

La thermochimie des oxydes complexes D'uranium (VI), du vanadium (V), (du niobium (V)) et des éléments alcalins

N. Kariakine *, N. Chernoroukov, E. Souleimanov

*l'Université de Nizhni Novgorod, Departement de Chimie, 603600,
Nizhni Novgorod, Rue Gagarine, 23, Russia*

Received 1 May 1995; accepted 27 September 1995

Abstract

The determination of the standard enthalpies of formation at 298.15 K of composite oxides of general formula, $M^I V U O_6$, where M^I is Li, Na, K, Rb, Cs, and $M^I N b U O_6$, where M^I is Na, K, Rb, Cs are presented.

The standard enthalpies of formation of the crystallohydrates of formula $N a V U O_6 \cdot 2 H_2 O$, $K V U O_6 \cdot 2 H_2 O$ and $K N b U O_6 \cdot 1.5 H_2 O$. have also been determined.

Keywords: Alkaline composite oxides; Enthalpies of formation; IR; XRD

Résumé

On a présenté les résultats de détermination des enthalpies de formation à $T = 298.15$ K des composés de la formule $M^I V U O_6$, où M^I est Li, Na, K, Rb, Cs; et $M^I N b U O_6$, où M^I est Na, K, Rb, Cs.

On a également déterminé les enthalpies standards de formation des cristallohydrates de la formule $N a V U O_6 \cdot 2 H_2 O$, $K V U O_6 \cdot 2 H_2 O$ et $K N b U O_6 \cdot 1.5 H_2 O$.

1. Introduction

La stabilité à l'érosion atmosphérique, la grande stabilité thermique, hydrique et radiative explique l'intérêt pratique et scientifique aux composés de la formule générale $M^I M^V U O_6$, où M^I et M^V sont respectivement des éléments du premier et du cinquième groupe du tableau périodique.

* Corresponding author.

Il est nécessaire de noter que les propriétés thermodynamiques de ces composés qui donnent la possibilité de prévoir les branches d'application de même que les conditions optimales de leurs synthèses, sont pratiquement inconnues. C'est pourquoi la détermination des enthalpies standards de formation de ces composés est un problème très important.

2. Experimental

On a préparé les composés étudiés par une réaction à l'état solide. Les conditions de la synthèse est présenté dans le Tableau 1.

Le NaNbUO_6 a été préparé par une réaction de substitution. Le poudre de KNbUO_6 (α) a fait bouillir dans une solution saturée de NaCl avec le réfrigérant à reflux pendant 150 h. Le produit d'échange a été lavé par l'eau distillée et il a été séché à 298 K. D'après l'analyse le produit obtenu a la composition $\text{NaNbUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le chauffage de ce composé à 873 K pendant 10 h mène à la formation de NaNbUO_6 .

Les cristalohydrates de la formule $\text{NaVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KVUO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ont été préparé par le traitement des composés correspondants par l'eau à 373 K pendant 40 h.

Les composés étudiés ont été identifié par l'analyse chimique, l'analyse aux rayons X, et par IR-spectroscopie.

Les enthalpies standards des réactions analysées ont été déterminé à l'aide du calorimètre adiabatique à $T = 298.15$ K. Les charges des réactifs sont égales à $(0.10-0.15) \times 10^{-3}$ kg. La variation de la température du récipient calorimétrique au cours du processus est égale à $(0.15-0.30)$ K. La température absolue a été mesuré avec la précision de 2×10^{-3} K. Pour estimer l'erreur de l'expérience calorimétrique on a mesuré l'enthalpie standard de dissolution de KCl dans l'eau bidistillée à $T = 298.15$ K (0.278 moles de KCl par 0.1 kg d' H_2O). Le résultat moyen de 11 mesures est égal à (17.49 ± 0.10) kJ mol $^{-1}$ (d'après la littérature cette donnée est égale à (17.56 ± 0.08) kJ mol $^{-1}$ [1]). Néanmoins, l'erreur maximale relative de détermination des enthalpies standards des réactions étudiées qui dépend de la pureté d'un réactif, de même que de la durée de l'expérience ne dépassait pas en 1–3%.

