

Received: January 30, 1990; accepted: June 4, 1990

MESURE DES DENSITES DES SOLUTIONS BINAIRES HF-PYRIDINE
EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

J. CARRE

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale associé au C.N.R.S. N° 116
Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,
20, avenue A. Einstein, F-69621 Villeurbanne Cedex (France)

et P. BARBERI

D.S.I. - bâtiment 125 - C.E.N. Saclay, F-91191 Gif sur Yvette Cedex (France)

SUMMARY

Densities of HF-pyridine solutions have been studied. The data show the existence of pyridine and py.2 HF (for the mole fraction $x_{\text{HF}} < 0,66$), py.2 HF and py.3 HF (for $0,66 < x_{\text{HF}} < 0,75$), py.3 HF and py.4 HF (for $0,75 < x_{\text{HF}} < 0,80$), py.4 HF and HF species (for $x_{\text{HF}} > 0,80$).

RESUME

Nous avons étudié les densités des solutions HF-pyridine dans tout le domaine de concentration. L'exploitation des résultats obtenus permet la mise en évidence des espèces pyridine et py.2 HF (pour une fraction molaire $x_{\text{HF}} < 0,66$), py.2 HF et py.3 HF (pour $0,66 < x_{\text{HF}} < 0,75$), py.3 HF et py.4 HF (pour $0,75 < x_{\text{HF}} < 0,80$), py.4 HF et HF (pour $x_{\text{HF}} > 0,80$).

INTRODUCTION

Après nous être intéressés au mélange HF-NH₃ [1][2], nous avons entrepris l'étude des solutions HF-pyridine, milieu réactionnel très utilisé pour des fluorations sélectives en chimie organique, milieu dont les propriétés ont été mises en évidence par OLAH [3].

APPAREILLAGE

La rampe de préparation et de manipulation des solutions dans HF anhydre a déjà été décrite [1].

Par contre nous avons abandonné le pycnomètre (remplissage long et difficile) et le pot "Viennot" de 500 cm³ (trop imprécis si peu rempli) pour la mesure des densités. Nous avons alors utilisé un pot de 100 cm³ de faible section muni d'un réglelet métallique serti selon une génératrice du pot. Ce nouvel ensemble est étalonné à partir d'eau à 18°C par pesée sur un trébuchet METTLER au centième de gramme. La courbe d'étalonnage ainsi obtenue (volume = f(hauteur de remplissage)) (figure 1) est lissée par la méthode des moindres carrés et le calcul de l'écart-type permet d'espérer une précision de mesure supérieure à 1 %.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

La solution "mère" est préparée par cryopompage de fluorure d'hydrogène anhydre (produit technique ATOCHEM dans lequel les traces d'eau sont éliminées par électrolyse) sur de la pyridine purex préalablement séchée sur tamis moléculaire et maintenue à la température de l'azote liquide pendant l'addition de HF. La composition de cette solution est calculée par pesée des réactifs consommés et est contrôlée par pesée de la quantité de solution obtenue.

Les solutions suivantes sont obtenues par addition ménagée de pyridine à cette solution mère. Les concentrations sont calculées de la même façon.

Les mesures ont été effectuées à 19°C ± 1°C, ce qui permet de confondre masse volumique et densité.

Les résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau I et permettent le tracé de la figure 2 qui appelle les commentaires suivants :

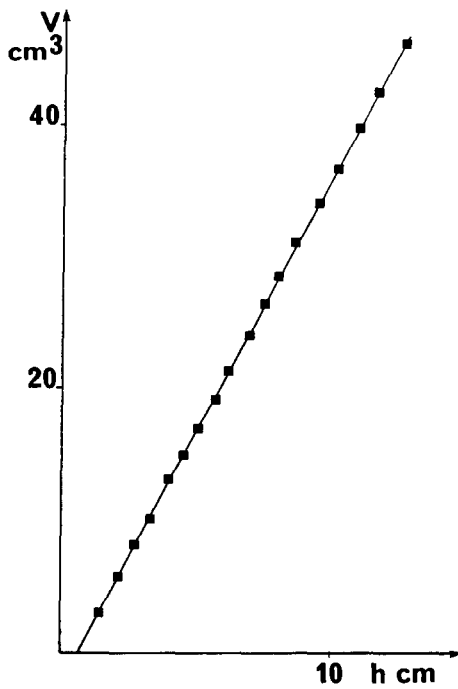


Fig. 1. Etalonnage de la cellule densimétrique : volume de liquide = f (hauteur de l'échelle de remplissage).

