

Received: April 12, 1983; accepted: June 20, 1983

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE FORMATION DU PENTAFLUOROTELLURATE IV DE POTASSIUM KTeF_5 PAR CALORIMETRIE DE REACTION

J. THOUREY, P. GERMAIN, G. PERACHON

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

SUMMARY

The standard enthalpy of formation of KTeF_5 has been determined by reaction in a normal solution of KOH:

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{KTeF}_5 = -1687.37 \pm 4.84 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

RESUME

Nous avons déterminé l'enthalpie de formation de KTeF_5 par calorimétrie de réaction en réalisant l'hydrolyse du produit dans une solution molaire de potasse.

La valeur obtenue est $\Delta H_{298}^{\circ} \text{KTeF}_5 = -1687,37 \pm 4,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$

PREPARATION DE KTeF_5 - ANALYSES

KTeF_5 a été préparé par dissolution de TeO_2 et KF dans le minimum d'acide fluorhydrique à 50 % selon la méthode donnée par la littérature [1]. Après évaporation de la solution, les cristaux sont redissous dans l'acide fluorhydrique et la solution est à nouveau évaporée. Le produit est alors séché sous vide secondaire pendant plusieurs jours. Il est ensuite stocké et manipulé en boîte à gants sous atmosphère d'argon parfaitement sec et désoxygéné.

Tous les réactifs de départ sont des produits Merck pour analyse de pureté supérieure à 99,9 %.

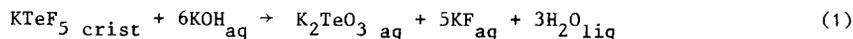
L'identification du produit a été réalisé par diffraction de rayons X à l'aide d'un diffractomètre Philips. Les valeurs des distances interréticulaires obtenues sont en parfait accord avec celles calculées à partir des données de la littérature [2] [3].

Nous avons par ailleurs contrôlé la pureté du produit par dosage des différents éléments : le potassium a été dosé par spectrométrie de flamme à l'aide d'un spectrographe Eppendorf ; le fluor a été dosé à l'aide d'une électrode sélective Tacussel par une solution de nitrate de lanthane ; le tellure par gravimétrie sous forme de TeO_2 . Ces dosages indiquent une pureté supérieure à 99,9 %.

Par ailleurs, le spectre de diffusion Raman est en accord avec les valeurs données dans la littérature [1] [4].

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les enthalpies de réaction ont été mesurées grâce à un calorimètre LKB 8700 [5] muni d'une cellule en Monel réalisée au laboratoire. Toutes les dissolutions ont été effectuées à 298 K, les ampoules de réactifs étant préparées en boîte à gants. La réaction étudiée est la suivante :

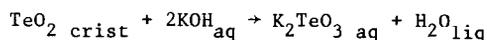


Cette réaction étant caractérisée par son enthalpie ΔH_1 .

Pour calculer l'enthalpie de formation de KTeF_5 , il est donc nécessaire de déterminer les enthalpies de formation de K_2TeO_3 et KF dans le milieu réactionnel.

Détermination de l'enthalpie de formation de K_2TeO_3 dans KOH 1 M

Cette grandeur a été déterminée par dissolution de TeO_2 dans KOH molaire selon la réaction :



Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

masse TeO ₂ mg	Chaleur dégagée (J)	Enthalpie de réaction (ΔH ₂) kJ.mol ⁻¹
108,65	29,1667	- 42,8440
90,88	24,5588	- 43,1293
99,86	26,9118	- 43,0114
101,32	27,2193	- 42,8760
102,26	27,5602	- 43,0140

soit une valeur moyenne $\overline{\Delta H_2} = -42,995 \pm 0,143 \text{ kJ.mol}^{-1}$

En fait, lors de cette réaction, il apparaît un effet thermique dû à la dilution de la potasse par consommation de celle-ci et à l'apport d'eau par la réaction, donc :

$$\Delta H_2 = \Delta H_{298}^\circ \text{K}_2\text{TeO}_3 \text{ aq} + \Delta H_{298}^\circ \text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} - 2 \Delta H_{298}^\circ \text{KOH}_{\text{aq}} - \Delta H_{298}^\circ \text{TeO}_2 \text{ crist} \quad (2)$$

$$+ \Delta H_{\text{dil}}$$

- correction due à la dilution par apport d'eau ($\Delta H_{1 \text{ dil}}$), elle peut être calculée par l'expression suivante :

$$\Delta H_{1 \text{ dil}} = n h$$

où n est le nombre de moles d'eau apportées par la réaction et h la chaleur différentielle de dilution (pente de la tangente à la courbe représentative de la variation d'enthalpie de formation de la potasse en fonction du rapport molaire H₂O/KOH et ce, au point correspondant à la solution molaire).

D'après les valeurs de la littérature [6] il vient $h = -3,8493 \text{ J.mol}^{-1}$ donc : $\Delta H_{1 \text{ dil}} = 1 \times (-3,8493) = -3,849 \text{ J}$

- correction due à la dilution de la potasse par consommation de celle-ci

$$\Delta H_{2 \text{ dil}} = m h M$$

m étant le nombre de moles de potasse consommées par la réaction, h la chaleur différentielle de dilution et M le rapport molaire H₂O/KOH.

$$\Delta H_{2 \text{ dil}} = 2 \times (-3,8493) \times 55,5 = -427,27 \text{ J}$$

soit une correction $\Delta H_{\text{dil}} = \Delta H_{1 \text{ dil}} + \Delta H_{2 \text{ dil}} = -3,849 - 427,27 = -431,119 \text{ J}$.

