

ESTIMATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE MELANGE DES LIQUIDES METALLIQUES POLYCONSTITUES PAR LE MODELE EN PAIRES DE "BRAS"

DONGUI B. K.*¹, BOA D.², KOTCHI K. P.²

¹Laboratoire de Chimie Physique Appliquée, Ecole Normale Supérieure d'Abidjan
08 BP 10 Abidjan 08, Côte d'Ivoire

²Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu
Université d'Abobo-Adjamé (UFR-SFA) ; 02 BP 801 Abidjan 02, Côte-d'Ivoire

(Reçu le 15/06/2001 – Révisé le 15/11/2002)

Summary : *This work is devoted to the formulation of the thermodynamic properties of the multicomponent liquids with the help of the pairs of "arms" model.*

This development has allowed us to calculate the enthalpies of the following systems : Bi-Cd-Ga-Zn, Ga-In-Pb-Zn, Bi-Cd-Ga-In-Zn, Cd-Ga-In-Pb-Zn, Bi-Cd-Ga-In-Sn-Zn and Cd-Ga-In-Pb-Sn-Zn.

The comparison between calculated values and available experimental data in the literature, has allowed to appreciate the capacity of the pairs of "arms" model to describe the enthalpies of multicomponent systems.

Keywords : *Model – Pairs of "arms" - Multicomponent liquids – Thermodynamic.*

I - INTRODUCTION

Les variations des grandeurs thermodynamiques permettent d'optimiser les procédés d'élaboration des métaux et alliages répondant à un certain nombre de besoins, mais fournissent également des renseignements précieux sur les structures des phases condensées.

Pour les alliages à plus de deux constituants, l'étude expérimentale de tous les systèmes n'est pas envisageable en raison du nombre élevé des combinaisons possibles. Compte tenu de leur intérêt pratique, l'établissement de modèles offrant des possibilités d'estimation des grandeurs

thermodynamiques est très recherché. En effet, ces modèles théoriques élaborés à partir de la thermodynamique statistique, conduisent à des formes analytiques extrêmement utiles dans le calcul des diagrammes d'équilibre entre phases des systèmes à plusieurs constituants. Mais pour être efficaces, ces modèles doivent comporter des paramètres déductibles des systèmes binaires limitrophes.

De façon à tenir compte de l'encombrement des espèces en présence, nous reprenons dans ce travail le formalisme de paires de "bras" développé par Kotchi^[1].

Le modèle en paires de bras a permis tout récemment^[2,3] de traduire d'une manière satisfaisante les enthalpies de mélange des liquides métalliques binaires et ternaires à faibles interactions.

Le but de ce travail est d'analyser les propriétés thermodynamiques des liquides métalliques à n constituants ($n \geq 4$) avec ce concept.

II - HYPOTHESES GENERALES

Considérons un alliage liquide à n constituants (A, B, C, D, \dots) formé de N_A atomes de A , N_B atomes de B , N_C atomes de C , N_D atomes de D, \dots .

La description à l'échelle microscopique de la solution suppose la prise en compte de toutes les interactions dans le mélange. Ces interactions dépendent de la nature et de l'origine des atomes en contact.

Le support énergétique ici étant la paire de "bras". Nous rappelons que 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 entre les atomes en présence sont faibles (absence de clusters) 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, DD, ..., AB, AC, AD, Soit au total n interactions homo-atomiques ii et C_n^2 interactions hétéro-atomiques : ij ($i \neq j$).

$$i = j = A, B, C, D, \dots$$

III - ETUDE D'UNE CONFIGURATION DE LA SOLUTION

Avant la réaction de mélange, le système est formé de la juxtaposition des n différents atomes. Dans cet état, chaque atome i engendre $z_i N_i$ bras libres, ce qui conduit à $1/2 z_i N_i$ paires de bras ii où z_i désigne le nombre de coordination de l'atome i .

Après le mélange, si l'on désigne par : $z_i z_j P_{ij}$, le nombre de bras de l'atome i et de l'atome j engagés dans la formation des paires ij (ij), les nombres de bras susceptibles de former les paires ii , sont donnés par :

$$z_i N_i - \sum_{j \neq i} z_i z_j P_{ij}$$

Ce raisonnement conduit au dénombrement des différentes paires présentes dans le mélange, ce qui permet de définir une configuration possible de la solution.

