

Received: September 18, 1978

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE FORMATION STANDARD DE L'OXYDIFLUORURE DE SELENIUM SeOF₂ ET DU TETRAFLUORURE DE SELENIUM SeF₄ PAR HYDROLYSE ALCALINE

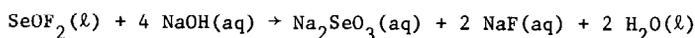
J. CARRE, P. GERMAIN, M. KOLLMANNSBERGER, G. PERACHON, J. THOUREY

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)

RESUME

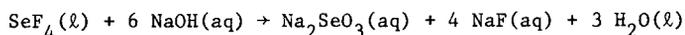
A partir de la détermination expérimentale de la chaleur de réaction dans une solution de soude normale, nous avons calculé l'enthalpie de formation standard :

- de l'oxydifluorure de sélénium SeOF₂



$$\Delta H_{f298}^\circ(\text{SeOF}_2, \ell) = -137,2 \pm 3,8 \text{ kcal.mol.}^{-1*} \text{ ou} \\ -574,0 \pm 15,9 \text{ kj.mol.}^{-1}$$

- du tétrafluorure de sélénium SeF₄

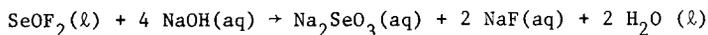


$$\Delta H_{f298}^\circ(\text{SeF}_4, \ell) = -203,0 \pm 5,8 \text{ kcal.mol.}^{-1} \text{ ou} \\ -849,4 \pm 24,3 \text{ kj.mol.}^{-1}$$

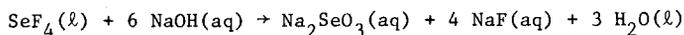
Une méthode d'estimation conduit pour cette énergie de formation de SeF₄(ℓ) à la valeur - 189 kcal.mol.⁻¹ ou - 791 kj.mol.⁻¹

SUMMARY

The standard heats of formation of selenium oxide difluoride and selenium tetrafluoride have been determined by hydrolysis in normal sodium hydroxide solution.



$$\Delta H_{f298}^\circ(\text{SeOF}_2, \ell) = -137,2 \pm 3,8 \text{ kcal.mol.}^{-1*} \text{ or} \\ -574,0 \pm 15,9 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$



$$\Delta H_{f298}^\circ(\text{SeF}_4, \ell) = -203,0 \pm 5,8 \text{ kcal.mol.}^{-1} \text{ or} \\ -849,4 \pm 24,3 \text{ kJ.mol.}^{-1}$$

Estimate of $\Delta H_{298}^\circ \text{SeF}_4(\ell)$ give value of $-189 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ or $-791 \text{ kJ.mol.}^{-1}$

Dans la littérature il n'existe qu'une seule valeur concernant l'enthalpie de formation standard de SeF_4 [1] ($\Delta H_{f298}^\circ = -192,4 \text{ kcal.mol.}^{-1}$) et aucune relative à SeOF_2 . Nous avons donc été, dans le cadre d'une étude du tétrafluorure de sélénium, amenés à déterminer ces énergies.

A) DETERMINATION EXPERIMENTALE DE CES ENERGIESI - Appareillage et produits utilisés1° Appareillage

Ces travaux ont été effectués à l'aide d'un calorimètre LKB 8700 équipé d'une cellule de réaction de 100 cm^3 en verre (pour SeOF_2), en monel (pour SeF_4).

L'utilisation de la soude comme milieu réactionnel permet, en effet, l'emploi d'une cellule en verre, l'acide fluorhydrique formé étant immédiatement neutralisé. Pour l'étude de SeOF_2 , l'échantillon est placé avant réaction dans une ampoule à piston entièrement en PTFE (polytétrafluoroéthylène) ou "Soreflon" réalisée au laboratoire [2]. Les prélèvements sont effectués à l'état solide ($T_f \approx 15^\circ\text{C}$ pour SeOF_2) sur un produit refroidi en boîte à gants sous azote.

* Dans cet article 1 cal. = 4,184 joules

Pour l'étude de SeF_4 il a été nécessaire de cryopomper le fluorure directement dans des cellules de prélèvement réalisées en PVF2 (polyfluorure de Vinylidène) ou "Foraflon" préalablement passivées. Cet ensemble (nacelle et système de raccordement à la rampe de manipulation) est schématisé sur la figure (1). Afin d'obtenir un cryopompage correct il est indispensable d'avoir sur l'installation un vide primaire dynamique inférieur à 10^{-2} torr. Les nacelles sont scellées après prélèvement de l'échantillon. La paroi mince assez résistante des nacelles utilisées, nécessite l'emploi de la cellule de réaction en monel pour pouvoir réaliser l'ouverture de l'ampoule.

