

## Application du modèle de Hoch-Arpshofen: Estimation des fonctions thermodynamiques d'excès de systèmes métalliques à $n$ constituants

M. Gambino<sup>a</sup>, J.P. Bros<sup>a</sup>, M. Hoch<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> *Université de Provence, IUSTI, URA-CNRS 6995, Rue Enrico Fermi 5, 13453 Marseille Cedex 13, France*

<sup>b</sup> *Department of Materials Science and Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, OH 45221-0012, USA*

Received 8 October 1997; accepted 18 November 1997

---

### Abstract

The molar integral mixing enthalpy of liquid alloys [Bi–Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn] and the molar partial mixing enthalpies of the seven elements at the barycenter of this system have been determined by high-temperature calorimetry at 973 K. In order to use the Hoch-Arpshofen model, critical study of the thermodynamic properties and phase diagram of the 21 limiting binary systems have been compiled. The calorimetric results of the integral and partial enthalpies have been compared to the calculated results obtained with the Hoch-Arpshofen model. These two sets of values are in good agreement and so we may envisage to use this model for the estimation of the excess functions of formation of multicomponent alloys without strong interactions. © 1998 Elsevier Science B.V.

*Keywords:*  $n$ -Constituent alloys; High-temperature calorimetry; Hoch-Arpshofen model; Partial and integral enthalpy of formation; Thermodynamics

### Résumé

Par calorimétrie haute température, à 973 K, l'enthalpie intégrale molaire de formation d'alliages liquides [Bi–Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn] a été déterminée ainsi que les enthalpies partielles molaires des éléments constitutifs à la composition équimolaire de ce système. D'autre part, afin d'appliquer le modèle de Hoch-Arpshofen, une étude thermodynamique critique des enthalpies de formation et des diagrammes d'équilibre des phases des 21 systèmes binaires formant le système à 7 constituants a été réalisée. Les résultats calorimétriques des enthalpies partielles et intégrales sont comparés à ceux calculés à l'aide du modèle dû à Hoch-Arpshofen. L'accord est satisfaisant, ce qui nous conduit à envisager l'application de ce modèle pour évaluer l'ensemble des fonctions thermodynamiques d'excès de formation d'alliages à  $n$  constituants ne présentant pas de fortes interactions atomiques.

*Mots clefs:* Thermodynamique; Calorimétrie haute température; alliages à  $n$  constituants; modèle d'Hoch-Arpshofen; enthalpie intégrale et partielle de formation

---

### 1. Introduction

Indispensable pour la synthèse comme pour la connaissance des matériaux, la mesure directe de

---

\*Corresponding author.

fonctions thermodynamiques de formation de systèmes métalliques polyconstitués devient, techniquement, quasi impossible (mise en œuvre d'une expérimentation coûteuse et fastidieuse). Aussi, une estimation s'avère-t-elle absolument nécessaire, estimation qui doit, d'une part, s'appuyer sur les grandeurs bien connues des systèmes d'ordre inférieur, d'autre part, utiliser des méthodes de calculs suffisamment simples pour être facilement appliquées.

De précédents travaux [1,2] ont montré que le modèle dû à Hoch-Arpschhofen [3–5] répondait à ces exigences. Nous avons donc employé ce modèle pour estimer les enthalpies molaires intégrales et partielles de systèmes métalliques polyconstitués puis pour confronter ces valeurs calculées aux résultats mesurés directement par calorimétrie haute température.

Dans ce qui suit l'accent a été mis tout particulièrement sur les précautions indispensables pour atteindre une bonne fiabilité, à la fois pour les valeurs calculées et mesurées. Seules des conditions expérimentales drastiques comme celles mises en œuvre, en particulier, lors de la mesure des grandeurs partielles de mélange peuvent permettre de juger de la valeur de l'estimation obtenue à l'aide du modèle sélectionné.

