

ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES LIQUIDES SELENIUM–TELLEURE. PARTIE I. DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES PAR LA METHODE DES F.E.M. DE PILES

N. MOULOUDJ, G. PETOT-ERVAS et C. PETOT

*Laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux,
C.N.R.S. LP 9001, avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse (France)*

B. LEGENDRE

*Laboratoire de Chimie Minérale II, Faculté de Pharmacie, avenue J.B. Clément,
92290 Chatenay-Malabry (France)*

(Reçu le 18 janvier 1988)

ABSTRACT

Electromotive force measurements on galvanic cells were performed in order to obtain the tellurium activity in liquid selenium–tellurium alloys, in the range approximately 723–880 K. These measurements required the use of molten salt electrolyte cells containing the cation Te^{4+} and solid electrolyte cells involving stabilized zirconia.

The partial molar enthalpy of tellurium referred to pure liquid has been deduced from the e.m.f. values. By integration of the Gibbs–Duhem relationship, we obtained values of the partial molar Gibbs energy and enthalpy changes of selenium, and finally the integral thermodynamic properties ΔG_M at 733 and 773 K and ΔH_M .

RESUME

Nous avons déterminé, par la méthode des f.e.m. de piles, l'activité du tellure dans les alliages liquides sélénium–tellure, entre 723 et 880 K environ.

Les mesures ont nécessité la mise en oeuvre de piles à électrolyte liquide faisant intervenir les cations Te^{4+} et des piles à électrolyte solide constitué de zircone stabilisée.

L'enthalpie partielle molaire de dissolution du tellure a été déduite des valeurs de f.e.m. Par intégration de la relation de Gibbs–Duhem, nous avons obtenu les valeurs correspondantes du sélénium ($\Delta \bar{G}_{\text{Se}}$ et $\Delta \bar{H}_{\text{Se}}$) et finalement les grandeurs intégrales ΔG_{Se} à 733 et 773 K et ΔH_M .

INTRODUCTION

Les alliages liquides (Se,Te) ont fait l'objet d'un nombre restreint d'études des propriétés thermodynamiques de mélange. L'enthalpie molaire de forma-

tion des alliages a été étudiée par calorimétrie à 460°C [1,2]. L'effet thermique de mélange est négatif et présente un minimum égal à $-2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, au voisinage de $x_{\text{Te}} = 0,6$. L'activité du sélénium, déduite de mesures de pression de vapeur [3] en équilibre avec quatre alliages de composition différente, présente, à 500°C, des écarts positifs à l'idéalité du côté riche en tellure et faiblement négatifs du côté riche en sélénium.

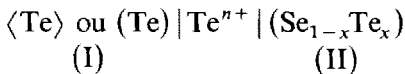
D'autre part, des mesures de diffraction de neutrons et de rayons X [4,5] ont permis de montrer que le nombre de coordination des alliages liquides à 475°C restait constant et voisin de 2 dans le domaine de concentration $0 < x_{\text{Te}} < 0,6$ et qu'il augmentait de 2 à 3 dans le domaine de concentration $0,6 < x_{\text{Te}} < 1$. De plus, le chaleur molaire C_p [6], les coefficients de compressibilité isotherme [7] et de dilatation isobare [8], mais aussi les propriétés magnétiques [9,10], électriques [11,12] et de densité [13-15] des alliages liquides sont sensibles à cette évolution structurale.

L'objectif du travail que nous présentons consiste à rechercher d'éventuelles corrélations entre l'évolution structurale suspectée dans les alliages liquides (Se,Te), en fonction de la concentration et de la température, et les propriétés thermodynamiques de mélange.

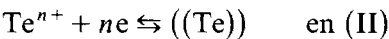
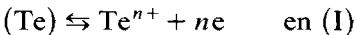
I. PILES À ÉLECTROLYTE LIQUIDE

I.1. Principe

Nous avons mesuré la force électromotrice E aux bornes de la pile électrochimique



où $\langle \text{Te} \rangle$ et (Te) représentent respectivement le tellure pur solide et liquide. Les électrodes (I) et (II) sont respectivement le siège des équilibres



où $((\text{Te}))$ représente le tellure dans un alliage liquide. L'activité thermodynamique du tellure a_{Te} est déduite de la force électromotrice mesurée E , par la relation

$$\Delta \bar{G}_{((\text{Te}))} = \bar{G}_{((\text{Te}))} - G_{(\text{Te})}^{\ominus} = RT \ln a_{((\text{Te}))} = -nFE$$

où F est la constante de Faraday (96,531 J/équivalent mV), n est le degré d'oxydation du tellure dans l'électrolyte.

