

## ÉTUDE THERMOCHIMIQUE DES ALLIAGES DE GALLIUM ET DE SODIUM

MICHÈLE GAMBINO ET JEAN-PIERRE ÉROS

*Laboratoire de Chimie Générale, Université de Provence, 3, place Victor Hugo, 13-Marseille (3<sup>e</sup>) (France) et Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du CNRS, 26, rue du 141<sup>e</sup> R.I.A., 13-Marseille (3<sup>e</sup>) (France)*

(Reçu le 19 mai 1972)

### ABSTRACT

Enthalpies of mixing of liquid alloys of gallium and sodium and enthalpies of formation  $\Delta H_f$  of the two compounds  $\text{NaGa}_4$  and  $\text{Na}_5\text{Ga}_8$  of this binary system were determined calorimetrically at 723 K. Referred to the simple constituents in the liquid state, the following values were found:

$$\Delta H_f (\text{NaGa}_4) = -(17.5 \pm 1.0) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f (\text{Na}_5\text{Ga}_8) = -(21.5 \pm 1.5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

By means of quantitative thermal differential analysis, the value for the melting enthalpy of  $\text{Na}_5\text{Ga}_8$  was found to be  $(13.5 \pm 0.5) \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### RÉSUMÉ

Par calorimétrie, à 723 K, ont été déterminées les enthalpies de mélange des alliages liquides de gallium et de sodium ainsi que les enthalpies de formation des deux composés définis de ce système binaire; en prenant comme référence les corps simples à l'état liquide nous proposons pour les enthalpies de formation les valeurs suivantes :

$$\text{pour } \text{NaGa}_4 : -(17,5 \pm 1,0) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{pour } \text{Na}_5\text{Ga}_8 : -(21,5 \pm 1,5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Par analyse thermique différentielle quantitative nous avons évalué l'enthalpie de fusion de  $\text{Na}_5\text{Ga}_8$  :  $(13,5 \pm 0,7) \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### INTRODUCTION

Poursuivant l'étude thermodynamique des alliages binaires à base de gallium<sup>1-3</sup>, nous avons déterminé les enthalpies de mélange de ce corps simple avec le sodium.

Étant donné la grande réactivité de ces substances, nous avons dû adjoindre au calorimètre utilisé une boîte à gants permettant leur manipulation sous atmosphère

inerte. Afin de contrôler le bon fonctionnement de cet ensemble, nous avons vérifié que nous retrouvions bien les résultats connus<sup>4,5</sup> pour les alliages de potassium et de sodium.

#### DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Au cours de l'étude expérimentale des alliages de gallium et de sodium, il faut éviter toute oxydation aussi bien lors de la préparation des échantillons (coupe, pesée) que lors de l'expérience calorimétrique proprement dite. Nous avons donc couplé au calorimètre isotherme<sup>6</sup> Tian-Calvet utilisé une boîte à gants, réalisée par la Société Setaram, à l'intérieur de laquelle règne une atmosphère d'argon purifié. Les dimensions de l'enceinte sont relativement grandes (1 m × 0,6 m × 0,5 m) car elle doit contenir une balance de précision et les diverses pièces indispensables à la réalisation des montages calorimétriques (tube d'introduction, cellule, résistance d'étalonnage, etc.).

La communication étanche entre cette boîte à gants et le calorimètre est assurée par un tube en pyrex. Un système de vérins assure un positionnement précis de l'ensemble calorimètre-boîte à gants.

L'argon constituant l'atmosphère de l'ensemble est purifié continuellement : ce gaz circule dans un four, rempli de copeaux de titane et de zirconium, chauffé à 1100 K puis dans une colonne de dessiccation remplie de silicagel et de tamis moléculaire. Un réservoir de gros volume permet d'obtenir une bonne régulation de la pression, maintenue constamment à 2 torrs au-dessus de la pression atmosphérique. Un sas permet d'introduire le matériel nécessaire aux expériences.

#### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

##### *Contrôle de l'appareillage et étalonnage*

A cause de leur grande oxydabilité, les propriétés thermodynamiques des alliages de métaux alcalins ont été très peu étudiées, malgré leur structure électronique très simple. Les mieux connus de ces alliages sont ceux de sodium et de potassium par suite de leur emploi dans l'industrie nucléaire<sup>7</sup>. Yokokawa et Kleppa<sup>5</sup> ont mesuré les enthalpies de mélange des alliages liquides de ces deux métaux à 384 K et montré que :

$$\Delta H_M = (2251 + 1406 x_{Na})x_{Na} \cdot x_K \text{ J mol}^{-1}.$$

A 383 K, McKisson et Bromley ont obtenu des résultats en bon accord avec cette expression pour les trois compositions qu'ils ont étudiées. Cafasso, Khanna et Feder<sup>8</sup> ont déterminé les activités du potassium et du sodium par spectrophotométrie d'absorption. A 384 K, ils ont observé un important écart positif à l'idéalité.

En combinant les résultats de Kleppa et de Cafasso *et al.*, Spencer<sup>9</sup> a calculé les entropies et construit un diagramme de phases en bon accord avec la récente détermination faite par Ott, Goates, Anderson et Hall<sup>10</sup>.

L'étude de ces résultats d'origine très diverse fait apparaître une parfaite cohérence : aussi avons-nous choisi ce système pour contrôler notre méthode expérimentale.

Nos mesures d'enthalpie de mélange sont réalisées par calorimétrie de chute. La sensibilité  $s$  du calorimètre utilisé a été déterminée de deux manières : par chute de masses connues d'argent ou d'or et par production d'un effet Joule au niveau du mélange à l'aide d'une résistance bobinée sur un tube d'alumine entourant le porte-échantillon en silice. L'écart entre les deux séries de valeur de  $s$  est inférieur à 1 %.

Les résultats obtenus pour l'alliage binaire potassium-sodium\* sont en bon accord avec ceux de Kleppa. Comme nos valeurs sont à la fois plus nombreuses et moins dispersées, nous pensons qu'il est utile de préciser l'expression analytique qui les représente :

$$\Delta H_M = x_K(1 - x_K) (3503 - 1380 x_K + 508 x_K^2) \text{ J mol}^{-1}.$$

La précision est de 4 %.

#### *Étude des alliages liquides gallium-sodium*

Le diagramme de phases du système gallium-sodium a été déterminé par Feschotte<sup>11,12</sup>; il existe deux composés définis,  $\text{NaGa}_4$  et  $\text{Na}_5\text{Ga}_8$  fondant respectivement à 770 et 829 K. Aux températures qui nous sont accessibles, le domaine d'existence de la solution liquide est très étroit, aussi bien du côté riche en gallium que de l'autre : à 303 K, la solubilité du sodium dans le gallium est d'environ 0,003 at. %<sup>13</sup>, elle atteint 5 at. % à 723 K; la solubilité du gallium dans le sodium est de 0,015 at. % à 371 K, de 1,2 at. % à 723 K, de 3,0 at. % à 773 K<sup>14,15</sup>.

Dans cet intervalle de température, nous atteignons très rapidement le domaine diphasé solide-liquide, l'apparition de cette phase solide diminue considérablement la vitesse de réaction. Les thermogrammes sont alors très étalés dans le temps ce qui entraîne une plus faible reproductibilité des résultats.

Les mesures calorimétriques ont été faites selon deux techniques différentes : méthode de chute et analyse enthalpique différentielle.

