

Received: February 26, 1985; accepted: July 27, 1985

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE FORMATION DU PENTAFLUOROTELLURATE IV DE RUBIDIUM RbTeF_5 PAR CALORIMETRIE DE REACTION

J. THOUREY et G. PERACHON

Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au C.N.R.S. sous le N° 116
Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20, avenue A. Einstein,
69621 Villeurbanne Cedex, (France)

SUMMARY

The standard enthalpy of formation of RbTeF_5 has been determined by hydrolysis reaction in a molar aqueous solution of NaOH or KOH as

$$\Delta H_{298}^{\circ f} \text{RbTeF}_5_{\text{cr}} = -1696 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

RESUME

Nous avons déterminé l'enthalpie de formation standard de RbTeF_5 par calorimétrie de réaction en effectuant l'hydrolyse du produit dans une solution molaire de soude d'une part et de potasse d'autre part.

La valeur obtenue est :

$$\Delta H_{298}^{\circ f} \text{RbTeF}_5_{\text{cr}} = -1696 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

PREPARATION ET ANALYSES DE RbTeF_5

RbTeF_5 a été préparé par dissolution de TeO_2 et RbF en quantités équimolaires dans le minimum d'acide fluorhydrique à 50 % selon la méthode donnée dans la littérature [1]. La solution est évaporée par pompage sous vide.

Les cristaux obtenus sont redissous dans l'acide fluorhydrique et la solution évaporée à nouveau. Le produit est alors séché sous vide secondaire pendant plusieurs jours. Il est ensuite stocké et manipulé en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec et désoxygéné.

Les réactifs de départ sont des produits Merck pour analyse de pureté supérieure à 99,9 %.

Les différents éléments ont été dosés :

le rubidium par spectrométrie de flamme, le fluor à l'aide d'une électrode sélective Taccussel et le tellure gravimétriquement sous forme de TeO_2 .

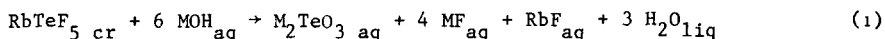
Ces analyses indiquent une teneur de 27,7 % en rubidium (théorique 27,74), de 41,5 % en tellure (théorique 41,42 %) et de 30,8 % en fluor (théorique 30,84)

Par ailleurs, le spectre de diffraction de rayons X est en parfait accord avec celui donné dans la littérature [2], il en est de même pour le spectre de diffusion Raman [1,3,4]

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les enthalpies de réaction ont été mesurées grâce à un calorimètre LKB 8700 [5] muni d'une cellule en monel réalisée au laboratoire. Toutes les dissolutions ont été effectuées à 298 K, les ampoules de réactifs étant préparées en boîte à gants.

La réaction utilisée est la suivante :



où MOH représente un hydroxyde alcalin.

L'enthalpie de cette réaction est notée ΔH_R .

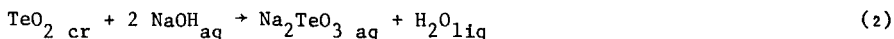
Afin d'éliminer toute ambiguïté concernant l'état final, cette réaction a été effectuée d'une part avec une solution molaire de soude et d'autre part avec une solution molaire de potasse.

Dissolution dans NaOH molaire

Cette dissolution s'effectue selon la réaction (1) dans laquelle MOH et MF sont respectivement NaOH et NaF.

La détermination de l'enthalpie de formation de RbTeF_5 nécessite la connaissance des enthalpies de formation de $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \text{ aq}$, NaF_{aq} et RbF_{aq} .

L'enthalpie de formation de Na_2TeO_3 a été déterminée dans un travail antérieur [6]. Toutefois la pureté du dioxyde de tellure utilisé lors du présent travail étant supérieure, cette valeur a été redéterminée grâce à la réaction :



Les résultats obtenus conduisent pour cette réaction (2) à une enthalpie

$$\Delta H_{(2)} = -43,81 \pm 0,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie de formation de Na_2TeO_3 en solution dans la soude molaire peut être calculée grâce à l'expression suivante :

$$\Delta H_{298}^\circ \text{Na}_2\text{TeO}_3 \text{ aq} = \Delta H_{298}^\circ \text{TeO}_2 \text{ cr} + 2 \Delta H_{298}^\circ \text{NaOH}_{\text{aq}} - \Delta H_{298}^\circ \text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} + \Delta H_{(2)} - \Delta H_{\text{dil}}$$

où ΔH_{dil} représente l'effet thermique "parasite" dû à la dilution de la soude à la fois par consommation et par apport d'eau. Cette valeur a été déterminée précédemment [6].

