

Received: July 20, 1978

ETUDE DES ENTHALPIES DE DISSOLUTION A 298 K  
DES FLUORURES ALCALINS DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES DE HF

P. GERMAIN - G. PERACHON - J. THOUREY

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale associé au C.N.R.S. N° 116  
Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'I.N.S.A.,  
20, avenue Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE CEDEX, FRANCE

Abstract

Enthalpies of solution of alkali fluorides in aqueous HF have been measured over a wide range of HF concentrations.

Résumé

Les enthalpies de dissolution de fluorures alcalins dans les solutions aqueuses de HF ont été mesurées pour un grand domaine de concentration en acide (de 0 à 28,3 N). Le fluorure de lithium a un comportement différent de celui des fluorures de potassium et de sodium.

I - INTRODUCTION

Des travaux antérieurs [1] [2] nous ont montré que les enthalpies de dissolution des halogénures alcalins ou alcalino-terreux dans les acides halogénés correspondants varient de façon très importante avec la concentration en acide. Nous avons donc entrepris de compléter cette étude par la mesure des enthalpies de dissolution des fluorures alcalins dans l'acide fluorhydrique à différentes concentrations.

II - APPAREILLAGE

L'agressivité du milieu nécessite la conception d'une enceinte réactionnelle adaptée (cellule et ampoule contenant le sel).

1°) Calorimètre

Il s'agit d'un calorimètre LKB 8700 dont le principe a été décrit par SUNNER et WADSO [3].

Il est constitué d'un bain thermorégulé dans lequel plonge le vase calorimétrique isolant la cellule du milieu extérieur. La mesure de l'effet thermique se fait grâce à une thermistance de  $2000 \Omega$  placée dans la cellule de réaction, le calibrage se faisant par effet Joule grâce à une résistance de manganin de  $50 \Omega$ , le temps de calibrage étant mesuré par une horloge électronique à présélection.

2°) Enceinte réactionnelle

La cellule de réaction ainsi que l'ampoule contenant l'échantillon de fluorure alcalin ont été réalisées en Soreflon (P.T.F.E.). Cette cellule est de faible épaisseur afin de ne pas nuire aux échanges thermiques. Cet appareillage a été plus longuement décrit dans une publication antérieure [4].

Cet ensemble calorimétrique permet d'obtenir une précision de l'ordre de 1 %.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX1°) Réactifs

L'acide fluorhydrique à 50 % en poids utilisé est un produit Carlo Erba. Les fluorures alcalins sont des produits Prolabo ou Merck pour analyse.

Ils sont séchés sous vide primaire, d'abord à température ambiante, puis jusqu'à 150°C pendant 36 heures. La pureté est contrôlée par dosage des éléments et diffraction de rayons X.

Les produits secs sont manipulés en boîte à gants, sous atmosphère d'argon parfaitement sec.

2°) Résultats

Toutes les dissolutions ont été réalisées à 298 K. La quantité de fluorure dissoute est d'environ  $10^{-2}$  mole par litre de solution. Pour chaque concentration en acide 8 à 10 essais ont été réalisés.

Les valeurs moyennes obtenues pour chaque concentration en acide sont données dans les tableaux I-II-III.

Tableau I - Enthalpie de dissolution de LiF dans l'acide fluorhydrique

Système	Concentration en sel en mole/l x 10 <sup>2</sup>	$\Delta\bar{H}_{298}^\circ$ (dissol.) cal/mole de sel
LiF/H <sub>2</sub> O	0,51	+ 1060 ± 49
LiF/HF (2,4 N)/H <sub>2</sub> O	0,7	+ 1440 ± 35
LiF/HF (4,4 N)/H <sub>2</sub> O	0,65	+ 2040 ± 56
LiF/HF (7,2 N)/H <sub>2</sub> O	0,95	+ 2217 ± 89
LiF/HF (9,6 N)/H <sub>2</sub> O	0,99	+ 2490 ± 33
LiF/HF (12,1 N)/H <sub>2</sub> O	1,23	+ 2674 ± 45
LiF/HF (16 N)/H <sub>2</sub> O	1,2	+ 2811 ± 74
LiF/HF (20,5 N)/H <sub>2</sub> O	1,3	+ 2597 ± 29
LiF/HF (25,7 N)/H <sub>2</sub> O	1,1	+ 1229 ± 61