## 2. Le modèle de Hoch-Arpschhofen

Issu de considérations physiques, ce modèle suppose, dans chaque binaire  $ij$ , l'existence d'agglomérats de  $n$  atomes dans la phase liquide. A ces agglomérats correspond un paramètre énergétique d'interaction  $W_{ij}$ . Ce modèle, développé pour des systèmes binaires [3,4], peut être étendu aux systèmes ternaires [5] et d'ordre supérieur [1,5]. L'hypothèse de base reste la même dans les systèmes à composants multiples et seules les interactions binaires sont prises en compte.

Pour un système polyconstitué, il est alors possible d'estimer les fonctions thermodynamiques d'excès intégrales et partielles en ne se référant qu'aux grandeurs intégrales de même nature issues de tous les binaires limites. Ainsi la contribution de chaque binaire à l'énergie d'un système d'ordre supérieur peut être prise en compte à partir de la connaissance d'un couple de paramètres  $(n_{ij}, W_{ij})$  dépendant uniquement de l'énergie de ce binaire quelle que soit la complexité du système polyconstitué considéré.

Pour un binaire  $ij$ , le problème revient donc à déterminer ce couple de paramètres  $(n_{ij}, W_{ij})$ . D'un point de vue mathématique, il suffirait donc de connaître deux valeurs expérimentales de l'enthalpie de mélange à deux fractions molaires distinctes; dans la pratique, il est bon de disposer d'un nombre suffisant de valeurs expérimentales de l'enthalpie de mélange en fonction de la fraction molaire de manière à diminuer le poids de l'incertitude entachant chaque mesure.

Pour estimer les enthalpies molaires de mélange intégrale et partielles d'un système  $(i, j, k, \dots, n)$  d'ordre supérieur, il suffit alors d'effectuer la somme des contributions de tous les systèmes binaires limites  $(ij)$ , soit:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}H_m^0 &= \sum W_{ij}n_{ij}x_i[1 - (1 - x_j)(n_{ij} - 1)] \\ \Delta_{\text{mix}}H_m^0(i) &= \sum W_{ij}n_{ij}[1 - (1 - x_j)(n_{ij} - 1) \\ &\quad - x_i x_j (n_{ij} - 1)(x_j - 1)(n_{ij} - 2)] \\ \Delta_{\text{mix}}H_m^0(j) &= \sum W_{ij}n_{ij}x_i(n_{ij} - 1)(1 - x_j)(n_{ij} - 1) \\ \Delta_{\text{mix}}H_m^0(k) &= \Delta_{\text{mix}}H_m^0(n) \\ &= \sum -W_{ij}n_{ij}x_i x_j (n_{ij} - 1) \\ &\quad (1 - x_j)(n_{ij} - 2).\end{aligned}$$

## 3. Expérimentation

Pour illustrer cette comparaison modèle-expérience, nous présentons les résultats enthalpiques portant sur le système à sept constituants [Bi–Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn]. Ce travail fait suite à de précédentes études effectuées dans notre groupe [6,7]. Par souci de clarté, nous ne détaillerons dans ce qui suit que des résultats relatifs à:

### 3.1. la mesure de l'enthalpie molaire intégrale de mélange

Cette étude a été menée par deux voies différentes: additions (i) de bismuth à l'alliage liquide [Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn], (ii) de plomb à l'alliage liquide [Bi–Cd–Ga–In–Sn–Zn], de manière à contrôler, au barycentre de ce système ( $x_i=0.143$ ), la cohérence de nos résultats expérimentaux: en ce point les enthalpies de formation doivent être identiques.

### 3.2. la mesure des enthalpies molaires partielles des différents constituants au barycentre du système à sept constituants ( $x_i=0.143$ )

L'alliage liquide équimolaire étant synthétisé, ces mesures consistent en l'addition successive de chacun des constituants, en quantité très faible par rapport à la masse initiale mise en jeu, de manière à maintenir pratiquement constante la composition de l'alliage.

### 3.3. Mode opératoire

Ces mesures ont été effectuées à 973 K à l'aide d'un calorimètre haute température, type Calvet, par chute directe, sous atmosphère inerte (argon purifié de toute trace d'humidité et d'oxygène). Pour obtenir des résultats reproductibles et fiables, un certain nombre de précautions sont impératives.

