

Received: March 11, 1980

ENTHALPIES DE FORMATION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE DANS LES SOLUTIONS
TERNAIRES HF/HX/H₂O (HX = HCl ou H₂SO₄)
II - ENTHALPIES DE DILUTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE DANS LES SOLUTIONS
TERNAIRES HF/HCl/H₂O A CONCENTRATION CONSTANTE EN HF

J. THOUREY, B. LIPS et G. PERACHON

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 Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE CEDEX
(France)

SUMMARY

The enthalpies of formation of HF in the ternary solutions HF/HCl/H₂O have been determined by measurement of the heats of dilution of HCl in the ternary solutions at a constant concentration of HF.

RESUME

Afin de déterminer les enthalpies de formation de l'acide fluorhydrique dans les solutions ternaires HF/HCl/H₂O, nous avons mesuré les chaleurs de dilution de l'acide chlorhydrique dans ces solutions, la concentration en HF restant constante.

INTRODUCTION

Comme nous l'avons montré, l'enthalpie de formation de HF dans les solutions ternaires HF/HCl/H₂O n'est pas directement accessible par une seule série de mesures. Il est en effet nécessaire d'utiliser trois méthodes pour couvrir tout le domaine de concentrations en HF et HCl.

Ces trois méthodes sont :

- la mesure des enthalpies de dilution de HCl dans la solution HF/HCl/H₂O, le titre de HF restant constant,
- la mesure des enthalpies de dilution de HF, le titre en HF restant constant,
- la mesure de l'enthalpie de mélange d'une solution de titre connu en HCl et d'une solution de titre connu en HF.

Ce travail concerne les résultats obtenus par la première méthode.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Enthalpies de dilution de HF et HCl

Nous avons tout d'abord mesuré les enthalpies de dilution des acides fluorhydrique et chlorhydrique dans l'eau. Compte-tenu de l'appareillage, il n'est pas possible d'étudier tout le domaine de concentrations en partant d'une même solution initiale concentrée.

Pour l'acide fluorhydrique, nous sommes partis de quatre solutions de concentrations respectives 20,2; 14,4; 2,88 et 0,281 M

Pour l'acide chlorhydrique, nous avons utilisé deux solutions de concentrations 4 et 0,4 M.

Les valeurs obtenues sont données dans les tableaux 1 et 2 et la variation d'enthalpie de dilution est représentée par les courbes 1 et 2. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux donnés par la littérature [1].

Enthalpies de dilution de HCl dans HF/HCl/H₂O

Les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableaux 3 à 6. Ces enthalpies ont été mesurées pour des solutions de concentrations en HF de 5,76, 1,15, 0,247, 0,100 M. Les variations de l'enthalpie de dilution en fonction de la concentration en HCl sont représentées pour chacune des concentrations en HF par les figures 3 à 6.

TABLEAU 1

Enthalpie de dilution de l'acide fluorhydrique dans l'eau en cal/mol

$[\text{HF}]_i$ mol/1	$[\text{HF}]_j$ mol/1	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i \rightarrow [\text{HF}]_f$	$[\text{HF}]_i$ mol/1	$[\text{HF}]_f$ mol/1	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HF}]_i \rightarrow [\text{HF}]_f$
20,2	10,71	-336	2,88	1,54	-14,5
20,2	7,41	-412	2,88	1,05	-19,5
20,2	3,80	-442	2,88	0,543	-36
20,2	2,04	-477	2,88	0,291	-75,5
20,2	1,07	-476	2,88	0,153	-120,5
20,2	0,44	-519,5	2,88	0,063	-263
14,4	7,70	-130,5	0,281	0,103	-96
14,4	5,26	-159	0,281	0,0628	-164
14,4	2,70	-176	0,281	0,0353	-302
14,4	1,45	-195	0,281	0,0152	-560
14,4	0,763	-200	0,281	0,0632	-908
14,4	0,315	-235			

TABLEAU 2

Enthalpie de dilution de l'acide chlorhydrique dans l'eau en cal/mol

$[\text{HCl}]_i$ mol/1	$[\text{HCl}]_f$ mol/1	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HCl}]_i \rightarrow [\text{HCl}]_f$	$[\text{HCl}]_i$ mol/1	$[\text{HCl}]_f$ mol/1	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HCl}] \rightarrow [\text{HCl}]_f$
4	2,14	-421	0,4	0,214	-66
4	1,46	-572	0,4	0,146	-88,5
4	0,75	-683	0,4	0,075	-125
4	0,40	-780	0,4	0,040	-172,5
4	0,21	-861	0,4	0,021	-200
4	0,088	-912	0,4	0,0088	-268

