

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME BINAIRE
MERCURE-INDIUM EN FONCTION DE LA PRESSION.
DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DILATATION
ISOBARE D'ALLIAGES Hg + In ENTRE 1 ET 3000 BARS**

M. GAMBINO et J.P. BROS

*Thermodynamique des Systèmes Métalliques, Université de Provence,
13331 Marseille Cedex 3 (France)*

L. TER MINASSIAN

Laboratoire de Chimie Physique, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 29 juin 1987)

ABSTRACT

The heat exchanged during an isothermal compression allows us to determine the thermodynamic properties of liquids by a calorimetric method. The piezothermal method was used to obtain the thermal expansivity of the Hg + In liquid alloys as a function of pressure. Experiments were performed with a Calvet microcalorimeter at 262.5 K and 264.4 K on the pressure range 1–3000 bar with two Hg + In liquid alloys the molar fraction of which are respectively $X_{In} = 0.075$ and $X_{In} = 0.143$. From these measurements we have deduced some points of the liquidus of the equilibrium phase diagram and the enthalpy of fusion of the definite compound Hg_6In . The variation of the temperature of melting of these alloys is about 3.08 K kbar^{-1} .

RESUME

Pour deux fractions molaires du système binaire Hg + In le coefficient de dilation α a été mesuré en employant la méthode piézothermique.

La relation $\alpha - \alpha_r = -(1/V_r T)(\Delta Q/\Delta P)$ dans laquelle α_r et V_r sont respectivement le coefficient de dilatation et le volume de la cellule expérimentale, montre que cette détermination nécessite la mesure de la chaleur mise en jeu (ΔQ) lors d'un accroissement de pression ΔP de l'échantillon. Un microcalorimètre E. Calvet est utilisé pour cette mesure.

Pour les deux alliages liquides de composition $X_{In} = 0,075$ et $X_{In} = 0,143$, les mesures ont été effectuées respectivement à 262,5 et 264,4 K sur un domaine de pression s'étendant jusqu'à 3 kbar.

Ces mesures nous ont permis de déterminer deux températures du liquidus du diagramme d'équilibre des phases ainsi que l'enthalpie de fusion du composé Hg_6In sous la pression de 1,8 kbar. L'élévation de la température de fusion de ces alliages est d'environ $3,08 \text{ K kbar}^{-1}$.

INTRODUCTION

La variation des propriétés thermodynamiques des systèmes polyconstitués tels que les alliages métalliques, les mélanges d'oxydes ou de sels fondus et les systèmes métaux-sels fondus n'a pas été l'objet d'études systématiques en fonction de la pression alors que, pour ces mêmes matériaux, des explorations jusqu'à des températures très élevées ont été réalisées depuis longtemps; si ces études en fonction de la pression ne se sont pas développées aussi rapidement ceci est dû, pour une bonne part, aux difficultés technologiques rencontrées. Pourtant la connaissance du comportement thermodynamique des matériaux sous pression s'avère indispensable dans de nombreux domaines de la recherche et les mesures effectuées sur quelques alliages binaires en ont montré tout l'intérêt; de telles mesures ont essentiellement porté sur l'évaluation de l'influence de la pression sur les températures et les entropies de changement d'état, les enthalpies libres, les conductivités électriques, les capacités calorifiques, . . .

Le but que nous poursuivons est l'étude des effets conjugués de la pression et de la température sur les fonctions d'excès des mélanges polyconstitués condensés. Pour l'atteindre il nous faudrait disposer d'un enthalpimètre différentiel haute température-haute pression. Un tel appareil apporterait de précieux renseignements dans des domaines aussi divers que la métallurgie ou la géologie mais ses caractéristiques impliquent que, lors de sa réalisation, de nombreuses difficultés techniques soient surmontées. Pour ce faire, les deux voies d'approche suivantes ont été retenues pour l'instant: (a) placer un calorimètre isopéribolique miniaturisé à l'intérieur d'une enceinte haute pression programmable en température; (b) disposer l'enceinte haute pression dans la cellule de mesure d'un calorimètre dont la température est réglable.

