

ENTHALPIES DE MELANGE DU SYSTEME ANTIMOINE-TELLURE A 909,30 K, 911,85 K ET 917,95 K

Y. Feutelais, B. Legendre et G. Morgant

LABORATOIRE DE CHIMIE MINERALE II, FACULTÉ DE PHARMACIE
RUE J. B. CLEMENT 92296 CHATENAY-MALABRY CEDEX, FRANCE

(Reçu le 28 septembre, 1987)

Thermodynamical data on Sb–Te system at 909,30 K, 911,85 K and 917,95 K. The integral molar enthalpies of formation of liquid Sb–Te alloys were measured at three temperatures by drop calorimetry.

Partial molar enthalpies of formation of these alloys, referring to the pure liquid constituents, and enthalpie of formation at 298 K of the compound $\text{Sb}_{.405}\text{Te}_{.595}$ were deduced.

Les alliages à base de chalcogénure d'éléments du groupe VB présentent un intérêt industriel, principalement de part leurs propriétés thermoélectriques [1]. Une étude systématique des caractéristiques thermodynamiques de ces alliages est, de ce fait, indispensable. Les composés $\text{Bi}_{.4}\text{Te}_{.6}$ et $\text{Sb}_{.405}\text{Te}_{.595}$ ont déjà fait l'objet de mesure de C_p dans les états solide et liquide [2, 3].

Cet article est consacré aux mesures d'enthalpies de mélange à l'état liquide.

Appareillage et méthode

L'appareil utilisé est un microcalorimètre CALVET (Setaram, modèle de 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 [4], 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 [5] qui consiste à mesurer la variation d'enthalpie molaire entre la température de travail et 298 K*

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

La calibration du montage calorimétrique de chute est contrôlée après chaque série de manipulations par plusieurs chutes d'alumine α dont l'enthalpie de référence est donnée par le U. S. N. B. S. [6].

Les mesures enthalpiques sont effectuées par chute successive d'antimoine dans le tellure puis par chute successive de tellure dans l'antimoine.

Les résultats des mesures effectuées à des températures supérieures à 920 K ne sont pas exploitables du fait de l'influence croissante de la tension de vapeur des deux métaux, entraînant un détitrage notable.

Résultats

a) Enthalpies molaires intégrales

Les valeurs des enthalpies molaires intégrales de mélange à 909,30 K, 911,85 K et 917,95 K sont données dans le tableau 1.

Les courbes d'enthalpies molaires intégrales de mélange sont présentées sur la figure 1.

Les équations des courbes lissées peuvent se mettre sous la forme suivante :

$$\Delta h_{\text{form}}^T = x(1-x)(A_0 + A_1x + A_2x^2 + \dots + A_nx^n)$$

où x représente la fraction molaire en tellure et Δh_{form}^T l'enthalpie de formation exprimée en Joule mol⁻¹, à la température considérée.

Les différentes valeurs prises par les coefficients des polynômes aux températures considérées, sont les suivantes :

$T = 909,30 \text{ K}$	$A_0 = - 15358,35$	$\sigma = 47,78$
	$A_1 = - 97378,31$	
	$A_2 = 475814,50$	
	$A_3 = - 1545874,00$	
	$A_4 = 2000835,00$	
	$A_5 = - 855159,20$	

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

$T = 911,85 \text{ K}$	$A_0 = -$	20292,26	$\sigma = 76,09$
	$A_1 = -$	50951,60	
	$A_2 =$	292815,00	
	$A_3 = -$	1280004,00	
	$A_4 =$	1933006,00	
	$A_5 = -$	919864,10	
$T = 917,95 \text{ K}$	$A_0 = -$	20497,75	$\sigma = 85,06$
	$A_1 = -$	32226,19	
	$A_2 =$	272005,90	
	$A_3 = -$	1295570,00	
	$A_4 =$	1901159,00	
	$A_5 = -$	862501,20	

