

DÉTERMINATION DES CHALEURS DE FORMATION DES
ORTHOVANADATES DE CERTAINS ÉLÉMENTS DES TERRES
RARES PAR LA MÉTHODE D'ANALYSE THERMIQUE
DIFFÉRENTIELLE

S. ZIELIŃSKI et W. SKUPIN

Institut de Chimie, Université de Poznań 6, rue Grundwaldzka, Pologne

(Reçu le 26 May 1979)

The heats of formation of LnVO_4 -type salts (where $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Nd, Gd}$ and Dy) were determined by thermal analysis in the reactions of melts of stable lanthanides and V_2O_5 in a 1 : 1 mole ratio. Heats of formation of LnVO_4 -type salts can be determined using non-stoichiometric mixtures of the substrates as well. With the aid of DTA the apparent activation energies of the syntheses of the orthovanadates of these lanthanides were calculated.

Les études de Brusset et collaborateurs [1] ont démontrées que dans le processus de calcination des mélanges de Ln_2O_3 (Ln – éléments des terres rares) et de V_2O_5 il se forme toujours LnVO_4 (la quantité de molécules d'un oxyde est égale à la quantité de molécules de l'autre oxyde). Au-dessus de 1000° , en présence d'un excès d'oxyde d'un élément des terres rares, il se forme des composés de formule générale $(\text{Ln}_2\text{O}_3)_n\text{V}_2\text{O}_5$ ($n = 4,5,6$). Dans le mélange d'oxydes où V_2O_5 est en excès on a constaté, à côté de LnVO_4 , la présence de pentoxyde de vanadium. En étudiant la formation de GdVO_4 par analyse thermique différentielle, (ATD) les auteurs [1] ont constaté que la synthèse des orthovanadates d'éléments des terres rares a lieu à une température proche de celle de fusion de V_2O_5 c'est à dire dans le système solides (Gd_2O_3)-liquide (V_2O_5). Dans le présent travail nous avons déterminé les chaleurs de formation des orthovanadates de certains éléments des terres rares (La, Nd, Sm, Gd, Dy et Y) par AZD. Par la même méthode nous avons déterminé les énergies d'activation des réactions de synthèse des orthovanadates.

Les expériences d'ATD ont été réalisées avec les mélanges d'oxydes suivants: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ et $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, la teneur en Ln_2O_3 étant comprise entre 20 et 80 % mol. Les performances de l'appareillage et les conditions opératoires sont les suivantes: sensibilité de la balance 0.5 mg, sensibilité de TGD = 1/10, de TG = 50 mg, d'ATD = 1/10, temps de chauffage 200 min., vitesse de chauffage $6^\circ/\text{min}$. La masse des échantillons de $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ dans chaque cas a été fixé à 0.900 g et la masse de $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.630$ g. Les échantillons ont été chauffés à des températures comprises entre 20° et 1050° . Les oxydes d'éléments des terres rares obtenus par la décomposition des oxalates à la température 1000° ont été activés encore pendant 2 heures à la température 1000° juste avant l'utilisation dans le but de desorber le dioxyde de carbone les

expériences ont été réalisées à l'aide d'un appareillage MOM Budapest, type Paulik, Paulik, Erdey, modèle 1969. Les études diffractométriques ont été faites sur un appareillage TUR, type M-62 (Rep. Dem. d'Allemagne). On a utilisé le rayonnement $\text{Co } K_{\alpha}$ ($\alpha = 1.7902 \text{ \AA}$) avec un filtre de fer.

Les chaleurs Q_T (ΔH_T) de la réaction $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{LnVO}_4$ ont été déterminées dans les conditions de réaction par la méthode dynamique de calorimétrie différentielle (DCD) à partir des relations quantitatives entre la surface du pic (moyennes de cinq mesures) et l'enthalpie de réaction ΔH_T [2-5]:

$$Q_T = \Delta H_T = k \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (1)$$

où t_1 et t_2 sont respectivement le temps initial et le temps final de la réaction, ΔT est la différence de température entre l'échantillon étudié et la substance de référence, k la constante de transfert de la chaleur.