Pour chacune de ces voies les limites supérieures de pression et de température seront sensiblement différentes et dépendront de la nature des matériaux servant à construire l'appareillage et de la sensibilité des capteurs thermiques. L'exploration de la première possibilité est en cours d'expérimentation; elle consiste à placer un calorimètre isopéribolique haute température dans une chambre haute pression à chauffage périphérique, chambre expérimentale qui a déjà été utilisée avec succès pour d'autres types d'expériences [1-3]. Il semble que, dans l'état actuel, les limites d'emploi de cet appareillage sont de l'ordre de 7 kbar à 200 °C et de 2 kbar à 700 °C.

La mise en oeuvre de la seconde voie d'approche [4-6] s'est effectuée en plaçant dans un calorimètre isopéribolique maintenu à température constante une cellule haute pression dans laquelle se trouve l'échantillon à étudier. Avec les matériaux disponibles aujourd'hui et sous certaines conditions, il semble que les limites d'exploitation de ce montage seraient 4 kbar à 700 °C.

Ces deux types d'appareils se distinguent par leur coût de construction,

leurs contraintes expérimentales et, dans une certaine mesure, par la nature des grandeurs thermodynamiques atteintes. Les études menées parallèlement doivent d'une part nous permettre de comparer ces méthodes et d'autre part conduire à des informations thermodynamiques complémentaires.

Dans ce qui suit nous indiquerons les premiers résultats obtenus pour un alliage mercure-indium en faisant varier la pression de 1 bar à 3 kbar.

PRINCIPE DE LA METHODE

Le principe de la méthode piézothermique a été décrit et analysé en détail ces dernières années [4-10]. Cette méthode est fondée sur la mesure de la chaleur de compression d'une substance dans des conditions isothermes; elle permet d'atteindre les propriétés thermodynamiques de cette substance en fonction de la température T et de la pression P . L'équation suivante due à Maxwell

$$(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P = -\alpha V \quad (1)$$

dans laquelle V et S sont le volume et l'entropie molaires de l'échantillon, permet de définir le coefficient de dilatation α .

Pour un système monophasé, une modification de la pression externe, dans des conditions réversibles et isothermes, entraîne une variation transitoire de la température de l'échantillon et donc un échange de chaleur avec l'extérieur. Pour une mole de substance, à l'incrément de pression dP correspond l'échange de chaleur q ; d'après l'éqn. (1). Ces deux accroissements sont liés par la relation

$$q = -\alpha V T dP \quad (2)$$

La mesure du coefficient α paraît donc simple mais il faut tenir compte de la réalité expérimentale qui implique, lors des changements de pression, une variation du volume molaire et une contribution de la cellule expérimentale à l'effet thermique global. Dans ces conditions il a été montré que la mesure des accroissements finis ΔQ et ΔP permettait la détermination de la différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'échantillon α et du matériau de la cellule haute pression α_r à l'aide de la relation

$$\alpha - \alpha_r = -(1/V_r T)(\Delta Q/\Delta P) \quad (3)$$

dans laquelle V_r est le volume de la cellule expérimentale. V_r et α_r sont des constantes déterminées à l'aide d'étalonnages secondaires appropriés.

Pour une substance monophasée, la connaissance de la variation de α en fonction de la température et de la pression permet, dans certaines conditions, d'atteindre le volume molaire $V(T, P)$, les variations d'entropie avec la pression et la température $\Delta S(T, P)$, la compressibilité isotherme absolue, $K(T, P)$ et les capacités calorifiques absolues C_P et C_V .

Lorsque l'échantillon subit un changement de phase ces mêmes mesures donnent accès aux entropies de changement d'état.

APPAREILLAGE

Cet appareillage et son utilisation ont été décrits en détail [4–10]. L'ensemble est constitué par le couplage d'un microcalorimètre E. Calvet et d'une cellule haute pression. Nous ne rappelons ci-après que les caractéristiques des parties essentielles.