#### 3.3.1. Contrôle de l'étalonnage du calorimètre

En effet, dans ce type de manipulations l'étalonnage du calorimètre s'effectue par chute d'un corps dont la capacité thermique – en fonction de la température – est bien connue, généralement de l'alumine- $\alpha$  [8], de l'or ou de l'argent sont utilisés. Pour juger de la validité de cet étalonnage, nous avons comparé les valeurs de la sensibilité du calorimètre obtenues lors de chutes d'alumine- $\alpha$  à l'enthalpie de mélange du système gallium–indium. Nous avons retenu ce système binaire pour apprécier la valeur de notre étalonnage à partir de valeurs de capacité thermique de l'étalon secondaire. En effet, il est, parmi les systèmes mettant en jeu une faible enthalpie de mélange, un des mieux connus [9]; de plus, cette variation d'enthalpie en fonction de la température est quasi nulle.

#### 3.3.2. Pureté des métaux

Ces métaux de grande pureté (99,999 at.%) ne présentent pas de trace d'oxyde et sont dégraissés. Une attention particulière a été portée au gallium qui doit être fondu puis solidifié sous forme de billes de différentes masses, dans un bain d'eau distillée, froide, légèrement acidifiée (HCl à 5% en masse), enfin séché et conservé sous atmosphère inerte.

#### 3.3.3. Homogénéité des échantillons

Les alliages à six ou sept constituants, de composition équimolaire, étapes initiales de nos expériences, sont obtenus par pesée (balance Mettler au 1/100 mg.) des différents éléments. La masse totale de l'échantillon se situe entre 0.5 et 0.7 gramme lors des mesures d'enthalpie intégrale et entre 5 et 7 g dans le cas des mesures d'enthalpie partielle. Chaque échantillon est scellé sous pression réduite d'argon dans une ampoule en quartz, puis fondu, recuit à 1000 K environ pendant plusieurs heures et refroidi rapidement.

#### 3.3.4. Contrôle expérimental de la chaleur mise en jeu lors de la chute et de la fusion du métal ajouté

Chutes de bismuth (ou de plomb) dans un bain du même métal, la chaleur ainsi déterminée expérimentalement doit être en accord avec celle calculée à l'aide des données bibliographiques – capacités thermiques à l'état solide et liquide, chaleur de fusion – compilées par Hultgren et al. [10] ou Barin et Knake [11]. Accord qui indique que la chute du métal ajouté s'est effectuée dans de bonnes conditions expérimentales, c'est à dire qu'il ne s'est produit ni heurt contre les parois du tube guidant la chute, ni réchauffement sensible par frottement au contact de l'atmosphère gazeuse avant le mélange dans le creuset. Cette dernière cause d'erreur – réchauffement pendant la chute – est assez difficilement maîtrisable. En effet, elle dépend de la surface de contact échantillon-atmosphère d'argon, donc de la forme et de la masse de la pièce de métal ajouté, en particulier dans le cas de faibles masses (cas des mesures d'enthalpies partielles).

### 3.4. Résultats expérimentaux

#### 3.4.1. Enthalpie molaire intégrale de formation

Cette fonction d'excès a été déterminée:

– par addition de bismuth dans le système [Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn] à la composition équimolaire: ces résultats de  $\Delta_{\text{mix}}H_m^0 = f(x_{\text{Bi}})$  qui résultent de deux séries d'essais sont présentés dans la Table 1 et Fig. 1.

– par addition de plomb dans le système [Bi–Cd–Ga–In–Sn–Zn] à la composition équimolaire: ces résultats (deux séries d'essais) de  $\Delta_{\text{mix}}H_m^0 = f(x_{\text{Pb}})$  sont présentés dans la Table 2 et Fig. 2.

