

## DETERMINATION DE L'ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION DU COMPOSE $\text{CaPb}_3$

M. NOURI, A. MORISSON, M.C. BARON et C. PETOT

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

(Reçu le 27 février 1985)

### ABSTRACT

By EMF measurements on galvanic cells, performed between 430 and 610°C, we have determined the calcium activity in  $\text{CaPb}_3$  in equilibrium with liquid alloys corresponding to the lead-rich compositions. After estimation of the lead activity in these alloys, we have determined the free energy of formation for  $\text{CaPb}_3$  as a function of temperature. The enthalpy and entropy of formation of this compound have been deduced from these results.

### RESUME

Nous avons déduit des valeurs de forces électromotrices de pile mesurées dans le domaine de température 430–610°C, l'activité du calcium dans le composé défini  $\text{CaPb}_3$ , en équilibre avec les alliages liquides Pb–Ca riches en plomb. Ayant estimé par ailleurs l'activité du plomb dans ces alliages, nous avons déterminé l'enthalpie libre de formation du composé défini en fonction de la température et en avons déduit son enthalpie et son entropie de formation.

### INTRODUCTION

La connaissance des propriétés thermodynamiques des composés  $\text{CaPb}_3$  et  $\text{CaSn}_3$  constitue une étape importante, d'une part pour la compréhension des phénomènes de précipitation continue de  $\text{CaSn}_3$  se manifestant lors de la solidification et du vieillissement des alliages Pb–Ca–Sn utilisés pour la fabrication de grilles d'accumulateurs au plomb [1], par la technique d'éti-rage, et d'autre part dans la recherche d'éléments à bas prix de revient susceptibles de remplacer l'étain, tout en conférant à l'alliage des propriétés mécaniques adaptées à la technique de mise en forme.

Le composé  $\text{CaPb}_3$  a déjà fait l'objet d'études calorimétriques [2,3], mais à notre connaissance, la valeur de l'enthalpie libre de formation de ce composé n'a pas encore été déterminée.

Le diagramme de phases du système Ca–Pb (Fig. 1) [4] montre que le composé défini  $\text{CaPb}_3$  est en équilibre avec des alliages liquides Pb–Ca

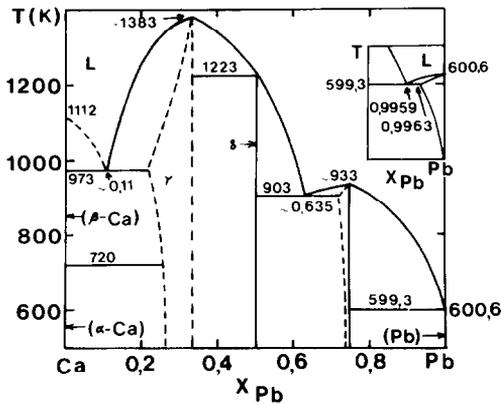


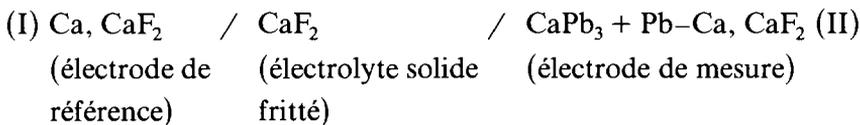
Fig. 1. Diagramme de phases du système Ca-Pb [4].

riches en plomb, dans le domaine de température 326–660°C environ. Si l'on dispose d'une méthode expérimentale permettant de mesurer l'activité du calcium dans le composé défini en équilibre avec un alliage liquide riche en plomb et si l'activité du plomb peut être connue par ailleurs, on peut alors déterminer l'enthalpie libre de formation d'une mole d'atomes du composé défini par la relation

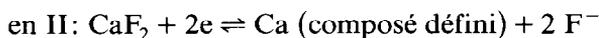
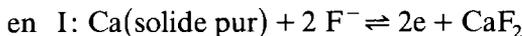
$$\Delta G_{\text{CaPb}_3} = RT(0,25 \ln a_{\text{Ca}} + 0,75 \ln a_{\text{Pb}})$$

#### PRINCIPE DE DETERMINATION DE L'ACTIVITE DU CALCIUM

On mesure la force électro-motrice aux bornes d'une pile du type suivant



Les interfaces électrode-électrolyte sont le siège des équilibres suivants



Les électrodes I et II sont constituées au départ d'un mélange de poudres Ca + CaF<sub>2</sub> ou CaPb<sub>3</sub> + Pb + CaF<sub>2</sub> respectivement.