Le capteur calorimétrique

C'est un tube métallique à paroi fine de 17 mm de diamètre intérieur et de 80 mm de hauteur autour duquel sont répartis régulièrement les soudures des thermocouples chromel-alumel reliés en série. La seconde soudure de chaque thermocouple est en contact avec le bloc calorimétrique maintenu à température constante. La force électromotrice de cette pile thermoélectrique dépend donc directement de la puissance développée dans la cellule.

La cellule haute pression

Elle est constituée d'un tube vertical en acier inoxydable (Z 6 CN 18-09) traversant le calorimètre de part en part et dont les diamètres interne et externe sont respectivement égaux à 3,2 et 9,52 mm. La partie supérieure de ce tube est reliée au générateur de pression, un bouchon étanche ferme l'extrémité inférieure. Le contact thermique entre la cellule haute pression et le bloc calorimétrique est assuré par un manchon de cuivre de 80 mm de hauteur glissant à frottement doux sur le tube d'acier (2, Fig. 1). De plus deux bagues de cuivre disposées symétriquement de part et d'autre du manchon font office de shunt thermique et assurent un bon contact thermique entre le bloc calorimétrique et le tube et donc l'isothermicité de l'ensemble (1 et 3, Fig. 1). Dans ces conditions expérimentales en supposant que, lors d'une compression, la chaleur est libérée uniformément à l'intérieur du tube haute pression entre les deux shunts thermiques, le volume expérimental V_T est bien déterminé; dans certaines limites, sa valeur dépend peu de l'arrangement géométrique des shunts ainsi que du temps de relaxation du calorimètre.

Générateur de pression

L'une des extrémités apparentes de la cellule est fermée par un obturateur conventionnel alors que l'autre est reliée au générateur de pression. Celui-ci est composé d'une pompe manuelle à cabestan (Nova-Swiss) raccordée à un capteur à jauge de contrainte (Sedème) donnant la pression avec une précision de $\mp 0,5\%$ jusqu'à 6 kbar.

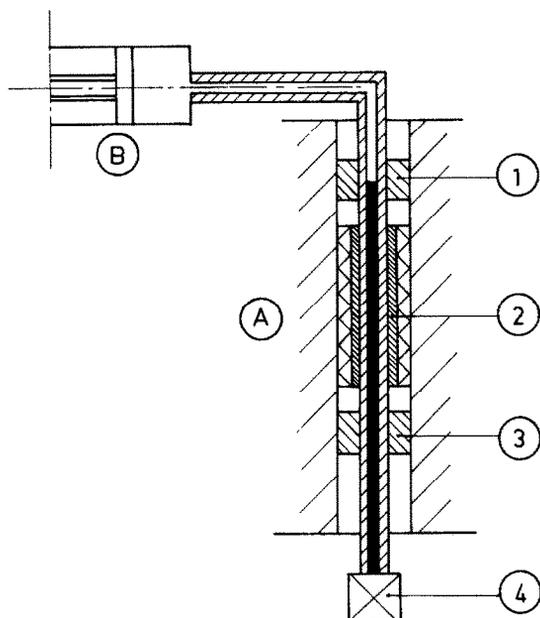


Fig. 1. Schéma de l'appareillage: A, Calorimètre; B, Générateur de pression; 1 et 3, shunts thermiques; 2, bague pour contact thermique; 4, fermeture.

Appareillages périphériques

La variation de la force électromotrice délivrée par la pile au cours d'une expérience est enregistrée en fonction du temps par un potentiomètre intégrateur (Kipp et Zonen). La température expérimentale est repérée à $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'un thermocouple placé dans le bloc calorimétrique.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Choix du système

