

ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES LIQUIDES PLOMB–TELLURE

N. MONIRI et C. PETOT

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

(Reçu le 10 janvier 1984)

ABSTRACT

Lead activity in liquid lead–tellurium alloys was determined by EMF measurements on galvanic cells performed in the whole composition range and between 653 and 1273 K. The integral thermodynamic properties, ΔH_M , ΔS_M and ΔG_M were calculated at 1200 K. Moreover calorimetric measurements were made to obtain the partial enthalpy values of dissolution of lead and tellurium in liquid alloys at 879 K.

RESUME

L'activité du plomb dans les alliages liquides (Pb, Te) a été déterminée par la méthode des FEM de piles, dans l'intervalle de température 653–1273 K et dans toute la gamme de concentration. Nous avons pu déduire de ces résultats les grandeurs thermodynamiques intégrales ΔH_M , ΔS_M et ΔG_M à 1200 K. De plus, nous avons mesuré par calorimétrie l'enthalpie partielle de dissolution du plomb et du tellure dans les alliages liquides à 879 K.

INTRODUCTION

Les alliages liquides (Pb, Te) ont déjà fait l'objet de deux études calorimétriques effectuées respectivement à 737 K [1] et 1210 K [2] et de mesures de tension de vapeur du tellure à 1277 K [3]. Mais à notre connaissance, aucun travail concernant le comportement thermodynamique de ces alliages en fonction de la température et dans tout le domaine de concentration n'a été effectué à ce jour. Nous développons dans ce qui suit les résultats de mesures de FEM de piles qui nous ont permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques des alliages considérés, dans l'intervalle de température 653–1273 K et dans toute la gamme de concentration. Nous présentons également les résultats d'une étude calorimétrique effectuée à 879 K. Le présent travail a fait l'objet d'une thèse [4], dont une partie seulement, concernant le diagramme de phases du système Pb–Te, a été publiée [5].

EXPERIMENTATION ET RESULTATS

*Méthode des FEM de piles**Principe et mode opératoire*

La méthode utilisée consiste à mesurer la force électromotrice aux bornes d'une pile de concentration du type

Pb/Pb²⁺/Pb, Te

L'électrode de référence est constituée de plomb pur liquide et l'électrode de mesure d'un alliage liquide (Pb, Te), de composition bien déterminée. Les ions Pb²⁺ sont introduits dans un électrolyte support, sous forme de chlorure de plomb, PbCl₂.

L'activité, l'entropie partielle et l'enthalpie partielles molaires du plomb dans les alliages, référées au plomb pur liquide, sont déduites de la tension mesurée aux bornes de la pile par les relations

$$\bar{G}_{\text{Pb}} - G_{\text{Pb}}^0 = \Delta\bar{G}_{\text{Pb}} = -2EF = RT \ln a_{\text{Pb}} \quad (1)$$

$$\Delta\bar{S}_{\text{Pb}} = 2F(\partial E/\partial T) \quad (2)$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{Pb}} = -2F(\partial E/T/\partial 1/T) \quad (3)$$

où F est la constante de Faraday, avec $F = 96,531 \text{ J mol}^{-1} \text{ mV}^{-1}$.

L'électrolyte liquide utilisé devant permettre d'effectuer des mesures dans la gamme de température la plus large possible, incluant notamment la température de fusion de l'eutectique riche en tellure, nous avons utilisé le mélange eutectique de chlorures de lithium et de potassium qui fond à 623 K environ et auquel nous avons ajouté 3% en poids de PbCl₂. La préparation de cet électrolyte a déjà été décrite par ailleurs [6].

Les cellules utilisées sont de deux types:

(a) *Cellules en pyrex*. Pour étudier les alliages à bas point de fusion, dont la fraction molaire x_{Te} est telle que $x_{\text{Te}} \geq 0,85$, nous avons utilisé le dispositif représenté sur la Fig. 1 et qui nous a permis de travailler à des températures inférieures à 823 K. La cellule et les creusets sont en pyrex. Les métaux et l'électrolyte liquide sont introduits par les tubulures latérales qui sont ensuite scellées, ce qui permet de rendre la cellule parfaitement étanche. Les jonctions électriques en tungstène sont protégées contre l'action corrosive des vapeurs de chlorure par des gaines en pyrex.

(b) *Cellules en alumine*. Pour étudier les alliages dont la fraction molaire en tellure est inférieure à 0,85, nous avons dû remplacer le pyrex par de l'alumine. Le dispositif, représenté sur la Fig. 2, nous a permis d'effectuer des mesures jusqu'à 1273 K, la cellule étant maintenue sous courant d'argon U.

Dans chacun des cas, la cellule comprend 9 creusets dont 6 contiennent les alliages (Pb, Te), les 3 autres contenant le plomb pur. Grâce à ce

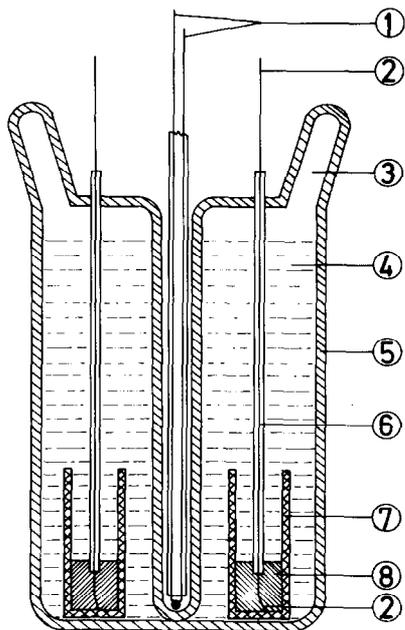


Fig. 1. Cellule en pyrex. (1) Thermocouple chromel-alumel; (2) jonction électrique en tungstène; (3) introducteur; (4) électrolyte; (5) cellule en pyrex; (6) gaine en pyrex; (7) creuset en pyrex; (8) alliage ou référence.

