

## CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ALLIAGE Cd–Zn. PRESSIONS PARTIELLES ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS SOLIDES ET LIQUIDES RICHES EN ZINC

M.N. MAMONTOV et V.P. VASSILIEV \*

*Laboratoire de Thermodynamique Chimique, Université Lomonossov, Moscou (U.S.S.R.)*

(Reçu le 2 juillet 1990)

### ABSTRACT

The system Cd–Zn has been studied for a number of compositions from 79.8 to 99.9 at.% Zn between 526 and 758 K by the optical absorption method. The logarithm of the optical density is a linear function of reciprocal temperature,  $\log D_{\text{Cd}} = f(1/T)$ , for both liquid and solid solutions. The phase boundaries have been determined from intersections of such straight lines with the three-phase loop for the temperatures and compositions under consideration. The partial pressures of Cd over the Cd–Zn alloys have been obtained from cadmium optical density values by using the literature data on the vapour pressure of pure Cd. It is shown that Henry's law holds for the partial pressure of Cd in the range of solid solutions. The partial molar enthalpy ( $\Delta_{\text{mix}}\bar{H}_{\text{Cd}}$ ) and entropy ( $\Delta_{\text{mix}}\bar{S}_{\text{Cd}}$ ) are obtained from the  $\log P_{\text{Cd}} = f(1/T)$  equations for solid and liquid solutions. A uniform decrease of  $\Delta_{\text{mix}}\bar{H}_{\text{Cd}}$  and  $\Delta_{\text{mix}}\bar{S}_{\text{Cd}}$  with  $x_{\text{Cd}}$  increasing was observed. The partial enthalpies  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{Cd}}$  for different solid solution compositions are not distinguishable within experimental error. The average value  $\Delta_{\text{mix}}\bar{H}_{\text{Cd}} = 25.6 \pm 1.4 \text{ kJ/mol}^{-1}$  for  $x_{\text{Zn}} = 0.994$  was obtained.

### RESUME

Le système Cd–Zn a été étudié par absorption optique entre 526 et 758 K pour le domaine  $0,798 \leq x_{\text{Cd}} \leq 0,999$ . La variation du logarithme de la densité optique en fonction de l'inverse de la température,  $\log D_{\text{Cd}} = f(1/T)$ , pour les domaines solides et liquides a été représentée par des équations linéaires. Sur les domaines de températures et de compositions étudiés, les coordonnées des limites des phases ont été déduites des points d'intersection de ces lignes droites avec la courbe correspondant à l'équilibre triphasé. Dans le domaine des solutions solides, les pressions partielles du cadmium au-dessus des alliages Cd–Zn ont été calculées à partir des résultats des densités optiques en prenant pour référence la valeur publiée de la pression de vapeur du cadmium pur. Nous avons montré que la pression de vapeur suivait la loi de Henry. Dans le domaine des solutions solides, les grandeurs thermodynamiques partielles ( $\Delta_{\text{mix}}\bar{H}_{\text{Cd}}$  et  $\Delta_{\text{mix}}\bar{S}_{\text{Cd}}$ ), déduites des variations de  $\log P_{\text{Cd}} = f(1/T)$ , diminuent

\* Adresse courante: chez Prof. J.P. Bros, Université de Provence, Thermodynamique des Systèmes Métalliques, Place V. Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France.

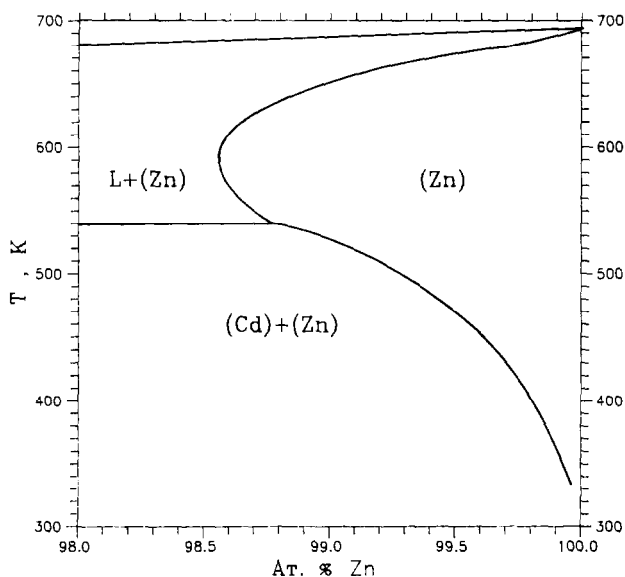


Fig. 1. Côté riche en zinc du diagramme d'équilibre des phases du système Cd-Zn.

régulièrement lorsque la concentration en cadmium croît. Les valeurs des enthalpies partielles ( $\Delta_{\text{mix}}\bar{H}_{\text{Cd}}$ ) relatives aux solutions solides dont les fractions molaires en zinc se situent entre 0,989 et 0,999 ne se distinguent pas à l'erreur expérimentale près. La valeur moyenne de cette grandeur est  $\Delta_{\text{mix}}\bar{H}_{\text{Cd}} = 25,6 \pm 1,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour  $x_{\text{Zn}} = 0,994$ .

