

Received: November 18, 1986; accepted: April 9, 1987

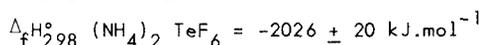
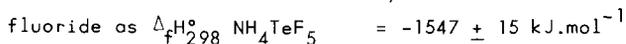
DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE FORMATION DU PENTAFLUOROTELLURATE IV ET
HEXAFLUOROTELLURATE IV D'AMMONIUM PAR CALORIMETRIE DE REACTION

J. THOUREY, S. BENDAOU et 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 Cedex (France)

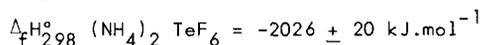
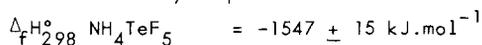
SUMMARY

The standard enthalpies of formation of ammonium penta or hexafluorotellurate IV have been determined by reaction calorimetry in aqueous hydrogen



RESUME

Les enthalpies de formation standard du penta et de l'hexafluorotellurate IV d'ammonium ont été déterminées par calorimétrie de réaction dans l'acide fluorhydrique. Les valeurs obtenues sont respectivement :



SYNTHESE DES PRODUITS

Le pentafluorotellurate NH_4TeF_5 a été obtenu en utilisant la méthode décrite dans la littérature [1,2].

L'hexafluorotellurate $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ a été préparé par action de l'acide fluorhydrique sur $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ selon le processus décrit précédemment [3].

Le dosage des éléments indique que ces produits répondent à la stoechiométrie et présentent une bonne pureté.

Conditions expérimentales

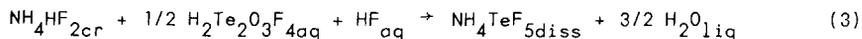
Toutes les réactions ont été réalisées à 298 K à l'aide d'un calorimètre LKB 8700 muni d'une cellule en P.T.F.E. déjà décrite [4].

Les réactifs utilisés sont des produits pour analyse MERCK pour TeO_2 , PROLABO pour l'acide fluorhydrique. NH_4F et NH_4HF_2 ont été purifiés au laboratoire.

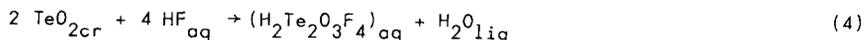
Tous les composés de l'ammonium ont été manipulés en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec et désoxygéné.

Enthalpie de formation de NH_4TeF_5

Cette grandeur a pu être déterminée en mesurant les enthalpies des réactions suivantes, conduisant à la préparation de NH_4TeF_5 en solution fluorhydrique.



L'acide trioxotétrafluorotellurique IV se forme lors de la dissolution du dioxyde de tellure TeO_2 dans l'acide fluorhydrique concentré [5] selon la réaction :



L'enthalpie de formation de NH_4TeF_5 peut donc être calculée par combinaison des enthalpies des réactions (1), (2), (3) et (4).

Enthalpie de formation de $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_{4\text{aq}}$

Elle est déterminée par dissolution de TeO_2 dans l'acide fluorhydrique selon la réaction (4). Toutes les dissolutions ont été réalisées dans l'acide fluorhydrique de concentration $28,8 \text{ mol.l}^{-1}$ (492 % en poids). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I

Enthalpie de dissolution de TeO_2 dans HF

Masse TeO_2 mg	Q réaction J.	$\Delta H_{r(4)}$ kJ.mol^{-1}
60,43	-18,93	-51,24
61,67	-19,80	-50,05
62,34	-19,58	-50,01
65,12	-20,49	-50,13
79,78	-25,02	-50,23

soit une valeur moyenne $\Delta H_{r(4)} = -50,33 \pm 0,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Dans ces conditions l'enthalpie de formation de $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_{4\text{aq}}$ peut être calculée grâce à l'expression :

$$\Delta_f H_{298}^\circ \text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_{4\text{aq}} = 2 \Delta H_{r(4)} - \Delta_f H_{298}^\circ \text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} + 2 \Delta_f H_{298}^\circ \text{TeO}_{2\text{cr}} + 4 \Delta_f H_{298}^\circ \text{HF}_{\text{aq}} - \Delta H_{\text{dil}_4}$$