Le membre de droite de l'expression [1] représente la surface réelle du pic. Puisque la réaction a lieu dans le domaine de température où V_2O_5 existe à l'état liquide, nous supposons, tout comme Brusset et ses collaborateurs [1], qu'elle s'effectue entre Ln_2O_3 solides et V_2O_5 fondu. La surface réelle du pic est donc la somme algébrique de celles du pic exothermique sur la courbe d'ATD et du pic endothermique due à la fusion de V_2O_5 . Pour déterminer le coefficient k on a fait l'étude ATD des substances étalon suivantes (les températures et les valeurs de la chaleur de fusion sont connues): NH_4NO_3 , AgNO_3 , NaNO_3 , PbCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Ag_2SO_4 , KJ , KCl , NaCl . D'après les valeurs du coefficient k obtenues pour ces substances on a tracé la courbe de référence (fig. 1) dans le domaine des températures comprises entre 150 et 800°.

Pour étalonner l'appareillage nous avons utilisé le même programme que pour la synthèse des orthovanadates de lanthanides. Pour déterminer la chaleur de for-

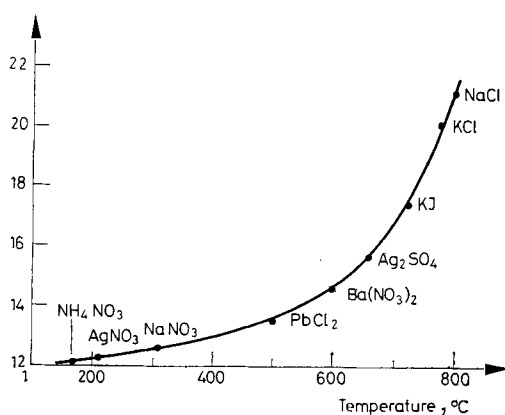


Fig. 1. La courbe de référence de la relation entre le coefficient k et la température pour 1 mole de la substance

Tableau 1

La surface réelle du pic pour 900 mg de mélange des oxydes $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ dont la composition est différente et l'erreur relative par rapport à $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 1$ (erreur relative a été calculée pour les surfaces des pics correspondant à 1 mole de LnVO_4)

% mol. Ln_2O_3	La surface réelle du pic (cm^2) pour 900 mg de mélanges des oxydes $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$					% YO_4
	l'erreur relative par rapport à $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 1$					
	LaO_4	NdO_4	SmO_4	GdO_4	DyO_4	
30	4.65	5.77	5.13	6.25	5.06	5.10
	+0.60	+0.18	-0.33	-0.51	-2.39	-0.42
40	5.81	7.18	6.44	7.80	6.30	6.70
	+0.30	-0.17	-0.12	+0.25	-1.57	+0.19
50	6.83	8.14	7.50	9.08	7.45	8.19
60	5.20	6.37	5.64	6.81	5.58	6.32
	+0.04	-0.19	-0.09	-0.03	+0.08	+0.80
70	3.65	4.53	4.00	4.83	3.96	4.85
	-0.83	-0.04	+0.06	+0.43	+0.80	+0.61
80	2.34	2.83	2.51	3.04	2.48	3.10
	+0.23	+0.41	-0.53	+0.37	+0.44	+0.38

mation $\Delta H^\circ_{\text{LnVO}_4}$, des orthovanadates de lanthanides nous avons utilisé la règle de Hess. L'équation est la suivante:

$$Q = \Delta H^\circ = 2 \Delta H^\circ_{\text{LnVO}_4} - \Delta H^\circ_{\text{Ln}_2\text{O}_3} - \Delta H^\circ_{\text{V}_2\text{O}_5} \quad (2)$$

où $\Delta H^\circ_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$ et $\Delta H^\circ_{\text{V}_2\text{O}_5}$ sont les chaleur standards de formation des substrats de réaction.