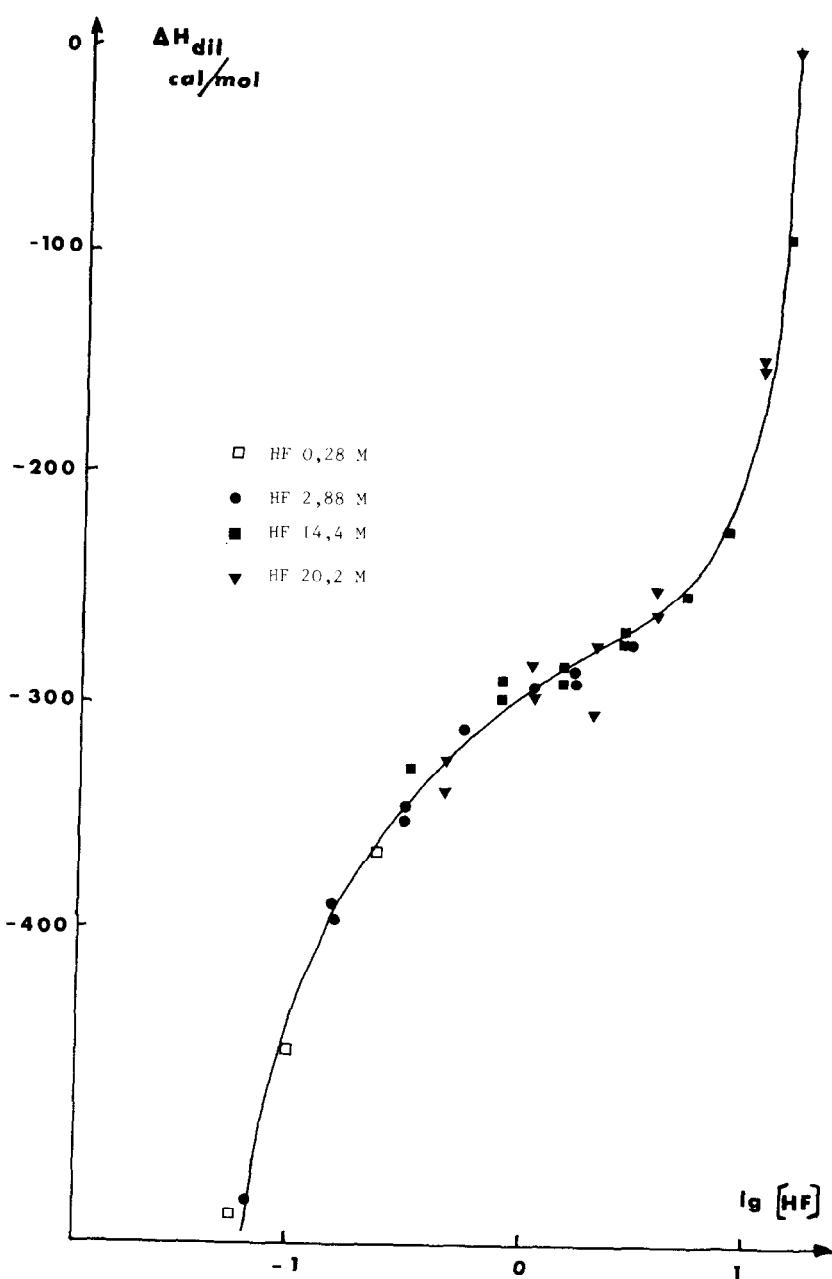


Fig. 1. enthalpie de dilution de HF

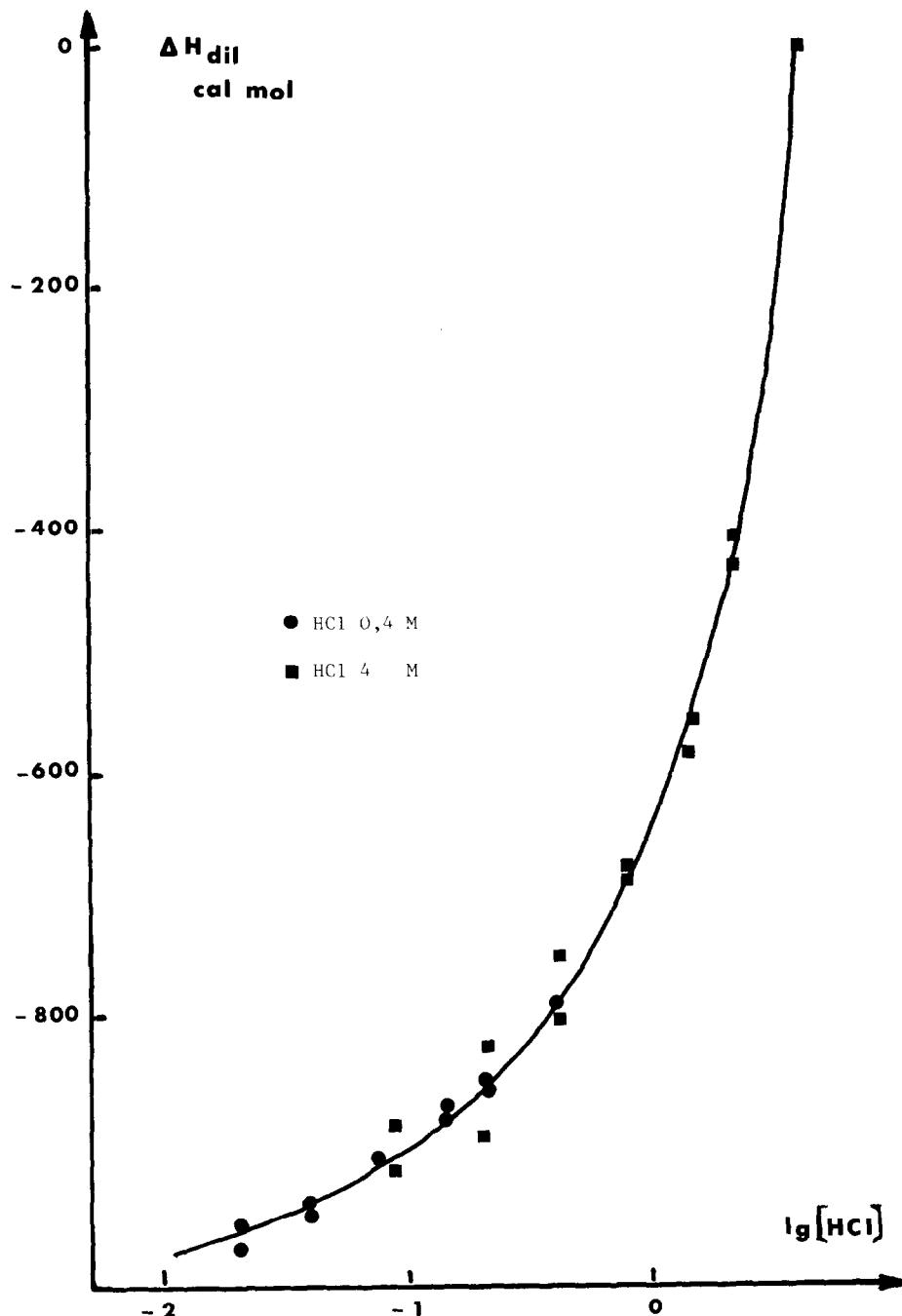


Fig. 2. enthalpie de dilution de HCl

TABLEAU 3

Enthalpie de dilution de l'acide chlorhydrique dans l'acide fluorhydrique 5,76 M en cal/mol

$[\text{HCl}]_i$ mol/1	$[\text{HCl}]_f$ mol/1	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HCl}]_i \rightarrow [\text{HCl}]_f$	$[\text{HCl}]_i$ mol/1	$[\text{HCl}]_f$ mol/1	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HCl}]_i \rightarrow [\text{HCl}]_f$
4	2,64	-378	0,4	0,264	26,5
4	1,97	-526	0,4	0,197	44
4	1,12	-646	0,4	0,112	67,5
4	0,634	-703	0,4	0,064	86,5
4	0,345	-652	0,4	0,035	94
4	0,146	-540	0,4	0,015	126
1	0,661	- 5			
1	0,493	5			
1	0,279	36			
1	0,159	64,5			
1	0,086	77			
1	0,036	96			