Tableau 1

Les réactifs et les conditions de la synthèse des composés de la formule $\text{M}^1\text{V}(\text{Nb})\text{UO}_6$

Composé	Réactif	Relation des atomes $\text{M}^1 : \text{V}(\text{Nb}) : \text{U}$	Température finale/K	Temps/h	Atmosphère
M^1VUO_6 (M^1 - Li, Na, K, Rb, Cs)	$\text{M}^1\text{NO}_3, \text{V}_2\text{O}_5,$ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 1 : 1	923	16	Air
α - M^1NbUO_6 (M^1 -K, Rb)	$\text{M}^1_2\text{CO}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5,$ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.5 : 1 : 1	1200	6	Oxygène
β - M^1NbUO_6 (M^1 -K, Rb), CsNbUO_6	$\text{M}^1\text{NO}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5,$ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.1 : 1 : 1	1150	4	Oxygène

Les enthalpies de déshydratation ($\Delta_n H^\circ$) des cristalhydrates ont été déterminé à partir de l'équation

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_n H^\circ}{RT^2}$$

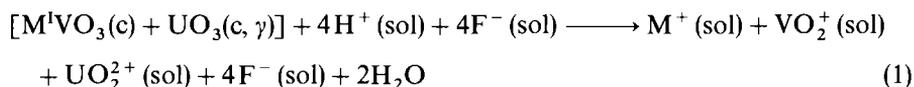
où p est la pression de la vapeur d'eau au cours de la déshydratation des cristalhydrates.

3. Résultats

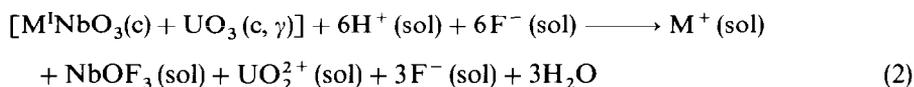
3.1. Enthalpies standards de formation des composés de la formule $M^I V(Nb)UO_6$

On a appliqué le schéma suivant pour la résolution du problème.

On a déterminé les enthalpies standards des réactions des mélanges équimoléculaires des métavanadates (des métaniobates) des éléments alcalins et de l'oxyde d'uranium(VI) avec la solution aqueuse de l'acide fluorhydrique (Tableau 2) à $T = 298.15$ K



où M^I est Na, K, Rb, Cs.



où M^I est K, Rb, Cs.

La proportion entre les corps réagissants était constante 1 mole de mélange : 260 moles d'HF : 800 moles d' H_2O . Pour chaque M^I on a fait trois mesures.

Dans les mêmes conditions on a également déterminé les enthalpies standards des réactions des oxydes complexes avec la même solution d'HF (Tableau 3)

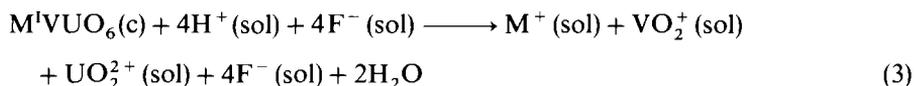
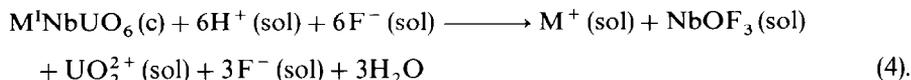


Tableau 2
Les enthalpies et standards des réactions (1), (2)

Mélange	$\Delta_r H_1^\circ(298)/kJ$	Mélange	$\Delta_r H_2^\circ(298)/kJ$
NaVO ₃ + UO ₃	184.2 ± 1.7	KNbO ₃ + UO ₃	260.0 ± 3.0
KVO ₃ + UO ₃	170.6 ± 0.3	RbNbO ₃ + UO ₃	269.0 ± 4.0
RbVO ₃ + UO ₃	165.0 ± 0.8	CsNbO ₃ + UO ₃	286.0 ± 4.0
CsVO ₃ + UO ₃	159.1 ± 0.8		

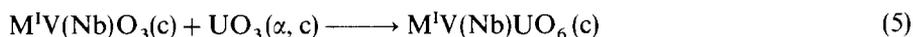
Tableau 3
Les enthalpies standards des réactions (3) et (4)