Tout d'abord nous avons effectué par calorimétrie de chute une première série de mesures\*\* à 420 K : les essais sont de longue durée puisque la réaction met en jeu une phase solide. Sur le thermogramme représenté par la Fig. 1 par exemple, nous notons une première partie endothermique, phénomène intense et rapide qui correspond à l'échauffement et à la fusion de l'échantillon de sodium introduit par chute; puis 15 minutes environ après la mise en contact du sodium avec l'alliage, nous observons l'amorce de la réaction exothermique. Cette seconde partie se décompose en un phénomène assez lent qui correspond vraisemblablement au mélange, puis en une phase présentant un maximum aigu qui semble traduire la formation du composé

\*Métaux de pureté 3N7.

\*\*Le gallium de pureté 6N nous a été aimablement fourni par P. de la Bretèque, Directeur de la Société Alusuisse à Marseille.

défini. Au fur et à mesure que le milieu s'enrichit en sodium, le phénomène exothermique devient de plus en plus lent sans toutefois que son allure se modifie.

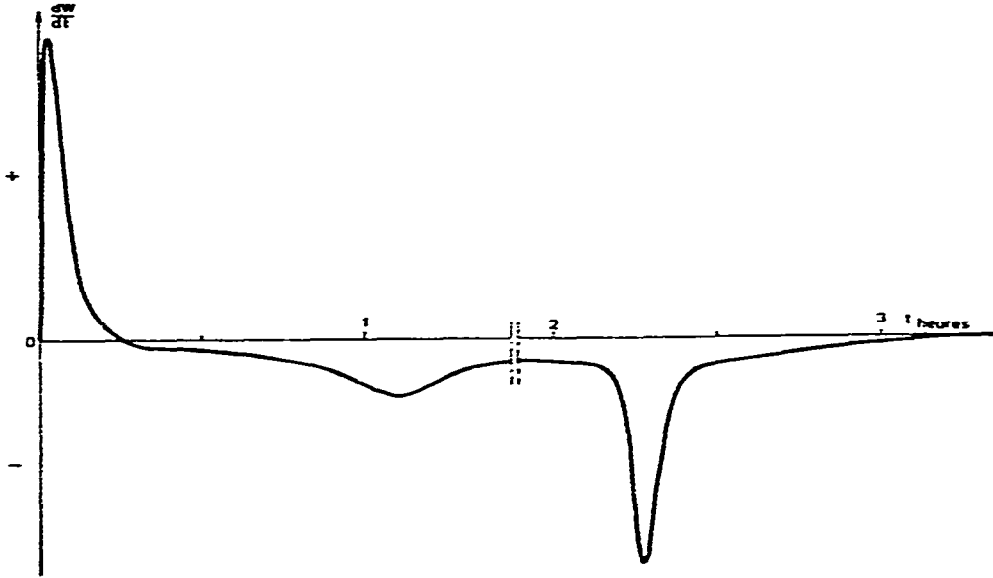


Fig. 1. Thermogramme relatif à la chute de sodium dans un alliage de gallium et de sodium ( $x_{Ga} = 0,907$ ) à 420 K.