TABLEAU 4

Enthalpie de dilution de l'acide chlorhydrique dans l'acide fluorhydrique 1,15 M en cal/mol

$[\text{HCl}]_i$ mol/1	$[\text{HCl}]_f$ mol/1	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HCl}]_i \rightarrow [\text{HCl}]_f$	$[\text{HCl}]_i$ mol/1	$[\text{HCl}]_f$ mol/1	$\Delta H_{\text{dil}} [\text{HCl}]_i \rightarrow [\text{HCl}]_f$
4	2,64	-325	0,4	0,264	60
4	1,97	-473	0,4	0,197	119
4	1,12	-597	0,4	0,112	233
4	0,63	-640	0,4	0,064	350
4	0,35	-590	0,4	0,035	450
4	0,15	-428	0,4	0,015	525
1	0,66	- 18	0,08	0,053	93
1	0,49	- 4	0,08	0,039	137
1	0,28	66	0,08	0,022	175
1	0,16	179	0,08	0,013	240
1	0,086	311	0,08	0,0069	278
1	0,036	443	0,08	0,0029	264

TABLEAU 5

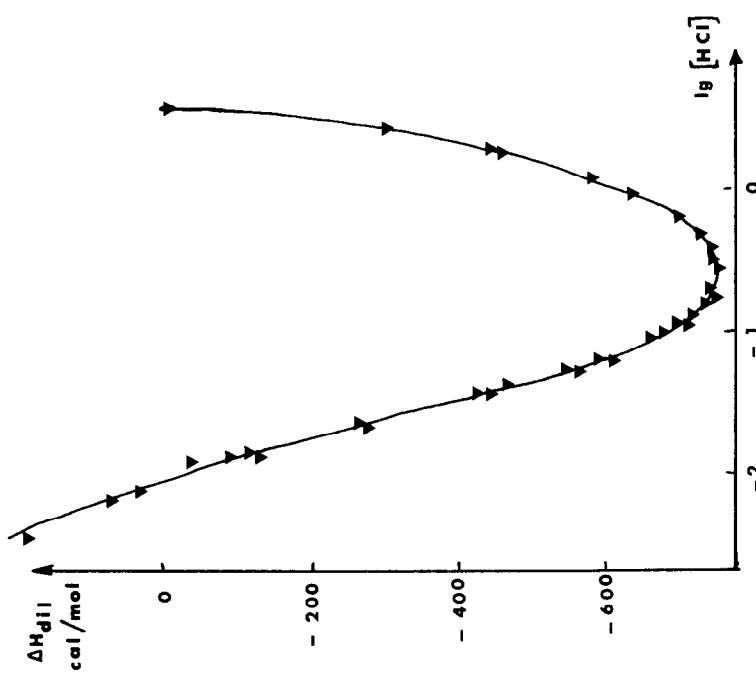
Enthalpie de dilution de l'acide chlorhydrique dans l'acide fluorhydrique 0,247 M en cal/mol

$[HCl]_i$ mol/1	$[HCl]_f$ mol/1	$\Delta H_{dil} [HCl]_i \rightarrow [HCl]_f$	$[HCl]_i$ mol/1	$[HCl]_f$ mol/1	$\Delta H_{dil} [HCl]_i \rightarrow [HCl]_f$
4	2,64	-310	0,4	0,26	- 11
4	1,97	-452	0,4	0,20	- 33
4	1,12	-580	0,4	0,11	-121
4	0,64	-653	0,4	0,064	-261
4	0,34	-759	0,4	0,015	-472
4	0,15	-703	0,4	0,015	-787
1	0,279	- 57	0,08	0,053	-117
1	0,493	- 78	0,08	0,039	-203
1	0,661	- 72	0,08	0,022	-350
1	0,159	50	0,08	0,13	-470
1	0,086	72	0,08	0,0070	-518
1	0,036	366	0,08	0,0029	-564

TABLEAU 6

Enthalpie de dilution de l'acide chlorhydrique dans l'acide fluorhydrique 0,1 M en cal/mol

