

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION DU COMPOSE DEFINI LaPb_3

A. MORISSON et C. PETOT

Laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux, C.N.R.S., LP 009001, Avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse (France)

A. PERCHERON-GUEGAN

Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares, C.N.R.S., 1, Place Aristide Briand, 92190 Meudon (France)

(Reçu le 2 octobre 1985)

ABSTRACT

The lanthanum activity in the intermetallic compound LaPb_3 in equilibrium with liquid alloys corresponding to the lead-rich compositions has been determined by EMF measurements on galvanic cells, performed between 555 and 730°C. Moreover the estimation of lead activity in these alloys allowed us to determine the free energy of formation for LaPb_3 as a function of temperature. Then we deduced the enthalpy and entropy of formation of this compound.

RESUME

L'activité du lanthane dans le composé défini LaPb_3 , en équilibre avec les alliages liquides La–Pb riches en plomb, a été déterminée à partir des valeurs de forces électromotrices de pile à électrolyte solide, mesurées entre 555 et 730°C. L'estimation de l'activité du plomb dans ces alliages nous a permis de déterminer l'enthalpie libre de formation du composé LaPb_3 en fonction de la température. Nous en avons alors déduit l'enthalpie et l'entropie de formation de ce composé.

INTRODUCTION

Le composé LaPb_3 a déjà fait l'objet d'études calorimétriques [1,2], mais la valeur de l'enthalpie libre de formation de ce composé n'est pas connue. Le diagramme de phases du système La–Pb [3] (Fig. 1) montre que le composé défini LaPb_3 est en équilibre avec les alliages liquides La–Pb riches en plomb, dans le domaine de température 325–1160°C.

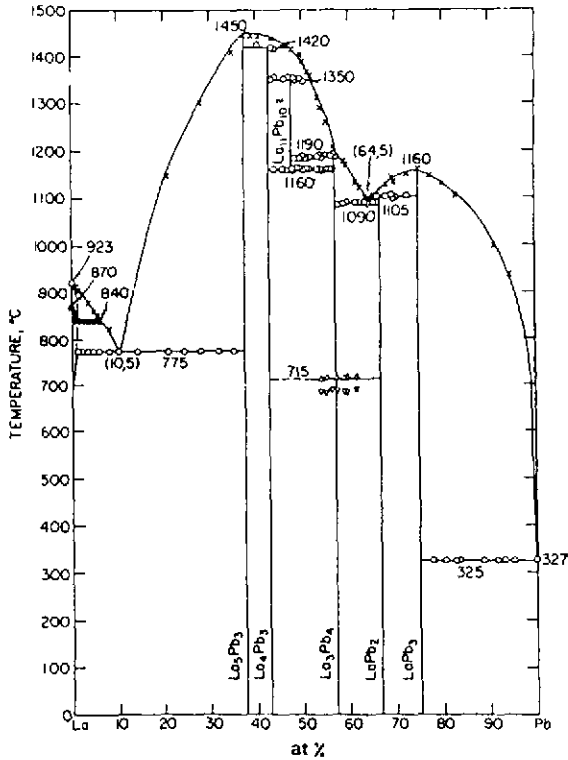


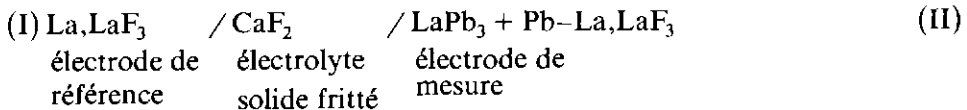
Fig. 1. Diagramme de phases du système La-Pb [3].

En mesurant l'activité du lanthane dans le composé défini en équilibre avec les alliages liquides riches en plomb, et si l'activité du plomb est connue par ailleurs, il est possible de déterminer l'enthalpie libre de formation d'une mole d'atomes du composé défini par la relation:

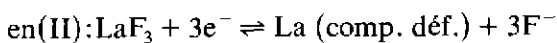
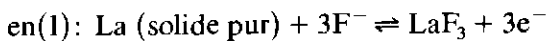
$$\Delta G_{\text{LaPb}_3} = 0,25(\bar{G}_{\text{La}} - G_{\text{La}}^0) + 0,75(\bar{G}_{\text{Pb}} - G_{\text{Pb}}^0)$$

PRINCIPE DE DETERMINATION DE L'ACTIVITE DU LANTHANE

On mesure la force électromotrice 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 initialement d'un mélange de poudre La + LaF₃ et LaPb₃ + Pb + LaF₃ respectivement, dans la proportion de 3 volumes de La ou LaPb₃ pour un volume de LaF₃.

L'activité du lanthane dans le composé défini est déduite de la tension mesurée aux bornes de la pile, par la relation:

$$a_{\text{La}} = \exp - \frac{3EF}{RT}$$

avec $F = 96,531 \text{ J mV}^{-1} \text{ equiv}^{-1}$.

APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

Description de la pile

L'électrolyte solide est un cylindre en fluorine frittée, usiné dans ses parties inférieure et supérieure, pour recevoir les électrodes constituées respectivement du mélange La, LaF₃ et LaPb₃ + Pb, LaF₃. Les jonctions électriques en molybdène sont placées aux interfaces électrode-électrolyte (Fig. 2).

A ces modifications près, l'appareillage et l'électrolyte sont identiques à ceux utilisés lors de la détermination de l'enthalpie libre de formation du composé CaPb₃ [4].

Nous avons utilisé le plomb "Prolabo" et le lanthane "Cerac" de puretés respectives 99,999 et 99,9% en poids. Les proportions de plomb et de lanthane pesés sont telles que la composition globale en plomb est légèrement supérieure à 75 mol%.

Préparation et caractérisation de l'électrode de mesure

Compte tenu du point de fusion relativement élevé du composé LaPb₃ et de la volatilité du plomb à température élevée, nous avons effectué l'élaboration en utilisant un creuset scellé, en molybdène.

Les produits pesés sont introduits dans le creuset préalablement dégazé sous vide, à des températures voisines de 1300°C, l'ensemble des opérations s'effectuant sous boîte à gants, en atmosphère d'argon purifié. Le creuset est ensuite placé dans une enceinte en silice, maintenue sous vide secondaire, le chauffage s'effectuant par induction HF. Pour obtenir une meilleure homogénéisation, trois fusions sont alors réalisées en retournant le creuset entre chacune d'elles. L'échantillon est finalement recuit pendant huit heures à 1120°C, à une température légèrement inférieure au point de fusion du composé.

L'analyse par diffraction de RX sur poudre, réalisée dans un tube de Lindemann scellé sous argon, montre les raies caractéristiques du composé

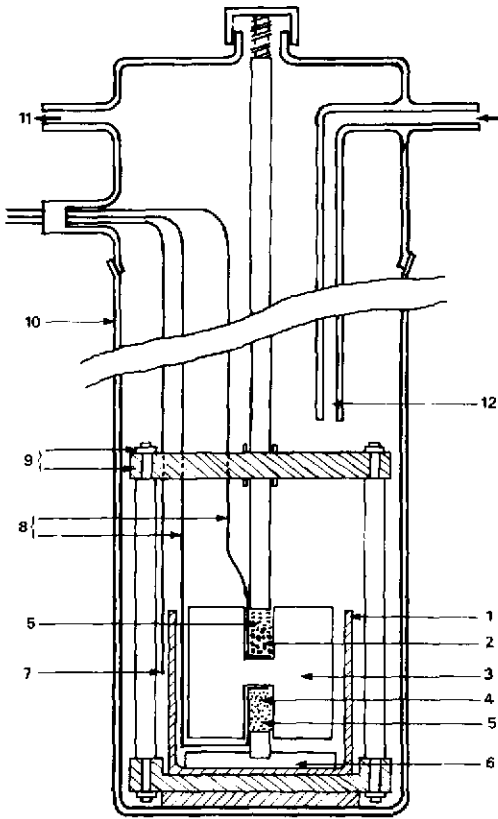


Fig. 2. Dispositif expérimental. (1) Creuset en alumine; (2) électrode de mesure; (3) électrolyte en fluorine frittée; (4) électrode de référence; (5) poudre de CaF_2 ; (6) pastille en alumine; (7) thermocouple; (8) jonctions électriques en molybdène; (9) système de serrage; (10) cellule en quartz; (11) sortie d'argon vers la jauge à oxygène; (12) arrivée d'argon purifié à l'aide d'une pompe électrochimique.

LaPb_3 (cubique de type AuCu_3 , de paramètre $a = 4,899 \pm 0,005 \text{ \AA}$, valeur voisine de celles publiées antérieurement [3,5]). Les raies supplémentaires ont été attribuées au plomb.

L'examen micrographique confirme la présence de deux phases, dont l'une, minoritaire, est localisée aux joints de grains (Fig. 3).

L'analyse des phases par microsonde électronique montre que celle qui est minoritaire est constituée de plomb, la matrice étant le composé défini LaPb_3 , puisque le rapport des concentrations atomiques en plomb et lanthane a été trouvé égal à $2,965 \pm 0,024$.

Nous avons donc étudié la pile suivante:

(I) $\text{La, LaF}_3/\text{CaF}_2$ fritté/ $\text{LaPb}_3 + \text{La-Pb, LaF}_3$ (II)

où LaF_3 est un produit "Cerac" de pureté 99,9% en poids.