Les valeurs de $-\Delta H^\circ$ des substrats en Kcal sont fournies par les travaux bibliographiques: $\text{V}_2\text{O}_5 - 373.0$; $\text{La}_2\text{O}_3 - 428.6$; $\text{Nd}_2\text{O}_3 - 432.1$; $\text{Sm}_2\text{O}_3 - 433.9$; $\text{Gd}_2\text{O}_3 - 433.9$; $\text{Dy}_2\text{O}_3 - 445.8$; $\text{Y}_2\text{O}_3 - 455.5$ kcal mol^{-1} . La valeur de $\Delta H^\circ = Q$ pour les conditions standards a été déterminée d'après l'équation de Kirchhoff:

$$Q_T = \Delta H_T \cdot \Delta H^\circ + \Delta C_p(T - 298) \quad (3)$$

où Q_T est la chaleur de la réaction de synthèse des orthovanadates de lanthanides déterminée d'après l'équation (1);

T - la température maximale de l'effet exothermique sur la courbe d'ATD. Les valeurs de C_p pour les éléments des terres rares et pour Ln_2O_3 sont fournies par la bibliographie: La - 6.64; Gd - 8.69; Sm - 7.06; Nd - 7.25; Dy - 6.73; $\text{V}_2\text{O}_5 - 30.42$; $\text{La}_2\text{O}_3 - 24.20$; $\text{Y}_2\text{O}_3 - 24.48$ cal $\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Nous n'avons pas trouvé les valeurs de C_p des certains éléments. Elles ont été déterminées d'après le principe de Koppe et de Neumann: $\text{Y}_2\text{O}_3 - 6.58$; $\text{Sm}_2\text{O}_3 - 25.43$; $\text{Dy}_2\text{O}_3 - 24.77$; $\text{Nd}_2\text{O}_3 - 25.81$; $\text{Gd}_2\text{O}_3 - 28.69$ cal $\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

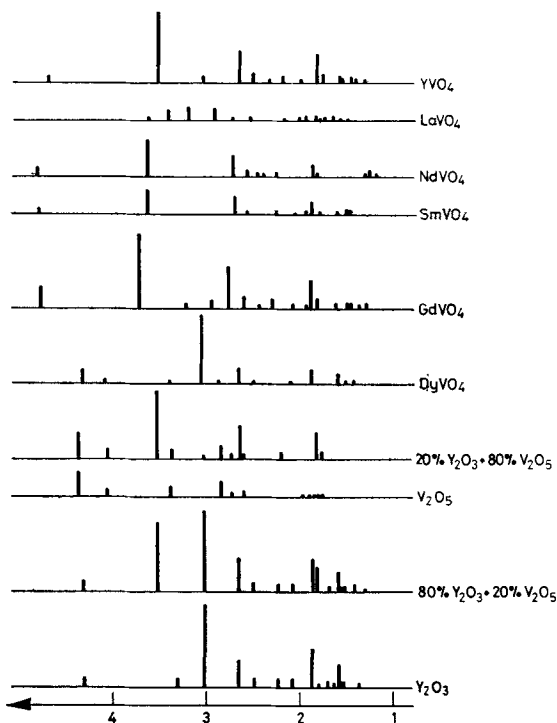


Fig. 2. Les diffractogrammes de produits obtenus dans la réaction $V_2O_5 + Ln_2O_3$

On peut utiliser la règle de Hess seulement pour les réactions qui ne sont pas accompagnées de processus secondaires. Les produits formés ont été étudiés par diffractométrie X pour contrôler la pureté des phases. Les spectres (fig. 2) de préparations calcinées à la température de 720° (pendant 1 heure) dans l'atmosphère d'azote ont montré que les produits de calcination des mélanges stoechiométriques sont seulement des orthovanadates de lanthanides. Dans le cas des oxydes non-stoechiométriques nous avons observé, à côté du spectre de $LnVO_4$, le spectre de l'oxyde en excès. Ces résultats se rapportent à l'étude du système $Y_2O_3 - V_2O_5$. La surface du pic pour une mole de V_2O_5 est égale à 895.06 cm^2 (pour 0.630 g de V_2O_5 la valeur moyenne de cinq mesures est égale à 3.10 cm^2). Le maximum de l'effet endothermique se trouve à la température de 720° (fig. 3).

Nous nous sommes basés sur cette valeur pour calculer la surface du pic de V_2O_5 des mélanges $Ln_2O_3 - V_2O_5$ dont la composition est connue.