$[HCl]_i$ mol/1	$[HCl]_f$ mol/1	$\Delta H_{dil} [HCl]_i \rightarrow [HCl]_f$	$[HCl]_i$ mol/1	$[HCl]_f$ mol/1	$\Delta H_{dil} [HCl]_i \rightarrow [HCl]_f$
4	2,64	-395	0,4	0,26	- 64
4	1,97	-447	0,4	0,20	2
4	1,12	-587	0,4	0,11	55
4	0,64	-706	0,4	0,064	155
4	0,34	-759	0,4	0,035	325
4	0,15	-845	0,4	0,015	672
1	0,28	- 66	0,08	0,053	101
1	0,49	- 94	0,08	0,039	198
1	0,66	-114	0,08	0,022	396
1	0,16	-116	0,08	0,013	567
1	0,086	- 40	0,08	0,0069	737
1	0,036	-196	0,08	0,0029	804



Enthalpies de dilution de HCl dans HF

Fig. 3. HF 0,1 M

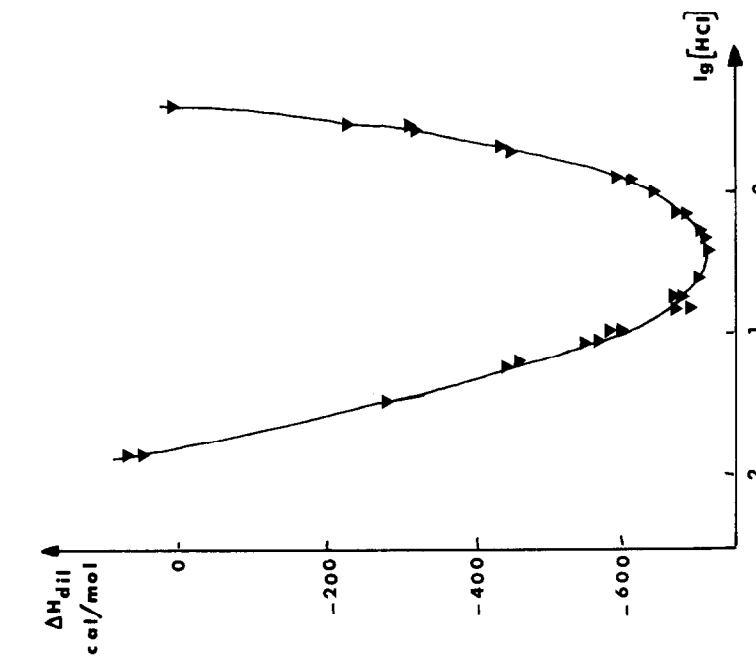
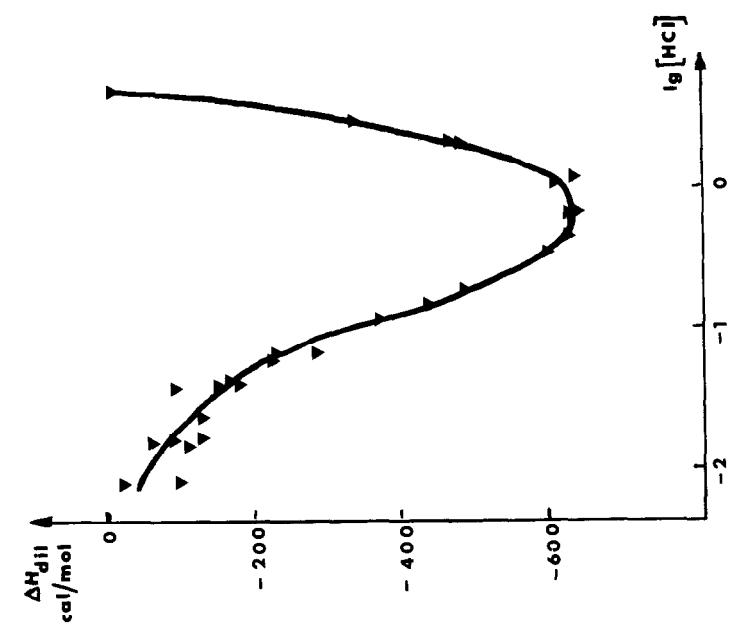


