système ternaire HF/HCl/H₂O, l'enthalpie de formation de HF dans les solutions ternaires HF/H₂SO₄/H₂O n'est pas directement accessible par une seule série de mesures. Trois méthodes sont en effet nécessaires pour couvrir tout le domaine de concentration en HF et H₂SO₄.

Ces trois méthodes que nous avons explicitées précédemment [1 - 2] sont les suivantes :

- mesures des enthalpies de dilution de H_2SO_4 dans les solutions HF/ H_2SO_4 / H_2O , le titre en HF restant constant,
- mesure des enthalpies de dilution de HF, le titre en H_2SO_4 restant constant,
- mesure de l'enthalpie de mélange d'une solution de titre connu en H_2SO_4 et d'une solution de titre connu en HF.

Les techniques et conditions opératoires ainsi que le principe des déterminations ont été exposés dans nos travaux antérieurs [1].

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons tout d'abord mesuré les enthalpies de dilution de l'acide sulfurique dans l'eau. Pour des raisons pratiques, il n'est pas possible d'étudier tout le domaine de concentrations en partant d'une même solution initiale concentrée.

Nous avons utilisé trois solutions de concentration 4, 1 et 0,4 mol.l⁻¹ en acide sulfurique.

Les valeurs obtenues sont données dans le tableau I. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [4]. Les enthalpies de dilution de HF dans l'eau ont été mesurées précédemment [2].

Enthalpies de dilution à concentration constante en HF

Les mesures ont été effectuées pour des solutions de concentrations 0,576, 1,15, 2,88 et 5,76 mol.l⁻¹ en HF.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans les tableaux II à V. Les variations de l'enthalpie de dilution en fonction de la concentration en acide sulfurique sont représentées par les figures 1 à 4.

Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en H_2SO_4

Les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableaux VI à XV en joules par mole d'acide fluorhydrique pour des concentrations successives de $5 \cdot 10^{-3}$, $25 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-2}$, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 1,5, 2 et $2,5 \cdot 10^{-1}$ mol.l⁻¹ en acide sulfurique. La concentration initiale en HF est notée $[HF]_i^0$, la concentration finale $[HF]_i$.

TABLEAU I

Enthalpies de dilution de H_2SO_4 dans l'eau en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\Delta H_{\text{dil}}[\text{H}_2\text{SO}_4]_i \rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\Delta H_{\text{dil}}[\text{H}_2\text{SO}_4]_i \rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
4,0	2,69	-2653	1,0	0,160	-2477
4,0	1,97	-3439	1,0	0,085	-3824
4,0	1,11	-4372	1,0	0,036	-6017
4,0	0,635	-5171	0,400	0,264	-611
4,0	0,345	-5782	0,400	0,197	-1046
4,0	0,146	-7556	0,400	0,111	-2125
1,0	0,66	-502	0,400	0,063	-3791
1,0	0,49	-812	0,400	0,035	-5682
1,0	0,279	-1498	0,400	0,015	-8761

TABLEAU II

Enthalpies de dilution de H_2SO_4 dans HF à concentration constante
en HF - $[\text{HF}] = 0,576 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\Delta H_{\text{dil}}[\text{H}_2\text{SO}_4]_i \rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\Delta H_{\text{dil}}[\text{H}_2\text{SO}_4]_i \rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
4,00	2,64	-2652,7	1,00	0,085	-1640,1
4,00	1,97	-3974,8	1,00	0,0360	-1866,1
4,00	1,11	-4301,2	0,400	0,264	-309,6
4,00	0,635	-5054,3	0,400	0,197	-468,6
4,00	0,345	-5455,9	0,400	0,111	-736,4
4,00	0,146	-6267,6	0,400	0,0635	-1025,1
1,00	0,660	-359,8	0,400	0,0345	-1221,7
1,00	0,490	-627,6	0,400	0,0146	-1422,6
1,00	0,279	-1012,5			
1,00	0,160	-1338,9			

TABLEAU III

Enthalpies de dilution de H_2SO_4 dans HF à concentration constante en HF - $[\text{HF}] = 1,15 \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ mol.l^{-1}	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ mol.l^{-1}	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ $\rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ J.mol^{-1}	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ mol.l^{-1}	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ mol.l^{-1}	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ $\rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ J.mol^{-1}
4,00	2,64	-2652,7	1,00	0,085	-1640,1
4,00	1,97	-3974,8	1,00	0,0360	-1866,1
4,00	1,11	-4301,2	0,400	0,0360	- 309,6
4,00	0,635	-5054,3	0,400	0,264	- 468,6
4,00	0,345	-5455,9	0,400	0,197	- 736,4
4,00	0,146	-6267,6	0,400	0,111	-1025,1
1,00	0,660	- 359,8	0,400	0,0345	-1221,7
1,00	0,490	- 627,6	0,400	0,0146	-1422,6
1,00	0,279	-1012,5			
1,00	0,160	-1338,9			