L'entropie partielle du tellure, $\Delta \bar{S}_{((\text{Te}))}$, référée au tellure pur liquide, s'exprime en fonction de E par la relation

$$\Delta \bar{S}_{((\text{Te}))} = \bar{S}_{((\text{Te}))} - S_{(\text{Te})}^{\ominus} = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_x$$

Enfin, compte tenu de la relation de Gibbs–Helmholtz, l'enthalpie partielle de dissolution du tellure, $\Delta \bar{H}_{((\text{Te}))}$, est reliée à la force électromotrice E par la relation

$$\Delta \bar{H}_{((\text{Te}))} = \bar{H}_{((\text{Te}))} - H_{(\text{Te})}^{\ominus} = nF T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E}{T} \right)_x$$

Remarque

Bien que le tellure soit introduit sous forme de TeCl_4 dans l'électrolyte, il est nécessaire de déterminer son degré d'oxydation dans les conditions de fonctionnement de la pile. On peut en principe y parvenir en mesurant la différence des pentes $(\partial E / \partial T)_x$ à la température de fusion T_f du tellure. On montre en effet que pour $T = T_f$, la différence des pentes s'exprime en fonction de la température de fusion, de la chaleur latente de fusion, et du degré d'oxydation du tellure, par la relation

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\langle \text{Te} \rangle} - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{(\text{Te})} = \frac{1}{nF} \cdot \frac{L_f}{T_f}$$

1.2. Mode opératoire

Par suite des valeurs élevées de la tension de vapeur du sélénium dans les alliages et du chlorure de tellure dans l'électrolyte, mais aussi pour protéger l'ensemble du système contre les risques d'oxydation, nous avons utilisé une enceinte étanche et de volume suffisamment réduit pour éviter des écarts de température trop importants d'un point à un autre de la cellule.

L'électrolyte support, qui fond à 206°C , est composé d'un mélange eutectique ternaire de chlorures de zinc, de potassium et de sodium, dont les pourcentages en poids sont respectivement 70%, 18% et 12%. La rigueur avec laquelle on doit préparer l'électrolyte conditionne le bon fonctionnement de la pile électrochimique.

Les chlorures sont pesés et mélangés à froid, puis mis à l'étuve sous vide à 120°C , pendant au moins 48 heures. Ils sont alors introduits le plus rapidement possible dans un tube en pyrex et soumis à un vide primaire pendant 24 heures à 150°C . Le mélange est ensuite fondu rapidement sous argon U purifié sur des copeaux de cuivre à 400°C . On maintient l'ensemble à 450°C pendant 1 heure; les impuretés pouvant subsister se rassemblent en surface et sont éliminées mécaniquement. On introduit enfin 1% en poids de tétrachlorure de tellure conservé et pesé sous boîte à gants. L'électrolyte est alors transvasé à l'aide d'une pipette dans la cellule en pyrex contenant le tellure et le sélénium introduits sous forme de morceaux, en proportions déterminées par pesée préalable. Les métaux et chlorures utilisés sont des produits très purs: Se, Cerac, 99,999% en poids; Te, Serlabo, 99,999%; TeCl_4 , Cerac, 99,9%; ZnCl_2 , Prolabo, 99,0% min, pour analyse; KCl et

NaCl, Prolabo, 99,5% min. La cellule est finalement scellée et placée dans un four régulé à $\pm 1^\circ\text{C}$ près, à 500°C pendant au moins 12 heures, pour faciliter l'homogénéisation des alliages.

Les conditions d'obtention de l'équilibre thermodynamique sont contrôlées par la mesure de la force électromotrice qui doit être stable au cours du temps et reproductible avec la température. Le temps de mise en équilibre thermodynamique correspondant à un changement de température varie de 4 à 10 heures. La mesure de faibles valeurs de f.e.m. ($< 0,2\text{ mV}$) entre les électrodes de référence constitue également un critère de bon fonctionnement de la pile. Cette valeur, qui devrait en principe être nulle, représente l'erreur expérimentale. La réversibilité des piles étudiées a été vérifiée en s'assurant que la valeur de la f.e.m., modifiée par le passage de courant de faible intensité $+i$ et $-i$, reprenait sa valeur initiale après suppression de la perturbation.

Les mesures de f.e.m. sont effectuées à l'aide d'un millivoltmètre (Tacussel, Aries 20000), d'impédance d'entrée $10^{13}\ \Omega$, possédant une sortie pour l'enregistrement. Cette impédance est suffisamment grande pour que la pile ne débite pas pendant les mesures. La stabilité des forces électromotrices est contrôlée pendant 60 minutes en moyenne. Les mesures sont effectuées au cours de paliers de température obtenus dans les sens croissant et décroissant de température, par pas de 20°C . La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel, dont la source chaude est placée au niveau de l'interface électrolyte-alliage.

Nous avons utilisé deux types de cellules:

(a) Cellules en pyrex avec jonctions en tungstène

La cellule électrochimique en pyrex est représentée sur la Fig. 1. Elle comporte sept creusets en pyrex, dont quatre contiennent un mélange de sélénium et de tellure en proportions connues; les trois autres, contenant le tellure pur, sont les électrodes de référence. Les jonctions électriques en tungstène, scellées à la partie supérieure de la cellule, sont protégées contre l'action corrosive de l'électrolyte et de sa vapeur par un gainage en pyrex. De plus, elles ne doivent pas réagir avec les constituants d'alliages. En fait, nous avons observé que les alliages riches en sélénium ($x_{\text{Se}} > 0,5$) dissolvaient partiellement les jonctions pendant la durée des expériences (4–6 jours). Cependant, il ne semble pas que ce phénomène ait une influence sur les tensions mesurées qui sont demeurées reproductibles au cours du temps, en fonction de la température.

(b) Cellules en pyrex avec creusets en graphite

Le graphite étant réputé sans interaction avec le sélénium et le tellure, nous avons conçu le dispositif représenté sur la Fig. 2 pour étudier des alliages riches en sélénium et apprécier le rôle éventuel de la dissolution du tungstène.

