

ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION DES HEXAIIODOTELLURATES(IV) DE POTASSIUM, RUBIDIUM ET CESIUM

D. MATHURIN and EL M. BERREKHIS

Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au CNRS N° 116, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

(Received 1 March 1988)

ABSTRACT

The standard enthalpies of formation of K_2TeI_6 , Rb_2TeI_6 and Cs_2TeI_6 have been determined by reaction in standard solutions of NaOH or KOH:

$$\Delta_f H^0(K_2TeI_6, cr, 298 K) = -702 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(Rb_2TeI_6, cr, 298 K) = -728 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(Cs_2TeI_6, cr, 298 K) = -788 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

RESUME

Les enthalpies standards de formation de K_2TeI_6 , Rb_2TeI_6 et Cs_2TeI_6 ont été déterminées à partir des mesures de leurs chaleurs de dissolution et de réaction dans des solutions molaires de soude ou de potasse

$$\Delta_f H^0(K_2TeI_6, cr, 298 K) = -702 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(Rb_2TeI_6, cr, 298 K) = -728 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(Cs_2TeI_6, cr, 298 K) = -788 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

INTRODUCTION

Mis en évidence dès le 19^{ème} siècle, les hexaiodotellurates(IV) alcalins n'ont été que très peu étudiés du point de vue de leurs propriétés thermodynamiques: seule l'étude qualitative de leur stabilité thermique a été abordée. C'est pourquoi nous nous sommes proposés de déterminer certaines de leurs grandeurs thermodynamiques et dans un premier temps leurs enthalpies standards de formation.

PREPARATION DES HEXAIODOTELLURATES(IV) ALCALINS M_2TeI_6 ($M = K, Rb, Cs$)

L'étude par analyse thermique et diffraction des rayons X de l'interaction entre le tétraiodure de tellure TeI_4 et les iodures alcalins, met en évidence l'existence de composés du type M_2TeI_6 ($M = K, Rb, Cs$) à fusion congruente [1]. Dans le cas de l'iodure de sodium, seule la formation d'un eutectique est observée.

Safonov propose donc comme méthode de préparation la fusion en ampoule scellée d'un mélange de TeI_4 et d'iodure alcalin en quantités stoechiométriques. Nous avons cependant préféré opérer par précipitation en milieu acide iodhydrique, méthode plus ancienne et plus couramment utilisée [2-5].

Préparation de Cs_2TeI_6 et Rb_2TeI_6

De l'oxyde de tellure TeO_2 est dissous dans le minimum de soude molaire. L'addition en quantité stoechiométrique de l'iodure alcalin en solution dans l'acide iodhydrique entraîne la précipitation de M_2TeI_6 .

Dans le cas du potassium, la précipitation de l'iodure de tellure TeI_4 , mise en évidence par analyse chimique et diffraction des rayons X, ne permet pas d'utiliser cette méthode.

Préparation de Rb_2TeI_6 et K_2TeI_6

L'oxyde TeO_2 est dissous dans l'acide iodhydrique. Après filtration, puis addition de l'iodure alcalin en solution dans l'acide iodhydrique, l'hexaiodotellurate correspondant précipite.

Séchage du composé

Après filtration, l'hexaiodotellurate est lavé au tétrachlorure de carbone et séché 12 heures sous vide primaire (environ 1 Pascal). Après broyage, le composé est à nouveau maintenu sous vide primaire pendant au moins 24 heures.

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les diagrammes sont obtenus par diffraction de la radiation K_α du cuivre (générateur Philips PW 1120 équipé d'une chambre Debye-Scherrer de 360 mm de circonférence et d'un diffractomètre à poudre à axe horizontal muni d'un monochromateur arrière).

Hexaiodotellurate de potassium

L'indexation du spectre de poudre observé (Tableau 1) conduit à une géométrie cristalline (possible) monoclinique. Les résultats obtenus sont plus proches de ceux de Syoyama et al. [6] que de ceux de Brown [7] et Nakamura et al. [4] (Tableau 2).