TABLEAU IV

Enthalpies de dilution de H_2SO_4 dans HF à concentration constante en HF - $[\text{HF}] = 2,88 \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ mol.l^{-1}	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ mol.l^{-1}	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ $\rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ J.mol^{-1}	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ mol.l^{-1}	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ mol.l^{-1}	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ $\rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ J.mol^{-1}
4,00	2,64	-3322,1	1,00	0,160	-1347,2
4,00	1,97	-4535,5	1,00	0,085	-1564,8
4,00	1,11	-5748,8	1,00	0,0360	-1924,7
4,00	0,635	-6585,6	0,400	0,264	- 192,5
4,00	0,345	-7514,5	0,400	0,197	- 292,9
4,00	0,146	-	0,400	0,116	- 384,9
1,00	0,660	- 401,7	0,400	0,0635	- 460,2
1,00	0,490	- 569,0	0,400	0,0345	- 585,8
1,00	0,279	- 711,3	0,400	0,0146	- 928,8

TABLEAU V

Enthalpies de dilution de H_2SO_4 dans HF à concentration constante en HF - $[HF] = 5,76 \text{ mol.l}^{-1}$

$[H_2SO_4]_i$ mol.l ⁻¹	$[H_2SO_4]_f$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{dil} [H_2SO_4]_i$ → $[H_2SO_4]_f$ J.mol ⁻¹	$[H_2SO_4]_i$ mol.l ⁻¹	$[H_2SO_4]_f$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{dil} [H_2SO_4]_i$ → $[H_2SO_4]_f$ J.mol ⁻¹
4,00	2,64	-3790,7	1,00	0,160	-1347,2
4,00	1,97	-5389,0	1,00	0,085	-1564,8
4,00	1,11	-6878,5	1,00	0,0360	-1924,7
4,00	0,635	-8108,6	0,400	0,264	- 192,5
4,00	0,345	-7865,9	0,400	0,197	- 292,9
4,00	0,146	-9163,0	0,400	0,111	- 384,9
1,00	0,660	- 577,4	0,400	0,0635	- 460,2
1,00	0,490	- 820,1	0,400	0,0345	- 585,8
1,00	0,279	-1104,6	0,400	0,0146	- 928,8

TABLEAU VI

Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en H_2SO_4 - $[H_2SO_4] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$[HF]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[HF]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{dil} [HF]_i^\circ$ → $[HF]_i$ J.mol ⁻¹	$[HF]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[HF]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{dil} [HF]_i^\circ$ → $[HF]_i$ J.mol ⁻¹
17,28	11,4	- 740,6	5,76	0,92	-188,3
17,28	8,51	-1083,7	5,76	0,496	-234,3
17,28	4,82	-1355,6	5,76	0,210	-301,2
17,28	2,75	-1393,3	2,88	1,90	- 37,7
17,28	1,49	-1405,8	2,88	1,42	- 46,0
17,28	0,63	-1292,9	2,88	0,80	- 58,6
5,76	3,80	- 104,6	2,88	0,46	-100,4
5,76	2,80	- 138,1	2,88	0,43	-163,2
5,76	1,60	- 167,4	2,88	0,105	-280,3

