

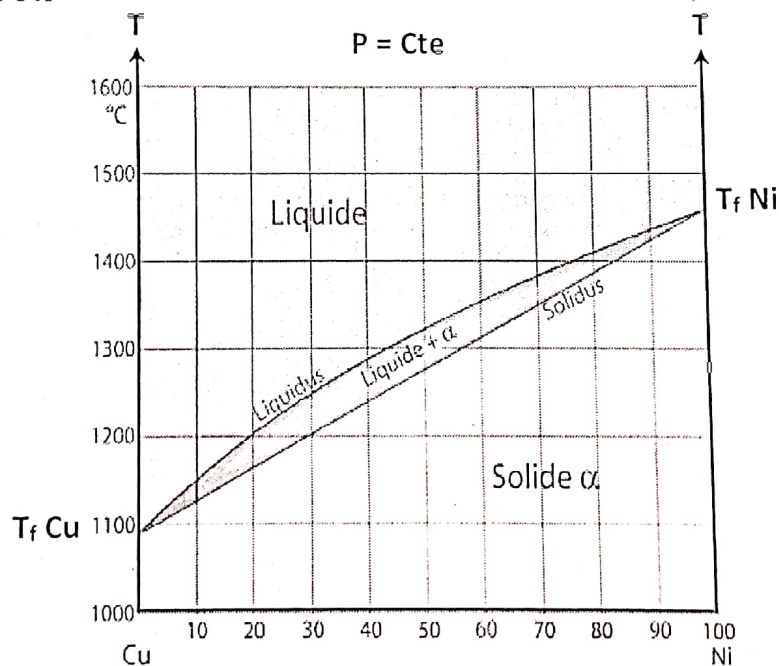
V- Les diagrammes solide-liquide :

Pour ces équilibres, on retrouve des situations analogues aux équilibres liq-vap, cependant les diagrammes sd-liq présentent une très grande diversité.

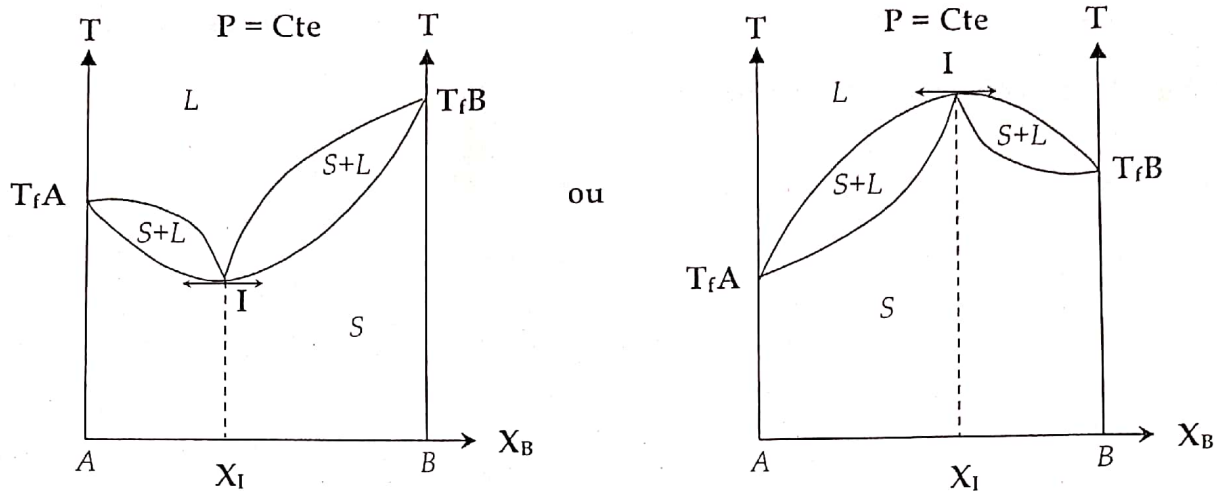
1^{er} cas : miscibilité totale :

C'est le cas où les deux substances sont complètement miscibles à l'état liquide et à l'état solide. Dans ce cas, le diagramme a l'allure suivante :

