

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Physics and Chemistry of Liquids

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713646857>

Etude thermodynamique des alliages liquides argent-etaïn

R. Farhi^a; G. Petot-ervas^a; C. Petot^a; J. P. Auffredic^b

^a C.N.R.S. Laboratoire d'études des propriétés mécaniques et thermodynamiques des matériaux, Université, Saint-Denis ^b Laboratoire de cristallographie, U.E.R. structure de la matière, Université de RENNES, Rennes-Cedex

To cite this Article Farhi, R. , Petot-ervas, G. , Petot, C. and Auffredic, J. P.(1974) 'Etude thermodynamique des alliages liquides argent-etaïn', *Physics and Chemistry of Liquids*, 4: 2, 171 – 182

To link to this Article: DOI: 10.1080/00319107408084283

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00319107408084283>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Etude Thermodynamique des Alliages Liquides Argent-Etain

R. FARHI, G. PETOT-ERVAS, C. PETOT

C.N.R.S. Laboratoire d'études des propriétés mécaniques et thermodynamiques des matériaux, Université PARIS-NORD, Place du 8 Mai 1945, 93206 Saint-Denis.

et

J. P. AUFFREDIC

Laboratoire de cristallographie, U.E.R. structure de la matière, Université de RENNES, Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes-Cedex.

(Received May 21, 1973; in final form July 25, 1973)

Les propriétés thermodynamiques des alliages liquides argent-étain ont été déterminées par calorimétrie à 825 K et par mesures de f.e.m. des piles de concentration du type: (Sn)/Sn⁺⁺/(Sn, Ag). L'étude par voie électrochimique n'a pu être effectuée que pour des alliages de fraction molaire en argent inférieure à 0,65, par suite de l'existence d'une réaction de déplacement.

Les variations de l'enthalpie partielle de l'étain en fonction de la composition, déterminées par les deux méthodes expérimentales, sont en bon accord et nos résultats, comparés à ceux de la littérature, laissent présumer que l'enthalpie partielle de l'étain est une fonction décroissante de la température. De plus, cette variation semble importante au voisinage de la composition correspondant à la phase solide ϵ .

The thermodynamic properties of the liquid silver-tin alloys have been determined by calorimetric measurements at 825 K and by e.m.f. measurements using galvanic cells of the form: (Sn)/Sn⁺⁺/(Sn, Ag). The electrochemical method has been used only for alloys containing between 0 and 65 moles % of silver, to avoid the possibility of a displacement reaction.

The variations of the tin partial enthalpy with the composition obtained by the two methods are in good agreement. The results of the present measurements are compared with the published values obtained at higher temperatures; we presume that the tin partial enthalpy decrease as the temperature increase and this variation seems important near the composition of the ϵ solid phase.

Dans le cadre d'une étude des alliages à base d'étain, nous avons montré que l'évolution des grandeurs thermodynamiques des alliages liquides (Au, Sn)¹, avec la température et la concentration, dépendait de la nature des liaisons dans l'étain, et qu'elle permettait de mettre en évidence la subsistance, dans l'état liquide, d'une structure ordonnée, caractéristique d'un composé défini.

L'existence de phases intermédiaires dans le système Ag-Sn et la divergence des résultats concernant ce système, nous ont incités à déterminer les propriétés thermodynamiques des alliages liquides (Ag, Sn). Nous avons utilisé la méthode des piles de concentration en adoptant un dispositif expérimental permettant de travailler à haute température. Néanmoins, les résultats que nous présentons ne couvrent qu'un intervalle de température relativement restreint, car au-delà de 923 K, les valeurs de f.e.m. ont été affectées par une réaction parasite inhérente au principe de la mesure. D'autre part, nous avons mesuré par calorimétrie l'enthalpie de dissolution de l'argent dans l'étain à 825 K et déduit les variations d'enthalpie partielle de l'étain dans les alliages liquides de compositions comprises entre $x_{Ag} = 0$ et $x_{Ag} = 0,620$.