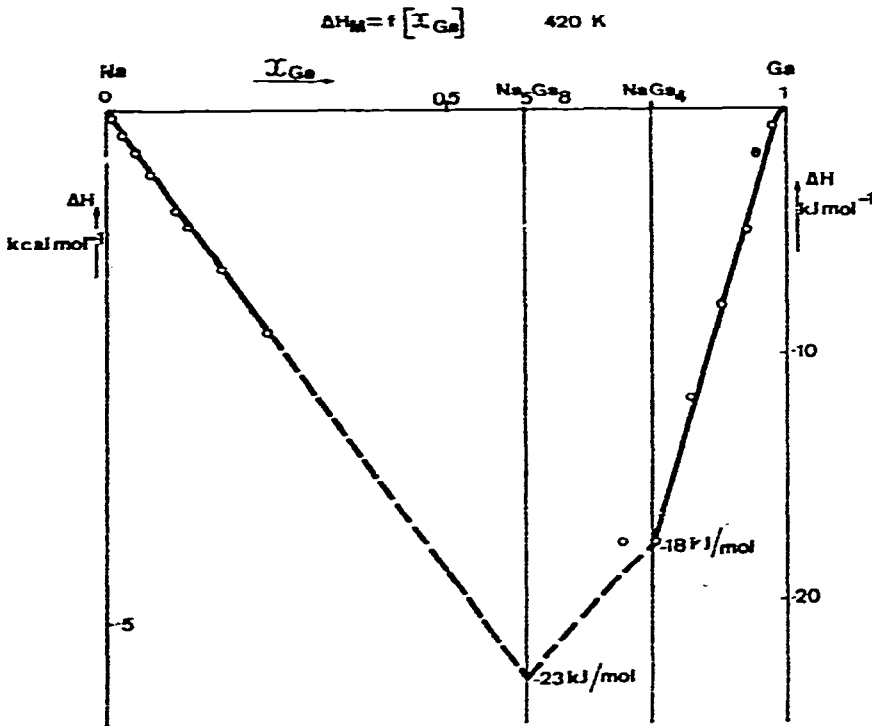


Fig. 2.  $\Delta H_M = f(x_{Ga})$  à 420 K.

Cette première série de mesures nous a permis d'estimer les enthalpies de formation des deux composés définis (Fig. 2).

De manière à atteindre les valeurs des enthalpies de mélange à l'état liquide, nous avons entrepris une seconde série de mesures à 723 K dont les résultats sont donnés par la Fig. 3.

Dans la région riche en gallium, nous déterminons la variation de l'enthalpie de mélange  $\Delta H_M$  en phase liquide en fonction de la fraction molaire  $x_{Ga}$  du gallium. Lorsque la composition de l'alliage ( $x_{Ga} = 0,945$ ) correspond à l'apparition d'un domaine diphasé, l'allure de la courbe  $\Delta H_M = f(x_{Ga})$  se modifie : nous obtenons une droite, ce qui permet d'évaluer l'enthalpie de formation à 723 K du composé défini  $NaGa_4$  solide :  $(-17,5 \pm 1,0)$  kJ mol<sup>-1</sup>, à partir des corps simples pris à l'état liquide. L'allure des thermogrammes (Fig. 4) se modifie au cours de cette série d'essais. Dans le domaine liquide nous enregistrons un thermogramme (4a) : la superposition de l'effet endothermique de chute et de fusion du sodium et de l'effet exothermique de mélange conduit à un phénomène global exothermique rapide. Lorsque nous atteignons le domaine diphasé liquide-solide, nous observons un thermogramme (4b) où les deux phénomènes ne se superposent plus exactement : en début d'expérience, nous notons un léger effet endothermique rapidement annulé par l'effet exothermique de mélange.

