

THESE

Présentée à

L'Unité de Formation et de Recherche
Sciences des Structures de la Matière et de Technologie (UFR – SSMT)

UNIVERSITE D'ABIDJAN-COCODY

Par

BOA David

pour obtenir le titre de DOCTEUR de 3^{ème} cycle des Sciences Physiques
(Spécialité: Chimie Physique)

**MODELISATION DES GRANDEURS
THERMODYNAMIQUES DE FORMATION DES
LIQUIDES METALLIQUES : APPLICATION AU
CALCUL DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE
ENTRE PHASES DES SYSTEMES
BINAIRES ET TERNAIRES**

Soutenu le 11 Juin 1998 devant la commission d'examen:

<u>Président</u> :	M. Yobou BOKRA	Professeur à l'Université de Cocody
<u>Examineurs</u> :	Mme Gabrielle KRA	Professeur à l'Université de Cocody
	Mme Marie-Chantal KOUASSI	Maître de Conférences à l'Université de Cocody
	MM. Séka ACHY	Professeur à l'Université de Cocody
	Pierre KOTCHI	Maître de Conférences à l'Université d'Abobo-Adjamé

Thèse préparée conjointement
au Laboratoire de Chimie Physique de l'UFR-SSMT (Université d'Abidjan-Cocody)
et
au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques de l'ENSEEG
(Institut National Polytechnique de Grenoble)

*A mon père,
A ma mère,
A ma famille*

*A mon épouse, Louéca
A Nathalie-Audrey*

A toute ma belle famille

*A la mémoire de mon oncle Raphaël
et de ma tante Elisabeth*

AVANT-PROPOS

Ce mémoire est le résultat des travaux de recherche effectués conjointement au Laboratoire de Chimie Physique de l'UFR-SSMT (Université d'Abidjan-Cocody) et au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (ENSEEG).

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer au personnel du Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques (L.T.P.C.M), notre profonde sympathie pour l'aide considérable qu'ils nous ont apportée tout au long de notre séjour à Grenoble. Nous tenons tout particulièrement à remercier Monsieur le Professeur Claude BERNARD, Directeur du L.T.P.C.M, pour avoir bien voulu nous accepter dans son équipe.

Que Monsieur Ibrahim ANSARA, Directeur de recherche au CNRS, qui nous a encadré durant notre stage de formation doctorale, trouve ici l'expression de notre profonde gratitude. Il a dirigé avec patience les calculs des diagrammes d'équilibre entre phases exposés dans ce mémoire, tout en nous donnant une formation thermodynamique précieuse. Nous avons pu apprécier sa haute valeur scientifique et ses grandes qualités humaines. Nous avons essayé de profiter au mieux de son enseignement et de ses conseils.

La première partie de ce travail a été effectuée au Laboratoire de Chimie Physique, où Monsieur le Professeur Yobou BOKRA, Directeur dudit laboratoire nous a accueilli avec une bienveillance que n'oublierons pas. Nous le prions d'accepter nos remerciements pour avoir présidé le jury de cette thèse.

Madame le Professeur Gabrielle KRA, Directeur du Laboratoire de Chimie Minérale de l'UFR-SSMT (Université d'Abidjan-Cocody), nous fait l'honneur de juger ce travail et de participer au jury. Qu'elle trouve ici, l'expression de notre reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail. Ses nombreux conseils nous ont été très bénéfiques dans la réalisation de ce mémoire.

Que Madame Marie-Chantal KOUASSI, Maître de Conférences au Laboratoire de Physique de l'UFR-SSMT (Université d'Abidjan-Cocody), soit assurée de notre profonde gratitude pour avoir accepté de faire partie du jury.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur le Professeur Séka ACHY, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Atmosphère (Université de Cocody) qui a bien voulu participer au jury de soutenance de ce mémoire.

Monsieur Pierre KOTCHI, Maître de Conférences à l'Université d'Abobo-Adjamé a inspiré ce travail et l'a suivi sans relâche. Ses conseils et son aide constants nous ont permis de développer le modèle régulier en paires de bras présenté dans la première partie de ce travail. Nous avons pu bénéficier de sa grande rigueur scientifique. Nous lui sommes particulièrement reconnaissant, pour avoir pu nous obtenir le stage de formation en France sans lequel ce travail n'aurait pas connu son aboutissement. Nous tenons à lui exprimer notre sincère attachement.

Nous ne saurions exprimer toute notre reconnaissance à tous les Enseignants et Chercheurs ainsi qu'au personnel administratif du Laboratoire de Chimie Physique, sans crainte d'omission. Cependant, qu'il nous soit encore permis de remercier nos amis A. P. AHOUSSOU, N. ZIAO et D. DIABATE pour leur soutien constant.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

PREMIERE PARTIE

I. PRESENTATION GENERALE DES MODELES EN THERMODYNAMIQUE.....	4
I.1 Situation des modèles d'interaction en thermodynamique.....	4
I.2 Représentation analytique des fonctions thermodynamiques.....	6
I.2.1 Solution idéale.....	6
I.2.2 Solutions non-idéales.....	6
I.2.2.1 Modèles d'interaction.....	7
I.2.2.2 Expressions géométriques empiriques.....	12
I.2.2.3 Expressions analytiques.....	14

II. MODELISATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE FORMATION DES LIQUIDES METALLIQUES PAR LE MODELE EN PAIRES DE BRAS.....	16
II.1 Hypothèses générales.....	17
II.2 Etude d'une configuration de la solution.....	18
II.2.1 Calcul de l'énergie totale de configuration de la solution.....	19
II.2.2 Fonction de partition de configuration de la solution.....	20
II.3 Grandeurs thermodynamiques de formation de la solution.....	22
II.3.1 Grandeurs intégrales.....	22
II.3.2 Grandeurs partielles.....	26
II.3.3 Evaluation de l'entropie d'excès de mélange.....	29
II.4 Applicabilité du modèle en paires de bras.....	36

III. ESTIMATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE MELANGE DE QUELQUES SYSTEMES TERNAIRES.....	40
III.1 Rappel.....	40
III.1.1 Modèle des solutions régulières.....	40
III.1.2 Modèle quasi-chimique de Guggenheim.....	41
III.1.3 Modèle de Van Laar.....	44
III.1.4 Modèle régulier en paires de bras.....	44
III.2 Résultats et discussions.....	45
III.2.1 Système ternaire gallium-indium-étain (Ga-In-Sn).....	48
III.2.1.1 Résultats.....	48
III.2.1.2 Discussions.....	55
III.2.2 Système ternaire gallium-indium-plomb (Ga-In-Pb).....	56
III.2.2.1 Résultats.....	56
III.2.2.2 Discussions.....	66
III.2.3 Système ternaire gallium-bismuth-indium (Ga-Bi-In).....	67
III.2.3.1 Résultats.....	67
III.2.3.2 Discussions.....	77
III.2.4 Système ternaire gallium-bismuth-étain (Ga-Bi-Sn).....	78
III.2.4.1 Résultats.....	78
III.2.4.2 Discussions.....	90

DEUXIEME PARTIE

IV. FONCTIONS THERMODYNAMIQUES ET DIAGRAMMES D'EQUILIBRE

ENTRE PHASES.....	92
IV.1 Rappels.....	92
IV.1.1 Notion d'équilibre.....	92
IV.1.2 Conditions de stabilité d'une phase : analogie mécanique et thermodynamique.....	93
IV.2 Principe de calcul des diagrammes de phases.....	95
IV.2.1 Variance d'un système polyphasé.....	95
IV.2.2 Application de la règle des phases.....	96
IV.2.3 Principe de calcul.....	98

V. EVALUATION THERMODYNAMIQUE DES ALLIAGES

A BASE DE GALLIUM ET D'INDIUM.....	102
V.1 Modélisation thermodynamique des phases.....	102
V.1.1 Phases de composition fixe.....	102
V.1.1.1 Eléments purs.....	102
V.1.1.2 Composés stœchiométriques.....	105
V.1.2 Systèmes binaires.....	105
V.1.3 Systèmes ternaires.....	109
V.2 Présentation de la méthode de calcul.....	110
V.2.1 Manipulation thermodynamique : TDB et G-E-S.....	111
V.2.2 Calcul : POLY_3.....	111
V.2.3 Exploitation : POST.....	111
V.2.4 Optimisation : PARROT.....	111
V.3 Applications.....	112
V.3.1 Système ternaire gallium-bismuth-étain (Ga-Bi-Sn).....	112
V.3.1.1 Systèmes binaires constitutifs.....	112
V.3.1.2 Système ternaire Ga-Bi-Sn.....	118
V.3.2 Système ternaire indium-bismuth-plomb (In-Bi-Pb).....	126
V.3.2.1 Systèmes binaires constitutifs.....	126
V.3.2.2 Système ternaire In-Bi-Pb.....	134

CONCLUSION.....	149
------------------------	------------

BIBLIOGRAPHIE.....	151
---------------------------	------------

ANNEXE A.....	156
----------------------	------------

ANNEXE B.....	162
----------------------	------------

ANNEXE C.....	177
----------------------	------------

Listes des tableaux

II.1	Nature, nombre et énergies des paires de bras.....	19
III.1	Nombre de coordination des éléments liquides purs.....	45
III.2	Paramètres binaires calculés dans le cas du modèle en paires de bras.....	46
III.3	Paramètres binaires calculés dans le cas des modèles des solutions régulières, quasi-chimique et de VanLaar.....	47
V.1	Structures des phases solides dans le système Ga-Bi-Sn.....	118
V.2	Description des différentes réactions invariantes dans le système Bi-In.....	127
V.3	Système In-Bi-Pb. Données expérimentales du diagramme d'équilibre entre phases	139
V.4	Système In-Bi-Pb. Grandeurs thermodynamiques.....	139
V.5	Structures des phases solides dans le système In-Bi-Pb.....	140
V.6	Différentes réactions invariantes calculées dans le système In-Bi-Pb.....	142

Liste des figures

I.1	Représentation des projections de Toop, Bonnier, Köhler, Colinet et Muggianu....	14
III.1	Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Sn}=2$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=520-750 K.....	48
III.2	Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Sn}=1$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=520-750 K.....	49
III.3	Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Sn}/x_{In}=2$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=520-750 K.....	50
III.4	Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Sn}=2$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=520-750 K.....	51
III.5	Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Sn}=1$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=520-750 K.....	51
III.6	Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Sn}/x_{In}=2$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=520-750 K.....	51
III.7	Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Sn}=2$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, T=520-750 K.....	52
III.8	Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Sn}=1$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, T=520-750 K.....	53
III.9	Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Sn}/x_{In}=2$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, T=520-750 K.....	54
III.10	Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Ga}=3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=892 K.....	56
III.11	Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Pb}=3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=892 K.....	57
III.12	Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Pb}=1$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=892 K.....	58
III.13	Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Pb}/x_{Ga}=3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=892 K.....	59
III.14	Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Ga}=3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=892 K.....	60

III.15	Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Pb}=3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=892 K.....	60
III.16	Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Pb}=1$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=892 K.....	61
III.17	Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Pb}/x_{Ga}=3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=892 K.....	61
III.18	Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Ga}=3$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, T=892 K.....	62
III.19	Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Pb}=3$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, T=892 K.....	63
III.20	Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Pb}=1$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, T=892 K.....	64
III.21	Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Pb}/x_{Ga}=3$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, T=892 K.....	65
III.22	Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=2$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	67
III.23	Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	68
III.24	Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=1$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	69
III.25	Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	70
III.26	Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=2$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	71
III.27	Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	71
III.28	Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=1$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	72
III.29	Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	72

III.30	Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=2$ calculées à partir des formules géométriques comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	73
III.31	Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=3$ calculées à partir des formules géométriques comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	74
III.32	Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=1$ calculées à partir des formules géométriques comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	75
III.33	Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=3$ calculées à partir des formules géométriques comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	76
III.34	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=2$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	78
III.35	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	79
III.36	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=1$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	80
III.37	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	81
III.38	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Sn}=1$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	82
III.39	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=2$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	83
III.40	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=1$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	83
III.41	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=1$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	83
III.42	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	84
III.43	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Sn}=1$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	84
III.44	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=2$ calculées à partir des formules géométriques comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	85

III.45	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=3$ calculées à partir des formules géométriques comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	86
III.46	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=1$ calculées à partir des formules géométriques comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	87
III.47	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=3$ calculées à partir des formules géométriques comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	88
III.48	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Sn}=1$ calculées à partir des formules géométriques comparées aux valeurs expérimentales, T=723 K.....	89
III.49	Système Ga-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases expérimental ⁽³⁹⁾	91
V.1	Système In-Sb. a) Diagramme d'équilibre entre phases. b) Activités de In et Sb à 900 K ⁽⁴⁰⁾	107
V.2	Système Cd-Ga. a) Diagramme d'équilibre entre phases. b) Activités de In et Sb à 700 K ⁽⁴⁰⁾	107
V.3	Système Bi-Ga. Diagramme d'équilibre entre phases expérimental.....	114
V.4	Système Bi-Ga. Diagrammes d'équilibre entre phases calculés.....	114
V.5	Système Bi-Sn. Diagramme d'équilibre entre phases expérimental ⁽⁴⁰⁾	115
V.6	Système Bi-Sn. Diagramme d'équilibre entre phases calculé ⁽⁶⁴⁾	116
V.7	Système Ga-Sn. Diagramme d'équilibre entre phases expérimental ⁽⁶⁵⁾	117
V.8	Système Ga-Sn. Diagramme d'équilibre entre phases calculé ⁽⁶⁵⁾	117
V.9	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=1/2$ obtenues après optimisation (modèle de Redlich-Kister-Muggianu) et comparées aux valeurs expérimentales de Muggianu ⁽⁴⁵⁾ , T=723 K.....	120
V.10	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=2$ obtenues après optimisation (modèle de Redlich-Kister-Muggianu) et comparées aux valeurs expérimentales de Muggianu ⁽⁴⁵⁾ , T=723 K.....	120
V.11	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=1/3$ obtenues après optimisation (modèle de Redlich-Kister-Muggianu) et comparées aux valeurs expérimentales de Muggianu ⁽⁴⁵⁾ , T=723 K.....	121
V.12	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=1$ obtenues après optimisation (modèle de Redlich-Kister-Muggianu) et comparées aux valeurs expérimentales de Muggianu ⁽⁴⁵⁾ , T=723 K.....	121
V.13	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=3$ obtenues après optimisation (modèle de Redlich-Kister-Muggianu) et comparées aux valeurs expérimentales de Muggianu ⁽⁴⁵⁾ , T=723 K.....	122
V.14	Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Sn}=1$ obtenues après optimisation (modèle de Redlich-Kister-Muggianu) et comparées aux valeurs expérimentales de Muggianu ⁽⁴⁵⁾ , T=723 K.....	122
V.15	Système Ga-Bi-Sn. Isoplèthe : $x_{Bi}/x_{Sn}=1$ calculée, obtenue par le présent travail...	123
V.16	Système Ga-Bi-Sn. Isoplèthe : $x_{Bi}/x_{Ga}=1$ calculée, obtenue par le présent travail...	123
V.17	Système Ga-Bi-Sn. Projection des lignes monovariantes du liquidus calculées.....	124
V.18	Système Ga-Bi-Sn. Sections isothermes calculées.....	125

V.19	Système Bi-In. Diagramme d'équilibre entre phases calculé et points expérimentaux ⁽⁸¹⁾	128
V.20	Système Bi-In. Diagramme d'équilibre entre phases calculé ⁽⁸¹⁾	128
V.21	Système Bi-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases expérimental ⁽⁸²⁾	130
V.22	Système Bi-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé ⁽⁸³⁾	130
V.23	Système In-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases expérimental ⁽⁸⁴⁾	132
V.24a	Système In-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé.....	133
V.24b	Système In-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé du côté riche en indium (In).....	133
V.25	Système In-Bi-Pb. Projection des lignes monovariantes du liquidus selon Stel'makh <i>et al.</i> ⁽⁹⁵⁾ rapportée par Prince ⁽⁹⁸⁾	137
V.26	Système In-Bi-Pb. Projection des lignes monovariantes du liquidus selon Liao <i>et al.</i> ⁽⁹⁷⁾ rapportée par Prince ⁽⁹⁸⁾	137
V.27	Système In-Bi-Pb. Projection des lignes monovariantes du liquidus donnée par Il'ves <i>et al.</i> ⁽¹⁰⁰⁾	138
V.28	Système In-Bi-Pb. Activités de l'indium calculées et comparées aux données expérimentales.....	143
V.29	Système In-Bi-Pb. Isoplèthe $Pb-BiIn_2$ calculée et comparée aux points expérimentaux ⁽¹⁰⁰⁾	144
V.30	Système In-Bi-Pb. Isoplèthe $Pb-BiIn$ calculée et comparée aux points expérimentaux ^{(95),(97)}	144
V.31	Système In-Bi-Pb. Isoplèthe correspondant à 70% (%massique) de Bi dans le sous-système Bi-Pb-BiIn calculée et comparée aux valeurs expérimentales ⁽⁹⁵⁾	145
V.32	Système In-Bi-Pb. Isoplèthe correspondant à 50% (%massique) de Bi dans le sous-système Bi-Pb-BiIn calculée et comparée aux valeurs expérimentales ⁽⁹⁵⁾	145
V.33	Système In-Bi-Pb. Section isotherme calculée à T=350 K.....	146
V.34	Système In-Bi-Pb. Isothermes du liquidus et lignes monovariantes calculées.....	146
V.35	Système In-Bi-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases de la section pseudo-binaire Pb-BiIn ₂ obtenue par Il'ves <i>et al.</i> ⁽¹⁰⁰⁾	147
V.36	Système In-Bi-Pb. Isoplèthe $x_{Bi}/x_{In}=1/2$ déterminée par Stel'mack <i>et al.</i> ⁽⁹⁶⁾	147
V.37	Système In-Bi-Pb. Isoplèthe $x_{Bi}/x_{In}=1$ déterminée par Stel'mack <i>et al.</i> ⁽⁹⁵⁾	148
V.38	Système In-Bi-Pb. Isoplèthe $x_{Bi}/x_{In}=1$ déterminée par Liao <i>et al.</i> ⁽⁹⁷⁾ rapporté par Prince ⁽⁹⁸⁾	148

INTRODUCTION

Les alliages métalliques capables de répondre aux nombreuses exigences des technologies actuelles (fuselage des avions supersoniques, enveloppe des sondes spatiales, trépan pour forage pétroliers, matériels photovoltaïques, etc...), sont très généralement formés de plus de deux constituants. Ces alliages polyconstitués offrent en effet, de meilleures performances et des garanties dans des conditions extrêmes de température, de pression, de rayonnement,... (bonnes propriétés mécaniques, résistance à la corrosion exceptionnelle). Cependant, l'étude expérimentale complète des propriétés thermodynamiques, et en particulier du diagramme d'équilibre entre phases devant permettre l'élaboration de ces matériaux, est souvent très difficile.

Les méthodes expérimentales utilisées pour la détermination des diagrammes d'équilibre entre phases, nécessitent une gamme très importante d'alliages correspondant à toute l'étendue du domaine de concentration. Il faut ensuite pour chaque composition, étudier l'état d'équilibre des phases en présence (nature et quantité), à pression constante et en fonction de la température. Cette étude se fait grâce à deux types de méthode:

- les méthodes dynamiques (dilatation, analyse calorimétrique différentielle, enthalpiométrie,...) qui permettent de suivre l'évolution d'une propriété physique en fonction de la température ;

- les méthodes statiques (diffraction X à chaud, effet Mössbauer,...) qui permettent de suivre l'évolution de la structure jusqu'à son équilibre.

Ces deux méthodes peuvent être complétées par des analyses chimiques.

En général, un diagramme d'équilibre entre phases est obtenu progressivement, par fractions et par différents chercheurs ; dans la plupart des cas, il est la synthèse d'un grand nombre de travaux.

De telles opérations, nécessaires pour la détermination pratique des différents équilibres entre phases dans un système polyconstitué, impliquent un grand nombre de mesures et donc un temps assez long.

C'est la raison pour laquelle la prévision des diagrammes d'équilibre entre phases, par le calcul apparaît particulièrement importante aujourd'hui.

Le calcul permet non seulement d'obtenir les diagrammes d'équilibre entre phases des systèmes assez complexes le plus rapidement possible, mais aussi à un meilleur coût. Il permet aussi de vérifier la compatibilité entre les données thermochimiques et les diagrammes d'équilibre entre phases.

Le succès de cette approche théorique ces dernières années, est lié au développement de l'informatique et des nombreux programmes de calcul qui fournissent une rapidité et une facilité d'exécution des problèmes numériques. En effet, différents logiciels de calcul thermodynamique permettent maintenant d'estimer les diagrammes d'équilibre entre phases de systèmes complexes à partir de la modélisation de l'enthalpie libre des différentes phases en présence.

Notons enfin, que le calcul thermodynamique trouve un intérêt particulier dans l'estimation des diagrammes d'équilibre entre phases de certains systèmes formés d'éléments ayant un faible point de fusion, comme le gallium (Ga) (les liaisons Ga-Ga liquide sont très fortes et donc sont difficiles à casser, cela peut s'expliquer par la température d'ébullition très élevée de ce métal : 2573,15 K). Kubaschewski et Chart (1964-1965)⁽¹⁾ ont fait remarquer d'autre part, que les déterminations expérimentales d'équilibre liquide-solide de systèmes comportant des métaux à forte tendance à la surfusion, étaient délicates à réaliser. Selon les conclusions de leur étude, le calcul du diagramme d'équilibre entre phases de tels systèmes, à partir des données thermochimiques de mélange à l'état liquide, pourrait conduire à des résultats plus satisfaisants que ceux obtenus par analyse thermique différentielle par exemple.

Dans ce mémoire nous accordons une attention particulière à ce type d'alliages. L'étude des systèmes ternaires à base de gallium et d'indium constitue notre objectif principal. Pour les six systèmes: Ga-Bi-In, Ga-Bi-Sn, Ga-In-Pb, Ga-In-Sn, In-Bi-Pb et In-Pb-Sn, les enthalpies de mélange ont été calculées à partir de différents modèles thermodynamiques.

Les diagrammes d'équilibre entre phases des ternaires : Ga-Bi-Sn et In-Bi-Pb ont été ensuite estimés grâce à l'ensemble des modules du logiciel THERMO-CALC⁽²⁾ dans ses versions k et l développées au "Royal Institute of Technology" de Stockholm en Suède.

Ce travail comprend deux parties :

- la première partie comporte trois chapitres relatifs à l'estimation des grandeurs thermodynamiques de mélange des liquides métalliques, grâce aux modèles thermodynamiques. Un accent particulier a été mis sur le modèle en paires de bras ;

- la deuxième partie composée de deux chapitres, présente les principes de l'estimation thermodynamique des diagrammes d'équilibre entre phases et l'application aux deux systèmes ternaires mentionnés ci-dessus.

Nos différentes observations à l'issue de cette étude constituent la conclusion de ce mémoire.

PREMIERE PARTIE :
MODELISATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE
FORMATION DES LIQUIDES METALLIQUES

CHAPITRE I

PRESENTATION GENERALE DES MODELES EN THERMODYNAMIQUE

I.1 SITUATION DES MODELES D'INTERACTION EN THERMODYNAMIQUE

La détermination et l'interprétation des grandeurs thermodynamiques de mélange des solutions non idéales (voir au paragraphe I.2.2, pour la définition des solutions non idéales) présentent un intérêt considérable tant sur le plan théorique (lien structure-propriétés, nature des interactions entre particules, existence éventuelle d'espèces en solution, ...), que sur le plan pratique (estimation des diagrammes d'équilibre entre phases, élaboration des matériaux, ...).

Ainsi l'enthalpie de formation positive d'une phase liquide ou solide peut être interprétée comme étant une tendance aux homoassociations ou à la démixtion, tandis qu'une valeur négative de la même grandeur laisse présumer une tendance à l'hétéroassociation pouvant conduire à la formation d'un composé intermédiaire.

En pratique, si les données thermodynamiques pour les systèmes binaires sont relativement abondantes, elles sont plutôt rares pour les systèmes à plus de deux constituants. Aussi, semble-t-il judicieux de rechercher des expressions permettant d'évaluer les grandeurs thermodynamiques des systèmes polyconstitués, à partir des systèmes binaires limitrophes correspondants.

Cette démarche constitue la base de l'application de la thermodynamique statistique aux solutions métalliques, en vue de l'établissement des modèles.

Dans l'établissement des modèles en thermodynamique, toute phase condensée est décrite comme étant un ensemble de particules porteuses d'énergie. Au sein de cet ensemble, chaque particule peut avoir plusieurs énergies; le problème consiste d'abord à savoir comment les particules se distribuent sur les divers niveaux énergétiques possibles. Cette répartition peut être caractérisée, par la fonction de partition du système que constitue l'ensemble des particules. La fonction de partition permet d'atteindre les valeurs moyennes des grandeurs correspondant à la configuration la plus probable du système.

Les modèles peuvent différer non seulement dans la manière dont la fonction de partition est calculée ou estimée, mais aussi par le choix, du type de particules ayant une certaine énergie. Ce choix est lié à la nécessité de décrire:

- la structure de la phase étudiée, c'est-à-dire les positions relatives des particules (informations géométriques) pour traduire ainsi la configuration de la phase;
- les interactions entre les atomes (informations énergétiques) qui sont liées à la configuration mais aussi à la nature des espèces atomiques.

Les entités porteuses d'énergie peuvent être très diverses, cependant les modèles d'interaction les plus connus sont issus soit de la description en « paires »⁽³⁾ soit de la description en « atomes entourés »⁽⁴⁾.

Alors que la notion de « paires » est assimilable à une liaison entre deux atomes indépendamment de l'entourage de ceux-ci, l'entité « atomes entourés » est constituée par un atome discernable d'un autre selon la composition et la configuration de son entourage de proches voisins.

Quelque soit le support statistique, l'évaluation de la fonction de partition du système considéré, nécessite toujours certaines hypothèses simplificatrices. Celles-ci, peuvent avoir pour conséquence de diminuer la portée pratique des modèles.

Les hypothèses de base caractérisent le modèle, et leurs différentes combinaisons possibles conduisent à une grande variété de modèles. Il n'existe donc pas, une formulation générale adaptée à tous les types d'alliages, et chaque modèle à un domaine d'application (plus ou moins grand) qui lui est propre.

I.2 REPRESENTATION ANALYTIQUE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

I.2.1 Solution idéale

Certaines grandeurs molaires de mélange telles que l'enthalpie molaire, l'entropie molaire et l'enthalpie libre molaire sont données par les expressions suivantes :

- enthalpie molaire de mélange : $\Delta H = 0$
- entropie molaire de mélange : $\Delta S = -R \sum_i x_i \ln(x_i)$
- enthalpie libre molaire de formation : $\Delta G = RT \sum_i x_i \ln(x_i)$

x_i : fraction molaire du constituant i , R : la constante des gaz parfaits, T : la température absolue.

La solution idéale obéit à la loi de RAOULT, l'activité de chaque constituant est égale à sa fraction molaire ; elle ne varie donc pas avec la température. Le coefficient d'activité γ_i correspondant est égale à 1 :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = 1, \quad a_i : \text{activité de } i, \quad \gamma_i : \text{coefficient d'activité de } i.$$

L'enthalpie molaire est nulle ce qui traduit l'égalité des forces d'attraction (ou de répulsion) entre les espèces de même nature et les espèces de nature différente de la solution. Aussi, le volume de la solution idéale est-il égal à la somme des volumes des constituants à l'état pur.

I.2.2 Solutions non-idéales

La plus grande partie des solutions métalliques ne suit pas le comportement idéal. Le mélange des constituants s'accompagne de manière générale d'une variation de volume et d'un effet thermique. L'enthalpie de mélange de la solution n'est pas nulle et le coefficient d'activité γ_i de i est différent de 1.

1.2.2.1 Modèles d'interaction

Il serait impossible de faire un inventaire complet des diverses formulations obtenues par voie statistique, pour analyser les propriétés thermodynamiques des phases condensées. La liste des modèles que nous décrivons ci-après n'est donc pas exhaustive.

1.2.2.1.1. Le modèle des solutions régulières de substitution

Dans le cas le plus simple, celui des solutions régulières de Hildebrand⁽⁵⁾, chaque atome est entouré d'une couche de voisins dont le nombre z , ou nombre de coordination, est le même quel que soit l'atome central. La composition moyenne de la solution est de $z x_i$ atomes i (x_i est la fraction molaire de i). D'autre part, le modèle suppose, que ce soit pour l'état solide ou liquide: une répartition complètement aléatoire des atomes sur les sites du réseau (solides) ou du quasi-réseau (liquides), une séparation des degrés de liberté et une absence d'interaction à longue distance. Le nombre de paires ij est donc proportionnel au produit $x_i x_j$; x_i et x_j sont les fractions molaires des constituants i et j dans la solution.

L'enthalpie de mélange obtenue est égale à:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^{i=m-1} \sum_{j=m+1}^{j=m} (1 - \delta_{ij}) \lambda_{ij} x_i x_j \quad (1.1)$$

$$\text{avec } \lambda_{ij} = z \aleph \left[\frac{1}{2} E_{ii} + \frac{1}{2} E_{jj} - E_{ij} \right]$$

λ_{ij} représente l'énergie de formation des paires hétéro-atomiques ij selon la réaction élémentaire : $ii + jj \rightarrow 2ij$

m est le nombre de constituants formant la solution;

\aleph est le nombre d'Avogadro, E_{ii} est l'énergie de la paire ii .

δ_{ij} est le symbole de Krönecker défini comme suit :
$$\begin{cases} \delta_{ij} = 1 & \text{si } i = j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

L'hypothèse du désordre total dans la solution conduit à une entropie de mélange idéale ΔS^{id} :

$$\Delta S = \Delta S^{id} = -R \sum_{i=1}^{i=m} x_i \ln(x_i) \quad (I.2)$$

L'avantage de ne comporter que des paramètres déductibles de systèmes binaires limitrophes, a fait du modèle des solutions régulières, un outil d'estimation largement utilisé.

Le modèle régulier a été étendu aux sels ioniques, aux phases stœchiométriques et aux solutions interstitielles par Hillert et Staffanson⁽⁶⁾.

En outre, Jordan⁽⁷⁾ a développé un modèle dit des « solutions régulières associées ». Ce modèle a permis de décrire les propriétés thermodynamiques de liquides métalliques présentant des hétéroclusters, ne pouvant pas être traités comme des solutions régulières, telles que définies ci-dessus.

Jordan introduit une hypothèse supplémentaire: celle de l'association. Ainsi un binaire A-B est traité comme un système ternaire A-B-C, où C représente les associations $A_a B_b$.

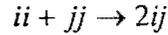
Laugier⁽⁸⁾ a étendu ce concept aux systèmes ternaires. D'une manière générale, ce modèle a donné des résultats satisfaisants, dans la description des propriétés thermodynamiques des systèmes binaires fortement associés, notamment les systèmes III-V et II-VI comportant des semi-conducteurs.

1.2.2.1.2 Le modèle quasi-chimique

Le modèle quasi-chimique de Guggenheim⁽³⁾, conserve un nombre de coordination identique pour tous les atomes, mais il tient compte de l'action compétitive des différentes espèces d'atomes vis-à-vis d'un atome central. Cette action est traduite par l'équation donnant le nombre P_{ij} des paires ij :

$$P_{ij}^2 = \left[N_i - \sum_{k=1}^{k=m} (1 - \delta_{ik}) P_{ik} \right] \left[N_j - \sum_{l=1}^{l=m} (1 - \delta_{jl}) P_{jl} \right] \exp \frac{-2\lambda_{ij}}{zRT} \quad (I.3)$$

Cette équation rappelle l'expression mathématique de la condition d'équilibre chimique entre les paires ii , jj et ij :



N_i est le nombre d'atomes i dans la solution.

δ_{ij} est le symbole de Krönecker

L'enthalpie de mélange et l'enthalpie libre d'excès de mélange sont exprimées de la manière suivante:

$$\Delta H = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=m-1} \sum_{j=i+1}^{j=m} (1 - \delta_{ij}) P_{ij} \bar{\lambda}_{ij} \quad (I.4)$$

$$\Delta G^{ex} = \frac{z}{2} RT \sum_{i=1}^{i=m} x_i \left[\ln \left(N_i - \sum_{k=1}^{k=m} (1 - \delta_{ik}) P_{ik} \right) - \ln \left(N_i - \sum_{l=1}^{l=m} (1 - \delta_{il}) P_{il}^0 \right) \right] \quad (I.5)$$

où $N = \sum_{i=1}^{i=m} N_i$

avec P_{ik} le nombre de paires quasi-chimique, et P_{il}^0 le nombre de paires dans le désordre complet.

Les formulations obtenues sont peu maniables et nécessitent une résolution numérique. Elles sont cependant indispensables pour établir un lien entre l'ordre à courte distance et les grandeurs thermodynamiques.

Bonnier *et al.*⁽⁹⁾ et Hagemark⁽¹⁰⁾, ont utilisé ce modèle pour décrire les propriétés thermodynamiques des solutions liquides ternaires.

Ce modèle a été également utilisé avec succès par Stringfellow et Greene^{(11),(12)}, pour l'estimation des liquidus des diagrammes d'équilibre entre phases de systèmes ternaires.

Un modèle quasi-chimique « modifié » développé par Sharkey *et al.*⁽¹³⁾, a été proposé pour décrire l'enthalpie de mélange dans les systèmes binaires et ternaires.

Ce modèle suppose que l'enthalpie de mélange est composée de trois différentes énergies dues à trois types de réaction:

- une énergie de transformation qui fait passer les constituants purs à la structure de mélange;
- une énergie relative à la compression ou à la dilatation des constituants;
- une variation d'énergie due à l'interaction entre les différents constituants du mélange.

L'enthalpie de mélange d'un système ternaire est égale à:

$$\Delta H = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{AC} + qx_A x_B x_C \quad (I.6)$$

$$\text{où } \Delta H_{ij} = a_1 x_i^2 x_j + a_2 x_i x_j^2 - a_3 x_i^2 x_j^2$$

Les termes a_1 et a_2 sont relatifs aux énergies de liaison, de transformation et de dilatation, tandis que a_3 traduit l'ordre à courte distance et q est le terme d'interaction provenant de l'analyse de l'énergie de liaison. Ces coefficients sont obtenus par la méthode des moindres carrés à partir des données expérimentales.

1.2.2.1.3. Le modèle de Van Laar-Hildebrand⁽¹⁴⁾

Dans ce modèle, le nombre de proches voisins ou la coordinence est fonction de la nature de l'atome central; le nombre de chaque type de paires dépend non seulement des fractions molaires (comme c'est le cas dans le modèle des solutions régulières), mais également des fractions volumiques.

L'expression de l'enthalpie de formation qui en découle est la suivante:

$$\Delta H = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} \sum_{j \neq i} \Delta \bar{H}_{i(j)}^\infty V_j x_i x_j}{\sum_{i=1}^{i=m} x_i V_i} \quad (I.7)$$

Elle dépend des volumes molaires V_i et V_j , et des compositions x_i et x_j des constituants i et j .

$\Delta\bar{H}_{i(j)}^\infty$ représente l'enthalpie partielle de mélange de i à dilution infinie dans j .

L'entropie de mélange associée à cette enthalpie est idéale.

1.2.2.1.4. Le modèle de "l'atome entouré "

Le modèle en atome entouré développé simultanément par Mathieu *et coll.*⁽⁴⁾, Hicter *et al.*⁽¹⁵⁾, Lupis et Elliot^{(16),(17)} pour des solutions binaires, a été étendu aux systèmes ternaires par Brion *et al.*^{(18),(19)}.

C'est dans la nature du support statistique élémentaire permettant de décrire la phase étudiée que réside l'originalité de ce modèle. Le concept de base est configurationnel: il s'agit d'un atome dans le champ de force de z proches voisins. En tenant compte des hypothèses classiques (séparation des degrés de liberté, structure quasi-réseau pour le liquide, absence d'interaction à longue distance), Mathieu et Lupis⁽¹⁶⁾ admettent une relation parabolique de l'énergie potentielle par rapport à la composition de l'entourage, et après traitement statistique, proposent pour les grandeurs thermodynamiques d'excès de mélange, l'expression suivante:

$$X = \sum_{i=1}^{i=m-1} \sum_{j=m+1}^{j=m} x_i x_j (\bar{X}_{i(j)}^\infty x_j + \bar{X}_{j(i)}^\infty x_i) + \prod_{k=1}^{k=m} \frac{x_k}{3z-1} \sum_{i=1}^{i=m-1} \sum_{j=i+1}^{j=m} (\bar{X}_{i(j)}^\infty + \bar{X}_{j(i)}^\infty) \quad (1.8)$$

($X = \Delta G^{xs}, \Delta H$ ou ΔS^{xs})

$\bar{X}_{i(j)}^\infty$ est la grandeur partielle molaire d'excès de i dans le binaire i - j à dilution infinie.

Une série d'applications aux phases les plus diverses, permet de montrer tant lors des représentations que d'estimations, les performances de ce modèle. Le caractère interprétatif, plus particulièrement sur l'effet d'ordre à courte distance est mis en évidence.

La prise en compte d'une entropie d'excès fait du modèle de l'atome entouré, l'un des modèles les plus complets. En effet, l'un des points faibles communs des modèles d'interaction est qu'ils ne rendent pas compte en général de l'entropie thermique, due entre autres à la modification des vibrations atomiques. Ils laissent ainsi de côté une part importante de l'entropie de mélange. Compte tenu de cette limite, ces modèles d'interaction s'appliquent mal aux systèmes d'ordre supérieur. Cette situation motive l'utilisation de formules empiriques d'estimation pour relier les grandeurs des systèmes ternaires et d'ordre beaucoup plus élevé aux grandeurs des binaires.

Ces expressions s'obtiennent soit par une pondération géométrique, soit par des polynômes d'ordre n .

1.2.2.2 Expressions géométriques empiriques

1.2.2.2.1 Expression de Toop⁽²⁰⁾

La variation d'enthalpie libre d'excès du ternaire A-B-C est donnée par l'équation:

$$\Delta G^{xs} = \left[\frac{x_B}{1-x_A} \Delta G_{AB}^{xs} + \frac{x_C}{1-x_A} \Delta G_{AC}^{xs} \right]_{x_A} + (1-x_A)^2 (\Delta G_{BC}^{xs})_{\frac{x_B}{x_C}} \quad (I.9)$$

Cette équation s'applique avec succès, quand les binaires considérés sont réguliers, conduisant ainsi à un ternaire régulier.

1.2.2.2.2 Expression de Bonnier et Caboz⁽²¹⁾

Bonnier propose, pour la variation de l'enthalpie libre d'excès de mélange, pour un système ternaire l'expression suivante:

$$\Delta G^{xs} = \left[\frac{x_B}{1-x_A} \Delta G_{AB}^{xs} + \frac{x_C}{1-x_A} \Delta G_{AC}^{xs} \right]_{x_A} + (1-x_A) (\Delta G_{BC}^{xs})_{\frac{x_B}{x_C}} \quad (I.10)$$

Cette formule non symétrique, tout comme celle de Toop, a été appliquée à des systèmes ternaires où deux binaires ont des interactions importantes par rapport au troisième.

1.2.2.2.3 Expression de Köhler⁽²²⁾

Köhler exprime l'énergie de Gibbs d'excès par la formule symétrique suivante:

$$\Delta G^{xs} = \left[(x_A + x_B)^2 \Delta G_{AB}^{xs} \right]_{\frac{x_A}{x_B}} + \left[(x_A + x_C)^2 \Delta G_{AC}^{xs} \right]_{\frac{x_A}{x_C}} + \left[(x_B + x_C)^2 \Delta G_{BC}^{xs} \right]_{\frac{x_B}{x_C}} \quad (I.11)$$

Une telle formulation s'applique en particulier dans le cas où il se produit un équilibre entre une solution ternaire et un élément ou un composé intermétallique.

Dans le cas des systèmes d'ordre supérieur, l'expression de Köhler devient:

$$\Delta G^{xs} = \sum_{i=m}^{i=m-1} \sum_{j=i+1}^{j=m} \left[(x_i + x_j)^2 \Delta G_{ij}^{xs} \right]_{\frac{x_i}{x_j}} \quad (I.12)$$

1.2.2.2.4 Expression de Colinet⁽²³⁾

L'enthalpie libre d'excès est donnée par l'équation suivante:

$$\Delta G^{xs} = \frac{1}{2} \left[\frac{x_A}{1-x_B} (\Delta G_{AB}^{xs})_{x_B} + \frac{x_A}{1-x_C} (\Delta G_{AC}^{xs})_{x_C} + \frac{x_B}{1-x_A} (\Delta G_{AB}^{xs})_{x_A} \right. \\ \left. + \frac{x_B}{1-x_C} (\Delta G_{BC}^{xs})_{x_C} + \frac{x_C}{1-x_A} (\Delta G_{AC}^{xs})_{x_A} + \frac{x_C}{1-x_B} (\Delta G_{BC}^{xs})_{x_B} \right] \quad (I.13)$$

ou par la formule plus générale:

$$\Delta G^{xs} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=m} \sum_{j=1}^{j=m} \left(\frac{x_i}{1-x_j} \right) (\Delta G_{ij}^{xs})_{x_j} \quad (I.14)$$

Cette expression s'applique aussi bien aux systèmes polyconstitués à faibles interactions qu'à fortes interactions.

1.2.2.2.5 Expression de Muggianu et coll.⁽²⁴⁾

Muggianu propose pour l'enthalpie libre d'excès:

$$\Delta G^{xs} = \frac{4x_A x_B}{(2x_A + x_C)(2x_B + x_C)} (\Delta G_{AB}^{xs})_{x_A^{(AB)}=x_A+\frac{x_C}{2}} + \frac{4x_A x_C}{(2x_A + x_B)(2x_C + x_B)} (\Delta G_{AC}^{xs})_{x_A^{(AC)}=x_A+\frac{x_B}{2}} + \frac{4x_B x_C}{(2x_B + x_A)(2x_C + x_A)} (\Delta G_{BC}^{xs})_{x_B^{(BC)}=x_B+\frac{x_A}{2}} \quad (\text{I.15})$$

où $(\Delta G_{ij}^{xs})_{x_i^{(ij)}}$ représente l'enthalpie libre d'excès de mélange dans le système binaire i-j calculée pour la composition binaire définie par l'indice $x_i^{(ij)}$. Cette composition $x_i^{(ij)}$ est obtenue en projetant la composition de la phase ternaire perpendiculairement à l'axe représentant le binaire i-j, comme l'indique la figure I.1.d.

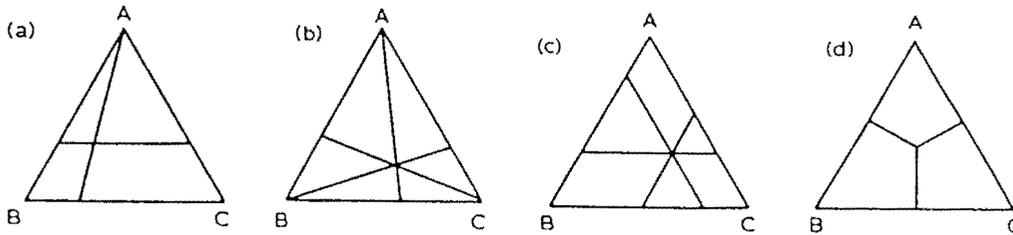


Figure I.1 : Représentation des différentes projections⁽²⁵⁾.

a) : Toop⁽²⁰⁾ et Bonnier⁽²¹⁾, b) : Köhler⁽²²⁾, c) : Colinet⁽²³⁾, d) : Muggianu⁽²⁴⁾

1.2.2.3 Expressions analytiques

1.2.2.3.1 Modèle de Redlich-Kister⁽²⁶⁾

Redlich-Kister exprime l'enthalpie libre d'excès sous la forme d'un polynôme de degré n :

$$\Delta G^{xs} = x_A x_B \sum_{\nu=0}^{\nu=n} a_{A,B}^{\nu} (x_A - x_B)^{\nu} \quad (\text{I.16})$$

Les paramètres $a_{A,B}^{\nu}$ peuvent être fonction de la température selon:

$$a_{A,B}^{\nu} = {}^{\nu}A_{A,B} + {}^{\nu}B_{A,B}T + \dots \quad (\text{I.17})$$

1.2.2.3.2 Equations du type Margules⁽²⁷⁾

Elles sont basées sur la représentation des propriétés thermodynamiques par des polynômes, dont l'expression est :

$$\Delta G^{xs} = \sum_{ij} x_i x_j a_{ij} + \sum_{ijk} x_i x_j x_k a_{ijk} + \sum_{ijkl} x_i x_j x_k x_l + \dots \quad (I.18)$$

où la somme $\sum_{ijk} x_i x_j x_k$, par exemple correspond à: $\sum_{i=1}^{i=m} x_i \sum_{j=1}^{j=m} x_j \sum_{k=1}^{k=m} x_k a_{ijk}$

a_{ijk} sont des paramètres de nature expérimentale

avec $a_{ijk} = a_{jik} = a_{kji}$ et $a_{iii} = a_{jjj} = a_{kkk} = 0$.

1.2.2.3.3 Expression de Krupkowski⁽²⁸⁾

L'enthalpie libre d'excès donnée par Krupkowski est égale à:

$$\begin{aligned} \Delta G^{xs} = & \frac{R\alpha_{12}}{T^{(k_{12}-1)}(m_{12}-1)} x_2 \left(1 - (1-x_1)^{(m_{12}-1)}\right) + \frac{R\alpha_{23}}{T^{(k_{23}-1)}(m_{23}-1)} x_3 \left(1 - (1-x_2)^{(m_{23}-1)}\right) \\ & + \frac{R\alpha_{13}}{T^{(k_{13}-1)}(m_{13}-1)} x_1 \left(1 - (1-x_3)^{(m_{13}-1)}\right) \end{aligned} \quad (I.19)$$

α_{ij} , k_{ij} et m_{ij} sont déduites à partir des valeurs expérimentales des binaires.

Cette formule est utilisée pour les systèmes montrant une déviation positive par rapport à l'idéalité.

1.2.2.3.4 Expression de Wilson⁽²⁹⁾

A partir de l'expression de l'enthalpie libre d'excès de certains composés organiques, Wilson propose:

$$\Delta G^{xs} = -RT \left[\sum_{i=1}^{i=m} x_i \ln \left(1 - \sum_j x_j A_{ij} \right) \right] \quad (I.20)$$

où les termes A_{ij} sont des paramètres ajustables.

CHAPITRE II

MODELISATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE FORMATION DES LIQUIDES METALLIQUES PAR LE MODELE EN "PAIRES DE BRAS"

Le modèle en "paires de bras" a été développé par Kotchi⁽³⁰⁾, pour estimer les grandeurs thermodynamiques de mélange des systèmes binaires et ternaires à fortes interactions, souvent désignés par le terme de : solutions associées.

Ce modèle qui a la particularité de prendre en compte l'effet de volume dans sa formulation, a permis de traduire d'une manière satisfaisante, les propriétés thermodynamiques des liquides à fortes interactions : $IV^B - VI^B$ (nomenclature anglaise).

La description des solutions métalliques par la paire de bras, a été utilisée par Niamien⁽³¹⁾, pour rendre compte de l'état d'association dans les liquides Pb-Te et Pb-Se révélé par Glazon *et al.*⁽³²⁾.

Tout récemment⁽³³⁾, le modèle en paires de bras nous a permis de représenter les grandeurs thermodynamiques de formation, dans le cas particulier des systèmes binaires à faibles interactions interatomiques, avec un important effet de volume. Ces binaires présentent les caractéristiques suivantes :

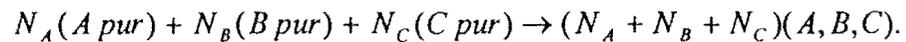
- diagrammes d'équilibre entre phases simples, sans composés définis, avec un eutectique déporté du côté du constituant à plus petit volume atomique ;
- démixtion en phase liquide ou une inflexion du liquidus indiquant une tendance à la démixtion ;
- important écart entre les volumes atomiques des constituants ;
- valeurs positives et relativement faibles de l'enthalpie de mélange.

Le but de ce développement était de donner une justification théorique à la relation de Van Laar.

Dans ce chapitre, nous reprenons le formalisme de paires de bras pour analyser les grandeurs thermodynamiques de formation des systèmes ternaires à faibles interactions interatomiques.

II.1 HYPOTHESES GENERALES

Considérons un alliage ternaire A-B-C, formé de N_A atomes de A, N_B atomes de B et N_C atomes de C. La réaction de mélange qui conduit à la formation de la solution s'écrit :



La description à l'échelle microscopique de la solution suppose la prise en compte de toutes les interactions dans le mélange liquide. Ces interactions dépendent de la nature et de l'origine des atomes en contact. Le support énergétique étant la paire de bras, nous abordons ici le problème des interactions moyennes en raisonnant en termes de bras.

La notion de bras traduit la possibilité que possède un atome, d'interagir avec l'un de ses proches voisins. Dans l'hypothèse où les interactions sont faibles, nous ne distinguons qu'un seul type de bras : les bras libres. Ces bras, capables d'interagir entre eux de façon quelconque vont engendrer dans la solution les interactions suivantes : AA, BB, CC, AB, AC, et BC . Dans ces conditions en admettant :

- la séparation des degrés de liberté (rotation, vibration, etc...),
- la structure en quasi-réseau,
- le nombre de coordination fonction de l'atome central,

nous arrivons à l'écriture de la fonction de partition canonique, d'où sont déduites les principales propriétés thermodynamiques de l'alliage.

II.2 ETUDE D'UNE CONFIGURATION DE LA SOLUTION

Soient z_A , z_B et z_C les nombres de coordination respectifs des atomes A, B et C.

Avant le mélange, le système est formé de la juxtaposition de N_A atomes A, N_B atomes B et N_C atomes C. Dans cet état, le système possède $z_A N_A$ bras libres A, $z_B N_B$ bras libres B et $z_C N_C$ bras libres C. Ce qui donne : $\frac{1}{2} z_A N_A$ paires de bras AA, $\frac{1}{2} z_B N_B$ paires de bras BB et $\frac{1}{2} z_C N_C$ paires de bras CC.

Après le mélange, si l'on désigne par :

- $z_A z_B P$, le nombre de bras de A et de B engagés dans la formation des paires AB ;

- $z_A z_C M$, le nombre de bras de A et de C engagés dans la formation des paires AC ;

- $z_B z_C N$, le nombre de bras de B et de C engagés dans la formation des paires BC ;

les nombres de bras susceptibles de former les paires AA, BB et CC sont :

$$(z_A N_A - z_A z_B P - z_A z_C M), (z_B N_B - z_A z_B P - z_B z_C N) \text{ et } (z_C N_C - z_A z_C M - z_B z_C N).$$

Ce raisonnement conduit au dénombrement des différentes paires présentes dans la solution.

Aux paires de bras AA, BB, CC, AB, AC et BC, nous affectons les énergies respectives : E_{AA} , E_{BB} , E_{CC} , E_{AB} , E_{AC} et E_{BC} qui sont indépendantes de la composition du mélange.

Le Tableau II.1 permet de définir une configuration possible de la solution.

Tableau II.1 : Nature, nombre et énergies des paires de bras

SYSTEME		NATURE DES PAIRES	NOMBRE DE PAIRES DE BRAS	ENERGIE DES PAIRES DE BRAS
Corps Purs	A	<i>AA</i>	$1/2 z_A N_A$	$1/2 z_A N_A E_{AA}$
	B	<i>BB</i>	$1/2 z_B N_B$	$1/2 z_B N_B E_{BB}$
Liquides	C	<i>CC</i>	$1/2 z_C N_C$	$1/2 z_C N_C E_{CC}$
Mélange (A, B, C)		<i>AA</i>	$1/2 z_A (N_A - z_B P - z_C M)$	$1/2 z_A (N_A - z_B P - z_C M) E_{AA}$
		<i>BB</i>	$1/2 z_B (N_B - z_A P - z_C N)$	$1/2 z_B (N_B - z_A P - z_C N) E_{BB}$
		<i>CC</i>	$1/2 z_C (N_C - z_A M - z_B N)$	$1/2 z_C (N_C - z_A M - z_B N) E_{CC}$
		<i>AB</i>	$z_A z_B P$	$z_A z_B P E_{AB}$
		<i>AC</i>	$z_A z_C M$	$z_A z_C M E_{AC}$
		<i>BC</i>	$z_B z_C N$	$z_B z_C N E_{BC}$

II.2.1 Calcul de l'énergie totale de configuration de la solution

Cette énergie est la somme de toutes les énergies des différentes paires de bras que comporte la solution :

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} z_A (N_A - z_B P - z_C M) E_{AA} + \frac{1}{2} z_B (N_B - z_A P - z_C N) E_{BB} \\ & + \frac{1}{2} z_C (N_C - z_A M - z_B N) E_{CC} + z_A z_B P E_{AB} + z_A z_C M E_{AC} + z_B z_C N E_{BC} \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

On en déduit :

$$\Phi = \frac{1}{N} (z_A z_B \lambda_{AB} P + z_A z_C \lambda_{AC} M + z_B z_C \lambda_{BC} N) + \Phi_A + \Phi_B + \Phi_C \quad (\text{II.2})$$

avec :

$$\Phi_A = \frac{1}{2} z_A N_A E_{AA} : \text{énergie potentielle de configuration du liquide pur A.}$$

$$\Phi_B = \frac{1}{2} z_B N_B E_{BB} : \text{énergie potentielle de configuration du liquide pur B.}$$

$$\Phi_C = \frac{1}{2} z_C N_C E_{CC} : \text{énergie potentielle de configuration du liquide pur C.}$$

Et :

$$\lambda_{AB} = \frac{1}{2} \aleph (2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}), \quad AA + BB \rightarrow 2AB$$

$$\lambda_{AC} = \frac{1}{2} \aleph (2E_{AC} - E_{AA} - E_{CC}), \quad AA + CC \rightarrow 2AC$$

$$\lambda_{BC} = \frac{1}{2} \aleph (2E_{BC} - E_{BB} - E_{CC}), \quad BB + CC \rightarrow 2BC$$

\aleph est le nombre d'Avogadro.

II.2.2 Fonction de partition configurationnelle de la solution

Etant donnés la température : T, le volume : V et les nombres d'atomes : N_A , N_B , N_C , la fonction de partition configurationnelle de l'alliage s'écrit :

$$\Omega = \sum_{conf} \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) = \sum_{P,M,N} \exp\left(-\frac{\Phi(P,M,N)}{kT}\right) \quad (II.3)$$

Pour les corps purs, nous avons :

$$\Omega_A = \sum_{conf} \exp\left(-\frac{\Phi_A}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{z_A N_A E_{AA}}{2kT}\right) : \quad \text{liquide pur A.}$$

$$\Omega_B = \sum_{conf} \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{z_B N_B E_{BB}}{2kT}\right) : \quad \text{liquide pur B.}$$

$$\Omega_C = \sum_{conf} \exp\left(-\frac{\Phi_C}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{z_C N_C E_{CC}}{2kT}\right) : \quad \text{liquide pur C.}$$

k est la constante de Boltzmann.

Pour les corps purs, nous ne supposons qu'une seule configuration.

Nous pouvons ainsi définir une configuration moyenne de la solution par :

$$\Omega = \sum_{P^*, M^*, N^*} \exp\left(-\frac{\Phi(P^*, M^*, N^*)}{kT}\right) = g(N_A, N_B, N_C) \exp\left(-\frac{\Phi(P^*, M^*, N^*)}{kT}\right) \quad (\text{II.4})$$

où $g(N_A, N_B, N_C)$ représente le nombre maximal de termes que comporte la somme Ω (fonction de partition de configuration), et $\Phi(P^*, M^*, N^*)$ l'énergie moyenne de configuration.

$g(N_A, N_B, N_C)$ n'est rien d'autre que le nombre total de combinaisons possibles entre N_A atomes A, N_B atomes B et N_C atomes C, sur $(N_A + N_B + N_C)$ sites du quasi-réseau. Il s'écrit :

$$g(N_A, N_B, N_C) = \frac{(N_A + N_B + N_C)!}{N_A! N_B! N_C!} \quad (\text{II.5})$$

Ici le problème consiste à déterminer : $z_A z_B P^*$, $z_A z_C M^*$ et $z_B z_C N^*$ respectivement le nombre moyen de paires de bras AB, le nombre moyen de paires de bras AC, et le nombre moyen de paires de bras BC.

En supposant une répartition aléatoire des bras libres du système, la probabilité d'avoir AB :

- à partir d'un atome A est $P_{AB} = P_A P_B$,
- à partir d'un atome B est $P_{BA} = P_B P_A = P_{AB}$.

Avec :

$$P_A = \frac{z_A N_A}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C} \quad \text{et} \quad P_B = \frac{z_B N_B}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C} \quad (\text{II.6})$$

La probabilité d'avoir AB est donc : $2P_A P_B$. Le nombre total de paires de bras dans l'alliage étant égal à : $\frac{1}{2}(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C)$, nous en déduisons le nombre moyen de bras AB dans la solution :

$$z_A z_B P^* = 2 \frac{z_A N_A}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C} \times \frac{z_B N_B}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C} \times \left[\frac{1}{2} (z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C) \right]$$

$$= \frac{z_A z_B N_A N_B}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C}$$

Il vient :

$$P^* = \frac{N_A N_B}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C} \quad (\text{II.7})$$

De même :

$$M^* = \frac{N_A N_C}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C} \quad (\text{II.8a})$$

$$N^* = \frac{N_B N_C}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C} \quad (\text{II.8b})$$

II.3 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE FORMATION DE LA SOLUTION

II.3.1 Grandeurs intégrales

II.3.1.1 Enthalpie libre de formation

L'énergie libre F est reliée à la fonction de partition totale Q de la solution par la relation :

$$F = -kT \ln(Q) \quad (\text{II.9})$$

où $Q = \Omega q_s$ (séparation des degrés de liberté).

Avec :

Ω : fonction de partition configurationnelle

q_s : fonction de partition relative aux vibrations thermiques des atomes autour de leur position d'équilibre, et aux propriétés internes (électroniques, nucléaires, etc. ...) :

$$q_s = q^{vib} \cdot q^{int} \quad (II.10)$$

Nous pouvons alors écrire :

$$F = -kT(Ln\Omega + Lnq_s) \quad (II.11)$$

L'énergie libre de mélange est exprimée par :

$$\Delta F = F - F^A - F^B - F^C \quad (II.12)$$

F étant l'énergie libre de la solution et F^A , F^B , F^C respectivement les énergies libres des corps purs A, B et C, données par les expressions ci-dessous :

$$\begin{aligned} F^A &= -kT(Ln\Omega^A + Lnq_s^A) \\ F^B &= -kT(Ln\Omega^B + Lnq_s^B) \\ F^C &= -kT(Ln\Omega^C + Lnq_s^C). \end{aligned} \quad (II.13)$$

Pour les corps condensés, lorsqu'on opère à pression peu élevée, l'énergie libre de mélange est approximativement égale à l'enthalpie libre de mélange, c'est-à-dire :

$$\Delta F \cong \Delta G.$$

D'après la relation (II.12), nous avons :

$$\begin{aligned} \Delta G &\cong F - F^A - F^B - F^C \\ &= -kT(Ln\Omega - Ln\Omega^A - Ln\Omega^B - Ln\Omega^C) - kT(Lnq_s - Lnq_s^A - Lnq_s^B - Lnq_s^C) \end{aligned} \quad (II.14)$$

Posons :

$$\begin{aligned} \Delta G_f &= \frac{\aleph}{N_0} \Delta G, \quad N_0 = N_A + N_B + N_C \\ \Delta G_f &= -\frac{k\aleph T}{N_0} (Ln\Omega - Ln\Omega^A - Ln\Omega^B - Ln\Omega^C) - \frac{k\aleph T}{N_0} (Lnq_s - Lnq_s^A - Lnq_s^B - Lnq_s^C) \end{aligned} \quad (II.15)$$

D'après (II.4) :

$$N_0 \Delta G_f = -k\aleph T \text{Lng} + \aleph [\Phi(P^*, M^*, N^*) - \Phi_A - \Phi_B - \Phi_C] - k\aleph T \text{Ln} \frac{q_s}{q_s^A q_s^B q_s^C}$$

$$\Rightarrow \Phi(P^*, M^*, N^*) = \frac{1}{\aleph} \left[z_A z_B \lambda_{AB} \frac{N_A N_B}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C} + z_A z_C \lambda_{AC} \frac{N_A N_C}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C} + z_B z_C \lambda_{BC} \frac{N_B N_C}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C} \right] + \Phi_A + \Phi_B + \Phi_C$$

$$\aleph [\Phi(P^*, M^*, N^*) - \Phi_A - \Phi_B - \Phi_C] = \frac{1}{Z} [z_A z_B \lambda_{AB} N_A N_B + z_A z_C \lambda_{AC} N_A N_C + z_B z_C \lambda_{BC} N_B N_C]$$

avec $Z = z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C$

$$\text{Posons } \omega_{AB} = z_A z_B \lambda_{AB} \text{ et } \Delta S = k \text{Lng} = k \text{Ln} \frac{N_0!}{N_A! N_B! N_C!}$$

Il vient:

$$\Delta G_f = -\frac{\aleph}{N_0} T \Delta S + \omega_{AB} \frac{N_A N_B}{Z N_0} + \omega_{AC} \frac{N_A N_C}{Z N_0} + \omega_{BC} \frac{N_B N_C}{Z N_0} - \frac{RT}{N_0} \text{Ln} \frac{q_s}{q_s^A q_s^B q_s^C} \quad (\text{II.16})$$

$\frac{\aleph \Delta S}{N_0} = \Delta S_{conf}$: est l'entropie molaire intégrale de configuration de la solution.

L'utilisation de la formule de Stirling simplifiée permet d'écrire:

$$\Delta S_{conf} = -R(x_A \text{Ln}(x_A) + x_B \text{Ln}(x_B) + x_C \text{Ln}(x_C)) \quad (\text{II.17})$$

avec :

$R = k\aleph$: la constante des gaz parfaits.

$x_A = \frac{N_A}{N_0}$, $x_B = \frac{N_B}{N_0}$, $x_C = \frac{N_C}{N_0}$: les fractions molaires de A, B et C dans la

solution.

L'enthalpie libre molaire intégrale de formation de l'alliage liquide par référence aux constituants purs liquides A, B et C est:

$$\Delta G_f = \frac{1}{z_A x_A + z_B x_B + z_C x_C} [\omega_{AB} x_A x_B + \omega_{AC} x_A x_C + \omega_{BC} x_B x_C] - T \Delta S_{conf} - \frac{RT}{N_0} \ln \left(\frac{q_s}{q_s^A q_s^B q_s^C} \right) \quad (\text{II.18})$$

ou encore sous forme condensée:

$$\Delta G_f = \frac{\sum_i \sum_{i \neq j} \omega_{ij} x_i x_j}{\sum_i z_i x_i} + RT \sum_i x_i \ln(x_i) - \frac{RT}{\sum_i N_i} \ln \left(\frac{q_s}{\prod_i q_s^i} \right) \quad (\text{II.19})$$

Dans cette expression le terme $\frac{R}{\sum_i N_i} \ln \left(\frac{q_s}{\prod_i q_s^i} \right) = \Delta S^{ex}$ représente l'entropie d'excès.

Les relations générales de la thermodynamique classique, permettent d'obtenir à partir de l'expression de ΔG_f , les enthalpies et entropies intégrales de mélange de la solution.

II.3.1.2. Enthalpies et entropies de formation de la solution par référence aux corps purs liquides

II.3.1.2.1. Enthalpies de formation

L'enthalpie de formation est reliée à l'enthalpie libre de formation par la relation:

$$\Delta H_f = \frac{\partial \left(\frac{\Delta G_f}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (\text{II.20})$$

On en déduit d'après (II.19):

$$\Delta H_f = \frac{\sum_i \sum_{i \neq j} \omega_{ij} x_i x_j}{\sum_i z_i x_i} \quad (\text{II.21})$$

II.3.1.2.2. Entropies de formation

L'entropie de formation est définie par :

$$\Delta S_f = -\frac{\partial(\Delta G_f)}{\partial T} \quad (\text{II.22})$$

Il vient:

$$\Delta S_f = -R \sum_i x_i \ln(x_i) + \frac{R}{\sum_i N_i} \ln \left(\frac{q_s}{\prod_i q_s^i} \right) \quad (\text{II.23})$$

Les grandeurs partielles dérivent directement des différentes grandeurs intégrales obtenues.

II.3.2. Grandeurs partielles

II.3.2.1. Enthalpies molaires partielles

L'enthalpie partielle molaire de mélange du constituant i est la dérivée partielle de l'enthalpie intégrale (II.20) par rapport à N_i :

$$\Delta \bar{H}_i = \left[\frac{\partial(N_0 \Delta H_f)}{\partial N_i} \right]_{T,P,N_j \neq N_i} \quad (\text{II.24})$$

$$N_0 = \sum_i N_i$$

On obtient après calcul:

$$\Delta \bar{H}_i = \frac{1}{\sum_k z_k x_k} \left[\left(\sum_k (1 - \delta_{ik}) \omega_{ik} x_k \right) - z_i \Delta H_f \right] \quad (\text{II.25})$$

Pour le constituant A, par exemple on aura:

$$\Delta\bar{H}_A = \frac{1}{(z_A x_A + z_B x_B + z_C x_C)^2} \left[z_B \omega_{AB} x_B^2 + z_C \omega_{AC} x_C^2 + (z_B \omega_{AC} + z_C \omega_{AB} - z_A \omega_{BC}) x_B x_C \right] \quad (\text{II.26})$$

ou encore:

$$\Delta\bar{H}_A = \frac{1}{z_A x_A + z_B x_B + z_C x_C} \left[\omega_{AB} x_B + \omega_{AC} x_C - z_A \Delta H_f \right] \quad (\text{II.27})$$

Les enthalpies partielles des constituants B et C sont données en Annexe A.2.

