

Received: November 27, 1977

PREPARATION, ANALYSES ET ETUDES THERMOCHIMIQUES DU TETRAFLUORURE
DE TELLURE

J. CARRE, P. CLAUDY, M. KOLLMANNSBERGER, J. BOUSQUET, E. GARNIER*
ET P. BARBERI**

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)

*Laboratoire de Cristallographie Minérale - Université de Poitiers,
40, avenue du Recteur Pineau, POITIERS (FRANCE)

**D.G.I. - S.E.P.C.P. C.E.N. Saclay, B.P. 2 GIF S/YVETTE (FRANCE)

RESUME

Le tétrafluorure de tellure a été préparé, puis des analyses
diverses (chimique, thermique, radiocristallographique) ont été con-
duites. Nous avons ensuite déterminé l'enthalpie de fusion
($\Delta H_{fus} = 3,02 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ *) et les capacités calorifiques de TeF_4 so-
lide entre 298 et 402°K ($C_{p_s} = 30 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et de TeF_4 liquide
à 423°K ($C_{p_l} = 31,1 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) pour aboutir aux courbes enthalpiques.

SUMMARY

Tellurium Tetrafluoride has been prepared and various analysis
(chemical, thermal, Xray) have been performed. Heat of fusion
($\Delta H_{fus} = 3,02 \text{ Kcal.mol}^{-1}$), and calorific capacity of solid TeF_4 from
298 to 402°K ($C_{p_s} = 30 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) and of liquide TeF_4 at 423°K
($C_{p_l} = 31,1 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) have been determined Enthalpic values are
given.

* Dans cet article 1 calorie = 4,184 Joules

Bien que le tétrafluorure de tellure soit connu depuis la fin du siècle dernier (travaux de Moissan en particulier), la connaissance de ses propriétés physico-chimiques est d'une part très fragmentaire, d'autre part souvent entachée d'erreurs. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à préparer du tétrafluorure de tellure (selon des procédés de synthèse classiques), d'une pureté suffisante pour pouvoir déterminer outre l'enthalpie de formation [1], la chaleur de fusion et la capacité calorifique.

En plus de ces dernières déterminations, nous insisterons également sur les techniques d'analyse utilisées pour contrôler la pureté du produit.

A°) PREPARATION ET ANALYSES DU TETRAFLUORURE DE TELLURE

I - Préparation du tétrafluorure de tellure

Le tétrafluorure de tellure a été préparé selon deux méthodes différentes :

1°) Action du tétrafluorure de sélénium SeF_4 sur le dioxyde de tellure eO_2 [2]



La réaction a lieu dans une ampoule en verre raccordée à une rampe métallique de manipulation de fluorures liquides, gazeux ou corrosifs. L'oxyde de tellure est préalablement introduit dans l'ampoule et le tétrafluorure de sélénium (en excès) est cryopompé par petites quantités à partir de la rampe de manipulation. Après réaction, le mélange SeF_4 excédentaire, SeOF_2 est éliminé par pompage, l'ampoule est scellée et le produit solide récupéré en boîte à gants sous argon sec.

2°) Action du fluor sur le tellure selon la réaction



Cette réaction déjà utilisée par Moissan [3] a été conduite de la façon suivante : le tellure est déposé (en boîte à gants) dans un réacteur en acier inoxydable préalablement passivé. Ce réacteur est muni

d'un système de refroidissement permettant de maintenir la température à -10°C durant la réaction. Le débit de fluor, mesuré à l'aide d'un débitmètre thermique spécialement construit au laboratoire, est ajusté au moyen d'une vanne aiguille BETRI à la valeur 8 l/heure.

Le tétrafluorure de tellure ainsi préparé est récupéré en boîte à gants.

Dans les deux cas, le produit obtenu est purifié par sublimation sous vide et toutes les études ont lieu sur du produit fraîchement sublimé, qui a été ensuite conditionné en boîte à gants.

II - Analyse chimique

L'analyse a lieu par potentiométrie après hydrolyse. L'hydrolyse de TeF_4 doit théoriquement avoir lieu selon la réaction



En réalité le milieu d'hydrolyse est mal défini et pour favoriser l'achèvement de cette réaction (3), nous avons préféré effectuer la réaction en milieu sodique 0,1 N.

