

ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES LIQUIDES SELENIUM–TELLURE. PARTIE II. DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES PAR CALORIMETRIE ET ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES DES ALLIAGES LIQUIDES SELENIUM–TELLURE

N. MOULOUDJ, M.C. BARON et C. PETOT

Laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux, CNRS LP 9001, Avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse (France)

(Reçu le 5 février 1988)

ABSTRACT

By calorimetric measurements we have investigated the dependence of the molar integral enthalpy of formation of liquid alloys (Se,Te). The experimental results obtained, and those deduced from e.m.f. measurements (Mouloudj et al., *Thermochim. Acta*, in preparation), are analysed in a limited composition range, from published data concerning the structure of liquid tellurium, selenium and alloys (Se,Te).

RESUME

Nous avons étudié, par calorimétrie, l'influence de la température sur l'enthalpie molaire de formation des alliages liquides (Se,Te). Les résultats expérimentaux obtenus, ainsi que ceux déduits de mesures de forces électromotrices de piles (Mouloudj et coll., *Thermochim. Acta*, à paraître), sont interprétés, dans un domaine de concentration limité, en nous aidant notamment d'informations d'ordre structural déjà disponibles dans la littérature et concernant les constituants purs sélénium et tellure et les alliages à l'état liquide.

I. ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES PAR CALORIMETRIE

Nous avons déterminé par calorimétrie de dissolution l'enthalpie molaire intégrale de formation des alliages (Se, Te), à 623, 673, 733 et 773 K, à l'aide d'un microcalorimètre de type Calvet, modèle haute température (1273 K), déjà largement décrit dans la littérature [1].

1. PRINCIPE ET MODE OPERATOIRE

1.1. Calorimétrie de chute

Les mesures ont été effectuées par chutes successives de tellure solide à 298 K dans le sélénium liquide, puis allié, à 623 et 673 K. L'isotherme 733 K a pu être réalisée par additions successives de sélénium solide à 298 K dans le tellure liquide pur, puis allié, à 733 K. Si l'on ajoute $n_B^{(1)}$ moles du constituant B dans n_A moles de A liquide pur à T_c , l'effet thermique mesuré Q_1 à T_c est tel que

$$Q_1^{T_c} = (n_A + n_B^{(1)}) \Delta H_M(x_B^{(1)}, T_c) + n_B^{(1)}(H_{(B)}^{\ominus T_c} - H_{\langle B \rangle}^{\ominus T_a})$$

T_c et T_a sont respectivement la température du calorimètre et la température ambiante; $\Delta H_M(x_B^{(1)}, T_c)$ est l'enthalpie molaire de formation, à T_c , de l'alliage de composition $x_B^{(1)} = n_B^{(1)} / (n_A + n_B^{(1)})$, référée aux constituants A et B purs liquides à T_c .

Pour l'addition de rang k , l'enthalpie molaire de formation de l'alliage de composition $x_B^{(k)}$, soit $\Delta H_M(x_B^{(k)}, T_c)$, sera telle que

$$\sum_{i=1}^k Q_i^{T_c} = \left(n_A + \sum_{i=1}^k n_B^{(i)} \right) \Delta H_M(x_B^{(k)}, T_c) + \sum_{i=1}^k n_B^{(i)} (H_{(B)}^{\ominus T_c} - H_{\langle B \rangle}^{\ominus T_a})$$

avec

$$x_B^{(k)} = \frac{\sum_{i=1}^k n_B^{(i)}}{\left(n_A + \sum_{i=1}^k n_B^{(i)} \right)}$$

Les enthalpies de transformation du sélénium et du tellure de l'état pur solide à 298 K (T_a) à l'état pur liquide à T_c , sont calculées en utilisant les tables de Hultgren et coll. [2].

Nous avons réalisé plusieurs séries de mesures pour chaque température, chacune des séries correspondant à un domaine de concentration déterminé. A l'issue de chaque série, nous avons vérifié que la masse totale de l'alliage correspondait, à 0,3% près, à la somme des masses de n_A moles de A et $\sum n_B^{(i)}$ moles de B ajouté. Le mode opératoire est classique et a déjà été décrit par ailleurs.

1.2. Mesure directe de l'enthalpie de mélange des constituants sélénium et tellure liquides

Compte-tenu de la tension de vapeur relativement élevée du sélénium et du tellure, nous n'avons pas pu pratiquer la méthode de chute pour des températures supérieures à 733 K. Nous avons utilisé le dispositif expérimental représenté sur la Fig. 1; il permet de maintenir, à la température T_c du calorimètre, le tellure et le sélénium liquides séparés. Le tellure est