Aux paires de bras ii et ij , nous affectons les énergies E_{ii} et E_{ij} qui sont indépendantes de la composition du mélange en première approximation.

Le tableau ci-dessous donne une configuration possible de la solution.

TABEAU I : Nature, nombres et énergies des paires de bras dans le mélange

SYSTEME		NATURE DES PAIRES	NOMBRE DE PAIRES DE BRAS	ENERGIE DES PAIRES DE BRAS
Corps purs liquides	A	AA	$1/2z_A N_A$	$1/2z_A N_A E_{AA}$
	B	BB	$1/2z_B N_B$	$1/2z_B N_B E_{BB}$
	C	CC	$1/2z_C N_C$	$1/2z_C N_C E_{CC}$
	D	DD	$1/2z_D N_D$	$1/2z_D N_D E_{DD}$

Mélange (A, B, C, D,.....)	Paires hétéro-atomiques	AB	$z_A z_B P_{AB}$	$z_A z_B P_{AB} E_{AB}$
		AC	$z_A z_C P_{AC}$	$z_A z_C P_{AC} E_{AC}$
		AD	$z_A z_D P_{AD}$	$z_A z_D P_{AD} E_{AD}$
		.	.	.
		BC	$z_B z_C P_{BC}$	$z_B z_C P_{BC} E_{BC}$
		BD	$z_B z_D P_{BD}$	$z_B z_D P_{BD} E_{BD}$
		.	.	.
		CD	$z_C z_D P_{CD}$	$z_C z_D P_{CD} E_{CD}$
	Paires homo-atomiques	AA	$1/2z_A(N_A - z_B P_{AB} - z_C P_{AC} - z_D P_{AD} - \dots)$	$1/2z_A(N_A - z_B P_{AB} - z_C P_{AC} - z_D P_{AD} - \dots) E_{AA}$
		BB	$1/2z_B(N_B - z_A P_{AB} - z_C P_{BC} - z_D P_{BD} - \dots)$	$1/2z_B(N_B - z_A P_{AB} - z_C P_{BC} - z_D P_{BD} - \dots) E_{BB}$
		CC	$1/2z_C(N_C - z_A P_{AC} - z_B P_{BC} - z_D P_{CD} - \dots)$	$1/2z_C(N_C - z_A P_{AC} - z_B P_{BC} - z_D P_{CD} - \dots) E_{CC}$
		DD	$1/2z_D(N_D - z_A P_{AD} - z_B P_{BD} - z_C P_{CD} - \dots)$	$1/2z_D(N_D - z_A P_{AD} - z_B P_{BD} - z_C P_{CD} - \dots) E_{DD}$
		.	.	.
		.	.	.
		.	.	.

En tenant compte des hypothèses de base souvent utilisées dans les modèles théoriques (la structure en quasi-réseau, la séparation des degrés de liberté, la connectivité fonction de l'atome central) nous arrivons à l'écriture de la fonction de partition de l'ensemble canonique d'où sont déduites les principales propriétés thermodynamiques de l'alliage.

IV - FONCTION DE PARTITION CONFIGURATIONNELLE DE LA SOLUTION

Soit un alliage liquide formé de n constituants : A, B, C, D,...

Etant donnés la température T , le volume V et les nombres d'atomes $N_A, N_B, N_C, N_D, \dots$, la fonction de partition configurationnelle : Ω de

l'alliage s'écrit :

$$\Omega = \sum_{\text{conf}} \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) = \sum_{P_i} \exp\left(-\frac{\Phi(P_i)}{kT}\right) \quad (1)$$

où k est la constante de Boltzmann et Φ l'énergie totale de configuration de la solution. Cette énergie est la somme de toutes les énergies des différentes paires de bras présentes dans la solution :

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} z_A (N_A - z_B P_{AB} - z_C P_{AC} - \dots) E_{AA} + \frac{1}{2} z_B (N_B - z_A P_{AB} - z_C P_{BC} - \dots) E_{BB} \\ & + \frac{1}{2} z_C (N_C - z_A P_{AC} - z_B P_{BC} - \dots) E_{CC} + \frac{1}{2} z_D (N_D - z_A P_{AD} - z_B P_{BD} - \dots) E_{DD} + \dots \\ & + z_A z_B P_{AB} E_{AB} + z_A z_C P_{AC} E_{AC} + z_A z_D P_{AD} E_{AD} + \dots + z_B z_C P_{BC} E_{BC} + z_B z_D P_{BD} E_{BD} + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Cette énergie peut se mettre sous la forme :