Pour ces premiers essais de mesure sous pression nous avons retenu le système binaire Hg + In. Cet alliage binaire intéressant pour ses propriétés supraconductrices [11] a fait l'objet de nombreux travaux. Pour cette étude il présente les avantages suivants: (a) les propriétés thermodynamiques d'excès ont donné lieu à plusieurs séries de mesures [12]: les enthalpies de formation de ces alliages liquides ont été déterminées sur un large domaine de température et de composition à la pression atmosphérique. Par mesure de tension de vapeur et de force électromotrice de piles de concentration les activités ont été obtenues à diverses températures [13]. De plus la variation du volume d'excès en fonction de la composition est connue [14,15]. Malgré le nombre important de données thermodynamiques disponibles, il ne

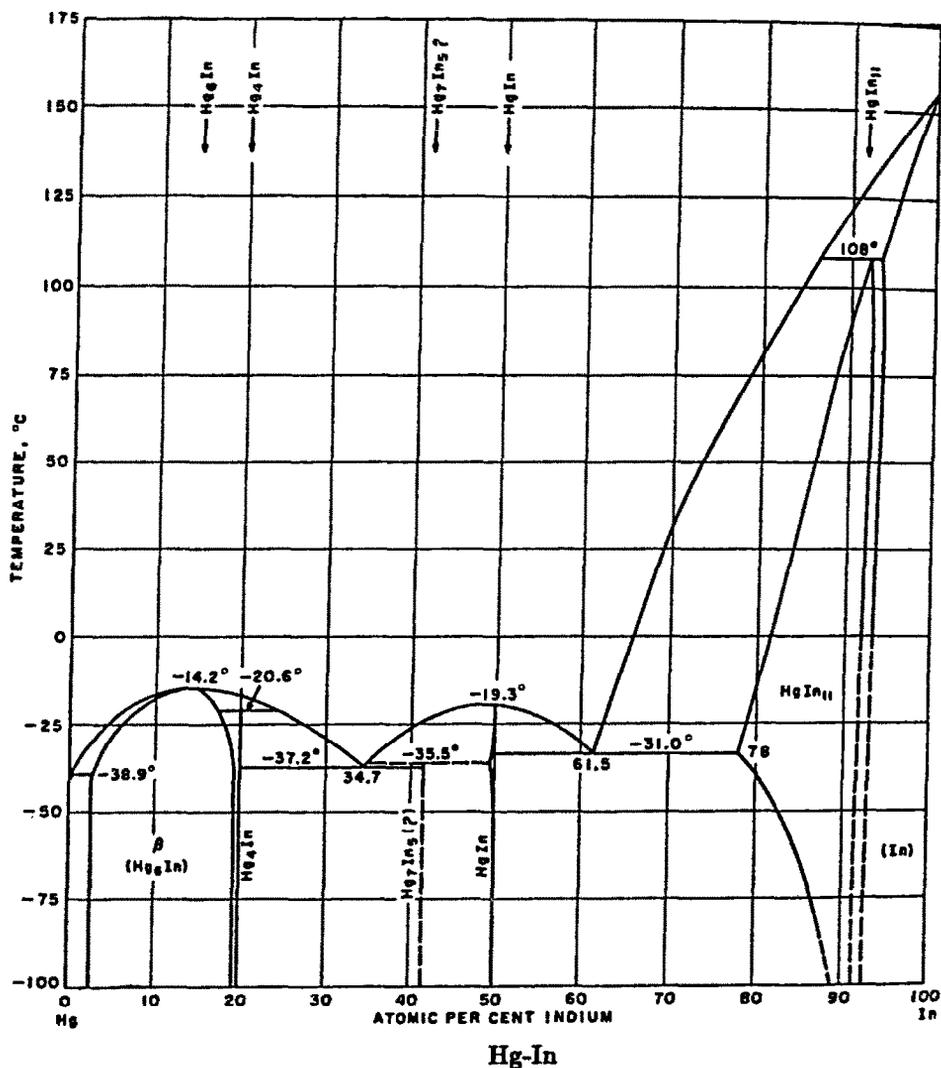


Fig. 2. Diagramme d'équilibre des phases du système mercure-indium à pression atmosphérique (voir ref. 16).

semble pas qu'un calcul du diagramme d'équilibre des phases à partir des fonctions d'excès de mélange ait été réalisé ce qui permettrait une critique de la cohérence de l'ensemble de ces données. De plus les capacités calorifiques d'excès et les enthalpies de fusion des composés définis sont en cours de détermination.