## INTRODUCTION

Le système Cd-Zn présente un diagramme d'équilibre des phases du type eutectique simple ( $T_{\text{eut}} = 539,2 \text{ K}$  et  $x_{\text{Cd}} = 0,735$ ). Les solutions solides extrémales sont relativement étroites puisqu'elles ont pour valeurs respectives  $x_{\text{Cd}} = 0,0146$  à 593,2 K et  $x_{\text{Zn}} = 0,0435$  à la température eutectique.

Du côté riche en zinc, le liquidus du système a été étudié en détail (voir Fig. 1) par analyse thermique [1-3], par calorimétrie [4], et par mesure de la résistance électrique [5]. La courbe de solubilité du cadmium dans le zinc a aussi fait l'objet de nombreuses recherches [4,6-11]. Elle se caractérise par une solubilité rétrograde; il est à noter que, pour la ligne solidus, les points expérimentaux sont plus nombreux aux basses températures [4,6-11] qu'aux hautes [4,6,9].

Une compilation complète relative à la thermodynamique et au diagramme d'équilibre des phases de ce système a été réalisée par Dutkiewicz et Zakulski [12]. Nous ne rappelons ici que l'équation donnant l'enthalpie libre d'excès du cadmium à l'état liquide

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}\bar{G}_{\text{Cd}}^{\text{xs}} = & (8131,27 + 2,01555 T) + (-3956,67 - 28,73584 T)x_{\text{Cd}} \\ & + (-29150,67 + 74,70719 T)x_{\text{Cd}}^2 + (37651,24 - 71,27355 T)x_{\text{Cd}}^3 \\ & + (-12670,19 + 23,28216 T)x_{\text{Cd}}^4 \end{aligned}$$

Il faut remarquer l'absence de données thermodynamiques pour la phase solide du cadmium dans le zinc. Les seules valeurs existantes ont été calculées à partir du diagramme d'équilibre des phases et conduisent pour l'enthalpie partielle  $\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_{\text{Cd}}$  à la valeur de  $27,7 \pm 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Le travail que nous présentons ci-après, nous a conduit, à partir de la mesure de la variation de la densité optique de la phase vapeur en équilibre avec divers alliages Cd–Zn a

(i) la détermination, du côté riche en zinc, des lignes liquidus et solidus du diagramme d'équilibre des phases, et

(ii) l'obtention, entre 526 et 758 K, des grandeurs thermodynamiques partielles du cadmium pour le domaine de composition  $0,798 \leq x_{\text{Zn}} \leq 0,999$ .

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Principe*

La vapeur de cadmium est constituée d'atomes. La pression partielle de ce métal au-dessus d'un alliage, ici cas de l'alliage Cd + Zn, peut être obtenue en déterminant, en phase vapeur, l'adsorption des rayonnements de longueur d'onde 228,8 et 222,0 nm puisqu'il y a proportionnalité entre la densité optique et la pression de vapeur. Cette méthode, bien connue, a été décrite par Schwartz et al. [13].

### *Appareillage*

Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre (AAS-1N Société Zeiss) qui permet d'enregistrer l'adsorption d'un rayonnement qui traverse la partie optique de la cellule expérimentale. Une ampoule de deutérium ayant un spectre continu sert de source de rayonnement. Une zone spectrale de passage de 0,60 nm a été utilisée pour toutes nos expériences.

Les cellules employées, en forme de *T*, sont en quartz. La partie horizontale dans laquelle se fait la mesure de la densité optique a un diamètre de 20 mm et une épaisseur de paroi de 1 mm. La branche verticale du *T* mesure 230 mm environ. Pour nos expériences nous avons utilisé deux paires de cellules: l'une présente un chemin optique relativement court soit respectivement 48,0 et 48,5 mm, l'autre un trajet optique plus long, 117,4 et 118,2 mm (dans le texte, ces cellules sont désignées par "cellule 50 mm" et "cellule 120 m"). Au cours de cette étude, nous n'avons constaté aucune influence sur l'adsorption due à la faible différence de longueur des chemins optiques mentionnée pour chaque paire de cellule; l'erreur liée à cette différence est inférieure à l'incertitude expérimentale.

Le chauffage de la cellule est assuré grâce à un four constitué de quatre parties chauffantes distinctes. La température de chacune de ces sections est contrôlée automatiquement à  $\pm 0,5$  K, en régime permanent. La partie optique de la cellule est thermostatée à l'aide de deux cylindres en acier inoxydable. Le gradient de température le long du chemin optique, en allant du centre vers les extrémités, est de 50 K pour les cellules 120 mm et de 20 K pour les cellules 50 mm. La partie de la cellule contenant l'échantillon est placée dans un cylindre creux en acier inoxydable, d'une longueur de 700 mm et dont les parois ont une épaisseur de 4 mm. Pour limiter les gradients thermiques dans l'échantillon, de la poudre d'acier inoxydable emplit l'intervalle entre la paroi de la cellule et le cylindre chauffant.

La température de l'échantillon est obtenue avec une précision de  $\pm 0,2$  K grâce à un thermocouple Pt/Pt + 10 at.% Rh dont une des soudures est placée dans une petite cavité ménagée dans le fond de la cellule.

