

Received: September 24, 1982; accepted: November 19, 1982

ENTHALPIES DE FORMATION DES FLUORURES D'ETAIN II ET DE PLOMB II ET DU
FLUORURE DOUBLE PbSnF₄

J. THOUREY, G. PERACHON

Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au C.N.R.S. N° 116
 Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue Albert Einstein
 69621 Villeurbanne Cédex (France)

W. GRANIER et L. COT

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux
 Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'École Normale
 34075 Montpellier Cédex (France)

SUMMARY

The standard enthalpies of formation of PbF₂, SnF₂ and PbSnF₄ have been determined by alkaline hydrolysis in NaOH 1 mol.l⁻¹. The values obtained from these experiments are $\Delta H_{298}^{\circ} \text{PbF}_2 \text{ crist} = -687,11 \pm 0,60 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_{298}^{\circ} \text{SnF}_2 \text{ crist} = -736 \pm 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_{298}^{\circ} \text{PbSnF}_4 \text{ crist} = -1371,4 \pm 31,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

RESUME

Les enthalpies de formation de PbF₂, SnF₂ et PbSnF₄ ont été déterminées par hydrolyse alcaline à 298 K. Afin de s'affranchir de l'état final mal défini, la même réaction a été effectuée sur les chlorures correspondants. Les valeurs trouvées sont respectivement $-687,11 \pm 0,60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour PbF₂, $-736 \pm 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour SnF₂ et $-1371,4 \pm 31,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour PbSnF₄.

PRODUITS UTILISES - APPAREILLAGE

Le fluorure du plomb II est un produit MERCK Suprapur de pureté supérieure à 99,9 %. SnF₂ est préparé par dissolution de l'oxyde d'étain II dans l'acide fluorhydrique à 40 %. La solution est ensuite concentrée à 80°C à l'abri de l'air et de beaux cristaux en forme d'aiguilles précipitent. Le produit est séché plusieurs heures à 90°C. La pureté déterminée par dosage des éléments est supérieure à 99,9 %.

$PbSnF_4$ est préparé par action de SnF_2 sur une solution aqueuse de nitrate de plomb en présence d'acide fluorhydrique. La pureté du produit obtenu est comparable à celle des précédents.

Les enthalpies de dissolution ont été mesurées à l'aide d'un calorimètre LKB 8700 dont le principe a été décrit par SUNNER et WADSO [1]. Pour cette étude nous avons utilisé une cellule en P.T.F.E mise au point au laboratoire [2].

Les ampoules contenant le produit à étudier ont été remplies et pesées en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec et désoxygéné.

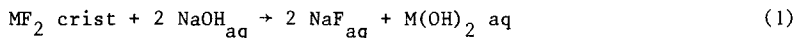
RESULTATS EXPERIMENTAUX

Toutes les dissolutions ont été réalisées à 298 K, la quantité de sel dissoute étant de l'ordre de 10^{-4} mole dans 100 cm^3 de soude molaire.

Ce milieu est en effet préférable à l'eau pure car l'hydrolyse y est plus rapide et complète.

Les effets thermiques dus à la dilution de la soude sont négligeables, le titre de la solution variant peu.

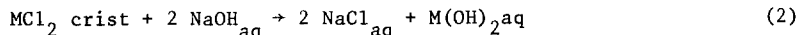
La réaction d'hydrolyse du fluorure MF (M = Sn ou Pb) peut s'écrire de la façon suivante :



L'enthalpie correspondant à cette réaction étant notée ΔH_1 .

En fait, lors de cette hydrolyse, l'état final est difficile à connaître avec précision, en particulier la nature de l'hydroxyde formé n'est pas connue avec certitude.

Pour nous affranchir de cette difficulté, nous avons étudié la même réaction d'hydrolyse dans le cas des chlorures à la même concentration 10^{-4} mole. $PbCl_2$ et $SnCl_2$ sont des produits Prolabo Rectapur de pureté supérieure à 99 %.



l'enthalpie correspondante étant ΔH_2 .