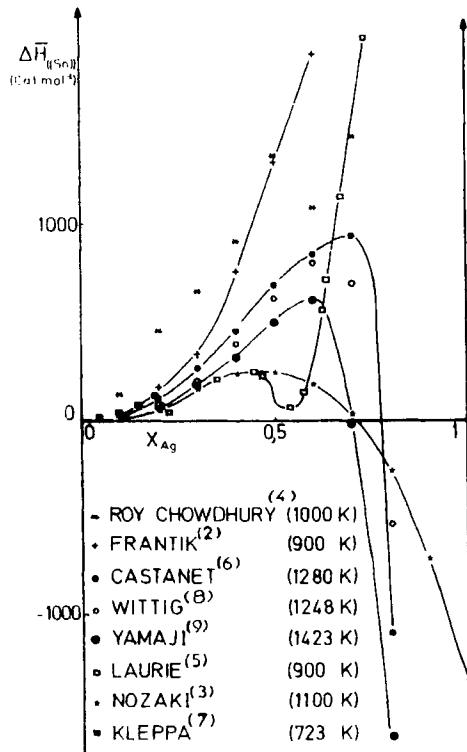


FIGURE 1 Courbes des variations d'enthalpie partielle de l'étain.

Divers auteurs se sont déjà intéressés au système Ag-Sn et de nombreux résultats de mesures effectuées dans des domaines de température différents ont été publiés. Nous proposons dans ce qui suit une revue non exhaustive de ces résultats, et ceux que nous citerons couvrent un intervalle de concentration suffisamment étendu.

La Figure 1 représente les courbes de variation d'enthalpie partielle de l'étain, déduites de mesures de f.e.m. de piles,^{2,3,4,5} de mesures calorimétriques^{6,7,8} et de mesures spectrométriques.⁹ Exception faite des valeurs obtenues par calorimétrie, les résultats divergent notablement et l'influence de la température ne semble pas déterminante sur l'évolution des enthalpies partielles. D'autre part, sur la Figure 2, nous avons comparé, à 900 K, les résultats de mesure de f.e.m.^{2,3,4,5} Dans trois cas,^{3,4,5} les valeurs de f.e.m. n'étaient pas données à 900 K et nous les avons calculées à cette température, à partir des coefficients de température $\frac{dE}{dT}$ ou des variations d'enthalpie partielle de l'étain déterminés par les auteurs. Exception faite des résultats très voisins, dans l'intervalle de concentration $0,4 < x_{Sn} < 1$, de Roy Chowdury *et coll.*⁴ et de Frantik *et coll.*,² l'accord entre les différentes sources de données n'est pas satisfaisant.

Nous présenterons successivement le mode opératoire et les résultats obtenus relatifs à chacune des méthodes expérimentales que nous avons mises en oeuvre. Les produits utilisés sont de l'étain 99,95% et de l'argent 99,9% en poids. Des essais ont été effectués avec des produits plus purs (99,999% en poids), mais aucune variation des grandeurs thermodynamiques mesurées n'a été décelée.

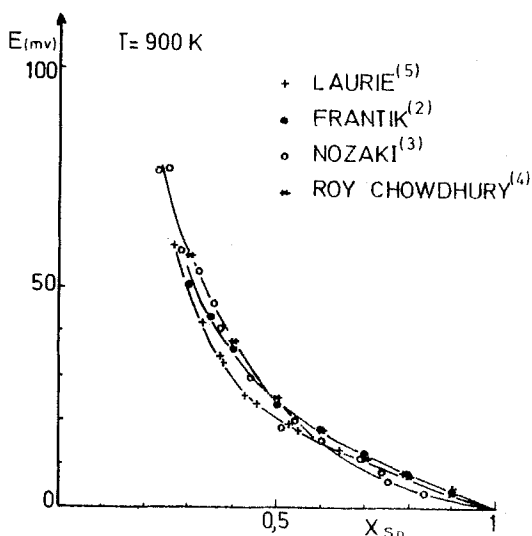


FIGURE 2 F.e.m. mesurées en fonction de la composition.

I - MÉTHODE DES F.E.M.

I-1 - Processus expérimental

Nous avons déterminé l'activité de l'étain dans les alliages liquides (Ag, Sn), par la méthode potentielle, en utilisant les piles de concentration du type suivant:



Comme nous l'avons déjà indiqué dans une note précédente,¹ il est nécessaire d'utiliser des cellules électrochimiques étanches, le chlorure d'étain n'étant pas stable en présence d'oxygène. Nous avons effectué les premiers essais à l'aide de cellules en quartz scellées (cellule 1),¹ mais au-delà de 973 K, les cellules éclairaient par suite de surpressions excessives. En conséquence, nous avons adopté le dispositif expérimental (cellule 2)¹ et le mode opératoire déjà décrits.¹

Les f.e.m. de piles sont mesurées à l'aide d'un millivoltmètre Tacusse, type Aries 10.000, d'impédance $10^{13} \Omega$. Trois électrodes de référence placées dans chaque cellule permettent de contrôler que le fonctionnement de la pile est correct. La tension entre ces électrodes, nulle théoriquement, est généralement inférieure à 0,2 mV. Dans certains cas défavorables, correspondant notamment aux essais à températures élevées, cette tension peut atteindre la valeur 0,5 mV.

