

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

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES FLUOROTELLURATES ALCALINS A BASSE TEMPERATURE
(10-300 K).

II. PENTAFLUOROTELLURATE (IV) DE RUBIDIUM
PENTAFLUOROTELLURATE (IV) DE CESIUM

P. GERMAIN et M. DIOT

Laboratoire de Thermochimie Minérale, Directeur Professeur G. PERACHON,
associé au CNRS sous le N° 116, Institut National des Sciences Appliquées
de Lyon, 20 avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

ABSTRACT

The heat capacities of rubidium and cesium pentafluorotellurates (IV) were determined in the range 10 to 300 K. An anomalous region was observed for CsTeF₅ in the range 15-30 K. The Cp = f(T) curve was recalculated from spectroscopic data assuming the model developed for NaTeF₅. A Schottky contribution was used to adjust the heat capacity and thermodynamic functions evaluated.

RESUME

Les valeurs de capacité calorifique ont été déterminées dans le domaine 10 - 300 K pour les fluorotellurates (IV) de césium et de rubidium. Une anomalie a pu être mise en évidence pour CsTeF₅ entre 15 et 30 K.

La courbe de capacité calorifique Cp = f(T) a été recalculée à partir des données spectroscopiques disponibles et selon le modèle élaboré pour NaTeF₅.

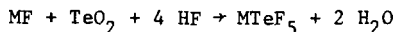
Une contribution Schottky a ainsi été mise en évidence pour ces deux composés. Ce travail a permis la détermination des fonctions thermodynamiques Cp°, S°, (G° - H°₀)/T.

INTRODUCTION

Les halogénures de tellure (IV) font l'objet de nombreuses études structurales ou spectroscopiques, en particulier les composés du type $M_2^I TeX_6$ ($M =$ alcalin) [9,15]. Tous ces composés présentent une structure constituée d'octaèdres réguliers environnant le tellure (IV). L'influence du cation se traduisant par une déformation relativement faible des groupements octaédriques TeX_6 . Plus récemment W. ABRIEL [16] a étendu les études à plus basse température et mis en évidence pour Rb_2TeBr_6 une transition de phase de second ordre à 45 K. Pour l'ensemble de ce type de composés il n'est fait aucun cas d'une quelconque intervention stéréochimique de la paire libre du Te (IV). L'étude comparative de fluorotellurates (IV) alcalins de type $MTeF_5$ présente un intérêt important car il permet de mesurer l'influence de cette paire libre. Les études structurales et spectroscopiques effectuées par J.C. JUMAS [8], S. MASTIN [17], N.N. GREENWOOD [18] présentent une assez grande divergence quant à la représentation de la symétrie de TeF_5^- . Le manque d'information d'origine thermodynamique nous a conduit à étudier par calorimétrie adiabatique cette série de composés, dans le but d'appréhender le comportement énergétique de la paire libre.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les pentafluorotellurates (IV) de rubidium et de césium sont préparés par dissolution suivant les quantités stoechiométriques de fluorure de rubidium (ou césium) et de dioxyde de tellure dans une solution d'acide fluorhydrique à 50 % en poids d'acide [1].



Le réactif RbF (ou CsF) est séché sous vide primaire à 120°C pendant 48 heures et manipulé sous atmosphère d'argon sec. La réaction est effectuée dans un récipient en P.T.F.E. (polytétrafluoroéthylène). L'excès d'acide fluorhydrique est éliminé par pompage sous vide primaire.

Le produit de la réaction est broyé sous atmosphère d'argon puis séché sous vide secondaire pendant 72 heures dans un évaporateur rotatif en P.T.F.E.

Les analyses élémentaires concernant le métal alcalin, le tellure et le fluor sont effectuées comme indiqué pour NaTeF_5 (partie I). La pureté des produits est meilleure que 99 %.

Les mesures calorimétriques sont réalisées suivant le protocole décrit pour NaTeF_5 [2] au moyen du calorimètre adiabatique mis au point au laboratoire.

Les quantités de produits utilisées sont respectivement de :

18,465 g soit 0,0599 mole pour RbTeF_5

25,688 g soit 0,0722 mole pour CsTeF_5

RESULTATS

Les différentes séries de mesures de capacité calorifique sont regroupées dans le tableau I pour RbTeF_5 et dans le tableau III pour CsTeF_5 . Il est possible d'obtenir l'ordre de grandeur des incréments de température utilisés lors des mesures, par différence entre les valeurs consécutives d'une même série de mesures. La calorimétrie adiabatique, nécessitant par son principe l'établissement d'un état d'équilibre thermique, l'observation de la durée nécessaire à son établissement après chaque impulsion d'énergie fournit une information qualitative importante sur le comportement du produit étudié.