Composé	$\Delta_r H_3^\circ(298)/\text{kJ}$	Composé	$\Delta_r H_4^\circ(298)/\text{kJ}$
NaVUO ₆	153.1 ± 0.9	KNbUO ₆ (α)	265.5 ± 2.0
KVUO ₆	117.6 ± 0.6	KNbUO ₆ (β)	215.7 ± 2.5
RbVUO ₆	105.4 ± 1.2	RbNbUO ₆	229.8 ± 3.6
CsVUO ₆	95.67 ± 1.2	CsNbUO ₆	250.1 ± 3.5



Il faut remarqué que les produits des réactions (1), (3) et (2), (4) peuvent être d'autre nature chimique car ils ont présenté en les plus probables. Mas il est important qu'ils soient identiques pour les schémas (1), (3) et (2), (4).

Donc, la somme algébrique des équations (1), (3) et (2), (4) mène au schéma de la réaction



dont l'enthalpie standard est égale à $\Delta_r H_5^\circ(298) = \Delta_r H_1^\circ(298) - \Delta_r H_3^\circ(298)$ pour les dérivées du vanadium et $\Delta_r H_5^\circ(298) = \Delta_r H_2^\circ(298) - \Delta_r H_4^\circ(298)$ pour les dérivées du niobium. D'autre part, $\Delta_r H_5^\circ(298) = \Delta_r H^\circ(298, \text{M}^{\text{I}}\text{V}(\text{Nb})\text{UO}_6, \text{c}) - \Delta_r H^\circ(298, \text{M}^{\text{I}}\text{V}(\text{Nb})\text{O}_3, \text{c}) - \Delta_r H^\circ(298, \text{UO}_3, \text{c}, \alpha)$ où $\Delta_r H^\circ(298)$ est l'enthalpie standard de formation du composé correspondant.

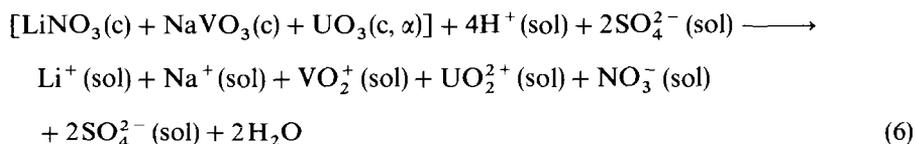
En utilisant les valeurs $\Delta_r H_5^\circ(298)$, des enthalpies standards de formation de M^IVO₃ (−1147.3 ± 3.0 pour NaVO₃ [2]; −1169.85 ± 5.02 pour KVO₃ [1]; −1172 ± 9 pour RbVO₃ [3]; −1187 ± 8 kJ mol^{−1} pour CsVO₃ [3]) de M^INbO₃ (−1346.83 ± 5.02 pour KNbO₃ [1]; −1365.74 pour RbNbO₃; −1373.76 kJ mol^{−1} pour CsNbO₃ [1]), et d'oxyde d'uranium (−1228.3 ± 3.0 kJ mol^{−1} [4, 5]), on a calculé les enthalpies standards de formation des oxydes complexes cristallins (Tableau 4).

En cas de LiVUO₆ et de NaNbUO₆, on a utilisé une autre méthode à cause de deux raisons. Premièrement, les enthalpies standards de formation de LiVO₃ et de NaNbO₃ ne sont pas connues; deuxièmement, le fluorure de lithium est faiblement soluble dans une solution aqueuse.

