

DETERMINATION DES CAPACITES THERMIQUES D'EXCES PAR CALORIMETRIE DE REACTION DIRECTE

R. Castanet et J. C. Mathieu

CENTRE DE THERMODYNAMIQUE ET DE MICROCALORIMETRIE DU CNRS,
26 RUE DE 141° RIA - 13003 MARSEILLE, FRANCE

Accurate determinations of excess heat capacities, C_p^E , of liquid and solid phases with respect to composition and temperature are shown to be possible by direct reaction calorimetry. The results are compared with those obtained by heat capacity measurements and departure from the additivity rule. In the case of solutions, the knowledge of C_p^E with respect to concentration permits a pertinent analysis of the short-range order. Some results concerning binary alloys, such as In-Te, Cu-Sb and Ag-Te, are given.

La capacité thermique d'excès, C_p^E , d'un alliage peut être obtenue principalement des deux manières suivantes:

1°) La première exploite la définition même de la capacité thermique d'excès, c'est-à-dire l'écart à l'additivité (loi de Kopp et Neumann):

$$C_p^E(\text{all.}, T, x_i) = C_p(\text{all.}, T, x_i) - \sum_i x_i C_{p,i}$$

où C_p est la capacité thermique de l'alliage, $C_{p,i}$, celle du constituant i pur et x_i , la fraction molaire de i dans l'alliage.

2°) La deuxième utilise le fait que la capacité thermique d'excès est la dérivée en fonction de la température de l'enthalpie de formation, h^f , de l'alliage:

$$C_p^E(\text{all.}, T, x_i) = \frac{\partial}{\partial T} h^f(\text{all.}, T, x_i)$$

Dans le premier cas, la grandeur mesurée est une capacité thermique, vraie si elle est obtenue par calorimétrie adiabatique, moyenne si elle l'est par enthalpimétrie et dérivation par rapport à la température. Dans le second cas, la grandeur mesurée est une enthalpie de formation ce qui conduit nécessairement à une valeur moyenne de C_p^E .

Par contre, la deuxième méthode donne directement la valeur de la capacité thermique d'excès moyenne à partir de la mesure de h^f à deux températures alors que $(i + 1)$ mesures sont nécessaires dans le premier cas.

Enfin, la première méthode s'applique plus aisément aux solides qu'aux liquides pour lesquels l'usage inévitable d'un conteneur introduit des erreurs supplémentaires dues à la capacité thermique parasite. Au contraire, le domaine privilégié de la seconde

méthode est l'état liquide pour lequel les mesures d'enthalpie de formation peuvent s'effectuer par calorimétrie de réaction directe alors que celles qui concernent l'état solide nécessitent, sauf cas particulier, des cycles thermodynamiques complexes et donc imprécis (calorimétrie de dissolution, par exemple). De plus, elle permet l'obtention de la capacité thermique du liquide en fonction de la composition avec un nombre de points suffisamment grand pour révéler toutes les "anomalies" possibles et permettre son étude structurale fine.

Méthode expérimentale

L'enthalpie intégrale de formation de l'alliage est mesurée en fonction de la concentration à l'aide de calorimètres Calvet haute température. Elle est déduite [1] des effets thermiques correspondant aux additions successives du constituant B solide dans le bain liquide A (Fig. 1). Celui-ci, métal pur ou alliage, se trouve dans un creuset E placé au fond de la canne calorimétrique qui plonge dans la cellule laboratoire de l'appareil maintenue à la température T . Les additions de B (à la température ambiante T_0 proche de 298 K) sont effectuées par chutes guidées par le tube coaxial G qui sert également à assurer le balayage d'argon destiné à prévenir toute pollution par l'atmosphère. L'introduction des échantillons se fait par l'intermédiaire d'un sas étanche. Le creuset E est en pyrex, silice vitreuse, graphite, alumine, nitrure de bore . . . suivant la température et la nature de l'alliage étudié.

L'étalonnage du calorimètre est réalisé à partir des effets thermiques dus à la chute du constituant A solide à T_0 dans A liquide pur avant toute addition de B. Il peut être également assuré par chutes de substances étalons ne réagissant pas avec le bain (alumine α du N.B.S. [2], par exemple). Les variations d'enthalpie entre T_0 et T de A et B, nécessaires pour l'étalonnage et pour calculer h^f par référence aux constituants à la température T sont déduites des compilations les plus récentes [3, 4] ou mesurées séparément au laboratoire par chutes dans le creuset E vide.

