
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LYDIA MINKEVITCH-BONAZZOLA

Associations moléculaires de l'Acide Fluorhydrique

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.2, p. 212-217.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_2_212_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Fisica molecolare. — *Associations moléculaires de l'Acide Fluorhydrique.* Nota di LYDIA MINKEVITCH-BONAZZOLA (*), presentata (**)
dal Corrisp. M. AGENO.

RIASSUNTO. — Associazioni molecolari dell'acido fluoridrico. — Si mostra che la struttura dell'acido fluoridrico in fase solida e quel che si sa sulla natura e la struttura dei suoi polimeri in fase gassosa sono in buon accordo col modello collettivo del legame a idrogeno.

Dans un travail précédent [1] un nouveau modèle pour la liaison à hydrogène a été présenté. D'après ce modèle, les ponts à hydrogène liant entre elles les molécules d'un agrégat constitué par deux ou plusieurs molécules neutres, ne sont pas indépendants. C'est leur présence simultanée qui constitue, dans son ensemble, le lien qui tient unies les molécules de l'agrégat. Pour pouvoir réaliser ce type de liaison, il est nécessaire que les ponts à hydrogène constituent un anneau fermé. Il faut, en outre, que ce dernier possède deux états distincts de même énergie ou d'énergies très peu différentes lorsque l'on ne tient pas compte des interactions entre les molécules composant l'agrégat. Ce modèle appliqué au cas de l'eau [2, 3] a permis de démontrer expérimentalement qu'une molécule d'eau ne peut participer à plus de deux liaisons hydrogène indépendantes entre elles, tandis qu'une molécule d'alcool primaire ne peut en donner qu'une seule. Ceci est dû au fait que pour chaque liaison, l'oxygène utilise deux de ses quatre orbitales hybrides tétraédriques, une de valence et une de non-valence. Pour les atomes des autres éléments où le nombre des orbitales tétraédriques hybrides de valence et de non-valence n'est pas égal, le modèle prévoit qu'ils ne pourront participer qu'à une seule liaison à hydrogène. C'est par exemple le cas du fluor qui a une orbitale tétraédrique de valence et trois de non-valence. Par conséquent, dans les polymères de l'acide fluorhydrique, les molécules devraient former des anneaux fermés d'atomes de fluor reliés entre eux par des ponts à hydrogène, ou des chaînes linéaires infinies. Aussi, est-il intéressant de confronter les données de la littérature sur les associations moléculaires de l'acide fluorhydrique avec les prévisions que permet de faire le modèle. Ces données sont nombreuses et souvent contradictoires.

La structure de l'acide fluorhydrique solide est en accord avec le modèle: elle a été déterminée par Atoji et Lipscomb [4] par diffraction aux rayons X. L'acide fluorhydrique cristallise dans le système orthorhombique et forme

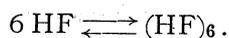
(*) « Attachée de Recherche » del CNRS (Francia), Laboratoire de Chimie structurale organique Faculté des Sciences, Orsay; ospite dei Laboratori di Fisica dell'Istituto Superiore di Sanità.

(**) Nella seduta dell'11 febbraio 1967.

des chaînes infinies en zig-zag d'atomes de fluor reliés entre eux par des ponts à hydrogène probablement non symétriques. La distance $\text{FH}\cdots\text{F}$ est de $2,49 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et l'angle formé par trois atomes de fluor reliés entre eux par des liaisons à hydrogène est de 120° . Les autres distances les plus faibles entre deux atomes de fluor sont $3,12 \text{ \AA}$ et $3,20 \text{ \AA}$.

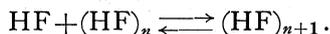
Il n'existe pas jusqu'à présent d'étude expérimentale de structure de l'acide fluorhydrique en phase liquide: Bernal et Fowler [5] supposent la coexistence d'une structure cyclique et d'une structure en chaîne.