L'étude de la variation de la valeur de la densité optique du cadmium,  $D = \log(I_0/I)$ , a été effectuée avec la longueur d'onde de résonance de ce métal soit 228,8 nm. Avant toute série de mesures, nous avons choisi la longueur d'onde qui correspond à l'adsorption maximale du cadmium pur. Au cours de nos expériences, nous avons utilisé deux longueurs d'onde. Le rayonnement de longueur d'onde 222,0 nm a été choisi comme référence: dans tout l'intervalle de température balayé, l'adsorption du rayonnement de cette longueur d'onde par la vapeur de cadmium pur a été inférieure à l'erreur sur la détermination expérimentale de  $D$ .

L'absorption avec la longueur d'onde 222,0 nm au-dessus du zinc pur n'a pas été enregistrée pour les cellules courtes; par contre, pour les cellules longues, nous avons remarqué une absorption insignifiante par le zinc aux longueurs d'onde de 222,0 et 228,8 nm. Pour cette raison, nous avons choisi, pour une expérience supplémentaire avec du zinc pur, la longueur d'onde de 290,0 nm comme rayonnement de référence, longueur d'onde qui est éloignée de celle des absorptions maximale (213,9 nm) et minimale (307,6 nm) du zinc.

De plus, nous avons observé que le rapport des intensités pour les longueurs d'onde de 222,0 et 228,8 nm était constant dans tout l'intervalle de température étudié. Ainsi, dans notre cas, il est possible d'employer la longueur d'onde 222,0 nm comme rayonnement de référence.

### *Préparation des échantillons*

Le cadmium et le zinc employés ont pour pureté respective 99,9999 et 99,99 at.%. Les composants de l'alliage, pesés avec une précision de 0,1 mg sont placés dans un tube puis mis à dégazer pendant 15 h sous un vide de  $10^{-6}$  mm à la température de 1170 K. Ces échantillons dont la masse varie suivant les expériences de 1–3,5 g, sont introduits dans la cellule de mesure qui est ensuite scellée. La synthèse de l'alliage est effectuée directement dans

la cellule expérimentale en maintenant le four pendant 3 h à une température supérieure à 30 K à celle de la fusion du zinc. La cellule est ensuite refroidie lentement.

Aucune analyse des alliages n'a été effectuée.

### *Protocole expérimental*

La détermination de la densité optique s'effectue de la manière suivante: après chauffage de la partie optique de la cellule jusqu'à 833 K en son centre, cette température reste inchangée durant toutes les expériences, nous mesurons, plusieurs fois, le rapport des intensités correspondant aux longueurs d'onde 228,8 et 222,0 nm. Nous élevons ensuite la température de la cellule jusqu'à l'apparition de l'absorption du rayonnement de longueur d'onde 228,8 lorsque  $\log D = -2$ . Nous maintenons la cellule dans ces conditions pendant une heure environ puis nous poursuivons l'expérience en effectuant des mesures toutes les 20 min pour des élévations de température de 5–8 K.

Au cours d'expériences particulières, nous avons pu observer qu'après une période de 15 min et ce, pour une durée de 12 h, la densité optique restait inchangée, à la précision de nos mesures expérimentales près. Ceci prouve que l'équilibre thermique et, donc l'équilibre thermodynamique, sont atteints après 15 min de stabilisation.

A l'issue de chaque expérience, les échantillons sont refroidis jusqu'à la température ambiante et les mesures du rapport des intensités correspondant aux longueurs d'onde 228,8 et 220,0 nm sont alors refaites. La densité optique est alors calculée en prenant en compte les valeurs du rapport des intensités obtenus avant et après l'expérience.

## RESULTATS

Les valeurs expérimentales du logarithme de la densité optique en fonction de l'inverse de la température,  $\log D = f(1/T)$ , pour les alliages de teneur en zinc comprise entre 79,8 et 99,9 at.% et pour des cellules de taille différente sont présentées sur les Figs. 2 et 3. La température maximale atteinte est de 758 K pour l'alliage contenant 99,9 at.% de zinc.

L'étude de la densité a été effectuée avec les cellules courtes (50 mm) entre 528 et 758 K et avec des cellules longues entre 526 et 714 K. Afin de pouvoir effectuer une comparaison, sur les mêmes figures est portée la fonction  $\log D = f(1/T)$  obtenue pour le cadmium pur. Notre ensemble de résultats fait apparaître deux types de représentations; les parties linéaires ou quasi-linéaires correspondent à des mesures faites en domaine monophasé (solide ou liquide), les parties curvilignes indiquent des mesures réalisées dans un domaine triphasé. Les valeurs de  $\log D$  placées à gauche

