



HAL
open science

Changements de phases durant l'électrolyse des systèmes Hg-Tl, Hg-Sn, Hg-Pb et Hg-Zn

Jean-Pierre Dumas, L. Bougarfa, J. Bensaid

► **To cite this version:**

Jean-Pierre Dumas, L. Bougarfa, J. Bensaid. Changements de phases durant l'électrolyse des systèmes Hg-Tl, Hg-Sn, Hg-Pb et Hg-Zn. *Journal de Physique*, 1984, 45 (9), pp.1543-1548. 10.1051/jphys:019840045090154300 . jpa-00209895

HAL Id: jpa-00209895

<https://hal.science/jpa-00209895>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

64.60 — 81.30B — 82.45

Changements de phases durant l'électrolyse des systèmes Hg-Tl, Hg-Sn, Hg-Pb et Hg-Zn

J. P. Dumas (*), L. Bougarfa (**) et J. Bensaid (**)

(*) Laboratoire de Thermodynamique et Energétique, I.U.R.S., Université de Pau et des Pays de l'Adour, avenue Louis-Sallenave, 64000 Pau, France

(**) Laboratoire de Biophysique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, 19, rue Tarik Bnou Ziad, Casablanca, Maroc

(Reçu le 6 février 1984, révisé le 27 mars, accepté le 18 mai 1984)

Résumé. — On utilise la méthode électrochimique de détection des transformations de phases dans les amalgames au cours d'électrolyse monotherme décrite dans un article précédent [2] pour l'étude des systèmes Hg-Tl, Hg-Sn, Hg-Pb et Hg-Zn. Dans les systèmes Hg-Pb et Hg-Zn la cristallisation se produit dès que la fraction molaire de saturation est atteinte mais des phases liquides métastables sont observées dans les systèmes Hg-Tl et Hg-Sn. A 25 °C, la rupture de métastabilité a lieu à des fractions molaires plus hautes de 1,4 % et 50 % respectivement, que celle d'équilibre montrant qu'il n'y a pas de relation entre la facilité d'obtenir des phases métastables et la solubilité.

Abstract. — The electrochemical method of detection of phases transformations in amalgams during a monotherm electrolysis described in a previous paper [2] has been used for the study of Hg-Tl, Hg-Sn, Hg-Pb and Hg-Zn systems. In Hg-Pb and Hg-Zn systems the crystallization occurs when the saturation molar fraction is attained but metastable liquid phases are observed in Hg-Tl and Hg-Sn alloys. At 25 °C the metastability breakdown takes place at molar fractions 1.4 % and 50 % respectively higher than the equilibrium one showing that there is no relation between the aptitude for obtaining metastable phases and the solubility.

1. Introduction.

Généralement l'étude des changements de phases des corps purs ou des binaires se fait au cours de réchauffements ou de refroidissements. Au réchauffement, on obtient les températures d'équilibres de phases, alors qu'au refroidissement on détecte souvent des retards aux transformations et l'existence de phases métastables. Ainsi de nombreuses études (voir par exemple [1]) ont été menées sur des alliages métalliques où des refroidissements et des réchauffements étaient réalisés sur des binaires de concentration x connues. Les domaines d'existence, dans un diagramme $x - T$, T étant la température, des différentes phases étaient obtenues par différentes expériences à différentes concentrations.

On peut toutefois envisager des expériences monothermes où le changement d'état serait observé au cours de modifications de concentration. Dans un article précédent [2], nous avons analysé le cas des amalgames où la variation de concentration était obtenue par électrolyse, à température fixe, d'un échantillon de mercure dans une solution de l'ion correspondant au métal à dissoudre. Comme l'indi-

que la figure 1, à la température T_0 , la fraction molaire de l'échantillon liquide x^L augmente au fur et à mesure de l'électrolyse. A partir de la fraction molaire x_1^L le liquide devient métastable. Lorsqu'a lieu la rupture de métastabilité (cristallisation), l'échantillon est constitué d'une phase liquide de fraction molaire x_1^L et d'une phase solide de fraction molaire x_2^S .