Exemple : Cu-Ni



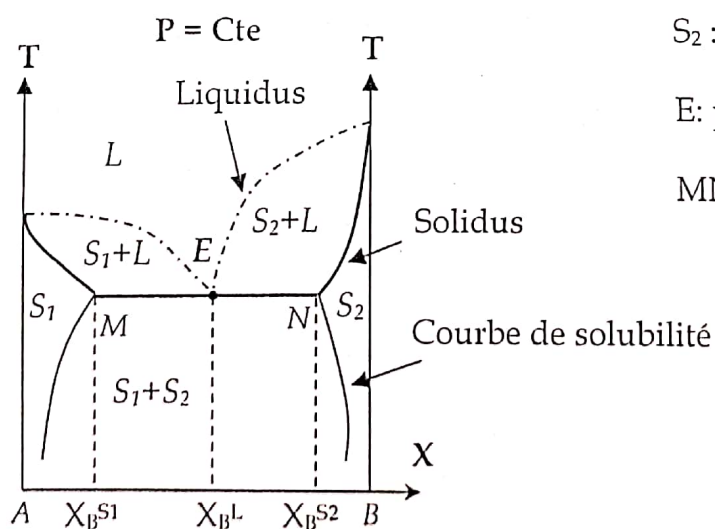
Comme pour les diagrammes Liq-Vap dans les cas généraux le fuseau s'épaissit, on peut voir aussi apparaître un extremum I analogue à l'azéotrope, on le nomme le point indifférent :



2ème cas : miscibilité partielle :

C'est le cas de deux substances complètement miscibles à l'état liquide, mais partiellement miscibles ou non miscibles à l'état solide. Dans ce cas, plusieurs représentations sont possibles.

- 1^{er} type : Eutexie :



S_1 : S° solide de B dans A

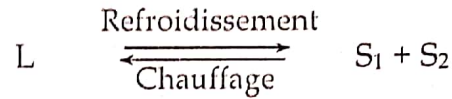
S_2 : S° solide de A dans B

E: point eutectique

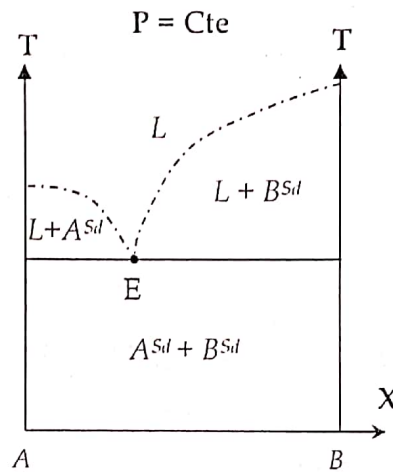
MN : palier eutectique

Lorsqu'un système est représenté par un point du palier MN Eutectique :

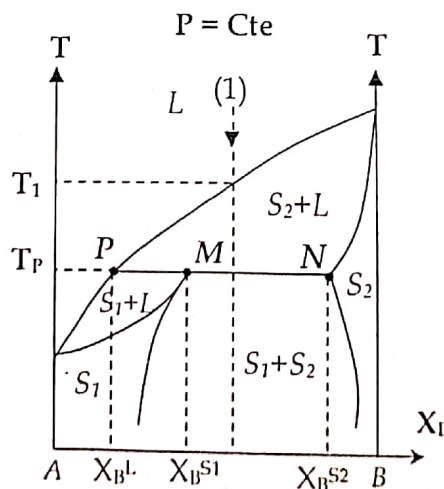
- Il est formé de trois phases : une phase liquide de composition égale à la projection de E, une phase solide S_1 de composition égale à la projection de M et une solution S_2 de composition égale à la projection de N.
- Au cours du temps, il subit la transformation du pallier :



Remarque : Si la solubilité de A dans B et de B dans A est nulle (à l'état solide), on aura le diagramme suivant :



- 2ème type : Péritexie :



P : point péritectique

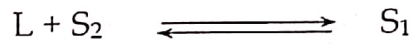
PN : palier péritectique

L de composition X_B^L = projection du point P

S_1 de composition X_B^{S1} = projection du point M

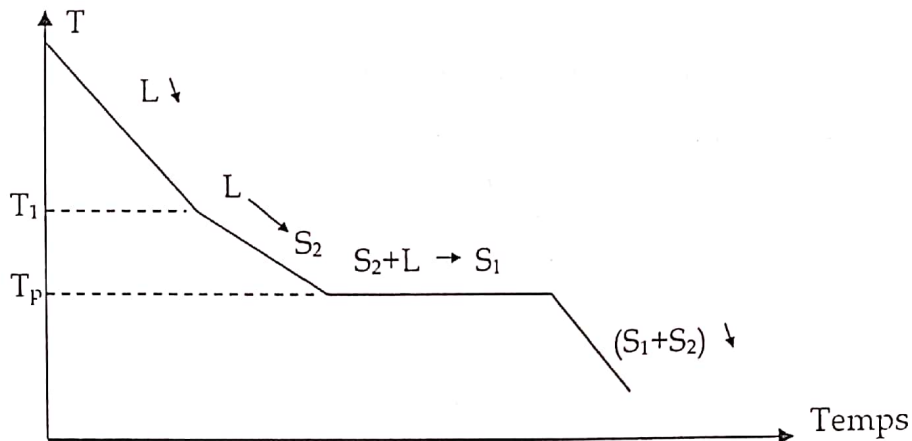
S_2 de composition X_B^{S2} = projection du point N

