

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION DES COMPOSES DEFINIS LaBi_2 ET CeBi_2

A. MORISSON et C. PETOT

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

(Reçu le 2 octobre 1986)

ABSTRACT

Using EMF measurements on galvanic cells using solid electrolytes at 550–750 °C, we deduced the rare earth activity in LaBi_2 and CeBi_2 in equilibrium with liquid alloys corresponding to the bismuth-rich compositions. After estimating the bismuth activity in these alloys we determined the free energy of these compounds as a function of temperature and thus deduced the enthalpy and entropy of formation of LaBi_2 and CeBi_2 .

RESUME

Nous avons déduit des valeurs de forces électromotrices de pile à électrolyte solide, mesurées dans le domaine de température 550–750 °C, l'activité de la terre rare dans les composés définis LaBi_2 et CeBi_2 , en équilibre avec les alliages liquides riches en bismuth. Après estimation de l'activité du bismuth dans ces alliages liquides, nous avons pu déterminer l'enthalpie libre de formation de ces composés définis en fonction de la température et en avons déduit leur enthalpie et leur entropie de formation.

INTRODUCTION

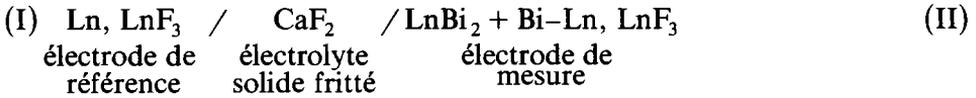
Certains composés du type LnBi_2 (Ln: terre rare) ont déjà fait l'objet d'études calorimétriques [1–4], mais les valeurs de l'enthalpie libre de formation de ces composés ne sont pas connues.

Les diagrammes de phases des systèmes La–Bi [5] et Ce–Bi [1] et nos résultats d'analyse thermique différentielle montrent que les composés définis LaBi_2 et CeBi_2 sont en équilibre avec les alliages liquides Ln–Bi (Ln: La ou Ce) riches en bismuth, dans le domaine de température 270–900 °C environ. En mesurant l'activité de la terre rare dans ces composés définis en équilibre avec les alliages liquides riches en bismuth, et connaissant par ailleurs l'activité du bismuth, il est possible de déterminer l'enthalpie libre de formation d'une mole d'atomes du composé défini, référée aux constituants purs solides, par la relation:

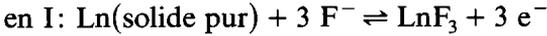
$$\Delta G_{\text{LnBi}_2} = 1/3(\bar{G}_{\text{Ln}} - G_{\text{Ln}}^0) + 2/3(\bar{G}_{\text{Bi}} - G_{\text{Bi}}^0)$$

PRINCIPE DE DETERMINATION DE L'ACTIVITE DE LA TERRE RARE

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 poudres Ln + LnF₃ et LnBi₂ + Bi-Ln + LnF₃ respectivement, dans la proportion de trois volumes de Ln ou de LnBi₂ + Bi-Ln pour un volume de LnF₃.

L'activité de la terre rare dans le composé est déduite de la tension E mesurée aux bornes de la pile, par la relation:

$$a_{\text{Ln}} = \exp \frac{-3EF}{RT} \quad \text{avec } F = 96,531 \text{ J mV}^{-1} \text{ équiv}^{-1}$$

APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

L'appareillage représenté sur la Fig. 1 et le mode opératoire sont identiques à ceux indiqués lors de la détermination de l'enthalpie libre de formation du composé LaPb₃ [6].

Nous avons utilisé le bismuth "Prolabo" et les terres rares "Cerac" de puretés respectives 99,999 et 99,9% en poids. Les proportions de bismuth et de terre rare pesés sont telles que la composition globale en bismuth est légèrement supérieure à 66,6 mol%. Les fluorures de terres rares utilisés sont des produits "Cerac" de pureté 99,9% en poids.

PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'ELECTRODE DE MESURE

(a) Elaboration

L'élaboration des composés LnBi₂ se fait comme dans le cas de LaPb₃ [6], en creuset scellé sous atmosphère d'argon. La terre rare et le bismuth sont maintenus pendant 60 h environ à une température légèrement supérieure à 272°C, correspondant à la température de fusion du bismuth. La température est alors progressivement élevée jusqu'à 650°C et maintenue à cette valeur pendant une semaine. Puis, l'alliage est finalement trempé sous air comprimé.

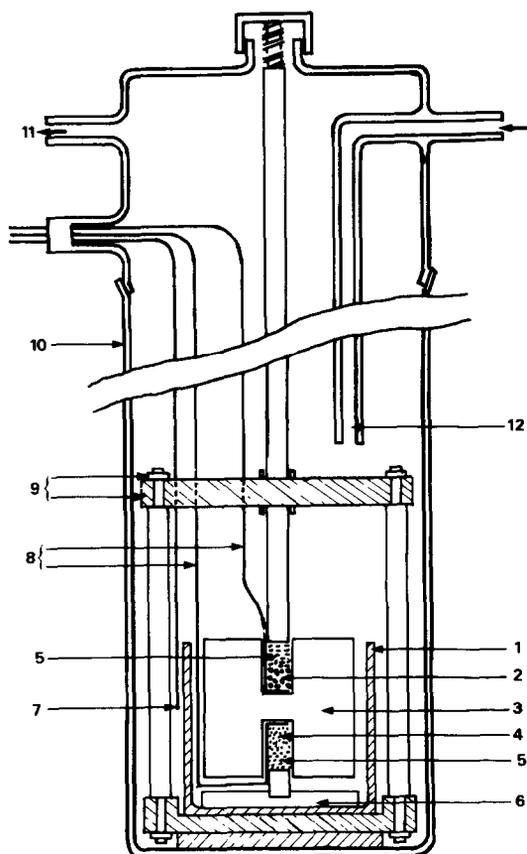


Fig. 1. Dispositif expérimental. 1, Creuset en alumine; 2, électrode de mesure; 3, électrolyte en fluorine frittée; 4, électrode de référence; 5, poudre de CaF_2 ; 6, pastille en alumine; 7, thermocouple; 8, jonctions électriques en molybdène; 9, système de serrage; 10, cellule en quartz; 11, sortie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

(b) Caractérisation

Une première analyse par diffraction de rayons X par une plaque de poudre a permis de mettre en évidence les raies caractéristiques du bismuth en excès et les deux ou trois raies les plus intenses caractéristiques du composé LnBi_2 , apparaissant avec une intensité beaucoup plus faible que celle des raies du bismuth.

D'autre part, une analyse thermique différentielle a permis de confirmer les données de la littérature, notamment pour le composé LaBi_2 [5]. En effet, on note une première transformation à 269°C , correspondant à la température eutectique et légèrement inférieure à la température de fusion du bismuth, et une deuxième vers 937°C , traduisant la réaction péritectique.

Pour CeBi_2 , la température eutectique est la même, alors que la réaction péritectique se situe vers 913°C .

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION DE LaBi_2 ET CeBi_2

Les mesures ont été effectuées entre 550 et 750°C , dans les sens croissant et décroissant de la température, pendant deux ou trois jours.

Les valeurs de E , reportées sur la Fig. 2, peuvent être représentées par les équations:

$$E(\text{mV}) = (956 \pm 7) - (0,223 \pm 0,007)T \quad \text{pour } \text{LaBi}_2$$

$$E(\text{mV}) = (962 \pm 2) - (0,238 \pm 0,002)T \quad \text{pour } \text{CeBi}_2$$

On en déduit alors l'activité de la terre rare (La ou Ce) dans le composé défini, référée à la terre rare pure solide.

