

Received: October 1, 1985; accepted: December 26, 1985

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES FLUOROTELLURATES ALCALINS.

I. PENTAFLUOROTELLURATE (IV) DE SODIUM

P. GERMAIN, S. BENDAOU, et M. DIOT

Laboratoire de Thermochimie Minérale, Directeur Professeur G. PERACHON, associé au CNRS sous le N° 116, 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

ABSTRACT

The heat capacity of sodium pentafluorotellurate (IV) was determined between 10 and 300 K. No anomalous region was observed in this range. The behaviour of NaTeF_5 at low temperature was explained by a molecular solid model. The $C_p = f(T)$ curve recalculated from spectroscopic data is in good agreement with the experimental curve.

The thermodynamic functions C_p , S° , $(H^\circ(T) - H^\circ(O))$ and $-\{G^\circ(T) - H^\circ(O)\}/T$ tabulated from 10 to 300 K.

RESUME

La capacité calorifique du pentafluorotellurate (IV) de sodium a été déterminée de 10 à 300 K. Aucune anomalie n'a été observée. Le comportement de NaTeF_5 à basse température a été décrit à l'aide d'un modèle moléculaire. La courbe $C_p = f(T)$ calculée à partir de données spectroscopiques est en accord avec la courbe expérimentale.

Les fonctions thermodynamiques C_p , S° , $H^\circ(T) - H^\circ(O)$ et $-\{G^\circ(T) - H^\circ(O)\}/T$ sont données de 10 à 300 K.

INTRODUCTION

La possibilité pour certains ions de présenter différentes orientations dans un solide cristallisé a fait l'objet de nombreuses études [1-5]. Dans le but de mieux comprendre le comportement thermique ainsi que les propriétés électriques des fluorotellurates alcalins et d'ammonium, une étude systématique à basse température a été entreprise au laboratoire sur ces composés. L'analyse du comportement de TeF_5^- basée sur un modèle moléculaire du solide permet d'envisager le passage à la rotation libre pour ce groupement.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le fluorotellurate IV de sodium est obtenu par réaction en quantité stoechiométrique de fluorure de sodium et de dioxyde de tellure en milieu fluorure d'hydrogène anhydre [6]. Après réaction, l'excès de fluorure d'hydrogène est cryopompé. Le produit est ensuite séché pendant 48 heures sous vide secondaire dans un évaporateur rotatif en P.T.F.E. (polytétrafluoroéthylène).

Une analyse élémentaire a été faite.

Le sodium est dosé par spectrométrie d'émission à l'aide d'un spectrographe de flamme Eppendorf, le fluor par potentiométrie avec une solution de nitrate de lanthane à l'aide d'une électrode spécifique des ions fluorures (Tacussel PF4-L), le tellure par spectrométrie d'émission à l'aide d'un chalumeau à plasma. Ces différents dosages indiquent une pureté de 99 %. L'analyse radiocristallographique de NaTeF_5 confirme les résultats précédemment trouvés [7].

Les mesures de capacité calorifique en fonction de la température sont conduites au moyen d'un calorimètre adiabatique. Le protocole opératoire ainsi que l'appareillage ont été décrits par ailleurs [8]. La quantité de produit utilisé est de 29,20 g soit 0,1189 mole de NaTeF_5 . Toutes les manipulations du produit ont été effectuées sous atmosphère d'argon.

RESULTATS

La capacité calorifique est obtenue à partir de cinq séries de mesures présentées dans l'ordre chronologique dans le tableau I. Les valeurs expérimentales ont été traitées mathématiquement par la méthode des

