

Received: October 7, 1988; accepted: January 23, 1989

ENTHALPIE DE FORMATION DES PENTAFLUOROTELLURATES IV DE SODIUM NaTeF₅ ET DE LITHIUM LiTeF₅

J. THOUREY

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

Standard enthalpies of formation of NaTeF₅ and LiTeF₅ have been determined by reaction calorimetry in a molar solution of NaOH as :

$$\Delta fH_{298}^{\circ} \text{NaTeF}_5(\text{c}) = -1661 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta fH_{298}^{\circ} \text{LiTeF}_5(\text{c}) = -1694 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

RESUME

Nous avons déterminé les enthalpies de formation standard de NaTeF₅ et LiTeF₅ par calorimétrie de réaction dans la soude molaire. Les valeurs obtenues sont respectivement :

$$\Delta fH_{298}^{\circ} \text{NaTeF}_5(\text{c}) = -1661 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta fH_{298}^{\circ} \text{LiTeF}_5(\text{c}) = -1694 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

PREPARATION DES PENTAFLUOROTELLURATES

Le pentafluorotellurate de sodium NaTeF₅ a été préparé par la méthode déjà décrite [1][2][3]. LiTeF₅ a été préparé par action de HF anhydre sur le mélange en quantité stoechiométrique de TeO₂ et LiF. Après réaction, le

fluorure d'hydrogène en excès est évaporé et le produit solide séché dans un évaporateur rotatif en PTFE.

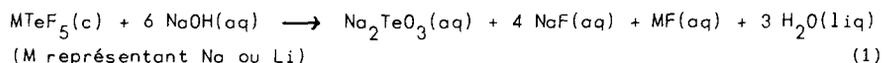
La méthode de préparation est décrite de manière détaillée dans un travail antérieur [4].

Les produits séchés sont ensuite stockés et manipulés en boîte à gants sous atmosphère d'argon parfaitement sec et désoxygéné.

Les produits de départ utilisés pour la synthèse sont des produits Merck ou Aldrich pour analyses. La qualité des produits obtenus a été déterminée par dosage des divers éléments. Ces analyses élémentaires indiquent pour les deux composés une pureté supérieure à 99 % [3][4].

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les enthalpies de formation ont été déterminées par hydrolyse alcaline selon la réaction (1) :

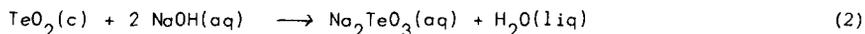


A cette réaction correspond une enthalpie ΔH_1 .

Les dissolutions sont réalisées à 298 K dans un calorimètre LKB 8700 [5] muni d'une cellule en monel réalisée au laboratoire. Les échantillons sont réalisés en boîte à gants. La détermination de l'enthalpie de formation des pentafluorotellurates nécessite la connaissance des enthalpies de formation de Na_2TeO_3 , NaF et MF dans le milieu réactionnel.

Enthalpie de formation de $Na_2TeO_3(aq)$

Cette grandeur a été déterminée lors de travaux antérieurs [6] par dissolution de TeO_2 dans la soude molaire selon la réaction (2) :



L'enthalpie de formation standard de $Na_2TeO_3(aq)$ ainsi obtenue a pour valeur

$$\Delta_f H_{298}^\circ Na_2TeO_3(aq) = -1021,42 \pm 0,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Enthalpie de formation de NaF dans NaOH molaire

L'enthalpie de dissolution de NaF dans NaOH a été déterminée précédemment [7]. Elle est égale à $+853 \pm 1 \text{ J.mol}^{-1}$. Dans ces conditions, l'enthalpie de formation de NaF(aq) est donc $\Delta_f H_{298}^\circ \text{NaF(aq)} = -572,794 \text{ kJ.mol}^{-1}$ avec $\Delta_f H_{298}^\circ \text{NaF(c)} = -573,647 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [8].

Enthalpie de formation de LiF dans NaOH molaire

Elle a été déterminée par dissolution de LiF dans le milieu réactionnel. L'enthalpie de dissolution mesurée est $+2,86 \pm 0,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$ soit pour l'enthalpie de formation de LiF(aq) $\Delta_f H_{298}^\circ \text{LiF(aq)} = -613,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$ avec $\Delta_f H_{298}^\circ \text{LiF(c)} = -615,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [8].

Enthalpie de dissolution de NaTeF₅ et LiTeF₅ dans NaOH molaire

Les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableaux 1 et 2 respectivement.

