

ENTHALPIES DE MÉLANGE DES ALLIAGES LIQUIDES DE GALLIUM ET DE GERMANIUM

CLAIRE BERGMAN**, JEAN-PIERRE BROS* ET MARC LAFFITTE**

*Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences, St. Charles, 3 Place Victor Hugo, 13 Marseille-3^e (France) et

**Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochemie du CRNS, 26 Rue du 141^e R. I. A., 13 Marseille-3^e (France)

(Received September 4th, 1970)

ABSTRACT

The enthalpies of mixing of the liquid binary alloys of gallium and germanium were measured using a microcalorimeter. Despite what we could think from the phase diagram alone, the mixing is exothermic:

$$\Delta H_M = X(1-X)(-2,280 - 3,450X + 3,230X^2) \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$$

X being the mole fraction of gallium.

During this study, the melting enthalpy of germanium was measured. The authors found $(37,260 \pm 1,200) \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$, in good agreement with the value given by Sommelet¹ $(36,900 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1})$.

RÉSUMÉ

Les enthalpies de formation des alliages binaires liquides de gallium et de germanium ont été mesurées par calorimétrie; contrairement à ce que laisserait prévoir le diagramme de phases, la réaction est exothermique:

$$\Delta H_M = X(1-X)(-2.280 - 3.450X + 3.230X^2) \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$$

X étant la fraction molaire du gallium.

Au cours de cette étude, l'enthalpie de fusion du germanium a été mesurée; la valeur obtenue $(37.260 \pm 1.200) \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$ confirme celle de $36.900 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$ $(8.830 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1})$ trouvée par Sommelet¹.

INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude thermodynamique des systèmes binaires liquides gallium-métaux B²⁻³, nous avons déterminé les enthalpies de mélange du système liquide Ga-Ge à 1.270°K; pour cette étude, nous avons utilisé un microcalorimètre Tian-Calvet, type haute-température⁴.

DIAGRAMME DE PHASES

Le diagramme de phases⁵⁻⁶ est très simple: il présente d'une part, un eutectique pratiquement confondu avec le gallium et d'autre part une zone très faible de solubilité

à l'état solide du gallium dans le germanium. Enfin, la concavité du liquidus est tournée vers les basses températures.

MÉTHODES

Préalablement à toute expérience, l'examen du diagramme de phases laisse supposer une enthalpie de mélange très faible.

La méthode de chute classique permet d'observer un dégagement de chaleur global qui est la somme de plusieurs effets thermiques; l'effet dû à la réaction de mélange représente dans ce cas quelques centièmes de l'effet thermique total; il est évident que, dans de telles conditions, les résultats obtenus ne peuvent être significatifs. Pour pallier cet inconvénient, nous avons utilisé un montage différent du système classique de chute⁷: le nouveau montage² nous permet d'isoler l'effet thermique dû au mélange. La cellule C (voir Fig. 1) contenant le gallium est surmontée d'un entonnoir E; l'ensemble est en graphite de qualité nucléaire; le tube de quartz, guidant la chute du morceau de germanium, est terminé par une tige également en quartz qui vient obstruer l'orifice de l'entonnoir.

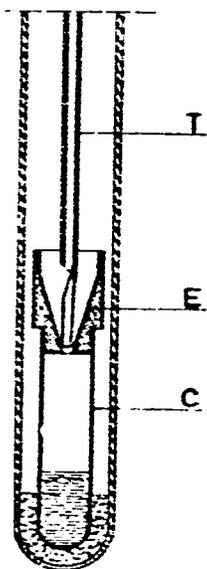


Fig. 1. Montage calorimétrique. C, cellule. E, entonnoir. T, tube de quartz.

L'expérience se fait alors en deux temps : tout d'abord le morceau de germanium tombe dans la canne mais reste dans l'entonnoir; nous enregistrons alors l'effet thermique dû à la chute et à la fusion de ce morceau (partie A du thermogramme, Fig. 2) puis en soulevant la canne de quartz, le germanium tombe et se mélange au gallium; nous enregistrons un effet beaucoup plus faible : partie B du thermogramme, Fig. 2).

Les mesures sont faites sous atmosphère d'argon de haute pureté (Argon U de la Société Air Liquide). La température expérimentale est de 1.270°K; la sensibilité

du microcalorimètre est de $8,5 \times 10^{-3} \text{W} \cdot \text{mm}^{-1}$. Le germanium* titre 99,999% et le gallium 99,9999%.