Les températures sont mesurées à l'aide d'un potentiomètre Mecj, type ESPM, branché aux bornes d'un thermocouple chromel-alumel.

La température est maintenue, pendant quelques heures, supérieure aux points de fusion de tous les alliages, afin d'en assurer l'homogénéisation. La stabilité des f.e.m. dans le temps, à température constante, permet de vérifier que les alliages sont effectivement homogénéisés.

Les mesures sont alors effectuées au cours de paliers de température séparés de 30° environ et atteints dans les sens décroissant puis croissant, ce qui permet de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus avec la température.

I-2 - Résultats expérimentaux

L'activité de l'étain dans les alliages, référée à l'étain pur liquide, est déduite de la tension mesurée aux bornes de la cellule par la relation:

$$\bar{G}_{((\text{Sn}))} - G^\circ_{(\text{Sn})} = RT \ln a_{((\text{Sn}))} = -2 EF$$

(F = constante de Faraday)

Pour un alliage de concentration donnée, nous avons déduit des f.e.m. mesurées en fonction de la température, les variations d'enthalpie partielle de l'étain en utilisant la relation:

$$\Delta \bar{H}_{((\text{Sn}))} = \frac{\partial \Delta \bar{G}_{((\text{Sn}))} / T}{\partial 1/T}$$

Les résultats obtenus sont parfaitement reproductibles tant que la température ne dépasse pas une valeur critique T_c , d'autant plus élevée que l'alliage est plus riche en étain. Au-delà de T_c , les f.e.m. diminuent au cours du temps et nous avons vérifié que cette évolution était due à la réaction de déplacement:



Nous avons déterminé la température T_c , en vérifiant que les tensions n'évoluaient pas en fonction du temps lorsque les alliages étaient maintenus à cette température pendant 15 heures. Nous avons également étudié le comportement des alliages après réaction de déplacement, en mesurant les nouvelles tensions pour des températures inférieures à T_c ; nous avons constaté qu'elles variaient linéairement en fonction de la température et qu'elles correspondaient à des alliages enrichis en étain. De plus, nous avons observé sur le diagramme $E = f(T)$ (Figure 3) que le liquidus du diagramme de phases était déplacé dans le sens des températures croissantes, ce qui traduit un enrichissement en argent des électrodes de référence. Conjointement à ces observations, les résultats d'analyse chimique des alliages et des électrodes de référence confirment l'existence d'une réaction de déplacement (Tableau I).

TABLEAU I

Résultats d'analyse pour certains alliages affectés par une réaction de déplacement

Teneurs en poids % en argent de 3 alliages		Teneurs en poids % en argent des électrodes de référence	
Avant réaction de déplacement	Après maintien à 900 K durant 15 heures	Avant réaction de déplacement	Après maintien à 900 K durant 15 heures
47,26	46,87	< 20 p p m	réf. 1 3,4
52,73	51,51		réf. 2 2,1
57,69	55,65		réf. 3 3,1

La réaction de déplacement décrite ci-dessus a considérablement réduit l'intervalle de température de travail et aucune mesure n'a pu être effectuée pour des alliages de fraction molaire en étain inférieure à 0,35. Cette réaction parasite permet d'ailleurs d'expliquer la divergence observée entre certains résultats représentés sur les Figures 1 et 2.

Pour les différents alliages étudiés, nous avons suivi les variations de la f.e.m. mesurée en fonction de la température. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 3 et sont représentés par des droites de la forme $E = A + BT$.