Tableau 1 Enthalpies molaires intégrales de mélange observées à 909,30 K, 911,85 K, 917,95 K du système Sb-Te en fonction de la fraction molaire en tellure

$T = 909,30 \text{ K}$		$T = 911,85 \text{ K}$		$T = 917,95 \text{ K}$		$T = 935,00 \text{ K}^*$	
$X(\text{Te})$	$H \text{ obs., J}$	$X(\text{Te})$	$H, \text{ obs., J}$	$X(\text{Te})$	$H \text{ obs., J}$	$X(\text{Te})$	$H \text{ obs., J}$
0,012	- 105	0,053	- 1137	0,037	- 831	0,117	- 1924
0,035	- 631	0,107	- 2257	0,096	- 1864	0,163	- 2719
0,057	- 1094	0,153	- 3189	0,149	- 2823	0,198	- 3305
0,087	- 1599	0,207	- 4348	0,194	- 3690	0,229	- 3765
0,111	- 2228	0,245	- 5214	0,259	- 4981	0,262	- 4351
0,140	- 2850	0,279	- 5970	0,327	- 6365	0,275	- 4686
0,168	- 3375	0,325	- 6888	0,370	- 7213	0,293	- 4769
0,208	- 4210	0,355	- 7523	0,411	- 8067	0,373	- 6401
0,258	- 5218	0,396	- 8395	0,465	- 9083	0,384	- 6736
0,279	- 5695	0,435	- 9222	0,496	- 9618	0,501	- 8619
0,313	- 6439	0,473	- 9875	0,516	- 9821	0,524	- 9121
0,358	- 7440	0,512	- 10336	0,537	- 10056	0,591	- 9581
0,399	- 8270	0,546	- 10494	0,552	- 10187	0,593	- 9497
0,443	- 9110	0,576	- 10423	0,564	- 10262	0,600	- 9497
0,485	- 9856	0,602	- 10156	0,584	- 10303	0,630	- 9330
0,515	- 10214	0,655	- 9579	0,619	- 10096	0,668	- 8870
0,543	- 10427	0,698	- 8905	0,642	- 9885	0,722	- 7782
0,547	- 10453	0,735	- 8013	0,660	- 9667	0,759	- 7363
0,692	- 9381	0,777	- 6903	0,672	- 9472	0,837	- 4853
0,729	- 8528	0,819	- 5637	0,731	- 8102	0,900	- 3179
0,755	- 7856	0,865	- 4220	0,763	- 7300	0,956	- 1506
0,778	- 7196	0,906	- 3280	0,803	- 6313		
0,840	- 5364	0,955	- 1641	0,844	- 5014		
0,887	- 3784			0,909	- 3085		
0,918	- 2722			0,956	- 1300		
0,941	- 1942						
0,970	- 993						

* Résultats de Maekawa [7].

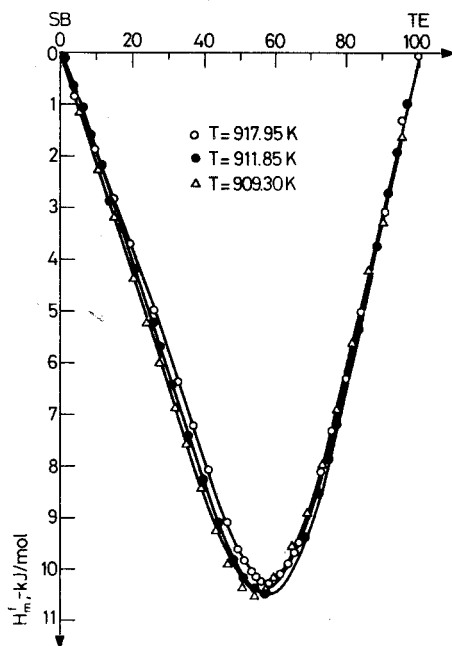


Fig. 1 Courbes représentatives de la fonction $\Delta h_m = f(x_{Te})$ à 909,30 K, 911,85 K et 917,95 K

