

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

3.1

CHALEURS DE FORMATION
DES FLUORURES DE CHLORE

par

*Paul BARBERI, Jacques CATON, Jacques GUILLIN
Olivier HARTMANSHENN*

DIRECTION DES MATERIAUX
ET DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Rapport CEA - R - 3761

1969

Da

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

CEA-R-3761 - BARBERI Paul, CATON Jacques,
GUILLIN Jacques, HARTMANSHENN Olivier

CHALEURS DE FORMATION DES FLUORURES DE CHLORE

Sommaire. - Les enthalpies de formation des fluorures de chlore ClF , ClF_3 et ClF_5 ont été déterminées par calorimétrie de combustion dans l'hydrogène. Elles sont respectivement de 13,9, 37,2 et 57,2 Kcal.mole. Deux bombes calorimétriques de principes différents (bombe à étincelle haute-fréquence et bombe à double compartiment) ont été mises au point à cette occasion.

1969

40 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R-3761 - BARBERI Paul, CATON Jacques,
GUILLIN Jacques, HARTMANSHENN Olivier

HEATS OF FORMATION OF CHLORINE FLUORIDES

Summary. - The enthalpies of formation of the chlorine fluorides ClF , ClF_3 and ClF_5 have been determined by combustion calorimetry in hydrogen. They have the respective values, 13.9, 37.2 and 57.2 Kcals.mole. Two bomb calorimeters with differing principles (high-frequency spark bomb and double compartment bomb) have been developed for this purpose.

1969

40 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7^e.

PLAN DE CLASSIFICATION

- | | |
|---|--|
| 1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS | 8. PHYSIQUE |
| 2. BIOLOGIE ET MEDECINE | 8. 1 Accélérateurs |
| 2. 1 Biologie générale | 8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements |
| 2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie | 8. 3 Physique des plasmas |
| 2. 3 Médecine du travail | 8. 4 Physique des états condensés de la matière |
| 2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie | 8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie |
| 2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine | 8. 6 Physique nucléaire |
| 3. CHIMIE | 8. 7 Electronique quantique, lasers |
| 3. 1 Chimie générale | 9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES |
| 3. 2 Chimie analytique | 10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS |
| 3. 3 Procédés de séparation | 10. 1 Protection sanitaire |
| 3. 4 Radiochimie | 10. 2 Contrôle des rayonnements |
| 4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE | 10. 3 Traitement des effluents |
| 5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE | 11. SEPARATION DES ISOTOPES |
| 6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX | 12. TECHNIQUES |
| 6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux | 12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide |
| 6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux | 12. 2 Techniques des températures extrêmes |
| 6. 3 Corrosion | 12. 3 Mécanique et outillage |
| 7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS | 13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE |
| 7. 1 Neutronique et physique des réacteurs | 13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines |
| 7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité | 13. 2 Divers (documentation, administration, législation, etc...) |
| 7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs | 14. ETUDES ECONOMIQUES ET PROGRAMMES |

- Rapport CEA-R-3761 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Direction des Matériaux et des Combustibles Nucléaires
Département de Physico-Chimie
Services d'Etudes sur la Séparation des Isotopes de l'Uranium
Service d'Etude des Barrières et de l'Hexafluorure d'Uranium
Section de l'Hexafluorure d'Uranium

CHALEURS DE FORMATION DES FLUORURES DE CHLORE

par

Paul BARBERI, Jacques CATON,
Jacques GUILLIN, Olivier HARTMANSHENN

- Mars 1969 -

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

Les enthalpies de formation des halogénures de chlore ClF , ClF_3 , ClF_5 ont été déterminées par combustion dans l'hydrogène par deux séries d'essais indépendants réalisés suivant des modes opératoires différents. On trouvera la bibliographie sur l'enthalpie de ClF en fin d'article [1 à 20] ainsi que celle de ClF_3 [21 à 27] et celle de ClF_5 [28 à 30].

Ce travail entamé en 1965-66 a été publié partiellement sous forme de notes à faible diffusion (31 à 33).

CHALEURS DE FORMATION DES FLUORURES DE CHLORE

PARTIE EXPERIMENTALE

APPAREILLAGE. -

Deux bombes calorimétriques ont été successivement essayées :

- une bombe à allumage haute-fréquence.
- une bombe à double compartiment.

BOMBE A ETINCELLE HF. -

1. La bombe (Fig. 1 et photo I).

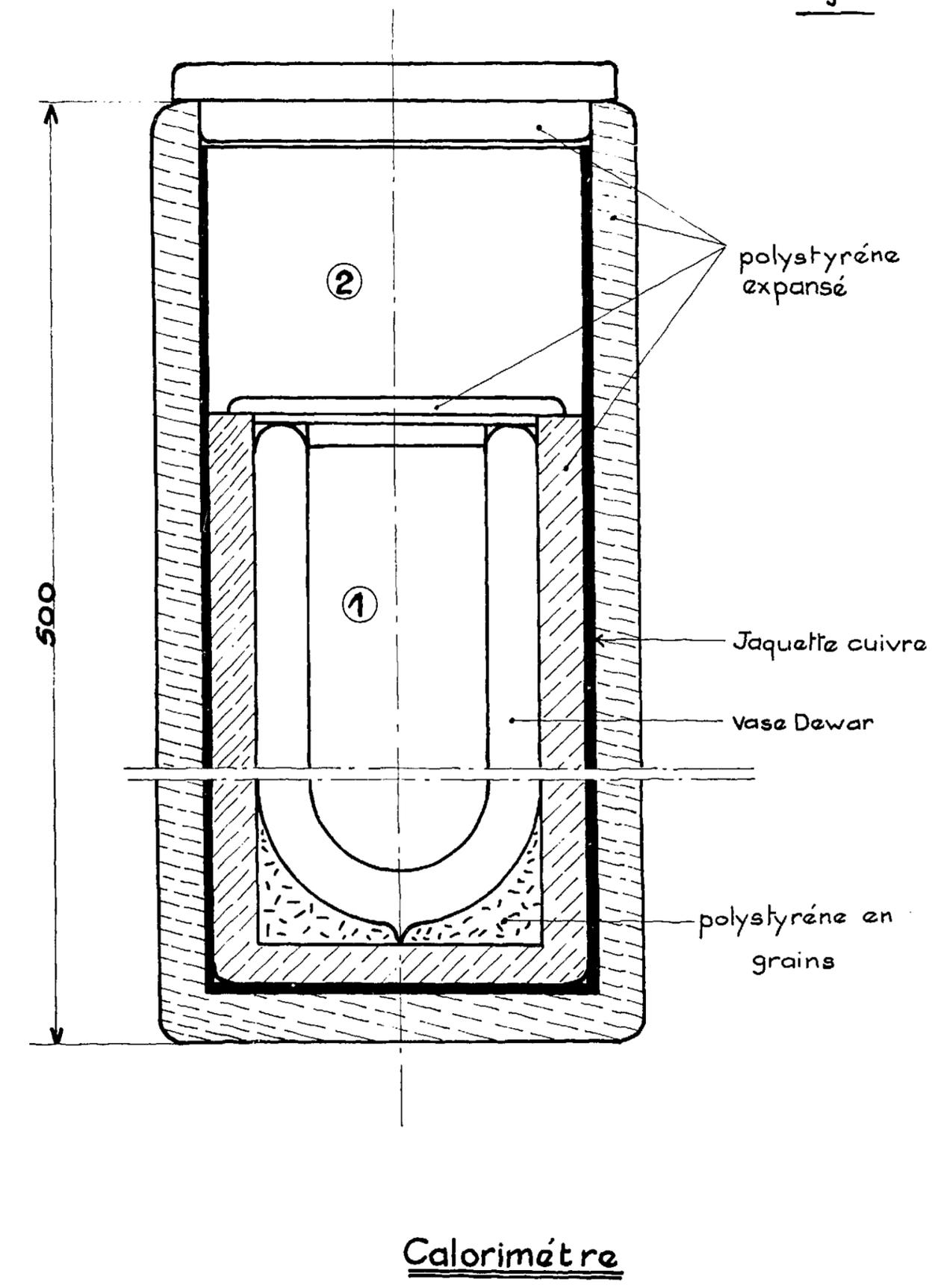
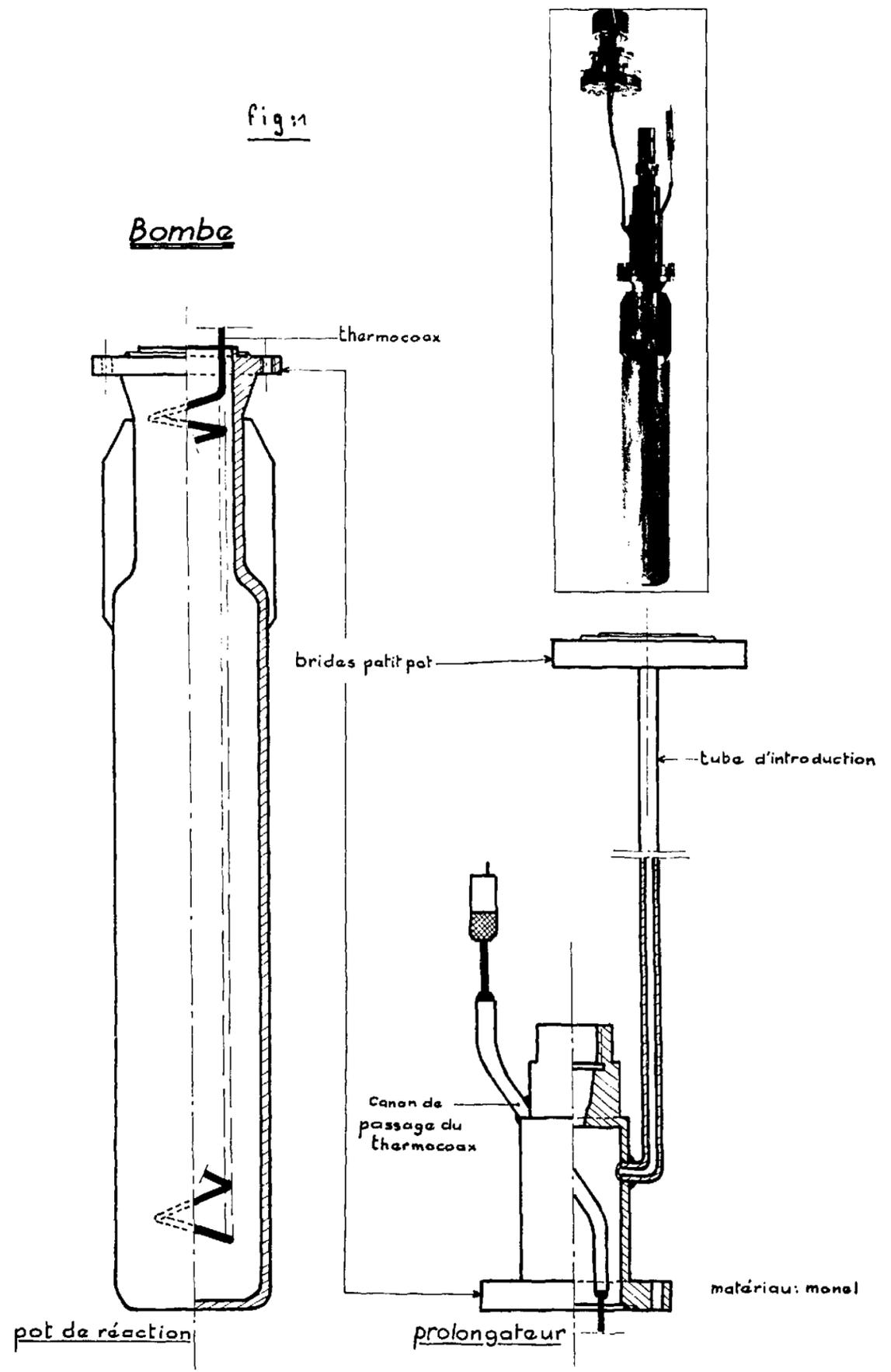
C'est une enceinte en monel sur laquelle est adapté un prolongateur comprenant :