Tableau 4
Les enthalpies standards de formation des composés de la formule M^IV(Nb)UO₆, T = 298.15 K

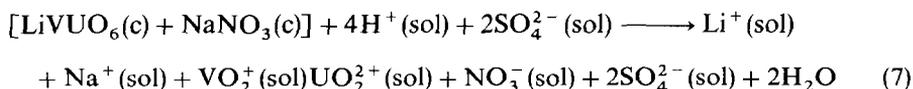
Composé	$\Delta_r H^\circ(298)/\text{kJ mol}^{-1}$	Composé	$\Delta_r H^\circ(298)/\text{kJ mol}^{-1}$
LiVUO ₆	−2401 ± 11	NaNbUO ₆	−2552 ± 17
NaVUO ₆	−2407 ± 8	KNbUO ₆ (α)	−2590 ± 10
KVUO ₆	−2451 ± 9	KNbUO ₆ (β)	−2619 ± 10
RbVUO ₆	−2460 ± 14	RbNbUO ₆	−2633 ± 11
CsVUO ₆	−2480 ± 14	CsNbUO ₆	−2638 ± 10

On a déterminé l'enthalpie standard de la réaction du mélange équimoléculaire de LiNO_3 , de NaVO_3 et d' UO_3 avec la solution aqueuse de l'acide sulfurique à 3M effectuée à 298.15 K



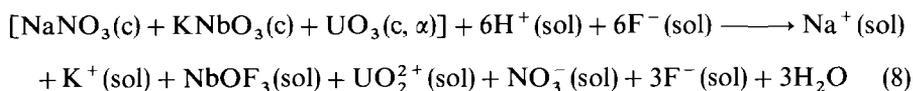
$$\Delta_r H_6^\circ(298) = (-81.9 \pm 2.0) \text{ kJ.}$$

Dans les mêmes conditions on a déterminé $\Delta_r H^\circ(298)$ de la réaction du mélange équimoléculaire de NaNO_3 et de LiVUO_6 avec la même acide

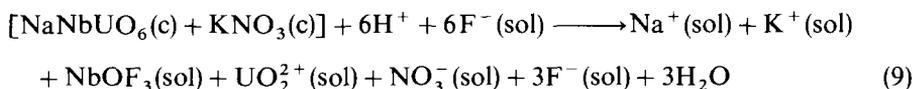


$$\Delta_r H_7^\circ(298) = (-71.7 \pm 2.0) \text{ kJ.}$$

En cas de NaNbUO_6 on a examiné les réactions



$$\Delta_r H_8^\circ(298) = (-241.0 \pm 4.0) \text{ kJ.}$$



$$\Delta_r H_9^\circ(298) = (-237.3 \pm 4.0) \text{ kJ.}$$

La somme algébrique des équations (6), (7) et (8), (9) mène aux schémas des réactions



$$\Delta_r H_{10}^\circ(298) = \Delta_r H_6^\circ(298) - \Delta_r H_7^\circ(298) = (-10.2 \pm 4.0) \text{ kJ}$$



$$\Delta_r H_{11}^\circ(298) = \Delta_r H_8^\circ(298) - \Delta_r H_9^\circ(298) = (-3.7 \pm 8.0) \text{ kJ}$$

En utilisant les valeurs de: $\Delta_r H_{10}^\circ(298)$, $\Delta_r H_{11}^\circ(298)$, $\Delta_r H^\circ(298, \text{NaVO}_3, \text{c})$, $\Delta_r H^\circ(298, \text{KNbO}_3, \text{c})$, $\Delta_r H^\circ(298, \text{UO}_3, \text{c}, \alpha)$ et celles de LiNO_3 (-483.21 ± 0.54) kJ mol^{-1} [2], de KNO_3 (-494.5 ± 0.5) kJ mol^{-1} [1], on a calculé les enthalpies standards de formation de $\text{LiVUO}_6(\text{c})$ et de $\text{NaNbUO}_6(\text{c})$ (Tableau 4).

Il est nécessaire de noter que les auteurs [6] ont déjà calculé l'enthalpie standard de formation de KVUO_6 (-2456 kJ mol^{-1}) à partir de son produit de solubilité dans l'eau; elle se diffère de notre valeur de 0.2%.

3.2. Enthalpies de déshydratation des composés de la formule $M^IV(Nb)UO_6 \cdot nH_2O$

Par la méthode statique (Fig. 1) on a mesuré la pression de vapeur d'eau au cours de la déshydratation des composés de la formule $NaVUO_6 \cdot 2H_2O$, $KVUO_6 \cdot 2H_2O$, $KNbUO_6 \cdot 1.5H_2O(\alpha)$.