Un traitement mathématique analogue effectué sur les mesures obtenues par Maekawa [7] donne :

$$\begin{array}{lll}
 T = 935,15 \text{ K} & A_0 = - & 6186,90 & \sigma = 112,07 \\
 & A_1 = - & 194905,40 & \\
 & A_2 = & 1094993,00 & \\
 & A_3 = - & 3124187,00 & \\
 & A_4 = & 3746398,00 & \\
 & A_5 = - & 1559221,00 &
 \end{array}$$

La détermination du degré des polynômes est guidée par la recherche de l'écart type σ le plus faible.

Celui-ci est donnée par :

$$\sigma^2 = \frac{\left[\sum_{i=1}^{i=n} (h_i \text{ mesuré} - h_i \text{ calculé})^2 \right]}{N - n}$$

N étant le nombre de mesures effectuées et $(N-n)$ le nombre de degrés de liberté. Dans notre cas, $n = 6$.

Le tableau 2 fournit les valeurs lissées, aux trois températures considérées, des enthalpies molaires intégrales de formation des alliages antimoine—tellure.

b) Enthalpies molaires partielles

Les valeurs des enthalpies molaires partielles sont déduites des enthalpies molaires intégrales à l'aide de l'équation :

$$\bar{\Delta h}_i = \Delta h_m + (1-x) \frac{\partial(\Delta h_m)}{\partial x_i}$$

L'observation des courbes de chaleurs molaires intégrales de mélange en fonction de la fraction molaire en tellure (cf figure 1) permet, dans un domaine de concentration convenablement choisi, d'assimiler la courbe à une droite

Tableau 2 Enthalpies molaires intégrales de mélange lissées à 909,30 K, 911,85 K, 917,95 K du système Sb—Te en fonction de la fraction molaire en tellure

$X(\text{Te})$	$T = 909,30 \text{ K}$	$T = 911,85 \text{ K}$	$T = 917,95 \text{ K}$	$T = 935,00 \text{ K}^*$
	H lissée, J	H lissée, J	H lissée, J	H lissée, J
0,00	0	0	0	0
0,05	- 913	- 1057	- 1025	- 644
0,10	- 1952	- 2120	- 1990	- 1574
0,15	- 3000	- 3157	- 2893	- 2493
0,20	- 4039	- 4194	- 3786	- 3339
0,25	- 5088	- 5264	- 4727	- 4159
0,30	- 6165	- 6376	- 5746	- 5020
0,35	- 7257	- 7498	- 6826	- 5957
0,40	- 8316	- 8563	- 7907	- 6950
0,45	- 9263	- 9473	- 8894	- 7919
0,50	- 10000	- 10124	- 9672	- 8748
0,55	- 10427	- 10423	- 10131	- 9304
0,60	- 10462	- 10306	- 10184	- 9473
0,65	- 10060	- 9759	- 9788	- 9186
0,70	- 9226	- 8822	- 8956	- 8446
0,75	- 8019	- 7589	- 7757	- 7327
0,80	- 6545	- 6188	- 6310	- 5968
0,85	- 4935	- 4747	- 4754	- 4533
0,90	- 3307	- 3332	- 3204	- 3139
0,95	- 1703	- 1862	- 1677	- 1745
1,00	0	0	0	0

* Résultats de Maekawa [7].