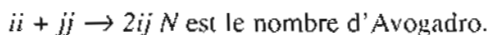
$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{N} (z_A z_B \lambda_{AB} P_{AB} + z_A z_C \lambda_{AC} P_{AC} + z_A z_D \lambda_{AD} P_{AD} + \dots + z_B z_C \lambda_{BC} P_{BC} + z_B z_D \lambda_{BD} P_{BD} + \dots \\ & + \Phi_A + \Phi_B + \Phi_C + \Phi_D + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Ou encore :

$$\Phi = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{l=1}^{n_j-1} z_i z_j \lambda_{ij} P_{ij} + \sum_{i=1}^{l=n_i} \Phi_i \quad (4)$$

Avec : $\Phi_i = \frac{1}{2} z_i N_i E_{ii}$: énergie potentielle de configuration du liquide pur i

$\lambda_{ij} = \frac{1}{2} N (2E_{ij} - E_{ii} - E_{jj})$: énergie de formation des paires hétéro-atomiques ij selon la réaction élémentaire :



Il faut relever que ce terme est, compte tenu de nos hypothèses, un paramètre binaire.

Nous pouvons définir une configuration moyenne de la solution par :

$$\Omega = \sum_{v_j} \exp\left(-\frac{\Phi(P_{ij})}{kT}\right) = g(N_A, N_B, N_C, N_D, \dots) \exp\left(-\frac{\Phi(P_{ij}^*)}{kT}\right) \quad (5)$$

$i = j = A, B, C, D, \dots$

Avec :

$$\Phi(P_{ij}^*) = \underbrace{\Phi(P_{AB}^*, P_{AC}^*, P_{AD}^*, \dots, P_{BC}^*, P_{BD}^*, \dots)}_{C_n^2 \text{ variables}} : \text{énergie moyenne de configuration.}$$

$g(N_A, N_B, N_C, N_D, \dots)$ est le nombre maximal de termes que comporte la somme Ω lorsque l'énergie est totalement dégénérée ce qui est rigoureusement vérifié pour $\Phi(P_{ij}^*)$ nulle.

$g(N_A, N_B, N_C, N_D, \dots)$ n'est autre que le nombre total de combinaisons possibles entre N_A atomes A, N_B atomes B, N_C atomes C, N_D atomes D, ..., sur $(N_A + N_B + N_C + N_D + \dots)$ sites du quasi-réseau.

Il s'écrit :

$$g(N_A, N_B, N_C, N_D, \dots) = \frac{(N_A + N_B + N_C + N_D + \dots)!}{N_A! N_B! N_C! N_D! \dots} \quad (6)$$

Nous ignorons ici volontairement la diversité des sites due à la connectivité des atomes qui les occupent. Cette hypothèse entraîne l'absence d'entropie d'excès de configuration d'origine structurale, ce point fera l'objet d'une étude complémentaire. Elle dépassera le but recherché ici qui est l'estimation de l'enthalpie de mélange.

En adoptant les hypothèses de Bragg et Williams[4], les nombres moyens de paires de bras ij dans la solution $z_{ij} P_{ij}^*$, peuvent être déterminés :

(7)

$$z_i z_j P_{ij}^* = 2 \frac{z_i N_i}{\sum_i z_i N_i} \times \frac{z_j N_j}{\sum_j z_j N_j} \times \left[\frac{1}{2} \sum_i z_i N_i \right] = \frac{z_i z_j N_i N_j}{\sum_i z_i N_i}$$

Le nombre de paires de bras dans l'alliage étant égale à : $\frac{1}{2} \sum_i z_i N_i$.

V - GRANDEURS INTEGRALES DE MELANGE

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

$$F = -KTLn(Q) \quad (8)$$

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.).