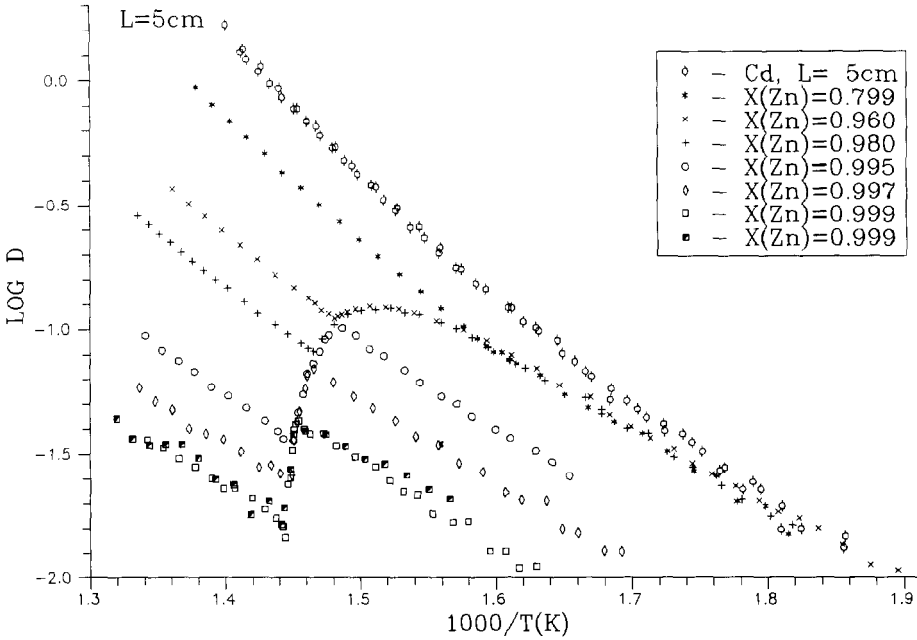


Fig. 2. Résultats expérimentaux obtenus avec les cellules 50 mm pour le rayonnement de longueur d'onde 228,8 nm.

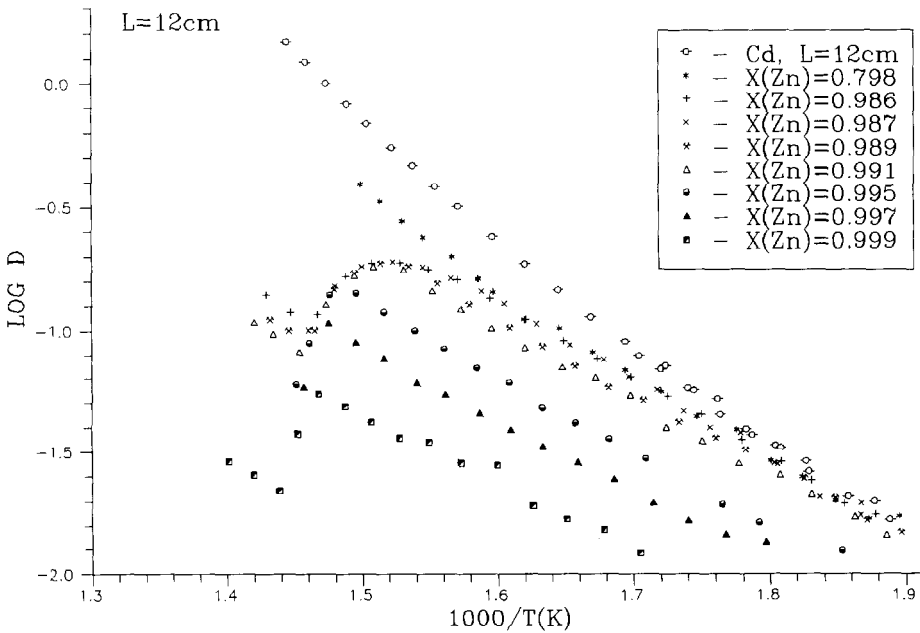


Fig. 3. Résultats expérimentaux obtenus avec les cellules 120 mm pour le rayonnement de longueur d'onde 228,8 nm.

TABLEAU 1

Températures du liquidus et fonctions thermodynamiques partielles du cadmium dans les solutions liquides Cd-Zn riches en zinc (résultats obtenus avec les cellules 50 mm)

$x_{Zn}$	$T$ (K)	Domaine de temp. (K)	$\Delta_{mix}\overline{H}_{Cd}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{mix}\overline{S}_{Cd}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{mix}\overline{H}_{Cd}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{mix}\overline{S}_{Cd}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	Remarques
0,799	628,4	634-725	2,5 ± 1,8	9,3 ± 2,7	6,443	14,622	
0,96	674,1	675-735	5,5 ± 1,0	22,8 ± 1,5	7,929	25,781	
0,98	681,4	682-749	5,5 ± 1,3	27,7 ± 1,8	8,041	31,054	
0,995	689,7	693-746	5,0 ± 4,7	37,5 ± 6,6	8,111	42,176	
0,997	690,7	694-748	16,2 ± 8,7	58,2 ± 12,1	8,119	46,367	
0,999	692,2	696-745	15,9 ± 6,2	62,5 ± 8,7			
0,999	692,4	693-758	19,1 ± 16,1	66,6 ± 22,4			} Moyenne de 6-7 mesures
0,999	692,3	693-758	16,4 ± 6,0	63,2 ± 8,3	8,127	55,444	
			Ce travail	Ce travail	Ref. 12	Ref. 12	

de ces courbes décrivent le domaine des solutions liquides, celles à l'intérieur correspondent au domaine des solutions solides du cadmium dans le zinc.

La ligne de l'équilibre triphasé correspond au domaine hétérogène entre le liquidus et le solidus du diagramme d'équilibre des phases du système Cd-Zn (Fig. 1). Les valeurs expérimentales de  $\log D$  pour les domaines homogènes de chaque composition sont approximées par des équations linéaires, celles des équilibres triphasés par des équations polynomiales. Nous avons déterminé les coordonnées de la température du solidus et du liquidus par la résolution du système commun d'équations correspondantes. Les valeurs numériques sont reportées dans les Tableaux 1 et 2.