Cette maille est pseudo-cubique ($a \approx 11,40 \text{ \AA}$) telle que $a \approx b\sqrt{2} \approx c\sqrt{2}$ et $\beta \approx 90^\circ$.

Les paramètres que nous proposons conduisent à un volume de maille légèrement inférieur à celui de la maille proposée par Syoyama et al. Ceci peut signifier que le produit que nous avons préparé est "plus sec". Les densités calculée 4,28 et expérimentale 4,4 obtenues par Syoyama et al. confirment nos résultats.

Hexaiodotellurate de rubidium

Comme dans le cas du sel de potassium, l'indexation (Tableau 3) conduit à une géométrie de maille cristalline (possible) monoclinique avec:

TABLEAU 1

Diagramme de diffraction de rayons X de K_2TeI_6

$I_{\text{obs.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h	k	l
m	5,62	5,66	0	1	1
	3,601	3,606	0	2	1
	3,558	3,560	0	1	2
m	3,440	3,442	1	2	$\bar{1}$
m	3,408	3,404	1	1	$\bar{2}$
F	3,305	3,308	2	2	0
	3,270	3,268	2	0	$\bar{2}$
m	3,243	3,252	2	0	2
	3,170	3,174	3	1	$\bar{1}$
	3,053	3,055	2	2	$\bar{1}$
	3,028	3,030	2	1	$\bar{2}$
100	2,838	2,832	0	2	2
	2,769	2,779	3	2	0
	2,625	2,626	3	2	$\bar{1}$
	2,583	2,575	1	0	$\bar{3}$
	2,558	2,555	0	3	1
	2,298	2,296	2	1	3
	2,232	2,231	0	3	2
	2,024	2,025	0	4	0
	2,012	2,011	4	2	2
	1,971	1,965	4	3	0
	1,933	1,933	1	4	1
	1,914	1,913	3	2	3
	1,909	1,909	4	3	$\bar{1}$

TABLEAU 2

Données radiocristallographiques de K_2TeI_6

Références	Système cristallin	Paramètres	Multiplicité <i>Z</i>
[4]	Tétragonal	$a = 11,50 \text{ \AA}$; $c/a = 0,98$	
[7]	Triclinique (20 ° C)	$a = b = 11,51 \text{ \AA}$; $c = 11,60 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$; $\beta = 90,5^\circ$; $\gamma = 91,0^\circ$	
[6]	Monoclinique	$a = 11,479 \text{ \AA}$; $b = 8,171 \text{ \AA}$ $c = 7,985 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ 29'$	2
Nos résultats	Monoclinique	$a = 11,466 \text{ \AA}$; $b = 8,099 \text{ \AA}$; $c = 7,926 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ 30'$ Densité calculée $d = 4,36$	2

$a = 11,764 \text{ \AA}$; $b = 8,096 \text{ \AA}$; $c = 8,075 \text{ \AA}$; $\beta = 90,28^\circ$; paramètres conduisant à une densité $d = 4,58$ pour $Z = 2$.

Cette maille est pseudo-cubique ($a \approx 11,55 \text{ \AA}$), telle que $a \approx b\sqrt{2} \approx c\sqrt{2}$ et $\beta \approx 90^\circ$.

