

CAPACITÉ CALORIFIQUE MOLAIRE DU COMPOSÉ Bi.4 Te.6 DANS LES ÉTATS SOLIDE ET LIQUIDE

*G. Morgant, C. Souleau, B. Legendre et S. Bordas**

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE II FACULTÉ DE PHARMACIE
RUE J. B. CLÉMENT-92290 CHATENAY MALABRY, FRANCE

*DEPARTAMENTO TERMOLOGIA FACULTAD DE CIENCIAS UNIVERSIDAD
AUTONOMA DE BARCELONA, BELLATERRA BARCELONA, SPAIN

(Reçu le 14 septembre 1986)

The heat capacities of Bi.4 Te.6 in the solid and liquid states are calculated from the results of the experimental "drop calorimetric" method, and the heat of fusion of the compound is deduced.

Les alliages à base de tellure et des éléments de la colonne V_b (As, Sb, Bi), présentent des propriétés électroniques d'intérêt industriel. Aussi, la connaissance de leurs caractéristiques thermodynamiques est d'une grande importance.

Le composé Bi.4 Te.6 présente une fusion congruente à la température de $584,5^\circ \pm 0,5$. Son domaine d'homogénéité s'étend de $x(\text{Te}) = 0,598$ à $0,602$ selon [1], valeur la plus plausible retenue par Mills [2] dans sa compilation relative aux chalcogénures.

Le présent mémoire a pour objet la description des résultats obtenus par enthalpimétrie de chute et analyse enthalpique différentielle, ce qui nous a permis de déduire la valeur des C_p (capacité calorifique molaire à pression constante) dans les états solide et liquide, ainsi que l'enthalpie de fusion pour la composition Bi.4 Te.6.

Méthode expérimentale

Enthalpimétrie de chute

Nous avons utilisé un microcalorimètre Calvet (Setaram, modèle haute température) muni d'un dispositif thermostaté, d'introduction d'échantillon, permettant d'effectuer des mesures d'enthalpie de chute entre la température d'introduction 298 K et 1300 K.

Un système de prise de données et d'exploitation automatique et statistique des

résultats expérimentaux bruts est décrit dans une publication d'ordre méthodologique [3], où nous montrons que l'incertitude relative atteinte sur les mesures d'enthalpie est inférieure à 1%.

Nous avons utilisé la méthode décrite par Kang et Castanet [4] qui consiste à mesurer la variation d'enthalpie molaire entre la température de travail et 298 K*.

$$\Delta h_{298}^T = h(T) - h(298)$$

Pour chaque température, nous effectuons de six à dix mesures à l'aide d'échantillons pesés au 1/100 de milligramme, dont la masse varie entre dix et quarante milligrammes. L'étalonnage de l'ensemble calorimétrique est assuré à chaque température par plusieurs chutes d'alumine du National Bureau of Standards [5] de masse qui varient entre quinze et trente milligrammes ($\pm 10^{-5}$ g).

Des variations de Δh_{298}^T , nous déduisons la capacité calorifique molaire (C_p) dans le domaine des températures étudiées.

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

Ainsi que l'enthalpie de fusion.

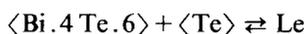
Preparation

Les alliages sont préparés à partir du tellure de pureté 6N (Koch Light) et de bismuth 6N (U. C. B.). Après pesée, les éléments sont introduits dans des ampoules de quartz préalablement nettoyées à l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique, et sont scellées sous un vide de 10^{-3} Torr, et introduites dans un four à moufle réglé à ± 5 °C.

Le traitement thermique est le suivant : 24 heures à 300°, puis montée progressive jusqu'à 500° en 24 heures et enfin 600° pendant 2 heures. La température est ensuite ramenée à 400°, où l'échantillon subit un recuit de 8 jours. Le retour à la température ambiante est enfin obtenu par un refroidissement programmé de 5 °C · min⁻¹.