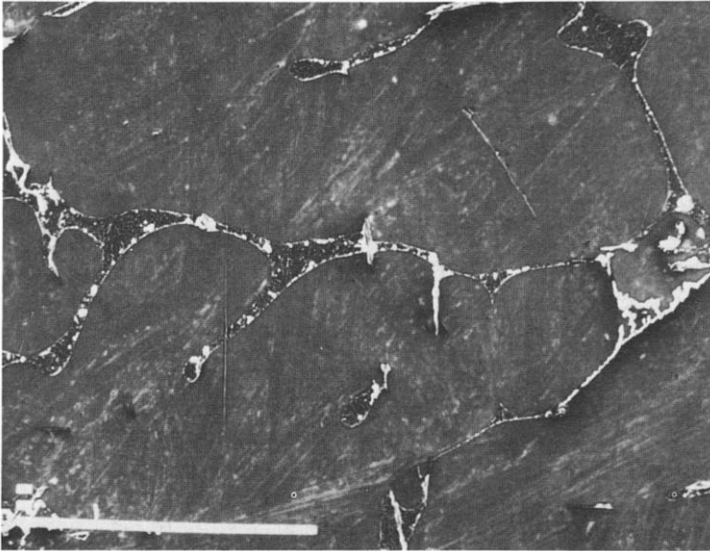


Fig. 3. Examen micrographique du mélange biphase $\text{CaPb}_3\text{-Pb}$.

Les tensions sont mesurées à l'aide d'un voltmètre Tacussel à haute impédance d'entrée (Type Ariès 20 000).

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION DE LaPb_3 .

Les mesures ont été effectuées entre 555 et 730°C, dans les sens croissant et décroissant de la température, pendant trois ou quatre jours.

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

$$E(\text{mV}) = 867 \pm 5 - (0,268 \pm 0,005)T$$

On en déduit alors l'activité du lanthane dans le composé défini, référée au lanthane pur solide.

Le liquidus du diagramme de phases étant très déporté vers le plomb pur, on peut confondre l'activité du plomb et sa fraction molaire x_{Pb} le long du liquidus, dans le domaine de température considéré.

L'enthalpie libre de formation du composé défini, référée aux constituants purs solides, s'écrit alors:

$$\Delta G_{\text{LaPb}_3} = RT(0,25 \ln a_{\text{La}} + 0,75 \ln x_{\text{Pb}}) + 0,75 Lf_{\text{Pb}} \left(1 - \frac{T}{Tf_{\text{Pb}}}\right)$$

où Lf_{Pb} et Tf_{Pb} sont la chaleur latente et la température de fusion du plomb [6].

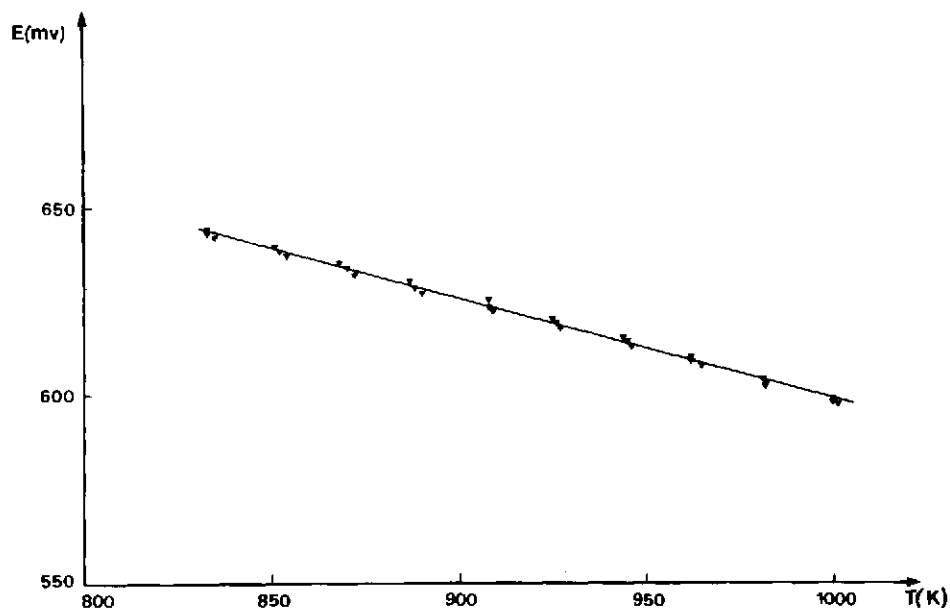


Fig. 4. Forces électro-motrices de la pile: La-LaF₃/CaF₂ fritté/LaPb₃ + La-Pb, LaF₃.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