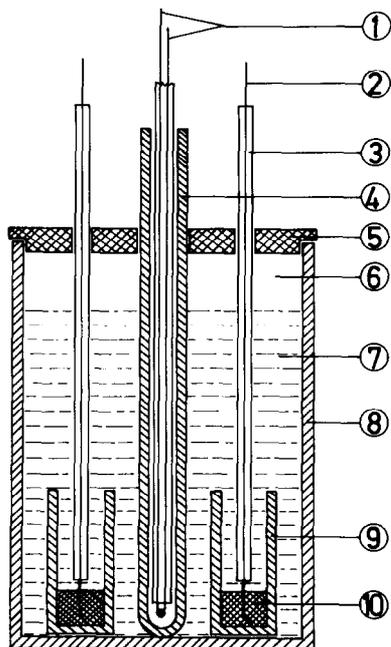


Fig. 2. Cellule en alumine. (1) Thermocouple chromel-alumel; (2) jonction électrique en tungstène; (3) gaine en alumine; (4) gaine en mullite; (5) couvercle en alumine; (6) argon U; (7) électrolyte; (8) cellule en alumine; (9) creuset en alumine; (10) alliage ou référence.

montage, nous avons toujours pu réaliser les mesures en disposant au moins de deux électrodes de référence, aux bornes desquelles la tension ne dépassait pas 0,05 mV. Le plomb et le tellure de pureté 99,999% en poids sont introduits sous forme de grains.

La cellule contenant les électrodes, l'électrolyte, les jonctions électriques et le thermocouple chromel-alumel est placée dans un creuset en mullite, disposé à l'intérieur d'une gaine en acier inoxydable qui assure une meilleure homogénéisation de la température. Celle-ci est maintenue constante à ± 1 K par l'intermédiaire d'un régulateur Pyrectron-Coreci.

Afin d'homogénéiser les alliages liquides, l'ensemble est maintenu à une température supérieure de 50 K au moins à la température de fusion de l'alliage le plus réfractaire contenu dans la cellule. La durée des mesures pouvant atteindre une semaine ou davantage, il est nécessaire, durant la nuit, de maintenir la cellule à une température relativement basse (873 K par exemple), pour éviter la vaporisation de l'électrolyte.

On peut dès lors mesurer les forces électromotrices au cours de paliers de température obtenus dans les sens croissant et décroissant, ce qui permet de vérifier la reproductibilité des résultats avec la température. Pour chaque isotherme, la stabilité des valeurs de FEM est contrôlée pendant 30 à 45 min.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un millivoltmètre Tacussel (type Aries 10 000) d'impédance d'entrée supérieure à 10^{13} ohms.

Outre la réalisation des tests habituels de réversibilité des piles, celles-ci ont été l'objet de nombreux titrages coulométriques [4], dont les résultats sont parfaitement significatifs de la réversibilité du système électrochimique.

Résultats

Variations des FEM avec la température et la composition. Nous avons représenté les résultats sur un diagramme $E = f(T)$ (Fig. 3), obtenus pour 38 alliages différents. Lorsque ceux-ci ont une composition telle que $0,850 < x_{Te} \leq 0,985$, la valeur de la pression de vapeur du tellure est importante au-delà de 870 K, température limite au-delà de laquelle nous n'avons pas effectué de mesures. Dans les autres cas, nous avons pu travailler jusqu'à 1250 K. Pour chacun des alliages de composition $0,100 \leq x_{Te} \leq 0,550$ et $0,875 \leq x_{Te} \leq 0,985$, les variations de E en fonction de T peuvent être représentées par une seule équation du type $E = aT + b$. Quand la fraction molaire en tellure est telle que $0,575 \leq x_{Te} \leq 0,850$, les variations $E = f(T)$ sont représentées par deux équations linéaires différentes, chacune d'elles correspondant à un domaine de température bien déterminé. Les équations, établies selon la méthode des moindres carrés, sont utilisées simplement en vue de lisser correctement les résultats expérimentaux et ne permettent en aucune manière de conclure à l'existence d'une variation brutale des propriétés thermodynamiques, quand la température atteint une valeur déterminée.

Nous avons récapitulé, dans le Tableau 1, les valeurs des paramètres a et b en précisant éventuellement le domaine de validité de chacune des équations