Nous la limiterons au terme de vibration $q_s = q^{vib}$

Il vient :

$$F = -KT(Ln(\Omega) + Ln(q_s)) \quad (9)$$

L'énergie libre de mélange de l'alliage est donc :

$$\Delta F = F - F^A - F^B - F^C - F^D - \dots = F - \sum F^i \quad (10)$$

F est l'énergie libre de la solution et l'énergie libre du corps pur i ($i = A, B, C, D, \dots$) définie par : $F^i = -kT(\text{Ln}(\Omega^i) + \text{Ln}(q_i^s))$

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 : $\Delta F \cong \Delta G$

On en déduit :

$$\Delta G = -kT \left[\text{Ln}(\Omega) - \sum_i \text{Ln}(\Omega^i) \right] - kT \left[\text{Ln}(q_s) - \sum_i \text{Ln}(q_i^s) \right] \quad (11)$$

Avec :

$$\Omega^i = \exp \left(- \frac{z_i N_i E_{ii}}{2kT} \right) \quad \text{: fonction de partition de configuration du liquide pur } i.$$

$$\text{Posons : } \Delta G_m = \frac{N}{N_0} \Delta G, \quad N_0 = \sum_i N_i$$

En tenant compte de la relation (5), on montre que :

$$N_0 \Delta G_m = -kNT \text{Ln}(g) + N \left[\Phi(P_j^*) - \sum_i \Phi_i \right] - kNT \text{Ln} \frac{q_s}{\prod_i q_i^s} \quad (12)$$

Les relations (4) et (7) et la formule de Stirling appliquée à $\text{Ln}(g)$ conduisent à l'enthalpie libre molaire intégrale de formation de l'alliage polyconstitué par référence aux constituants purs liquides.

$$\Delta G_m = \frac{\sum_{j=1}^{i=n} \sum_{i=1}^{i=n-1} \omega_{ij} x_i x_j}{\sum_{i=1}^{i=n} z_i x_i} + RT \sum_{i=1}^{i=n} x_i \text{Ln}(x_i) - \frac{RT}{N_0} \text{Ln} \left(\frac{q_s}{\prod_{i=1}^{i=n} q_i^s} \right) \quad (13)$$

$$\text{Avec } \omega_{ij} = z_i z_j \lambda_{ij}, \quad x_i = \frac{N_i}{N_0} \text{ et } R = kN. \quad (14)$$

L'enthalpie et l'entropie intégrales de mélanges données respectivement par les relations (14) et (15) décrites ci-dessous sont déduites de ΔG_m .

$$\Delta H_m = \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \sum_{i=1}^{i=n-1} \omega_j x_i x_j}{\sum_{i=1}^{i=n} z_i x_i}$$

$$\Delta S_m = -R \sum_{i=1}^{i=n} x_i \ln(x_i) + \frac{R}{N_0} \ln \left(\frac{q_s}{\prod_{i=1}^{i=n} q_i'} \right)$$

Dans l'expression de l'entropie donnée ci-dessous :

$$\ll -R \sum_{i=1}^{i=n} x_i \ln(x_i) = \Delta S^{id} \gg$$

est le terme idéal, et le terme d'excès.

$$\ll \frac{R}{N_0} \ln \left(\frac{q_s}{\prod_{i=1}^{i=n} q_i'} \right) = \Delta S^{es} \gg$$

VI - GRANDEURS PARTIELLES DE MELANGE

a) Potentiel chimique

Pour une constituant i du mélange, le potentiel chimique de mélange

$\Delta \bar{G}_i$ est donné par

$$\Delta \bar{G}_i = \frac{1}{\sum_{k=1}^{k=n} z_k x_k} \left[\left(\sum_{k=1}^{k=n} (1 - \delta_{ik}) \omega_k x_k \right) - z_i \Delta H_m \right] + RT \ln(x_i) - T \Delta \bar{S}_i^{es} \quad (16)$$

Avec :
$$\Delta \bar{S}_i^{\text{m}} = R \frac{\partial}{\partial N_i} \left[L n \left(\frac{q_i}{\prod_i q_i^i} \right) \right]_{r, p, N_j, \dots, N_i}$$

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

b) Enthalpie et entropie partielles du mélange

Puisque $\Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i$ on en déduit :

$$\Delta \bar{H}_i = \frac{1}{\sum_{k=1}^{k-n} z_k x_k} \left[\left(\sum_{k=1}^{k-n} (1 - \delta_{ik}) \omega_k x_k \right) - z_i \Delta H_m \right] \quad (17)$$

et $\Delta \bar{S}_i = -R L n(x_i) + \Delta \bar{S}_i^{\text{m}}$ (18)

$\Delta \bar{H}_i$ et $\Delta \bar{S}_i$ sont respectivement l'enthalpie partielle et l'entropie partielle de i.