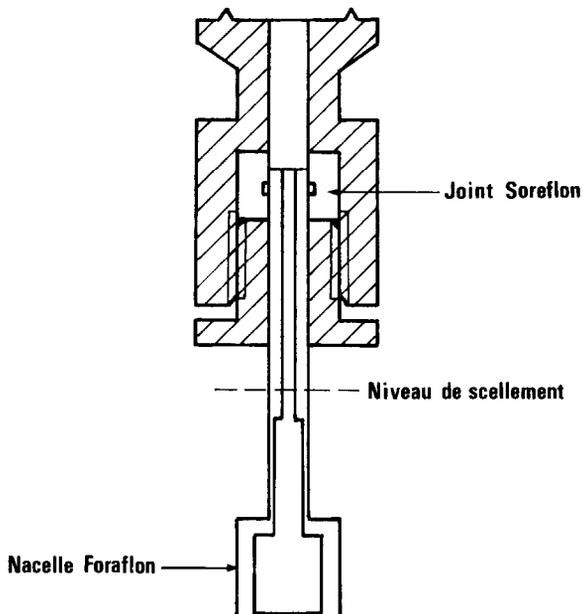


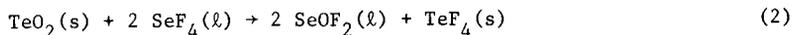
Fig 1 : SYSTEME DE PRELEVEMENT DE SeF_4

2°) Produits

Le tétrafluorure de sélénium a été préparé au laboratoire par action ménagée du fluor sur le sélénium (débit de fluor 8 l/heure, température de réaction - 8°C) :

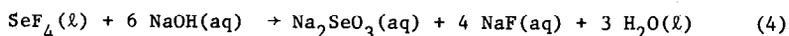
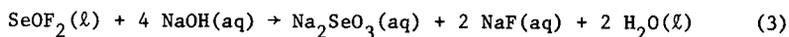


L'action de TeO_2 sur SeF_4 conduit à l'oxydifluorure de sélénium.



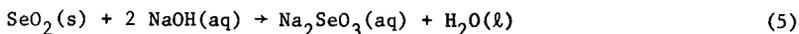
Les produits ainsi préparés sont récupérés par cryopompage, purifiés par sublimation et caractérisés par spectrométrie de masse. Les analyses chimiques (dosage potentiométrique des fonctions acides obtenues par hydrolyse), thermiques et par microsublimation [3] montrent une pureté souvent supérieure à 99 %, ce qui, étant donnée la difficulté de synthèse et de manipulation de ces produits, est satisfaisant.

Les réactions étudiées par calorimétrie sont écrites comme il suit :



Pour limiter les corrections d'effets thermiques, il est préférable de travailler en milieu dilué et nous avons choisi un milieu réactionnel molaire en soude.

L'enthalpie standard de formation de Na_2SeO_3 en milieu sodique n'est pas connue, afin de la déterminer nous supposons obtenir un état final semblable au précédent en étudiant par calorimétrie la réaction de l'oxyde de sélénium sur la soude normale.



Le dioxyde est un produit MERCK (pureté supérieure à 99 %).

II - Enthalpie standard de formation de Na_2SeO_3 et NaF en solution sodique molaire

1°) Détermination de l'enthalpie standard de formation de Na_2SeO_3

Les résultats de l'étude calorimétrique de la réaction (5) sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1 - Etude calorimétrique de la réaction de SeO_2 dans la soude normale

Masse SeO_2 (mg)	Effet thermique (cal.)	ΔH_R (réaction 5) $\text{kcal.mol.}^{-1} \text{SeO}_2$
99,27	21,98	- 24,57
88,72	20,72	- 25,92
92,34	21,23	- 25,54
79,71	18,41	- 25,64
56,24	12,65	- 25,00

Ces résultats conduisent à la valeur moyenne :

$$\Delta H_R = - 25,3 \pm 0,8 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

Pour la réaction (5) nous écrivons :

$$\Delta H_R = \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{aq}) + \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}\ell) - 2 \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{NaOHaq}) - \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{SeO}_2\text{s}) + \Delta H_{\text{dil}} \quad (6)$$