Une partie de l'alliage est prélevée pour analyse en DSC afin de vérifier que l'on ne rencontre ni

— l'eutectique à 413° correspondant à la réaction



* Nous écrivons 298 K dans un but de simplification, alors que nos calculs sont effectués à partir de la valeur 298,15 K.

— la réaction péritectique à 540°



proposés par Elliot [6] et que la forme du pic de fusion correspond bien à celle d'un produit présentant une fusion congruente.

Resultats

L'exploitation des résultats bruts donnés dans le Tableau 1 nous conduit à définir deux intervalles de température dans le domaine étudié.

Tableau 1 Variations d'enthalpies entre 298 K et $T(K)$ de l'alliage Bi.4 Te.6 solide ou liquide (résultats primaires)

T, K	$\Delta_{298}^T h,$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	T, K	$\Delta_{298}^T h,$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	T, K	$\Delta_{298}^T h,$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
373,15	2,007 15	638,15	8,547	815,15	13,272
423,15	3,154	654,55	8,896	829,15	13,732
473,15	4,402	667,75	9,050	845,15	13,880
495,15	4,862	686,65	10,116	857,15	14,526
520,85	5,561	700,15	10,432	864,15	36,422
543,65	6,187	736,16	11,089	879,15	36,965
565,85	6,686	762,05	11,878	890,15	36,863
584,45	7,113	765,35	12,101	901,15	38,507
618,65	7,909	792,15	12,816	907,15	37,815

— de 298 K à 858 K : état solide

— de 858 K à 907 K : état liquide

avec — à l'état solide : équation I

$$\Delta H_{298}^T(298 < T < 858) = 2,42615 \cdot 10^{-2}(T-298) + 2,8813 \cdot 10^{-6}(T-298)^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

qui s'écrit sous la forme $\Delta H = a + bT + cT^2$ équation I'

$$298 < T < 858 \quad \Delta H = 6,97743761 + 225,433808 \cdot 10^{-4}T + 2,8813 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

— à l'état liquide : équation II

$$\Delta H_{298}^T(858 < T < 907) = 8,57831 \cdot 10^{-2}(T-298) - 3,82026 \cdot 10^{-5}(T-298)^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

qui s'écrit sous la forme $\Delta H = a' + b'T + c'T^2$ équation II'

$$858 < T < 907 \quad \Delta H = -28,972911 + 108,56331 \cdot 10^{-3}T - 3,82026 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les valeurs des coefficients des équations (I') et (II') sont données dans le Tableau récapitulatif 2.

Tableau 2 Valeurs des coefficients des équations I' et II'

$a = +6,97743761$	$a' = -28,972911$
$b = 225,433808 \cdot 10^{-4}$	$b' = 108,66331 \cdot 10^{-3}$
$c = 2,8813 \cdot 10^{-6}$	$c' = -3,82026 \cdot 10^{-5}$

Les équations (I) et (II) sont obtenues par lissage polynomiale qui nous permet de représenter le mieux les phénomènes observés. Le Tableau 3 donne les variations d'enthalpie entre 298 K et TK de l'alliage Bi.4 Te.6 à partir des équations lissées.

Ces résultats sont rassemblés sur la figure 1 : $\Delta H_{298}^T = f(T)$.

Tableau 3 Variations d'enthalpies entre 298 K et TK de l'alliage Bi.4 Te.6 (résultats lissés)

Etat solide		Etat liquide			
T, K	$\Delta_{298}^T h,$ kJ·mol ⁻¹	T, K	$\Delta_{298}^T h,$ kJ·mol ⁻¹	T, K	$\Delta_{298}^T h,$ kJ·mol ⁻¹
298,15	0	600,15	7,589	857,85	36,045
300,15	0,048	625,15	8,241	860,15	36,143
325,15	0,657	650,15	8,897	870,15	36,567
350,15	1,269	675,15	9,556	880,15	36,984
375,15	1,885	700,15	10,218	890,15	37,394
400,15	2,504	725,15	10,885	900,15	37,795
425,15	3,127	750,15	11,554	910,15	38,189
450,15	3,754	775,15	12,228		
475,15	4,384	800,15	12,905		
500,15	5,018	825,15	13,586		
525,15	5,655	850,14	14,270		
550,15	6,296	857,85	14,482		
575,15	6,941				