TABLEAU 3

Diagramme de diffraction de rayons X de Rb_2TeI_6

$I_{\text{obs.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
m	6,58	6,64	1	0	1
	5,67	5,72	0	1	1
	3,604	3,613	0	1	2
m	3,450	3,450	1	1	2
	100	3,326	2	0	2
mF	3,076	3,073	2	1	2
	2,936	2,941	4	0	0
	2,855	2,859	0	2	2
	2,659	2,656	3	2	1
	2,614	2,612	4	1	1
	2,556	2,554	0	1	3
	2,281	2,280	4	2	1
mF	2,051	2,053	4	2	$\bar{2}$
	2,024	2,024	0	4	0
	1,964	1,963	0	4	1
	1,932	1,932	4	3	$\bar{1}$
	1,864	1,863	2	4	$\bar{1}$
	1,766	1,767	6	0	$\bar{2}$
	1,732	1,731	5	3	1
	1,6695	1,6682	4	0	$\bar{4}$

TABLEAU 4

Données radiocristallographiques de la littérature relatives à Rb_2TeI_6

Système	Paramètres	Multiplicité	Références
Cubique (60–70 °C)	$a = 11,62 \text{ \AA}$		[9]
Tétragonal (20 °C)	$a = 8,136 \text{ \AA}; c = 11,810 \text{ \AA}$	2	
Cubique (67 °C)	$a = 11,67 \text{ \AA}$ à 97 °C	4	[8]
Monoclinique	$a = 11,795 \text{ \AA}; b = 11,483 \text{ \AA}$ $c = 11,794 \text{ \AA}; \beta = 91^\circ 28'$		[10]

Ces résultats sont comparables à ceux d'Abriel [8] (Tableau 4) et conduisent à une maille de volume légèrement inférieur.

Hexaiodotellurate de césium

Le Tableau 5 contient nos résultats expérimentaux comparés à ceux de la littérature (indexation a priori en système cubique). Pour Nakamura et al. [4] le paramètre a est égal à $11,64 \text{ \AA}$.

TABLEAU 5

Diagramme de diffraction des rayons X de Cs_2TeI_2

h	k	l	Réf. 5 ($a = 11,70 \text{ \AA}$)		Réf. 11 ($a = 11,698 \text{ \AA}$)		Nos valeurs ($a = 11,69 \text{ \AA}$)		
			d (Å)	I	d (Å)	I	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$d_{\text{calc.}}$ (Å)	$I_{\text{obs.}}$
1	1	1	6,71		6,76	f	6,682	6,749	f
2	0	0	5,83		5,86	ff	5,791	5,845	f
2	2	0	4,09		4,14	f	4,114	4,133	ff
3	1	1			3,54	f	3,500	3,525	f
2	2	2	3,362	100	3,387	FF	3,357	3,375	FF
4	0	0	2,914	83,9	2,930	F	2,912	2,922	F
3	3	1			2,690	ff	2,675	2,682	ff
4	2	0			2,621	ff	2,605	2,614	ff
4	2	2			2,392	ff	2,380	2,386	ff
5	1	1							
3	3	3			2,253	ff	2,246	2,250	ff
4	4	0	2,063	62,7	2,071	m	2,062	2,066	m
5	3	1			1,981	ff	1,973	1,976	ff
6	0	0			1,950	ff	1,941	1,948	ff
4	4	2							
6	2	2	1,760	46,2	1,767	m	1,759	1,762	m
4	4	4	1,684	21,4	1,692	m	1,685	1,687	m
8	0	0	1,460	9,8			1,461	1,461	f
6	6	2	1,340	16,1			1,341	1,341	f
8	4	0	1,306	26,8			1,308	1,307	m
8	4	4	1,193	20,0			1,194	1,193	f
6	6	6					1,126	1,125	f

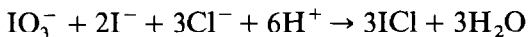
Conclusion

L'accord entre nos résultats et ceux de la littérature est donc satisfaisant pour chacun des sels étudiés. Il est intéressant de noter que la déformation de la maille est d'autant plus grande que le rayon du cation alcalin est plus petit.

ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Dosage des ions iodure

Le dosage des ions iodure est effectué selon la méthode d'Andrews [12] à l'aide d'une solution titrée d'acide iodique ou d'iodate de potassium en milieu acide chlorhydrique 6 N en présence de tétrachlorure de carbone



Le point d'équivalence est obtenu par passage du tétrachlorure de carbone du rose à l'incolore après une agitation continue.