L'activité du calcium est déduite de la tension  $E$  mesurée aux bornes de la pile, par la relation

$$a_{\text{Ca}} = \exp - \frac{2EF}{RT}$$

avec  $F = 96,531 \text{ J mV}^{-1} \text{ eq}^{-1}$  ou  $96531 \text{ C}$ .

### Remarque

Par suite des difficultés rencontrées pour obtenir le calcium sous forme de poudre fine, mais aussi compte tenu de son affinité pour l'oxygène, nous avons préféré utiliser l'électrode Fe,  $\text{FeF}_2$  en tant qu'électrode de référence. Celle-ci a été étalonnée par rapport à l'électrode Ca,  $\text{CaF}_2$ , dont la préparation est plus délicate.

### APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

#### Description de la pile

La pile (Fig. 2) comporte une pastille constituée du mélange Fe,  $\text{FeF}_2$  compacté à froid et jouant le rôle d'électrode de référence, l'électrolyte solide en fluorine frittée, de forme cylindrique et usiné dans sa partie supérieure pour recevoir l'électrode de mesure constituée d'un mélange de poudre comportant notamment le composé défini, enfin les jonctions électriques en fer et en molybdène, placées aux interfaces électrode-électrolyte et devant être inertes chimiquement. La proportion en volume de  $\text{CaF}_2$  dans les électrodes est égale à 25% environ.

Une tige poussoir s'appuie sur l'électrolyte solide et assure un contact efficace de la jonction électrique en fer avec l'électrode de référence et l'électrolyte.

L'ensemble est placé dans une enceinte en quartz parcourue par un courant d'argon U purifié à l'aide d'une pompe électrochimique. Une canne

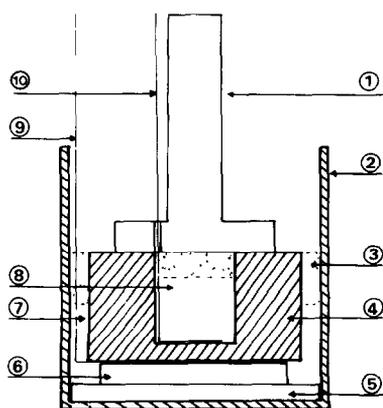


Fig. 2. Schéma de la pile: (1) tige poussoir en alumine; (2) creuset en fer; (3) poudre de fluorine; (4) électrolyte solide (fluorine frittée); (5) pastille en alumine; (6) électrode de référence Fe,  $\text{FeF}_2$ ; (7) poudre de Fe,  $\text{FeF}_2$ ; (8) électrode de mesure; (9) jonction électrique en fer; (10) jonction électrique en molybdène.

en alumine, solidaire d'un ressort placé à la partie supérieure de l'enceinte, agit en permanence sur la tige poussoir et permet de compenser les effets de contraction pouvant se manifester au niveau de la pile, au cours des cycles thermiques qui lui sont imposés.

#### *Elaboration de l'électrolyte fritté*

Le fluorure de calcium utilisé est un produit Cerac de pureté 99,95% en poids. La poudre est comprimée à froid avec une force de l'ordre d'une tonne. Les échantillons obtenus sont frittés par chauffage à l'air libre, pendant 24 h, à une température de l'ordre de 1080°C [5]. L'échantillon est ensuite usiné.