TABLEAU I

Capacité calorifique de NaTeF_5

T (K)	C_p ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	T (K)	C_p ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	T (K)	C_p ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
Series I					
5.198	0.878	129.31	105.60	258.00	149.68
7.909	1.647	134.23	108.08	262.83	150.95
8.175	2.072	138.95	110.41	267.72	151.43
10.82	3.063	143.49	112.69	272.32	152.06
13.21	5.452	147.86	115.05	276.92	152.88
14.80	6.539	152.57	117.23	261.68	150.31
16.29	8.327	157.54	119.52	266.74	152.17
18.05	10.69	162.29	121.65	271.69	125.32
Series II		171.12	124.49	281.40	153.73
19.71	12.77	175.89	126.50		
20.97	14.62	Series III			
22.21	16.37	177.19	127.27	267.87	151.60
24.01	18.81	181.82	128.68	273.04	152.88
26.28	21.63	186.32	130.48	277.94	153.43
28.38	24.19	190.84	131.74	282.80	155.05
31.36	27.68	195.84	131.74	286.56	156.19
34.99	31.94	195.20	132.51	287.38	155.56
38.34	35.57	199.96	134.08	291.39	157.06
41.53	38.80	205.16	135.59		
44.59	41.90	210.17	137.05		
48.28	45.97	215.11	138.18		
52.35	49.34	219.94	139.79		
56.06	52.07	223.86	140.37		
59.72	56.61	227.72	141.68		
63.69	59.54	231.44	142.90		
68.10	63.40	Series IV			
73.11	67.08	216.79	138.46		
78.65	71.19	222.10	140.08		
83.85	75.63	227.23	142.39		
88.71	78.61	232.43	143.04		
93.31	81.95	237.38	143.86		
97.67	85.38	242.55	145.49		
101.82	88.85	247.81	146.97		
105.79	91.84	252.85	148.07		
102.20	88.86				
107.38	93.09				
113.26	96.83				
118.86	99.92				
124.19	102.93				

TABLEAU II

Fonctions thermodynamiques standards de NaTeF_5

T (K)	$C_p(T)$ ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	$S^\circ(T)$ ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (J mol^{-1})	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$ ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
10	2.808	0.880	6.56	0.232
15	6.822	3.690	33.54	1.454
20	13.34	6.514	83.42	2.343
25	19.95	10.20	166.8	3.536
30	26.15	14.40	282.2	4.992
35	31.94	18.87	427.7	6.654
40	37.35	23.49	601.1	8.469
45	42.45	28.19	800.7	10.39
50	47.28	32.91	1025	12.41
60	56.30	42.34	1543	16.61
70	64.71	51.66	2149	20.96
80	72.65	60.83	2836	25.37
90	80.19	69.82	3601	29.81
100	87.35	78.65	4439	34.25
110	94.08	87.29	5346	38.68
120	100.34	95.75	6319	43.09
130	106.12	104.01	7352	47.46
140	111.38	112.07	8439	51.79
150	116.15	119.92	9578	56.07
160	120.45	127.56	10761	60.30
170	124.35	134.98	11985	64.48
180	127.92	142.19	13247	68.59
190	131.21	149.20	14543	72.65
200	134.19	156.06	15869	76.71
210	136.90	162.69	17224	80.67
220	139.62	169.12	18604	84.55
230	142.31	175.36	20013	88.34
240	145.03	181.45	21446	92.09
250	147.75	187.56	22907	95.93
260	150.08	193.29	24393	99.47
270	151.94	199.02	25901	103.0
273,15	152.59	200.83	26381	104.2
280	154.19	204.62	27428	106.6
290	156.69	210.08	28982	110.1
298,15	159.02	214.45	30268	112.9
300	159.58	215.44	30563	113.5

polynomes de Tchebychev dans le but d'obtenir une représentation de $C_p = f(T)$ et $\frac{C_p}{T} = f(T)$ intégrable conduisant aux différentes fonctions thermodynamiques du tableau II. L'estimation de l'incrément d'entropie à la température expérimentale la plus basse est faite en utilisant la relation d'Einstein en T^3 . L'incertitude globale sur les valeurs tabulées peut être estimée à 3 % en-dessous de 40 K et diminue jusqu'à 0,5 % à 290 K.

DISCUSSION DES RESULTATS

Aucun comportement anormal n'apparaît sur la courbe représentative de la variation de la capacité calorifique en fonction de la température; son analyse à partir des données spectroscopiques permettra de tester l'hypothèse d'un modèle moléculaire du solide. Le calcul des différentes contributions de la capacité calorifique n'est pas nouvelle : de très nombreuses études, en particulier sur les composés organiques, ont été effectuées.