La réaction de déshydratation de $NaVUO_6 \cdot 2H_2O$ effectuée à 330–370 K se déroule en deux étapes (Fig. 2a). Le Première étape a lieu dans une intervalle de température

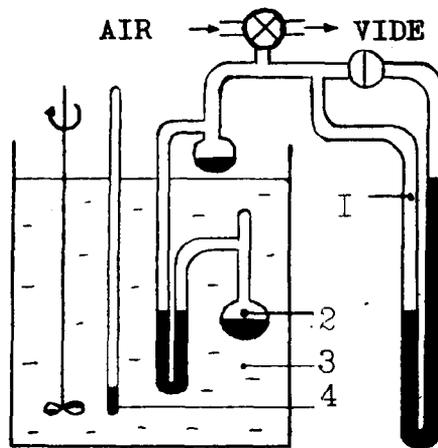


Fig. 1. Le schéma de l'installation pour la détermination de la vapeur saturée d'eau au cours d'une réaction de déshydratation des cristallohydrates: 1, le manomètre à mercure; 2, le tensimètre avec la substance analysée; 3, le thermostat; 4, le thermomètre.

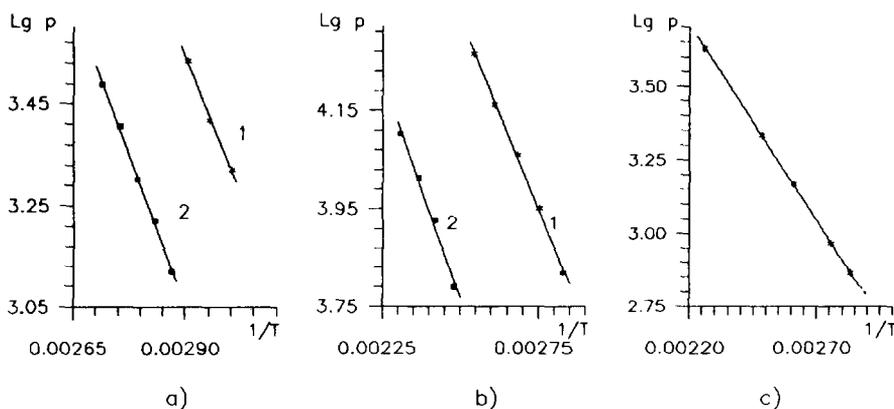
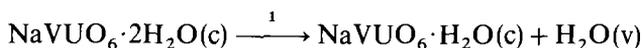


Fig. 2. La pression de vapeur d'eau au cours de la déshydratation de $NaVUO_6 \cdot 2H_2O$ (a), de $KNbUO_6 \cdot 1.5H_2O$ (b) et de $KVUO_6 \cdot 2H_2O$ (c).

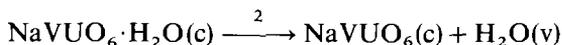
à 330–350 K; il est décrit par le schéma



$$\lg P_1 (\text{Pa}) = 9.9668 - 2215.85 \times T^{-1}$$

$$\Delta_{\text{h}} H_1^\circ(340) = (42.5 \pm 1.0) \text{ kJ} (\text{mol H}_2\text{O})^{-1}.$$

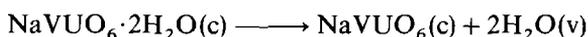
Le deuxième étape est caractérisé par les données suivantes



$$\lg p_2 (\text{Pa}) = 9.9035 - 2362.50 \times T^{-1}$$

$$\Delta_{\text{h}} H_2^\circ(360) = (45.0 \pm 1.0) \text{ kJ} (\text{mol H}_2\text{O})^{-1}.$$

Par conséquent, l'enthalpie du processus total



à $T = 350 \text{ K}$ est égale à $(87.5 \pm 2.0) \text{ kJ}$.