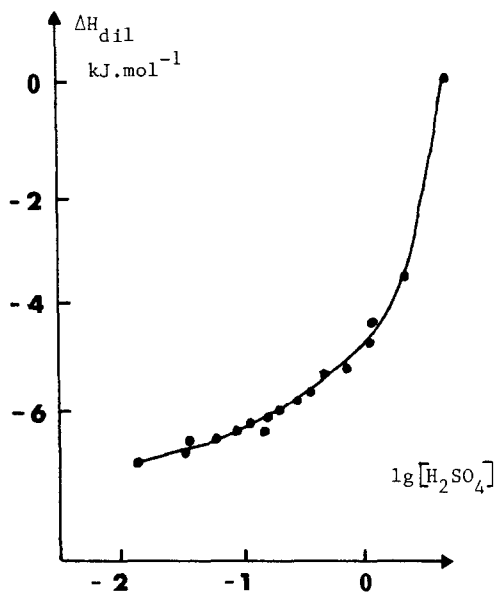


Fig. 1. Enthalpies de dilution de H_2SO_4 dans HF : HF 0,576 M

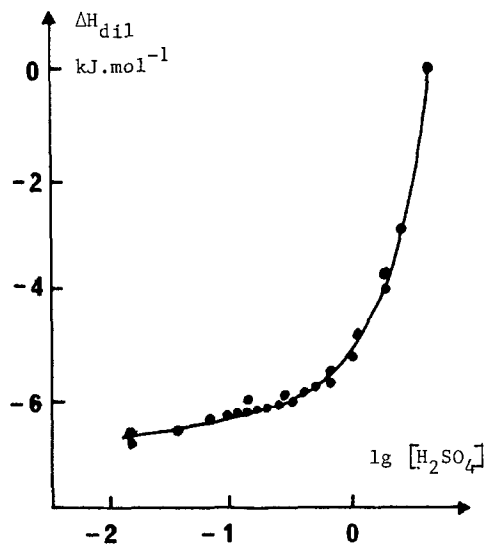


Fig. 2. Enthalpies de dilution de H_2SO_4 dans HF : HF 1,152 M

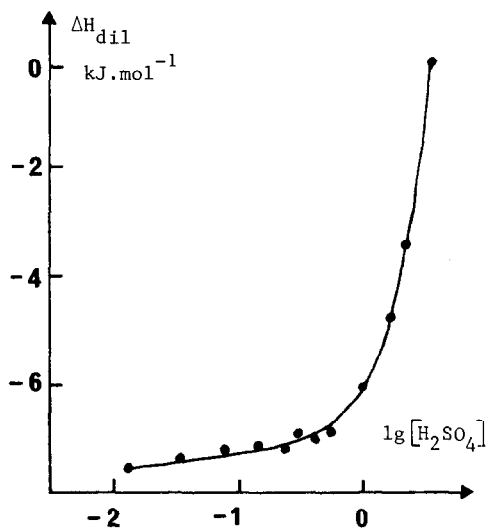


Fig. 3. Enthalpies de dilution de H_2SO_4 dans HF : HF 2,88 M

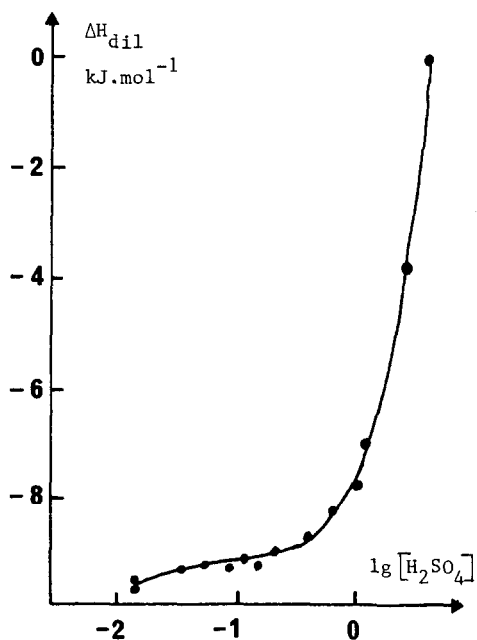
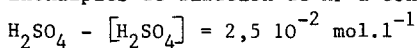


Fig. 4. Enthalpies de dilution de H_2SO_4 dans HF : HF 5,76 M

TABLEAU VII

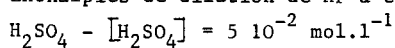
Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en



$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹	$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹
17,28	11,4	- 786,6	5,76	0,92	+104,6
17,28	8,51	-1112,9	5,76	0,496	+ 79,5
17,28	4,82	-1284,5	5,76	0,210	+ 54,4
17,28	2,75	-1393,3	2,88	1,90	+ 20,9
17,28	1,49	-1301,2	2,88	1,42	+ 16,7
17,28	0,63	-1292,9	2,88	0,80	- 8,4
5,76	3,80	+ 96,2	2,88	0,46	- 37,7
5,76	2,80	+ 121,3	2,88	0,43	- 62,8
5,76	1,60	+ 129,7	2,88	0,105	- 83,7

TABLEAU VIII

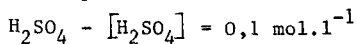
Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en