VII - APPLICATIONS

Le modèle en paires de bras que nous venons de développer a été appliqué au calcul des enthalpies de mélange de six systèmes poly-constitués :

- systèmes quaternaires : Bi-Cd-Ga-Zn et Ga-In-Pb-Zn
- systèmes quinaires : Bi-Cd-Ga-In-Zn et Cd-Ga-In-Pb-Zn
- systèmes sénaires : Bi-Cd-Ga-In-Sn-Zn et Cd-Ga-In-Pb-Sn-Zn.

Dans l'expression de l'enthalpie de mélange que nous avons obtenue (relation 14), les paramètres ω_{ij} sont des paramètres ajustables, obtenus par lissage des enthalpies molaires de mélange des binaires correspondants (ij).

L'étude des six systèmes mentionnés ci-dessus requiert la connaissance des propriétés thermodynamiques de vingt systèmes binaires (binaires limitrophes), ce qui conduit au total à vingt paramètres ω_{ij} et à la connaissance des connectivités des corps purs [2].

Le tableau II présente les différentes valeurs de ω_{ij} .

TABLEAU II : Paramètres d'interaction des liquides binaires

Systèmes binaires	Paramètres binaires ω_{ij} (J/mol)
Bi-Cd ^[5]	31679
Bi-Ga ^[6]	80048 ^(*)
Bi-In ^[5]	-65308 ^(*)
Bi-Sn ^[5]	3744 ^(*)
Bi-Zn ^[7]	190970
Cd-Ga ^[5]	93705
Cd-In ^[8]	53869 ^(*)
Cd-Pb ^[5]	99059
Cd-Sn ^[9]	63775
Cd-Zn ^[5]	80509
Ga-In ^[10]	39426 ^(*)
Ga-Pb ^[11]	128279
Ga-Sn ^[10]	31291 ^(*)
Ga-Zn ^[5]	63160
In-Pb ^[5]	34857 ^(*)
In-Sn ^[10]	-6570 ^(*)
In-Zn ^[5]	124489
Pb-Sn ^[12,13]	53213 ^(*)
Pb-Zn ^[14]	67420
Sn-Zn ^[5]	124931

^(*)Valeurs issues de [2].

Sur les figures 1 à 12, nous présentons les enthalpies de mélange calculées à l'aide du modèle en paires de bras comparées à celles obtenues expérimentalement par R. Ouedraogo^[15]. Toutes les enthalpies sont référées aux constituants liquides purs.

Les calculs ont été effectués en considérant la réaction suivante :



Expérimentalement, cela revient à ajouter l'un quelconque des constituants dans un bain équimolaire.

a. Système quaternaire Bi-Cd-Ga-Zn

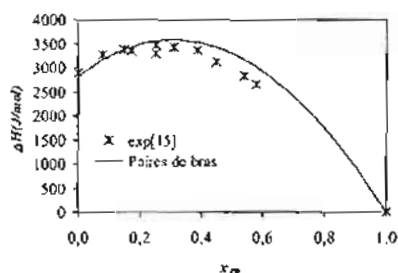


FIGURE 1 :
Enthalpies obtenues par addition de Bi dans le bain équimolaire [Cd + Ga + Zn]

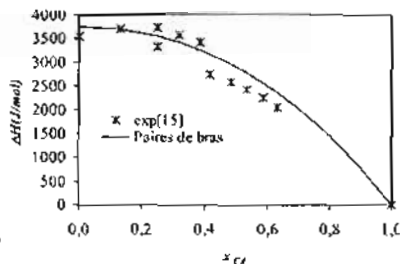


FIGURE 2 :
Enthalpies obtenues par addition de Cd dans le bain équimolaire [Bi + Ga + Zn]

b. Système quaternaire Ga-In-Pb-Zn

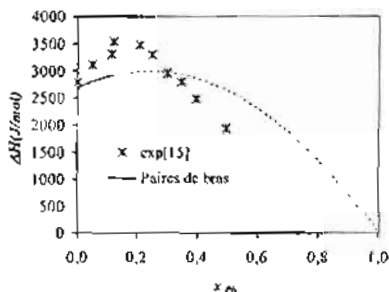


FIGURE 3 :
Enthalpies obtenues par addition de Pb dans le bain équimolaire [Cd + In + Zn]