La capacité calorifique calculée à partir des modèles d'Einstein ou de Debye est relative à C_v (capacité calorifique à volume constant), alors que l'expérience donne accès à C_p . La différence $C_p - C_v$ s'obtient théoriquement à partir de la relation thermodynamique classique $C_p - C_v = \alpha^2 VT/\beta$ (α coefficient de compressibilité et β coefficient de dilatation). Le manque d'information concernant α et β conduit généralement à l'utilisation d'équations semi-empiriques telles que celle de Lord [9] :

$$C_p - C_v = \left[a C_v^L + b C_v^I \right]^2 T$$

(a et b deux coefficients constants, C_v^L capacité calorifique de réseau, C_v^I capacité calorifique intramoléculaire).

L'ajustement des valeurs a été obtenu en prenant $a = 3,47 \cdot 10^{-3}$ et $b = 0$ (C_p et C_v exprimées en $J \cdot K^{-1}$).

La contribution de réseau (C_v^L), prépondérante à très basse température, est bien représentée par une fonction de Debye ($\theta_D = 119,5$ K) à 6 degrés de liberté (courbe 2 de la figure 1).

La contribution intramoléculaire est obtenue à partir des fréquences de vibration déterminées par R.J. MORRIS et K.C. MOSS d'une part et L.E. ALEXANDER et I.R. BEATTIE d'autre part [10-11], le nombre et l'assignement des modes étant le suivant :