$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹	$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹
17,3	11,4	- 795,0	2,88	1,90	- 4,2
17,3	8,5	-1087,8	2,88	1,42	- 12,6
17,3	4,82	-1322,1	2,88	0,80	- 50,2
17,3	2,75	-1393,3	2,88	0,46	- 92,0
17,3	1,49	-1338,9	2,88	0,248	-129,7
17,3	0,63	-1213,4	2,88	0,105	-154,8

TABLEAU IX

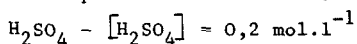
Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en



$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹	$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹
17,3	11,4	- 824,2	5,76	0,92	- 54,4
17,3	8,51	-1066,9	5,76	0,45	- 8,4
17,3	4,82	-1301,2	5,76	0,210	- 41,8
17,3	2,75	-1376,5	2,88	1,90	- 4,2
17,3	1,49	-1351,4	2,88	1,42	- 20,9
17,3	0,63	-1338,9	2,88	0,80	- 71,1
5,76	3,80	- 87,9	2,88	0,46	-113,0
5,76	2,84	- 113,0	2,88	0,248	-146,4
5,76	1,60	- 92,0	2,88	0,105	-175,7

TABLEAU X

Enthalpie de dilution de HF à concentration constante en



$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹	$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹
14,4	9,52	-330,5	2,88	0,460	- 46,0
14,4	7,09	-426,8	2,88	0,248	+ 37,6
14,4	4,02	-499,7	2,88	0,105	- 41,8
14,4	2,28	-510,4	0,576	0,160	- 29,3
14,4	1,24	-477,0	0,576	0,091	- 87,9
14,4	0,524	-468,6	0,576	0,0497	-196,6
2,88	1,90	- 8,4	0,576	0,0209	-334,7
2,88	1,42	+ 8,4			
2,88	1,80	+ 33,5			

TABLEAU XI

Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en
 $\text{H}_2\text{SO}_4 - [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹	$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹
17,3	11,4	- 949,8	5,76	0,92	-205,0
17,3	8,5	-1301,2	5,76	0,496	-209,2
17,3	4,82	-1627,6	5,76	0,210	-196,6
17,3	2,75	-1690,3	2,88	1,90	- 33,5
17,3	1,48	-1783,4	2,88	1,42	- 37,7
17,3	0,63	-1786,6	2,88	0,80	- 37,7
5,76	3,80	- 133,9	2,88	0,46	- 33,5
5,76	2,84	- 171,5	2,88	0,248	- 37,7
5,76	1,60	- 192,5	2,88	0,105	- 66,9

TABLEAU XII

Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en
 $\text{H}_2\text{SO}_4 - [\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹	$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹
14,4	11,4	- 476,9	5,76	0,92	-451,9
14,4	8,51	- 652,7	5,76	0,496	-477,0
14,4	4,82	- 828,4	5,76	0,210	-535,6
14,4	2,75	- 949,8	2,88	1,90	- 71,1
14,4	1,49	-1000,0	2,88	1,42	- 96,2
14,4	0,628	-1213,4	2,88	0,80	-117,2
5,76	3,80	- 221,8	2,88	0,46	-142,3
5,76	2,84	- 292,9	2,88	0,248	-167,4
5,76	1,60	- 359,8	2,88	0,105	-209,2

TABLEAU XIII

Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en
 $\text{H}_2\text{SO}_4 - [\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,5 \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ \rightarrow [\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹	$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ \rightarrow [\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹
11,5	7,61	- 631,8	2,88	0,460	-242,7
11,5	5,67	- 891,2	2,88	0,248	-276,1
11,5	3,21	-1188,3	2,88	0,105	-334,7
11,5	1,83	-1317,9	0,576	0,380	- 41,8
11,5	0,98	-1451,8	0,576	0,284	- 58,6
2,88	1,90	- 100,4	0,576	0,160	- 83,7
2,88	1,42	- 150,6	0,576	0,092	-159,0
2,88	0,80	- 205,0	0,576	0,0496	-251,0
			0,576	0,0210	-510,4

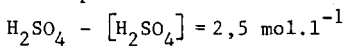
TABLEAU XIV

Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en
 $\text{H}_2\text{SO}_4 - [\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ \rightarrow [\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹	$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ \rightarrow [\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹
17,3	11,4	-1301,2	5,76	0,92	-736,4
17,3	8,51	-1861,9	5,76	0,496	-836,4
17,3	4,82	-2384,9	5,76	0,210	-907,9
17,3	2,75	-2824,2	2,88	1,90	-163,2
17,3	1,49	-3083,6	2,88	1,42	-225,9
17,3	0,628	-3163,1	2,88	0,80	-309,6
5,76	3,80	- 334,7	2,88	0,46	-376,6
5,76	2,84	- 468,6	2,88	0,248	-443,5
5,76	1,60	- 623,4	2,88	0,105	-602,5