Dosage du tellure

Le tellure est dosé par gravimétrie. Environ 500 mg de produit sont dissous dans un minimum de soude molaire. De l'acide chlorhydrique est ensuite ajouté en excès (solution finale environ 2 à 4 N en HCl). L'addition d'hydrogénosulfite de sodium NaHSO_3 libère le dioxyde de soufre SO_2 . Le mélange est porté à l'ébullition afin d'obtenir des grains de tellure relativement gros. Après filtration sur verre fritté, le tellure est séché à 120–130 °C, puis pesé.

Dosage des alcalins

Nous avons dosé uniquement le potassium par spectrométrie d'émission de flamme. L'étalonnage est effectué à l'aide d'une solution de chlorure de potassium.

Résultats

Dans le Tableau 6 sont reportés nos résultats expérimentaux ainsi que ceux obtenus par le Centre de Microanalyse du CNRS (Vernaison, France). Ces résultats sont ceux relatifs aux produits utilisés par la suite pour les déterminations des grandeurs thermodynamiques. Les valeurs obtenues pour nos premiers essais nous ont permis de choisir en fait le mode de préparation convenable pour chaque composé.

TABLEAU 6

Analyse des hexaiodotellurates alcalins

Composé (composition massique théorique, %)	Résultats expérimentaux					
	M (%)		Te (%)		I (%)	
	Nos valeurs	CNRS	Nos valeurs	CNRS	Nos valeurs	CNRS
K_2TeI_6 K (8,08) Te (13,19) I (78,72)	$7,90 \pm 0,15$	7,97	$13,11 \pm 0,15$	12,92	$78,6 \pm 0,5$	78,35
Rb_2TeI_6 Rb (16,13) Te (12,04) I (71,83)	$16,43 \pm 0,65^a$		$12,07 \pm 0,15$		$71,5 \pm 0,5$	
Cs_2TeI_6 Cs (23,02) Te (11,05) I (65,93)		23,08	$10,89 \pm 0,15$	10,80	$65,3 \pm 0,5$	65,51

^a Valeur calculée.

Toutes ces analyses permettent de conclure à la préparation de produits d'une pureté satisfaisante.

DETERMINATION DES ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION DES HEXAIODOTELLURATES DE POTASSIUM, RUBIDIUM ET CESIUM

Les enthalpies standards de formation de ces composés ont été déterminées à partir des mesures de leurs chaleurs de dissolution et de réaction dans des solutions molaires de soude ou de potasse.

Le calorimètre isopéribolique a été conçu et réalisé au laboratoire [13].

Principe de la méthode, choix du cycle thermochimique

En prenant les conventions suivantes:

(1) une solution composée de x moles d'un soluté X et de y moles d'un solvant Y s'écrira (xX, yY)

(2) une mole de X en solution s'écrit ($X_{yY/x}$)

(3) les deux écritures (xX, yY) et [$x(X_{yY/x}) + yY$] sont équivalentes; l'influence de X sur Y est négligeable puisque sa concentration est très faible.

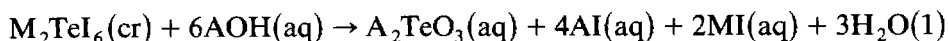
(4) en généralisant à plusieurs constituants, une solution peut donc s'écrire ($xX, yY, zZ \dots$), et en symbolisant par AOH un hydroxyde alcalin,

TABLEAU 7

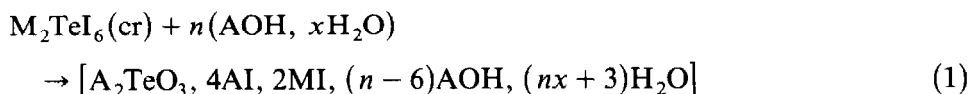
Schéma réactionnel pour le calcul de $\Delta_r H^0$ (M_2TeI_6 , cr, 298 K)

