

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION DU COMPOSE DEFINI $CePb_3$

A. MORISSON et C. PETOT

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

(Reçu le 10 juillet 1986)

ABSTRACT

The cerium activity in $CePb_3$ in equilibrium with liquid alloys corresponding to the lead-rich compositions has been determined by e.m.f. measurements on galvanic cells using solid electrolyte, in the range 555–755°C. Moreover, estimation of the lead activity in the liquid alloys allowed us to determine the free energy of formation for $CePb_3$ as a function of temperature and to deduce the enthalpy and entropy of formation of this compound.

RESUME

L'activité du cérium dans le composé défini $CePb_3$, en équilibre avec les alliages liquides Ce–Pb riches en plomb, a été déterminée par mesures de forces électromotrices de pile à électrolyte solide, dans le domaine de température 555–755°C. L'estimation de l'activité du plomb dans ces alliages liquides nous a permis de déterminer l'enthalpie libre de formation de $CePb_3$ en fonction de la température et d'en déduire l'enthalpie et l'entropie de formation du composé.

INTRODUCTION

Le diagramme de phases du système Ce–Pb [1] étant incomplet, et compte-tenu notamment des valeurs voisines des températures de fusion des composés $CePb_3$ et $LaPb_3$, les auteurs ont supposé identiques les liquidus des diagrammes de phases des systèmes Ce–Pb et La–Pb [2], dans le domaine de concentration $0,75 \leq x_{Pb} \leq 1$. Le composé intermétallique $CePb_3$ est donc en équilibre avec les alliages liquides Ce–Pb riches en plomb, dans le domaine de température 327–1170°C.

Il est possible de déterminer l'enthalpie libre de formation de $CePb_3$, en mesurant l'activité du cérium dans ce composé défini en équilibre avec les alliages liquides riches en plomb, si l'on connaît, par ailleurs, celle du plomb.

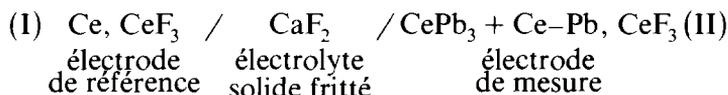
L'enthalpie libre de formation d'une mole de ce composé référée aux constituants purs solides, est alors définie par la relation:

$$\Delta G_{CePb_3} = 0,25(\bar{G}_{Ce} - G_{Ce}^0) + 0,75(\bar{G}_{Pb} - G_{Pb}^0)$$

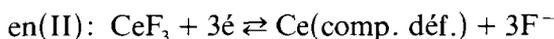
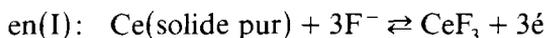
DETERMINATION DE L'ACTIVITE DU CERIUM

L'activité du cérium dans le mélange biphasé contenant le composé défini peut être déterminée expérimentalement par la méthode des f.e.m. de pile.

On mesure ainsi la force électromotrice aux bornes de la pile suivante:



Les interfaces électrode-électrolyte sont alors le siège des équilibres suivants:



Les mélanges de poudre constituant les électrodes sont dans la proportion de trois volumes de métal pour un volume de fluorure.

De la tension E mesurée aux bornes de cette pile, on déduit l'activité du cérium dans le composé par la relation:

$$a_{\text{Ce}} = \exp \frac{-3EF}{RT} \quad \text{avec } F = 96,531 \text{ J mV}^{-1} \text{ equiv.}^{-1}$$

APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

L'appareillage représenté sur la Fig. 1 et le mode opératoire sont identiques à ceux indiqués à propos de la détermination de l'enthalpie libre de formation du composé LaPb_3 [3].

Nous avons utilisé le plomb "Prolabo" et le cérium "Cerac" de puretés respectives 99,999 et 99,9% en poids. Les proportions de plomb et de cérium pesés sont telles que la composition globale en plomb est légèrement supérieure à 75 mol%.

Préparation et caractérisation de l'électrode de mesure

L'élaboration reste identique à celle de LaPb_3 [3]: on a effectué trois fusions à une température voisine de 1220°C , en retournant le creuset entre chacune d'elles.

L'analyse par diffraction de rayons X, par une plaque de poudre montée sur goniomètre, a permis de mettre en évidence les raies caractéristiques du composé CePb_3 (cubique du type AuCu_3 , de paramètre $a = 4,872 \pm 0,012 \text{ \AA}$, valeur voisine de celle publiée antérieurement [1]), les raies supplémentaires étant attribuées au plomb en excès.