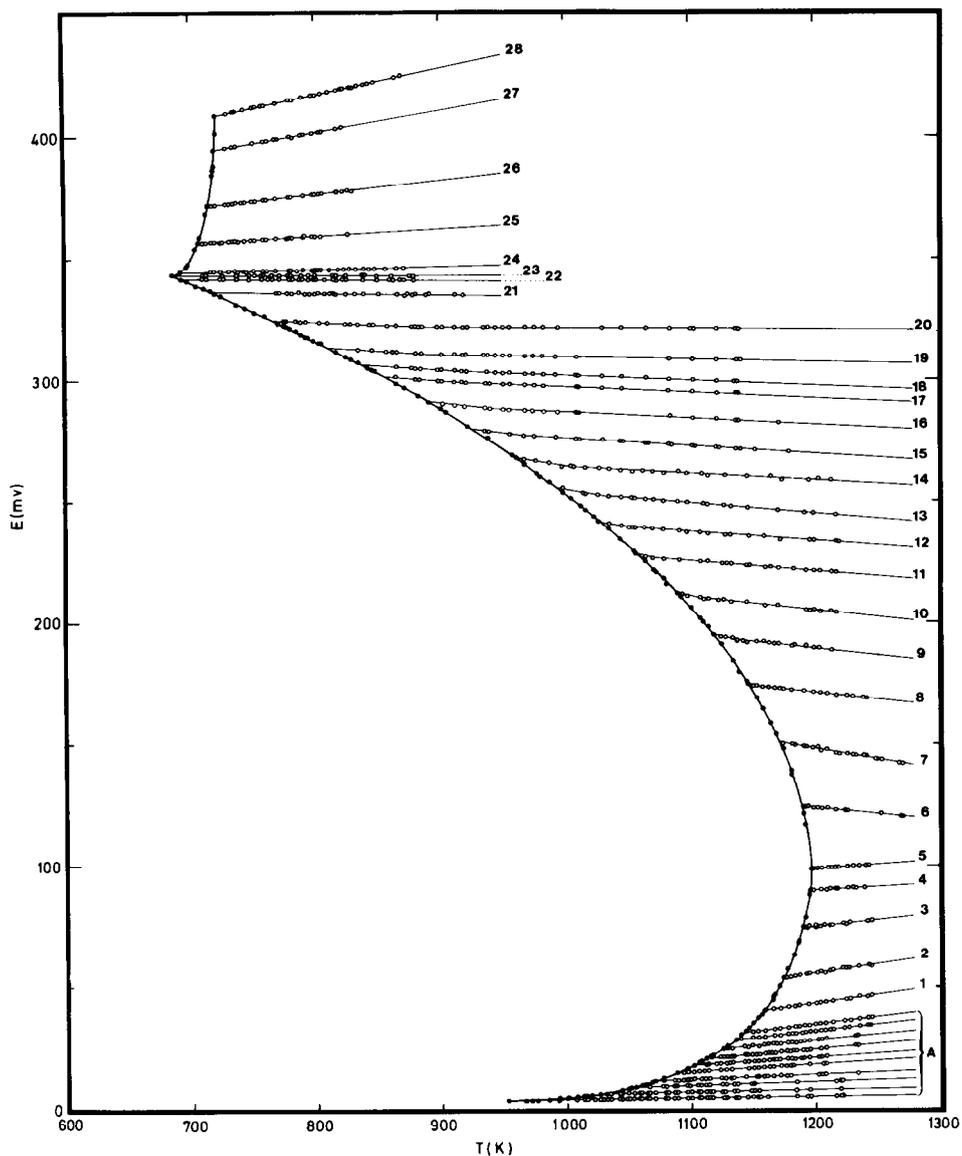


Fig. 3. Diagramme $E = f(T)$; concentrations en tellure: A et 1 à 28 (voir Tableau 1).

utilisées pour représenter les variations $E = f(T)$, correspondant à un alliage de composition déterminée.

Par ailleurs, la méthode des FEM nous a permis de détecter les lignes d'équilibre de phases et notamment le liquidus. En effet, au cours du refroidissement d'un alliage liquide homogène, la FEM ne dépend que de la température; dès le franchissement du liquidus, l'alliage se transforme en

TABLEAU 1

Valeurs des paramètres a et b , et températures du liquidus

N	% x_{Te}	E (mV) = $b + aT$	Domaine de température (K)	T (K) liquidus
A	10	$-1,83 + 0,00588 T$		987
	15	$-3,77 + 0,00979 T$		1030
	20	$-8,29 + 0,01631 T$		1054
	25,27	$-9,90 + 0,02004 T$		1071
	30	$-19,03 + 0,03118 T$		1089
	32,5	$-19,21 + 0,03363 T$		1102
	34,71	$-26,69 + 0,04272 T$		1112
	37,41	$-32,68 + 0,05087 T$		1126
	38,75	$-36,22 + 0,05682 T$		1136
	40	$-39,38 + 0,06190 T$		1143
1	42,5	$-41,54 + 0,07089 T$		1158
2	45	$-32,34 + 0,07344 T$		1175
3	47,5	$9,22 + 0,05471 T$		1190
4	49	$54,50 + 0,02932 T$		1196
5	50	$55,80 + 0,03577 T$		1197
6	52,5	$182,24 - 0,04885 T$		1189
7	55	$253,47 - 0,08779 T$		1172
8	57,5	$291,85 - 0,10206 T$	1146 < T < 1156	1146
	57,5	$239,33 - 0,05659 T$	T > 1156	
9	60	$318,84 - 0,11069 T$	1116 < T < 1138	1116
	60	$260,55 - 0,05908 T$	T > 1138	
10	62,5	$334,37 - 0,11198 T$	1089 < T < 1107	1089
	62,5	$272,31 - 0,05599 T$	T > 1107	
11	65	$338,05 - 0,10399 T$	1058 < T < 1071	1058
	65	$270,64 - 0,04104 T$	T > 1071	
12	67,5	$328,48 - 0,08490 T$	1029 < T < 1050	1029
	67,5	$280,82 - 0,03961 T$	T > 1050	
13	70	$340,77 - 0,08609 T$	994 < T < 1030	994
	70	$295,58 - 0,04219 T$	T > 1030	
14	72,5	$341,61 - 0,07735 T$	961 < T < 1007	961
	72,5	$291,09 - 0,02720 T$	T > 1007	
15	75	$341,16 - 0,06672 T$	926 < T < 963	926
	75	$307,77 - 0,03197 T$	T > 963	
16	77,5	$341,57 - 0,05698 T$	891 < T < 941	891
	77,5	$310,44 - 0,02399 T$	T > 941	
17	80	$336,00 - 0,04073 T$	857 < T < 920	857
	80	$317,71 - 0,02077 T$	T > 920	
18	81	$338,79 - 0,03888 T$	838 < T < 912	838
	81	$321,25 - 0,01954 T$	T > 912	
19	82,5	$340,42 - 0,03343 T$	812 < T < 897	812
	82,5	$319,15 - 0,00979 T$	T > 897	
20	85	$343,11 - 0,02439 T$	767 < T < 885	767
	85	$324,32 - 0,00303 T$	T > 885	
21	87,5	$343,18 - 0,00995 T$		717
22	88,5	$345,06 - 0,00477 T$		693

TABLEAU 1 (continué)

N	% x_{Te}	E (mV) = $b + aT$	Domaine de température (K)	T (K) liquidus
23	89,28	$344,50 - 0,00196 T$		686
24	90	$336,92 + 0,01035 T$		692
25	92,5	$335,79 + 0,02902 T$		707
26	95	$332,71 + 0,05436 T$		715
27	97,5	$331,77 + 0,08741 T$		720
28	98,5	$330,62 + 0,10829 T$		722

deux phases liquide et solide dont la composition varie quand la température décroît. La FEM mesurée dépend alors de la température et de la concentration de la phase liquide et l'on observe une variation brutale de la pente des courbes $E = f(T)$, lors du passage du domaine monophasé au domaine biphasé. Les températures du liquidus ainsi déterminées sont reportées dans le Tableau 1.