Les coefficients A et B ont été déterminés selon la méthode des moindres carrés; les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau II; R représente le coef-

TABLE II

ΔG	0.0925	0.1032	0.1492	0.1544	0.2033	0.2094	0.2384	0.2518	0.2993	0.3456	0.3816
ΔH	0.984	1.270	1.337	1.405	2.116	2.606	3.459	3.254	4.961	7.266	7.713
$B \cdot 10^3 \text{ mV} \times \text{K}^{-1}$	0.47	0.59	0.74	0.81	1.08	1.18	1.43	1.43	1.89	2.32	2.39
R	0.9924	0.9970	0.9925	0.9970	0.9979	0.9970	0.9975	0.9925	0.9931	0.9979	0.9980
IC mV	0.29	0.12	0.27	0.10	0.44	0.12	0.14	0.17	0.36	0.52	0.32
ICA mV	0.39	0.26	0.37	0.22	1.24	0.25	0.37	0.23	0.53	1.46	0.65
$\alpha(\text{Sn})$	0.922	0.904	0.875	0.862	0.826	0.819	0.791	0.787	0.740	0.716	0.714
$\Delta H(\text{Sn})_{\text{cal.}} \times \text{mol}^{-1}$	45.18	59.12	62.17	65.10	98.57	120.12	160.17	150.11	229.25	336.68	356.30
ΔG	0.4006	0.4491	0.4495	0.4500	0.4953	0.4999	0.5511	0.5533	0.6000	0.6020	0.6500
ΔH	9.181	13.579	12.368	14.825	19.467	16.904	26.563	28.125	34.091	28.180	-58.879
$B \cdot 10^3 \text{ mV} \times \text{K}^{-1}$	2.80	3.62	3.55	3.81	4.79	4.43	6.05	6.31	7.4	6.91	11.15
R	0.9984	0.9989	0.9987	0.9988	0.9995	0.9990	0.9993	0.9996	0.9996	0.9999	0.9999
IC mV	0.51	0.01	0.63	0.34	0.01	0.82	0.38	0.05	0.68	0.01	0.04
ICA mV	1.68	0.59	2.48	0.96	0.48	3.70	1.78	3.05	4.15	1.79	23.17
$\alpha(\text{Sn})$	0.676	0.635	0.622	0.627	0.571	0.576	0.519	0.513	0.462	0.447	
$\Delta H(\text{Sn})_{\text{cal.}} \times \text{mol}^{-1}$	424.78	627.28	571.115	685.44	899.22	781.171	1227.83	1299.141	1574.192	1301.83	2719.1070

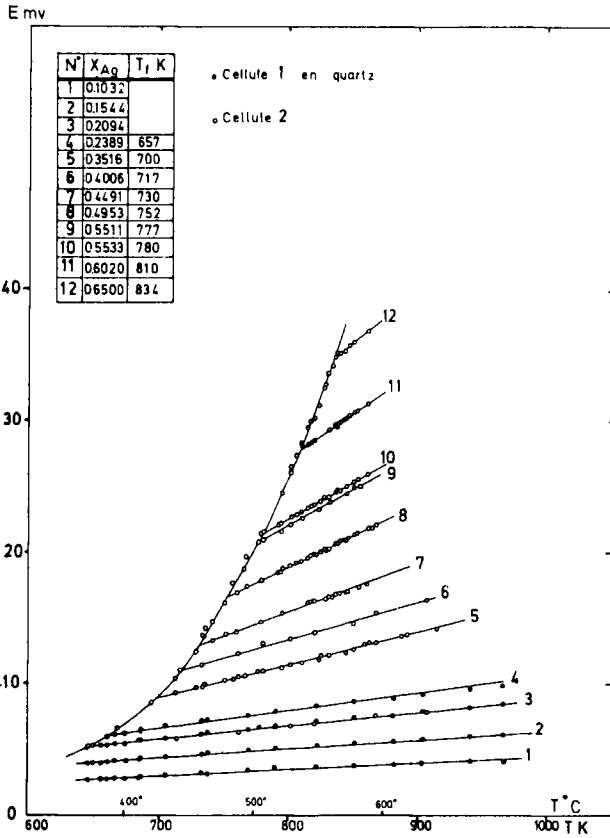


FIGURE 3 Variations des f.e.m. mesurées en fonction de la température.

ficient de corrélation linéaire entre E et T, IC^\dagger l'intervalle de confiance avec lequel l'équation permet de calculer E, au seuil probabilité de 0,05; IC_A est l'intervalle de confiance sur A pour le même seuil de probabilité. Nous avons reporté également (Tableau II) les valeurs de l'activité de l'étain à 823 K, et les valeurs des enthalpies partielles de l'étain, référées à l'étain pur liquide et déterminées dans l'intervalle de température s'étendant du point de fusion des alliages à 865 K. L'erreur mentionnée sur $\Delta\bar{H}_{((S_n))}$ est l'erreur liée à l'ajustement du paramètre A par la relation $\Delta(\Delta\bar{H}_{((C_n))}) = 2 F IC_A$.