En fait la rupture de métastabilité est un phénomène aléatoire [3] et la cristallisation n'a pas toujours lieu pour une même température à une même fraction molaire x^L . On peut toutefois déterminer une fraction molaire plus probable de rupture de métastabilité $x^*(T_0)$ et définir à T_0 le taux de sursaturation

$$\Delta x = x^*(T_0) - x_1^L(T_0).$$

Répétant l'expérience à différentes températures on peut déterminer $x^*(T)$ et tracer la courbe Γ_C , courbe d'hypersolubilité monotherme.

Dans ce même article [2] il a surtout été montré comment par la seule méthode électrochimique il était possible de détecter les changements de phases au cours de l'électrolyse et donc de déterminer $x^*(T)$

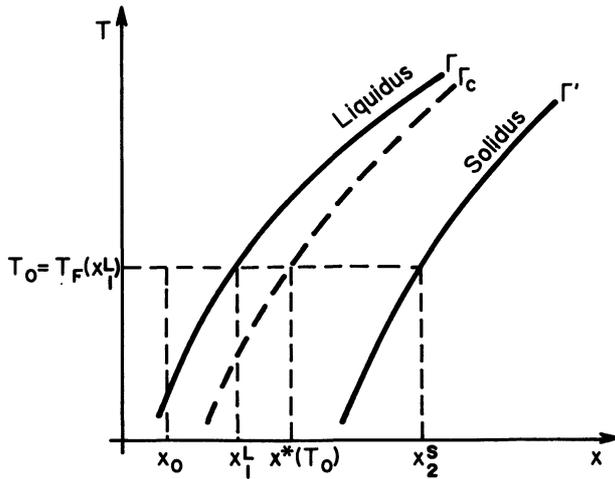


Fig. 1. — Schéma d'une partie du diagramme de phases d'un amalgame (voir texte).

[Scheme of a part of the phase diagram of an amalgam (see text).]

et $x_1^L(T)$. Toutefois un seul exemple était donné, celui du binaire mercure-cadmium. Dans le présent article nous allons montrer que la méthode électrochimique peut s'adapter à l'étude des transformations de phases d'autres amalgames tels que les binaires Hg-Pb, Hg-Sn, Hg-Tl ou Hg-Zn qui ont des fractions molaires de saturation x_1^L à température ambiante très différentes [4]. Pour l'un d'eux (Hg-Zn) la méthode électrochimique permettra de faire une hypothèse quant aux processus de cristallisation.

2. Méthode de détection des changements de phase au cours d'une électrolyse [2, 5].

Pour réaliser l'électrolyse, l'échantillon de mercure est placé dans la position de l'électrode de travail d'un montage potentiostatique classique à trois électrodes. On impose une différence de potentiel E entre l'amalgame et une électrode de référence et on mesure le courant I grâce à la contre-électrode. Les électrodes plongent dans une solution contenant un sel du métal M . Suivant le sens du courant on aura la réaction :



dans un sens ou dans l'autre. Pour obtenir une électrolyse plus efficace nous n'ajoutons pas d'électrolyte support dans la solution.

On peut remarquer que si la réaction (1) est équilibrée, le courant correspondant sera nul. Cela est possible si le potentiel imposé est (équation de Nernst) :

$$E_s = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{a^+}{a^L}$$

a^+ étant l'activité du cation M^{n+} dans la solution (constante au cours de l'expérience) et a^L est l'activité

du métal dans l'amalgame liquide de fraction molaire x^L . Si $E < E_s$ (potentiel cathodique) le courant sera cathodique et nous aurons une électrolyse (augmentation de x^L); par contre si $E > E_s$ (potentiel anodique) nous aurons une redissolution du métal dans la solution. On remarque que E_s varie lorsque x^L augmente (a^L augmentant), sauf si l'on a obtenu la saturation car dans ce cas la fraction molaire du liquide reste constante et égale à x_1^L , l'électrolyse ne servant qu'à augmenter la fraction de phase solide. Dans ce cas E_s est constant et égal à

$$E_{sc} = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{a^+}{a_1^L}$$

a_1^L étant l'activité du métal dans l'amalgame liquide à la saturation (fraction molaire x_1^L).