- le tube d'introduction des réactifs avec vanne à clapet téflon et commande prolongée. Le téflon est chargé de poudre de nickel.
- une bougie d'allumage (étincelle HF basse énergie).
- la résistance d'étalonnage (THERMOCOAX) sous gaine de nickel protectrice.

Son poids (environ 750 g) permet la pesée des réactifs à l'aide d'une bonne balance de laboratoire [Mettler - portée 1 kg - sensibilité 10^{-4} g].

Volume interne : 140 cc \pm 1 cc.

Fig: 2



2. Les enceintes calorimétriques (fig. 2).

Elles sont constituées de deux cylindres coaxiaux en polystyrène expansé séparés par une jacquette de cuivre.

L'enceinte [1], qui renferme la partie active, reçoit :

- la pompe
 - le capteur de température
 - le dispositif d'agitation
 - une épingle en cuivre pour régler la température de base.
- Le tout est noyé dans de l'eau (environ 1 litre).

L'enceinte [2] contient :

- la sortie du tube d'introduction munie de sa vanne, reliée à l'extérieur par son prolongateur de commande et au circuit de pompage par un tube de cuivre.

- la tige d'agitation.
- les conducteurs de la thermosonde et de la résistance d'étalonnage.

- les tuyaux de polyvinyle d'alimentation de l'épingle.
Tous ces éléments sont protégés par du coton.

3. Les accessoires.

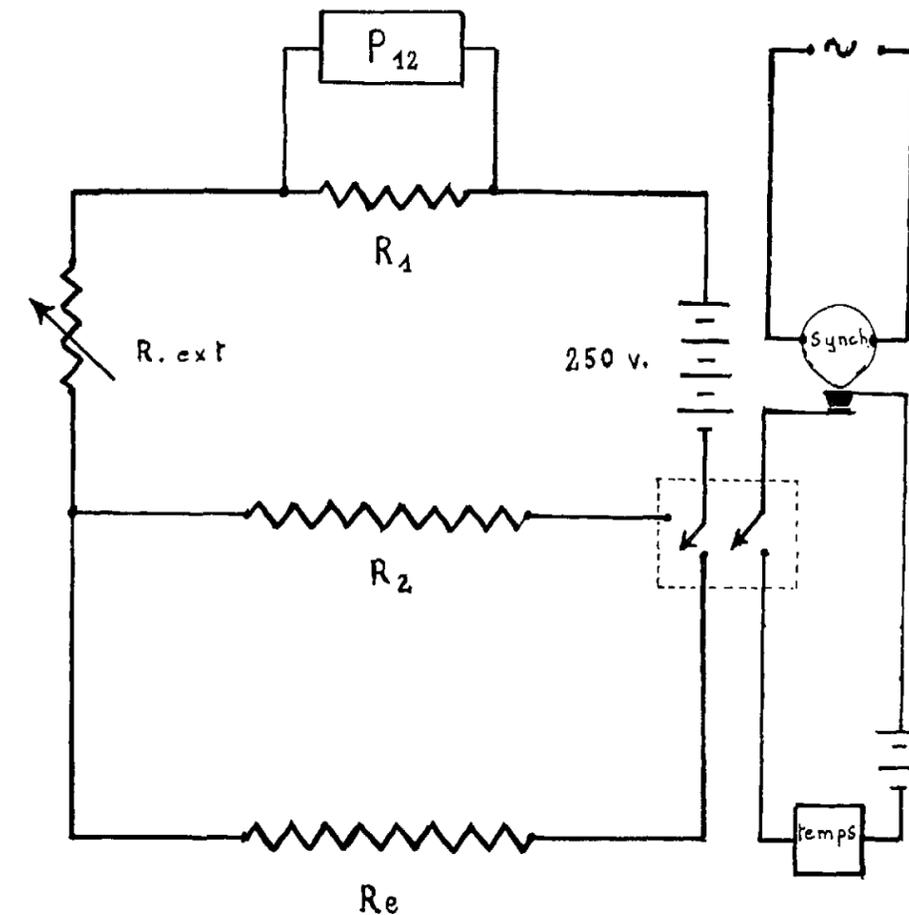
a) L'étalonnage.

On utilise un montage potentiométrique avec pont de précision P_{12} AOIP (fig. 3).

Compte tenu de manipulations préparatoires destinées à éprouver le comportement du calorimètre les éléments de montage retenus sont

calculés pour faire des étalonnages de 3 à 5 minutes de façon à se rapprocher des expériences mesurées. Nous avons :

Etalonnage Electrique



graph. n° 3

R_e : résistance d'étalonnage - "thermocoax" spiralé dans la bombe et fixé au prolongateur.

Valeurs : le 3/6/66 204,446 Ω (Re); après modification,
le 6/9/66 199,693 Ω (Ré)

R_2 : sert au pré-réglage du pont - constituée par 2 potentiomètres RCV₂₅ de 500 Ω montés en parallèle.

Valeur : 203 Ω

R_{ext} : résistance variable servant à modifier l'intensité dans le circuit - constituée par 3 potentiomètres RCV₅₀ montés en série.

Valeur : 550 Ω

R_1 : résistance aux bornes de laquelle on mesure une chute de tension avec le pont P₁₂ - fil de manganin de 6 Ω /m.

Valeurs : $(4,471 \pm 3 \cdot 10^{-4}) \Omega$ à froid
 $(4,4716 \pm 3 \cdot 10^{-4}) \Omega$ en fonctionnement.

U : alimentation continue stabilisée pouvant fournir 400 mA sous 250 V.

b) Repérage de la température.

Se fait avec une sonde de platine (100 Ω à 0°C) dont on mesure la résistance à l'aide d'un pont de Wheatstone de précision B₂₀ AOIP.

La source de tension est une pile MECI de 1,5 V (on respecte ainsi l'intensité maximum admissible dans la sonde - 1,36 mA pour 5 mA admissibles).

c) agitation.

L'agitateur est fait d'une bande de feuillard de laiton spiralée et soudée sur une tige métallique mince sur toute la hauteur de l'enceinte (1).

Il est entraîné de l'extérieur par un moteur "birotax" à 150 t/mn env.

d) Circuit de pompage.

C'est un circuit constitué d'éléments classiques en monel et cuivre permettant : d'une part l'analyse des mélanges gazeux par microsublimation sans les mettre en contact avec des parties remises à l'air après passivation, d'autre part l'introduction d'hydrogène sous forte pression (6 kg absolus).

Description d'une manipulation type.

Nous présentons ici les différentes opérations constituant une manipulation, dans leur ordre chronologique :

1. Dégazage soigné de la bombe (avec un chauffage par cordon extérieur à 200°C).
2. Pesée de la bombe vide soigneusement dépoussiérée et sans ses accessoires (prolongateur de vanne, fil de bougie).
3. Remplissage en réactif sur une rampe d'introduction annexe et contrôle du réactif par microsublimation.
4. Pesée de la bombe remplie (balance Mettler portée 1 kg, résolution 10⁻⁴g).
5. Montage de la bombe dans le calorimètre, mise en place des accessoires et fermeture des enceintes.
6. Stabilisation en température [durée : 17 h].
7. 1er étalonnage électrique.
8. Remplissage de la rampe en hydrogène sous pression.
9. Introduction de l'hydrogène dans la bombe par ouverture de la vanne et allumage éventuel par étincelle HF si l'explosion n'est pas spontanée.
10. 2ème étalonnage électrique.
11. Démontage du calorimètre.
12. Purge de l'hydrogène, les produits de la réaction étant piégés à - 195°C.
13. Analyse des produits en microsublimation.
14. Purge des produits et mise en dégazage de la bombe..