M_2TeI_6 (cr) + n (AOH, xH_2O)			
$[A_2TeO_3, 4 Al, 2 MI, (n-6)AOH, (nx+3)H_2O]$	\rightarrow	$[A_2TeO_3, 4 Al, 2 MI, (n-6)AOH, (nx+3)H_2O]$	ΔH_1
$[A_2TeO_3, 2MI, (n-6)AOH, (nx+3)H_2O]$	\rightarrow	$4 Al$ (cr) + $[A_2TeO_3, 2 MI, (n-6)AOH, (nx+3)H_2O]$	ΔH_2
$[A_2TeO_3, (n-6)AOH, (nx+3)H_2O]$	\rightarrow	$2 MI$ (cr) + $[A_2TeO_3, (n-6)AOH, (nx+3)H_2O]$	ΔH_3
		$[A_2TeO_3, (n-2)AOH, (nx+1)H_2O]$	
		-4 (AOH, xH_2O) + $2(2x+1)H_2O$ (liq)	ΔH_4
		$\rightarrow TeO_2$ (cr) + n (AOH, xH_2O)	ΔH_5
		$\rightarrow 4 Al$ (cr) + $2MI$ (cr) + TeO_2 (cr) + $2 H_2O$ (liq)	ΔH_6

la réaction entre un hexaiodotellurate et une solution de cet hydroxyde schématisée par



peut s'écrire



Des mesures auxiliaires relatives aux composés AI, MI et A_2TeO_3 en solution sont donc nécessaires.

Le schéma réactionnel choisi en fonction des nécessités de calcul et des possibilités expérimentales est celui reporté dans le Tableau 7.

De ce schéma, nous tirons

$$\Delta_f H^0 [M_2TeI_6(cr)] = 4\Delta_f H^0 [AI(cr)] + 2\Delta_f H^0 [MI(cr)] + 2\Delta_f H^0 [H_2O(1)] + \Delta_f H^0 [TeO_2(cr)] - \Delta H_6 - 4\Delta_f H^0 AOH_{xH_2O}$$

avec $\Delta H_6 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$.

Les quantités dissoutes de chacun des composés étant très faibles ($1,5$ à 2.10^{-4} mole pour M_2TeI_6 , 1 à 2.10^{-3} mole pour MI et AI, environ 5.10^{-4} mole pour TeO_2), les valeurs ΔH_2 , ΔH_3 , ΔH_5 sont obtenues, soit directement comme ΔH_1 , soit successivement par mesure des enthalpies de dissolution et réaction de AI, MI, TeO_2 dans une solution d'hydroxyde molaire.

La réaction (4) correspond à la concentration: d'une part de 4 moles d'hydroxyde AOH de $AOH_{(nx+3)/(n-6)H_2O}$ à AOH_{xH_2O} ; d'autre part de $(n-2)$ moles d'hydroxyde AOH de $AOH_{(nx+3)/(n-6)H_2O}$ à $AOH_{(nx+1)/(n-2)H_2O}$.

Détermination des chaleurs de réaction: résultats expérimentaux

Toutes ces déterminations ont été faites dans la soude et dans la potasse molaires.

Enthalpie de dissolution ΔH_1 de M_2TeI_6

Les résultats expérimentaux sont reportés dans le Tableau 8.