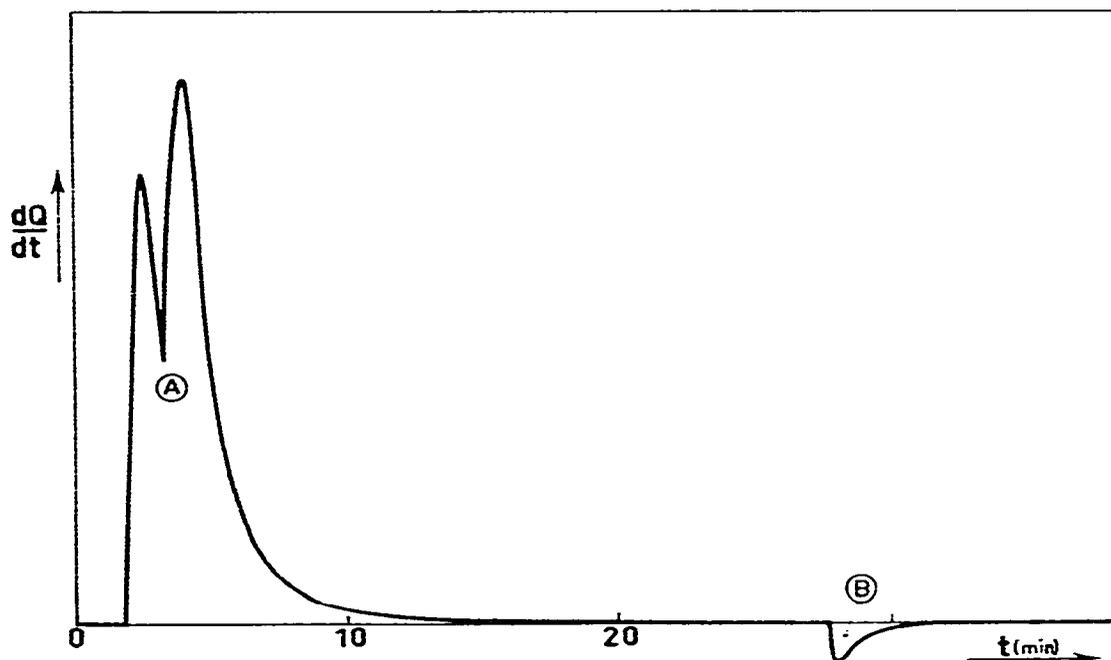


Fig. 2. Thermogramme de chute et de mélange. Les deux pics (partie A) correspondent à la chute successive de deux morceaux de germanium; un seul morceau, de même poids, fournirait un effet thermique supérieur à l'effet maximum enregistrable.

ÉTALONNAGE

A cette température, l'étalonnage par effet Joule présente des difficultés⁷; puisque nous décomposons chaque chute en deux effets thermiques dont l'un (celui correspondant à la chute et à la fusion, partie A du thermogramme) est connu, il est particulièrement commode d'étalonner le calorimètre à partir de chutes de germanium, après avoir déterminé l'enthalpie de fusion du germanium en réalisant des expériences à deux températures encadrant la température de fusion de ce métal: l'étalonnage est alors fait par rapport à l'effet thermique enregistré lors de la chute de morceaux d'or et d'argent (pureté 5 N). Les capacités calorifiques de ces deux métaux retenues pour ce calcul sont données par Hultgren *et al.*⁸; nos mesures conduisent à

$$\Delta H_f = (37.260 \pm 1.200) \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$$

valeur voisine de celle donnée par Sommelet et Orr¹: ($8.830 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}$ soit $36.900 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$).

*Produit Koch-Light distribué par Sochibo.

**Le gallium de haute pureté nous a été aimablement fourni par Monsieur de la Bretèque, directeur de recherches à la Société Alusuisse, Marseille.

RÉSULTATS

Nous avons déterminé les enthalpies de mélange dans le domaine de composition compris entre 20 et 95% en atome de gallium.

La faible thermicité de la réaction de mélange et le petit volume du tube C (Fig. 1) nous empêchent de mesurer les enthalpies à dilution infinie.

La courbe expérimentale $\Delta H_M = f(X)$ (X représentant la fraction molaire en gallium) est reproduite sur la Fig. 3; elle est presque symétrique par rapport à $X = 0,5$ et son expression analytique est

$$\Delta H_M = X(1-X)(-2.280 - 3.450 X + 3.230 X^2) \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$$

pour $X = 0,5$, l'enthalpie de mélange atteint la valeur de $-800 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$.