En utilisant cette valeur, l'enthalpie standard de formation de NaVUO_6 (voir le Tableau 4) et celle de vapeur d'eau ($-241.82 \pm 0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ [7]), on a calculé l'enthalpie standard de formation de $\text{NaVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{f}} H^\circ(298, \text{NaVUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{c}) &= \Delta_{\text{f}} H^\circ(-298, \text{NaVUO}_6, \text{c}) + 2\Delta_{\text{f}} H^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{v}) \\ &\quad - (87.5 \pm 2.0) = (-2978 \pm 10) \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

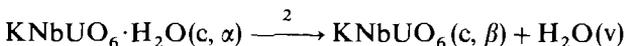
De même, la déshydratation de $\text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{c}, \alpha)$ à 350–340 K se déroule en deux étapes (Fig. 2b). Le premier s'effectue à 350–390 K



$$\lg P_1 (\text{Pa}) = 8.2024 - 1546.90 \times T^{-1}$$

$$\Delta_{\text{h}} H_1^\circ(370) = (29.5 \pm 1.0) \text{ kJ} (\text{mol H}_2\text{O})^{-1}.$$

Le deuxième a lieu à 400–430 K



$$\lg P_2 (\text{Pa}) = 8.2815 - 1806.65 \times T^{-1}$$

$$\Delta_{\text{h}} H_1^\circ(415) = (34.5 \pm 2.0) \text{ kJ} (\text{mol H}_2\text{O})^{-1}.$$

Dons, pour la réaction totale

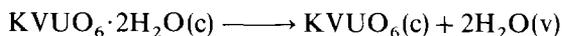


l'enthalpie du processus est égale à $(49.5 \pm 2.5) \text{ kJ}$.

Par suite

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}, c, \alpha) = (-2619 \pm 10) + 1.5(-241.82 \pm 0.04) \\ - (49.5 \pm 2.5) = (-3031 \pm 13) \text{ kJ mol}^{-1}$$

En cas de $\text{KVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la réaction de déshydratation est accompagnée par la perte de deux moles d'eau en même temps dans une intervalle de température à 350–440 K (Fig. 2c)



$$\lg P(\text{Pa}) = 6.6452 - 1335.018 \times T^{-1}$$

$$\Delta_h H^\circ(395) = (51.0 \pm 1.0) \text{ kJ.}$$

A partir des données obtenues on a calculé $\Delta_f H^\circ(298, \text{KVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, c) = (-2986 \pm 10) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Il faut bien noter que les réactions de déshydratation ont été parallèlement étudiées par IR-spectroscopie, la thermographie (DTA, TGA), et par l'analyse aux rayons X.

4. Discussion

Tout d'abord il faut bien noter que les réactions (1), (3) et (2), (4) sont exothermiques. Néanmoins, le caractère de variation des enthalpies standards de ces réactions se diffère essentiellement:

(i) Pour les dérivées du vanadium la valeur absolue des enthalpies des réactions (1), (3) diminue dans le rang $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ (Tableaux 2, 3).

(ii) Pour les dérivées du niobium la valeur absolue des enthalpies des réactions (2), (4) augmente dans le rang $\text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ (Tableaux 2, 3). Essayons de comprendre ce phénomène.

Premièrement, les réactions (par exemple, (3), (4)) sont liées à l'énergie de la rupture du réseau cristallin soit $\text{M}^{\text{I}}\text{VUO}_6$ (réaction (3)), soit $\text{M}^{\text{I}}\text{NbUO}_6$ (réaction (4)). Cette valeur est toujours positive (le processus est endothermique) et elle diminue avec l'augmentation du rayon ionique de l'élément alcalin. Deuxièmement, l'enthalpie totale des réactions (1), (3) et (2), (4) est liée à la conduite différente des ions des éléments alcalins dans une solution aqueuse. L'enthalpie d'hydratation de ces ions (le processus est exothermique) diminue avec l'augmentation du rayon ionique dans le rang $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ ($r/\text{Å}$: 0.95–1.33–1.48–1.69 [8]).