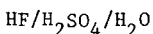
TABLEAU XV

Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en



$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹	$[\text{HF}]_i^\circ$ mol.l ⁻¹	$[\text{HF}]_i$ mol.l ⁻¹	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i^\circ$ → $[\text{HF}]_i$ J.mol ⁻¹
14,4	9,53	-1129,7	2,88	0,460	-104,6
14,4	7,10	-1615,0	2,88	0,248	-121,3
14,4	4,02	-2071,1	2,88	0,105	-117,2
14,4	2,29	-2472,7	0,576	0,380	-33,5
14,4	1,24	-2728,0	0,576	0,284	-54,4
14,4	0,524	-2497,8	0,576	0,160	-79,5
2,88	1,90	-41,8	0,576	0,092	-113,0
2,88	1,42	-62,8	0,576	0,0496	-209,2
2,88	0,80	-83,7	0,576	0,0210	-410,0

TABLEAU XVI

Enthalpies de formation de HF : $\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}$ dans le système

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_j$ mol/l	$[\text{HF}]_i$ mol/l	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_j^\circ$ mol/l	$[\text{HF}]_i^\circ$	$\Delta H_j - \Delta H_j^\circ$ J/mol H_2SO_4	ΔH_{dil} J/mol HF	ΔH_i° kJ/mol	$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}$ kJ/mol
0,005	2,88	0,01	5,76	-2991,6	117,2	-319,055	-319,164
0,005	1,44	0,01	2,88	-2991,6	16,7	-319,181	-319,185
0,005	0,288	0,01	0,576	-2991,6	0	-319,356	-319,306
0,025	2,88	0,05	5,76	-1882,8	87,9	-319,055	-319,214
0,025	1,44	0,05	2,88	-2882,8	62,8	-319,181	-319,214
0,025	0,288	0,05	0,576	-1882,8	-108,8	-319,356	-319,101
0,05	2,88	0,1	5,76	-1841,0	66,9	-319,055	-319,093
0,05	1,44	0,1	2,88	-1841,0	-29,3	-319,181	-319,089
0,05	0,288	0,1	0,576	-1841,0	-83,7	-319,356	-318,963
0,1	2,88	0,2	5,76	-1464,4	58,6	-319,055	-319,063
0,1	1,44	0,2	2,88	-1464,4	-75,3	-319,181	-319,005
0,1	0,288	0,2	0,576	-1464,4	33,5	-319,356	-318,884
0,2	2,88	0,4	5,76	-1046,0	12,6	-319,055	-318,997
0,2	1,44	0,4	2,88	-1046,0	-16,7	-319,181	-319,013
0,2	0,288	0,4	0,576	-1046,0	267,8	-319,356	-318,896
0,5	2,88	1	5,76	-795,0	-25,1	-319,055	-318,896
0,5	1,44	1	2,88	-795,0	0	-319,181	-318,904
0,5	0,288	1	0,576	-795,0	920,5	-319,356	-318,896
1	2,88	2	5,76	-1213,4	-20,9	-319,055	-318,616
1	1,44	2	2,88	-1213,4	334,7	-319,181	-318,674
1	0,288	2	0,576	-1213,4	1004,2	-319,356	-318,683

Enthalpies de mélange d'une solution de HF et d'une solution de H₂SO₄

Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau XVI. Les solutions initiales ont pour concentrations respectives $[\text{HF}]_i^\circ$ pour la solution fluorhydrique et $[\text{H}_2\text{SO}_4]_j^\circ$ pour la solution fluorhydrique.

La solution ternaire finale a pour concentration $[\text{HF}]_i$ en acide fluorhydrique et $[\text{H}_2\text{SO}_4]_j$ en acide sulfurique, l'enthalpie de mélange rapportée à une mole d'acide fluorhydrique est notée ΔH_{dil} .