#### *Préparation et identification du mélange $\text{CaPb}_3 + \text{Pb}$*

Nous avons utilisé le plomb Prolabo de pureté 99,999% en poids et le calcium Planet Watthom, contenant 500 ppm d'impuretés. Les proportions de plomb et de calcium pesés sont telles que la composition globale en plomb est légèrement supérieure à 75 at%. Le plomb est fondu dans un creuset en fer contenu dans une enceinte en quartz parcourue par un courant d'argon U. Le calcium, pesé et conservé sous atmosphère d'argon, est introduit dans le plomb liquide dont la température est voisine du point de fusion du composé défini  $\text{CaPb}_3$ . L'ensemble est porté à une température supérieure de 100°C à la température de fusion du composé pendant 1 h, agité au moyen d'une tige en tungstène, puis maintenu pendant 24 h à 200 ou à 400°C, et finalement refroidi à l'air comprimé, sous courant d'argon U.

Nous avons détecté par analyse thermique différentielle l'existence de 2 transformations correspondant respectivement à la température eutectique, pratiquement confondue avec la température de fusion du plomb pur, et à la température du liquidus, d'autant plus voisine de la température de fusion de  $\text{CaPb}_3$  que la composition globale est proche de 75 at% de plomb. D'autre part, une analyse par RX a permis d'identifier les raies caractéristiques de  $\text{CaPb}_3$  et du plomb.

ETALONNAGE DE L'ELECTRODE Fe,  $\text{FeF}_2$  PAR RAPPORT A L'ELECTRODE Ca,  $\text{CaF}_2$

..

Pour les raisons indiquées précédemment, nous avons étudié la pile suivante

(I) Ca,  $\text{CaF}_2/\text{CaF}_2$  fritté/Fe,  $\text{FeF}_2$  (II)

Fe et  $\text{FeF}_2$  sont des produits Cerac de pureté 99,9 et 99,5% en poids respectivement. Afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les constituants

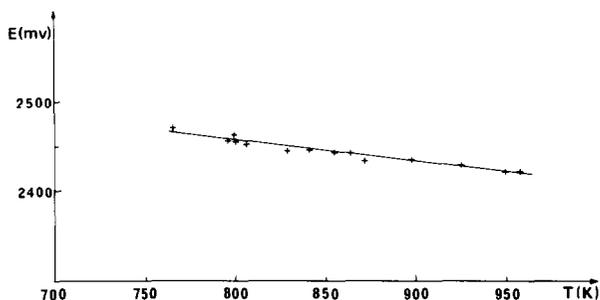


Fig. 3. Forces électromotrices de la pile Ca, CaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> fritté/Fe, FeF<sub>2</sub>.

d'électrodes et les jonctions électriques, celles-ci sont en molybdène et en fer respectivement en I et II. Les tensions sont mesurées à l'aide d'un voltmètre Tacussel à haute impédance (ariès 20 000 ou 10 000).

Nous avons étudié la cellule électrochimique dans le domaine de température 250–685°C. Nous avons noté que les conditions de reproductibilité d'une pile à l'autre sont bonnes au-delà de 400°C environ.

Les résultats, reportés sur la Fig. 3, peuvent être représentés par l'équation

$$E \text{ (mV)} = 2648 \pm 33 - (0,2392 \pm 0,0393)T \quad (1)$$

Si l'on tient compte de l'effet Seebeck lié à la dissymétrie des jonctions en fer et molybdène, on obtient

$$E \text{ (mV)} = 2638,6 - 0,2217T \quad (2)$$

Skelton et Patterson [6] ont étudié le comportement des électrodes Fe, FeF<sub>2</sub> et Ca,CaF<sub>2</sub> référées à l'électrode Ni,NiF<sub>2</sub>, en utilisant le fluorure de calcium monocristallin comme électrolyte solide. En combinant les équations proposées par ces auteurs, on obtient l'expression

$$E \text{ (mV)} = 2589 - 0,112T \quad (3)$$

valable dans le domaine de température 608–757°C. La comparaison des éqns. (2) et (3) montre que l'accord est satisfaisant à 1,6% près à 600°C et que les pentes  $dE/dT$  ont même signe.