L'effet thermique global observé lors de l'addition de B dans A inclut, en effet, un terme dû au passage de B de la température T_0 à la température T . Ce terme peut dans certains cas représenter la majeure partie de l'effet thermique et être responsable d'une erreur importante sur la valeur de l'enthalpie de formation (de mélange) référée aux constituants purs liquides. Il est alors nécessaire d'utiliser un montage particulier dans lequel le constituant B est préchauffé à la température du bain (Fig. 2) avant dissolution. L'échantillon est arrêté dans l'entonnoir I et, lorsque l'équilibre thermique est atteint, sa dissolution est déclenchée en soulevant le piston J. L'effet thermique mesuré ne comprend dans ce cas que l'enthalpie de fusion de B à la température T et l'enthalpie de mélange. Quand le matériau préchauffé risque d'être attaqué par les vapeurs du bain ou que les pertes par évaporation ne sont pas négligeables, l'entonnoir peut être remplacé par une valve (Fig. 3) immergée dans un liquide de protection inerte chimiquement et dont la pression de vapeur est faible à la température T . Cette

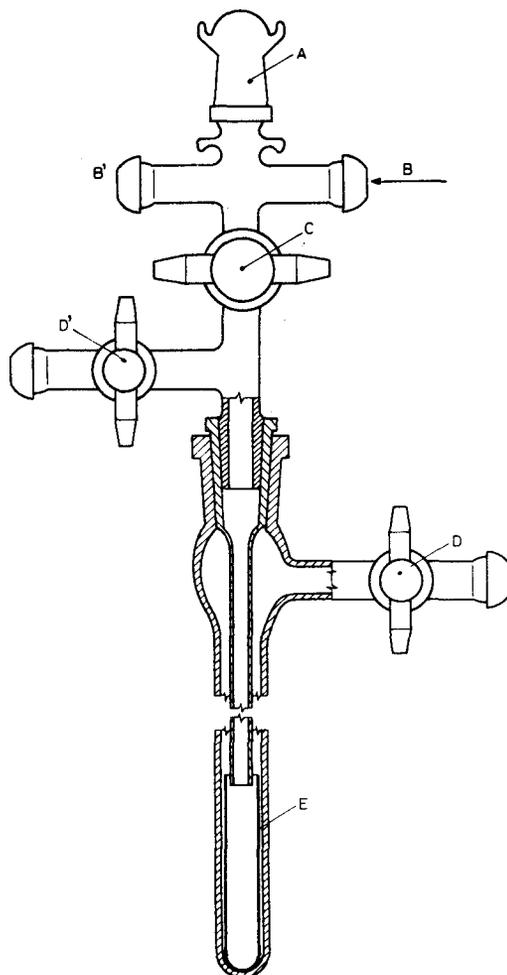
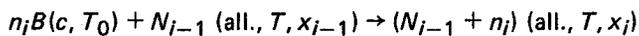


Fig. 1 Cellule calorimétrique pour la détermination des enthalpies de mélange ou de dissolution par chute directe. A: sas d'introduction; B, B': entrée et sortie du gaz de purge du sas; C: robinet de chute des échantillons; D, D': entrée et sortie du gaz de purge de la cellule; E: conteneur réactionnel

méthode, qui a été appliquée à l'étude du système mercure-thallium [5], n'a pu être utilisée que jusqu'à 600 K, température au-dessus de laquelle il est difficile de trouver un liquide protecteur remplissant les conditions requises.

Dans le cas général, le phénomène thermique dû à chaque chute de B dans le bain correspond à la réaction suivante:



où n_i est la quantité molaire de B ajoutée au bain lors de l'addition de rang i ; $n_{A_{i-1}}$, la quantité initiale de bain et