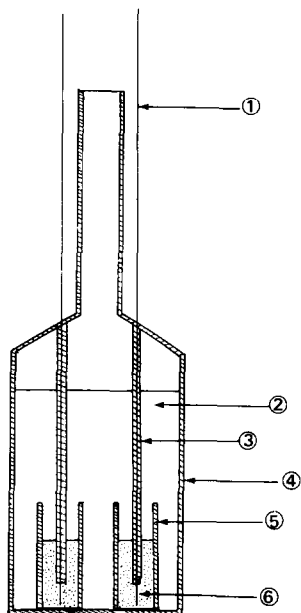


Fig. 1. Pile à électrolyte liquide avec jonctions en tungstène. 1, Jonctions en tungstène; 2, électrolyte liquide; 3, gaine en pyrex; 4, enveloppe en pyrex; 5, creuset en pyrex; 6, alliage ou référence.

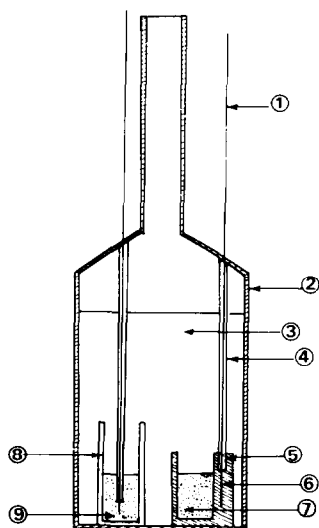


Fig. 2. Pile à électrolyte liquide avec creuset en graphite. 1, Fil en tungstène; 2, enveloppe en pyrex; 3, électrolyte liquide; 4, gaine en pyrex; 5, ciment réfractaire; 6, creuset en graphite usiné; 7, alliage; 8, creuset en alumine; 9, référence en tellure pur.

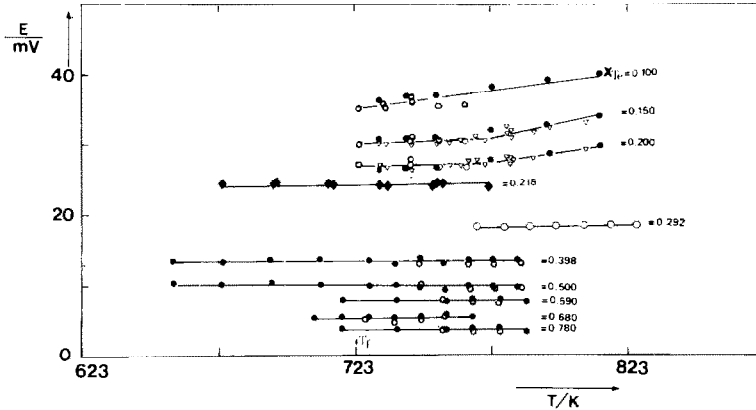


Fig. 3. Diagramme $E = f(T)$. ○●, Valeurs de E (sens croissant et décroissant en température; électrolyte liquide); ▽, essais complémentaires (électrolyte liquide); ◆, creuset en graphite (électrolyte liquide); ○, électrolyte solide.

La cellule comporte deux creusets en graphite très pur et de faible porosité (Le Carbone Lorraine, qualité PT 1346), dégazé sous vide secondaire à 1200°C pendant 24 heures et deux creusets en alumine contenant le tellure pur. Dans ces derniers, les jonctions électriques au niveau des électrodes de référence (Tellure pur) sont constituées par des fils de tungstène, protégés contre l'action corrosive des chlorures par des gaines en pyrex. Les creusets en graphite usiné, contenant les métaux en proportions connues, sont prolongés par des jonctions électriques en tungstène qui ne sont pas en contact direct avec les alliages étudiés. Les valeurs de f.e.m. ainsi mesurées sont en bon accord avec celles mesurées aux bornes des cellules du type précédent. Il semble donc que la dissolution du tungstène n'affecte pas les résultats obtenus. Nous avons représenté sur la Fig. 3 les valeurs de E pour l'alliage de composition $x_{\text{Te}} = 0,216$. Peu d'essais ont été réalisés avec ce dispositif, compte-tenu de la complexité relative de la mise en oeuvre.

1.3. Résultats

Nous avons représenté sur la Fig. 3 les valeurs de E en fonction de la température, pour huit alliages de composition différente étudiés en cellules de type a (Fig. 1).

On peut noter que les résultats obtenus à température supérieure au point de fusion du tellure sont reproductibles en fonction de la température, sur des périodes pouvant atteindre huit jours. On remarque également que des cellules différentes, contenant des alliages de compositions identiques ou très voisines, ont permis d'obtenir les mêmes valeurs de E . Enfin, nous avons pu, dans certains cas, effectuer des mesures de f.e.m. à des températures inférieures au point de fusion de tellure ($T_f = 723\text{ K}$) sans observer de

changement de pente des représentations $E = f(T)$, par suite de la surfusion de l'électrode de référence.

Les valeurs ainsi obtenues ont été lissées par la méthode des moindres carrés pour certains alliages. Pour les concentrations en tellure supérieures à 0,398, il est difficile d'apprécier l'effet de la température sur les valeurs de E , que nous avons donc considérées constantes dans le domaine de température étudié.