Les points expérimentaux pour les compositions de 79,8-98,7 at.% de zinc, situés à l'intérieur de la ligne du liquidus, se trouvent sur la ligne triphasée et tombent dans le domaine des solutions liquides, à l'extérieur de cette ligne. Les points de cassure sur les courbes  $\log D = f(1/T)$ , pour les alliages plus riches en zinc (de 98,8-99,9 at.% de zinc), correspondent aux températures  $T_s$  et  $T_1$ . Pour la composition  $x_{Zn} = 0,988$ , nous avons relevé deux températures  $T_s$  qui correspondent aux branches supérieure et inférieure de la courbe de solubilité maximale du cadmium dans le zinc (Fig. 1).

La pression partielle de la vapeur de cadmium au-dessus des alliages Cd-Zn (Fig. 7) est déduite des mesures de densité optique en prenant pour référence la valeur de la pression de vapeur du cadmium pur [14]. Les valeurs de la fonction  $\log P_{Cd} = f(1/T)$  déterminées pour les deux types de cellules (50 et 120 mm) sont présentées sur la Fig. 4. Pour ne pas surcharger cette figure une partie de nos résultats n'a pas été reportée et en particulier ceux relatifs aux compositions 96,0 at.% de zinc ainsi ceux de l'échantillon 99,9 at.% en zinc obtenus avec une cellule courte. De plus ne sont reportés que les résultats provenant des cellules longues correspondant au domaine des solutions solides.

TABLEAU 2

Températures du solidus et fonctions thermodynamiques partielles du cadmium dans les solutions liquides Cd-Zn riches en zinc (résultats obtenus avec les cellules 50 mm et 120 mm)

$x_{Zn}$	$T_s$ (K)	Domaine de temp. (K)	$\Delta_{mix} \bar{H}_{Cd}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{mix} \bar{S}_{Cd}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	Remarques
0,989	{ 651,1 554,2	561-643	28,4 ± 2,9	54,4 ± 4,8	Branche supérieure Branche inférieure
0,991	658,3	537-653	26,6 ± 4,6	52,4 ± 7,7	
0,995	674,6	605-673	21,3 ± 1,9	48,4 ± 3,0	
0,995	674,1	524-669	24,1 ± 2,1	53,9 ± 3,6	
0,995	674,4	524-673	22,7 ± 1,1	51,2 ± 2,3	Moyenne de 3-4 résultats
0,997	683,7	591-682	23,1 ± 3,7	57,1 ± 5,9	
0,997	681,8	520-678	25,6 ± 3,2	61,1 ± 5,5	
0,997	682,8	520-682	24,4 ± 2,4	59,1 ± 4,0	Moyenne de 6-7 résultats
0,999	687,2	550-645	22,0 ± 8,8	63,3 ± 14,4	
0,999	688,2	609-688	16,8 ± 4,8	54,1 ± 7,3	
0,999	688,3	614-687	39,4 ± 3,9	87,3 ± 5,9	
0,999	687,9	569-688	26,1 ± 3,6	68,2 ± 5,6	Moyenne de 9-11 résultats

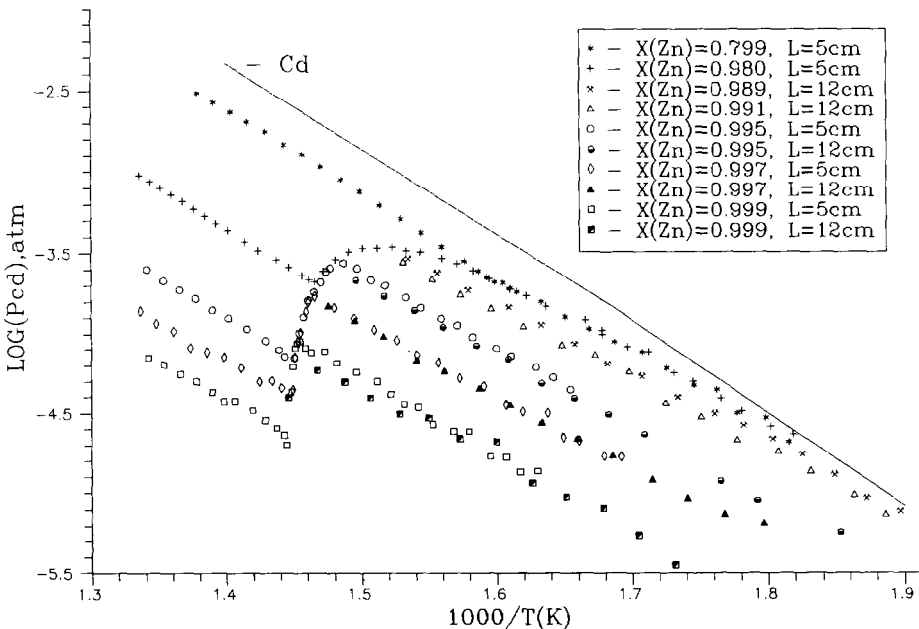


Fig. 4. Variation du logarithme de la pression de vapeur du cadmium en fonction de l'inverse de la température (K) pour différentes compositions de l'alliage Cd-Zn.