Lors des mesures effectuées dans les domaines 150-220 K et 270-300 K, une instabilité thermique importante a été observée, se traduisant par une augmentation des temps d'équilibrage de post-impulsion (passage de 50 minutes à 90 minutes), aucune discontinuité n'a pourtant été mise en évidence à ces températures.

Le traitement mathématique des valeurs expérimentales suivant les méthodes analytiques classiques [3] conduit aux différentes fonctions thermodynamiques présentées dans les tableaux II et IV.

Les valeurs de capacité calorifique sont obtenues avec une incertitude relative de 2 % à 15 K, valeur diminuant jusqu'à 0,5 % à 250 K. D'une façon générale la variation de capacité calorifique de RbTeF_5 et CsTeF_5 en fonction de la température est supérieure à celle que l'on pouvait en attendre à partir des résultats déjà obtenus sur NaTeF_5 . De plus, le fluorotellurate de césium présente entre 15 et 20 K un phénomène exothermique se traduisant par une variation anormale de sa capacité calorifique dans ce domaine.

TABLEAU I

Capacité calorifique de RbTeF_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			series V		
9.277	2.006	115.24	101.92	210.41	138.99
11.78	4.879	116.09	103.19	214.48	140.54
14.74	9.306	119.95	104.15	220.19	142.47
16.26	11.49	120.00	104.49	225.73	145.53
19.65	16.37	123.85	106.30	229.24	146.47
20.90	18.82	124.57	106.29	231.12	146.73
22.10	20.78	129.08	107.82	236.33	149.04
23.26	22.50	133.52	110.20	241.39	149.68
24.40	23.84	138.41	111.95	246.35	152.09
26.17	27.44	143.74	113.88	251.19	153.07
28.27	30.50	148.95	116.97	254.17	154.34
30.07	34.18	151.72	117.60	255.57	155.04
31.70	36.63	156.77	120.30	256.01	154.51
33.37	38.25	161.71	122.80	258.62	155.53
series II			series IV		
		167.69	124.54	260.71	156.33
		174.65	127.00	262.52	156.43
35.04	40.93	181.40	129.79	267.33	157.02
37.75	44.97	187.99	132.64	272.03	157.29
41.23	48.87	194.42	135.45	274.60	158.68
44.61	52.20	200.66	139.74	276.59	159.86
47.67	54.31	206.77	139.85	278.90	159.92
50.47	57.60	212.72	141.93	280.22	160.81
55.59	62.38	217.50	140.63	283.22	161.92
57.93	64.27			285.07	161.70
60.41	65.65			286.61	161.39
62.99	68.13	199.38	138.04	291.39	162.88
65.68	70.27	202.66	138.78		
68.46	72.30	205.11	138.50		
71.15	73.32	207.51	139.06		
73.73	75.31	209.87	138.93		
76.36	77.38	212.15	140.50		
79.52	80.01	214.41	141.19		
83.08	81.99	216.60	142.08		
series III			218.78	141.62	
		220.87	143.44		
		222.93	144.42		
95.86	90.78				
99.61	93.50				
102.33	94.69				
103.85	96.39				
106.26	97.15				
108.02	97.92				
110.40	99.43				
112.11	100.85				

TABLEAU II

Fonctions thermodynamiques standards de RbTeF_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	2.829	0.923	6.922	0.231
15	9.362	3.239	36.58	0.800
20	17.25	6.994	102.8	1.854
25	25.52	11.73	209.8	3.343
30	33.49	17.10	357.5	5.182
35	40.77	22.82	543.5	7.291
40	47.18	28.69	763.8	9.598
45	52.71	34.58	1013	12.04
50	57.48	40.38	1289	14.59
60	65.56	51.60	1906	19.83
70	72.97	62.26	2598	25.14
80	80.18	72.48	3364	30.42
90	87.64	82.37	4205	35.65
100	93.81	91.93	5113	40.80
110	99.18	101.13	6078	45.87
120	104.09	109.97	7095	50.84
130	108.70	118.49	8159	55.72
140	113.15	126.71	9269	60.50
150	117.46	134.66	10422	65.18
160	121.63	142.38	11617	69.77
170	125.66	149.87	12854	74.26
180	129.53	157.17	14130	78.66
190	133.22	164.27	15444	82.98
200	136.74	171.19	16794	87.22
210	140.11	177.95	18178	91.38
220	143.36	184.54	19596	95.47
230	146.53	190.99	21045	99.48
240	149.64	197.29	22526	103.4
250	152.71	203.46	24038	107.3
260	155.68	209.51	25580	111.1
270	158.44	215.43	27151	114.8
273.15	159.23	217.28	27651	116.0
280	160.77	221.24	28748	118.6
290	162.32	226.91	30364	122.2
298.15	162.64	231.42	31689	125.1