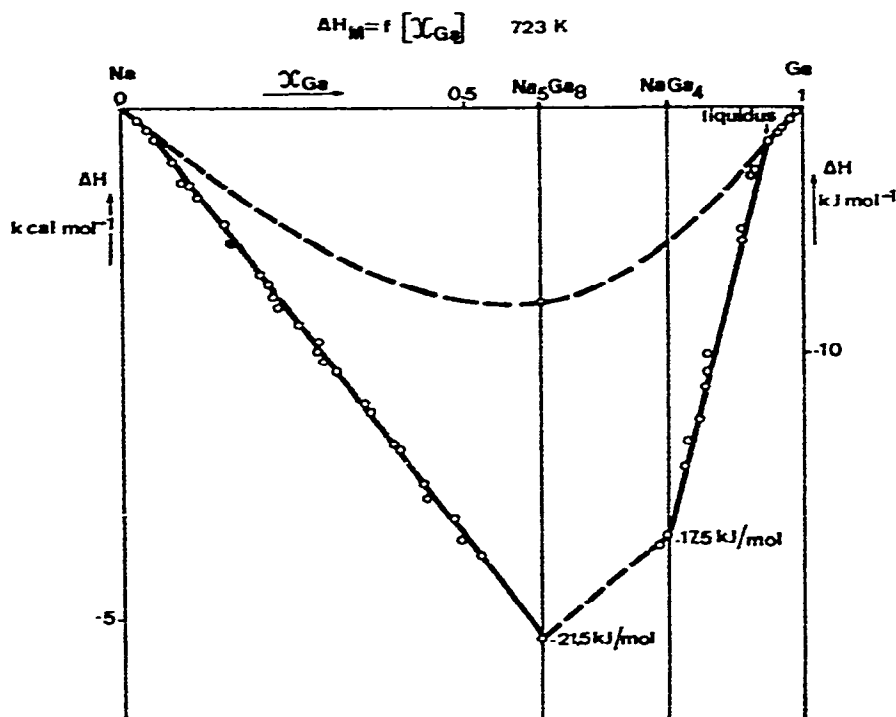


Fig. 3.  $\Delta H_M = f(x_{Ga})$  à 723 K.

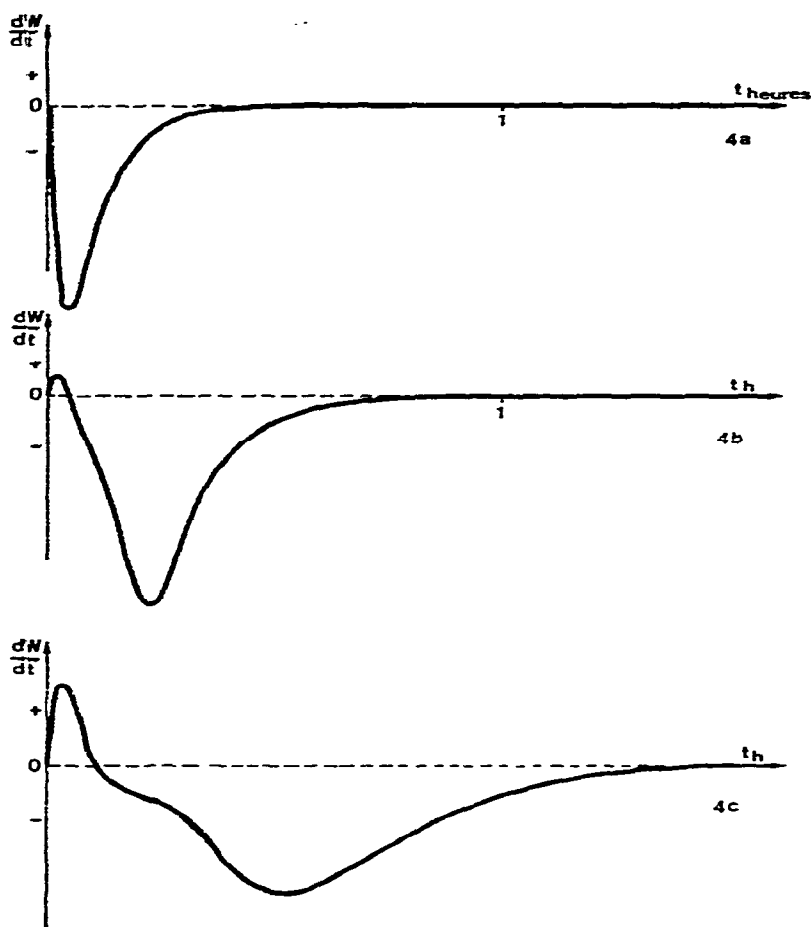


Fig. 4. Chute de sodium dans l'alliage gallium-sodium à 723 K.

Au fur et à mesure que le milieu s'enrichit en sodium, le thermogramme (4b) évolue vers la forme (4c) où les deux effets sont nettement distincts.