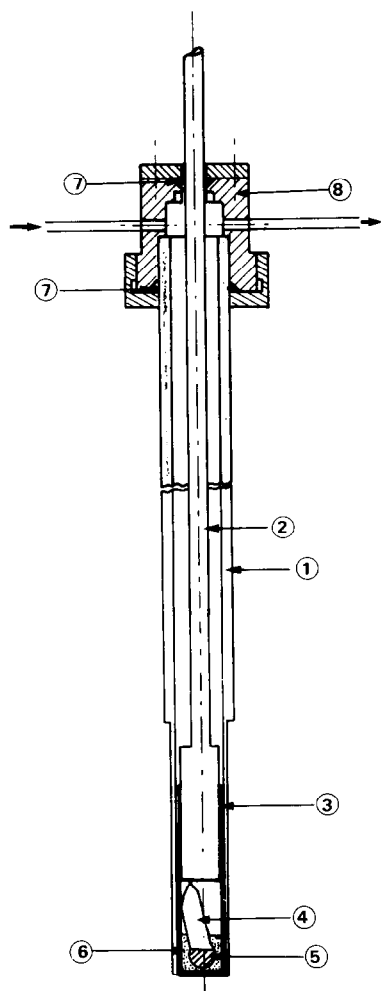


Fig. 1. Dispositif de mesure calorimétrique "directe": 1, doigt de gant; 2, piston rodé en quartz; 3, creuset en quartz; 4, ampoule en quartz; 5, sélénium liquide; 6, tellure liquide; 7, joints toriques; 8, pièce métallique.

contenu dans un creuset en quartz fermé par un piston à frottement doux. Le sélénium est placé dans une ampoule en pyrex, scellée sous vide primaire (10^{-3} torr) et au contact du tellure. On réalise le mélange des deux constituants en cassant l'ampoule à l'aide du piston.

L'enthalpie molaire intégrale de mélange est déduite de l'effet thermique mesuré Q par la relation $Q = (n_{\text{Te}} + n_{\text{Se}}) \Delta H_{\text{M}}$.

Nous avons pu ainsi déterminer ΔH_{M} à 773 K, pour 12 alliages de compositions différentes. Nous avons vérifié que les pertes par évaporation étaient négligeables dans ces conditions expérimentales.

Les produits utilisés sont du sélénium "Cerac" et du tellure "Serlabo", de pureté 99,999% en poids.

1.3. Etalonnage du calorimètre

L'étalonnage a été réalisé par chute d'alumine α du NBS ou par chute de tellure dans le tellure à 623, 673, 733 et 773 K. Les effets thermiques mis en jeu lors des étalonnages étaient voisins de ceux correspondant aux réactions de mélange étudiées.

2. RESULTATS

Nos résultats sont représentés sur les Figs. 2 et 3 et dans les Tableaux 1 et 2. La précision sur les valeurs mesurées est estimée à 6%. Tous les points expérimentaux sont représentés sur les courbes, mais toutes les valeurs correspondantes ne figurent pas dans les tableaux pour des raisons d'encombrement.

Les valeurs de ΔH_M à 623 K et 673 K (Fig. 2) sont référées au sélénium liquide et au tellure solide. Le comportement particulier du tellure au

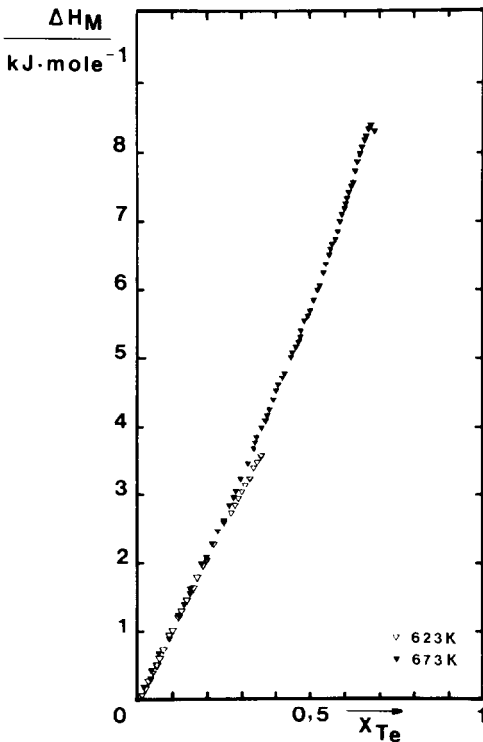


Fig. 2. Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages liquides (Se,Te), référée au sélénium liquide et au tellure solide.

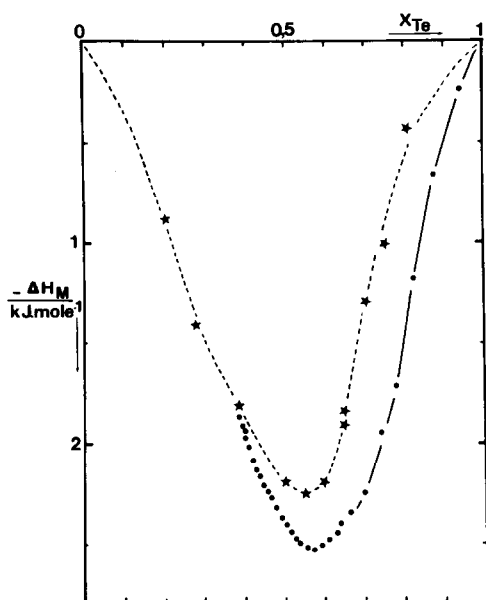


Fig. 3. Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages liquides (Se,Te), référée aux constituants purs liquides. ★, 773 K; ● 733 K.

voisinage du point de fusion ne nous a pas permis d'extrapoler les valeurs de C_p du tellure liquide jusqu'à 673 et 623 K.