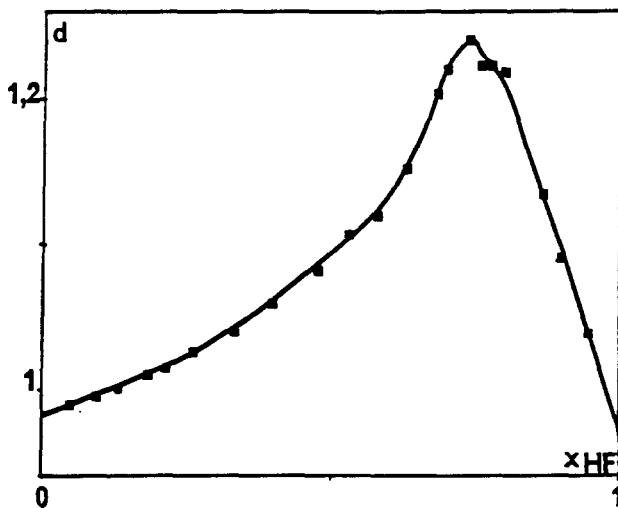


Fig.2. Variation de la densité en fonction de la fraction molaire en HF (la densité a été préférée à la masse volumique : mêmes valeurs, mais sans unité).

TABLEAU I

Mesure des Masses volumiques

XHF	d ^a
0,0510	0,99
0,0948	0,995
0,1325	1
0,1863	1,01
0,214	1,013
0,264	1,025
0,336	1,039
0,398	1,060
0,4765	1,080
0,526	1,107
0,581	1,122
0,627	1,152
0,683	1,204
0,703	1,22
0,736	1,240
0,771	1,222
0,780	1,222
0,797	1,218
0,812	1,192
0,870	1,135
0,898	1,09
0,948	1,04

^a La densité a été préférée à la masse volumique : mêmes valeurs mais sans unité

L'extrapolation de ce tracé aux composants purs est en accord avec les valeurs de la littérature, à savoir 0,9735 pour HF [4] et 0,9819 pour la pyridine [5]. Nous conserverons donc ces valeurs pour les calculs ultérieurs.

L'étude de cette courbe montre des variations importantes de la densité en fonction de la concentration qui ne peuvent s'expliquer que par la modification des espèces en solution.

EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les densités de 0,9735 pour HF et 0,9819 pour la pyridine donnent des volumes molaires respectivement de 20,55 et 80,56 cm³ pour ces deux composés purs. Le calcul du volume d'excès est alors possible à partir de la formule :

$$V_E = V_M - [x_{HF} \cdot 20,55 + (1 - x_{HF}) \cdot 80,56] \quad (1)$$

V_M étant le volume d'une mole de mélange obtenu à partir de la courbe de densité (ou de masse volumique) en utilisant l'expression :

$$V_E = [x_{HF} \cdot 20,01 + (1 - x_{HF}) \cdot 79,1] / \rho \quad (2)$$

ρ étant la masse volumique

Tous les volumes sont ici exprimés en cm³, la grandeur de cette unité étant parfaitement adaptée aux valeurs obtenues.

Le tracé $V_E = f(x_{HF})$ est alors reporté dans la figure 3. Son examen montre deux tronçons rectilignes pour $x_{HF} < 0,6$ et $x_{HF} > 0,8$. Nous verrons plus loin pourquoi nous avons écarté les points pour $0,75 < x_{HF} < 0,8$ bien qu'ils soient pratiquement sur le prolongement du deuxième segment de droite.

Les solutions idéales étant avec $V_E = 0$ dans tout le domaine de concentration, nous avons supposé la formation de composés définis et l'idéalité entre la pyridine et un composé défini py.nHF d'une part pour le premier tronçon et l'idéalité entre un composé défini py.mHF et HF pour le second tronçon, avec $1 < n < 4$ et $1 < m < 4$, avec $n < m$, l'égalité $n = m$ supposant alors la formation d'un seul composé défini. Des études calorimétriques déjà effectuées [6] montrent la formation de ces composés définis.

