

## Note

# Détermination de l'enthalpie standard de formation de l'hydrurofluorure de potassium magnésium $\text{KMgH}_2\text{F}$

J. Carré, A. Bouamrane, J.P. Bastide, J.M. Létouffé et P. Claudy

*U.R.A.–C.N.R.S. 116, Laboratoire de Thermochimie Minérale, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue A. Einstein, F-69621 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 27 février 1992)

## Abstract

The standard enthalpy of formation of  $\text{KMgH}_2\text{F}$  was determined on the basis of the measurement of the heat of the reaction  $\text{KF} + \text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow \text{KMgH}_2\text{F}$ . A calorimetric study was performed in a Calvet-type apparatus. The value found here ( $-806 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) is compared with a previous result obtained by another method ( $-762.6 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

## Résumé

L'enthalpie standard de formation de l'hydrurofluorure  $\text{KMgH}_2\text{F}$  a été déterminée à partir de la mesure dans un microcalorimètre de type Calvet de l'enthalpie de la réaction  $\text{KF} + \text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow \text{KMgH}_2\text{F}$ . La valeur trouvée ( $-806 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) corrige celle obtenue par une approche différente au cours d'un travail antérieur ( $-762.6 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

## INTRODUCTION

Dans un précédent travail [1, 2], une valeur de l'enthalpie de formation de l'hydrofluorure de potassium–magnésium  $\text{KMgH}_2\text{F}$  a été atteinte par une méthode semi-directe, basée sur des mesures calorimétriques d'enthalpies de dissolution et des estimations de certaines grandeurs difficilement accessibles à l'expérience.

L'adaptation d'un microcalorimètre Calvet à des mesures sous différentes atmosphères gazeuses nous a permis d'accéder plus directement à cette valeur par la mesure de l'enthalpie d'une réaction (dont le mécanisme a été étudié en détail par ailleurs [3]) et qui s'écrit globalement



---

*Correspondant:* J.P. Bastide, U.R.A.–C.N.R.S. 116, Laboratoire de Thermochimie Minérale, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue, A. Einstein, F-69621 Villeurbanne, France.

## APPAREILLAGE

Le calorimètre utilisé est un microcalorimètre fluxmétrique de type Calvet, à deux cellules montées en opposition (Setaram).

Des modifications importantes y ont été apportées en vue de l'étude de réactions de formation ou de décomposition d'hydrures et hydrurofluorures, ces dernières impliquant la manipulation des échantillons impérativement à l'abri de l'air et la présence d'hydrogène nécessité par les processus réactionnels.

Un dispositif, conçu et construit au laboratoire, permet l'introduction par chute dans la cellule de mesure maintenue à température constante des échantillons à étudier et/ou des étalons initialement à température ambiante.

La partie essentielle et originale du montage est constituée par un système totalement étanche et démontable permettant le chargement des échantillons sous atmosphère inerte, le maintien sous cette même atmosphère pendant le raccordement à l'entrée du calorimètre, la mise en vide, l'admission d'hydrogène et enfin la chute dans la cellule calorimétrique.

Les deux cellules sont raccordées à l'extérieur de l'enceinte calorimétrique à une rampe d'alimentation en hydrogène gazeux (Alphagaz, pureté > 99.999%) dont on peut faire varier la pression entre la valeur de purge sous vide primaire et quelques bars. Dans les essais présentés ici, la pression d'hydrogène est maintenue à une valeur proche de 1 bar à l'aide d'un dispositif de régulation décrit par ailleurs [1].

## MODE OPERATOIRE ET DEROULEMENT DES ESSAIS

Les produits utilisés sont du fluorure de potassium (Merck pour analyses, pureté > 99%) séché au préalable à 200°C sous vide secondaire pendant 24 h et du magnésium (Goodfellow, pureté > 99.8%) en poudre tamisée à 80  $\mu\text{m}$ . La manipulation et l'échantillonnage sont effectués en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon sec et dexogygéné. Le mélange intime KF + Mg en proportions molaires 1:1 (sous forme d'une pastille de masse comprise entre 30 et 70 mg) est placé dans un microcreuset en aluminium pur, muni d'un couvercle en toile d'acier inoxydable permettant un bon contact avec l'atmosphère d'hydrogène mais suffisamment fine (maille 40  $\mu\text{m}$ ) pour empêcher toute perte de poudre lors de la chute.

Pour tous les essais réalisés, la température des cellules calorimétriques est maintenue constante à la valeur 744.6 K.

L'appareillage ayant été étalonné préalablement par effet Joule, la chute d'une pastille d'aluminium pur avant chaque chute de mélange KF + Mg permet de s'assurer d'une réponse correcte de l'ensemble.

## RESULTATS ET EXPLOITATION

Dès l'achèvement de la réaction (visible sur le thermogramme), la capsule est récupérée sans remise à l'air puis stockée en boîte à gants pour une éventuelle analyse des produits obtenus.

La réaction entre les espèces  $\text{KF-Mg-H}_2$  ne démarre pas immédiatement lorsque le mélange est placé à la température de l'expérience. Ce phénomène (déjà signalé par Bouamrane lors d'études cinétiques [1]) fait que deux effets thermiques sont observés; le premier correspond à l'échauffement de l'échantillon et le second à l'énergie dégagée par la réaction.

L'exploitation du thermogramme conduit alors directement à l'enthalpie de réaction à 744.6 K:  $\Delta_r H = -236 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Le passage à l'enthalpie standard se fait via le terme intégrant les capacités calorifiques. Les valeurs de ces dernières sont données par la littérature [4] pour  $\text{H}_2$ , Mg et KF.

Celle de  $\text{KMgH}_2\text{F}$  est obtenue par extrapolation de la courbe des variations de  $C_p$  précédemment établie au laboratoire pour ce composé entre 200 et 600 K [1], soit  $C_p(\text{KMgH}_2\text{F}) = 45.25 + 0.136 T \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . On obtient alors  $\Delta_r H_{298} = -239 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Avec  $\Delta_f H_{298} \text{KF} = -567.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [4], on arrive finalement à  $\Delta_f H^0(\text{KMgH}_2\text{F, cr, 298 K}) = -806 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## CONCLUSION

La valeur proposée ici ( $-806 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) pour l'enthalpie de formation de l'hydrurofluorure de potassium-magnésium est supérieure à celle obtenue précédemment, soit  $-762.6 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Nous estimons cependant que la valeur de  $-806 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$  est la plus probable, en notant que:

(a) des analyses chimiques et radiocristallographiques effectuées a posteriori indiquent sans ambiguïté que la réaction de formation est complète;

(b) une méthode unique et directe de mesure a été mise en oeuvre ici alors que la précédente valeur provenait d'expériences indirectes (calorimétrie de dissolution) assorties d'estimations.

Enfin la faible marge d'erreur avancée ici est le reflet d'une excellente reproductibilité des résultats expérimentaux.

## REFERENCES

- 1 A. Bouamrane, Thèse Lyon, 1989, no. 31–89.
- 2 A. Bouamrane, J. Thourey et J.P. Bastide, *Thermochim. Acta*, 159 (1990) 153–162.
- 3 J.P. Bastide, A. Bouamrane, P. Claudy, J.M. Létoffé et N. Gérard, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 26 (1989) 575–584.
- 4 I. Barin et O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 1973, Suppl., 1977.