

ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PENTAFLUOROTELLURATES(IV) ALCALINS $M\text{TeF}_5$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)

P. GERMAIN, G. PERACHON, J.M. LETOFFE et P. CLAUDY

*Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'INSA associé au CNRS No 116 I.N.S.A.,
20 avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 12 janvier 1987)

ABSTRACT

The determination of alkaline pentafluorotellurate thermodynamical functions allows the specification of the thermal stability conditions of these compounds based on the decomposition equilibrium



The variation of TeF_4 pressure logarithm is plotted against the inverse of temperature. The results of these thermochemical computations are compared with experimental observations and suggest the use of certain pentafluorotellurates as TeF_4 generators.

RÉSUMÉ

La détermination des principales fonctions thermodynamiques des pentafluorotellurates(IV) alcalins a permis de préciser les conditions de stabilité thermique de ces composés selon l'équilibre de décomposition suivant:



La variation du logarithme de la pression de TeF_4 est tracée en fonction de l'inverse de la température. Les résultats de ces calculs thermochimiques sont corrélés aux observations expérimentales et permettent l'utilisation de certains pentafluorotellurates comme générateurs de TeF_4 .

PRÉPARATION DES PENTAFLUOROTELLURATES(IV)ALCALINS

KTeF_5 , RbTeF_5 et CsTeF_5 sont préparés en milieu acide fluorhydrique concentré selon la méthode classique décrite par Greenwood et coll. [1]. LiTeF_5 et NaTeF_5 sont synthétisés selon un procédé original en milieu fluorure d'hydrogène [2,3]. Tous les composés sont séchés sous vide secondaire, puis manipulés et conditionnés en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec et désoxygéné.

MÉTHODES DE CALCUL

L'hypothèse concernant le mécanisme de décomposition des pentafluorotellurates(IV) alcalins a été déduite d'observations expérimentales. En effet, le résidu de la décomposition thermique de NaTeF_5 fondu (sous pression atmosphérique) est constitué essentiellement de fluorure de sodium NaF .

Les calculs thermodynamiques développés ci-après sont relatifs à un équilibre de décomposition du type:



L'influence des capacités calorifiques à pression constante a été négligée dans les calculs. L'enthalpie libre de la réaction s'écrit:

$$\Delta G_r(T, P) = \Delta G_r^\circ(T) + RT \ln K$$

$$\text{à l'équilibre: } \Delta G_r(T, P) = \Delta G_r^\circ(T) + RT \ln Kp = 0$$

$$\text{d'où } RT \ln Kp = RT \ln P_{\text{TeF}_4} = -\Delta G_r^\circ(T)$$

$$\ln P_{\text{TeF}_4} = -\frac{\Delta H_r^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta S_r^\circ(T)}{R}$$

Compte-tenu des remarques faites précédemment: l'enthalpie de la réaction $\Delta H_r^\circ(T)$ s'écrit:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(298) = & \Delta H_f^\circ(298)\text{TeF}_{4(\text{g})} + \Delta H_f^\circ(298)\text{MF}_{(\text{c})} \\ & - \Delta H_f^\circ(298)\text{MTeF}_{5(\text{liq})} \end{aligned}$$

avec

$$\Delta H_f^\circ(298)\text{MTeF}_{5(\text{liq})} = \Delta H_f^\circ(298)\text{MTeF}_{5(\text{c})} + \Delta H_{\text{fus}}\text{MTeF}_5$$

L'entropie de la réaction $\Delta S_r^\circ(T)$ s'écrit:

$$\begin{aligned} \Delta S_r^\circ(T) = \Delta S_r^\circ(298) = & S^\circ(298)\text{TeF}_{4(\text{g})} + S^\circ(298)\text{MF}_{(\text{c})} \\ & - S^\circ(298)\text{MTeF}_{5(\text{liq})} \end{aligned}$$

avec

$$S^\circ(298)\text{MTeF}_{5(\text{liq})} = S^\circ(298)\text{MTeF}_{5(\text{c})} + \Delta S_{\text{fus}}\text{MTeF}_5$$

DETERMINATION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DES MTeF_5

Enthalpies standards de formation: $\Delta H_f^\circ(298)$

Ces valeurs sont calculées à partir de mesures d'enthalpies de réaction des pentafluorotellurates alcalins en milieu hydroxyde alcalin [4-6]. L'appareillage utilisé est un calorimètre de réaction LKB 8700.