Tableau II - Enthalpie de dissolution de NaF dans l'acide fluorhydrique

Système	Concentration en sel en mole/l x 10 <sup>2</sup>	$\Delta\bar{H}_{298}^\circ$ (dissol.) cal/mole de sel
NaF/H <sub>2</sub> O	6,8	+ 281 ± 10
NaF/HF(0,13N)/H <sub>2</sub> O	1,9	+ 854 ± 10
NaF/HF(0,34N)/H <sub>2</sub> O	1,35	+ 1255 ± 44
NaF/HF(0,7 N)/H <sub>2</sub> O	2,1	+ 1315 ± 65
NaF/HF(1,4 N)/H <sub>2</sub> O	1,9	+ 1322 ± 49
NaF/HF(2,65 N)/H <sub>2</sub> O	1,6	+ 1185 ± 40
NaF/HF(4,05 N)/H <sub>2</sub> O	1,8	+ 987 ± 11
NaF/HF(5,2 N)/H <sub>2</sub> O	2,1	+ 770 ± 31
NaF/HF(7,8 N)/H <sub>2</sub> O	2,6	+ 248 ± 7
NaF/HF(13 N)/H <sub>2</sub> O	3,1	- 882 ± 33
NaF/HF(15 N)/H <sub>2</sub> O	3,2	- 1287 ± 23
NaF/HF(16 N)/H <sub>2</sub> O	3,0	- 1496 ± 21
NaF/HF(18,5 N)/H <sub>2</sub> O	2,6	- 2114 ± 55
NaF/HF(20,7 N)/H <sub>2</sub> O	1,4	- 2541 ± 28
NaF/HF(25,7 N)/H <sub>2</sub> O	1,7	- 3470 ± 41
NaF/HF(32 N)/H <sub>2</sub> O	1,4	- 5364 ± 200

Tableau III - Enthalpies de dissolution de KF dans l'acide fluorhydrique

Système	Concentration en sel mole/litre $\times 10^2$	$\Delta H^\circ_{298}$ (dissol.) cal/mole de sel
KF/H <sub>2</sub> O	4,8	- 4114 $\pm$ 46
KF/HF(1,05 N)/H <sub>2</sub> O	1,7	- 2758 $\pm$ 148
KF/HF(2,6 N)/H <sub>2</sub> O	2,4	- 2979 $\pm$ 98
KF/HF(5,6 N)/H <sub>2</sub> O	3,2	- 4193 $\pm$ 138
KF/HF(9,04 N)/H <sub>2</sub> O	2,4	- 5487 $\pm$ 117
KF/HF(12,16N)/H <sub>2</sub> O	1,3	- 6712 $\pm$ 413
KF/HF(15,9 N)/H <sub>2</sub> O	0,90	- 8237 $\pm$ 739
KF/HF(20 N)/H <sub>2</sub> O	0,97	- 9776 $\pm$ 583
KF/HF(28,3N)/H <sub>2</sub> O	0,65	-12805 $\pm$ 90

Les valeurs des enthalpies de dissolution de ces sels dans l'eau sont en accord avec celles de la littérature ainsi que le montre le tableau IV.

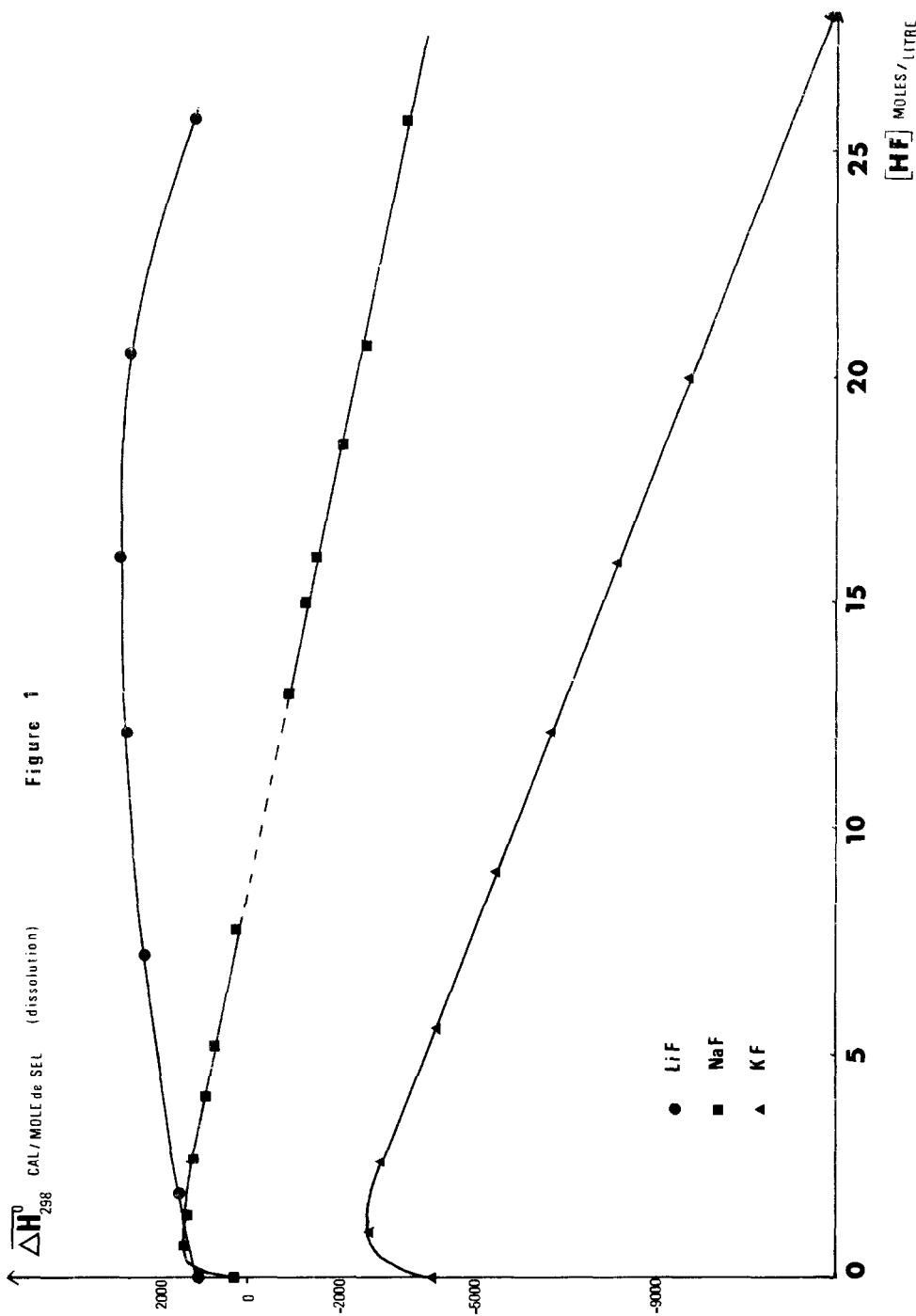
Tableau IV - Enthalpies de dissolution dans l'eau  
(cal/mole de sel)

