

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_{fus}	°C	1410	660
$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$	kJ.mol ⁻¹	29,5	10,8
Masse volumique	g.mol ⁻¹	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.

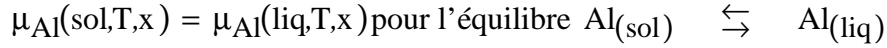
II-2 On étudie ici quelques cas, en notant les observations suivantes, où les pourcentages donnés correspondent aux fractions molaires en silicium des mélanges fondus.

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

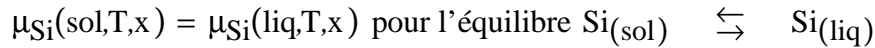
- e-* mélange à 12,7% en silicium : décroissance de T puis palier à 577 °C de longueur $l_3 > l_1$ et à nouveau décroissance de T.*
- f-* mélange à 7% en silicium : décroissance de T, rupture de pente à 620°C puis palier à 577°C de longueur l_4 et enfin à nouveau décroissance de T.
- II-2-1** Montrer 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 :

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