Le fait de travailler en milieu sodique permet aussi de supprimer l'agressivité du milieu réactionnel (HF) et donc de pouvoir opérer dans des récipients en verre.

Ces trois fonctions acide dues à HF et H_2TeO_3 sont donc aussi neutralisées par un excès de soude et la courbe de neutralisation correspondante est obtenue en retour par addition d'une solution d'acide chlorhydrique titrée. Etant données les valeurs des constantes d'acidité (HF, $K = 3,53 \times 10^{-4}$ [4], H_2TeO_3 $K_1 = 1,8 \times 10^{-8}$, $K_2 = 10^{-11}$ [5]), les trois virages sont bien séparés, et nous nous sommes limités au premier virage. En effet, à partir de la réaction (3), on peut établir la relation donnant le nombre y de moles de TeF_4 hydrolysées.

$$y = \frac{\text{Volume NaOH} \times \text{Normalité NaOH} - \text{Volume HCl} \times \text{Normalité HCl}}{4} \quad (4)$$

Tableau 1 - Dosage potentiométrique de TeF_4

Prix d'essai mg	nombre de moles TeF_4	Volume de NaOH 0,1 N cm ³	Volume de HCL 0,1 N cm ³	y calculé
360,9	$1,773 \times 10^{-3}$	110	2,4	$1,793 \times 10^{-3}$
312,6	$1,535 \times 10^{-3}$	110	1,76	$1,540 \times 10^{-3}$

Remarques - Les résultats obtenus sur ces deux dosages montrent une concordance de l'ordre de 1 % par rapport à la valeur théorique. Etant donné que nous dosons le produit principal et non les impuretés, il est illusoire d'espérer beaucoup plus. Ces dosages confirment en outre que nous avons affaire à TeF_4 et non à une autre espèce chimique.

Sur la première analyse mentionnée ci-dessus, nous avons également effectué le calcul à partir du 2ème virage, ce qui donne alors une quantité de TeF_4 égale à $1,79 \times 10^{-3}$ mole en très bon accord avec les résultats précédents.

III - Analyse thermique

1°) Appareillage utilisé

Cette étude entreprise avec un calorimètre MCB au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay a été poursuivie dans notre laboratoire au moyen d'un appareillage d'analyse thermique différentielle TA 2000 Mettler mis à notre disposition par le Centre de Recherche de Solaize de la Société Elf Erap. Les quantités de chaleur mises en jeu sont mesurées par l'intermédiaire d'un intégrateur analogique construit au laboratoire. Les études ont été effectuées avec des vitesses de chauffage de $0,5^\circ\text{C}_{\text{mn}}^{-1}$ l'appareil étant par ailleurs étalonné par fusion de l'indium.

2°) Méthode d'exploitation des résultats

L'analyse de la pureté du produit est faite au moyen de la méthode de SKAU. Nous rappelons ci-dessous les diverses corrections utilisées, l'application des résultats obtenus à la détermination des constantes physico-chimiques étant effectués dans les paragraphes suivants.

Cette méthode utilise la loi de Raoult tout au long du phénomène de fusion :

$$x_2 = \frac{\Delta H_{fus}(1) \cdot \Delta T}{R(T_{fus}(1))^2}$$

L'indice (1) se rapportant au solvant (ici TeF_4), l'indice (2) aux impuretés.

x_2 est donc la fraction molaire d'impuretés dans la phase liquide, elle est reliée à la fraction molaire x_2^* d'impuretés dans l'échantillon par :

$$x_2^* = x_2 F \quad [6] \quad (6)$$

(F étant la fraction fondue de l'échantillon)

il vient donc :

$$\frac{x_2^*}{F} = \frac{\Delta H_{fus}(1) \cdot (T_{fus}(1) - T)}{R (T_{fus}(1))^2} \quad (7)$$

$$\text{soit } T = \frac{RT_{fus}(1)^2 \cdot x_2^*}{\Delta H_{fus}(1)} \cdot \frac{1}{F} + T_{fus}(1) \quad (8)$$

La courbe représentative de l'équation $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ n'est en fait pas une droite car le transfert thermique au niveau de l'échantillon n'est pas parfait et la limite de sensibilité de l'appareil introduit une erreur systématique sur la détection du début de la fusion.