† $IC = \sigma t$ (σ déviation standard, t coefficient de Student).

II - MÉTHODE CALORIMÉTRIQUE

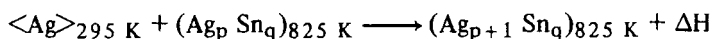
II-1 - Processus expérimental

La mesure calorimétrique de l'enthalpie partielle de l'argent a été réalisée avec un microcalorimètre E. Calvet, modèle haute température. Le montage expérimental est identique à celui qui a été mis en oeuvre par Castanet.¹⁰

L'étain possédant une pression de vapeur très faible (4.10^{-14} atm. environ à 825 K), nous avons utilisé la méthode de chute. Le bain solvant, constitué de 0,065 mole environ d'étain liquide, se trouve en équilibre thermique dans la cellule calorimétrique et le mélange est produit par la chute de quantités connues d'argent maintenu à une température voisine de l'ambiante. Les quantités d'argent ajouté au bain liquide sont telles que la concentration x_{Ag} évolue par pas de 5 à 8.10^{-3} . Afin d'éviter toute oxydation, le mélange est effectué sous une légère surpression d'argon purifié, par passage sur du cuivre pur porté à 673 K. Dans le cas particulier du système étudié, l'homogénéisation des alliages est assurée par agitation mécanique.

L'étalonnage du calorimètre est réalisé par des additions successives de masses connues d'étain dans l'étain liquide.

Lors de l'addition d'argent au bain liquide, les effets thermiques mesurés et rapportés à une mole de soluté correspondent à la réaction:



La variation d'enthalpie ΔH est la somme de deux grandeurs ΔH_1 et ΔH_2 qui désignent respectivement la variation d'enthalpie de l'argent solide entre 295 K et 825 K et l'enthalpie partielle de l'argent, référée à l'état solide pur, dans l'alliage de concentration $(x_1 Ag + x_2 Ag) / 2$, avec $x_1 Ag = p / (p + q)$ et $x_2 Ag = (p + 1) / (p + 1 + q)$, les coefficients p et q ($q \gg 1$) représentent respectivement les nombres de moles d'argent et d'étain.

Les variations d'enthalpie de l'argent sont déduites de la compilation d'Hultgren *et coll.*¹¹

II-2 - Résultats expérimentaux

Nous avons présenté dans le tableau III les valeurs interpolées des variations de l'enthalpie partielle de l'argent $\Delta \bar{H}_{((Ag))} = \bar{H}_{((Ag))} - H^\circ_{\langle Ag \rangle}$ et les valeurs des variations de l'enthalpie partielle de l'étain, $\Delta \bar{H}_{((Sn))} = \bar{H}_{((Sn))} - H^\circ_{(Sn)}$ déduites des précédentes par intégration graphique de la relation de Gibbs-Duhem. Les valeurs de $\Delta \bar{S}_{((Sn))}$ sont déduites de nos mesures de f.e.m. et de calorimétrie.

Nous avons exprimé analytiquement les variations de $\Delta \bar{H}_{((Ag))}$ en fonction des valeurs de x_{Ag} comprises entre $x_{Ag} = 0$ et $x_{Ag} = 0,20$. La méthode des

TABLEAU III

X_{Ag}	$\Delta\bar{H}((Ag))$ cal. \times mol. ⁻¹ ($\bar{H}((Ag)) - H^0 < Ag >$)	$\Delta\bar{H}((Sn))$ cal. \times mol. ⁻¹ ($\bar{H}((Sn)) - H^0 (Sn)$)	$\Delta\bar{S}((Sn))$ cal. \times mol. ⁻¹ \times K ⁻¹ ($\bar{S}((Sn)) - S^0 (Sn)$)
0,05	3606	6,3	0,08
0,10	3340	28	0,20
0,15	3074	65	0,35
0,20	2808	122	0,52
0,25	2500	212	0,73
0,30	2180	334	0,98
0,35	1870	484	1,26
0,37	1780	535	1,36
0,38	1755	550	1,40
0,39	1750	554	1,44
0,40	1730	566	1,48
0,41	1645	624	1,57
0,42	1575	674	1,65
0,45	1390	815	1,93
0,50	1165	1017	2,34
0,55	975	1226	2,78
0,60	820	1436	3,27