Enthalpie de dissolution $-\Delta H_5$ de TeO_2

Nos valeurs expérimentales de ΔH_5 varient de $-42,7$ à -45 kJ par mole pour des dissolutions dans la soude molaire. Ces écarts dans les résultats (également observés pour les dissolutions dans la potasse) s'expliquent par la vitesse de dissolution relativement lente de l'oxyde utilisé. Pour cette raison, nous utilisons pour les calculs les valeurs obtenues par Germain [14] avec un

TABLEAU 8

Enthalpie de dissolution ΔH_1 (kJ mol⁻¹) de M₂TeI₆ dans AOH

Soluté	Solvant	
	Soude	Potasse
K ₂ TeI ₆	-159,3 ± 1,2	-163,0 ± 1,2
Rb ₂ TeI ₆	-134,3 ± 1,0	-138,2 ± 1,0
Cs ₂ TeI ₆	-82,8 ± 0,8	-90,9 ± 0,8

TABLEAU 9

Enthalpie de dissolution $-\Delta H_5$ (kJ mol⁻¹) de l'oxyde de tellure selon Germain [14]

NaOH	KOH
-43,81 ± 0,05	-42,99 ± 0,14

produit de même origine (Merck) mais provenant d'un lot différent (Tableau 9).

Enthalpies de dissolution des iodures de sodium, potassium, rubidium et césium dans des solutions de soude et de potasse

Les échantillons d'iodure de sodium et de rubidium ont été pesés en boîte à gants afin d'éviter leur hydratation. Nos résultats reportés dans le Tableau 10 sont en bon accord avec ceux obtenus par Thourey [15].

Enthalpie de dilution de l'hydroxyde AOH ($-\Delta H_4$)

Dans le cas d'un apport de m moles d'eau dans une cellule contenant initialement a moles d'hydroxyde AOH _{x H₂O} ($m \ll ax$), le nombre de moles d'eau devient $ax + m$ et $m/a = dx$. Appelons h la chaleur différentielle de mélange de l'hydroxyde. Pour les a moles d'hydroxyde contenues dans la cellule, l'enthalpie de dilution est égale à mh , et est donc proportionnelle au nombre de moles d'eau introduites [16].

TABLEAU 10

Enthalpies de dissolution $-\Delta H_{2ou3}$ (kJ mol⁻¹) des iodures alcalins dans la soude et la potasse molaires

Iodure	NaOH		KOH
	Nos valeurs	Réf. 14	
NaI	-8,46 ± 0,06	-8,50	
KI	19,0 ± 0,2	19,19	18,7 ± 0,1
RbI	24,4 ± 0,2	23,15	24,3 ± 0,3
CsI	32,1 ± 0,3	31,38	31,5 ± 0,3

TABLEAU 11

Correction due à la dilution de l'hydroxyde par la formation d'eau

x	Soude (No. 56)	Potasse (No. 55)
$10^3 h$ (kJ mol ⁻¹)	6,464	-4,186
$-\Delta H_4$ (kJ mol ⁻¹)	1,461	-0,929

La concentration de l'hydroxyde $\text{AOH}_{x\text{H}_2\text{O}}$ étant pratiquement la même que celle de l'hydroxyde $\text{AOH}_{(nx+3)/(n-6)\text{H}_2\text{O}}$ ou $\text{AOH}_{(nx+1)/(n-2)\text{H}_2\text{O}}$, la valeur de l'enthalpie de la réaction (4) est telle que: $-\Delta H_4 = 2(2x + 1)h$. Dans le Tableau 11 sont reportées les valeurs relatives à cette réaction 4, la valeur h étant obtenu à partir des données de la littérature [17].

Enthalpies standards de formation des hexaiodotellurates alcalins

Le calcul des enthalpies standards de formation des hexaiodotellurates alcalins nécessite l'utilisation des enthalpies de formation des différents iodures alcalins, de l'eau, de l'oxyde de tellure et de l'hydroxyde alcalin. Ces différentes valeurs, portées dans le Tableau 12, sont celles tirées des tables du NBS [17].

A l'aide de ces valeurs et des résultats expérimentaux, les enthalpies standards de formation des hexaiodotellurates alcalins sont calculées à partir de l'équation (6) (Tableau 13), ce qui nous conduit à prendre les valeurs moyennes suivantes:

$$\Delta_f H^0(\text{K}_2\text{TeI}_6, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -702 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(\text{Rb}_2\text{TeI}_6, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -728 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(\text{Cs}_2\text{TeI}_6, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -788 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

en ne considérant que les incertitudes sur les résultats expérimentaux.