Le degré 2 des polynômes, (I), nous est imposé par l'écart-type de ce lissage (écart-type donnée par :

$$\sigma = \frac{\left(\sum_{i=1}^N (\Delta h_{298}^T \text{ mesuré} - \Delta h_{298}^T \text{ calculé})^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{(N-n)}$$

N = étant le nombre de mesures effectuées

n = degré du polynôme

$(N-n)$ = étant le nombre de degré de liberté

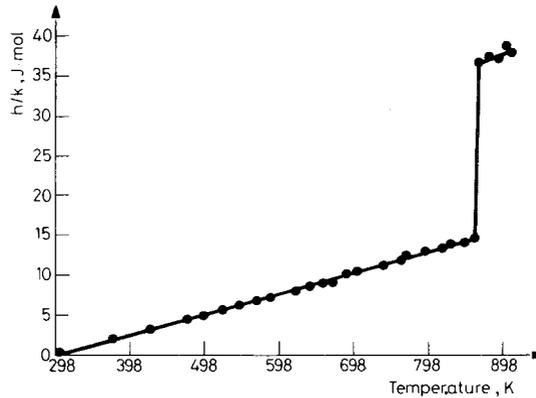


Fig. 1 Variation en fonction de la température de l'enthalpie molaire entre 298 K et T K du composé Bi.4Te.6

Nous donnons pour les différents degrés du polynôme $P(T)$, la précision (σ) sur le lissage des points, expérimentaux.

Degré du polynome $P(T)$	Ecart-type $\sigma(H)$
1	171
2	144
3	148

La meilleure représentation est donc celle obtenue par le polynôme de degré 2 puisque $\sigma(H)$ est minimum pour cette représentation.

I et II sont les équations nous permettant de déduire les valeurs des C_p dans les domaines étudiés.

$$C_p^s(298 < T < 858) = 22,5434 + 5,7626 \cdot 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p^l(858 < T < 907) = 108,56331 + 76,4052 \cdot 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nous en déduisons l'enthalpie de fusion pour le composé Bi.4Te.6

$$H^{\text{fusion}} = 21564 \pm 400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'autre part, nous avons effectué des mesures en analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC, différent scanning calorimetry) à l'aide d'un DSC 111 (Setaram). Les mesures sont effectuées avec une vitesse d'échauffement de $0,2 \text{ K} \cdot \text{mn}^{-1}$ et l'intégration de la surface du signal est effectuée à l'aide d'un

Tableau 4 Valeurs des $C_p = F(T)$

T, K	C_p (Mills)	C_p (Bolling)	C_p (nos résultats)
300	24,91 ₂	24,12 ₄	24,27 ₂
400	26,01 ₆	25,46 ₄	24,84 ₈
500	27,12 ₁	26,80 ₅	25,42 ₅
600	28,22 ₅	28,14 ₅	26,00 ₁
700	29,32 ₉	29,48 ₆	26,57 ₇
800	30,43 ₄	30,82 ₆	27,15 ₃
857	31,07 ₃	31,60 ₂	27,48 ₇

Mills $C_p = 21,597808 + 11,04576 \cdot 10^{-3} T \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Bolling $C_p = 20,102279 + 13,40472 \cdot 10^{-3} T \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Ce travail $C_p = 22,5434 + 5,7626 \cdot 10^{-3} T \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

ordinateur (HP 86 A). Nous en déduisons une température de fusion

$$T^{\text{fus}} = 584,7 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

et une enthalpie de fusion

$$\Delta H^{\text{fus}} = 21118 \pm 400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ces valeurs sont concordantes entre elles mais légèrement différentes de celles proposées par Howlett [7]

$$\Delta H^{\text{fus}} = 23680 \pm 850 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et Bolling [8]

$$\Delta H^{\text{fus}} = 24257 \pm 840 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Par ailleurs, nous donnons l'enthalpie de fusion calculée par additivité des valeurs de Hultgren [12].