(b) Le diagramme d'équilibre des phases [16] bien que relativement complexe semble à peu près bien déterminé (Fig. 2); il présente plusieurs composés à fusion congruente Hg_6In et HgIn ainsi que trois composés à fusion non congruente (Hg_4In , Hg_7In_5 et HgIn_{11}); l'existence du composé

Hg₇In₅ est encore discutée; les températures de fusion ou de décomposition de ces composés s'échelonnent entre $-35,5$ et $-14,2^{\circ}\text{C}$ sauf pour HgIn₁₁ pour lequel la température péritectique est de l'ordre de 108°C . De plus deux mélanges eutectiques de composition bien déterminée existent ($-37,2^{\circ}\text{C}$ pour $X_{\text{In}} = 0,347$ et $-31,0^{\circ}\text{C}$ pur $X_{\text{In}} = 0,615$). Ce domaine de température autorise de nombreuses mesures sous pression sans modification importante de l'appareillage.

(c) Un tel alliage est relativement facile à préparer et à introduire sous forme liquide dans la cellule haute pression. Toutes ces remarques nous ont paru suffisantes pour justifier le choix de ce binaire aussi bien du point de vue expérimental que thermodynamique, l'ensemble des expériences envisagées devant nous conduire, d'une part à mesurer le coefficient de dilatation isobare de quelques mélanges, d'autre part à évaluer les températures du liquidus et les enthalpies de changement d'état à diverses pressions.

Déroulement d'une mesure

Les deux mélanges étudiés ont été préparés avec des métaux de haute pureté; le mercure a une pureté de 99,9999 atomes pour cent et l'indium 99,999 atomes pour cent (produit Koch-Light). La synthèse de ces mélanges a été réalisée hors calorimètre; toute trace d'oxyde à la surface de l'indium a été éliminée mécaniquement. La composition de ces mélanges est connue à mieux que 0,001. Le tube est rempli à température ambiante jusqu'au-dessus du niveau du shunt thermique supérieur; l'alliage est surmonté d'une colonne d'heptane choisi comme fluide hydraulique.

Les mesures sont effectuées par augmentation de la pression à partir de la pression atmosphérique par incrément de 200 bars environ jusqu'à la pression de 3000 bars. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique (retour à la ligne de base) est d'environ 30 minutes.

Étalonnage

La détermination des constantes de l'appareil a été effectuée à partir d'un étalonnage, décrit par ailleurs, fondé sur le principe de la compression d'un gaz parfait (azote) sous une pression de quelques bars.

Résultats expérimentaux

Nos mesures ont porté sur deux alliages riches en mercure. (a) Pour le premier alliage HgIn avec $X_{\text{In}} = 0,075$ deux séries de mesures à $262,5\text{ K}$ ont permis de déterminer la variation du coefficient de dilatation en fonction de la pression. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1 et regroupés sur la Fig. 3. A la pression atmosphérique le coefficient α a pour valeur $1,61 \cdot 10^{-4}\text{ K}^{-1}$. Le début de la cristallisation a lieu pour les pressions

TABLEAU 1

Valeurs du coefficient α en fonction de la pression pour le mélange $X_{In} = 0,075$ à 262,5 K

P (bar)	$\alpha \cdot 10E^4$ (K^{-1})
175	1,607
215	1,588
514	1,543
630	1,541
844	1,525
982	1,525
1168	1,517
1312	1,524
1480	1,505
1621	1,495
1792	1,497
2015	1,497
2066	1,478
2215	1,474
2299	1,437

de 2,42 kbar (essai 1) et 2,44 kbar (essai 2). Nous observons une décroissance de $\alpha = f(P)$ lors de l'augmentation de la pression jusqu'à 2,43 kbar, pression à laquelle nous obtenons un très important effet exothermique marquant la traversée de la ligne liquidus du diagramme de phase et l'apparition de la phase solide β (Hg_6In). Sous la pression atmosphérique la température d'équilibre solide-liquide de cet alliage est de 255 K [14] ce qui correspond à une élévation de $3,09 K kbar^{-1}$.