D'autre part, si l'on identifie l'activité du bismuth à sa fraction molaire x_{Bi} le long du liquidus, dans le domaine de température considéré, l'enthalpie libre de formation du composé, référée aux constituants purs solides, s'écrit alors:

$$\Delta G_{\text{LnBi}_2} = RT(1/3 \ln a_{\text{Ln}} + 2/3 \ln x_{\text{Bi}}) + 2/3 L_{f_{\text{Bi}}}(1 - T/T_{f_{\text{Bi}}})$$

$L_{f_{\text{Bi}}}$ et $T_{f_{\text{Bi}}}$ étant la chaleur latente et la température de fusion du bismuth [7].

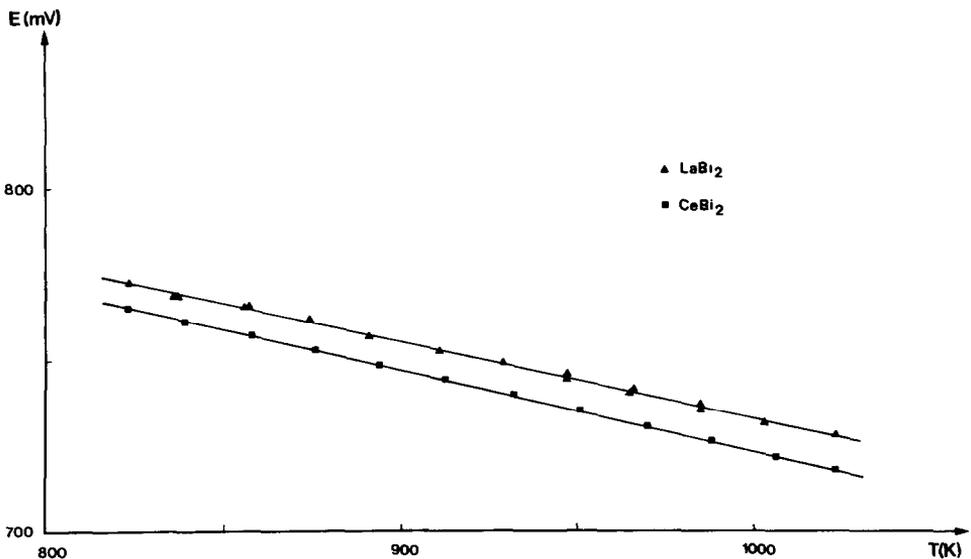
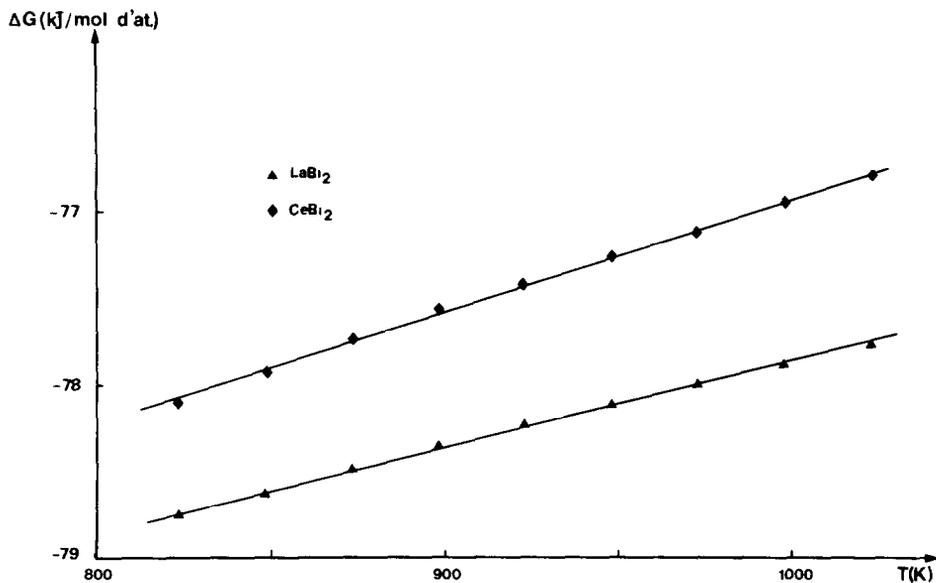


Fig. 2. Forces électromotrices de la pile: $\text{Ln}, \text{LnF}_3/\text{CaF}_2$ fritté/ $\text{LnBi}_2 + \text{Ln}-\text{Bi}, \text{LnF}_3$.