Grandeurs thermodynamiques. A l'aide de la relation (1), nous avons déterminé les valeurs de l'activité du plomb, référée au plomb pur liquide, dans les alliages liquides à 1200 K. Pour ceux dont la fraction molaire en tellure est comprise entre 0,850 et 0,985, les valeurs de l'activité sont obtenues par extrapolation des courbes $E = f(T)$, en supposant que $\Delta \bar{H}_{Pb}$ et $\Delta \bar{S}_{Pb}$ ne varient pas en fonction de T . Les activités du tellure ont été déduites de celles du plomb par intégration de la relation de Gibbs–Duhem et en utilisant la fonction $\alpha_{Pb} = \ln \gamma_{Pb} / (1 - x_{Pb})^2$. On obtient ainsi

$$\ln \gamma_{Te} = -\alpha_{Pb} x_{Pb} x_{Te} - \int_{x_{Te-1}}^{x_{Te}} \alpha_{Pb} dx_{Te}$$

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 2, où figurent également les valeurs de l'enthalpie libre molaire de mélange des alliages (Pb, Te). Nous avons représenté sur la Fig. 4 les activités du plomb et du tellure à 1200 K.

Compte tenu de la relation (2), nous avons calculé les valeurs de l'entropie partielle molaire du plomb référée au plomb pur liquide. Comme précédemment, nous avons extrapolé à 1200 K les courbes $E = f(T)$ correspondant aux alliages de composition $0,850 < x_{Te} < 0,985$. Par intégration graphique de la relation de Gibbs–Duhem, nous avons pu déterminer l'entropie partielle molaire du tellure pur liquide, puisque

$$\Delta \bar{S}_{Te} = - \int_{x_{Te}=1}^{x_{Te}} (x_{Pb} / x_{Te}) d\Delta \bar{S}_{Pb}$$

$\Delta \bar{S}_{Pb}$ tendant vers l'infini quand x_{Pb} tend vers zéro, il est recommandé d'appliquer la relation précédente à l'entropie d'excès. Cependant, la courbe $x_{Pb} / x_{Te} = f(\Delta \bar{S}_{Pb}^{XS})$ présente une forte dispersion quand $x_{Pb} > 0,125$. En

TABLEAU 2

Enthalpie libre molaire de mélange, activité et coefficient d'activité du plomb et du tellure dans les alliages (Pb, Te) à 1200 K, référés aux constituants purs liquides

$\% x_{\text{Te}}$	a_{Pb}	γ_{Pb}	γ_{Te}	a_{Te}	$\Delta G_{\text{M}} (\text{J mol}^{-1})$
10	0,9038	1,0042	0,0307	0,0031	-6681
15	0,8571	1,0083	0,0299	0,0045	-9403
20	0,8039	1,0049	0,0291	0,0058	-12010
25,27	0,7605	1,0177	0,0288	0,0073	-14461
30	0,7008	1,0011	0,0300	0,0090	-16592
32,5	0,6642	0,9840	0,0311	0,0101	-17653
34,71	0,6216	0,9520	0,0329	0,0114	-18595
37,41	0,5777	0,9230	0,0360	0,0135	-19506
38,75	0,5388	0,8796	0,0380	0,0147	-20092
40	0,5089	0,8482	0,0402	0,0161	-20530
42,5	0,4308	0,7492	0,0480	0,0204	-21340
45	0,3398	0,6179	0,0614	0,0276	-22037
47,5	0,2349	0,4474	0,0893	0,0424	-22567
49	0,1764	0,3459	0,1177	0,0577	-22780
50	0,1481	0,2962	0,1379	0,0690	-22873
52,5	0,0915	0,1926	0,2076	0,1090	-22950
55	0,0569	0,1265	0,2978	0,1638	-22789
57,5	0,0363	0,0854	0,4044	0,2325	-22435
60	0,0255	0,0637	0,4961	0,2977	-21901
62,5	0,0189	0,0504	0,5768	0,3605	-21214
65	0,0138	0,0394	0,6501	0,4226	-20547
67,5	0,0110	0,0337	0,7151	0,4827	-19543
70	0,0088	0,0292	0,7639	0,5347	-18560
72,5	0,0067	0,0245	0,8188	0,5936	-17494
75	0,0055	0,0218	0,8531	0,6398	-16345
77,5	0,0043	0,0191	0,8886	0,6887	-15119
80	0,0035	0,0173	0,9123	0,7299	-13819
81	0,0032	0,0166	0,9225	0,7472	-13279
82,5	0,0025	0,0144	0,9417	0,7769	-12464
85	0,0020	0,0135	0,9622	0,8118	-11051
87,5	0,0017	0,0132	0,9659	0,8451	-9462
88,5	0,0014	0,0123	0,9754	0,8632	-8833
89,28	0,0013	0,0124	0,9759	0,8691	-8331
90	0,0012	0,0116	0,9812	0,8831	-7861
92,5	0,0008	0,0103	0,9925	0,9181	-6176
95	0,0005	0,0091	1,0006	0,9506	-4321
97,5	0,0002	0,0086	1,0026	0,9776	-2328
98,5	0,0001	0,0090	1,0015	0,9865	-1467

conséquence, nous avons procédé à l'intégration graphique de l'expression $(x_{\text{Pb}}/x_{\text{Te}}) d\Delta\bar{S}_{\text{Pb}}^{XS}$ dans le domaine des fortes dilutions en plomb seulement ($0 < x_{\text{Pb}} \leq 0,05$), ce qui nous a permis de lever l'indétermination précédente; puis, nous avons utilisé, pour les concentrations en plomb supérieures à 0,05, la courbe $x_{\text{Pb}}/x_{\text{Te}} = f(\Delta\bar{S}_{\text{Pb}})$ plus facilement intégrable. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3.