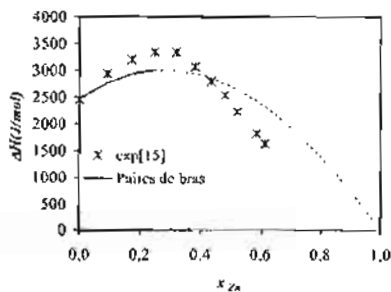


FIGURE 4 :
Enthalpies obtenues par addition de Zn dans le bain équimolaire [Ga + In + Pb]

c. Système quinaire Bi-Cd-Ga-In-Zn

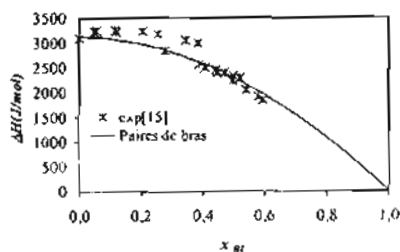


FIGURE 5 :

Enthalpies obtenues par addition de Bi dans le bain équimolaire [Cd+Ga+In+Zn]

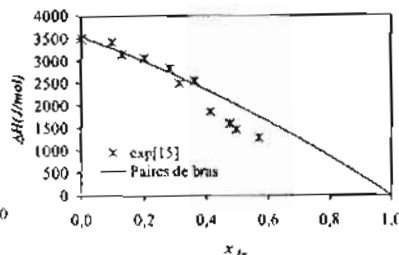


FIGURE 6 :

Enthalpies obtenues par addition de In dans le bain équimolaire [Bi+Cd+Ga+Zn]

d. Système quinaire Cd-Ga-In-Pb-Zn

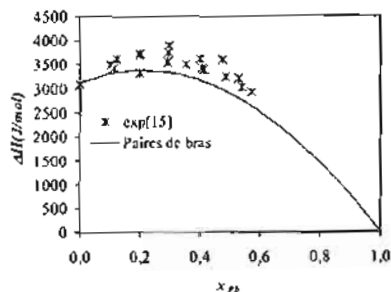


FIGURE 7 :

Enthalpies obtenues par addition de Pb dans le bain équimolaire [Cd+Ga+In+Zn]

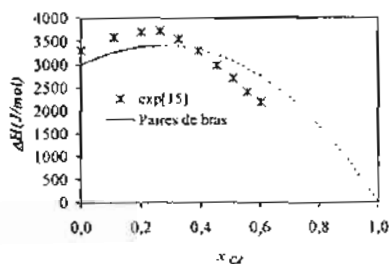


FIGURE 8 :

Enthalpies obtenues par addition de Cd dans le bain équimolaire [Ga+In+Pb+Zn]

e. Système sénaire Bi-Cd-Ga-In-Sn-Zn

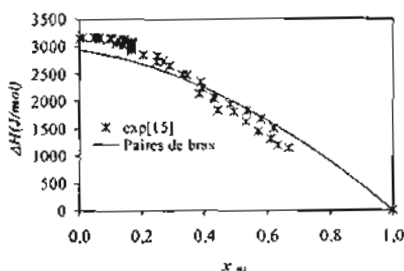


FIGURE 9 :

Enthalpies obtenues par addition de Bi dans le bain équiolaire [Cd+Ga+In+Sn+Zn]

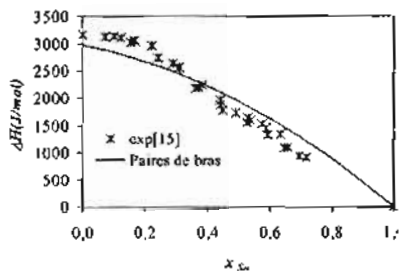


FIGURE 10 :

Enthalpies obtenues par addition de Sn dans le bain équiolaire [Bi+Cd+Ga+In+Zn]

f. Système sénaire Cd-Ga-In-Pb-Sn-Zn

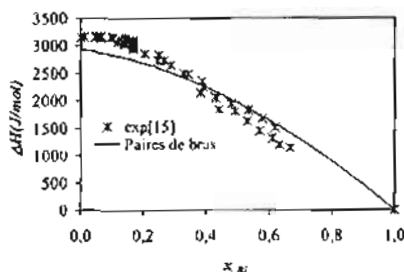


FIGURE 11 :