ΔH_{dil_4} représentant l'enthalpie de dilution de la solution par consommation de l'acide fluorhydrique (ΔH_{dil_a}) et par apport d'eau lors de la réaction (ΔH_{dil_b})

$$\Delta H_{\text{dil}_4} = \Delta H_{\text{dil}_a} + \Delta H_{\text{dil}_b}$$

Ces deux termes sont calculés selon la méthode que nous avons déjà développée par ailleurs [6], à savoir $\Delta H_{\text{dil}_a} = mhn$ et $\Delta H_{\text{dil}_b} = xn$ où h est la chaleur différentielle de mélange de l'acide fluorhydrique au voisinage de la concentration utilisée

$h = -4,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (valeur calculée à partir des données de la littérature [7])

m : nombre de moles d'acide fluorhydrique consommées lors de la réaction par mole de TeO_2 : $m = 2$

$$n = \frac{[H_2O]}{[HF]} \approx 1 \quad \text{nombre de moles d'eau par mole de HF}$$

x : nombre de moles d'eau formées lors de la réaction : x = 1

Deux moles de TeO_2 étant consommées, il vient :

$$\begin{aligned} \Delta H_{dil_a} &= 2 \times (-4,5 \times 2 \times 1) = -18 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \text{et } \Delta H_{dil_b} &= -4,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \text{soit } \Delta H_{dil_4} &= -22,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

L'enthalpie de formation de $H_2Te_2O_3F_4$ est donc :

$$\Delta_f H_{298}^\circ H_2Te_2O_3F_{4aq} = -1709 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \Delta_f H_{298}^\circ TeO_{2cr} &= -322,58 \text{ kJ.mol}^{-1} [8] \\ \Delta_f H_{298}^\circ HF_{aq} (28,8 \text{ mol.l}^{-1}) &= -317,88 \text{ kJ.mol}^{-1} [7] \\ \Delta_f H_{298}^\circ H_2O_{liq} &= -285,83 \text{ kJ.mol}^{-1} [8] \end{aligned}$$

Enthalpie de formation de NH_4TeF_5 en solution

Elle est déterminée grâce à la dissolution de NH_4F (réaction 2) ou NH_4HF_2 (réaction 3) dans une solution ternaire $TeO_2/HF/H_2O$.

TABLEAU II

Enthalpies de dissolution de NH_4F et NH_4HF_2

	masse mg	Q J	ΔH kJ.mol ⁻¹
NH_4F	45,71	-18,81	-15,23
	48,12	-19,88	-15,30
	50,20	-20,51	-15,12
	55,10	-22,75	-15,31
	61,02	-25,05	-15,21
NH_4HF_2	43,22	10,04	13,25
	49,53	11,24	12,94
	53,25	12,08	12,94
	55,28	12,54	12,99
	60,10	13,90	13,20

$$\begin{aligned} \text{soit les valeurs moyennes } \Delta H_r &= -15,23 \pm 0,07 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta H_r(2) &= +13,06 \pm 0,13 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta H_r(3) & \end{aligned}$$

D'après l'équation réactionnelle (2) nous pouvons écrire :

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} \text{NH}_4 \text{TeF}_5 \text{diss} = \Delta H_{r(2)} - 3/2 \Delta_f H_{298}^{\circ} \text{H}_2 \text{O}_{\text{liq}} + 2 \Delta_f H_{298}^{\circ} \text{HF}_{\text{aq}} \\ + 1/2 \Delta_f H_{298}^{\circ} \text{H}_2 \text{Te}_2 \text{O}_3 \text{F}_{4\text{aq}} + \Delta_f H_{298}^{\circ} \text{NH}_4 \text{F}_{\text{cr}} - \Delta H_{\text{dil}_2}$$

et d'après l'équation (3) :

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} \text{NH}_4 \text{TeF}_5 \text{diss} = \Delta H_{r(3)} - 3/2 \Delta_f H_{298}^{\circ} \text{H}_2 \text{O}_{\text{liq}} + 1/2 \Delta_f H_{298}^{\circ} \text{H}_2 \text{Te}_2 \text{O}_3 \text{F}_{4\text{aq}} \\ + \Delta_f H_{298}^{\circ} \text{HF}_{\text{aq}} + \Delta_f H_{298}^{\circ} \text{NH}_4 \text{HF}_{2\text{cr}} - \Delta H_{\text{dil}_3}$$

Les enthalpies de dilution ΔH_{dil_2} et ΔH_{dil_3} sont calculées comme précédemment. L'ensemble des valeurs utilisées pour ces calculs et les enthalpies de formation de $\text{NH}_4 \text{TeF}_5 \text{aq}$ est donnée dans le tableau III.