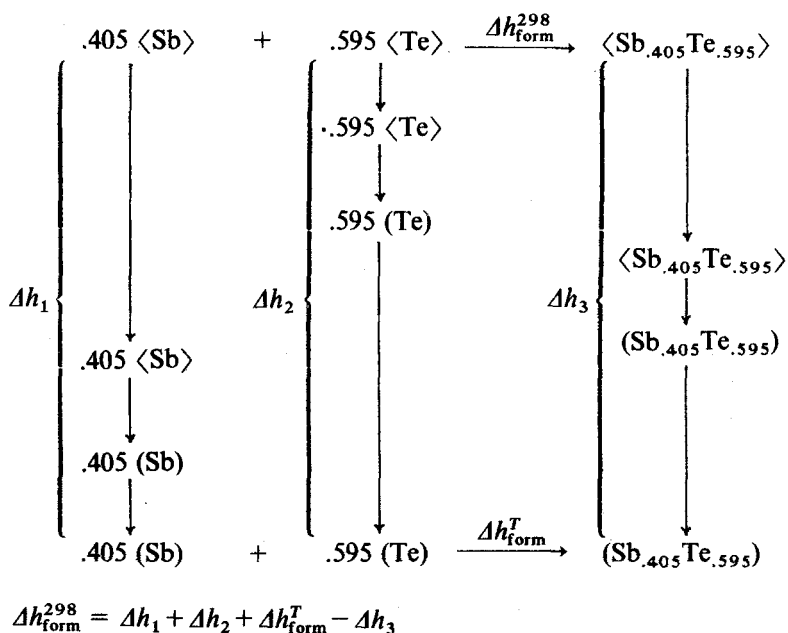
d'équation : $\Delta h_m = A_0 x_i$ ($i = \text{Sb}$ ou Te selon la portion de courbe étudiée) de laquelle nous pouvons déduire par dérivation l'enthalpie molaire partielle du constituant i : $\bar{h}_i = A_0$.

Les résultats obtenus, ainsi que les écart-types correspondants, ont été regroupés ci-dessous :

T, K	Domaine de concentration	$\bar{h}_i = A_0$	σ
909,30	$0 < x_{\text{Te}} < 0,4428$	-20516	60,85
911,85	$0 < x_{\text{Te}} < 0,4347$	-21210	18,50
917,95	$0 < x_{\text{Te}} < 0,4645$	-19484	35,73
909,30	$0 < x_{\text{Sb}} < 0,2713$	-32219	64,96
911,85	$0 < x_{\text{Sb}} < 0,2647$	-30996	98,26
917,95	$0 < x_{\text{Sb}} < 0,2695$	-31032	87,51

c) Chaleur de formation de $\text{Sb}_{.405}\text{Te}_{.595}$ à 298 K

Les résultats précédents et ceux décrits en [3] permettent d'atteindre la valeur de l'enthalpie de formation du composé défini $\text{Sb}_{.405}\text{Te}_{.595}$ à 298 K en considérant le cycle thermochimique suivant :



Ce qui donne pour chacune des températures étudiées :

T, K	$\Delta h_1, J$	$\Delta h_2, J$	$\Delta h_{\text{form}}^T, J \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta h_3, J$	$\Delta h_{\text{form}}^{298}, J \cdot \text{mol}^{-1}$	
909,30	14867	22272	-10461	37058	-10380	} ce
911,85	14900	22332	-10306	37161	-10234	
917,95	14977	22466	-10183	37401	-10141	
935,15	15196	22852	-9497	38147	-9596	} travail Maekawa [7]

Δh_1 et Δh_2 ont été calculées d'après les valeurs données par Barin [8], Δh_3 d'après les résultats d'un précédent travail [3].

La valeur moyenne obtenue est : $\Delta h_{\text{form}}^{298} = -10252 J \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conclusion et discussion

L'examen de la variation des chaleurs de formation du composé $\text{Sb}_{.405}\text{Te}_{.595}$ en fonction de la température révèle que lorsque celle-ci augmente, l'enthalpie de formation diminue légèrement.

N'ayant pas assez de mesures, il est délicat d'en extrapoler des valeurs relatives aux C_p d'excès ; cependant, l'examen des minima des courbes $\Delta h_m = f(x_{\text{Te}})$ montre que le C_p d'excès est positif dans le domaine de température étudié. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il existe, à l'état liquide, des associations qui semblent se détruire au fur et à mesure de la montée en température.