moindres carrés permet de déterminer l'équation de régression: $\Delta\bar{H}_{((Ag))} = (3872 - 5321 x_{Ag}) \text{ cal. mol.}^{-1}$, avec un coefficient linéaire entre $\Delta\bar{H}_{((Ag))}$ et x_{Ag} égal à 0,9987. L'intervalle de confiance avec lequel cette équation permet de calculer $\Delta\bar{H}_{((Ag))}$ est égal à $\pm 36 \text{ cal.}$, au seuil de probabilité de 0,05.

Nous avons observé que les fonctions $\Delta\bar{H}_{((Ag))} = f(x_{Ag})$ et $\Delta\bar{H}_{((Sn))} = f(x_{Ag})$ présentent, pour les valeurs de x_{Ag} comprises entre 0,35 et 0,42, une anomalie déjà signalée par divers auteurs,^{5,6,10} mais pour des concentrations légèrement différentes; celle-ci apparaît d'ailleurs sur la Figure 4.

DISCUSSION

Nous avons comparé sur la Figure 4 nos résultats de mesure de variations d'enthalpie partielle de l'étain déterminées par calorimétrie à 825 K et par la méthode des f.e.m., à ceux de *Cr²⁺ et coll.* à 1280 K⁶ et de Yamaji et Coll. à 1423 K.⁹ Nos deux sources de données nous permettent de penser que pour des concentrations $x_{Ag} > 0,45$, l'enthalpie partielle de l'étain est une fonction décroissante de la température. De plus, et parce que les valeurs d'enthalpie d'origine calorimétrique sont plus sûres que celles déduites des mesures de f.e.m., nous pouvons même penser que cette variation d'enthalpie partielle de l'étain en fonction de la température se manifeste déjà pour des concentrations $x_{Ag} > 0,3$.

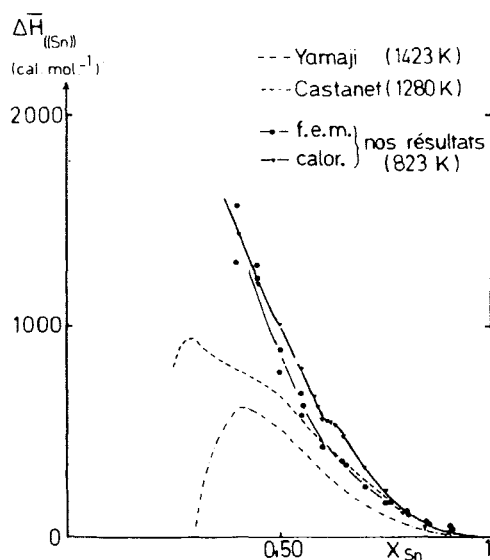


FIGURE 4 Variations de l'enthalpie partielle de l'étain en fonction de la composition et de la température.

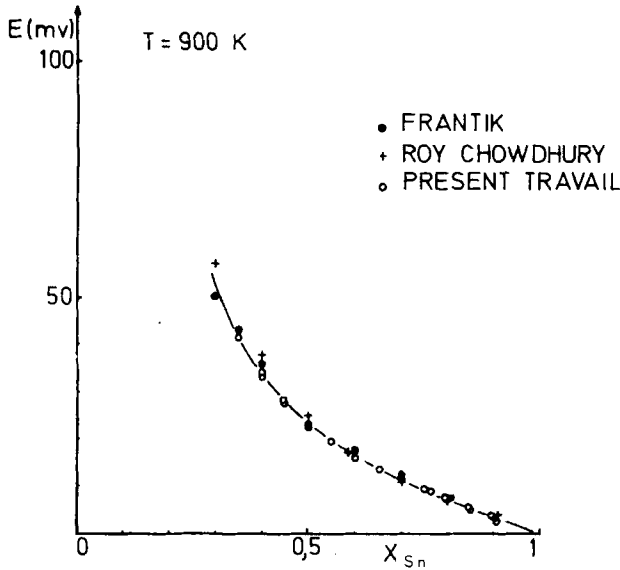


FIGURE 5 F.e.m. mesurées en fonction de la composition.