Remarques.

Passivation des enceintes.

Toutes les enceintes (canalisations, bombe), après montage, ont été soigneusement passivées par ClF_3 jusqu'à obtention d'analyses de microsublimation ne laissant apparaître que ClF_3 pur.

Les volumes obligatoirement remis à l'air entre chaque manipulation ne sont jamais en présence des produits fluorés mais seulement d'hydrogène et après un pompage prolongé.

Comportement du calorimètre.

Le calorimètre lui-même a donné toute satisfaction quant à la stabilité de l'enceinte en température (à l'ambiante) à condition de bien réguler la température de la pièce où il se trouve (Airwell à $25^\circ\text{C} \pm \frac{1}{2}^\circ\text{C}$) et de ne pas le soumettre à un agent thermique extérieur permanent (soleil, ventilateur...).

Les différents repérages de température ΔT ont été faits alors qu'il accusait une dérive thermique allant de 0 (indécelable) à $0,15^\circ\text{C}/\text{h}$, la dérive la plus courante étant de l'ordre de $0,05^\circ\text{C}/\text{h}$.

Son inertie est faible puisque dans tous les cas ΔT maximum est atteint au bout de 2 à 3 mm ; la nouvelle dérive stable apparaissant dans la 1/2 heure qui suit l'expérience ($\Delta T 1^\circ\text{C}$).

A noter toutefois que des dérives ont été notées en concordance avec de fortes variations du régime de rotation (moteur Prolabo) de l'agitateur.

BOMBE A DOUBLE COMPARTIMENT. -

Il était difficile d'utiliser la bombe précédente à une température plus élevée que $50-60^\circ$ à cause des déperditions de fluide thermostatique c'est pourquoi, lors de la mise au point d'un appareil devant fonctionner dans la gamme $20-150^\circ\text{C}$ il nous a paru avantageux de construire une bombe à deux compartiments utilisant une huile "Rhodorcil".

La bombe calorimétrique a été réalisée, d'après nos plans, en nickel et Monel (figure n° 4) par le groupe TCV - Service ESU.

Les deux volumes délimités par les vannes sont respectivement de 27 et 165 cm^3 . Les clapets de fermeture sont en Téflon chargé au nickel.

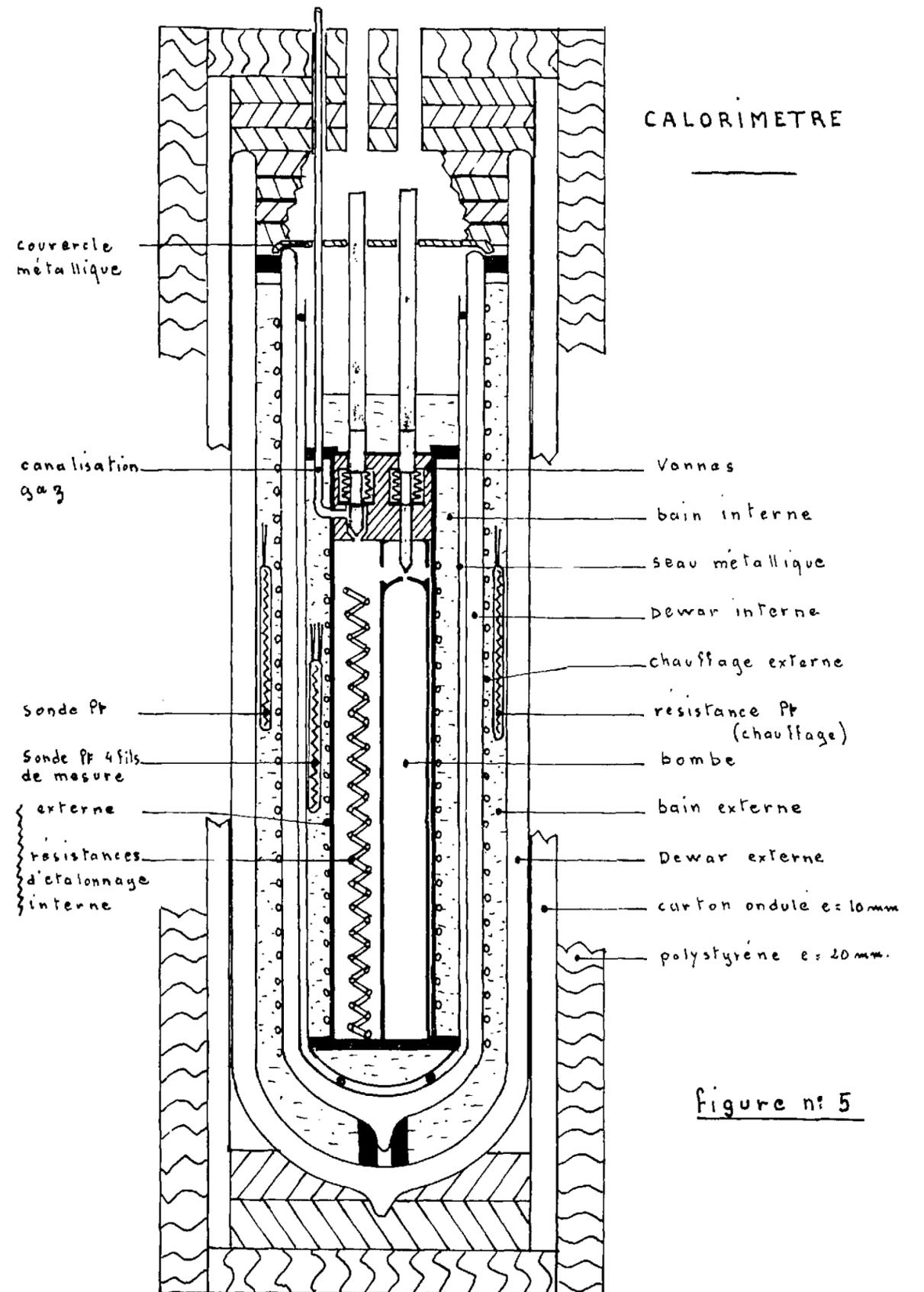
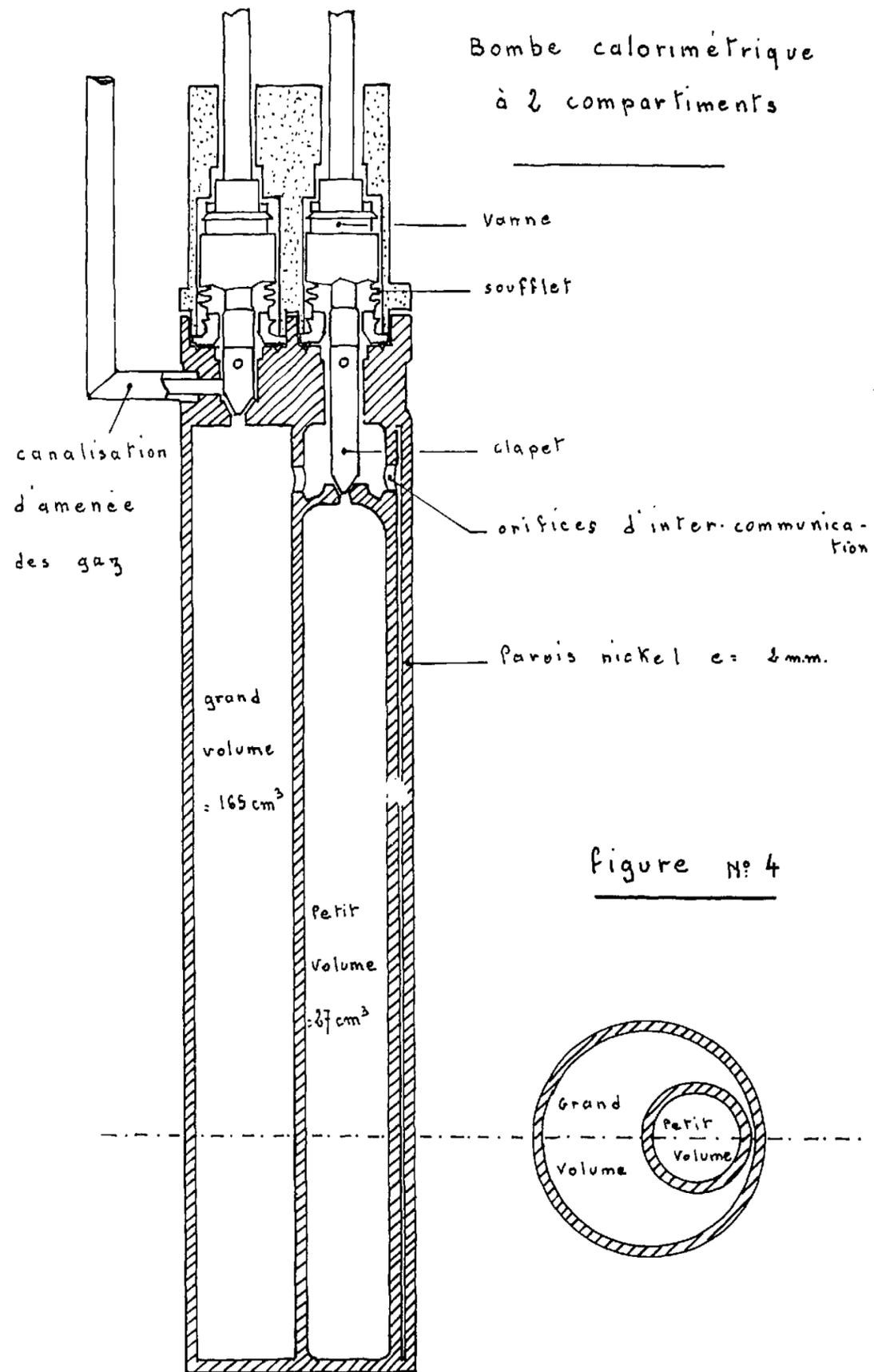
Le calorimètre.

