

## CONTRIBUTION À L'ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME BISMUTH-GALLIUM

M. GAMBINO ET J. P. BROS

*Thermodynamique des solutions métalliques à composants multiples, U.E.R de Chimie,  
Université de Provence, 13331 Marseille Cedex 3 (France)*

F. AJERSCH

*Ecole Polytechnique, Campus Univ. Montréal, Montréal (Canada)*

I. ANSARA

*Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques, ENSEEG-B.P. 44,  
38401 Saint Martin D'Hères (France)*

(Reçu le 18 août 1975)

### ABSTRACT

The heats of mixing of liquid bismuth-gallium are measured by a high temperature Calvet calorimeter. These results, combined with those of the phase diagram, enable a complete description of the thermodynamic properties of the system.

### RÉSUMÉ

Les enthalpies de formation d'alliages liquides constitués de gallium et de bismuth ont été mesurées à l'aide d'un microcalorimètre Calvet haute température.

Ces résultats, combinés à ceux obtenus pour le diagramme d'équilibre des phases, permettent une description complète des propriétés thermodynamiques de ce système.

### INTRODUCTION

Le diagramme d'équilibre des phases du système bismuth-gallium déterminé par Predel<sup>1</sup> et Pushin<sup>2</sup> présente une lacune de miscibilité entre 495 et 535 K : celle-ci s'étend sur un domaine de composition compris entre 8,5 et 61,5 atomes pour cent de bismuth.

Les enthalpies de mélange ont été obtenues par Predel<sup>3</sup> par calorimétrie alors que Yatsenko<sup>4</sup> a déduit les grandeurs thermodynamiques molaires partielles de mélange des mesures de force électromotrice de la pile de concentration :



Une différence importante ayant été constatée (Fig. 1) pour les enthalpies de formation de la solution liquide déduites des résultats de ces deux techniques, il nous

a semblé intéressant de mesurer cette grandeur aussi bien dans le domaine liquide monophasé qu'à plus basse température dans le domaine diphasé liquide-liquide. De plus ces mesures permettent l'évaluation des limites d'existence de la lacune de miscibilité<sup>5</sup>.

Ce mémoire présente donc les résultats expérimentaux qui, combinés au diagramme d'équilibre des phases, conduisent à une description thermodynamique de ce système.

#### TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Les enthalpies de formation d'alliages binaires monophasés liquides et diphasés liquide-liquide ont été déterminées à différentes températures à l'aide d'un micro-calorimètre Calvet haute température de conception récente; cet appareil ainsi que son mode d'utilisation ont été décrits par ailleurs<sup>6,7</sup>.

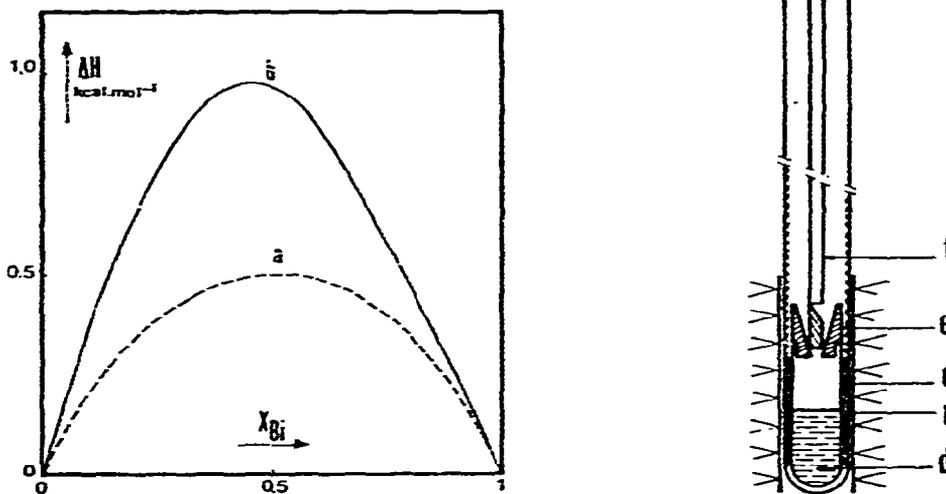


Fig. 1. Enthalpie de formation du système binaire liquide Bi-Ga. (a) D'après Predel (réf. 3); (b) d'après Yatsenko (réf. 4).

Fig. 2. Montage calorimétrique. t = tube de chute; e = entonnoir; c = creuset; r = résistance d'étalonnage; d = métal liquide.