Il a pu être ainsi montré [2, 5] que si nous imposons un potentiel E proche de E_s mais légèrement cathodique, le courant d'électrolyse devait diminuer tant que l'amalgame reste liquide (stable ou métastable) et que la rupture de métastabilité se traduisait par une remontée rapide du courant à une valeur où il se stabilise indiquant que l'amalgame est désormais saturé. L'exemple de la cristallisation de l'amalgame Hg-Cd est rappelé sur la figure 2; t^* indique l'instant de la cristallisation.

La remontée du courant est en fait d'autant plus rapide que la cristallisation est rapide à la rupture de métastabilité. La figure 3 indique un exemple de cristallisation plus lente.

De plus, dans le cas où il n'y aurait pas de retard à la cristallisation, la méthode [4] indique que nous devrions avoir une courbe du type de celle de la figure 4.

Lorsqu'on impose un potentiel anodique $E > E_s$, il y a redissolution du métal dans la solution aqueuse et on peut montrer que le courant I (anodique) varie comme l'indique la figure 5, soit un courant pratiquement constant tant que l'amalgame est saturé, puis une diminution en valeur absolue du courant lorsque l'amalgame est entièrement liquide et donc saturé. L'instant t_0 indique le moment à partir duquel la phase solide dans l'amalgame a complètement disparu.

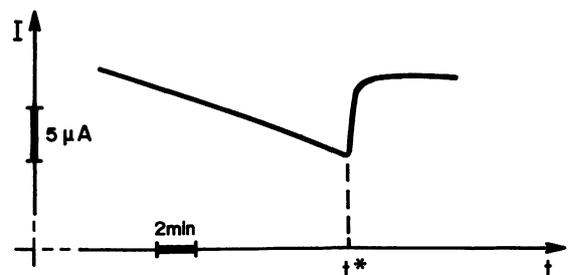


Fig. 2. — Courbe $I(t)$ pour $E < E_{sc}$ pour le système Hg-Cd (d'après [2]).

[Curve $I(t)$ for $E < E_{sc}$ for the Hg-Cd system (from [2]).]

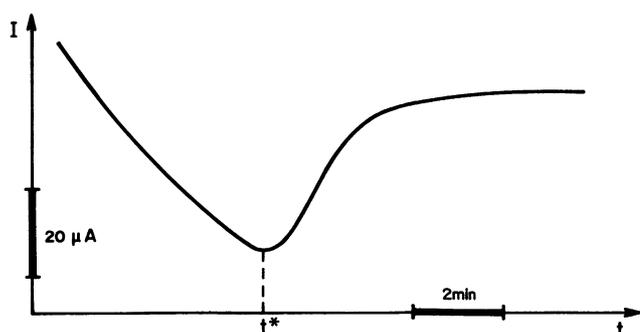


Fig. 3. — Courbe $I(t)$ pour $E < E_{sc}$ pour le système Hg-Sn.
[Curve $I(t)$ for $E < E_{sc}$ for the Hg-Sn system.]

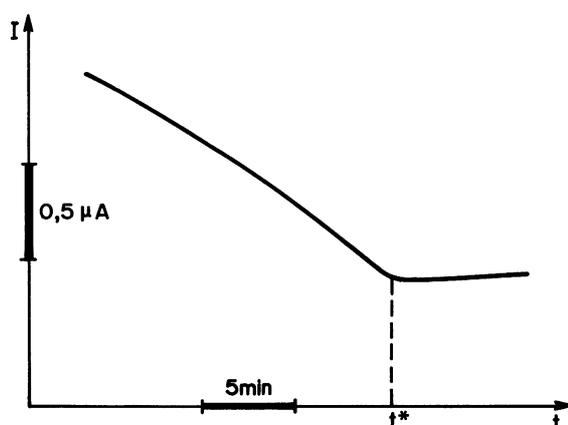


Fig. 4. — Courbe $I(t)$ pour $E < E_{sc}$ pour le système Hg-Pb.
[Curve $I(t)$ for $E < E_{sc}$ for the Hg-Pb system.]