## DISCUSSION

L'étude de la variation du logarithme de la densité optique en fonction de l'inverse de la température pour les diverses cellules employées nous a permis d'obtenir des informations sur la position des limites de phases pour le système Cd-Zn, entre 526 et 758 K. Les coordonnées des points appartenant au liquidus et au solidus sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2 et reportées sur les Figs. 5 et 6. Les températures sont données avec une incertitude de 1-4 K. La précision de la détermination de  $T_s$  et de  $T_l$ , pour les alliages isolés, dépend essentiellement de l'importance de l'angle d'intersection des droites  $\log D_{Cd} = f(1/T)$  relatives aux solutions solide et liquide avec la courbe correspondant à l'équilibre triphasé; cet angle diminue avec l'augmentation de la concentration en zinc ce qui conduit à meilleure détermination. Pour les alliages  $x_{Zn} = 0,995, 0,997$  et  $0,999$ , deux ou trois séries de mesures de la densité optique ont été faites et les températures d'équilibre sont obtenues avec une reproductibilité meilleure que  $\pm 1$  K.

Sur la Fig. 3 ( $\log D = f(1/T)$ ), nous pouvons observer que les points expérimentaux, pour l'alliage  $x_{Zn} = 0,989$ , aux températures supérieures à 554,2 K ( $10^3/T = 1,8044 \text{ K}^{-1}$ ) s'écartent de la courbe triphasée et entrent dans le domaine des solutions solides, puis, pour des températures supérieures à 651,1 K ( $10^3/T = 1,5359 \text{ K}^{-1}$ ), rejoignent la courbe triphasée. Une constatation identique pour l'alliage  $x_{Zn} = 0,988$ , confirme les résultats de Dutkiewicz et Zakulski [12] qui mettent en évidence le caractère rétrograde de la solubilité maximale du cadmium dans le zinc (Fig. 1). Une comparai-

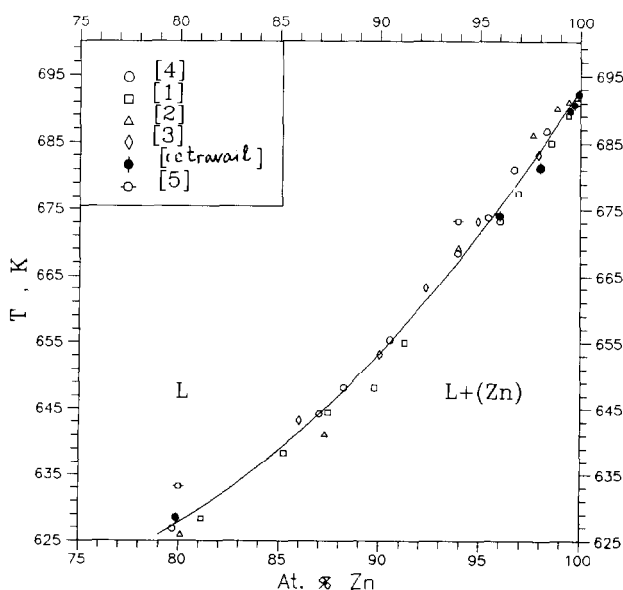


Fig. 5. Partie de la ligne liquidus du diagramme des phases de Cd-Zn.

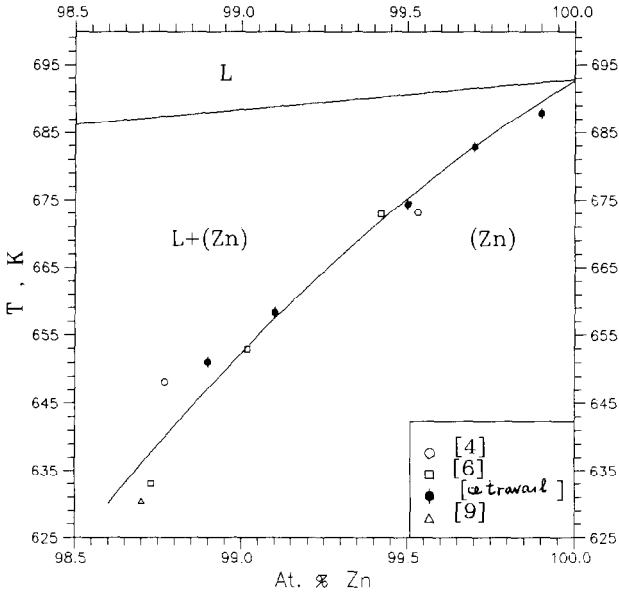


Fig. 6. Partie de la ligne solidus du diagramme des phases de Cd-Zn.

son entre nos valeurs des coordonnées du liquidus et du solidus et celles déjà publiées montre une bonne concordance, à la précision des mesures expérimentales près.