Dans ces conditions, les quantités molaires de produit étant identiques, l'état final de l'étain ou du plomb est le même.

Les enthalpies de formation de NaF_{aq} , NaCl_{aq} et MCl_2 étant connues, il est possible de calculer celle de MF_2 par différence entre (1) et (2)

$$\Delta H_1 = \Delta H_{298}^\circ \text{M(OH)}_2 \text{ aq} + 2 \Delta H_{298}^\circ \text{NaF aq} - 2 \Delta H_{298}^\circ \text{NaOH aq} - \Delta H_{298}^\circ \text{MF}_2 \text{ crist}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_{298}^\circ \text{M(OH)}_2 \text{ aq} + 2 \Delta H_{298}^\circ \text{NaCl aq} - 2 \Delta H_{298}^\circ \text{NaOH aq} - \Delta H_{298}^\circ \text{MCl}_2 \text{ crist}$$

$$\Delta H_1 - \Delta H_2 = 2 \Delta H_{298}^\circ \text{NaF}_{\text{aq}} - \Delta H_{298}^\circ \text{MF}_2 \text{ crist} - 2 \Delta H_{298}^\circ \text{NaCl aq} + \Delta H_{298}^\circ \text{MCl}_2 \text{ crist}$$

$$\Delta H_{298}^\circ \text{MF}_2 \text{ crist} = \Delta H_2 - \Delta H_1 + 2 (\Delta H_{298}^\circ \text{NaF aq} - \Delta H_{298}^\circ \text{NaCl aq}) + \Delta H_{298}^\circ \text{MCl}_2 \text{ crist}$$

Enthalpie de formation de PbF_2

L'enthalpie de dissolution de PbF_2 dans NaOH 1 N a été déterminée à partir de 12 essais.

La valeur moyenne obtenue est :

$$\Delta H_1 = -21,489 \pm 0,210 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La valeur correspondant à la dissolution de PbCl_2 obtenue à partir d'un nombre d'essais identique est :

$$\Delta H_2 = -11,401 \pm 0,335 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie de formation de PbCl_2 donnée par la littérature [3] est $\Delta H_{298}^\circ \text{PbCl}_2 = -360,66 \text{ kJ.mol}^{-1}$, celle de NaF aq est $\Delta H_{298}^\circ \text{NaCl aq} = -407,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [4]. Ces deux dernières valeurs étant calculées à partir de données CODATA concernant les ions en solution aqueuse. Soit une valeur de l'enthalpie de formation de PbF_2 :

$$\Delta H_{298}^\circ \text{PbF}_2 \text{ crist} = -687,112 \pm 0,60 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les valeurs données par la littérature sont $-161,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-676,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [3] et $-158,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-664,04 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [4].

Enthalpie de formation de SnF_2

Pour SnF_2 , l'enthalpie de dissolution dans NaOH 1 M mesurée est $\Delta H_3 = -128,5 \pm 10,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et pour SnCl_2 $\Delta H_4 = -197,0 \pm 5,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'enthalpie de formation de SnF_2 crist étant donnée par la relation

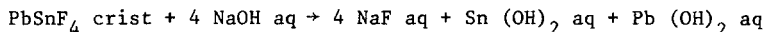
$$\Delta H_{298}^\circ \text{SnF}_2 \text{ crist} = \Delta H_4 - \Delta H_3 + 2(\Delta H_{298}^\circ \text{NaF aq} - \Delta H_{298}^\circ \text{NaCl aq}) + \Delta H_{298}^\circ \text{SnCl}_2 \text{ crist}$$

La valeur de l'enthalpie de formation de SnCl_2 donnée par la littérature est $\Delta H_{298}^\circ \text{SnCl}_2 = -330,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [5], d'où une enthalpie de formation de SnF_2 de $\Delta H_{298}^\circ \text{SnF}_2 = -736 \pm 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$