A chaque instant de la fusion, la fraction fondue est donnée par le rapport de la quantité de chaleur fournie à la quantité de chaleur nécessaire pour fondre entièrement l'échantillon. (6)

La température T est obtenue à partir de la température programmée T_p par la relation

$$T = T_p + \frac{\Delta U}{S} - \frac{V}{2} \quad [7] \quad (9)$$

ΔU étant le signal ATD correspondant

S la sensibilité du thermocouple ($100 \mu v. ^\circ C^{-1}$)

V la vitesse de chauffage ($^\circ C.mn^{-1}$)

La courbe représentative de $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ est donc théoriquement une droite dont la pente permet de calculer la fraction molaire x_2^* d'impuretés et l'ordonnée à l'origine de déterminer avec précision la température de fusion.

Pour corriger cette non linéarité, nous avons utilisé la méthode décrite par GUNN [8] et SONDADCK [9] qui consiste à ajouter systématiquement aux deux surfaces dont le rapport donne F ($F = \frac{A \text{ total}}{A_i}$), une constante K telle que la courbe représentative de $T = \text{fus}(\frac{1}{F^*})$ soit une droite (F^* étant la valeur corrigée).

$$F^* = \frac{A \text{ total} + K}{A_i + K} \quad (10)$$

Les couples (A,T) de trois points expérimentaux suffisent à déterminer la valeur du facteur correctif K :

$$K = \frac{\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} \cdot A_3 - \frac{A_3 - A_2}{A_2 - A_1} \cdot A_1}{\frac{A_3 - A_2}{A_2 - A_1} - \frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1}} \quad (11)$$

Pour mener à bien le calcul de x_2^* , la connaissance de la température et de l'enthalpie de fusion de TeF_4 sont nécessaires.

3°) Détermination de la température et de l'enthalpie de fusion de TeF_4

La détermination de la température de fusion a été faite de deux façons différentes :

- en effectuant des fusions à vitesse variable sur l'échantillon présumé le plus pur et en extrapolant à vitesse nulle la température de fusion T^*_{fus} corrigée selon (9) (valeur prise au sommet du pic d'ATD). La validité de la valeur obtenue a été vérifiée par étalonnage avec l'indium ($T_{\text{fus}} = 156,3^\circ\text{C}$).

Les résultats sont consignés dans le tableau (2)

Tableau 2 - Détermination de la température de fusion de TeF_4

Vitesse de chauffage $^\circ\text{C} \cdot \text{mn}^{-1}$	T_{fus} $^\circ\text{C}$	T_{fus}^* $^\circ\text{C}$
2	134,4	131,4
1	132,2	130,3
0,5	130,8	129,6

L'extrapolation de la valeur T_{fus}^* à une vitesse de chauffage nulle donne pour la température de fusion de TeF_4 une valeur de $129,1^\circ\text{C}$.

- En prenant comme valeur l'ordonnée à l'origine de la droite représentative de l'équation $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ utilisée pour la méthode de SKAU, on obtient une température de fusion de 128,9°C pour l'échantillon le plus pur analysé (voir tableau (4)).

Nous retiendrons donc une valeur de $129 \pm 0,1^\circ\text{C}$ pour la température de fusion de TeF_4 solide.

La détermination de l'enthalpie de fusion de TeF_4 a été effectuée par intégration des pics d'analyse thermique après étalonnage par l'indium.

Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau (3)

Tableau 3 - Détermination de l'enthalpie de fusion de TeF_4

masse TeF_4 mg	ΔH fusion cal	ΔH_{fus} Kcal.mol^{-1}
54,9	0,809	3,00
34,3	0,522	3,10
44	0,6375	2,95

Nous obtenons ainsi une valeur moyenne de $3,02 \pm 0,08 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ pour l'enthalpie de fusion de TeF_4 .

Nous pouvons maintenant calculer le taux de pureté par la méthode de SKAU.