$$\Delta H_{\text{dil}} = +688 \text{ J.mol}^{-1}$$

Dans ces conditions, l'enthalpie de formation de $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \text{ aq}$ calculée est

$$\Delta H_{298}^\circ \text{Na}_2\text{TeO}_3 \text{ aq} = -1021,42 \pm 0,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

avec :

$$\Delta H_{298}^\circ \text{TeO}_2 \text{ cr} = -322,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [7]$$

$$\Delta H_{298}^\circ \text{H}_2\text{O}_{\text{l}} = -285,30 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [7]$$

$$\Delta H_{298}^\circ \text{NaOH}_{\text{aq}} 1\text{M} = -469,81 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [7]$$

Cette dernière valeur étant obtenue par interpolation des valeurs données dans la littérature [7].

L'enthalpie de dissolution de RbF dans NaOH molaire a été mesurée, la valeur moyenne obtenue est :

$$\Delta H_{\text{diss}} \text{RbF} = -23,97 \pm 0,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie de dissolution de NaF étant

$$\Delta H_{\text{diss}} \text{NaF} = +853 \pm 1 \text{ J.mol}^{-1} \quad [6]$$

Les valeurs expérimentales des enthalpies de dissolution de RbTeF_5 dans la soude molaire sont données dans le tableau I.

TABLEAU I

masse RbTeF_5 mg	chaleur dégagée J	ΔH_R kJ.mol^{-1}
52,1	40,15	-237,41
48,9	37,72	-237,64
56,4	43,44	-237,28
59,4	45,78	-237,43
53,9	41,50	-237,20
55,5	42,71	-237,08
60,0	46,21	-237,26

soit une valeur moyenne : $\Delta H_R = -237,3 \pm 0,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'enthalpie de formation de RbTeF_5 peut être calculée à partir de l'expression

$$\Delta H_R = \Delta H_{298}^\circ \text{Na}_2\text{TeO}_3 \text{ aq} + 3 \Delta H_{298}^\circ \text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} + 4 \Delta H_{298}^\circ \text{NaF}_{\text{aq}} + \Delta H_{298}^\circ \text{RbF}_{\text{aq}} \\ - 6 \Delta H_{298}^\circ \text{NaOH}_{\text{aq}} - \Delta H_{298}^\circ \text{RbTeF}_5 \text{ sol} + \Delta H_{\text{dil}}$$

où comme précédemment ΔH_{dil} représente l'effet thermique dû à la dilution de la soude par consommation de celle-ci et par apport d'eau. Cette chaleur de dilution peut être calculée par la méthode que nous avons utilisée lors des précédents travaux [8] [9]. La valeur obtenue est $\Delta H_{\text{dil}} = + 2,08 \text{ kJ}$ avec

$$\Delta H_{298}^\circ \text{NaF}_{\text{aq}} = \Delta H_{298}^\circ \text{NaF}_{\text{cr}} + \Delta H_{\text{diss}} \text{NaF}$$

$$\Delta H_{298}^\circ \text{NaF}_{\text{cr}} = -573,65 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [7]$$

$$\text{donc : } \Delta H_{298}^\circ \text{NaF}_{\text{aq}} = -572,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^\circ \text{RbF}_{\text{aq}} = \Delta H_{298}^\circ \text{Rb}_{\text{cr}} + \Delta H_{\text{diss}} \text{RbF}$$

$$\Delta H_{298}^\circ \text{RbF}_{\text{cr}} = -557,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [7]$$

$$\text{donc : } \Delta H_{298}^\circ \text{RbF}_{\text{aq}} = -581,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie de formation de RbTeF_5 ainsi calculée est donc :

$$\Delta H_{298}^\circ \text{RbTeF}_5 \text{ cr} = -1696 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Dissolution dans KOH molaire

Cette dissolution s'effectue selon l'équation (1) dans laquelle MOH et MF sont respectivement KOH et KF.

Comme précédemment, il est nécessaire de connaître les enthalpies de formation de K_2TeO_3 aq, RbF aq, KF aq.

Les enthalpies de K_2TeO_3 aq et KF aq ont été déterminées dans un précédent travail [9]. Toutefois, nous avons recalculé ces grandeurs à l'aide des données récentes de la littérature [7].