Les mesures relatives à la phase gazeuse, par contre, sont très nombreuses: les propriétés physiques anormales de la vapeur d'acide fluorhydrique à des températures inférieures à 80°C [6] à la pression atmosphérique ont été attribuées dès 1889 [7] à l'existence d'associations moléculaires. Distinguons des propriétés du système global monomère-polymère, par exemple la densité de vapeur, la viscosité, la constante diélectrique, la conductibilité thermique et des propriétés, comme l'absorption infra-rouge où l'on peut séparer les contributions individuelles du monomère et des polymères. La concentration des polymères est en général basse devant celle du monomère dont les effets peuvent être prépondérants: ceci peut entraîner des difficultés d'interprétation dans le cas du premier groupe de propriétés. Sauf dans le cas des mesures d'absorption infrarouge, les données expérimentales n'apportent pas la preuve de l'existence de polymères déterminés mais conduisent à la proposition d'un modèle rendant le mieux compte des chiffres obtenus; malheureusement, ces modèles sont nombreux et souvent en contradiction: ceci peut être illustré par les mesures de densité de vapeur. Elles montrent toutes que le poids moléculaire apparent varie avec la température et la pression. Simons et Hildebrand [8] rendent compte de leurs résultats expérimentaux (pressions entre 350 et 730 mm Hg, températures de 305 et 315°K) ainsi que ce ceux de Thorpe et Hambly [7] en supposant l'existence de deux espèces moléculaires seules le monomère et l'hexamère en équilibre thermodynamique selon l'équation



Ces auteurs font en outre l'hypothèse d'une structure cyclique pour l'hexamère, ce qui serait en accord avec notre modèle. Long, Hildebrand et Morrell [9] dans une nouvelle détermination de densités de vapeur (pressions de 200 à 640 mm Hg températures 273, 299, 305, 311°K) calculent le facteur d'association de l'acide fluorhydrique à partir de l'écart par rapport à la linéarité du rapport P/T à volume constant. Leurs résultats concordent bien avec l'équilibre admis par Simons et Hildebrand. Il y aurait cependant quelques indications de polymères plus bas aux faibles degrés d'association. Tout autres sont les conclusions de Briegleb [10, 11] et Fredenhagen [6]. Les résultats expérimentaux de ce dernier l'amènent à supposer l'existence d'un ou plusieurs polymères plus élevés que l'hexamère aux hautes pressions. Briegleb, en analysant les données de Fredenhagen et les siennes propres

(pressions entre 100 et 750 mm Hg, températures entre 301 et 311° K) admet une distribution de polymères conforme à l'équation



Selon lui, le dimère aurait l'énergie d'association la plus grande mais des valeurs de n jusqu'à 8 pourraient avoir de l'importance. Les polymères seraient de chaînes à molécules d'acide fluorhydrique adjacentes antiparallèles. Ultérieurement, Briegleb et Strohmeier [12] effectuent des mesures de densité de vapeur à pression plus basse (pressions entre 50 et 670 mm Hg, températures entre, 26 et 56° C). Ils observent de facteurs d'association supérieurs à un à des pressions suffisamment basses pour que la concentration de l'hexamère soit négligeable. Ils concluent [13] que de nombreuses espèces de polymères sont présentes, mais que la formation de l'hexamère n'est pas particulièrement favorisée. Leur affirmation s'appuie également sur les résultats de Bauer Beach et Simons [14] qui ne trouvent pas de structure hexagonale en étudiant par diffraction électronique la vapeur d'acide fluorhydrique, et sur ceux de Benesi et Smyth [15], Oriani et Smyth [16] qui concluent à partir de mesures de polarisation diélectrique que les structures linéaires sont largement prépondérantes par rapport aux structures cycliques. Le modèle de Briegleb et Strohmeier est cependant mis en doute par Franck et Meyer [15] qui effectuent des mesures de chaleurs spécifiques à pression constante à des températures variant entre -20 et +100° C et des pressions entre 100 et 700 mm Hg. Ils interprètent leurs résultats en supposant une coexistence de chaînes et d'anneaux provenant de la cyclisation de chaînes à six éléments. La chaleur spécifique que l'on pourrait calculer à partir des données de Briegleb serait de 80% trop élevée par rapport aux valeurs expérimentales de Franck et Meyer.

Cet exemple suffit, pour illustrer le désaccord existant sur le problème de l'identité et de la structure des polymères de l'acide fluorhydrique gazeux. Aujourd'hui, également ce problème n'est pas résolu entièrement. L'existence d'un dimère, d'un tétramère et d'un hexamère est cependant établie.

1. Les données de Strohmeier et de Briegleb [12] particulièrement nombreuses, ont fait l'objet d'une analyse récente de la part de MacLean, Rossotti et Rossotti [18] qui ont utilisé de nouvelles méthodes « curve fitting » pour calculer les constantes d'association. Ils affirment l'existence d'un monomère, d'un dimère et d'un hexamère mais ils n'excluent pas l'existence d'oligomères plus élevés ou intermédiaires.