Les valeurs de ΔH_M obtenues à 623 K, pour des concentrations supérieures à $x_{Te} = 0,35$, n'ont pas été reportées, car la réaction de mélange semblait se faire difficilement. L'isotherme 673 K a été réalisée dans tout le domaine monophasé liquide, le maximum observé sur la Fig. 2 correspondant au point du liquidus proposé dans la littérature [3], $x_{Te} \approx 0,67$.

Nous avons vérifié que les pertes par évaporation du sélénium pur durant 15 h (temps de mise à l'équilibre thermique du calorimètre après introduction des doigts de gants) étaient négligeables jusqu'à 673 K.

La comparaison des isothermes 623 et 673 K ne permet pas de conclure quant à l'effet de la température sur l'enthalpie de mélange.

Les valeurs de ΔH_M à 733 et 773 K (Fig. 3) sont référées aux constituants purs liquides. La comparaison des deux isothermes montre que l'enthalpie de mélange augmente avec la température pour les alliages riches en tellure et le minimum enthalpique semble se déplacer vers des valeurs plus grandes de la teneur en sélénium, quand la température augmente.

Sur la Fig. 4, nous avons représenté les valeurs de Maekawa et coll. [4], celles de Morgant et Legendre [5] et les nôtres à 733 K. Nous constatons l'existence d'un excellent accord entre nos résultats et ceux de Morgant et coll. pour $0,7 < x_{Te} < 1$ et entre les trois sources de données pour $0,4 < x_{Te} < 0,7$. Les valeurs de ΔH_M déduites de nos mesures calorimétriques et de

TABLEAU 1

Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages liquides (Se,Te), référée au sélénium liquide pur et au tellure solide pur

$T = 623 \text{ K}$		$T = 673 \text{ K}$	
x_{Te}	$\Delta H_{\text{M}} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	x_{Te}	$\Delta H_{\text{M}} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0
0,016	0,161	0,088	0,877
0,037	0,375	0,152	1,650
0,064	0,634	0,201	2,090
0,097	0,984	0,252	2,630
0,129	1,300	0,286	3,060
0,164	1,700	0,319	3,460
0,177	1,820	0,343	3,760
0,205	2,110	0,376	4,160
0,221	2,270	0,399	4,450
0,249	2,600	0,426	4,760
0,273	2,830	0,450	5,080
0,292	2,970	0,487	5,550
0,321	3,230	0,501	5,700
0,358	3,570	0,522	6,030
		0,554	6,530
		0,586	6,990
		0,603	7,250
		0,626	7,650
		0,639	7,880
		0,651	8,070
		0,682	8,380

f.e.m. pour les alliages riches en sélénium ($x_{\text{Te}} < 0,5$) sont représentées en fonction de la fraction molaire en tellure x , sous la forme analytique

$$\Delta H_{\text{M}} = -x(1-x)(5890 - 4090x + 25659x^2 + 17074x^3 - 45542x^4)$$

σ_i , qui représente l'écart-type, est égal à 0,280.

Nous avons également représenté analytiquement, par un polynôme de degré 4, les valeurs $\Delta G_{\text{M}}^{\text{xs}}$ déduites de nos mesures de f.e.m.

$$\Delta G_{\text{M}}^{\text{xs}} = x(1-x)(1023 - 3012x + 368x^2) \quad \sigma_i = 0,364$$

La combinaison des valeurs de $\Delta G_{\text{M}}^{\text{xs}}$ et ΔH_{M} à 733 K nous a permis d'en déduire celles de ΔS_{M} et $\Delta S_{\text{M}}^{\text{xs}}$ regroupées dans le Tableau 3. Les valeurs de $\Delta S_{\text{M}}^{\text{xs}}$ sont représentées sur la Fig. 5.

II. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'interprétation que nous proposons est fortement inspirée d'une démarche déjà proposée par Tsuchiya et Seymour [6,7] et repose sur la connaissance

TABLEAU 2

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

$T = 733 \text{ K}$		$T = 773 \text{ K}$	
x_{Te}	$-\Delta H_{\text{M}}$ (kJ mol^{-1})	x_{Te}	$-\Delta H_{\text{M}}$ (kJ mol^{-1})
0,387	1,879	0,213	0,888
0,401	1,967	0,273	1,415
0,417	2,096	0,385	1,804
0,436	2,168	0,400	1,946
0,457	2,239	0,500	2,191
0,479	2,331	0,550	2,253
0,503	2,410	0,600	2,201
0,527	2,477	0,649	1,911
0,554	2,519	0,650	1,841
0,574	2,536	0,700	1,298
0,592	2,502	0,752	1,047
0,611	2,486	0,800	0,424
0,631	2,456		
0,665	2,348		
0,701	2,251		
0,738	1,958		
0,783	1,728		
0,826	1,184		
0,874	0,665		
0,936	0,236		
1	0		