Nous pouvons juger de la cohérence de ces résultats au point de recoupement des deux séries de mesures:

Table 1

Enthalpies molaires intégrales de mélange, à 973 K, du système [Bi–Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn] obtenues par adjonction de bismuth dans le système [Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn]. Valeurs expérimentales et calculées

$x_{\text{Bi}}$	$x_{\text{Cd}}, x_{\text{Ga}}, \dots$	$H(\text{exp})/\text{kJ mol}^{-1}$	$H(\text{calc})/\text{kJ mol}^{-1}$	$H(\text{e})-H(\text{c})/\text{kJ mol}^{-1}$	$H(\text{e})-H(\text{c})\%$
0.000	0.167	4.200	4.332	-0.132	-3.1
0.041	0.160	4.090	4.198	-0.108	-2.6
0.061	0.157	4.035	4.126	-0.091	-2.2
0.084	0.153	3.990	4.039	-0.049	-1.2
0.120	0.147	3.744	3.894	-0.150	-3.9
0.130	0.145	3.858	3.851	0.007	0.2
0.177	0.137	3.671	3.642	0.029	0.8
0.178	0.137	3.548	3.638	-0.090	-2.5
0.225	0.129	3.452	3.415	0.037	1.1
0.239	0.127	3.282	3.346	-0.064	-1.9
0.271	0.122	3.021	3.185	-0.164	-5.3
0.301	0.117	2.939	3.031	-0.092	-3.1
0.317	0.114	2.889	2.947	-0.058	-2.0
0.357	0.107	2.633	2.735	-0.102	-3.8
0.409	0.099	2.278	2.456	-0.178	-7.5
0.457	0.091	2.015	2.198	-0.183	-8.7
0.500	0.083	1.826	1.967	-0.141	-7.4
0.539	0.077	1.602	1.761	-0.159	-9.4

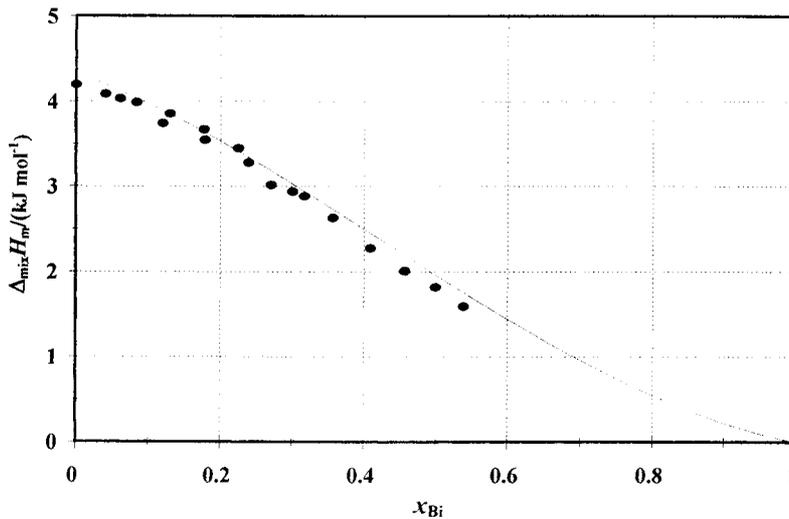


Fig. 1. Enthalpies molaires intégrales de mélange, à 973 K, du système [Bi–Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn] obtenues par adjonction de bismuth dans le système [Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn]. ● Valeurs expérimentales, — Valeurs calculées.

chute de bismuth:  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m}}^0/\text{kJ mol}^{-1}=3.70\pm 0.18$  à  $x_{\text{Bi}}=0.143$

chute de plomb:  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m}}^0/\text{kJ mol}^{-1}=3.60\pm 0.18$  à  $x_{\text{Pb}}=0.143$  (valeurs expérimentales interpolées).

La cohérence est très satisfaisante compte-tenu de la précision de ces résultats.

Les valeurs sélectionnées des enthalpies molaires de formation des deux systèmes senaires mis en jeu sont:

Système [Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn]  
(barycentre):  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m}}^0/\text{kJ mol}^{-1}=4.20$  [12]

Système [Bi–Cd–Ga–In–Sn–Zn]  
(barycentre):  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m}}^0/\text{kJ mol}^{-1}=3.05$  [7].