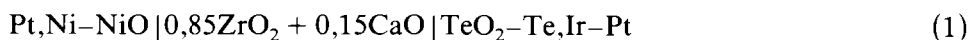
Il ne nous a pas été possible d'obtenir des résultats reproductibles dès lors que les électrodes de référence en tellure étaient solidifiées. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la Fig. 4, les valeurs de E mesurées dans un large domaine de température incluant le point de solidification du tellure, pour $x_{\text{Te}} = 0,200$. On remarque également que le raccordement des valeurs de E se fait mal au voisinage de la température de fusion du tellure, ce qui nous a empêché de déterminer le degré d'oxydation du tellure, en utilisant la méthode annoncée en I.1.

Remarque

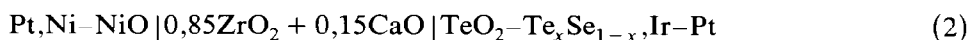
On aurait pu envisager l'utilisation des résultats de calorimétrie disponibles dans la littérature, pour déterminer le degré d'oxydation du tellure dans l'électrolyte. On sait en effet que $+nFT^2\partial[(E/T)_x]/\partial T = \Delta\bar{H}_{((\text{Te}))}$. Si l'on dispose des valeurs de $\Delta\bar{H}_{((\text{Te}))}$, déterminées par calorimétrie, il est possible d'en déduire la valeur de n , si l'on connaît par ailleurs l'expression $\partial[(E/T)_x]/\partial T$. Dans le cas du système Se-Te, ce sont les valeurs d'enthalpie molaire intégrale de mélange qui ont été mesurées directement et l'enthalpie partielle molaire de dissolution du tellure ne peut être obtenue que par dérivation de la fonction ΔH_M , ou graphiquement, ce qui risque d'entraîner des erreurs importantes sur la valeur de n . Nous avons donc jugé utile de déterminer cette valeur en utilisant une pile à électrolyte solide, ne faisant pas intervenir directement le cation commun Te^{n+} dans la chaîne électrochimique, et permettant d'étudier le comportement thermodynamique du tellure dans des alliages identiques à ceux considérés précédemment.

II. PILES À ÉLECTROLYTE SOLIDE

Ayant déterminé par ailleurs [16] l'enthalpie libre de formation de l'oxyde TeO_2 à l'aide de la pile



nous avons préparé un alliage de composition identique à celle d'un alliage déjà étudié par pile à électrolyte liquide et avons réalisé la pile du type



Les jonctions électriques ne devant pas réagir avec les constituants d'électrodes et leur affinité pour l'oxygène devant être plus faible que celle

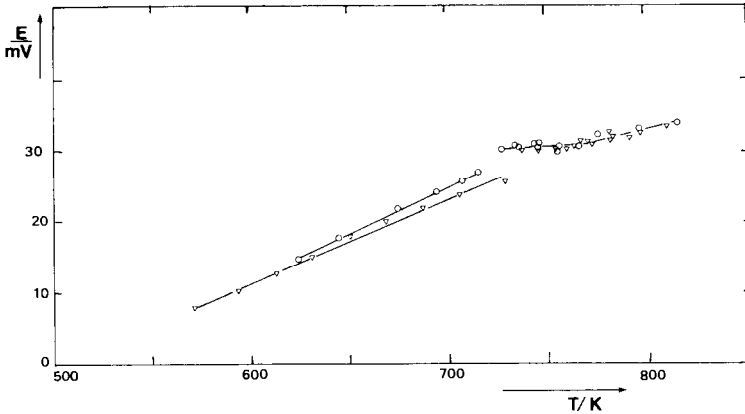
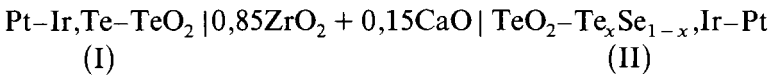


Fig. 4. Mesures de f.e.m. dans un domaine de température incluant la température de fusion du tellure. (O, ∇, test de reproductibilité.)

du ou des métaux présents dans ces électrodes, nous avons utilisé le platine et l'irridium prolongé de platine, ce qui nous a permis également de résoudre les problèmes de tenue mécanique [16].

La différence des tensions mesurées aux bornes des piles (1) et (2) est évidemment égale à la valeur qu'on mesurerait aux bornes de la pile

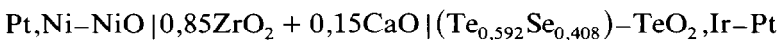


et l'on montre facilement que l'activité du tellure dans l'alliage considéré est reliée à la différence $E_{(2)} - E_{(1)}$ par la relation

$$E_{(2)} - E_{(1)} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}^{\text{II}}}{P_{\text{O}_2}^{\text{I}}} \right) = - \frac{RT}{4F} \ln a_{(\text{Te})}$$

II.1. Détermination du degré d'oxydation du tellure dans l'électrolyte liquide

Nous avons ainsi étudié l'alliage $\text{Se}_{0,592}\text{Te}_{0,408}$ pour le comparer à l'alliage $\text{Te}_{0,590}\text{Se}_{0,410}$, l'écart de concentration étant très faible et résultant des conditions de pesée. L'alliage a été préparé à partir de tellure et de sélénium en morceaux, maintenus à 500 °C pendant 8 heures, dans un tube en pyrex scellé sous vide primaire (10^{-3} torr); puis il a été refroidi par trempe à l'air et introduit dans la cellule électrochimique



à laquelle correspond le dispositif expérimental représenté sur la Fig. 5.