$$N_{i-1} = n_A + \sum_I n_i$$

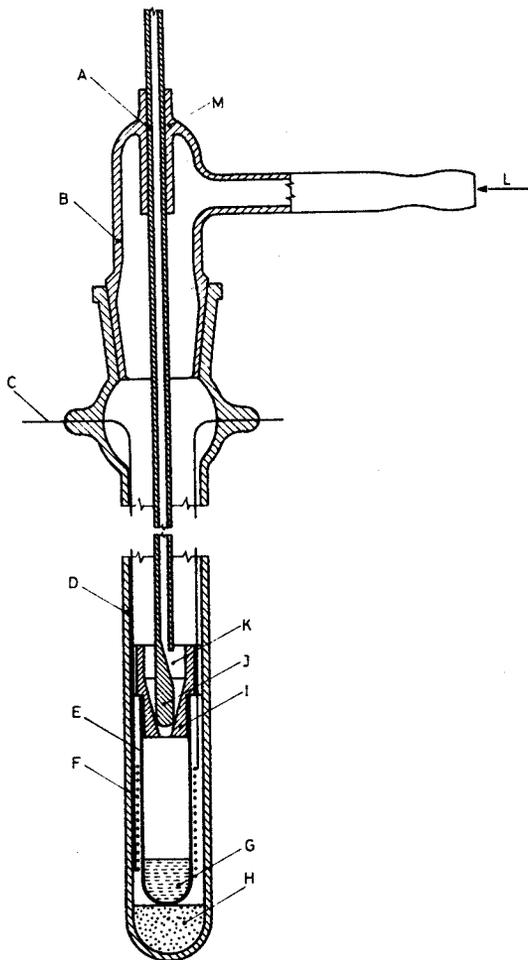


Fig. 2 Cellule calorimétrique pour la détermination des enthalpies de mélange ou de dissolution avec préchauffage de l'échantillon. A: canne-guide; B: rodage male; C: passage étanche des fils d'amenée du courant de la résistance; D: canne externe; E: conteneur réactionnel; F: résistance électrique d'étalonnage; G: alliage; H: poudre inerte; I: entonnoir; J: piston; K: zone de préchauffage; L et M: entrée et sortie du gaz de purge

la quantité de bain après l'addition de rang $i - 1$. L'enthalpie molaire intégrale de formation de l'alliage de fraction molaire x_i , par référence aux constituants liquides à la température T s'écrit:

$$h^f(x_i) = \frac{\sum_i H_i - h_B^* \sum_i n_i}{n_A + \sum_i n_i}$$

H_i étant l'enthalpie de la réaction (1) et

$$h_B^* = H_B(T) - H(T_0) + \delta H_B^{\text{fus}}$$

avec

$$\delta = 1 \text{ si } T < T_B^{\text{fus}} \text{ et } \delta = 0 \text{ si } T > T_B^{\text{fus}}$$

H_B^{fus} est donc l'enthalpie de fusion du constituant B au-dessous de sa température de fusion. Son évaluation par extrapolation de l'enthalpie du liquide au-dessous de T_B^{fus} peut conduire à des erreurs non négligeables.

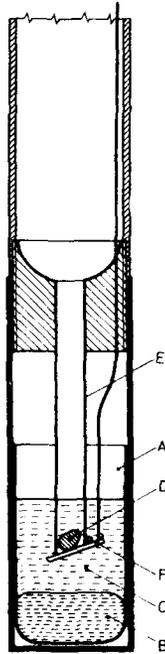


Fig. 3 Cellule calorimétrique pour la détermination des enthalpies de mélange ou de dissolution avec préchauffage de l'échantillon dans le cas d'un alliage à forte tension de vapeur. A: conteneur réactionnel; B: alliage; C: liquide protecteur inerte; D: échantillon à dissoudre; E: canne-guide; F: valve de déclenchement

Principe

Considérons le cas simple d'un système binaire A-B dont le diagramme de phases (Fig. 4a) est constitué par deux sous-systèmes eutectiques simples de part et d'autre d'un composé intermédiaire à fusion congruente. Les Figures 4b et 4c représentent respectivement les enthalpies molaires intégrale et partielle à la température T et en fonction de la composition obtenues point par point par additions successives de B dans A initialement pur. Une telle série de mesures permet donc la détermination à la température T :

- de l'enthalpie de formation des alliages monophasés liquides entre les points A et B et E et F;
- de l'enthalpie de formation du composé solide intermédiaire;
- des limites de phases B, C, D et E.

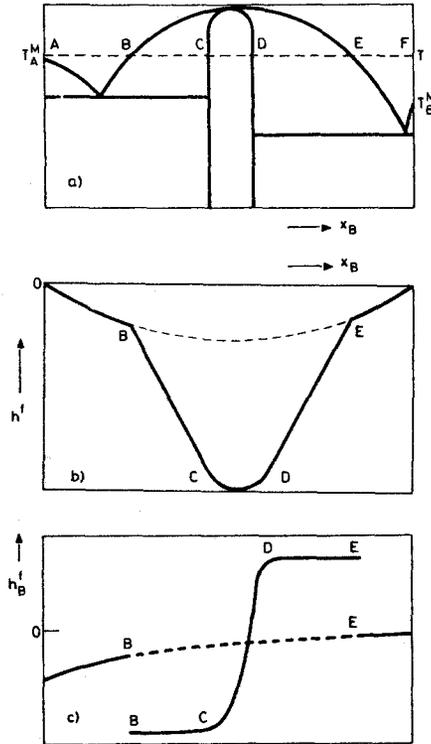


Fig. 4 Diagramme de phases (Fig. a), Enthalpie intégrale de formation des alliages A-B à la température T (Fig. b), Enthalpie partielle du constituant B dans l'alliage A-B à la température T (Fig. c)