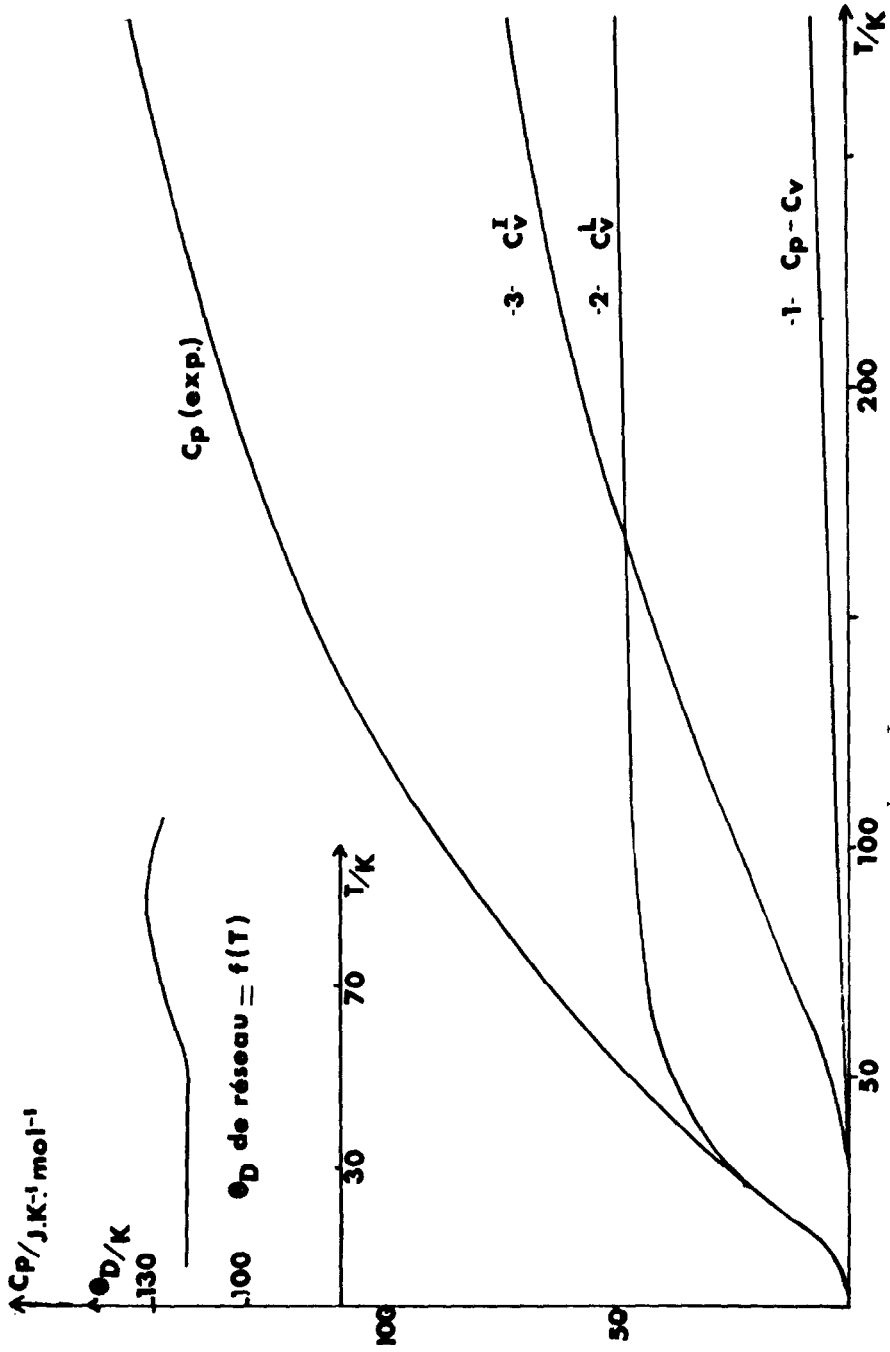


Fig. 1. Variation des contributions ($C_p - C_v$, C_v et C_v) \u00e0 la capacit\u00e9 calorifique en fonction de la temp\u00e9rature.