L'ensemble calorimétrique est formé de deux Dewar concentriques, dont l'un, externe, rempli avec de l'huile siliconée "Rhodorcil" constitue la jaquette thermorégulée. Au centre, la bombe est plongée dans la même huile "Rhodorcil" contenue dans un seau métallique à paroi mince, le tout étant placé dans le Dewar central (Dessin n° 5). La température est mesurée par une résistance de platine à 4 fils, la résistance est mesurée par un pont de précision B.90 AOIP couplé à un galvanomètre enregistreur SEFRAM.

La sensibilité de cet ensemble initialement de $2 \cdot 10^{-2}^\circ\text{C}$ par mm de déviation (1ère série de mesures) fut portée à $5 \cdot 10^{-3}/\text{mm}$ ultérieurement afin d'accroître la précision (2ème série).

L'enceinte externe est thermorégulée par un système électronique à action différentielle, commandée par une sonde de platine à 2 fils plongeant dans le bain, une sonde de platine supplémentaire permet de connaître la température d'équilibre de cette enceinte.

La température de fonctionnement du calorimètre a été choisie égale à 130° pour les essais de combustion $\text{H}_2 - \text{ClF}_n$.



L'étalonnage.

Choix de la résistance d'étalonnage.

Nous avons deux possibilités pour placer la résistance d'étalonnage :

- à l'intérieur de la bombe,
- à l'extérieur, soit bobinée sur la bombe (notre cas), soit plongeant simplement dans le bain.

Bien que la plupart des auteurs emploie ce deuxième procédé, il nous a paru intéressant de comparer les résultats des deux méthodes. Dans ce but nous avons utilisé deux résistances identiques l'une bobinée directement sur la bombe à l'extérieur, l'autre introduite in situ dans le grand volume de la bombe. Ces deux résistances d'étalonnages ne sont donc séparées que par l'épaisseur des parois de la bombe (2 mm) mais leur géométrie est différente de ce fait.

Les étalonnages sont effectués en faisant varier le temps de chauffage, la puissance de chauffe et la sensibilité de l'enregistrement.

Théoriquement on doit toujours trouver un équivalent, valeur en eau *M* identique.

Pour certaines conditions opératoires voici à titre d'exemple les valeurs obtenues lors d'une série de mesures en utilisant ces 2 résistances d'étalonnage :

Position	Valeur en eau <i>M</i>	Précision expérimentale (= dispersion/valeur en eau)
Intérieur de la bombe.	538,4 (moyenne sur 10 mesures)	$\pm 1,6 \%$ (moyenne sur 10 mesures)
Extérieur de la bombe.	597 (moyenne sur 4 mesures)	$\pm 8,6 \%$ (moyenne sur 4 mesures)

On peut remarquer d'après les résultats de ce tableau que la précision expérimentale possible, de l'ordre de $\pm 2\%$ dans le cas de la résistance à l'intérieur, peut atteindre $\pm 10\%$ si l'on utilise la résistance externe. On retrouve d'ailleurs cette même précision avec des temps et des puissances de chauffe différentes. L'incertitude expérimentale $M_1 \pm E$ provient en grande partie* de l'interprétation de la courbe enregistrée (figure n° 6). En effet, pour déterminer $\Delta\theta$ correspondant à l'élévation de température du calorimètre il est indispensable de connaître les fuites pendant le chauffage ; or, à partir de l'étalonnage effectué par la résistance externe on s'aperçoit que la courbe des fuites après le chauffage est difficilement extrapolable pendant l'étalonnage lui-même (graph. 6a).

Ceci est dû au fait que l'on surchauffe le bain, lequel cède de la chaleur d'une part à la bombe même et d'autre part, pendant ce temps, une fraction de la chaleur est perdue par suite des fuites vers l'extérieur. Si l'on utilise la résistance interne, il y a d'abord chauffage de la bombe puis du bain. La déperdition de chaleur ne provient donc que des fuites vers l'extérieur et l'on obtient finalement une courbe enregistrée beaucoup plus sûre et plus exploitable (graph. 6.b) ce qui se traduit par une dispersion plus faible des résultats (tableau page). Pour le calcul des variations des fuites thermiques pendant la manipulation nous utilisons une variante de la méthode de DICKINSON qui consiste à prendre comme $\Delta\theta$ opératoire, l'intersection des fuites thermiques à un temps t_x tel que les aires, S_1 et S_2 , découpées par cette ligne avec la courbe elle-même et les fuites thermiques extrapolées, soient égales.

* Interviennent également : la précision sur les mesures électriques, le jeu mécanique du chariot porte-plume, l'épaisseur du tracé.

Bombe calorimétrique

influence de la place de la résistance
d'étalonnage

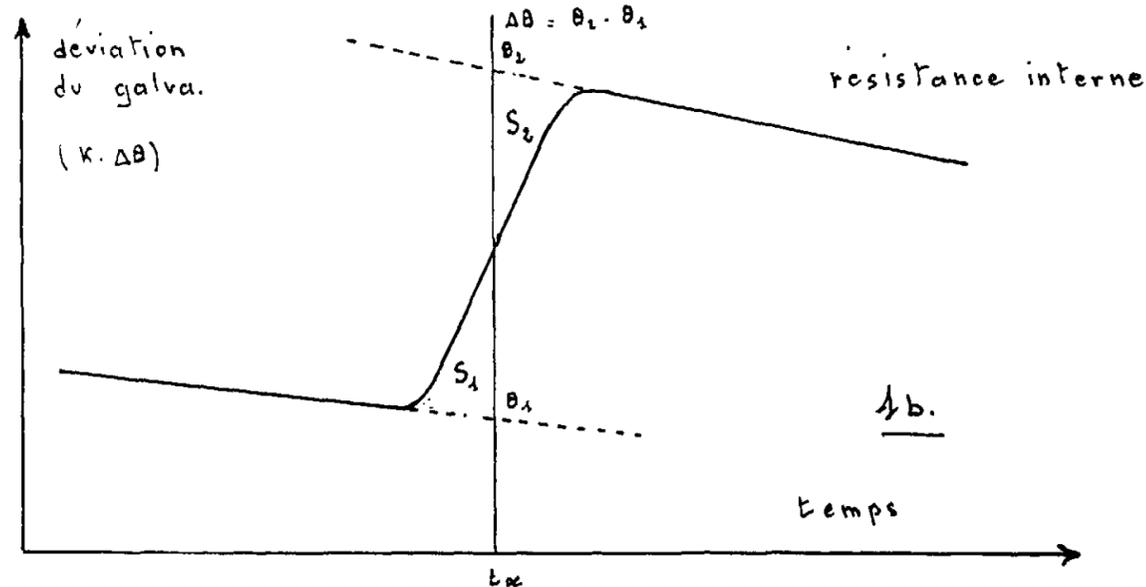
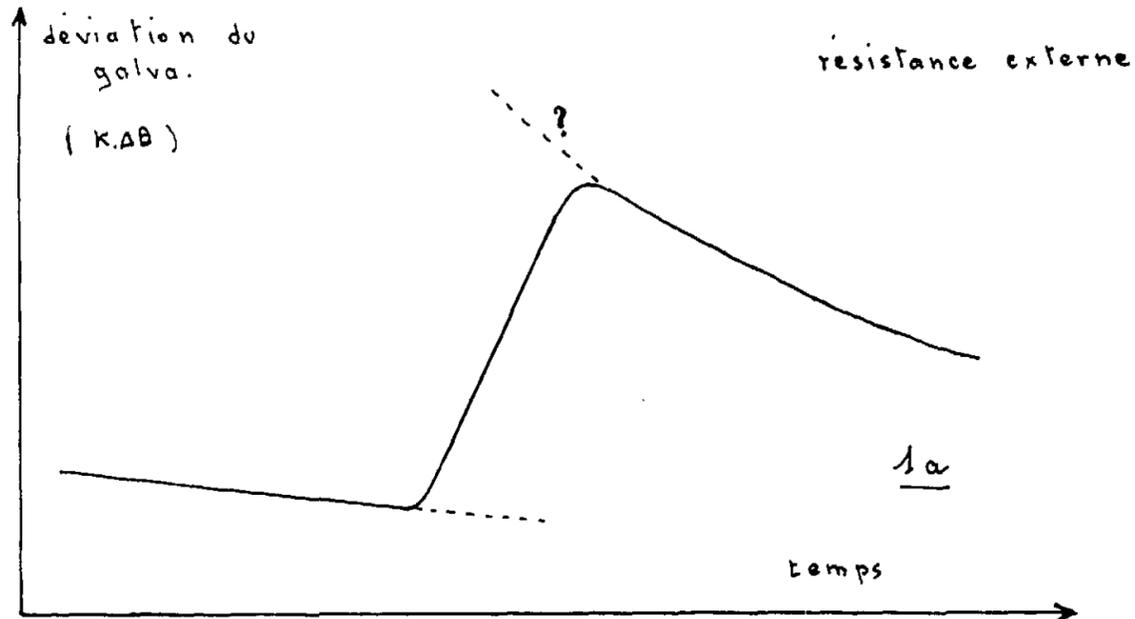


figure n° 6

Description d'une manipulation type.

