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
$\Delta_{fus}H^{\circ}$	$kJ.mol^{-1}$	29,5	10,8
Masse volumique	$g.mol^{-1}$	28	27

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

$\Delta_{fus}H^{\circ}$ 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.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

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.

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

Correction :

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

$$\mu_{Al}(sol,T,x) = \mu_{Al}(liq,T,x) \text{ pour l'équilibre } Al_{(sol)} \leftrightarrows Al_{(liq)}$$

de même pour le silicium :

$$\mu_{Si}(sol,T,x) = \mu_{Si}(liq,T,x) \text{ pour l'équilibre } Si_{(sol)} \leftrightarrows Si_{(liq)}$$

- 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 :

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

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 :

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

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

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

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.