En reprenant les mesures dans la région riche en sodium, nous avons obtenu l'enthalpie de formation du composé  $\text{Na}_5\text{Ga}_8$  solide à 723 K :  $(-21,5 \pm 1,5) \text{ kJ mol}^{-1}$ , à partir des corps simples liquides pris comme référence.

En comparant les enthalpies de formation des deux composés définis, nous retrouvons la constatation de Kubaschewski<sup>16</sup> : l'enthalpie de formation la plus importante correspond au composé de plus haut point de fusion. Dans le domaine monophasé liquide ( $0 < x_{\text{Na}} < 0,055$ ), les enthalpies de mélange à 723 K peuvent être représentées par la relation :

$$\Delta H_M = -32\,535 x_{\text{Na}} + 37\,520 x_{\text{Na}}^2 \text{ J mol}^{-1}.$$

La précision de ces mesures est de l'ordre de 5%.

Par extrapolation à dilution infinie, nous obtenons :

$$\Delta H_{\text{Na}} = (-32,0 \pm 1,5) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La seconde technique employée est l'analyse enthalpique différentielle; elle nous a permis de déterminer l'enthalpie de fusion du composé défini  $\text{Na}_5\text{Ga}_8$ . Celui-ci a été obtenu par synthèse directe des métaux purs pris en proportions stoechiométriques dans une ampoule en silice scellée sous atmosphère inerte. L'étalonnage est réalisé par production d'un effet Joule dans une résistance bobinée autour de l'ampoule.

A 828 K nous avons obtenu une enthalpie de fusion égale à  $(13,5 \pm 0,7)$   $\text{kJ mol}^{-1}$ , ce qui nous permet d'estimer, en négligeant l'influence des capacités calorifiques, la valeur de l'enthalpie de mélange en phase liquide pour cette composition à 723 K. En effet, l'enthalpie de mélange en phase liquide est la somme algébrique de l'enthalpie de formation du composé défini en phase solide et de son enthalpie de fusion; nous obtenons :  $\Delta H_M = (-8,0 \pm 2,2)$   $\text{kJ mol}^{-1}$ .

La valeur de l'enthalpie de fusion a pu être estimée par Ansara<sup>17</sup> en utilisant un critère de cohérence faisant intervenir pour la composition stoechiométrique et à la température de fusion du composé défini, la courbure du liquidus et la variation de l'activité de l'un des constituants en fonction de la composition. Il obtient ainsi  $16,0$   $\text{kJ mol}^{-1}$ . L'écart entre cette valeur et notre résultat expérimental ( $13,5$   $\text{kJ mol}^{-1}$ ) ne paraît pas significatif étant donné l'incertitude du mode de calcul.

De manière à préciser une étroite zone du diagramme des phases, nous avons entrepris quelques essais calorimétriques à 773 K, température juste supérieure à celle de la fusion péritectique du composé  $\text{NaGa}_4$ . Dans la région riche en gallium, nous n'avons pas observé la formation de ce composé : nous avons constaté l'existence d'un domaine liquide homogène s'étendant jusqu'à  $x_{\text{Ga}} = 0,79_5$ .

Pour ce binaire, il est difficile d'établir une relation entre nos résultats et ceux déjà connus. En effet nous ne disposons que de très rares renseignements thermodynamiques.

Lantratov et Tsarenko<sup>18</sup> ont déterminé par voie électrochimique les variations d'enthalpie libre partielle du sodium dans l'alliage liquide, ce qui leur permet de calculer la variation d'enthalpie libre intégrale à 823 K. Ces mesures, répétées à différentes températures, les amènent également à une évaluation des autres grandeurs thermodynamiques, enthalpie et entropie; mais étant donné la méthode employée, on peut mettre en doute l'exactitude de ces deux derniers résultats, ainsi que l'a d'ailleurs fait Spencer<sup>9</sup>.