II.3.2.2. Entropies molaires partielles

L'entropie molaire partielle de mélange du constituant i est donnée par l'expression:

$$\Delta\bar{S}_i = \left[\frac{\partial (N_0 \Delta S_f)}{\partial N_i} \right]_{T, P, N_j \neq N_i} \quad (\text{II.28})$$

On en déduit d'après (II.23):

$$\Delta\bar{S}_i = -R \ln(x_i) + R \frac{\partial}{\partial N_i} \left[\ln \left(\frac{q_s}{\prod_i q_s^i} \right) \right]_{T, P, N_j \neq N_i} \quad (\text{II.29})$$

Pour le constituant A, on a:

$$\Delta\bar{S}_A = -R \ln(x_A) + \frac{\partial}{\partial N_A} \left[\ln \left(\frac{q_s}{q_s^A q_s^B q_s^C} \right) \right]_{T, P, N_B, N_C} \quad (\text{II.30})$$

En rappelant que le terme: $\frac{\partial}{\partial N_A} \left[\ln \left(\frac{q_s}{q_s^A q_s^B q_s^C} \right) \right]_{T, P, N_B, N_C} = \Delta\bar{S}_A^{xs}$ désigne l'entropie

partielle molaire d'excès de A, l'équation (II.30) se met sous la forme simple suivante:

$$\Delta \bar{S}_A = -R \ln(x_A) + \Delta \bar{S}_A^{xs} \quad (\text{II.31})$$

De même, pour les constituants B et C, on obtient:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_B &= -R \ln(x_B) + \Delta \bar{S}_B^{xs} \\ \Delta \bar{S}_C &= -R \ln(x_C) + \Delta \bar{S}_C^{xs} \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

II.3.2.3. Potentiels chimiques de mélange

Pour un constituant i du mélange, on a:

$$\Delta \bar{G}_i = \mu_i - \mu_i^0 = \left[\frac{\partial (N_0 \Delta G_f)}{\partial N_i} \right]_{T, P, N_j \neq N_i} \quad (\text{II.33})$$

μ_i et μ_i^0 sont respectivement les potentiels chimiques de i dans le mélange et de référence.

(II.33) peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie et de l'entropie partielles molaires:

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i \quad (\text{II.34})$$

Les équations (II.25) et (II.30) permettent d'écrire:

$$\Delta \bar{G}_i = \frac{1}{\sum_k z_k x_k} \left[\left(\sum_k (1 - \delta_{ik}) \omega_{ik} x_k \right) - z_i \Delta H_f \right] + R T \ln(x_i) - \Delta \bar{S}_i^{xs} \quad (\text{II.35})$$

$\Delta \bar{G}_i$ est relié à l'activité a_i de i par l'expression:

$$\Delta \bar{G}_i = R T \ln(a_i) \quad (\text{II.36})$$

d'où:

$$a_i = \gamma_i x_i = \exp\left(\frac{\Delta\bar{G}_i}{RT}\right) \quad (\text{II.37})$$

avec γ_i , le coefficient d'activité de i.

Connaissant l'expression de $\Delta\bar{G}_i$, on peut ainsi calculer les activités et coefficients d'activité des différents constituants du mélange.

II.3.3. Evaluation de l'entropie d'excès de mélange

L'écart à l'idéalité fait apparaître une entropie d'excès ΔS^{xs} qui est attribuée à deux effets:

- l'apparition d'ordre à courte distance, due au facteur de taille ou au facteur chimique, provoquant une entropie d'excès de configuration ΔS_{conf}^{xs} toujours négative;

- la modification des chaleurs spécifiques donnant naissance à une entropie d'excès thermique ΔS_{th}^{xs} de signe quelconque, qui englobe les contributions d'origine vibratoire, électronique et magnétique : $\Delta S_{th}^{xs} = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib} + \Delta S_{magn}$

La part due à l'entropie d'origine magnétique ΔS_{magn} , est généralement assez réduite, sauf dans le cas où les propriétés magnétiques d'un des constituants changent au cours de la formation de l'alliage.

La contribution d'origine électronique ΔS_{el} , est due aux électrons de conduction. Cette contribution généralement faible, peut être très importante dans les alliages où interviennent des métaux de transition.

L'entropie d'origine vibratoire ΔS_{vib} , due à l'addition d'atomes étrangers dans une matrice semble être présente de manière permanente quel que soit le type d'alliage⁽³⁴⁾.

Dans le cas de notre étude, nous négligeons les contributions magnétique et électronique. L'entropie d'excès thermique ΔS_{th}^{xs} se réduit donc au seul terme vibrationnel: ΔS_{vib} .

Il vient:

$$\Delta S^{ss} = \Delta S_{vib} + \Delta S_{conf}^{ss} \quad (\text{II.38})$$

Dans ce paragraphe, nous proposons au moyen du modèle en paires de bras, une méthode de calcul de l'entropie d'excès dans le cas des alliages à faibles interactions.

Pour traduire l'effet d'ordre à courte distance dans la solution dû à l'effet de volume (ΔS_{conf}^{ss}), nous reprendrons le développement effectué au paragraphe II.2, en nous plaçant dans le cas de l'approximation quasi-chimique de Guggenheim (la solution n'est pas complètement désordonnée et les paires sont orientées). L'évaluation de l'entropie de vibration ne fera pas l'objet de ce travail.

Traitement quasi-chimique du modèle en paires de bras: détermination de l'entropie d'excès de configuration

**Calcul des nombres de paires de bras à l'équilibre*

Toutes les hypothèses énoncées en II.1 sont conservées. Par contre, la distribution des atomes dans la solution, n'est plus complètement désordonnée.

Dans l'approximation quasi-chimique, le nombre de configurations g est proportionnel au nombre u des permutations distinctes entre les paires constituant la solution:

$$g = h(N_A, N_B, N_C)u \quad (\text{II.39})$$

D'après la description de la configuration de la solution faite précédemment, on a:

$$u = \frac{\left[\frac{1}{2} (z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C) \right]!}{\prod (A, B, C) \left(\frac{z_A z_B P}{2} \right)! \left(\frac{z_A z_B P}{2} \right)! \left(\frac{z_A z_C M}{2} \right)! \left(\frac{z_A z_C M}{2} \right)! \left(\frac{z_B z_C N}{2} \right)! \left(\frac{z_B z_C N}{2} \right)!} \quad (\text{II.40})$$

avec :

$$\prod(A, B, C) = \left[\frac{z_A}{2} (N_A - z_B P - z_C M) \right]! \left[\frac{z_B}{2} (N_B - z_A P - z_C N) \right]! \left[\frac{z_C}{2} (N_C - z_A M - z_B N) \right]! \quad (\text{II.41})$$

h est le facteur de normalisation calculé, en exprimant que le nombre de toutes les configurations de paires, pour toutes les valeurs possibles de P, M, N , est égal au nombre des configurations obtenues par permutation des atomes:

$$\sum_{P, M, N} g(P, M, N, N_A, N_B, N_C) = \frac{(N_A + N_B + N_C)!}{N_A! N_B! N_C!} \quad (\text{II.42})$$

Par application de la méthode de maximisation, la somme (II.42) peut être remplacée par son terme maximal $g(P^*, M^*, N^*)$, défini par le système d'équations ci-dessous:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \text{Ln}(g)}{\partial P} &= \frac{z_A z_B}{2} \text{Ln} \left[\frac{z_A}{2} (N_A - z_B P - z_C M) \right] + \frac{z_A z_B}{2} \text{Ln} \left[\frac{z_B}{2} (N_B - z_A P - z_C N) \right] \\ &\quad - z_A z_B \text{Ln} \left(\frac{z_A z_B P}{2} \right) = 0 \\ \frac{\partial \text{Ln}(g)}{\partial M} &= \frac{z_A z_C}{2} \text{Ln} \left[\frac{z_A}{2} (N_A - z_B P - z_C M) \right] + \frac{z_A z_C}{2} \text{Ln} \left[\frac{z_C}{2} (N_C - z_A M - z_B N) \right] \\ &\quad - z_A z_C \text{Ln} \left(\frac{z_A z_C M}{2} \right) = 0 \\ \frac{\partial \text{Ln}(g)}{\partial N} &= \frac{z_B z_C}{2} \text{Ln} \left[\frac{z_B}{2} (N_B - z_A P - z_C N) \right] + \frac{z_B z_C}{2} \text{Ln} \left[\frac{z_C}{2} (N_C - z_A M - z_B N) \right] \\ &\quad - z_B z_C \text{Ln} \left(\frac{z_B z_C N}{2} \right) = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.43})$$

$\text{Ln}(g)$ dans le système (II.43) se déduit des expressions de g et de u données par les égalités (II.39) et (II.40). $\text{Ln}(g)$ est explicité en Annexe A.3.

Le système est vérifié par les valeurs suivantes:

$$P^* = \frac{N_A N_B}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C}, M^* = \frac{N_A N_C}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C}$$

$$N^* = \frac{N_B N_C}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C} \quad (\text{II.44})$$

qui désignent les nombres de paires de bras AB, AC et BC dans le cas d'une distribution complètement désordonnée. Elles déterminent le facteur de normalisation:

$$h(N_A, N_B, N_C) = \frac{1}{u(P^*, M^*, N^*, N_A, N_B, N_C)} \times \frac{(N_A + N_B + N_C)!}{N_A! N_B! N_C!} \quad (\text{II.45})$$

***Fonction de partition de configuration: Ω**

La fonction de partition de configuration est une somme étendue à toutes les valeurs possibles de M, N et P:

$$\Omega = \sum_{P, M, N} g(P, M, N) \exp\left[-\frac{\Phi(P, M, N)}{kT}\right] \quad (\text{II.46})$$

Une deuxième application de la méthode de maximisation permet le calcul de cette somme:

$$\Omega = g(\bar{P}, \bar{M}, \bar{N}) \exp\left[-\frac{\Phi(\bar{P}, \bar{M}, \bar{N})}{kT}\right] \quad (\text{II.47})$$

Les valeurs moyennes: $z_A z_B \bar{P}$, $z_A z_C \bar{M}$ et $z_B z_C \bar{N}$ des nombres de paires à l'équilibre sont solutions de l'équation suivante et deux autres analogues:

$$\frac{\partial \ln(g)}{\partial P} - \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi}{\partial P} = \frac{z_A z_B}{2} \ln\left[\frac{z_A}{2} (N_A - z_B P - z_C M)\right] + \frac{z_A z_B}{2} \ln\left[\frac{z_B}{2} (N_B - z_A P - z_C N)\right]$$

$$-z_A z_B \ln\left(\frac{z_A z_B P}{2}\right) - \frac{\bar{\omega}_{AB}}{RT} = 0 \quad (\text{II.48})$$

$\bar{\omega}_{AB}$ représente le paramètre d'interaction binaire du système A-B, dans le cas de l'approximation quasi-chimique.

Nous retrouvons ainsi un système d'équations caractéristiques qui permet de déterminer \bar{P} , \bar{M} et \bar{N} :

$$\begin{aligned} \frac{(z_A z_B \bar{P})^2}{[z_A(N_A - z_B \bar{P} - z_C \bar{M})][z_B(N_B - z_A \bar{P} - z_C \bar{N})]} &= \exp\left(-\frac{2\bar{\omega}_{AB}}{z_A z_B RT}\right) = \frac{1}{a^2} \\ \frac{(z_A z_C \bar{M})^2}{[z_A(N_A - z_B \bar{P} - z_C \bar{M})][z_C(N_C - z_A \bar{M} - z_B \bar{N})]} &= \exp\left(-\frac{2\bar{\omega}_{AC}}{z_A z_C RT}\right) = \frac{1}{b^2} \quad (\text{II.49}) \\ \frac{(z_B z_C \bar{N})^2}{[z_B(N_B - z_A \bar{P} - z_C \bar{N})][z_C(N_C - z_A \bar{M} - z_B \bar{N})]} &= \exp\left(-\frac{2\bar{\omega}_{BC}}{z_B z_C RT}\right) = \frac{1}{c^2} \end{aligned}$$

Introduisons maintenant les fractions molaires x_A , x_B et x_C de A, B et C, ainsi que les valeurs réduites p, m et n des nombres de paires de bras à l'équilibre, dans le système (II.49):

$$\begin{aligned} x_A &= \frac{N_A}{N_A + N_B + N_C}, \quad x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B + N_C}, \quad x_C = \frac{N_C}{N_A + N_B + N_C} \\ p &= \frac{\bar{P}}{N_A + N_B + N_C}, \quad m = \frac{\bar{M}}{N_A + N_B + N_C}, \quad n = \frac{\bar{N}}{N_A + N_B + N_C} \end{aligned}$$

m, n et p sont solutions d'un système de trois équations du second degré qui doit être résolu numériquement:

$$\begin{aligned} (x_A - z_B p - z_C m)(x_B - z_A p - z_C n) - z_A z_B a^2 p^2 &= 0 \\ (x_A - z_B p - z_C m)(x_C - z_A m - z_B n) - z_A z_C b^2 m^2 &= 0 \\ (x_B - z_A p - z_C n)(x_C - z_A m - z_B n) - z_B z_C c^2 n^2 &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.50})$$

**Calcul des grandeurs thermodynamiques de mélange*

- Potentiel chimique

L'énergie libre F de la solution, ou du moins de la partie issue des interactions atomiques, est liée à la fonction de partition de configuration selon : $F = -kTLn(\Omega)$.

Pour les phases condensées et à pression peu élevée, la variation d'énergie libre de mélange, est pratiquement égale à l'enthalpie libre de mélange ΔG .

En considérant l'enthalpie libre molaire de mélange on peut alors écrire :

$$-(N_A + N_B + N_C) \frac{\Delta G}{RT} = \text{Ln}(\Omega) - \text{Ln}(\Omega_A) - \text{Ln}(\Omega_B) - \text{Ln}(\Omega_C) \quad (\text{II.51})$$

$\Omega_i = \sum_i \exp\left(-\frac{\Phi_i}{kT}\right)$ désigne la fonction de partition du constituant pur liquide i ($i=A, B, C$).

Le potentiel chimique du constituant A par exemple, s'obtient par dérivation de ΔG par rapport à N_A :

$$-\frac{\Delta \bar{G}_A}{RT} = -\frac{1}{RT} \frac{\partial}{\partial N_A} \left[(N_A + N_B + N_C) \Delta G \right] \quad (\text{II.52})$$

$$-\frac{\Delta \bar{G}_A}{RT} = \frac{\partial \text{Ln}(\Omega)}{\partial N_A} - \frac{\partial \text{Ln}(\Omega_A)}{\partial N_A} + \sum_{\bar{k}=\bar{P}, \bar{M}, \bar{N}} \frac{\partial \text{Ln}(\Omega)}{\partial \bar{k}} \times \frac{\partial \bar{k}}{\partial N_A} + \sum_{l^*=P^*, M^*, N^*} \frac{\partial \text{Ln}(\Omega)}{\partial l^*} \times \frac{\partial l^*}{\partial N_A} \quad (\text{II.53})$$

Compte tenu des relations de maximisation mentionnées plus haut, cette relation peut se simplifier.

$$\frac{\partial \text{Ln}(\Omega)}{\partial \bar{k}} = 0, \text{ d'après la définition de } \bar{P}, \bar{M} \text{ et } \bar{N} \text{ (système II.49).}$$

$$\frac{\partial \text{Ln}(\Omega)}{\partial l^*} = \frac{\partial \text{Ln}(g)}{\partial l^*} = 0, \text{ d'après la définition de } P^*, M^* \text{ et } N^* \text{ (système II.43).}$$

Finalement :

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta \bar{G}_A}{RT} = \frac{\partial \text{Ln}(g)}{\partial N_A} = & -\text{Ln}\left(\frac{N_A}{N_A + N_B + N_C}\right) + \frac{z_A}{2} \text{Ln}\left[\frac{z_A}{2}(N_A - z_B P^* - z_C M^*)\right] \\ & - \frac{z_A}{2} \text{Ln}\left[\frac{z_A}{2}(N_A - z_B \bar{P} - z_C \bar{M})\right] \end{aligned} \quad (\text{II.54})$$

En introduisant les fractions molaires x_A, x_B, x_C puis les valeurs réduites p, m, n des nombres de paires, et en remplaçant $\frac{P^*}{N_A + N_B + N_C}, \frac{M^*}{N_A + N_B + N_C}$ et $\frac{N^*}{N_A + N_B + N_C}$ par leurs valeurs $x_A x_B, x_A x_C$ et $x_B x_C$, on aboutit à une expression simplifiée du coefficient d'activité :

$$\text{Ln}(\gamma_A) = \frac{z_A}{2} \text{Ln} \left(\frac{x_A - z_B p - z_C m}{x_A - z_B x_A x_B - z_C x_A x_C} \right) \quad (\text{II.55})$$

De même, pour les éléments B et C on obtient:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ln}(\gamma_B) = \frac{z_B}{2} \text{Ln} \left(\frac{x_B - z_A p - z_C n}{x_B - z_A x_A x_B - z_C x_B x_C} \right) \\ \text{Ln}(\gamma_C) = \frac{z_C}{2} \text{Ln} \left(\frac{x_C - z_A m - z_B n}{x_C - z_A x_A x_C - z_B x_B x_C} \right) \end{array} \right. \quad (\text{II.56})$$

- Enthalpies intégrales de mélange et enthalpies partielles

L'enthalpie intégrale de mélange est obtenue par la relation de Gibbs-Helmoltz :

$$-(N_A + N_B + N_C) \frac{\Delta H}{R} = \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \left[\text{Ln}(\Omega) - \text{Ln}(\Omega_A) - \text{Ln}(\Omega_B) - \text{Ln}(\Omega_C) \right] \quad (\text{II.57})$$

ou encore :

$$-(N_A + N_B + N_C) \frac{\Delta H}{R} = \frac{\partial \text{Ln}(\Omega)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{\partial \text{Ln}(\Omega_A)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{\partial \text{Ln}(\Omega_B)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{\partial \text{Ln}(\Omega_C)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} + \sum_{\bar{k}=P,M,N} \frac{\partial \text{Ln}(\Omega)}{\partial \bar{k}} \times \frac{\partial \bar{k}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (\text{II.58})$$

La considération du système (II.48) simplifie également le calcul de l'enthalpie de mélange et on a :

$$-(N_A + N_B + N_C) \frac{\Delta H}{R} = \frac{1}{k} \left[\Phi - \frac{z_A N_A}{2} \varepsilon_{AA} - \frac{z_B N_B}{2} \varepsilon_{BB} - \frac{z_C N_C}{2} \varepsilon_{CC} \right] \quad (\text{II.59})$$

et :

$$\Delta H = \varpi_{AB}p + \varpi_{AC}m + \varpi_{BC}n \quad (\text{II.60})$$

On peut ainsi calculer l'enthalpie partielle :

$$\Delta \bar{H}_A = \varpi_{AB} \frac{\partial \bar{P}}{\partial N_A} + \varpi_{AC} \frac{\partial \bar{M}}{\partial N_A} + \varpi_{BC} \frac{\partial \bar{N}}{\partial N_A} \quad (\text{II.61})$$

Dans l'équation (II.61), les dérivées partielles sont solutions du système (II.62) ci-dessous issu du système (II.50) :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{z_B}{x_A - z_B p - z_C m} + \frac{z_A}{x_B - z_A p - z_C n} + \frac{2}{p} \right) \frac{\partial \bar{P}}{\partial N_A} + \frac{z_C}{x_A - z_B p - z_C m} \frac{\partial \bar{M}}{\partial N_A} + \frac{z_C}{x_B - z_A p - z_C n} \frac{\partial \bar{N}}{\partial N_A} \\ &= \frac{1}{x_A - z_B p - z_C n} \\ & \frac{z_B}{x_A - z_B p - z_C m} \frac{\partial \bar{P}}{\partial N_A} + \left(\frac{z_C}{x_A - z_B p - z_C m} + \frac{z_A}{x_C - z_A m - z_B n} + \frac{2}{m} \right) \frac{\partial \bar{M}}{\partial N_A} + \frac{z_B}{(x_C - z_A m - z_B n)} \frac{\partial \bar{N}}{\partial N_A} \\ &= \frac{1}{x_A - z_B p - z_C m} \\ & \frac{z_A}{x_B - z_A p - z_C n} \frac{\partial \bar{P}}{\partial N_A} + \frac{z_A}{x_C - z_A m - z_B n} \frac{\partial \bar{M}}{\partial N_A} + \left(\frac{z_C}{x_B - z_A p - z_C n} + \frac{z_B}{x_C - z_A m - z_B n} + \frac{2}{n} \right) \frac{\partial \bar{N}}{\partial N_A} \\ &= 0 \end{aligned}$$

L'obligation de tirer m, n, p du système (II.50) pour calculer n'importe quelle grandeur thermodynamique constitue l'une des difficultés d'application de ce modèle.

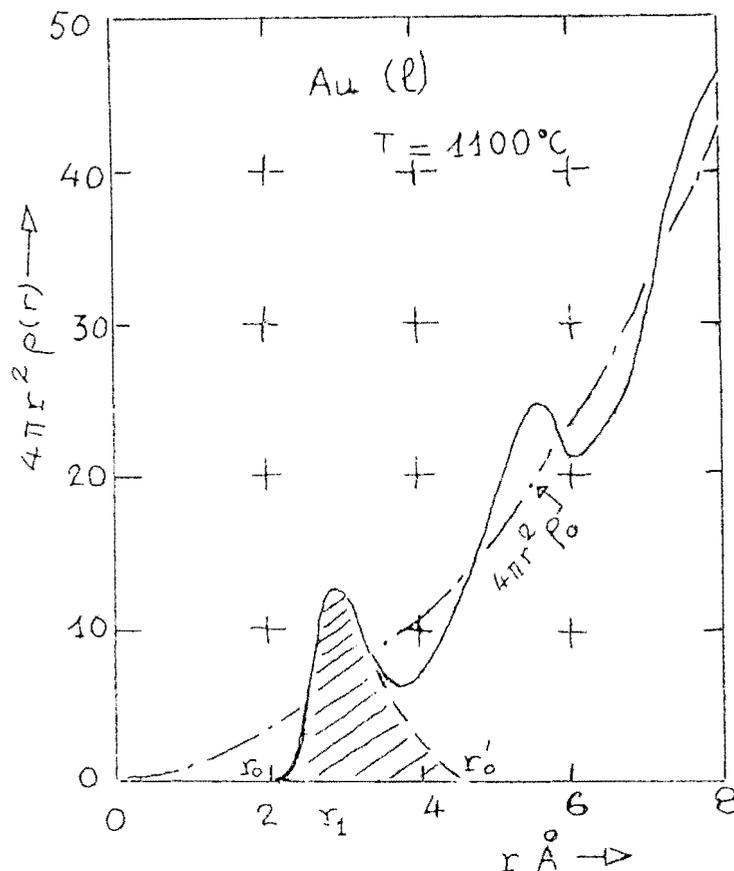
II.4 APPLICABILITE DU MODELE EN PAIRE DE BRAS

L'application du modèle nécessite la connaissance des grandeurs thermodynamiques de mélange des binaires limitrophes, et du nombre de coordination des différents corps purs formant la solution.

Si les connaissances actuelles sont satisfaisantes en ce qui concerne la structure de l'état solide, il n'en est pas de même pour l'état liquide.

Pour les alliages solides, les expériences de diffraction de rayons X ou de neutrons donnent généralement des renseignements très complets sur le réseau, la disposition des atomes et les distances interatomiques. Pour les métaux liquides, il n'y a plus de réseau, mais un nombre de coordination peut être défini, en particulier à partir des renseignements expérimentaux fournis par diffusion de rayons X ou de neutrons. Le nombre de coordination des métaux liquides simples, est supposé varier entre 9 et 11⁽³⁵⁾.

Cette hypothèse est généralement en accord avec les études aux rayons X .



Représentation de la courbe $4\pi r^2 \rho(r) = f(r)$, dans le cas de l'or (Au)⁽³⁶⁾

Le nombre de coordination est proportionnel à l'aire du premier pic de la courbe de distribution atomique $4\pi r^2 \rho(r) = f(r)$. La courbe — • correspond à une densité ρ_0 constante. Aucun atome ne se trouve à une distance inférieure à r_0 .

$\rho(r)$ représente la densité radiale et $4\pi r^2 \rho(r) dr$ le nombre d'atomes situés entre la sphère de rayon r et la sphère de rayon $r+dr$.

L'abscisse r_1 du premier maximum donne la distance interatomique dans Au liquide : 2,90 Å. A titre de comparaison, dans Au solide cubique faces centrées (cfc), cette distance est de 2,88 Å.

Le nombre de coordination est le nombre d'atomes situés à une distance comprise entre r_0 et r_0' :

$$C = \int_{r_0}^{r_0'} 4\pi r^2 \rho(r) dr = \text{aire hachurée}$$

Pour Au liquide, le calcul donne $C=11$ (pour Au solide cfc, $C=12$).

Le nombre de métaux liquides dont on connaît la coordinence demeure encore très faible. Gringrich propose pour quelques métaux, les valeurs suivantes⁽³⁷⁾ :

Na :10,6	Li :9,8	Al :10,8	K :8
Zn :10,8	Cd :8,3	In :8,4	Sn :10,9 (à 523 K)-8,9(663,15)

Cette insuffisance d'informations concernant les liquides métalliques rend quelque peu difficile l'application du modèle en paire de bras.

Pour contourner cette difficulté, nous estimerons quand cela sera nécessaire, les nombres de coordination manquants à partir de la connaissance des enthalpies de mélange des systèmes binaires. En effet, la paire de bras appliquée au binaire A-B, permet d'écrire :

$$\Delta H_{A-B} = \frac{\omega_{AB} x_A x_B}{z_A x_A + z_B x_B}$$

ΔH_{A-B} : enthalpie molaire de mélange du liquide binaire A-B

ω_{AB} : est le paramètre d'interaction binaire de A-B

x_A et x_B sont les fractions molaires de A et de B, avec $x_A + x_B = 1$; z_A et z_B sont les nombres de coordination de A et de B.

Soit à calculer z_A , le nombre de coordination de l'élément liquide pur A, z_B le nombre de coordination de B étant parfaitement connu.

D'après l'expression de l'enthalpie de mélange ΔH_{A-B} donnée ci-dessus, on peut établir l'égalité suivante :

$$(z_A x_A + z_B x_B) \Delta H_{A-B} = \omega_{AB} x_A x_B$$

$$\text{ou encore : } (z_A x_A + z_B x_B) \Delta H_{A-B} - \omega_{AB} x_A x_B = 0$$

Dans cette équation, ω_{AB} et z_A sont les inconnues à chercher.

A une température T_i donnée, on a n valeurs de ΔH_{A-B} correspondant aux différentes compositions du mélange (x_1, x_2, \dots, x_n). On aboutit ainsi à un système à n équations :

$$\begin{aligned} [z_A x_{A1} + z_A (1 - x_{A1})] \Delta H_{A-B}(T_i, x_{A1}) - \omega_{AB}(T_i) x_{A1} (1 - x_{A1}) &= 0 \\ [z_A x_{A2} + z_A (1 - x_{A2})] \Delta H_{A-B}(T_i, x_{A2}) - \omega_{AB}(T_i) x_{A2} (1 - x_{A2}) &= 0 \\ \vdots & \\ \vdots & \\ \vdots & \\ [z_A x_{An} + z_A (1 - x_{An})] \Delta H_{A-B}(T_i, x_{An}) - \omega_{AB}(T_i) x_{An} (1 - x_{An}) &= 0 \end{aligned}$$

Pour m températures distinctes, nous aurons $m \times n$ équations à résoudre par itérations successives.

Dans la détermination du paramètre z_A , on peut utiliser simultanément les enthalpies de mélange des différents binaires A-X (Dans ce cas, les nombres de coordination z_X des différents constituants X doivent être parfaitement connus). Il faut cependant noter que ce calcul est limité aux binaires présentant de faibles interactions interatomiques, avec un important effet de volume (enthalpies de mélange positives et relativement faibles).

CHAPITRE III

ESTIMATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE MELANGE DE QUELQUES SYSTEMES TERNAIRES

Le présent chapitre porte sur l'évaluation théorique des enthalpies molaires de mélange de quelques liquides ternaires à base de gallium (Ga) et d'indium (In).

Nous avons successivement appliqué les modèles d'interaction et les formules empiriques d'estimation (seules les formules géométriques ont été analysées : Bonnier⁽²¹⁾, Toop⁽²⁰⁾, Köhler⁽²²⁾, Colinet⁽²³⁾). Les différents résultats que nous avons obtenus sont consignés dans les tableaux de l'annexe B, et représentés par les figures III.1 à III.48.

Nous rappelons ci-dessous les formulations de l'enthalpie de mélange du système ternaire A-B-C obtenues par les modèles d'interaction que nous avons utilisés dans cette partie.

III.1 RAPPEL

III.1.1 Modèle des solutions régulières⁽⁵⁾

L'enthalpie de mélange du système ternaire A-B-C, s'écrit :

$$\Delta H = \lambda_{AB} x_A x_B + \lambda_{AC} x_A x_C + \lambda_{BC} x_B x_C \quad (\text{III.1})$$

λ_{AB} , λ_{AC} et λ_{BC} représentent les paramètres d'interaction binaire de A-B, A-C et B-C.

Ils sont calculés à partir des enthalpies de mélange des différents binaires ; x_A , x_B et x_C sont les fractions molaires respectivement de A, B et C.

III.1.2 Modèle quasi-chimique de Guggenheim⁽³⁾

L'enthalpie de formation est donnée par :

$$\Delta H = \bar{\lambda}_{AB} \frac{P_{AB}}{N} + \bar{\lambda}_{AC} \frac{P_{AC}}{N} + \bar{\lambda}_{BC} \frac{P_{BC}}{N} \quad (\text{III.2a})$$

avec $N = N_A + N_B + N_C$. N_A , N_B et N_C sont les nombres d'atomes de A, B et C.

P_{AB} , P_{AC} et P_{BC} sont respectivement les nombres de paires quasi-chimiques AB, AC et BC.

$\bar{\lambda}_{AB}$, $\bar{\lambda}_{AC}$ et $\bar{\lambda}_{BC}$ sont les paramètres d'interaction binaires.

Il est souvent plus commode d'écrire l'enthalpie sous la forme :

$$\Delta H = \lambda m + \mu n + \nu p \quad (\text{III.2b})$$

où m , n et p sont des probabilités à comparer aux produits : $x_A x_B$, $x_A x_C$ et $x_B x_C$ qui caractérisent la configuration moyenne de la solution .

m , n et p sont solutions du système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m^2}{(x_A - m - p)(x_B - m - p)} = \exp\left(-\frac{2\lambda}{zRT}\right) = \frac{1}{a^2} \quad AA + BB \rightarrow 2AB \\ \frac{n^2}{(x_A - m - n)(x_C - n - p)} = \exp\left(-\frac{2\mu}{zRT}\right) = \frac{1}{b^2} \quad AA + CC \rightarrow 2AC \\ \frac{p^2}{(x_B - m - p)(x_C - n - p)} = \exp\left(-\frac{2\nu}{zRT}\right) = \frac{1}{c^2} \quad BB + CC \rightarrow 2BC \end{array} \right. \quad (\text{III.3})$$

Les constantes a, b et c sont calculées à partir des données expérimentales des binaires A-B, A-C et B-C.

Pour le système A-B, nous aurons le système des trois équations suivantes :

$$\begin{cases} \Delta H = \lambda m \\ \frac{m^2}{(x_A - m)(x_B - m)} = \frac{1}{a^2} \\ a^2 = \exp\left(\frac{2\lambda}{zRT}\right) \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

Le calcul de la constante "a" se fait alors par résolution graphique.

La solution de l'équation est l'intersection,

$$\text{de la droite : } \ln(a^2) = \frac{2\Delta H}{8,31441zT}u \quad (\text{III.5})$$

$$\text{avec la courbe : } \ln(a^2) = \ln(1 - u + x_A x_B u^2) \quad (\text{III.6})$$

$$\text{dans le plan : } \left(\ln(a^2), u = \frac{1}{m} \right) \quad (\text{III.7})$$

Généralement, la solution est obtenue pour la valeur particulière de l'enthalpie de mélange ΔH , pour la composition $x_A = 0,5$.

Appliquons à titre d'exemple cette méthode au binaire Ga-In.

Les enthalpies de mélange du liquide binaire Ga-In : ΔH , déterminées par calorimétrie à 520 K par Laffitte *et al.*⁽³⁸⁾, sont données dans le tableau ci-dessous :

x_{In}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
ΔH (J/mol.)	0	410	720	937	1063	1121	1088	971	761	452	0

Pour $x_{In}=x_{Ga}=0,5$: $\Delta H=1121$ J/mol.

Le nombre de coordination z est pris égale à 10 et $T=520$ K.

Les égalités (III.5), (III.6) et (III.7) s'écrivent alors :

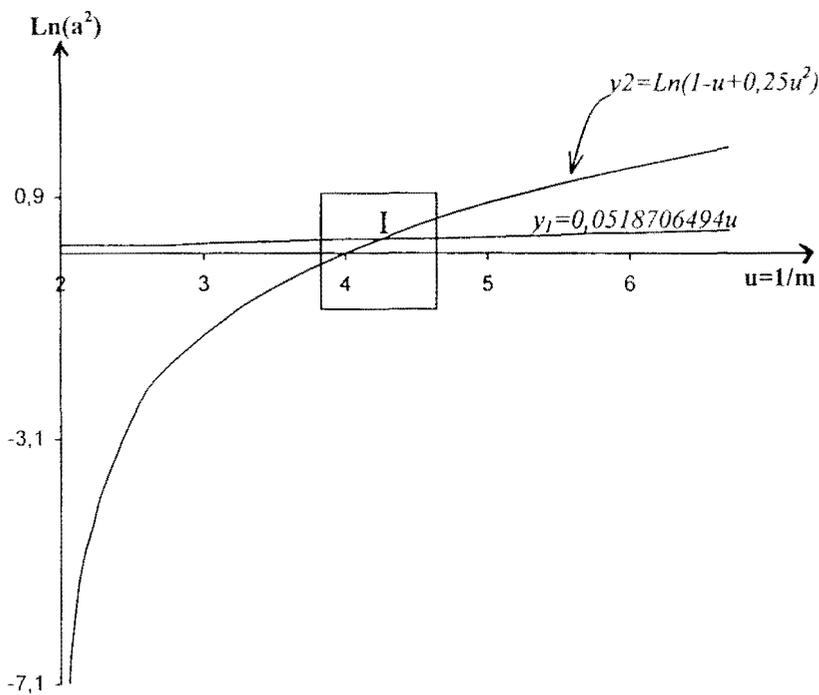
$$\operatorname{Ln}(a^2) = \frac{2242}{43234,88}u \quad (\text{III.5bis})$$

$$\operatorname{Ln}(a^2) = \operatorname{Ln}(1 - u + 0,25u^2) \quad (\text{III.6bis})$$

$$\left(\operatorname{Ln}(a^2), u = \frac{1}{m} \right) \quad (\text{III.7bis})$$

Représentons la droite : $\operatorname{Ln}(a^2) = \frac{2242}{43234,88}u = y_1$

et la courbe : $\operatorname{Ln}(a^2) = \operatorname{Ln}(1 - u + 0,25u^2) = y_2$ dans le plan : $\left(\operatorname{Ln}(a^2), u = \frac{1}{m} \right)$.



La valeur de l'abscisse u obtenue au point d'intersection I, à l'aide de la calculatrice graphique *CASIO fx-6910aG*, est égale à : 4,17 (arrondi d'ordre 2), ce qui nous donne environ $a^2 = 1,241$.

III.1.3 Modèle de Van Laar⁽¹⁴⁾

L'enthalpie de formation est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta H = \Delta \bar{H}_{A(B)}^{\infty} \frac{V_B}{\bar{V}} x_A x_B + \Delta \bar{H}_{B(C)}^{\infty} \frac{V_C}{\bar{V}} x_B x_C + \Delta \bar{H}_{C(A)}^{\infty} \frac{V_A}{\bar{V}} x_A x_C \quad (\text{III.8})$$

avec $\bar{V} = x_A V_A + x_B V_B + x_C V_C$; V_A , V_B et V_C sont les volumes molaires des atomes A, B et C.

III.1.4 Modèle régulier en paires de bras

L'enthalpie que nous obtenons pour le ternaire A-B-C est égale à :

$$\Delta H = \frac{\omega_{AB} x_A x_B + \omega_{AC} x_A x_C + \omega_{BC} x_B x_C}{z_A x_A + z_B x_B + z_C x_C} \quad (\text{III.9})$$

z_A , z_B et z_C étant respectivement les nombres de coordination de A, B et C.

ω_{AB} , ω_{AC} et ω_{BC} sont des paramètres ajustables obtenus par lissage des enthalpies molaires de mélange des binaires respectifs.

Seuls les nombres de coordination de In, Pb et Sn figurent dans la littérature. Pour les autres éléments une estimation de cette grandeur a été faite à partir des enthalpies de mélange, avec l'hypothèse de base suivante : $9 \leq z \leq 11$. Le test réalisé sur l'indium a donné un résultat satisfaisant. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Nombre de coordination des éléments liquides purs

Eléments	Nombre de coordination	Références
Bi	10	Présent travail
Ga	9	Présent travail
In	8,4	(37)
	9	Présent travail
Pb	10	(30)
Sn	8,9	(37)
	9	(30)

III.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Une étude comparative a été faite entre les enthalpies molaires de mélange que nous avons calculées à partir des différents modèles thermodynamiques et les données expérimentales disponibles dans la littérature. Les résultats que nous présentons sont ceux des systèmes : Ga-In-Sn, Ga-In-Pb, Ga-Bi-In et Ga-Bi-Sn. Les enthalpies de mélange des systèmes In-Bi-Pb et In-Pb-Sn déterminées expérimentalement étant rares nous n'avons pas pu mener d'études comparatives avec ces deux systèmes.

Les tableaux III.2 et III.3 rassemblent les différents paramètres que nous avons obtenus après calcul. Ces paramètres sont utilisés dans les modèles d'interaction pour l'estimation des enthalpies de mélange.

Tableau III.2 : Paramètres binaires calculés (présent travail) dans le cas du modèle en paires de bras

Systèmes ternaires A-B-C	Binaires limitrophes	Paramètres binaires calculés ω_{ij} (J / mol.)	T/K
Ga-In-Sn	Ga-In[(1),(38)]	$\omega_{AB} = 40789$	520-750
	Ga-Sn[(1),(38)]	$\omega_{AC} = 31291$	520-750
	In-Sn[(1),(38)]	$\omega_{BC} = -6794$	520-750
Ga-In-Pb	Ga-In[(1),(38)]	$\omega_{AB} = 40789$	520-750
	Ga-Pb(39)	$\omega_{AC} = 128279$	892
	In-Pb(40)	$\omega_{BC} = 36033$	673
Ga-Bi-In	Ga-Bi(37)	$\omega_{AB} = 80048$	603-643
	Ga-In[(1),(38)]	$\omega_{AC} = 40789$	520-750
	Bi-In[(37),(40)]	$\omega_{BC} = -68184$	623-900
Ga-Bi-Sn	Ga-Bi(37)	$\omega_{AB} = 80048$	603-643
	Ga-Sn[(1),(38)]	$\omega_{AC} = 31291$	520-750
	Bi-Sn[(40),(41)]	$\omega_{BC} = 3744$	600-781
In-Bi-Pb	In-Bi[(37),(40)]	$\omega_{AB} = -68184$	623-900
	In-Pb(40)	$\omega_{AC} = 36033$	673
	Bi-Pb[(40),(41)]	$\omega_{BC} = -46405$	700-781
In-Pb-Sn	In-Pb(40)	$\omega_{AB} = 36033$	673
	In-Sn[(1),(38)]	$\omega_{AC} = -6794$	520-750
	Pb-Sn[(42),(43)]	$\omega_{BC} = 53213$	623

La détermination des paramètres d'interaction binaire ω_{ij} par lissage des enthalpies molaires de mélange a été faite grâce au logiciel CurveExpert 1.1.

Tableau III.3 : Différents paramètres binaires calculés (présent travail) dans le cas des modèles des solutions régulières, quasi-chimique et de Van Laar

Systèmes ternaires A-B-C	Binaires limitrophes	Modèle régulier	Modèle quasi-chim.		Modèle de Van Laar	
		Paramètres calculés λ_{ij} (J/mol.)	Constantes calculées	Paramètres calculés(J/mol.)	Volumes molaires (cm ³ /mol.)	Paramètres calculés (J.cm ³ /mol ²)
Ga-In-Sn	Ga-In[(1),(38)]	$\lambda_{AB} = 4532$	$a^2 = 1,241$	$\lambda = 4661,8$	$V_A = 11,4$ (35)	$\Delta\bar{H}_{B(A)}^\infty V_A = 53637$
	Ga-Sn[(1),(38)]	$\lambda_{AC} = 3476,7$	$b^2 = 1,185$	$\mu = 3666,0$	$V_B = 16,3$ (35)	$\Delta\bar{H}_{C(A)}^\infty V_A = 54891$
	In-Sn[(1),(38)]	$\lambda_{BC} = -754,9$	$c^2 = 0,967$	$\nu = -719,7$	$V_C = 17,0$ (35)	$\Delta\bar{H}_{B(C)}^\infty V_C = -12155$
Ga-In-Pb	Ga-In[(1),(38)]	$\lambda_{AB} = 4532$	$a^2 = 1,241$	$\lambda = 4661,8$	$V_A = 11,4$ (35)	$\Delta\bar{H}_{B(A)}^\infty V_A = 53637$
	Ga-Pb(39)	$\lambda_{AC} = 13477,7$	$b^2 = 1,462$	$\mu = 14084$	$V_B = 16,3$ (35)	$\Delta\bar{H}_{C(A)}^\infty V_A = 244018$
	In-Pb(40)	$\lambda_{BC} = 3794,4$	$c^2 = 1,151$	$\nu = 3934,58$	$V_C = 19,4$ (35)	$\Delta\bar{H}_{C(B)}^\infty V_B = 65198$
Ga-Bi-In	Ga-Bi(37)	$\lambda_{AB} = 8427$	$a^2 = 1,428$	$\lambda = 8931$	$V_A = 11,4$ (35)	$\Delta\bar{H}_{B(A)}^\infty V_A = 119903$
	Ga-In[(1),(38)]	$\lambda_{AC} = 4532$	$b^2 = 1,241$	$\mu = 4661,8$	$V_B = 20,8$ (35)	$\Delta\bar{H}_{C(A)}^\infty V_A = 53637$
	Bi-In[(37),(40)]	$\lambda_{BC} = -7174,8$	$c^2 = 0,766$	$\nu = -6904$	$V_C = 16,3$ (35)	$\Delta\bar{H}_{C(B)}^\infty V_B = -120097$
Ga-Bi-Sn	Ga-Bi(37)	$\lambda_{AB} = 8427$	$a^2 = 1,428$	$\lambda = 8931$	$V_A = 11,4$ (35)	$\Delta\bar{H}_{B(A)}^\infty V_A = 119903$
	Ga-Sn[(1),(38)]	$\lambda_{AC} = 3476,7$	$b^2 = 1,185$	$\mu = 3666,0$	$V_B = 20,8$ (35)	$\Delta\bar{H}_{C(A)}^\infty V_A = 54891$
	Bi-Sn[(40),(41)]	$\lambda_{BC} = 398,9$	$c^2 = 1,010$	$\nu = 323$	$V_C = 17$ (35)	$\Delta\bar{H}_{B(C)}^\infty V_C = 7113$
In-Bi-Pb	In-Bi[(37),(40)]	$\lambda_{AB} = -7174,8$	$a^2 = 0,766$	$\lambda = -6904$	$V_A = 16,3$ (35)	$\Delta\bar{H}_{A(B)}^\infty V_B = -120097$
	In-Pb(40)	$\lambda_{AC} = 3794,4$	$b^2 = 1,151$	$\mu = 3934,58$	$V_B = 20,8$ (35)	$\Delta\bar{H}_{C(A)}^\infty V_A = 65198$
	Bi-Pb[(40),(41)]	$\lambda_{BC} = -4640,5$	$c^2 = 0,859$	$\nu = -4934,65$	$V_C = 19,4$ (35)	$\Delta\bar{H}_{C(B)}^\infty V_B = -75070$
In-Pb-Sn	In-Pb(40)	$\lambda_{AB} = 3794,4$	$a^2 = 1,151$	$\lambda = 3934,58$	$V_A = 16,3$ (35)	$\Delta\bar{H}_{B(A)}^\infty V_A = 65198$
	In-Sn[(1),(38)]	$\lambda_{AC} = -754,9$	$b^2 = 0,967$	$\mu = -719,7$	$V_B = 19,4$ (35)	$\Delta\bar{H}_{A(C)}^\infty V_C = -12155$
	Pb-Sn[(42),(43)]	$\lambda_{BC} = 5606,7$	$c^2 = 1,251$	$\nu = 5800$	$V_C = 17$ (35)	$\Delta\bar{H}_{B(C)}^\infty V_C = 96818$

III.2.1 Système ternaire gallium-indium-étain (Ga-In-Sn)

III.2.1.1 Résultats

Nous avons calculé les enthalpies de mélange du ternaire Ga-In-Sn dans les sections : $x_{In}/x_{Sn}=2$, 1 et $1/2$, à partir des modèles d'interaction (figures III.1 à III.6) et des formules empiriques d'estimation (figures III.7 à III.9). Les résultats que nous avons obtenus sont dans les deux cas comparés aux valeurs expérimentales déterminées par Bergman⁽¹⁾.

Les valeurs numériques expérimentales et calculées sont données en Annexe B.1, dans les tableaux B.1 à B.6.

III.2.1.1.1 Modèles d'interaction

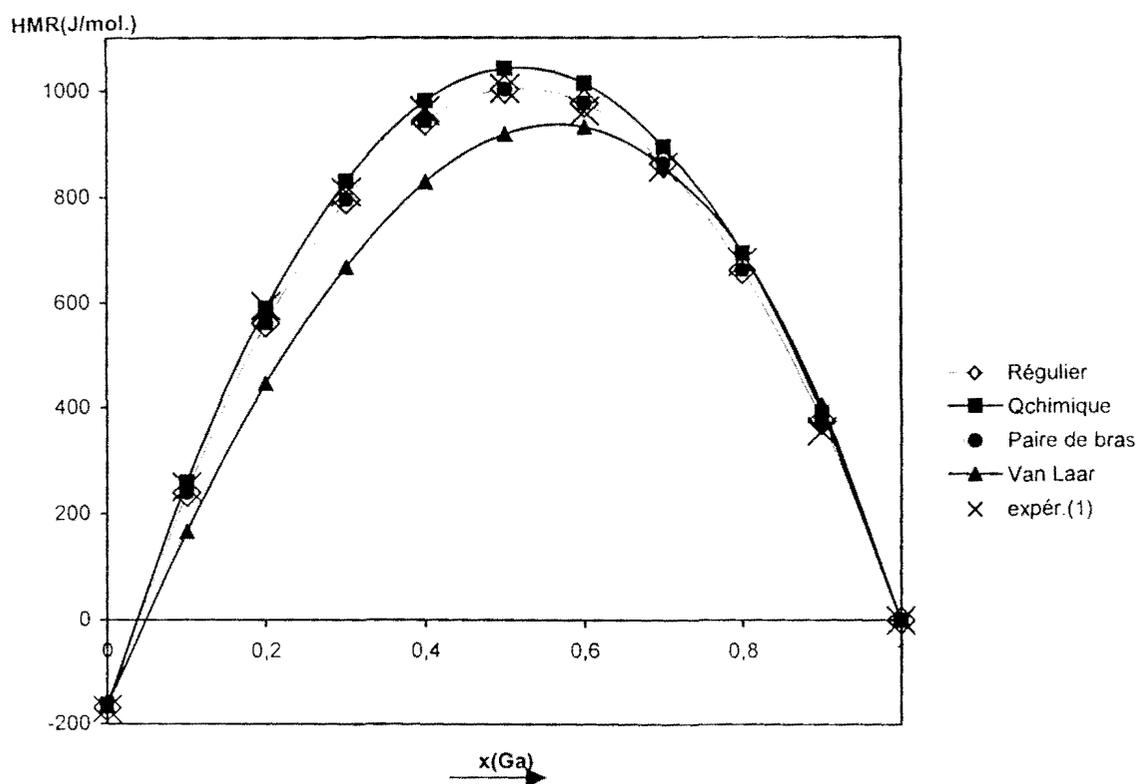


Figure III.1 : Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Sn}=2$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=520-750$ K.

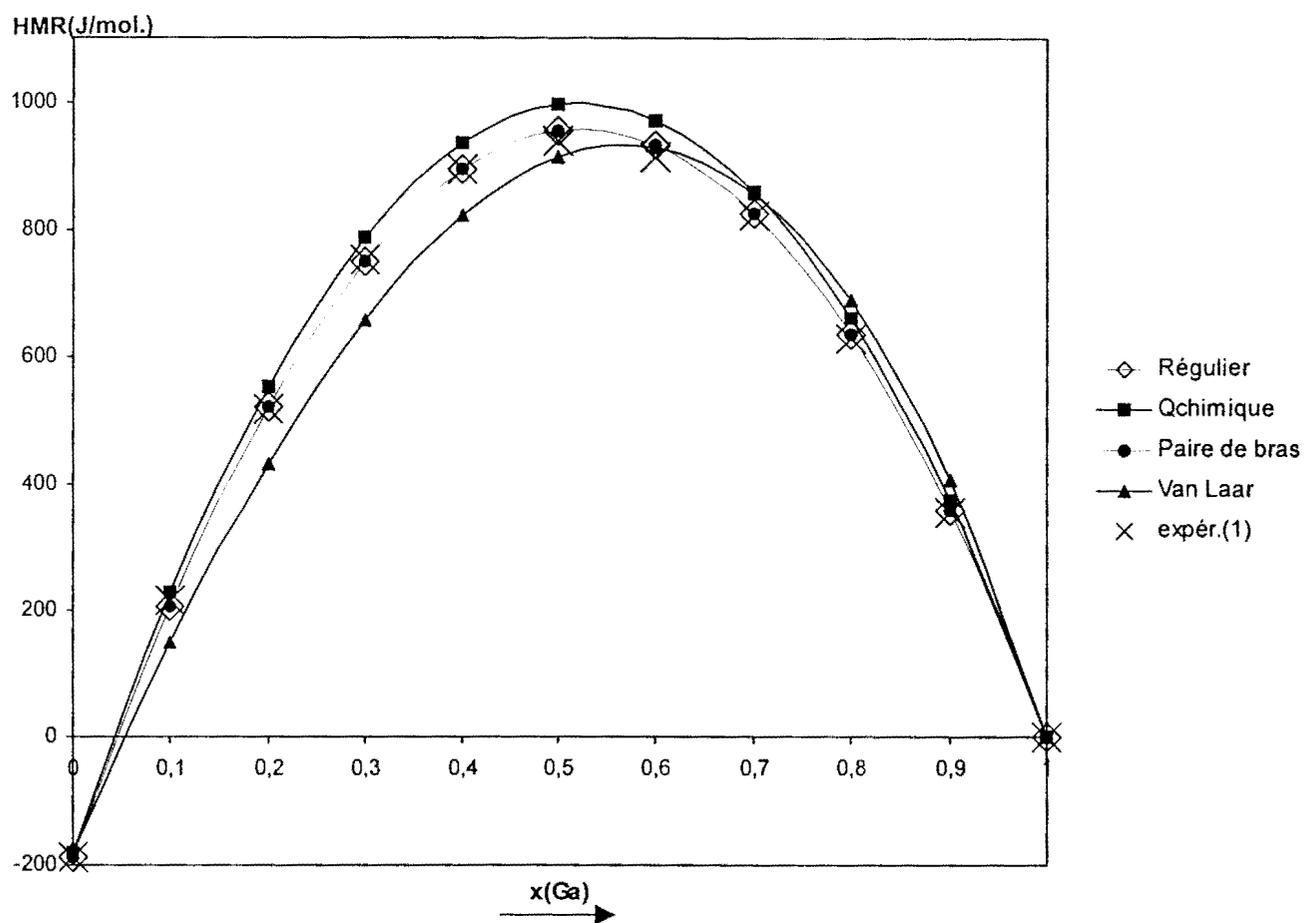


Figure III.2 : Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{In}}/x_{\text{Sn}}=1$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=520-750$ K.

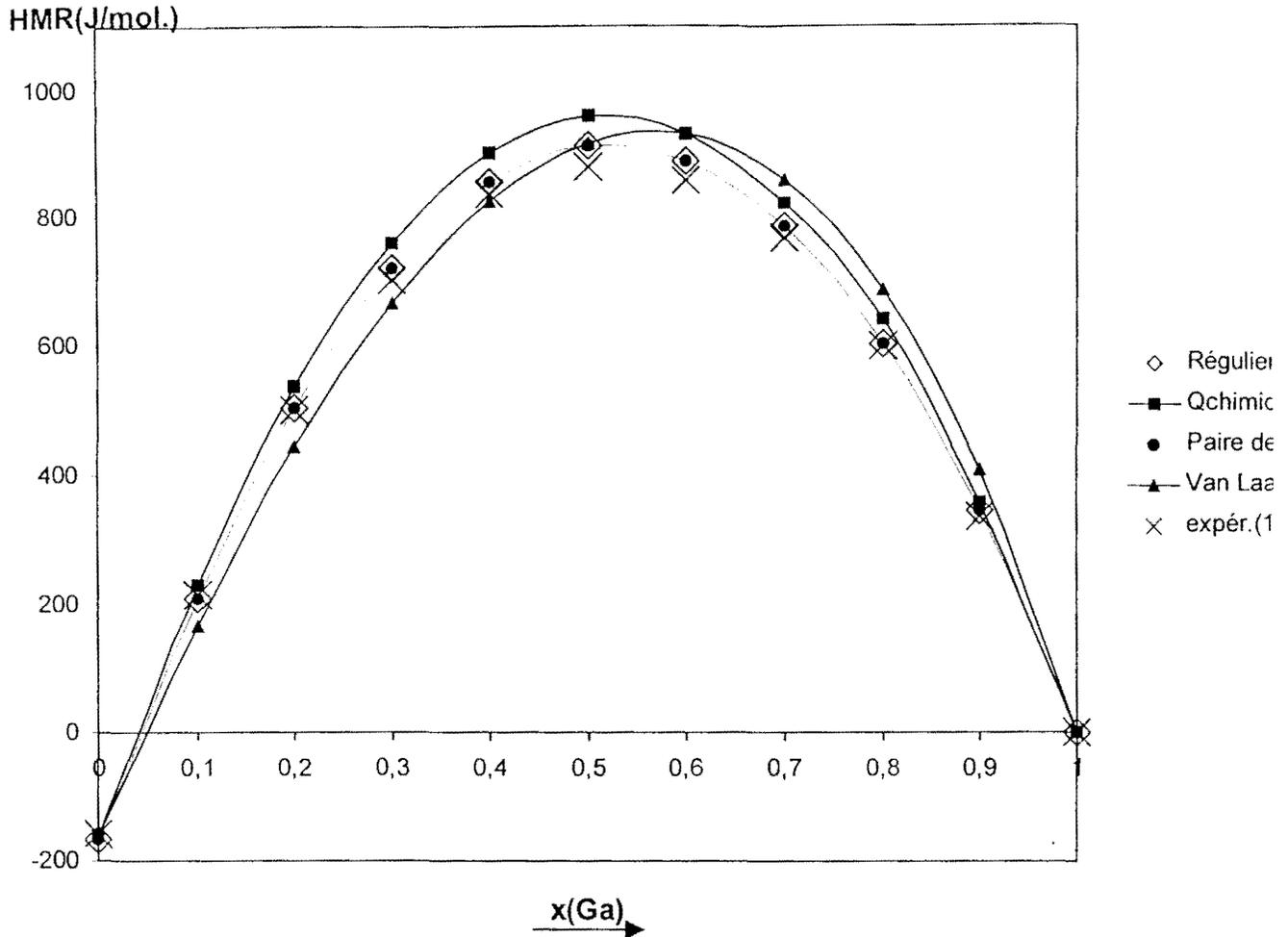


Figure III.3 : Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Sn}}/x_{\text{In}}=2$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=520-750$ K.

L'un des objectifs de ce travail étant surtout d'analyser les propriétés thermodynamiques de mélange des liquides ternaires à faibles interactions par la paire de bras, nous reprenons dans les figures III.4 à III.6, la représentation des enthalpies de mélange calculées par le modèle en paires de bras comparées aux valeurs expérimentales.

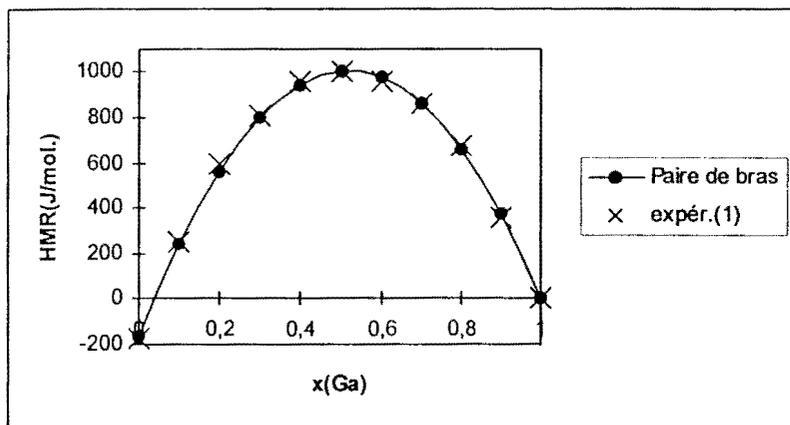


Figure III.4 : Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Sn}=2$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=520-750$ K.

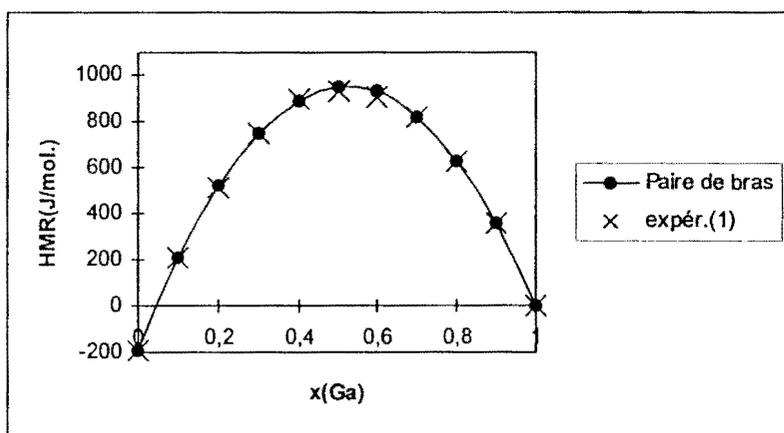


Figure III.5 : Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Sn}=1$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=520-750$ K.

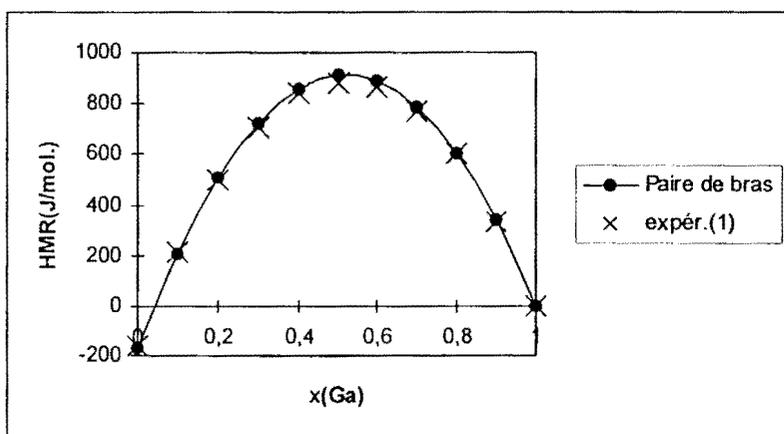


Figure III.6 : Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Sn}/x_{In}=2$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=520-750$ K.

III.2.1.1.2 Formules empiriques géométriques d'estimation

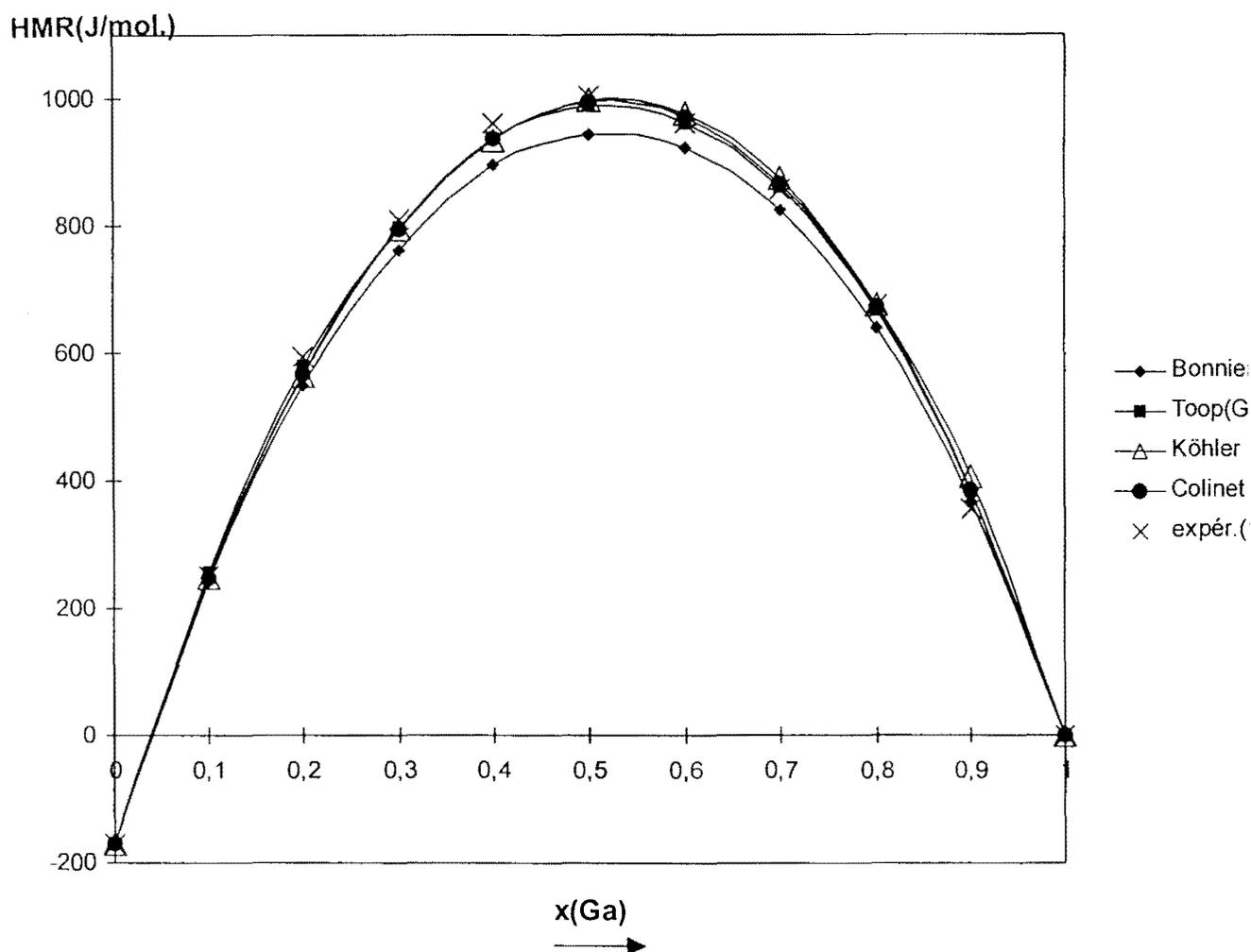


Figure III.7 : Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{In}}/x_{\text{Sn}}=2$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=520-750$ K.

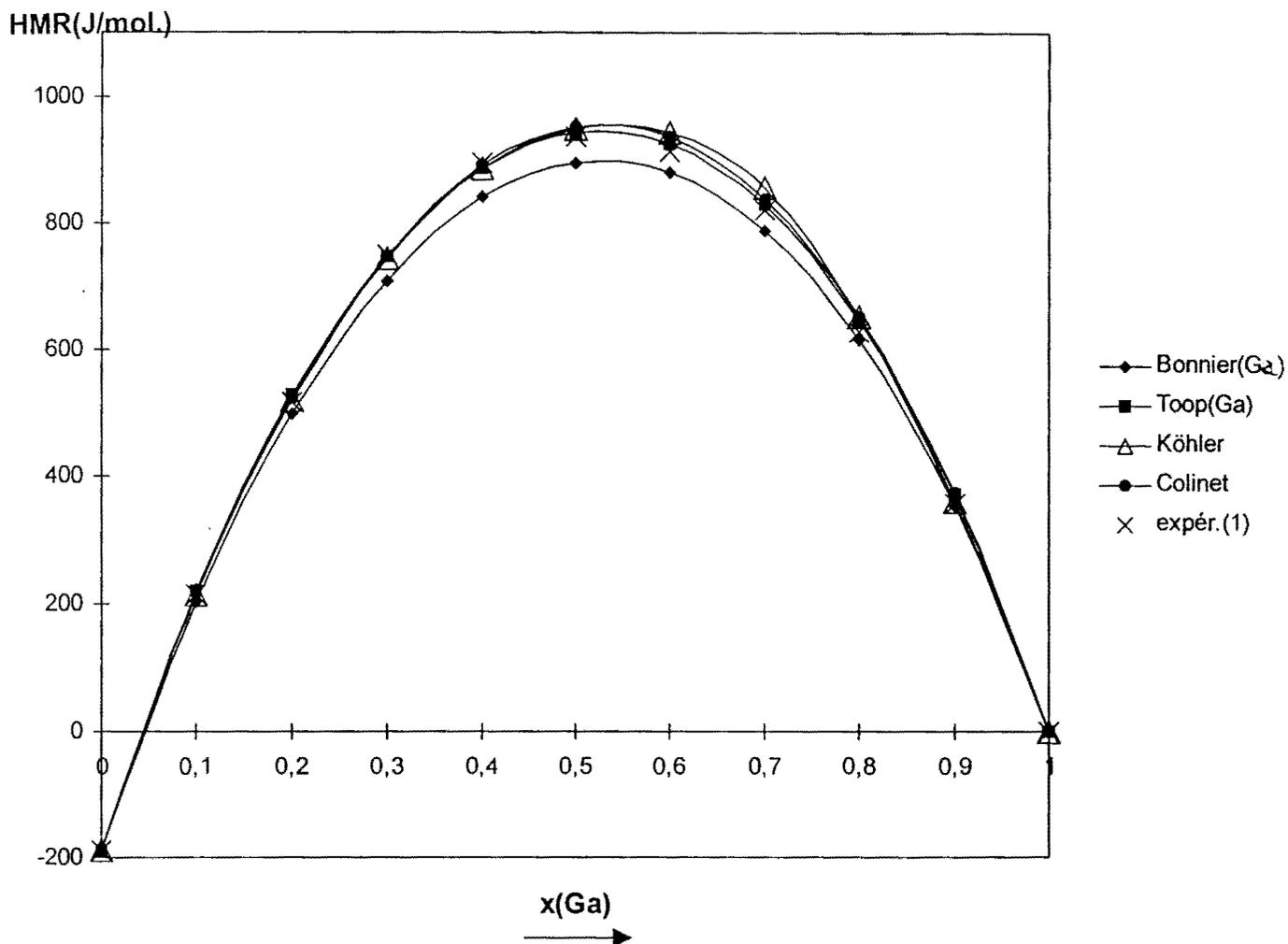


Figure III.8 : Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{In}}/x_{\text{Sn}}=1$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=520-750$ K.