Les mesures ont été effectuées dans l'intervalle de température 780–879 K et les valeurs de E sont représentées sur la Fig. 6 et par l'équation

$$E \text{ (mV)} = (385,14 \pm 15,14) + (2,704 \pm 1,841) \times 10^{-2} T$$

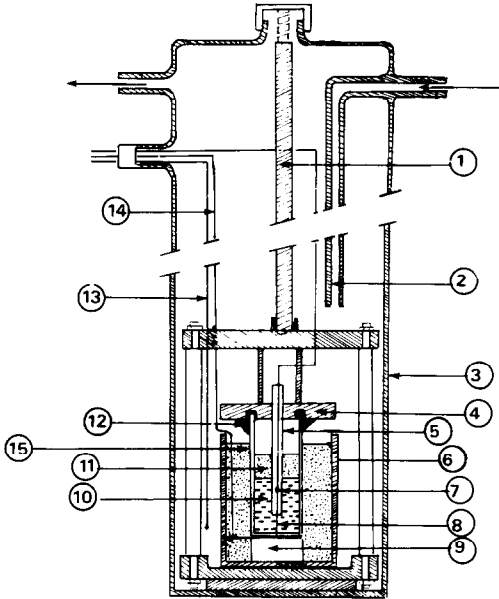


Fig. 5. Pile à électrolyte solide. 1, Tige poussoir; 2, arrivée d'argon; 3, enceinte en quartz; 4, pastille en alumine; 5, gaine en alumine; 6, creuset en alumine; 7, soudure; 8, jonction en iridium; 9, pastille de Ni-NiO; 10, alliage ou référence; 11, oxyde de tellure (TeO_2); 12, ciment réfractaire; 13, thermocouple; 14, jonction en platine; 15, électrolyte solide.

Les valeurs obtenues [16] dans le cas de l'électrode TeO_2, Te étant représentées sur la Fig. 6 (courbe 2) par l'équation

$$E \text{ (mV)} = (376,54 \pm 7,95) + (2,744 \pm 0,925) \times 10^{-2} T$$

on obtient, en combinant les deux expressions précédentes

$$E \text{ (mV)} = 8,6 + 2,1 \times 10^{-4} T = -\Delta\bar{G}_{\text{Te}}/4F$$

Si l'on compare la valeur de E déduite de cette relation, pour une tempéra-

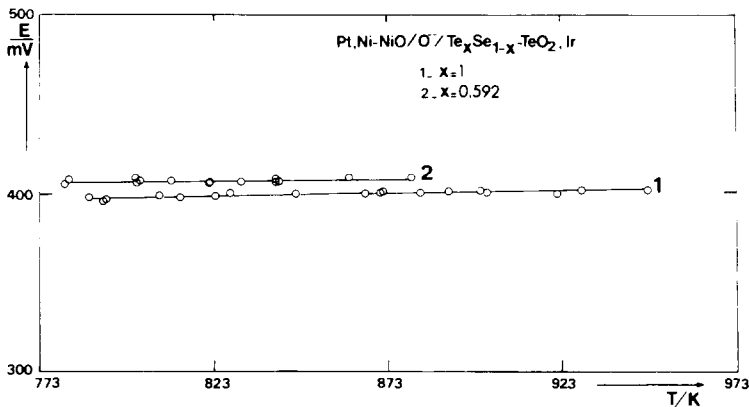


Fig. 6. $E = f(T)$ avec électrolyte solide.

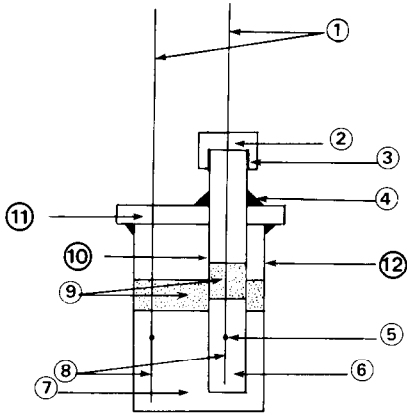


Fig. 7. Pile à électrolyte solide. 1, Fil en platine; 2, couvercle en alumine; 3, ciment réfractaire; 4, ciment réfractaire; 5, soudure; 6, alliage; 7, référence en tellure pur; 8, jonction en irridium; 9, oxyde de tellure (TeO_2); 10, électrolyte solide (ZrO_2, CaO); 11, pastille en alumine; 12, creuset en alumine.

ture égale à 770 K par exemple, à celle obtenue par pile à électrolyte liquide pour l'alliage de concentration pratiquement identique $\text{Te}_{0,590}\text{Se}_{0,410}$ (on avait alors trouvé $E = 7,7$ mV), on peut conclure que la valeur du degré d'oxydation du tellure est égale à +4.

II.2. Etude de l'alliage $\text{Te}_{0,292}\text{Se}_{0,708}$

Nous avons mis à profit le fonctionnement des piles à électrolyte solide pour mieux couvrir le domaine d'étude des alliages $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ en fonction de la concentration. Il nous manquait en effet des informations sur le comportement de l'alliage de composition en tellure voisine de 0,3. Nous avons donc réalisé la pile



La tension mesurée est alors reliée à l'activité du tellure dans l'alliage par la relation

$$E = -\frac{\Delta\bar{G}_{\text{Te}}}{4F} = -\frac{RT}{4F} \ln a_{\text{Te}}$$

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la Fig. 7. Il comprend un creuset en zircone dopée à la chaux, contenant l'alliage en morceaux, l'oxyde de tellure sous forme de poudre et la jonction en irridium soudée au fil de platine. Le creuset en zircone est placé dans un container en alumine où se trouve également un mélange de tellure en morceaux et de poudre de TeO_2 , constituant l'électrode de référence connectée au circuit de mesure par une jonction en irridium soudée à un fil de platine.

