

DETERMINATION POTENTIOMETRIQUE DES ENTHALPIES LIBRES DE FORMATION DES COMPOSES AuCa

M. NOTIN, B.D. DJAMSHIDI et J. HERTZ

Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Université de Nancy I, Case Officielle No. 140, 54037 Nancy Cedex (France)

(Reçu le 17 octobre 1979)

ABSTRACT

The activity of calcium was determined from EMF measurements. This method is convenient up to the Au-rich alloys. The integration of Gibbs-Duhem enables the free enthalpies of formation of (Au, Ca) compounds to be obtained. Analysis of the results allows the forecasting of the formation of several phases that are not mentioned in literature in the composition range $0.7 < x_{Ca} < 1$.

RESUME

L'activité du calcium est mesurée par une méthode potentiométrique dynamique, utilisable dans de bonnes conditions même pour les composés les plus riches en or. L'intégration de Gibbs-Duhem permet alors d'obtenir l'enthalpie libre de formation des composés définis. L'analyse des résultats laisse prévoir la formation, dans le domaine $0,7 < x_{Ca} < 1$, de phases intermédiaires non encore signalées dans la littérature.

INTRODUCTION

L'or et le calcium donnent de nombreux composés définis. Le diagramme des phases est encore mal connu dans la partie centrale et dans la partie riche en calcium. Il a été établi par Weibke et Bartels [1] dès 1934; leurs résultats ont été retenus dans la compilation de Hansen et Anderko [2]; plus récemment, Raub et Hamilton [3] ont rectifié les caractéristiques attribuées à la phase la plus riche en or. Les propriétés thermodynamiques des composés n'avaient pas été déterminées jusque-là. La méthode dynamique de l'électrode ponctuelle [4—7] permet d'atteindre l'enthalpie libre partielle du calcium dans les domaines où l'activité de ce métal est très faible et de proposer des valeurs de l'enthalpie libre de formation des composés intermétalliques. La méthode utilisée a déjà été décrite dans notre étude des alliages (Ca, Cu) [8].

METHODE EXPERIMENTALE

Le montage réalisé est équivalent à la pile
(Au, Ca) // CaF₂ (dopé à l'oxygène) // Ca pur

Il comporte (Fig. 1) une électrode à grande surface, une plaquette d'électrolyte solide et des électrodes ponctuelles [4–7]. Les potentiels d'électrodes ponctuelles sont mesurés par rapport à l'électrode à grande surface, composée d'une pastille frittée d'un mélange de fines poudres de nickel et d'oxyde de nickel. L'électrolyte est formé de fluorine pur (Koch-Light No. 8151h, 99,93% CaF_2) dopée à l'oxygène. La poudre de fluorine est pressée à froid (1000 bar), frittée à l'air libre à 1000°C pendant 24 h; les observations de Hammou et al. [9] et de Lévitkii et al. [10] ont établi que, dans ces conditions, la fluorine s'oxyde partiellement avec formation de chaux. La conductibilité, de type ionique à peu près pur, est assurée par les ions F^- . Les électrodes ponctuelles sont des pointes métalliques coniques, reposant sur la face supérieure de l'électrolyte. Le dispositif est balayé par un courant d'argon purifié dans une pompe électrolytique à zirconium assurant une pression partielle d'oxygène inférieure à 10^{-15} Pa. Le déroulement d'une mesure comporte quatre étapes:

(1) une électrode ponctuelle de fer en contact avec la fluorine est portée à un potentiel négatif par rapport à une contre-électrode (en nickel) à l'aide d'un générateur annexe. Les ions Ca^{2+} de l'électrolyte se réduisent sur l'électrode de fer, donnant naissance à du calcium métallique très peu soluble dans le fer. Cette électrode constitue un potentiel de référence correspondant à l'activité 1 du calcium;