ΔH_{dil} représente l'effet thermique de la dilution de la soude. Cette dilution provient de la consommation de la base elle-même et aussi de l'apport en eau. Les calculs détaillés dans un travail antérieur [4] conduisent aux corrections suivantes :

a) Correction due à la dilution de la soude par consommation de celle-ci

$$\Delta H_2 \text{ dil} = m h M$$

m désigne le nombre de moles de soude consommées par la réaction

h est la chaleur différentielle de dilution

M est le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$

$$\Delta H_2 \text{ dil} = 2 \times 1,48 \times 55,5 = 163 \text{ calories}$$

b) Correction due à la dilution de la soude par apport d'eau

$$\Delta H_1 \text{ dil} = n h$$

n désigne le nombre de moles d'eau apportées par la réaction

h est la chaleur différentielle de dilution (pente de la tangente à la courbe représentative de la variation d'enthalpie de formation de la soude en fonction du rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ et ce, au point correspondant à la solution normale).

D'après les valeurs de la littérature [6], il vient $h = 1,48$ calorie

$\Delta H_1 \text{ dil}$ est donc négligeable.

$$\Delta H_1 \text{ dil} = 1,48 \times 1 = 1,48 \text{ cal.}$$

Soit une correction $\Delta H_{\text{dil}} = 164,5$ calories.

Nous utilisons les données suivantes de la littérature :

$$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{NaOH en solution normale}) = - 112,15 \text{ kcal.mol.}^{-1} \quad [6]$$

$$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{SeO}_2\text{s}) = - 53,86 \text{ kcal.mol.}^{-1} \quad [7]$$

$$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}\ell) = - 68,315 \text{ kcal.mol.}^{-1} \quad [7]$$

De l'expression (6) on déduit :

$$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{aq}) = - 235,34 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

2°) Détermination de l'enthalpie de formation standard de NaF

Cette grandeur a été déterminée dans un travail déjà publié [5] à partir de l'enthalpie de formation du fluorure solide $\Delta H_{f298}^{\circ} \text{NaF(s)}$ = - 137,52 [8] et de l'étude de la dilution de NaF dans la soude normale.

$$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{NaFaq}) = - 137,32 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

III - Enthalpie de formation standard de l'oxydifluorure de sélénium

L'étude calorimétrique de la réaction de SeOF_2 dans la soude normale (réaction 3) a donné les résultats rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2 - Etude calorimétrique de la réaction de SeOF_2 dans la soude normale

masse de SeOF_2 (mg)	Effet thermique (cal.)	ΔH_R (réaction 3) $\text{kcal.mol.}^{-1} \text{SeOF}_2$
70,95	32,49	- 60,90
41,81	19,12	- 60,82
23,38	10,07	- 57,56
110,27	52,40	- 62,80

La valeur moyenne de ΔH_R est $- 60,5 \pm 3,0 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ de SeOF_2

Le calcul de l'enthalpie de formation de SeOF_2 se fait en considérant la réaction (3) :

$$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{SeOF}_2\ell) = \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{Na}_2\text{SeO}_3 \text{aq}) + 2 \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{NaFaq}) + 2 \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}\ell) - 4 \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{NaOHaq}) - \Delta H_R + \Delta H_{\text{dil}}$$

Comme précédemment la correction notée ΔH_{dil} (effet thermique de dilution du milieu sodique) est déterminée par la méthode exposée dans un travail antérieur [5]

$$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{SeOF}_2\ell) = - 137,2 \pm 3,8 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

IV - Enthalpie de formation standard de SeF_4

L'étude calorimétrique de la réaction de SeF_4 dans la soude normale (réaction 4) a donné les résultats rassemblés au tableau 3.

Tableau 3 - Etude calorimétrique de la réaction de SeF_4 dans la soude normale

masse de SeOF_2 (mg)	Effet thermique (cal.)	ΔH_R (réaction 4) $\text{kcal.mol.}^{-1} \text{SeF}_4$
147,01	109,7	- 115,63
167,70	128,86	- 119,07
93,10	66,83	- 111,27
102,00	72,31	- 109,88
89,15	63,40	- 110,23

La valeur moyenne de ΔH_R est $- 113,0 \pm 5,0 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ de SeF_4

Le calcul de l'enthalpie de formation de SeF_4 se fait en considérant la réaction (4) par un calcul analogue au précédent et en tenant compte de l'enthalpie de dilution de la soude. On trouve :

$$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{SeF}_4 \ell) = - 203,0 \pm 5,8 \text{ kcal.mol.}^{-1} \text{ (limite de reproductibilité déduite des mesures calorimétriques)}$$

B - ESTIMATION DE L'ENTHALPIE DE FORMATION DE SeF_4

Une méthode d'estimation (basée sur l'énergie de liaison entre le sélénium et le fluor) peut conduire au calcul de l'enthalpie de formation standard de SeF_4 .