Les mesures de f.e.m. ont été effectuées selon le processus habituel, entre 767 et 826 K.

Les valeurs obtenues et représentées par l'équation

$$E \text{ (mV)} = (13,37 \pm 1,58) + (6,18 \pm 3,01) \times 10^{-3} T$$

sont reportées sur la Fig. 3.

Remarque

Bien que présentant de nombreux avantages sur les piles à électrolyte liquide, les piles à zircone stabilisée à la chaux que nous avons réalisées ne nous ont pas permis d'effectuer des mesures sur un large domaine de température, par suite des propriétés particulières des alliages étudiés. Nous étions limités par les propriétés de conduction de l'électrolyte d'une part, par les risques de vaporisation du sélénium d'autre part. Ces risques sont évidemment bien plus faibles quand les alliages sont dans une cellule électrochimique scellée et lorsqu'ils sont recouverts d'électrolyte liquide.

III. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

L'ensemble des résultats de mesures de f.e.m. sont reportés sur la Fig. 3 et dans le Tableau 1.

Les équations $E = a + bT$ déduites du lissage font apparaître une erreur statistique importante sur les coefficients a et b et les résultats obtenus ne nous permettent pas de mettre en évidence un éventuel effet de la température sur ces coefficients, même pour les alliages $x_{\text{Te}} = 0,150$ et $0,200$. Les deux équations proposées pour ces alliages ont été établies en ne prenant en compte que les points appartenant au domaine de température 723–773 K.

TABLEAU 1

Expressions de E en fonction de la température, relatives aux alliages liquides $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ pour différentes compositions en tellure

x_{Te}	$E \text{ (mV)} = a + b T \text{ (K)}$	$T \text{ (K)}$
0,100	$E = (-2,72 \pm 13,24) + (5,236 \pm 1,755) \times 10^{-2} T$	723–773
0,150	$E = (13,90 \pm 7,73) + (2,219 \pm 1,027) \times 10^{-2} T$	723–773
0,200	$E = (14,34 \pm 6,77) + (1,691 \pm 0,896) \times 10^{-2} T$	723–773
0,292 ^a	$E = (13,37 \pm 1,58) + (6,181 \pm 3,016) \times 10^{-3} T$	767–826
0,398	$E = (13,4 \pm 0,2)$	656–784
0,500	$E = (9,8 \pm 0,2)$	656–784
0,590	$E = (7,7 \pm 0,15)$	718–784
0,592 ^a	$E = 8,6 + 2,1 \times 10^{-4} T$	780–879
0,680	$E = (5,25 \pm 0,2)$	708–766
0,780	$E = (3,5 \pm 0,1)$	718–786

^a Résultats obtenus avec électrolyte solide.

TABLEAU 2a

Activité du tellure et du sélénium dans les alliages liquides $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ à 733 et 773 K

x_{Te}	$T = 733 \text{ K}$		$T = 773 \text{ K}$	
	$a_{((\text{Te}))}$	$a_{((\text{Se}))}$	$a_{((\text{Te}))}$	$a_{((\text{Se}))}$
0,100	0,095	0,896	0,097	0,895
0,150	0,148	0,843	0,155	0,841
0,200	0,183	0,789	0,192	0,786
0,292	0,321	0,690	0,336	0,687
0,398	0,428	0,581	0,447	0,578
0,500	0,537	0,482	0,555	0,481
0,590	0,614	0,399	0,630	0,402
0,680	0,717	0,319	0,729	0,326
0,780	0,801	0,231	0,810	0,242

TABLE 2b

Enthalpie libre molaire partielle et intégrale, pour les alliages liquides $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ à 733 et 773 K, référée aux constituants purs liquides

x_{Te}	$T = 733 \text{ K}$			$T = 773 \text{ K}$		
	$\Delta\bar{G}_{((\text{Te}))}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta\bar{G}_{((\text{Se}))}$ (kJ mol ⁻¹)	ΔG_{M} (kJ mol ⁻¹)	$\Delta\bar{G}_{((\text{Te}))}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta\bar{G}_{((\text{Se}))}$ (kJ mol ⁻¹)	ΔG_{M} (kJ mol ⁻¹)
0,100	-14,338	-0,669	-2,036	-14,986	-0,712	-2,139
0,150	-11,637	-1,040	-2,629	-11,976	-1,112	-2,742
0,200	-10,344	-1,443	-3,223	-10,600	-1,547	-3,357
0,292	-6,921	-2,260	-3,621	-7,006	-2,411	-3,753
0,398	-5,169	-3,307	-4,048	-5,172	-3,521	-4,178
0,500	-3,787	-4,445	-4,116	-3,782	-4,701	-4,241
0,590	-2,971	-5,596	-4,047	-2,968	-5,854	-4,151
0,680	-2,026	-6,959	-3,604	-2,030	-7,200	-3,684
0,780	-1,351	-8,926	-3,017	-1,353	-9,114	-3,060