Par voie électrochimique Gilfillan et Bent<sup>13</sup> ont également étudié les alliages liquides très dilués en sodium; leurs résultats à 303 K permettent de préciser le diagramme de phases dans ce domaine. Ces auteurs signalent d'autre part que les réactions de formation des alliages sont fortement exothermiques.

## CONCLUSION

Il est évidemment très difficile de comparer nos résultats aux valeurs calculées par Lantratov à 823 K et se rapportant à la phase liquide; cependant nous pouvons noter qu'il existe un accord satisfaisant entre la valeur maximale de  $\Delta H_M$  ( $-7,2$   $\text{kJ}$

mol<sup>-1</sup> pour  $x_{\text{Na}} = 0,40$ ) proposée par cet auteur et celle que nous avons calculée ( $-8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) pour la fraction molaire  $x_{\text{Na}} = 0,38_5$ —composition de  $\text{Na}_5\text{Ga}_8$ .

TABLEAU 1

| $x_{\text{Na}}$ | $\Delta H/\text{J mol}^{-1}$ | $\Delta G/\text{J mol}^{-1}$<br>(Réf. 18) |
|-----------------|------------------------------|---|
| 0,1             | -2 900                       | -3 100                                    |
| 0,2             | -6 100                       | -4 560                                    |
| 0,3             | -7 500                       | -5 020                                    |
| 0,4             | -8 000                       | -4 940                                    |
| 0,5             | -7 000                       | -4 430                                    |
| 0,6             | -6 200                       | -3 680                                    |
| 0,7             | -5 600                       | -2 890                                    |
| 0,8             | -3 500                       | -1 920                                    |
| 0,9             | -1 900                       | -1 130                                    |

D'autre part, en combinant nos valeurs d'enthalpies de mélange estimées par interpolation, Tableau 1, avec les mesures d'enthalpies libres réalisées par Lantratov, nous pouvons estimer  $\Delta S_M$  égal à  $(-3,6 \pm 2,5) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , ce qui conduit à une entropie d'excès particulièrement élevée pour cette concentration ( $x_{\text{Na}} = 0,38_5$ ).

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. P. Bros, *Thèse Doct. Sci. Phys.*, Marseille, 1968.
- 2 R. Beja, *Thèse Doct. Sci. Phys.*, Marseille, 1969.
- 3 M. Carbonel, *Thèse Doct. Sci. Phys.*, Marseille, 1971.
- 4 M. Kawakami, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 16 (1927) 915.
- 5 T. Yokokawa et O. J. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, 40 (1954) 46.
- 6 J. Rouquerol et M. Laffitte, dans *Colloque International de Thermochimie, Marseille, 1971*, Ed. C.N.R.S., sous presse.
- 7 R. L. McKisson et L. A. Bromley, *US At. Energy Comm., Rep.*, UCRL-671 (1950).
- 8 F. A. Cafasso, V. M. Khanna et H. M. Feder, *Advan. Phys.*, 16 (1967) 535.
- 9 P. J. Spencer, *Nat. Phys. Lab. Rep.*, DSC-10, (1971).
- 10 J. B. Ott, J. R. Goates, P. R. Anderson et H. T. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, 65 (1969) 2870.
- 11 P. Feschotte et E. Rinck, *C.R. Acad. Sci.*, 243 (1956) 1525.
- 12 P. Feschotte, *Thèse Doct. Sci. Phys.*, Paris, 1961.
- 13 E. S. Gilfillan et H. G. Bent, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1661.
- 14 E. Rinck et P. Feschotte, *C.R. Acad. Sci.*, 250 (1960) 1489.
- 15 P. Feschotte, *Ann. Chim. (Paris)*, 6 (1961) 1029.
- 16 O. Kubaschewski, *Z. Elektrochem.*, 48 (1942) 559.
- 17 I. Ansara, F. Durand, P. Desre et E. Bonnier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4 (1966) 1395.
- 18 M. F. Lantratov et K. V. Tsarenko, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, 34 (1961) 2435.