A notre connaissance, il n'existe pas d'autres auteurs ayant étudié expérimentalement les équilibres Fe,FeF<sub>2</sub> et Ca,CaF<sub>2</sub>. Par contre, ceux-ci ont fait l'objet d'estimations qui, traduites en termes de FEM de pile constituée des électrodes Fe,FeF<sub>2</sub> et Ca,CaF<sub>2</sub>, conduisent aux relations

$$E \text{ (mV)} = 2625 - 0,094T \quad [7]$$

$$E \text{ (mV)} = 2674 - 0,187T \quad [8]$$

$$E \text{ (mV)} = 2652 - 0,168T \quad [9]$$

*Remarque*

Nos résultats obtenus à basse température montrent un effet important de ce paramètre sur la valeur de  $E$ ; ainsi, à partir de 320°C environ, nous avons noté un coefficient  $dE/dT$  très positif qui peut être dû à des difficultés d'obtention des équilibres aux électrodes.

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION DE  $\text{CaPb}_3$ 

Nous avons étudié les piles

(I)  $\text{Fe, FeF}_2/\text{CaF}_2$  fritté/ $\text{CaPb}_3 + \text{Pb-Ca, CaF}_2$  (II)

Le mélange  $\text{CaPb}_3 + \text{Pb}$  est obtenu selon les modes d'élaboration indiqués précédemment. Dès lors que la température imposée est supérieure à la température eutectique, c'est la phase  $\text{Pb-Ca}$  qui est en équilibre avec  $\text{CaPb}_3$ .

Les jonctions électriques sont en fer et molybdène en I et II respectivement.

Les mesures ont été effectuées entre 430 et 610°C, dans les sens croissant et décroissant de la température, pendant 2 à 3 jours.

Les valeurs de  $E$ , reportées sur la Fig. 4, peuvent être représentées par l'équation

$$E \text{ (mV)} = 1778,2 \pm 18 + (0,1703 \pm 0,0218)T \quad (4)$$

La combinaison des éqns. (1) et (4) permet alors d'obtenir la relation

$$E \text{ (mV)} = 869,8 - 0,4095T$$

et finalement l'activité du calcium dans  $\text{CaPb}_3$ , référée au calcium pur solide. L'enthalpie libre de formation du composé défini référée aux constituants purs solides s'écrit

$$\Delta G_{\text{CaPb}_3} = 0,25(\bar{G}_{\text{Ca}} - G_{\text{Ca}}^0) + 0,75(\bar{G}_{\text{Pb}} - G_{\text{Pb}}^0) \quad (5)$$

Le calcul de  $\Delta G$  a été réalisé successivement en considérant que l'activité du

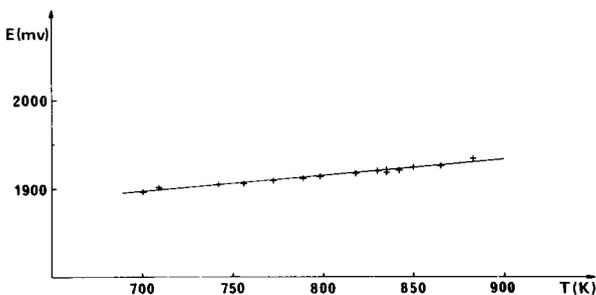


Fig. 4. Forces électromotrices de la pile  $\text{Fe, FeF}_2/\text{CaF}_2$  fritté/ $\text{CaPb}_3 + \text{Pb-Ca, CaF}_2$ .

TABLEAU 1

$T$ (K)	$E$ (mV)	$a_{Ca}$	$x_{Pb}$ liquidus	$\Delta G$ J(mole d'atomes) <sup>-1</sup>
673	594	$1,26 \times 10^{-9}$	0,970	-29239
723	574	$9,85 \times 10^{-9}$	0,945	-28671
773	553	$6,10 \times 10^{-8}$	0,925	-28096
823	533	$2,94 \times 10^{-7}$	0,885	-27652
873	512	$1,22 \times 10^{-6}$	0,850	-27214

plomb le long du liquidus était égale à sa fraction molaire, puis en déduisant l'activité du plomb des valeurs de l'activité du calcium mesurée dans les alliages liquides, par Delcet et coll. [10]

$$(1) \Delta G_{CaPb_3} = RT(0,25 \ln a_{Ca} + 0,75 \ln x_{Pb}) + 0,75 Lf_{Pb} \left(1 - \frac{T}{Tf_{Pb}}\right)$$

La chaleur de fusion et la température de fusion du plomb, les coordonnées du liquidus du diagramme de phases Ca-Pb ont été relevées dans les tables de Hultgren et coll. [4]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 1.