Sur la droite (1), le système subit la transformation suivante :



Evolution

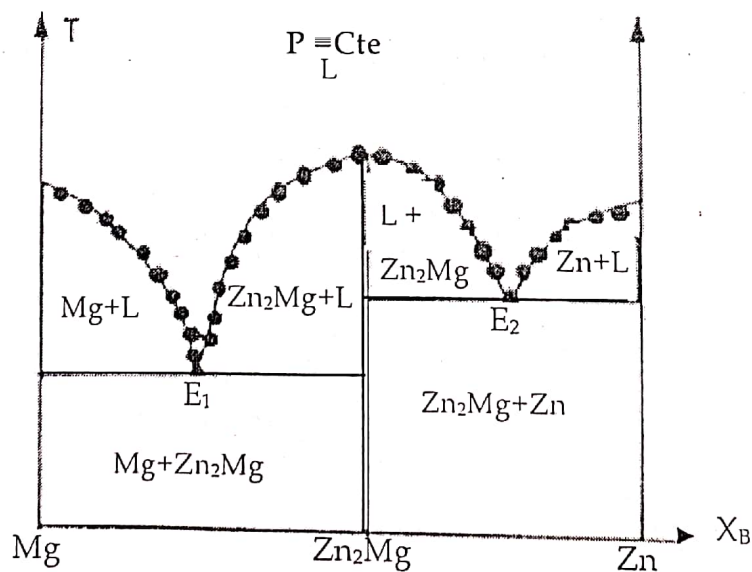
du système (1) :



- 3ème type : diagramme avec composés intermédiaires :

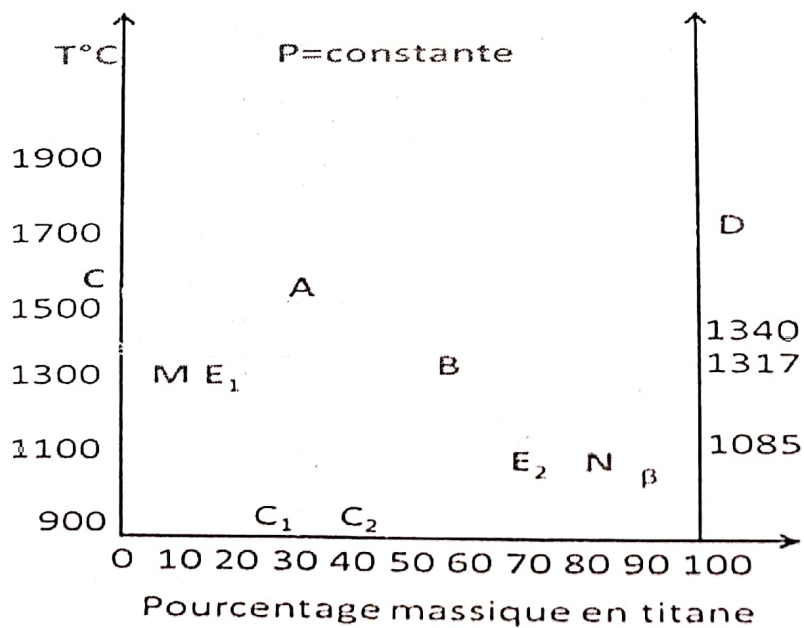
On peut observer dans beaucoup de cas, plus que deux phases solides, on a dans ces cas, des composés intermédiaires A_xB_y :

- Composé intermédiaire défini (C.I.D) : il est représenté par une ligne verticale dans le diagramme, il lui correspond une composition bien définie et donc une formule chimique unique. *Exemple* : Zn_2Mg .



C.I.D. (congruent)

- Examples :*



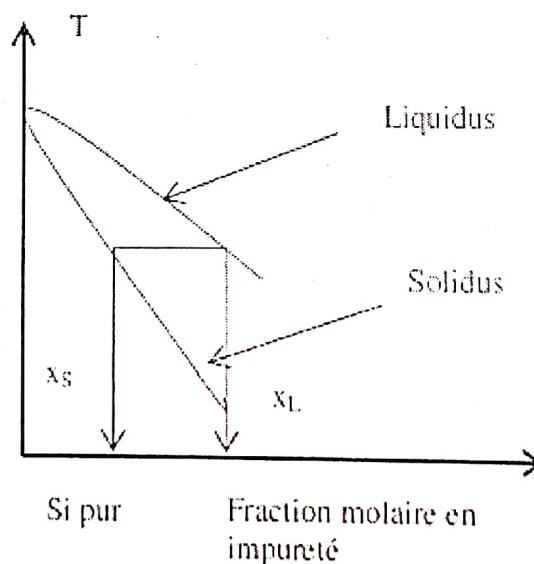
Applications pour la purification :