Tableau 4 - Etude de la pureté de TeF_4

masse TeF_4 mg	K mm(intégrateur)	$\text{tga} \frac{RT_{\text{fus}}^*(1)^2 \cdot x_2^*}{\Delta H_{\text{fus}}(1)}$	$T_{\text{fus}}^*(1)$ $^\circ\text{C}$	x_2^*
54,9	14,43	- 0,2952	128,9	$2,75 \times 10^{-3}$
44	59,94	- 2,527	131,3	$2,35 \times 10^{-2}$

On voit que le produit étudié possède une pureté suffisante (x_2^* compris entre 10^{-2} et 10^{-3} selon l'échantillon).

IV - Analyse radiocristallographique

La structure de TeF_4 est connue grâce à une étude sur monocristal d'EDWARDS et HEWAIDI [10], mais nous ne disposons d'aucun diagramme de poudre expérimental. C'est pourquoi, nous avons d'une part calculé à partir des résultats d'EDWARDS et HEWAIDI un diagramme de poudre théorique, d'autre part réalisé un diagramme DEBYE SCHERRER expérimental.

Nous avons opéré avec une chambre de 360 mm de circonférence (montage de STRAUMANIS). Le générateur de rayons X est un appareil PHILIPPS PW 1009. Le rayonnement est produit par une anticathode en cuivre (raie $K\alpha$, le raie $K\beta$ étant éliminée par un filtre de nickel). Les résultats ainsi obtenus figurent dans le tableau 5.

Tableau 5

Détermination du spectre de poudre de TeF_4 (anticathode de cuivre)

Spectre expérimental		Spectre théorique		
d	I	d	I	hkl
4,59	f	4,68	24	101
3,99	TF	4,06	100	110
3,75	TF	3,81	87	012
3,69	tf	3,74	19	111
3,52	TF	3,58	63	102
3,07	tf	3,11	17	020
2,55	tf	2,58	7	201
2,49	tf	2,52	16	113
2,36	tf	2,385	15	211
2,33	f	2,35	22	122
2,17	tf	2,20		104
		2,19	6	212
		2,07		114
2,06 à 2,04 (large)	F	2,06	46	123
		2,06		203
		2,03		220
1,97	tf	1,99	19	221
1,94	tf	1,95	17	213
1,92	tf	1,93	11	130
1,90 à 1,88 (large)	F	1,905		024
		1,903	33	032
		1,896		131
1,71	tf	1,716	8	223

Tableau 5 - suite

Spectre expérimental		Spectre théorique		
d	I	d	I	hkl
1,68	tf	1,690	10	311
1,61	tf	1,617	6	231
1,56 à 1,55 (large)	f	1,567	24	125
		1,565		205
		1,562		303
		1,556		016
		1,555		040
		1,553		232
1,51 à 1,50 (large)	f	1,518	20	215
		1,515		313
		1,508		134
1,454	tf	1,461	7	233
1,421	tf	1,427	7	142
1,39(large)	tf	1,398	9-10	225
		1,396		323
1,375	tf	1,379	9-10	126

Nous avons observé un bon recouplement entre le diagramme théorique et le diagramme expérimental, ce qui confirme l'identification de TeF_4 .

Ainsi le produit que nous avons obtenu est du TeF_4 de pureté suffisante pour conduire l'étude envisagée.

B°) ETUDE DES PROPRIETES THERMOCHIMIQUES DE TeF_4

I - Température et enthalpie de fusion

Nous rappelons les résultats précédemment obtenus

$$T_{\text{fus}} = 129 \pm 0,1^\circ\text{C} \text{ et } \Delta H_{\text{fus}} = 3,02 \pm 0,08 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

Les seules valeurs existant dans la littérature sont

$$T_{\text{fus}} = 129,6^\circ\text{C} \text{ et } \Delta H_{\text{fus}} = 6351 \text{ cal. mol}^{-1} [11]$$

S'il y a une bonne concordance en ce qui concerne les valeurs proposées pour la température de fusion, par contre l'écart entre les valeurs des chaleurs de fusion est très important (du simple au double) et ne peut être attribué à une erreur expérimentale. Or la valeur avancée par JUNKINS, BERNHARDT et BARBER ayant été calculée à partir des mesures de tension de vapeur, on doit envisager l'existence à l'état vapeur d'une molécule dimère $(\text{TeF}_4)_2$.

Nous avons, pour notre part, effectué une mesure calorimétrique directe.