TABLEAU 1

Données thermodynamiques relatives aux $M\text{TeF}_5$

| Composés | $S^\circ(298)$ ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) | $H_{f(298)}$ (kJ mol^{-1}) | S_{fus} ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) | H_{fus} (J mol^{-1}) | T_{fus} (K) |
|-----------------------|--|--|--|---|-------------------------|
| $\text{LiTeF}_{5(c)}$ | 190,2 ^a | -1697 [10] | 20,6 [6] | 9725 [6] | 452 [6] |
| $\text{NaTeF}_{5(c)}$ | 214,45 [7] | -1662 [10] | 53 [6] | 28375 [6] | 535 [6] |
| $\text{KTeF}_{5(c)}$ | 225,1 ^a | -1681 [4] | 52,3 [6] | 30550 [6] | 583 [6] |
| $\text{RbTeF}_{5(c)}$ | 231,45 [8] | -1697 [5] | 33,8 [6] | 17870 [6] | 528 [6] |
| $\text{CsTeF}_{5(c)}$ | 249,0 [8] | -1698 [10] | 37,7 [6] | 20350 [6] | 540 [6] |
| $\text{TeF}_{4(g)}$ | 323,5 [11] | -947 [11] | | | |
| $\text{LiF}_{(c)}$ | 35,6 [12] | -615,9 [12] | | | |
| $\text{NaF}_{(c)}$ | 51,2 [12] | -575,6 [12] | | | |
| $\text{KF}_{(c)}$ | 66,5 [12] | -567,3 [12] | | | |
| $\text{RbF}_{(c)}$ | 75,2 [12] | -557,7 [12] | | | |
| $\text{CsF}_{(c)}$ | 88,2 [12] | -553,5 [12] | | | |

^a Valeurs estimées [6].

Température, entropie et enthalpie de fusion: T_{fus} , ΔS_{fus} , ΔH_{fus}

Ces fonctions thermodynamiques sont obtenues par analyse calorimétrique différentielle à l'aide d'un calorimètre Mettler TA 2000B [6].

Entropie standard: $S^\circ(298)$

Les entropies standards des pentafluorotellurates de sodium, rubidium et césium ont été calculées à partir des capacités calorifiques (C_p) mesurées par calorimétrie adiabatique à basse température (10–300 K) [7,8].

En ce qui concerne les sels de lithium LiTeF_5 et de potassium KTeF_5 , les entropies standards sont estimées [6] en utilisant une méthode de corrélation classique [9] entre fonctions thermodynamiques et paramètres structuraux dans une famille de composés homologues.

Les valeurs estimées s'intègrent de façon cohérente dans la série des entropies standards des $M\text{TeF}_5$ ($M = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$) déterminées à partir de mesures calorimétriques.

Dans le Tableau 1 sont regroupées les valeurs molaires des fonctions thermodynamiques utilisées pour l'étude de la décomposition thermique des pentafluorotellurates(IV) alcalins.

RESULTATS

Les calculs sont effectués à partir des valeurs des fonctions thermodynamiques du Tableau 1. Nous obtenons les équations regroupées dans le

TABLEAU 2

Fonctions thermodynamiques relatives à l'équation de décomposition thermique des $M\text{TeF}_5$

| $M\text{TeF}_{5(\text{liq})} \rightleftharpoons M\text{F}_{(\text{c})} + \text{TeF}_{4(\text{g})}$ | $G_r^\circ(T)$ (J mol^{-1}) | $\log P_{\text{TeF}_4}$ (P_{TeF_4} en atm) |
|--|---|---|
| Li | $124380 - 148,3 T$ | $-6492/T + 7,74$ |
| Na | $113030 - 107,2 T$ | $-5900/T + 5,60$ |
| K | $136150 - 112,6 T$ | $-7106/T + 5,87$ |
| Rb | $174430 - 133,4 T$ | $-9105/T + 6,96$ |
| Cs | $177150 - 125,7 T$ | $-9247/T + 6,56$ |

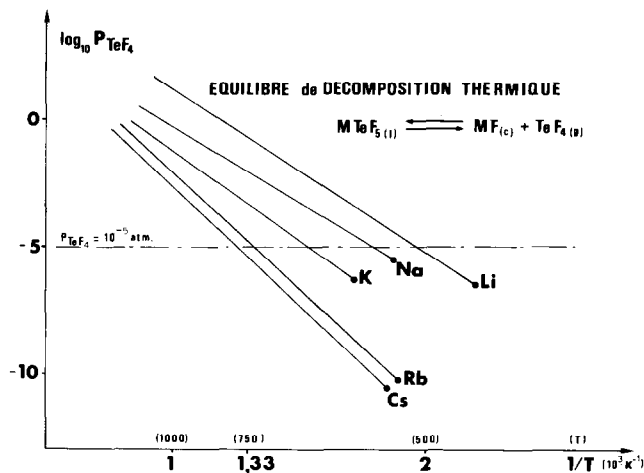


Fig. 1. Equilibre de décomposition thermique des pentafluorotellurates(IV) alcalins.