Nous avons déduit des valeurs de E à 733 et 773 K les grandeurs thermodynamiques du tellure, a_{Te} , $\Delta\bar{G}_{\text{Te}}$, référées au tellure pur liquide. Par intégration de la relation de Gibbs–Duhem, nous avons déterminé a_{Se} , $\Delta\bar{G}_{\text{Se}}$, référées au sélénium pur liquide, et nous avons finalement calculé l'enthalpie libre molaire intégrale de mélange ΔG_{M} . Les résultats sont regroupés dans les Tableaux 2a et 2b et nous avons représenté sur la Fig. 8 les valeurs de l'activité du tellure et du sélénium à 773 K. Nous avons également reporté sur cette figure les résultats de Konopel'ko et coll. [3], déduits de mesures de tension de vapeur du sélénium. On constate un accord satisfaisant entre les deux séries de résultats qui mettent en évidence l'existence d'écarts positifs à l'idéalité pour le tellure et un changement de signe des écarts à l'idéalité pour le sélénium, au voisinage de $x_{\text{Te}} = 0,6$. Nous avons reporté sur la Fig. 9, les valeurs de l'enthalpie libre partielle molaire

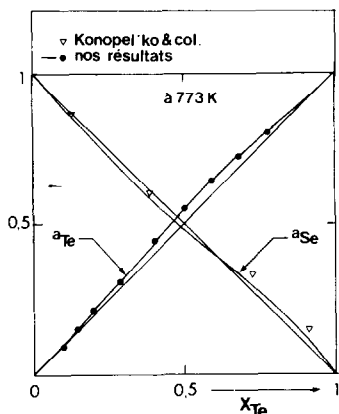


Fig. 8. Activité thermodynamique du tellure et du sélénium, référée aux constituants purs liquides.

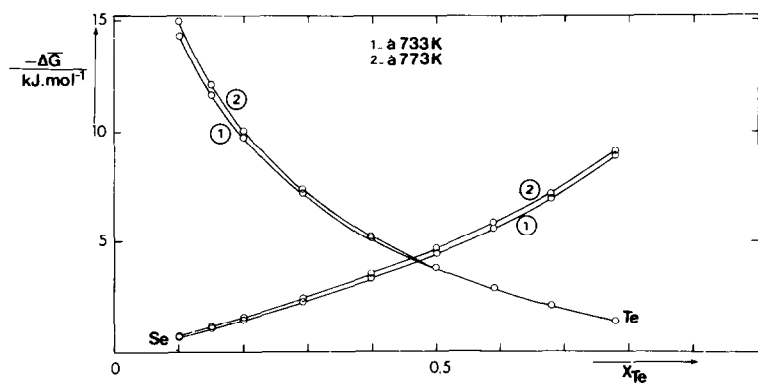


Fig. 9. Enthalpie libre partielle molaire du tellure et du sélénium, référée aux constituants purs liquides.

TABLEAU 3

Enthalpie molaire partielle et intégrale, pour les alliages $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$, référée aux constituants purs liquides

x_{Te}	$\Delta \bar{H}_{((\text{Te}))}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta \bar{H}_{((\text{Se}))}$ (kJ mol ⁻¹)	ΔH_M (kJ mol ⁻¹)
0,150	-5,397 ± 2,985	+0,094	-0,730
0,200	-5,525 ± 2,614	+0,120	-1,009
0,292	-5,399 ± 0,610	+0,073	-1,525
0,398	-4,797 ± 0,092	-0,255	-2,063
0,500	-3,902 ± 0,077	-0,995	-2,449
0,590	-2,975 ± 0,058	-2,115	-2,622
0,680	-2,027 ± 0,065	-3,777	-2,587
0,780	-1,071 ± 0,050	-6,384	-2,239

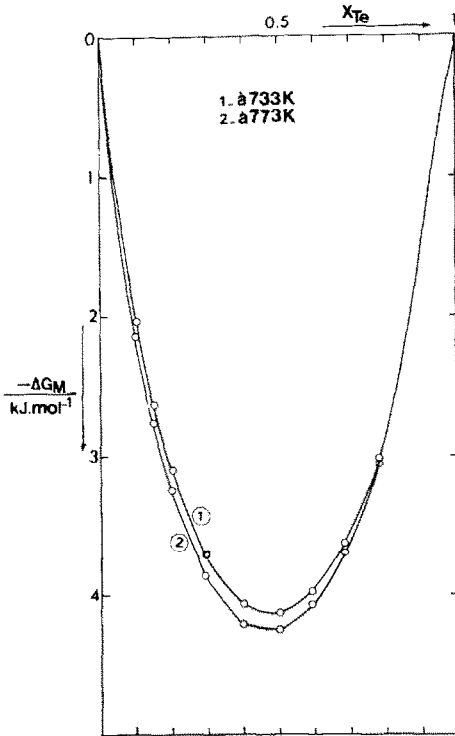


Fig. 10. Enthalpie libre molaire intégrale de formation des alliages (Se,Te), référée aux constituants purs liquides.

du tellure et du sélénium référée aux deux constituants purs liquides et sur la Fig. 10, les valeurs de l'enthalpie libre molaire de mélange à 733 et 773 K.