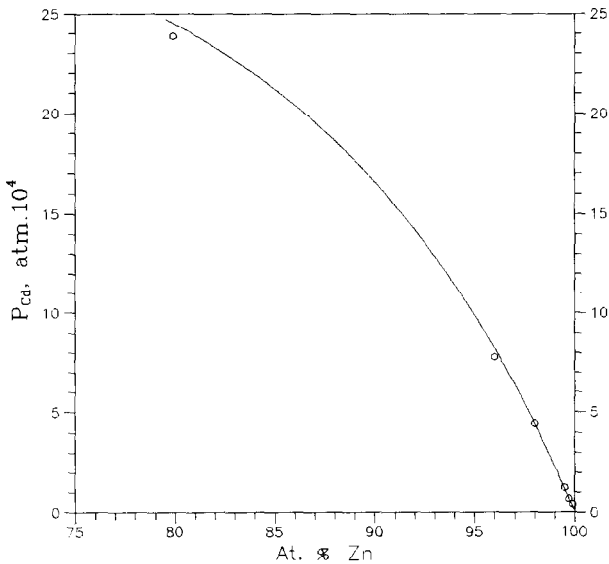


Fig. 7. Variation de la pression partielle du cadmium en fonction de la composition en zinc (domaine des solutions liquides).

En tenant compte de nos résultats et de ceux déjà publiés [1–6,9], nous avons pu exprimer les courbes du liquidus et du solidus par les deux équations suivantes:

$$T \text{ (K)} = 921,99 - 923,507x_{Zn} + 694,535x_{Zn}^2 \text{ avec } 0,79 \leq x_{Zn} \leq 1,0$$

$$T \text{ (K)} = -113124 + 224713x_{Zn} - 110896x_{Zn}^2 \text{ avec } 0,986 \leq x_{Zn} \leq 1,0$$

Les valeurs du logarithme de la pression partielle du cadmium dérivées des mesures de densité optique sont rassemblées sur la Fig. 4. Les valeurs de la pression partielle pour la ligne d'équilibre triphasé et pour les températures les plus élevées obtenues avec les cellules 120 mm n'ont pas été reportées sur cette figure: il faut noter que les valeurs obtenues avec les cellules 120 mm sont inférieures d'environ 20% à celles provenant des cellules 50 mm pour des températures supérieures à 649 K ( $10^3/T \text{ K}^{-1} = 1,54$ ). Une telle divergence systématique pour tous les alliages, dans le domaine des hautes températures, est vraisemblablement liée à l'influence de la pression de vapeur du zinc sur l'absorption optique de la longueur d'onde 228,8 nm. En effet la pression de vapeur du zinc pur à la température  $T = 667,2 \text{ K}$  ( $10^3/T \text{ K}^{-1} = 1,4988$ ) est de  $8,9 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ . [14], pression de vapeur du même ordre de grandeur de celle du cadmium.

Donc, il nous semble que nos résultats obtenus avec les cellules 50 mm sont plus sûrs que ceux provenant des cellules 120 mm. En effet, nous obtenons une bonne concordance entre nos résultats de densité optique obtenus à 713,2 K avec une cellule 50 mm et ceux calculés à partir de l'expression de  $\Delta_{\text{mix}}G_{\text{Cd}}^{\text{xs}}$  [12].

A partir des équations  $\log P = f(1/T)$  les enthalpies et entropies molaires partielles du cadmium ont été calculées (Tableaux 1 et 2). Nous avons choisi, comme état de référence, le cadmium solide pour les solutions solides du cadmium dans le zinc et le cadmium liquide pour les solutions liquides. Pour les alliages  $x_{Zn} = 0,989, 0,997$  et  $0,999$  les résultats indiqués sont des valeurs moyennes obtenues au cours de 2 ou 3 expériences. Les valeurs des fonctions thermodynamiques partielles diminuent de façon monotone au fur et à mesure que la teneur en cadmium croît (Tableau 1). La décroissance des valeurs expérimentales de  $\Delta_{\text{mix}}\bar{H}_{\text{Cd}}$  et  $\Delta_{\text{mix}}\bar{S}_{\text{Cd}}$  est plus significative que le montre les travaux publiés antérieurement [12].

La valeur de l'enthalpie pour les solutions solides est quasi constante dans tout le domaine de composition  $0,989 \leq x_{Zn} \leq 0,999$ ; nous avons obtenu  $\Delta\bar{H}_{\text{Cd}} = 25,6 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour la composition moyenne de  $x_{Zn} = 0,994$ . Le Tableau 3 permet de comparer notre valeur à celle de la littérature: l'accord est satisfaisant, aux erreurs expérimentales près, avec celle proposée par Réf. 15. Pour justifier la validité de la loi de Henry dans le domaine des solutions solides, nous avons mesuré la pression de vapeur du cadmium aux fractions molaires en zinc: 0,999, 0,997, 0,995, 0,991, 0,989 à la température de 605,2 K ( $10^3/T \text{ K}^{-1} = 1,6529$ ). Pour ces mesures nous n'avons pas observé de

TABLEAU 3

Valeurs de l'enthalpie partielle du cadmium ( $\Delta_{\text{mix}}\overline{H}_{\text{Cd}}$ ) dans le domaine des solutions solides du cadmium dans le zinc pour des compositions moyennes