Répétées à différentes températures, ces mesures conduisent à la détermination du diagramme de phases et de la capacité thermique d'excès du liquide et du composé solide dans le domaine de température où il est en équilibre avec le liquide. L'enthalpie de fusion du composé peut également être déduite de son enthalpie de formation juste au-dessous et au-dessus de sa température de fusion. On notera que la méthode est complémentaire de l'analyse thermique puisque elle permet le franchissement des limites de phases "verticales", inaccessibles à l'analyse thermique, mais ne permet pas celui des paliers invariants. Un exemple d'association fructueuse des deux méthodes est donné par la détermination du diagramme d'état du système binaire Au-Te [6] représenté sur la Fig. 5. La Figure 6 montre les résultats obtenus dans le cas du système Pt-Ge qui ont permis la détermination de l'enthalpie de fusion du composé PtGe [7].

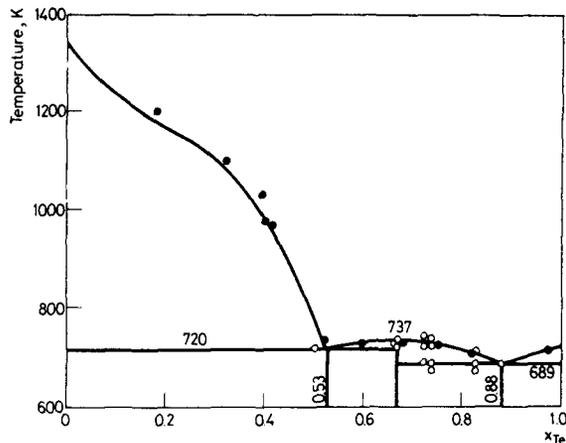


Fig. 5 Diagramme de phases du système Au-Te en fonction de la fraction molaire en tellure.
 ○ limites de phases déterminées par A. T. D.; ● limites de phases déterminées par calorimétrie de réaction directe

Résultats

Système In-Te

L'enthalpie molaire intégrale de formation des alliages liquides d'indium et de tellure a été mesurée à six températures entre 737 et 1340 K [8]. Elle est indépendante de la température entre 737 K et 947 K mais varie fortement au-dessus de 947 K ainsi que le montre la Fig. 7. L'évolution avec la fraction molaire de la capacité thermique d'excès moyenne est représentée sur la Fig. 8. Les valeurs obtenues entre 987 et 1123 K (courbe 2), soit à une température moyenne de 1055 K, sont en bon accord

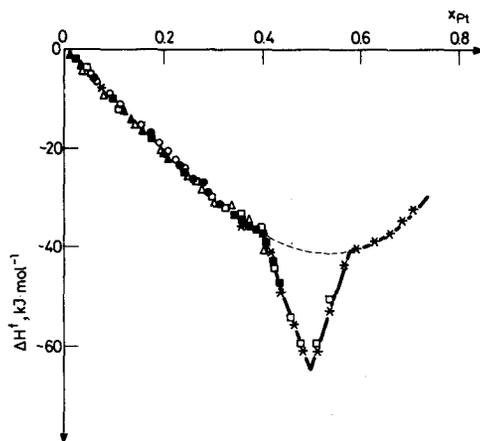


Fig. 6 Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages Pt—Ge à 1352 K (au-dessous de la température de fusion du composé PtGe) en fonction de la fraction molaire en platine