Table 2

Enthalpies molaires intégrales de mélange, à 973 K, du système [Bi–Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn] obtenues par adjonction de plomb dans le système [Bi–Cd–Ga–In–Sn–Zn]. Valeurs expérimentales et calculées

$x_{Pb}$	$x_{Bi}, x_{Cd}, \dots$	$H(\text{exp})/\text{kJ mol}^{-1}$	$H(\text{calc})/\text{kJ mol}^{-1}$	$H(e)-H(c)/\text{kJ mol}^{-1}$	$H(e)-H(c)\%$
0.000	0.167	3.050	3.249	0.199	6.3
0.042	0.160	3.279	3.464	0.185	5.5
0.065	0.156	3.423	3.562	0.139	4.0
0.092	0.151	3.333	3.659	0.326	9.3
0.138	0.144	3.711	3.785	0.074	2.0
0.144	0.143	3.517	3.798	0.281	7.7
0.197	0.134	3.654	3.875	0.221	5.9
0.209	0.132	3.819	3.884	0.065	1.7
0.249	0.125	3.664	3.892	0.228	6.0
0.276	0.121	3.813	3.879	0.066	1.7
0.303	0.116	3.689	3.852	0.163	4.3
0.337	0.111	3.724	3.798	0.074	2.0
0.357	0.107	3.518	3.757	0.239	6.6
0.392	0.101	3.624	3.668	0.044	1.2
0.406	0.099	3.504	3.627	0.123	3.5
0.441	0.093	3.473	3.512	0.039	1.1
0.454	0.091	3.375	3.464	0.089	2.6
0.485	0.086	3.278	3.340	0.062	1.9
0.502	0.083	3.169	3.267	0.098	3.0
0.523	0.080	3.096	3.171	0.075	2.4
0.559	0.074	2.839	2.994	0.155	5.3

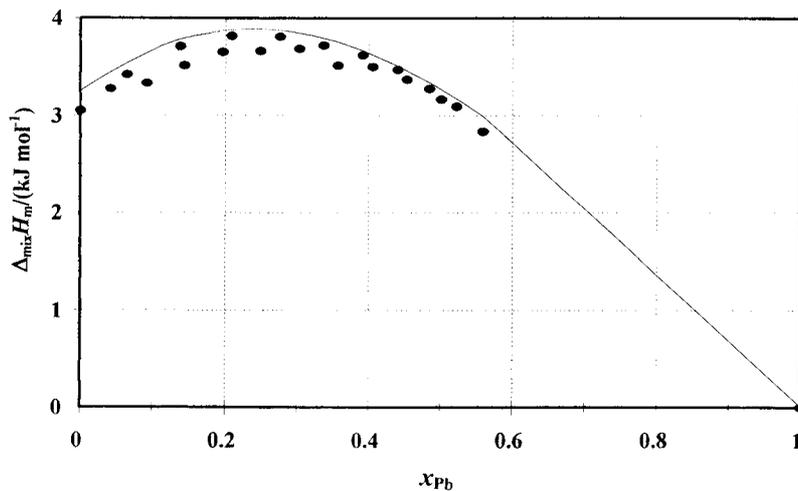


Fig. 2. Enthalpies molaires intégrales de mélange, à 973 K, du système [Bi–Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn] obtenues par adjonction de plomb dans le système [Bi–Cd–Ga–In–Sn–Zn]. ● Valeurs expérimentales, — Valeurs calculées.

### 3.4.2. Enthalpies molaires partielles de formation

Ces résultats portent sur deux séries d'essais: à partir de l'alliage équimolaire à sept constituants contenant une quantité totale de matière de l'ordre de  $5 \times 10^{-2}$  mol, nous ajoutons successivement des

quantités de bismuth, cadmium, indium, plomb, étain et zinc de l'ordre de  $5 \times 10^{-4}$  mol, ce qui, finalement ne modifie pratiquement pas la concentration globale de l'alliage; puis nous recommençons une seconde série en ajoutant les constituants dans l'ordre inverse

c'est-à-dire zinc, étain, ... et bismuth. Enfin, nous effectuons une chute de gallium, manipulation particulièrement délicate – le gallium peut se coller sur la

paroi du tube de chute – étant donné le très bas point de fusion de cet élément. Ces résultats sont présentés dans la Table 3.