Nous donnons dans l'ordre chronologique la description d'une manipulation standard.

1. Dégazage soigné de la bombe jusqu'à l'obtention d'un vide limite de $10^{-4} - 10^{-5}$ mm de mercure.
2. Pesée du réservoir magasin dans lequel se trouve la quantité de fluorure à brûler (pour la technique utilisée voir note CEA 68/7606).
3. Remontage du réservoir magasin et passivation par ClF_n (situé dans un réservoir annexe) puis dégazage de la partie des canalisations remise à l'air.
4. Introduction de ClF_n dans la totalité de l'appareil, mesure de sa pression. Fermeture du compartiment de la bombe réservé à ClF_n à la pression P.
5. Récupération de l'excédent dans le réservoir magasin pesable, pour définir la quantité laissée en bombe.
6. Redégazage.
7. Introduction de l'hydrogène dans l'appareil à la pression P'. Fermeture du compartiment de la bombe réservée à H_2 sous P'.
8. Observation du signe des fuites thermiques pendant 30 minutes.
9. Ouverture de la vanne d'intercommunication $\text{H}_2 - \text{ClF}_n$, provoquant leur réaction.
10. Mesure des effets thermiques produits, puis observation des fuites pendant 90 minutes.
11. Analyse des gaz brûlés. Purge de l'ensemble de l'appareil.

MATIERES UTILISEES. -

Le pentafluorure de chlore utilisée nous a été fourni d'abord par M. CHATELET et coll. et titrait environ 99 % avec ClF₃ et ClO₂F comme impuretés ; ensuite nous avons disposé de ClF₅ UGINE que nous redistillions et qui ne présentait pratiquement aucune impureté en spectrographie IR et microsublimation [34 - 35], ClF₃ était de provenance SUCP, et à l'état redistillé titrait mieux que 99 %, avec ClO₂F comme impureté. ClF, également de provenance SUCP et qui titrait 99 % avait comme impuretés principales fluor et chlore. L'hydrogène U fourni par l'Air liquide titrait mieux que 99,99 %.

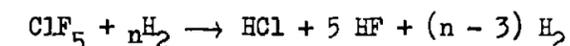
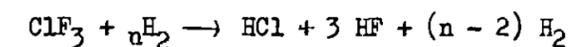
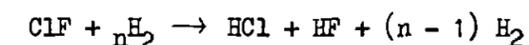
Pour le dépouillement des spectres d'absorption IR de ClF₅ nous avons utilisé le travail de BEGUN, FLETCHER et SMITH [36].

RESULTATS ET CALCULS. - ESSAIS EFFECTUES EN BOMBE A ALLUMAGE. -

Calcul des corrections.

1°) Polymérisation de HF.

La bombe à allumage haute-fréquence a été utilisée la première. Les réactions se déroulaient à 25°C et étaient théoriquement les suivantes :



Or, compte tenu du volume de la bombe et des quantités de HF formées, on s'est aperçu que celui-ci était fortement associé et que les effets thermiques en résultant n'étaient pas négligeables. Il était donc impératif de pouvoir évaluer avec une précision suffisante les effets de cette association d'HF.

Toutefois, l'hypothèse de Smith [37] et les calculs qui en résultent pour la détermination du facteur d'association et des pressions partielles des 3 espèces en équilibre n'est pas utilisable car on ne connaît pas la pression partielle réelle de HF dans la bombe.

Les seuls renseignements que l'on peut posséder sont :

- la température (25°C)
- le nombre d'unités (HF) formées

L'hypothèse nécessaire, mais justifiée, sera d'admettre qu'aux fortes associations où l'on se trouve il n'y a que deux espèces en présence :

- le monomère (HF)₁
- l'hexamère (HF)₆

On définira alors le facteur d'association par :

$$Z = \frac{P_{HF} \text{ théor.}}{P \text{ réelle}} = \frac{n_{HF} \text{ théor.}}{n \text{ réel}} \quad (1)$$

avec P_{HF} théorique : pression partielle d'HF qu'il y aurait dans la bombe sans association (uniquement des monomères).

n_{HF} théorique : nombre d'unités HF à l'état associé ou non.

P réelle : pression partielle réelle d'HF.

n réelle : $n(HF)_6 + n(HF)_1$

Compte-tenu de l'hypothèse précédente on aura une deuxième relation :

$$n_{\text{réel}} = n_{HF} \text{ théorique} - 5 n(HF)_6 \quad (2)$$

avec $n(HF)_6$ = nombre de moles d'hexamère $(HF)_6$

La résolution du système donné par (1) et (2) fourni.

$$n(HF)_6 = \frac{n_{HF} \text{ théor.}}{5} \left(1 - \frac{1}{Z}\right)$$

comme

$$n_{HF} \text{ théor.} = v \cdot n_{ClF_v}$$

n_{ClF_v} = nombre de moles de ClF_v à la valence v entrées en réaction.

$$n(HF)_6 / \text{mole } ClF_v = \frac{v}{5} \left(1 - \frac{1}{Z}\right)$$

$$\text{pour } ClF \quad v = 1 \quad \text{d'où } n(HF)_6 = \frac{1}{5} \left(1 - \frac{1}{Z}\right)$$

$$ClF_3 \quad v = 3 \quad - \quad = \frac{3}{5} \left(1 - \frac{1}{Z}\right)$$

$$ClF_5 \quad v = 5 \quad - \quad = \left(1 - \frac{1}{Z}\right)$$

Le problème consiste maintenant à déterminer z .

Les diagrammes dont on dispose représentent :

$Z = (P \text{ réelle})$ à différentes températures dans le domaine de pression (0 - 700) mm - Hg.

Compte-tenu de la relation (1), nous transformons le diagramme donné à 26°C (le plus proche de la température à laquelle nous travaillons) pour représenter $z = (P_{HF} \text{ théor.})$. Nous obtenons ainsi le graphique (7) qui est une droite dans le domaine (400 - 1000) mmHg de $P_{HF} \text{ théor.}$ Comme les $P_{HF} \text{ théor.}$ calculées dans les différentes expériences se trouvent dans le domaine (1000 - 2000) mmHg, nous admettrons (sous réserve de mesures de z pour ces fortes pressions) qu'il est possible de prolonger la droite expérimentale en conséquence.

2°) Autres corrections.

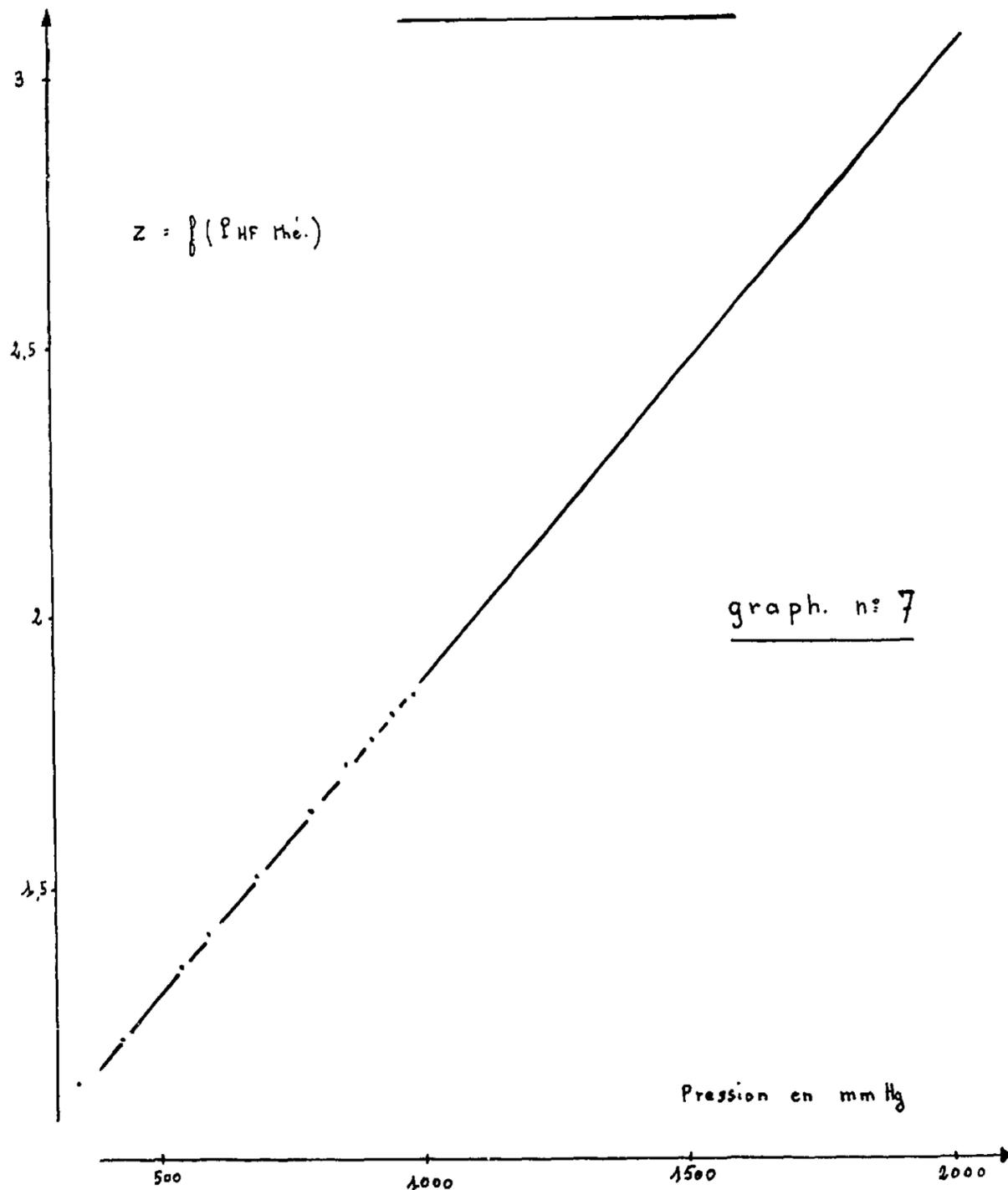
Seuls ClF_3 et ClF_5 ont été étudiés en bombe à allumage. Dans les conditions expérimentales choisies nous n'avons pas eu à tenir compte de la chaleur de liquéfaction de ClF_5 ou de vaporisation de HF liquide. D'autre part, la combustion des impuretés déjà très faible amène une correction trop petite par rapport à la dispersion des résultats. On ne les a donc pas fait intervenir.