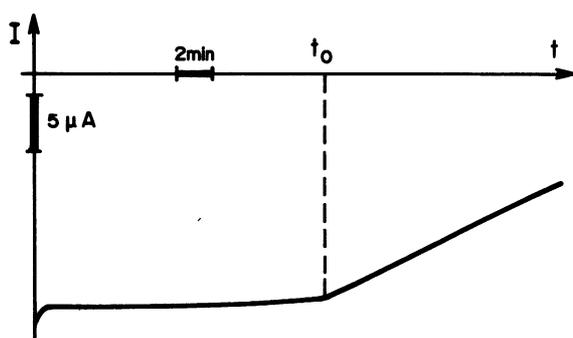


Fig. 5. — Courbe $I(t)$ pour $E > E_{sc}$ pour le système Hg-Cd (d'après [2]).
[Curve $I(t)$ for $E > E_{sc}$ for the Hg-Cd system (from [2]).]

La détermination de la quantité d'électricité mise en jeu jusqu'à t^* permet de calculer le nombre de moles de métal dissous dans la goutte à la cristallisation et celle mise en jeu à t_0 permet de calculer le nombre de moles de métal à la saturation [2, 5]. La détermination du diamètre de la goutte permet de

calculer le nombre de moles de mercure et d'en déduire les fractions molaires correspondantes.

Le processus expérimental suivi a été décrit par ailleurs [2, 4, 5] : l'échantillon de mercure est constitué d'une goutte d'un diamètre inférieur à 1 mm accrochée à un fil d'argent. La dimension de la goutte est mesurée grâce à un microscope Nachet muni d'un micromètre oculaire. Le courant est mesuré grâce à un polarographe Amel 465. L'électrode de référence est une électrode de calomel saturée et la contre-électrode est une électrode de platine. La solution est désaérée par barbotage d'azote. La température T est maintenue à $\pm 0,2$ °C par un bain thermostatique Jouan et mesurée par un thermocouple étaloné. Le domaine de température sera limité entre 20 et 45 °C. Pour l'étude des binaires Hg-Tl, Hg-Sn et Hg-Pb la possibilité de réactions électrochimiques au niveau de la contre-électrode [4, 6], nous a amené à utiliser une cuve à double compartiment. Les binaires Hg-Cd et Hg-Zn peuvent s'étudier avec une cuve simple.

3. Résultats.

Le mercure utilisé est un produit Merck de pureté polarographique.

a) Binaire mercure-thallium.

Nous avons électrolysé une solution de nitrate de thallium $TlNO_3$, Merck pour analyses, à 0,04 M/l dont le pH est 3,6. La réaction utilisée est :



Aux températures étudiées le thallium peut être considéré comme très soluble dans le mercure [7, 8]. Afin de réduire la durée de l'expérience (plusieurs heures), nous avons utilisé des gouttes relativement petites de diamètre compris entre 0,4 et 0,5 mm.

La courbe $I(t)$ donnée au cours de l'électrolyse indique une allure tout à fait similaire à celle de la figure 3 montrant à t^* la rupture de métastabilité avec une cristallisation relativement lente puisque 3 min environ sont nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

Pour chaque température étudiée on a obtenu différentes valeurs de la fraction molaire de cristallisation. La détermination statistique des valeurs plus probables x^* permet de tracer Γ_c la courbe d'hyper-solubilité monotherme (Fig. 6).

Appliquant un potentiel anodique nous obtenons une courbe $I(t)$ d'une forme tout à fait semblable à celle de la figure 5. Les valeurs de $x_1^*(T)$ trouvées expérimentalement sont en bon accord avec la courbe du liquidus donnée dans la littérature [7, 8] (Fig. 6).