TABLEAU 1

Enthalpie de dissolution de LiTeF₅

Echantillon mg	Q J	$\Delta H_1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
44,00	50,62	-264,12
54,50	62,35	-262,50
62,90	75,77	-276,52
55,00	61,45	-256,48
52,30	63,52	-278,79
51,90	62,74	-277,50
50,40	58,15	-264,86
43,90	52,14	-272,64
61,30	59,36	-265,64

TABLEAU 2

Enthalpie de dissolution de NaTeF_5

Echantillon mg	Q J	$-\Delta H_1$ kJ.mol^{-1}
42,60	46,28	-266,82
47,00	49,15	-256,83
46,10	47,56	-253,40
48,60	52,23	-263,90
50,30	54,15	-264,42
48,10	50,93	-260,04
43,00	45,80	-261,60

Les valeurs moyennes correspondantes sont respectivement :

$$\Delta H_1 = -268 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ pour Li et } \Delta H_1 = -261 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ pour Na.}$$

L'enthalpie de formation des pentafluorotellurates peut être calculée grâce à l'expression suivante :

$$\Delta H_1 = \Delta fH_{298}^\circ \text{Na}_2\text{TeO}_3(\text{aq}) + 3 \Delta fH_{298}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) + 4 \Delta fH_{298}^\circ \text{NaF}(\text{aq}) \\ + \Delta fH_{298}^\circ \text{MF}(\text{aq}) - 6 \Delta fH_{298}^\circ \text{NaOH}(\text{aq}) - \Delta fH_{298}^\circ \text{MTeF}_5(\text{c}) + \Delta H_{\text{dil}}$$

ΔH_{dil} représente l'effet thermique dû à la dilution de la soude à la fois par consommation de celle-ci et par apport d'eau. Cette grandeur peut être calculée par la méthode que nous avons employée lors de travaux antérieurs [9]. La valeur obtenue est $\Delta H_{\text{dil}} = +2,08 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

A partir de l'expression précédente, il est possible de calculer $\Delta fH_{298}^\circ \text{MTeF}_5(\text{c})$ à l'aide des valeurs suivantes :

$$\Delta fH_{298}^\circ \text{NaOH}(\text{aq}) = -469,84 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [8]$$

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

$$\Delta fH_{298}^\circ \text{MTeF}_5(\text{c}) = \Delta fH_{298}^\circ \text{Na}_2\text{TeO}_3(\text{aq}) + 3 \Delta fH_{298}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) + 4 \Delta fH_{298}^\circ \text{NaF}(\text{aq}) \\ + \Delta fH_{298}^\circ \text{MF}(\text{aq}) - 6 \Delta fH_{298}^\circ \text{NaOH}(\text{aq}) + \Delta H_{\text{dil}} - \Delta H_1$$

$$\text{soit : } \Delta fH_{298}^\circ \text{LiTeF}_5(\text{c}) = -1694 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta fH_{298}^\circ \text{NaTeF}_5(\text{c}) = -1661 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

CONCLUSION

Les enthalpies de formation de LiTeF_5 et NaTeF_5 déterminées dans le présent travail sont comparables aux valeurs précédemment obtenues pour d'autres pentafluorotellurates alcalins. Dans le tableau 3 suivant, nous avons regroupé les valeurs de ces enthalpies ainsi que les enthalpies de formation des fluorures alcalins correspondants.

TABLEAU 3

MTeF_5	$\Delta fH_{298}^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta fH_{298}^\circ \text{MF kJ.mol}^{-1}$ [8]	ΔH_R
Li	-1694	-615,97	-39,13
Na	-1661	-573,65	-48,5
K	-1687 [10]	-567,27	-80,83
Rb	-1696 [6]	-557,7	-99,4

Nous avons donné également l'enthalpie de la réaction hypothétique à l'état solide $\text{MF} + \text{TeF}_4 \longrightarrow \text{MTeF}_5$, calculée avec $\Delta fH_{298}^\circ \text{TeF}_4 = -1038,9$ [7].

Cette valeur évolue régulièrement de Li à Rb et semble indiquer une évolution régulière des propriétés de ces composés, ce qui n'apparaît pas au vu de l'enthalpie de formation. Il est à noter que la facilité de préparation de ces composés par voie aqueuse augmente du lithium au rubidium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. J. EDWARDS, M. A. MOUTY, J. Chem. Soc. A (1969) 703.
- 2 S. H. MASTIN, R. R. RYAN, L. B. ASPREY, Inorg. Chem., 9 (1970) 2100.
- 3 J. P. BASTIDE, P. GERMAIN, J. THOUREY, G. PERACHON, Mat. Res. Bull., 19 (1984) 7.

- 4 J. CARRE, P. GERMAIN, J. THOUREY, G. PERACHON, *J. Fluorine Chem.*, 31 (1986) 1.
- 5 S. SUNNER, I. WADSO, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1969) 97.
- 6 J. THOUREY, G. PERACHON, *J. Fluorine Chem.*, 30 (1985) 147.
- 7 J. CARRE, M. KOLLMANNSBERGER, J. THOUREY, G. PERACHON, J. BOUSQUET, *J. Fluorine Chem.*, 8 (1976) 401.
- 8 *J. Phys. Chem. réf. DATA*, 11 (1982) suppl. 2
- 9 G. PERACHON, J. THOUREY, D. MATHURIN, *Thermochimica Acta*, 18 (1977) 229.
- 10 J. THOUREY, P. GERMAIN, G. PERACHON, *J. Fluorine Chem.*, 24 (1984) 451.