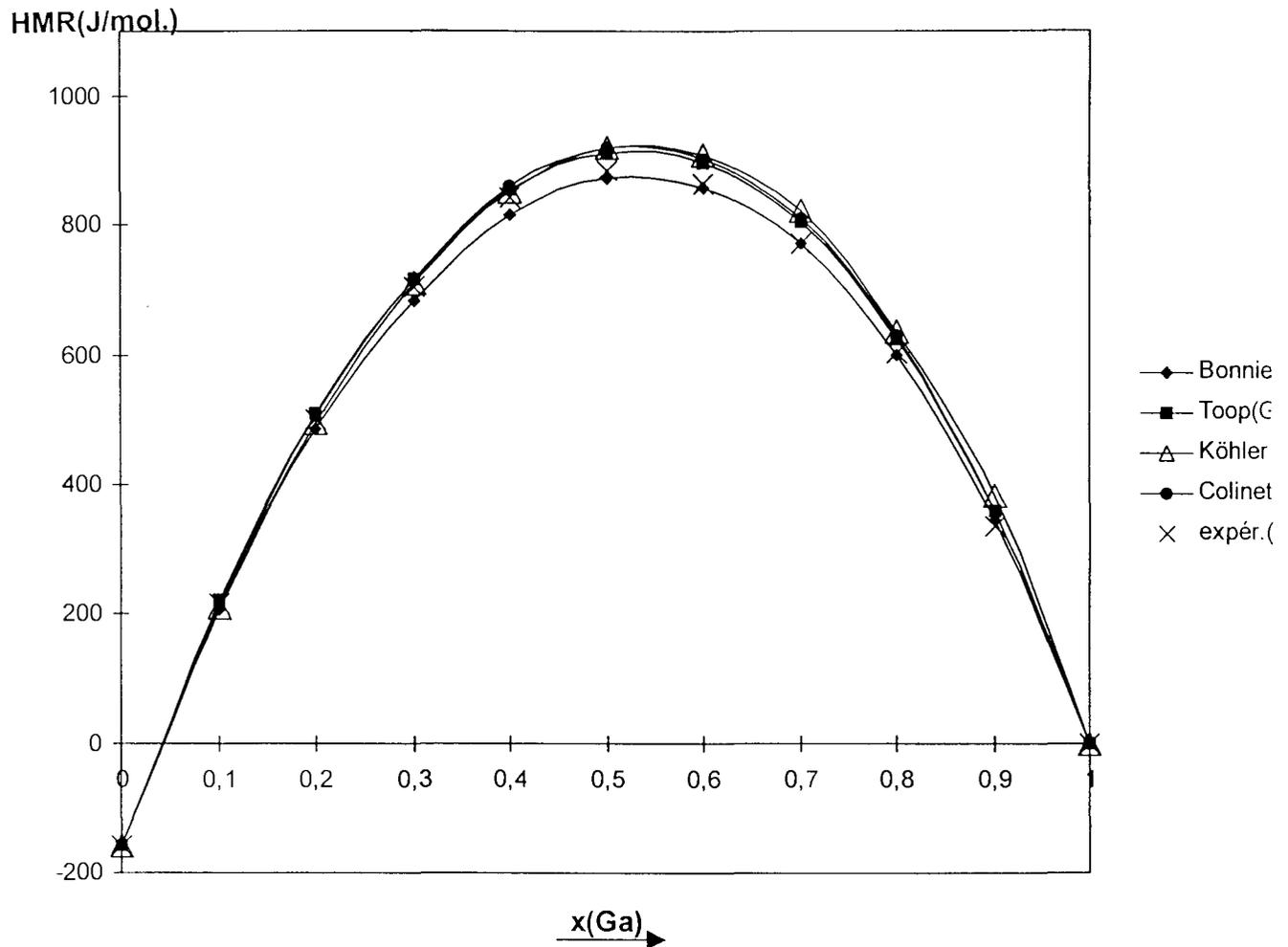


Figure III.9 : Système Ga-In-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Sn}}/x_{\text{In}}=2$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=520-750$ K.

III.2.1.2 Discussions

III.2.1.2.1 Modèles d'interaction

Les résultats obtenus (figures III.1 à III.6) pour l'ensemble des trois sections étudiées, montrent que le meilleur accord entre valeurs expérimentales et valeurs calculées, est obtenu pour le modèle des solutions régulières et le modèle en paires de bras. Notons que, les nombres de coordination de Ga, In et Sn étant les mêmes ($z=9$), ces deux modèles conduisent aux mêmes valeurs d'enthalpie de mélange.

Par contre, les courbes obtenues avec les modèles de Van Laar et de Guggenheim s'écartent notablement de la courbe expérimentale. Ces observations étaient prévisibles si nous nous référons aux effets que traduisent ces modèles : l'effet chimique pour le modèle de Guggenheim et l'effet de taille pour celui de Van Laar.

En effet, dans les trois binaires limitrophes constituant le ternaire Ga-In-Sn, la simplicité des diagrammes d'équilibre entre phases et les faibles valeurs de l'enthalpie de mélange, montrent que l'effet chimique est peu marqué. En outre, bien que l'écart de volume entre Ga et Sn d'une part et entre Ga et In d'autre part soit considérable, la symétrie des enthalpies de mélange ne suggère pas une prépondérance de l'effet de volume.

III.2.1.2.2 Formules empiriques d'estimation

Les relations asymétriques de Bonnier et de Toop conduisent à des interpolations différentes en fonction du sommet choisi pour la pondération. Dans les deux cas, l'écart minimal entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est réalisé quand Ga est pris comme sommet de pondération. Ce constat peut se justifier par les faibles interactions que présente le système In-Sn (base du triangle Ga-In-Sn) comme le fait remarquer Bergman⁽¹⁾. Seuls ces résultats ont été présentés dans ce travail. Les meilleurs résultats sont obtenus sur l'ensemble des trois sections étudiées avec la relation de Toop.

En ce qui concerne les relations symétriques (Köhler et Colinet), l'expression de Colinet est celle qui décrit le mieux les données expérimentales. L'application de la méthode des moindres carrés aux quatre expressions géométriques, montre que l'expression de Toop est la plus représentative.

III.2.2 Système ternaire gallium-indium-plomb (Ga-In-Pb)

III.2.2.1 Résultats

Nous avons calculé les enthalpies de mélange du liquide ternaire Ga-In-Pb, le long des sections : $x_{\text{In}}/x_{\text{Ga}}=3$ et $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Pb}}=3, 1$ et $1/3$ à $T=892$ K. Les figures III.10 à III.17 (modèles d'interaction) et III.18 à III.21 (formules géométriques d'estimation) comparent nos valeurs calculées et les valeurs expérimentales déterminées par Miane⁽⁴⁴⁾. Les résultats obtenus sont consignés en Annexe B.2, dans les tableaux B.7 à B.14.

III.2.2.1.1 Modèles d'interaction

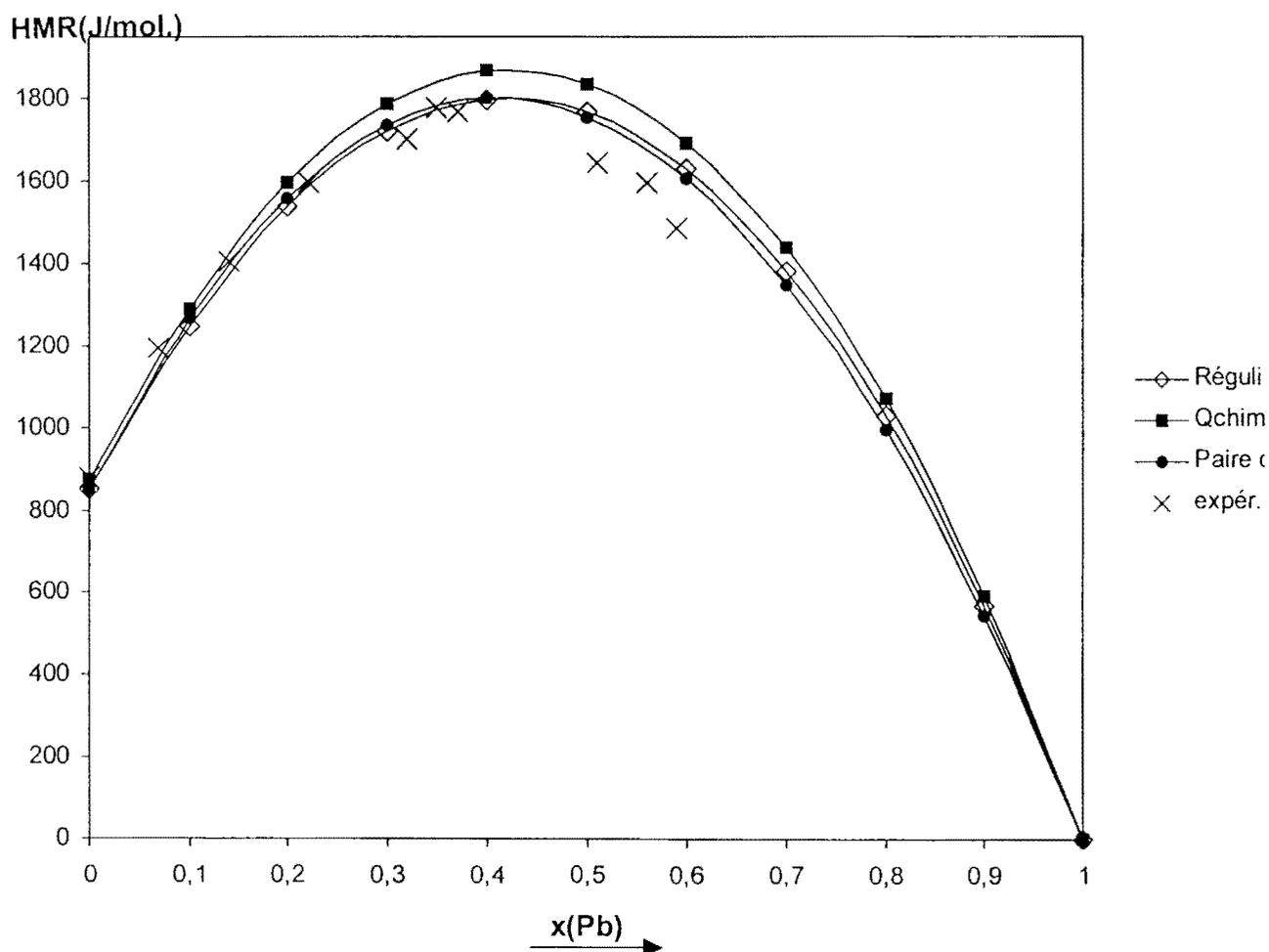


Figure III.10 : Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{In}}/x_{\text{Ga}}=3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=892$ K.

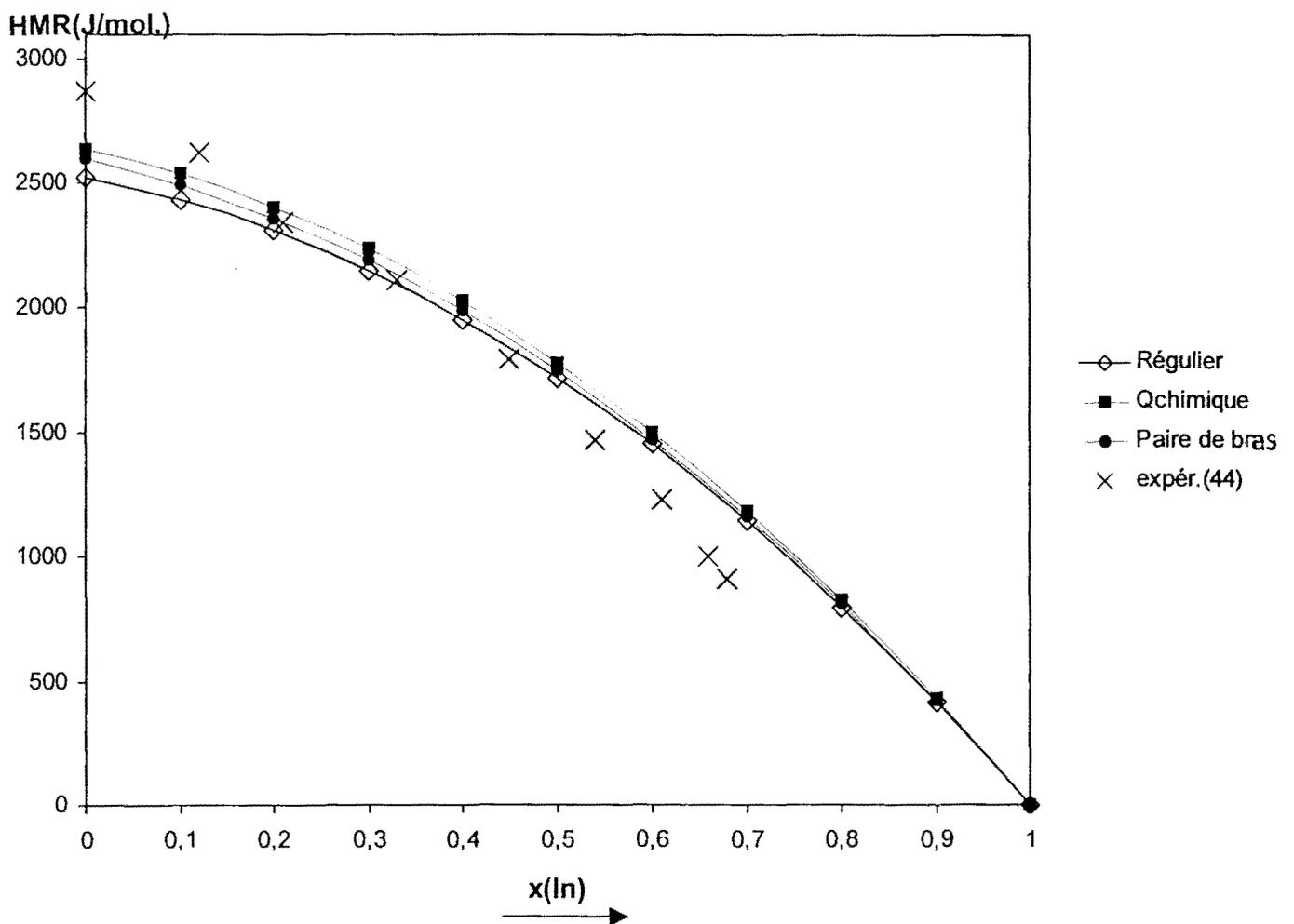


Figure III.11 : Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Pb}=3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=892$ K.

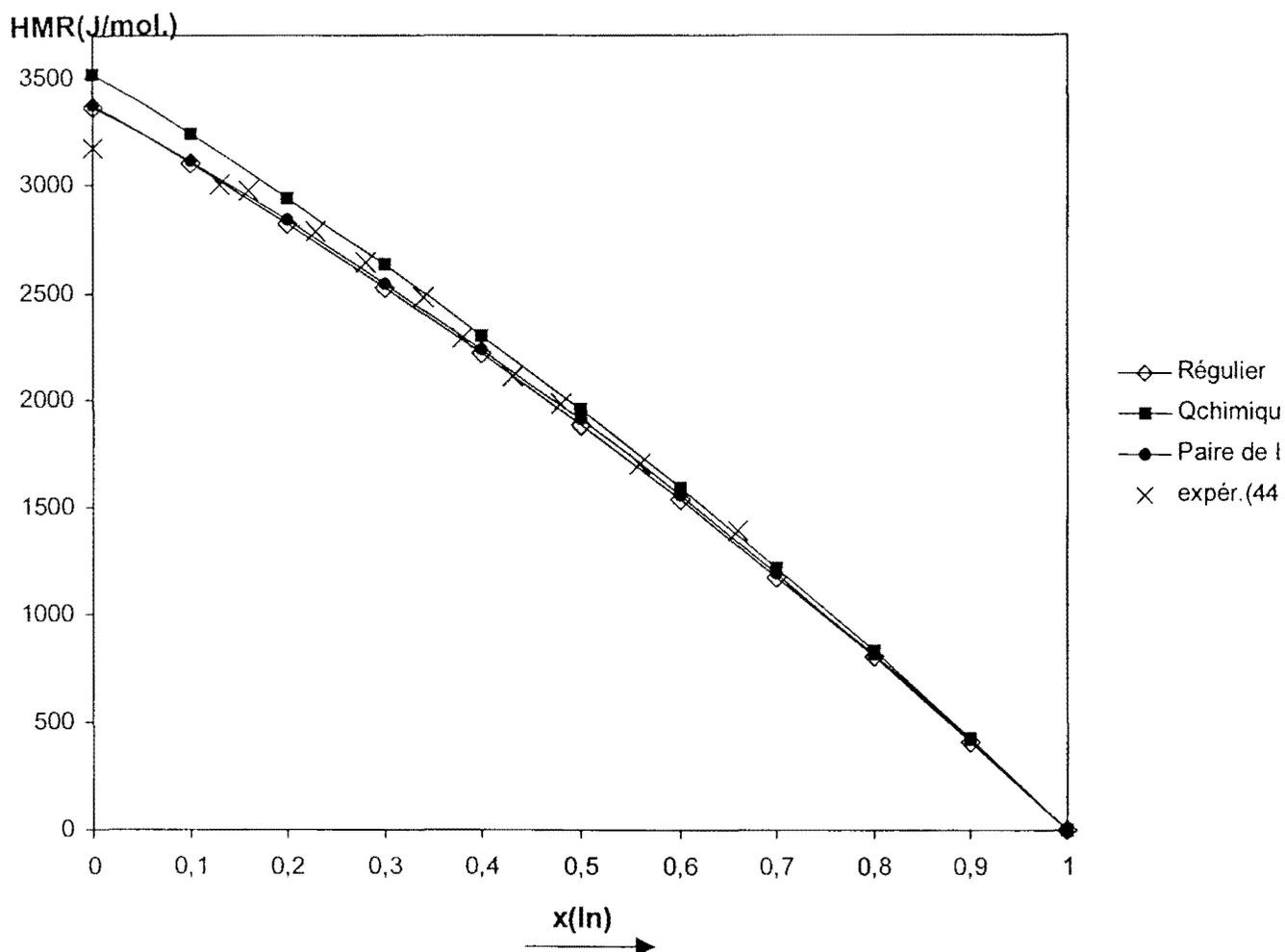


Figure III.12 : Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Pb}=1$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=892$ K.

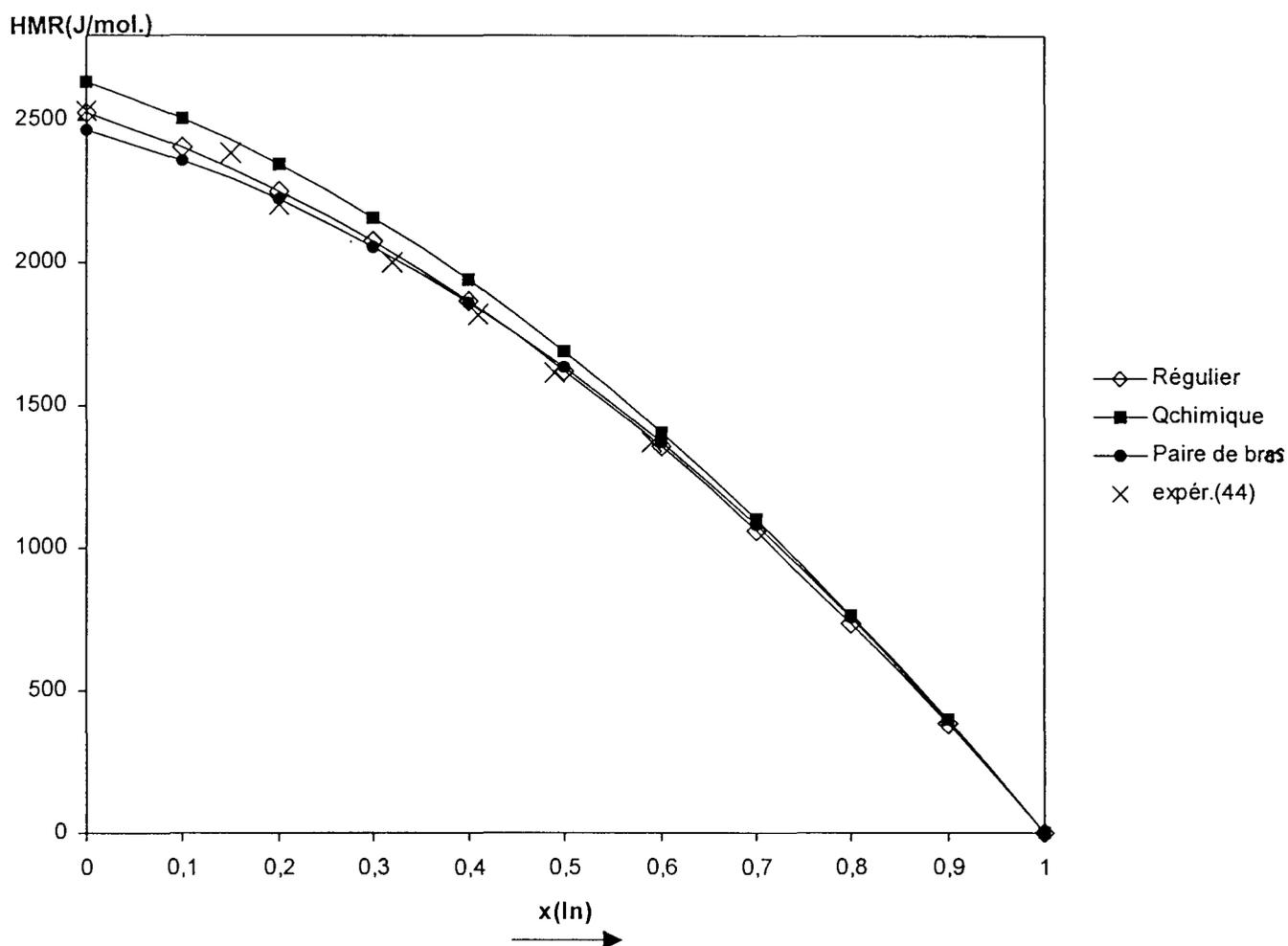


Figure III.13 : Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Pb}}/x_{\text{Ga}}=3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=892\text{ K}$.

Les figures III.14 à III.17 présentées ci-dessous reprennent la représentation des enthalpies de mélange calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux données expérimentales.

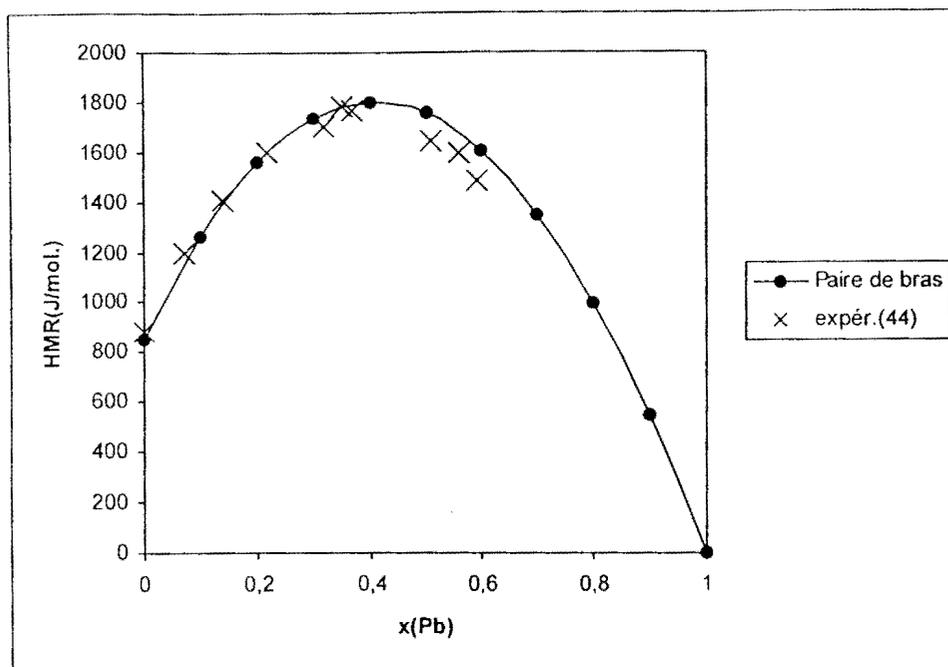


Figure III.14 : Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Ga}=3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=892$ K.

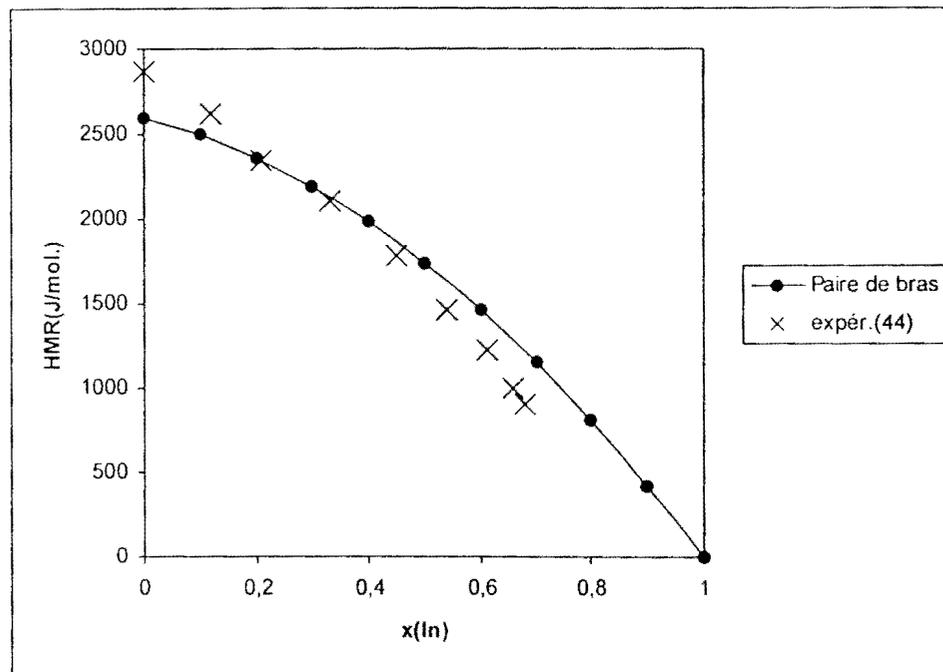


Figure III.15 : Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Pb}=3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=892$ K.

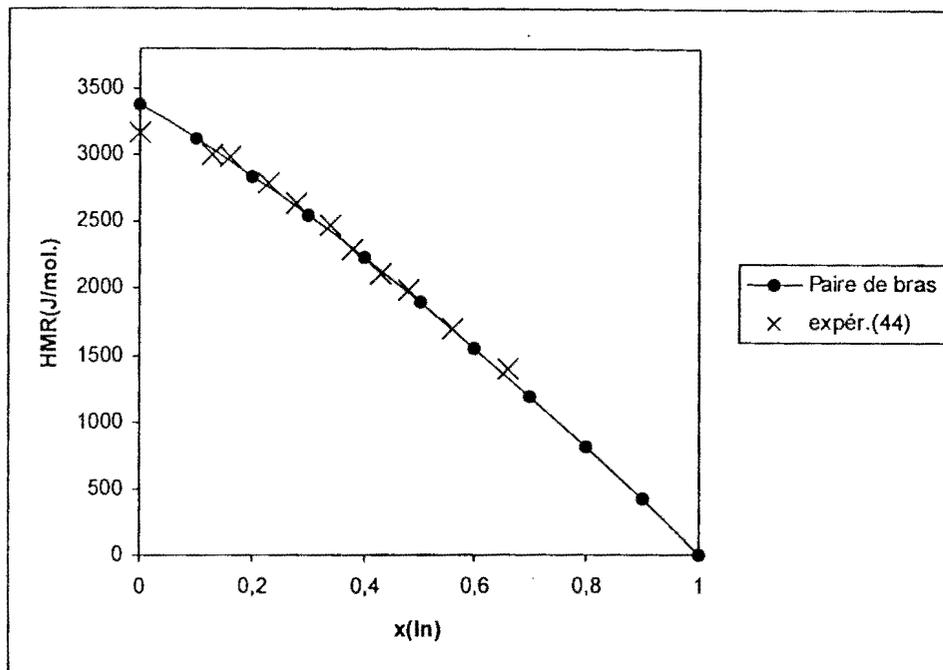


Figure III.16 : Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Pb}=1$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=892$ K.

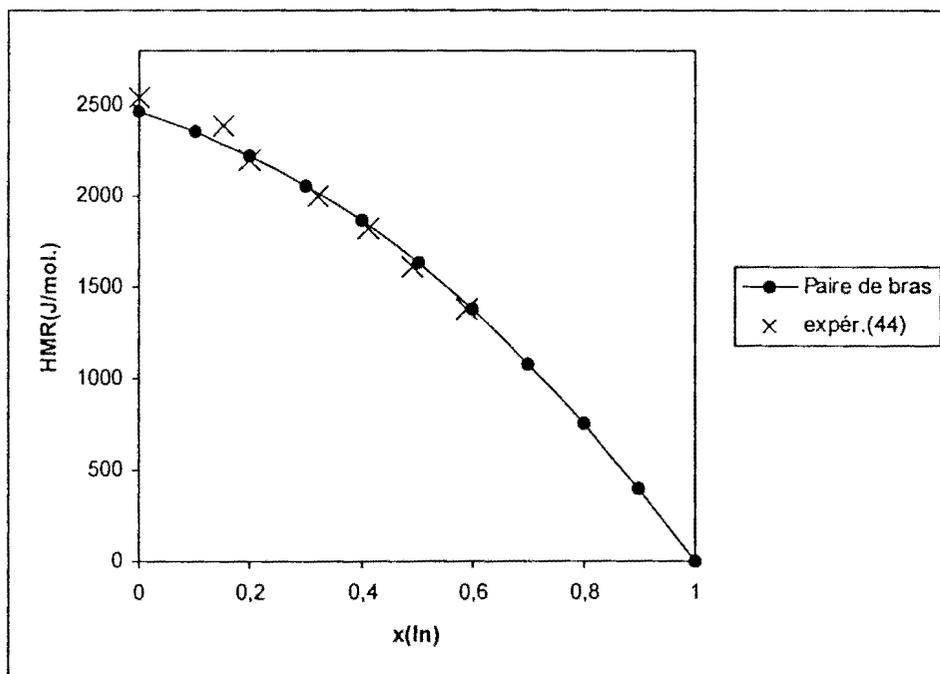


Figure III.17 : Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Pb}/x_{Ga}=3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=892$ K.

III.2.2.1.2 Formules empiriques géométriques

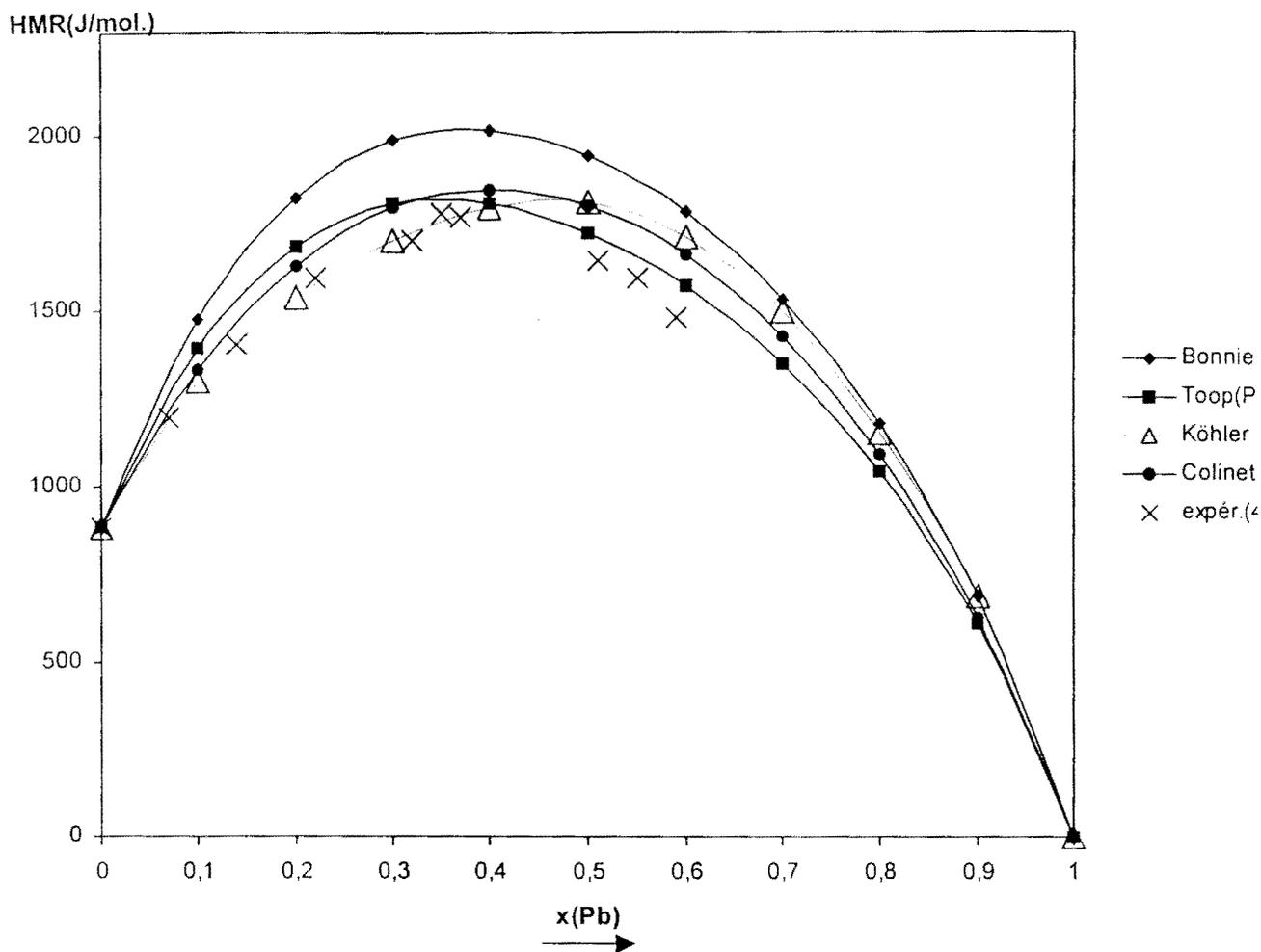


Figure III.18 : Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{In}/x_{Ga}=3$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=892$ K.

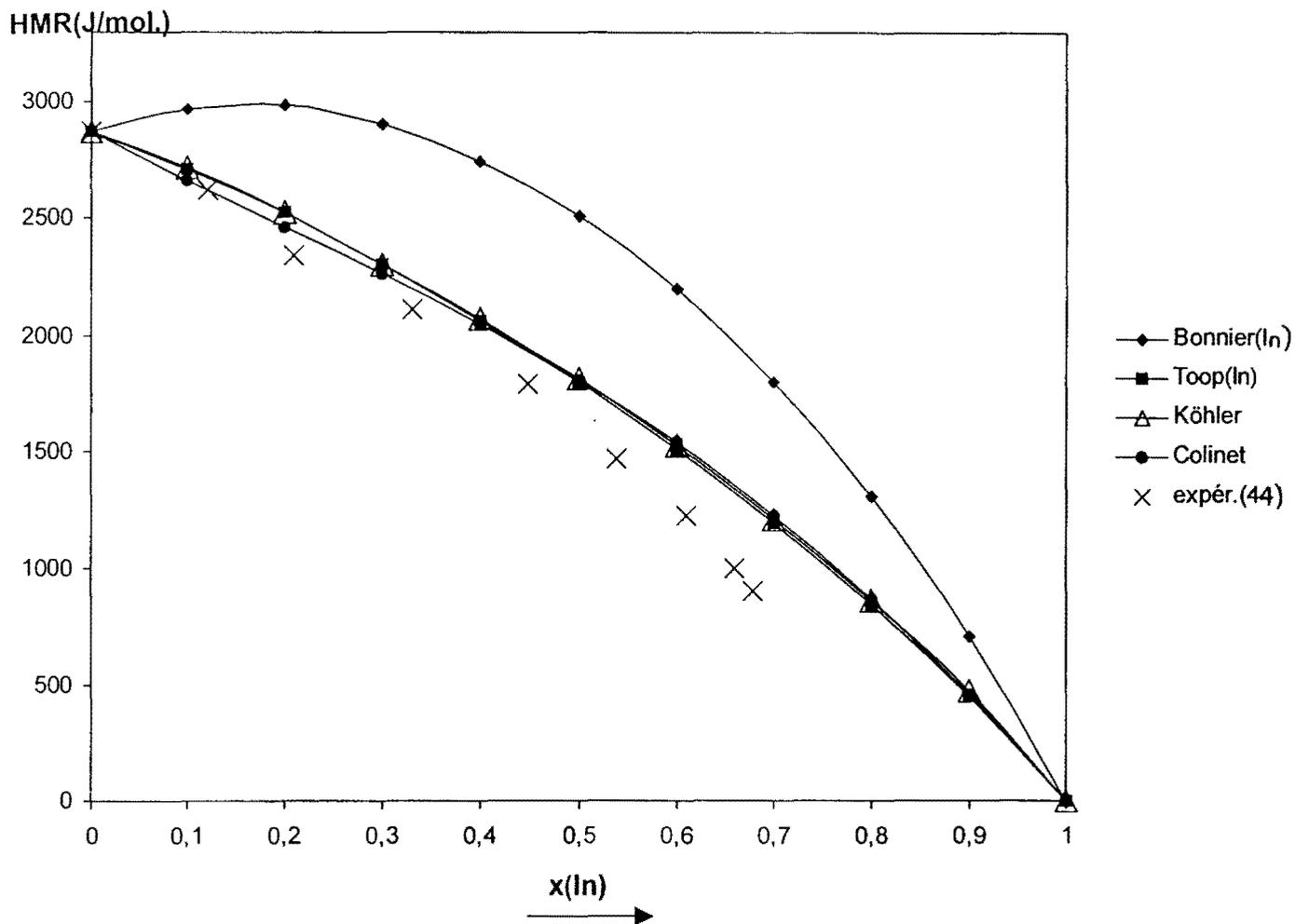


Figure III.19 : Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Pb}}=3$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=892\text{ K}$.

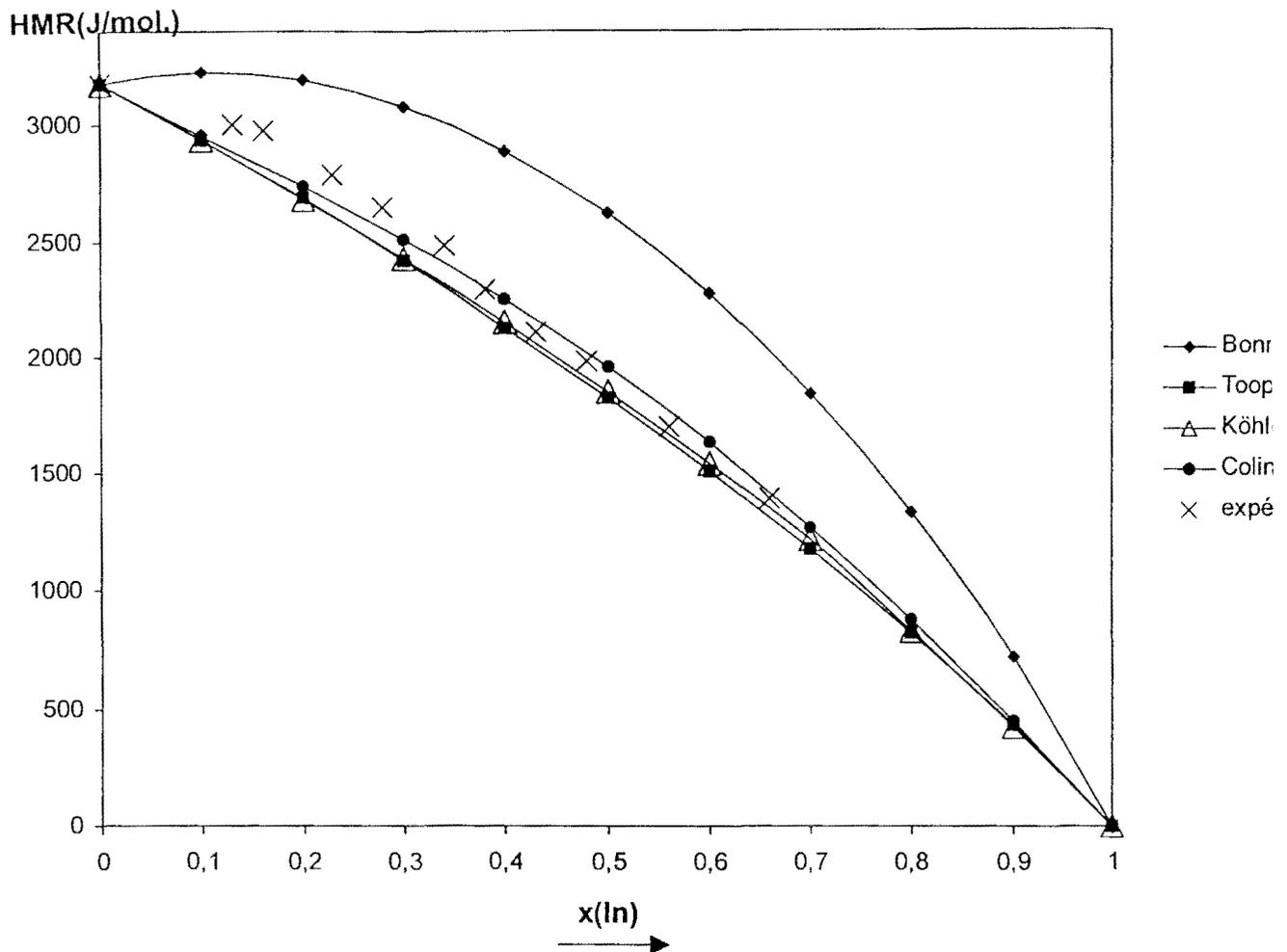


Figure III.20 : Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Pb}}=1$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=892$ K.

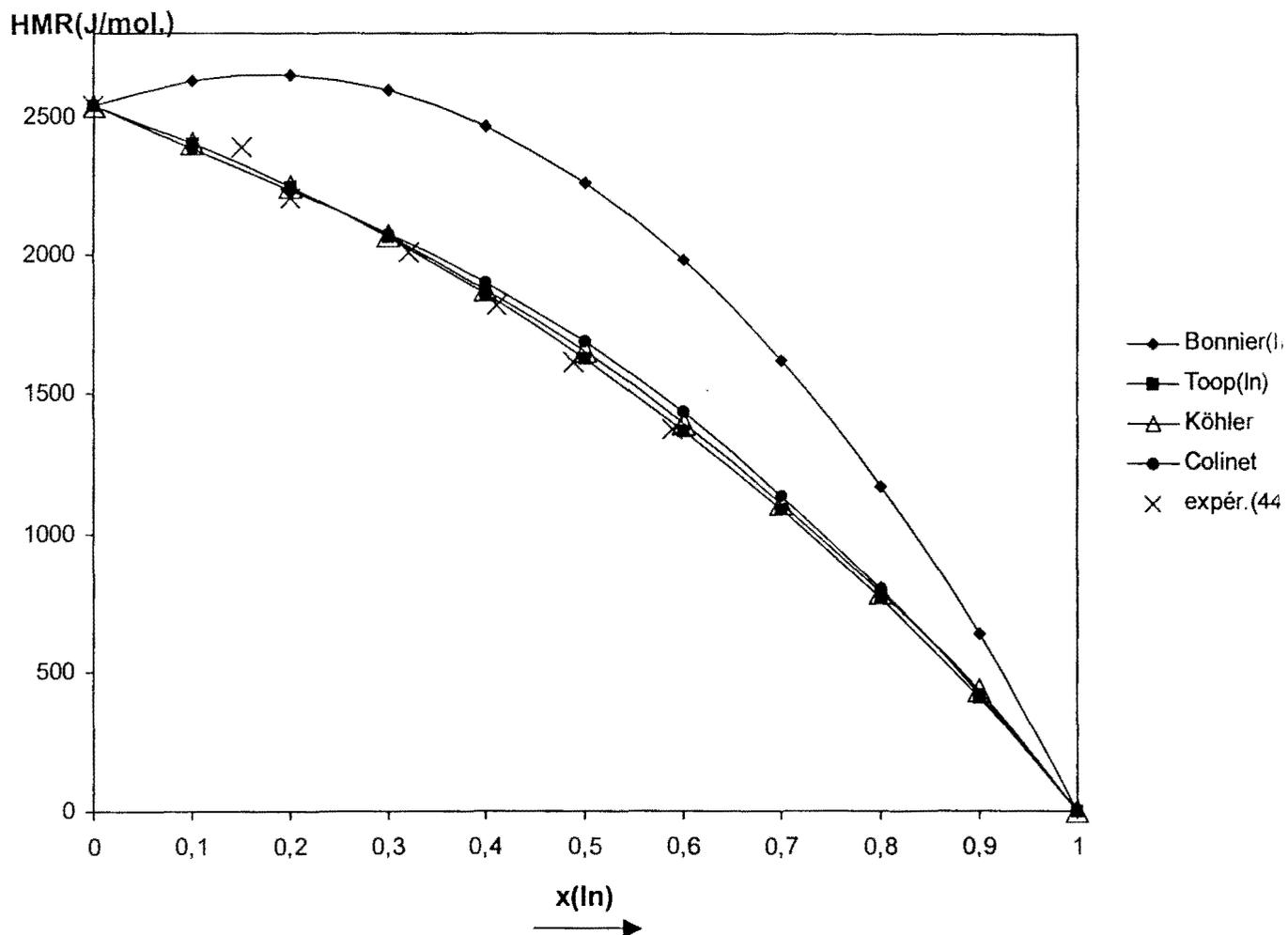


Figure III.21 : Système Ga-In-Pb. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Pb}}/x_{\text{Ga}}=3$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=892\text{ K}$.

III.2.2.2 Discussions

III.2.2.2.1 Modèles d'interaction

Sur les figures III.10 à III.17, nous avons comparé les valeurs d'enthalpie de mélange estimées à l'aide des modèles des solutions régulières, de Guggenheim (quasi-chimique) et en paires de bras, à celles obtenues expérimentalement.

Le manque d'informations expérimentales en ce qui concerne les enthalpies à dilution infinie du plomb (Pb) dans le gallium (Ga) : $\Delta\bar{H}_{Pb(Ga)}^\infty$, et de Ga dans Pb : $\Delta\bar{H}_{Ga(Pb)}^\infty$, n'a pas permis d'appliquer le modèle de Van Laar au système Ga-In-Pb.

Le modèle de Guggenheim donne pour les quatre sections analysées, l'écart le plus important entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Les courbes obtenues à l'aide des modèles en paires de bras et des solutions régulières sont plus proches des points expérimentaux. Nous pouvons conclure à l'insuffisance de l'effet chimique dans le liquide Ga-In-Pb. Cela est confirmé par le signe positif des enthalpies de mélange des binaires Ga-In, Ga-Pb (présence d'une lacune de miscibilité : figure III.49) et In-Pb.

III.2.2.2.2 Formules empiriques géométriques

L'expression de Bonnier rend compte de façon insatisfaisante de l'ordre de grandeur des enthalpies de mélange du liquide Ga-In-Pb. Ce grand écart observé pourrait provenir du choix du sommet de pondération utilisé. En effet, si le sommet choisi est In, la base du triangle Ga-In-Pb est le binaire Ga-Pb qui n'est ni idéal, ni régulier.

Les formules de Toop, Köhler et de Colinet, donnent des résultats qui se rapprochent des données expérimentales.

III.2.3 Système ternaire gallium-bismuth-indium (Ga-Bi-In)

III.2.3.1 Résultats

Nous avons calculé les enthalpies de mélange à partir des modèles : des solutions régulières, quasi-chimique et en paires de bras, à la température $T=723$ K. Les calculs ont été effectués le long des sections : $x_{Bi}/x_{Ga}=2, 3, 1$ et $1/3$ (figures III.22 à III.29). Nous avons ensuite appliqué l'expression de Colinet au liquide ternaire Ga-Bi-In. Les enthalpies de mélange expérimentales et celles calculées à partir des expressions de Bonnier, Toop et Köhler sont de Muggianu⁽⁴⁵⁾. Les différents résultats sont présentés en Annexe B.3, dans les tableaux B.15 à B.24.

III.2.3.1.1 Modèles d'interaction

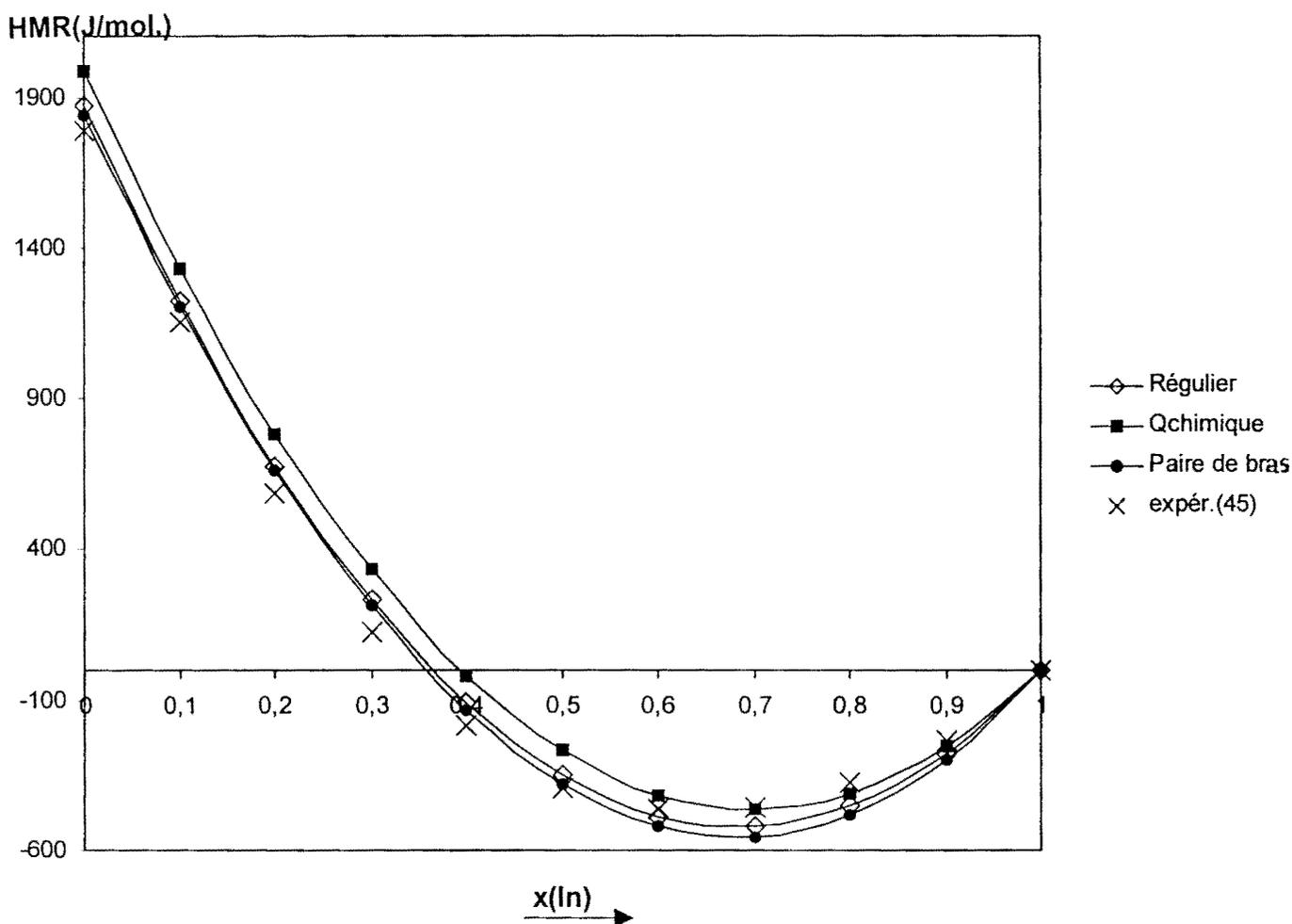


Figure III.22 : Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=2$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

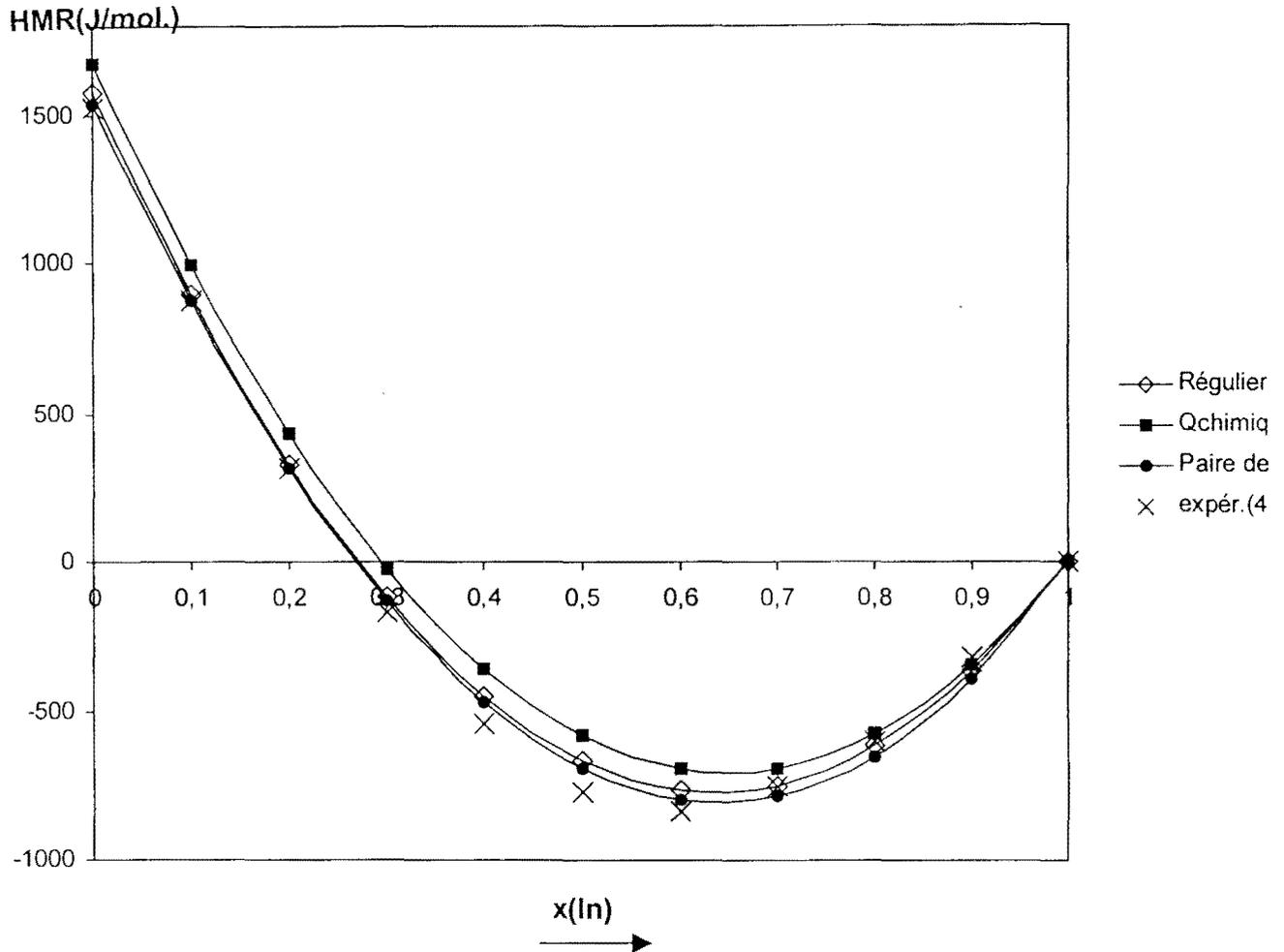


Figure III.23 : Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}}=3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723\text{ K}$.

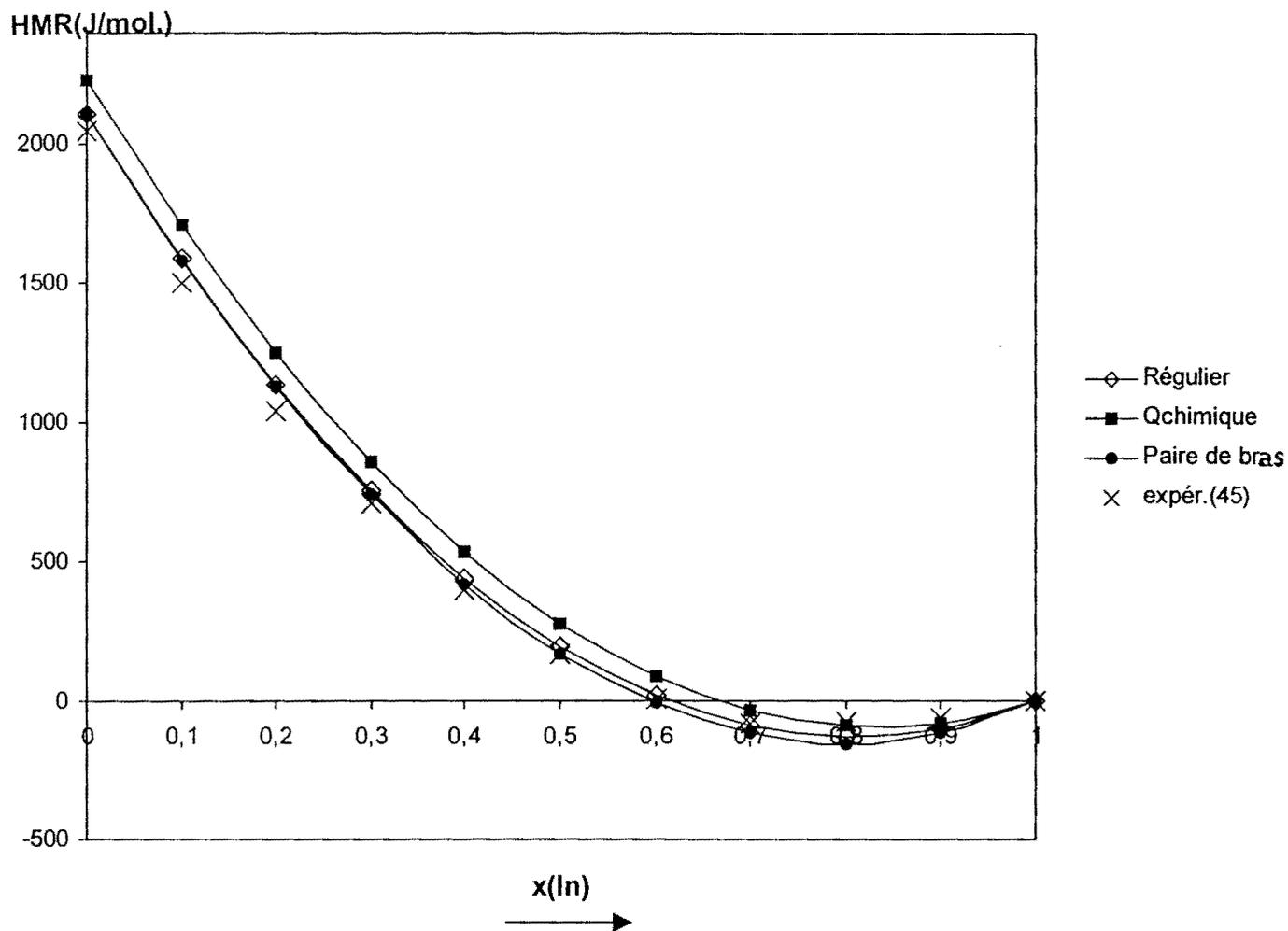


Figure III.24 : Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=1$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

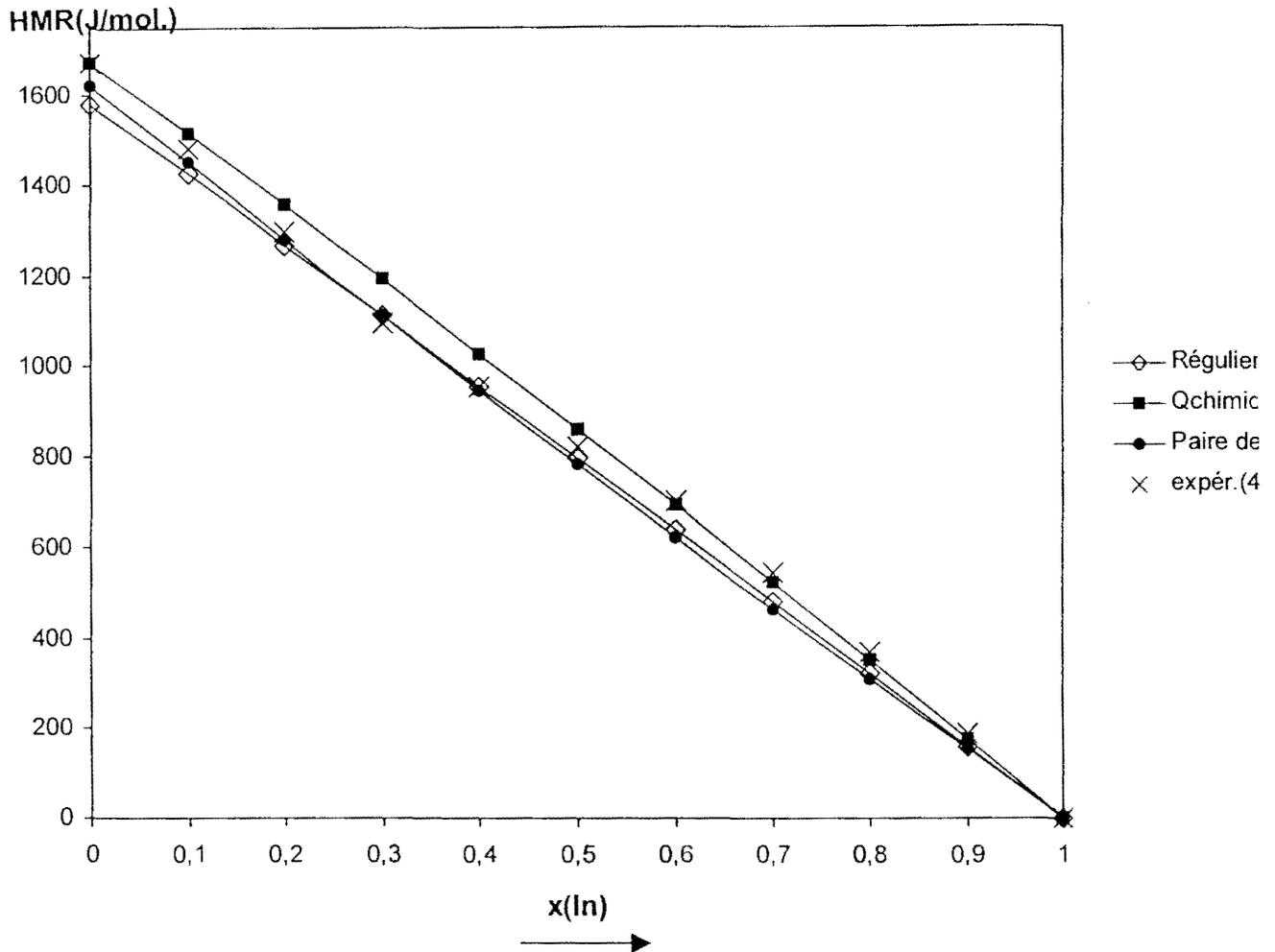


Figure III.25 : Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=1/3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

Les figures III.26 à III. 29 reprennent la représentation des enthalpies de mélange calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales.