(b) Pour l'alliage de composition Hg_6In en suivant le même mode opératoire des mesures identiques ont été faites à la température de 264,4 K. A la pression atmosphérique le coefficient α a pour valeur $1,52 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.

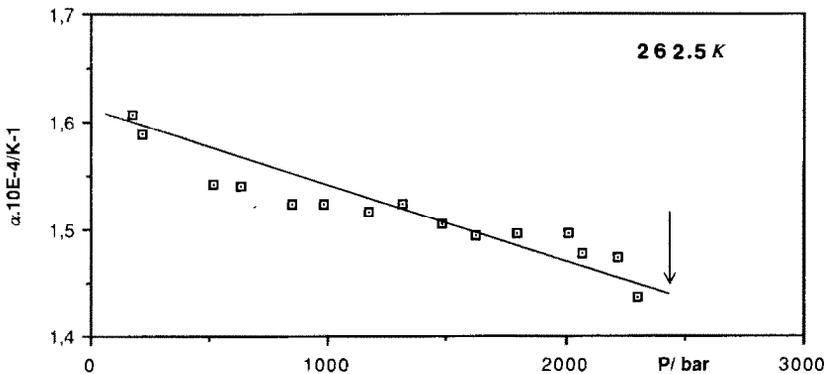


Fig. 3. Variation du coefficient α en fonction de la pression pour le mélange $X_{In} = 0,075$ à 262,5 K. La flèche indique l'apparition de la phase solide.

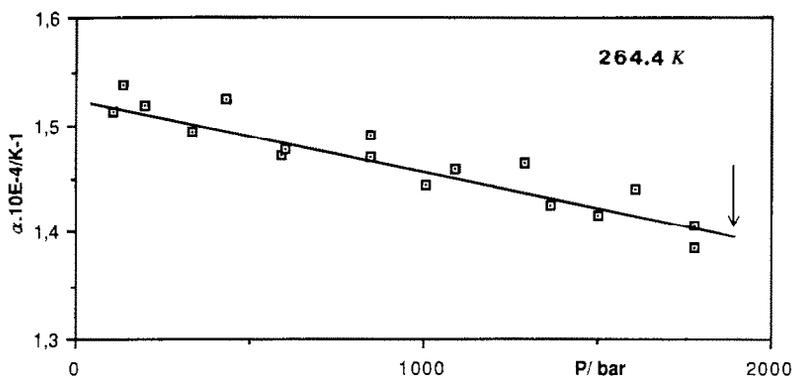


Fig. 4. Variation du coefficient α en fonction de la pression pour le mélange $X_{In} = 0,143$ à 264,4 K. La flèche indique l'apparition de la phase solide.

Nous avons effectué successivement trois essais. Pour le deuxième essai les mesures ont été faites après un retour rapide à la pression atmosphérique avec des incréments de pression plus importants (de 400 bars environ). Le troisième cycle de mesures n'a été réalisé qu'après une stabilisation de plus de 12 heures à la pression atmosphérique. Cette différence expérimentale est peut être la cause de l'écart remarqué (Fig. 4) entre les points expérimentaux de ces trois séries de mesures. Pour les trois essais les débuts de cristallisation apparaissent respectivement aux pressions de 1,82₀, 1,83₀ et 1,82₅ kbar.

TABLEAU 2

Valeurs du coefficient α en fonction de la pression pour le mélange $X_{In} = 0,143$ à 264,4 K

P (bar)	$\alpha \cdot 10E^4 (K^{-1})$
106	1,514
134	1,537
200	1,518
337	1,495
434	1,525
590	1,472
601	1,477
846	1,490
848	1,469
1003	1,444
1092	1,458
1288	1,464
1363	1,424
1502	1,415
1606	1,440
1777	1,385
1779	1,406

Pour cet alliage $\alpha = f(P)$ varie toujours dans le même sens et l'apparition de la phase solide Hg₆In se traduit par un fort effet exothermique à 1,82 kbar.