TABLEAU 3

Entropie molaire intégrale et entropie molaire d'excès de formation des alliages liquides (Se,Te) à 733 K, référées aux constituants purs liquides

x_{Te}	ΔS_{M} ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	$-\Delta S_{\text{M}}^{\text{xs}}$ ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
0,100	2,072	0,627
0,150	2,562	0,951
0,200	3,052	1,106
0,292	2,972	2,047
0,398	2,823	2,763
0,500	2,359	3,401
0,590	2,090	3,535
0,680	1,886	3,323
0,780	1,881	2,498

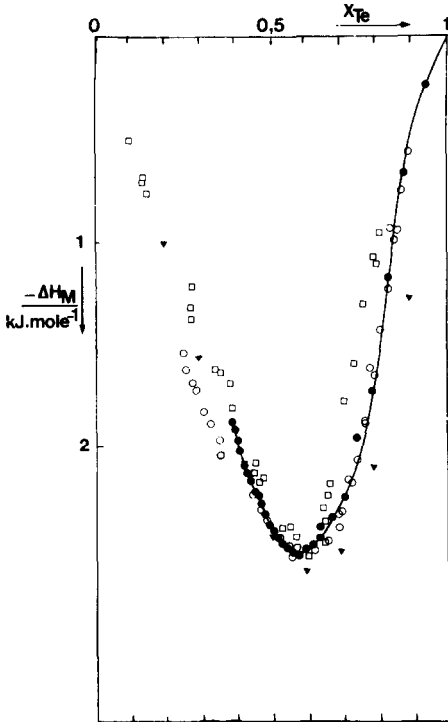


Fig. 4. Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages liquides (Se,Te) à 733 K, référée aux constituants purs liquides: □, Maekawa et coll. [4]; ○, Morgant et Legendre [5]; ▼, Mouloudj et coll. (Thermochim. Acta, à paraître); ●, présent travail.

des propriétés structurales des constituants purs et des alliages à l'état liquide.

1. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DU SELENIUM, DU TELLURE ET DES ALLIAGES BINAIRES

Les travaux effectués sur le sélénium liquide, par diffraction de RX et de neutrons [8–13] montrent que l'ordre local dans le liquide reste le même que dans le solide; il s'agit d'une structure en chaînes à 2 voisins.

L'examen des résultats d'études de la structure du tellure liquide [8,14–17] par diffraction de RX et de neutrons montre que le nombre de coordination du tellure liquide est voisin de 3, alors qu'il est égal à 2 dans le tellure solide. A l'état surfondu, le tellure présente une structure en chaînes, avec un nombre de coordination voisin de 2; son comportement est alors celui d'un semi-conducteur. Au voisinage de la température de fusion, le tellure liquide peut être représenté comme un mélange de tellure dicoordonné et tricoor-

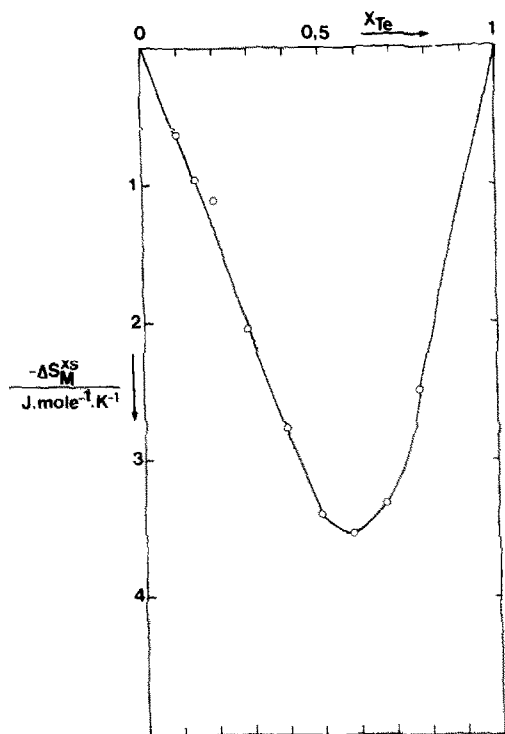


Fig. 5. Entropie molaire d'excès de formation des alliages liquides (Se,Te) à 733 K, référée aux constituants purs liquides.

donné, la proportion de tellure tricoordonné à caractère métallique augmentant avec la température [17-19].

L'ordre local dans les alliages liquides a été également étudié par diffraction de neutrons et de rayons X [8-15]. Les variations du nombre n de premiers voisins en fonction de x_{Te} permet de supposer que la structure en chaînes du sélénium est conservée, tant que la fraction molaire en tellure reste inférieure à 0,5-0,6. Au-delà de cette concentration, le nombre de coordination évolue de 2 à 3, ce qui peut correspondre à la transition d'une structure en chaînes ($n = 2$) à une structure de type A7 de l'arsenic ($n = 3$).

2. FORMULATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE MELANGE

Compte-tenu des travaux de Cohen et Jortner [18,19], puis de Tsuchiya et Seymour [6,7], on peut considérer le tellure liquide comme une distribution aléatoire de microdomaines de tellure tricoordonné en concentration molaire égale à C et de microdomaines de tellure dicoordonné. Ces hétérogénéités microscopiques, de dimensions égales à plusieurs distances interatomiques, pourraient résulter des fluctuations de densité et des modifications de

liaisons se manifestant dans le tellure liquide. La fraction volumique des régions métalliques a pu être déduite des mesures de "Knight Shift", elle est fonction de la température et les variations $C = f(T)$ sont déduites des travaux de RMN de Warren [20].

L'équilibre entre les 2 types de domaines peut s'exprimer par la relation

$$G_{D_{Te_i}}^{\ominus} - G_{D_{Te_d}}^{\ominus} = -k_B T \ln \frac{C}{1-C} \quad (1)$$

$G_{D_{Te_i}}^{\ominus}$ et $G_{D_{Te_d}}^{\ominus}$ représentent respectivement l'enthalpie libre des domaines de tellure tricoordonné et dicoordonné et k_B est la constante de Boltzmann.

Si n_1 et n_2 désignent le nombre d'atomes de tellure dans D_{Te_i} et D_{Te_d} respectivement et si M_1 et M_2 désignent le nombre de domaines D_{Te_i} et D_{Te_d} , on peut écrire, en supposant négligeables les interactions entre domaines, ainsi que les énergies de surface

$$\begin{aligned} (n_1 M_1 + n_2 M_2) G_{Te}^{\ominus} - (M_1 G_{D_{Te_i}}^{\ominus} + M_2 G_{D_{Te_d}}^{\ominus}) \\ = k_B T [M_1 \ln C + M_2 \ln(1-C)] \end{aligned} \quad (2)$$

En admettant que le nombre moyen $\langle n \rangle$ d'atomes par domaine est le même pour chaque type de domaines et ne dépend ni de la température, ni de la pression, les relations (1) et (2) s'écrivent, en rapportant les grandeurs thermodynamiques à 1 mole de constituant

$$G_{Te_i}^{\ominus} - G_{Te_d}^{\ominus} = -\frac{RT}{\langle n \rangle} \ln \frac{C}{1-C} \quad (3)$$

et

$$G_{Te}^{\ominus} = \{C G_{Te_i}^{\ominus} + (1-C) G_{Te_d}^{\ominus}\} + \frac{RT}{\langle n \rangle} \{C \ln C + (1-C) \ln(1-C)\} \quad (4)$$

Les relations précédentes peuvent encore s'écrire

$$\ln \frac{C}{1-C} = -\langle n \rangle \frac{\Delta g}{RT} = -\langle n \rangle \frac{\Delta h}{RT} + \langle n \rangle \frac{\Delta s}{R} \quad (5)$$

avec $\Delta g = G_{Te_i}^{\ominus} - G_{Te_d}^{\ominus}$ et

$$G_{Te}^{\ominus} = G_{Te_d}^{\ominus} + C \Delta g + \frac{RT}{\langle n \rangle} \{C \ln C + (1-C) \ln(1-C)\} \quad (6)$$

Dans la relation (6), le terme $(C \Delta g)$ représente l'enthalpie libre de transformation du tellure dicoordonné en tellure tricoordonné et le terme $(RT/\langle n \rangle) \sum_{\gamma} C_{\gamma} \ln C_{\gamma}$ correspond à l'enthalpie libre de mélange, dans le cas d'une solution idéale de domaines.

L'enthalpie libre de formation d'une mole d'alliage $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$, à partir des constituants purs tellure et sélénium, s'écrit

$$\Delta G_M = G - xG_{\text{Te}}^\ominus - (1-x)G_{\text{Se}}^\ominus \quad (7)$$

Compte-tenu de la relation (4), on peut écrire

$$\Delta G_M = G - xG_{\text{Te}_d}^\ominus - (1-x)G_{\text{Se}}^\ominus - x \frac{RT}{\langle n \rangle} \ln(1-C) \quad (8)$$

ou encore

$$\Delta G_M = \Delta G - x \frac{RT}{\langle n \rangle} \ln(1-C)$$

avec

$$\Delta G = G - (1-x)G_{\text{Se}}^\ominus - xG_{\text{Te}_d}^\ominus$$

De la relation (8), on déduit l'enthalpie et l'entropie de mélange

$$\Delta H_M = \Delta G_M - T \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial T} \right)_{p,x} = \Delta H - x \frac{RT^2}{\langle n \rangle} \cdot \frac{1}{1-C} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (9)$$

$$\Delta S_M = - \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial T} \right)_{p,x} = \Delta S + \frac{xR}{\langle n \rangle} \left\{ \ln(1-C) - \frac{T}{1-C} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{p,x} \right\} \quad (10)$$

La coordinence des alliages ($\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$) dont la fraction molaire en tellure est inférieure à 0,6 étant égale à 2, on peut décomposer les grandeurs thermodynamiques de mélange en deux contributions, la première correspondant à la transformation du tellure tricoordonné en tellure dicoordonné, la seconde correspondant à la formation d'un alliage de coordinence égale à 2 à partir des constituants purs dicoordonnés.