TABLEAU III

Capacité calorifique de CsTeF₅

T (K)	C _p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	T (K)	C _p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	T (K)	C _p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Series I		Series IV		Series VII	
158.44	126.24	137.29	116.73	11.37	6.810
160.83	126.46	144.12	120.23	12.49	9.563
165.46	127.69	150.79	123.42	13.68	10.679
171.73	129.80	157.26	126.32	14.89	11.00
177.52	133.29	163.57	128.75	16.21	11.31
183.52	134.68	169.70	131.14	18.15	11.35
189.40	137.31	175.67	133.99	20.22	22.35
195.15	139.20	181.51	136.64	21.86	26.37
200.78	142.73	187.14	139.00	23.51	29.08
206.30	143.42	192.66	139.86	25.40	32.61
Series II		198.03	143.49	28.05	37.35
200.38	142.19	203.18	150.01	31.17	42.33
203.58	142.95	208.32	146.46	34.57	47.44
206.71	143.79	Series V		37.87	51.73
209.81	145.21	196.21	141.70	41.07	55.36
212.87	146.70	201.00	145.06	44.35	58.99
216.41	149.06	205.58	142.25	47.14	61.97
220.49	148.71	209.97	144.78	50.02	64.85
224.52	149.30	214.27	145.81	52.94	67.47
228.43	150.05	218.37	146.80	55.69	69.76
232.86	151.91	222.28	149.50	58.70	72.57
237.71	154.21	226.14	151.70	61.88	74.54
Series III		Series VI		Series VIII	
225.52	149.43	80.39	85.73	9.356	3.633
229.37	150.35	83.39	88.40	11.23	5.058
233.10	152.71	86.29	90.86	12.90	8.319
237.86	153.59	89.84	92.56	14.14	11.72
242.52	154.93	94.00	93.84	15.12	12.05
246.97	156.74	98.00	96.23	16.30	11.30
251.43	158.33	101.90	98.91	17.41	11.08
255.75	158.75	105.67	101.72	18.51	11.35
260.01	159.97	109.34	103.97	19.49	10.98
264.17	160.81	113.84	106.20	20.08	21.31
268.32	161.51	119.14	108.78	20.68	22.51
272.87	162.57	124.66	111.16	21.32	23.37
277.93	162.28	130.41	113.96	22.64	26.87
282.94	163.18			Series IX	
				61.61	75.09
				65.20	77.84
				68.65	79.63
				71.94	82.19
				75.73	84.62
				80.01	87.25
				84.04	89.47

TABLEAU IV

Fonctions thermodynamiques standards de CsTeF_5

T (K)	C_p (T) ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	S° (T) ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	H° (T) - H° (0) (J mol^{-1})	$-[G^\circ$ (T) - H° (0)]/T ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
10	4.330	1.400	10.10	0.390
15				
20	22.46	9.747	140.9	2.699
25	31.86	15.78	277.0	4.699
30	40.52	22.37	458.4	7.090
35	48.03	29.19	680.3	9.759
40	54.23	36.01	935.7	12.61
45	59.91	42.73	1221	15.59
50	64.92	49.31	1533	18.63
60	73.38	61.92	2226	24.81
70	80.41	73.77	2996	30.96
80	86.61	84.92	3832	37.02
90	92.39	95.46	4727	42.93
100	97.99	105.5	5679	48.69
110	103.5	115.1	6687	54.29
120	108.9	124.3	7749	59.75
130	113.9	133.2	8864	65.06
140	118.3	141.8	10025	70.24
150	122.2	150.1	11227	75.29
160	126.6	158.2	12471	80.22
170	130.9	166.0	13759	85.03
180	135.1	173.6	15090	89.74
190	138.9	180.9	16460	94.35
200	142.4	188.2	17867	98.86
210	145.5	195.2	19307	103.3
220	148.5	202.1	20778	107.6
230	151.4	208.7	22277	111.9
240	154.3	215.2	23806	116.0
250	157.1	221.6	25362	120.1
260	159.7	227.8	26947	124.2
270	161.8	233.9	28555	128.1
273.15	162.3	235.7	29066	129.3
280	162.9	239.8	30180	132.0
290	166.0	245.6	31829	135.8
298.15	167.8	250.2	33189	138.9
300	168.2	251.2	33500	139.6

ANALYSE DES CONTRIBUTIONS

L'intérêt du modèle thermodynamique développé lors de l'étude de NaTeF_5 [2] est de fournir une base théorique d'analyse des différentes contributions énergétiques de la capacité calorifique.