$x_{\text{Zn}}$	Domaines de temp (K)	$\Delta_{\text{mix}}\overline{H}_{\text{Cd}}$ (kJ/mol <sup>-1</sup> )	Réf.	Méthode
0,994	520-688	$25,6 \pm 1,4$	Ce travail	Optique
0,995	467-547	28,905	[8]	Calcul
1	550	26,857	[15]	Calcul
0,992	370-680	27,421	[16]	Calcul

divergence entre les résultats obtenus avec les cellules de 50 et de 120 mm. Pour les compositions  $x_{\text{Zn}} = 0,995, 0,997$  et  $0,999$  nous avons adopté les valeurs expérimentales moyennes. Ces résultats sont présentés sur la Fig. 8. Les cinq valeurs expérimentales sont représentées par l'équation

$$P_{\text{Cd}} (\text{atm}) = 8,6495 \cdot 10^3 (1 - x_{\text{Zn}})$$

En effectuant cette approximation nous n'avons pas tenu compte du point de coordonnées  $P_{\text{Cd}} = 0$  pour  $x_{\text{Zn}} = 1$  (l'écart pour ce point n'est que de  $8 \cdot 10^{-8}$  atm). Nous pouvons donc admettre que, pour les solutions de cadmium riches en zinc, la vapeur suit la loi de Henry.

A l'aide du coefficient  $8,6495 \cdot 10^3$  et de la valeur de la tension de vapeur du cadmium pur à la température de 605,2 K égale à  $2,275 \cdot 10^4$  atm. [14] nous avons calculé le coefficient d'activité du cadmium  $\gamma_{\text{Cd}} = 38,0 \pm 3,7$ .

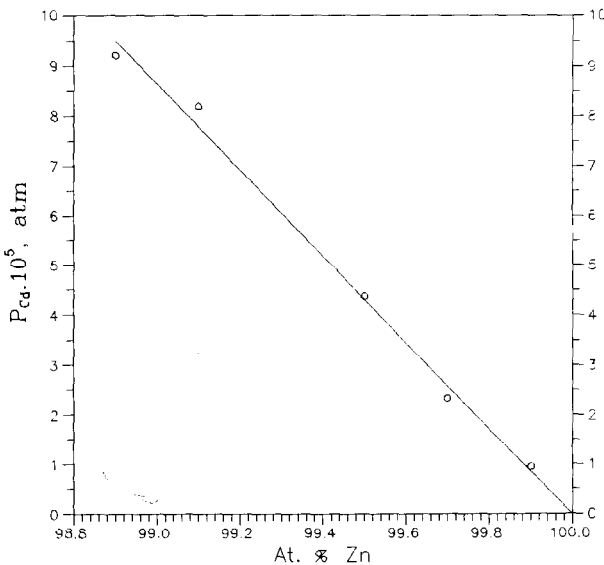


Fig. 8. Validité de la loi de Henry dans le domaine des solutions solides riches en zinc.

En utilisant la relation analytique qui traduit la dépendance de la concentration du cadmium en fonction de la température pour la limite de la solubilité du cadmium dans le zinc [16] nous obtenons pour la même température  $\gamma_{\text{Cd}} = 42,19$ , valeur proche de celle que nous avons proposé.

## CONCLUSION

En mesurant la variation de l'absorption optique de la vapeur de cadmium, nous avons pu, pour le système Cd-Zn, sur les domaines de température et de composition  $520 < T \text{ (K)} < 760$  et  $0,798 \leq x_{\text{Zn}} \leq 0,999$  déterminer la variation du logarithme de la tension de vapeur du cadmium avec la température, obtenir les coordonnées des lignes liquidus et solidus, et contrôler la validité de la loi de Henry pour les solutions diluées de cadmium dans le zinc.

De plus nous avons pu proposer des valeurs originales des fonctions thermodynamiques pour les solutions solides Cd-Zn riches en zinc.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leur sincère gratitude à M. Gambino et J.P. Bros, Professeurs à l'Université de Provence, pour les nombreuses discussions au cours de la rédaction de cette publication.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 C.T. Heycock et F.H. Neville, *J. Chem. Soc.*, 71 (1897) 383.
- 2 G. Hindrichs, *Z. Anorg. Chem.*, 55 (1907) 415.
- 3 H.J. Bray, *J. Inst. Met.*, 87 (1958-1959) 49.
- 4 W. Oelsen, O. Oelsen et G. Heynert, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 27 (1956) 549.
- 5 A.M. Magomedov, *Teplofiz. Vys. Temp.*, 17 (1979) 323.
- 6 E.A. Owen et D.A. Davies, *Brit. J. Appl. Phys.*, 16 (1965) 1291.
- 7 J.R. Brown, *J. Inst. Met.*, 83 (1954) 49.
- 8 W. Boas, *Metallwirtschaft.*, 11 (1932) 603.
- 9 C.H.M. Jenkins, *J. Inst. Met.*, 36 (1926) 63.
- 10 D. Stockdale, *J. Inst. Met.*, 43 (1930) 193.
- 11 A. Pasternak, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Math. Nat. Ser. A*, (1951) 177.
- 12 J. Dutkiewicz et W. Zakulski, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 5 (1984) 30.
- 13 J.P. Schwartz, T. Tung et R.F. Brebrick, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 438.
- 14 C.B. Alcock, V.P. Itkin et M.K. Horrigan, *Can. Metall. Quart.*, 23 (1984) 309.
- 15 P. Hiskes et W.A. Tiller, *Mater. Sci. Eng.*, 4 (1969) 173.
- 16 J. Lumsden, *Thermodynamics of Alloys*, Academic, London, 1952.