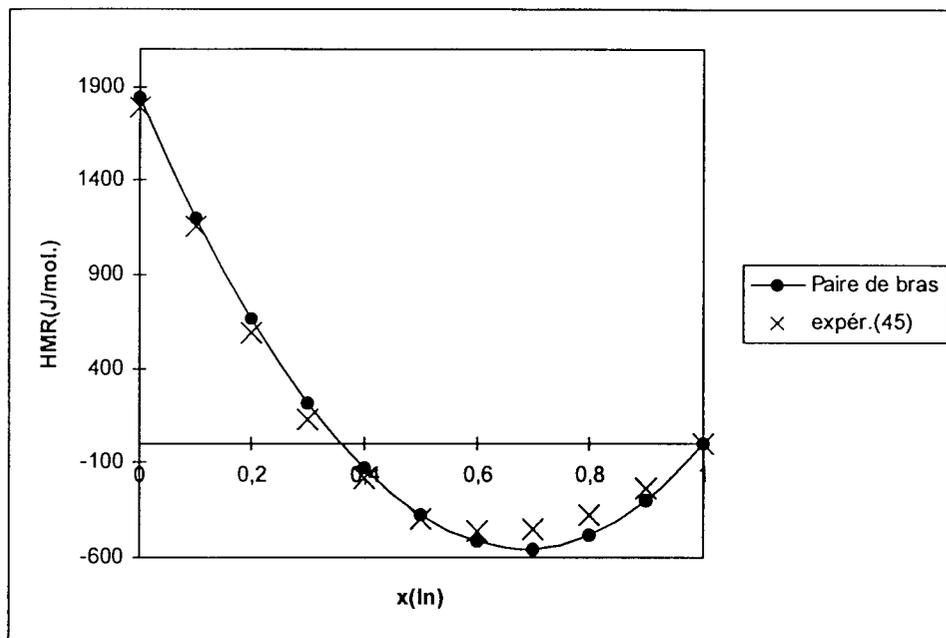


Figure III.26 : Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=2$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

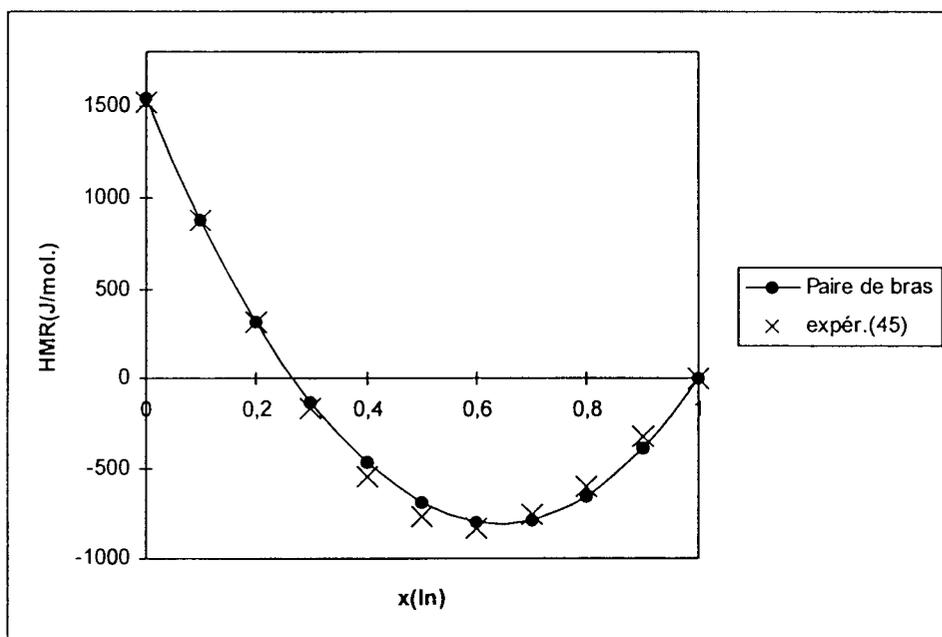


Figure III.27 : Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

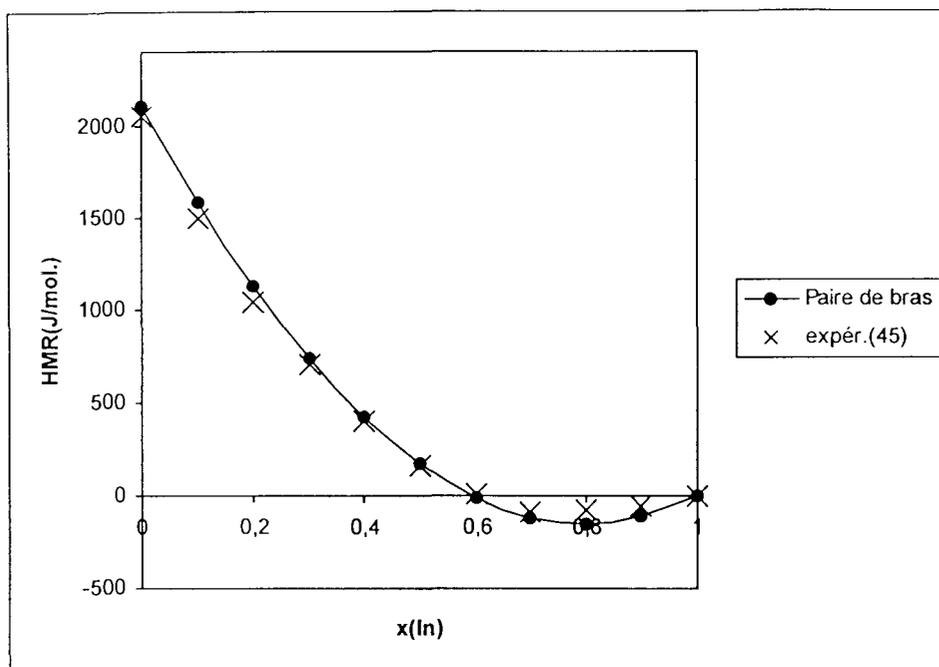


Figure III.28 : Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=1$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

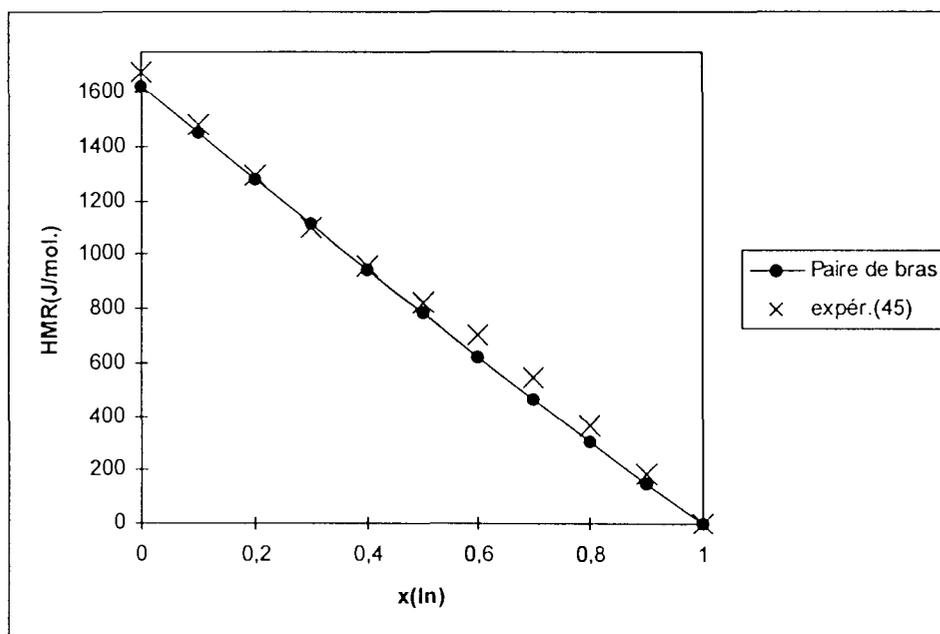


Figure III.29 : Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Bi}/x_{Ga}=1/3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

III.2.3.1.2 Formules empiriques géométriques

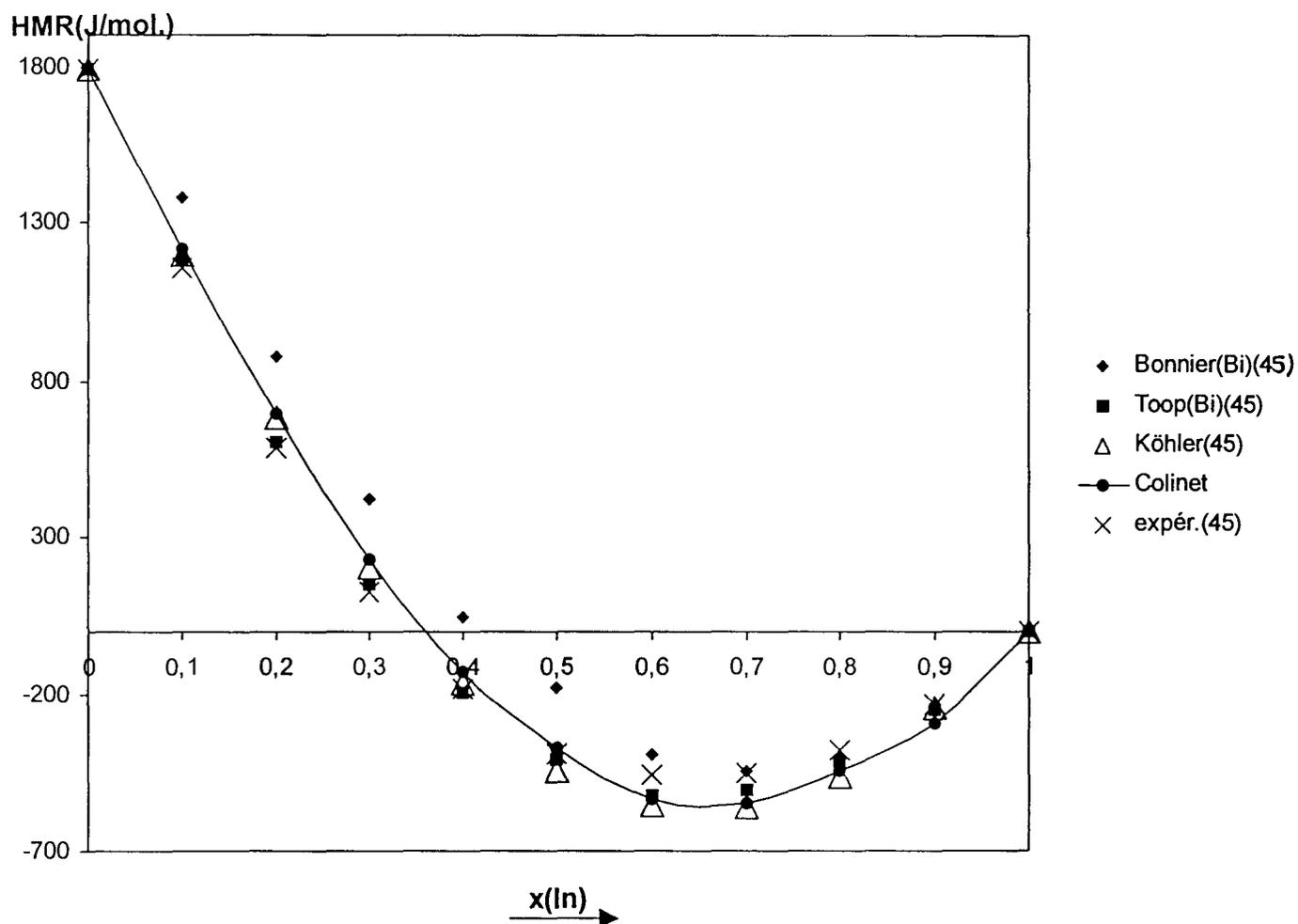


Figure III.30 : Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}}=2$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723\text{ K}$.

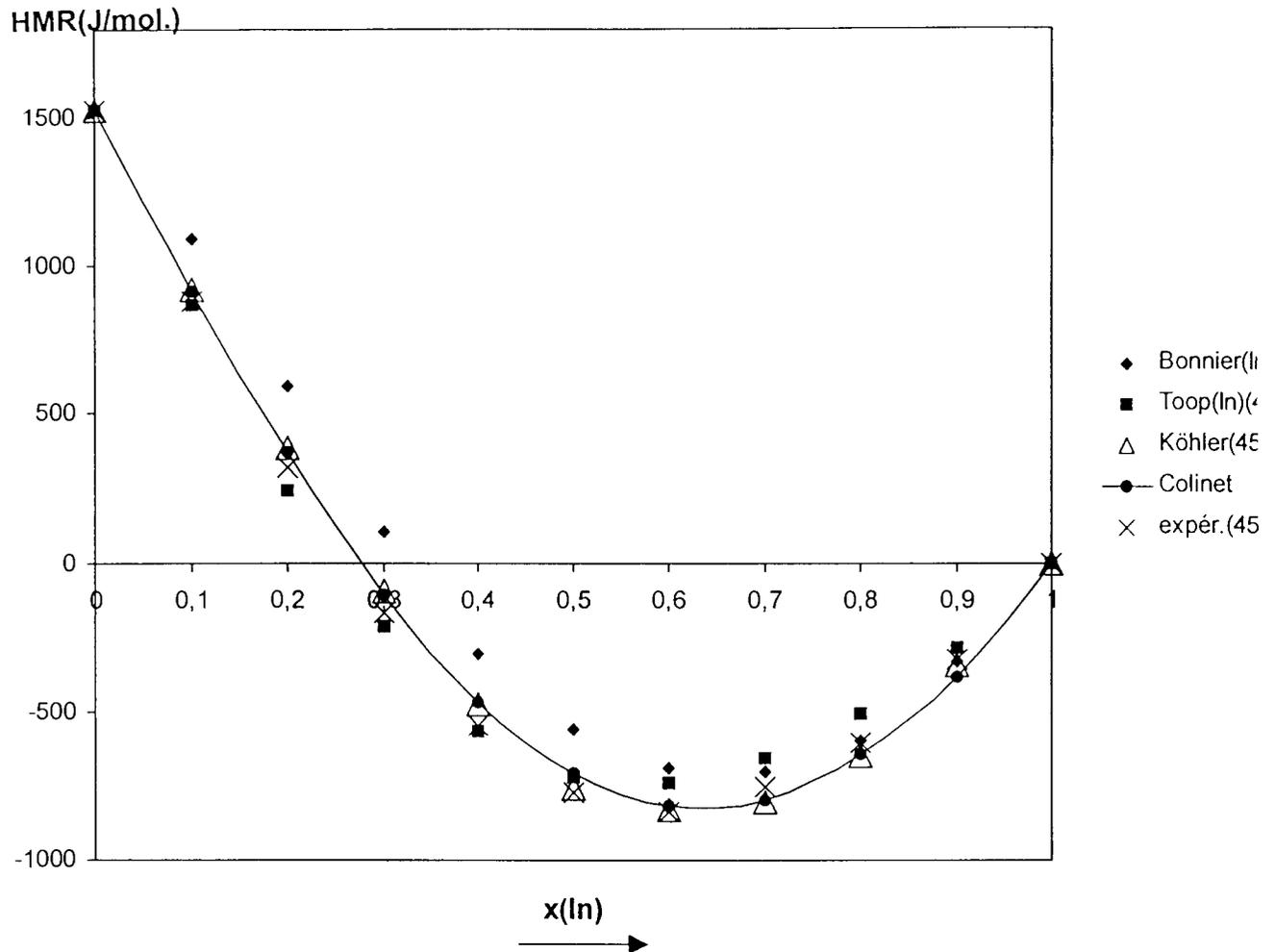


Figure III.31 : Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}}=3$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723\text{ K}$.

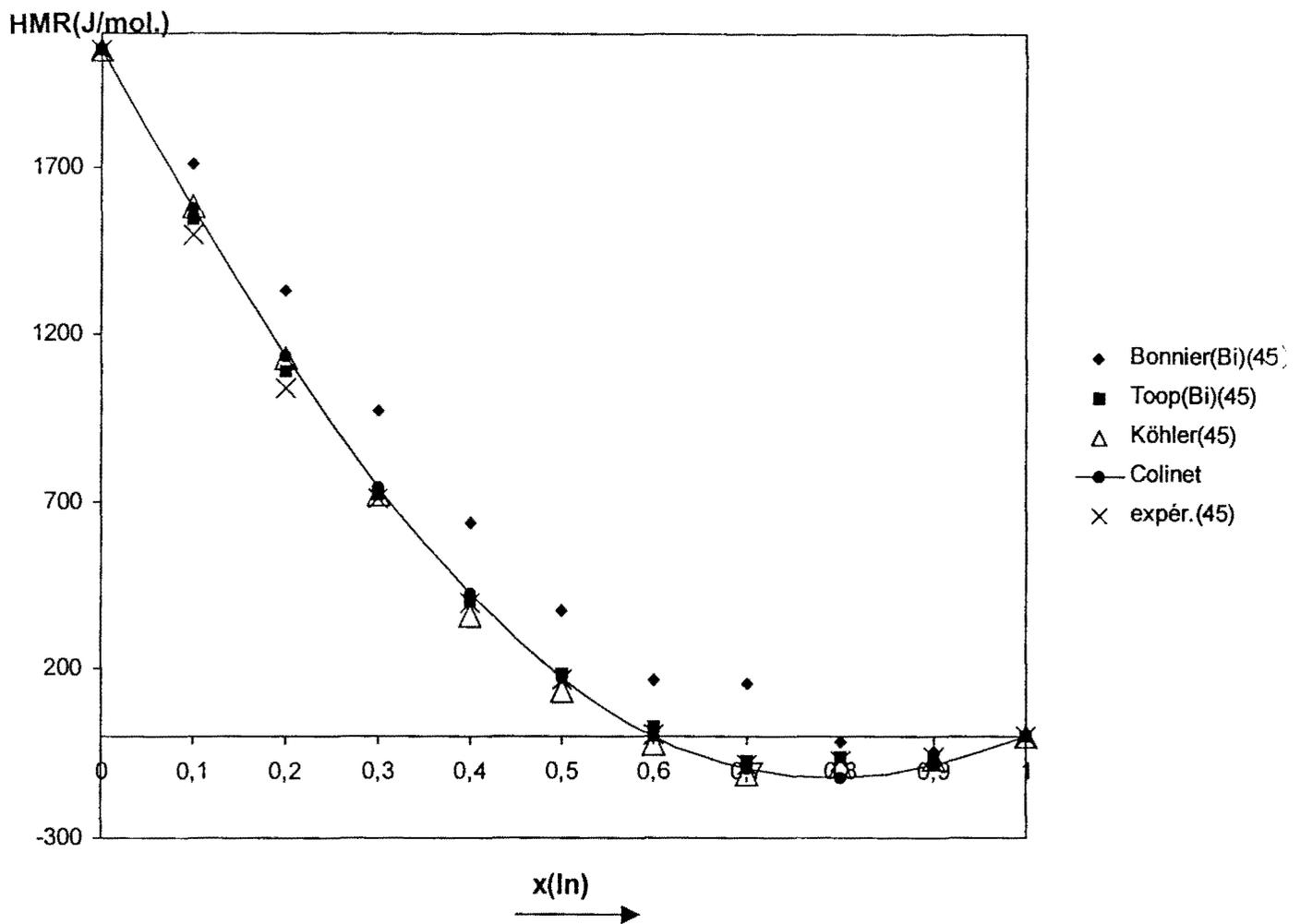


Figure III.32 : Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}}=1$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723\text{ K}$.

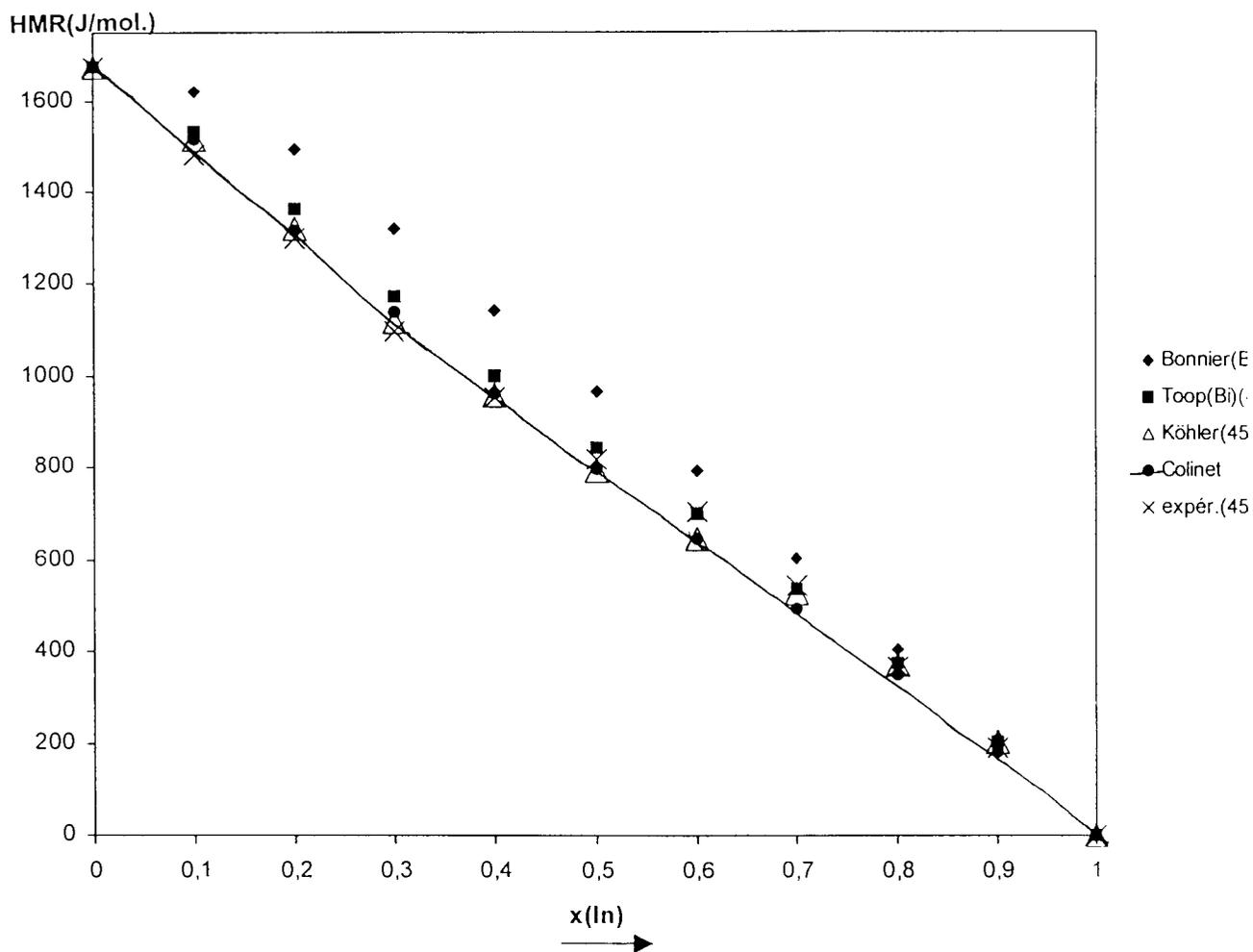


Figure III.33 : Système Ga-Bi-In. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}}=1/3$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723\text{ K}$.

III.2.3.2 Discussions

III.2.3.2.1 Modèles d'interaction

L'estimation de l'enthalpie de mélange du liquide ternaire Ga-Bi-In à partir des modèles des solutions régulières et en paires de bras conduit à un faible écart par rapport aux résultats expérimentaux. Bien que les valeurs de l'enthalpie de mélange du binaire Bi-In soient négatives, l'effet de volume l'emporte sur l'effet chimique.

III.2.3.2.2 Formules empiriques géométriques

Muggianu⁽⁴⁵⁾ dans un travail antérieur, a fait une étude comparative entre les enthalpies de mélange du ternaire Ga-Bi-In qu'il a déterminé expérimentalement et celles obtenues à partir de diverses relations d'estimation des grandeurs d'excès. Il a pu montrer à l'issue de son travail que « l'approche la plus fine » des résultats expérimentaux était obtenue avec la relation de Köhler.

Notre contribution dans ce travail, a été d'appliquer l'expression de Colinet au liquide Ga-Bi-In. Les résultats obtenus avec cette expression sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

L'utilisation de la méthode des moindres carrés sur l'ensemble de quatre sections étudiées, montre que le plus petit écart entre valeurs calculées et valeurs expérimentales est obtenu avec la formule de Colinet.

III.2.4 Système ternaire gallium-bismuth-étain (Ga-Bi-Sn)

III.2.4.1 Résultats

Nous avons calculé les enthalpies de mélange, à partir des modèles : des solutions régulières, quasi-chimique et en paires de bras, à la température $T=723$ K. Les calculs ont été effectués le long des sections : $x_{Bi}/x_{Ga}=2, 3, 1$ et $1/3$ et $x_{Ga}/x_{Sn}=1$ (figures III.34 à III.43). Nous avons ensuite appliqué l'expression de Colinet au liquide ternaire Ga-Bi-Sn. Les enthalpies de mélange expérimentales et celles calculées à partir des expressions de Bonnier, Toop et Köhler sont de Muggianu⁽⁴⁵⁾. Les différents résultats sont présentés en Annexe B.4, dans les tableaux B.25 à B.36.

III.2.4.1.1 Modèles d'interaction

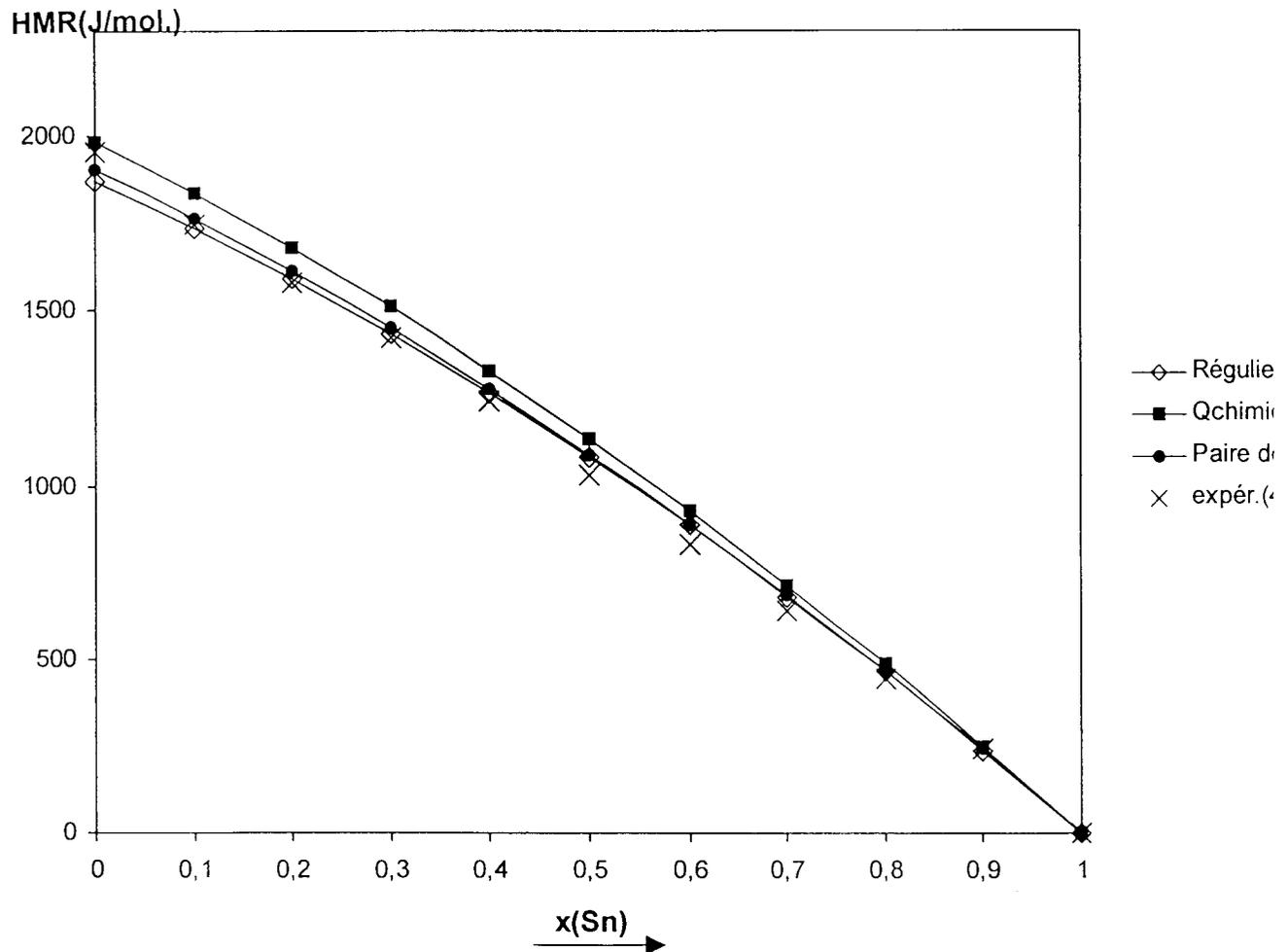


Figure III.34 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=2$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

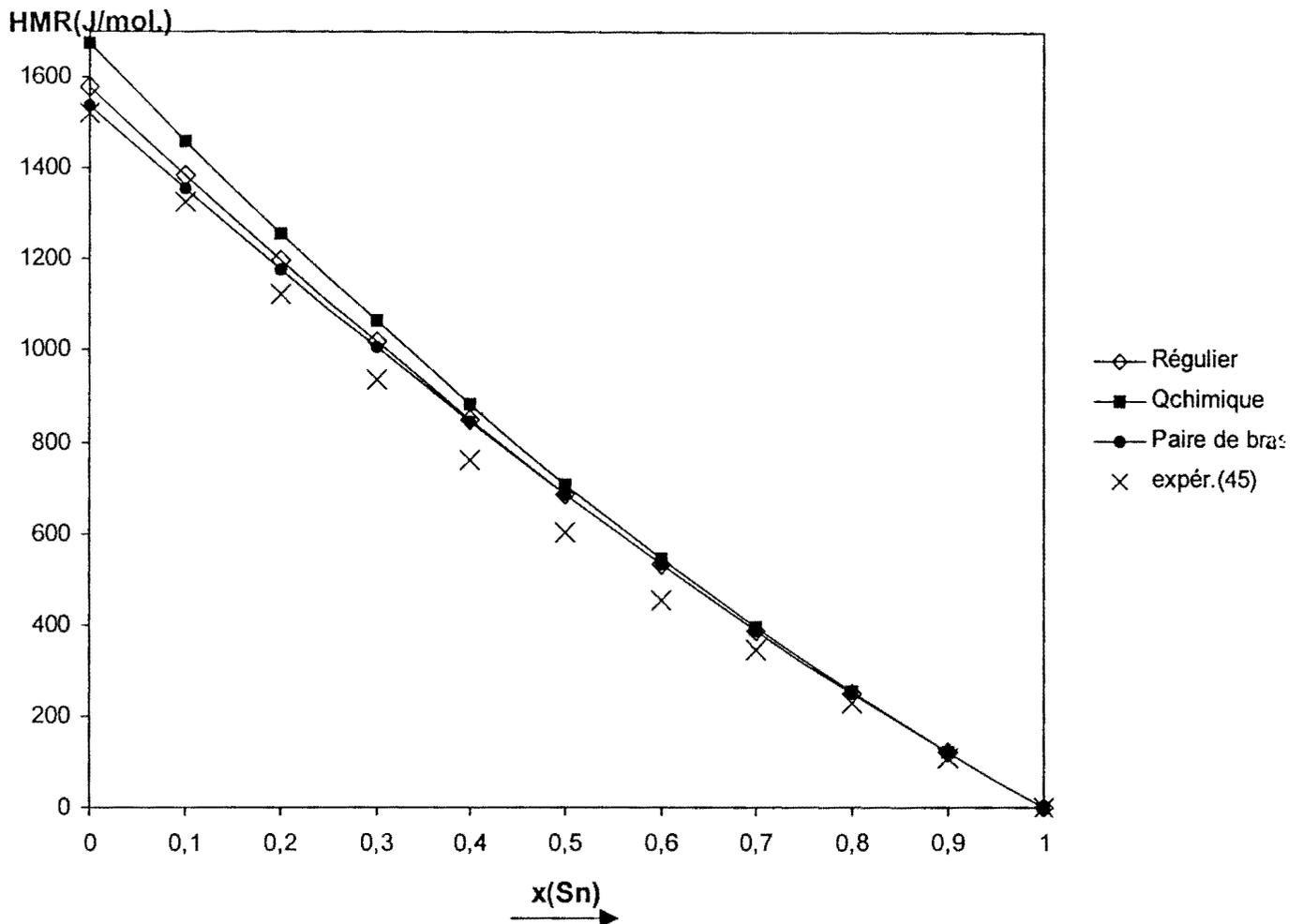


Figure III.35 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Bi}}=1/3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723\text{ K}$.

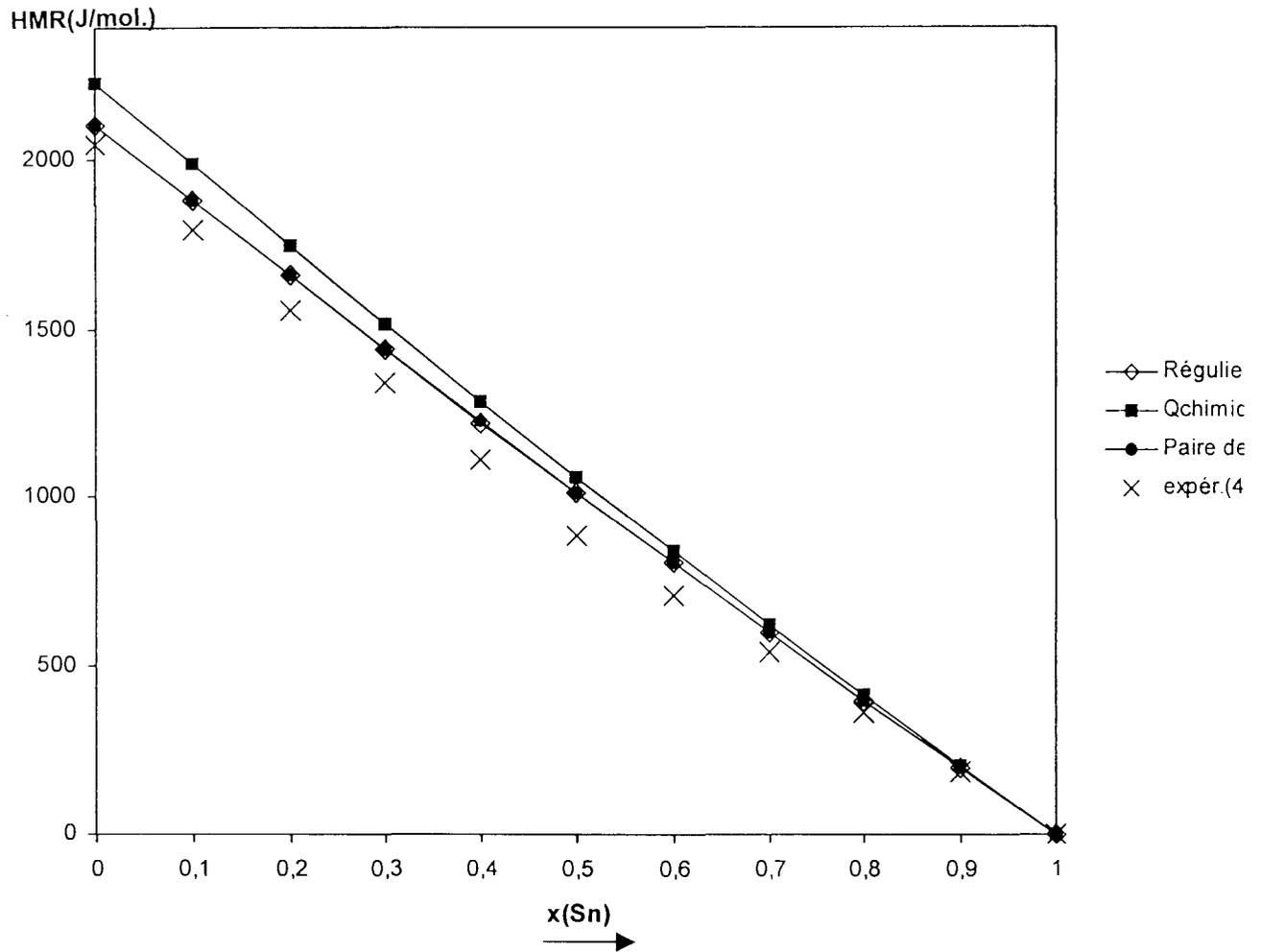


Figure III.36 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Bi}}=1$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723\text{ K}$.

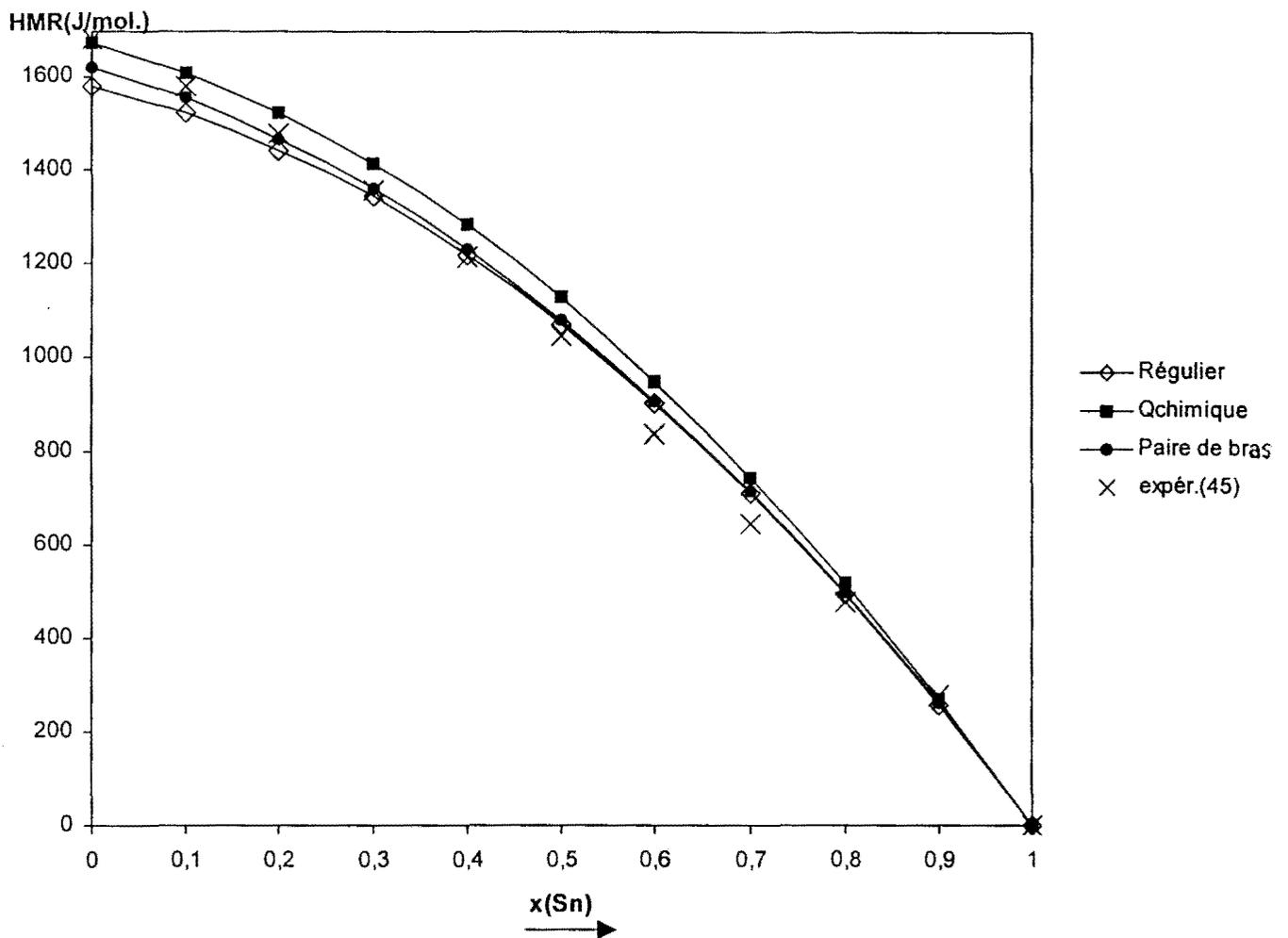


Figure III.37 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Bi}}=3$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723\text{ K}$.

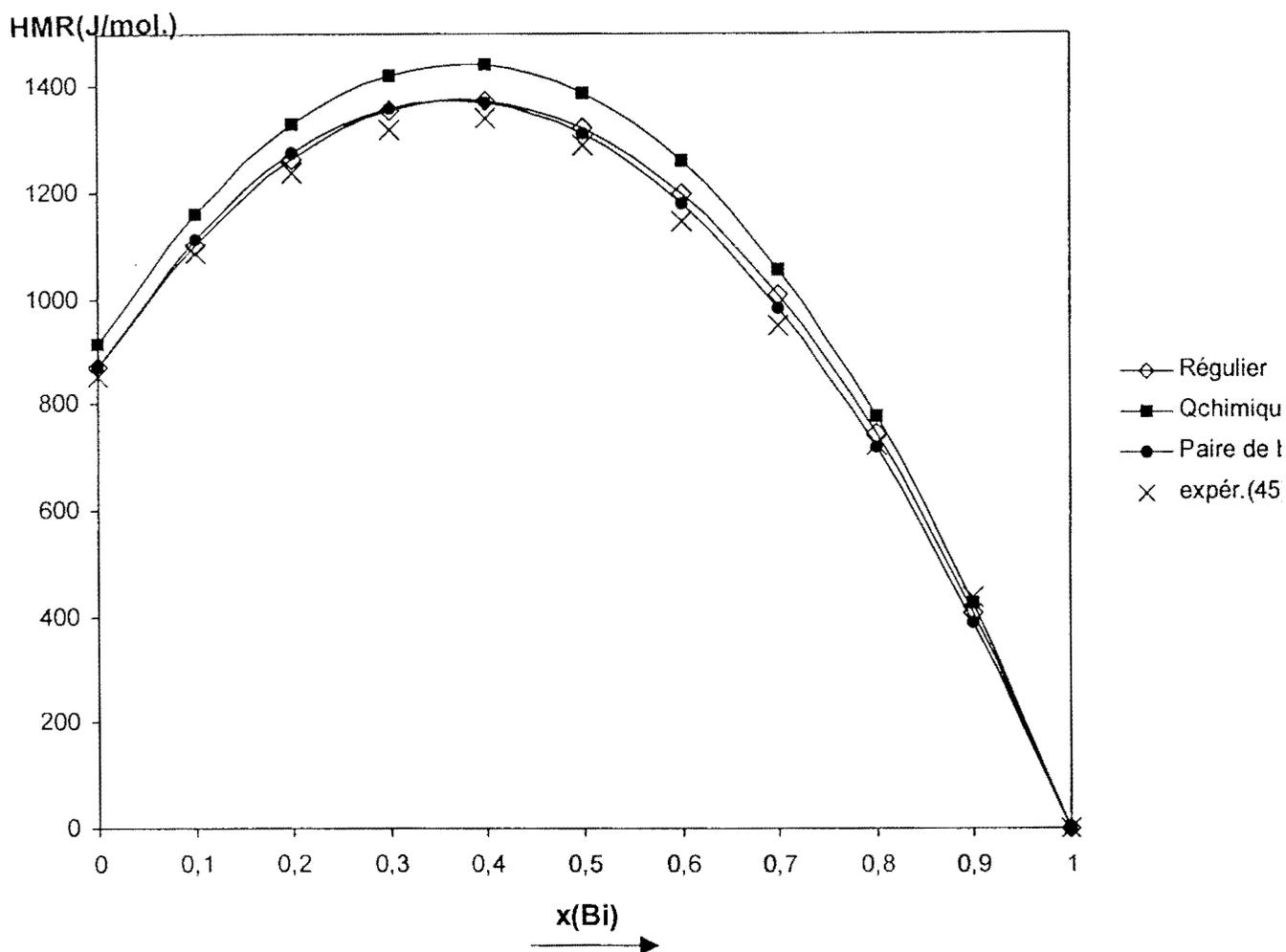


Figure III.38 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Sn}}=1$ calculées à partir des modèles d'interaction et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723\text{ K}$.

Les figures III.39 à III.43 reprennent la représentation des enthalpies de mélange calculées à partir du modèle en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales.

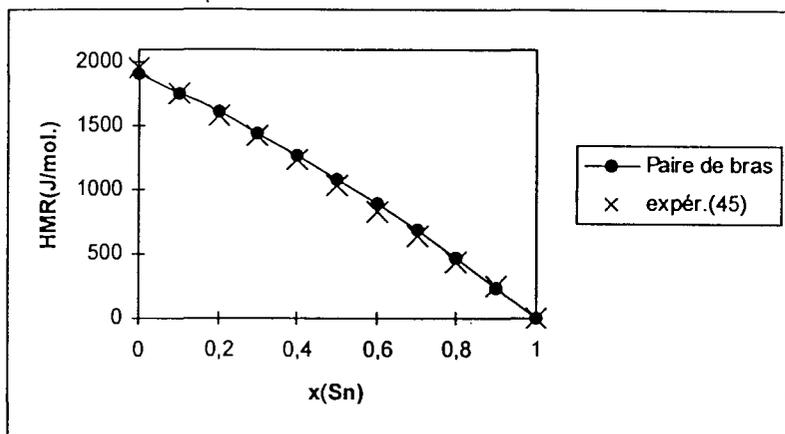


Figure III.39 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=2$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

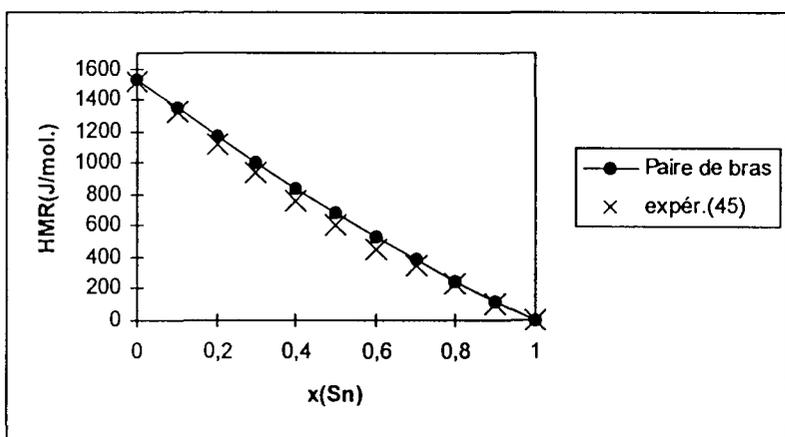


Figure III.40 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=1/3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

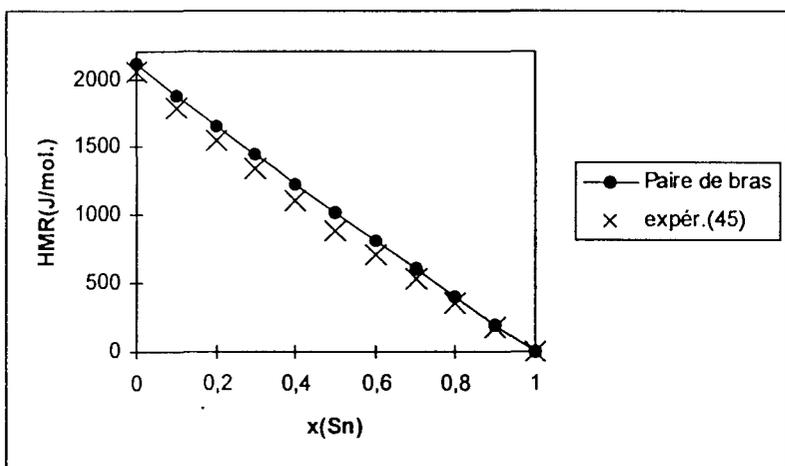


Figure III.41 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=1$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

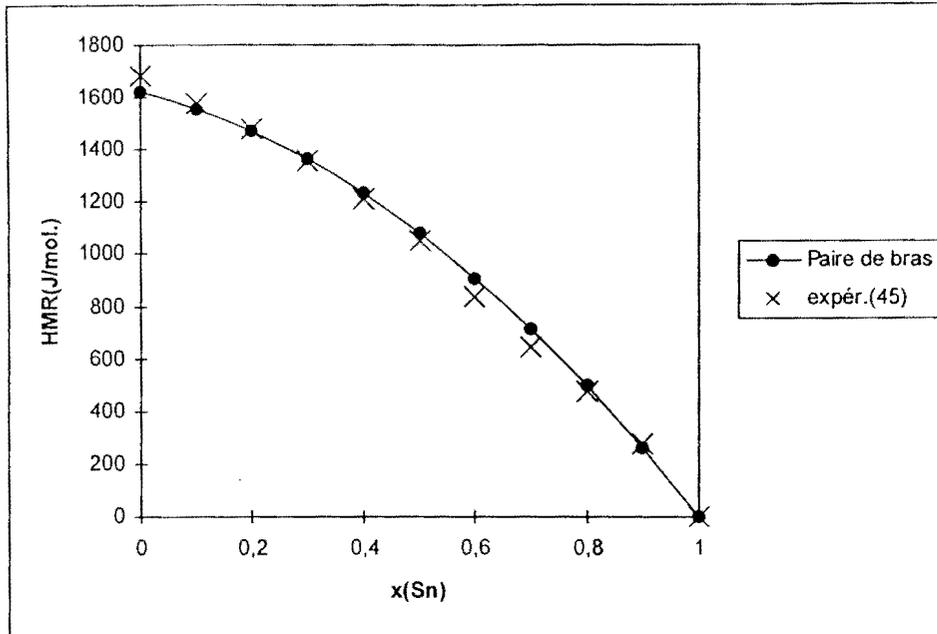


Figure III.42 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=3$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

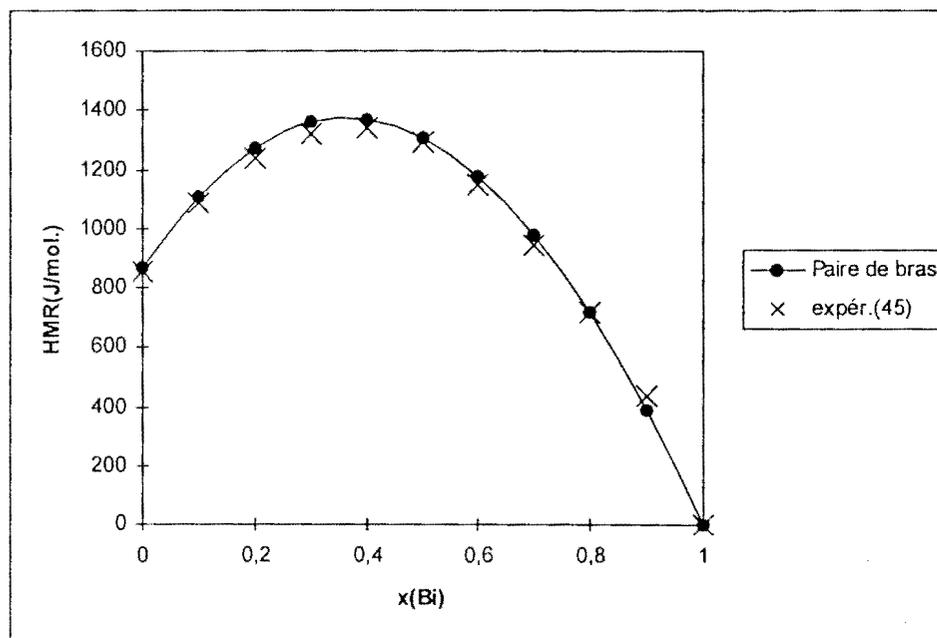


Figure III.43 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Sn}=1$ calculées à partir du modèle régulier en paires de bras et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

III.2.4.1.2 Formules empiriques géométriques

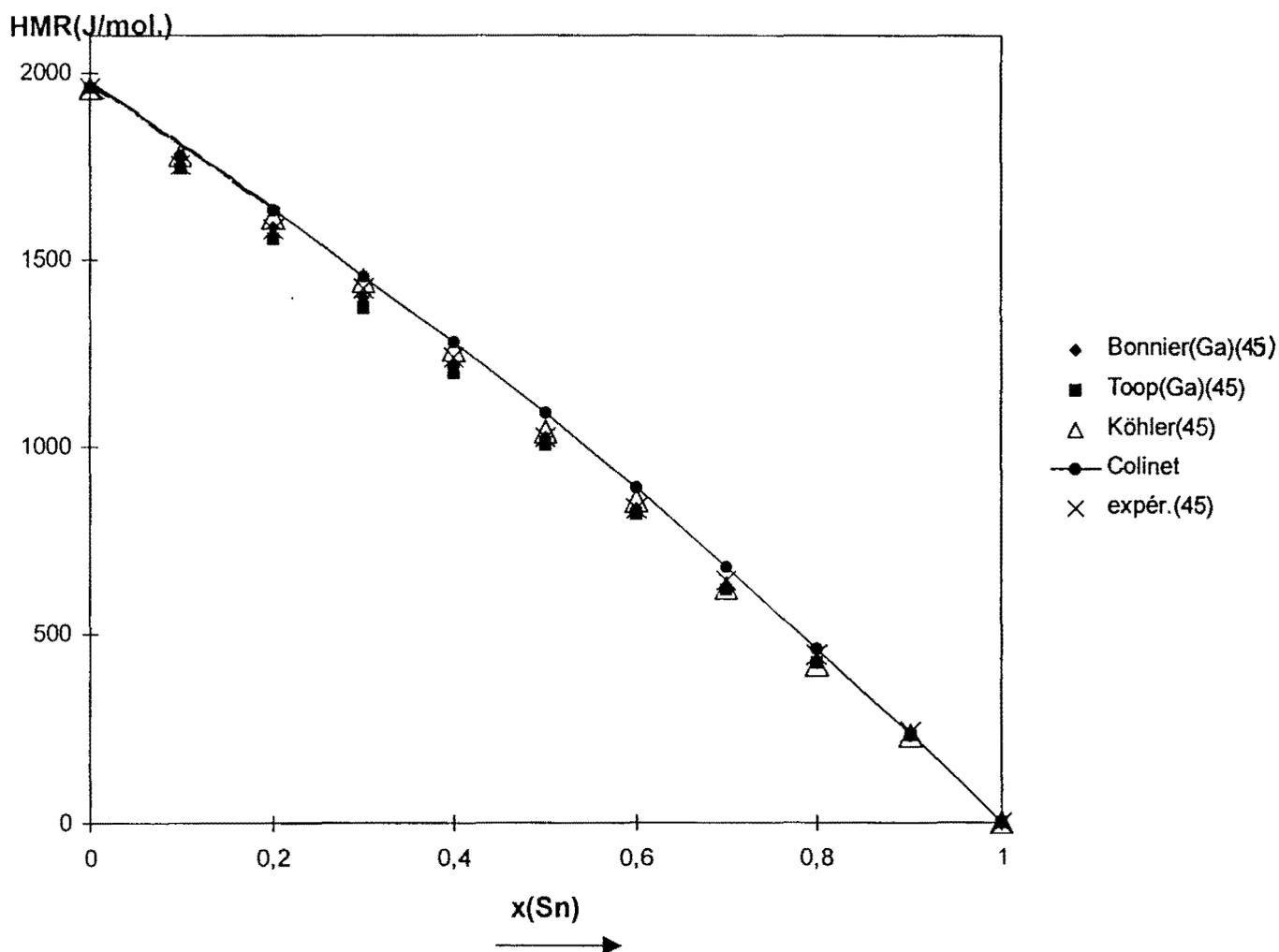


Figure III.44 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Bi}}=2$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723\text{ K}$.

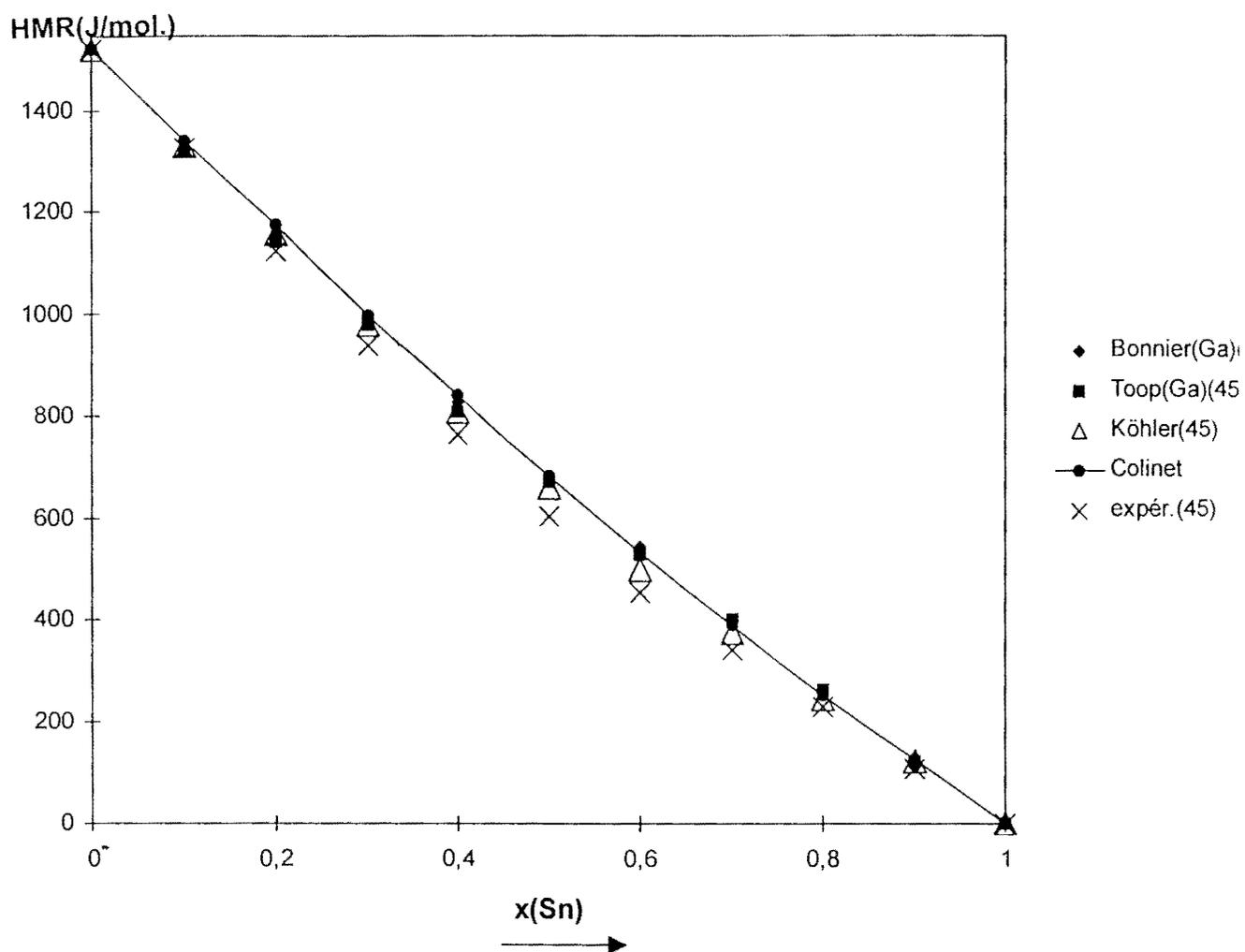


Figure III.45: Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Bi}}=1/3$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723\text{ K}$.

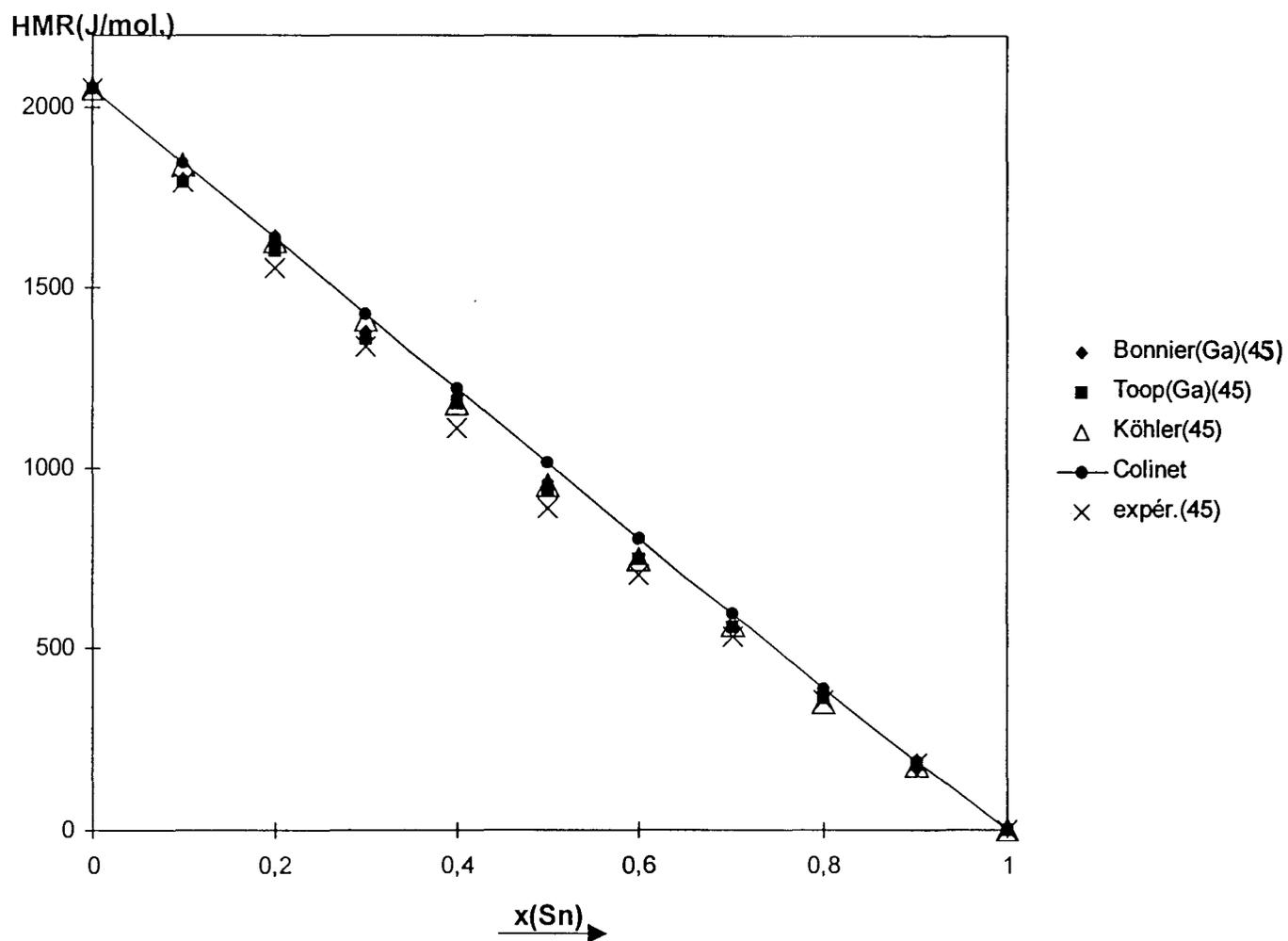


Figure III.46 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Bi}}=1$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723\text{ K}$.

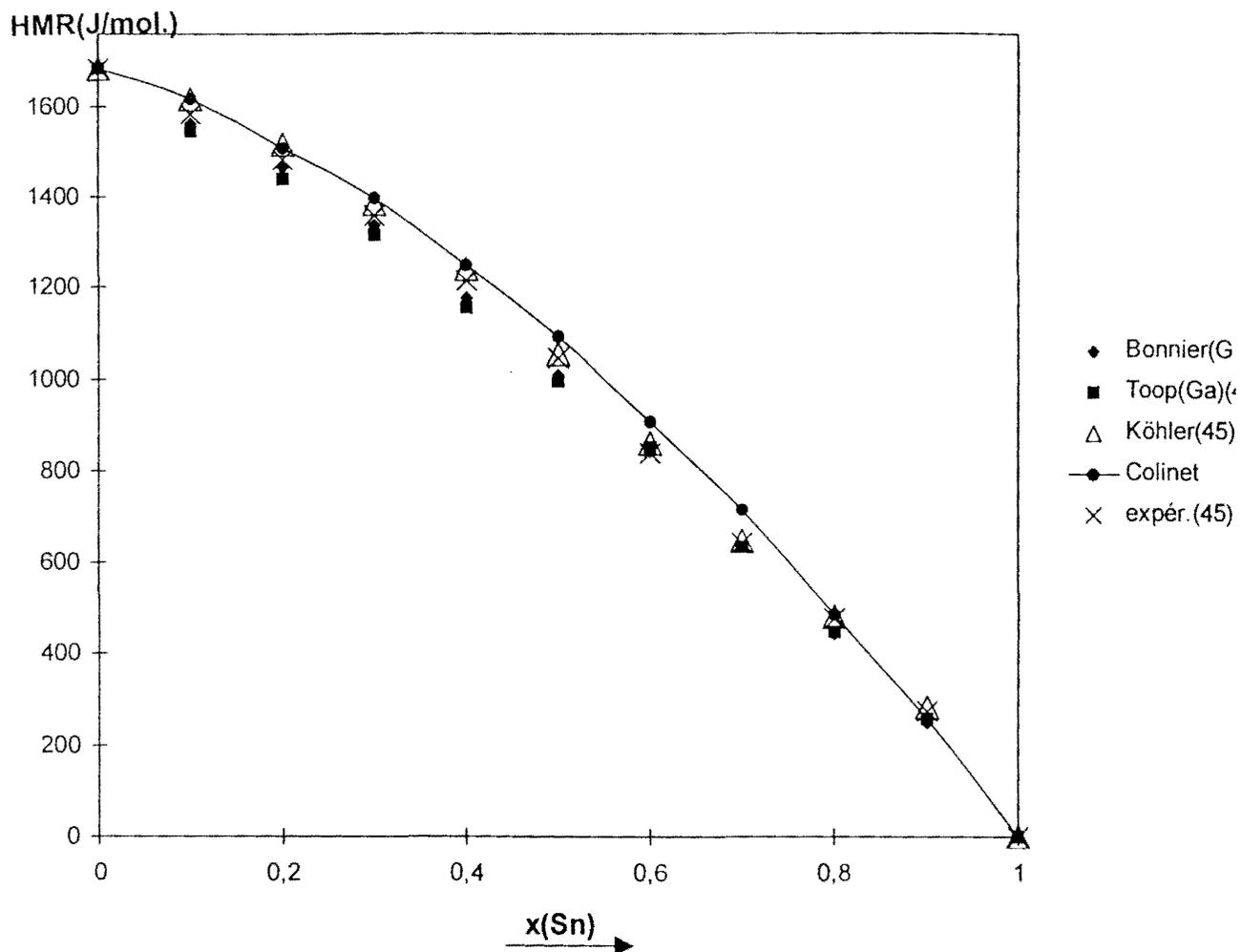


Figure III.47 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Bi}}=3$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

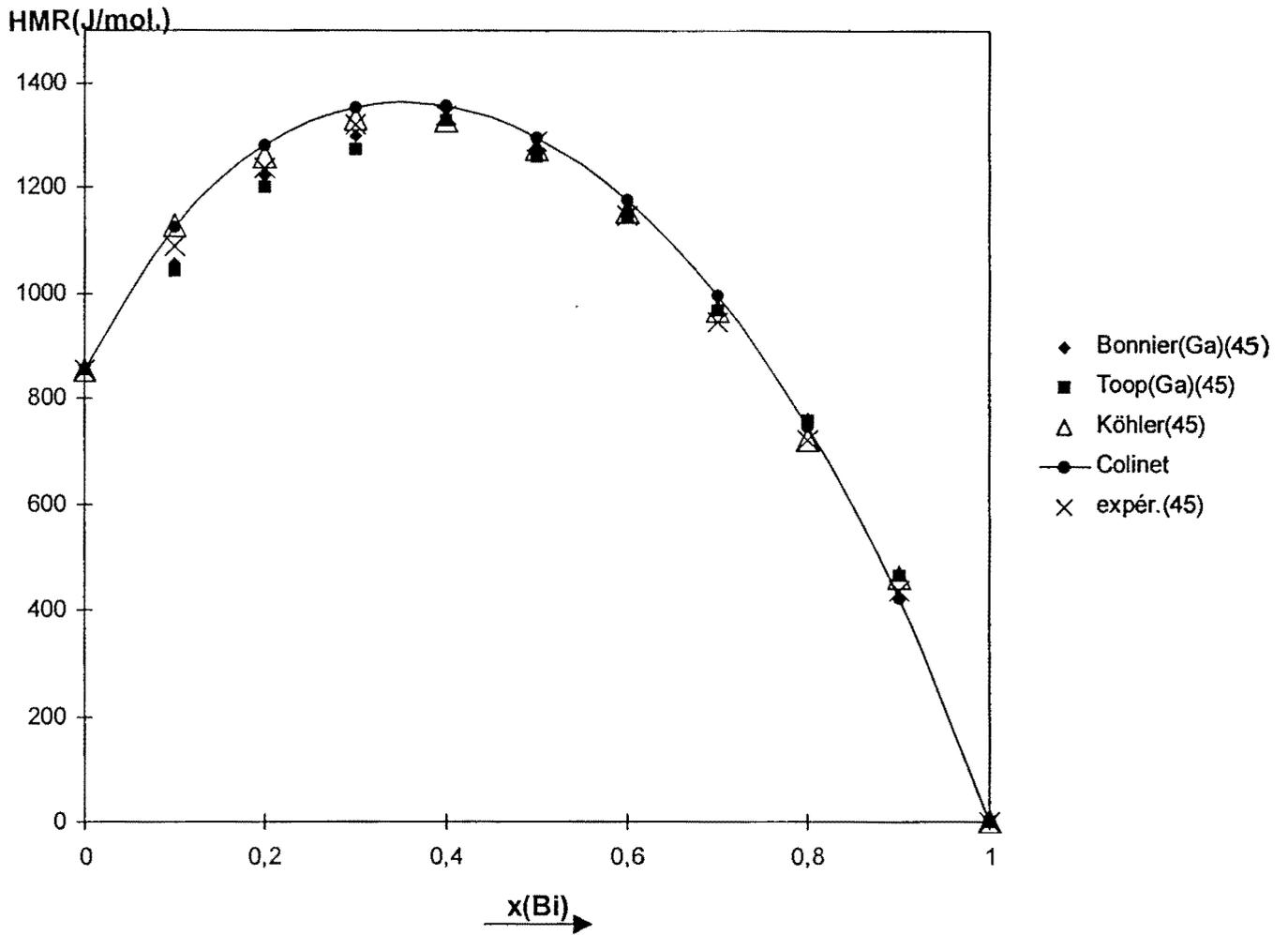


Figure III.48 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Sn}}=1$ calculées à partir des formules géométriques et comparées aux valeurs expérimentales, $T=723$ K.