La valeur expérimentale $C_p = f(T)$ est comparée sur tout le domaine de température à sa valeur théorique calculée suivant l'expression :

$$C_p = (C_p - C_v) + C_v^L + C_v^I + C_v^{\text{Lib}}$$

La représentation de la contribution de réseau C_v^L est obtenue à partir d'une fonction de Debye à 6 degrés de liberté avec respectivement

$\theta_D = 90$ K et $112,5$ K pour CsTeF_5 et RbTeF_5 . Ces valeurs sont déduites de celle de NaTeF_5 en utilisant la relation de Nernst et Lindemann [4]. Le terme de dilatation $(C_p - C_v)$ donné par l'expression théorique $C_p - C_v = \alpha^2 VT / \beta$ nécessite la connaissance des coefficients de compressibilité α et β . Les données cristallographiques obtenues par J.C. JUMAS [8] ainsi que nos propres déterminations montrent que la série des fluorotellurates alcalins présente des volumes molaires très proches. Dans un premier temps, le coefficient de variation $(C_p - C_v)$ est pris identique à celui calculé pour NaTeF_5 . La détermination de la contribution intra-moléculaire C_v^I s'obtient à partir des données spectroscopiques I.R. et RAMAN obtenues par R.D. SHANNON [5], J.C. JUMAS [8] pour CsTeF_5 et R.J. MORRIS, [6] et L.E. ALEXANDER [7] pour RbTeF_5 :

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_1$	$\bar{\nu}_2$	$\bar{\nu}_3$	$\bar{\nu}_4$	$\bar{\nu}_5$	$\bar{\nu}_6$	$\bar{\nu}_7$	$\bar{\nu}_8$	$\bar{\nu}_9$
RbTeF_5	614	520	287	575	216	242	480	353	170
CsTeF_5	615	504	282	572	(220)	231	470	338	(164)

() : valeur estimée

Chacune de ces contributions est représentée par une fonction d'Einstein affectée de son coefficient de dégénérescence.

La somme des précédentes fonctions, retranchée à la valeur de la capacité calorifique expérimentale, conduit comme dans le cas de NaTeF_5 à la contribution des trois modes de libration restant C_v^{Lib} .

Sur la figure 1 est représentée pour chacun des produits cette contribution $C_v^{\text{Lib}} = f(T)$.

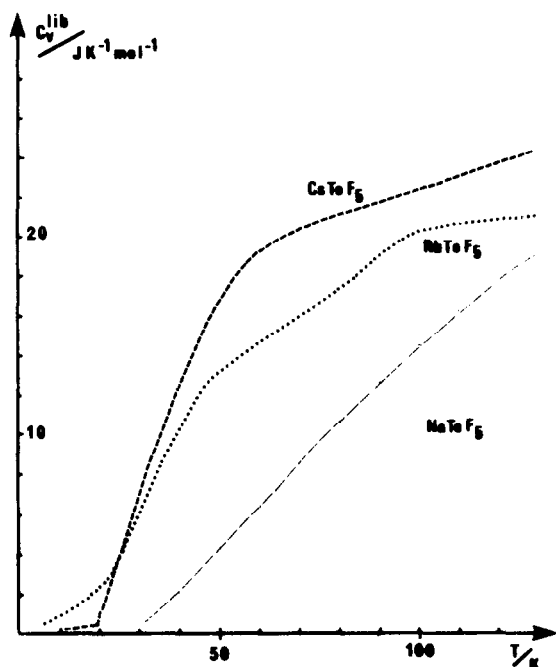


Fig. 1. Comparaison des contributions relatives à la libération du groupement TeF_5 dans les pentafluorotellurates IV de sodium, rubidium et césium.

L'allure générale des courbes obtenues est de toute évidence non représentative de la contribution d'un librateur (c.f. courbe relative à NaTeF_5). La possibilité d'un passage d'un librateur à un rotateur libre a été envisagée ; en particulier la rotation totale ou partielle du groupement TeF_5 autour d'un de ces axes de symétrie. Ces tentatives n'ayant conduit à aucun résultat satisfaisant, une contribution supplémentaire C_v^S a été retenue.