sel	nos valeurs	littérature	réf.
LiF	+ 1060 $\pm$ 49	+ 1090	[5]
NaF	+ 281 $\pm$ 10	+ 290	[6]
KF	- 4114 $\pm$ 46	- 4240	[5]

L'ensemble de nos résultats est traduit par les courbes représentées figure 1.

Nous constatons que toutes ces courbes passent par un maximum. Celui-ci est très marqué pour les systèmes KF/HF/H<sub>2</sub>O et NaF/HF/H<sub>2</sub>O. Pour LiF/HF/H<sub>2</sub>O il est beaucoup moins prononcé.

L'enthalpie de dissolution de LiF dans les solutions HF/H<sub>2</sub>O reste endothermique quelque soit la concentration en acide, alors que l'enthalpie de dissolution de KF reste exothermique. Pour NaF, la dissolution se fait de façon d'abord endothermique puis exothermique au-delà d'une con-



centration en acide fluorhydrique de 8,5 N. concentration pour laquelle la dissolution est athermique.

Pour les systèmes  $\text{NaF}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{KF}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ , l'enthalpie de dissolution varie linéairement en fonction de la concentration en acide fluorhydrique à partir de 2,5 N. ce qui n'est pas le cas pour  $\text{LiF}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ .

La présence d'un maximum de l'enthalpie de dissolution a déjà été observée pour le système  $\text{KCl}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$  [1], toutefois l'enthalpie de dissolution au-delà de ce maximum ne varie pas de façon linéaire avec la concentration en acide. D'autre part, pour tous les autres systèmes  $\text{MX}/\text{HX}/\text{H}_2\text{O}$  (M alcalin, X halogène) ou  $\text{M}'\text{X}_2'/\text{HX}/\text{H}_2\text{O}$  (M' alcalino-terreux) la variation d'enthalpie de dissolution ne présente pas de maximum. [1] [2]

#### IV - CONCLUSION

L'enthalpie de dissolution des fluorures alcalins dans les solutions d'acide fluorhydrique varie de façon très importante avec la concentration en acide. Lors de la détermination de formation de composés alcalins par calorimétrie de réaction (dissolution dans l'acide fluorhydrique), il est indispensable de tenir compte de la variation de l'enthalpie de dissolution du fluorure alcalin avec la concentration du milieu.

Les résultats obtenus ne nous permettent pas encore de tirer de conclusion définitive quant au comportement des systèmes  $\text{MF}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ , des mesures d'enthalpie de dilution étant nécessaires. Toutefois l'allure des courbes suggère la présence de deux phénomènes compétitifs, en particulier pour les systèmes  $\text{NaF}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{KF}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.D. JOLY Thèse Lyon (1974) N° 263
- 2 J. THOUREY Thèse Lyon (1977) N° I.D.E. 77005
- 3 S. SÜNNER et I. WADSÖ Acta. Chem. Scand. 13 (1969) 97
- 4 P. GERMAIN, J. THOUREY, G. PERACHON J. of Fluor. Chem. 11 (1978) 555-562
- 5 F.D. ROSSINI, D.D. WAGMAN, W.H. EVANS, S. LEVINE et I. JOFFE Selected values of Chemical Thermodynamics Properties N.B.S. circular 500 (1952)
- 6 L.G. HEPLER, W.L. JOLLY, N.M. LATIMER J. am. Chem. Soc. 75 (1953) 2809-2810