TABLEAU 1

T (K)	E (mV)	a_{La}	x_{Bi} liquidus	ΔG [J(mol d'atomes) ⁻¹]
<i>LaBi₂</i>				
823	772,7	$6,28 \times 10^{-15}$	0,933	-78762
848	767,1	$2,07 \times 10^{-14}$	0,923	-78630
873	761,5	$6,39 \times 10^{-14}$	0,917	-78480
898	755,9	$1,85 \times 10^{-13}$	0,908	-78350
923	750,4	$5,03 \times 10^{-13}$	0,896	-78236
948	744,8	$1,30 \times 10^{-12}$	0,886	-78117
973	739,2	$3,22 \times 10^{-12}$	0,876	-78001
998	733,6	$7,60 \times 10^{-12}$	0,868	-77881
1023	728	$1,72 \times 10^{-11}$	0,858	-77774
<i>CeBi₂</i>				
823	765,7	$8,44 \times 10^{-15}$	0,933	-78094
848	759,8	$2,80 \times 10^{-14}$	0,923	-77925
873	753,8	$8,68 \times 10^{-14}$	0,917	-77738
898	747,8	$2,53 \times 10^{-13}$	0,908	-77571
923	741,9	$6,94 \times 10^{-13}$	0,896	-77420
948	735,9	$1,81 \times 10^{-12}$	0,886	-77265
973	729,9	$4,49 \times 10^{-12}$	0,876	-77112
998	724	$1,06 \times 10^{-11}$	0,868	-76955
1023	718	$2,42 \times 10^{-11}$	0,858	-76811

Fig. 3. Enthalpie libre de formation des composés $LaBi_2$ et $CeBi_2$ en fonction de la température.

REMARQUE

Compte tenu notamment des valeurs voisines des températures péritectiques, les auteurs ont supposé identiques les liquidus des diagrammes de phases des systèmes La–Bi et Ce–Bi, dans le domaine de concentration $0,66 \leq x_{\text{Bi}} \leq 1$.

Les résultats sont regroupés dans Tableau 1.

Les variations d'enthalpie libre de formation en fonction de la température sont reportées sur la Fig. 3 et représentées par les équations:

$$\Delta G_{\text{LaBi}_2} [\text{J}(\text{mol d'atomes})^{-1}] = (-82\,794 \pm 153) + (4,93 \pm 0,16)T$$

$$\Delta G_{\text{CeBi}_2} [\text{J}(\text{mol d'atomes})^{-1}] = (-83\,340 \pm 150) + (6,40 \pm 0,16)T$$

Ces équations permettent de déduire l'enthalpie et l'entropie de formation de chacun de ces composés, supposées indépendantes de la température:

$$\Delta H_{\text{LaBi}_2} = -82,8 \text{ kJ}(\text{mol d'atomes})^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{LaBi}_2} = -4,93 \text{ J}(\text{mol d'atomes})^{-1} \text{ K}^{-1}$$

et

$$\Delta H_{\text{CeBi}_2} = -83,3 \text{ kJ}(\text{mol d'atomes})^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{CeBi}_2} = -6,4 \text{ J}(\text{mol d'atomes})^{-1} \text{ K}^{-1}$$

REMARQUES

Ces composés LnBi_2 sont très instables à l'air, notamment le composé CeBi_2 . Pour ce dernier, nous avons dû préparer la pile sous boîte à gants, afin de réduire les risques d'oxydation. Plusieurs piles, étudiées dans le même domaine de température, ont permis de vérifier que la reproductibilité de ces valeurs est de l'ordre de 4%. La comparaison de l'enthalpie de formation du composé CeBi_2 ainsi déterminée à celle obtenue par calorimétrie: $\Delta H = -77,4 \text{ kJ}(\text{mol d'atomes})^{-1}$ [1], fait apparaître un accord satisfaisant, compte-tenu des hypothèses faites précédemment.