1. **La méthode de la zone fondue :** (également appelée technique de la zone fondue, fusion de zone ou raffinage par zone fondue) est une technique permettant de purifier des composés cristallisés stables à la fusion. Elle a été inventée dans les années 1950 par W. G. Pfann. Cette application concerne principalement les métaux, semi-conducteurs, ou autres composés inorganiques (oxydes, intermétalliques, ...). L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir de très hauts degrés de pureté (99,999 % massique pour le silicium, par exemple).

Principe : La fusion de zone consiste à générer une zone fondue sur un échantillon de solide à purifier (appelé "lingot"), et à déplacer de façon très lente cette zone d'une extrémité à l'autre du lingot. L'échantillon à purifier présente généralement une géométrie cylindrique ou parallépipédique.

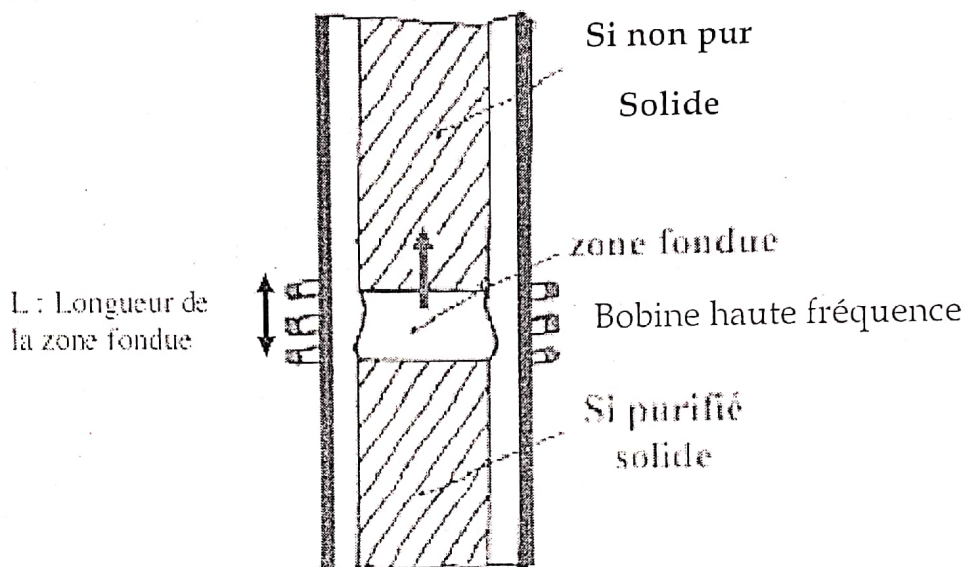
Exemple : Purification du silicium par la méthode de la fusion de zone :

On opère alors une fusion du monocristal de silicium, car celle-ci amène une purification supplémentaire de cet élément. Le diagramme de phase montrant en effet que les impuretés sont plus solubles dans le liquide que dans le solide. Ce diagramme montre qu'une impureté solide (fraction molaire X_s) forme, par fusion avec Si, un liquide dans lequel $k = C_{sd} / C_{lq} < 1$.



D'une manière pratique, le monocristal de silicium, maintenu verticalement par des supports réfractaires, est placé dans un tube en verre dans lequel règne un vide poussé. Une bobine haute fréquence assure la

fusion du silicium sur une faible hauteur. Les impuretés vont donc se concentrer dans la zone fondue, qui grâce à un lent mouvement vertical de la bobine, balaie l'ensemble du lingot. Il suffit de répéter plusieurs fois l'opération pour obtenir du silicium très pur : 1 atome étranger pour 10^{10} atomes de silicium. La partie supérieure du lingot où sont concentrés les atomes étrangers est éliminée. Sur l'aluminium, cette technique peut donner de l'aluminium ultra-pur à 99,9992 %.



2. Technique de la cristallisation fractionnée :

En chimie, la cristallisation fractionnée est un procédé chimique de purification par fractionnement reposant sur le fait que dans une solution, deux ou plusieurs solutés ont en général des solubilités différentes dans le même solvant et vont donc cristalliser à des températures différentes.

En pratique on utilise le fait que la solubilité est souvent croissante en fonction de la température. On chauffe une solution du mélange à séparer et on refroidit lentement pour laisser à chaque composant du mélange le temps de précipiter.