Pour l'étude de ce système, la méthode calorimétrique classique dite « méthode de chute » qui est d'une mise en œuvre simple, n'a pas été retenue car elle risque d'introduire une incertitude sur les résultats comme cela a été montré dans le cas du système gallium-antimoine<sup>8</sup>; en effet les corrections inhérentes à la méthode de chute sont de l'ordre de grandeur de la quantité à mesurer. Aussi le montage calorimétrique utilisé pour cette étude (Fig. 2) se compose-t-il essentiellement :

d'un creuset (c) contenant du métal liquide;

d'un entonnoir (e) en graphite qui s'emboîte dans l'ouverture du creuset;

d'un tube (t), fermé dans sa partie inférieure, qui obstrue d'une manière étanche l'entonnoir. Ce tube, d'une longueur égale à celle du montage calorimétrique — 60 cm environ — permet de guider la chute du métal de l'extérieur du calorimètre jusqu'au fond de l'entonnoir. De plus l'ensemble du montage est balayé par un flux d'argon évacué par ce tube. Le mélange des deux métaux est réalisé en soulevant ce tube.

Une série d'essais, a permis de constater d'une part que l'énergie thermique développée lors de l'ouverture de l'entonnoir est négligeable et que d'autre part l'entonnoir et le creuset sont à la même température puisque l'addition d'un élément pur, contenu dans l'entonnoir, dans un bain de même nature ne provoque aucun effet thermique. La température est mesurée à 1 K près à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié 10% en masse.

Les expériences relatives aux mesures des variations d'enthalpie lors du mélange gallium-bismuth sont conduites de la manière suivante : le bismuth solide tombe dans l'entonnoir et passe à l'état liquide: à ceci correspond un effet thermique. Lorsque le calorimètre est à nouveau stable thermiquement — retour de l'enregistrement à la ligne de base — le bismuth est introduit dans le gallium liquide : un deuxième effet thermique est enregistré qui correspond à l'enthalpie de formation du mélange liquide.

L'étalonnage de l'appareil se fait par effet Joule. A cette fin, une résistance bobinée (r) est placée autour du creuset. Un contrôle de cet étalonnage est fait systématiquement à partir de l'enregistrement du premier effet thermique (chute du bismuth). Les résultats d'une étude systématique de ces deux modes d'étalonnage ont été publiés<sup>9</sup>.

L'incertitude estimée sur les valeurs des variations d'enthalpie de mélange est 5% à 800 K.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les métaux utilisés\* ont une pureté de 99,999%.

Les variations d'enthalpie de mélange mesurées à 545 K et 873 K, températures auxquelles la solution liquide est homogène, sont portées dans le Tableau 1. Des mesures ont également été effectuées à 508, 515 et 523 K aussi bien dans le domaine monophasé liquide que dans le domaine diphasé liquide-liquide.

Les variations d'enthalpie de mélange portées dans le Tableau 2 sont référées aux métaux purs liquides, la chaleur latente de fusion du bismuth étant prise égale à  $2700 \text{ cal mol}^{-1}$  (réf. 9).

\*Le gallium nous a été aimablement fourni par M. de LA BRETEQUE, Directeur de recherche à la Société Alusuisse France.

Le bismuth est un produit Koch Light vendu par la Société SOCHIBO.