(2) le potentiel de l'électrode de fer est ensuite enregistré pendant la

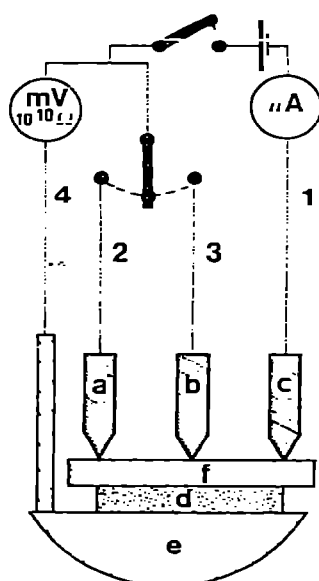


Fig. 1. Dispositif de mesure. a, b, c, Electrodes en fer, or et nickel, respectivement; d, électrode à grande surface à potentiel rédox stable, mélange intime de poudres Ni et NiO; e, support en nickel; f, électrolyte en CaF_2 fritté, saturé en oxygène. Principe: l'électrode de fer a est polarisée négativement par rapport à l'électrode auxiliaire c (circuit 1–2); elle constitue alors une électrode de référence où l'activité du calcium est 1. On observe sa dépolarisation par rapport à l'électrode à grande surface d (circuit 2–4). L'électrode d or b est ensuite polarisée négativement (circuit 1–3) et sa dépolarisation étudiée par rapport à l'électrode à grande surface d (circuit 3–4).

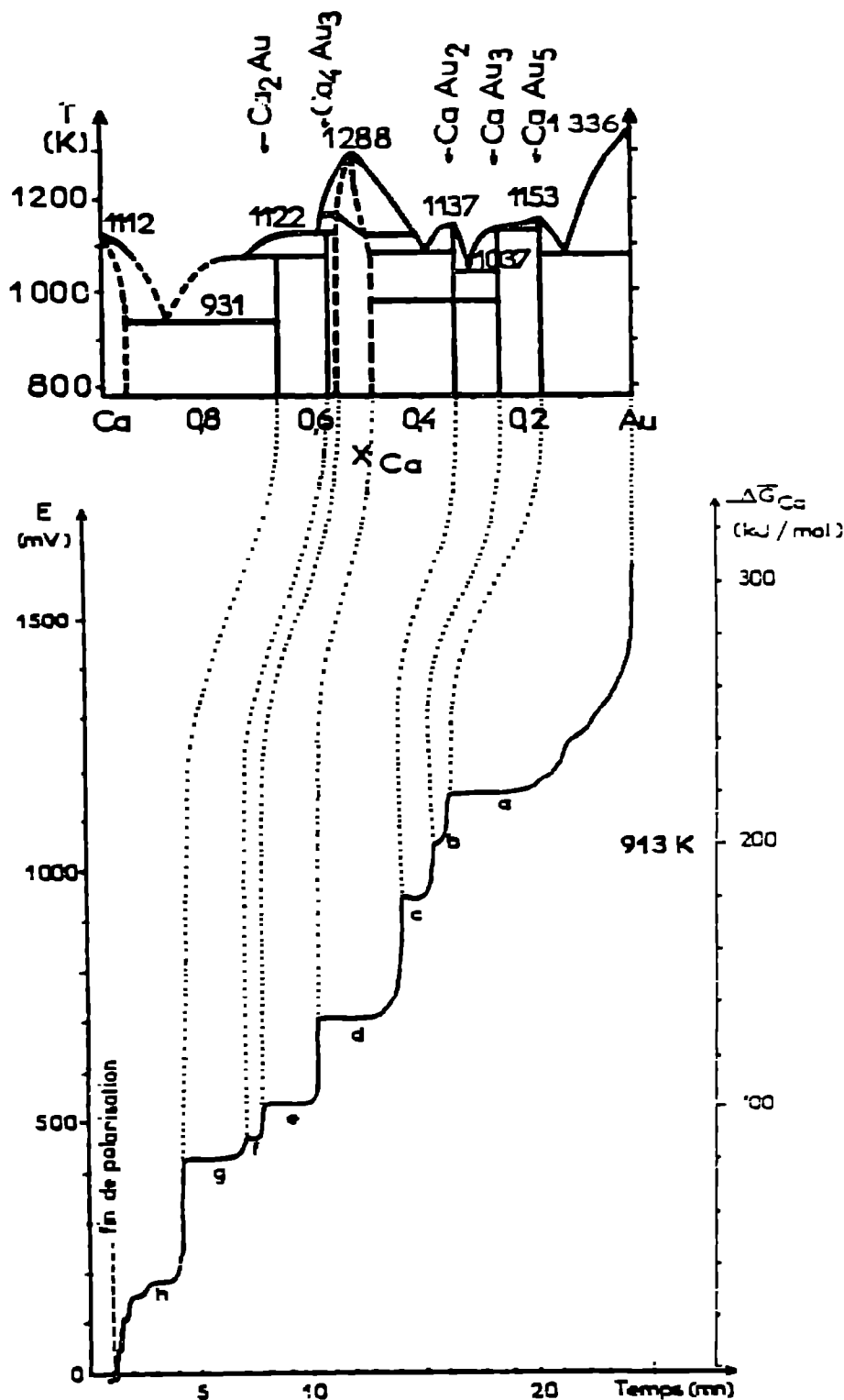


Fig. 2. Diagramme des phases du système (Au, Ca). Il est établi d'après Hansen et Anderko [2], suivant les travaux de Weibke et Bartels [1], et corrigé selon les indications de Raub et Hamilton [3].

