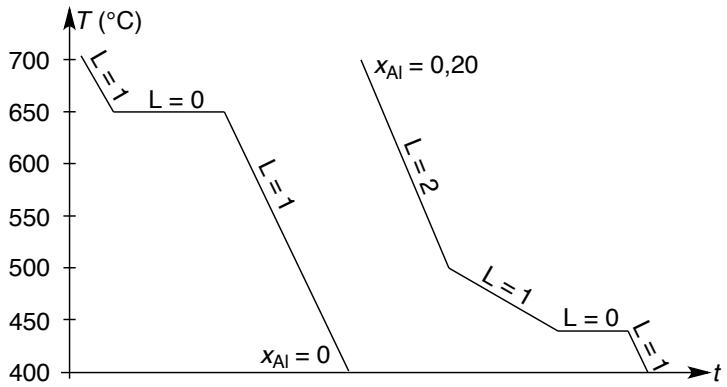
Corrigé du DM n°9 de Chimie 2017-2018: Diagrammes binaires isobares liquide/solide

EXERCICE 1 : ALLIAGE MAGNESIUM-ALUMINIUM (D'APRES BANQUE PT)

1)



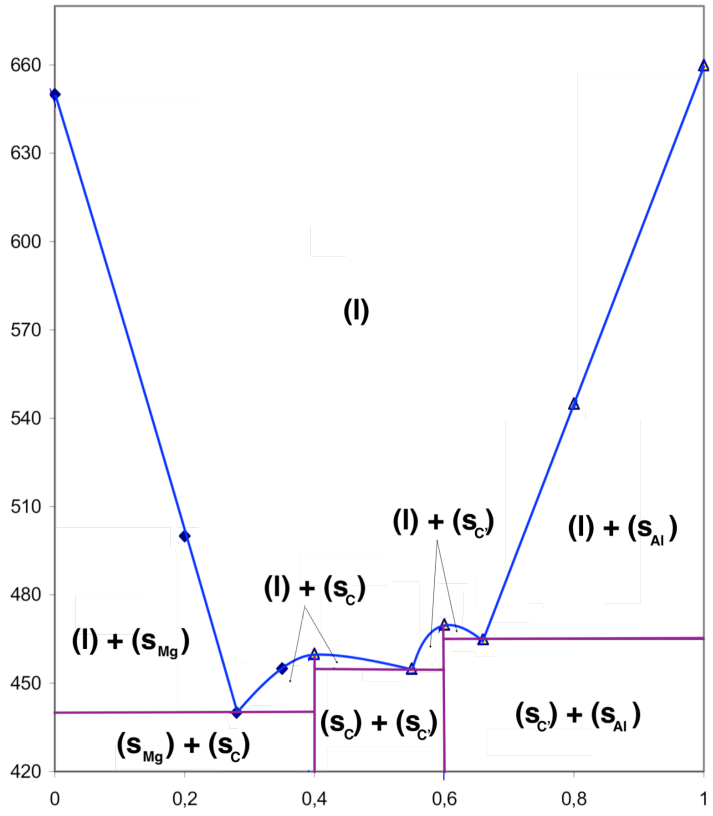
2) Les composés définis se comportent comme des corps purs : existence d'un palier de changement d'état, qu'on ne retrouve sur aucune autre courbe et plus hauts en température que les paliers eutectiques, sans changement de pente préalable. Il s'agit des composés :

- C, de formule Al_aMg_b : $x_{Al}(C) = 0{,}40.\frac{x_{Al}(C)}{x_{Mg}(C)} = \frac{a}{b} = \frac{0{,}40}{0{,}60} = \frac{2}{3}$. $\mathbf{C = Al_2Mg_3}$.

- C', de formule $Al_{a'}Mg_{b'}$: $x_{Al}(C') = 0{,}60.\frac{x_{Al}(C)}{x_{Mg}(C)} = \frac{a'}{b'} = \frac{0{,}60}{0{,}40} = \frac{3}{2}$. $\mathbf{C' = Al_3Mg_2}$.

3) Un mélange liquide eutectique a une **température de solidification constante**. L'analyse thermique fait apparaitre **trois eutectiques** (il y a aussi deux corps purs et les deux composés définis précédents). Leurs compositions sont définies par les fractions molaires $x_{Al} = 0{,}28; 0{,}55; 0{,}66$.

4) 5)



6) A la température $T = 430$ °C, le système est solide et est constitué des deux solides Al(s) et $Al_3Mg_2(s')$.
Par conservation du magnésium : $n^{s'}_{Al_3Mg_2} \times 2 = n_{Mg} = 0{,}20$ mol donc : $n^{s'}_{Al_3Mg_2} = 0{,}10$ mol. On en déduit : $\boldsymbol{m^{s'}_{Al_3Mg_2}} = n^{s'}_{Al_3Mg_2} \times (3\,M_{Al} + 2\,M_{Mg}) \approx \mathbf{13\ g}$.