TABLEAU 1

## ENTHALPIES DE MÉLANGE DU SYSTÈME BISMUTH-GALLIUM EN PHASE LIQUIDE HOMOGÈNE

545 K		878 K	
$x_{\text{Bi}}$	$\Delta H_{\text{M}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$x_{\text{Bi}}$	$\Delta H_{\text{M}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )
0,03 <sub>3</sub>	86	0,03 <sub>9</sub>	132
0,04 <sub>4</sub>	104	0,04 <sub>0</sub>	129
0,04 <sub>8</sub>	120	0,08 <sub>3</sub>	236
0,07 <sub>1</sub>	152	0,08 <sub>8</sub>	247
0,08 <sub>5</sub>	188	0,13 <sub>9</sub>	308
0,10 <sub>9</sub>	217	0,14 <sub>5</sub>	324
0,13 <sub>7</sub>	275	0,14 <sub>5</sub>	325
0,15 <sub>1</sub>	286	0,18 <sub>3</sub>	394
0,18 <sub>7</sub>	337	0,20 <sub>1</sub>	401
0,19 <sub>7</sub>	352	0,21 <sub>3</sub>	412
0,22 <sub>0</sub>	384	0,26 <sub>4</sub>	452
0,25 <sub>8</sub>	406	0,28 <sub>8</sub>	472
0,28 <sub>9</sub>	437	0,32 <sub>6</sub>	497
0,33 <sub>9</sub>	456	0,34 <sub>4</sub>	502
0,36 <sub>4</sub>	469	0,40 <sub>0</sub>	514
0,38 <sub>3</sub>	482	0,43 <sub>1</sub>	504
0,41 <sub>2</sub>	487	0,45 <sub>7</sub>	522
0,43 <sub>5</sub>	493	0,47 <sub>6</sub>	508
0,45 <sub>7</sub>	489	0,49 <sub>9</sub>	522
0,47 <sub>9</sub>	488	0,52 <sub>6</sub>	513
0,53 <sub>6</sub>	489	0,57 <sub>3</sub>	508
0,57 <sub>1</sub>	479	0,60 <sub>5</sub>	486
0,58 <sub>9</sub>	468	0,64 <sub>7</sub>	475
0,63 <sub>2</sub>	459	0,65 <sub>3</sub>	460
0,63 <sub>7</sub>	447		
0,68 <sub>4</sub>	425		

TABLEAU 2

## ENTHALPIES DE MÉLANGE DU SYSTÈME BISMUTH-GALLIUM À 508, 515 ET 523 K (valeurs expérimentales)

508 K		515 K		523 K	
$x_{\text{Bi}}$	$\Delta H_{\text{M}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$x_{\text{Bi}}$	$\Delta H_{\text{M}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$x_{\text{Bi}}$	$\Delta H_{\text{M}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )
0,07 <sub>4</sub>	144	0,08 <sub>3</sub>	171	0,03 <sub>5</sub>	88
0,09 <sub>0</sub>	196	0,10 <sub>4</sub>	212	0,06 <sub>8</sub>	118
0,09 <sub>9</sub>	198	0,13 <sub>9</sub>	242	0,07 <sub>6</sub>	163
0,10 <sub>1</sub>	198	0,16 <sub>5</sub>	268	0,07 <sub>9</sub>	155
0,14 <sub>3</sub>	252	0,16 <sub>8</sub>	251	0,08 <sub>4</sub>	169
0,15 <sub>2</sub>	244	0,20 <sub>8</sub>	308	0,09 <sub>8</sub>	177
0,15 <sub>2</sub>	245	0,22 <sub>8</sub>	315	0,15 <sub>1</sub>	265
0,18 <sub>2</sub>	262	0,26 <sub>7</sub>	308	0,15 <sub>3</sub>	252

TABLEAU 2 (suite)

508 K		515 K		523 K	
$x_{Bi}$	$\Delta H_M$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$x_{Bi}$	$\Delta H_M$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$x_{Bi}$	$\Delta H_M$ (cal mol <sup>-1</sup> )
0,22 <sub>3</sub>	288	0,30 <sub>3</sub>	345	0,18 <sub>3</sub>	256
0,29 <sub>0</sub>	338	0,35 <sub>6</sub>	380	0,20 <sub>5</sub>	277
0,31 <sub>9</sub>	348	0,37 <sub>8</sub>	379	0,22 <sub>9</sub>	308
0,32 <sub>6</sub>	344	0,38 <sub>8</sub>	403	0,23 <sub>8</sub>	330
0,32 <sub>8</sub>	325	0,42 <sub>4</sub>	417	0,27 <sub>8</sub>	304
0,37 <sub>5</sub>	336	0,46 <sub>4</sub>	410	0,29 <sub>8</sub>	344
0,41 <sub>9</sub>	403	0,47 <sub>7</sub>	425	0,30 <sub>3</sub>	340
0,22 <sub>9</sub>	402	0,49 <sub>5</sub>	445	0,30 <sub>6</sub>	338
0,43 <sub>3</sub>	378	0,51 <sub>7</sub>	452	0,31 <sub>0</sub>	350
0,45 <sub>0</sub>	409	0,55 <sub>3</sub>	458	0,31 <sub>9</sub>	358
0,48 <sub>4</sub>	385	0,57 <sub>2</sub>	446	0,38 <sub>0</sub>	383
0,51 <sub>7</sub>	420	0,58 <sub>6</sub>	480	0,41 <sub>2</sub>	408
0,52 <sub>3</sub>	437	0,60 <sub>1</sub>	464	0,42 <sub>9</sub>	390
0,55 <sub>2</sub>	439	0,62 <sub>1</sub>	470	0,44 <sub>1</sub>	415
0,56 <sub>8</sub>	439	0,62 <sub>9</sub>	453	0,46 <sub>4</sub>	406
0,58 <sub>2</sub>	473	0,64 <sub>8</sub>	464	0,43 <sub>0</sub>	444
0,58 <sub>9</sub>	470	0,65 <sub>5</sub>	436	0,50 <sub>8</sub>	468
0,59 <sub>1</sub>	441	0,66 <sub>9</sub>	450	0,53 <sub>7</sub>	448
0,59 <sub>7</sub>	439	0,67 <sub>4</sub>	439	0,54 <sub>5</sub>	469
0,63 <sub>2</sub>	456	0,69 <sub>6</sub>	423	0,58 <sub>0</sub>	464
0,63 <sub>3</sub>	430	0,70 <sub>3</sub>	402	0,59 <sub>4</sub>	471
0,64 <sub>6</sub>	455	0,71 <sub>3</sub>	414	0,61 <sub>1</sub>	444
0,64 <sub>8</sub>	432			0,65 <sub>7</sub>	450
0,65 <sub>1</sub>	416			0,68 <sub>1</sub>	427
0,68 <sub>0</sub>	408			0,73 <sub>2</sub>	396
0,68 <sub>1</sub>	421				
0,69 <sub>3</sub>	407				
0,70 <sub>2</sub>	426				
0,70 <sub>5</sub>	406				
0,72 <sub>9</sub>	376				
0,72 <sub>4</sub>	396				