Enthalpies de formation de HF en milieu sulfurique

Grâce aux trois types de mesures que nous avons effectuées, il est possible de calculer ces enthalpies de formation pour tout le domaine de concentration étudié en HF et H₂SO₄. Les trois méthodes de calcul que nous avons exposées en détail dans nos travaux antérieurs [1] sont rappelées brièvement ci-dessous :

Mélange d'une solution fluorhydrique et d'une solution sulfurique

L'enthalpie de formation de HF est notée $\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}$ dans la solution ternaire finale de concentration $[\text{HF}]_i$ en HF et $[\text{H}_2\text{SO}_4]_j$ en acide sulfurique. Elle est donnée par la relation :

$$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij} = \Delta H_i^\circ - \frac{V_2}{V_1} \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]_j^\circ}{[\text{HF}]_i^\circ} (\Delta H_j - \Delta H_j^\circ) + \Delta H_{\text{dil}}$$

avec ΔH_i° enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique à la concentration $[\text{HF}]_i^\circ$
 $\Delta H_j - \Delta H_j^\circ$ enthalpie de dilution de l'acide sulfurique passant d'une concentration $[\text{H}_2\text{SO}_4]_j^\circ$ à une concentration $[\text{H}_2\text{SO}_4]_j$
 ΔH_{dil} enthalpie de mélange rapportée à 1 mole de HF.

Les deux solutions binaires dont on effectue le mélange ont pour concentrations respectives $[\text{HF}]_i^\circ$ et $[\text{H}_2\text{SO}_4]_j^\circ$. Le terme $\Delta H_j - \Delta H_j^\circ$ est calculé à partir des données de la littérature [4], ΔH_i° calculée à partir des données de la littérature [5].

V_1 représente le volume de la solution de HF

V_2 le volume de la solution d'acide sulfurique.

Nous donnons dans le tableau XVI les enthalpies de formation de HF ainsi calculées en kJ par mole de HF.

Dilution de H_2SO_4 à concentration constante en HF

L'enthalpie de formation de HF notée $\Delta H_f [HF]_{ij}$ est donnée par l'expression :

$$\Delta H_f [HF]_{ij}^\circ = \frac{V_1 + V_2}{V_1} \Delta H_f [HF]_{ij} + \frac{[H_2SO_4]_1^\circ}{[HF]_i} (\Delta H_j - \Delta H_j^\circ) - \frac{V_2}{V_1} \Delta H_i - \Delta H_{dil}$$

où ΔH_{dil} représente l'enthalpie de dilution de l'acide sulfurique à concentration constante en acide fluorhydrique. Donc grâce aux valeurs obtenues, il est possible de calculer l'enthalpie de formation de HF à concentration constante pour différentes concentrations en acide sulfurique. Les valeurs ainsi calculées sont données dans les tableaux XVII à XX pour des concentrations en HF de 0,576, 1,15, 2,88 et 5,76 mol.l⁻¹.

V_1 représente le volume de la solution ($[HF]_i$, $[H_2SO_4]_j^\circ$) et V_2 le volume de la solution $[HF]_i$.

Enthalpies de dilution de HF à concentration constante en H_2SO_4

Ces valeurs permettent d'obtenir l'ensemble du diagramme donnant les enthalpies de formation de l'acide fluorhydrique en fonction de la concentration pour les différentes concentrations en acide sulfurique. L'ensemble des résultats est reporté sur le diagramme de la figure 5.

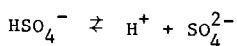
CONCLUSION

Cet ensemble de mesures nous a permis de calculer les enthalpies de formation de HF dans les solutions ternaires HF/ H_2SO_4 / H_2O pour la majorité des concentrations en HF et H_2SO_4 .

D'une façon générale, l'enthalpie de formation de HF dans ces solutions augmente avec la concentration en H_2SO_4 pour une concentration donnée en HF sauf pour les faibles concentrations en HF.

Ainsi que nous l'avons montré pour les systèmes HF/HCl/ H_2O [3] ces variations d'enthalpie de formation peuvent être attribuées essentiellement aux réactions d'association et de dissociation de HF au sein de la solution.

Toutefois, ces réactions ne peuvent expliquer totalement les phénomènes observés. En particulier, dans le cas de l'acide sulfurique, l'équilibre de dissociation :



intervient pour les faibles concentrations en acide sulfurique.