III.2.4.2 Discussions

III.2.4.2.1 Modèles d'interaction

La substitution de l'indium (In) dans le système Ga-Bi-In par l'étain (Sn), conduisant au ternaire Ga-Bi-Sn, devrait constituer le critère de validité du modèle régulier en paires de bras : écarts entre les volumes atomiques relativement important, valeurs positives des enthalpies de mélange.

Les trois sections : $x_{Ga}/x_{Bi}=3$, $1/3$ et 1 étudiées aussi bien dans le ternaire Ga-Bi-In (figures III.23, III.24 et III.25) que dans le ternaire Ga-Bi-Sn (figures III.35, III.36 et III.37) montrent que la meilleure représentation de l'enthalpie de mélange dans les deux sections $x_{Bi}/x_{Ga}=3$ et 1 est obtenue dans le cas du système Ga-Bi-In. Ce résultat contraire à nos prévisions, semble permettre de conclure à la possibilité d'étendre le modèle régulier en paires de bras aux systèmes ternaires dont l'un des binaires constitutifs présente des valeurs négatives de l'enthalpie.

III.2.4.2.2 Formules empiriques géométriques

Les travaux de Muggianu⁽⁴⁵⁾ montrent que parmi les relations de Bonnier, Toop et Köhler, celle qui représente de façon satisfaisante les grandeurs expérimentales est la relation de Köhler. Les résultats que nous avons obtenus avec l'expression de Colinet sont également en bon accord avec les valeurs expérimentales. Toutefois, les écarts entre valeurs calculées et valeurs expérimentales les plus faibles sont obtenus avec l'expression de Köhler.

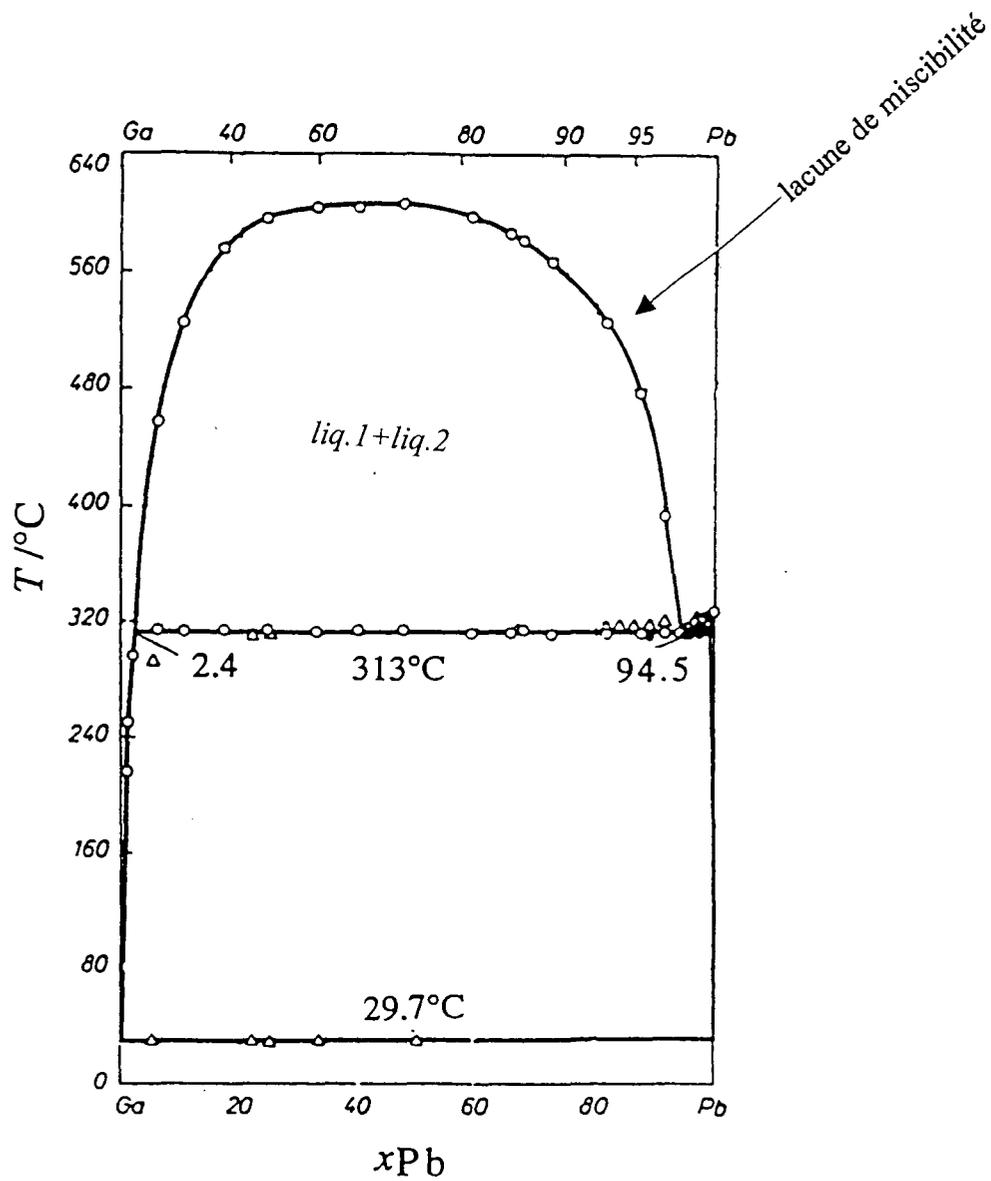


Figure III.49 : Système Ga-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases expérimental⁽³⁹⁾

DEUXIEME PARTIE :

**APPLICATION DE LA THERMODYNAMIQUE AU CALCUL DES
DIAGRAMMES D'EQUILIBRE ENTRE PHASES DES SYSTEMES
BINAIRES ET TERNAIRES**

CHAPITRE IV

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES ET DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

Un diagramme d'équilibre entre phases est la représentation des phases cohabitantes à l'intérieur d'un système physico-chimique, en fonction des conditions de température, de pression et concentration des constituants qui lui sont imposées.

Le tracé d'un diagramme d'équilibre entre phases, implique la recherche des conditions de stabilité pour chaque phase susceptible d'exister. Lorsque les enthalpies libres $G(T, x_i^\varphi)_p$ des différentes phases φ formant le système sont connues en fonction de la température et à pression constante, la thermodynamique permet de prévoir les conditions de stabilité et en particulier les conditions d'équilibre entre les différentes phases. Les compositions des phases en équilibre correspondent alors au minimum de l'énergie de Gibbs du système. Cette minimisation de l'énergie de Gibbs conduit pour chaque phase φ , à une fonction : $T = f(x_i^\varphi)_p$ utilisée pour le tracé des diagrammes d'équilibre entre phases.

IV.1 RAPPELS

IV.1.1 Notion d'équilibre

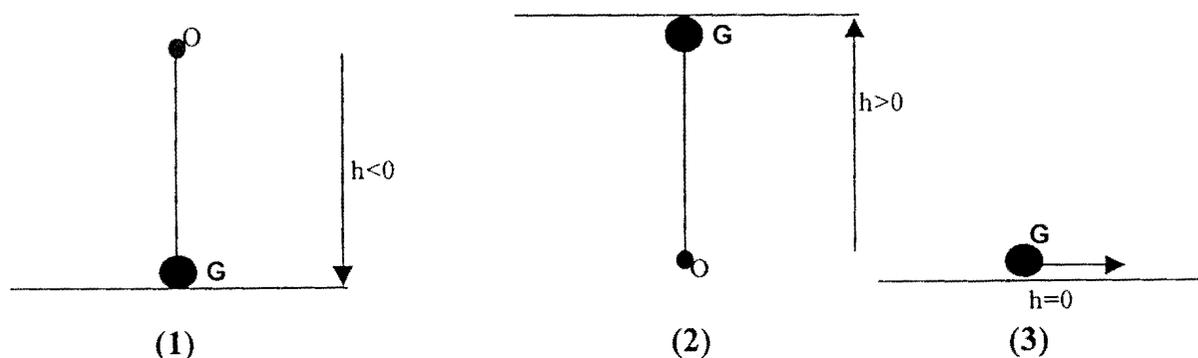
Un système est en équilibre thermodynamique lorsque les grandeurs intensives : T (température), P (pression) et μ_i (potentiel chimique du constituant i) sont les mêmes en tout point du système et restent fixes dans le temps. Cette définition implique que l'équilibre est à la fois : mécanique (pas d'augmentation de volume

d'une phase au détriment des autres), thermique (pas de transfert de chaleur d'une phase à une autre) et chimique (pas de transfert de matière d'une phase à une autre). Cependant, un système en équilibre n'est pas figé, il est le siège de fluctuations locales qui représentent les échanges internes locaux des variables extensives S (entropie), V (volume) et N_j (nombre de mole du constituant j) ; mais pour chacun de ces échanges, la vitesse de la réaction dans un sens est égale à la vitesse de la réaction en sens inverse : les concentrations dans les phases demeurent inchangées. Chaque constituant a le même potentiel chimique ou enthalpie libre molaire partielle dans chaque phase. En effet, l'enthalpie libre exprimant la spontanéité d'une transformation (valeur négative) au sein d'un système non isolé, aucun passage d'un constituant d'une phase à une autre ne peut être considéré comme prépondérant par rapport aux autres ; par ailleurs, le système n'ayant aucune tendance spontanée à évoluer, son enthalpie libre est minimale à l'état d'équilibre.

Le diagramme d'équilibre entre phases ne rend compte que des états d'équilibre vrai ou stable pour lesquels l'enthalpie libre du système est minimale.

IV.1.2 Conditions de stabilité d'une phase :

analogie mécanique et thermodynamique



En thermochimie comme en mécanique, il existe trois types d'équilibre. Considérons un pendule dont la masse (m) est concentrée en son centre de gravité G et susceptible de tourner autour d'un axe passant par O , avec OG constante (schéma ci-dessus).

Si on désigne par dh une hauteur donnée, l'énergie potentielle du système sera $dE_p = mgdh$.

En (1) : position basse, le pendule est au repos, l'équilibre est stable. La position (1) implique les relations mathématiques suivantes :

$$dh=0 \text{ et } d^2h > 0 \text{ (} h < 0 \text{)}. \implies d^2E_p > 0$$

En (2) : position haute, une perturbation aussi minime soit elle peut faire évoluer le système, le pendule est en équilibre instable.

$$\text{On en déduit : } dh=0 \text{ et } d^2h < 0 \text{ (} h > 0 \text{)}. \implies d^2E_p < 0$$

En (3) : le point G est assujéti à glisser sur un plan horizontal. L'équilibre est indifférent, et on a : $dh=0$ et $d^2h=0$ ($h=0$). $\implies d^2E_p=0$

C'est donc la différentielle seconde de la fonction énergie potentielle qui détermine la stabilité d'un système.

Les fonctions thermodynamiques suivent la même systématique, cependant lorsqu'on utilise la fonction S (entropie), il faut se souvenir que l'état d'équilibre correspond à un maximum et non à un minimum de cette fonction, ce qui inverse le signe de la différentielle seconde.

L'entropie est la seule fonction thermodynamique qui soit maximale à l'équilibre, toutes les autres présentent au contraire un minimum. Gibbs a traduit ce postulat fondamental en considérant que l'entropie S d'un système à l'équilibre est une fonction implicite de l'énergie interne U , du volume V et du nombre de mole N_i de chaque constituant qu'il renferme :

$$S_{\text{équilibre}} = S(U, V, N_i, \dots)$$

Ainsi, à l'équilibre, les variables S , U , V , N_i sont liées dans leur ensemble. On aboutit alors, d'après la démonstration de Gibbs aux relations suivantes :

$$\text{- Conditions d'équilibre : } \begin{cases} dU = 0 \\ dS = 0 \end{cases} \quad \text{(IV.1a)}$$

$$\text{- Conditions de stabilité : } \begin{cases} d^2U > 0 \\ d^2S < 0 \end{cases} \quad \text{(IV.1b)}$$

Puisque $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$, alors :

$$d^2U = Td^2S + dTdS - Pd^2V - dPdV + \sum_i d\mu_i dN_i + \sum_i \mu_i d^2N_i \quad (IV.2)$$

En négligeant les dérivés du deuxième ordre, on montre de manière générale que la condition de stabilité prend la forme suivante :

$$dTdS - dPdV + \sum_i d\mu_i dN_i \geq 0 \quad (IV.3)$$

$dTdS - dPdV \geq 0$: stabilité mécanothermique

$\sum_i d\mu_i dN_i \geq 0$: stabilité chimique

IV.2 PRINCIPE DE CALCUL DES DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

IV.2.1 Variance d'un système polyphasé

La variance ou nombre de degrés de liberté : v , définit par J. W. Gibbs, est égale au nombre de variables diminué du nombre de relations d'équilibre :

$$v = \text{nombre de variables} - \text{nombre de relations d'équilibre}$$

Considérons un système formé de φ phases en équilibre ((1), (2), ..., (φ)), chacune contenant m constituants indépendants : 1, 2, ..., m .

Faisons le bilan des variables et le bilan des relations d'équilibre.

$$\text{- Bilan des variables : T, P, compositions : } \left\{ \begin{array}{l} x_1^{(1)}, \dots, x_i^{(1)}, \dots, x_{(m-1)}^{(1)} \\ \cdot \qquad \qquad \qquad \cdot \qquad \qquad \qquad \cdot \\ \cdot \qquad \qquad \qquad \cdot \qquad \qquad \qquad \cdot \\ \cdot \qquad \qquad \qquad \cdot \qquad \qquad \qquad \cdot \\ x_1^{(\varphi)}, \dots, x_i^{(\varphi)}, \dots, x_{(m-1)}^{(\varphi)} \end{array} \right. \quad (IV.4)$$

Au total, nous avons : $(m-1)\varphi + 2$ variables.

- Bilan des relations d'équilibre :

A l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre molaire partielle des différents constituants est la même dans chacune des phases. Cette condition s'exprime par un ensemble de m équations non-linéaires :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)} \\ \cdot \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \cdot \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \cdot \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\varphi)} \end{array} \right. \quad (\text{IV.5})$$

Au total, nous avons : $m \times (\varphi - 1)$ relations d'équilibre .

D'après la définition de la variance donnée ci-dessus, nous avons :

$$v = (m - 1)\varphi + 2 - (m \times (\varphi - 1))$$

d'où :

$$v = m + 2 - \varphi \quad (\text{IV.6})$$

Lorsque l'on étudie des équilibres entre phases condensées, la pression P , n'est pas une variable sensible et dans ce cas la variance devient :

$$v = m + 1 - \varphi \quad (\text{IV.7})$$

IV.2.2 Application de la règle des phases

Pour un système ternaire ($m=3$), cherchons le nombre de phases en présence pour une transformation invariante, c'est-à-dire : $v=0$.

$$v = 0 \Leftrightarrow m + 1 - \varphi = 0$$

On en déduit : $\varphi = 4$ phases en équilibre.

Plusieurs combinaisons sont possibles. Ces combinaisons correspondent aux différents types de transformations invariantes que l'on peut avoir.

- Transformations du type **E** :

- *Eutectique ternaire* : $L \Leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$

- *Monotectique* : $L_1 \Leftrightarrow L_2 + \alpha + \beta$

- *Bitectique* : $L_1 \Leftrightarrow L_2 + L_3 + \alpha$

- *Eutectoïde* : $\alpha \Leftrightarrow \beta + \gamma + \delta$

- Transformations du type **P** :

- *Péritexie ternaire* : $L + \alpha + \beta \Leftrightarrow \gamma$

- *Syntectique* : $L_1 + \alpha + \beta \Leftrightarrow L_2$; $L_1 + L_2 + L_3 \Leftrightarrow \alpha$

- *Péritectoïde* : $\alpha + \beta + \gamma \Leftrightarrow \delta$

- Transformations du type **U** :

- *Péritexie transitoire* : $L + \alpha \Leftrightarrow \beta + \gamma$

- *Réactions transitoires liquides* : $L_1 + L_2 \Leftrightarrow \alpha + \beta$; $L_1 + \alpha \Leftrightarrow L_2 + \beta$ et

$$L_1 + \alpha \Leftrightarrow L_2 + L_3$$

De manière générale, pour un système à m constituants, le nombre maximum de phases φ qui peuvent coexister à l'équilibre et à pression constante sera :

$$v = m + 1 - \varphi = 0 \quad \Longrightarrow \quad \varphi = m + 1$$

IV.2.3 Principe de calcul

Le système d'équations (IV.5) peut être explicité en termes de variation d'enthalpie libre partielle sous la forme simple suivante :

$$\Delta \bar{G}_i^{(1)} = \Delta \bar{G}_i^{(2)} + \Delta G_i^{(1 \rightarrow 2)} = \dots = \Delta \bar{G}_i^{(\varphi)} + \Delta G_i^{(1 \rightarrow \varphi)} \quad (\text{IV.8})$$

$\Delta \bar{G}_i^{(\varphi)}$ est l'enthalpie libre molaire partielle de mélange du constituant i dans la phase φ , par référence au constituant i pur dans le même état que la phase considérée.

$\Delta \bar{G}_i^{(1)}$: enthalpie libre partielle de mélange du constituant i dans la phase (1).

$\Delta G^{(1 \rightarrow \varphi)}$ désigne la variation d'enthalpie libre de transformation du constituant i de la structure 1 à la structure φ : $\Delta G_i^{(1 \rightarrow \varphi)} = \Delta H_i^{(1 \rightarrow \varphi)} - T \Delta S_i^{(1 \rightarrow \varphi)}$.

Soit $\Delta G^{(\varphi)}$ l'enthalpie libre molaire intégrale de mélange de la phase φ . $\Delta G^{(\varphi)}$ est la somme d'un terme idéal et d'un terme d'excès :

$$\Delta G^{(\varphi)} = \Delta G_{id}^{(\varphi)} + \Delta G_{xs}^{(\varphi)} \quad (\text{IV.9})$$

avec $\Delta G_{id}^{(\varphi)} = RT \sum_{i=1}^{i=m} x_i^\varphi \ln(x_i^\varphi)$: terme idéal de l'enthalpie libre

x_i^φ est la fraction molaire de i dans la phase φ .

$\Delta G_{xs}^{(\varphi)}$ est l'enthalpie libre molaire d'excès de mélange ; il s'exprime généralement sous la forme d'une fonction dépendant de la composition et de la température.

L'enthalpie libre molaire intégrale de mélange $\Delta G^{(\varphi)}$ prend finalement la forme suivante :

$$\Delta G^{(\varphi)} = \left[RT \sum_{i=1}^{i=m} x_i \ln(x_i) + \Delta G_{xs}(x_1, x_2, \dots, x_{m-1}, T) \right]^{(\varphi)} \quad (\text{IV.10})$$

On en déduit la variation de l'enthalpie libre partielle du constituant i dans la phase φ , par la relation suivante :

$$\Delta \bar{G}_i^{(\varphi)} = \left[\Delta G + \sum_{k=1}^{k=m-1} (\delta_{ik} - x_k) \frac{\partial \Delta G}{\partial x_k} \right]^{(\varphi)} \quad (\text{IV.11})$$

où δ_{ik} est le symbole de Krönecker :
$$\begin{cases} \delta_{ik} = 1 & \text{si } i = k \\ \delta_{ik} = 0 & \text{si } i \neq k \end{cases}$$

Pour un système polyconstitué (système ternaire) dont on veut calculer le diagramme d'équilibre entre phases, il est nécessaire d'avoir une bonne représentation analytique de l'enthalpie libre d'excès, afin d'effectuer tous les traitements mathématiques imposés par le système (IV.8).

Cette représentation analytique de l'enthalpie libre d'excès se fait au moyen de modèles ou d'équations dont quelques-uns ont été présentés dans le Chapitre I.

La résolution du système (IV.8), revient finalement à rechercher pour une température donnée, les différentes compositions x_i , de telle sorte que les différentes équations du système soient simultanément vérifiées.

Dans le cas général, ces équations sont résolues numériquement par itérations.

Notons qu'en pratique, on ne connaît pas toujours les enthalpies libres de toutes les phases, mais on peut connaître d'autres grandeurs thermodynamiques, par exemple des valeurs de la composition et la température le long du liquidus et du solidus. Dans ces conditions une étape intermédiaire dans le calcul du diagramme d'équilibre entre phases sera nécessaire, c'est la procédure d'optimisation. Elle consiste à calculer les paramètres manquants dans les expressions d'enthalpie libre à partir de toutes les grandeurs expérimentales connues, grandeurs thermodynamiques et lignes d'équilibre. En d'autres termes, l'optimisation consiste à rendre compatible les données expérimentales (enthalpies, activités, chaleurs spécifiques, ...) et le diagramme d'équilibre entre phases.

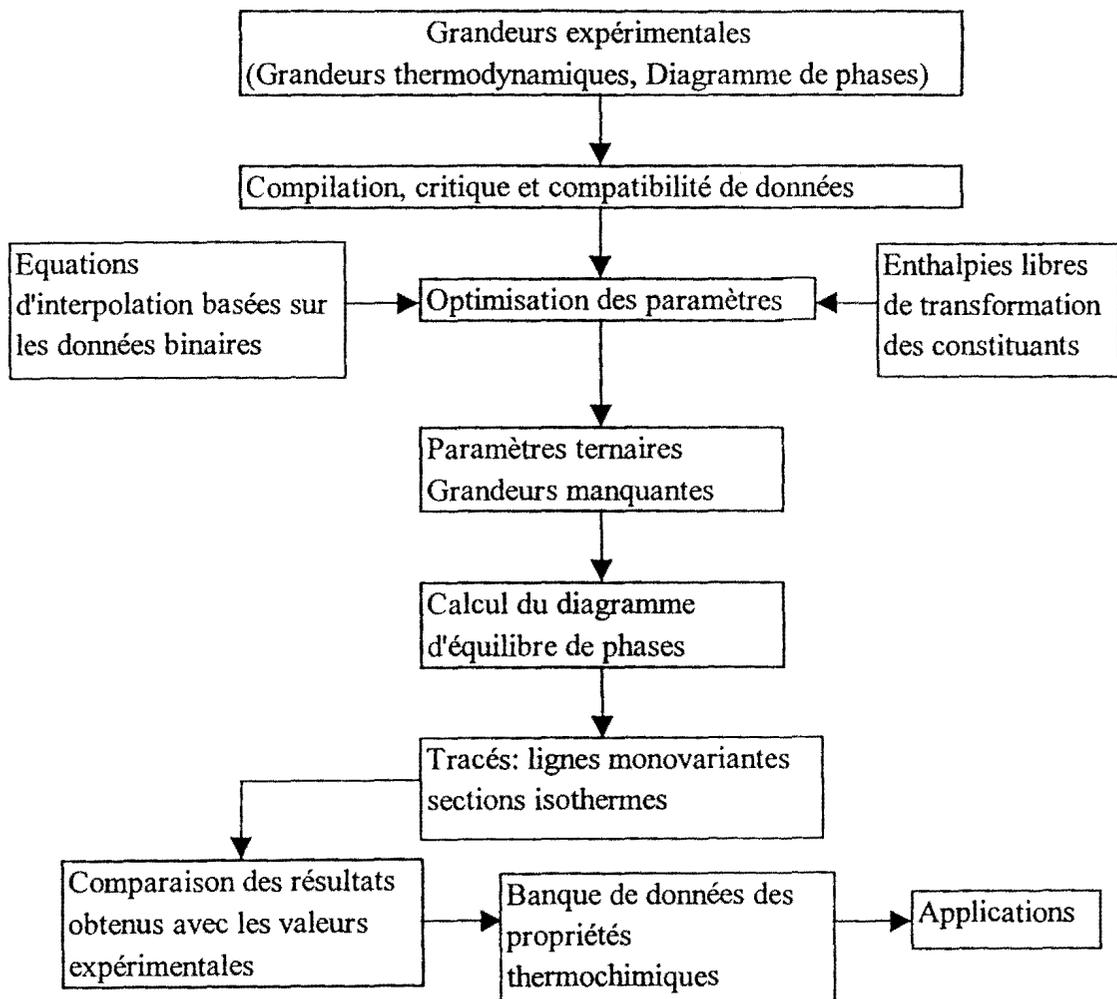
La procédure d'optimisation est basée sur une méthode des moindres carrés généralisée.

Le calcul du diagramme d'équilibre entre phases d'un système multiconstitué (ternaire) nécessite donc:

- une connaissance des données thermodynamiques des systèmes binaires limitrophes et en particulier de l'enthalpie et de l'énergie libre de Gibbs de formation de toutes les phases en présence ;
- un modèle qui permet à partir des propriétés thermodynamiques des binaires limitrophes, d'obtenir celles relatives aux systèmes d'ordre supérieur ;
- les relations d'équilibre décrites ci-dessus ;
- une méthode de résolution numérique conduisant aux compositions des phases en équilibre en fonction de la température.

L'organigramme ci-dessous résume la démarche à suivre pour le calcul du diagramme d'équilibre entre phases des systèmes polyconstitués dont les plus simples sont les ternaires.

Cet organigramme montre : l'analyse critique des données expérimentales (nécessité de compatibilité), l'optimisation des paramètres conduisant aux propriétés ternaires et au calcul numérique du diagramme d'équilibre entre phases (compositions des phases à l'équilibre). Les résultats issus des différents calculs (lignes monovariantes, sections isothermes) sont comparés aux valeurs expérimentales disponibles. Si cette dernière étape s'avère satisfaisante, les paramètres ternaires ainsi obtenus sont compilés dans une banque de données pour les diverses applications.



Procédure de calcul du diagramme d'équilibre entre phases d'un système ternaire

La procédure de calcul du diagramme d'équilibre entre phases des systèmes binaires est présentée en Annexe A.4.

CHAPITRE V

EVALUATION THERMODYNAMIQUE DES ALLIAGES A BASE DE GALLIUM ET D'INDIUM

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus pour le calcul des diagrammes d'équilibre entre phases des deux systèmes ternaires : Ga-Bi-Sn, In-Bi-Pb.

Les modèles thermodynamiques ainsi que la méthode de calcul utilisés dans cette partie seront brièvement développés.

V.1 MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES PHASES

V.1.1 Phases de composition fixe

V.1.1.1 Eléments purs

V.1.1.1.1 Stabilité des différentes structures et état de référence SER (Stable Element Reference)

Pour un élément donné, il est nécessaire de posséder la description des propriétés thermodynamiques de chacune des phases dans lesquelles il existe. Si ces propriétés sont relativement bien connues pour les phases stables de l'élément considéré, elles ne le sont généralement pas pour les phases métastables.

Soit ${}^0G_i^\varphi(T)$ l'enthalpie libre de l'élément pur i dans la structure φ à la température T . A la température considérée, l'enthalpie libre doit être référée à un état structural donné (grandeur relative). Dans le cas de notre étude, les enthalpies libres

des éléments purs i sont référées aux enthalpies de leurs structures stables à 298,15 K, sous une pression de 10^5 Pa (état SER). L'enthalpie libre de l'élément i sera donc sous la forme : ${}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15K)$ avec ${}^0H_i^{SER}(298,15K)$ l'enthalpie de l'élément i dans son état SER à 298,15 K.

La variation des termes : ${}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15K)$ avec la température, qu'on convient de noter $GHSER_i$, est exprimée de la manière suivante :

$$\begin{aligned} GHSER_i &= {}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15K) \\ &= a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n \end{aligned} \quad (V.1)$$

où n représente un entier positif ou négatif. Pour représenter ces termes dans un domaine de température étendu, il est souvent nécessaire de définir, pour un élément donné, plusieurs intervalles de température avec des valeurs différentes des coefficients a, b, c, d_n .

Les dérivées première et seconde de la fonction $GHSER_i$ par rapport à la température, sont reliées respectivement à l'entropie absolue ${}^0S(T)$ et à la capacité calorifique C_p de i . L'état de référence SER, permet donc d'utiliser directement les valeurs expérimentales des capacités calorifiques au cours de la procédure d'optimisation.

$$\frac{dGHSER_i}{dT} = \frac{d[{}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15K)]}{dT} = -{}^0S_i^\varphi(T) \quad (V.2)$$

$$\frac{d^2GHSER_i}{dT^2} = \frac{d^2[{}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15K)]}{dT^2} = -\frac{C_p}{T} \quad (V.3)$$

La représentation de $C_p = f(T)$, permet d'avoir une expression en T de laquelle on détermine les coefficients de $GHSER_i$. Ces coefficients sont connus pour divers

éléments dans un certain nombre de phases. Ceux que nous avons utilisés dans ce travail ont été définis par le SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) et sont présentés par Dinsdale⁽⁴⁷⁾.

Lorsqu'un élément i est présent dans une solution dont la structure ϕ est différente de la structure de l'élément pur dans son état stable, l'enthalpie libre molaire de i dans ϕ est alors égale à : ${}^0G_i^\phi(T) - {}^0H_i^\phi(298,15K)$. Cette expression est aussi équivalente à : ${}^0G_i^\phi(T) - {}^0G_i^\varphi(T) + GHSE_{i,\phi}$.

V.1.1.1.2 Contribution magnétique

Pour les éléments présentant des propriétés magnétiques, un terme supplémentaire représentant la contribution magnétique doit être pris en compte dans l'évaluation de l'enthalpie libre molaire. La contribution magnétique est traitée séparément. Pour les éléments ferromagnétiques, l'état de référence SER est l'état paramagnétique.

Les travaux de Inden^{(48),(49)} ont conduit Hillert et Jarl⁽⁵⁰⁾ à définir la contribution magnétique à l'enthalpie libre molaire de la manière suivante :

$$G_{mag} = RT \ln(B_0 + 1)g(\tau) \quad (V.4)$$

avec $\tau = \frac{T}{T_C}$, T_C étant la température magnétique critique c'est-à-dire :

- la température de Curie T_C pour les métaux ferromagnétiques,
- la température de Néel T_N pour les métaux antiferromagnétiques.

B_0 est le moment magnétique moyen par atome, exprimé en magnéton de Bohr (μ_B).

La fonction $g(\tau)$ est donnée par :

$$g(\tau) = 1 - \frac{\left[\frac{79\tau^{(-1)}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right]}{D} \quad \text{pour } \tau \leq 1$$

$$g(\tau) = -\frac{\left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right]}{D} \quad \text{pour } \tau > 1$$

$$\text{où } D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right)$$

p est la fraction de l'enthalpie magnétique totale provenant de l'ordre à courte distance. Sa valeur dépend de la structure considérée. Par exemple, pour les structures compactes : cubique à faces centrées (A1) et hexagonale compacte (A3), $p=0,28$ ($D=2,342456517$).

V.1.1.2 Composés stœchiométriques

L'enthalpie libre d'un composé stœchiométrique X quelconque est définie de la manière suivante :

$${}^0G_X(T) - {}^0H_X^{SER}(298,15K) = f(T) \quad (V.5)$$

$$\text{avec } {}^0H_X^{SER}(298,15K) = \sum_i a_i {}^0H_i^{SER}(298,15K)$$

a_i étant le nombre d'atomes de l'élément i dans une mole du composé X .

${}^0H_X^{SER}(298,15K)$ représente l'enthalpie d'un mélange mécanique des éléments purs dans leur état de référence (SER) pour obtenir la composition du composé considéré à 298,15 K.

L'expression de la fonction $f(T)$ est de la même forme que celle donnée en (V.1).

V.1.2 Systèmes binaires

L'enthalpie libre molaire de la phase φ d'une solution de substitution binaire A-B a pour expression générale :

$$G_m^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (V.6)$$

$$\text{avec : } {}^{ref}G^\varphi = \sum_{i=A,B} x_i^\varphi {}^0G_i^\varphi \quad (\text{V.7})$$

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \ln(x_i^\varphi) \quad (\text{V.8})$$

$${}^{ex}G^\varphi = x_A^\varphi x_B^\varphi L_{A,B}^\varphi \quad (\text{V.9})$$

L'enthalpie libre de référence, ${}^{ref}G^\varphi$ se définit comme la somme des enthalpies libres des éléments purs dans la structure φ : ${}^0G_i^\varphi$, pondérées par leur fraction molaire. Puisque les enthalpies libres des éléments purs sont référées aux enthalpies des structures stables à 298,15 K : ${}^0H_i^{SER}(298,15K)$, l'enthalpie de référence doit s'écrire :

$${}^{ref}G^\varphi - \sum_{i=A,B} x_i^\varphi {}^0H_i^{SER}(298,15K) = \sum_{i=A,B} x_i^\varphi ({}^0G_i^\varphi - {}^0H_i^{SER}(298,15K)) \quad (\text{V.10})$$

Dans ces conditions l'équation (V.6) devient :

$$G_m^\varphi - \sum_{i=A,B} x_i^\varphi {}^0H_i^{SER}(298,15K) = {}^{ref}G^\varphi - \sum_{i=A,B} x_i^\varphi {}^0H_i^{SER}(298,15K) + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (\text{V.11})$$

Le terme ${}^{id}G^\varphi$ qui définit l'enthalpie libre idéale est lié à l'entropie configurationnelle d'un mélange aléatoire des éléments A et B.

Le terme $L_{A,B}^\varphi$ apparaissant dans l'enthalpie libre d'excès ${}^{ex}G^\varphi$ traduit l'interaction entre les atomes A et B dans la solution.

Dans le cas des solutions strictement régulières, $L_{A,B}^\varphi$ ne varie pas avec la composition du mélange et peut être relié aux énergies des paires A-A, B-B et A-B. Lorsque $L_{A,B}^\varphi$ est négatif (déviations négatives à l'idéalité), la solution est d'autant plus stable que le nombre de paires A-B est plus grand, ce qui peut conduire à une mise en ordre ; il y a une tendance à la formation de composés définis. C'est par exemple le cas du système In-Sb (indium-antimoine) comportant un composé défini InSb à point de fusion congruent (figure V.1).

Inversement, si la solution présente une déviation positive par rapport à l'idéalité : $L_{A,B}^p > 0$, la solution est d'autant plus stable que le nombre de paires A-B est plus petit, ce qui correspond à une ségrégation entre atomes A et B ; la solution présente une lacune de miscibilité dans un certain intervalle de température. C'est le cas du système Cd-Ga (cadmium-gallium) comportant une zone de démixtion (figure V2).

Lorsque $L_{A,B}^p$ est faible, on tend vers un mélange idéal.

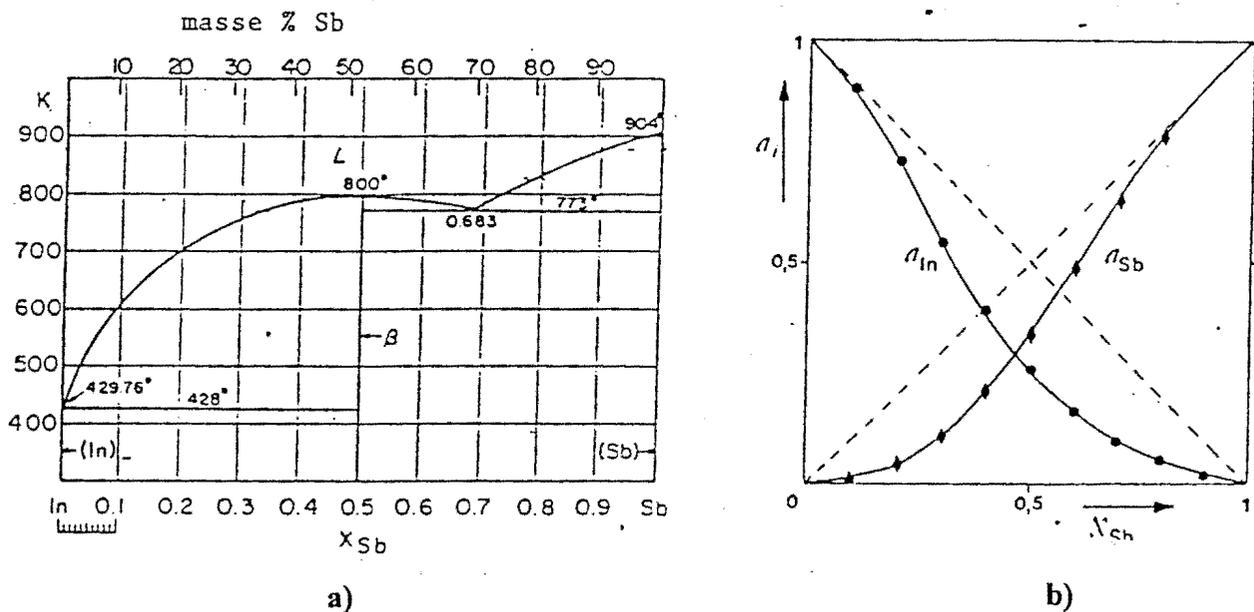


Figure V.1 : Système In-Sb. a) Diagramme d'équilibre entre phases. b) Activités de In et Sb à 900 K⁽⁴⁰⁾

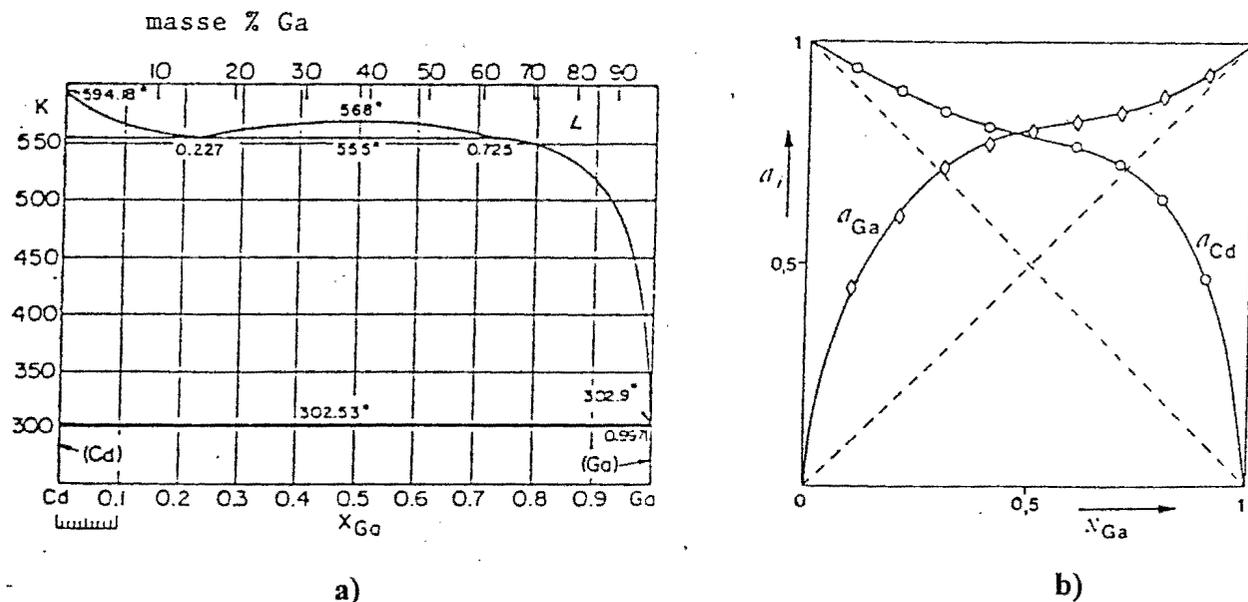


Figure V.2 : Système Cd-Ga. a) Diagramme d'équilibre entre phases. b) Activités de Cd et Ga à 700 K⁽⁴⁰⁾

Le terme d'interaction $L_{A,B}^\varphi$, peut prendre diverses formes analytiques selon le modèle thermodynamique utilisé. Mais dans le cas général, un terme d'interaction indépendant de la composition ne permet pas de rendre compte des données expérimentales. Dans ce travail, nous avons adopté le modèle de Redlich-Kister⁽²⁶⁾ présenté au chapitre I. L'expression du terme $L_{A,B}^\varphi$ est rappelée ci-dessous :

$$L_{A,B}^\varphi = \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{A,B}^\varphi (x_A^\varphi - x_B^\varphi)^\nu \quad (\text{V.12})$$

Les paramètres ${}^{\nu}L_{A,B}^\varphi$ peuvent dépendre de la température selon :

$${}^{\nu}L_{A,B}^\varphi = {}^{\nu}A_{A,B}^\varphi + {}^{\nu}B_{A,B}^\varphi T + \dots \quad (\text{V.13})$$

Lorsque au moins un des éléments constituant la solution présente des propriétés magnétiques, une contribution supplémentaire doit être introduite. Elle prend la même forme que celle définie pour les éléments purs par l'équation (V.4).

La température magnétique critique et le moment magnétique moyen varient alors avec la composition de la manière suivante :

$$T_C = x_A^\varphi T_{C(A)}^\varphi + x_B^\varphi T_{C(B)}^\varphi + x_A^\varphi x_B^\varphi \left[{}^0T_{C(A,B)}^\varphi + (x_A^\varphi - x_B^\varphi) {}^1T_{C(A,B)}^\varphi \right] \quad (\text{V.14})$$

$$B_0 = x_A^\varphi B_{0(A)}^\varphi + x_B^\varphi B_{0(B)}^\varphi + x_A^\varphi x_B^\varphi \left[{}^0B_{0(A,B)}^\varphi + (x_A^\varphi - x_B^\varphi) {}^1B_{0(A,B)}^\varphi \right] \quad (\text{V.15})$$

$T_{C(i)}^\varphi$ désigne la température magnétique critique de l'élément i dans la structure φ , et $B_{0(i)}^\varphi$ son moment magnétique moyen par atome. Ces grandeurs sont issues de la description des éléments purs A et B. Les termes ${}^nT_{C(A,B)}^\varphi$ et ${}^nB_{0(A,B)}^\varphi$ traduisent l'interaction magnétique des deux éléments A et B. Ils sont déduits de la connaissance expérimentale de la température de Curie en fonction de la composition.

V.1.3 Systèmes ternaires

L'enthalpie libre molaire de la solution de substitution φ dans le ternaire A-B-C est toujours exprimée par l'expression (V.6) : $G_m^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi$

avec :

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_{i=A,B,C} x_i^\varphi G_i^\varphi \quad (V.16)$$

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_{i=A,B,C} x_i^\varphi \ln(x_i^\varphi) \quad (V.17)$$

Comme nous l'avons vu au chapitre I, différentes équations permettent d'estimer la contribution des données thermodynamiques des systèmes binaires à l'enthalpie libre d'excès des solutions ternaires. En vue donc d'exprimer l'enthalpie libre d'excès du ternaire, nous avons utilisé l'équation de Muggianu présentée également au chapitre I:

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^\varphi = & \frac{4x_A^\varphi x_B^\varphi}{(2x_A^\varphi + x_C^\varphi)(2x_B^\varphi + x_C^\varphi)} (G_{AB}^{xs})_{x_A^{(AB)}=x_A^\varphi+\frac{x_C^\varphi}{2}} + \frac{4x_A^\varphi x_C^\varphi}{(2x_A^\varphi + x_B^\varphi)(2x_C^\varphi + x_B^\varphi)} ({}^{ex}G_{AC}^\varphi)_{x_A^{(AC)}=x_A^\varphi+\frac{x_B^\varphi}{2}} \\ & + \frac{4x_B^\varphi x_C^\varphi}{(2x_B^\varphi + x_A^\varphi)(2x_C^\varphi + x_A^\varphi)} ({}^{ex}G_{BC}^\varphi)_{x_B^{(BC)}=x_B^\varphi+\frac{x_A^\varphi}{2}} \end{aligned} \quad (V.18)$$

Hillert⁽⁵⁰⁾ a montré qu'en exprimant les trois enthalpies libres d'excès ainsi définies à l'aide de l'égalité (V.9), l'équation (V.18) se simplifiait de la manière suivante :

$${}^{ex}G^\varphi = x_A^\varphi x_B^\varphi L_{A,B}^\varphi + x_A^\varphi x_C^\varphi L_{A,C}^\varphi + x_B^\varphi x_C^\varphi L_{B,C}^\varphi \quad (V.19)$$

De façon à tenir compte des interactions entre les éléments A, B et C, nous ajoutons un terme supplémentaire : $L_{A,B,C}^\varphi$ (paramètre d'interaction ternaire) à l'enthalpie libre d'excès. L'équation (V.19) prend donc la forme suivante :

$${}^{ex}G^\varphi = x_A^\varphi x_B^\varphi L_{A,B}^\varphi + x_A^\varphi x_C^\varphi L_{A,C}^\varphi + x_B^\varphi x_C^\varphi L_{B,C}^\varphi + x_A^\varphi x_B^\varphi x_C^\varphi L_{A,B,C}^\varphi \quad (V.20)$$

Le terme d'interaction ternaire peut dépendre de la composition de la solution ternaire selon l'équation du type :

$$L_{A,B,C}^{\varphi} = {}^0L_{A,B,C}^{\varphi} x_A^{\varphi} + {}^1L_{A,B,C}^{\varphi} x_B^{\varphi} + {}^2L_{A,B,C}^{\varphi} x_C^{\varphi} \quad (\text{V.21})$$

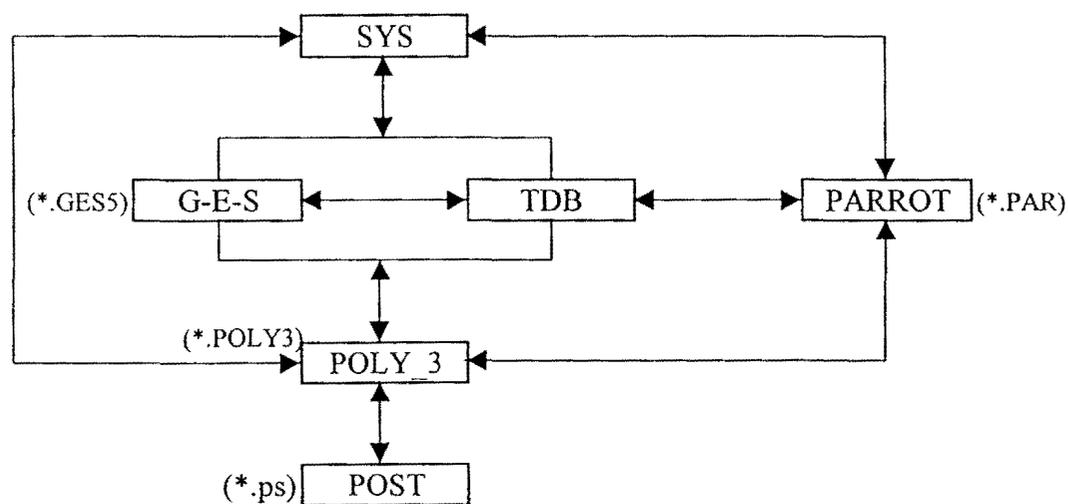
V.2 PRESENTATION DE LA METHODE DE CALCUL

Le calcul des diagrammes d'équilibre entre phases a été effectué grâce au logiciel THERMO-CALC⁽²⁾, disponible sur les terminaux Tektronix installés au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques (L.T.P.C.M) de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

Nous donnerons dans les lignes qui suivent quelques indications sur le logiciel Thermo-Calc.

Thermo-calc est formé de quatre modules essentiels : TDB (DATABASE), G-E-S, POLY_3, PARROT et POST.

La structure générale du logiciel est présentée par le diagramme ci-dessous.



V.2.1 Manipulation thermodynamique : TDB et G-E-S

TDB (DATABASE) : ce module permet de définir les éléments composant le système. Les éléments étant connus, on peut avoir les différentes descriptions du système. Il est possible à ce niveau de sélectionner les données qui nous intéressent (rejeter des phases ou les restaurer).

G-E-S : il permet d'avoir accès à la liste des paramètres relatifs à une phase et y apporter des modifications.

V.2.2 Calcul : POLY_3

Le module POLY_3, est le module principal de calcul des grandeurs thermodynamiques et des diagrammes d'équilibre entre phases. Les conditions initiales étant fixées (température, pression, nombre de mole, compositions du mélange), le balayage de l'espace définit s'effectue en vue de générer le diagramme souhaité.

V.2.3 Exploitation : POST

Le module POST, permet la représentation graphique des différents calculs effectués.

V.2.4 Optimisation : PARROT

L'optimisation constitue l'étape importante dans le calcul des diagrammes d'équilibre entre phases. La procédure d'optimisation par le module PARROT commence par la création de deux fichiers : *.pop et *.tdb.

- Le fichier *.pop contient toutes les données expérimentales du système à étudier.

Des exemples de fichiers : *.tdb et *.pop sont donnés en Annexe C.2.

V.3 APPLICATIONS

V.3.1 Système ternaire gallium-bismuth-étain (Ga-Bi-Sn)

V.3.1.1 Systèmes binaires constitutifs

V.3.1.1.1 Système bismuth-gallium (Bi-Ga)

*.Rappels bibliographiques (diagramme d'équilibre entre phases)

En 1932, Pushin *et al.*⁽⁵¹⁾ ont mis en évidence, par analyse thermique différentielle, la présence d'une lacune de miscibilité à l'état liquide dans le système Bi-Ga. Ils ont déterminé la température (498 K) et la composition du point monotectique : $liq_1 \Leftrightarrow liq_2 + Bi$. Les limites de la lacune de miscibilité à la température monotectique sont $x_{Bi}=0,045$ et $0,73$. Ils ont également déterminé la température de l'eutectique : $liq \Leftrightarrow Bi + Ga$ (302,8 K).

Shunk⁽⁵²⁾, citant les travaux de Ivanov et Regel⁽⁵³⁾, met en évidence une très légère solubilité du gallium dans le bismuth solide (solubilité inférieure à 0,05 atome pour cent de gallium).

Predel⁽⁵⁴⁾ a étudié par analyse thermique différentielle, un large domaine de concentration. Il a ainsi pu aboutir à un diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-Ga, beaucoup plus complet que ceux obtenus par les travaux antérieurs. Il situe la zone de démixtion à 495 K, entre $x_{Bi}=0,085$ et $0,615$. La température de l'eutectique qu'il obtient (302,48 K) est en excellent accord avec celle obtenue par Puschin⁽⁵²⁾. La température du point critique déterminée par Predel est 535 K pour une fraction molaire de Bi égale à 0,30.

En 1968, Yatsenko et Kononenko⁽⁵⁵⁾ ont confirmé par des mesures de viscosité et de résistance effectuées sur seize alliages, les travaux de Predel.

Gambino⁽⁵⁶⁾, par des mesures calorimétriques dans le domaine diphasé liquide entre 495 K et 535 K, a donné des précisions supplémentaires sur la zone de démixtion. La lacune de miscibilité qu'il obtient est décalée du côté du bismuth par

rapport au tracé de Predel. Ce résultat est en accord avec la lacune calculée par Jordan⁽⁵⁷⁾ à partir du modèle des solutions associées régulières appliqué aux données expérimentales de Yatsenko et Danilin⁽⁵⁸⁾.

Des mesures de densité et de capacité calorifique, ont permis à Gambino *et al.*⁽⁵⁹⁾ de confirmer la température critique obtenue par Predel (535 K).

* Optimisation

Le système Bi-Ga est formé de deux phases solides : (Bi) et (Ga) respectivement de structure rhomboédrique et orthorhombique.

Les données expérimentales relatives au système Bi-Ga (grandeurs thermodynamiques et diagramme d'équilibre entre phases) ont permis à Girard *et al.*⁽⁶⁰⁾ d'optimiser le système Bi-Ga.

Nous avons repris l'optimisation de ce système en prenant comme valeurs de départ (paramètres thermodynamiques) celles obtenues par Girard *et al.*⁽⁶⁰⁾.

Dans la procédure d'optimisation la solubilité du gallium dans le bismuth et celle du bismuth dans le gallium ont été négligées, seule la phase liquide donc a été optimisée. Les paramètres des phases orthorhombique (Ga) et rhomboédrique (Bi) ont été supposés nuls.

La température du monotectique (495 K) et la température de l'eutectique (302,7 K) que nous obtenons sont en accord avec celles obtenues par Girard *et al.*⁽⁶⁰⁾.

La température critique obtenue par le présent travail (535 K) est en accord avec celle obtenue expérimentalement par Predel⁽⁵⁴⁾ et Gambino⁽⁵⁶⁾. Les calculs de Girard *et al.*⁽⁶⁰⁾ donnent une température critique un peu plus basse.

Les paramètres obtenus au cours de ce travail sont présentés en Annexe C.1.2.1.

La figure V.4 présente le diagramme d'équilibre entre phases calculé obtenu par le présent travail et celui obtenu par Girard *et al.*⁽⁶⁰⁾.

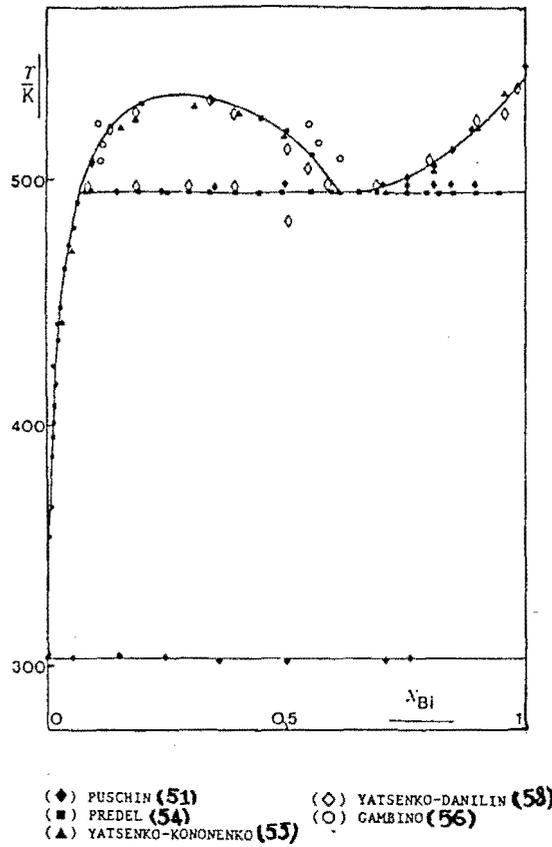


Figure V.3 : Système Bi-Ga. Diagramme d'équilibre entre phases expérimental

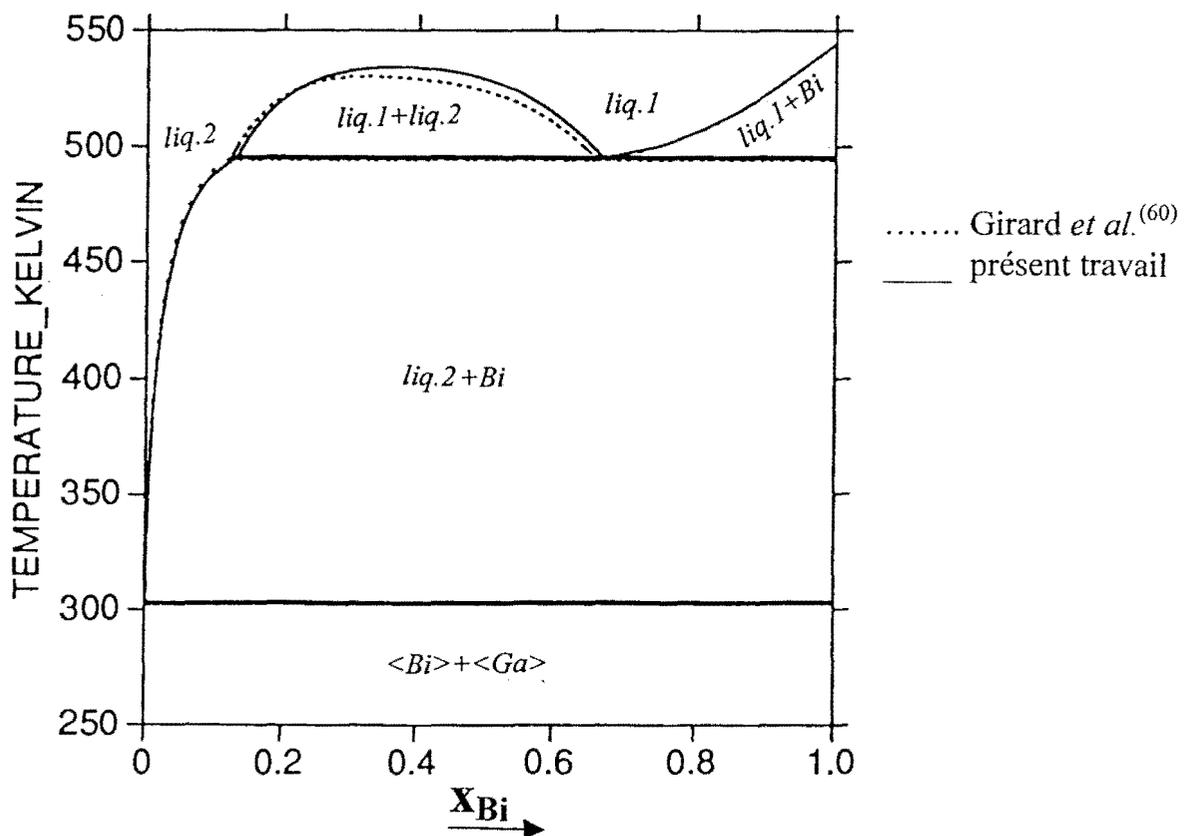


Figure V.4 : Système Bi-Ga. Diagrammes d'équilibre entre phases calculés

V.3.1.1.2 Système bismuth-étain (Bi-Sn)

* Rappels bibliographiques (diagramme d'équilibre entre phases)

Plusieurs études [(61), (62), (63)] ont été consacrées au système Bi-Sn. Les résultats de ces différents travaux, ont permis à Hultgren *et al.*⁽⁴⁰⁾ de donner le tracé du diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-Sn, que nous présentons à la figure V.5. Ce diagramme présente un eutectique ($liq \leftrightarrow Bi + Sn$) à 412 K pour la composition $x_{Sn}=0,57$.

* Optimisation

Le système Bi-Sn est formé de trois phases : une phase liquide, une solution solide tétragonale (Sn) et une solution solide de structure rhomboédrique (Bi).

La description thermodynamique de ce système a été faite par Othani⁽⁶⁴⁾. Le diagramme d'équilibre entre phases calculé grâce à cette description est représenté par la figure V.6. La température de l'eutectique obtenue est 413,8 K.

Les différents paramètres thermodynamiques sont présentés en Annexe C.1.2.4.

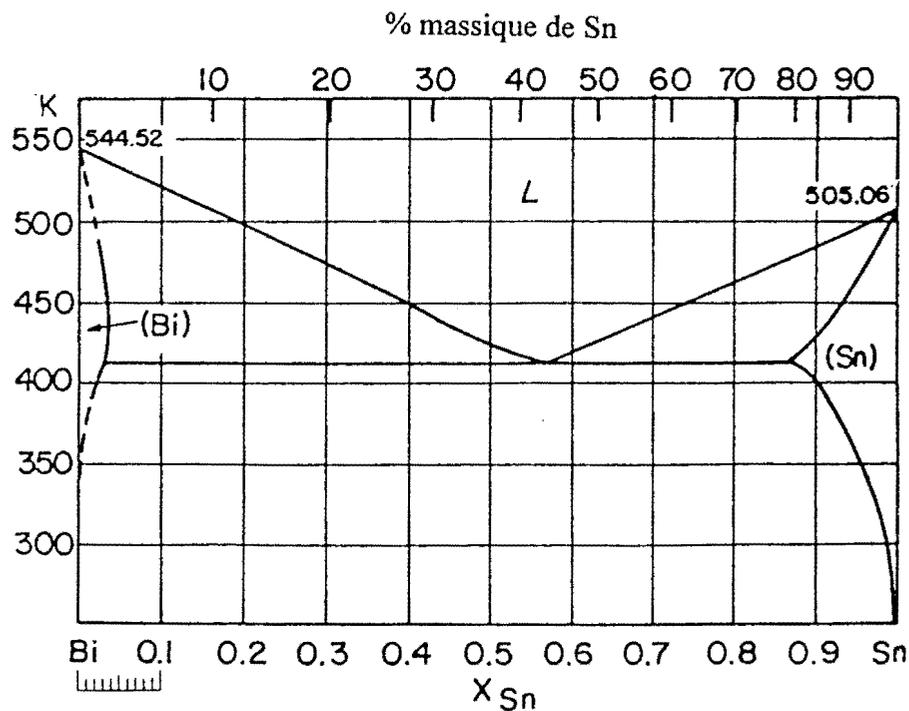


Figure V.5 : Système Bi-Sn. Diagramme d'équilibre entre phases expérimental⁽⁴⁰⁾

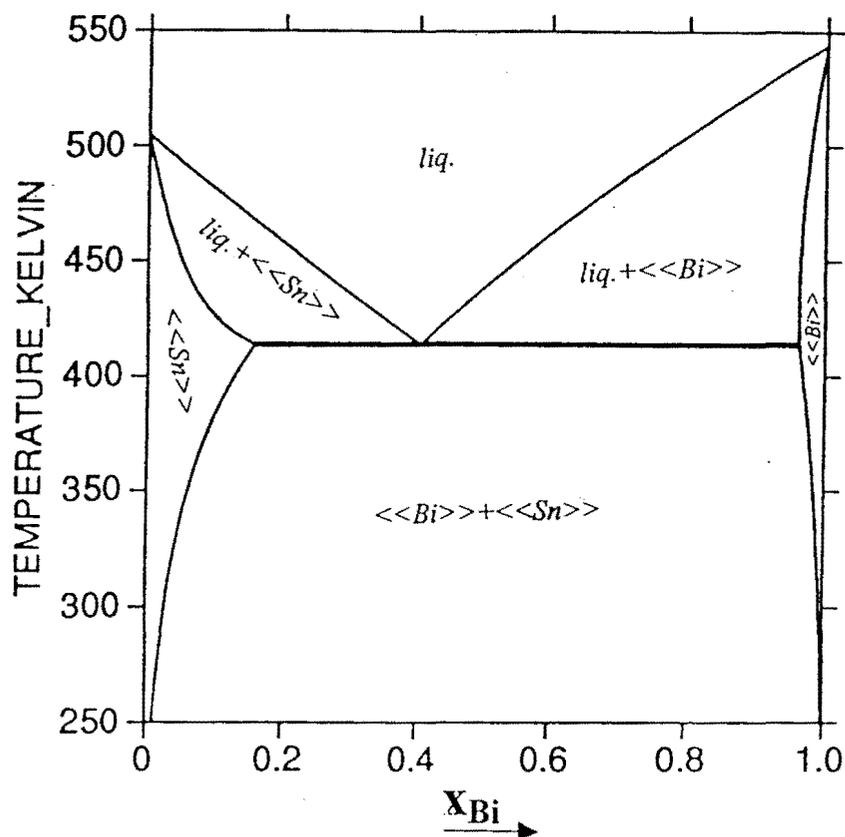


Figure V.6 : Système Bi-Sn. Diagramme d'équilibre entre phases calculé⁽⁶⁴⁾

V.3.1.1.3 Système gallium-étain (Ga-Sn)

* Rappels bibliographiques (diagramme d'équilibre entre phases)

Anderson et Ansara⁽⁶⁵⁾ ont fait une compilation des différents travaux consacrés au système Ga-Sn.

Le diagramme d'équilibre entre phases publié (figure V.7) met en évidence une réaction eutectique : $liq \leftrightarrow Ga + Sn$ dont la température est $(293,0 \pm 0,5)$ K.

* Optimisation

Le système Ga-Sn est formé de trois phases : une phase liquide, une solution solide tétragonale (β Sn) et une solution solide de structure orthorhombique (α Ga). L'optimisation du système Ga-Sn a été faite par Anderson et Ansara⁽⁶⁵⁾.

Le diagramme d'équilibre entre phases calculé grâce à cette description est représenté par la figure V.8. La température de l'eutectique obtenue par le calcul est 293,66 K. Les paramètres thermodynamiques sont donnés en Annexe C.1.2.6.