TABLEAU III

réaction	m	x	ΔH_{dil_1} kJ.mol ⁻¹	ΔH_r kJ.mol ⁻¹	$\Delta_f H_{298}^{\circ} \text{NH}_4 \text{TeF}_5 \text{aq}$ kJ.mol ⁻¹
2	2	3/2	-15,75	-15,23	-1527,63
3	1	3/2	-11,25	+13,06	-1529,59

Les enthalpies de formation de $\text{NH}_4 \text{F}_{\text{cr}}$ et $\text{NH}_4 \text{HF}_{2\text{cr}}$ étant respectivement :

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} \text{NH}_4 \text{F}_{\text{cr}} = -466,63 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [9]$$

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} \text{NH}_4 \text{HF}_{2\text{cr}} = -810,26 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [9]$$

nous prendrons comme valeur pour $\Delta_f H_{298}^{\circ} \text{NH}_4 \text{TeF}_5 \text{aq}$ la moyenne des 2 résultats précédents :

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} \text{NH}_4 \text{TeF}_5 \text{diss} = -1528,6 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Enthalpie de formation de $\text{NH}_4 \text{TeF}_5$ cristallisé

Elle peut être déterminée par mesure de l'enthalpie $\Delta H_{r(1)}$ de la réaction

$$\Delta H_{r(1)} = \Delta_f H_{298}^{\circ} \text{NH}_4 \text{TeF}_5 \text{diss} - \Delta_f H_{298}^{\circ} \text{NH}_4 \text{TeF}_5 \text{cr}$$

Les valeurs expérimentales obtenues lors de la dissolution de NH_4TeF_5 dans la solution $\text{TeO}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ sont données dans le tableau IV et conduisent à une valeur moyenne : $\Delta H_{r(1)} = + 18,02 \pm 0,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'enthalpie de formation standard de NH_4TeF_5 est donc :

$$\Delta_f H^\circ_{298} \text{NH}_4\text{TeF}_5 = -1528,6 - 18,02 = -1546,62 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

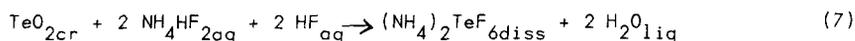
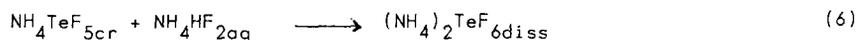
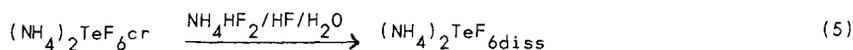
TABLEAU IV

masse NH_4TeF_5 mg	$Q_{r(1)}$ J	$\Delta H_{r(1)}$ kJ.mol^{-1}
89,83	6,59	+17,65
93,23	7,16	+18,21
96,23	7,21	+18,03
98,50	7,45	+18,20

Enthalpie de formation de $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$

La dissolution de NH_4TeF_5 ou de TeO_2 dans une solution fluorhydrique de NH_4HF_2 conduit après évaporation de la solution à $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ [3].

L'enthalpie de formation de ce composé peut donc être déterminée en utilisant les réactions suivantes :



Pour toutes les réactions (5)(6) et (7) nous avons utilisé une solution ternaire $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ contenant 2 g/l de NH_4HF_2 pour une concentration en HF de $20,25 \text{ mol.l}^{-1}$

Enthalpie de dissolution de NH_4TeF_5 dans $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau V. Ces valeurs conduisent à une enthalpie de réaction :

$$\Delta H_{r(6)} = +20,28 \pm 0,14 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ pour la réaction (6).}$$

TABLEAU V

Enthalpie de dissolution de NH_4TeF_5 dans $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$

masse NH_4TeF_5 mg	$Q_{r(6)}$ J	$\Delta H_{r(6)}$ kJ.mol^{-1}
92,77	7,85	+ 20,35
107,51	9,14	+ 20,46
116,26	9,70	+ 20,07
118,00	9,92	+ 20,25