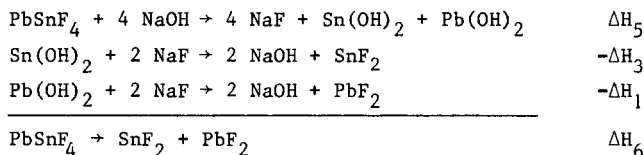
Les valeurs données par la littérature sont très variables, ADAMS [6] a trouvé $-164 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-686,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$) par le calcul, BREWER [7] $-158 \pm 4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-661,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$), FOMIN [8] $-152 \pm 6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-635,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Enthalpie de formation de PbSnF_4

La même technique a été utilisée, c'est-à-dire la dissolution de 10^{-4} mole de produit dans 100 cm^3 de soude à 1 mole par litre, la réaction étant la suivante :



Cette réaction étant caractérisée par son enthalpie ΔH_5 . Pour calculer l'enthalpie de formation de PbSnF_4 , nous utilisons la combinaison de réactions suivantes :



$$\text{d'où } \Delta H_6 = \Delta H_5 - \Delta H_1 - \Delta H_3$$

$$\text{d'autre part } \Delta H_6 = \Delta H_{298}^\circ \text{ SnF}_2 + \Delta H_{298}^\circ \text{ PbF}_2 - \Delta H_{298}^\circ \text{ PbSnF}_2$$

$$\text{c'est-à-dire } \Delta H_{298}^\circ \text{ PbSnF}_4 \text{ crist} = \Delta H_{298}^\circ \text{ PbF}_2 + \Delta H_{298}^\circ \text{ SnF}_2 - \Delta H_5 + \Delta H_1 + \Delta H_3$$

L'enthalpie de dissolution de PbSnF_4 déterminée sur 10 essais a une valeur moyenne :

$$\Delta H_5 = -201,75 \pm 1,67 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie de formation de PbSnF_4 calculée à partir de nos valeurs est donc :

$$\Delta H_{298}^\circ \text{ PbSnF}_4 \text{ crist} = -1371,4 \pm 31,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

D'après ces valeurs, l'enthalpie de la réaction $\text{PbF}_2 \text{ crist} + \text{SnF}_2 \text{ crist} \rightarrow \text{PbSnF}_4 \text{ crist}$ serait de l'ordre de $+50 \pm 32 \text{ kJ mol}^{-1}$.

III - CONCLUSION

La précision obtenue lors de la dissolution des fluorures de plomb II et d'étain II est assez faible, mais dans le cas de PbF_2 , elle n'intervient que pour une faible part dans le calcul de l'enthalpie de formation, celle-ci étant calculée avec une incertitude de l'ordre de 0,1 %.

Pour SnF_2 et PbSnF_4 , l'incertitude est plus importante, de l'ordre de 2,5 %, mais il faut constater que l'écart entre les valeurs extrêmes données par la littérature dans le cas de SnF_2 est de l'ordre de 7,5 %.

Toutefois, dans nos conditions expérimentales, l'hydrolyse est totalement déplacée vers la formation de l'hydroxyde.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.S. SUNNER et I. WADSO, Acta Chem. Scand. (1969) 13 97-108.
- 2 P. GERMAIN, G. PERACHON, J. THOUREY, J. Fluor. Chem. (1978) 11 455-562.
- 3 I. BARIN, O. KNACKE, Thermochemical Properties of Inorganic Substances 1973.
- 4 CODATA, Bulletin n° 28 Avril 1978.
- 5 I. BARIN, O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplément 1977.
- 6 G.P. ADAMS, J.L. MARGRAVE, R.P. STEIGER, P.W. WILSON J. Chem. Therm. (1971) 3 297-305.
- 7 L. BREWER, L.A. BROMLEY, P.W. GILLES, N.L. LOFGREN, Natl. Nucl. Energy Ser. Div. IV B (1950) 19 76-172.
- 8 V.V. FOMIN, Zh. Fiz. Khim. (1954) 28 1896-1900.