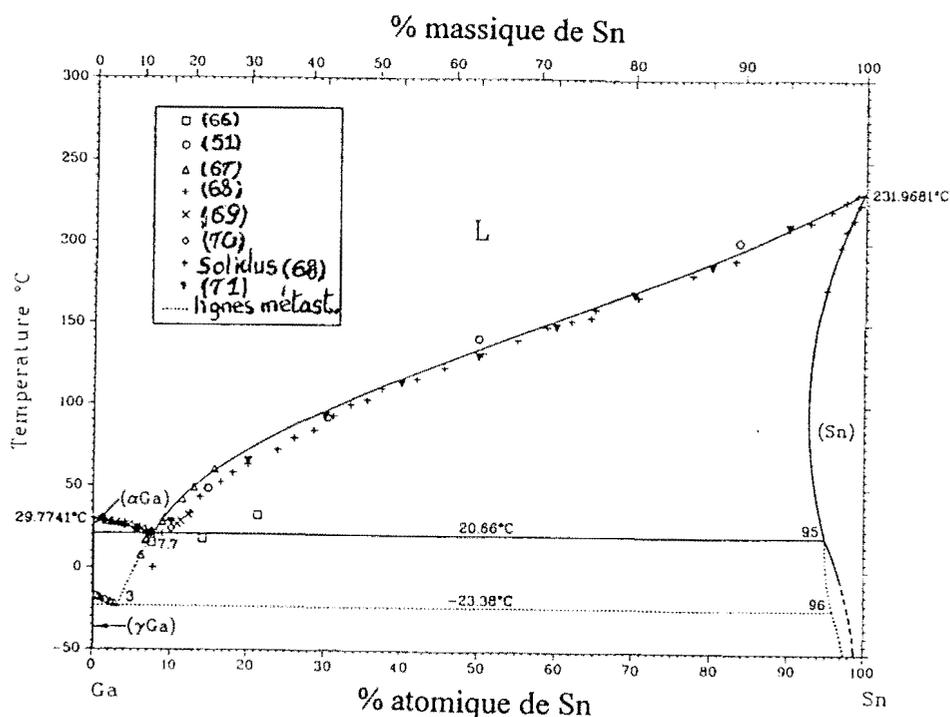


Figure V.7 : Système Ga-Sn. Diagramme d'équilibre entre phases expérimental⁽⁶⁵⁾

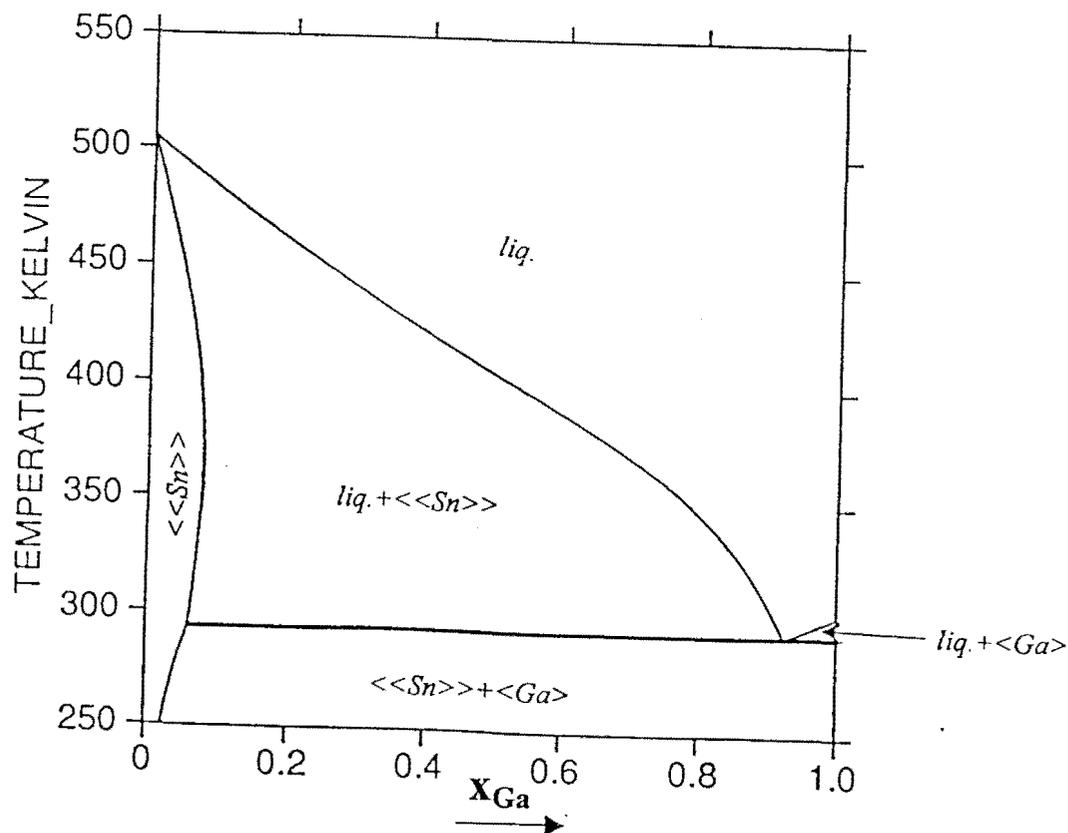


Figure V.8 : Système Ga-Sn. Diagramme d'équilibre entre phases calculé⁽⁶⁵⁾

V.3.1.2 Système ternaire Ga-Bi-Sn

V.3.1.2.1 Données bibliographiques

* Diagramme d'équilibre entre phases

Aucune information concernant le diagramme d'équilibre entre phases du ternaire Bi-Ga-Sn, n'a été trouvée dans la littérature, au cours de ce travail.

* Grandeurs thermodynamiques

Muggianu⁽⁴⁵⁾ a déterminé par calorimétrie, les enthalpies de mélange du système Bi-Ga-Sn à 723 K. Les enthalpies de formation des alliages liquides ont été mesurées pour six sections définies par les rapports : $x_{Ga} / x_{Bi} = 1/3, 1/1, 1/2, 2/1, 3/1$ et $x_{Ga} / x_{Sn} = 1/1$.

Ces différents résultats expérimentaux nous ont permis d'optimiser la phase liquide (Bi,Ga,Sn).

V.3.1.2.2 Optimisation et Résultats

Le système Bi-Ga-Sn est formé d'une lacune de miscibilité en phase liquide et des trois phases solides : (Bi), (Ga) et (Sn). Les structures de ces phases solides sont reportées dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Structures des phases solides dans le système Ga-Bi-Sn

Phase	Groupe d'espace	Type	Réf.
Bi	R3m	αAs	(72)
Ga	Cmca	Ga	(65)
Sn	$I4_1 / amd$	βSn	(65)

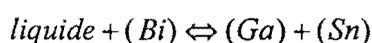
Hormis les structures des phases solides, les seules informations expérimentales relatives au système Ga-Bi-Sn concernent la phase liquide.

Seule cette phase a été optimisée dans le présent travail.

Sur les figures V.9 à V.14, nous comparons les enthalpies de mélange du liquide (Bi,Ga,Sn) que nous avons obtenues après optimisation et celles déterminées expérimentalement par Muggianu⁽⁴⁵⁾.

Les paramètres issus de l'optimisation de la phase liquide sont présentés en Annexe C.1.3.1. Ces paramètres ont permis de calculer différentes sections du diagramme d'équilibre entre phases du ternaire Ga-Bi-Sn. Quelques-uns des résultats obtenus sont représentés par les figures V.15 à V.18.

Les deux isoplèthes : $x_{Bi}/x_{Sn} = 1$ (figure V.15) et $x_{Bi}/x_{Ga} = 1$ (figure V.16) obtenues, mettent en évidence une réaction invariante à 293,78 K qui pourrait être la transformation de type U : péritexie transitoire, définie par l'équation ci-dessous :



La mise en évidence d'une seule transformation invariante dans le système Ga-Bi-Sn est en accord avec la théorie. En effet, d'après la règle de Rhines ($n=1+c_2+2c_3$; c_2 : nombre de composés binaires, c_3 : nombre de composés ternaires) qui permet de définir le nombre n de triangles dans un système ternaire, en l'absence de tous composés binaires et ternaires $n=1$, ce qui correspond à une seule transformation invariante.

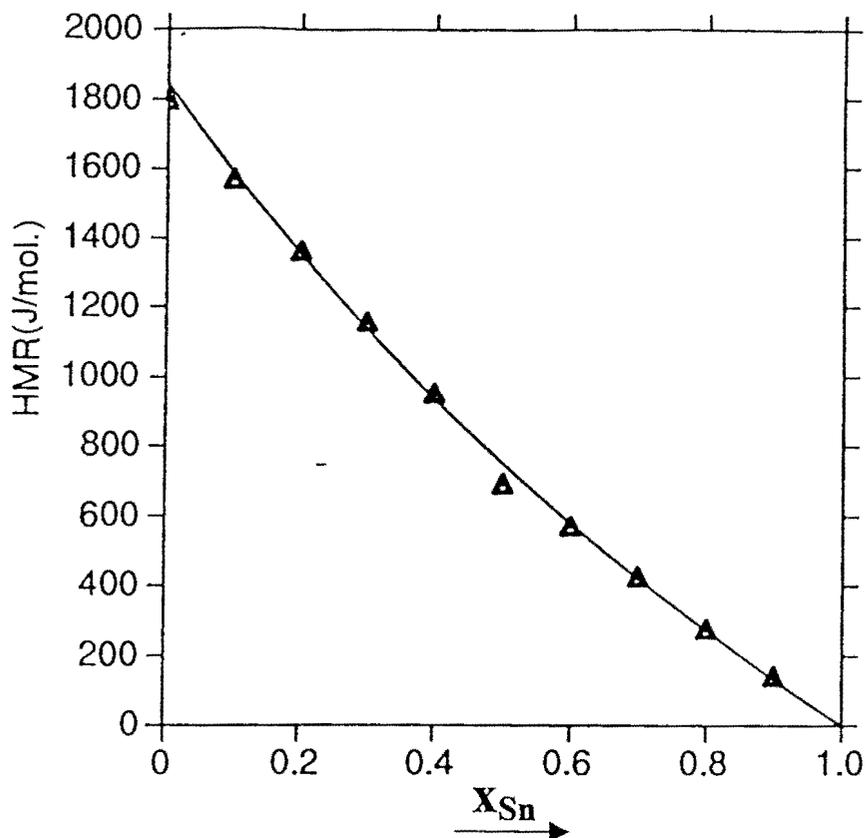


Figure V.9 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=1/2$ obtenues après optimisation (modèle de Redlich-Kister-Muggianu) et comparées aux valeurs expérimentales de Muggianu⁽⁴⁵⁾, $T=723$ K.

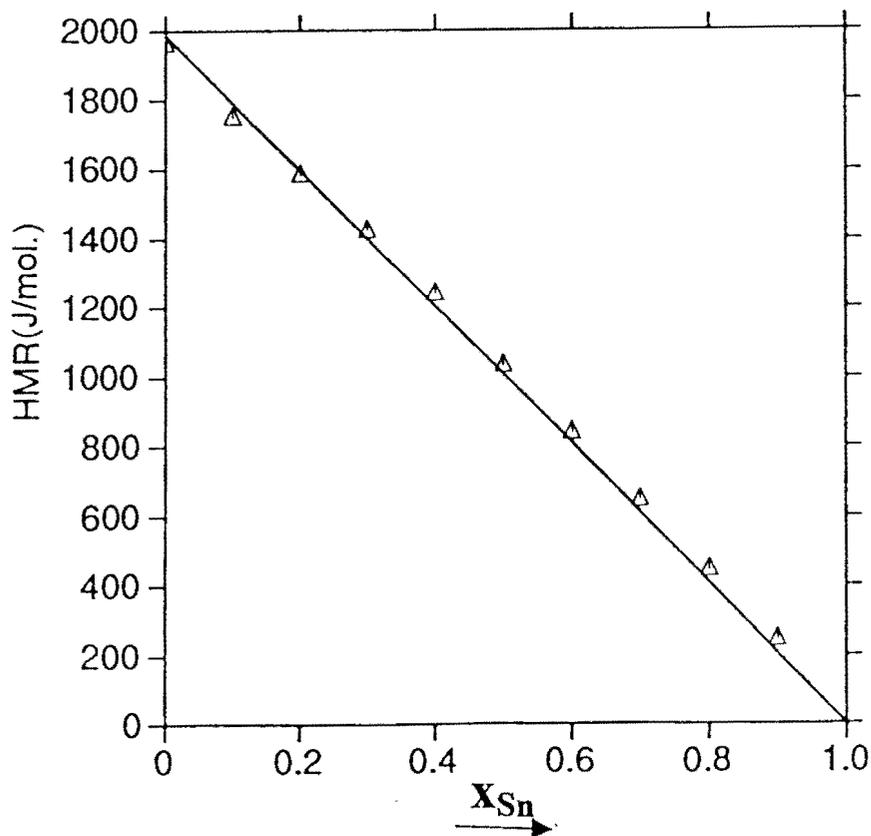


Figure V.10 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=2$ obtenues après optimisation (modèle de Redlich-Kister-Muggianu) et comparées aux valeurs expérimentales de Muggianu⁽⁴⁵⁾, $T=723$ K.

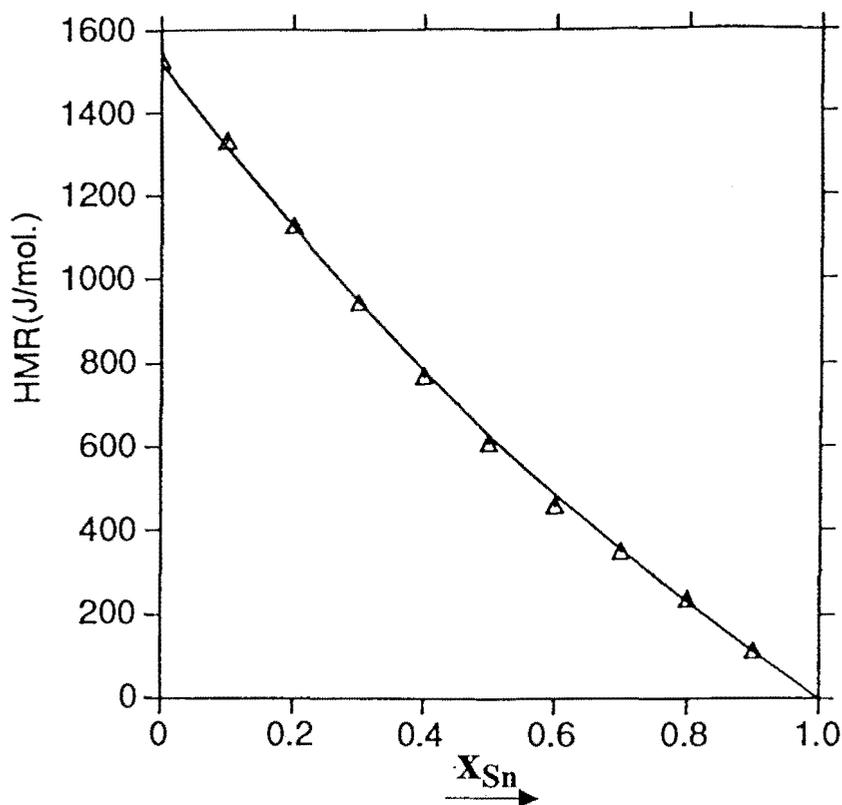


Figure V.11 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=1/3$ obtenues après optimisation (modèle de Redlich-Kister-Muggianu) et comparées aux valeurs expérimentales de Muggianu⁽⁴⁵⁾, $T=723$ K.

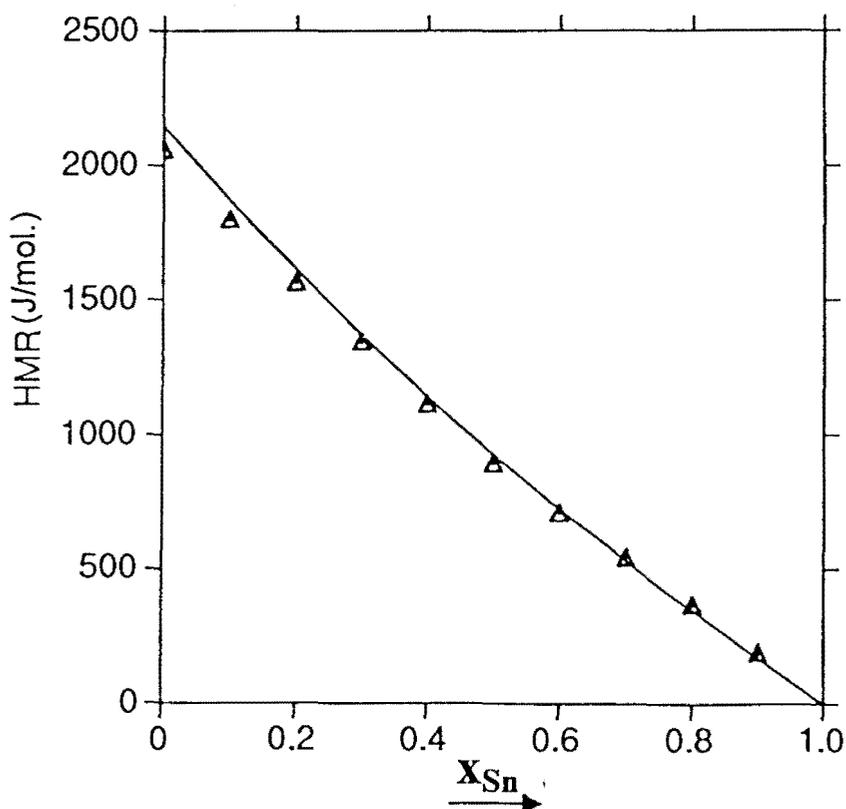


Figure V.12 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=1$ obtenues après optimisation (modèle de Redlich-Kister-Muggianu) et comparées aux valeurs expérimentales de Muggianu⁽⁴⁵⁾, $T=723$ K.

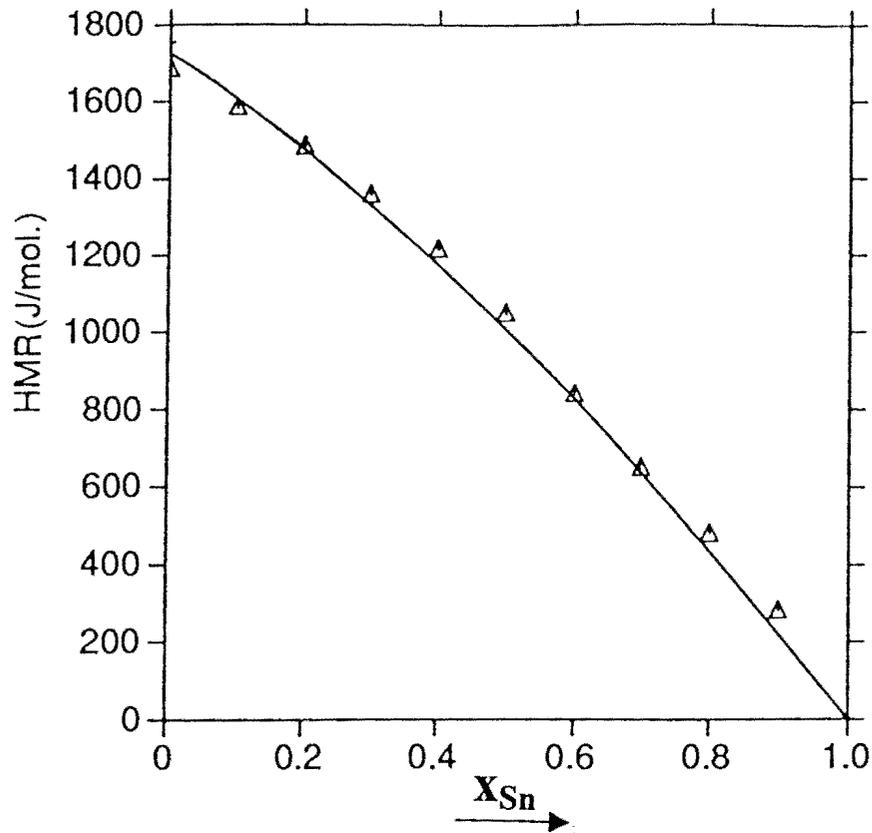


Figure V.13 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Bi}=3$ obtenues après optimisation (modèle de Redlich-Kister-Muggianu) et comparées aux valeurs expérimentales de Muggianu⁽⁴⁵⁾, $T=723$ K.

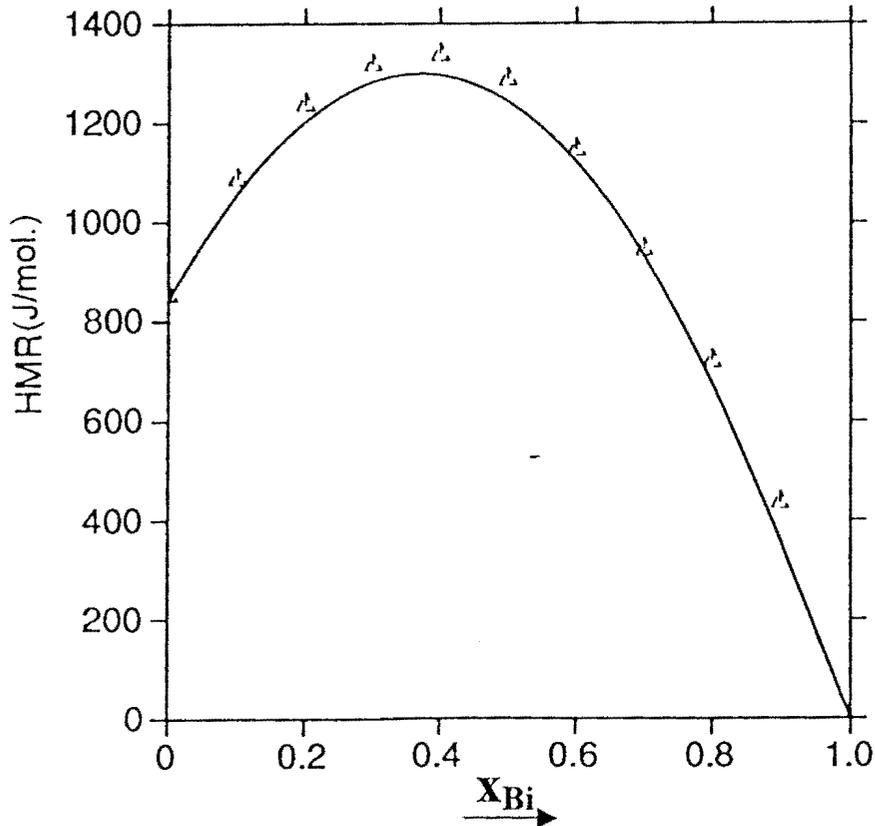


Figure V.14 : Système Ga-Bi-Sn. Enthalpies molaires de mélange le long de la section $x_{Ga}/x_{Sn}=1$ obtenues après optimisation (modèle de Redlich-Kister-Muggianu) et comparées aux valeurs expérimentales de Muggianu⁽⁴⁵⁾, $T=723$ K.

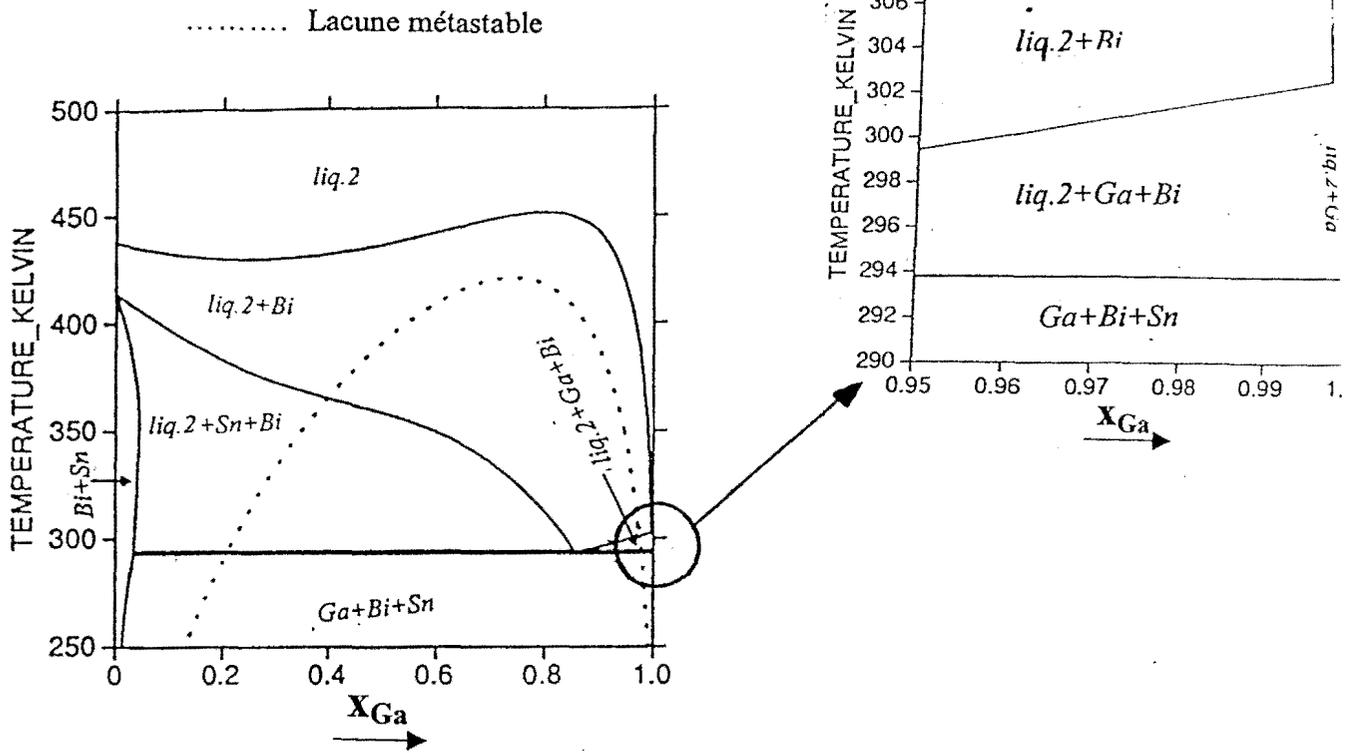


Figure V.15 : Système ternaire Ga-Bi-Sn. Isoplèthe $x_{Bi}/x_{Sn}=1$ calculée, obtenue par le présent travail

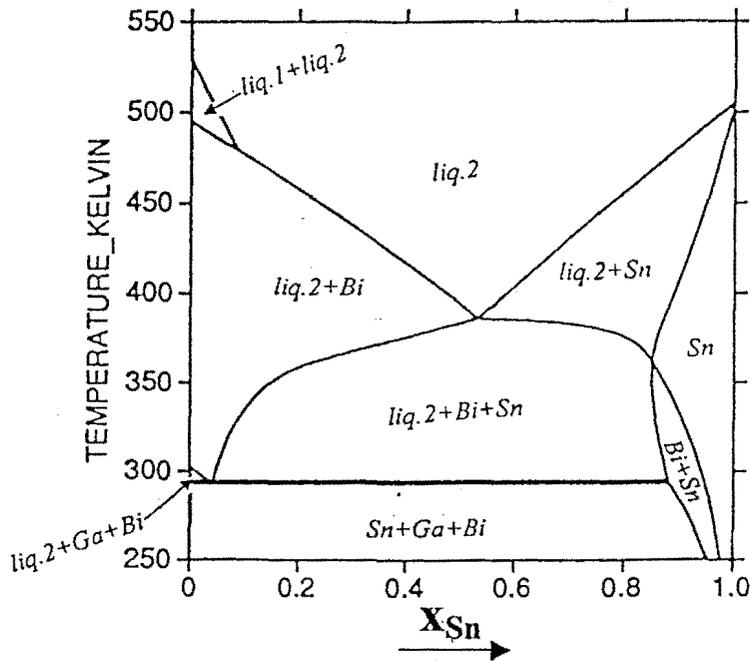


Figure V.16 : Système ternaire Ga-Bi-Sn. Isoplèthe $x_{Bi}/x_{Ga}=1$ calculée, obtenue par le présent travail

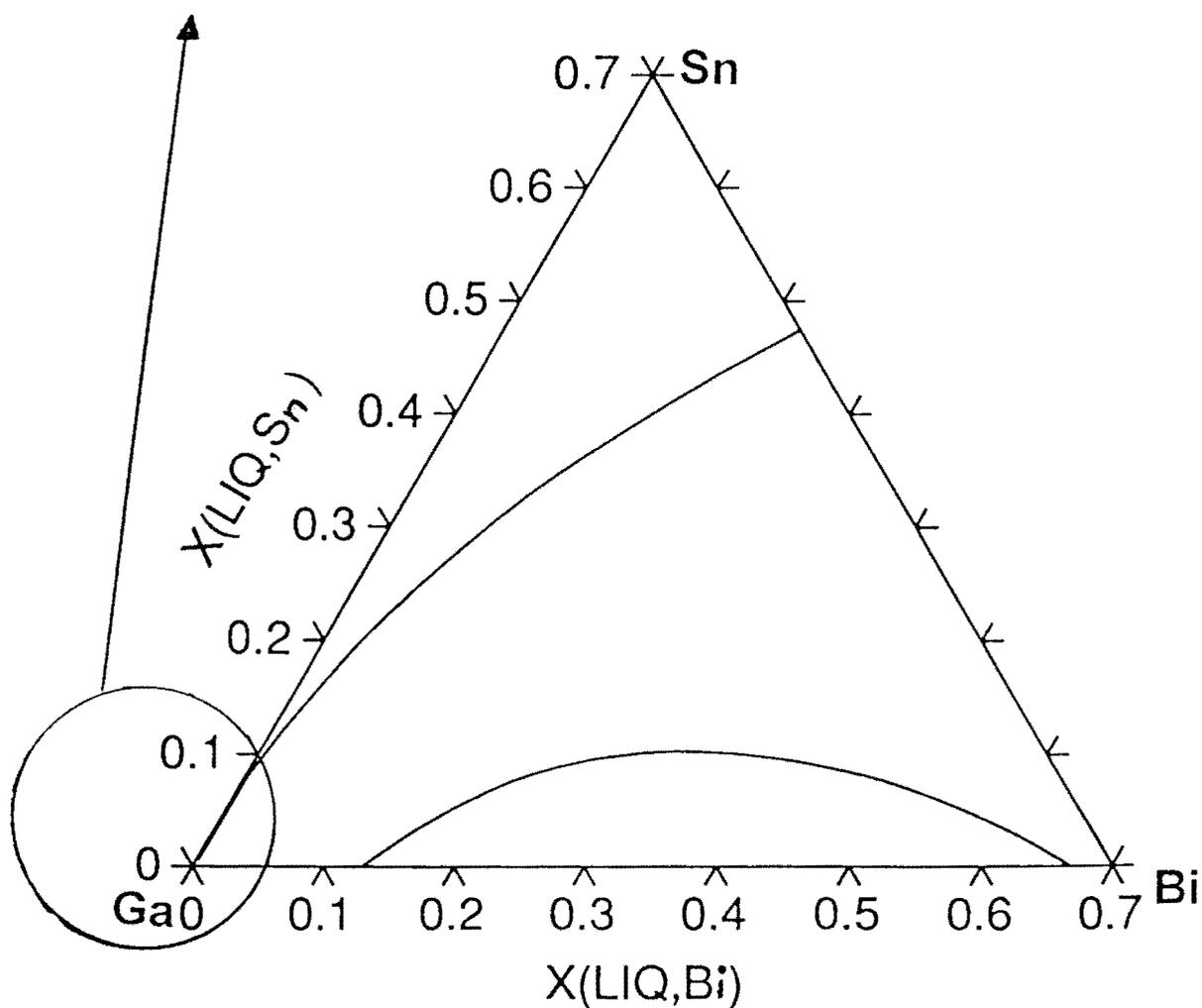
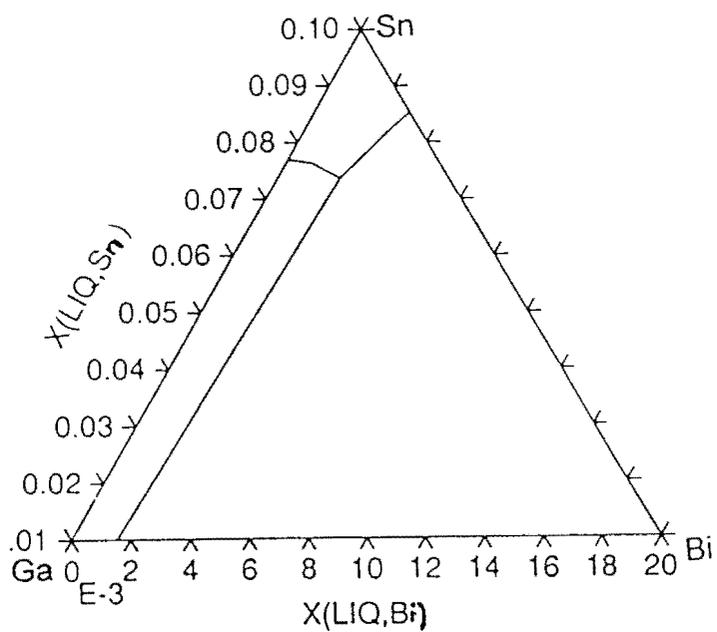


Figure V.17 : Système ternaire Ga-Bi-Sn. Projection des lignes monovariantes du liquidus calculées, obtenues par le présent travail.

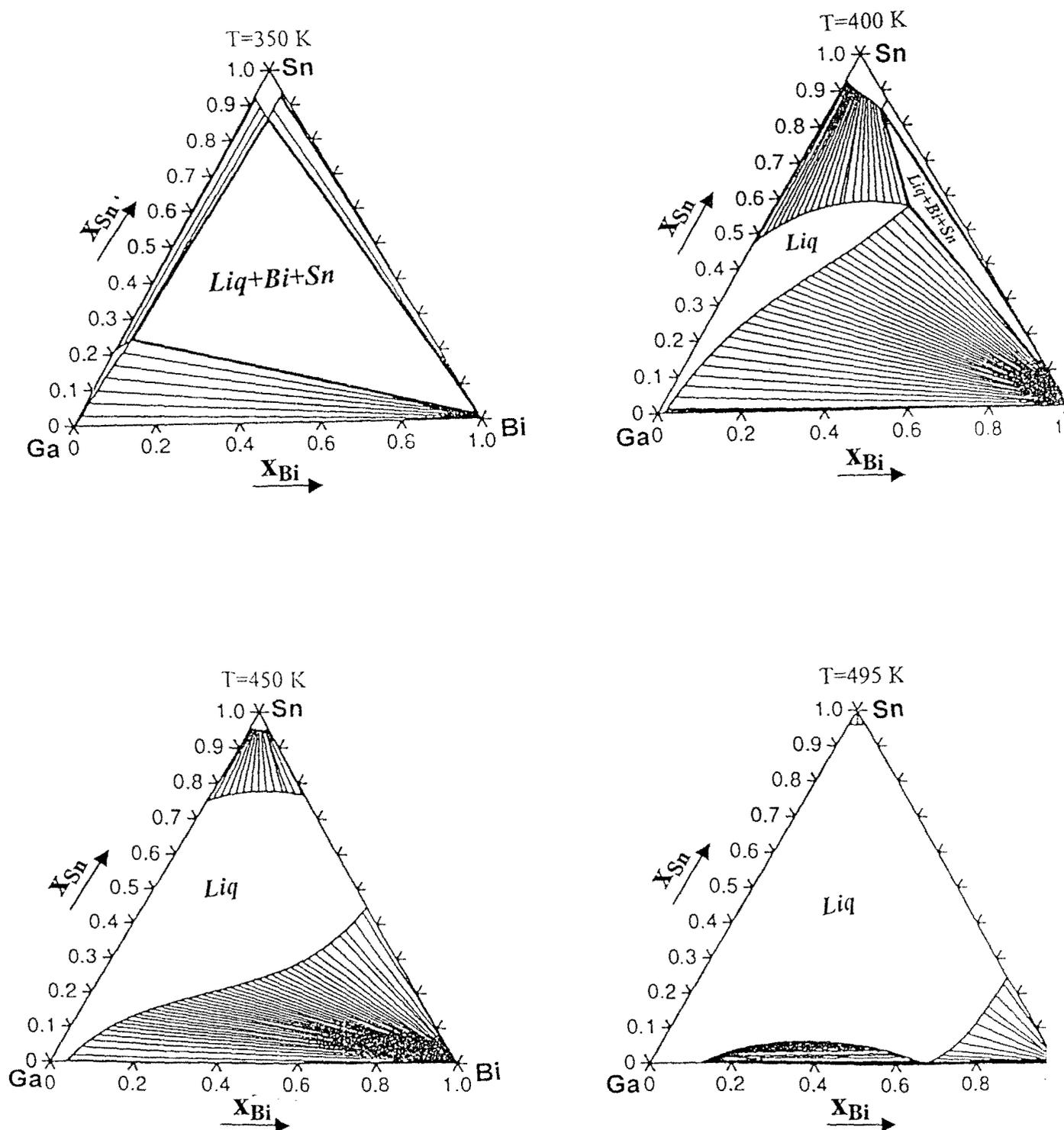


Figure V.18 : Système ternaire Ga-Bi-Sn. Sections isothermes calculées, obtenues par le présent travail

V.3.2 Système ternaire indium-bismuth-plomb (In-Bi-Pb)

V.3.2.1 Systèmes binaires constitutifs

V.3.2.1.1 Système binaire bismuth-indium (Bi-In)

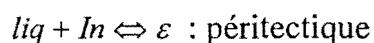
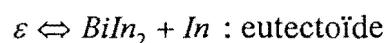
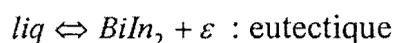
* Rappels bibliographiques (diagramme d'équilibre entre phases)

Henry et Badwick⁽⁷³⁾ ont étudié le système Bi-In grâce à des analyses thermiques et microscopiques. Ils ont déterminé la température (382,65 K) et la composition ($x_{\text{In}}=0,473$) de la réaction eutectique : $liq \Leftrightarrow BiIn + Bi$ mise en évidence dans le système Bi-In. Ils ont également déterminé la température de fusion du composé défini BiIn.

Par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X sur poudre, Peretti et Carapella⁽⁷⁴⁾ ont confirmé les résultats obtenus par Henry et Badwick⁽⁷³⁾.

Magomedov et Omarov⁽⁷⁵⁾ par des études thermographiques ont donné le tracé du liquidus et du solidus du système Bi-In.

Curie *et al.*⁽⁷⁶⁾ par analyse thermique différentielle, diffraction des rayons X, ont déterminé le diagramme d'équilibre entre phases du binaire Bi-In dans l'intervalle de composition : $x_{\text{Bi}}=0,02$ et $0,333$. Ils ont également déterminé la température de fusion du composé défini $BiIn_2$ (363 K), ainsi que les caractéristiques (température et composition) des trois réactions suivantes apparaissant dans la système Bi-In :



Otto⁽⁷⁷⁾ par des mesures de résistances électriques a étudié la solubilité du bismuth (Bi) dans l'indium (In) à 325 K.

Robinson et Bever⁽⁷⁸⁾, Boom *et al.*⁽⁷⁹⁾ et Singh⁽⁸⁰⁾ ont mesuré par calorimétrie les enthalpies de formation des différents composés intermétalliques du système Bi-In.

Toutes ces données expérimentales ont été présentées par Chevalier⁽⁸¹⁾.

La figure V.19 donne une représentation de l'ensemble des données expérimentales relatives au diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-In sélectionnées par Chevalier⁽⁸¹⁾. Grâce à toutes ces valeurs il a pu calculer le diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-In.

* Optimisation

Le système Bi-In, est formé d'une phase liquide, des phases solides (Bi), (In) et de quatre phases intermédiaires: $BiIn$, $BiIn_2$, Bi_3In_5 et ε . Parmi les trois phases stœchiométriques ($BiIn$, $BiIn_2$, Bi_3In_5), $BiIn$, $BiIn_2$ sont à fusion congruente tandis que Bi_3In_5 est à fusion non congruent.

Le système Bi-In, présente six réactions invariantes: trois réactions eutectiques, une réaction eutectoïde et deux réactions péritectiques. Ces différentes réactions sont présentées en détail dans le tableau V.2.

La description thermodynamique du système Bi-In, faite par Chevalier⁽⁸¹⁾ a été retenue dans ce travail. Les paramètres thermodynamiques décrivant les différentes phases du système sont présentés en Annexe C.1.2.2. Le diagramme d'équilibre entre phases calculé, issu de ces paramètres est représenté par la figure V.20.

Tableau V.2 : Description des différentes réactions invariantes dans le système Bi-In.

Réactions	Type	T/K	Compositions $x=x_{In}$	Références
$liq. \leftrightarrow (Bi) + BiIn$	Eutectique	382,65 382,33	$x^L=0,473$ $x^L=0,475$	(40),(73),(74) calculé(81)
$liq.+(In) \leftrightarrow \varepsilon$	Péritectique	365,65 364,02	$x^L=0,837$ $x^L=0,829$	(76) calculé(81)
$liq.+BiIn \leftrightarrow Bi_3In_5$	Péritectique	361,84	$x=0,650$	calculé(81)
$liq. \leftrightarrow BiIn_2 + Bi_3In_5$	Eutectique	361,00 360,90	$x^L \approx 0,65$ $x=0,663$	(40) calculé(81)
$liq. \leftrightarrow \varepsilon + BiIn_2$	Eutectique	345,15 343,62	$x^L=0,784$ $x^L=0,784$	(76) calculé(81)
$\varepsilon \leftrightarrow (In) + BiIn_2$	Eutectoïde	322,15 319,52	$x^{(ln)}=0,925$ $x^{(ln)}=0,919$	(76) calculé(81)

x^L : composition du liquide ; $x^{(ln)}$: composition de l'indium.

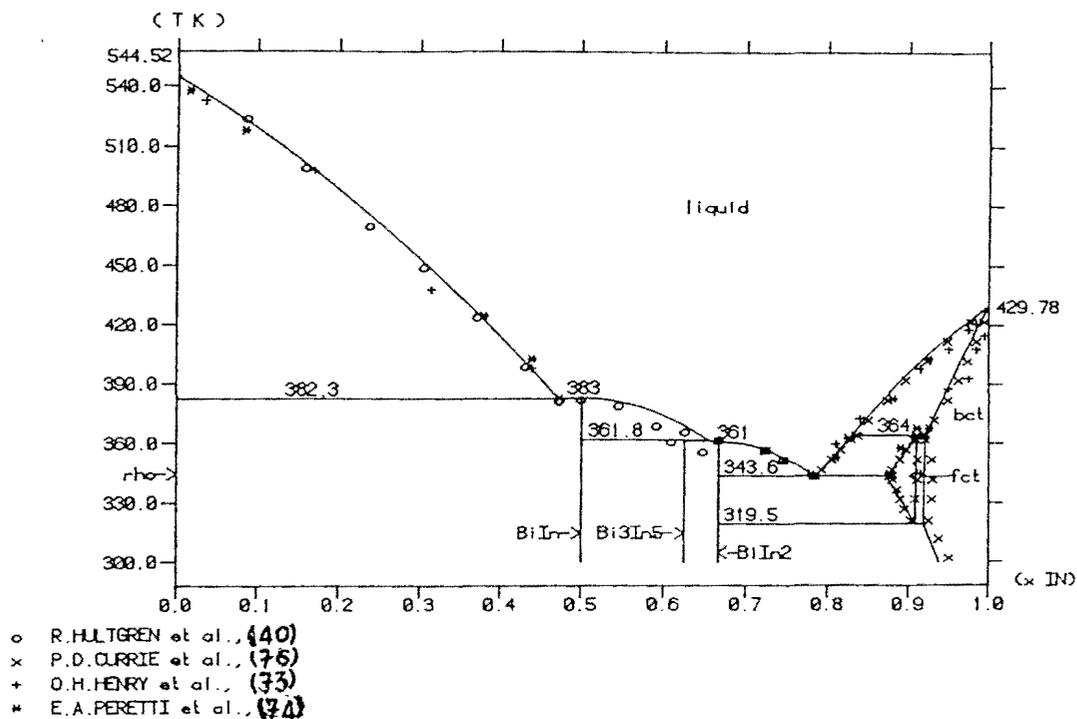


Figure V.19 : Système Bi-In. Diagramme d'équilibre entre phases calculé et points expérimentaux⁽⁸¹⁾

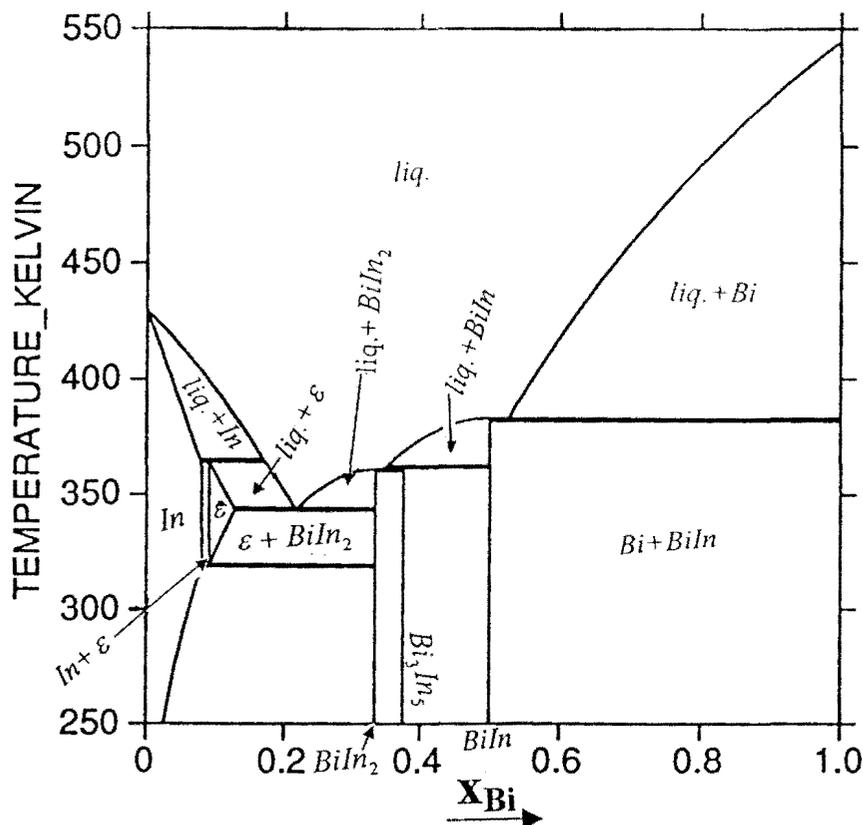


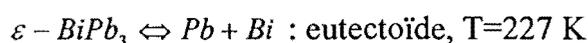
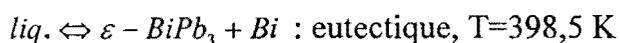
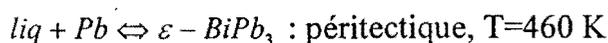
Figure V.20 : Système Bi-In. Diagramme d'équilibre entre phases calculé⁽⁸¹⁾

V.3.2.1.2 Système binaire bismuth-plomb (Bi-Pb)

* Rappels bibliographiques (diagramme d'équilibre entre phases)

Les principaux travaux consacrés à l'étude du diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-Pb, sont ceux de Hansen et Anderko⁽⁶¹⁾ et de Predel et Schwermann⁽⁸²⁾.

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-Pb, que nous avons retenu est celui de Predel et Schwermann⁽⁸²⁾ présenté à la figure V.21. Trois réactions sont mises en évidence dans ce système : deux réactions à haute température (péritectique et eutectique) et une réaction à basse température (eutectoïde) :



Pour éviter toute confusion, nous désignerons la phase $\varepsilon - BiPb_3$ par η .

* Optimisation

Le système Bi-Pb, est formé de quatre phases stables: une phase liquide et trois phases solides, (Bi), (Pb) et η . La phase η est une phase intermétallique de structure hexagonale-A3. La phase (Pb) est de structure cubique faces centrées.

La description thermodynamique de ce système a été faite par Lukas⁽⁸³⁾. Le diagramme d'équilibre entre phases calculé grâce à cette description est représenté par la figure V.22.

La température de la réaction péritectique est 457,15 K et celle de la transformation eutectique 398.15 K.

Les paramètres thermodynamiques sont présentés en Annexe C.1.2.3.

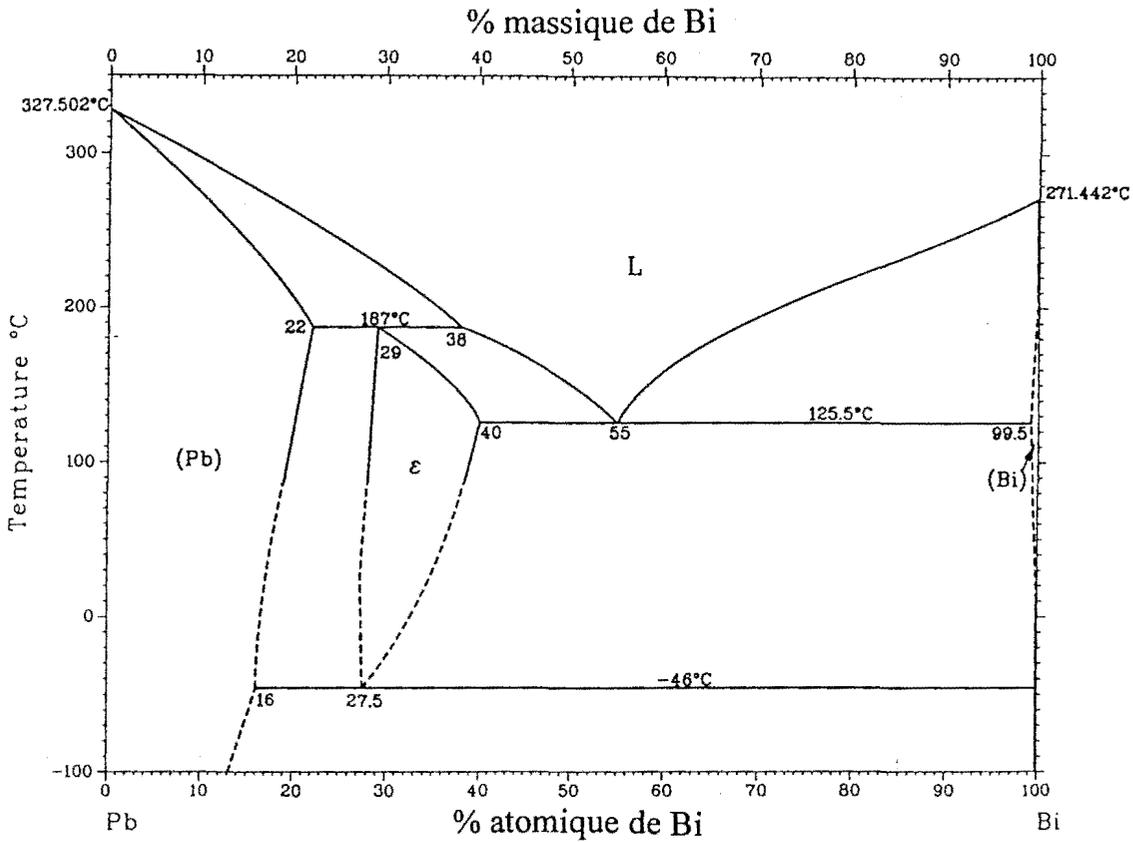


Figure V.21 : Système Bi-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases expérimental⁽⁸²⁾

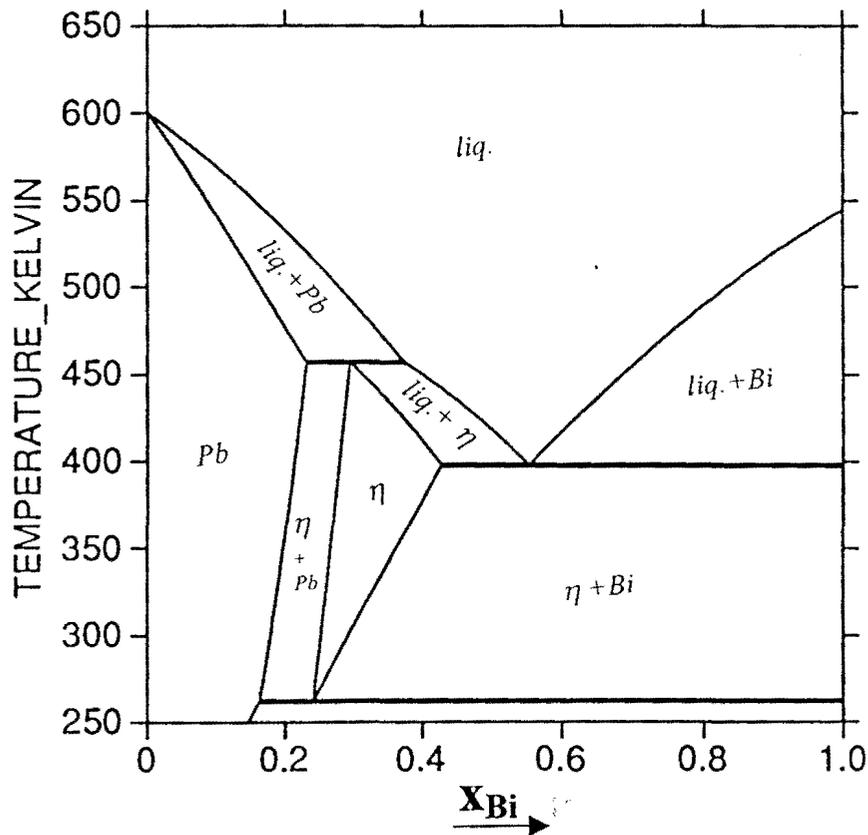


Figure V.22 : Système Bi-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé⁽⁸³⁾

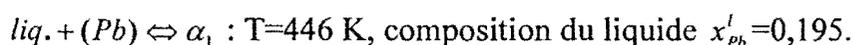
V.3.2.1.3 Système binaire indium-plomb (In-Pb)

* Rappels bibliographiques (diagramme d'équilibre entre phases)

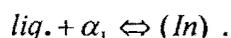
Nabot et Ansara⁽⁸⁴⁾ ont fait une compilation des différents travaux consacrés au système In-Pb. Tenant compte de tous ces résultats, ils ont calculé le diagramme d'équilibre entre phases du système In-Pb. Le diagramme d'équilibre entre phases calculé qu'ils obtiennent est en excellent accord avec les points expérimentaux. Cependant le minimum du liquidus et du solidus aux environs de $x_{Pb}=0,02$, mis en évidence par Campbell *et al.*⁽⁸⁵⁾ et Heumann et PredeI⁽⁸⁶⁾ n'est pas parfaitement traduit.

Bolcavage *et al.*⁽⁸⁷⁾ ont repris le calcul du diagramme d'équilibre entre phases du système In-Pb. Le résultat obtenu par leur calcul est plus satisfaisant que celui obtenu par Nabot et Ansara⁽⁸⁴⁾, notamment en ce qui concerne le liquidus dans la région riche en indium.

Le système In-Pb comporte une phase intermédiaire α_1 obtenue par une transformation péritectique :



Une deuxième transformation péritectique est observée à $T=432 \text{ K}$ pour $x'_{Pb}=0,09$:



Les températures et compositions que nous avons données sont celles obtenues par Evans et Prince⁽⁸⁸⁾.

Le tracé du diagramme d'équilibre entre phases du système In-Pb prenant en compte tous les points expérimentaux est donné à la figure V.23.

* Optimisation

Le système In-Pb est formé d'une phase liquide et de trois phases solides: (In),(Pb) et α_1 .

Dans le présent travail, nous avons repris l'optimisation du système In-Pb, en conservant les paramètres des phases binaires obtenus par Bolcavage *et al.*⁽⁸⁷⁾.

Seuls les paramètres des phases unaires Pb (cfc-A1), In (tétragonale-A6) et α_1 ont été optimisés. Le but de cette opération était de ramener toutes les grandeurs thermodynamiques à l'état de référence SER (Stable Element Reference). En effet, dans leur calcul, Bolcavage *et al.*⁽⁸⁷⁾ ont pris comme état de référence l'indium pur liquide et le plomb pur liquide.

Les paramètres des phases binaires de Bolcavage *et al.*⁽⁸⁷⁾ et les paramètres des phases unaires issus de notre optimisation sont présentés dans les Annexes C.1.2.8, C.1.1.3.2, C.1.1.3.5, C.1.1.4.2 et C.1.1.4.4. Les paramètres des phases unaires que nous avons obtenus diffèrent de ceux proposés par le "SGTE".

L'ensemble de ces paramètres a permis de calculer le diagramme d'équilibre entre phases du système In-Pb que nous présentons à la figure V.24a.

Les températures des deux transformations péritectiques mises en évidence sont respectivement 446,15 K (formation de α_1) et 432,15 K.

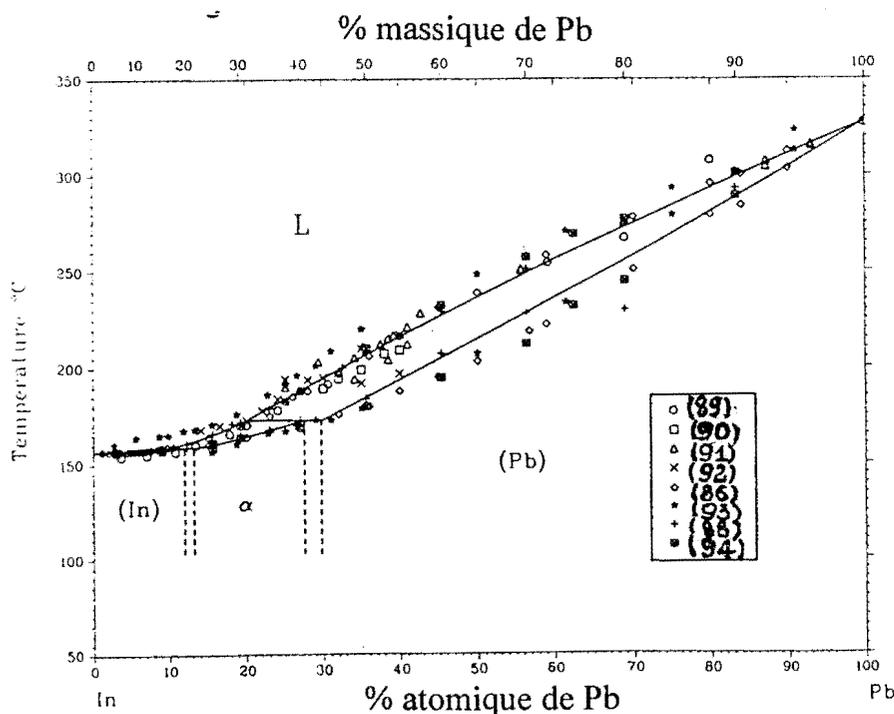


Figure V.23 : Système In-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases expérimental⁽⁸⁴⁾

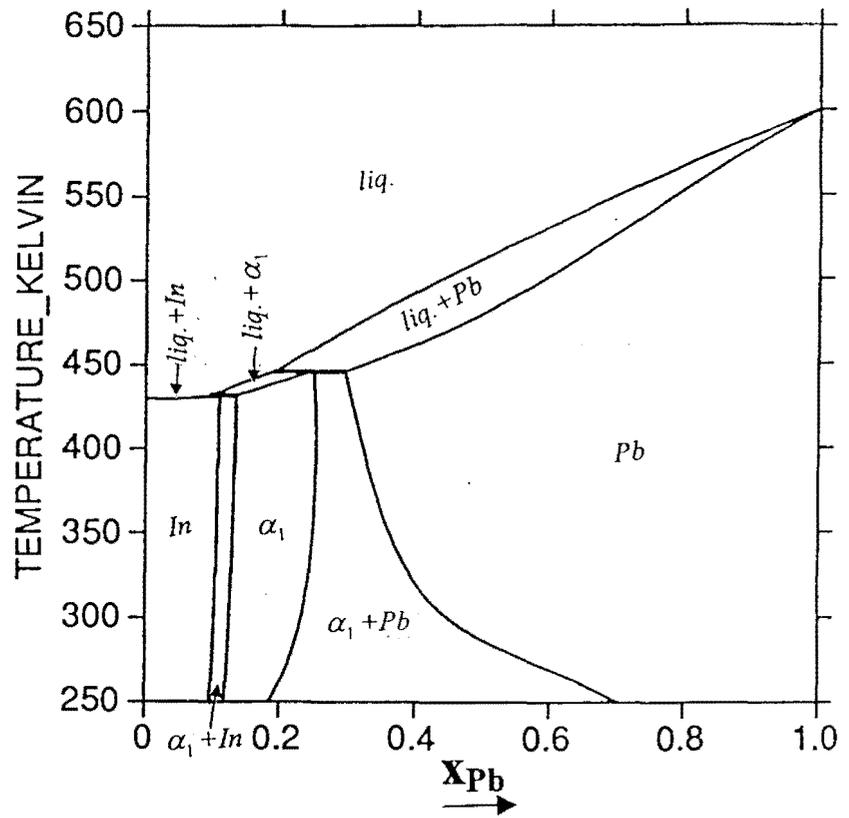


Figure V.24a : Système In-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé

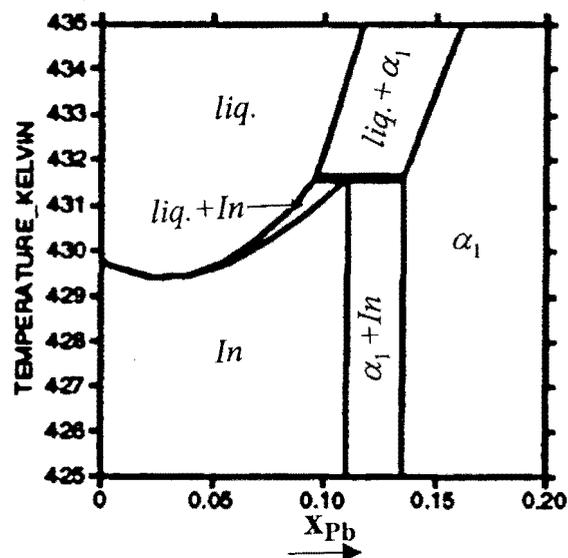


Figure V.24b : Système In-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé du côté riche en indium (In)

V.3.2.2 Système ternaire In-Bi-Pb

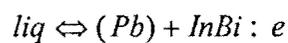
V.3.2.2.1 Données bibliographiques

* Diagramme d'équilibre entre phases

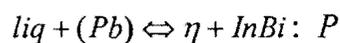
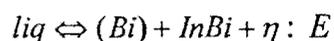
Stel'makh *et al.*^{(95),(96)} ont étudié par analyse thermique différentielle, les systèmes partiels Pb-InBi, Bi-Pb-InBi et In-Pb-InBi du ternaire Bi-In-Pb. Ils ont analysé différentes isoplèthes dans les sous-systèmes Bi-Pb-InBi et In-Pb-InBi.

Ces différentes études ont pu mettre en évidence les résultats suivants:

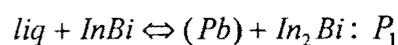
- la section Pb-InBi, présente une réaction eutectique à 349,15 K:



- le sous-système Bi-Pb-InBi est caractérisé par deux transformations invariantes: une réaction eutectique ternaire E à 343,15 K et une transformation de type U (péritexie transitoire) : P à 346,15 K, dont les équations sont données ci-dessous:



- le sous système In-Pb-InBi, ne présente qu'une seule réaction invariante également de type U : P_1 à 347,15 K:



La figure V.25 donne un aperçu de toutes ces transformations évoquées.

Liao *et al.*⁽⁹⁷⁾ ont également entrepris par analyse thermique différentielle, l'étude de quatre isoplèthes: $x_{Bi} / x_{In} = 1/1, 9/1$ et $x_{Pb} = 6/10, 2/10$.

Les résultats relatifs à la section $x_{Bi} / x_{In} = 1$, correspondant au système quasi-binaire Pb-InBi, sont en désaccord avec ceux obtenus par Stel'makh *et al.*⁽⁹⁵⁾ pour ce même système; notamment, en ce qui concerne les phases solides obtenues.

Stel'makh *et al.*⁽⁹⁵⁾ obtiennent après solidification du liquide, les phases η et (Bi), tandis que les phases solides mises en évidence par Liao *et al.* sont: InBi et (Pb).

Prince⁽⁹⁸⁾ a confronté ces deux séries d'investigation, afin d'apporter des précisions supplémentaires sur le diagramme d'équilibre entre phases du ternaire In-Bi-Pb, et plus particulièrement sur la section $x_{In} / x_{Bi} = 1$.

Par analyses thermique et métallographique, et après diffraction des rayons X, d'un alliage de composition: $x_{Pb} = 0,15$ (p%(Pb)=18,65) et $x_{InBi} = 0,85$ (p%(InBi)=81,35), Prince a confirmé l'existence des phases InBi et (Pb) à basse température, ce qui correspond à la réaction eutectique (e) observée par Stel'makh *et al.*⁽⁹⁵⁾ dans la section Pb-InBi.

Un deuxième alliage de composition : p%(Pb)=70 et p%(InBi)=30, ayant subi un traitement thermique pendant 300 heures à 373 K, montre l'existence d'une seule phase : solution solide de (Pb). Ce résultat est en contradiction avec la faible solubilité de InBi dans Pb, observée par Stel'makh *et al.*⁽⁹⁵⁾.

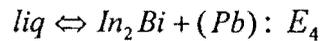
Si les équilibres ternaires suggérés par Stel'makh *et al.*⁽⁹⁵⁾ dans le système partiel Bi-Pb-InBi est acceptable, Prince fait remarquer que ce n'est pas le cas pour celui obtenu dans le système In-Pb-InBi (péritexie transitoire : P_1), parce que la phase Bi_3In_3 n'est pas prise en compte dans le binaire Bi-In. De plus, Stel'makh *et al.*⁽⁹⁵⁾ ont basé leurs interpolations sur un diagramme d'équilibre entre phases du système binaire In-Pb, dans lequel ils supposent une solution solide complète dans tout le domaine de concentration, ce qui n'est pas le cas.

Prince⁽⁹⁸⁾ a également fait remarquer, l'incompatibilité entre les équilibres dans le ternaire In-Bi-Pb proposés par Liao *et al.*⁽⁹⁷⁾ (figure V.26), et les bases théoriques des équilibres entre phases.

Bushanov *et al.*⁽⁹⁹⁾, ont déterminé les compositions de l'eutectique ternaire à 343,15 K (E), grâce à l'étude de la surface du liquidus du système In-Bi-Pb. Ces compositions qui ont été obtenues par la méthode des simplexes, diffèrent de celles proposées par Stel'makh *et al.*⁽⁹⁶⁾ de quelque 2% en pourcentage atomique.

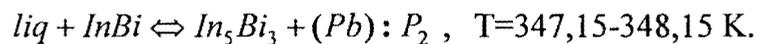
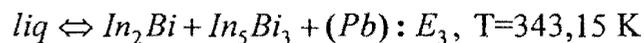
Il'ves *et al.*⁽¹⁰⁰⁾ ont analysé le diagramme d'équilibre entre phases du système quasi-binaire : $In_2Bi - Pb$, par différentes méthodes expérimentales (analyse microscopique, diffraction des rayons X, D.S.C.).

Les résultats obtenus montrent que la section $In_2Bi - Pb$ présente une réaction eutectique quasi-binaire à 346,15 K:



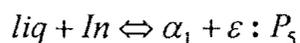
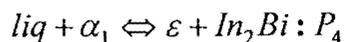
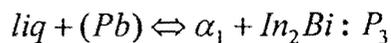
Les résultats de leurs études basées sur un diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-In beaucoup plus récent, différent notablement de ceux obtenus par Stel'makh *et al.*^{(95),(96)} pour la même section.

Il'ves *et al.*⁽¹⁰⁰⁾ ont pu mettre aussi en évidence quatre réactions invariantes dans le ternaire In-Bi-Pb (figure V.27), dont les réactions eutectique: E et de péritexie transitoire : P obtenues par Stel'makh *et al.*⁽⁹⁵⁾. Les deux autres réactions sont décrites ci-dessous:



Il'ves *et al.*⁽¹⁰⁰⁾ ont suggéré à l'issue de leur étude, trois autres réactions invariantes qui pourraient également avoir lieu dans le système ternaire In-Bi-Pb. Ce qui conduirait au total à sept transformations invariantes dans le système In-Bi-Pb. Ce résultat est conforme à la théorie (loi de Rhines).