ANALYSE DE $C_v^S = f(T)$

Cette contribution est obtenue moyennant l'hypothèse que les modes de libration de la molécule sont conservés et correspondent à la valeur déterminée pour NaTeF_5 soit 180 cm^{-1} . D'où :

$$C_v^S = C_{p_{\text{exp}}} - \left[(C_p - C_v) + C_v^L + C_v^I + C_{v_{\text{NaTeF}_5}}^{\text{Lib}} \right]$$

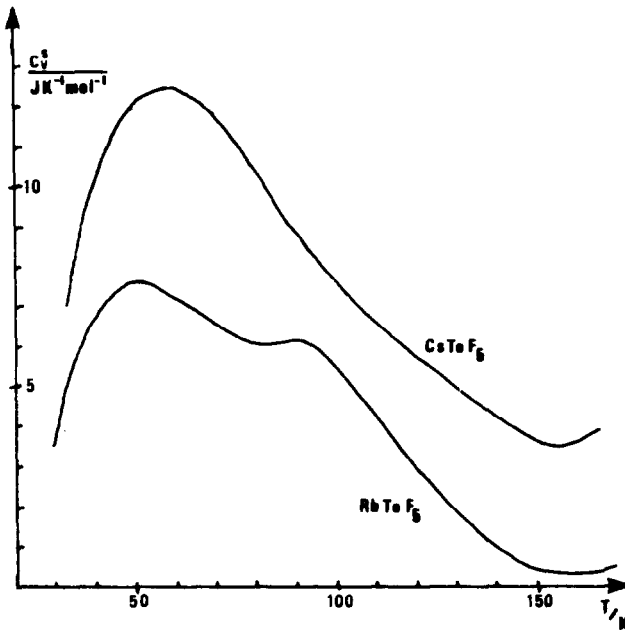


Fig. 2. Contribution supplémentaire à la capacité calorifique pour RbTeF_5 et CsTeF_6 .

L'allure de cette fonction sur l'intervalle 20 - 150 K est représentée sur la figure 2.

Le traitement théorique consiste à envisager une modification du peuplement du niveau fondamental comparable à celui adopté dans le cas d'anomalie Schottky.

L'énergie associée au passage d'un état énergétique E_0 à un autre E_1 prend la forme :

$$\Delta U = \frac{N\epsilon}{1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\epsilon/kT}}$$

g_0 et g_1 étant le facteur de dégénérescence de chacun des niveaux envisagés, ϵ étant l'énergie séparant les deux niveaux et N le nombre "d'individus" passant de E_0 à E_1 .

Par dérivation on associe la capacité calorifique :

$$Cv^D = \frac{N\epsilon^2}{kT^2} \frac{g_0}{g_1} \frac{e^{\epsilon/kT}}{\left(1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\epsilon/kT}\right)^2}$$

La position de l'extrêmu s'obtenant par annulation de la différentielle $\frac{\partial C_V^D}{\partial T}$ soit la condition :

$$e^{\epsilon/kT} = \frac{g_0}{g_1} \left(\frac{e^{\epsilon/kT} - 2}{e^{\epsilon/kT} + 2} \right)$$

La valeur $\frac{g_0}{g_1}$ peut être estimée à partir de l'incrément d'entropie associé au phénomène :

$$\Delta S^D = R \ln \left(\frac{g_1}{g_0} + 1 \right)$$

Pour CsTeF₅ l'intégration de la courbe $\frac{C_V^S}{T}$ conduit à une valeur

$$\Delta S_D \sim 14 \pm 1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{pour RbTeF}_5 \quad \Delta S_D = 9,2 \pm 1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

valeurs relativement difficiles à obtenir en raison de l'incertitude relative des valeurs de C_V^S en dehors du domaine de calcul ($T < 20 \text{ K}$ et $T > 150 \text{ K}$). Cependant elles permettent de situer g_1/g_0 pour CsTeF₅ entre 4,5 et 6 et pour RbTeF₅ entre 2,5 et 3,5. (figure 5)

Le choix entre ces valeurs ainsi que la valeur de ϵ se faisant par une méthode d'essais et d'erreurs comme le montre la figure 3 pour CsTeF₅, les résultats obtenus sont les suivants :

	RbTeF ₅	CsTeF ₅
E (J.mol ⁻¹)	1150 ± 50	1450 ± 50
ε (eV)	1,2 10 ⁻²	1,56 10 ⁻²
g ₁ /g ₀	5/2	5/1

Ces valeurs conduisant à une représentation théorique très proche de la variation de la capacité calorifique dans le domaine étudié. Pour CsTeF₅ l'écart devient important en-dessous de 30 K, ceci est dû à la présence de la transition entre 15 et 20 K. A partir des résultats précédents, il est possible d'envisager qu'à partir de 15 K une réorganisation du niveau fondamental apparaît conduisant à une libération d'énergie, d'où un Cp sensiblement