Il faut également remarquer que la composition en tellure du minimum de ces courbes se situe, pour chacune d'entre elle, à une valeur à peine inférieure à $x_{\text{Te}} = 0,6$; ce résultat n'est pas en contradiction avec le fait que la formule du composé défini soit $\text{Sb}_{.405}\text{Te}_{.595}$.

Les différentes valeurs de l'enthalpie de formation du composé défini publiées ou calculées sont présentées ci-dessous :

$\Delta h_{\text{form}}^{298}, J \cdot \text{mol}^{-1}$	Référence
-9596	Maekawa [7]
-10420	Kubaschewski [9]
-11296	Howlett [10]
-10252	Ce travail

Notre résultat diffère peu de la valeur calculée à partir des mesures obtenues par Maekawa [7], cependant nos valeurs sont en parfait accord avec celle calculée à partir de la relation proposée par Kubaschewski [9] : $\Delta h_{\text{form}} = 96485 z (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Te}})^2$

où « z » représente le nombre de liaisons de valence, X_{Sb} et X_{Te} l'électronégativité des éléments antimoine et tellure [11].

La différence observée avec la valeur fournie par Howlett [10] trouve son explication dans le fait que la chaleur latente de fusion du composé $Sb_{0.405}Te_{0.595}$ donnée par cet auteur ($19771 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) est de 841 J inférieure à celle que nous avons proposée dans un article précédent ($20612 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) [3].

Bibliographie

- 1 G. Brun, J. C. Tedenac et M. Maurin, *L'Actualité Chimique*, Octobre 1986.
- 2 G. Morgant, C. Souleau, B. Legendre et S. Bordas, *J. Thermal Anal.*, 32 (1987) 1201-1207.
- 3 B. Legendre, Y. Feutelais et J. R. Didry, *J. Thermal Anal.*, 34 (1988) 345.
- 4 G. Morgant, J. R. Didry, B. Legendre et C. Souleau, *J. Thermal Anal.*, 22 (1981) 119-122.
- 5 T. Kang et R. Castanet, *J. Less Common Metal.*, 51 (1977) 125.
- 6 U. S. Department of Commerce, Nat. Bur. Stand. (U. S.), Certif. Stand. Ref. Mater. Synthetic sapphire (Al_2O_3), Washington, D. C., Aug. 26, 1970.
- 7 T. Mackawa, T. Yokokawa et K. Niwa, *J. Chem. Thermodynamics*, 4 (1972) 153-157.
- 8 I. Barin, O. Knacke et O. Kubaschewski, *Thermochemical properties of inorganic substances Supplement*, 1977, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Verlag Stahleisen m. b. H. Düsseldorf.
- 9 O. Kubaschewski, *Proceeding of International Symposium on Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*, N. P. L. Teddington.
- 10 B. W. Howlett, S. Misra et M. B. Bever, *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 230 (1964) 1367-1372.
- 11 W. Gordy et W. J. Orville Thomas, *The Journal of Chemical Physics*, 24 (1956) 439-444.

Zusammenfassung — Thermodynamische Daten des Systemes Sb-Te bei 909,30, 911,85 und 917,95 K. Mittels Drop-Kalorimetrie wurden die integralen molaren Bildungsenthalpien von flüssigen Sb-Te Legierungen bei drei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die partiellen molaren Bildungsenthalpien dieser Legierungen, bezogen auf die reinen flüssigen Komponenten sowie die Bildungsenthalpie der Verbindung $Sb_{0.405}Te_{0.595}$ bei 298 K wurden abgeleitet.

Резюме — С помощью капельного калориметра были измерены молярные энтальпии образования жидких Sb-Te сплавов при температурах 909,30; 911,85 и 917,95 К. Были установлены парциальные молярные энтальпии образования этих сплавов по отношению к исходным жидким компонентам, а также энтальпия образования соединения $Sb_{0.405}Te_{0.595}$ при температуре 298 К.