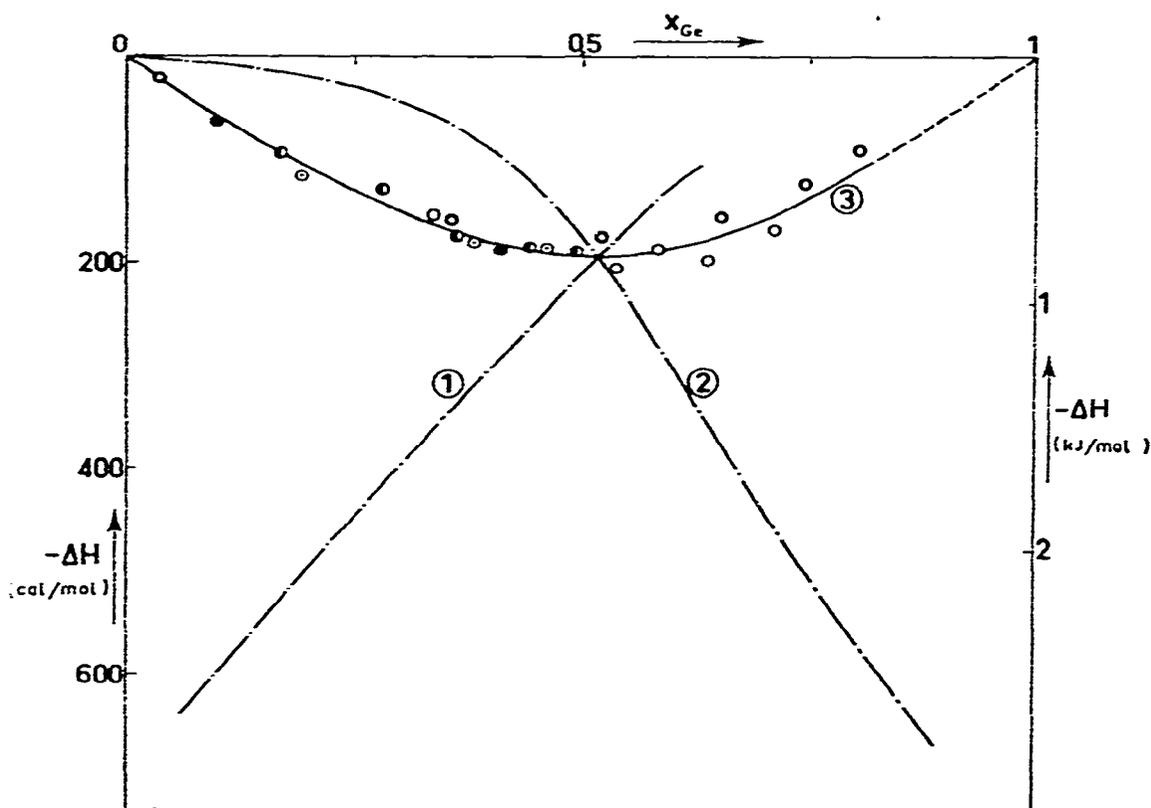


Fig. 3. Enthalpie de mélange (résultats expérimentaux, 3) et enthalpies molaires partielles $\Delta \bar{H}_{Ge}$ et $\Delta \bar{H}_{Ga}$ (1 et 2).

La Fig. 3 présente également les enthalpies partielles du germanium et du gallium $\Delta \bar{H}_{Ge}$ et $\Delta \bar{H}_{Ga}$, obtenues par dérivation.

Le Tableau I donne les valeurs expérimentales des enthalpies de mélange en fonction de la composition en gallium.

TABLEAU I

VALEURS EXPÉRIMENTALES DE L'ENTHALPIE DE MÉLANGE A 1.270 K, EN J·mole⁻¹

X_{Ga}	$-\Delta H_M$
0	0
0,1	(250)
0,2	468
0,3	736
0,4	786
0,5	807
0,6	769
0,7	627
0,8	460
0,9	250
1	0

Bien qu'il n'existe pas de composé défini, donc qu'il n'y ait pas tendance à l'association à l'état solide, la réaction de mélange à l'état liquide est exothermique : il est intéressant de noter que ceci se rencontre également pour d'autres binaires à base de germanium et de silicium^{8,9}.

Calculée à partir de la relation

$$T = (\Delta \bar{H}_A + \Delta H_{f,A}) / (\Delta \bar{S}_A + \Delta S_{f,A})$$

dans laquelle T est la température du liquidus, la valeur obtenue pour $\Delta \bar{S}_{Ge}$ est très voisine de la valeur idéale. La solution liquide Ga-Ge peut donc être considérée comme régulière.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. SOMMELET ET R. L. ORR, *J. Chem. Eng. Data*, 11 (1966) 64.
- 2 R. BEJA, Thèse de Doctorat de Sciences Physiques, Marseille, oct. 1969.
- 3 J.-P. BROS, Thèse de Doctorat de Sciences Physiques, Marseille, juillet 1968.
- 4 E. CALVET, *Microcalorimétrie et Thermogénèse*, Masson, Paris, 1958.
- 5 C. D. THURMOND ET M. KOWALCHIK, *Bell Syst. Tech. J.*, 39 (1960) 169.
- 6 F. A. TRUMBORE, *Bell Syst. Tech. J.*, 39 (1960) 205.
- 7 C. BERGMAN, J.-P. BROS ET M. LAFFITTE, résultats non publiés.
- 8 R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON ET K. K. KELLEY, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, Wiley, New York, N. Y., 1963.
- 9 J.C.MATHIEU, communication personnelle.

Thermochim. Acta, 2 (1971) 259-263