Etude particulière sur ClF_3 .

1°) Remarques générales.

Au cours des différentes réactions effectuées (pour mesures ou non) on a remarqué la nécessité éventuelle d'un allumage par bougie (étincelle, haute fréquence).

Association de HF



Plus précisément, il se produit :

- une explosion spontanée par mise en contact des réactifs lorsque la bombe a été parfaitement dégazée (longtemps et à chaud).
- une explosion par allumage lorsque la bombe a été seulement partiellement dégazée (HF restant absorbé sur les parois).

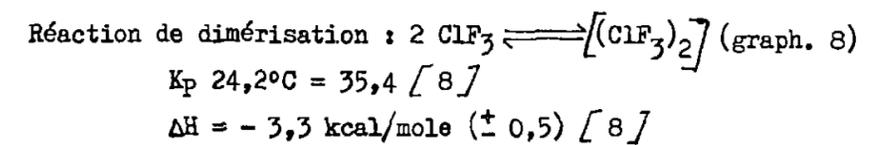
Ce qui conduit à penser qu'il y aurait un "effet de parois" c'est-à-dire un phénomène d'activation en phase absorbée sur les parois dans le cas d'explosion spontanée (ou bien que la réaction est inhibée par des traces d'HF initiales).

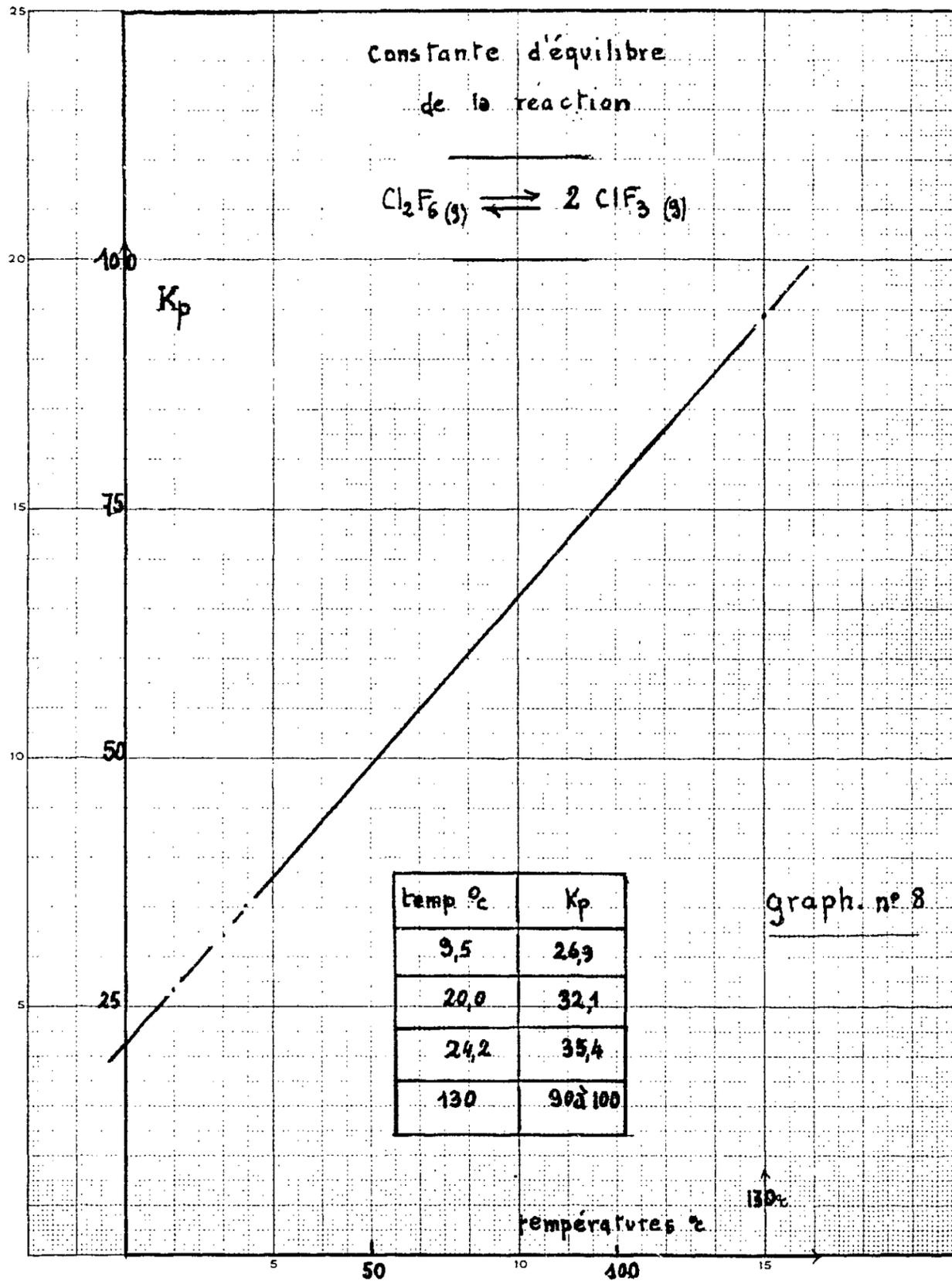
2°) Tableau des résultats.

n°	m _y	V(volt) temps	ΔT ₁	ΔT ₂	ΔQ / mole ClF ₃	z HF	x HF	y (HF) ₆	H° 2 ^e membre	ΔH	H° ClF ₃
1	0,443	1,452-3'	0,898	0,867	187	2,92	0,63	0,395	- 228	- 174	- 41
2	0,454	1,452-3'	0,935	0,980	193	2,96	0,62	0,396	- 229	- 179	- 36

3°) Corrections particulières à ClF₃.

ClF₃ introduit a été considéré sous sa forme monomère ; en fait, il est partiellement dimérisé ce qui introduit une petite correction sur les valeurs données ci-dessus.





Pression de ClF_3 dans la bombe : 640 mm Hg
0,84 atm

Pression de ClF_3 monomère effective : 0,84 atm.

Composition initiale { monomère : 17 %
dimère : 83 %

La correction à apporter aux ΔH ci-dessus sera donc : + 1,5 kcal ce qui donne \bar{H}°_{298} moyen = - 37 kcal \pm 2,5 sur les deux manipulations.

4°) Discussion des résultats.

Les valeurs n° 1 et 2 de ΔH diffèrent de 3 % ce qui était prévu par le calcul d'erreur ; les valeurs de H°_{298} du réactif correspondant (dispersion 15 %) ne diffèrent pas significativement des valeurs données par la littérature mais ne permettaient pas cependant de donner une valeur unique.

Etude de la réaction $\text{H}_2 - \text{ClF}_5$.

1°) Allumage.

Le plus souvent, l'explosion se produit spontanément à l'introduction de H_2 ; cependant, dans quelques cas l'allumage a été nécessaire sans que l'on puisse expliquer avec certitude pourquoi, comme dans le cas de ClF_3 (essai n° 4). Dans le cas d'allumage, la valeur mesurée ne s'écarte pas significativement des autres, ce qui exclue l'hypothèse d'une erreur systématique par répulsion et détente des gaz de combustion à l'extérieur du pot.

2°) Résultats.

a) tableau :

n°	m	V	t	ΔT_1	ΔT_2	$\Delta U_{\text{mole ClF}_5}$	z	x _{HF}	y _{(HF)₆}	H° ₂₉₈ 2e mbre	ΔH	H° ₂₉₈ ClF ₅
						(kcal)				(kcal)	(kcal)	(kcal)
1a	0,289	1,339	4'	1,031	0,669	305,5	2,41	1,49	0,585	- 367,7	- 231,8	- 62,2
1b	0,289	1,339	4'	1,036	0,669							
2	0,265	1,3375	4'	1	0,585	295,3	2,23	1,69	0,552	- 366,8	- 272,5	- 71,5
3	0,2935	1,336	4'	1,036	0,693	305,1	2,46	1,44	0,594	- 367,9	- 231,2	- 62,8
4	0,297	1,3383	4'	1,03	0,678	296,8	2,48	1,42	0,596	- 368	- 272,8	- 71,2
5	0,346	1,3363	4'	1,007	0,790	302,8				- 369,5	- 277,2	- 66,8

b) valeurs retenues.

Le nombre de résultats étant insuffisant, nous n'avons pu les traiter statistiquement ; nous avons donc seulement donné une valeur moyenne et un intervalle d'erreur maximum.

$$\Delta H/\text{mole ClF}_5 = - 278 \pm 3,5 \text{ kcal}$$

$$\bar{H}^{\circ}_{298} \text{ ClF}_5 = - 67 \pm 3,5 \text{ kcal}$$

ESSAIS EFFECTUES EN BOMBE A DOUBLE COMPARTIMENT. -

Compte tenu de la température de fonctionnement choisie (130°) d'autres corrections se sont imposées alors que certaines effectuées à 25° devenaient négligeables.

1°) Corrections pour ramener les enthalpies à l'état standard et à pression constante.

