

Standard enthalpies of formation of sodium–magnesium hydride and hydridofluorides NaMgH₃, NaMgH₂F and NaMgF₂H

A. Bouamrane^{*}, C. de Brauer, J.-P. Soulié, J.M. Létoffé, J.P. Bastide

Laboratoire de Thermodynamique Appliquée, U.P.R.E.S. A CNRS 5079, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Bât 401, 20 Av. Albert Einstein, 69621, Villeurbanne Cedex, France

Received 28 September 1998; received in revised form 16 November 1998; accepted 18 November 1998

Abstract

The standard enthalpies of formation of NaMgH₃ and NaMgH₂F were determined by calorimetry using their reaction with hydrochloric acid aqueous solution (0.5 M HCl):

$$\Delta_f H^0(\text{NaMgH}_3, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -(231 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(\text{NaMgH}_2\text{F}, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -(720 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

The standard enthalpy of formation of NaMgF₂H was estimated on the basis of the experimental measurements and on the value of sodium-magnesium fluoride (NaMgF₃) noted in the literature:

$$\Delta_f H^0(\text{NaMgF}_2\text{H}, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -(1221 \pm 7) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Keywords: Hydrides; Hydridofluorides; Perovskite; Standard enthalpy of formation; Calorimetry

Résumé

Les enthalpies standard de formation de NaMgH₃ et NaMgH₂F ont été déterminées à partir des mesures de l'enthalpie de leur réaction avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0.5 M).

$$\Delta_f H^0(\text{NaMgH}_3, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -(231 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(\text{NaMgH}_2\text{F}, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -(720 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de formation de NaMgF₂H a été estimée sur la base des valeurs ainsi obtenues et sur celle du fluorure de sodium-magnésium (NaMgF₃) relevée dans la littérature.

$$\Delta_f H^0(\text{NaMgF}_2\text{H}, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -(1221 \pm 7) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Mots-clés: Hydrures, Hydrurofluorures, Perovskite, Enthalpie standard de formation, Calorimétrie © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

^{*}Corresponding author. Fax: +33-472-438962; e-mail: lta@insa.insa-lyon.fr

1. Introduction

Dans un travail antérieur [1], nous avons, à l'aide d'un ensemble de mesures calorimétriques et de méthodes d'estimation, déterminé les enthalpies standard de formation des hydrures et des hydrurofluorures de potassium-magnésium $\text{KMgH}_{3-n}\text{F}_n$ avec $n=0, 1, 2, 3$. Ces quatre composés possèdent une structure de type perovskite. Dans le même ordre d'idée, la présente étude porte sur des composés similaires de sodium-magnésium $\text{NaMgH}_{3-n}\text{F}_n$ avec $n=0, 1, 2, 3$ récemment préparés. Nous présentons ici la préparation de l'hydrurofluorure NaMgH_2F et de l'hydrure NaMgH_3 en donnant brièvement une vue d'ensemble des structures cristallines. Une étude structurale fine de ces composés basée sur la méthode de RIETVELD [2] est en cours et sera publiée par ailleurs.

Pour des raisons explicitées ci-dessous, l'hydrurofluorure NaMgF_2H n'a pas fait l'objet de mesures calorimétriques proprement dites.

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation

Compte tenu de la grande réactivité des hydrures et des hydrurofluorures vis à vis de l'humidité de l'air ambiant, toutes les opérations de manipulation et de conditionnement sont effectuées dans une boîte à gants en atmosphère inerte d'argon sec et purifié.

L'hydrurofluorure NaMgH_2F a été obtenu par réaction d'un mélange intime de magnésium métallique et de fluorure de sodium (dans les proportions molaires 1 : 1) à 500°C et sous 10 bar d'hydrogène pendant 24 h.

L'hydrure NaMgH_3 a été obtenu dans les mêmes conditions que son homologue fluoré NaMgH_2F à partir d'un mélange intime de magnésium métallique et d'hydrure de sodium.

La synthèse de l'hydrurofluorure NaMgF_2H n'a pas été entreprise dans ce travail. Sa préparation mettrait en oeuvre, à côté de l'hydrure de sodium, le fluorure de magnésium comme réactif de départ. Un tel mélange n'est pas réactif dans les conditions d'obtention de NaMgH_2F et de NaMgH_3 , et toute élévation de température provoque la décomposition de l'hydrure de sodium associée à un départ du métal alcalin sous

forme de vapeur. Nous avons déjà rencontré cette difficulté lors de l'étude de la famille $\text{KMgH}_{3-n}\text{F}_n$ [3,4] et, notamment, pour l'hydrurofluorure KMgF_2H , l'équivalent de NaMgF_2H dans la famille $\text{NaMgH}_{3-n}\text{F}_n$. Le composé KMgF_2H n'a pu être obtenu que par voie piézochimique sous 30 kbar et à 400°C dans un appareil haute pression; ensemble à milieu transmetteur de pression de type 'belt' [5]. L'inconvénient de cette méthode de préparation réside dans la faible quantité de produit obtenue au cours d'une synthèse, limitant ainsi son investigation. Aussi, n'avons-nous pas renouvelé cette expérience dans ce travail.