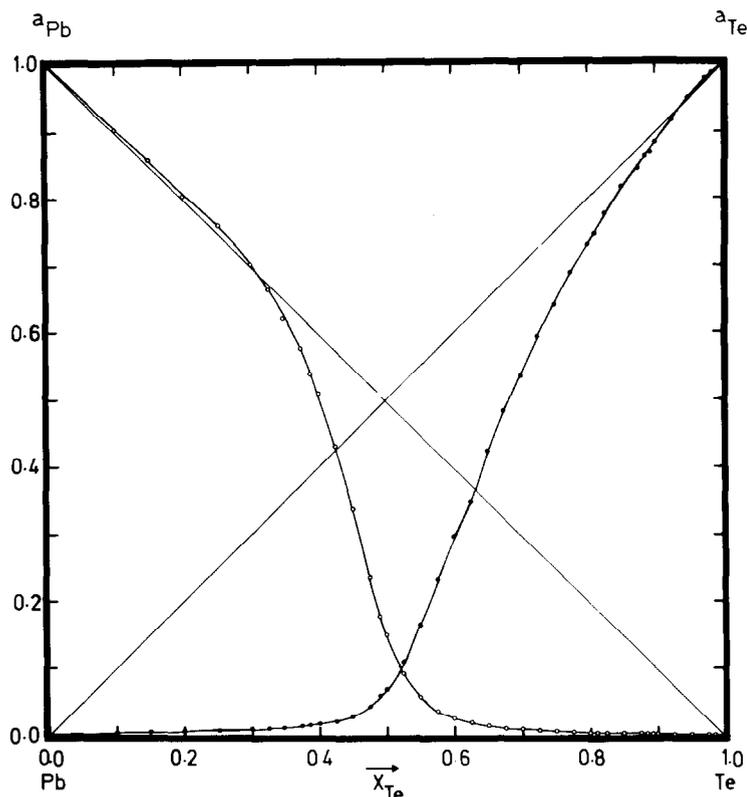


Fig. 4. Activité du plomb et du tellure à 1200 K référée aux constituants purs liquides.

Enfin, nous avons pu déduire de nos résultats expérimentaux (relation 3) les valeurs de l'enthalpie partielle du plomb, référée au plomb pur liquide. Celles-ci sont reportées dans le Tableau 4. Nous avons utilisé la relation de Gibbs-Duhem pour connaître l'enthalpie molaire de dissolution du tellure dans le plomb, mais l'intégration graphique au voisinage de $x_{\text{Pb}} = 0$ présente une certaine imprécision qui peut affecter les valeurs de $\Delta \bar{H}_{\text{Te}}$ correspondant aux alliages très dilués en plomb. Aussi, nous avons également calculé $\Delta \bar{H}_{\text{Te}}$ à partir des valeurs $\Delta \bar{G}_{\text{Te}}$ et $\Delta \bar{S}_{\text{Te}}$ déterminées comme nous l'avons indiqué précédemment. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont en bon accord et sont reportés dans le Tableau 4, où figurent également les valeurs de l'enthalpie molaire de formation des alliages.

Enfin, nous avons représenté, sur la Fig. 5, les grandeurs intégrales ΔG_M , $T\Delta S_M$ et ΔH_M à 1200 K.

Méthode calorimétrique

Nous avons déterminé par calorimétrie de chute l'enthalpie partielle molaire de dissolution du plomb et du tellure à 879 K, dans les alliages (Pb,

TABLEAU 3

Entropie partielle molaire du plomb, du tellure et entropie molaire de mélange, référées aux constituants purs liquides

$\% x_{\text{Te}}$	$\Delta \bar{S}_{\text{Pb}} \pm \Delta \Delta \bar{S}_{\text{Pb}}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta \bar{S}_{\text{Te}}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS_{M} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
10	1,136 ± 0,033	13,300	2,352
15	1,890 ± 0,053	7,765	2,771
20	3,149 ± 0,041	1,681	2,855
25,27	3,868 ± 0,164	-0,824	2,683
30	6,019 ± 0,167	-6,493	2,265
32,5	6,493 ± 0,297	-7,553	1,928
34,71	8,247 ± 0,284	-11,026	1,558
37,41	9,821 ± 0,401	-13,833	0,972
38,75	10,970 ± 0,180	-15,692	0,638
40	11,950 ± 0,349	-17,021	0,362
42,5	13,686 ± 0,287	-19,665	-0,488
45	14,178 ± 0,798	-20,321	-1,347
47,5	10,563 ± 1,488	-16,119	-2,112
49	5,661 ± 1,562	-10,847	-2,430
50	6,906 ± 0,782	-12,121	-2,608
52,5	-9,432 ± 0,799	3,447	-2,671
55	-16,950 ± 0,954	9,917	-2,174
57,5	-10,925 ± 0,297	5,213	-1,646
60	-11,406 ± 0,806	5,567	-1,222
62,5	-10,810 ± 0,643	5,176	-0,819
65	-7,923 ± 0,302	3,528	-0,480
67,5	-7,647 ± 0,600	3,390	-0,197
70	-8,146 ± 0,207	3,618	0,089
72,5	-5,251 ± 0,411	2,449	0,331
75	-6,173 ± 0,163	2,775	0,539
77,5	-4,632 ± 0,162	2,296	0,737
80	-4,010 ± 0,086	2,128	0,900
81	-3,773 ± 0,121	2,070	0,960
82,5	-1,891 ± 0,074	1,650	1,031
85	-0,584 ± 0,073	1,416	1,116
87,5	-1,921 ± 0,238	1,615	1,172
88,5	-0,921 ± 0,081	1,445	1,173
89,28	-0,378 ± 0,066	1,384	1,195
90	1,998 ± 0,205	1,109	1,198
92,5	5,602 ± 0,156	0,828	1,186
95	10,495 ± 0,143	0,445	0,947
97,5	16,875 ± 0,652	0,205	0,622
98,5	20,907 ± 0,464	0,124	0,436

Te) en fonction de la concentration. Nous avons utilisé un microcalorimètre isotherme à flux, de type Calvet, modèle haute température (1273 K).

