

**Problème I : Etude simplifiée d'un diagramme thermodynamique**

**liquide-solide d'un alliage de fonderie**

**I- Etude théorique**

L'aluminium et le silicium donnent un mélange supposé idéal à l'état liquide ; ils sont totalement non miscibles à l'état solide. On donne :

	Unité	Si	Al
$T_{\text{fus}}$	°C	1410	660
$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$	kJ.mol <sup>-1</sup>	29,5	10,8
Masse volumique	g.mol <sup>-1</sup>	28	27

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$  représente l'enthalpie standard de fusion supposée indépendante de la température.

**I-1-** Ecrire l'équation traduisant l'équilibre de l'aluminium dans la phase solide et la phase liquide.

Faire de même pour le silicium.

**I-2** A l'aide des données numériques précédentes, en déduire l'équation du liquidus :  $T(x)$  où  $x$  représente la fraction molaire des mélanges en silicium. En déduire une valeur approchée de la composition eutectique et de la température  $t(E)$  correspondante.

**II- Vérification expérimentale du modèle**

Pour cela on réalise des analyses thermiques en refroidissant divers alliages fondus de différentes compositions et de même masse.

**II-1** Donner le principe d'une analyse thermique.

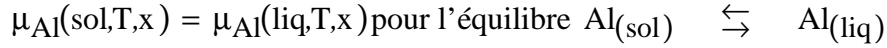
**II-2** On étudie ici quelques cas, en notant les observations suivantes, où les pourcentages donnés correspondent aux fractions molaires en silicium des mélanges fondus.

- a-** aluminium pur fondu : décroissance de  $T$ , palier à  $660^\circ\text{C}$  et à nouveau décroissance de  $T$ .
- b-** silicium pur fondu : mêmes observations mais le palier se situe à  $1410^\circ\text{C}$ .
- c-** mélange fondu à 60% en silicium : décroissance de  $T$ , rupture de pente à  $1100^\circ\text{C}$ , puis palier à  $577^\circ\text{C}$  de longueur  $l_1$  et à nouveau décroissance de  $T$ .
- d-** mélange à 40% en silicium : décroissance de  $T$ , rupture de pente à  $900^\circ\text{C}$  puis palier à  $577^\circ\text{C}$  de longueur  $l_2 > l_1$  et à nouveau décroissance de  $T$ .

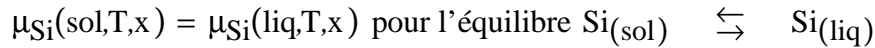
- e-* mélange à 12,7% en silicium : décroissance de  $T$  puis palier à  $577\text{ °C}$  de longueur  $l_3 > l_1$  et à nouveau décroissance de  $T$ .\*
- f-* mélange à 7% en silicium : décroissance de  $T$ , rupture de pente à  $620\text{ °C}$  puis palier à  $577\text{ °C}$  de longueur  $l_4$  et enfin à nouveau décroissance de  $T$ .
- II-2-1** Montrer que ces différentes courbes permettent de vérifier le modèle thermodynamique de la première question, en justifiant votre réponse dans les 6 cas étudiés, et en particulier pour les longueurs relatives des paliers observés.
- II-2-2** Donner la signification physique des domaines du diagramme binaire que l'on tracera avec la fraction molaire en silicium en abscisse ; on précisera les échelles utilisées.
- II-2-3** Dire pourquoi les alliages d'aluminium à 12,7% en silicium peuvent être aisément coulés en fonderie dans moules (coquilles) facilement réutilisables.

**Correction :**

**I-1-** L'équation traduisant l'équilibre de l'aluminium dans la phase solide et la phase liquide est :



de même pour le silicium :



- Pour un solide seul dans sa phase (solides non miscibles), l'activité du solide est égale à 1, d'où :

$$\mu_i^{pur}(sol,T,P) \approx \mu_i^{\circ pur}(sol,T)$$

$$\text{car } \mu_i^{pur}(sol,T,P) - \mu_i^{\circ pur}(sol,T,P^{\circ}) = \int_{P^{\circ}}^P v_i^{sol} \cdot dP$$

avec le terme intégrale négligeable pour un domaine de pression

- Pour un liquide en mélange idéal, l'activité du liquide est assimilé à sa fraction molaire, d'où :

$$\mu_i(liq,T,x_i) = \mu_i^{pur}(liq,T,P) + R \cdot T \cdot \ln(x_i^{liq})$$

avec  $x_i^{liq}$  fraction molaire du constituant  $i$  dans le liquide

$$\text{et } \mu_i^{pur}(liq,T,P) = \mu_i^{\circ pur}(liq,T) + \int_{P^{\circ}}^P v_i^{liq} \cdot dP \approx \mu_i^{\circ pur}(liq,T)$$

potentiel chimique du constituant pur

dans l'état physique liquide ou solide considéré pour le mélange,

sous la pression  $P$  et à la température  $T$

Donc :

$$\mu_i^{\circ pur}(sol,T) = \mu_i^{\circ pur}(liq,T) + R \cdot T \cdot \ln(x_i^{liq})$$

**I-2** On en déduit l'équation du liquidus en appliquant la formule de Gibbs-Helmholtz :

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,n_i} = -\frac{h_i}{T^2}$$