On peut observer que cette variation devient très importante lorsque les alliages s'enrichissent en argent. Nos essais ayant été effectués à des températures trop basses pour que les alliages liquides (Ag, Sn) soient étudiés dans une gamme de concentration plus étendue, nous ne pouvons pas préciser actuellement si cette variation présente un maximum pour les alliages de composition voisine de celle de la phase solide ϵ .

Sur la Figure 5, nous avons comparé à 900 K nos valeurs de f.e.m. à celles de Frantik *et coll.*² et de Roy Chowdhury et Coll.⁴ L'accord entre les trois sources de données est satisfaisant et l'écart entre nos résultats et ceux de Frantik est au maximum de 6%.

Bien que Kubaschewski *et coll.*¹² aient déterminé l'activité de l'étain par partage de l'étain entre le fer et l'argent à 1180 K, nous n'avons pu comparer leurs résultats aux nôtres obtenus à température inférieure et dans un domaine de concentration différent.

Enfin, nous avons pu déduire, du tracé des courbes $E = f(T)$, certains points du liquidus du système Ag-Sn. Ces points et le diagramme de phases retenu par Hansen¹³ sont représentés sur la Figure 6.

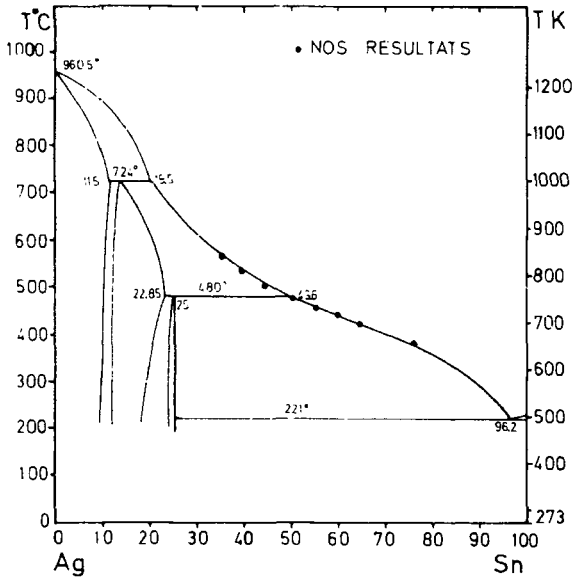


FIGURE 6 Diagramme de phases du système Ag-Sn d'après Hansen.¹³

Symboles Utilisés

(A, B) alliage liquide AB;

((A)) constituant A d'un alliage liquide;

$\bar{X}_{((A))}$ grandeur partielle molaire relative au constituant A d'un alliage liquide;

$X^{\circ}_{(A)}$ fonction relative au constituant A pur liquide;

$X^{\circ}_{<A>}$ fonction relative au constituant A pur solide.

Bibliographie

1. C. Petot, G. Petot-Ervas, M. Rigaud, *Phys. Chem. Liquids*, 1972, 3, 13.
2. R. O. Frantik, H. J. Mc Donald, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1945, 88, 253.
3. T. Nozaki, M. Shimoji, K. Niwa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1966, 70, 207.
4. P. J. Roy Chowdhury, A. Ghosh, *Met. Trans.* 1971, 2, 2171.
5. G. H. Laurie, J. N. Pratt, *Trans. Faraday Soc.*, 1964, 60, 1391. G. H. Laurie, A. W. H. Morris, J. N. Pratt, *Trans. A.I.M.E.*, 1966, 236, 1390.
6. R. Castanet, Y. Claire, M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 1969, 66, 1276.
7. O. J. Kleppa, *Acta Met.*, 1955, 3, 255.
8. F. E. Wittig, E. Gehring, *Naturwissenschaften*, 1960, 47, 57.
9. T. Yamaji, E. Kato, *Met. Trans.*, 1972, 3, 1002.
10. R. Castanet, *Thèse*, Marseille, 1969, n° d'ordre A.O. 3504.
11. R. Hultgren, R. L. Orr, P. Anderson et K. K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, New York, J. Wiley, 1963.
12. P. Kubaschewski, C. B. Alcock, *J. Chem. Thermodynamics*, 1972, 4, 259.
13. M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New York, 1958.