Processus expérimental

L'étalonnage du calorimètre est réalisé en effectuant des additions succes-

TABLEAU 4

Enthalpie partielle molaire du plomb, du tellure et enthalpie molaire de mélange, référées aux constituants purs liquides

% x_{Te}	$\Delta \bar{H}_{\text{Pb}} \pm \Delta \Delta \bar{H}_{\text{Pb}}$ (J mol ⁻¹)	$\Delta \bar{H}_{\text{Te}}$ (intégration) (J mol ⁻¹)	$\Delta \bar{H}_{\text{Te}} = \Delta \bar{G}_{\text{Te}} + T \Delta \bar{S}_{\text{Te}}$ (J mol ⁻¹)	ΔH_{M} (J mol ⁻¹)
10	353 ± 35	-42341	-41777	-3916
15	729 ± 58	-45095	-44648	-6145
20	1601 ± 46	-49310	-49321	-8581
25,27	1911 ± 187	-50389	-50138	-11305
30	3674 ± 191	-55031	-54819	-13938
32,5	3708 ± 297	-55123	-54898	-15412
34,71	5152 ± 329	-57982	-57877	-16762
37,41	6310 ± 466	-60039	-59580	-18511
38,75	6992 ± 214	-61150	-60926	-19413
40	7602 ± 417	-61868	-61639	-20186
42,5	8020 ± 343	-62669	-62442	-22023
45	6244 ± 403	-60382	-60193	-23738
47,5	-1781 ± 564	-51043	-50875	-25180
49	-10521 ± 845	-41664	-41485	-25781
50	-10772 ± 639	-41408	-41232	-26090
52,5	-35184 ± 470	-18159	-17983	-26246
55	-48936 ± 534	-6311	-6153	-25492
57,5	-46205 ± 353	-8438	-8301	-24489
60	-50318 ± 539	-5547	-5412	-23455
62,5	-52573 ± 747	-4119	-3969	-22289
65	-52250 ± 347	-4306	-4362	-21086
67,5	-54215 ± 659	-3301	-3201	-19848
70	-57065 ± 229	-2000	-1905	-18520
72,5	-56198 ± 450	-2354	-2266	-17161
75	-59419 ± 172	-1206	-1126	-15760
77,5	-59934 ± 167	-1046	-966	-14296
80	-61338 ± 86	-666	-588	-12800
81	-62021 ± 120	-500	-423	-12190
82,5	-61615 ± 73	-592	-539	-11271
85	-62613 ± 72	-379	-381	-9714
87,5	-66254 ± 192	187	258	-8118
88,5	-66619 ± 65	237	266	-7452
89,28	-66510 ± 53	223	261	-6931
90	-65048 ± 162	169	90	-6352
92,5	-64829 ± 115	52	118	-4814
95	-64233 ± 107	13	28	-3200
97,5	-64052 ± 503	6	20	-1596
98,5	-63830 ± 368	1	13	-956

sives de masses connues de plomb dans le plomb pur liquide, ou d'alumine- α du N.B.S.

Le phénomène de dissolution étudié est produit par l'addition de quantités connues de plomb ou de tellure dans un alliage (Pb, Te) qui peut être à la limite du plomb pur. Le tellure ayant une tension de vapeur relativement

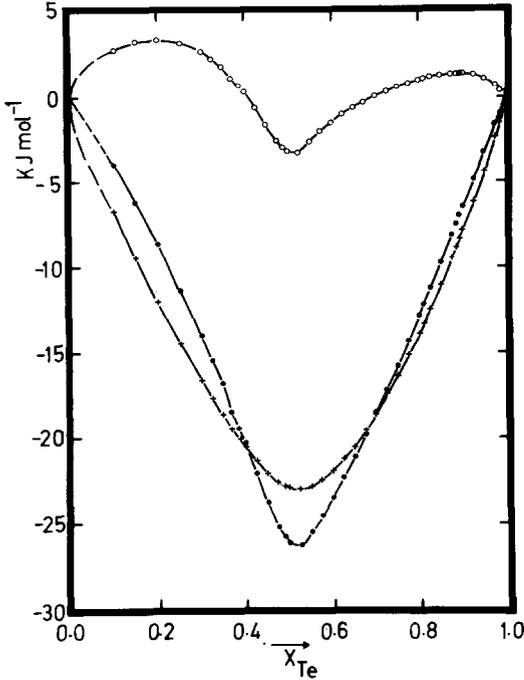
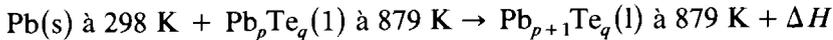


Fig. 5. Grandeurs molaires intégrales à 1200 K, référées aux constituants purs liquides. (+) ΔG_M , (○) $T\Delta S_M$, (●) ΔH_M .

importante à 879 K ($p_{Te} \approx 10^{-2}$ Torr), nous n'avons pas effectué d'addition de plomb dans le tellure pur; cependant, les interactions fortes entre les deux constituants nous ont permis de procéder à des additions de plomb dès que la concentration de l'alliage en tellure était inférieure ou égale à 0,95 en fraction molaire.