TABLEAU 12

Enthalpies standards de formation utilisées dans les calculs

Composé	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ mol ⁻¹)
NaI (cr)	-287,78
KI (cr)	-327,90
RbI (cr)	-330,80
CsI (cr)	-346,60
H ₂ O (l)	-285,83
TeO ₂ (cr)	-322,6
NaOH, 56 H ₂ O	-469,78 ^a
KOH, 55 H ₂ O	-481,52 ^a

^a Valeurs obtenues par interpolation

TABLEAU 13

Enthalpies standards de formation des hexaiodotellurates alcalins $\Delta_f H_{298}^0$ en kJ mol^{-1} (toutes les incertitudes sur ces valeurs sont de l'ordre de $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Composé	NaOH	KOH
K_2TeI_6	-700,7	-704,3
Rb_2TeI_6	-726,7	-729,7
Cs_2TeI_6	-788,4	-788,2

Remarque: Des déterminations récentes ont donné pour l'enthalpie de formation de l'oxyde de tellure

$-321,1 \pm 1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [18] et $-320,4 \pm 3,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ [19]

alors que pour l'iode de césium est proposée la valeur

$-348,27 \pm 0,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20].

CONCLUSION

Les enthalpies standards de formation des hexaiodotellurates(IV) de potassium, de rubidium et de césium ont été déterminées. Lors de la préparation de ces composés des difficultés dues à des réactions secondaires sont apparues. La détermination de leurs entropies standards a donc été effectuée afin d'essayer de déterminer par le calcul thermodynamique les conditions optimales de leur obtention.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 V.V. Safanov, O.V. Lemeshko et B.G. Korshunov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 16 (1971) 1217-1218.
- 2 J.J. Berzelius, *Ann. Chim. Phys.*, 58 (1835) 225-281.
- 3 H.L. Wheeler, *Am. J. Sci.*, 45 (1883) 267-279.
- 4 D. Nakamura, K. Ito and M. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 163-166.
- 5 L.M. Manojlovic, *Bull. Inst. Nucl. Sci. Boris Kidrich*, 6 (1956) 149-159.
- 6 S. Syoyama, K. Osaki et S. Kusanagi, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 181-184.
- 7 I.D. Brown, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2758-2767.
- 8 W. Abriél, *Mater. Res. Bull.*, 17 (1982) 1341-1346.
- 9 D. Nakamura et M. Kubo, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 2986-2991.
- 10 V.V. Safonov, G.M. Serebrennikova, N.F. Kuklina, K.I. Nikolaeva et B.D. Stepin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 19 (1974) 504-506.
- 11 K.W. Bagnall, R.W.M. D'Eye et J.H. Freeman, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3385-3389.
- 12 L.W. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, 25 (1903) 756.
- 13 G. Turck, Thèse d'Etat, Lyon 1978, IDE 78006.
- 14 P. Germain, Thèse d'Etat, Lyon 1986.
- 15 J. Thourey, Communication personnelle.

- 16 J. Bousquet, B. Bonnetot, P. Claudy, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 14 (1976) 357–367.
- 17 D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.M. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney et R.L. Nuttall, *Natl. Bur. Stand., J. Phys. and Chem. Ref. Data*, 11 (1982) Suppl. No. 2.
- 18 C. Mallika et O.M. Sreedharan, *J. Chem. Thermodyn.*, 18 (1986) 727–734.
- 19 E.H.P. Cordfunke, W. Ouweltjes et G. Prins, *J. Chem. Thermodyn.*, 19 (1987) 369–375.
- 20 V. Venugopal, N.K. Shukla, V. Sundaresh, K.N. Roy, R. Prasad et D.D. Sood, *J. Chem. Thermodyn.*, 18 (1986) 735–738.