2. L'existence prépondérante d'hexamère est reconnue dans la vapeur saturée: des mesures calorimétriques montrent que entre 0 et 20° C [19], la chaleur latente de vaporisation augmente avec la température. La variation de la pression de vapeur saturée [20] en fonction de la température est également anormale. Armitage, Gray et Wright [21] calculent des expres-

sions théoriques pour le coefficient de température dL/dT de la chaleur latente de vaporisation L , et pour le coefficient de chaleur latente apparente $d\lambda/dT$ où $\lambda = RT^2 d \log p/dT$. Ils en concluent que dans la zone de températures où ils peuvent confronter la théorie et l'expérience [17, 19, 20, 22], le monomère et l'héxamère sont les espèces prédominantes. L'accord obtenu n'est pas parfait cependant, et selon les auteurs, cela pourrait provenir du fait que le modèle $6 \text{ HF} \rightleftharpoons (\text{HF})_6$ constitue une simplification excessive.

3. Smith [23] a effectué la première interprétation quantitative du spectre d'absorption infrarouge des polymères de l'acide fluorhydrique à pressions variées, entre -70 et $+73^\circ \text{C}$. Il a établi que l'absorption dépend fortement de la température et de la pression. Dans certaines conditions particulières, elle varie simplement comme la puissance quatrième de la pression et dans d'autres comme la puissance sixième. Dans le cas général où l'absorption est importante, elle varie comme la somme de deux termes, l'un contenant la puissance quatrième, l'autre la puissance sixième de la pression. Elle correspond donc à la superposition de deux spectres, celui du tétramère et celui de l'héxamère, en dehors de la zone d'absorption du monomère. Dans cette dernière zone, l'intensité de certaines bandes varie comme le carré de la pression. Smith attribue ce phénomène à l'existence d'un dimère. La présence d'un dimère est reconfirmée par Kuipers [24], Herget, Gailar, Lovell et Nielsen [25], et Smith lui même dans un autre travail [26] où il attribue au dimère la différence entre l'absorption infrarouge mesurée et celle calculée théoriquement pour le monomère.

4. Cependant, bien que l'existence des dimère, tétramère et héxamère soit établie, il n'existe pas d'accord entre les différents auteurs quant à leurs proportions relatives dans la vapeur d'acide fluorhydrique aux différentes pressions et températures: d'après Smith [23] l'absorption due au dimère diminue quand la température augmente. D'autre part elle serait très faible pour une concentration appréciable de tétramère et d'héxamère. D'après MacLean, Rossotti et Rossotti [18] au contraire, la concentration du dimère ne serait pas négligeable par rapport à celle de l'héxamère. Par exemple à 26°C et pour 520 mm Hg, le rapport entre les pressions partielles de dimère et d'héxamère serait de 5 à 13. Selon les mêmes auteurs, la concentration du tétramère serait, elle, très faible. En outre le rapport des pressions partielles de dimère et d'héxamère augmenterait avec la température (de 1,25 à 38°C et 686 mm Hg à 15 à 56°C et 650 mm Hg).

5. La structure des polymères de l'acide fluorhydrique n'est pas connue de façon définitive. MacLean, Rossotti, Rossotti [18] pensent que l'on ne peut démontrer la structure cyclique de l'héxamère à partir des mesures d'enthalpie et d'entropie d'héxamérisation. Les mesures de polarisation diélectrique en fonction de la pression et de la température présentent par contre un intérêt particulier: en effet, le moment dipolaire d'un anneau plan ou de tout

anneau formé en joignant les deux bouts d'une chaîne serait nul contrairement à celui d'une chaîne ouverte où il augmenterait avec sa longueur. Une augmentation de la pression favorise la polymérisation; on peut donc prévoir une diminution de la polarisation diélectrique en fonction d'une augmentation de pression, dans le cas de polymères cycliques; au contraire on doit constater une augmentation de la polarisation si les polymères sont des chaînes linéaires.