Pour tous les calculs qui suivent nous avons pris les constantes thermodynamiques suivantes :

	C _p cal/mole	C _v cal/mole
HF	6,961 (0-120)	4,971
HCl	7,077 (0-120)	5,055
ClF	7,67	
ClF ₃	15,55	
ClF ₅	23,14	
H ₂	6,858	4,884

$$\Delta H^{\circ}_{(f) 298} \quad \text{HF} = - 64,2 \quad R = 1,987$$

$$\quad \quad \quad \text{HCl} = - 22,06 \quad 1 \text{ cal} = 4,184 \text{ Joules internationaux.}$$

2°) Corrections de polymérisation.

Polymérisation des réactifs ou des produits. Le fait d'opérer à 130°C élimine pratiquement le risque d'une chaleur parasite de poly ou dépolymérisation.

- ClF₅. - Dans les ouvrages consultés aucun auteur ne signale une polymérisation de ce produit.

- ClF₃. - La constante d'équilibre de la réaction



est évaluée par extrapolation à : $K \simeq 100$ (graph 8) [26] ce qui donne environ 1% de dimères dans la phase vapeur, soit pour la combustion de 1 mole de ClF₃ une correction de $3 \cdot 10^{-2}$ K cal/mole, quantité relativement négligeable.

- Correction due à l'association des molécules d'HF.

Cette correction est beaucoup plus faible à 130°. On dispose de la tension de vapeur de HF à 130°C.

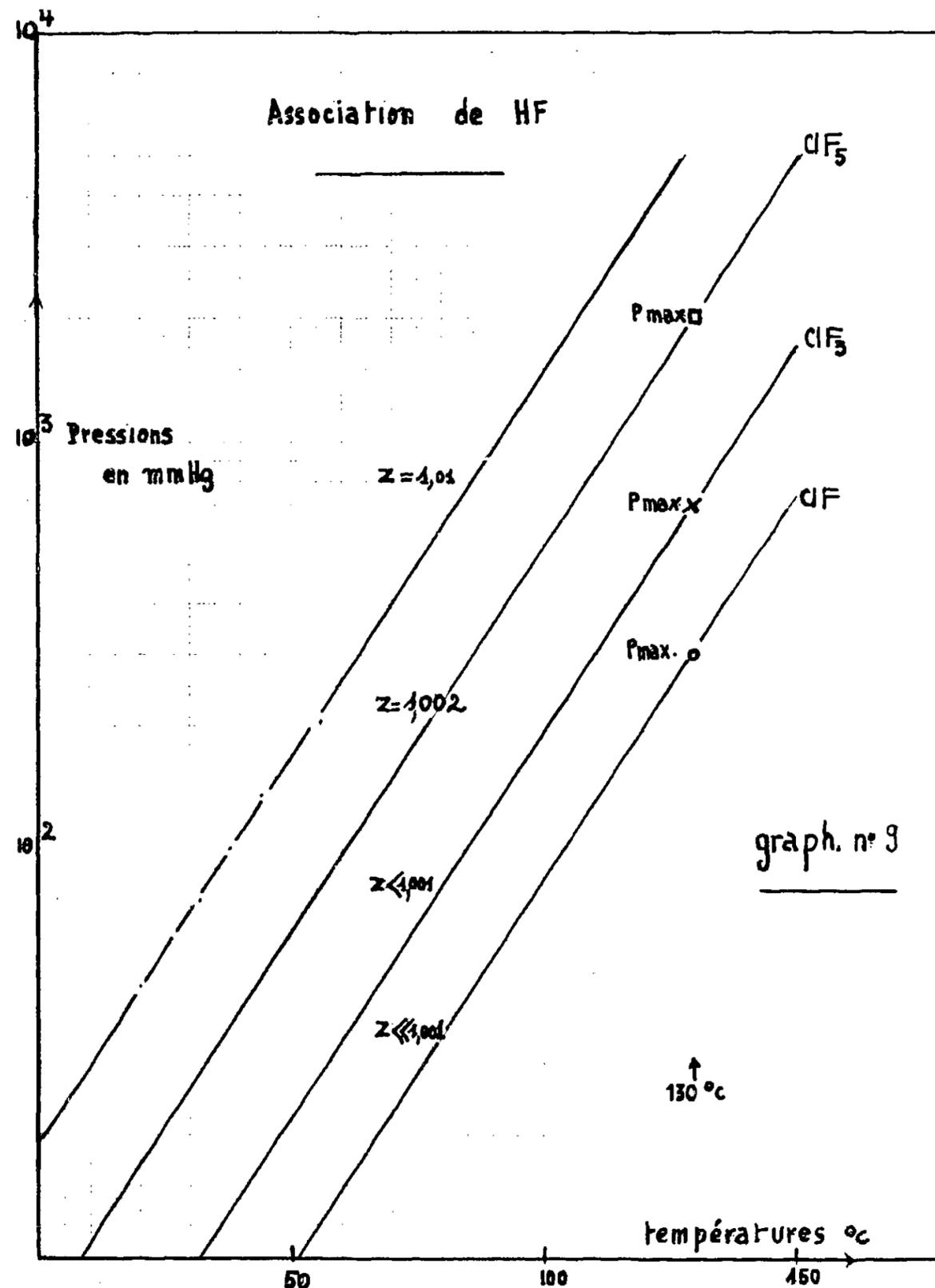
$$\log P \text{ (cm Hg)} = 6,3739 - \frac{1316,79}{T} \quad (T^\circ \text{ en } ^\circ K)$$

qui donne : P cmHg = 1,278 saturante
en atm = 16,8

On définit un domaine de pression pour une température donnée dans lequel le facteur d'association de HF est compris entre 1 et 1,01 ce qui correspond à 1% maximum de molécules d'HF polymérisées.

Par extrapolation de cette zone de "polymérisation négligeable" jusqu'à la température du calorimètre (graph 9) on en déduit que jusqu'à une pression de 5.000 mHg cette association reste inférieure à 1 % ce qui se traduit sur l'enthalpie de combustion de ClF₅, par exemple, d'une erreur de :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298} \text{ HF} &= - 64,4 \text{ Kcal/mole} \\ \Delta H^\circ_{298} (\text{HF})_6 &= - 426 \text{ K cal/mole} \\ \text{diff. } \Delta H^\circ_{298} \text{ association} &= - 39,6 \text{ Kcal} \\ \text{soit pour 1 \% d'association} & \\ 94 \% \text{ HF} &\longrightarrow - 60,54 \text{ Kcal} \\ 1 \% (\text{HF})_6 &\longrightarrow - 4,26 \text{ Kcal} \\ &= 64,80 \\ \Delta &\longrightarrow = 4,80 \text{ Kcal/mole HF} \end{aligned}$$



Ce facteur d'association reste trop grand, ainsi, en partant de la valeur maximale de la pression d'HF dans la bombe on trouve (graph. 9) que le facteur d'association est voisin de 1,002, c'est à dire une correction de ΔH de combustion de $0,01 < \Delta H < 0,02$ /mole HF soit pour ClF_5 une valeur comprise entre 0,05 et 0,1 Kcal.

Toutes ces hypothèses sont faites en admettant qu'il se forme seulement $(\text{HF})_6$, que les autres composants de la phase vapeur (H_2 et HCl) n'influent pas sur le facteur d'association et que les résultats obtenus jusqu'à 56°C sont extrapolables à 130°C .

Dans le cas de ClF_3 et surtout de ClF le facteur d'association pour HF est beaucoup plus petit qu'avec ClF_5 . En effet, les pressions de HF calculables d'après la réaction et le volume du calorimètre sont respectivement de 700 et 300 mmHg ce qui donne un facteur d'association $< 1,001$ et $\ll 1,001$ soit une correction négligeable et inférieure dans les 2 cas à $1 \cdot 10^{-2}$ calorie [39]

- ClF et HCl ; aucune association de molécules de ces composés n'est signalée à 130°C .

- Corrections dues à la corrosion.

Avant la série de manipulations la bombe est soigneusement traitée par ClF_3 ; les parois en Nickel sont passivées. Les joints de cuivre sont traités de la même manière; seul subsiste un clapet de téflon chargé au nickel qui, s'il résiste bien aux réactifs à 130°C subit cependant plus ou moins légèrement et par points une décomposition en CF_4 due à l'effet "chalumeau" de la flamme de combustion.

Cette attaque, quand elle se produit (généralement après une vingtaine de manipulations) est nettement mise en évidence par l'apparition de CF_4 dans les pics de microsublimation ou dans les spectres I.R des produits de combustion [38].

Les corrections à apporter dans ce cas là sont très difficiles à chiffrer. En effet 2 phénomènes se superposent :

- a) décomposition thermique du téflon et fluoration.
- b) fluoration partielle ou totale des graines de nickel contenues dans le téflon soit par les réactifs soit par les produits (HCl , HF).

Il est à remarquer qu'il est plus probable de prévoir une attaque des grains de Nickel par les produits chauds (HF , HCl) plutôt que par les réactifs. L'effet calorifique en résultant assure une certaine compensation à l'énergie absorbée pour décomposer le téflon.

Résultats. -

1°) ClF.