Par conséquent, l'enthalpie des réactions (1), (3) et (2), (4) est négative car le terme lié à l'hydratation des ions M^+ est supérieur à celui lié à la rupture du réseau cristallin de $\text{M}^{\text{I}}\text{V}(\text{Nb})\text{O}_3$ (réactions (1), (2)) ou de $\text{M}^{\text{I}}\text{V}(\text{Nb})\text{UO}_6$ (réactions (3), (4)). Avec cela, pour les dérivées du vanadium l'enthalpie des réactions (1), (3) diminue dans le rang $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ à cause de la diminution de l'enthalpie d'hydratation des ions M^+ dans le même sens. On a également démontré que les valeurs absolues de $\Delta_f H_1^\circ(298)$ et

de $\Delta_r H_3^\circ(298)$ diminuent par loi linéaire avec l'augmentation du rayon ionique de l'élément alcalin

$$\Delta_r H_1^\circ(298) = [(-216.5 + 34.33r) \pm 0.6] \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H_3^\circ(298) = [(-226.4 + 79.58r) + 3.6] \text{ kJ}$$

Pour les dérivées du niobium les valeurs absolues de $\Delta_r H_2^\circ(298)$ et de $\Delta_r H_4^\circ(298)$ augmentent par loi linéaire avec l'augmentation du rayon ionique de l'élément alcalin

$$\Delta_r H_2^\circ(298) = [(-162.5 - 72.78r) \pm 1.2], \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H_4^\circ(298) = [(-88.43 - 95.63r) \pm 0.2], \text{ kJ}$$

Ce phénomène peut être lié à la formation d'un complexe entre M^+ et les autres ions (ou particules) dans une solution aqueuse. Avec cela, l'énergie de la formation d'un complexe augmente dans le rang $Cs^+ > Rb^+ > K^+$ car dans ce sens on a l'augmentation de la taille d'un ion hydraté [9] de 2.28 Å à 2.32 Å. Autrement dit, un ion hydraté avec le plus petit rayon a la possibilité de s'approcher d'un anion dans une solution aqueuse pour former d'après la loi de Coulomb une liaison forte (ce phénomène s'accompagne avec le dégagement de l'énergie). Il est probable que la diminution des enthalpies (l'augmentation de l'exothermicité) des réactions (2), (4) dans le rang $K > Rb > Cs$ peut être expliquée par cette raison.

Les enthalpies standards de formation de $M^I VUO_6$ et celles de $M^I NbUO_6$ ont la tendance de diminution (augmentation de la valeur absolue) avec l'augmentation du rayon ionique des métaux alcalins

$$\Delta_r H^\circ(298, M^I VUO_6, c) = [(-2316 - 98.21r) \pm 5] \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H^\circ(298, M^I NbUO_6, c) = [(-2445 - 121.5r) \pm 10] \text{ kJ}$$

ou avec la diminution du premier potentiel d'ionisation (I_1) des métaux alcalins

$$\Delta_r H^\circ(298, M^I VUO_6, c) = [(-2702 + 57.64I_1) \pm 1] \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H^\circ(298, M^I NbUO_6, c) = [(-2932 + 73.31I_1) \pm 7] \text{ kJ}$$

$$\text{où } I_1 = 5.138 \text{ (Na), } 4.339 \text{ (K), } 4.176 \text{ (Rb), } 3.893 \text{ eV (Cs) [8].}$$

En fin on va discuter le caractère des réactions de déshydratation des cristaallohydrates étudiés.

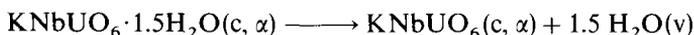
L'analyse spectrographique met en évidence la présence de la bande d'absorption à 1630 cm^{-1} qui appartient à l'oscillation de $\delta(H_2O)$. Ça donne la possibilité d'affirmer que l'eau existe sous forme moléculaire dans les structures cristallines des cristaallohydrates. D'après l'analyse radiographique au cours de déshydratation de $NaVUO_6 \cdot 2H_2O$ et de $KNbUO_6 \cdot 1.5H_2O$ a lieu la diminution considérable de la distance entre les couches $[V(Nb)UO_6]_{2\infty}^{n-}$ dans une structure de ces composés: de 8.080 à 5.870 Å en cas de $NaVUO_6 \cdot 2H_2O$ et de 7.374 à 6.682 Å en cas de $KNbUO_6 \cdot 1.5H_2O$. Par conséquent, les molécules d'eau participent à la formation des liaisons entre les couches de ces composés. Grâce à cette interaction l'enthalpie de déshydratation de