Fig. 4. HF 0,25 M



Enthalpies de dilution de HCl dans HF

Fig. 5. HF 1,15 M

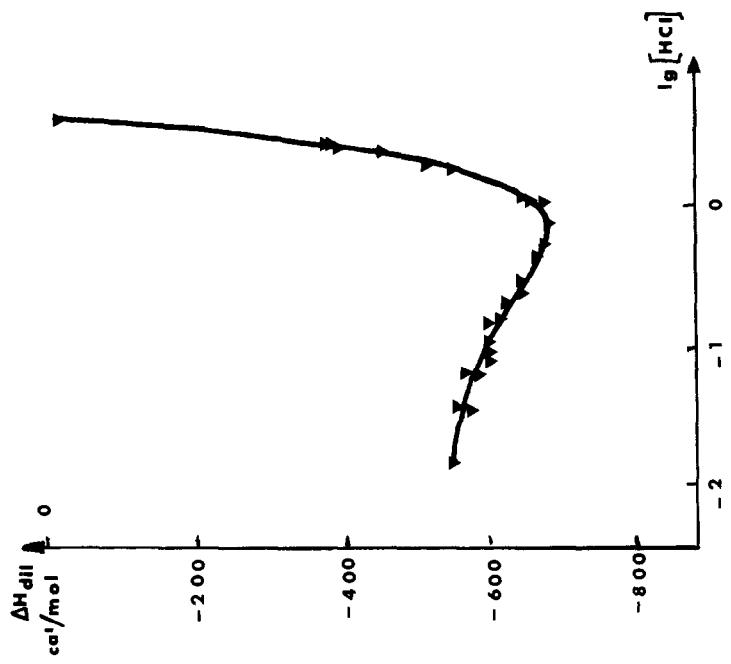


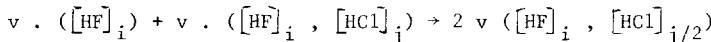
Fig. 6. HF 5,76 M

Discussion des résultats

Considérons la dilution d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration initiale j à une concentration finale $j/2$, la concentration en acide fluorhydrique étant maintenue constante.

Cette dilution s'effectue par mélange à volume égal de deux solutions :

- une solution ternaire A de concentration j en acide chlorhydrique et de concentration i en acide fluorhydrique
- une solution binaire B de concentration i en acide fluorhydrique.



Pour évaluer l'enthalpie de dilution ramenée à une mole d'acide chlorhydrique, nous pouvons faire le bilan des différentes réactions ayant lieu lors du mélange.

(a) Dilution de l'acide chlorhydrique

Nous supposons que l'effet thermique de dilution de l'acide chlorhydrique est peu différent de celui obtenu dans l'eau pure quand la concentration passe de $[\text{HCl}]_j$ à $[\text{HCl}]_{j/2}$

Cette enthalpie est connue, la réaction est exothermique.

(b) Dissociation de l'acide fluorhydrique

Considérons les équilibres dans une solution d'acide fluorhydrique



les constantes correspondant à ces équilibres ont été mesurées par de nombreux auteurs [2 à 8] nous prendrons les valeurs les plus récentes [9-10]

$$K_1 = 1350 \quad (3)$$

$$K_2 = 2,7 \quad (4)$$

Lors du mélange, un nombre de moles d'acide fluorhydrique $v \cdot [\text{HF}]_i$ initialement dans la solution ternaire A de concentration $[\text{HCl}]_j$ en acide chlorhydrique se retrouvent dans une solution C de concentration $[\text{HCl}]_{j/2}$ la solution C contient moins d'ions H_3O^+ que la solution A. La réaction (1) va être déplacée vers la gauche.

Ces réactions de dissociation sont exothermiques. En tenant compte des constantes de dissociation et des enthalpies de réactions (1) et (2),

nous pouvons calculer les concentrations en ions F^- et HF_2^- dans les solutions A et C et donc la chaleur dégagée ramenée à une mole d'acide chlorhydrique, lors du mélange.

(c) Recombinaison de l'acide fluorhydrique

Un nombre de moles d'acide fluorhydrique v . $[HF]_i$ initialement dans la solution aqueuse B se retrouvent dans la solution C.

La solution C contient davantage d'ions H_3O^+ que la solution B. Les équilibres ⁽¹⁾ et ⁽²⁾ vont donc être déplacés vers la gauche.

Comme précédemment il est possible de calculer les concentrations en ions F^- et HF_2^- et donc la chaleur mise en jeu par ces réactions.

Ces réactions de recombinaison sont endothermiques.

Elles deviennent prépondérantes lorsque la concentration en acide chlorhydrique devient faible.

(d) Calcul des concentrations en ions F^- et HF_2^- dans les solutions

Soit c la concentration en acide fluorhydrique. L'acide fluorhydrique est très faiblement dissocié dans un milieu acide.