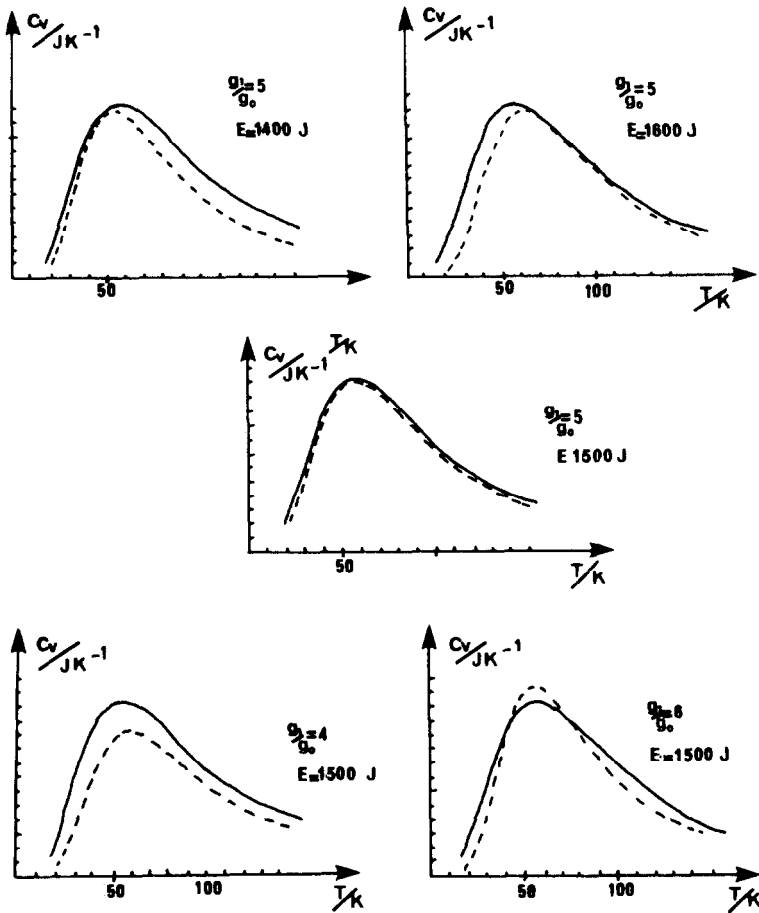


Fig. 3. Influence des paramètres $\frac{g_1}{g_0}$ et E sur la représentation théorique du phénomène SCHOTTKY et comparaison à la courbe déduite de l'expérience pour CsTeF_5 .

constant dans ce domaine. Les valeurs associées au phénomène sont respectivement (figure 4) :

$$\Delta H_t = -30 \pm 2 \text{ J mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta S_t = -1,2 \pm 0,1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Remarquons enfin que la déformation importante de la symétrie octaédrique qui permet d'expliquer le fort éclatement quadri-polaire observé pour le spectre Mössbauer du tellure IV dans CsTeF_5 selon GIBBS [22] peut entraîner une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques.

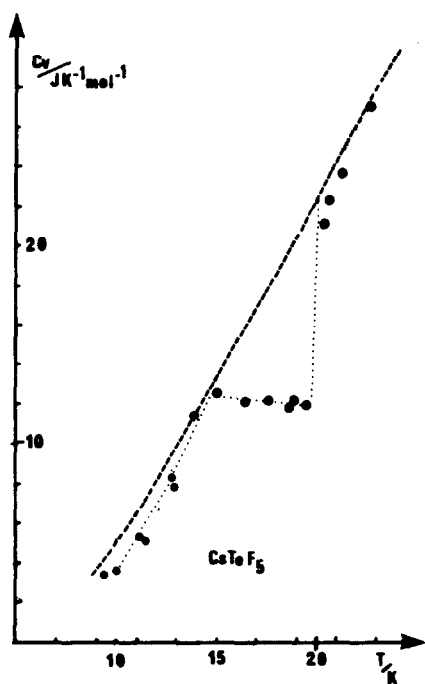


Fig. 4. Représentation théorique du phénomène SCHOTTKY et comparaison à la courbe déduite de l'expérience pour RbTeF_5 .