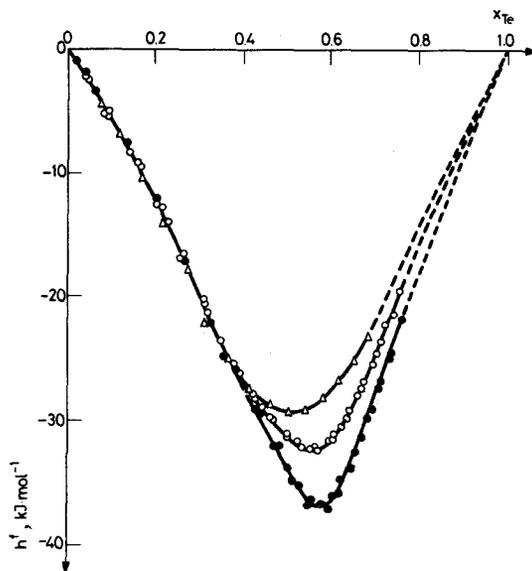


Fig. 7 Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages In—Te à 1340 K (Δ), 1123 K (\circ) et 987 K (\bullet) en fonction de la fraction molaire en tellure

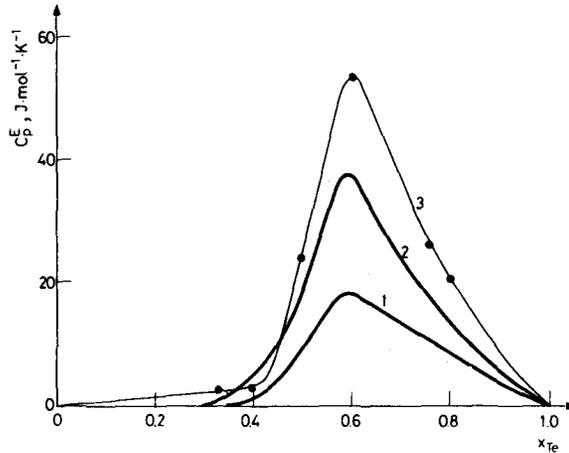


Fig. 8 Capacité thermique d'excès des alliages liquides In-Te déterminée par calorimétrie de réaction directe dans l'intervalle 1123–1340 K (courbe 1) et 987–1123 K (courbe 2) et par calorimétrie adiabatique (courbe 3, réf. 9) en fonction de la fraction molaire en tellure

avec celles que nous avons déduites par la méthode des écarts à l'additivité des mesures récentes de C_p par calorimétrie adiabatique à 1023 K de Takeda et al. [9]. Les deux méthodes conduisent à la même composition pour le maximum de C_p^E ($x_{Te} = 0.6$ soit In_2Te_3) et l'on observe dans les deux cas des valeurs très faibles ou nulles dans le domaine riche en indium.

Système Cu-Sb

La Figure 9 représente l'enthalpie intégrale de formation des alliages cuivre-antimoine liquides en fonction de la fraction molaire en antimoine par référence aux deux constituants purs liquides à 11 températures comprises entre 843 et 1375 K [10]. C'est à partir de ces 11 séries de mesures isothermes qu'a été obtenue la Fig. 10 qui représente h^f en fonction de la température pour différentes concentrations. On notera qu'aux fortes teneurs en cuivre, les mesures ont été limitées vers les basses températures par le liquidus et que du côté riche en antimoine elles l'ont été vers les hautes températures par la tension de vapeur élevée de l'antimoine.

La Figure 10 montre cependant que l'enthalpie de formation est, d'une manière générale, indépendante de la température de part et d'autre d'un domaine de température où elle varie fortement. Du fait des limitations exposées plus haut, il n'a pas été possible d'observer dans tout le domaine de concentration les températures de début et de fin de la zone de variation de h^f qui dépendent fortement de la concentration. Il est visible cependant sur la Fig. 10 que cette zone, lorsqu'elle existe, inclut toujours 950 K. C'est donc à cette température que nous avons calculé $C_p^E(x)$ qui est représenté sur la Fig. 11. Le fait que $C_p^E(x)$ présente deux maximums pour $x_{Sb} = 0.25$ et 0.50 a