Fig. 3. Courbe de dépolarisation d'une électrode d'or allié au calcium. Le potentiel est rapporté à celui de l'électrode de calcium pur. Chaque palier électrique représente un domaine biphasé. Lorsque l'identification est possible, la correspondance est établie graphiquement entre les deux diagrammes.

dépolarisation, par rapport à l'électrode à grande surface. On observe un palier correspondant à l'équilibre Ca/CaF_2 , tant que subsiste le calcium métallique. Le potentiel de l'électrode à grande surface est ainsi étalonné par rapport à la valeur du potentiel de l'équilibre Ca/CaF_2 ;

(3) une électrode ponctuelle d'or est réduite à son tour par rapport à l'électrode auxiliaire de nickel. Le calcium métallique libéré diffuse dans l'électrode et constitue les composés intermétalliques, depuis les alliages très riches en calcium (à proximité de l'électrolyte) jusqu'aux alliages les plus riches en or;

(4) à la dépolarisation, on enregistre la FEM de la pile constituée par l'électrode (Au, Ca) et l'électrode à grande surface. L'activité du calcium, qui se manifeste sur l'électrode alliée, est caractéristique du composé en contact direct avec l'électrolyte, même si la chaîne métallique contient des phases différentes de celles qui sont présentes à l'extrémité de la pointe. Le potentiel d'un alliage monophasé évolue avec la teneur en calcium x_{Ca} , concentration inaccessible à l'expérience. Par contre, les domaines d'équilibres biphasés correspondent à une activité constante du calcium. Ainsi, chaque palier de stabilisation du potentiel sur la courbe de dépolarisation est attribuable à la traversée d'un domaine métallique biphasé (Figs. 2 et 3).

RESULTATS ET DISCUSSION

La Fig. 3 présente une courbe expérimentale du potentiel d'une électrode (Au, Ca), rapporté au potentiel d'une électrode de référence en calcium pur. La courbe peut être interprétée le plus facilement à partir de la fin du tracé. La remontée brutale en fin de dépolarisation représente la réponse d'une électrode inerte en or pur (sans calcium); elle prend alors le potentiel caractéristique de la pression partielle de l'oxygène présent dans l'atmosphère environnante (environ 1800 mV par rapport à l'électrode de calcium pur). Le dernier palier important, a, peut être attribué au domaine biphasé des alliages plus riches en or que le composé CaAu_5 ; sa durée est relativement longue, en relation avec la variation importante du titre molaire entre les états extrêmes pouvant présenter cet équilibre. De même, le palier précédent, b, moins long, correspond à l'équilibre entre CaAu_5 et CaAu_3 , qui représente un domaine de fraction molaire relativement plus étroit. On réalise ainsi de proche en proche une identification de la nature de l'équilibre biphasé correspondant à chaque palier, la longueur de celui-ci devant être en relation directe avec la variation de titre molaire sur la ligne de conjugaison du diagramme des phases (Fig. 2).

Une première incohérence entre nos résultats et le diagramme des phases retenu se manifeste lors de l'identification du palier e. Le diagramme indique un large domaine monophasé qui devrait se traduire par une large zone à potentiel variable sur la courbe de dépolarisation. Or, le palier e présente une valeur bien constante pendant un temps appréciable; il ne peut provenir que d'un domaine biphasé à l'intérieur duquel l'enthalpie libre partielle du calcium est constante. De nouvelles investigations devraient être menées pour préciser la structure des composés (Au, Ca) présents au voisinage de $x_{\text{Ca}} = 0,50$.

Une autre divergence entre le diagramme des phases et la courbe de dépolarisation apparaît au niveau des compositions les plus riches en calcium. Le palier h qui devrait être unique d'après le diagramme des phases est nettement fragmenté et trois paliers supplémentaires existent; d'autres phases, non représentées sur le diagramme, se forment certainement lorsque le système s'enrichit en calcium. De même, au delà du palier a, du côté riche en or, on identifie deux petites vagues de dépolarisation.