Par suite des données structurales sur les alliages $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ ($n=2$), on peut supposer que le tellure rentre par substitution dans les chaînes de sélénium, selon le processus



De plus, compte-tenu notamment des propriétés thermodynamiques des alliages (S,Se), dont la coordinence reste égale à 2 dans toute la gamme de concentration (relation (4)), nous admettrons que les grandeurs thermodynamiques (ΔG , ΔH , ΔS) relatives au processus de mélange schématisé par la relation (11) peuvent être décrites par le modèle des solutions régulières de Hildebrand. Rappelons que ce modèle repose sur l'hypothèse d'une distribution aléatoire des atomes sur les sites d'un quasi-réseau, avec un nombre de coordination moyen Z . En outre, seules les interactions de paires entre premiers voisins sont prises en compte et supposées indépendantes de la concentration et de la température.

Les grandeurs thermodynamiques de mélange, référées au sélénium et au tellure dicoordonné liquides, s'écrivent alors

$$\begin{aligned}\Delta G &= RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} + x(1-x)W \\ \Delta H &= x(1-x)W\end{aligned}\quad (12)$$

$$\Delta S = -R\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}$$

où W représente la paramètre d'interaction Se-Te.

En combinant les relations (8), (9), (10) et (12), on obtient finalement

$$\Delta G_M = RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} + x(1-x)W - x \frac{RT}{\langle n \rangle} \ln(1-C) \quad (13a)$$

$$\Delta H_M = x(1-x)W - x \frac{RT^2}{\langle n \rangle} \cdot \frac{1}{1-C} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (13b)$$

$$\begin{aligned}\Delta S_M &= -R\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} \\ &+ \frac{xR}{\langle n \rangle} \left\{ \ln(1-C) - \frac{T}{1-C} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{p,x} \right\}\end{aligned}\quad (13c)$$

$$\begin{aligned}\Delta \bar{G}_{Te} &= \Delta G_M + (1-x) \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial x} \right)_{T,p} \\ &= RT \ln x + (1-x)^2 W - \frac{RT}{\langle n \rangle} \ln(1-C)\end{aligned}\quad (13d)$$

$$a_{Se} = (1-x) \exp\left(\frac{Wx^2}{RT}\right) \quad (13e)$$

Remarque: La valeur de $\langle n \rangle$, déduite de mesures des coefficients de compressibilité isentropique et de dilatation thermique, est estimée à 14 ± 2 (relation (7)).

A partir des données structurales du tellure pur et des valeurs expérimentales de ΔH_M à 460°C , nous avons pu constater que la relation (13b) était vérifiée dans le domaine $x_{Te} < 0,5$ (Fig. 6) et déterminer la valeur du paramètre d'interaction $W = -(2,2 \pm 0,2) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Sur la Fig. 7, nous avons comparé les valeurs calculées de $\Delta \bar{G}_{Te}$ aux valeurs expérimentales déduites de mesures de f.e.m. On constate qu'il existe un bon accord entre les deux séries de données pour $0 < x_{Te} < 0,6$.

Nous avons également représenté sur la Fig. 8, les valeurs calculées de l'activité du sélénium à 460°C , que nous avons comparées à celles déduites de nos résultats expérimentaux, par intégration de la relation de Gibbs-Duhem. On constate l'existence d'un bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales pour $x_{Te} < 0,5$.

Remarque: Les écarts positifs à l'idéalité, que présente l'activité du sélénium pour $x_{Te} > 0,6$, peuvent s'expliquer par la subsistance de tellure tricoordonné qui manifeste peu d'interaction pour le sélénium. Il est alors normal

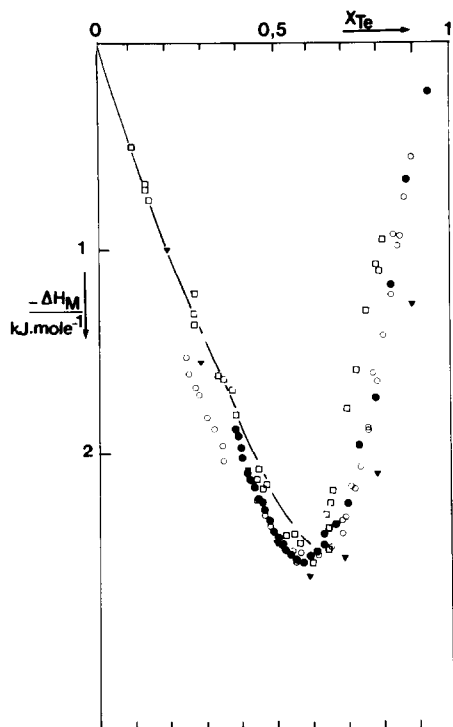


Fig. 6. Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages liquides (Se,Te) à 733 K. Comparaison entre les valeurs calculées (courbe —) et les valeurs expérimentales (cf. Fig. 4).

que le modèle à nombre de coordination constant ne convienne plus dans ce domaine de concentration.