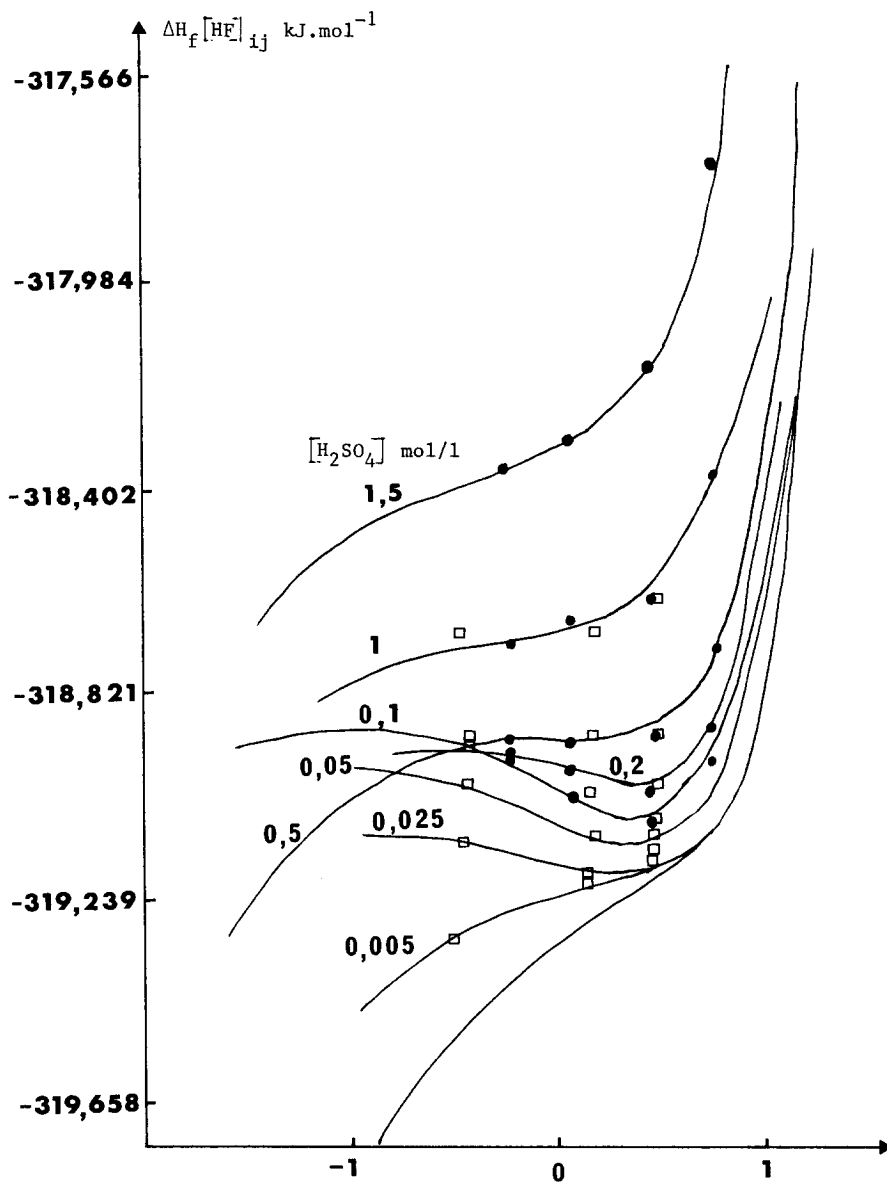


Figure. 5. Système HF/ H_2SO_4 / H_2O .

- Valeurs tableau XVI ;
- Valeurs tableaux XVII à XX.

TABLEAU XVII

Systèmes HF/H₂SO₄/H₂O - Enthalpie de formation de HF

$$[\text{HF}] = 5,76 \text{ mol.l}^{-1} \quad \Delta H_f [\text{HF}]_i = -319,055 \text{ kJ/mol}$$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_j^\circ$ mol/l	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_j$ mol/l	$\frac{v_1+v_2}{v_1}$	$\frac{v_2}{v_1}$	$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}$ kJ/mol HF	$\Delta H_j - \Delta H_j^\circ$ J/mol H ₂ SO ₄	ΔH_{dil} J/mol HF	$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ$
0,1	0,05	2	1	-318,988	-1841,0	- 83,7	-318,951
0,2	0,1	2	1	-318,951	-1464,4	-167,4	-318,892
0,5	0,2	2,5	1,5	-318,892	-1297,0	-502,1	-318,716
1	0,5	2	1	-318,716	- 795,0	-836,8	-318,369
1,5	1	1,5	0,5	-318,369	- 585,8	-129,7	-317,733