Dans ces conditions l'enthalpie de formation standard de K₂TeO₃ dans KOH molaire peut être calculée à l'aide des valeurs suivantes :

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{KOH molaire} = - 480,185 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [6]$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{TeO}_2 \text{ crist} = - 322,586 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [7]$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O liq} = - 285,83 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [8]$$

la valeur de l'enthalpie de formation de $\text{K}_2\text{TeO}_3 \text{ aq}$ obtenue grâce à l'expression (2) est donc :

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{K}_2\text{TeO}_3 \text{ aq} = - 1039,69 \pm 0,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Détermination de l'enthalpie de formation de KF dans KOH molaire

Nous avons constaté lors de travaux antérieurs [9] que l'enthalpie de formation des fluorures alcalins dans l'hydroxyde alcalin correspondant est sensiblement différente de leur enthalpie de formation dans l'eau. Nous avons donc mesuré l'enthalpie de dissolution ($\Delta H_{\text{diss}} \text{KF}$) de KF dans la potasse molaire. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.

TABLE 2

masse KF mg	Chaleur dégagée J.	$\Delta H_{\text{diss}} \text{KF}$ kJ.mol ⁻¹
84,03	24,118	- 16,6467
89,04	25,486	- 16,6016
69,53	19,853	- 16,5608
85,67	24,5503	- 16,621
78,31	22,394	- 16,586

Soit une valeur moyenne $\overline{\Delta H_{\text{diss}} \text{KF}} = - 16,603 \pm 0,043 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'enthalpie de formation de KF dans KOH molaire est donc :

$$\text{avec } \Delta H_{298}^{\circ} \text{KF crist} = - 567,35 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (- 135,6 \text{ kcal.mol}^{-1}) \quad [7]$$

c'est-à-dire : $\Delta H_{298}^{\circ} \text{KF aq} = - 583,953 \pm 0,043 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Dissolution de KTeF_5 dans KOH molaire

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau III.

Tableau III

Masse KTeF_5 mg	Chaleur dégagée J	ΔH_1 kJ.mol^{-1}
45,93	45,00	- 256,40
44,49	42,078	- 247,51
35,22	33,529	- 249,14
65,41	61,478	- 245,97

Soit une valeur moyenne $\overline{\Delta H}_1 = - 249,76 \pm 4,60 \text{ kJ.mol}^{-1}$

D'après l'équation réactionnelle (¹), l'enthalpie de formation de KTeF_5 est donnée par la relation :

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{KTeF}_5 \text{ crist} = \Delta H_{298}^{\circ} \text{K}_2\text{TeO}_3 \text{ aq} + 3 \Delta H_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O liq} + 5 \Delta H_{298}^{\circ} \text{KF aq} - 6 \Delta H_{298}^{\circ} \text{KOH aq} - \Delta H_1 + \Delta H_{\text{dil}}$$

ΔH_{dil} représentant, comme dans le cas de TeO_2 , l'effet thermique dû à la dilution de la potasse par apport d'eau et par consommation de KOH.

La correction due à l'apport d'eau est donnée par l'expression :

$$\Delta H_{1 \text{ dil}} = n \times h = 3 (- 3,8493) = - 11,5479 \text{ J}$$

La correction due à la consommation de la potasse par :

$$\Delta H_{2 \text{ dil}} = n \times h \times M = 6 \times (- 3,8493) \times 55,5 = - 1281,8169 \text{ J}$$

soit $\Delta H_{\text{dil}} = - 1293,36 \text{ J}$.

Compte-tenu de cette correction, l'enthalpie de formation de KTeF_5 solide est donc :

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{KTeF}_5 \text{ crist} = - 1687,37 \pm 4,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

CONCLUSION

L'enthalpie de formation de KTeF_5 solide a été déterminée avec une bonne précision, toutefois cette précision ne tient compte que des incertitudes expérimentales, les incertitudes relatives aux données de la littérature n'étant généralement pas indiquées.

Cette valeur permet de prévoir pour la réaction $\text{TeF}_4 + \text{KF} \rightarrow \text{KTeF}_5$ une enthalpie de réaction $\Delta H_R = -81,133 \text{ kJ.mol}^{-1}$, l'enthalpie de formation de TeF_4 étant $-1038,887 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [9].

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N.N. GREENWOOD, A.C. SARMA, B.P. STRAUGHAN, J. Chem. Soc. (A) (1966) 1446-1447
- 2 S.H. MARTIN, R.R. RYAN, L.B. ASPREY, Inorg. Chem. (1970), 9, 2100-2103
- 3 J.C. JUMAS, F. VERMOT-GAUD DANIEL, E. PHILIPPOT, C.R.A.S. (1976), 282, 843-845
- 4 R.J. MORRIS, K.C. MOSS, J. Fluor. Chem, 13 (1979) 551-554
- 5 S. SUNNER, I. WADSÖ, Acta Chem. Scand. 13 (1969) 97-108
- 6 Selected values of Chemical Thermodynamics properties, N.B.S. Circular 500 (1961)
- 7 I. BARIN, O. KNACKE, Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973)
- 8 CODATA, bulletin N° 28 (1977)
- 9 J. CARRE, M. KOLLMANNBERGER, J. THOUREY, G. PERACHON, J. BOUSQUET J. Fluor. Chem. 8 (1976) 401-408