La substance du tellure tricoordonné dans les alliages riches en tellure

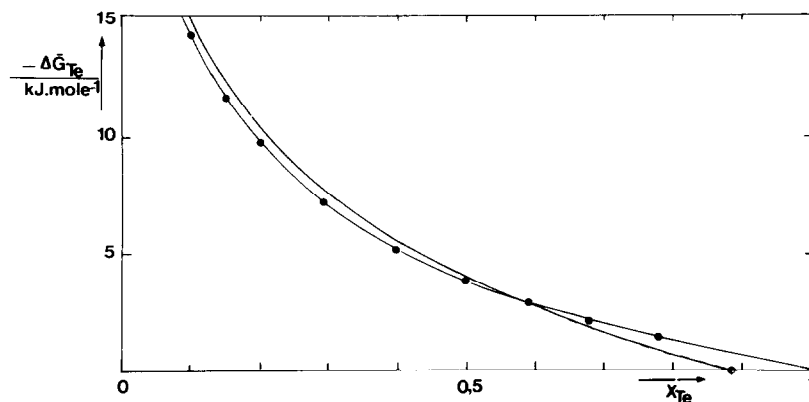


Fig. 7. Enthalpie libre partielle molaire du tellure à 733 K, référée au tellure pur liquide: ●—●, valeurs expérimentales; —, valeurs calculées.

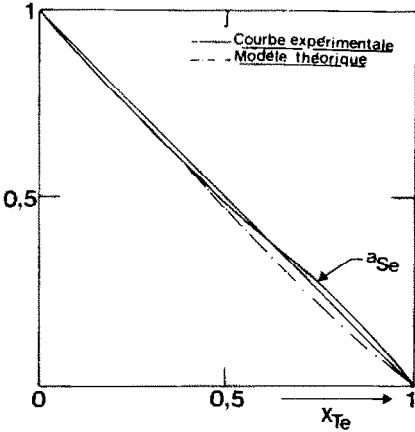


Fig. 8. Activité thermodynamique du sélénium à 733 K, référée au sélénium pur liquide.

permet également d'expliquer l'augmentation de l'enthalpie de mélange dans le domaine de concentration correspondant et le déplacement du minimum enthalpique, vers $x_{Se} = 1$, quand la température augmente.

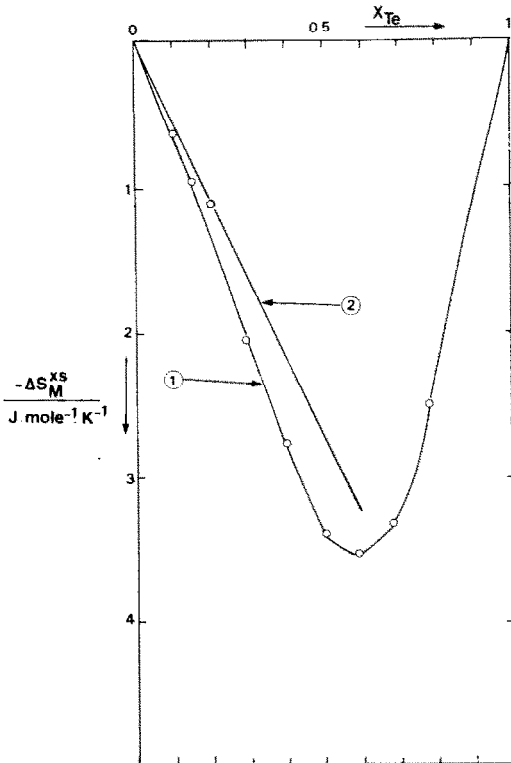


Fig. 9. Entropie molaire d'excès de formation des alliages liquides (Se,Te) à 733 K, référée aux constituants purs liquides: ①, valeurs expérimentales; ②, valeurs calculées.