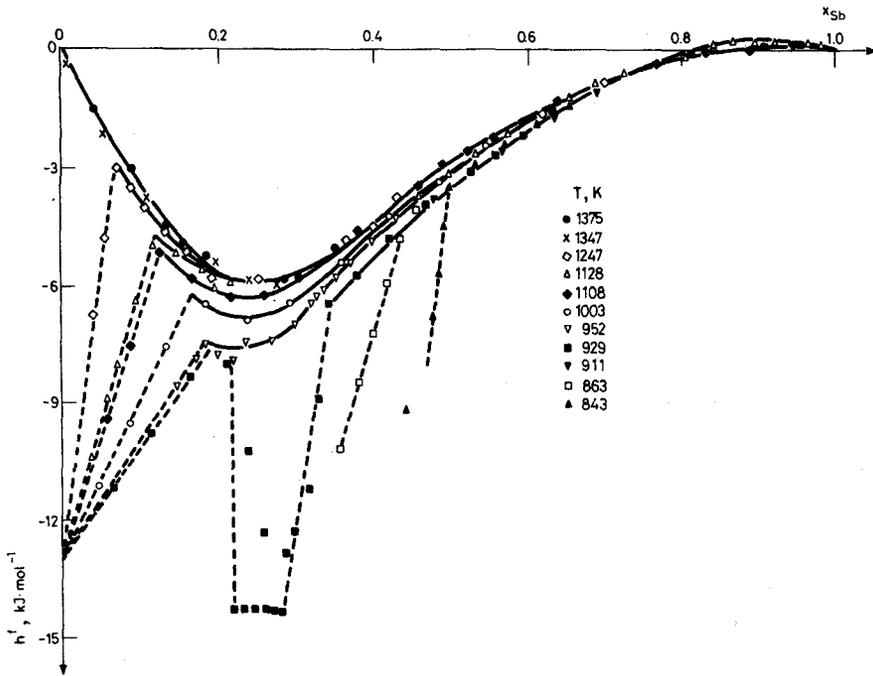


Fig. 9 Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages Cu-Sb à différentes températures en fonction de la fraction molaire en antimoine.

été interprété comme dû à l'existence de deux types d'associations, Cu_3Sb et CuSb contrairement à l'interprétation de Knoll et Steeb [11] qui ont conclu à la présence d'un seul type d'association, Cu_2Sb , par diffraction de neutrons et de rayons X. L'application à ce système du modèle régulier associé à deux types de clusters a montré par la suite que notre interprétation était la bonne [12].

Système Ag-Te

L'enthalpie de formation des alliages d'argent et de tellure a été mesurée à 15 températures comprises entre 728 et 1378 K [13]. Les résultats obtenus n'ont révélé aucune variation de h^f avec la température bien que l'existence d'un point de rebroussement à $x_{\text{Te}} = 0.333$ (Fig. 12) suggère fortement l'existence d'associations Ag_2Te en phase liquide. Dans le domaine de température accessible à l'expérience, les associations Ag_2Te , prévues par C. Wagner [14] sous forme ionique, sont suffisamment stables pour ne pas être détruites lors de l'élévation de température.

Un grand nombre de mesures a été effectué par additions successives de tellure liquide dans de l'argent solide à des températures inférieures au point de fusion du

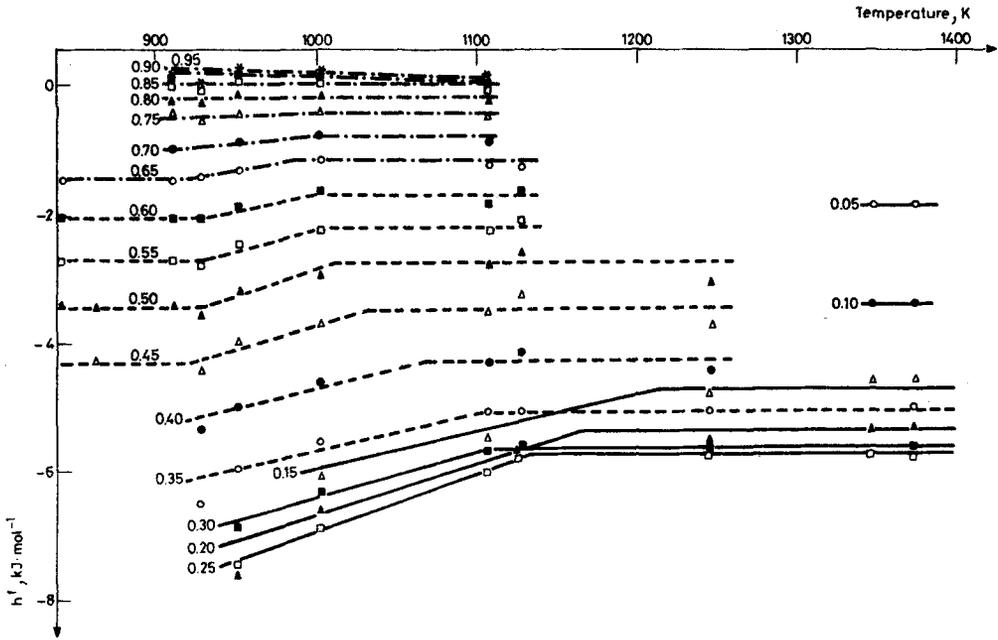


Fig. 10 Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages Cu-Sb de différentes compositions en fonction de la température