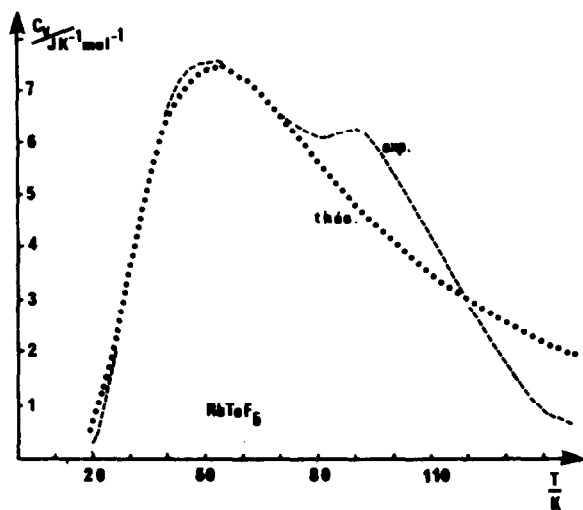


Fig. 5. Evolution de l'écart relatif entre C_p expérimental et C_p calculé de 10 K à 300 K.

Pour le domaine de température supérieure à 200 K, la valeur des capacités calorifiques diverge de la valeur théorique et ceci suivant une loi pratiquement linéaire. Il est difficile d'interpréter ce résultat faute de données à plus haute température. Cependant, l'intervention d'une anharmonicité des modes de réseau peut être très logiquement avancée. La modification de la contribution $C_p - C_v$ prise égale à celle de NaTeF_5 serait plus importante lorsqu'on passe à RbTeF_5 puis à CsTeF_5 . Cette correction affecterait le coefficient relatif à $(C_p - C_v)$ de 15 % pour CsTeF_5 et de 11 % pour RbTeF_5 . Il devient alors possible d'avoir une représentation théorique de la variation de capacité calorifique en bon accord avec les valeurs expérimentales (figure 6).

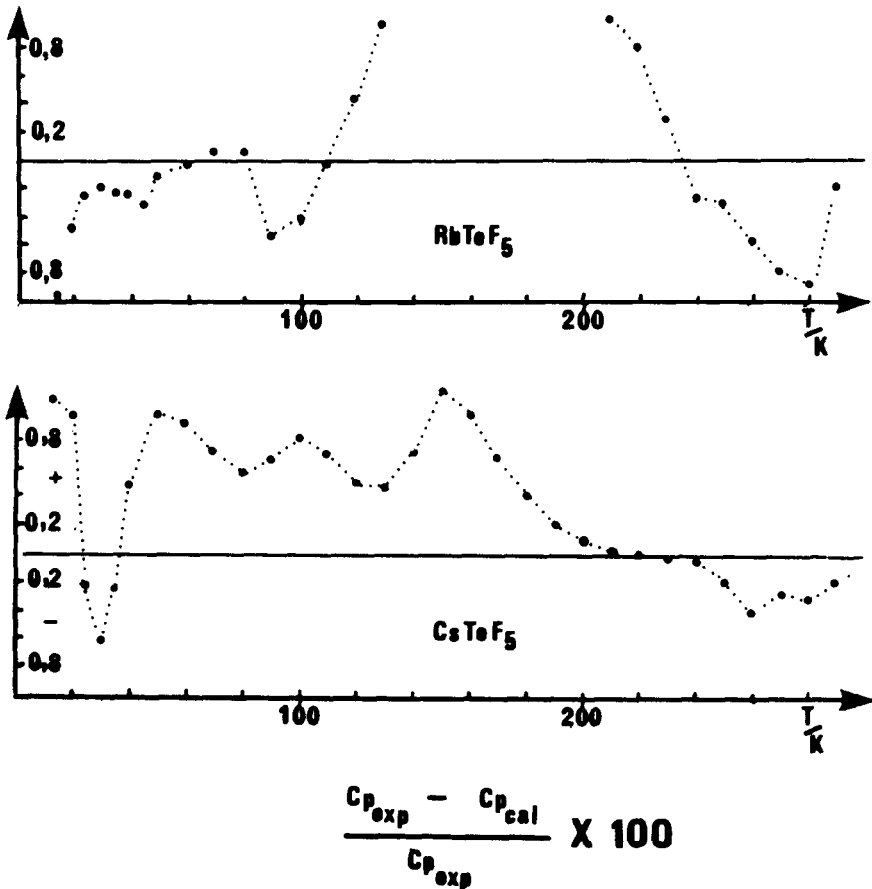


Fig. 6. Transformation exoénergétique de CsTeF_5 à très basse température.