L'atome de sélénium est volumineux ($r = 1,17 \text{ \AA}$) alors que celui de fluor est petit ($0,71 \text{ \AA}$). De ce fait, nous supposons que les liaisons Se-F sont, sur un plan énergétique, équivalentes aussi bien dans SeF_4 que dans SeF_6 . L'enthalpie de formation de l'hexafluorure est connue [9]

$$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{SeF}_6 \text{g}) = - 267 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

L'hypothèse émise conduit à une valeur de $- 178 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ pour l'enthalpie de formation du tétrafluorure gazeux. La chaleur de formation du composé liquide est obtenue à partir de l'enthalpie de vaporisation, ($- 11,24 \text{ kcal. mol.}^{-1}$) calculée par PEACOCK [10].

$$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{SeF}_4 \ell) = - 189 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

Dans le tableau 4 sont indiquées les enthalpies de formation de fluorures gazeux d'éléments voisins du sélénium (fluorure supérieur et fluorure inférieur) ainsi que le rayon covalent de l'élément considéré.

Les énergies de liaison M-F sont également calculées pour chacun des fluorures. L'examen de ces valeurs montre que la valeur estimée pour SeF_4 est certainement légèrement inférieure à la valeur réelle.

Tableau 4 - Etude des enthalpies de formation des fluorures

Elément central	Rayon covalent de l'élément (Å)	Fluorure supérieur		Fluorure inférieur	
		ΔH_{f298}° kcal.mol. ⁻¹	ΔH liaison M-F kcal	ΔH_{f298}° kcal.mol. ⁻¹	ΔH liaison M-F kcal
P	1,06	$\text{PF}_5(\text{g})$ [16] - 377,2	- 75,4	$\text{PF}_3(\text{g})$ [16] - 220	- 73,3
S	1,02	$\text{SF}_6(\text{g})$ [16] - 291,79	- 48,6	$\text{SF}_4(\text{g})$ [7] - 185,2	- 46,3
As	1,19	$\text{AsF}_5(\text{g})$ [16] - 295,6	- 59,1	$\text{AsF}_3(\text{g})$ [7] - 220,04	- 73,3
Sb	1,59	$\text{SbF}_5(\text{g})$ [15] - 308,7	- 61,7	$\text{SbF}_3(\text{g})$ [16] - 218,8	- 72,9
Cl	0,99	$\text{ClF}_5(\text{g})$ [16] - 59,2	- 11,84	$\text{ClF}_3(\text{g})$ [16] - 37,97	- 12,6
Br	1,14	$\text{BrF}_5(\text{g})$ [7] - 102,5	- 20,5	$\text{BrF}_3(\text{g})$ [16] - 61,09	- 20,3

Afin de vérifier sa validité, cette méthode d'estimation peut être appliquée au calcul de la chaleur de formation du tétrafluorure de tellure. Dans un travail antérieur [11] nous avons déterminé expérimentalement :

$$\Delta H_{f298}^\circ (\text{TeF}_6\text{g}) = - 330 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

L'estimation conduit à :

$$\Delta H_{f298}^\circ (\text{TeF}_4\text{g}) = - 220 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

Dans un travail précédent [12], la molécule de TeF_4 a été supposée dimère à l'état gazeux ; nous obtenons à partir des courbes de pression de vapeur saturante déterminées par JUNKINS et coll. [13] une valeur de 4,09 kcal.mol.⁻¹ pour l'enthalpie de vaporisation et de 7,26 kcal.mol.⁻¹ pour l'enthalpie de sublimation du tétrafluorure.