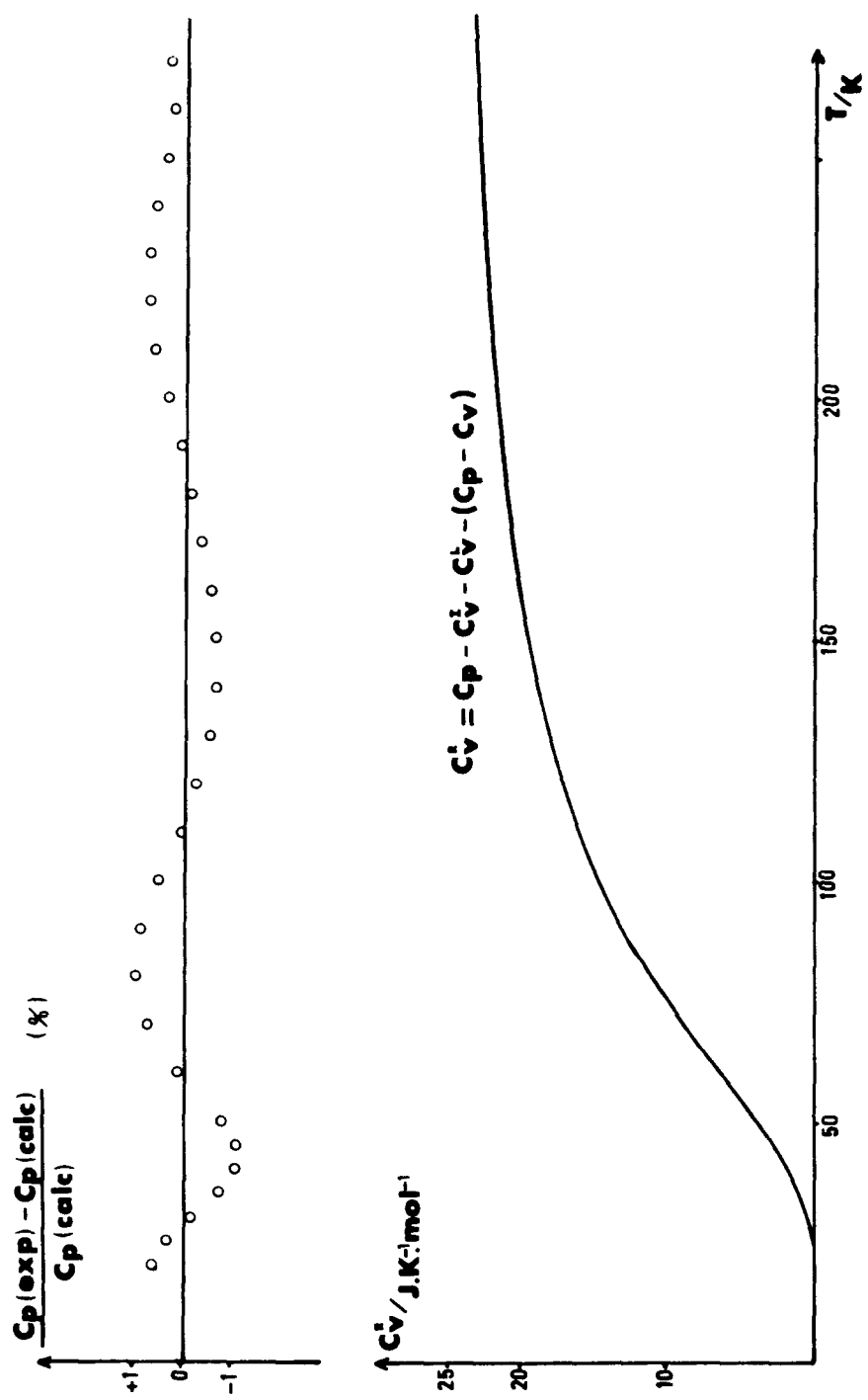


Fig. 2. Variation de la contribution C_v^{lib} relative à la libration du groupement TeF_5 par rapport au sodium.

$$\begin{array}{lll} \bar{\nu}_1 = 624 \text{ cm}^{-1} & (1) & \bar{\nu}_2 = 530 \text{ cm}^{-1} & (1) & \bar{\nu}_3 = 290 \text{ cm}^{-1} & (1) \\ \bar{\nu}_4 = 579 \text{ cm}^{-1} & (1) & \bar{\nu}_5 = 207 \text{ cm}^{-1} & (1) & \bar{\nu}_6 = 243 \text{ cm}^{-1} & (1) \\ \bar{\nu}_7 = 480 \text{ cm}^{-1} & (2) & \bar{\nu}_8 = 346 \text{ cm}^{-1} & (2) & \bar{\nu}_9 = 176 \text{ cm}^{-1} & (2) \end{array}$$

L'étude faite par ces auteurs sur différents composés possédant le groupement TeF_5^- montre la faible variation de ces fréquences d'un composé à l'autre.

A partir de ces valeurs, en adoptant pour chacun le modèle d'Einstein, il est possible d'obtenir la contribution intra-moléculaire du groupement TeF_5^- . Il reste le calcul de la contribution (C_V^R) des trois modes de vibration de ce groupement dans le solide, donnée non accessible par la spectroscopie Raman ou I.R. La valeur de C_V^R est déduite à partir des différentes contributions précédentes et du C_p expérimental

$$C_V^R = C_p - (C_p - C_v) - C_v^L - C_v^I$$

La variation ainsi obtenue peut être parfaitement représentée dans le domaine de température 10-300 K par une fonction d'Einstein ($\theta_E = 259$ K) à trois degrés de liberté. Ce résultat permet de considérer que le groupement TeF_5^- dans NaTeF_5 libre sans pouvoir atteindre une énergie suffisante pour conduire à un rotateur.

Le comportement thermique de NaTeF_5 à basse température nous sert de modèle pour étudier le mouvement du groupement TeF_5^- dans les autres pentafluorotellurates IV alcalins.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient J. CARRE pour sa compétence vis-à-vis des synthèses en milieu extrême.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C.W. Wulff, J. Chem. Phys. 39 (1963) 1227
- 2 C.E. Vanderzee et E.F. Westrum Jr., J. Chem. Therm. 2 (1970) 417
- 3 K. Chhor, C. Pommier et M. Diot, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 100 (1983) 193

- 4 K. Chhor, C. Pommier et M. Diot, J. Chem. Therm. 16 (1984) 503
- 5 S. Bendaoud, Thèse Lyon 1984
- 6 J. Carré, P. Germain, J. Thourey et G. Pérachon, J. Fluorine Chem., 31 (1986) 241.
- 7 J.P. Bastide, P. Germain, J. Thourey et G. Pérachon, Mat. Res. Bull. 19 (1984) 7
- 8 J. Bousquet, M. Diot et M. Prost, J. Chim. Phys. 3 (1973) 496
- 9 R. Lord, J. Chem. Phys. 9 (1941) 700
- 10 R.J. Morris, K.C. Moss, J. Fluorine Chem. 13 (1979) 551.
- 11 L.E. Alexander, I.R. Beattie, J. Chem. Soc. (A)(1971) 3091