Table 3

Enthalpies molaires partielles de mélange, à 973 K, des 7 constituants du système [Bi–Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn] de composition équimolaire. Valeurs expérimentales et calculées

Chutes Bi, $i=Bi$		$H_i$ (exp)/kJ mol <sup>-1</sup>	$H_i$ (exp)/kJ mol <sup>-1</sup> moyen	$H_i$ (calc)/kJ mol <sup>-1</sup>	$H_i(e)-H_i(c)$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$H_i(e)-H_i(c)$ %
$x_{Bi}$	$j, k, l, \dots x_{Cd}, \dots$					
0.1479	0.1420	0.560				
0.1478	0.1420	0.517				
0.1467	0.1422	0.473				
0.1471	0.1422	0.536	0.522	0.444	0.077	16.1
Chutes Cd, $i=Cd$						
$x_{Cd}$	$x_{Bi}, \dots$					
0.1489	0.1419	4.940				
0.1494	0.1418	4.514				
0.1489	0.1419	4.938				
0.1486	0.1419	5.334	4.932	4.624	0.308	6.4
Chutes In, $i=In$						
$x_{In}$	$x_{Bi}, \dots$					
0.1491	0.1418	-0.338				
0.1482	0.1420	-0.095				
0.1482	0.1420	-0.089				
0.1489	0.1419	-0.315	-0.209	-0.152	-0.057	31.7
Chutes Sn, $i=Sn$						
$x_{Sn}$	$x_{Bi}, \dots$					
0.1485	0.1419	1.485				
0.1482	0.1420	1.287				
0.1487	0.1419	1.361				
0.1481	0.1420	1.264	1.349	1.326	0.023	1.7
Chutes Zn, $i=Zn$						
$x_{Zn}$	$x_{Bi}, \dots$					
0.1527	0.1412	9.763				
0.1533	0.1411	10.046				
0.1512	0.1415	10.376				
0.1511	0.1415	9.563	9.937	10.871	-0.934	9.0
Chutes Pb, $i=Pb$						
$x_{Pb}$	$x_{Bi}, \dots$					
0.1487	0.1419	4.202				
0.1485	0.1419	4.471				
0.1484	0.1419	4.453				
0.1481	0.1420	4.265	4.348	4.530	-0.182	4.1
Chutes Ga, $i=Ga$						
$x_{Ga}$	$x_{Bi}, \dots$					
0.1528	0.1412	3.710				
0.1532	0.1411	2.952	3.331	4.024	-0.693	18.8

### 3.5. Précision des résultats

Il est difficile d'évaluer la précision expérimentale, elle dépend fortement des conditions particulières de chaque essai.

Dans l'ensemble, en tenant compte des différentes causes d'erreur possibles (étalonnage, pesée, incertitude sur la chaleur de chute et de fusion du corps ajouté, homogénéité de l'alliage à l'état final, ...) nous pouvons estimer une précision de l'ordre de;

- pour les mesures d'enthalpie intégrale:  $\pm 5\%$
- pour les mesures d'enthalpie partielle:  $\pm 8\%$  (cas du gallium  $\pm 12\%$ ).