À la pression atmosphérique la température de fusion est de 258,8 K ce qui conduit à une élévation de 3,08 K kbar⁻¹, grandeur identique aux erreurs expérimentales près, à celle trouvée pour l'alliage précédent. Ces résultats sont à comparer à celui obtenu par Bridgman pour le mercure: la température de fusion de ce métal varie de 5 K kbar⁻¹.

Par intégration des effets thermiques développés dans la cellule l'effet exothermique correspondant à la solidification est chiffré à environ 175 J cm⁻³ soit pour le composé défini une enthalpie de fusion de $\Delta H_{(fus,Hg_6In)} = 2,7 \mp 0,2$ kJ mol⁻¹ à la pression de 1,8 kbar.

CONCLUSION

Ces premières séries de résultats nous ont montré la faisabilité des mesures des variations des fonctions d'excès de systèmes condensés en fonction de la pression. Dans ces domaines de pression et de température les mesures sont en cours pour des alliages dont la composition s'étend de $X_{In} = 0$ à $X_{In} = 0,70$; en même temps, à la pression atmosphérique, par analyse enthalpique différentielle et par calorimétrie à balayage, les mesures des enthalpies de fusion des composés définis et des capacités calorifiques sont en voie d'achèvement. Il semble que de telles déterminations pour d'autres matériaux pourront être réalisées en modifiant sensiblement l'appareillage et en prenant certaines précautions jusqu'à 600 °C pour des pressions n'excédant pas 5 kbar.

Cette voie d'investigation, basée sur la méthode piézothermique, méthode relativement peu onéreuse parce qu'utilisant un appareillage classique semble pouvoir donner des résultats intéressants pour les systèmes métalliques et ioniques, résultats qui pourront être complétés par ceux obtenus par la deuxième méthode envisagée.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé grâce à l'aide financière obtenue dans le cadre de l'ATP Physique des Hautes Pressions en Sciences de la Terre.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Cleaver, in G. Mamantov and J. Braunstein (Eds.), *Advances in Molten Salt Chemistry*, Plenum Press, London, 1981, Vol. 4, Ch. 2.

- 2 Ch.J. Franklin, The Effect of Pressure on Miscibility in High Temperature Liquid Systems, Ph.D. Thesis, Southampton University, 1985.
- 3 S.P. Kumar, The Effect of Pressure on Conductivities of Molten Dihalides and on EMFs of High-temperature Galvanic Cells, Ph.D. Thesis, Southampton University, 1986.
- 4 L. Ter Minassian, J.C. Petit, Nguyen Van Kiet et L. Brunard, *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 265.
- 5 J.C. Petit et L. Ter Minassian, *J. Chem. Thermodyn.*, 6 (1974) 1139.
- 6 L. Ter Minassian and Ph. Pruzan, *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 375.
- 7 A.H. Fuchs, Ph. Pruzan and L. Ter Minassian, *J. Phys. Chem. Solids*, 40 (1979) 369.
- 8 L. Ter Minassian and Ph. Pruzan, *J. Chem. Phys.*, 75 (1981) 3064.
- 9 C. Alba, L. Ter Minassian, A. Denis and A. Soulard, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 384.
- 10 S.L. Randzio and L. Ter Minassian, *Thermochim. Acta*, 113 (1987) 67.
- 11 G.B. Ouyang and J.A. Rayne, *Physica*, 108 B (1981) 925.
- 12 R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser and K.K. Kelley, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, Am. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1973.
- 13 J.J. Damelincourt, J. Desbarats and J. Vilain, *J. Chem. Eng. Data*, 17 (1971) 433.
- 14 J.P. Bros, Thèse Doct., Université de Marseille, 1968.
- 15 O.J. Kleppa and M. Kaplan, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 1120.
- 16 F.A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, Second suppl. McGraw-Hill, New York, 1969.