Pour établir les chaleurs de formation de $LnVO_4$ nous nous sommes basés sur la surface réelle limitée par le pic (c.à.d. la surface lue sur la courbe d'ATD plus la surface du pic endothermique de V_2O_5 fondu) de 900 mg de mélanges Ln_2O_3 et V_2O_5 (rapport molaire = 1 : 1). Dans le tableau 1 sont présentées les surfaces des pics de $LnVO_4$ synthétisés dans les mélanges d'oxydes non-stoechiométriques.

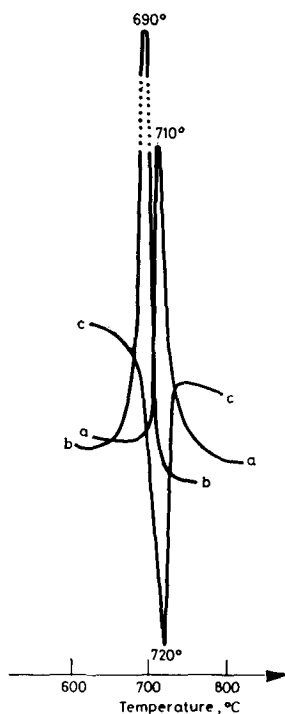


Fig. 3. Les exemples des courbes d'ATD observées dans la réaction entre les oxydes d'éléments des terres rares et V_2O_5 : a) $NdVO_4$; b) $DyVO_4$; c) V_2O_5

Tableau 2

La surface réelle du pic d'une mole de $LnVO_4$, la température du maximum de l'effet exothermique, le coefficient de transfert de la chaleur, la chaleur de la réaction et la chaleur de la formation

La substance	La surface réelle du pic d'une mole de $LnVO_4$ (cm^2) ²	La température du maximum de effet exothermique $^{\circ}C$	Le coefficient de transfert de la chaleur (k) $cal/mol \cdot cm^2$	La chaleur de la réaction $-Q_T$ $kcal/mol$	La chaleur de formation $-\Delta H^{\circ}_{LnVO_4}$ $kcal/mol$
$LaVO_4$	1926.2	690	16.50	31.78	416.52
$NdVO_4$	2434.3	690	16.50	40.16	422.58
$SmVO_4$	2210.8	707.5	16.95	37.47	422.14
$GdVO_4$	2745.9	705	16.85	46.27	426.54
$DyVO_4$	2296.2	710	17.00	39.03	428.87
YVO_4	1841.0	705	16.55	31.02	429.72
V_2O_5	895.06	720	17.4	15.57	—

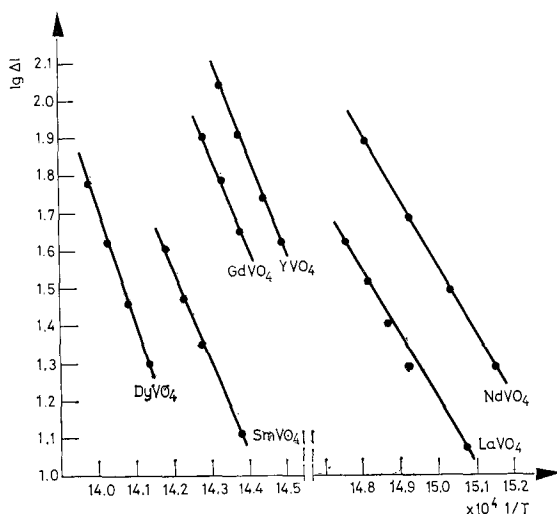


Fig. 4. La relation entre les valeurs de $\log \Delta I$ et la température qui détermine l'énergie d'activation apparente dans les réactions de formation des orthovanadates de lanthanides

Les valeurs de l'erreur relative pour les mélanges non-stoichiométriques en comparaison avec les mélanges stoichiométriques montrent la possibilité d'établir les chaleurs de formation des orthovanadates de lanthanides par la méthode d'ATD à partir des mélanges non-stoichiométriques à condition qu'il n'y ait pas de produits secondaires de réaction. Dans le tableau 2 sont présentées les températures des maximums des effets exothermiques des orthovanadates. D'après ces données il apparaît que la réaction de synthèse de LnVO_4 a lieu à la température de fusion de V_2O_5 (690°) ou à une température plus élevée (fig. 3). La température qui correspond au début du pic de fusion de V_2O_5 , établie dans les mêmes conditions d'ATD est égale à $685 \pm 5^\circ$. Ceci confirme notre hypothèse et les observations de Brusset et ses collaborateurs [1] d'après les quelles les réactions entre Ln_2O_3 et V_2O_5 se