Cette enthalpie $\Delta H_{r(6)}$ peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\Delta H_{r(6)} = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_{6\text{diss}} - \Delta_f H_{298}^\circ\text{NH}_4\text{HF}_{2\text{aq}} + \Delta_f H_{298}^\circ\text{HF}_{\text{aq}} - \Delta_f H_{298}^\circ\text{NH}_4\text{TeF}_{5\text{cr}} + \Delta H_{\text{dil}_6}$$

où ΔH_{dil_6} représente comme dans les réactions précédentes l'effet thermique dû à la dilution du milieu par consommation de NH_4HF_2 et par apport de HF à la solution. Des travaux antérieurs concernant les solutions $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ [9-10] montrent que l'enthalpie correspondant à la consommation de NH_4HF_2 peut être considérée comme négligeable.

D'après les valeurs de la littérature [7] la correction due à la formation de HF dans la solution est de $+2,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Dans ces conditions, l'enthalpie de formation de $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_{6\text{diss}}$ calculée grâce aux données précédemment citées est :

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_{6\text{diss}(6)} = -2001,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Enthalpie de dissolution de TeO_2 dans $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$

Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Enthalpie de dissolution de TeO_2 dans $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$

masse TeO_2 mg	Q_{r7} J	$\Delta H_{r(7)}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
88,8	-23,80	-42,77
90,4	-24,38	-43,05
98,2	-26,87	-43,67
100,3	-27,08	-43,10

Ces valeurs conduisent à la moyenne arithmétique :

$$\Delta H_{r(7)} = -43,15 \pm 0,33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Cette enthalpie de réaction peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \Delta H_{r(7)} = & \Delta_f H_{298}^\circ (\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6\text{diss} + 2 \Delta_f H_{298}^\circ \text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} - \Delta_f H_{298}^\circ \text{TeO}_{2\text{cr}} \\ & - 2 \Delta_f H_{298}^\circ \text{NH}_4\text{HF}_{2\text{aq}} - 2 \Delta_f H_{298}^\circ \text{HF}_{\text{aq}} + \Delta H_{\text{dil}7} \end{aligned}$$

$\Delta H_{\text{dil}7}$ est calculée comme précédemment avec les valeurs suivantes :

$$h = -2,05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; n = 1,54 ; m = 2 ; x = 2$$

$$\text{soit } \Delta H_{\text{dil}7} = -10,41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

$$\text{soit la valeur } \Delta_f H_{298}^\circ (\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6\text{diss}(7) = -2005,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Pour la suite du calcul, nous prendrons la valeur moyenne :

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6\text{diss} = -2003,45 \pm 2,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Enthalpie de formation de $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6\text{cr}$

Connaissant l'enthalpie de formation à l'état dissous du composé, il est possible de déterminer son enthalpie de formation à l'état cristallisé grâce à la réaction (5). En effet, cette réaction conduit à l'expression

$$\Delta H_{r(5)} = \Delta_f H_{298}^\circ (\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6\text{diss} - \Delta_f H_{298}^\circ (\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6\text{cr}$$

Les valeurs expérimentales de l'enthalpie de dissolution de $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ dans la solution $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ sont données dans le tableau VII

TABLEAU VII

Enthalpies de dissolution de $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ dans $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$

masse $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ mg	Q_{r5} J	$\Delta H_{r(5)}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
95,75	7,91	22,94
100,50	8,35	23,06
110,25	9,23	23,18
114,24	9,45	22,96

Soit une valeur moyenne $\Delta H_{r(5)} = 23,04 \pm 0,09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

D'où $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_{6cr} = -2026,47 \pm 3,05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

CONCLUSION

L'enthalpie de formation de NH_4TeF_5 ($\Delta H = -1547 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est comparable à celles de KTeF_5 ($\Delta H = -1687 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [11] et de RbTeF_5 ($\Delta H = -1696 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [12].

En effet si nous effectuons la différence :

$$\Delta = \Delta_f H_{298}^\circ \text{MTeF}_5 - \Delta_f H_{298}^\circ \text{MF} \quad \text{M} = \text{K, Rb, NH}_4$$

$$\text{nous obtenons pour K} \quad \Delta = -1120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Rb} \quad \Delta = -1139 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{NH}_4 \quad \Delta = -1080 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

valeurs très proches l'une de l'autre.