2.2. Analyse radiocristallographique

Nos synthèses ne conduisant jamais à des monocristaux, la caractérisation structurale est effectuée sur poudre à l'aide d'un ensemble Philips (chambre de Debye-Scherrer et diffractomètre horizontal) équipé d'un tube RX délivrant la radiation $\lambda_{\text{K}\alpha}$ du cuivre (1,5418 Å).

La structure et les paramètres cristallins des composés préparés comparés à ceux du fluorure NaMgF_3 [6] sont reportés dans la Table 1.

2.3. Principe de la mesure calorimétrique

L'enthalpie standard de formation d'un composé est déterminée par calorimétrie de réaction, basée sur l'étude de l'action d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique sur ce composé. L'état final est caractérisé de la manière suivante: une prise d'essai d'échantillon est attaquée par de l'acide chlorhydrique puis le solide ou les solides, obtenus après évaporation lente, sont identifiés par analyse radiocristallographique.

La mesure de l'enthalpie de réaction est effectuée à 298 K à l'aide d'un calorimètre isopéribolique LKB 8700. La description de l'appareillage et le principe de

Table 1
Paramètres cristallins des hydrure, hydrurofluorure et fluorure doubles de sodium et de magnésium

| Composés | a/Å | b/Å | c/Å | Structure |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|----------------|
| NaMgH_3 ce travail | 5.466 | 3.845 | 5.409 | orthorhombique |
| NaMgH_2F ce travail | 5.410 | 5.497 | 7.707 | orthorhombique |
| NaMgF_3 [6] | 5.363 | 7.676 | 5.503 | orthorhombique |

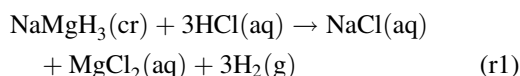
la mesure sont détaillés dans des travaux antérieurs [7,8]. Pour vérifier la validité de notre appareillage calorimétrique, un étalonnage chimique a été effectué par dissolution dans une solution chlorhydrique 0.1 M du trihydroxyméthyl-aminométhane (substance étalon utilisée dans la calorimétrie de dissolution) [9,10]. La valeur moyenne de l'enthalpie de la réaction obtenue pour un ensemble d'essais est égale à $-(29.66 \pm 0.02)$ kJ mol⁻¹. Cette valeur est en bon accord avec celle de la littérature $-(29.735 \pm 0.003)$ kJ mol⁻¹ [10].

Les hydrures et les hydrurofluorures manipulés présentent une grande réactivité vis à vis de l'humidité de l'air ambiant. Toutes les opérations de prélèvement de produit et de remplissage des ampoules sont réalisées dans une boîte à gants en atmosphère inerte d'argon sec et purifié.

2.4. Résultats expérimentaux

2.4.1. NaMgH₃ et NaMgH₂F

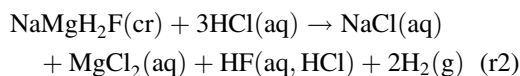
La réaction de l'acide chlorhydrique sur le NaMgH₃ s'écrit:



$\Delta_{\text{r1}}H$ étant l'enthalpie de cette réaction, on a l'équation:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r1}}H &= \Delta_{\text{f}}H^0\text{NaCl}(\text{aq}) + \Delta_{\text{f}}H^0\text{MgCl}_2(\text{aq}) \\ &\quad - 3\Delta_{\text{f}}H^0\text{HCl}(\text{aq}) - \Delta_{\text{f}}H^0\text{NaMgH}_3(\text{cr}) \\ &\quad + \Delta_{\text{dil}(1)}H \end{aligned} \quad (1)$$

La réaction de l'acide chlorhydrique sur le NaMgH₂F s'écrit:



$\Delta_{\text{r2}}H$ étant l'enthalpie de la réaction précédente, on a l'équation:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r2}}H &= \Delta_{\text{f}}H^0\text{NaCl}(\text{aq}) + \Delta_{\text{f}}H^0\text{MgCl}_2(\text{aq}) \\ &\quad + \Delta_{\text{f}}H^0\text{HF}(\text{aq}, \text{HCl}) - 3\Delta_{\text{f}}H^0\text{HCl}(\text{aq}) \\ &\quad - \Delta_{\text{f}}H^0\text{NaMgH}_2\text{F}(\text{cr}) + \Delta_{\text{dil}(2)}H \end{aligned} \quad (2)$$

Les Eqs. (1) and (2) servent à déterminer les grandeurs recherchées:

$$\Delta_{\text{f}}H^0(\text{NaMgH}_3, \text{ cr}, 298 \text{ K})$$

$$\text{et } \Delta_{\text{f}}H^0(\text{NaMgH}_2\text{F}, \text{ cr}, 298 \text{ K}).$$

$\Delta_{\text{dil}(1)}H$ et $\Delta_{\text{dil}(2)}H$ sont des termes correctifs permettant de tenir compte de la diminution de concentration de la solution chlorhydrique initiale due à la consommation d'acide au cours de la réaction. Ils sont déterminés par une méthode originale de calcul développée au laboratoire [11] permettant d'atteindre la variation d'enthalpie de formation de HCl en solution dans l'eau entre les concentrations initiales et finales, le nombre de moles d'eau intervenant restant constant. Dans nos conditions expérimentales, les valeurs de $\Delta_{\text{dil}(1)}H$ et de $\Delta_{\text{dil}(2)}H$ ainsi calculées sont au maximum égales à -1 kJ mol⁻¹.

Les enthalpies standard de formation de NaCl(aq), MgCl₂(aq), HCl(aq) et HF(aq, HCl) sont directement accessibles dans la littérature [12]. Elles sont reportées dans la Table 2.

Les enthalpies de réaction $\Delta_{\text{r1}}H$ et $\Delta_{\text{r2}}H$ sont mesurées par calorimétrie pour un ensemble d'essais sur des quantités de produit allant de 3 mg à une dizaine de milligrammes. Les résultats de quelques mesures (pour ne pas alourdir le texte) sont reportés dans la Table 3.

La reproductibilité des mesures expérimentales de l'énergie de réaction fournit des résultats à 1% dans le cas de NaMgH₃ et à 3% dans le cas de NaMgH₂F. Cet écart peut s'expliquer par la dissolution très rapide de l'hydrure par rapport au fluorohydrure NaMgH₂F; le signal calorimétrique correspondant à la réaction de NaMgH₃ avec la solution chlorhydrique est mieux défini (voir principe de la méthode d'exploitation [7,8]).

La valeur moyenne est égale à:

$$\Delta_{\text{r1}}H = -(470 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r2}}H = -(301 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Toutes les données nécessaires pour déterminer les enthalpies standard de formation sont maintenant

Table 2

Enthalpies standard de formation de NaCl(aq), MgCl₂(aq), HCl(aq) et HF(aq, HCl) relevées dans la littérature [12]

| | NaCl(aq) | MgCl ₂ (aq) | HCl(aq, 0.5 M) | HF(aq, HCl) |
|---|----------|------------------------|----------------|-------------|
| $\Delta_{\text{f}}H^0/(\text{kJ mol}^{-1})$ | -406.72 | -794.29 | -167.16 | -320.21 |

Table 3

Valeurs expérimentales de l'enthalpie ($\Delta_f H$ en J g^{-1}) de la réaction de HCl 0.5 M sur NaMgH_3 et NaMgH_2F

| Composés | Essai n^0 | Masse de produit/mg | $\Delta_f H/(\text{J g}^{-1})$ |
|--------------------------|-------------|---------------------|--------------------------------|
| NaMgH_3 | 1 | 8.1 | -9312 |
| | 2 | 12 | -9298 |
| | 3 | 3.9 | -9438 |
| NaMgH_2F | 1 | 4.26 | -4540 |
| | 2 | 8.49 | -4400 |
| | 3 | 7.53 | -4300 |

connues. Le calcul aboutit à:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{NaMgH}_3, \text{ cr, } 298 \text{ K}) \\ = -(231 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{NaMgH}_2\text{F}, \text{ cr, } 298 \text{ K}) \\ = -(720 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.4.2. NaMgF_2H