On constate pour ce binaire que le taux de sur-saturation est relativement faible puisque, par exemple à 25 °C on a : $\Delta x = 0,006$ soit $\Delta x/x_1^L = 1,4$ %.

b) Binaire mercure-étain.

La solution d'électrolyse est une solution aqueuse fraîchement préparée de $SnCl_2$ (Merck) pour analyses

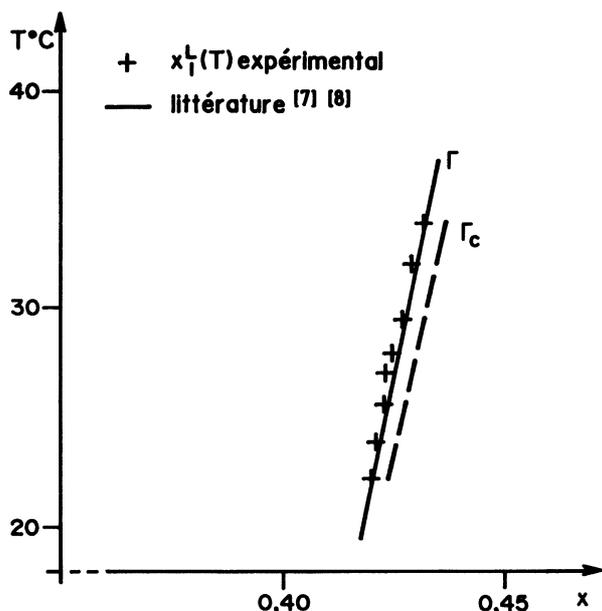


Fig. 6. — Liquidus et courbe d'hypersolubilité monotherme Γ_c pour le système Hg-Tl.

[Liquidus and monotherm hypersolubility curve Γ_c for the Hg-Tl system.]

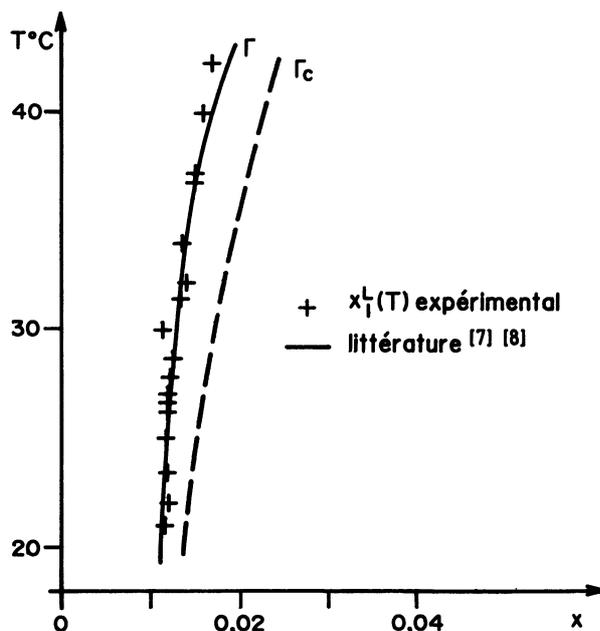


Fig. 7. — Liquidus et courbe d'hypersolubilité monotherme Γ_c pour le système Hg-Sn.

[Liquidus and monotherm hypersolubility curve Γ_c for the Hg-Sn system.]

à 0,04 M/l, à un pH = 1,2 assez faible pour que ce sel puisse se dissoudre dans l'eau et que seule intervienne la réaction [6] :



Les gouttes étudiées ont un diamètre de l'ordre de 0,8 mm.

La courbe de la figure 3 donnée en exemple est en fait la fonction $I(t)$ obtenue lors de l'électrolyse de ce binaire. On y a bien sûr noté la rupture de métastabilité à t^* ainsi qu'une cristallisation assez lente (2 min pour de telles gouttes).