TABLEAU XVIII

Systèmes HF/H₂SO₄/H₂O - Enthalpie de formation de HF

$$[\text{HF}] = 2,88 \text{ mol.l}^{-1} \quad \Delta H_f [\text{HF}]_i = -319,181 \text{ kJ/mol}$$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_j^\circ$ mol/l	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_j$ mol/l	$\frac{v_1+v_2}{v_1}$	$\frac{v_2}{v_1}$	$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}$ kJ/mol HF	$\Delta H_j - \Delta H_j^\circ$ J/mol H ₂ SO ₄	ΔH_{dil} J/mol HF	$\Delta H_f [\text{HF}]_{ij}^\circ$
0,1	0,05	2	1	-319,093	-1841,0	- 83,7	-319,068
0,2	0,1	2	1	-319,051	-1464,4	- 83,8	-319,017
0,5	0,2	2,5	1,5	-318,997	-1297,0	-251,0	-318,900
1	0,5	2	1	-318,871	- 794,9	-627,6	-318,620
1,5	1	1,5	0,5	-318,570	- 585,8	-795,0	-318,156

TABLEAU XIX

Systèmes HF/H₂SO₄/H₂O - Enthalpie de formation de HF

$$[\text{HF}] = 1,15 \text{ mol l}^{-1} \quad \Delta H_f[\text{HF}]_1 = -319,013 \text{ kJ/mol}$$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_j^\circ$ mol/l	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_j$ mol/l	$\frac{v_1+v_2}{v_1}$	$\frac{v_2}{v_1}$	$\Delta H_f[\text{HF}]_{ij}$ kJ/mol HF	$\Delta H_j - \Delta H_j^\circ$ J/mol H ₂ SO ₄	ΔH_{dil} J/mol HF	$\Delta H_f[\text{HF}]_{ij}^\circ$
0,1	0,05	2	1	-319,080	-1841,0	-125,5	-319,013
0,2	0,1	2	1	-319,013	-1464,4	-209,2	-318,963
0,5	0,2	2,5	1,5	-318,963	-1297,0	-376,6	-318,900
1	0,5	2	1	-318,900	-795,0	-627,6	-318,666
1,5	1	1,5	0,5	-318,666	-585,8	-627,6	-318,302

TABLEAU XX

Systèmes HF/H₂SO₄/H₂O - Enthalpie de formation de HF

$$[\text{HF}] = 0,58 \text{ mol l}^{-1} \quad \Delta H_f[\text{HF}]_1 = -319,390 \text{ kJ/mol}$$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_j^\circ$ mol/l	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_j$ mol/l	$\frac{v_1+v_2}{v_1}$	$\frac{v_2}{v_1}$	$\Delta H_f[\text{HF}]_{ij}$ kJ/mol HF	$\Delta H_j - \Delta H_j^\circ$ J/mol H ₂ SO ₄	ΔH_{dil} J/mol HF	$\Delta H_f[\text{HF}]_{ij}^\circ$
0,1	0,05	2	1	-319,038	-1841,0	-334,7	-318,942
0,2	0,1	2	1	-318,963	-1464,4	-292,9	-318,946
0,5	0,2	2,5	1,5	-318,946	-1297,0	-585,8	-318,904
1	0,5	2	1	-318,904	-795,0	-627,6	-318,708
1,5	1	1,5	0,5	-318,708	-585,8	-585,8	-318,365

D'autre part, il est raisonnable d'envisager qu'aux fortes concentrations il existe des interactions ioniques au sein de ces solutions. Ces mesures calorimétriques ne permettent ni de mettre en évidence, ni d'expliquer de façon certaine de telles interactions.

Nous nous contenterons donc de donner les enthalpies de formation de HF dans ces solutions sans essayer de donner d'interprétation précise des phénomènes qui ne peut être envisagée qu'à l'aide d'autres techniques en particulier grâce à des mesures spectroscopiques nous donnant l'environnement des différentes espèces présentes.

Les valeurs des enthalpies de formation de HF dans ces systèmes ternaires (tableaux XVI à XX) sont calculées avec une incertitude de l'ordre de 1 joule. Cette précision peut sembler importante vis-à-vis des enthalpies de formation (environ 300 kJ.mol^{-1}). Toutefois, cette précision correspond à celle obtenue lors des mesures des enthalpies de dilution, la précision n'étant pas indiquée pour les valeurs tirées de la littérature.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Thourey, B. Lips et G. Pérachon, J. Fluorine Chem., 17 (1981) 15.
- 2 J. Thourey, B. Lips et G. Pérachon, J. Fluorine Chem., 17 (1981) 27.
- 3 J. Thourey, B. Lips et G. Pérachon, J. Fluorine Chem., 17 (1981) 41.
- 4 V.B. Parker, D.D. Waymann et W.H. Evans, Nat. Bur. Stand. (US) Tech. Note, 270-3
- 5 J. Phys. Chem., Réf. Data, 11 (1982) suppl. 2