Les trois réactions qu'ils proposent sont toutes de type U ; elles sont données ci-dessous :



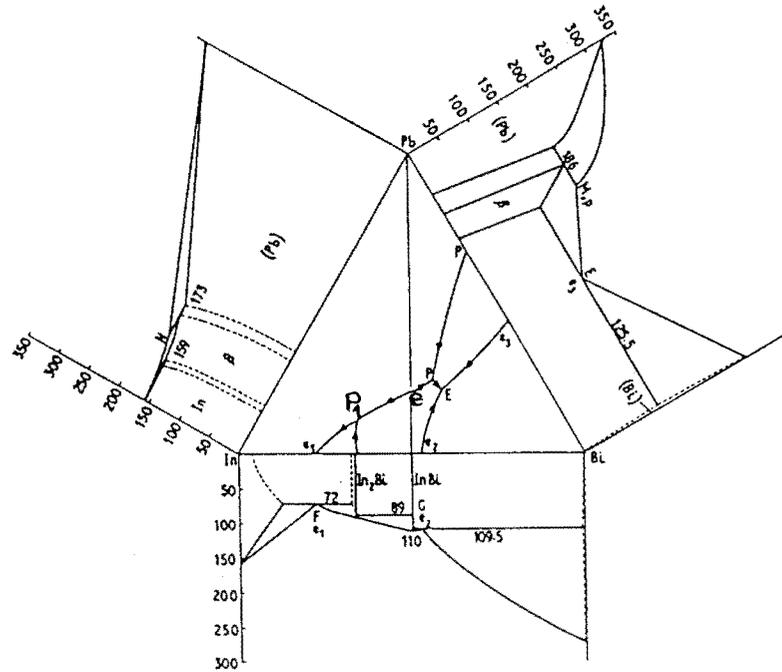


Figure V.25 : Système In-Bi-Pb. Projection des lignes monovariantes du liquidus selon Stel'makh *et al.*⁽⁹⁵⁾ rapportée par Prince⁽⁹⁸⁾.

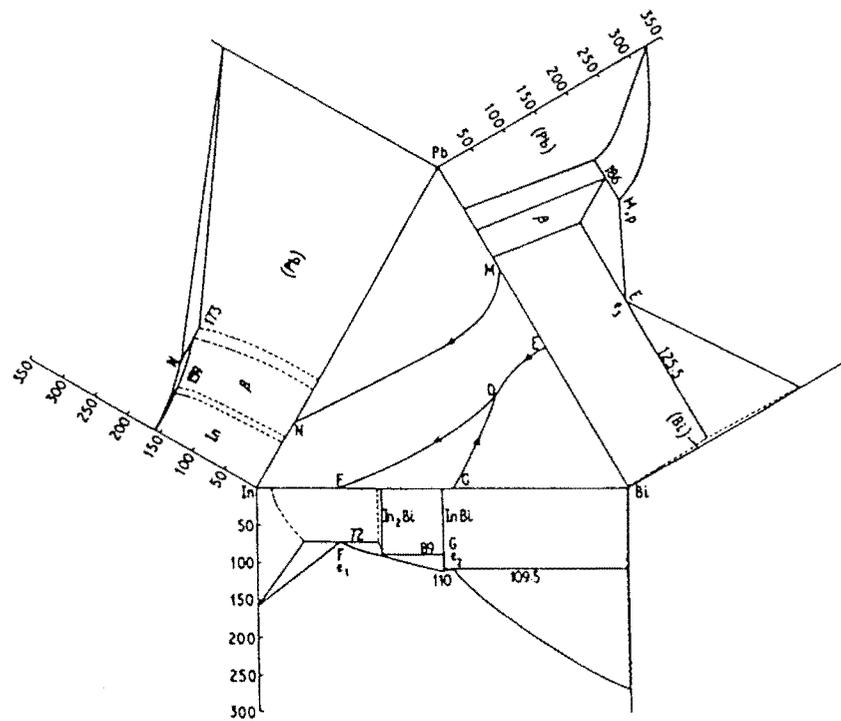


Figure V.26 : Système In-Bi-Pb. Projection des lignes monovariantes du liquidus selon Liao *et al.*⁽⁹⁷⁾ rapportée par Prince⁽⁹⁸⁾.

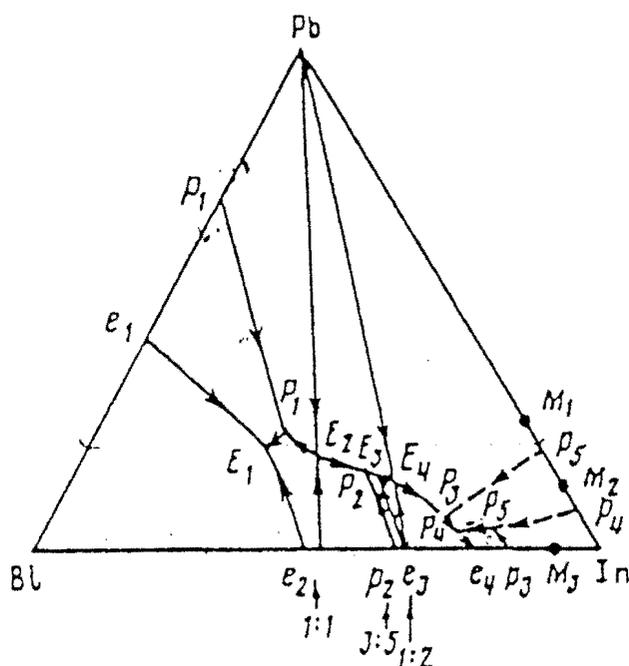


Figure V.27 : Système In-Bi-Pb. Projection des lignes monovariantes du liquidus donnée par Il'ves *et al.*⁽¹⁰⁰⁾.

* Grandeurs thermodynamiques

Vecher *et al.*⁽¹⁰¹⁾ ont mesuré par analyse thermographique quantitative, les enthalpies de mélange du système Bi-In-Pb à 605 K. L'étude a été menée le long de cinq sections: $x_{Bi} / x_{In} = 0,06 - 0,3 - 0,56 - 1$ et 5. Les résultats expérimentaux ont été présentés graphiquement sous forme d'un diagramme d'iso-enthalpies. Aucune table des valeurs n'a été proposée ; de plus, compte tenu du nombre très limité des courbes d'enthalpies, ces données n'ont pas été retenues pendant l'optimisation.

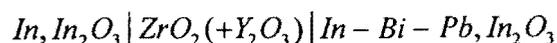
Gregorczyk et Jurzyk⁽¹⁰²⁾, ont déterminé les propriétés thermodynamiques partielles de In, ainsi que les grandeurs molaires intégrales d'excès du liquide (Bi,In,Pb) dans l'intervalle de température: 673-873 K, par la mesure des forces électromotrices (f.e.m) de la cellule:

$$In(l) \left\{ 0,01InBr + 0,99(0,60LiBr + 0,40KBr) \right\} \left\{ x_1In + x_2Bi + (1 - x_1 - x_2)Pb \right\} (l)$$

Les différentes fonctions thermodynamiques ont été évaluées le long des trois sections suivantes: $x_2 / (1 - x_1 - x_2) = 1/3, 1$ et 3, pour les compositions x_1 comprises entre 0,05 et 0,90.

x_1, x_2 , et $(1 - x_1 - x_2)$ sont respectivement les fractions molaires de In, Bi et Pb.

Zheng et Kozuka⁽¹⁰³⁾ ont également déterminé, à partir de la mesure des f.e.m. de la cellule:



les grandeurs partielles de In, dans l'intervalle de température: 923-1123 K. Les grandeurs molaires intégrales d'excès du système Bi-In-Pb, ont été ensuite calculées par la méthode de Darken, dans les cinq sections d'étude: $x_{\text{Bi}} / x_{\text{Pb}} = 4 - 1 - 0,35 / 0,65$ et $1/4$.

Les tableaux V.3 et V.4 donnent un récapitulatif de toutes ces données expérimentales et celles que nous avons retenues au cours de ce travail.

Tableau V.3: Système In-Bi-Pb. Données expérimentales du diagramme d'équilibre entre phases.

Références	Données expérimentales	Méthodes expérimentales
(95)	Diagrammes d'équilibre entre phases des systèmes : $\text{Pb} - \text{BiIn}^{(*)}$ et $\text{Bi} - \text{Pb} - \text{BiIn}^{(*)}$	A.T.D
(96)	Diagrammes d'équilibre entre phases du système : Bi-Pb-BiIn	A.T.D
(97)	Isoplèthes : $x_{\text{In}} / x_{\text{Bi}} = 1/1^{(*)}$ et $1/9$; $x_{\text{Pb}} = 0,6$ et $0,2$	A.T.D
(98)	Nature des phases solides dans la section : $x_{\text{In}} / x_{\text{Bi}} = 1/1^{(*)}$	A.T.D, Analyse métallograph. Rayons X
(99)	Compositions de l'eutectique ternaire à $T = 343,15\text{K}^{(*)}$: $x(\text{liq,Bi})=0,18$; $x(\text{liq,Pb})=0,41$	A.T.D
(100)	Isoplèthe $x_{\text{In}} / x_{\text{Bi}} = 2/1^{(*)}$	D.S.C, S.L, Analyse microscop. Rayons X

Tableau V.4: Système In-Bi-Pb. Grandeurs thermodynamiques.

Références	Données expérimentales	T/K	Méthodes expérimentales
(101)	Enthalpies de mélange	605	Analyse thermograph. Diff.
(102)	Grandeurs partielles de In	673 - 873 ^(*)	Mesure des f.e.m
(103)	Grandeurs partielles de In	923 - 1123 ^(*)	Mesure des f.e.m

Les données expérimentales marquées du signe (*), sont celles qui ont été utilisées.

V.3.2.2.2 Optimisation et Résultats

Le système ternaire In-Bi-Pb est formé d'une phase liquide et de neuf phases solides dont les structures sont décrites dans le tableau V.5.

Tableau V.5 : Structures des phases solides dans le système In-Bi-Pb

Phases	Groupe d'espace	Type	Réf.
Bi	R3m	α As	(72)
In	I4/mmm	In	(72)
Pb	Fm3m	Cu	(84)
BiIn	P4/mmm	PbO	(72)
Bi_3In_5	I4/mcm	Cr_5B_3	(72)
$BiIn_2$	P6 ₃ /mmc	$InNi_2$	(72)
ε	(72)
η	P6 ₃ /mmc	Mg	(104)
α_1	I4/mmm	In	(84)

Les données expérimentales (diagramme d'équilibre entre phases et propriétés thermodynamiques) que nous avons utilisées au cours de l'optimisation sont indiquées à la page 139.

Les paramètres thermodynamiques ternaires $L_{Bi,In,Pb}^{\circ}$ des phases tétragonale-A6 et cfc-A1 sont indépendants de la température. En vue d'obtenir un bon accord entre valeurs calculées et données expérimentales, un terme d'interaction ternaire a été nécessaire pour la représentation des propriétés thermodynamiques du liquide ; pendant la procédure d'optimisation, les données expérimentales de Zheng et Kozuka⁽¹⁰³⁾ ont donné la meilleure convergence par rapport à celles de Gregorczyk et Jurzyk⁽¹⁰²⁾. Nous présentons à la figure V.28, les activités de l'indium que nous avons obtenues par nos calculs et celles déterminées expérimentalement^{(102),(103)}. Bien que les intervalles de température de ces deux séries de données expérimentales ne soient pas les mêmes, nous avons un accord satisfaisant entre valeurs calculées et données expérimentales.

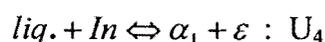
Les paramètres thermodynamiques (ternaires) des différentes phases du système ternaire In-Bi-Pb sont présentés en Annexe C.1.3.2.

La section quasi-binaire $Pb - BiIn_2$ calculée confirme le diagramme déterminé par Il'ves *et al.*⁽¹⁰⁰⁾ et contredit celui obtenu par Stel'mack *et al.*^{(95),(96)} comme le montre la figure V.29. Les figures V.35 et V.36 présentent les résultats expérimentaux de ces deux types d'auteurs.

La section $x_{Bi}/x_{In}=1$ calculée n'est pas un quasi-binaire contrairement aux travaux de Stel'makh *et al.*⁽⁹⁵⁾ (figure V.37). En effet, les calculs font apparaître un domaine triphasé : *liquide+BiIn+Pb* dans l'intervalle de température : 347-349,5 K (figure V.30). D'après la direction des conodes entre le liquide et la phase cfc-A1 mise en évidence dans la section isotherme à T=350 K calculée (figure V.33) aucune conode ne coïncide avec la ligne $x_{Bi}/x_{In}=1$. Ce constat justifie la présence du domaine triphasé dans la section $x_{Bi}/x_{In}=1$.

Les figures V.31 et V.32 représentent deux isoplèthes calculées dans le sous-système Bi-Pb-BiIn du ternaire In-Bi-Pb et la figure V.34 des isothermes du liquidus et les lignes monovariantes calculées. Si l'accord général entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est satisfaisant dans les deux isoplèthes, il faut néanmoins souligner la légère divergence dans la section verticale à 50% de Bi (pourcentage massique) en ce qui concerne le liquidus situé entre $x_{In}=0,075$ et $0,225$.

Les paramètres thermodynamiques obtenus ont permis de mettre en évidence trois réactions invariantes dans le sous-système In-Pb-BiIn₂ (figure V.34 : lignes interrompues). Deux de ces transformations sont de type U (péritexie transitoire) :



Ces deux réactions correspondent aux réactions P₃ et P₅ proposées par Il'ves *et al.*⁽¹⁰⁰⁾. La troisième réaction que nous obtenons : $liq. \Leftrightarrow \alpha_1 + BiIn_2 + \varepsilon : E_3$, est un eutectique ternaire contrairement à Il'ves *et al.*⁽⁷⁸⁾ qui obtiennent une troisième transformation de type U (P₄).

Des études expérimentales complémentaires sont souhaitées dans le sous-système In-Pb-BiIn₂ du ternaire In-Bi-Pb.

Le tableau V.6 ci-dessous, compare les températures et les compositions des équilibres invariants calculées avec celles proposées par différents auteurs. Bien que les températures des différentes réactions invariantes calculées soient en accord avec celles obtenues expérimentalement (l'écart maximal est de 4 K à l'exception de la réaction de péritexie transitoire: U₂), on observe une différence plus ou moins importante entre les compositions correspondantes. Nous n'avons pas pris en compte dans ce tableau les réactions U₃, U₄ et E₃.

Tableau V.6: Différentes réactions invariantes calculées dans le système In-Bi-Pb

Réactions	Type	T/K	Compositions x(liq,Bi) x(liq,Pb)		Réf.
$liq. \Leftrightarrow (Pb) + BiIn$	Eutectique quasi-binaire : e ₁	349,15	0,166	0,395	(95)
	" "	352,15	0,180	0,410	(99)
	Triphasé	347-349,15	Présent travail
$liq. \Leftrightarrow (Pb) + BiIn_2$	Eutectique quasi-binaire : e ₂	346	0,293	0,120	(100)
	" "	342,22	0,301	0,096	Présent travail
$liq. \Leftrightarrow (Bi) + \eta + BiIn$	Eutectique ternaire : E ₁	343,15	0,515	0,180	(99)
	" "	343,15	0,483	0,208	(95)
	" "	346,02	0,491	0,240	Présent travail
$liq. \Leftrightarrow (Pb) + BiIn_2 + Bi_3In_5$	Eutectique ternaire : E ₂	343,15	(100)
	" "	341,82	0,320	0,103	Présent travail
$liq. + (Pb) \Leftrightarrow \eta + BiIn$	Péritexie transitoire : U ₁	346,15	0,438	0,241	(95)
	" "	348,62	0,445	0,219	Présent travail
$liq. + BiIn \Leftrightarrow (Pb) + Bi_3In_5$	Péritexie transitoire : U ₂	347-348,15	(100)
	" "	342,04	0,333	0,110	Présent travail

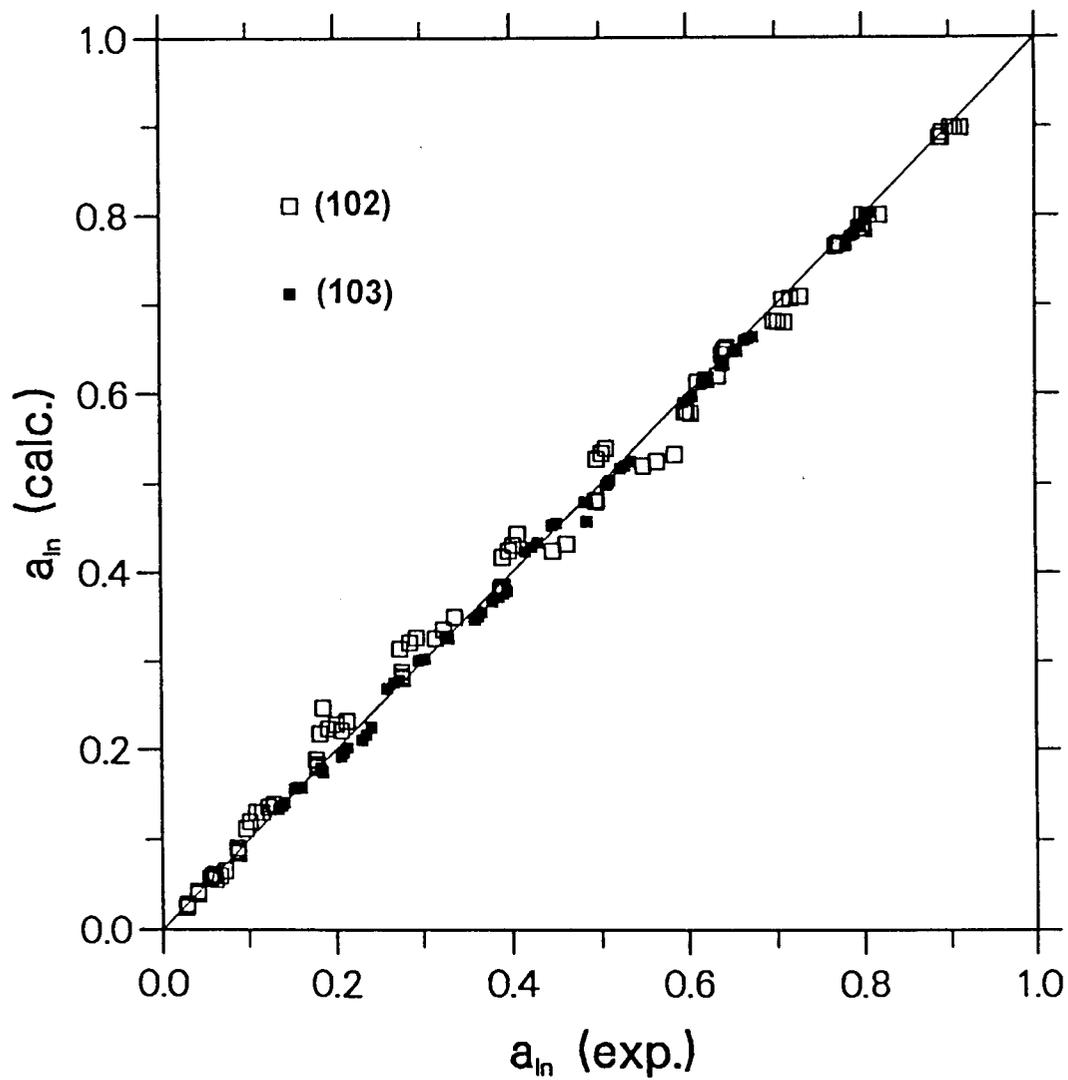


Figure V.28 : Système In-Bi-Pb. Activités de l'indium calculées par le présent travail et comparées aux données expérimentales.

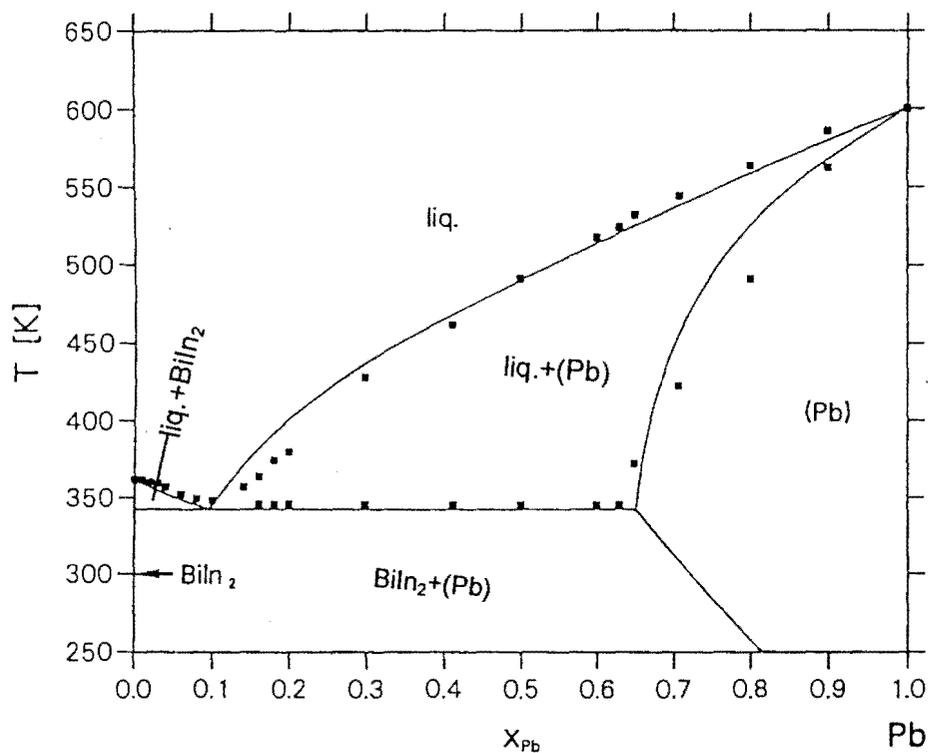


Figure V.29 : Système In-Bi-Pb. Isoplèthe $Pb-BiIn_2$ calculée par le présent travail et comparée aux points expérimentaux⁽¹⁰⁰⁾.

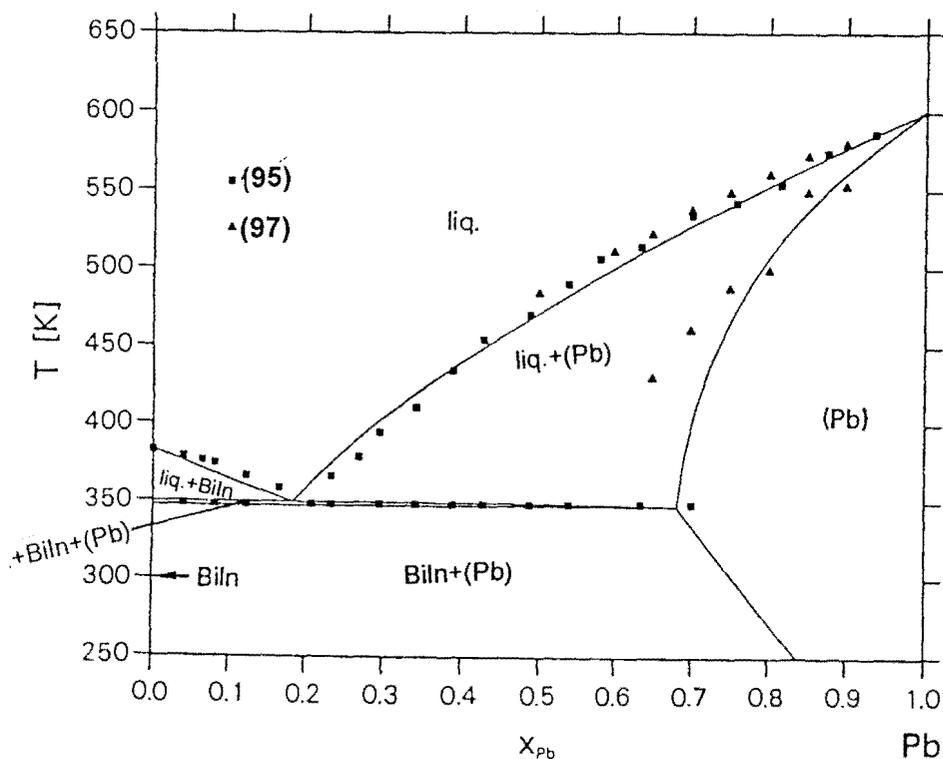


Figure V.30 : Système In-Bi-Pb. Isoplèthe $Pb-BiIn$ calculée par le présent travail et comparée aux points expérimentaux^{(95),(97)}.

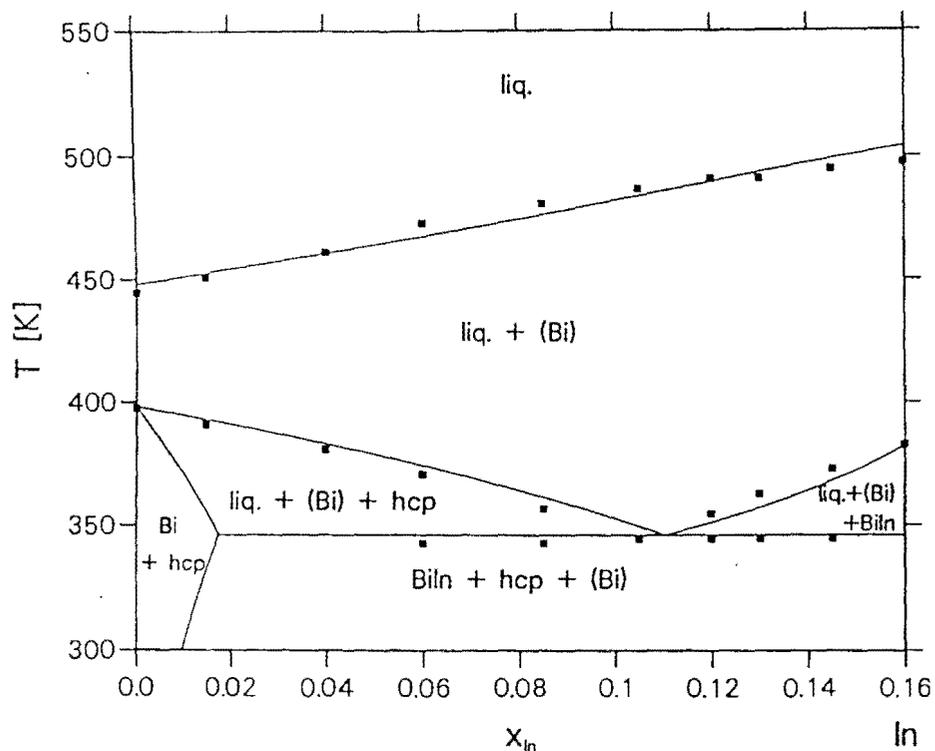


Figure V.31 : Système In-Bi-Pb. Isoplète correspondant à 70% de Bi (%massique) dans le sous-système Bi-Pb-BiIn calculée par le présent travail et comparée aux valeurs expérimentales⁽⁹⁵⁾

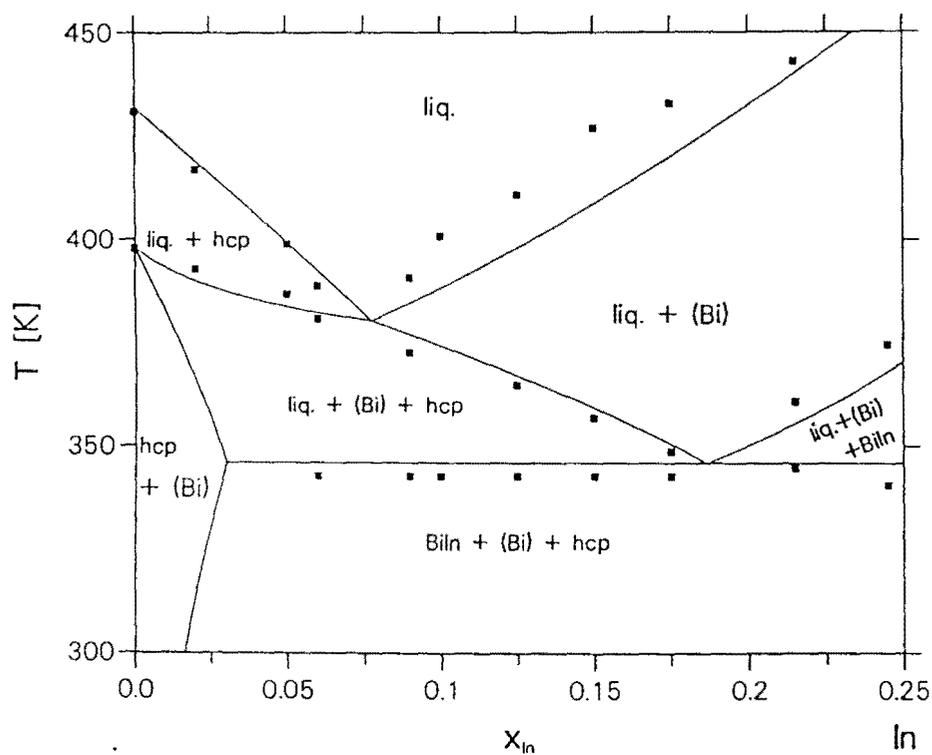


Figure V.32 : Système In-Bi-Pb. Isoplète correspondant à 50% de Bi (%massique) dans le sous-système Bi-Pb-BiIn calculée par le présent travail et comparée aux valeurs expérimentales⁽⁹⁵⁾.

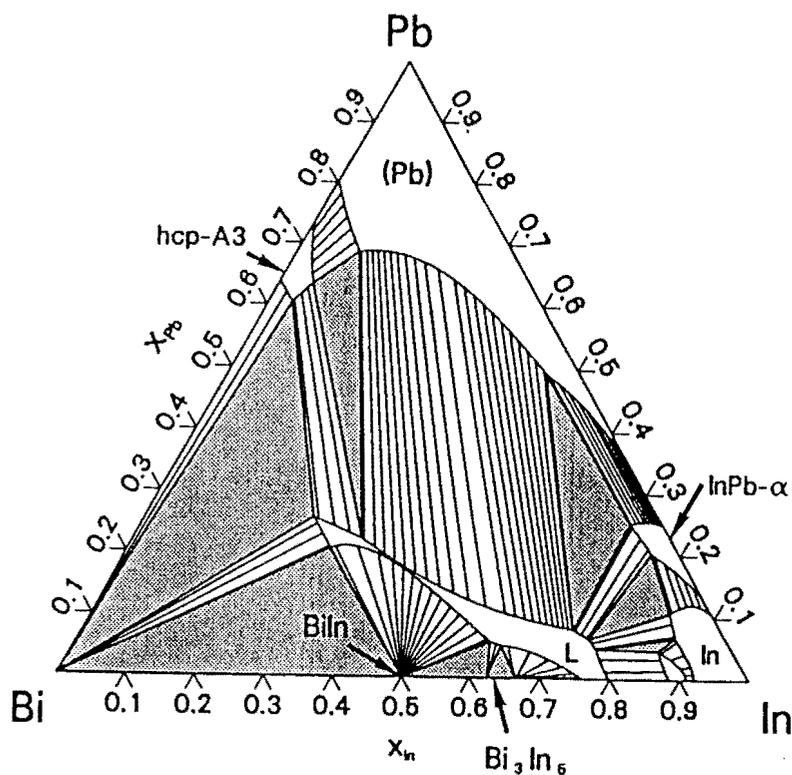


Figure V.33 : Système In-Bi-Pb. Section isotherme calculée par le présent travail à $T=350$ K.

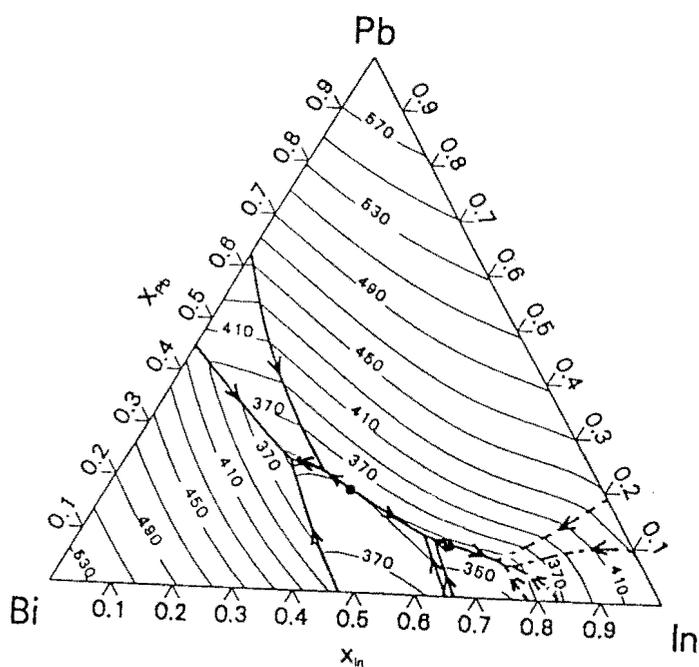


Figure V.34 : Système In-Bi-Pb. Isothermes du liquidus et lignes monovariantes calculées par le présent travail.

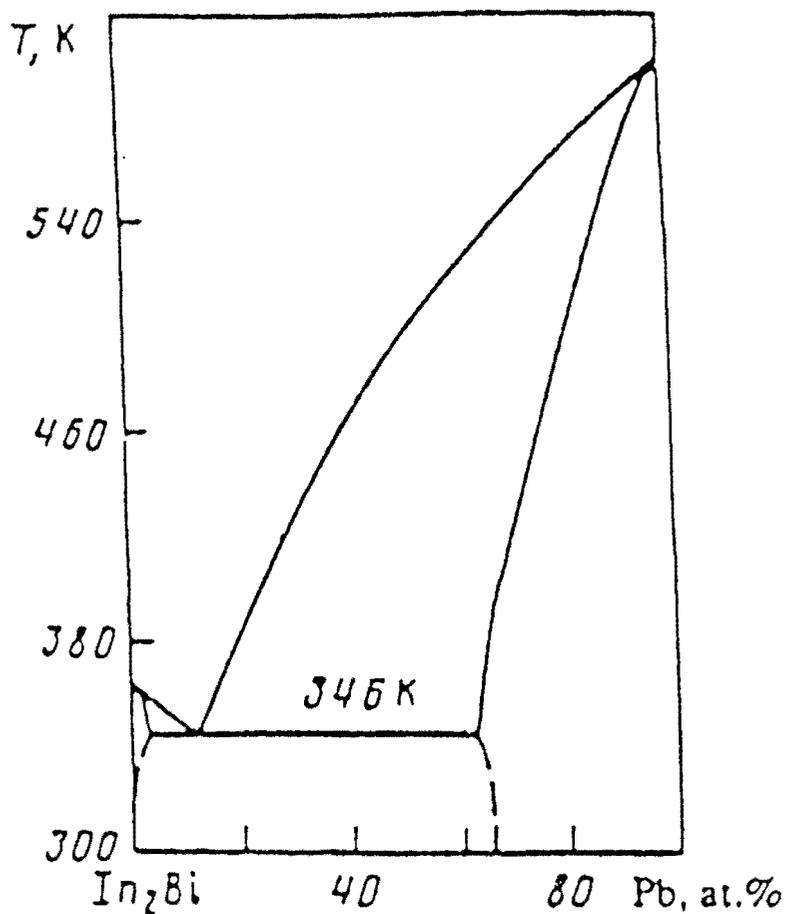


Figure V.35 : Système In-Bi-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases de la section pseudo-binaire Pb-BiIn₂ obtenu par Pi'ves *et al.*⁽¹⁰⁰⁾

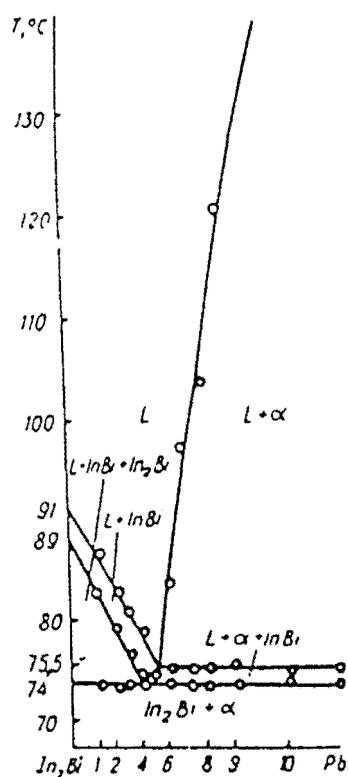


Figure V.36 : Système In-Bi-Pb. Isoplèthe $x_{\text{Bi}}/x_{\text{In}} = 1/2$ déterminée par Stel'mack *et al.*⁽⁹⁶⁾

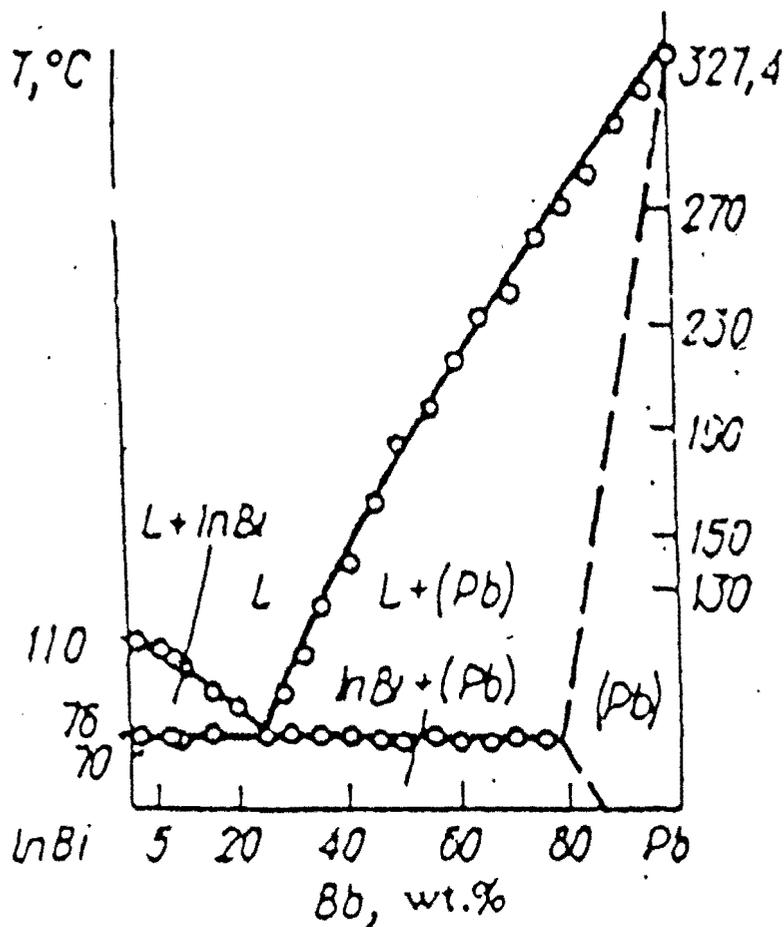


Figure V.37 : Système In-Bi-Pb. Isoplèthe $x_{Bi}/x_{In}=1$ déterminée par Stel'mack et al.⁽⁹⁵⁾

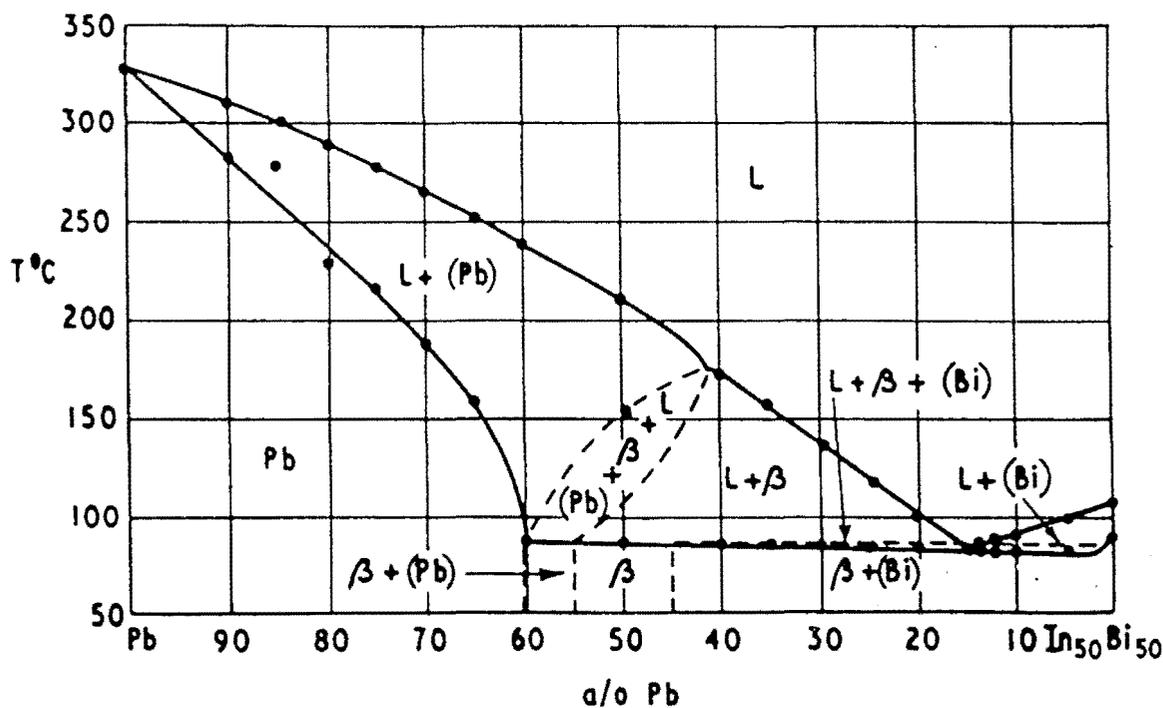


Figure V.38 : Système In-Bi-Pb. Isoplèthe $x_{Bi}/x_{In}=1$ déterminée par Liao et al.⁽⁹⁷⁾ rapportée par Prince⁽⁹⁸⁾

CONCLUSION

L'application des modèles d'interaction (solutions régulières, quasi-chimique, Van Laar, paires de bras) d'une part, et des formules géométriques d'estimation (expressions de Bonnier, de Toop, de Köhler, de Colinet) d'autre part, au calcul des enthalpies de mélange des ternaires : Ga-Bi-In, Ga-Bi-Sn, Ga-In-Pb, Ga-In-Sn, nous a conduit dans la première partie de ce travail, à déduire pour chacun de ces systèmes, les meilleures formulations de l'enthalpie de mélange.

Les formules de Colinet et de Köhler ont donné dans l'ensemble, les résultats les plus satisfaisants.

L'avantage d'une telle étude est de pouvoir obtenir dans toute la gamme de composition, à une température donnée, les valeurs des enthalpies de mélange. L'utilisation des relations d'estimation des grandeurs ternaires, si elle ne supprime pas totalement la nécessité des expériences, permet dans le cas où la représentation choisie serait correcte, de réduire considérablement le nombre de manipulations.

La description des différents liquides ternaires, à l'aide de la "paire de bras", permet de conclure à la capacité du modèle régulier en paires de bras, de décrire l'enthalpie de mélange des alliages ternaires à faibles interactions. Cependant, le manque d'information concernant la structure de l'état liquide limite l'utilisation de ce modèle. Nous envisageons, par l'application du modèle en paire de bras aux liquides binaires à faibles interactions, l'estimation du nombre de coordination des métaux purs liquides. Enfin, pour pouvoir étendre la paire de bras au calcul de toutes les grandeurs thermodynamiques, il est impératif de rechercher une bonne estimation de l'entropie de vibration.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'évaluation thermodynamique des systèmes : Ga-Bi-Sn et In-Bi-Pb. L'optimisation des différentes phases a donné un ensemble de paramètres thermodynamiques qui nous a permis de décrire le comportement thermodynamique de chacun de ces deux systèmes.

L'étude du système Ga-Bi-Sn a mis en évidence le caractère prévisionnel du calcul des diagrammes d'équilibre entre phases. Les résultats obtenus par le calcul doivent être confirmés par des mesures expérimentales.

Malgré un accord satisfaisant général entre les diagrammes d'équilibre entre phases expérimentaux et calculés, quelques divergences sont à noter en ce qui concerne le système ternaire In-Bi-Pb. D'autres travaux expérimentaux sont souhaités en vue d'avoir des précisions complémentaires, surtout concernant le sous-système In-Pb-BiIn₂ qui reste encore inexploré.

Cette étude nous a permis de nous initier aux techniques de calcul des diagrammes d'équilibre entre phases et nous a montré la nécessité d'un outil informatique performant et des logiciels de calcul adaptés. Incontestablement le calcul des diagrammes d'équilibre entre phases des systèmes polyconstitués présente de nombreux avantages, cependant l'évaluation thermodynamique des systèmes à plusieurs constituants peut être limitée par le manque de données expérimentales. Il faut aussi toujours s'assurer que le modèle thermodynamique choisi est adapté pour la description des différentes phases en présence.

Le calcul des diagrammes d'équilibre entre phases est une tâche difficile mais exaltante. De nombreux besoins liés au développement étant exprimés, des résultats précis et aisément exploitables sont attendus.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) **M. Laffitte, J. P. Bros et C. Bergman :**
Bull. Soc. Chim. Belges, 81, 163-169(1972).
- (2) **B. Sundman, B. Jansson and J. O. Anderson :**
Calphad, 9,(2), 153-190(1985).
- (3) **E. A. Guggenheim :** Mixtures, Clarendon Press, Oxford (1952).
- (4) **J. C. Mathieu, F. Durand et E. Bonnier :** J. Chim. Phys., 1297, 11-12(1965).
- (5) **J. H. Hildebrand et R. L. Scott :**
"Solubility of non Electrolytes", Reinhold Pub. Co. New-York, (1950).
- (6) **M. Hillert et L. I. Staffanson :** Acta Chem. Scand., 24, 3618-3626(1970).
- (7) **A. S. Jordan :** Metall. Trans., 1, 239(1970).
- (8) **A. Laugier :** Rev. Phys. Appl., 8, 259(1973).
- (9) **E. Bonnier, F. Durand and P. J. Laurent :**
CR Hebd. Séances Acad. Sci. 254, 107(1962).
- (10) **K. Hagemark :** J. Phys. Chem., 72, (7), 2316(1968).
- (11) **G. B. Stringfellow et P. E. Greene :** J. Phys. Chem. Solids, 30, 1779(1969).
- (12) **G. B. Stringfellow et P. E. Greene :**
J. Electrochem. Soc., Solid State Sci., (1970).
- (13) **R. L. Sharkey, M. J. Pool and M. Hoch :** Metall. Trans. 2, 3039(1971).
- (14) **J. J. Van Laar :** J. Amer. Chem. Soc., 73, 2682-2693(1951).
- (15) **P. Hicter, J. C. Mathieu, F. Durand et E. Bonnier :**
J. Chim. Phys., 2, 261(1967).
- (16) **C. H. P. Lupis :** Ph. D. Thesis, M. I. T., Boston(1965).
- (17) **C. H. P. Lupis et J. F. Elliot :** Acta Met., 15, 265(1967).
- (18) **B. Brion, J. C. Mathieu, P. Hicter et P. Desré :**
J. Chim. Phys., 66, 1238(1969).
- (19) **B. Brion, J. C. Mathieu, P. Hicter et P. Desré :**
J. Chim. Phys., 67, 1745(1970).

- (20) **G. W. Toop** : Trans. AIME, 233, 850(1965).
- (21) **E. Bonnier and R. Caboz** : CR Hebd. Séances Acad. Sci., 250, 527(1960).
- (22) **F. Köhler** : Monarch. Chem., 91, 738(1960).
- (23) **C. Colinet** : D.E.S., Fac. Sci. Univ. Grenoble, France(1967).
- (24) **Y. M. Muggianu, M. Gambino et J. P. Bros** :
J. Chim. Phys., 72, (1), 83(1975).
- (25) **I. Ansara** : Int. Metals Rev., 238(1), 20-53(1979).
- (26) **O. Redlich and A. Kister** : Ing. Eng. Chem., 40, 345(1948).
- (27) **M. Margules** : Sitz. Akad. Wiss. Math. Natur. Kl., 104, IIa, 1243(1892).
- (28) **A. Krupkowski** : Bull. Acad. Pol. Sci., 11, 147(1954).
- (29) **G. W. Wilson** : J. Am. Chem. Soc., 86, 127(1964).
- (30) **K. P. Kotchi** : Thèse Doct. Sc. Phys., Marseille, France(1986).
- (31) **P. M. Niamien** : D.E.A de Sc. Phys., Univ. Abidjan, Côte-d'Ivoire(1988).
- (32) **V. M. Glazon, S. V. Chizhevskaja et N. N. Glagoleva** :
Liquid Semiconductor, Plenum Press, New-York(1969).
- (33) **D. Boa** : D.E.A de Sc. Phys., Univ. Abidjan, Côte-d'Ivoire(1994).
- (34) **R. A. Swalin** : Thermodynamics of solids, second edition, 161(1972).
- (35) **M. Shimoji** : "Liquid Metals, An Introduction to the Physics and Chemistry of
Metals in the Liquid State", Academic Press, London(1977).
- (36) **F. Durand** : Cours de D.E.A de Métallurgie, Université de Grenoble(1965).
- (37) **J. P. Bros** : Thèse Doct. Sc. Phys., Marseille, France(1968).
- (38) **C. Bergman-Desnuelle** : Thèse Doct. Sci. ; Univ. Provence, France (1972).
- (39) **M. Mathon, J. M. Miane, P. Gaune, M. Gambino et J. P. Bros** :
J. of Compounds, Elsevier(1996).
- (40) **R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley** :
"Selected Values of the thermodynamic properties of binary alloys"
American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073(1973).
- (41) **M. Azzaoui and J. Hertz** : Z. Metallkd. 86, 11(1995).
- (42) **J. Elliot and J. Chipman** : J. Am. Chem. Soc., 73, 2682(1951).
- (43) **Weston B. Kendall and Ralph Hultgren** : J. of Phys. Chem., 63, 1158(1959).
- (44) **J. M. Miane** : Thèse Doct. ès Sc. Phys., Univ. de Provence, Marseille(1992).

- (45) **Y. M. Muggianu** : Doct. Spécialité Ens. Sup., Université de Provence, Centre de Saint-Charles, Marseille(1973).
- (46) **A. T. Dinsdale** :
"SGTE Data for Pure Substances", Calphad,15,(4),317-425(1991).
- (47) **G. Inden** : Proceedings CALPHAD Conference, Dusseldorf 1976, III, 4-1.
- (48) **G. Inden** : Physica, 103B, 82(1981).
- (49) **M. Hillert, M. Jarl** : CALPHAD, 2, 3, 227-238(1978).
- (50) **M. Hillert** : CALPHAD, 4, (1), 1-12(1980).
- (51) **N. A. Puschin, S. Stepanovi, V. Stasic** : Z. Anorg. Chem. 209, 329-334(1932).
- (52) **F. A. Shunk** : "Constitution of Binary Alloys" Second Supplement. Amer. Soc. Metals, OHIO(1969).
- (53) **G. A. Ivanov , A.R. Regel** : Zh. Tekln. Fiz., 25, 39-48(1955).
- (54) **B. Predel** : Z. Phys. Chem., 24, 206-216(1960).
- (55) **S. P. Yatsenko, V. I. Kononenko** : Inorg. Mater., 3, 136(1967).
- (56) **M. Gambino** : Thèse Doct. Etat Sci. Phys. Univ. Provence, Marseille(1976).
- (57) **A. S. Jordan** : Met. Trans. B., 7,191-202(1976).
- (58) **S. P. Yatsenko et V. N. Danilin** :
Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater., 4, 6, 863-867(1968).
- (59) **M. Gambino, J. P. Bros, F. Ajersch, I. Ansara** :
Thermoch. Acta, 14, 305(1976).
- (60) **C. Girard, J. P. Bros, J. Agreen et L. Kaufmann** :
CALPHAD, 9 (2), 129-141(1985).
- (61) **M. Hansen, K. Anderko** :
Constitution of Binary alloys : 2nd Ed. Mc Graw-hill, NEW-YORK(1958).
- (62) **E. G. Ponyatovskii et A. G. Rabin'kin** :
Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma Redaktsiya, 6, 471-473(1967).
- (63) **A. Rosina, N. Smajic et B. Dobovisek** : Mikrochim. Acta 4, 626-638(1967).
- (64) **K. Othani** : J. of Compounds, Elsevier (1994).
- (65) **T. J. Anderson and I. Ansara** : Journal of Ph. Equil., 13,(2),181(1992).
- (66) **W. Kroll** : "Alloys of Ga", Metallwirtschaft, 2, 435-437(1932).
- (67) **S. Delcroix, A. Defrain et I. Epelboin** : J. Phys. Radium, 24, 17-20(1963).

- (68) **B. Predel** : J. Less Common Met., 7, 347-355(1964).
- (69) **P. E. Shurai, V. N. Danilin, A. G. Dolesov and I. T. Sryvalin** :
Tr. Krasnodar Politekh. Inst., 63, 128-131(1974).
- (70) **P. E. Shurai, V. N. Danilin et I. T. Sryvalin** : Zh. Fiz. Khim., 48, 1325(1974).
- (71) **A. A. Trebukhov, R. G. Sarmurzina et D. V. Sokol'skii** :
Zh. Fiz. Khim. 59(8), 2065-2067(1985).
- (72) **H. Okamoto** : Binary Alloy Ph. Diagrams, 748(1992).
- (73) **O. H. Henry, E. L. Badwick** : Trans. AIME, 171, 389-393(1947).
- (74) **E. A. Peretti S. C. Carapella** : Trans. ASM, 41, 947-958(1949).
- (75) **A.- M. A. Magomedov, A. M. Omarov** :
Zh. Fiz. Khim., 47, (6), 1556-1558(1973).
- (76) **P. D. Currie, T. R. Finlayson, T. F. Smith** :
J. Less Common Met., 62, (11-12), 13-24(1978).
- (77) **G. H. Otto** : Scr. Metall., 10, 139(1976).
- (78) **P. M. Robinson, M. B. Bever** : Trans. AIME, 233, 10, 1908(1965).
- (79) **R. Boom, P. C. M. Vendel, F. R. De Boer** : Acta Met., 21(6), 807-812(1973).
- (80) **H. P. Singh** : Scr. Met., 6(6), 519-522(1964).
- (81) **P. Y. Chevalier** : CALPHAD, 12, (4), 383(1988).
- (82) **B. Predel et W. Schwermann** : Z. Metallkd., 58, 553-557(1967).
- (83) **H. L. Lukas** : communication privée.
- (84) **J. P. Nabot and I. Ansara** : Bull. of Alloy Ph. Diagrams, 8(3), (1987).
- (85) **R. N. Campbell, R. M. Screatton, T. P. Schaefer et C. M. Hovey** :
Can. J. Chem., 33, 511-526(1955).
- (86) **T. Heumann et B. Predel** : Z. Metallkd., 57, (1), 50-56(1966).
- (87) **A. Bolcavage, C. R. Kao, S. L. Chen and Y. A. Chang** : Proc. Symp.
"Application of Thermodynamics in the Synthesis and Processing of Materials",
Eds. P. Nash and B. Sundman, TMS, Warrendale, P. A., 171(1995).
- (88) **D. S. Evans et A. Prince** : Met. Sci., 600-602(1978).
- (89) **N. S. Kurnakow and N. A. Puschin** : Z. Anorg. Chem., 52, 430-457(1907).
- (90) **N. Ageew and V. Ageewa** : J. Inst. Met., 59, 311(1934).
- (91) **S. Valentiner and A. Haberstroh** : Z. Phys. B., 110, 727-741(1938).

- (92) **W. Klemm and H. Volk** : Z. Anorg. Chem., 256, 264(1947).
- (93) **J. N. Liao, D. L. Johnson and R. C. Nelson** :
Mater. Res. Bull., 10, 1225-1234(1975).
- (94) **V. C. Marcotte** : Scr. Metall., 12, 1-4(1978).
- (95) **S. I. Stel'makh, V. A. Tsimmergaki, and I. A. Sheka**:
Ukr. Khimi. Zhur., 40,(5),471-473(1974).
- (96) **S. I. Stel'makh, V. A. Tsimmergaki, and I. A. Sheka**:
Ukr. Khimi. Zhur., 40,(7),762-764(1974).
- (97) **K. C. Liao, D. L. Johnson, and R. C. Nelson** :
Mat. Res. Bull., 10, 1225-1230(1975).
- (98) **A. Prince** : Mat. Res. Bull., 11, 1105-1108(1976).
- (99) **V. D. Bushmanov, V. G. Il'ves, and S. P. Yatsenko** :
Izves. Akad. Nauk SSSR. Metally, 1, 216-220(1988).
- (100) **V. G. Il'ves, V. V. Filippov, and S. P. Yatsenko** :
Izves. Akad. Nauk SSSR. Metally, 5, 166-168(1992).
- (101) **A. A. Vecher, L. D. Zal'tsman, L. A. Mechkovskii, and A. S. Skoropanov** :
Russian ; J. Phys. Chem., 49, (9), 1297-1299(1975).
- (102) **Z. Gregorczyk and E. Jurzyk** :
J. Chem. Thermodynamics, 16, 551-559(1984).
- (103) **M. Zheng and Zensaku Kozuka** :
Trans. Of Japan Inst. Metals, 28, (11), 925-933(1987).
- (104) **P. Chiotti, V. V. Akhachinskij, I. Ansara, and M. H. Rand** :
Binary Alloy Ph. Diagrams, 772(1992).

ANNEXE A

CALCUL DES DIFFERENTES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

Nous donnons dans cette partie, les détails de calcul des différentes grandeurs thermodynamiques que nous avons obtenues au chapitre II.

A.1 CALCUL DE L'ENTROPIE MOLAIRE DE CONFIGURATION: ΔS_{conf}

Reprenons l'expression de l'entropie molaire de configuration obtenue à la page

$$24 : \Delta S_{conf} = k \frac{\aleph}{N_0} \text{Ln} \frac{N_0!}{N_A! N_B! N_C!}$$

D'après la formule de Stirling simplifiée, traduite par l'égalité :

$$\text{Ln}(N!) = N \text{Ln}(N) - N \quad (\text{pour } N \text{ très grand})$$

nous pouvons écrire :

$$k \frac{\aleph}{N_0} \text{Ln} \frac{N_0!}{N_A! N_B! N_C!} = k \frac{\aleph}{N_0} (N_0 \text{Ln}(N_0) - N_A \text{Ln}(N_A) - N_B \text{Ln}(N_B) - N_C \text{Ln}(N_C) - N_0 + N_A + N_B + N_C)$$

On a : $N_0 = N_A + N_B + N_C$, d'où :

$$\Delta S_{conf} = k \frac{\aleph}{N_0} [N_0 \text{Ln}(N_0) - N_A \text{Ln}(N_A) - N_B \text{Ln}(N_B) - N_C \text{Ln}(N_C)]$$

En introduisant dans l'expression ci-dessus les fractions molaires de A, B et C :

$$x_A = \frac{N_A}{N_0}, \quad x_B = \frac{N_B}{N_0}, \quad x_C = \frac{N_C}{N_0}, \quad \text{on obtient :}$$

$$\Delta S_{conf} = k \aleph \left[\text{Ln}(N_0) - x_A \text{Ln}\left(\frac{N_A}{N_0} N_0\right) - x_B \text{Ln}\left(\frac{N_B}{N_0} N_0\right) - x_C \text{Ln}\left(\frac{N_C}{N_0} N_0\right) \right]$$

$$\Delta S_{conf} = k \aleph [\text{Ln}(N_0) - x_A \text{Ln}(x_A) - x_B \text{Ln}(x_B) - x_C \text{Ln}(x_C) - (x_A + x_B + x_C) \text{Ln}(N_0)]$$

Puisque $x_A + x_B + x_C = 1$ et $\aleph k = R$

alors :

$$\Delta S_{conf} = -R [x_A \text{Ln}(x_A) + x_B \text{Ln}(x_B) + x_C \text{Ln}(x_C)]$$

A.2 CALCUL DES ENTHALPIES MOLAIRES PARTIELLES

L'expression de l'enthalpie de mélange du ternaire A-B-C obtenue à l'aide du modèle en paire de bras que nous avons établi est la suivante :

$$\Delta H_f = \frac{\omega_{AB}x_Ax_B + \omega_{AC}x_Ax_C + \omega_{BC}x_Bx_C}{z_Ax_A + z_Bx_B + z_Cx_C}$$

On en déduit :

$$N_0\Delta H_f = \frac{\omega_{AB}N_A N_B + \omega_{AC}N_A N_C + \omega_{BC}N_B N_C}{z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C}$$

N_0 étant le nombre total d'atomes dans la solution ternaire : $N_0 = N_A + N_B + N_C$.

Nous allons appliquer successivement la définition de l'enthalpie partielle aux constituants A, B et C, à savoir :

$$\Delta \bar{H}_i = \left[\frac{\partial(N_0\Delta H_f)}{\partial N_i} \right]_{T, P, N_j \neq N_i}$$

avec $i=A, B, C$.

A.2.1 Enthalpie partielle molaire du constituant A : $\Delta \bar{H}_A$

$$\Delta \bar{H}_A = \frac{\partial(N_0\Delta H_f)}{\partial N_A}$$

$$\Delta \bar{H}_A = \frac{(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C)(\omega_{AB}N_B + \omega_{AC}N_C) - z_A(\omega_{AB}N_A N_B + \omega_{AC}N_A N_C + \omega_{BC}N_B N_C)}{(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C)^2}$$

$$\Delta \bar{H}_A = \frac{z_B \omega_{AB} N_B^2 + z_C \omega_{AC} N_C^2 + (z_B \omega_{AC} + z_C \omega_{AB} - z_A \omega_{BC}) N_B N_C}{(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C)^2}$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur par le facteur commun : $\frac{1}{N_0^2}$, on aboutit à :

$$\Delta \bar{H}_A = \frac{z_B \omega_{AB} x_B^2 + z_C \omega_{AC} x_C^2 + (z_B \omega_{AC} + z_C \omega_{AB} - z_A \omega_{BC}) x_B x_C}{(z_A x_A + z_B x_B + z_C x_C)^2}$$

A.2.2 Enthalpie partielle molaire du constituant B : $\Delta\bar{H}_B$

$$\Delta\bar{H}_B = \frac{\partial(N_0\Delta H_f)}{\partial N_B}$$

$$\Delta\bar{H}_B = \frac{(\omega_{AB}N_A + \omega_{BC}N_C)(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C) - z_B(\omega_{AB}N_A N_B + \omega_{AC}N_A N_C + \omega_{BC}N_B N_C)}{(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C)^2}$$

$$\Delta\bar{H}_B = \frac{z_A \omega_{AB} N_A^2 + z_C \omega_{BC} N_C^2 + (z_C \omega_{AB} + z_A \omega_{BC} - z_B \omega_{AC}) N_A N_C}{(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C)^2}$$

De même, en multipliant le numérateur et le dénominateur par le facteur commun :

$\frac{1}{N_0^2}$, on aboutit à :

$$\Delta\bar{H}_B = \frac{z_A \omega_{AB} x_A^2 + z_C \omega_{BC} x_C^2 + (z_C \omega_{AB} + z_A \omega_{BC} - z_B \omega_{AC}) x_A x_C}{(z_A x_A + z_B x_B + z_C x_C)^2}$$

A.2.3 Enthalpie partielle molaire du constituant C : $\Delta\bar{H}_C$

$$\Delta\bar{H}_C = \frac{\partial(N_0\Delta H_f)}{\partial N_C}$$

$$\Delta\bar{H}_C = \frac{(\omega_{AC}N_A + \omega_{BC}N_B)(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C) - z_C(\omega_{AB}N_A N_B + \omega_{AC}N_A N_C + \omega_{BC}N_B N_C)}{(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C)^2}$$

$$\Delta\bar{H}_C = \frac{z_A \omega_{AC} N_A^2 + z_B \omega_{BC} N_B^2 + (z_B \omega_{AC} + z_A \omega_{BC} - z_C \omega_{AB}) N_A N_B}{(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C)^2}$$

De façon analogue au calcul précédent, on a :

$$\Delta\bar{H}_C = \frac{z_A \omega_{AC} x_A^2 + z_B \omega_{BC} x_B^2 + (z_B \omega_{AC} + z_A \omega_{BC} - z_C \omega_{AB}) x_A x_B}{(z_A x_A + z_B x_B + z_C x_C)^2}$$

A.3 TRAITEMENT QUASI CHIMIQUE DU MODELE EN PAIRES DE BRAS

A.3.1 Expression de $Ln(g)$

Le nombre de configurations que nous avons obtenu d'après le traitement quasi-chimique est le suivant (page 30): $g(P, M, N, N_A, N_B, N_C) = h.u$

$$\text{avec } u = \frac{[1/2(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C)]!}{\left[\frac{z_A}{2}(N_A - z_B P - z_C M)\right]! \left[\frac{z_B}{2}(N_B - z_A P - z_C N)\right]! \left[\frac{z_C}{2}(N_C - z_A M - z_B N)\right]!} \\ \times \frac{1}{\left(\frac{z_A z_B P}{2}\right)! \left(\frac{z_A z_B P}{2}\right)! \left(\frac{z_A z_C M}{2}\right)! \left(\frac{z_A z_C M}{2}\right)! \left(\frac{z_B z_C}{2}\right)! \left(\frac{z_B z_C}{2}\right)!}$$

On a : $Ln(g) = Ln(h) + Ln(u)$

En utilisant la formule de Stirling nous pouvons écrire :

$$Ln(g) = Ln(h) + \frac{1}{2}(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C) Ln\left(\frac{1}{2}(z_A N_A + z_B N_B + z_C N_C)\right) \\ - \frac{z_A}{2}(N_A - z_B P - z_C M) Ln\left(\frac{z_A}{2}(N_A - z_B P - z_C M)\right) - \frac{z_B}{2}(N_B - z_A P - z_C N) Ln\left(\frac{z_B}{2}(N_B - z_A P - z_C N)\right) \\ - \frac{z_C}{2}(N_C - z_A M - z_B N) Ln\left[\frac{z_C}{2}(N_C - z_A M - z_B N)\right] - z_A z_B P Ln\left[\frac{z_A z_B P}{2}\right] \\ - z_A z_C M Ln\left[\frac{z_A z_C M}{2}\right] - z_B z_C N Ln\left[\frac{z_B z_C N}{2}\right]$$

A.3.2 Calcul des dérivées de $Ln(g)$ par rapport aux nombres de paires P, M et N

Calcul de $\frac{\partial Ln(g)}{\partial P}$

$$\frac{\partial Ln(g)}{\partial P} = \frac{z_A z_B}{2} Ln\left(\frac{z_A}{2}(N_A - z_B P - z_C M)\right) + \frac{\frac{z_A}{2}(N_A - z_B P - z_C M) \frac{z_A z_B}{2}}{\frac{z_A}{2}(N_A - z_B P - z_C M)} \\ + \frac{z_A z_B}{2} Ln\left(\frac{z_B}{2}(N_B - z_A P - z_C N)\right) + \frac{\frac{z_B}{2}(N_B - z_A P - z_C N) \frac{z_A z_B}{2}}{\frac{z_B}{2}(N_B - z_A P - z_C N)} \\ - z_A z_B Ln\left[\frac{z_A z_B P}{2}\right] - z_A z_B P \times \frac{\frac{z_A z_B}{2}}{\frac{z_A z_B P}{2}}$$

Après simplification, il vient :

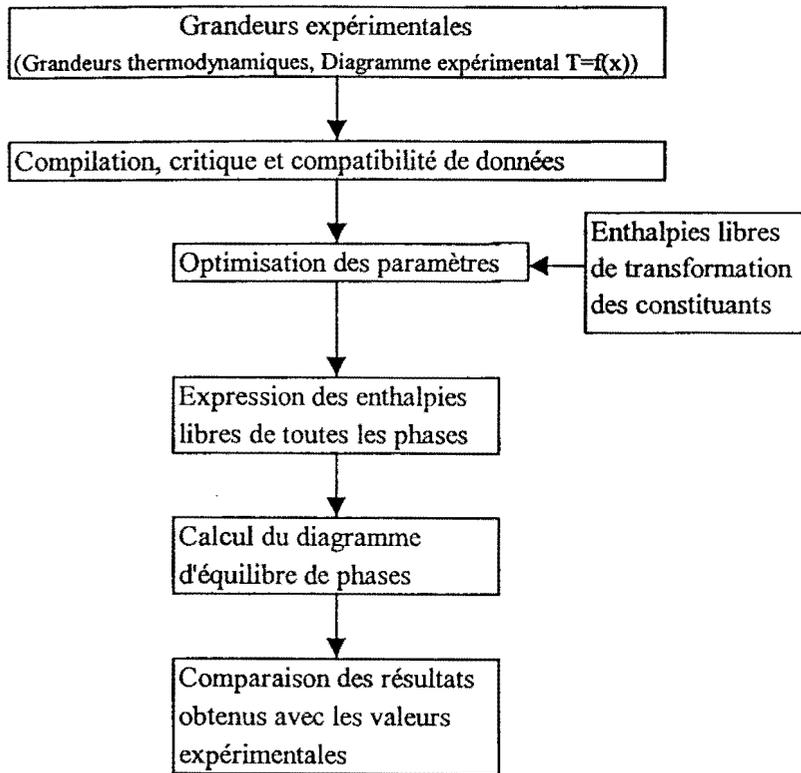
$$\begin{aligned} \frac{\partial \text{Ln}(g)}{\partial P} &= \frac{z_A z_B}{2} \text{Ln} \left(\frac{z_A}{2} (N_A - z_B P - z_C M) \right) + \frac{z_A z_B}{2} \text{Ln} \left(\frac{z_B}{2} (N_B - z_A P - z_C N) \right) \\ &\quad - z_A z_B \text{Ln} \left(\frac{z_A z_B P}{2} \right) + \frac{z_A z_B}{2} + \frac{z_A z_B}{2} - z_A z_B \\ &= \frac{z_A z_B}{2} \left[\text{Ln} \left(\frac{z_A}{2} (N_A - z_B P - z_C M) \right) + \text{Ln} \left(\frac{z_B}{2} (N_B - z_A P - z_C N) \right) - 2 \text{Ln} \left(\frac{z_A z_B P}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

ou encore :

$$\frac{\partial \text{Ln}(g)}{\partial P} = \frac{z_A z_B}{2} \text{Ln} \frac{\left[\frac{z_A}{2} (N_A - z_B P - z_C M) \right] \left[\frac{z_B}{2} (N_B - z_A P - z_C N) \right]}{\left(\frac{z_A z_B P}{2} \right)^2}$$

Un calcul analogue permet d'obtenir les expressions de : $\frac{\partial \text{Ln}(g)}{\partial M}$ et $\frac{\partial \text{Ln}(g)}{\partial N}$.