La détermination statistique des valeurs plus probables de cristallisation x^* pour chaque température T nous permet de tracer sur la figure 7 la courbe d'hypersolubilité monotherme Γ_c .

La courbe obtenue $I(t)$ lorsqu'on impose un potentiel anodique est tout à fait semblable à celle de la figure 5. Les valeurs de $x_1^L(T)$ que l'on a déduit sont en bon accord avec le liquidus donné dans la littérature [7, 8] comme l'indique la figure 7.

A 25 °C, le taux de sursaturation $\Delta x = 0,0055$ est très important compte tenu de la faible solubilité de l'étain dans le mercure. On trouve en effet $\Delta x/x_1^L = 50,0 \%$.

c) Binaire mercure-plomb.

La solution électrolysée est une solution de nitrate de plomb $\text{Pb(NO}_3)_2$ Merck pour analyses à 0,04 M/l dont le pH est 3,2 de façon à privilégier la réaction [6] :



Le diamètre des gouttes étudiées est compris entre 0,5 et 0,6 mm.

La courbe type $I(t)$ obtenue lors de l'électrolyse est en fait celle donnée sur la figure 4. Celle-ci indique une cristallisation à t^* sans retard. Pour le vérifier, la valeur x^* correspondante est comparée à la valeur x_1^L déterminée par la courbe $I(t)$ obtenue avec un potentiel anodique qui est du même type que celle donnée sur la figure 5.

Dans tous les cas on trouve qu'aux erreurs d'expérience près $x^* = x_1^L$. Ainsi le taux de sursaturation Δx est nul.

Sur la figure 8 nous reportons les valeurs des fractions molaires de changements d'état pour différentes températures obtenues soit à l'électrolyse, soit à la redissolution anodique. Ces valeurs sont en bon accord avec le diagramme d'équilibre donné dans la littérature [7, 8].

d) Binaire mercure-zinc.

Pour étudier ce binaire, nous avons utilisé une solution de chlorure de zinc ZnCl_2 , Merck pour analyses à 0,6 M/l de pH = 3,8.

La seule réaction possible est [6] :



Le diamètre des gouttes étudiées est compris entre 0,6 et 0,9 mm.

Pour ce binaire nous avons obtenu une courbe $I(t)$ lorsqu'on impose un potentiel cathodique, assez différente de celles enregistrées pour tous les autres

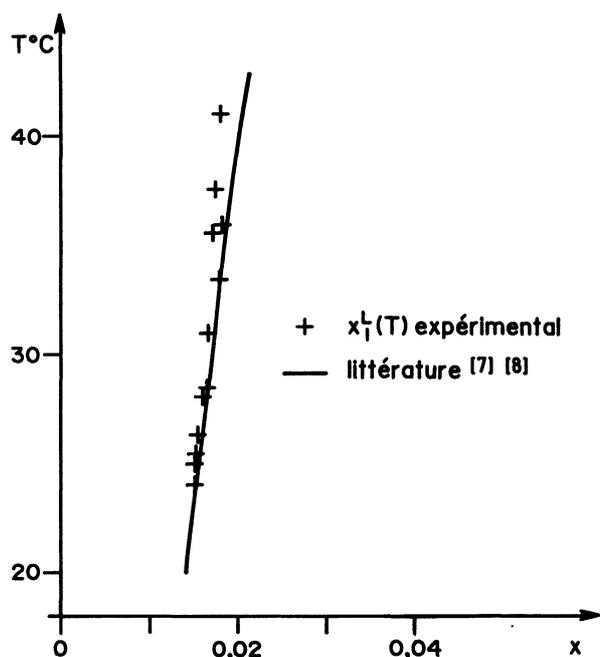


Fig. 8. — Liquidus pour le système Hg-Pb.

[Liquidus for the Hg-Pb system.]

binaires. En effet la figure 9 indique à un instant t^* une diminution puis une remontée et une stabilisation à une valeur proche de $I(t^*)$. Les courbes obtenues lorsqu'on impose un potentiel anodique ont l'allure habituelle de la figure 5 et permettent de déterminer la fraction molaire à l'équilibre thermodynamique $x_1^L(T)$.