Ces valeurs conduisent à $\Delta H_{f298}^\circ (\text{TeF}_4\text{s}) = - 227 \text{ kcal.mol.}^{-1}$. Ce résultat est en accord satisfaisant avec les valeurs obtenues expérimentalement dans notre travail antérieur [14] à savoir - 248,3 kcal.mol.⁻¹ (calorimétrie de réaction dans la soude) et - 246,7 kcal.mol.⁻¹ (calorimétrie de combustion dans le fluor)

C) DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSION

Pour les déterminations expérimentales des chaleurs de formation de l'oxydifluorure SeOF_2 et du tétrafluorure SeF_4 , nous avons tenu compte uniquement des erreurs expérimentales (mais pas de celles portant sur les enthalpies de formation des divers produits formés). Afin de vérifier que la réaction est totale lors de la calorimétrie de réaction les études ont été effectuées sur des prélèvements de masse variable.

Une cause importante d'erreur expérimentale sur la chaleur de formation de SeF_4 réside dans une certaine incertitude sur la masse de l'échantillon de ce fluorure. En effet, nous avons noté les difficultés de manipulation de ce produit et en particulier du prélèvement au niveau de la rampe de synthèse. Lors du scellement de la "cellule" de prélèvement, il est difficile d'éviter une légère perte de PVF_2 d'où une erreur possible sur les pesées. D'autre part, il n'y a pas cassage de la paroi fragile de l'ampoule, mais simplement perforation, ce qui peut limiter un peu l'achèvement de la réaction.

C'est pourquoi devant la difficulté d'évaluer ces erreurs systématiques, nous n'avons chiffré qu'une marge d'erreur sur la valeur de l'enthalpie de formation de SeF_4 liquide à partir de la reproductibilité des résultats obtenus par calorimétrie.

C'est précisément pour ces raisons que, dans le cas de SeF_4 nous avons pour compléter notre étude, fait appel à une méthode d'estimation. La méthode d'estimation a conduit à la valeur de - 189 kcal par mole de SeF_4 pour sa chaleur de formation standard.

La détermination expérimentale a donné - 203 kcal. Nous estimons l'accord satisfaisant.

En ce qui concerne l'oxydifluorure SeOF_2 , il est difficile d'appliquer cette méthode d'estimation, mais notons que cela est sans importance puisque les difficultés de manipulation sont moins importantes dans le cas de l'oxydifluorure que dans le cas du fluorure. Les résultats de calorimétrie concernant SeOF_2 sont donc plus fiables.

Nous tenons à remercier la D.G.R.S.T. pour son aide (contrat C.M.F. 74.7.1070).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.D. PEACOCK, Advances in Fluorine Chemistry - Butterworths
London V. 6 (1970) 348
- 2 P. GERMAIN, G. PERACHON, J. THOUREY, J. of Fluorine Chemistry
11 (1978) 555

- 3 M. KOLLMANNSBERGER - Thèse en cours
- 4 G. PERACHON, J. THOUREY, D. MATHURIN, *Thermochemica Acta* 18 (1977) 229-234
- 5 J. CARRE, M. KOLLMANNSBERGER, J. THOUREY, G. PERACHON, J. BOUSQUET, *J. of Fluorine Chemistry* 8 (1976) 401
- 6 Selected values of chemical thermodynamics properties, NBS, circular 500 (1961)
- 7 Selected values of chemical thermodynamics properties, NBS, technical note 270-3 (1968)
- 8 Janaf thermochemical tables (2nd edition) NSRDS - NBS 37 (1971)
- 9 P.A.G. O'HARE, J.L. SETTLE, W.N. HUBBARD, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 58
- 10 R.D. PEACOCK, *J. Chem. Soc.* (1953) 3617
- 11 J. BOUSQUET, J. CARRE, P. CLAUDY, P. PROVENCAL, J. THOUREY, *J. Chim. Phys.* 70 (1973) 1579
- 12 J. CARRE, P. CLAUDY, M. KOLLMANNSBERGER, J. BOUSQUET, E. GARNIER, P. BARBERI, *J. Of Fluorine Chemistry* 11, n° 6, (1978) 613
- 13 J.H. JUNKINS, U.A. BERNHARDT, E.J. BARBER, *J. am. chem. Soc.* 74 (1952) 5749
- 14 J. CARRE, M. KOLLMANNSBERGER, G. PERACHON, J. THOUREY, J. BOUSQUET, *J. Of Fluorine Chemistry* 11, N° 8 (1978) 401
- 15 J. BOUSQUET, J. CARRE, M. KOLLMANNSBERGER et P. BARBERI *J. de Chimie Physique* 3 (1975) 280
- 16 I. BARIN, O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI *Thermochemical Properties of Inorganic Substances Vol. I et II* (1977)