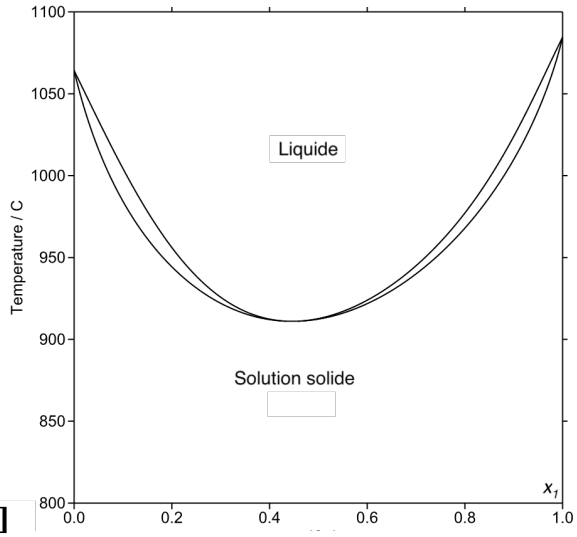
De même, par conservation de l'aluminium : $n^{s}_{Al} + n^{s'}_{Al_3Mg_2} \times 3 = n_{Al} = 1{,}80$ mol donc : $n^{s}_{Al} = n_{Al} - n^{s'}_{Al_3Mg_2} \times 3 = 1{,}50$ mol. On en déduit : $\boldsymbol{m^{s}_{Al}} = n^{s}_{Al} \times M_{Al} \approx \mathbf{40{,}5\ g}$

EXERCICE 2 : CARBURE DE BORE (D'APRES E3A PC)

1 Une solution solide est un **mélange de corps purs, homogène à l'état solide**.

Pour avoir miscibilité totale à l'état solide, il faut que les deux corps purs puissent former une solution solide de substitution : les **rayons atomiques** de A et B aient des valeurs **proches** et que les composés puissent **cristalliser dans une même structure**.

On obtient alors un diagramme à un fuseau ou à deux fuseaux comme dessiné ci-contre. La miscibilité n'est donc clairement pas totale pour le mélange bore-carbone.



2 **(1) et (2) : liquide (l) [B + C] + solution solide β [B + C]**

(3) liquide (l) + solide (s) [C pur]

(4) liquide (l) **(5) : liquide (l) + solide (s') [B pur]**

3 Le point E représente le **mélange eutectique en fusion**. Les deux phases solution solide β et carbone graphite (s) sont en équilibre avec la phase liquide.

- Paramètres intensifs de description : $P, T, x_C^l, x_B^l, x_C^\beta, x_B^\beta, x_C^s$ (**7**).

- Relations à l'équilibre entre ces paramètres intensifs de description : relations de fermeture ($x_C^l + x_B^l = 1, x_C^\beta + x_B^\beta = 1, x_C^s = 1$), relations de Guldberg et Waage pour les équilibres : C(l) = C(s), C(l) = C(β), B(l) = B(β). Au total, on compte **6** relations.

- Relation supplémentaire (**1**) : $P = P_{\text{travail}}$ (diagramme binaire isobare).

Le nombre de degrés de liberté est donc : $\boldsymbol{L} = 7 - 6 - 1 = \mathbf{0}$.

4 On est bien en présence de la phase solide (s) de graphite pur et de la solution solide β. D'après le théorème de l'horizontale, on lit : $x_C^\beta = 0{,}20$ donc $x_B^\beta = 0{,}80$. Il s'agit d'un **composé défini** de formule B_aC_b tel que : $\frac{a}{b} = \frac{x_B^\beta}{x_C^\beta} = \frac{0{,}80}{0{,}20} = 4{,}0$; on peut donc lui attribuer la formule : $\mathbf{B_4C}$.

Lors du refroidissement rapide du mélange à partir de 300 K, on a vu l'apparition d'une première phase solide qui est la solution solide β de 2700 K environ à 2623 K, et qui n'est pas le composé défini. Puis le graphite apparait à 2623 K et co-cristallise avec la solution solide β qui a atteint la composition du composé défini (cristallisation du mélange eutectique).

5 Par conservation du bore : $4 \times n_{B_4C} = n_{\text{tot,B}} = (1 - x_{\text{tot,C}}) \cdot n_{\text{tot}}$ donc $\boldsymbol{n_{B_4C}} = \frac{(1 - x_{\text{tot,C}})}{4} n_{\text{tot}} \approx \mathbf{19\ mol}$.

Par conservation du carbone : $n_{B_4C} + n_C = n_{\text{tot,C}} = x_{\text{tot,C}} \cdot n_{\text{tot}}$ donc : $n_C = \frac{(5\, x_{\text{tot,C}} - 1)}{4} n_{\text{tot}} \approx \mathbf{6{,}3\ mol}$.

6 On a une situation de point indifférent au point F. La solution solide β est en équilibre avec le liquide (l).

- Paramètres intensifs de description : $P, T, x_C^l, x_B^l, x_C^\beta, x_B^\beta$ (**6**).

- Relations à l'équilibre entre ces paramètres intensifs de description : relations de fermeture ($x_C^l + x_B^l = 1, x_C^\beta + x_B^\beta = 1$), relations de Guldberg et Waage pour les équilibres : C(l) = C(β), B(l) = B(β). Au total, on compte **4** relations.

- Relation supplémentaire (**2**) : $P = P_{\text{travail}}$ (diagramme binaire isobare) et $x_C^l = x_C^\beta$ (le liquidus et le solidus sont superposés en ce point).

La variance particularisée est donc : $\boldsymbol{v'} = \boldsymbol{L} = 6 - 4 - 2 = \mathbf{0}$.

Le changement d'état du mélange se fait donc à température constante.