$\text{NaVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est assez grande (87.5 kJ). La valeur relativement petite de l'enthalpie de déshydratation de $\text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ peut être expliquée d'une façon suivante. Au cours de la déshydratation de ce composé a lieu la rupture des liaisons entre les molécules d'eau et la structure cristalline du composé; en même temps on a la variation de phase où la forme cristalline de $\text{KNbUO}_6 (\alpha)$ se transforme en forme cristalline de $\text{KNbUO}_6 (\beta)$. L'enthalpie de cette transformation est négative; elle peut être facilement calculée à partir des données présentées dans le Tableau 3



$$\Delta_r H^\circ(298) = (-29.5 \pm 4.5) \text{ kJ}$$

L'énergie dégagée au cours de cette transformation compense l'énergie dépensée pour la déshydratation de $\text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Donc, pour la réaction



on a $\Delta_r H^\circ(298) = (49.0 \pm 3.0) - (-29.5 \pm 4.5) = (78.5 \pm 7.5) \text{ kJ}$.

Par suite, l'interaction essentielle entre les molécules d'eau et la structure cristalline de NaVUO_6 (KNbUO_6) provoque la perte successive de l'eau au cours de déshydratation des cristaux correspondants.

En cas de $\text{KVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la réaction de déshydratation s'accompagne sans variation de la structure (d'après l'analyse radiographique la distance entre les couches $[\text{VUO}_6]_{2\infty}^n$ est égale à 6.42 Å pour $\text{KVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et pour KVUO_6). Par conséquent, l'eau n'introduit pas dans l'interaction entre les couches de la structure de cristaux hydrates. C'est pourquoi la réaction de déshydratation de $\text{KVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est caractérisée par la valeur relativement petite de l'enthalpie (51 kJ) et comme le résultat elle se déroule avec le dégagement de deux moles d'eau en même temps.

5. Conclusion

On a mesuré les enthalpies standards des réactions des mélanges équimoléculaires de métavanadates (métaniobates) des métaux alcalins et d'oxyde d'uranium (VI); des composés de la formule $\text{M}^{\text{IV}}(\text{Nb})\text{UO}_6$, où M^{I} est Na, K, Rb, Cs avec la solution aqueuse de l'acide fluorhydrique à $T = 298.15 \text{ K}$.

On a démontré que les réactions étudiées sont exothermiques. Néanmoins, le caractère de variation des enthalpies standards est différent. Pour les dérivées du vanadium la valeur absolue de l'enthalpie diminue avec l'augmentation du rayon ionique d'un élément alcalin; pour les dérivées du niobium elle augmente dans le même sens.

On a étudié la pression de vapeur d'eau au cours des réactions de déshydratation de $\text{Na(K)VUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. On a démontré que ces réactions se déroulent soit en un soit en deux étapes.

Les résultats obtenus ont permis de calculer les enthalpies standards de formation à $T = 298.15 \text{ K}$ les composés étudiés.

Bibliographie

- [1] Les constantes thermiques des composés (Russie), Vyp. X, Partie II, 1981, 440 p.
- [2] Les constantes thermiques des composés (Russie), Vyp. X, Partie I, 1981, 298 p.
- [3] N.V. Kariakine et G.N. Chernoroukov. *J. Chim. Generale (Russie)*, 62(11) (1992) 2416.
- [4] G.B. Naumov, V.N. Rygenko et J.L. Chodaakovski, *Le Guide des valeurs thermodynamiques (Russie)*, Moscou, 1971, 239 p.
- [5] M.Ch. Karapetianz et M.L. Karapetianz, *Les constantes thermodynamiques des composés minéraux et organiques (Russie)*, Moscou, 1968, 621 p.
- [6] F.A. Cotton et G.W. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry (Russie)*, Moscou, Vol. 2, 1969, 496 p.
- [7] CODATA Key Values, *J. Chem. Thermodyn.*, 3 (1971).
- [8] L. Pauling, *La Chimie Générale (Russie)*, Moscou, 1974, 792 p.