L'effet de la température sur la tension mesurée étant très faible, et compte tenu de la dispersion des valeurs de E , il ne nous a pas été possible de déduire de nos mesures de f.e.m. l'entropie partielle molaire de dissolu-

TABLEAU 4

Activité du tellure sur le liquidus du diagramme de phases

x_{Te}	$a_{((\text{Te}))}$ 733 K	$-\Delta\bar{H}_{((\text{Te}))}$ (kJ mol ⁻¹)	T (K) liquidus	$a_{((\text{Te}))}$ liquidus	$\gamma_{((\text{Te}))}$ liquidus
0,150	0,148	5,397	540	0,108	0,720
0,200	0,183	5,525	553	0,136	0,680
0,292	0,321	5,399	585	0,256	0,877
0,398	0,428	4,797	605	0,362	0,910
0,500	0,537	3,902	631	0,484	0,968
0,590	0,614	2,975	653	0,578	0,980
0,680	0,717	2,027	689	0,699	1,028
0,780	0,801	1,071	700	0,794	1,018

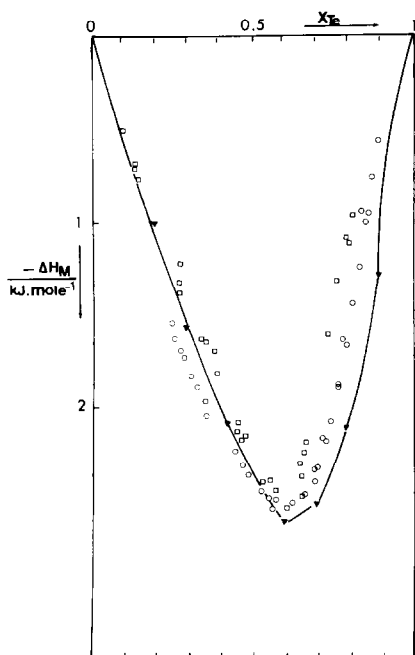


Fig. 11. Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages (Se,Te) à 733 K, référée aux constituants purs liquides. □, Maekawa et coll. [2]; ○, Morgant et Legendre [1]; ▼, Présent travail (f.e.m.).

tion du tellure et du sélénium. Par contre, nous avons pu en déduire l'enthalpie partielle molaire de dissolution du tellure. De plus, par intégration de la relation de Gibbs-Duhem, nous avons déterminé l'enthalpie partielle de dissolution du sélénium et finalement l'enthalpie molaire intégrale de mélange, toutes ces grandeurs étant référées aux constituants purs liquides. Les résultats sont consignés dans le Tableau 3 et reportés sur la Fig. 11, où sont également représentées les valeurs de ΔH_M à 733 K, disponibles dans la

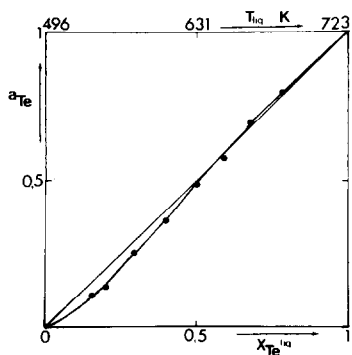


Fig. 12. Activité du tellure sur le liquidus du diagramme de phases.

littérature [1,2]. Bien que nos valeurs de $\Delta\bar{H}_{\text{Te}}$ soient entachées d'une incertitude non négligeable (voir Tableau 3), nous constatons un accord satisfaisant entre les valeurs de ΔH_{M} correspondant aux alliages riches en sélénium et nous confirmons l'existence d'un minimum de la fonction ΔH_{M} au voisinage de $x_{\text{Te}} = 0,6$.

Enfin, nous avons déterminé l'activité du tellure sur le liquidus du diagramme de phases [1] à partir de la relation de Gibbs Helmholtz, en utilisant nos valeurs d'activité à 733 K et d'enthalpie partielle molaire du tellure que nous avons supposées indépendantes de la température.

Les valeurs d'activité ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau 4 et sur la Fig. 12.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Morgant et B. Legendre, *J. Therm. Anal.*, 31 (1986) 377.
- 2 T. Maekawa, T. Yokokawa et K. Niwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (1973) 761.
- 3 F.L. Konopel'ko, Yu.N. Sveshnikov et D.K. Belashchenko, *Trans. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 9 (1973) 935.
- 4 R. Bellissent, Thèse, Paris, 1981.
- 5 W. Hoyer, E. Thomas et E. Wost, *Z. Naturforsch.*, 30A (1975) 235.
- 6 S. Takeda, H. Okazaki et S. Tamaki, *Phys. Rev. B*, 31 (1985) 7452.
- 7 M. Yao, K. Suzuki et H. Endo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 48 (1980) 109.
- 8 H. Thurn et J. Ruska, *J. Non-Cryst. Solids*, 22 (1976) 331.
- 9 E.F.W. Seymour et D. Brown, *Proc. 2nd Int. Conf. The Properties of Liquid Metals*, Taylor and Francis, 1973, p. 339.
- 10 J.A. Gardner et M. Cutler, *Phys. Rev. B*, 20 (1979) 529.
- 11 J.C. Perron, *Adv. Phys.*, 16 (1967) 657.
- 12 M. Cutler, *Liquid Semiconductors*, Academic Press, New York, 1977.
- 13 J. Ruska, *Proc. 5th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors*, Taylor and Francis, 1974, p. 779.
- 14 W.M. Glazov, S.N. Chizehevskaya et N.N. Glagoleva, *Liquid Semiconductors*, Plenum Press, 1969.
- 15 J.F. Riolland, Thèse, Paris, 1977.
- 16 N. Mouloudj, Thèse, Paris, 1987.