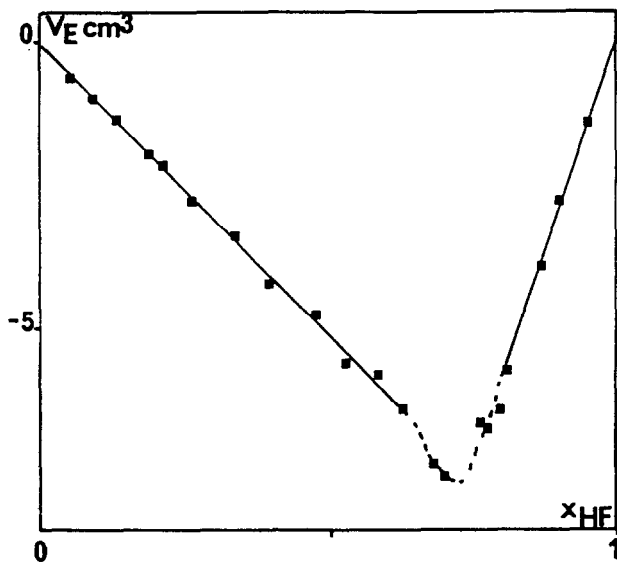


Fig. 3. Variation du volume d'excès en fonction de la fraction molaire x_{HF} .

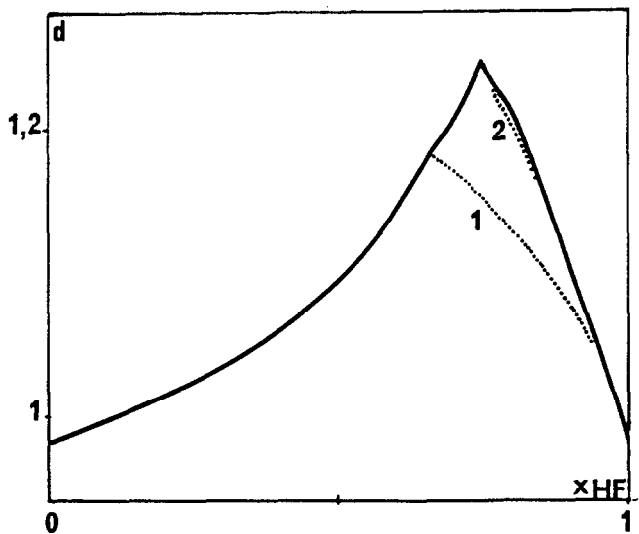


Fig. 4. Tracé théorique de la variation de densité en fonction de la fraction molaire x_{HF}
 (la densité a été préférée à la masse volumique : mêmes valeurs, mais sans unité).
 1 Existence supposée de HF et du composé défini py.2 HF
 2 Existence supposée de HF et du composé défini py.3 HF

A partir de cette hypothèse simple, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Tout d'abord, nous avons rejeté la formation du composé défini py.HF pour trois raisons : la courbe de densité en fonction de la concentration ne présente aucun accident pour $x_{HF} = 0,5$, de même que le tracé $V_E = f(x_{HF})$. De plus, une étude récente du diagramme binaire HF-pyridine [7] montre que ce composé défini est détruit avant la fusion. Par contre, la limite du tracé rectiligne $V_E = f(x_{HF})$ étant à 0,66, nous avons supposé la formation de py.2 HF, ce qui permet le calcul de densités théoriques :

Dans toute l'échelle de concentration et quel que soit le composé formé, la masse apparente d'une mole de mélange définie à partir des espèces élémentaires HF et pyridine est :

$$M = x_{HF} \cdot 20,01 + (1 - x_{HF}) \cdot 79,1 \quad (3)$$

A cette masse M de produit correspond avec l'hypothèse retenue un volume égal à :

$$V = \frac{x_{HF}}{2} \cdot 100,95 + (1 - \frac{3x_{HF}}{2}) \cdot 80,56 \quad (4) \quad \text{pour } x_{HF} < 0,66$$

$$V = (1 - x_{HF}) \cdot 100,95 + (3x_{HF} - 2) \cdot 20,55 \quad (5) \quad \text{pour } x_{HF} > 0,66$$

Le volume molaire du composé défini py.2 HF étant obtenu à partir de la courbe de densité pour $x_{HF} = 0,66$. La valeur $100,95 \text{ cm}^3$ est retenue avec une précision excessive mais c'est une valeur intermédiaire du programme de calcul et à ce titre elle apparaît telle quelle dans les équations. Il en sera de même pour les valeurs molaires de tous les composés définis envisagés.