La détermination de la fraction molaire de la goutte à t^* , $x(t^*)$, nous indique qu'aux erreurs d'expérience près, $x(t^*) = x_1^L(T)$. Des expériences complémentaires où l'on arrête l'électrolyse après t^* mais avant la remontée du courant ont montré que la goutte était cristallisée. On doit donc en conclure qu'il y a cristallisation de l'échantillon sans retard ; ainsi $\Delta x = 0$.

Afin d'expliquer la forme inhabituelle de la courbe $I(t)$ nous avons entrepris de cristalliser l'amalgame Hg-Zn par refroidissement, le changement d'état

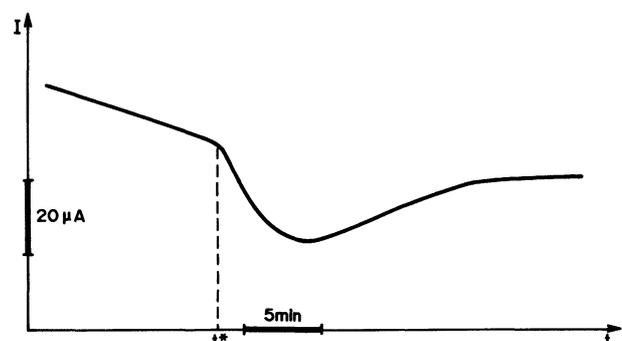


Fig. 9. — Courbe $I(t)$ pour $E < E_{sc}$ pour le système Hg-Zn.

[Curve $I(t)$ for $E < E_{sc}$ for the Hg-Zn system.]

étant détecté par une méthode calorimétrique, l'Analyse Enthalpique Différentielle [9]. Le thermogramme obtenu, donné sur la figure 10 confirme seulement que la cristallisation est relativement lente. En fait l'expérience d'électrochimie donne une information supplémentaire puisque la diminution du courant indique une augmentation de la fraction molaire de la phase liquide [2]. Cela pourrait indiquer qu'il apparaît tout d'abord une phase solide instable riche en mercure se développant à partir de la surface de la goutte et que cette phase ne s'enrichit en zinc que lentement avant d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

4. Conclusion.

Dans cet article nous avons donc montré que la méthode électrochimique de détection des changements de phases lors d'électrolyse pouvait s'appliquer à de nombreux amalgames que la fraction molaire de sursaturation soit faible ou élevée. Toutefois les retards à la cristallisation, pour ces échantillons de volume de l'ordre du mm^3 , semblent indépendants de la solubilité du métal dans le mercure, comme l'indique le tableau récapitulatif ci-dessous donnant $\Delta x/x_1^L$ pour des valeurs croissantes de x_1^L à 25 °C.

Tableau I. — *Changement de phases durant l'électrolyse des systèmes Hf-Tl, Hg-Sn, Hg-Pb et Hg-Zn.*

Binaire	x_1^L	$\Delta x/x_1^L$ %
Hg-Sn	0,011	50
Hg-Pb	0,016	0
Hg-Zn	0,058	0
Hg-Cd [2]	0,10	12
Hg-Tl	0,43	1,4

Valeurs de x_1^L et $\Delta x/x_1^L$ pour les binaires étudiés.

[Values of x_1^L and $\Delta x/x_1^L$ for the binaries investigated.]

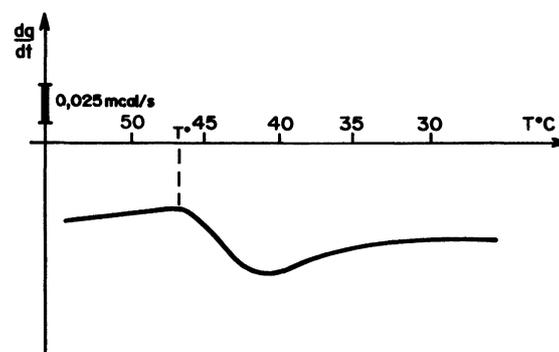


Fig. 10. — Thermogramme obtenu par Analyse Enthalpique Différentielle du refroidissement d'un amalgame Hg-Zn ($x_L = 0,090$).