Les grandeurs expérimentales déterminées à 545 et 873 K peuvent être représentées par les relations suivantes :

$$\Delta H_M^{545\text{ K}} = x_{Bi}(1 - x_{Bi})[2221,5 x_{Bi}^2 - 2653,1 x_{Bi} + 2697,9] \text{ cal mol}^{-1} \quad (1)^*$$

$$\Delta H_M^{873\text{ K}} = x_{Bi}(1 - x_{Bi})[3352,5 x_{Bi}^2 - 4010,6 x_{Bi} + 3196,7] \text{ cal mol}^{-1} \quad (2)$$

Les courbes a et b de la Fig. 3 regroupent les résultats expérimentaux, le Tableau 3 permettant la comparaison avec les valeurs calculées.

L'ensemble des résultats expérimentaux montre que la variation de l'enthalpie de mélange en fonction de la température n'est pas significative. En admettant que  $\Delta C_p$  est une constante pour une composition donnée dans l'intervalle de température

\*1 Calorie = 4,184 Joules.

545–873 K, cette grandeur peut être déduite des éqns (1) et (2) soit :

$$\Delta C_p = x_{Bi}(1-x_{Bi})(3,448x_{Bi}^2 - 4,138x_{Bi} + 1,521) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

la valeur maximale égale à 0,133 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> est donc très faible.

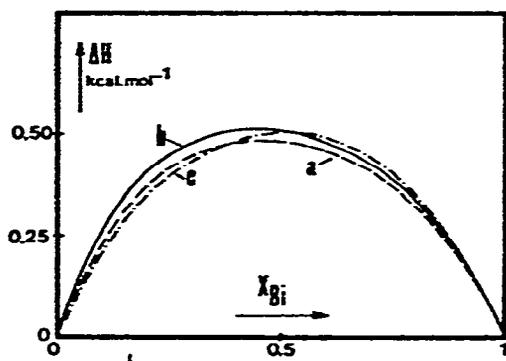


Fig. 3. Enthalpie de mélange. (a) Nos mesures à 545 K; (b) nos mesures à 873 K; (c) Predel (réf. 3).