La valeur moyenne est obtenue à partir de 9 résultats.

n°	mole. 10 ⁻³	cal dégagées	corrections			- ΔH° _{273comb}	- ΔH° _{273 fon.}
			HF-HCl	H ₂	ClF		
1	3,286	216,40	4,32	4,63	0,21	68,52	17,96
2	2,987	186,83	3,87	4,91	0,19	65,42	21,06
3	2,662	190,32	3,45	5,95	0,17	74,96	11,54
4	2,598	173,31	3,37	9,66	0,17	71,66	14,84
5	2,420	175,62	3,14	7,68	0,16	76,97	9,53
6	2,242	173,72	2,91	8,01	0,14	82,30	4,20
7	2,139	137,73	2,77	8,03	0,14	69,33	17,17
8	1,981	131,35	2,57	6,73	0,13	70,93	15,57
9	1,864	125,92	2,42	8,85	0,12	73,53	12,97

ΔH°_{comb 273 (g)} = 72,62 ΔH°_{(f)273(g)} = - 13,9

$$\left\{ \begin{array}{l} a_x = 3,8 \\ \sigma_x = 5,0 \\ \sigma_m = 1,6 \end{array} \right.$$

2°) ClF₃.

La valeur moyenne de l'enthalpie de formation est tirée de 10 mesures.

n°	mole 10 ⁻³	cal/deg.	Corrections cal.				ΔH° _{273 comb.}	ΔH° _{g273 f}
			HF. HCl	H ₂	ClF ₃	ΔP.V.		
1	1,3438	219,43	3,47	17,72	0,19	1,07	179,71	35,69
2	1,4173	237,60	3,66	10,20	0,20	1,12	178,08	37,33
3	1,4010	237,94	3,62	5,33	0,20	1,12	176,88	38,53
4	1,4097	236,24	3,64	6,92	0,20	1,12	175,72	39,68
5	1,4560	250,14	3,76	6,05	0,20	1,16	179,19	36,21
6	1,4810	253,96	3,83	5,55	0,21	1,18	178,47	36,93
7	1,4320	247,70	3,70	5,61	0,20	1,14	180,13	35,27
8	1,4890	254,58	3,85	5,70	0,21	1,19	178,04	37,36
9	1,5180	259,60	3,92	6,29	0,20	1,21	178,40	37,00
10	1,6010	272,68	4,14	6,35	0,22	1,28	177,53	37,87

ce qui donne les valeurs :

ΔH°_{273 comb} = - 178,21 Kcal/mole ΔH°_{273(f)} = - 37,20 Kcal/mole

$$\begin{array}{ll} a_x = 1 & a_x = 1 \\ \sigma_x = 1,3 & \sigma_x = 1,3 \\ \sigma_m = 0,4 & \sigma_m = 0,4 \end{array}$$

*ΔH°₂₉₈ est sensiblement le même que ΔH°₂₇₃ la différence étant de 27 cal/mole.

Et pour la réaction : ClF + F₂ ⇌ ClF₃
l'effet thermique ΔH°_{f298} = - 23,7 Kcal/mole.

3°) ClF₅.

L'enthalpie est tirée de 8 mesures.

n°	mole 10 ⁻³	cal dégagés	Corrections (cal)				ΔH° ₂₇₃ comb.	ΔH° _{f273}
			HF + 4HCl	H ₂	CP	P.V.		
1	2,8056	782,79	11,23	14,18	0,66	4,46	- 289,42	- 54,64
2	2,6996	738,45	10,65	14,21	0,64	4,28	- 284,06	- 60,00
3	2,5257	701,04	9,96	14,84	0,60	4,01	- 288,73	- 55,33
4	2,6996	757,30	10,65	15,05	0,64	4,28	- 291,39	- 52,67
5	2,8230	789,11	11,14	14,33	0,67	5,11	- 290,12	- 53,94
6	2,8580	781,78	11,29	9,57	0,68	4,54	- 282,19	- 61,87
7	2,8406	769,95	11,20	10,24	0,67	4,51	- 279,95	- 64,11
8	2,665	748,67	10,50	7,69	0,63	4,26	- 289,11	- 54,95

D'où les valeurs :

$$\Delta H^{\circ}_f 273 = - 57,19 \text{ Kcal/mole} \quad \left\{ \begin{array}{l} a_x = 3,75 \\ \sigma_x = 4,2 \\ \sigma_m = 1,5 \end{array} \right.$$

$$\Delta H^{\circ}_{comb} 273 = - 286,87 \text{ Kcal/mole}$$

CONCLUSIONS. -

Nous avons décrit dans ce travail deux types de bombes calorimétriques susceptibles de permettre l'étude de matériaux fluorants très agressifs et défini les conditions de leur exploitation.

Par ailleurs, les chaleurs de formation des différents fluorures de chlore ClF, ClF₃ et ClF₅ déterminées par calorimétrie de combustion dans l'hydrogène sont respectivement de 13,9, 37,2 et 57,2 Kcal/mole. Les variances ont été calculées.

NOTE. -

Nous remercions le groupe TCV/ESU qui nous a aidé dans la réalisation de l'appareillage et M. CHATELET et coll. qui nous ont fourni certains des produits utilisés et guidé de leurs conseils.

Manuscrit reçu le 31 Janvier 1969

BIBLIOGRAPHIE. -

- ∠ 1 / EVANS W.H. MUNSON T.R. et WAGMAN D.D.
J. Res. NT. Bur. SN 55. 147. 1955.
- ∠ 2 / ROSSINI F.D. WAGMAN D.D. et Col.
Nat. Bur. Stand. (U.S.) CIRC. 500 (1952).
- ∠ 3 / STEUNENBERG R.F. VOGEL R.C. et FISHER
J. Am. Chem. Soc. 79. 1320. 1957.
- ∠ 4 / WICKE C.A. 43. 6.500ème (1949).
- ∠ 5 / SCHMITZ A. et SCHUMACHER H.J.
Z. NATURF. 2A. 359 (1947).
- ∠ 6 / WAHRHAFTIG A.L.
J. Chem. Phys. 10. 248. 1942.
- ∠ 7 / COLE L.G. et ELVERUM G.W.J.r.
J. Chem. Phys. 20. 1543. 1952.
- ∠ 8 / POTTER R.L.
J. Chem. Phys. 17. 957. 1949.
" " " 31. 1100.1959.
- ∠ 9 / KNAUL W. "Die Thermodynamischen ergenschaften der fluoride" Vol. 7 p. 377.
Bergakade mie. FRIEBERG.
- ∠ 10 / MADER C.L. U.S. Atomic. Energy. Com. Rep.
A.E.C.U 4508 - (1959).
- ∠ 11 / HAAR L. et BECKETT C.W.
US. Nat. Bur. Stand. Rep. 1196 (1951).
- ∠ 12 / WAGMAN D.D et Coll.
U.S. Nat. Bur. Stand. Tech. Note 270 (1965).
- ∠ 13 / SCHAFER K. et WICKE E.
Z. Elektrochem. 52. 205. (1948).

- ∠ 14 / RUFF, LAAS.
Z. Anorg. Chem. 183. 214 (1929).
- ∠ 15 / RUFF, MENZEL.
Z. Anorg. Chem. 198, 375 - (1931).
- ∠ 16 / JANAF. Thermochemical Tables.
The Dow Chemical Company (MIDLAND)
Michigan (Déc. 1960 à Déc. 1963).
- ∠ 17 / SCHMITZ H. et SCHUMACHER H.J.
Z. Naturf. 2 A. 362. (1947)
- ∠ 18 / WICKE E. Nachrichtere Akad. Wiss. Gottmgen.
Math. Phys. Klasse. 1. 89. (1946).
- ∠ 19 / WICKE E. et FRIZ A.
Z. Elektrochem 57. 9. 1953.
- ∠ 20 / RUFF O. et MENLEL W.
Z. Anorg. Allg. Chem. 198. 375-1931.
- ∠ 21 / FRISCH, SCHUMACHER
Z. Phy. Chem. B 34. 322 (1936)
B 37. 1.18 (1937)
Z. elektrochem 43. 807. (1937)
- ∠ 22 / FISCHER, JAENCKNER
Z. Angew. Chem. 42. 810 (1929)
- ∠ 23 / GREENWOOD, Progrès de la chimie
22. 445. (1953).
- ∠ 24 / EVANS,
J. Res. Nat. Bur. Stand. 55. 3. 26. 14. (1958)
- ∠ 25 / CHICHKOV Y.D. et OLALOWSKY A.A.
CKsp. Khim. SSSR 29.6.760 (1960).
- ∠ 26 / EVANS W.H., MUNSON T.R. et WAGMAN D.D.
J. Res. Nat. Bur. Stand. 55. 147. (1955)
- ∠ 27 / VON. WARTENBERG H.
Z. Anorg. Allg. Chem. 258. 356. (1949)

- / 28 / BOUGON R., CHATELET J. et PLURIEN P.
C.R. Acad. Sc. 264 - 1747 - 29 Mai 1967.
- / 29 / STEIN L.
Halogen Chemistry Valence 1 p 151 - Academic Press. 1967.
- / 30 / W.R. BISBEE, J.V. HAMILTON, J.M. GERHAUSER et R. RUSHWORTH
J. of. Chem. and Enge. Data 13-3-382-1968.
- / 31 / J. CATON. P. BARBERI. Com. Personnelle.
Note ESU 1061. Octobre 1966. (CEN-Saclay).
- / 32 / P. BARBERI. Com. Personnelle.
Note ESU 1168 (CEN-Saclay)
- / 33 / P. BARBERI. Com. Personnelle.
Note ESU 68/7606 (CEN-Saclay)
- / 34 / DELVALLE P.
Rapport CEA 2308.
- / 35 / LUCE M. BENOIT R. HARTMANSHENN O.
Note CEA 890 (1967).
- / 36 / G.M. BEVUN., W.H. FLETCHER, et D.F. SMITH.
J. Chem. Phys. 42, n° 6 (1965) p. 2236.
- / 37 / D.F. SMITH
J. Chem. Physico 28 p 1040 (1958).
- / 38 / GRIGNARD.
Traite de chimie organique tome XXII page 672.
- / 39 / V. GOURAUD.
Note de travail ESU n° 982 (1965). CEN-Saclay.

FIN