A.4 PROCEDURE DE CALCUL D'UN DIAGRAMME D'EQUILIBRE DE PHASES BINAIRE



ANNEXE B

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES ESTIMEES

B.1 ENTHALPIES MOLAIRES DE MELANGE DU SYSTEME Ga-In-Sn LE

LONG DES SECTIONS : $\frac{x_{Sn}}{x_{In}} = \frac{1}{2}$, $\frac{x_{Sn}}{x_{In}} = \frac{1}{1}$ et $\frac{x_{Sn}}{x_{In}} = \frac{2}{1}$, T=520-750 K

B.1.1 Modèles d'interaction

Tableau B.1 : section $x_{Sn} / x_{In} = 1/2$

x_{Ga}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle de Van Laar (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽¹⁾ (J/mol.)
0,0	-168	-161	-163	-168	-171
0,1	240	260	167	240	251
0,2	561	590	446	561	594
0,3	796	831	669	796	811
0,4	943	981	829	943	962
0,5	1003	1042	919	1003	1004
0,6	976	1014	932	976	962
0,7	863	895	858	863	857
0,8	662	695	687	662	677
0,9	374	391	406	374	355
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.2 : section $x_{Sn} / x_{In} = 1$

x_{Ga}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle de Van Laar (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽¹⁾ (J/mol.)
0,0	-188	-181	-182	-188	-188
0,1	207	229	150	207	214
0,2	520	551	432	520	518
0,3	748	786	657	748	750
0,4	893	934	820	893	895
0,5	954	996	913	954	937
0,6	931	970	929	931	912
0,7	824	858	857	824	820
0,8	633	659	688	633	627
0,9	358	373	407	358	356
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.3 : section $x_{Sn} / x_{In} = 2$

x_{Ga}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle de Van Laar (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽¹⁾ (J/mol.)
0,0	-168	-161	-161	-168	-158
0,1	209	230	167	209	213
0,2	505	537	445	505	502
0,3	722	761	667	722	703
0,4	858	902	828	858	841
0,5	915	960	919	915	882
0,6	892	934	933	892	862
0,7	789	825	861	789	770
0,8	605	644	690	605	602
0,9	343	355	408	343	335
1,0	0	0	0	0	0

B.1.2 Formules empiriques géométriques**Tableau B.4 : section $x_{Sn} / x_{In} = 1/2$**

x_{Ga}	Expression de Bonnier (J/mol.)	Expression de Toop (J/mol.)	Expression de Köhler (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽¹⁾ (J/mol.)
0,0	-171	-171	-171	-171	-171
0,1	243	258	247	247	251
0,2	551	579	566	569	594
0,3	762	798	794	795	811
0,4	897	938	936	939	962
0,5	946	989	998	996	1004
0,6	923	964	978	972	962
0,7	824	860	876	867	857
0,8	641	668	677	672	677
0,9	368	383	406	387	355
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.5 : section $x_{Sn} / x_{In} = 1$

x_{Ga}	Expression de Bonnier (J/mol.)	Expression de Toop (J/mol.)	Expression de Köhler (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽¹⁾ (J/mol.)
0,0	-188	-188	-188	-188	-188
0,1	203	220	213	215	214
0,2	500	530	521	524	518
0,3	706	745	742	746	750
0,4	842	887	887	891	895
0,5	896	943	949	952	937
0,6	880	925	941	935	912
0,7	789	828	855	837	820
0,8	615	645	650	651	627
0,9	354	371	359	374	356
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.6 : section $x_{Sn} / x_{In} = 2$

x_{Ga}	Expression de Bonnier (J/mol.)	Expression de Toop (J/mol.)	Expression de Köhler (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽¹⁾ (J/mol.)
0,0	-158	-158	-158	-158	-158
0,1	206	220	208	213	213
0,2	485	510	495	506	502
0,3	683	715	710	716	703
0,4	815	853	850	857	841
0,5	869	909	919	919	882
0,6	855	893	907	901	862
0,7	768	801	821	808	770
0,8	598	624	636	630	602
0,9	344	358	382	359	335
1,0	0	0	0	0	0

B.2 ENTHALPIES MOLAIRES DE MELANGE DU SYSTEME Ga-In-Pb LE

LONG DES SECTIONS : $\frac{x_{Ga}}{x_{In}} = \frac{1}{3}$, $\frac{x_{Ga}}{x_{Pb}} = \frac{3}{1}$, $\frac{1}{1}$ et $\frac{1}{3}$ A T=892 K

B.2.1 Modèles d'interaction

Tableau B.7 : section $x_{Ga} / x_{In} = 1/3$

a) Valeurs calculées obtenues par le présent travail

x_{Pb}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol.)
0,0	850	874	850
0,1	1248	1290	1265
0,2	1538	1595	1560
0,3	1721	1787	1737
0,4	1797	1868	1802
0,5	1766	1836	1756
0,6	1628	1693	1605
0,7	1382	1438	1350
0,8	1028	1070	996
0,9	568	591	545
1,0	0	0	0

b) Valeurs expérimentales obtenues par Miane⁽⁴⁴⁾

x_{Pb}	Valeurs exp. ⁽⁴⁴⁾ (J/mol.)
0,07	1195
0,14	1405
0,22	1565
0,32	1700
0,35	1780
0,37	1770
0,51	1645
0,55	1595
0,59	1485

Tableaux B.8 : section $x_{Ga} / x_{Pb} = 3$ **a) Valeurs calculées obtenues par le présent travail**

x_{In}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)
0,0	2527	2640	2600
0,1	2438	2542	2498
0,2	2313	2407	2362
0,3	2151	2235	2191
0,4	1953	2026	1985
0,5	1719	1780	1744
0,6	1448	1498	1467
0,7	1140	1178	1155
0,8	797	822	806
0,9	416	430	421
1,0	0	0	0

b) Valeurs expérimentales obtenues par Miane⁽⁴⁴⁾

x_{In}	Valeurs exp. ⁽⁴⁴⁾ (J/mol.)
0,12	2620
0,21	2345
0,33	2110
0,45	1790
0,54	1465
0,61	1225
0,66	995
0,68	905

Tableaux B.9 : section $x_{Ga} / x_{Pb} = 1$ **a) Valeurs calculées obtenues par le présent travail**

x_{In}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)
0,0	3369	3521	3376
0,1	3104	3239	3115
0,2	2823	2941	2837
0,3	2525	2628	2543
0,4	2212	2299	2232
0,5	1883	1955	1905
0,6	1538	1595	1560
0,7	1177	1219	1197
0,8	801	828	816
0,9	408	422	417
1,0	0	0	0

b) Valeurs expérimentales obtenues par Miane⁽⁴⁴⁾

x_{In}	Valeurs exp. ⁽⁴⁴⁾ (J/mol.)
0,13	3005
0,16	2980
0,23	2790
0,28	2645
0,34	2480
0,38	2285
0,43	2110
0,48	1985
0,56	1700
0,66	1395

Tableaux B.10 : section $x_{pb} / x_{Ga} = 3$ **a) Valeurs calculées obtenues par le présent travail**

x_{In}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol.)
0,0	2527	2641	2467
0,1	2405	2509	2360
0,2	2254	2349	2224
0,3	2074	2158	2058
0,4	1865	1939	1862
0,5	1626	1689	1634
0,6	1359	1410	1374
0,7	1063	1102	1082
0,8	738	764	756
0,9	383	397	396
1,0	0	0	0

b) Valeurs expérimentales obtenues par Miane⁽⁴⁴⁾

x_{In}	Valeurs exp. ⁽⁴⁴⁾ (J/mol.)
0,15	2390
0,20	2205
0,32	2005
0,41	1820
0,49	1615
0,59	1375

B.2.2 Formules empiriques géométriques**Tableaux B.11 : section $x_{Ga} / x_{In} = 1/3$** **a) Valeurs calculées obtenues par le présent travail**

x_{pb}	Expression de Bonnier (J/mol.)	Expression de Toop (J/mol.)	Expression de Köhler (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)
0,0	881	881	881	881
0,1	1477	1398	1305	1337
0,2	1826	1685	1540	1631
0,3	1991	1806	1704	1793
0,4	2018	1807	1798	1844
0,5	1946	1726	1810	1799
0,6	1784	1573	1715	1662
0,7	1535	1350	1503	1430
0,8	1181	1040	1150	1091
0,9	686	607	688	624
1,0	0	0	0	0

b) Valeurs expérimentales obtenues par Miane⁽⁴⁴⁾

x_{pb}	Valeurs exp. ⁽⁴⁴⁾ (J/mol.)
0,07	1195
0,14	1405
0,22	1565
0,32	1700
0,35	1780
0,37	1770
0,51	1645
0,55	1595
0,59	1485

Tableaux B.12 : section $x_{Ga} / x_{Pb} = 3$ **a) Valeurs calculées obtenues par le présent travail**

x_{In}	Expression de Bonnier (J/mol.)	Expression de Toop (J/mol.)	Expression de Köhler (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)
0,0	2872	2872	2872	2872
0,1	2974	2715	2719	2662
0,2	2984	2525	2526	2463
0,3	2906	2303	2305	2261
0,4	2747	2058	2068	2044
0,5	2510	1792	1809	1805
0,6	2196	1507	1522	1534
0,7	1793	1190	1208	1221
0,8	1305	846	863	867
0,9	710	451	477	459
1,0	0	0	0	0

b) Valeurs expérimentales obtenues par Miane⁽⁴⁴⁾

x_{In}	Valeurs exp. ⁽⁴⁴⁾ (J/mol.)
0,12	2620
0,21	2345
0,33	2110
0,45	1790
0,54	1465
0,61	1225
0,66	995
0,68	905

Tableaux B.13 : section $x_{Ga} / x_{Pb} = 1$ **a) Valeurs calculées obtenues par le présent travail**

x_{In}	Expression de Bonnier (J/mol.)	Expression de Toop (J/mol.)	Expression de Köhler (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)
0,0	3174	3174	3174	3174
0,1	3225	2939	2935	2956
0,2	3192	2684	2681	2737
0,3	3078	2412	2419	2503
0,4	2887	2125	2144	2244
0,5	2619	1826	1846	1956
0,6	2275	1513	1540	1632
0,7	1845	1179	1217	1270
0,8	1331	823	832	876
0,9	718	432	419	449
1,0	0	0	0	0

b) Valeurs expérimentales obtenues par Miane⁽⁴⁴⁾

x_{In}	Valeurs exp. ⁽⁴⁴⁾ (J/mol.)
0,13	3005
0,16	2980
0,23	2790
0,28	2645
0,34	2480
0,38	2285
0,43	2110
0,48	1985
0,56	1700
0,66	1395

Tableaux B.14 : section $x_{Ga} / x_{Pb} = 1/3$ **a) Valeurs calculées obtenues par le présent travail**

x_{In}	Expression de Bonnier (J/mol.)	Expression de Toop (J/mol.)	Expression de Köhler (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)
0,0	2539	2539	2539	2539
0,1	2632	2404	2404	2383
0,2	2651	2244	2246	2235
0,3	2594	2061	2069	2078
0,4	2465	1855	1873	1898
0,5	2261	1626	1651	1685
0,6	1978	1369	1394	1432
0,7	1616	1083	1106	1136
0,8	1170	764	783	797
0,9	632	404	430	415
1,0	0	0	0	0

b) Valeurs expérimentales obtenues par Miane⁽⁴⁴⁾

x_{In}	Valeurs exp. ⁽⁴⁴⁾ (J/mol.)
0,15	2390
0,20	2205
0,32	2005
0,41	1820
0,49	1615
0,59	1375

B.3 ENTHALPIES MOLAIRES DE MELANGE DU SYSTEME Ga-Bi-In LE

LONG DES SECTIONS : $\frac{x_{Ga}}{x_{Bi}} = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{1}$ et $\frac{3}{1}, \frac{x_{Ga}}{x_{In}} = \frac{1}{1}$ A T=723 K

B.3.1 Modèles d'interaction**Tableau B.15 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 1/2$**

x_{In}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)	Valeurs Expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1873	1985	1840	1791
0,1	1222	1333	1202	1155
0,2	675	782	659	586
0,3	230	332	214	126
0,4	-111	-17	-132	-184
0,5	-350	-266	-377	-393
0,6	-486	-414	-518	-460
0,7	-519	-462	-553	-452
0,8	-449	-408	-480	-376
0,9	-276	-254	-297	-234
1,0	0	0	0	0

Tableau B.16 : section $x_{Bi} / x_{Ga} = 3$

x_{In}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1580	1674	1539	1523
0,1	897	995	876	879
0,2	331	430	318	318
0,3	-118	-22	-130	-167
0,4	-451	-360	-468	-544
0,5	-667	-584	-691	-770
0,6	-767	-695	-798	-837
0,7	-750	-692	-785	-753
0,8	-616	-575	-650	-602
0,9	-366	-344	-389	-318
1,0	0	0	0	0

Tableau B.17 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 1$

x_{In}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	2107	2233	2106	2050
0,1	1587	1708	1585	1498
0,2	1137	1250	1129	1038
0,3	755	859	741	711
0,4	441	535	421	397
0,5	196	278	171	167
0,6	20	88	-9	8
0,7	-88	-34	-117	-84
0,8	-127	-90	-153	-71
0,9	-98	-79	-114	-59
1,0	0	0	0	0

Tableau B.18 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 3$

x_{In}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1580	1675	1623	1674
0,1	1424	1515	1450	1481
0,2	1268	1355	1280	1297
0,3	1111	1192	1112	1096
0,4	954	1028	946	954
0,5	796	861	782	820
0,6	638	693	621	703
0,7	479	522	462	544
0,8	320	350	306	368
0,9	160	176	152	188
1,0	0	0	0	0

Tableau B.19 : section $x_{Ga} / x_{In} = 1$

x_{Bi}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1133	1165	1133	1121
0,1	974	1035	966	1012
0,2	825	908	812	853
0,3	686	784	671	669
0,4	558	663	542	502
0,5	440	545	424	393
0,6	331	430	318	318
0,7	233	318	223	251
0,8	145	209	138	176
0,9	68	103	64	100
1,0	0	0	0	0

B.3.2 Formules empiriques géométriques**Tableau B.20 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 1/2$**

x_{In}	Expression de Bonnier ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Toop ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Köhler ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs Expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1791	1791	1791	1791	1791
0,1	1381	1180	1197	1218	1155
0,2	874	602	682	691	586
0,3	424	146	201	225	126
0,4	46	-196	-167	-130	-184
0,5	-176	-410	-443	-375	-393
0,6	-389	-527	-552	-534	-460
0,7	-448	-506	-561	-548	-452
0,8	-402	-418	-464	-446	-376
0,9	-234	-251	-247	-293	-234
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.21 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 1/3$

x_{In}	Expression de Bonnier ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Toop ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Köhler ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1523	1523	1523	1523	1523
0,1	1088	866	916	915	879
0,2	594	243	385	370	318
0,3	105	-213	-96	-105	-167
0,4	-301	-565	-473	-463	-544
0,5	-556	-720	-757	-709	-770
0,6	-686	-741	-828	-815	-837
0,7	-699	-657	-803	-798	-753
0,8	-598	-502	-648	-641	-602
0,9	-326	-280	-339	-377	-318
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.22 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 1$

x_{In}	Expression de Bonnier ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Toop ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Köhler ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	2050	2050	2050	2050	2050
0,1	1707	1544	1581	1573	1498
0,2	1330	1092	1130	1133	1038
0,3	975	724	720	746	711
0,4	636	406	360	425	397
0,5	377	184	134	176	167
0,6	167	29	-21	3	8
0,7	155	-71	-109	-94	-84
0,8	-16	-59	-88	-121	-71
0,9	-42	-63	-67	-84	-59
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.23 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 3$

x_{In}	Expression de Bonnier ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Toop ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Köhler ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1674	1674	1674	1674	1674
0,1	1619	1531	1515	1513	1481
0,2	1494	1360	1318	1317	1297
0,3	1318	1171	1117	1138	1096
0,4	1142	1000	958	961	954
0,5	966	845	791	798	820
0,6	791	699	644	645	703
0,7	602	535	527	494	544
0,8	406	377	372	348	368
0,9	209	201	201	182	188
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.24 : section $x_{Ga} / x_{In} = 1$

x_{Bi}	Expression de Bonnier ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Toop ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Köhler ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1121	1121	1121	1121	1121
0,1	1134	1029	996	979	1012
0,2	1042	862	795	824	853
0,3	887	653	623	677	669
0,4	766	498	527	549	502
0,5	661	377	448	447	393
0,6	594	331	381	370	318
0,7	506	272	293	308	251
0,8	368	192	238	244	176
0,9	243	134	180	153	100
1,0	0	0	0	0	0

B.4 ENTHALPIES MOLAIRES DE MELANGE DU SYSTEME Ga-Bi-Sn LE

LONG DES SECTIONS: $\frac{x_{Ga}}{x_{Bi}} = \frac{1}{2}, \frac{2}{1}, \frac{1}{3}, \frac{1}{1}$ et $\frac{3}{1}$, $\frac{x_{Ga}}{x_{Sn}} = \frac{1}{1}$ A T=723 K

B.4.1 Modèles d'interaction

Tableau B.25 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 1/2$

x_{Sn}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1873	1985	1840	1791
0,1	1645	1737	1622	1565
0,2	1426	1500	1411	1356
0,3	1217	1274	1207	1151
0,4	1016	1059	1011	946
0,5	824	855	823	686
0,6	642	662	642	565
0,7	468	480	469	418
0,8	303	309	304	268
0,9	147	149	148	134
1,0	0	0	0	0

Tableau B.26 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 2$

x_{Sn}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1873	1985	1906	1958
0,1	1737	1837	1763	1749
0,2	1591	1678	1610	1582
0,3	1432	1508	1447	1422
0,4	1262	1327	1273	1238
0,5	1081	1134	1088	1029
0,6	888	930	893	837
0,7	683	714	686	644
0,8	467	488	469	443
0,9	239	249	240	243
1,0	0	0	0	0

Tableau B.27 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 1/3$

x_{Sn}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1580	1674	1539	1523
0,1	1385	1461	1355	1326
0,2	1198	1257	1178	1121
0,3	1019	1064	1006	937
0,4	849	881	842	761
0,5	687	708	684	602
0,6	533	546	533	452
0,7	387	394	388	343
0,8	250	252	251	230
0,9	121	121	122	109
1,0	0	0	0	0

Tableau B.28 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 1$

x_{Sn}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	2106	2233	2106	2050
0,1	1880	1988	1882	1791
0,2	1658	1748	1661	1556
0,3	1439	1513	1442	1339
0,4	1223	1282	1227	1109
0,5	1011	1057	1014	887
0,6	802	836	805	703
0,7	596	620	598	535
0,8	394	408	396	360
0,9	195	201	196	184
1,0	0	0	0	0

Tableau B.29 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 3$

x_{Sn}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1580	1675	1623	1682
0,1	1523	1611	1556	1581
0,2	1444	1525	1468	1482
0,3	1343	1415	1360	1356
0,4	1218	1282	1231	1213
0,5	1072	1126	1080	1046
0,6	902	947	907	837
0,7	711	745	714	644
0,8	496	520	498	477
0,9	259	271	260	276
1,0	0	0	0	0

Tableau B.30 : section $x_{Ga} / x_{Sn} = 1$

x_{Bi}	Modèle régulier (J/mol.)	Modèle quasi-chimique (J/mol.)	Modèle régulier en paires de bras (J/mol)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	869	916	869	853
0,1	1101	1159	1111	1088
0,2	1262	1327	1273	1238
0,3	1353	1421	1358	1318
0,4	1372	1440	1369	1339
0,5	1320	1386	1308	1289
0,6	1198	1257	1178	1146
0,7	1005	1054	980	945
0,8	741	777	716	720
0,9	406	426	389	435
1,0	0	0	0	0

B.4.2 Formules empiriques géométriques**Tableau B.31 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 1/2$**

x_{Sn}	Expression de Bonnier ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Toop ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Köhler ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1791	1791	1791	1791	1791
0,1	1180	1577	1577	1596	1565
0,2	1385	1360	1368	1399	1356
0,3	1180	1163	1171	1192	1151
0,4	983	958	958	1006	946
0,5	686	678	674	825	686
0,6	623	611	598	636	565
0,7	464	456	435	468	418
0,8	301	297	284	308	268
0,9	142	142	138	132	134
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.32 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 2$

x_{Sn}	Expression de Bonnier ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Toop ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Köhler ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1958	1958	1958	1958	1958
0,1	1753	1740	1774	1776	1749
0,2	1586	1556	1611	1627	1582
0,3	1397	1372	1443	1454	1422
0,4	1222	1201	1259	1280	1238
0,5	1025	1008	1042	1092	1029
0,6	833	820	853	890	837
0,7	628	619	623	680	644
0,8	423	423	423	458	443
0,9	234	234	234	236	243
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.33 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 1/3$

x_{Sn}	Expression de Bonnier ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Toop ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Köhler ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1523	1523	1523	1523	1523
0,1	1326	1318	1330	1340	1326
0,2	1155	1142	1155	1175	1121
0,3	992	979	979	997	937
0,4	824	807	807	840	761
0,5	682	669	657	681	602
0,6	544	527	498	532	452
0,7	402	402	377	391	343
0,8	264	264	247	251	230
0,9	113	121	121	128	109
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.34 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 1$

x_{Sn}	Expression de Bonnier ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Toop ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Köhler ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	2050	2050	2050	2050	2050
0,1	1803	1795	1841	1845	1791
0,2	1623	1602	1628	1638	1556
0,3	1381	1360	1410	1430	1339
0,4	1201	1180	1180	1221	1109
0,5	962	937	954	1013	887
0,6	757	745	745	803	703
0,7	561	561	565	596	535
0,8	368	364	356	392	360
0,9	167	184	180	192	184
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.35 : section $x_{Ga} / x_{Bi} = 3$

x_{Sn}	Expression de Bonnier ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Toop ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Köhler ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	1682	1682	1682	1682	1682
0,1	1565	1544	1615	1617	1581
0,2	1464	1439	1515	1506	1482
0,3	1339	1314	1385	1395	1356
0,4	1176	1155	1238	1246	1213
0,5	1008	996	1054	1093	1046
0,6	841	849	858	904	837
0,7	636	636	648	714	644
0,8	443	448	481	486	477
0,9	251	259	284	260	276
1,0	0	0	0	0	0

Tableau B.36 : section $x_{Ga} / x_{Sn} = 1$

x_{Bi}	Expression de Bonnier ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Toop ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Köhler ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)	Expression de Colinet (J/mol.)	Valeurs expérimentales ⁽⁴⁵⁾ (J/mol.)
0,0	853	853	853	853	853
0,1	1058	1042	1130	1124	1088
0,2	1222	1201	1259	1280	1238
0,3	1297	1272	1330	1353	1318
0,4	1347	1326	1326	1355	1339
0,5	1276	1259	1272	1295	1289
0,6	1155	1142	1155	1175	1146
0,7	971	966	966	994	945
0,8	761	757	745	747	720
0,9	464	464	460	421	435
1,0	0	0	0	0	0

Remarque : Les erreurs relatives sur les enthalpies de mélange sont prises égales à 10% . L'erreur sur la température est de 5 K.

ANNEXE C

DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DES PHASES

C.1 PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

C.1.1 Eléments purs

C.1.1.1 Bismuth

C.1.1.1.1 Phase liquide

$$\begin{aligned} {}^0G_{Bi}^{liq} - {}^0H_{Bi}^{r\,homb} (298,15K) &= GLIQBI \\ &= 11245,936 - 20,637366T - 5,9726 \cdot 10^{-19} T^7 + GHSERBI \dots\dots\dots 298,15 < T < 544,52 \\ &= 11336,361 - 20,811733T - 1,66491 \cdot 10^{25} T^{-9} + GHSERBI \dots\dots\dots 544,52 < T < 3000 \end{aligned}$$

C.1.1.1.2 Phase A1

$${}^0G_{Bi}^{A1} - {}^0H_{Bi}^{A7} (298,15K) = 9900 - 12,5T + GHSERBI$$

C.1.1.1.3 Phase A5

$${}^0G_{Bi}^{A5} - {}^0H_{Bi}^{A7} (298,15K) = 4184,07 + GHSERBI$$

C.1.1.1.4 Phase A6

$${}^0G_{Bi}^{A6} - {}^0H_{Bi}^{A7} (298,15K) = 4184 + GHSERBI$$

C.1.1.1.5 Phase α_1

$${}^0G_{Bi}^{\alpha_1} - {}^0H_{Bi}^{A7} (298,15K) = 3000 + GHSERBI$$

C.1.1.1.6 Phase η

$${}^0G_{Bi}^{\eta} - {}^0H_{Bi}^{A7} (298,15K) = 9900 - 11,8T + GHSERBI$$

C.1.1.1.7 Phase ε

$${}^0G_{Bi}^{\varepsilon} - {}^0H_{Bi}^{A7} (298,15K) = 4234 + GHSERBI$$

C.1.1.2 Gallium

C.1.1.2.1 Phase liquide

$$\begin{aligned} {}^0G_{Ga}^{liq} - {}^0H_{Ga}^{ortho} (298,15K) &= GLIQGA \\ &= 5491,298 - 18,073995T - 7,017 \cdot 10^{-17} T^7 + GHSEGA \dots\dots\dots 200 < T < 302,92 \\ &= 5666,455 - 18,681147T - 1,645 \cdot 10^{23} T^{-9} + GHSEGA \dots\dots\dots 302,92 < T < 4000 \end{aligned}$$

C.1.1.2.1 Phase A5

$${}^0G_{Ga}^{A5} - {}^0H_{Ga}^{ortho} (298,15K) = 3846,0 - 9,8T + GHSEGA$$

C.1.1.2.2 Phase A6

$${}^0G_{Ga}^{A6} - {}^0H_{Ga}^{ortho} (298,15K) = 3500,0 - 10,0T + GHSEGA$$

C.1.1.3 Indium

C.1.1.3.1 Phase liquide

$$\begin{aligned} {}^0G_{In}^{liq} - {}^0H_{In}^{A6} (298,15K) &= GLIQIN \\ &= 3282 - 7,63649T - 5,21918 \cdot 10^{-20} T^7 + GHSERIN \dots\dots\dots 298,15 < T < 429,78 \\ &= 3283,66 - 7,640174T - 3,30026 \cdot 10^{22} T^{-9} + GHSERIN \dots\dots\dots 429,78 < T < 3000 \end{aligned}$$

C.1.1.3.2 Phase A1

$${}^0G_{In}^{A1} - {}^0H_{In}^{A6} (298,15K) = 162,061 + GHSERIN$$

C.1.1.3.3 Phase A5

$${}^0G_{In}^{A5} - {}^0H_{In}^{A6} (298,15K) = 5040,87 - 3,33969T + GHSERIN$$

C.1.1.3.4 Phase A7

$${}^0G_{In}^{A7} - {}^0H_{In}^{A6} (298,15K) = 4184 + GHSERIN$$

C.1.1.3.5 Phase α_1

$${}^0G_{In}^{\alpha_1} - {}^0H_{In}^{A6} (298,15K) = 0,31T + GHSERIN$$

C.1.1.3.6 Phase β

$${}^0G_{In}^{\beta} - {}^0H_{In}^{A6} (298,15K) = 123 - 0,1988T + GHSERIN$$

C.1.1.3.7 Phase γ

$${}^0G_{In}^{\gamma} - {}^0H_{In}^{A6}(298,15K) = 6000 - 2T + GHSERIN$$

C.1.1.3.8 Phase ε

$${}^0G_{In}^{\varepsilon} - {}^0H_{In}^{A6}(298,15K) = -33,0 + 0,16T + GHSERIN$$

C.1.1.3.9 Phase η

$${}^0G_{In}^{\eta} - {}^0H_{In}^{A6}(298,15K) = 346,97 + 9,55T + GHSERIN$$

C.1.1.4 Plomb

C.1.1.4.1 Phase liquide

$$\begin{aligned} {}^0G_{Pb}^{liq} - {}^0H_{Pb}^{A1}(298,15K) &= GLIQPB \\ &= 4672,157 - 7,750257T - 6,0144 \cdot 10^{-19} T^7 + GHSERPB \dots\dots\dots 298,14 < T < 600,65 \\ &= 4853,112 - 8,066587T - 8,05644 \cdot 10^{25} T^{-9} + GHSERPB \dots\dots\dots 600,65 < T < 5000 \end{aligned}$$

C.1.1.4.2 Phase A6

$${}^0G_{Pb}^{A6} - {}^0H_{Pb}^{A1}(298,15K) = 4493,235 + GHSERPB$$

C.1.1.4.3 Phase A7

$${}^0G_{Pb}^{A7} - {}^0H_{Pb}^{A1}(298,15K) = 300 + T + GHSERPB$$

C.1.1.4.4 Phase α_1

$${}^0G_{Pb}^{\alpha_1} - {}^0H_{Pb}^{A1}(298,15K) = 1903,311 - 2,060253T + GHSERPB$$

C.1.1.4.5 Phase ε

$${}^0G_{Pb}^{\varepsilon} - {}^0H_{Pb}^{A1}(298,15K) = 6100 + GHSERPB$$

C.1.1.4.6 Phase η

$${}^0G_{Pb}^{\eta} - {}^0H_{Pb}^{A1}(298,15K) = 300 + T + GHSERPB$$

C.1.1.5 Etain

C.1.1.5.1 Phase liquide

$$\begin{aligned} {}^0G_{Sn}^{liq} - {}^0H_{Sn}^{A5}(298,15K) &= GLIQSN \\ &= 7103,092 - 14,087767T + 1,4710 \cdot 10^{-18} T^7 + GHSERSN \dots\dots\dots 101,00 < T < 505,80 \\ &= 6971,587 - 13,81432T + 123,0710^{23} T^{-9} + GHSERSN \dots\dots\dots 505,80 < T < 3800 \end{aligned}$$

C.1.1.5.2 Phase A6

$${}^0G_{Sn}^{A6} - {}^0H_{Sn}^{A5}(298,15K) = 5387,0 - 8,26120T + GHSERSN$$

C.1.1.5.3 Phase A7

$${}^0G_{Sn}^{A7} - {}^0H_{Sn}^{A5}(298,15K) = 2035 + GHSERSN$$

C.1.1.5.4 Phase β

$${}^0G_{Sn}^{\beta} - {}^0H_{Sn}^{A5}(298,15K) = 5510 - 8,46T + GHSERSN$$

C.1.1.5.5 Phase γ

$${}^0G_{Sn}^{\gamma} - {}^0H_{Sn}^{A5}(298,15K) = 625,49 - 1,135303T + GHSERSN$$

C.1.2 Systèmes binaires

C.1.2.1 Système Bi-Ga

C.1.2.1.1 Phase liquide

Description : Redlich-Kister

$$\begin{aligned} {}^0L_{Bi,Ga}^{liq} &= 8593,381 + 0,607565T \\ {}^1L_{Bi,Ga}^{liq} &= -840,022 - 1,80T \\ {}^2L_{Bi,Ga}^{liq} &= 248,369 + 0,1006T \\ {}^3L_{Bi,Ga}^{liq} &= -1019,456 \end{aligned}$$

C.1.2.1.2 Phase A5

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{Bi,Ga}^{A5} = 12600$$

C.1.2.2 Système Bi-In

C.1.2.2.1 Phase liquide

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{Bi,In}^{liq} = -7165,05 - 0,37539T$$

$${}^1L_{Bi,In}^{liq} = 1503,80 - 0,5418T$$

$${}^2L_{Bi,In}^{liq} = 1221,15 - 1,65957T$$

$${}^3L_{Bi,In}^{liq} = -1627,00 + 2,76395T$$

C.1.2.2.2 Phase A1

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{Bi,In}^{A1} = 7560,641$$

C.1.2.2.3 Phase A6

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{Bi,In}^{A6} = 5646,8 - 26,86806T$$

C.1.2.2.4 Phase A7

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{Bi,In}^{A7} = 22500$$

C.1.2.2.5 Phase BiIn

Description : (Bi)_{0,5}(In)_{0,5}

$$\begin{aligned} {}^0G_{Bi:In}^{BiIn} &= 0,5 {}^0H_{Bi}^{A7}(298,15K) - 0,5 {}^0H_{In}^{A6}(298,15K) \\ &= -732,2 - 3,79064T + 0,5GHSERBI + 0,5GHSERIN \end{aligned}$$

C.1.2.2.6 Phase BiIn₂

Description : (Bi)_{0,333333}(In)_{0,666667}

$$\begin{aligned} {}^0G_{Bi:In}^{BiIn_2} &= 0,333333 {}^0H_{Bi}^{A7}(298,15K) - 0,666667 {}^0H_{In}^{A6}(298,15K) \\ &= -481,1 - 4,18788T + 0,333333GHSERBI + 0,666667GHSERIN \end{aligned}$$

C.1.2.2.7 Phase Bi_3In_5

Description : $(Bi)_{0,375}(In)_{0,625}$

$$\begin{aligned} {}^0G_{Bi,In}^{Bi_3In_5} &= 0,375 {}^0H_{Bi}^{A7}(298,15K) - 0,625 {}^0H_{In}^{A6}(298,15K) \\ &= -481,1 - 4,18788T + 0,375GHSEBBI + 0,625GHSEBIN \end{aligned}$$

C.1.2.2.8 Phase ε

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{Bi,In}^{\varepsilon} = 4904,50 - 28,97429T$$

$${}^1L_{Bi,In}^{\varepsilon} = -1386,40$$

C.1.2.3 Système Bi-Pb

C.1.2.3.1 Phase liquide

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{Bi,Pb}^{liq} = -4330,3 - 2,04214T + 0,065416T \ln(T)$$

$${}^1L_{Bi,Pb}^{liq} = 1,53 - 1,02288T$$

$${}^2L_{Bi,Pb}^{liq} = 896,69 - 1,26444T$$

C.1.2.3.2 Phase A1

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{Bi,Pb}^{A1} = -2852,75 - 3,5832T$$

C.1.2.3.3 Phase A7

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{Bi,Pb}^{A7} = 3461,49 + 45,22338T$$

C.1.2.3.4 Phase η

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{Bi,Pb}^{\eta} = -4441,67 - 7,44111T$$

$${}^1L_{Bi,Pb}^{\eta} = 1725,26 - 4,02203T$$

C.1.2.4 Système Bi-Sn

C.1.2.4.1 Phase liquide

Description : Redlich-Kister

$${}^0 L_{Bi,Sn}^{liq} = 490 + 0,97T$$

$${}^1 L_{Bi,Sn}^{liq} = -30 - 0,235T$$

C.1.2.4.2 Phase A5

Description : Redlich-Kister

$${}^0 L_{Bi,Sn}^{A5} = 2120 - 1,44T$$

$${}^1 L_{Bi,Sn}^{A5} = -3710$$

C.1.2.4.3 Phase A7

Description : Redlich-Kister

$${}^0 L_{Bi,Sn}^{A7} = 19720 - 22,6T$$

$${}^1 L_{Bi,Sn}^{A7} = -5760 + 11,834T$$

C.1.2.5 Système Ga-In

C.1.2.5.1 Phase liquide

Description : Redlich-Kister

$${}^0 L_{Ga,In}^{liq} = 4450 + 1,19185T$$

$${}^0 L_{Ga,In}^{liq} = 0,25943T$$

C.1.2.5.2 Phase A6

Description : Redlich-Kister

$${}^0 L_{Ga,In}^{A6} = 9000$$

C.1.2.6 Système Ga-Sn

C.1.2.6.1 Phase liquide

Description : Redlich-Kister

$${}^0 L_{Ga,Sn}^{liq} = 3369,7 + 0,03854T$$

$${}^1 L_{Ga,Sn}^{liq} = 528,9 - 0,1145T$$

C.1.2.6.2 Phase A5

Description : Redlich-Kister

$${}^0 L_{Ga,Sn}^{A5} = 6700$$

C.1.2.6.3 Phase A6

Description : Redlich-Kister

$${}^0 L_{Ga,Sn}^{A6} = 5000$$

C.1.2.7 Système In-Sn

C.1.2.7.1 Phase liquide

Description : Redlich-Kister

$${}^0 L_{In,Sn}^{liq} = -828,54 + 0,76018T - 0,121767T \ln(T)$$

$${}^1 L_{In,Sn}^{liq} = -115,59 - 1,38997T$$

C.1.2.7.2 Phase A6

Description : Redlich-Kister

$${}^0 L_{In,Sn}^{A6} = 2036 - 7,88412T$$

C.1.2.7.3 Phase β

Description : Redlich-Kister

$${}^0 L_{In,Sn}^{\beta} = 950,74 - 6,14608T$$

C.1.2.7.4 Phase γ

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{In,Sn}^{\gamma} = -4915,99 + 1,63867T$$

C.1.2.8 Système In-Pb

C.1.2.8.1 Phase liquide

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{In,Pb}^{liq} = 3771,4 - 0,96292T$$

$${}^1L_{In,Pb}^{liq} = 207,7$$

C.1.2.8.2 Phase A1

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{In,Pb}^{A1} = 4846,2 - 2,56363T$$

$${}^1L_{In,Pb}^{A1} = 305,1$$

C.1.2.8.3 Phase A6

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{In,Pb}^{A6} = -3118,2$$

$${}^1L_{In,Pb}^{A6} = 3741,1$$

C.1.2.8.4 Phase α_1

Description : Redlich-Kister

$${}^0L_{In,Pb}^{\alpha_1} = 2580,3$$

C.1.3 Systèmes ternaires

C.1.3.1 Système Bi-Ga-Sn

Phase liquide

Description : Redlich-Kister-Muggianu

$${}^0 L_{Bi,Ga,Sn}^{liq} = -2393,843$$

$${}^1 L_{Bi,Ga,Sn}^{liq} = -2393,843$$

$${}^2 L_{Bi,Ga,Sn}^{liq} = -2393,843$$

C.1.3.2 Système Bi-In-Pb

C.1.3.2.1 Phase liquide

Description : Redlich-Kister-Muggianu

$${}^0 L_{Bi,In,Pb}^{liq} = -11184,3 + 3,3969T$$

$${}^1 L_{Bi,In,Pb}^{liq} = 25950,74 - 27,633T$$

$${}^2 L_{Bi,In,Pb}^{liq} = 25950,74 - 27,633T$$

C.1.3.2.2 Phase A1

Description : Redlich-Kister-Muggianu

$${}^0 L_{Bi,In,Pb}^{A1} = 8209,216$$

$${}^1 L_{Bi,In,Pb}^{A1} = -13019,237$$

$${}^2 L_{Bi,In,Pb}^{A1} = -13019,237$$

C.1.3.2.3 Phase A6

Description : Redlich-Kister-Muggianu

$${}^0 L_{Bi,In,Pb}^{A6} = 20000$$

$${}^1 L_{Bi,In,Pb}^{A6} = 20000$$

$${}^2 L_{Bi,In,Pb}^{A6} = 20000$$

C.1.3.3 Système Ga-In-Sn

C.1.3.3.1 Phase liquide

Description : Redlich-Kister-Muggianu

$${}^0L_{Ga,In,Sn}^{liq} = -1053,168 + 3,41849T$$

$${}^1L_{Ga,In,Sn}^{liq} = 3177,10 + 0,473657T$$

$${}^2L_{Ga,In,Sn}^{liq} = 1161,216 - 15,183837T$$

C.1.3.3.2 Phase A5

Description : Redlich-Kister-Muggianu

$${}^0L_{Ga,In,Sn}^{A5} = -4620,24$$

$${}^1L_{Ga,In,Sn}^{A5} = -4620,24$$

$${}^2L_{Ga,In,Sn}^{A5} = -4620,24$$

C.1.3.3.3 Phase A6

Description : Redlich-Kister-Muggianu

$${}^0L_{Ga,In,Sn}^{A6} = 37671$$

$${}^1L_{Ga,In,Sn}^{A6} = 37671$$

$${}^2L_{Ga,In,Sn}^{A6} = 37671$$

C.2 EXEMPLES DE FICHIERS *.tdb et *.pop : CAS DU TERNAIRE Ga-In-Pb

C.2.1 Fichier gainpb.pop

```

-----
$
$   ENTREE DES CONSTANTES
$
ENTER CONSTANT P0=100000, DT=10, DX=0.01
-----
$   Enthalpies de melange du liquide dans differentes sections et a
$   differentes temperatures. [??? reference]
$
$   Aux temperatures superieures: T=723, 892, 904 et 942 K, le systeme
$   est monophasé liquide dans tout le domaine de composition.
$
$           x(Ga)/x(In)=3/1
$
TABLE_HEAD 1
CRE-NEW-EQUIL @@,1
S-R-S GA LIQUID,,,,
S-R-S IN LIQUID,,,,
S-R-S PB LIQUID,,,,
CH-ST P *=S
CH-ST P LIQUID LIQUID#2=E 0
SET-C P=P0,N=1,T=684,X(GA)-3*X(IN)=0,X(PB)=@1
s-s-v y(liquid#1,ga)=0.01
s-s-v y(liquid#2,ga)=0.99
EXPERIMENT HMR=@2:10%
TABLE_VALUE
$
$   T=684 K
$
$X(PB)           HMR(J/MOL)
0.12             1710
0.13             1850
0.21             1920
0.24             2120
0.26             1940
0.32             1840
0.37             1800
0.39             1690
0.45             1610
$
TABLE-END
$
TABLE_HEAD 10
CRE-NEW-EQUIL @@,1
S-R-S GA LIQUID,,,,
S-R-S IN LIQUID,,,,
S-R-S PB LIQUID,,,,
CH-ST P LIQUID=F 1
SET-C P=P0,T=904,X(LIQUID,GA)-3*X(LIQUID,IN)=0,X(LIQUID,PB)=@1
EXPERIMENT HMR(LIQUID)=@2:10%
TABLE_VALUE
$
$   T=904 K
$
$X(LIQUID,PB)    HMR(J/MOL)
0.10             1760
0.14             2090
0.23             2520
0.24             2640
0.32             2900

```

0.33 2790
 0.43 2890
 0.48 2795
 0.54 2700
 0.57 2640
 0.62 2440

\$
 TABLE_END
 \$
 \$
 \$ x(Ga)/x(In)=1/1
 \$
 TABLE_HEAD 30
 CRE-NEW-EQUIL @@,1
 S-R-S GA LIQUID,,,,
 S-R-S IN LIQUID,,,,
 S-R-S PB LIQUID,,,,
 CH-ST P LIQUID=FIX 1
 SET-C P=P0,T=@3,X(LIQUID,GA)-X(LIQUID,IN)=0,X(LIQUID,PB)=@1
 EXPERIMENT HMR(LIQUID)=@2:10%

TABLE_VALUE
 \$

\$X(LIQUID,PB)	HMR(J/MOL)	T/K
0.11	1660	723
0.25	2220	723
0.34	2350	723
0.41	2395	723
0.46	2310	723
\$		
0.10	1605	904
0.19	2015	904
0.29	2320	904
0.36	2345	904
0.48	2280	904
\$		
0.04	1315	942
0.07	1480	942
0.17	1995	942
0.22	2100	942
0.31	2315	942
0.35	2445	942
0.42	2380	942
0.47	2290	942
0.53	2110	942
0.54	2180	942
0.58	2050	942
0.64	1890	942

TABLE_END
 \$
 \$
 \$ x(Ga)/x(Pb)=3/1
 \$

TABLE_HEAD 65
 CRE-NEW-EQUIL @@,1
 S-R-S GA LIQUID,,,,
 S-R-S IN LIQUID,,,,
 S-R-S PB LIQUID,,,,
 CH-ST P LIQUID=FIX 1
 SET-C P=P0,T=892,X(LIQUID,GA)-3*X(LIQUID,PB)=0,X(LIQUID,IN)=@1
 EXPERIMENT HMR(LIQUID)=@2:10%

TABLE_VALUE
 \$
 \$ T=892 K
 \$

\$X(LIQUID, IN)	HMR (J/MOL)
0.12	2620
0.21	2345
0.33	2110
0.45	1790
0.54	1465
0.61	1225
0.66	995
0.68	905

\$

TABLE_END

\$

\$

\$

 $x(\text{Ga})/x(\text{Pb})=1/1$

\$

TABLE_HEAD 80

CRE-NEW-EQUIL @@,1

S-R-S GA LIQUID,,,,

S-R-S IN LIQUID,,,,

S-R-S PB LIQUID,,,,

CH-ST P *=S

CH-ST P LIQUID LIQUID#2=E 0

SET-C P=P0,N=1,T=698,X(GA)-X(PB)=0,X(IN)=@1

EXPERIMENT HMR=@2:10%

TABLE_VALUE

\$

\$ T=698 K

\$

\$X(IN)	HMR (J/MOL)
\$0.02	1310
0.04	1625
0.06	1795
0.12	1950
0.13	2055
0.17	2245
0.21	2410
0.25	2585
0.32	2415
0.41	2185
0.45	2100
0.52	1915
0.57	1775

\$0.02

1310

0.04

1625

0.06

1795

0.12

1950

0.13

2055

0.17

2245

0.21

2410

0.25

2585

0.32

2415

0.41

2185

0.45

2100

0.52

1915

0.57

1775

\$

TABLE-END

\$

TABLE_HEAD 95

CRE-NEW-EQUIL @@,1

S-R-S GA LIQUID,,,,

S-R-S IN LIQUID,,,,

S-R-S PB LIQUID,,,,

CH-ST P LIQUID=F 1

SET-C P=P0,T=893,X(LIQUID,GA)-X(LIQUID,PB)=0,X(LIQUID,IN)=@1

EXPERIMENT HMR(LIQUID)=@2:10%

TABLE_VALUE

\$

\$ T=893 K

\$

\$X(LIQUID, IN)	HMR (LIQUID)
0.13	3005
0.16	2980
0.23	2790
0.28	2645
0.34	2480
0.38	2285

0.13

3005

0.16

2980

0.23

2790

0.28

2645

0.34

2480

0.38

2285

0.43	2110
0.48	1985
0.56	1700
0.66	1395

\$
TABLE_END

\$
\$
\$ x(Ga) / x(Pb) = 1/3
\$

TABLE_HEAD 110

CRE-NEW-EQUIL @@,1

S-R-S GA LIQUID,,,,

S-R-S IN LIQUID,,,,

S-R-S PB LIQUID,,,,

CH-ST P LIQUID=FIX 1

SET-C P=P0,T=892,3*X(LIQUID,GA)-X(LIQUID,PB)=0,X(LIQUID,IN)=@1

EXPERIMENT HMR(LIQUID)=@2:10%

TABLE_VALUE

\$
\$ T=892 K
\$

\$X(LIQUID, IN)	HMR (J/MOL)
0.15	2390
0.20	2205
0.32	2005
0.41	1820
0.49	1615
0.59	1375

\$
TABLE_END

\$
\$
\$ x(Ga) / x(In) = 3/7
\$

TABLE_HEAD 120

CRE-NEW-EQUIL @@,1

S-R-S GA LIQUID,,,,

S-R-S IN LIQUID,,,,

S-R-S PB LIQUID,,,,

CH-ST P LIQUID LIQUID#2=E 0

SET-C P=P0,N=1,T=684,7*X(GA)-3*X(IN)=0,X(PB)=@1

EXPERIMENT HMR=@2:10%

TABLE_VALUE

\$
\$ T=684 K
\$

\$X(PB)	HMR (J/MOL)
0.12	1405
0.24	1740
0.34	1820
0.42	1815
0.49	1715
0.56	1605

\$
TABLE_END

\$
\$
\$ x(Ga) / x(In) = 1/3
\$

TABLE_HEAD 130

CRE-NEW-EQUIL @@,1

S-R-S GA LIQUID,,,,

S-R-S IN LIQUID,,,,

```

S-R-S PB LIQUID,,,,
CH-ST P LIQUID LIQUID#2=E 0
SET-C P=P0,N=1,T=684,3*X(GA)-X(IN)=0,X(PB)=@1
EXPERIMENT HMR=@2:10%
TABLE_VALUE
$
$   T=684 K
$
$X(PB)          HMR(J/MOL)
0.12            1305
0.22            1540
0.32            1700
0.41            1775
0.47            1690
0.52            1645
0.57            1585
$
TABLE_END
$
TABLE_HEAD 140
CRE-NEW-EQUIL @@,1
S-R-S GA LIQUID,,,,
S-R-S IN LIQUID,,,,
S-R-S PB LIQUID,,,,
CH-ST P LIQUID=F 1
SET-C P=P0,T=893,3*X(LIQUID,GA)-X(LIQUID,IN)=0,X(LIQUID,PB)=@1
EXPERIMENT HMR=@2:10%
TABLE_VALUE
$
$   T=893 K
$
$X(LIQUID,PB)   HMR(J/MOL)
0.07            1195
0.14            1405
0.22            1565
0.32            1700
0.35            1780
0.37            1770
0.51            1645
0.55            1595
0.59            1485
$
TABLE_END
$
SAVE

```

C.2.2 Fichier gainpb.tdb

```

$ Database file written 96- 5-22
$
ELEMENT /- ELECTRON_GAS      0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00!
ELEMENT VA  VACUUM           0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00!
ELEMENT GA  ORTHORHOMBIC_CMCA 6.9723E+01  5.5731E+03  4.0828E+01!
ELEMENT IN  TETRAGONAL_A6    1.1482E+02  6.6100E+03  5.7650E+01!
ELEMENT PB  FCC_A1           2.0720E+02  6.8785E+03  6.4785E+01!
$
FUNCTION UN_ASS 298.15 0; ?00 N !
FUNCTION GHSERGA 2.00000E+02 -21312.331+585.263691*T-108.228783*T*LN(T)
+ .227155636*T**2-1.18575257E-04*T**3+439954*T**(-1); 3.02920E+02 Y
-7055.646+132.7302*T-26.0692906*T*LN(T)+1.506E-04*T**2-4.0173E-08*T**3
-118332*T**(-1)+1.64554E+23*T**(-9); 4.00000E+03 N !
FUNCTION GHSERIN 2.98140E+02 -6978.89+92.338115*T-21.8386*T*LN(T)
- .00572566*T**2-2.120321E-06*T**3-22906*T**(-1); 4.29780E+02 Y
-7033.47+124.476492*T-27.4562*T*LN(T)+5.4607E-04*T**2-8.367E-08*T**3
-211708*T**(-1)+3.30026E+22*T**(-9); 3.80000E+03 N !
FUNCTION GHSERPB 2.98140E+02 -7650.085+101.715188*T-24.5242231*T*LN(T)
- .00365895*T**2-2.4395E-07*T**3; 6.00650E+02 Y
-10531.115+154.258155*T-32.4913959*T*LN(T)+.00154613*T**2
+8.05644E+25*T**(-9); 1.20000E+03 Y
+4157.596+53.154045*T-18.9640637*T*LN(T)-.002882943*T**2
+9.8144E-08*T**3-2696755*T**(-1)+8.05644E+25*T**(-9); 5.00000E+03 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT SPECIE 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA !
$
$ Les parametres des differentes phases formant le systeme In-Pb, sont ceux de
$ A. BOLCAVAGE.
$ La description thermodynamique du systeme Ga-Pb est celle de M. MATHON et al.
$
$ Les enthalpies libres de transformation de In et Pb dans les phases FCC_A1,
$ TETRAGONAL_A6 et TET_ALPHAl ont ete reevaluees.

PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
  CONSTITUENT LIQUID:L :GA,IN,PB : !

  PARAMETER G(LIQUID,GA;0) 2.00000E+02 +5491.31-18.073718*T
-7.0154E-17*T**7+GHSERGA#; 3.02920E+02 Y
+5666.446-18.680788*T-1.64554E+23*T**(-9)+GHSERGA#; 4.00000E+03 N REF:
283 !
  PARAMETER G(LIQUID,IN;0) 2.98140E+02 +3282.152-7.63649*T
-5.21918E-20*T**7+GHSERIN#; 4.29780E+02 Y
+3283.66-7.640174*T-3.30026E+22*T**(-9)+GHSERIN#; 3.80000E+03 N REF:
283 !
  PARAMETER G(LIQUID,PB;0) 2.98140E+02 +4672.157-7.750257*T
-6.0144E-19*T**7+GHSERPB#; 6.00650E+02 Y
+4853.112-8.066587*T-8.05644E+25*T**(-9)+GHSERPB#; 5.00000E+03 N REF:
283 !
  PARAMETER G(LIQUID,GA,IN;0) 2.98150E+02 +4450+1.19185*T; 6.00000E+03
N REF: 66 !
  PARAMETER G(LIQUID,GA,IN;1) 2.98150E+02 +.25943*T; 6.00000E+03 N
REF: 66 !
$ PARAMETER G(LIQUID,GA,PB;0) 2.98150E+02 +15390+1.5257*T; 6.00000E+03
$ N REF: 78 !
$ PARAMETER G(LIQUID,GA,PE;1) 2.98150E+02 +1887-1.38982*T; 6.00000E+03
$ N REF: 78 !
$ PARAMETER G(LIQUID,GA,PE;2) 2.98150E+02 +6333.75-4.66476*T;
$ 6.00000E+03 N REF: 78 !
$ PARAMETER G(LIQUID,GA,PE;3) 2.98150E+02 +.475*T; 6.00000E+03 N REF:
$ 78 !

```

```

$
$ Nouveaux parametres proposes par M. MATHON et al.
    PARAMETER G(LIQUID,GA,PB;0)  2.98150E+02  13658.15+2.96298*T;,,,,, N !
    PARAMETER G(LIQUID,GA,PB;1)  2.98150E+02  1420.89-1.38612*T;,,,,, N !
    PARAMETER G(LIQUID,GA,PB;2)  2.98150E+02  5214.18-4.04025*T;,,,,, N !
$   PARAMETER G(LIQUID,IN,PB;0)  2.98150E+02  +3749.6-.6897*T;    6.00000E+03
$   N REF: 74 !
$   PARAMETER G(LIQUID,IN,PB;1)  2.98150E+02  +348.2-.8906*T;    6.00000E+03
$   N REF: 74 !
$ Nouveaux parametres proposes par A. BOLCAVAGE.
    PARAMETER G(LIQUID,IN,PB;0)  2.98150E+02  +3771.4-0.96292*T;,,,,, N !
    PARAMETER G(LIQUID,IN,PB;1)  2.98150E+02  207.7;,,,,, N !
TYPE_DEFINITION & GES A_P_D FCC_A1 MAGNETIC -3.0  2.80000E-01 !
PHASE FCC_A1 %& 2 1 1 !
    CONSTITUENT FCC_A1 :GA,IN,PB% :VA% : !
    PARAMETER G(FCC_A1,GA:VA;0)  2.00000E+02  +3800-10.2*T+GHSERGA#;
4.00000E+03 N REF: 283 !
$   PARAMETER G(FCC_A1,IN:VA;0)  2.98140E+02  +123-.1988*T+GHSERIN#;
$   3.80000E+03 N REF: 283 !
$
$ VALEURS OBTENUES PAR APPROXIMATION.
$   PARAMETER G(FCC_A1,IN:VA;0)  2.98140E+02  162.352+0.01814*T
$   -5.21918E-20*T**7+GHSERIN;,,,, N !
$
$ VALEURS OBTENUES PAR OPTIMISATION.
$ Anciennes valeurs.
$   PARAMETER G(FCC_A1,IN:VA;0)  2.98140E+02  160.94+0.019408*T+GHSERIN;,,,,,N !
$ Nouvelle valeur.
PARAMETER G(FCC_A1,IN:VA;0)  2.98140E+02  162.061+GHSERIN;,,,,,N !
$
PARAMETER G(FCC_A1,PB:VA;0)  2.98140E+02  +GHSERPB#;  5.00000E+03 N REF:
283 !
PARAMETER G(FCC_A1,GA,IN:VA;0)  2.98150E+02  20000;    6.00000E+03 N REF:
135 !
$   PARAMETER G(FCC_A1,GA,PB:VA;0)  2.98150E+02  27000;    6.00000E+03 N REF:
$   78 !
$
$ Nouveau parametre propose par M. MATHON et al.
PARAMETER G(FCC_A1,GA,PB:VA;0)  2.98150E+02  23234.68;,,,,, N !
PARAMETER G(FCC_A1,GA,IN:VA;0)  2.98150E+02  10000;,,,,, N !
$   PARAMETER G(FCC_A1,IN,PB:VA;0)  2.98150E+02  +4443-1.50763*T;
$   6.00000E+03 N REF: 74 !
$   PARAMETER G(FCC_A1,IN,PB:VA;1)  2.98150E+02  +490.4-.71576*T;
$   6.00000E+03 N REF: 74 !
$ Nouveaux parametres proposes par A. BOLCAVAGE.
PARAMETER G(FCC_A1,IN,PE:VA;0)  2.98150E+02  4846.2-2.56363*T;,,,,, N !
PARAMETER G(FCC_A1,IN,PB:VA;1)  2.98150E+02  305.1;,,,,, N !
PHASE GA_GAMMA % 1 1.0 !
    CONSTITUENT GA_GAMMA :GA : !

```

PARAMETER G(GA-GAMMA,GA;0) 2.98150E+02 +3089.8-8.71535*T+GHSERGA#;
6.00000E+03 N REF: 327 !

PHASE ORTHORHOMBIC_CMCA % 1 1.0 !
CONSTITUENT ORTHORHOMBIC_CMCA :GA : !

PARAMETER G(ORTHORHOMBIC_CMCA,GA;0) 2.00000E+02 +GHSERGA#; 4.00000E+03
N REF: 283 !

PHASE TETRAGONAL_A6 % 1 1.0 !
CONSTITUENT TETRAGONAL_A6 :GA,IN%,PB : !

PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,GA;0) 2.00000E+02 +3500-10*T+GHSERGA#;
4.00000E+03 N REF: 283 !

PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,IN;0) 2.98140E+02 +GHSERIN#; 3.80000E+03 N
REF: 283 !

\$ PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,PB;0) 2.98150E+02 +473.23+3.5531*T
\$ +2.14885E-05*T**2-.0396834*T*LN(T)+GHSERP#; 6.00000E+03 N REF: 74 !

\$ VALEURS OBTENUES PAR APPROXIMATION.

\$ PARAME G(TETRAGONAL_A6,PB;0) 2.98150E+02 4462.257+0.015463*T
\$ -6.0144E-19*T**7+GHSERP#; ,,,,,, N !

\$ VALEURS OBTENUES PAR OPTIMISATION.

\$ Anciennes valeurs.

\$ PARAME G(TETRAGONAL_A6,PB;0) 2.98150E+02 4552.54+0.01389*T+GHSERP#;,,,,,N !

\$ Nouvelle valeur.

PARAME G(TETRAGONAL_A6,PB;0) 2.98150E+02 4493.235+GHSERP#;,,,,,N !

\$ PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,GA,IN;0) 2.98150E+02 9000; 6.00000E+03 N
REF: 66 !

PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,GA,PB;0) 2.98150E+02 20000; 6.00000E+03 N
REF: 66 !

\$ PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,IN,PB;0) 2.98150E+02 2539.3; 6.00000E+03
\$ N REF: 74 !

\$ PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,IN,PB;1) 2.98150E+02 174.4; 6.00000E+03
\$ N REF: 74 !

\$ Nouveaux parametres propcses par A. BOLCAVAGE.

PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,IN,PB;0) 2.98150E+02 -3118.2;,,,,, N !

PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,IN,PB;1) 2.98150E+02 3741.1;,,,,, N !

PHASE TET_ALPHA1 % 1 1.0 !
CONSTITUENT TET_ALPHA1 :IN%,PB : !

\$ PARAMETER G(TET_ALPHA1,IN;0) 2.98140E+02 193-0.16479*T+GHSERIN#;
\$ 3.80000E+03 N REF: 232 !

\$ PARAMETER G(TET_ALPHA1,PB;0) 2.98150E+02 +183.2+0.45314*T
\$ +2.14885E-05*T**2-.0396831*T*LN(T)+GHSERP#; 6.00000E+03 N REF: 74 !

\$ PARAMETER G(TET_ALPHA1,PB;0) 2.98150E+02 +197.229+.186478*T
\$ +GHSERP#;,,N !

\$ PARAMETER G(TET_ALPHA1,IN,PB;0) 2.98150E+02 3734.9; 6.00000E+03 N
\$ REF: 74 !

\$ PARAMETER G(TET_ALPHA1,IN,PB;1) 2.98150E+02 -416.1; 6.00000E+03 N
\$ REF: 74 !

\$ VALEURS OBTENUES PAR APPROXIMATION.

```

$ PARAMETER G(TET_ALPHA1,IN;0) 2.98140E+02 27.352+0.26889*T
$ -5.21918E-20*T**7+GHSERIN;,,,,,N !
$ PARAMETER G(TET_ALPHA1,PB;0) 2.98150E+02 1786.057-1.872177*T
$ -6.0144E-19*T**7+GHSERPB;,,,,,N !

```

\$ VALEURS OBTENUES PAR OPTIMISATION.

\$ Anciennes valeurs.

```

$ PARAMETER G(TET_ALPHA1,IN;0) 2.98140E+02 25.83+0.275558*T+GHSERIN;,,, N !
$ PARAMETER G(TET_ALPHA1,PB;0) 2.98150E+02 1817.62-1.890*T+GHSERPB;,,,N !

```

\$ Nouvelles valeurs.

```

PARAMETER G(TET_ALPHA1,IN;0) 2.98140E+02 0.309983*T+GHSERIN;,,,,, N !
PARAMETER G(TET_ALPHA1,PB;0) 2.98150E+02 1903.311-2.060253*T+GHSERPB;,,,N ! $
$ Nouveau parametre propose par A. BOLCAVAGE.

```

```

PARAMETER G(TET_ALPHA1,IN,PB;0) 2.98150E+02 2580.3;,,,,,, N !

```

\$

\$

\$ SYSTEME TERNAIRE GA-IN-PB

\$ PHASE LIQUIDE OPTIMISEE AVEC LES ENTHALPIES DE MELANGE SEULEMENT.

```

$ PARAMETER L(LIQUID,GA,IN,PB;0) 298.15 -3091.530+1.863*T*LN(T);,,,,, N !
$ PARAMETER L(LIQUID,GA,IN,PB;1) 298.15 1022.767+1.863*T*LN(T);,,,,, N !
$ PARAMETER L(LIQUID,GA,IN,PB;2) 298.15 -4555.308+1.863*T*LN(T);,,,,, N !

PARAMETER L(LIQUID,GA,IN,PB;0) 298.15 -3223.449+2.508*T*LN(T);,,,,, N !
PARAMETER L(LIQUID,GA,IN,PB;1) 298.15 -139.148+0.156*T*LN(T);,,,,, N !
PARAMETER L(LIQUID,GA,IN,PB;2) 298.15 -4066.315+1.806*T*LN(T);,,,,, N !

```

\$ PHASE TETRAGONAL_A6

```

$ PARAMETER L(TETRAGONAL_A6,GA,IN,PB;0) 298.15 10000;,,,,, N !
$ PARAMETER L(TETRAGONAL_A6,GA,IN,PB;1) 298.15 10000;,,,,, N !
$ PARAMETER L(TETRAGONAL_A6,GA,IN,PB;2) 298.15 10000;,,,,, N !

```

REFERENCE LIST

NUMBER SOURCE