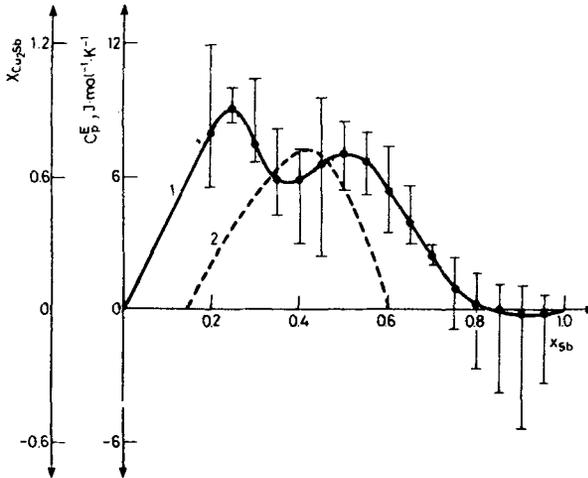


Fig. 11 Capacité thermique molaire d'excès des alliages liquides Cu-Sb en fonction de la fraction molaire en antimoine (courbe 1). La courbe 2 représente la concentration en clusters Cu_2Sb suivant Knoll et Steeb (réf. 11)

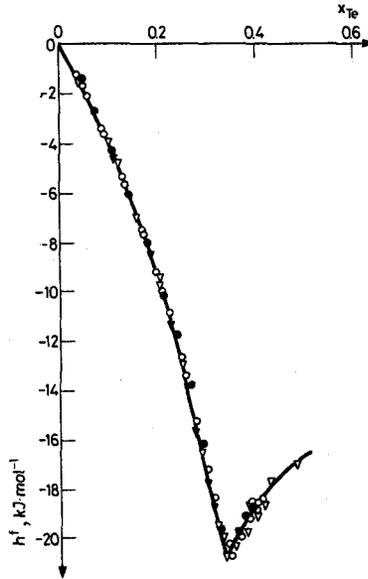


Fig. 12 Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages liquides Ag-Te à 4 températures comprises entre 1235 et 1378 K en fonction de la fraction molaire en tellure

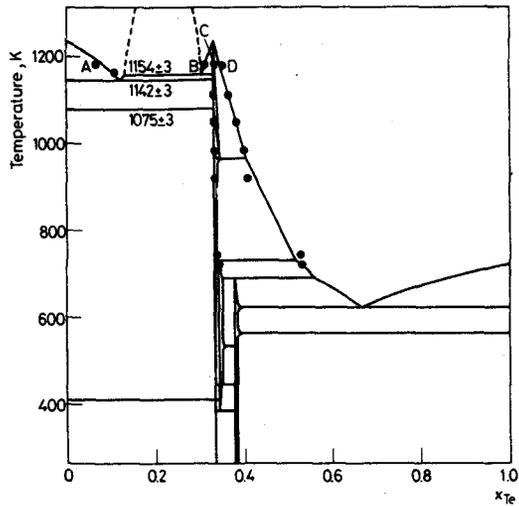


Fig. 13 Diagramme de phases du système Ag-Te en fonction de la fraction molaire en tellure. Les points représentent les limites de phases déterminées par calorimétrie de réaction directe

composé intermédiaire Ag_2Te . Nous avons ainsi obtenu l'enthalpie partielle du tellure, h_{Te}^f , dans le domaine diphasé $\text{Ag}(c) + \text{Ag}_2\text{Te}(c)$ à différentes températures (Fig. 13) d'où nous avons déduit aisément l'enthalpie de formation de Ag_2Te solide en fonction de la température

$$h^f = h_{\text{Te}}^f x_{\text{Te}}$$

puisque h_{Te}^f est indépendant de la composition dans le domaine diphasé depuis $x_{\text{Te}} = 0$ ($h_{\text{Ag}}^f = 0$). Nous en avons déduit les valeurs de la capacité thermique molaire partielle d'excès du tellure dans Ag_2Te solide, $C_{p,\text{Te}}^E$ par référence au tellure liquide et de la capacité thermique molaire intégrale d'excès de Ag_2Te solide, C_p^E , par référence au tellure liquide et à l'argent solide:

$$C_{p,\text{Te}}^E = -11.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_p^E = -3.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Ces valeurs sont indépendantes de la température puisque h_{Te}^f est linéaire en fonction de T . La dernière valeur est en bon accord avec celle que l'on peut calculer ($C_p^E = -3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) à partir des mesures de capacité thermique effectuées par Mills et Richardson [15] à 800 K.