Nous avons pu déterminer l'enthalpie libre de formation de LaBi_2 en estimant l'activité du bismuth le long du liquidus, à partir des données existant dans la littérature. En effet, sachant que la terre rare suit la loi de Henry pour certains alliages liquides ayant une concentration inférieure ou égale à 5 mol% en terre rare [8] et en utilisant nos résultats, nous avons pu estimer l'activité du bismuth dans les alliages liquides en équilibre avec le composé défini.

TABLEAU 2

T (K)	E (mV)	x_{Bi} liquidus	a_{Bi}	ΔG [J(mol d'atomes) ⁻¹]
823	772	0,933	0,991	-78488
848	767	0,923	0,977	-78363
873	761	0,917	0,960	-78253
898	756	0,908	0,943	-78158
923	750	0,896	0,925	-78070
948	745	0,886	0,906	-78000

Dans le domaine de validité de la loi de Henry, le coefficient d'activité du lanthane dans les alliages liquides La-Bi varie en fonction de la température, selon la relation:

$$\log \gamma_{\text{La}} = 0,844 - 11070/T \quad \text{pour } 753 \leq T \text{ (K)} \leq 953 \text{ [9]}$$

Le coefficient d'activité du bismuth le long du liquidus, obtenue par intégration de la relation de Gibbs-Duhem, est donnée par la relation:

$$\ln \gamma_{\text{Bi}} = - \int_{x_{\text{La}}=0,05}^{x_{\text{La}}^{\text{liq}}} \frac{x_{\text{La}}}{x_{\text{Bi}}} d \ln \gamma_{\text{La}}$$

L'enthalpie libre de formation de LaBi_2 , référée aux constituants purs solides, s'écrit alors:

$$\Delta G_{\text{LaBi}_2} = RT(1/3 \ln a_{\text{La}} + 2/3 \ln a_{\text{Bi}}) + 2/3 L_{f_{\text{Bi}}} (1 - T/T_{f_{\text{Bi}}})$$

Les résultats sont regroupés dans Tableau 2.

Les variations d'enthalpie libre de formation du composé LaBi_2 sont alors représentées par l'équation:

$$\Delta G_{\text{LaBi}_2} [\text{J(mol d'atomes)}^{-1}] = -81\,676 \pm 336 + (3,902 \pm 0,379)T$$

On constate que la valeur de l'enthalpie de formation de LaBi_2 est légèrement moins négative dans ce cas. On remarque en outre que l'erreur commise en confondant l'activité du bismuth avec sa fraction molaire, le long du liquidus, reste faible.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Borzone, A. Borsese, A. Calabretta et R. Ferro, *J. Less-Common Met.*, 58 (1978) 31.
- 2 A. Borsese, R. Capelli, S. Delfino et R. Ferro, *Thermochim. Acta*, 8 (1974) 393.
- 3 A. Borsese, R. Capelli, S. Delfino et R. Ferro, *Thermochim. Acta*, 9 (1974) 313.
- 4 A. Borsese, R. Ferro, R. Capelli et S. Delfino, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 205.
- 5 K. Nomura, H. Hayakawa et S. Ono, *J. Less-Common Met.*, 52 (1977) 259.
- 6 A. Morisson, C. Petot et A. Percheron-Guegan, *Thermochim. Acta*, 101 (1986) 177.
- 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*, A.S.M., Metals Park, OH, 1973.
- 8 A.P. Bayanov, *Russ. J. Phys. Chem.*, 45(8) (1971) 1077.
- 9 V.I. Kober, V.A. Lebedev, I.F. Nichkov et S.P. Raspopin, *Russ. J. Phys. Chem.*, 3 (1968).