TABLEAU 3

ENTHALPIES DE MÉLANGE DU SYSTÈME BISMUTH-GALLIUM

(valeurs expérimentales interpolées et valeurs calculées)

$x_{Bi}$	$\Delta H_M$ (cal mol <sup>-1</sup> )			
	545 K		873 K	
	Exp.	Calc. (éqn. (1))	Exp.	Calc. (éqn. (2))
0	0	0	0	0
0,05	115	122	150	143
0,10	210	221	250	255
0,15	290	299	330	340
0,20	360	361	400	404
0,25	406	407	446	451
0,30	430	441	480	482
0,35	465	464	502	501
0,40	485	478	514	511
0,45	492	483	520	513
0,50	490	482	518	507
0,55	484	473	512	497
0,60	470	457	495	479
0,65	445	435	465	456
0,70	410	403	430	427
0,75	360	367	380	389
0,80	310	319	324	341
0,85	250	261	260	281
0,90	190	190	200	207
0,95	100	103	105	114
1	0	0	0	0

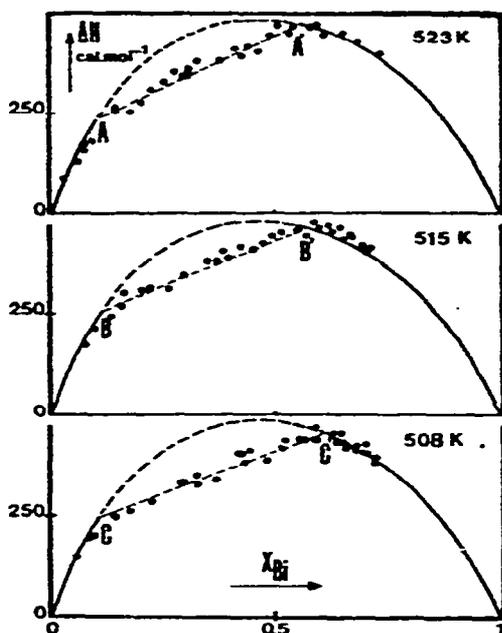


Fig. 4. Résultats expérimentaux à 523 K, 515 K, 508 K.

TABLEAU 4

ENTHALPIES DE MÉLANGE DU SYSTÈME BISMUTH-GALLIUM À 508, 515, 523 K (valeurs interpolées)

$x_{Bi}$	$\Delta H_M$ (cal mol <sup>-1</sup> )		
	508 K	515 K	523 K
0,05	110	110	110
0,10	200	200	200
0,15	260 <sup>a</sup>	267 <sup>a</sup>	260 <sup>a</sup>
0,20	282	292	285
0,25	305	315	312
0,30	325	340	338
0,35	345	365	365
0,40	367	387	392
0,45	390	410	418
0,50	410	435	445
0,55	430	460 <sup>a</sup>	472 <sup>a</sup>
0,60	452 <sup>a</sup>	467	460
0,65	435	435	435
0,70	405	407	407
0,75	365	365	365
0,80	320	320	320
0,85	255	255	255
0,90	190	190	190
0,95	100	100	100

<sup>a</sup> Domaine biphasé : liquide-liquide. A 508 K  $0,115 < x_{Bi} < 0,61$ ; à 515 K  $0,12 < x_{Bi} < 0,57$ ; à 523 K  $0,11 < x_{Bi} < 0,55$ .

Les valeurs expérimentales de  $\Delta H^M$  sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par Predel<sup>3</sup> à 583 K, par contre le maximum d'effet enthalpique est déporté vers les solutions riches en gallium. Ces résultats sont en total désaccord avec ceux de Yatsenko qui conduisent à une valeur maximale de l'ordre de 1000 cal mol<sup>-1</sup>.

Dans le Tableau 4 sont indiquées les valeurs interpolées de l'enthalpie de mélange déterminées à 505, 515 et 525 K. A partir de ces résultats, il est possible d'évaluer à 0,025 atome pour cent près la limite d'existence des phases : en effet dans le domaine diphasé liquide-liquide la représentation de  $\Delta H_M = f(x_{Bi})$  est une droite alors que dans le domaine monophasé liquide c'est une courbe; l'équilibre des phases correspond au point d'intersection — points A et A', B et B', C et C' de la Fig. 4 — de ces deux représentations. Il est à remarquer que les valeurs obtenues pour les solutions riches en bismuth diffèrent de celles publiées par Elliott<sup>11</sup>.