Conclusion

Nous avons montré à l'aide des exemples précédents que, dans un domaine de température et de composition où un au moins des constituants de l'alliage est liquide, il est possible d'obtenir par calorimétrie de réaction directe des valeurs précises de la capacité thermique d'excès de cet alliage liquide et dans certaines conditions celles des phases solides en équilibre avec le liquide. Dans le cas de la phase liquide, C_p^E peut toujours être obtenue en fonction de la composition ce qui constitue une information de choix pour l'analyse de l'ordre à courte distance qui y règne [16, 17]. Lorsque les calorimètres utilisés sont des appareils de grande sensibilité comme les calorimètres Calvet, il est possible d'obtenir les capacités thermiques partielles par mesure directe des enthalpies partielles en phase liquide et parfois solide. Enfin, ce genre de mesures peut conduire simultanément aux limites de phases et aux enthalpies de changement d'état (fusion, allotropie).

References

- 1 T. Kang et R. Castanet, *J. Less-Comm. Met.*, 51 (1976) 125.
- 2 Certificate Standard Ref. Material 720 Synthetic Sapphire, U.S. Dept. of Comm., Nat. Bur. Stand., Washington D. C., 1982.
- 3 R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser et K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1973.
- 4 R. A. Robie, B. S. Hemingway et J. R. Fisher, *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures*, Geol. Survey Bull., 1452 U. S. Gov. Printing Office, Washington, 1978.
- 5 Y. Claire, R. Castanet et M. Laffitte, *J. Less-Comm. Metal.*, 31 (1973) 83.
- 6 C. Bergman et R. Castanet, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 81 (1977) 1000.
- 7 R. Castanet, *J. Chem. Thermodynam.*, 14 (1982) 639.
- 8 H. Saïd et R. Castanet, *High Temp. High Pres.*, 10 (1978) 681.
- 9 S. Takeda, H. Okazaki et S. Tamaki, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15 (1982) 5203.
- 10 E. Hayer, K. L. Komarek et R. Castanet, *Z. f. Metallkde*, 68 (1977) 686.
- 11 W. Knoll et S. Steeb, *Phys. and Chem. Liquids*, 4 (1973) 39.
- 12 R. Castanet, H. Saïd, M. Gilbert et J. C. Mathieu, *J. Less-Comm. Met.*, sous presse.
- 13 R. Castanet et C. Bergman, *J. Chem. Thermodynam.*, 11 (1979) 83.
- 14 C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley, London, 1952.
- 15 K. C. Mills et M. J. Richardson, cité dans K. C. Mills: *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, Butterworths, London, 1974.
- 16 C. Bergman, R. Castanet, H. Saïd, M. Gilbert et J. C. Mathieu, *J. Less-Comm. Met.*, 85 (1982) 121.
- 17 R. Castanet, M. Gilbert et J. C. Mathieu, *J. Less-Comm. Met.*, sous presse.

Zusammenfassung — Es wird gezeigt, dass die Überschusswärmekapazität C_D^E von flüssigen und festen Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung und Temperatur durch direkte Reaktionskalorimetrie genau bestimmt werden kann. Die Ergebnisse werden mit denjenigen verglichen, die ausgehend von der Additivitätsregel durch Wärmekapazitätsmessungen erhalten wurden. Im Falle von Lösungen ist bei Kenntnis der zwischen C_D^E und der Konzentration bestehenden Beziehung die Analyse der "short range" Ordnung möglich. Einige binäre Legierungen (In—Te, Cu—Sb und Ag—Te) betreffende Ergebnisse werden mitgeteilt.

Резюме — Показано, что точные определения избыточной теплоемкости (C_D^E) жидкой и твердой фаз в зависимости от состава и температуры, можно проводить методом прямой реакционной калориметрии. Результаты определения сопоставлены с результатами, полученными путем измерения теплоемкостей, и показаны отклонения от правила аддитивности. В случае растворов, знание C_D^E относительно концентрации, позволяет проводить подходящий анализ ближнего порядка. Приведены некоторые результаты для двойных сплавов In—Te, Cu—Sb и Ag—Te.