Tableau 2: $\Delta G_r^\circ(T) = f(T)$ et $\log P_{\text{TeF}_4} = f(T)$ pour chacune des décompositions de pentafluorotellurates(IV) alcalins envisagées.

Sur la Fig. 1 sont tracées les variations du logarithme de la pression de TeF_4 (atm) en fonction de l'inverse de la température $\log P_{\text{TeF}_4} = f(1/T)$ pour chacune des réactions de décomposition.

DISCUSSION

L'exploitation des courbes de stabilité thermique des pentafluorotellurates(IV) alcalins (Fig. 1) en comparaison avec les expériences de décomposition thermique de ces composés sous pression réduite est résumée dans le Tableau 3.

La bonne concordance entre les températures de décomposition calculées et les observations expérimentales permet un retour sur les diverses

TABLEAU 3

Comparaison entre les températures de décomposition calculées et expérimentales

| M | $T_{\text{décomposition}}$ (K) de MTeF_5 | |
|----|---|--------------------------------------|
| | Expérimentale (sous $P = 10^{-5}$ atm) | Calculée (pour $P = 10^{-5}$ atm) |
| Li | Décomposition totale à partir de 490 K Récupération de $\text{LiF} + \text{TeF}_4$ | 509 K |
| Na | Décomposition totale à partir de 573 K Récupération de $\text{NaF} + \text{TeF}_4$ | 557 K |
| K | Début de décomposition à partir de 673 K ^a Traces de KF dans le résidu | 653 K |
| Rb | Pas de décomposition à 673 K ^a | 761 K |
| Cs | Pas de décomposition à 673 K ^a | 800 K |

^a Cette température n'a pu être dépassée compte-tenu de l'appareillage utilisé.

hypothèses de travail, en particulier: l'équilibre de décomposition envisagé et l'ensemble des grandeurs thermodynamiques utilisées au cours des calculs sont compatibles avec le comportement des pentafluorotellurates étudiés.

Il faut noter que la stabilité thermique des pentafluorotellurates(IV) alcalins MTeF_5 augmente avec le numéro atomique du cation alcalin.

Si l'on envisage de synthétiser le tétrafluorure de tellure TeF_4 par décomposition thermique des MTeF_5 , seuls les sels de lithium LiTeF_5 et de sodium NaTeF_5 sont utilisables. En effet les températures de décomposition des autres pentafluorotellurates alcalins ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) sont trop élevées pour que la récupération de TeF_4 soit possible, ce dernier est rapidement décomposé au-delà de 573 K. Il faut préciser que la forte hygroscopicité de LiTeF_5 rend sa manipulation très délicate, en conséquence NaTeF_5 est le seul pentafluorotellurate alcalin utilisable en tant que générateur de TeF_4 .

CONCLUSION

L'ensemble des grandeurs thermodynamiques déterminées a permis de préciser les conditions de stabilité en pression et température des pentafluorotellurates(IV) alcalins MTeF_5 ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Ces calculs ont déterminé le choix du composé du sodium NaTeF_5 comme générateur de tétrafluorure de tellure TeF_4 et ont permis d'affiner les conditions de synthèse de ce composé [3] jusqu'alors élaboré par une méthode longue et délicate [13].

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N.N. Greenwood, A.C. Sarma et B.P. Straugham, *J. Am. Chem. Soc.*, (1966) 1446.
- 2 J. Carre, P. Germain, J. Thourey et G. Perachon, *J. Fluorine Chem.*, 31 (1986) 1.
- 3 J. Carre, P. Germain, J. Thourey et G. Perachon, *J. Fluorine Chem.*, 31 (1986) 241.
- 4 J. Thourey, P. Germain et G. Perachon, *J. Fluorine Chem.*, 24 (1984) 451.
- 5 J. Thourey et G. Perachon, *J. Fluorine Chem.*, 30 (1985) 147.
- 6 P. Germain, Thèse Doctorat d'Etat - INSA - Lyon (1986).
- 7 P. Germain, S. Bendaoud et M. Diot, *J. Fluorine Chem.*, 31 (1986) 265.
- 8 P. Germain et M. Diot, *J. Fluorine Chem.*, 31 (1986) 275.
- 9 J. Bousquet, J.Cl. David, M. Diot et A. Guillon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5 (1967) 1692.
- 10 J. Thourey, Communication personnelle.
- 11 I. Barin, O. Knacke et A. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Supplément, Springer, Berlin, 1976.
- 12 D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney et R.L. Nuttall, NBS, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11 (1982) No 2.
- 13 J. Carre, P. Claudy, M. Kollmannsberger, J. Bousquet, F. Granier et P. Barberi, *J. Fluorine Chem.*, 11 (1978) 613.