$$\Delta H^{\text{fus}}(\text{add.}) = 0,4 \times 11,2 + 0,6 \times 17,5 = 15,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dans le Tableau 4, nous donnons la valeur des C_p obtenus par Mills [4] dans sa compilation, Bolling [8, 9] et nos résultats.

Nos résultats sont à 300 K comparables à ceux obtenus par ces auteurs, alors qu'ils divergent sensiblement à 857,85 K, où nous sommes de 13% plus faibles.

Lafitte et coll. [10] ont mesuré les enthalpies de formation des alliages Bi-Te dans les états solide et liquide à 737 K. En utilisant les valeurs de l'enthalpie de fusion proposée par Howlett [7] et Bolling [8, 9], respectivement 23 680 et 24 257 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, ils ont déduit une enthalpie de formation à l'état liquide de Bi 0,4-Te 0,6 égale à 7910 et 7360 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En 1971, Maekawa [11] a mesuré à l'état liquide, les enthalpies de formation des

alliages de Bi-Te à 877 K. La valeur trouvée pour la composition Bi₄Te₆ est de 10042 J·mol⁻¹. Si nous utilisons, dans les calculs de Laffite [10], la valeur que nous avons mesurée 21 564 J·mol⁻¹, nous trouvons une enthalpie de formation de 10 053 J·mol⁻¹ qui est très proche de celle mesurée par Maekawa [11], ce qui nous conforte dans la validité de nos mesures.

Par ailleurs, nous nous proposons de mesurer les enthalpies de formation à l'état liquide des alliages de Bi-Te, dans un prochain travail, ce qui nous permettra de vérifier ces résultats.

Bibliographie

1. R. F. Brebrick, *J. Phys. Chem. Solids*, 30 (1969) 719.
2. K. Mills, *Thermodynamic Data of Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*. Butterworths, London 1974.
3. G. Morgant, J. R. Didry, B. Legendre et C. Souleau, *J. Thermal Anal.*, 22 (1981) 119.
4. T. Kang et R. Castanet, *J. Less common Metal*, 51 (1977) 125.
5. Certificate Standard Reference Material 720, Synthetic Sapphire (Al₂O₃), U. S. Dept. of Commerce, Nat. Nur. Stand., Washington D. C., 1970.
6. Constitution of binary alloys. First Supp. McGraw-Hill, N. Y. 1965, p. 201.
7. B. W. Howlett, S. Misra et M. B. Bever, *Trans. Met. Soc. AIME*, 230 (1964) 1367.
8. G. F. Bolling, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 305.
9. G. F. Bolling, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 1085.
10. M. Laffite, R. Castanet et Y. Claire, *High Temp. High Press*, 2 (1970) 317.
11. T. Maekawa, T. Yokorawa et K. Niwa, *J. Chem. Thermodynamics*, 3 (1971) 143.
12. P. D. Hultgren, D. T. Desai, K. Hawkins, K. Kelley et D. D. Wagman, *Amer. Soc. Met. Metals Parks.*, Ohio 1973.

Zusammenfassung — Die Wärmekapazitäten von Bi₄Te₆ in fester und flüssiger Phase werden aus experimentellen Daten berechnet, die mit der „tropfenkalorimetrischen“ Methode erhalten wurden. Die Schmelzwärme der Verbindung wird abgeleitet.

Резюме — На основе экспериментального «Капельного калориметрического» метода были вычислены теплоемкости Bi₄Te₆ в твердом и жидком состоянии, а также установлена теплота его плавления.