DISCUSSION

La description du groupement TeF_5 à partir d'une symétrie octaédrique, comme le proposent S. MASTIN [17] pour KTeF_5 et J.C. JUMAS [8] pour CsTeF_5 , suppose un environnement de cinq fluors autour du tellure formant une pyramide à base carrée et l'intervention de la paire libre $5s^2$ dans la liaison. En effet, la symétrie octaédrique suppose l'existence de six orbitales hybrides, chacune étant dirigée suivant l'un des axes du système de coordonnées. Pour les composés possédant le groupement TeX_6 , la définition des six paires engagées dans la liaison est évidente, et dans ce cas, suivant LINNETT [20] et R.J. GILLESPIE [21] la symétrie est bien octaédrique.

Pour les composés du type TeF_5 , cette même théorie conduisait à envisager une forme pyramidale à base carrée, la paire libre $5s^2$ n'étant toujours pas prise en considération. Le fait d'observer la symétrie octaédrique pour ces composés implique donc de faire intervenir cette paire libre du tellure dans la liaison. L'observation du phénomène Schottky dans le cas de composés RbTeF_5 et CsTeF_5 conduit à envisager l'existence de niveau d'énergie voisins disponibles. Ce fait permet de supposer le passage de la paire libre $5s^2$ sur le niveau d'énergie correspondant à la sixième orbitale hybride du site octaédrique. Ceci est en accord avec la structure proposée par J.C. JUMAS. L'écart d'énergie entre les niveaux responsables du phénomène Schottky est plus important pour CsTeF_5 que pour RbTeF_5 et inobservé pour NaTeF_5 . On peut supposer que l'influence du champ cristallin créé par le cation alcalin est responsable de cette variation. Le champ électrique plus élevé dans le cas de l'ion sodium, engendre une dégénérescence des niveaux d'énergie (déformation plus faible de l'octaèdre) plus grande. Cette hypothèse de travail serait à vérifier par l'étude spectroscopique et cristallographique de NaTeF_5 .

CONCLUSION

L'aspect thermodynamique de notre travail est en accord avec les résultats des études spectroscopiques de la littérature concernant les fluorotellurates alcalins de rubidium, césium et sodium. Une investigation du composé du lithium est en cours qui permettra de préciser l'influence du champ cristallin dû au cation alcalin sur la structure des composés MTeF_5 .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.C. Jumas, F. Vermot-Gaud-Daniel et E. Philippot, C.R. Acad. Sci. Paris 282 (1976) 843
- 2 P. Germain, S. Bendaoud et M. Diet, J. Fluorine Chem., 31 (1986) 265.
- 3 B.H. Justice, A.E.C. Cryogenic Project Contract AT (11-1) 1149
- 4 W. Nernst et F.A. Lindemann, Z. Electrochem. 17 (1911) 817
- 5 R.D. Shannon, Acta Cryst. A 32 (1976) 751
- 6 R.J. Morris et K.C. Moss, J. Fluorine Chem. 13 (1979) 551-559
- 7 L.E. Alexander et I.R. Beattie, J. Chem. Soc. A (1971) 3091
- 8 J.C. Jumas, M. Maurin et E. Philippot, J. Fluorine Chem. 10 (1977) 219
- 9 I.D. Brown, Canadian Journal of Chemistry 42 (1964) 2758
- 10 A.I. Das et I.D. Brown, Canadian Journal of Chemistry 44 (1965) 939
- 11 A.I. Das et I.D. Brown, Canadian Journal of Chemistry 47 (1969) 4288
- 12 Syoyama, K. Osaki et S. Kusanali, Nucl. Chem. Letters 8 (1972) 181
- 13 F. Dahan et B. Lefèvre-Soubeyran, Acta Cryst. B 32 (1976) 2859
- 14 A.C. Hazell, Acta Chem. Scand. 20 (1966) 165
- 15 P.H. Collins et M. Webster, Acta Cryst. B 28 (1972) 1260
- 16 W. Abriel et J. Ihringer, J. of Solid State 52 (1984) 274
- 17 S. Mastin, R.R. Ryan et L. Asprey, Inorg. Chem. 9 (1970) 2100
- 18 N.N. Greenwood, A.C. Sarma et B.P. Straughan, J. Chem. Soc. A (1966) 1446

- 19 K.O.Christie , E.C. Curtis, C.J. Schack et D. Pilipovich, *Inorg Chem.* 11 (1972) 1679
- 20 J.W. Linnett, *Wave Mechanics and Valency* Menthuen, London, 1960
- 21 R.J. Gillespie et R. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 11 (1957) 339
- 22 T.C. Gibbs, R. Greatrex, N.N. Greenwood et A.C. Sarma, *J. Chem. Soc. A* (1970) 212