#### ÉVALUATION DU DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE DES PHASES

Comme les entropies partielles déduites des mesures des forces électromotrices effectuées par Yatsenko sont entachées d'erreur, il nous a semblé préférable de les estimer à partir de certaines limites du diagramme d'équilibre des phases<sup>11</sup> et des enthalpies de mélange. En choisissant comme forme analytique pour l'entropie d'excès de mélange un polynôme du 5ème degré en  $x_{Bi}$  les coefficients ont été déterminés par la méthode des moindres carrés en considérant d'une part les compositions du liquide en équilibre avec le bismuth pur et d'autre part la température critique de démixtion ( $T_c = 535$  K) et la composition correspondante ( $x_{Bi_c} = 0,3$ ). Les équations correspondantes sont les suivantes :

$$\Delta S_{Bi}^{XS} = (\Delta \bar{H}_{Bi} + L_{Bi})/T + R \ln x_{Bi} - \frac{L_{Bi}}{T_{Bi}}$$

$$\left[ \frac{d^2 \Delta S^{XS}}{dx_{Bi}^2} = \left( \frac{d^2 \Delta H}{dx_{Bi}^2} - T \frac{d^2 \Delta S^{id}}{dx_{Bi}^2} \right) / T \right]_{T_c, x_{Bi}^c}$$

$$\left[ \frac{d^3 \Delta S^{XS}}{dx_{Bi}^3} = \left( \frac{d^3 \Delta H}{dx_{Bi}^3} - T \frac{d^3 \Delta S^{id}}{dx_{Bi}^3} \right) / T \right]_{T_c, x_{Bi}^c}$$

avec  $\Delta S^{XS} = x_{Bi}(1-x_{Bi})(\alpha x_{Bi}^3 + \beta x_{Bi}^2 + \gamma x_{Bi} + \delta)$

Les valeurs de ces coefficients calculées en cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> sont les suivantes :

$$\alpha = 5,17712$$

$$\beta = -4,09213$$

$$\gamma = 1,24586$$

$$\delta = -0,624242$$

Les propriétés thermodynamiques de la solution liquide étant connues, il est possible de calculer le diagramme d'équilibre des phases en considérant les différents

équilibres liquide-liquide et liquide-bismuth pur. Le diagramme calculé, représenté sur la Fig. 5, est comparé à celui relevé dans la littérature<sup>11</sup>. Si la température eutectique est en excellent accord avec celle déterminée par Predel<sup>3</sup> (594 K au lieu de 595 K) la composition eutectique diffère de 0,06 en fraction molaire. La ligne d'équilibre

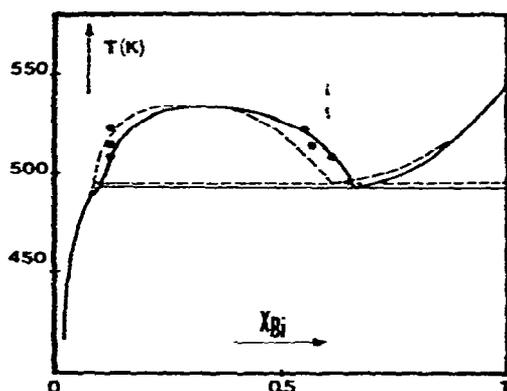


Fig. 5. Diagramme d'équilibre des phases; (—) calculé; (---) d'après Elliott (réf. 11); (★) résultats expérimentaux.

liquide-liquide est en bon accord avec les informations calorimétriques mais présente une différence notable avec le diagramme expérimental déterminé par analyse thermique différentielle. Il en est de même pour la ligne d'équilibre entre la solution liquide et le bismuth où quelques degrés d'écart sont constatés.

En conclusion, les mesures calorimétriques qui confirment les résultats antérieurs<sup>3</sup>, associées aux limites de phases entre la solution liquide et le bismuth pur ont permis une description thermodynamique complète du système bismuth-gallium.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Predel, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 24 (1960) 206.
- 2 N. A. Puschin, S. Stepanovic et V. Stajic, *Z. Anorg. Chem.*, 209 (1932) 329.
- 3 B. Predel, M. Frebel et W. Gust, *J. Less Common Metals*, 17 (1969) 398.
- 4 S. P. Yatsenko et V. N. Danilin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat.*, 4 (1968) 863.
- 5 J. P. Bros, *Thèse Sci. Phys.*, Marseille, 1968.
- 6 E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1955.
- 7 E. Calvet, *Récents Progrès en Microcalorimétrie*, Dunod, Paris, 1959.
- 8 M. Gambino et J. P. Bros, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 443.
- 9 Y. M. Muggianu, M. Gambino et J. P. Bros, *Journées de Calorimétrie et d'A.T.D.*, *Revises*, 10 mai 1974.
- 10 R. Hultgren, P. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley et D. D. Wagman, *Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements*, Amer. Soc. for Metals, Metals Park Ohio, 1973.
- 11 R. P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys*, First supplement, McGraw-Hill, New York, 1969.