Tableau 3

La valeur de l'angle α et l'énergie d'activation (E_a) dans la réaction de synthèse des orthovanadates

La substance	Valeur de l'angle α	Energie d'activation E_a
LaVO_4	117°	8.97
NdVO_4	119°	8.24
SmVO_4	113°	10.74
GdVO_4	112°	11.31
DyVO_4	108°	14.03
YVO_4	111°	11.88

passent dans le système solide—liquide. Le pic de synthèse de LnVO_4 doit donc dans ces conditions, être considéré comme résultante du processus exothermique de cette synthèse et du processus endothermique de fusion de V_2O_5 .

La chaleur de fusion de V_2O_5 calculée d'après l'équation (1) et de la figure 1 est égal à $15.57 \text{ kcal. mol}^{-1}$. Ceci est proche des données fournies par les travaux bibliographiques ($15.60 \text{ kcal. mol}^{-1}$).

L'énergie d'activation de la réaction de synthèse de LnVO_4 a été déterminée de la façon suivante: on a tracé le graphique de relation de déviation des différentes courbes d'ATD par rapport à la ligne principale dans le système $\log \Delta l - 1/T$. La pente des droites (fig. 4) est la même que celle des droites dans le système $\log k - 1/T$. Dans le tableau 3 sont présentées les valeurs de l'angle α et les valeurs de l'énergie d'activation apparente.

Conclusions

En se basant sur la relation quantitative entre la surface du pic sur la courbe d'ATD et l'enthalpie on peut déterminer les chaleurs de formation des corps solides par la méthode d'analyse thermique différentielle à condition que dans la réaction de synthèse il n'y ait pas des produits secondaires. Si cette condition est satisfaite on peut aussi déterminer les chaleurs de formation à partir des mélanges non-stoechiométriques. A partir des courbes d'ATD pour ces mêmes réactions de synthèse on peut facilement déterminer leurs énergies d'activation apparentes.

Bibliographie

1. H. BRUSSET, F. MADAULE-AUBRY, B. BLANCK, J. P. GLAZION et J. P. LANDE, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 3700.

RÉSUMÉ — On a déterminé les chaleurs de formation des sels LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Nd, Gd}$ et Dy) dans la réaction entre les oxydes de lanthanides stables et V_2O_5 fondu (rapport molaire = 1 : 1) par la méthode d'analyse thermique différentielle. Les chaleurs de formations des sels LnVO_4 peuvent aussi être obtenues en utilisant des mélanges non-stoechiométriques de substrats. Par la même méthode d'analyse thermique différentielle on a aussi déterminé les énergies d'activation apparentes des réactions de synthèse des orthovanadates de lanthanides.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Bildungswärme von Salzen des Typs LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Nd, Gd}$ und Dy) wurde durch thermische Analyse der Reaktion von stabilen Lanthaniden mit einer V_2O_5 -Schmelze im Molverhältnis 1 : 1 bestimmt. Die Bildungswärme der Salze vom Typ LnVO_4 kann durch die Verwendung einer nichtstöchiometrischen Mischung auf der Unterlage gut bestimmt werden. Mit Hilfe der DTA wurde die auftretende Aktivierungsenergie der Synthese der Orthovanadate der Lanthanide berechnet.

Резюме — С помощью термического анализа определены теплоты образования солей типа LnVO_4 , где $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Nd, Gd}$ и Dy , образующихся при реакциях расплавов стабильных лантанидов и V_2O_5 в мольном соотношении 1 : 1. Теплоты образования солей типа LnVO_4 могут быть также определены, используя смеси соответствующих оснований нестехиометрического состава. На основании данных ДТА были вычислены кажущиеся энергии активации синтеза ортованадатов редкоземельных элементов.