Les mesures les plus récentes de constante diélectrique par techniques microondes [27] de Magnuson établissent que dans la zone de températures et de pressions où l'acide fluorhydrique est fortement associé, le moment dipolaire du polymère est très inférieur à celui du dimère et est probablement nul. Le polymère prédominant est donc vraisemblablement cyclique. Magnuson contredit ainsi les résultats antérieurs de Benesi et Smyth [15] et d'Oriani et Smyth [16]. L'existence de polymères plus condensés que l'hexamère a été préconisée à haute pression et basse température pour rendre compte de certaines anomalies de l'équation d'état de l'acide fluorhydrique gazeux [18]. Mais ces anomalies peuvent aussi être attribuées au comportement non idéal du gaz. Dans l'état actuel de nos connaissances, le polymère préférentiel serait donc l'hexamère à structure cyclique. Smith [23] suggère de plus, que, à cause des angles de 120° trouvés dans l'acide fluorhydrique solide, le cycle serait semblable à celui du benzène. La structure du dimère et du tétramère n'est pas connue. Pour ce dernier on ne sait pas en particulier si le moment dipolaire est supérieur ou inférieur à celui du monomère [23].

En conclusion, le modèle proposé par M. Ageno [1] est en bon accord avec la structure de l'acide fluorhydrique en phase solide, il est également en accord avec ce qui est établi sur la structure des polymères de l'acide fluorhydrique en phase gazeuse. A cause de l'absence de données expérimentales, on ne peut tirer aucune conclusion relativement à la phase liquide. Il semble donc intéressant d'approfondir l'étude de la structure du dimère et du tétramère en phase gazeuse, de même que celle des polymères en phase liquide.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] M. AGENO, Comunicazione al 52° Congresso della Società Italiana di Fisica, Trieste, 24-28 ottobre 1966.
- [2] M. AGENO et C. FRONTALI, Comunicazione al 52° Congresso della Società Italiana di Fisica, Trieste, 24-28 ottobre 1966.
- [3] M. AGENO et P. L. INDOVINA, Comunicazione al 52° Congresso della Società Italiana di Fisica, Trieste, 24-28 ottobre 1966.
- [4] M. ATOJI et W. N. LIPSCOMB, « Acta Cryst. », 7, 173 (1954).
- [5] J. D. BERNAL et R. H. FOWLER, « J. Chem. Phys. », 1, 515 (1933).
- [6] F. FREDENHAGEN, « Z. anorg. u. allgem. chem. », 218, 161 (1934).
- [7] T. E. THORPE et F. J. HAMBLY, « J. Chem. Soc. », 55, 163 (1889).
- [8] J. H. SIMONS et J. H. HILDEBRAND, « J.A.C.S. », 46, 2183 (1924).
- [9] R. W. LONG, J. H. HILDEBRAND et W. E. MORRELL, « Am. Chem. Soc. », 65, 182 (1943).

-
- [10] G. BRIEGLEB, « Z. Physik. Chem. », 51 B, 9 (1941).
[11] G. BRIEGLEB, « Naturwiss », 29, 420 (1941).
[12] G. BRIEGLEB et W. STROHMEIER, « Z. Elektrochem. », 57, 662 (1953).
[13] G. BRIEGLEB et W. STROHMEIER, « Z. Elektrochem. », 57, 668 (1953).
[14] BAUER BEACH SIMONS, « J.A.C.S. », 6, 19 (1939).
[15] H. A. BENESI et C. P. SMYTH, « J. Chem. Phys. », 15, 337 (1947).
[16] R. A. ORIANI et C. P. SMYTH, « J.A.C.S. », 70, 125 (1948).
[17] E. U. FRANCK et F. MEYER, « Z. Elektrochem. », 63, 571 (1959).
[18] J. N. MACLEAN, F. J. C. ROSSOTTI et H. S. ROSSOTTI, « J. inorg. nucl. chem. », 24, 1549 (1962).
[19] HU JOHNSTON WHITE, « J.A.C.S. », 75, 5642 (1953).
[20] R. L. JARRY et W. J. DAVIS, « J. Phys. Chem. », 57, 600 (1953).
[21] J. W. ARMITAGE, PETER GRAY et P. G. WRIGHT, « J. Chem. Soc. », 1796 (1963).
[22] F. FREDENHAGEN, « Z. Anorg. chem. », 210, 210 (1933).
[23] D. F. SMITH, « J. Chem. Phys. », 28, 1040 (1958).
[24] G. A. KUIPERS, « J. mol. spectroscopy », 2, 75 (1958).
[25] W. F. HERGET, N. M. GAILAR, R. J. LOVELL et A. H. NIELSEN, « J. Opt. Soc. Am. », 50, 1264 (1960).
[26] D. F. SMITH, « J. mol. spectroscopy », 3, 473 (1959).
[27] D. W. MAGNUSON, *Microwave dielectric constant measurements on hydrogen fluoride vapor*. Union carbide nuclear company; OAK Ridge gaseous diffusion plant December 9th, 1954 (K-1180).