La Fig. 4 donne la variation des potentiels des différents paliers en fonction de la température. La vitesse de diffusion augmentant avec la température, il est de plus en plus difficile de former de façon observable les composés les plus riches en calcium. Les paliers a, b, c, et d, des Figs. 2 et 3 ont été suivis de 800 à 1080 K, les paliers e, f, et g, de 800 à 960 K et l'ensemble des paliers h, seulement jusqu'à 930 K, température de l'eutectique. Enfin, le palier f n'apparaît pas sur les déterminations menées à température inférieure à 900 K, soit pour des raisons de cinétique de formation, soit par transformation péritectoïde.

La courbe de dépolarisation de la Fig. 3 donne directement l'enthalpie libre partielle du calcium dans chacun des domaines biphasés. L'intégration de Gibbs-Duhem, menée à partir de l'or pur, permet de calculer l'enthalpie libre partielle de l'or et, par là, l'enthalpie libre de formation des composés définis. Le Tableau 1 présente l'ensemble des valeurs de ces grandeurs pour les différents domaines. La Fig. 5 donne le diagramme de l'enthalpie libre de formation d'une mole d'atomes des composés (Au, Ca). Seule la partie la plus riche en calcium ne peut être obtenue par manque de connaissance du diagramme des phases. La partie centrale e a été calculée en supposant l'existence d'un domaine biphasé, dont les limites seraient confondues avec celles du domaine monophasé indiqué sur le diagramme de Weibke et Bartels [1].

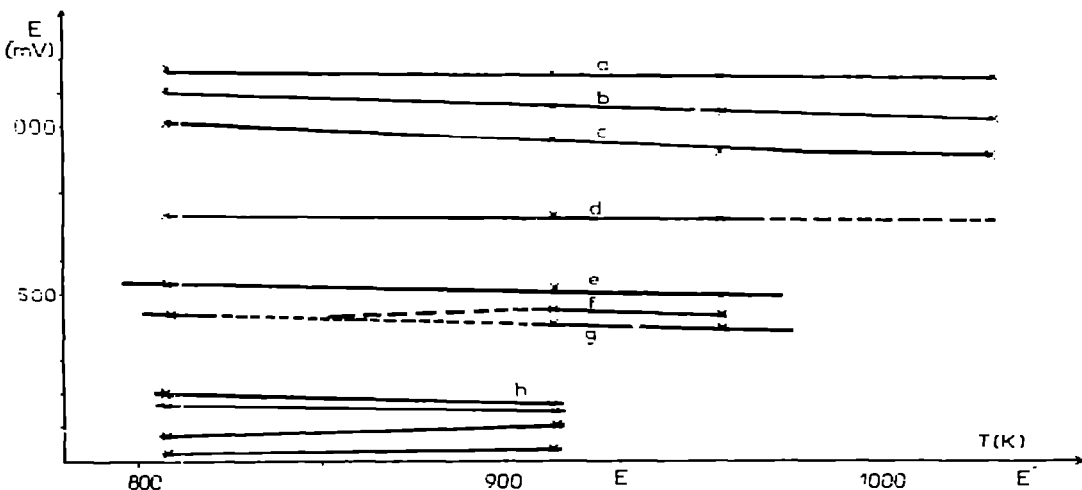


Fig. 4. Evolution du potentiel des paliers de la courbe de dépolarisation de l'électrode de calcium allié à l'or (rapporté au potentiel de l'électrode de calcium pur), en fonction de la température. Les lettres repères permettent de se reporter à la courbe de dépolarisation (Fig. 3) et d'identifier les différents équilibres d'après le diagramme des phases (Fig. 2).

TABLEAU 1

Enthalpies libres partielles et enthalpies de formation [en kJ (mole d'atomes)⁻¹] dans le système (Au, Ca) (Se reporter aux Figs. 2 et 3 pour l'identification des domaines biphasés)

x_{Ca}	Domaine biphasé	$-\Delta G_{Ca}$	$-\Delta G_{Au}$	$-\Delta G$	Composé
0				0	Au
0,167	a	222	0	37	CaAu ₅
0,25	b	205	3,5	54	CaAu ₃
0,33	c	185	10,0	68	CaAu ₂
0,49	d	139	33	85	
0,555	e	99	72	87	
0,57	f	87	86	87	Ca ₄ Au ₃
0,67	g	79	97	85	Ca ₂ Au
	h	34	188		