T (K)	E (mV)	a_{La}	x_{Pb} liquidus	ΔG (J mol d'atomes ⁻¹)
828	645,1	$1,64 \times 10^{-12}$	0,992	-48 113
853	638,4	$4,77 \times 10^{-12}$	0,992	-47 778
878	631,7	$1,31 \times 10^{-11}$	0,991	-47 449
903	625	$3,39 \times 10^{-11}$	0,991	-47 114
928	618,3	$8,34 \times 10^{-11}$	0,990	-46 785
953	611,6	$1,96 \times 10^{-10}$	0,989	-46 457
978	604,9	$4,40 \times 10^{-10}$	0,989	-46 123
1003	598,2	$9,51 \times 10^{-10}$	0,988	-45 795

Les variations d'enthalpie libre de formation de LaPb₃ en fonction de la température peuvent être représentées par l'équation:

$$\Delta G \text{ (J mol d'atomes}^{-1}\text{)} = -59075 \pm 23 + (13,242 \pm 0,025)T$$

La droite $\Delta G = f(T)$ est représentée sur la Fig. 5.

On en déduit alors les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de formation de LaPb₃, supposées indépendantes de la température:

$$\Delta H_{LaPb_3} = -59075 \text{ J mol d'atomes}^{-1}$$

$$\Delta S_{LaPb_3} = -13,242 \text{ J mol d'atomes}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

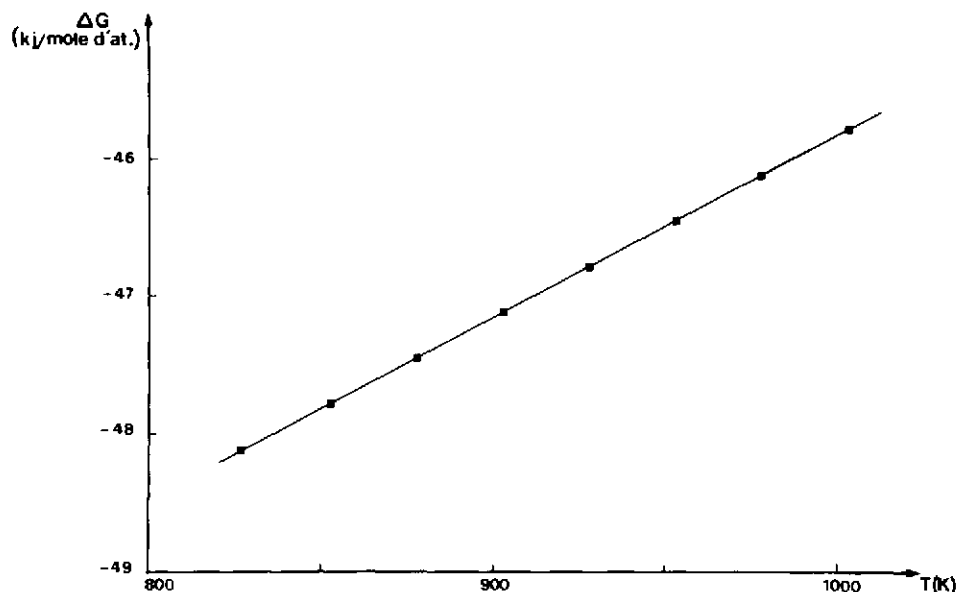


Fig. 5. Enthalpie libre de formation de LaPb_3 en fonction de la température.

REMARQUE

Nous avons vérifié que les valeurs ainsi obtenues étaient reproductibles en étudiant une 2^{ème} pile, dans le même domaine de température et en effectuant plusieurs cycles de température. Nous avons ainsi déterminé une variation de ΔH égale à 0,6% seulement.

Nous avons comparé les valeurs de ΔH_{LaPb_3} ainsi déterminées à celles mesurées par calorimétrie: $\Delta H = -57,3 \text{ kJ mol d'atomes}^{-1}$ [1] et $\Delta H = -51,5 \text{ kJ mol d'atomes}^{-1}$ [2].

REMERCIEMENTS

Les auteurs sont redevables à Melle Genêt, Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Nord, Avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse et à M. Bahezre, Laboratoire de Physique des Matériaux, 1, place Aristide Briand, 92190 Meudon, pour leur contribution à la caractérisation de LaPb_3 .

REFERENCES

- 1 R. Ferro, A. Borsese, R. Capelli et S. Delfino, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 413 (1975) 279.
- 2 A. Palenzona et S. Cirafici, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 455.
- 3 O.D. McMasters, S.D. Soderquist et K.A. Gschneidner, Jr., *Trans. ASM*, 61 (1968) 435.

- 4 M. Nouri, A. Morisson, M.C. Baron et C. Petot, *Thermochim. Acta*, 90 (1985) 207.
- 5 A. Iandelli, *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*, Natl. Phys. Lab., G.B., Proc. Symp., No. 9, Vol. 1, pap. 3F, 1959, 11 pp.
- 6 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.