Avec cette hypothèse, il y a alors un accord correct entre les 2 valeurs puisque nous obtenons $3,02 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ alors que la valeur annoncée par JUNKINS serait de $3,175 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ de TeF_4 ($M = 203,6 \text{ g}$).

II - Détermination de la capacité calorifique de TeF_4

1°) Technique opératoire

Cette détermination est effectuée à l'aide d'un calorimètre à flux type CALVET (commercialisé par Setaram) dans lequel sont placées deux cellules identiques (en acier inoxydable), l'une d'entre elles contenant l'échantillon étudié. Ces cellules, après équilibre thermique, sont chauffées (par l'intermédiaire d'un courant électrique $I = 86,6 \text{ mA}$ circulant dans les thermopiles) jusqu'à un nouvel équilibre thermique. L'ensemble calorimétrique revient ensuite à sa température initiale et la différence de chaleur emmagasinée (due essentiellement à la présence de l'échantillon) se traduit par un pic sur le thermogramme. L'aire du pic, correspondant à la quantité de chaleur mise en jeu est intégrée de la même façon que pour les autres déterminations calorimétriques. L'ensemble est entièrement automatisé (à l'exception du dépouillement des courbes intégrées).

Les nacelles vides n'étant jamais parfaitement identiques, il s'en suit pour une température donnée, lors d'un cycle de mesures (tel que décrit ci-dessus) pour les nacelles vides un pic calorimétrique de surface "S nacelle" (S_0).

L'appareillage est étalonné avec du sulfate de potassium α dont la capacité calorifique molaire est bien connue.

Comme l'aire d'un signal calorimétrique est proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu il vient immédiatement pour un échantillon donné, la formule liant sa capacité calorifique aux mesures effectuées :

$$C_{P_2} = C_{P_1} \times \frac{m_1}{M_1} \times \frac{M_2}{m_2} \times \frac{S_2 - S_0}{S_1 - S_0}$$

C_{P_2} étant la capacité calorifique molaire du produit étudié

C_{P_1} la capacité calorifique molaire de K_2SO_4

M_2 sa masse molaire

m_2 la masse de produit utilisé

M_1 la masse molaire de K_2SO_4

S_2 , S_1 , S_0 : les différentes aires des pics calorimétriques du produit, de la référence et des nacelles vides respectivement.

Toutes les mesures sont évidemment effectuées dans les mêmes conditions.

2°) Résultats obtenus

Les résultats sont groupés sous forme de tableau, la même mesure étant effectuée plusieurs fois, les surfaces étant dans tous les cas comptées en unités arbitraires (mm du signal intégrateur). Pour chaque série, les valeurs qui diffèrent significativement des autres sont éliminées.

a) Mesure de la capacité calorifique à 25°C

Ces mesures ont été effectuées avec deux types de nacelles différentes, les secondes étant considérablement plus légères que les premières (pour diminuer l'importance du terme S_0 dans la différence " $S - S_0$ ").

- première série de mesures (nacelles lourdes)

nacelle vide S_0	nacelle avec K_2SO_4 ($m_1 = 10,288$ g) S_1	nacelle avec TeF_4 ($m_2 = 9,077$ g) S_2
	153	143
44	157	144
43	191	140
44	189	146
	187	153
	186	147,5
	189	155,7
	187	147
	187	
Valeur retenue		
44	187,3	147

- deuxième série de mesures (nacelles légères)

nacelle vide S_0	nacelle avec K_2SO_4 ($m_1 = 16,089$ g) S_1	nacelle avec TeF_4 ($m_2 = 6,0826$ g) S_2
58	254	121
52,5	254	127
51,5	258	136
54	267	124
54	252	117
	246	114
	255	111
	266	
	266	
Valeur retenue		
54	257,6	119

L'application de la formule (12) donne $C_p(TeF_4) = 29,4 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}$ dans le premier cas et $30,7 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ dans le deuxième cas.