Les variations d'enthalpie libre de formation de  $CaPb_3$  en fonction de la température peuvent être représentées par l'équation

$$\Delta G \text{ J(mole d'atomes)}^{-1} = -36009 \pm 619 + (10,135 \pm 0,798)T$$

On peut ainsi en déduire les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de formation de  $CaPb_3$

$$\Delta H_{CaPb_3} = -36009 \text{ J(mole d'atomes)}^{-1}$$

$$\Delta S_{CaPb_3} = -10,135 \text{ J(mole d'atomes)}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$(2) \Delta G_{CaPb_3} = RT[0,25 \ln a_{Ca} + 0,75 \ln a_{Pb}] + 0,75 Lf_{Pb} \left(1 - \frac{T}{Tf_{Pb}}\right)$$

Nous avons utilisé les résultats de mesures de l'activité du calcium dans les alliages liquides Pb-Ca à 800°C, obtenus par Delcet et Coll. [10], pour en déduire l'activité du plomb référée au plomb liquide par intégration de la relation de Gibbs-Duhem. Sachant par ailleurs que l'enthalpie partielle du calcium dans les alliages liquides est indépendante de la composition [3], on en déduit  $\Delta \bar{H}_{Pb} \approx 0$ . On peut ainsi utiliser sans correction les valeurs de l'activité du plomb déterminées à 800°C et les identifier à celles le long du liquidus, à concentration identique bien sûr. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.

Les variations de  $\Delta G$  en fonction de la température peuvent être représentées par l'équation

$$\Delta G \text{ J(mole d'atomes)}^{-1} = -33785 \pm 1370 + (7,019 \pm 1,765)T$$

TABLEAU 2

$T$ (K)	$E$ (mV)	$a_{Ca}$	$a_{Pb}$	$\Delta G$ J(mole d'atomes) $^{-1}$
673	594	$1,26 \times 10^{-9}$	0,985	-29175
723	574	$9,85 \times 10^{-9}$	0,942	-28685
773	553	$6,10 \times 10^{-8}$	0,907	-28193
823	533	$2,94 \times 10^{-7}$	0,833	-27963
873	512	$1,22 \times 10^{-6}$	0,766	-27781

On en déduit les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de formation de  $CaPb_3$

$$\Delta H = -33785 \text{ J(mole d'atomes)}^{-1}$$

$$\Delta S = -7,019 \text{ J(mole d'atomes)}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La comparaison des valeurs de  $\Delta H_{CaPb_3}$ , ainsi déterminées avec celle mesurée par calorimétrie [3],  $\Delta H = -34100 \pm 700 \text{ J (mole d'atomes)}^{-1}$ , fait apparaître un accord très satisfaisant.

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs sont redevables à la société Minemet Recherche, groupe Imetal, Centre de Trappes, et à l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie, dont le soutien financier leur a permis d'effectuer ce travail.

#### REFERENCES

- 1 M. Nouri, thèse de docteur-ingénieur, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1984.
- 2 O. Kubaschewski et A. Walter, Z. Elektrochem., 45 (1939) 732.
- 3 L. Bouirden, Thèse de docteur de troisième cycle, Université de Nancy I, 1984.
- 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, ASM, Metals Park, OH 1973.
- 5 M. Notin, C. Cunat et J. Hertz, Thermochim. Acta, 33 (1979) 175.
- 6 W.H. Skelton et J.W. Patterson, J. Less-Common Met., 31 (1973) 47.
- 7 C.E. Wicks et F.E. Bloch, US Bureau of Mines, Bull. 605, 1965.
- 8 W.J. Hamer, M.S. Malmberg et B. Rubin, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 750.
- 9 E. Steinmetz et H. Roth, J. Less-Common Met., 16 (1968) 295.
- 10 J. Delcet, A. Delgado-Brune et J.J. Egan, Calculation of phase diagrams and thermochemistry of alloy phases, in Symp. of the Metallurgical Society of AIME, Milwaukee, WI 1979.