L'analyse des phases par microsonde électronique montre que celle qui est minoritaire, localisée aux joints de grains, est constituée de plomb; la

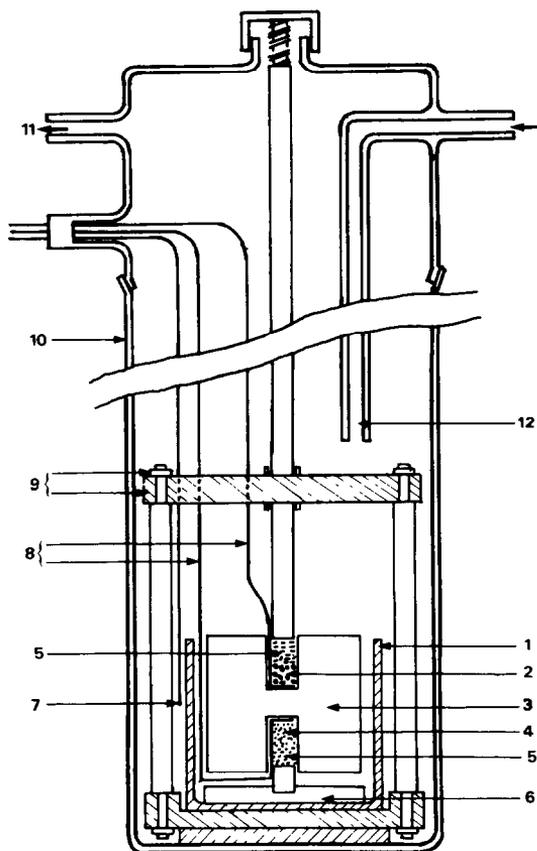


Fig. 1. Dispositif expérimental. (1) Creuset en alumine; (2) électrode de mesure; (3) électrolyte en fluorine frittée; (4) électrode de référence; (5) poudre de CaF_2 ; (6) pastille en alumine; (7) thermocouple; (8) jonctions électriques en molybdène; (9) système de serrage; (10) cellule en quartz; (11) sortie d'argon vers la jauge à oxygène; (12) arrivée d'argon purifié à l'aide d'une pompe électrochimique.

matrice est le composé défini CePb_3 , puisque le rapport des concentrations atomiques en plomb et en cérium a été trouvé égal à $2,98 \pm 0,07$.

Nous avons donc étudié la pile suivante:

Ce , $\text{CeF}_3/\text{CaF}_2$ fritté/ $\text{CePb}_3 + \text{Ce-Pb}$, CeF_3

où CeF_3 est un produit "Cerac" de pureté 99,9% en poids.

Les tensions sont mesurées à l'aide d'un voltmètre Tacussel à haute impédance d'entrée (type Ariès 20 000).

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION DE CePb_3

Les mesures ont été effectuées entre 555 et 755°C, dans les sens croissant et décroissant de la température.

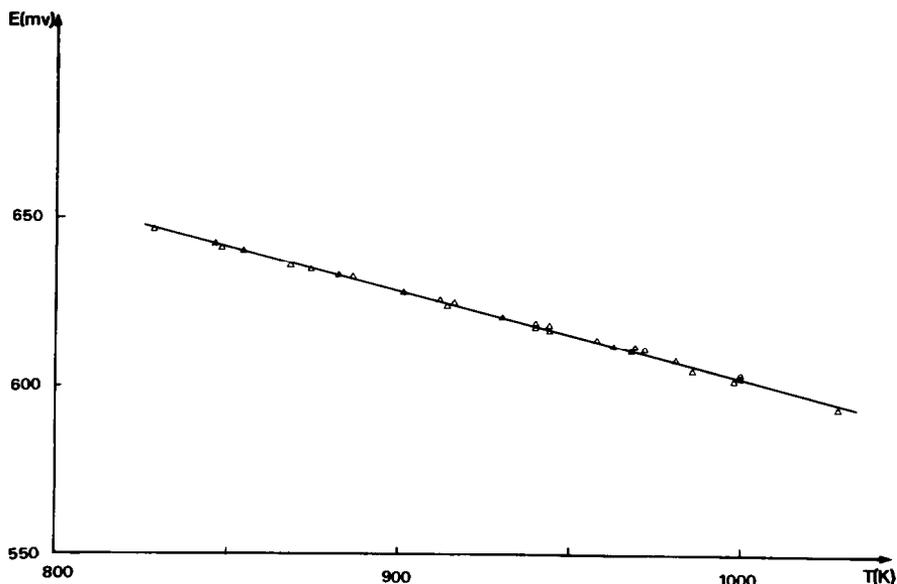


Fig. 2. Forces électromotrices de la pile: Ce, CeF₃/CaF₂ fritté/CePb₃ + Ce-Pb, CeF₃.

Nous avons vérifié la réversibilité des f.e.m. mesurées en appliquant un faible courant aux bornes de la pile, puis en inversant le sens du courant; dans chacun des cas, la f.e.m. reprend bien sa valeur initiale.

Les valeurs de f.e.m., reportées sur la Fig. 2, sont représentées par l'équation: $E(\text{mV}) = 861 \pm 5 - (0,259 \pm 0,005)T$.

On peut alors en déduire l'activité du cérium dans le composé défini, référée au cérium solide pur.