Le tracé théorique $\rho = \frac{M}{V}$ est reporté sur la figure 4. Il est parfaitement en accord avec le tracé expérimental pour $x_{HF} < 0,66$. Par contre la décroissance du tracé théorique dès $x_{HF} > 0,66$ nous a amené à envisager l'existence d'autres composés définis, à savoir py.3 HF et py.4 HF, le premier pour tenir compte de l'accident à $x_{HF} = 0,75$ sur la courbe $V_E = f(x_{HF})$, le deuxième pour tenir compte de la discontinuité du tracé $\rho = f(x_{HF})$ pour $x_{HF} = 0,8$, bien que celle-ci ne soit pas très marquée.

Ceci nous amène aux formules de calcul des volumes V suivantes :

$$V = (3 - 4x_{HF}) \cdot 100,95 + (3x_{HF} - 2) \cdot 111,85 \quad (6) \quad \text{pour } 0,66 < x_{HF} < 0,75$$

Formation d'une solution entre les composés définis py.2 HF et py.3 HF avec un volume molaire de $111,85 \text{ cm}^3$ pour ce dernier.

$$V = (4 - 5x_{HF}) \cdot 111,85 + (4x_{HF} - 3) \cdot 131,1 \quad (7) \quad \text{pour } 0,75 < x_{HF} < 0,8$$

Formation d'une solution entre py.3 HF et py.4 HF avec un volume molaire de $131,1 \text{ cm}^3$ pour ce dernier.

$$V = (1 - x_{HF}) \cdot 131,1 + (5x_{HF} - 4) \cdot 20,55 \quad (8) \quad \text{pour } x_{HF} > 0,8$$

Le tracé de la courbe de masse volumique théorique $\rho = \frac{M}{V}$ recoupe tout à fait le tracé expérimental. Il est vrai que nous avons retenu l'hypothèse de la formation de py.4 HF à la seule vue de l'accident sur la courbe de masse volumique à $x_{HF} = 0,8$ car le tracé obtenu pour $x_{HF} > 0,8$ est tout à fait convenable en supposant que pour $x_{HF} > 0,75$ existe une solution entre py.3 HF et HF (voir figure 4) ; mais ce dernier tracé ne présente évidemment aucun accident pour $x_{HF} = 0,8$, c'est pourquoi nous éliminerons cette hypothèse.

Il faut noter que la diminution de valeur par rapport aux liquides de départ (HF et pyridine) est importante (atteignant plus de 20 % pour py.3 HF), ce qui explique la stabilité des composés définis obtenus.

CONCLUSION

L'exploitation de la courbe de densité en fonction de la concentration permet d'avancer l'existence en solution des composés définis py.2 HF , py.3HF et py.4 HF. Ceci est conforme au diagramme binaire pyridine-HF obtenu par BOENIGK et MOOTZ [7], car les fusions de ces composés définis sont congruentes contrairement à celle de py.HF.

En ce qui concerne les mélanges plus riches en HF, nous n'avons pas pu remarquer l'effet sur la densité de la formation des composés définis py.5 HF , py.6 HF , py.7 HF et py.8 HF avancés par ces mêmes auteurs, mais ceci est concevable car la pente de la courbe densité = $f(x_{HF})$ est trop élevée pour qu'un petit accident soit décelable.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Carré, G. Pérachon, G. Pourcelly et J. Thourey, *J. Fluorine Chem.*, **20** (1982) 19.
- 2 J. Carré, G. Pérachon et G. Pourcelly, *J. Fluorine Chem.*, **24** (1984) 161.
- 3 G.A. Olah, J. Shih et G.K. Surya Prakash, *Helv. Chim. Acta*, **66** (1983) 1028.
- 4 I. Sheft, A.J. Perkins et H.H. Hyman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35** (1973) 3677.
- 5 *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th edition, C 485.
- 6 J. Carré, J. Lozano et P. Barberi, 12th International Symposium on Fluorine Chemistry, Santa Cruz, U.S.A., 7 -12 August 1988, P 216.
- 7 D. Boenigk et D. Mootz, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 2135.