Lors de l'addition du plomb (ou du tellure) au bain liquide, les effets thermiques mesurés et rapportés à une mole de soluté correspondent à la réaction



avec

$$\Delta H = \Delta \bar{H}_{Pb} + \int_{298}^{T_f} C_{P_{Pb(s)}} dT + L_f + \int_{T_f}^{879} C_{P_{Pb(l)}} dT$$

T_f et L_f désignent la température et la chaleur molaire de fusion du plomb. $\Delta \bar{H}_{Pb}$ désigne l'enthalpie particelle molaire du plomb, référée à l'état liquide pur, dans l'alliage de composition

$$(x_{1(Pb)} + x_{2(Pb)})/2, \quad \text{avec } x_{1(Pb)} = p/(p+q)$$

$$\text{et } x_{2(Pb)} = (p+1)/(p+1+q)$$

ou p et q ($q \gg 1$) représentent respectivement les nombres de moles de plomb et de tellure.

Les grandeurs thermodynamiques du plomb et du tellure purs utilisées sont celles des tables de Hultgren et coll. [7].

Résultats expérimentaux

Les valeurs de l'enthalpie partielle molaire du plomb et du tellure référée à l'état pur liquide sont représentées sur la Fig. 6.

Par la méthode des moindres carrés, nous avons pu exprimer analytiquement les variations de $\Delta \bar{H}_{\text{Pb}}$ et $\Delta \bar{H}_{\text{Te}}$ en fonction de la concentration dans les domaines monophasés

$$\Delta \bar{H}_{\text{Pb}} = (-59,96 - 20,10 x_{\text{Pb}}) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{pour } 0,803 < x_{\text{Te}} \leq 0,950 \quad \text{avec } \Delta(\Delta \bar{H}_{\text{Pb}}) = \pm 1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Te}} = (-36,23 - 66,89 x_{\text{Te}}) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{pour } x_{\text{Te}} < 0,041 \quad \text{avec } \Delta(\Delta \bar{H}_{\text{Te}}) = \pm 0,64 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Par ailleurs, on observe une brusque discontinuité des effets thermiques, lorsque les additions de plomb ou de tellure ont pour effet l'apparition d'une

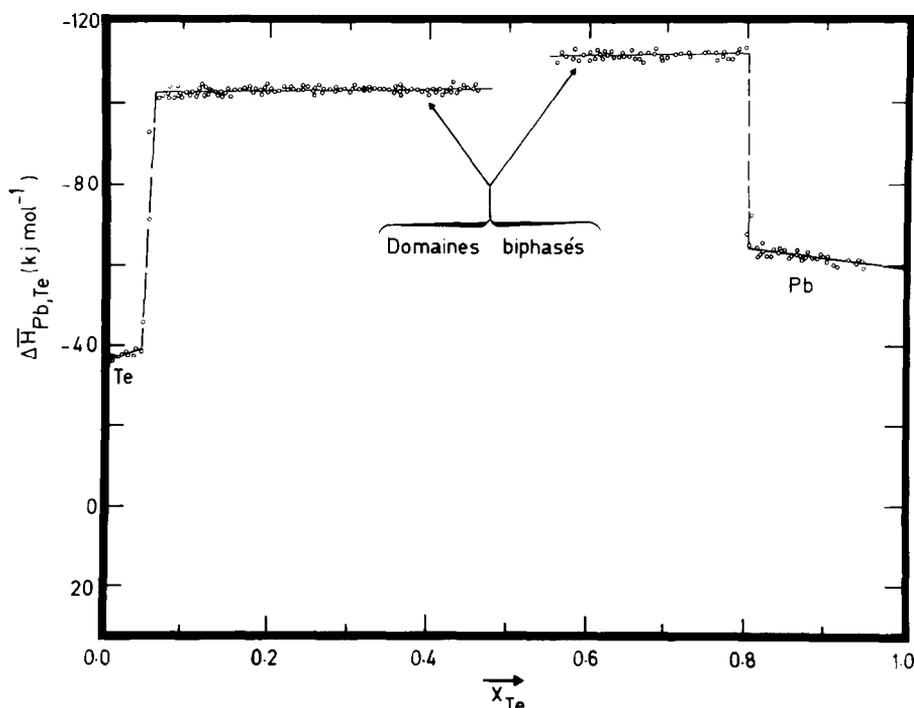


Fig. 6. Enthalpie partielle molaire du plomb et du tellure, référée à l'état pur liquide à 879 K.

deuxième phase, ce qui permet de déterminer la position des 2 points du liquidus du diagramme de phases à 879 K

$$0.797 < x_{\text{Te}} < 0.803 \quad \text{et} \quad 0.041 < x_{\text{Te}} < 0.063$$

ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'analyse des informations concernant le diagramme de phases du système étudié a déjà fait l'objet d'une publication et ne sera donc pas considérée dans ce qui suit.

Nous avons comparé, sur la Fig. 7, les courbes d'activité proposées par Predel et coll. [3] pour la température de 1277 K à nos résultats obtenus à 1200 K. Bien que la comparaison soit faite pour deux valeurs différentes de la température, on peut cependant remarquer, qu'en général, nos résultats mettent en évidence des interactions plomb-tellure plus fortes.