Sur la Fig. 9, nous avons représenté les valeurs expérimentales de ΔS_M^{xs} en fonction de la fraction molaire en tellure, à 460°C. Nous constatons que cette représentation est linéaire, dans le domaine $0 < x_{Te} < 0,5$, ce qui est en accord avec l'expression théorique de ΔS_M^{xs} déduite de la relation (13c)

$$\left(\frac{\partial \Delta S_M^{xs}}{\partial x} \right)_{T,p} = \frac{R}{\langle n \rangle} \left\{ \ln(1 - C) - \frac{T}{1 - C} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{p,x} \right\}$$

Sur la même figure sont représentées les valeurs calculées de ΔS_M^{xs} , pour $0 < x_{Te} < 0,6$ avec $\langle n \rangle = 14$. Nous avons également déduit des valeurs expérimentales de ΔS_M^{xs} , dans le domaine $0 < x_{Te} < 0,5$, la valeur de $\langle n \rangle$ égale à (11 ± 1) . Outre l'effet très sensible des variations de $\langle n \rangle$ sur les valeurs de ΔS_M^{xs} , on peut remarquer l'existence d'un accord satisfaisant entre la valeur proposée par Tsuchiya et Seymour [7] et celle déduite de nos résultats expérimentaux.

CONCLUSION

Nous avons déterminé par calorimétrie de chute l'enthalpie molaire de mélange à 623, 673 et 733 K. On observe un bon accord avec les résultats déjà disponibles dans la littérature concernant l'isotherme 733 K et nous confirmons l'existence d'un minimum enthalpique au voisinage de $x_{Te} \approx 0,6$. L'isotherme 773 K a été obtenue par mesure directe de l'enthalpie de mélange des constituants liquides. La comparaison des isothermes 733 et 773 K semble montrer que ΔH_M croît avec la température pour les alliages riches en tellure; de plus, le minimum enthalpique se déplace vers $x_{Se} = 1$ quand la température augmente.

La combinaison des valeurs de ΔH_M et de ΔG_M à 733 K nous a permis d'obtenir les grandeurs ΔS_M et ΔS_M^{xs} . On observe l'existence d'un minimum marqué de ΔS_M^{xs} au voisinage de $x_{Te} = 0,6$ et une variation linéaire de cette grandeur en fonction de x_{Te} , dans le domaine de concentration $0 < x_{Te} < 0,5$.

Compte-tenu des propriétés structurales des alliages liquides et des constituants purs liquides, nous avons supposé que l'enthalpie libre molaire de mélange pouvait être considérée comme la somme de l'enthalpie libre molaire de transformation de tellure tricoordonné en tellure dicoordonné et de l'enthalpie libre molaire de mélange de sélénium et de tellure dicoordonnés, en assimilant cette dernière à celle d'une solution régulière. Nous avons pu ainsi calculer les grandeurs thermodynamiques de mélange et constater un accord satisfaisant entre les valeurs théoriques et expérimentales, dans le domaine de concentration en tellure $0 < x_{Te} < 0,6$, ce qui permet de confirmer l'hypothèse d'ordre structural introduite dans le modèle et de conforter la notion de "domaines" supposés présents dans le tellure pur et déjà introduite par ailleurs, pour rendre compte de la conductivité électrique et de l'effet Hall dans le tellure liquide. Enfin, nous soulignerons

le caractère sélectif du modèle qui ne convient plus, dès lors que le tellure tricoordonné subsiste dans les alliages.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie, Applications Physico-chimiques et Biologiques*, Ed. Masson, Paris, 1956.
- 2 R. Hulgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley et D.D. Wagman, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973.
- 3 H.P.D. Lanyon et E.F. Hockings, *Phys. Stat. Solidi*, 17 (1965) K185.
- 4 T. Maekawa, T. Yokokawa, et K. Niwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (1973) 761.
- 5 G. Morgant et B. Legendre, *J. Therm. Anal.*, 31 (1986) 377.
- 6 Y. Tsuchiya et E.F.W. Seymour, *J. Phys. C*, 15 (1982) L687.
- 7 Y. Tsuchiya et E.F.W. Seymour, *J. Phys. C*, 18 (1985) 4721.
- 8 R. Bellisent, Thèse, Paris, 1981.
- 9 H. Thurn et J. Ruska, *J. Non-Cryst. Solids*, 22 (1976) 331.
- 10 G. Tourand, *J. Phys. (Paris)*, 34 (1973) 937.
- 11 R.C. Buschert, Ph. D, Ann Arbor, Michigan, 1957.
- 12 Y. Waseda et S. Tamaki, *Z. Naturforsch.*, 30a (1958) 1655.
- 13 Yu.G. Poltavsev, *Zh. Fiz. Khim.*, 49 (1975) 307.
- 14 G. Tourand et M. Breuil, *J. Phys. (Paris)*, 32 (1971) 813.
- 15 W. Hoyer, E. Thomas et E. Wost, *Z. Naturforsch.*, 30a (1975) 235.
- 16 Y. Waseda, S. Tamaki et E. Wost, *Z. Naturforsch.*, 30a (1975) 1633.
- 17 B. Cabane et J. Friedel, *J. Phys. (Paris)*, 32 (1971) 73.
- 18 M.H. Cohen et J. Jortner, *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 5255.
- 19 M.H. Cohen et J. Jortner, *Proceedings 5th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors*, Taylor & Francis, London, 1974, p. 167.
- 20 W.W. Warren, *Phys. Rev. B*, 6 (1972) 2522.