[Differential Scanning Calorimetry thermogram for the Hg-Zn system ($x_L = 0,090$) at cooling.]

Il a déjà été souligné [2, 5] qu'il était nécessaire d'envisager une cristallisation par nucléation hétérogène [3]. En fait on peut faire l'hypothèse que des particules solides (agrégats) sont formées à la surface de la goutte par électronucléation (voir par exemple [10] ou [11]). Ces particules ne se dissoudraient dans le mercure que lentement [12] dans certains cas, permettant leur grossissement par électrolyse. Ces agrégats pourraient alors atteindre facilement la taille critique nécessaire [3, 13] pour entraîner la rupture de métastabilité [4]. Ainsi le processus de cristallisation serait différent de celui observé lors du refroidissement

d'un échantillon isolé car dans ce cas on ne tient compte que de la cinétique de formation d'agrégats surcritiques par les fluctuations dans le liquide [3]. Ici, par contre, il faut tenir compte de la cinétique de développement par l'électrolyse de la phase solide formée en surface par électronucléation et de la cinétique contraire mais plus lente de dissolution de cette phase solide dans l'amalgame liquide. Des différences entre ces deux types de cinétiques pourraient expliquer les différents taux de métastabilité observés sur les binaires étudiés.

Bibliographie

- [1] PEREPEZKO, J. H., PAIK, J. S., *Undercooling behaviour of liquid metals*. Proceeding of the Materials Research Society Symposium : Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys. Eds. B. H. Kear and B. C. Giessen (North Holland, N. Y.) 1982.
- [2] BELCADI, S., BENSALD, J., BOUGARFA, L., DUMAS, J. P., JOUANNEAU, A., *Mise en évidence de ruptures de métastabilité par une méthode électrochimique*. *J. Physique* **43** (1982) 945-951.
- [3] TURNBULL, D., *Phase changes*. Solid State Physics (Acad. Press. Inc. Publishers, New York) 1956, 2, p. 226-306.
- [4] BOUGARFA, L., *Détection électrochimique de ruptures de métastabilité. Cas des binaires Hg-Zn, Hg-Pb, Hg-Sn et Hg-Tl*. Thèse Doctorat 3^e Cycle, Rabat (1983).
- [5] BENSALD, I., *Détection électrochimique de ruptures de métastabilité*. Thèse Doctorat 3^e Cycle, Rabat (1982).
- [6] POURBAIX, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*. (Gauthier-Villars) 1963.
- [7] HANSEN, M., *Constitution of binary alloys* (MacGraw-Hill Book Company, Inc. New York) 1958.
- [8] PASCAL, P., *Nouveau traité de Chimie Minérale*. Tome XX. Alliages Métalliques (Masson Ed.) 1963.
- [9] DUMAS, J. P., CLAUSSE, D., BROTO, F., *A study of thermograms obtained through Differential Scanning Calorimetry of an emulsion of a supercooled liquid*. *Thermochimica Acta* **13** (1975) 261-75.
- [10] FLETCHER, S., *Some recent developments in electrochemical nucleation-growth collision theory*. *J. Electroanal. Chem.* **118** (1981) 419-432.
- [11] GUNAWARDENA, G., HILLS, G., MONTENEGRO, I., SCHARIFKER, B., *Electrochemical nucleation*. Part 1 : *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 225-239, Part 2 : *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 241-254, Part 3 : *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 255-271.
- [12] CALUSARU, A., KUTA, J., *Poudres métalliques formées par électrolyse sur l'électrode à goutte de mercure*. *Electoanal. Chem. Interfacial Chem.* **20** (1969) 383-392.
- [13] DEFAY, R., PRIGOGINE, I., *Tension superficielle et adsorption* (Dunod, Paris) 1951.