Nous retiendrons donc finalement une valeur de $30 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour la capacité calorifique molaire C_p de TeF_4 solide à 25°C (les résultats obtenus avec les nacelles légères nous semblant plus précis).

b) Mesure de la capacité calorifique à 150°C (TeF_4 liquide)

Une seule série de mesures à l'aide de nacelles légères a été effectuée.

nacelle vide S_0	nacelle avec K_2SO_4 ($m_1 = 14,932 \text{ g}$) S_1	nacelle avec TeF_4 ($m_2 = 6,0826 \text{ g}$) S_2
40	507	188
43	505	170
40	507	186
		180
		174
		176
Valeur retenue 41,5	507	179

L'application de la formule (12) donne une capacité calorifique molaire C_p égale à $31,1 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour TeF_4 liquide à 150°C .

c) Discussion des résultats obtenus et détermination des courbes enthalpiques ($H_T^\circ - H_{298}^\circ$).

Etant donné que la capacité calorifique d'un solide varie peu avec la température (et qu'une telle variation ne peut être décelée avec l'appareillage utilisé) nous considérerons

$$C_p = 30 \pm 1 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ de } 25^\circ\text{C} \text{ à } 129,1^\circ\text{C} \text{ (température de fusion).}$$

De même, pour la capacité calorifique de TeF_4 liquide, nous prendrons $C_p = 31,1 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ au-dessus de la fusion.

En appliquant la formule $H_T^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298}^T c_p dT$ il est possible d'obtenir les équations des courbes enthalpiques :

pour TeF_4 solide (entre 298 et 402°K)

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 30 T - 8940$$

pour TeF_4 liquide (au-dessus de 402°K)

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 31,1 T - 6362$$

$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ étant exprimé en calories et T en degrés Kelvin.

Il devrait être possible, en se basant sur ces résultats d'estimer une valeur de l'entropie de TeF_4 solide à partir des valeurs avancées dans la littérature pour TeF_4 gazeux [12] en utilisant la relation :

$$S_{T_V}(\text{gaz}) = S_{298}(\text{solide}) + \int_{298}^{T_f} C_{p_s} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} C_{p_2} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_v} \quad (13)$$

$S_{T_V}(\text{gaz})$ étant étal à $95,1 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ [12], l'application de la relation (13) donne une valeur de $57,5 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour l'entropie du tétrafluorure solide à 298°K . Ce qui ne correspond certainement pas à la réalité puisque la comparaison des valeurs d'entropie pour des composés voisins (cf tableau (6)) semble indiquer une valeur d'environ $39 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour TeF_4 solide à 298°K .

Tableau 6 - Valeurs d'entropie de la littérature en $\text{cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ [12]

Sb F ₃	Sb Cl ₃	Sb Br ₃
30,4	44,7	43
	Te Cl ₄	Te Br ₄
	48	58,2

Nous pensons que les valeurs avancées pour TeF_4 gaz [12] ont été calculées à l'aide des vibrations moléculaires et des interactions intermoléculaires dans une molécule monomère TeF_4 . Or nous sommes arrivés à la conclusion (cf ci-dessus) que TeF_4 existe à l'état gazeux sous forme de dimère, ce qui modifie évidemment les valeurs obtenues pour le calcul de l'entropie du gaz.

Nous tenons à remercier d'une part la D.G.R.S.T. pour son aide (contrat C.M.F. 74-7-1070), d'autre part la Société ELF ERAP pour son accueil dans ses laboratoires de SOLAIZE.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. CARRE, M. KOLMANNBERGER, G. PERACHON, J. THOUREY et J. BOUSQUET
J. of Fluorine Chemistry (1976) 8 (5), 401
- 2 R. CAMPBELL et P.L. ROBINSON J. chem. Soc. (1956), 785
- 3 MOISSAN Annales de chimie 1891 (6) 24,237
- 4 Handbook of Chemistry and Physics 54th edition (1973-1974)
- 5 PASCAL tome 13 p. 2018
- 6 M. NAVABIAN thèse Marseille 1976
- 7 Notice technique METTLER TA 2000 N° 1
- 8 S.R. GUNN Anal. Chem. 34 (1962) 1292
- 9 D.L. SONDAK Anal. Chem. 44 (1972) 888
- 10 A.J. EDWARDS et F.I. HEWAIDI J. Chem. Soc. (1968) A 12 2977
- 11 J.H. JUNKINS, H.A. BERNHARDT et E.J. BARBER J. amer. Chem. Soc. 74
(1952), 5749
- 12 J. BARIN, O. KNACKE et O. KUBASCHEWSKI Thermochemical properties of
inorganic substances Vol. I et II 1973 et 1976