Le liquidus du diagramme de phases étant très déporté vers le plomb pur [1,2], on peut confondre l'activité du plomb avec sa fraction molaire x_{Pb} le long du liquidus, dans le domaine de température considéré.

TABEAU 1

T (K)	E (mV)	a_{Ce}	$x_{\text{Pb liq}}$	ΔG (J mol d'at. ⁻¹)
828	646,8	$1,53 \times 10^{-12}$	0,992	-48 235
853	640,3	$4,42 \times 10^{-12}$	0,992	-47 918
878	633,8	$1,20 \times 10^{-11}$	0,991	-47 606
903	627,4	$3,09 \times 10^{-11}$	0,991	-47 288
928	620,9	$7,57 \times 10^{-11}$	0,990	-46 977
953	614,4	$1,77 \times 10^{-10}$	0,989	-46 665
978	607,9	$3,98 \times 10^{-10}$	0,989	-46 348
1003	601,5	$8,48 \times 10^{-10}$	0,988	-46 037
1028	595	$1,76 \times 10^{-9}$	0,988	-45 720

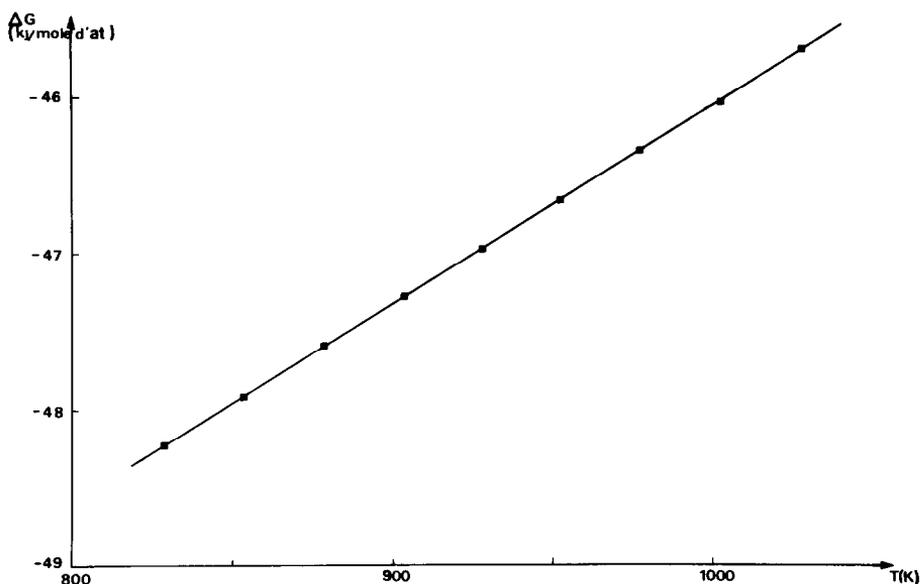


Fig. 3. Enthalpie libre de formation de CePb_3 en fonction de la température.

L'enthalpie libre de formation du composé défini, référée aux constituants purs solides, s'écrit alors:

$$\Delta G_{\text{CePb}_3} = RT [0,25 \ln a_{\text{Ce}} + 0,75 \ln x_{\text{Pb}}] + 0,75L_{\text{fPb}}(1 - T/T_{\text{fPb}})$$

où L_{fPb} et T_{fPb} sont la chaleur latente et la température de fusion du plomb [4].

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 1.

Les variations d'enthalpie libre de formation de CePb_3 en fonction de la température, reportées sur la Fig. 3, peuvent être représentées par l'équation:

$$\Delta G(\text{J mol d'at.}^{-1}) = -58\,633 \pm 700 + (12,560 \pm 0,020)T$$

On en déduit alors les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie molaires de formation de CePb_3 , supposées indépendantes de la température:

$$\Delta H_{\text{CePb}_3} = -58,6 \pm 0,7 \text{ kJ mol d'atomes}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{CePb}_3} = -12,56 \pm 0,02 \text{ J mol d'atomes}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

REMARQUE

L'enthalpie de formation de CePb_3 déterminée par calorimétrie est égale à $-49,1 \text{ kJ mol d'atomes}^{-1}$ [5]. La valeur plus faible déterminée par mesure de f.e.m. de pile résulte peut être de l'hypothèse ayant consisté à confondre

les liquidus des systèmes Ce–Pb et La–Pb et à supposer que l'activité du plomb était égale à sa fraction molaire.

REFERENCES

- 1 M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- 2 O.D. McMasters, S.D. Soderquist et K.A. Gschneidner, Jr., *Trans. Am. Soc. Metals*, 61 (1968) 435.
- 3 A. Morisson, C. Petot et A. Percheron-Guegan, *Thermochim. Acta*, 101 (1986) 177.
- 4 R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley et D.D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973.
- 5 A. Palenzona et S. Cirifici, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 455.