

DM n°9 de Chimie : Diagrammes binaires liquide/solide.

Pour le jeudi 8 février 2018

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

Le magnésium et l'aluminium cristallisent dans deux structures différentes et ne forment pas, par conséquent, de solution solide. Nous supposons pour simplifier que ces deux composés sont totalement immiscibles à l'état solide. En revanche, ils sont totalement miscibles à l'état liquide.

On désire construire le diagramme binaire isobare liquide-solide. Pour cela, on étudie les courbes de refroidissement $T = f(\tau)$ de différents mélanges liquides aluminium-magnésium, de fractions molaires en aluminium notées x_{Al} . La température T est mesurée en degrés Celsius et τ est la variable temps.

On constate sur ces courbes d'analyse thermique la présence de ruptures de pentes et de paliers horizontaux. Le tableau ci-dessous est le résultat de la collecte des températures des éventuels changements de pente (températures T_1) et de celles des paliers observés (températures T_2).

x_{Al}	0,00	0,20	0,28	0,35	0,40	0,55	0,60	0,66	0,80	1,00
T_1 (°C)		500		455					545	
T_2 (°C)	650	440	440	440	460	455	470	465	465	660

- 1) Reconstituer l'allure des courbes de refroidissement pour les fractions molaires $x_{Al} = 0$ et $x_{Al} = 0,20$. Préciser sur chacune des portions de courbe le nombre de degrés de liberté du système binaire.
- 2) L'analyse thermique fait apparaître deux composés définis C et C' ; à quelles fractions molaires x_{Al} correspondent-ils (justifier) ? En déduire leurs formules.
- 3) Quelle est la particularité d'un mélange eutectique ? Combien l'analyse thermique du système binaire aluminium-magnésium fait-elle apparaître de mélanges eutectiques ? En donner les fractions molaires x_{Al} .
- 4) Tracer le diagramme binaire $T = f(x_{Al})$ pour une température comprise entre 420 °C et 680 °C. L'échelle suivante sera adoptée : 1,5 cm pour 0,1 unité en abscisse, 1 cm pour 10 °C en ordonnée.
- 5) Indiquer la nature des phases en présence dans chacun des domaines du graphe précédent.

On prépare à haute température un liquide homogène contenant 1,80 moles d'aluminium et 0,20 mole de magnésium. On le refroidit lentement.

- 6) Calculer les quantités de matière dans chacune des phases à 430 °C, en utilisant la conservation des quantités de matière en aluminium et en magnésium. En déduire les masses des différentes phases. On donne : $M(Al) = 27,0 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(Mg) = 24,3 \text{ g mol}^{-1}$

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

La réaction de réduction de l'oxyde de bore B_2O_3 s'effectue industriellement dans un four à arc électrique à 2600 K en présence d'un excès de carbone. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'obtenir du bore pur mais plutôt une solution solide bore-carbone notée β . Une partie du diagramme de phases isobare du mélange binaire bore-carbone est représentée de façon simplifiée ci-dessous.

- 1 Qu'est-ce qu'une solution solide ? Quelle(s) condition(s) faut-il voir réunie(s) pour obtenir une solution solide à toute composition du mélange binaire de A et B ? Donner alors l'allure du diagramme binaire solide-liquide isobare de deux composés A et B dans le cas où la solution solide existe pour toutes les compositions possibles du mélange. Est-ce le cas pour le système carbone-bore ?

- 2 Préciser la nature des phases présentes dans les domaines notés 1, 2, 3, 4 et 5 du diagramme binaire.
- 3 Que représente le point E dans ce diagramme ? Déterminer (en la justifiant) le nombre de degrés de libertés d'un système à l'équilibre à cette température et à cette composition globale.
- 4 Montrer qu'à 300 K, le mélange de fraction atomique en carbone égale à 0,25 est composé de graphite et d'une solution solide qui peut être décrite par la formule B_4C . Comment appelle-t-on une telle solution solide ? Dessiner l'allure d'une coupe d'un tel échantillon obtenu par refroidissement rapide du mélange pris à 3000 K, observé en microscopie.
- 5 Quelles sont les quantités de graphite et de B_4C présentes à 300 K dans 100 moles d'atomes dans cet échantillon de teneur égale à 25 % ? On raisonnera comme dans l'exercice 1, question 6.
- 6 Calculer la variance particularisée du système à l'équilibre au point F. En déduire une caractéristique du changement d'état pour cette composition du mélange.