Nous constatons d'autre part que l'enthalpie de formation de $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ est sensiblement égale à la somme des enthalpies de formation de NH_4F et NH_4TeF_5 .

$$\Delta_f H_{298}^\circ \text{NH}_4\text{F} + \Delta_f H_{298}^\circ \text{NH}_4\text{TeF}_5 = -1547 - 466,63 = -2013,63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{pour} \quad \Delta_f H_{298}^\circ (\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6 = -2026 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour justifier l'égalité de ces deux valeurs. On peut par exemple envisager la formation d'une solution solide entre NH_4F et NH_4TeF_5 ou, et cela semble plus probable, la formation d'un composé défini $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{NH}_4\text{TeF}_5$. L'étude du diagramme binaire $\text{NH}_4\text{F}/\text{TeF}_4$ devrait permettre d'élucider cette question.

Par ailleurs, à partir des enthalpies de formation de NH_4/TeF_5 et $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ en solution, nous pouvons calculer les enthalpies de formation des ions TeF_5^- et TeF_6^{2-} en solution. En effet, compte-tenu des faibles concentrations utilisées, nous pouvons considérer que les fluorotellurates sont totalement dissociés dans la solution, par conséquent :

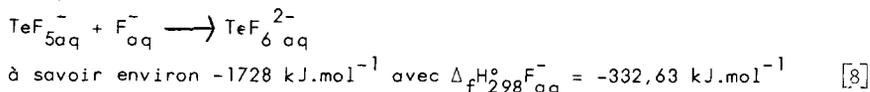
$$\Delta_f H_{298}^\circ \text{NH}_4\text{TeF}_{5\text{aq}} = \Delta_f H_{298}^\circ \text{NH}_{4\text{aq}}^+ = \Delta_f H_{298}^\circ \text{TeF}_{5\text{aq}}^-$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{NH}_4)_2\text{TeF}_{6\text{aq}} = 2 (\Delta_f H_{298}^\circ \text{NH}_{4\text{aq}}^+) + \Delta_f H_{298}^\circ \text{TeF}_{6\text{aq}}^{2-}$$

soit en prenant : $\Delta_f H_{298}^\circ \text{NH}_{4\text{aq}}^+ = -135,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [8]

on obtient : $\Delta_f H_{298}^\circ \text{TeF}_{5\text{aq}}^- = -1396 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 et : $\Delta_f H_{298}^\circ \text{TeF}_{6\text{aq}}^{2-} = -1736 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Cette dernière valeur peut être comparée à celle obtenue à partir de l'expression suivante :



Remarque : l'incertitude annoncée dans le résumé est de 1 %. Nous avons volontairement pris cette valeur nettement supérieure aux valeurs obtenues expérimentalement afin de tenir compte implicitement des incertitudes sur les valeurs de la littérature qui ne sont pas données.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N.H. Greenwood, A.C. Sarma, B.P. Straughan - J. Chem. Soc. (A) (1966) 1446.
- 2 J.C. Jumas, F. Vermot-Gaud-Daniel, E. Philippot - C.R. Acad. Sciences Fr. 282 (1976) 843.
- 3 S. Bendaoud, J. Carré, G. Pérachon - J. Fluorine Chem. 31 (1986) 9.

- 4 P. Germain, G. Pérachon, J. Thourey - J. Fluorine Chem. 11 (1978) 555.
- 5 J.C. Jumas, M. Maurin, E. Philippot - J. Fluorine Chem. 8 (1976) 329.
- 6 G. Pérachon, J. Thourey, D. Mathurin - Thermochemica Acta 18 (1977) 229.
- 7 G.K. Johnson, N.P. Smith, N.W. Hubbard - J. Chem. Thermodynamics 5 (1973) 793.
- 8 J. Phys. Chem. Ref. Data vol. 11 suppl.2 (1982).
- 9 J. Thourey, S. Bendaoud, G. Pérachon - J. Fluorine Chem. 24 (1984) 1.
- 10 S. Bendaoud, J. Thourey, G. Pérachon - J. Fluorine Chem. 25 (1984) 123.