Nous avons également comparé, sur la Fig. 8, les valeurs de l'enthalpie molaire de mélange déterminées par calorimétrie à 1210 K par Blachnik et Gather [2] à celles que nous avons déduites de nos mesures de FEM. On constate que l'écart entre les deux séries de résultats est toujours très faible,

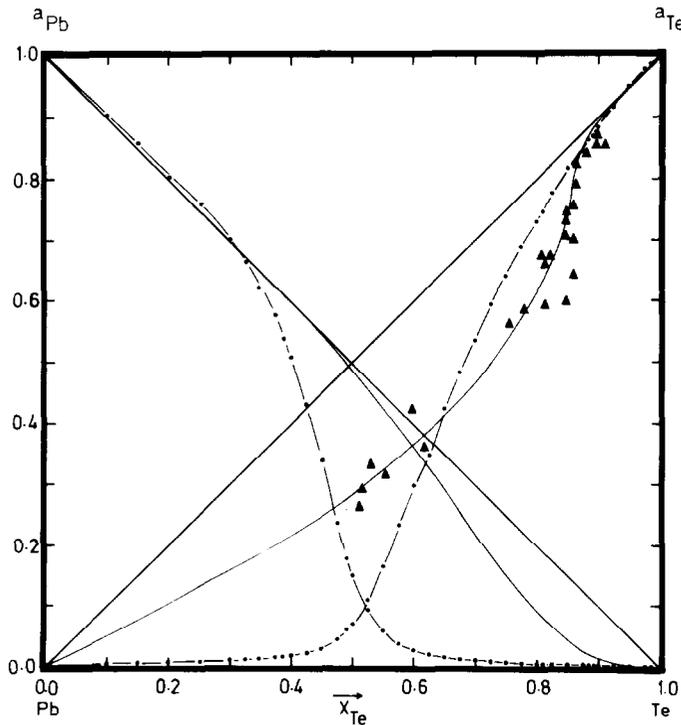


Fig. 7. Activité du tellure et du plomb. (▲) d'après Predel et coll. à 1277 K [3], (●) présent travail à 1200 K.

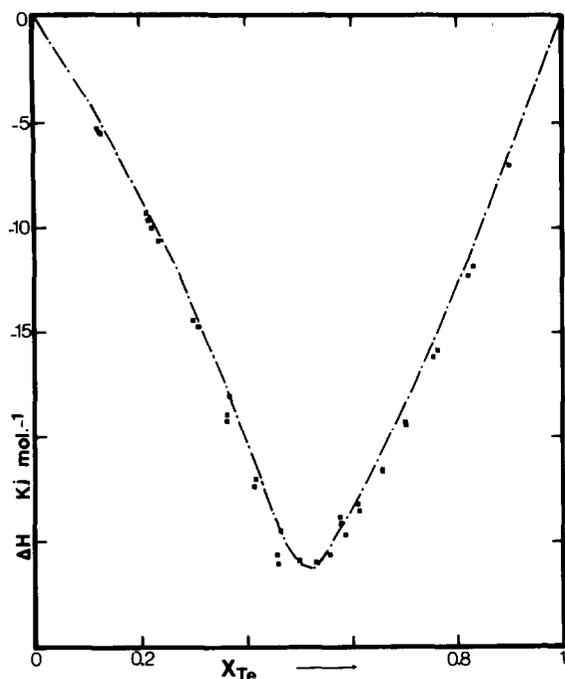


Fig. 8. Enthalpie molaire de mélange. (·-·-·) présent travail à 1200 K, (■) d'après Blachnik et Gather à 1210 K [2].

bien que la plupart des valeurs proposées par Blachnik et Gather soient légèrement plus négatives. De plus, les coordonnées du minimum de la fonction enthalpie proposées par ces auteurs sont en bon accord avec nos résultats

Ref. 2	Présent travail
$\Delta H = -26\,250 \text{ J mol}^{-1}$	$\Delta H = -26\,246 \text{ J mol}^{-1}$
$x_{\text{Te}} = 0,52$	$x_{\text{Te}} = 0,525$
$T = 1210 \text{ K}$	$T = 1200 \text{ K}$

Enfin, nous avons comparé nos valeurs de l'enthalpie partielle à dilution infinie du plomb et du tellure, déterminées par calorimétrie à 879 K, à celles de Blachnik et Gather [2] et de Castanet et coll. [1]. Blachnik et Gather déduisent ces valeurs de leurs résultats expérimentaux par extrapolation de la fonction $\Delta H/(x_{\text{Pb}}x_{\text{Te}})$ pour x_{Pb} ou $x_{\text{Te}} = 1$; ils obtiennent ainsi, pour $T = 1210 \text{ K}$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Pb}}^{\infty} = -73\,800 \pm 3826 \text{ J mol}^{-1} \quad \Delta \bar{H}_{\text{Te}}^{\infty} = -36\,900 \pm 1351 \text{ J mol}^{-1}$$

Castanet et coll. [1] ont mesuré l'enthalpie de dissolution du plomb et du tellure dans les alliages liquides à 737 K et proposent pour valeurs limites de l'enthalpie partielle

$$\Delta \bar{H}_{\text{Pb}}^{\infty} = -69\,000 \pm 500 \text{ J mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta \bar{H}_{\text{Te}}^{\infty} = -34\,300 \pm 300 \text{ J mol}^{-1}$$

Si l'on extrapole, à dilution infinie, nos résultats de mesures effectuées à 879 K, on obtient

$$\Delta \bar{H}_{\text{Pb}}^{\infty} = -59\,960 \pm 1100 \text{ J mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta \bar{H}_{\text{Te}}^{\infty} = -36\,230 \pm 640 \text{ J mol}^{-1}$$

On observe l'existence d'un désaccord relativement important entre la valeur de $\Delta \bar{H}_{\text{Pb}}^{\infty}$ que nous proposons et celles données dans la littérature, alors que les trois valeurs de $\Delta \bar{H}_{\text{Te}}^{\infty}$ sont en bon accord.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Castanet, Y. Claire et M. Laffitte, *High Temp.–High Pressures*, 4 (1972) 343.
- 2 R. Blachnik et B. Gather, *J. Less Common Met.*, 92 (1983) 207.
- 3 B. Predel, J. Piehl et M.J. Pool, *Z. Metallkd.*, 66 (1975) 347.
- 4 N. Moniri, Thèse de docteur-ingénieur, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, sept. 1978.
- 5 N. Moniri et C. Petot, Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Turin, 28–30 juin 1978, B 24, p. 195.
- 6 C. Petot, G. Petot-Ervas et M. Rigaud, *Phys. Chem. Liq.*, 3 (1972) 13.
- 7 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.