Enthalpies obtenues par addition de Pb dans le bain équiolaire [Cd+Ga+In+Sn+Zn]

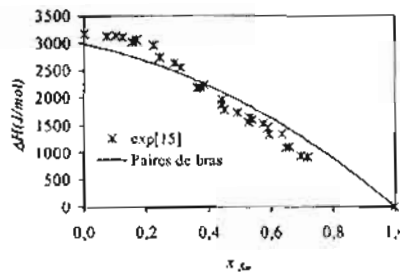


FIGURE 12 :

Enthalpies obtenues par addition de Sn dans le bain équiolaire [Cd+Ga+In+Pb+Zn]

Sur l'ensemble des systèmes étudiés, nous constatons un accord général satisfaisant entre valeurs calculées et valeurs expérimentales. En effet, l'écart entre valeurs calculées et valeurs expérimentales est de l'ordre de 10%. Les plus importants écarts sont obtenus avec le quaternaire Ga-In-Pb-Zn. Les cassures observées sur les figures 3, 4 et 8

correspondent à un domaine diphasé. L'existence d'une lacune de miscibilité dans les systèmes étudiés et en particulier dans les systèmes Ga-In-Pb-Zn et Cd-Ga-In-Pb-Zn est compatible avec les diagrammes d'équilibre entre phases des binaires limitrophes (présence d'une lacune miscibilité dans les binaires : Bi-Ga, Bi-Zn, Cd-Ga, Ga-Pb, Pb-Zn).

VII - CONCLUSION

Le modèle en paires de "bras" a conduit à la formulation des grandeurs thermodynamiques de mélange des liquides métalliques polyconstitués.

Les valeurs positives des paramètres d'interactions binaires ω_{ij} , à l'exception de ω_{BiIn} et ω_{InSn} (voir tableau II), montrent que sur l'ensemble des systèmes étudiés, l'effet structural l'emporte sur l'effet chimique. Cet état, compatible avec la prise en compte de l'effet de taille dans ce développement, est conforté par l'accord satisfaisant entre valeurs calculées et valeurs expérimentales (écart de l'ordre de 10%).

Ce travail nous a permis de montrer la capacité du modèle en paires de "bras" à rendre compte des propriétés thermodynamiques des liquides métalliques monophasés à faibles interactions.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - K. P. KOTCHI, *Thèse d'état ès Sc. Phys.*, Marseille, France (1986).
- [2] - D. BOA, K. P. KOTCHI, *J. Soc. Ouest Afr. Chim.* (2000) 009, 135-149.
- [3] - D. BOA, S. FOFANA, K. P. KOTCHI, *Rev. Sc. Techn. - ENS-CI* (2000) série A - 01, 16-30.
- [4] - W.L. BRAGG, E.J. WILLIAMS, *Proc. Riy. Soc. London*, (1934), 151A, 540
- [5] - R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, K. K. KELLEY, "Selected Values of the thermodynamic properties of binary alloy", Am. Soc. For Metals, Metals Park (1973), Ohio 44073.
- [6] - J. P. BROS, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Marseille, France (1968).
- [7] - M. GAMBINO, *Thèse Doct. d'état Sc. Phys.*, Marseille, France (1976).
- [8] - F. E. WITTIG et E. MÜLLER, *Z. Metallkde* (1960) 51, 226-238.
- [9] - O. J. KLEPPA, *Acta Metallurgica*, Vol. 6, avril (1958).
- [10] - M. LAFFITE, J. P. BROS et C. BERGMAN, *Bull. Soc. Chim. Belges* (1972) 81, 163-169.
- [11] - M. MATHON, J. M. MIANE, P. GAUNE, M. GAMBINO et J. P. BROS, *J. of Compounds, Elsevier* (1996).
- [12] - W. B. KENDALL et R. HULTGREN, *J. of Phys. Chem.* (1959) 63, 1158.
- [13] - J. ELLIOT et J. CHIPMAN, *J. Am. Chem. Soc.* (1951) 73, 2682.
- [14] - J. D. ESDAILLE and F. SWETTEE, *Met. Trans. A* (1983) 14, 2211-2218.
- [15] - R. OUEDRAOGO, *Thèse d'état ès Sc. Phys.*, Ouagadougou, Burkina Faso (1996).