Aucune donnée thermodynamique n'existant dans la littérature, nos valeurs ne peuvent être confrontées à des recherches indépendantes. Les résultats obtenus font apparaître une enthalpie libre de formation des composés intermédiaires très fortement négative: -85 kJ (mole d'atomes)⁻¹ au

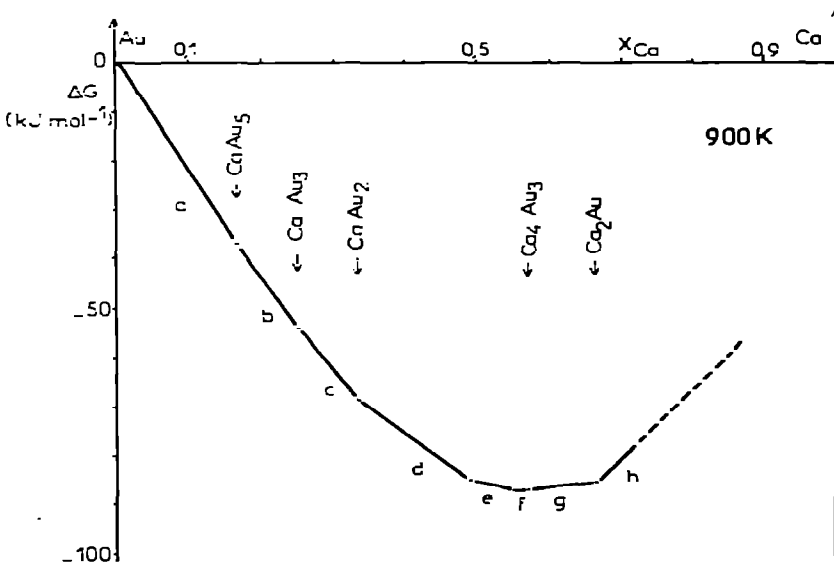


Fig. 5. Enthalpie libre de formation des alliages (Au, Ca) à partir des métaux purs pris à l'état solide, rapportée à une mole d'atomes. Les lettres repères permettent de se reporter aux figures précédentes.

voisinage de la composition $x_{\text{Ca}} = 0,50$ à 900 K. Les quelques systèmes (Ca, M) pour lesquels il existe des données thermodynamiques à la même composition [11,12] présentent, à cette même température, des enthalpies libres de formation moins importantes:

$\text{Ca}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$: $-70 \text{ kJ (mole d'atomes)}^{-1}$;

$\text{Ca}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$: $-66 \text{ kJ (mole d'atomes)}^{-1}$;

$\text{Ca}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}$: $-47 \text{ kJ (mole d'atomes)}^{-1}$.

De même, l'enthalpie libre partielle limite en solution solide saturante dans l'or est remarquablement basse ($-220 \text{ kJ mole}^{-1}$), nettement inférieure par exemple à celle du calcium en solution saturante dans le cuivre (-58 kJ mole^{-1}) d'après réf. 8. On retrouve cette propriété en comparant les enthalpies libres de formation des deux phases:

CaAu_5 : $-37 \text{ kJ (mole d'atomes)}^{-1}$ à 900 K;

CaCu_5 : $-8,4 \text{ kJ (mole d'atomes)}^{-1}$ à 900 K.

Ces observations soulignent l'importance des interactions du calcium avec l'or.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Weibke et W. Bartels, *Z. Anorg. Chem.*, 218 (1934) 241.
- 2 M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 3 Ch. J. Raub et D.C. Hamilton, *J. Less-Common Met.*, 6 (1964) 486.
- 4 P. Fabry, M. Kleitz et Ch. Déportes, *J. Solid State Chem.*, 5 (1972) 1.
- 5 P. Fabry, M. Kleitz et Ch. Déportes, *J. Solid State Chem.*, 6 (1973) 230.
- 6 G. Lefebvre, M. Notin, J.P. Hilger et J. Hertz, *J. Solid State Chem.*, 28 (1979) 97.
- 7 M. Notin, G. Lefebvre et J. Hertz, *J. Solid State Chem.*, 28 (1979) 109.
- 8 M. Notin, C. Cunat et J. Hertz, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 175.
- 9 A. Hammou, M. Duclot et V. Lévitiskii, *J. Phys. (Paris), Colloq.*, 37 (1976) C7, 342.
- 10 V. Lévitiskii, A. Hammou, M. Duclot et Ch. Déportes, *J. Chim. Phys.*, 73 (1976) 305.
- 11 I. Barin et O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1973.
- 12 I. Barin, O. Knacke et O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1977.