Pour des raisons invoquées précédemment, l'hydrurofluorure NaMgF_2H n'a pas fait l'objet de mesures calorimétriques. Un ensemble de méthodes d'estimation de l'enthalpie standard de formation de KMgF_2H a été utilisé dans un travail antérieur [1]. Parmi ces méthodes d'estimation, celle retenue dans la détermination de l'enthalpie standard de formation de l'hydrurofluorure NaMgF_2H consiste à ne tenir compte que de la substitution anionique. Ainsi nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{NaMgF}_2\text{H}, \text{ cr, } 298 \text{ K}) \\ = 1/3 \Delta_f H^0(\text{NaMgH}_3, \text{ cr, } 298 \text{ K}) \\ + 2/3 \Delta_f H^0(\text{NaMgF}_3, \text{ cr, } 298 \text{ K}) \quad (3) \end{aligned}$$

D'après ce qui précède, nous connaissons la valeur de l'enthalpie standard de formation de NaMgH_3 . La valeur de l'enthalpie standard de formation de NaMgF_3 a été relevée dans la littérature [13] et est égale à $-(1716 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$.

La relation (3) nous permet de déterminer la valeur recherchée:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{NaMgF}_2\text{H}, \text{ cr, } 298 \text{ K}) \\ = -(1221 \pm 7) \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Table 4

Comparaison des enthalpies standard de formation ($\Delta_f H^0$ en kJ mol^{-1}) pour $\text{NaMgF}_{3-n}\text{H}_n$ et $\text{KMgF}_{3-n}\text{H}_n$

| | $\Delta_f H^0/(\text{kJ mol}^{-1})$ | | | |
|-------------------|-------------------------------------|-------------------------|------------------|-----------------|
| | MMgH_3 | MMgH_2F | MMgHF_2 | MMgF_3 |
| M = K [1] | -278 | -762 | -1246 | -1727 |
| M = Na ce travail | -231 | -720 | -1221 | -1716 |

3. Conclusion

La stabilité des hydrures et hydrurofluorures $\text{MMgH}_{3-n}\text{F}_n$ avec $M=\text{Na, K}$ [1] et $n=0, 1, 2, 3$ préparés au laboratoire, est étudiée, entre autres, par calorimétrie de réaction. Cette technique permet d'accéder à l'enthalpie standard de formation du composé par l'intermédiaire de la quantité d'énergie mise en jeu lors de sa mise en solution dans un milieu approprié.

Les enthalpies standard de formation obtenues pour $\text{NaMgH}_{3-n}\text{F}_n$ avec $n=0, 1, 2, 3$ sont présentées dans la Table 4; nous y reportons également à titre de comparaison les valeurs des composés de la famille $\text{KMgH}_{3-n}\text{F}_n$ avec $n=0, 1, 2, 3$ [1].

Dans ces composés, nous constatons que la substitution du fluor par l'hydrogène entraîne une diminution relativement forte de leur stabilité. En l'occurrence, les composés hydrurés sont plus réactifs que leurs homologues fluorés.

L'évolution de cette grandeur $\Delta_f H^0$ entre les composés hydrures et hydrurofluorures de sodium-magnésium et ceux du potassium-magnésium peut s'expliquer par la conjugaison de deux facteurs:

- des différences de caractère iono-covalent de la liaison magnésium-hydrogène qui proviennent des différences d'électropositivité entre les cations alcalins
- d'un facteur structural lié à la taille du cation alcalin. Nous sommes en effet en présence de structures type perovskite plus ou moins déformées.

References

- [1] A. Bouamrane, J. Thourey, J.P. Bastide, Thermochim. Acta 159 (1990) 153.
- [2] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65.
- [3] J.P. Bastide, A. Bouamrane, P. Claudy, J.M. Létoffé, J. Less-Common Met. 136 (1987) L1.

- [4] A. Bouamrane, J.P. Bastide, J. Less-Common Met. 152 (1989) L19.
- [5] J. El Hajri, Thèse de troisième cycle, I.N.S.A., Lyon, 1986.
- [6] E. Chao, Am. Mineral 46 (1961) 379.
- [7] I. Wadsö, Acta Chem. Scand. 22 (1968) 927.
- [8] J. Thourey, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Claude Bernard-Lyon 1, Lyon, 1977.
- [9] J.O. Hill, G. Ojelund, I. Wadsö, J. Chem. Thermodyn. 1 (1969) 111.
- [10] J.M. Bruque, M.L. Gonzalez-Martin, C. Dorado, Thermochim. Acta 197 (1992) 407.
- [11] G. Pérachon, J. Thourey, D. Mathurin, Thermochim. Acta 18 (1977) 229.
- [12] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttal, NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties, J. Phys. Chem. Ref. Data, 11 (1982) Suppl. 2.
- [13] L. Topor, A. Navrotsky, Y. Zhao, D.J. Weidner, J. Sol. State Chem. 132 (1997) 131.