En particulier, lors de ces essais, étant donné que la quantité de chaleur détectée par le calorimètre ( $Q_{mes}$ ) peut être décomposée en la somme de deux effets thermiques de nature différente dus à: (i) réchauffement de la température ambiante à la température expérimentale et fusion du métal ajouté ( $Q_{ch+fus}$ ), (ii) formation de l'alliage à la température expérimentale ( $Q_{mel}$ ). La quantité de chaleur recherchée – ( $Q_{mel}$ ) = ( $Q_{mes}$ ) – ( $Q_{ch+fus}$ ) – est obtenue par différence de deux grandeurs, l'une mesurée, l'autre calculée. Si ( $Q_{mel}$ ) est très inférieure à ( $Q_{ch+fus}$ ), c'est-à-dire si

( $Q_{mes}$ ) et ( $Q_{ch+fus}$ ) sont du même ordre de grandeur, pour des erreurs relatives acceptables sur ces deux quantités, l'erreur absolue sur ( $Q_{mel}$ ) peut devenir très importante et conduire à une erreur relative bien supérieure à celle indiquée ci-dessus.

### 4. Discussion

Pour appliquer le modèle de Hoch-Arps Hofen, nous avons effectué une compilation des enthalpies de mélange et des diagrammes d'équilibre des phases des 21 systèmes binaires limites issus du système polyconstitué [Bi–Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn]. Cette critique a déjà fait l'objet de précédents travaux [2,6,7], aussi ne figure, dans la Table 4, pour chaque binaire ij, que les résultats de cette compilation où  $W_{ij}$  ainsi que l'écart type ( $\pm$ ) sont exprimés en kJ et en  $10^3$  K (kK) - avec  $W_{ij}/kK = W_{ij}/kJ / (4.184 * 1.987)$  -. La dernière colonne de cette table indique la source bibliographique retenue pour déterminer ces coefficients.

En possession des paramètres caractérisant chaque binaire limite, nous avons, pour chaque alliage étudié, calculé la valeur de l'enthalpie de mélange à l'aide du modèle dû à Hoch.

Table 4  
Modèle de Hoch. Paramètres retenus pour chaque binaire limite du système [Bi–Cd–Ga–In–Pb–Sn–Zn]

Système	$n_{ij}$	$x_i$	$W_{ij}/kK$	$\pm/kK$	$W_{ij}/kJ \text{ mol}^{-1}$	$\pm/kJ \text{ mol}^{-1}$	Ref.
Bi–Cd	4	Cd	0.0626	0.0084	520.4	69.83	[12]
Bi–Ga	3	Ga	0.2420	0.0209	2011.9	173.75	[13]
Bi–In	2	Bi	–0.4180	0.0377	–3475.1	313.42	[12]
Bi–Pb	2	Bi	–0.2393	0.0198	–1989.4	164.61	[12]
Bi–Sn	2	Sn	0.0252	0.0021	209.5	17.46	[12]
Bi–Zn	3	Zn	0.4874	0.0276	4052.1	229.46	[14]
Cd–Ga	2	Cd	0.6951	0.0538	5778.8	447.27	[15]
Cd–In	3	Cd	0.1571	0.0115	1306.1	95.61	[12]
Cd–Pb	2	Pb	0.2981	0.0784	2477.9	651.79	[12]
Cd–Sn	3	Cd	0.2031	0.0180	1688.5	149.64	[12]
Cd–Zn	2	Cd	0.5143	0.0107	4275.7	88.96	[12]
Ga–In	2	Ga	0.2737	0.0084	2275.4	69.83	[16]
Ga–Pb	2	Pb	0.8242	0.0691	574.2	574.16	[17]
Ga–Sn	2	Sn	0.2097	0.0082	1743.4	68.17	[18]
Ga–Zn	3	Zn	0.1764	0.0103	1466.5	85.63	[19]
In–Pb	2	Pb	0.2281	0.0011	1896.4	9.15	[17]
In–Sn	2	Sn	–0.0488	0.0032	–405.7	26.60	[12]
In–Zn	3	Zn	0.3582	0.0271	2977.9	225.30	[12]
Pb–Sn	2	Sn	0.3381	0.0334	2811.1	277.68	[20]
Pb–Zn	3	Zn	0.7501	0.0604	6236.3	502.35	[12]
Sn–Zn	3	Zn	0.3641	0.0203	3027.0	68.77	[12]

Dans le cas des mesures d'enthalpie intégrale, ces valeurs calculées sont présentées dans les colonnes 4 des Tables 1 and 2. Nous pouvons observer une concordance très satisfaisante, (les colonnes 5 et 6 expriment la divergence entre ces valeurs expérimentales et calculées). En effet, à l'exception des dernières valeurs mesurées lors des chutes de plomb, cette divergence se situe dans la limite de l'erreur expérimentale moyenne estimée.