Nous pouvons donc faire l'approximation :

$$[HF] \approx c$$

$$\text{et donc } [HF_2^-] = c \cdot K_2 \cdot [F^-] \quad (5)$$

L'égalité des charges nous permet d'écrire :

$$[H^+] = [Cl^-] + [F^-] + [HF_2^-]$$

$$[H^+] = [Cl^-] + [F^-] (1 + c \cdot K_2)$$

En remplaçant dans l'équation ⁽³⁾ :

$$K_1 = \frac{c}{([Cl^-] + [F^-] (1 + c \cdot K_2)) [F^-]}$$

$$K_1 = (1 + c \cdot K_2) [F^-]^2 + K_1 [Cl^-] [F^-] - c = 0 \quad (6)$$

L'équation ⁽⁶⁾ admet une seule racine positive donnée par l'expression :

$$[F^-] = \frac{- K_1 [Cl^-] + \sqrt{(K_1 [Cl^-]^2 + 4 K_1 c (1 + c K_2))}}{2 K_1 (1 + c K_2)} \quad (7)$$

Les équations ⁽⁵⁾ et ⁽⁷⁾ nous permettent de calculer les concentrations des différents ions dans les solutions A, B et C.

Dans ce calcul, nous ne tenons pas compte des coefficients d'activité des différents espèces ioniques et par conséquent, les concentrations ainsi déterminées ne sont pas exactes. Toutefois, ce calcul très approché, permet d'estimer les enthalpies de dilution de HCl dans ces solutions dans le seul but de les comparer aux valeurs expérimentales.

Grâce à ces valeurs, nous pouvons calculer la contribution de la dissociation et de la recombinaison de HF à l'enthalpie de dilution mesurée.

Pour les réactions ⁽¹⁾ et ⁽²⁾ les valeurs des enthalpies sont respectivement [9] [10].

$$\Delta H_1 = -3200 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_2 = -1640 \text{ cal/mol}$$

Le tableau 7 donne les enthalpies de dilution de HCl dans les solutions ternaires calculées à l'aide des relations ci-dessus ainsi que ces enthalpies déduites des courbes expérimentales.

Nous pouvons constater que les valeurs des enthalpies de dilution calculées sont en accord, aux incertitudes de mesures près, avec nos résultats expérimentaux.

La forme des courbes de dilution de l'acide chlorhydrique dans HF, s'explique donc, en considérant uniquement les réactions de dissociation et d'association dans ces solutions ternaires.

Les variations des enthalpies de dilution peuvent donc être expliquées par les réactions d'association et de dissociation au sein de la solution, les variations d'énergie d'interaction ionique sont donc faibles si elles existent.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 V.B. PARKER, D.D. WAGMANN et W.H. EVANS
Nat. Bur. Stand (45) Tech. Note 270-3
- 2 ANTHONY et HUBLESTON J. Chem. Soc. (1925) 127, 1122
- 3 AUMERAY Compt. rend. (1927) 184, 1650
- 4 C.W. DAVIES et L.J. HUBLESTON J. Chem. Soc. (1925) 127, 1122
- 5 H. PICK, Nernst Festchrift (1912) 360
- 6 W.A. ROTH Ann. 542 (1939) 35-43
- 7 H.H. BROENE et T. DE VRIES J. Am. Chem. Soc. (1947) 69, 1644-1646
- 8 C.B. WOOSTER J. Am. Chem. Soc. (1938) 60, 1609-1613
- 9 M. SALOMON et B.K. STEVENSON J. Chem. Eng. Data (1974) 19 (1) 42-44
- 10 V.P. VASIL'EV et E.V. KOZLOVSKII Zh. Neorg. Khim. (1974) 18 (11) 2902-2906

TABLEAU 7

Enthalpies de dilution de HCl $\Delta H_{\text{dil}} [\text{HCl}]_j \rightarrow [\text{HCl}]_{j/2}$ à différentes concentrations en HF en cal/mol

[HF]	[HCl] _j	ΔH_{dil}	
		calculée	mesurée
0,1	0,02	243	200
	0,1	170	180
	0,2	70	60
	1	- 93	- 100
0,25	0,02	134	
	0,1	210	200
	0,2	125	100
	1	- 78	- 80
1,15	0,02	62	40
	0,1	133	160
	0,2	150	160
	1	- 22	- 20
5,76	0,02	6	0
	0,1	- 12	- 20
	0,2	- 22	- 30
	1	- 57	