Les valeurs ainsi obtenues sont respectivement :

$$\Delta H_{298}^{\circ} K_2TeO_3 \text{ aq} = -1042,24 \pm 0,20 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ au lieu de } -1039,69 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [9]$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} KF \text{ aq} = -583,87 \pm 0,04 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ au lieu de } -583,95 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [9]$$

L'enthalpie de dissolution de RbF dans KOH molaire a été mesurée, la valeur obtenue est $\Delta H_{diss} RbF = -23,43 \pm 0,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Dans ces conditions l'enthalpie de formation de RbF aq est :

$$\Delta H_{298}^{\circ} RbF \text{ aq} = -557,7 + (-23,43) = -581,13 \pm 0,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les valeurs expérimentales des enthalpies de dissolution de $RbTeF_5$ dans KOH molaire sont données dans le tableau II.

TABEAU II

masse $RbTeF_5$ mg	chaleur dégagée J	ΔH_R kJ.mol^{-1}
44,75	33,64	-231,59
55,77	41,60	-229,79
49,92	37,33	-230,39
58,12	43,52	-230,68
43,17	32,30	-230,50
47,81	35,78	-230,55
53,24	39,86	-230,65

soit une valeur moyenne $\Delta H_R = -230,6 \pm 0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'enthalpie de formation de $RbTeF_5$ peut être calculée à partir de l'expression :

$$\Delta H_R = \Delta H_{298}^{\circ} K_2TeO_3 \text{ aq} + 3 \Delta H_{298}^{\circ} H_2O_{liq} + 4 \Delta H_{298}^{\circ} KF \text{ aq} + \Delta H_{298}^{\circ} RbF \text{ aq} - 6 \Delta H_{298}^{\circ} KOH \text{ aq} - \Delta H_{298}^{\circ} RbTeF_5 \text{ cr.} + \Delta H_{dil}$$

L'enthalpie de formation de KOH molaire est obtenue par interpolation des valeurs de la littérature [7] et conduite à $\Delta H_{298}^{\circ} KOH \text{ aq} = -481,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$

ΔH_{dil} a été calculée lors d'un travail antérieur [9]

$$\Delta H_{dil} = -1,29 \text{ kJ}$$

Dans ces conditions, l'enthalpie de formation de RbTeF_5 solide est donc :

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{RbTeF}_5 \text{ cr} = -1696 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

CONCLUSION

L'utilisation de deux milieux d'hydrolyse différents permet de s'affranchir de la connaissance exacte de l'état final. Les valeurs de l'enthalpie de formation de RbTeF_5 obtenues par ces deux méthodes sont en parfait accord.

L'incertitude sur ces valeurs est difficile à estimer dans la mesure où les incertitudes sur les grandeurs mesurées sont très faibles et celles concernant les données de la littérature inconnues. Toutefois, on peut raisonnablement envisager que cette incertitude est d'au moins $\pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La précision obtenue pour KTeF_5 [9] était nettement inférieure ($\pm 4,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$), la dispersion des valeurs de l'enthalpie de dissolution étant alors plus importante.

La valeur obtenue est comparable à celle concernant KTeF_5 , à savoir :

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{KTeF}_5 \text{ cr} = -1687,37 \pm 4,84 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ [9]}.$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N.N. Greenwood, A.C. Sarma and B.P. Straughan, J. Chem. Soc., (A) (1966) 1446-1447
- 2 J.C. Jumas, F. Vermot-Gaud-Daniel and E. Philippot, Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, (1976), 282, 843-845
- 3 R.J. Morris and K.C. Moss, J. Fluorine Chem., 13 (1979) 551-554
- 4 A.J. Edwards, M.A. Mouty, R.D. Peacock and A.J. Suddens, J. Chem. Soc., (1964) 4087-4088
- 5 S. Sunner and I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 13 (1969) 97-108
- 6 J. Carré, M. Kollmannsberger, J. Thourey, G. Pérachon and J. Bousquet, J. Fluorine Chem., 8 (1976) 401-408
- 7 J. Phys. Chem., REF DATA 11 (1982) suppl. 2
- 8 G. Pérachon, J. Thourey and D. Mathurin, Thermochimica Acta, 18 (1977) 229-234
- 9 J. Thourey, P. Germain and G. Pérachon, J. Fluorine Chem., 24 (1984) 451-456