En examinant les résultats obtenus lors de la mesure des enthalpies partielles (Table 3), nous constatons que lorsque la grandeur expérimentale est suffisamment importante ( $>1$  kJ) – c'est le cas de l'enthalpie partielle du cadmium, de l'étain, du zinc, et du plomb – le modèle rend compte de façon satisfaisante des valeurs expérimentales; mais lorsque cette grandeur est plus faible (cas du bismuth et de l'indium) la divergence, exprimée en %, devient très importante. C'est le cas où la valeur de l'enthalpie est obtenue par différence entre deux énergies du même ordre de grandeur, et nous avons vu qu'il est bien concevable que l'erreur sur ces déterminations expérimentales puisse devenir très importante. Dans ces conditions il paraît alors plus judicieux de supposer la valeur calculée à l'aide du modèle plus fiable que la valeur expérimentale. Il est évident que, dans ce cas particulier, des mesures effectuées par chute indirectes seraient préférables.

## 5. Conclusion

L'ensemble de ces résultats a permis de montrer que le modèle retenu permet de rendre compte de façon satisfaisante de l'enthalpie de mélange de ce système polyconstitué. Remarquons que ce système ne présente pas de fortes interactions, le modèle dû à Hoch, qui ne prend en compte que la somme des interactions binaires, est dans ces conditions apte à représenter le comportement de tels systèmes.

Il est logique de penser que son extension aux autres fonctions d'excès de formation nous paraît tout à fait licite et qu'il est donc possible d'estimer, à l'aide de ce modèle, l'ensemble des fonctions thermodynamiques de ce type de systèmes polyconstitués.

## References

- [1] N. Pérona-Silhol, M. Gambino, J.P. Bros, M. Hoch, J. Alloys Comp. 189 (1992) 17–22.
- [2] R. Ouédraogo, T.S. Kabré, M. Gambino, J.P. Bros, J. Alloys Comp. 247 (199) 180–184.
- [3] M. Hoch, I. Arpshofen, Z. Metallkd. 75 (1984) 23–29.
- [4] M. Hoch, I. Arpshofen, Z. Metallkd. 75 (1984) 30–37.
- [5] M. Hoch, CALPHAD 11(2) (1987) 219–224.
- [6] N. Pérona-Silhol, Thèse de Spécialité, Univ. Provence, Marseille, France (1992).
- [7] R. Ouédraogo, Thèse de Spécialité, Univ. Provence, Marseille, France (1996).
- [8] NIST: National Institute of Standards and Technology, US Dep. of Commerce, Gaithersburg, Washington US.
- [9] T.J. Anderson, I. Ansara, J. Phase Equilibria 12 (1991) 64.
- [10] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, D.D. Wagman, Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973.
- [11] I. Barin, O. Knake, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer, 1973.
- [12] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973.
- [13] M. Gambino, J.P. Bros, A. Ajersch, I. Ansara, Thermochim. Acta 14 (1976) 305.
- [14] M. Gambino, J.P. Bros, J. Chim. Phys. 11/12 (1980) 1031.
- [15] A.A. Vecher, L.A. Mechkovskii, R.A. Vecher, Zh. Fiz. Khim. 56 (1982) 483.
- [16] J.P. Bros, M. Laffitte, J. Chim. Phys. 263 (1970) 1936.
- [17] J.M. Miane, Thèse Sc. Phys., Marseille, France 1982.
- [18] J.P. Bros, C.R. Acad. Sc. 263 (1966) 977.
- [19] M. Gambino, Thèse Sc. Phys., Marseille, France 1976.
- [20] O.J. Kleppa, J. Phys. Chem. 59 (1955) 354.