

Exercices Series 3

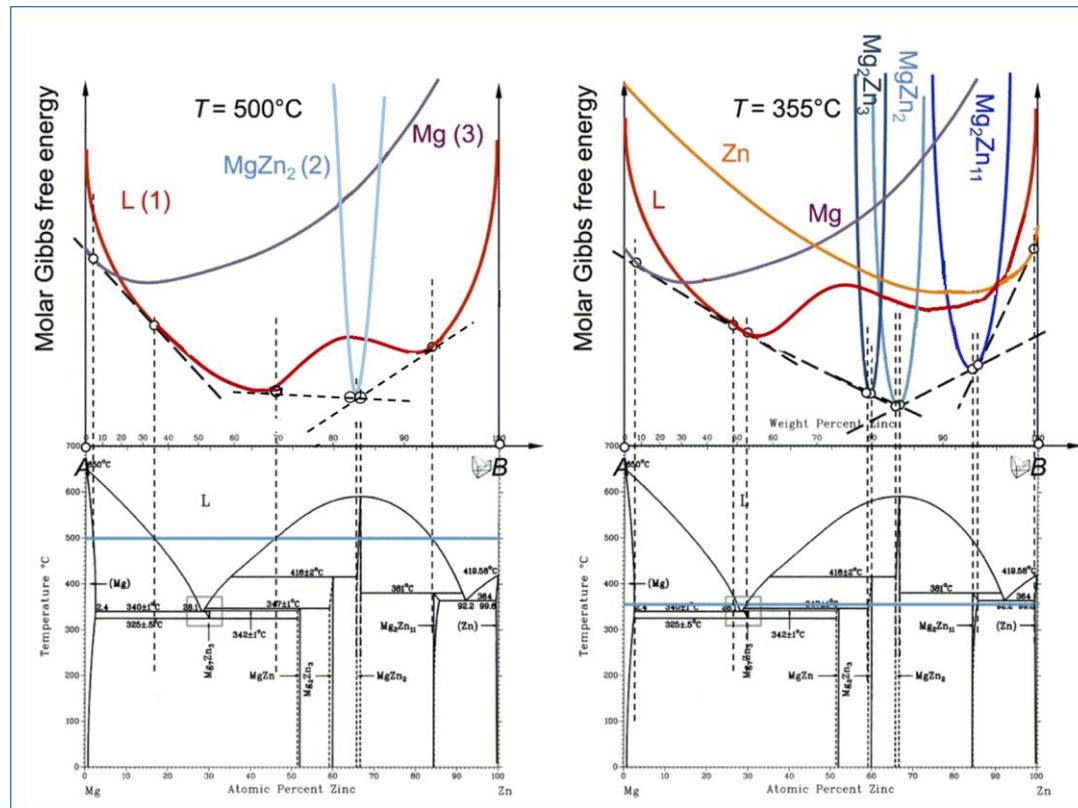
Solutions

1. Le diagramme de phase binaire Mg-Zn

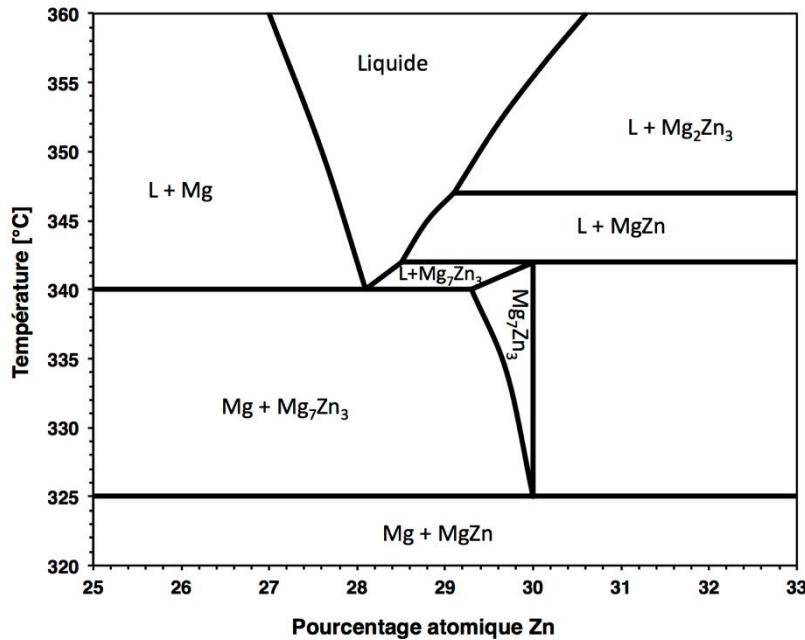
a) Dessin schématique des courbes d'enthalpie libre, G pour:

i) 500°C: la seule condition pour ce dessin schématique est qu'il représente correctement les zones de stabilité des phases avec les compositions des phases en équilibre à peu près correcte. Dessinons d'abord la courbe G du liquide en mélange régulier avec les « dos de chameaux » pour représenter la lacune de miscibilité (1). Ensuite, prenons à 66 at-%Zn un composé avec une courbe G en aiguille (2) et plaçons-la à une hauteur qui mène aux bonnes compositions d'équilibre avec le liquide. Pour finir nous plaçons la courbe du Mg (3) de sorte que les compositions du liquide et solide avec la tangente commune corresponde aux valeurs indiquées dans le diagramme de phases. Un arrangement schématique possible des courbes G se trouve ci-dessous, à gauche.

ii) 355°C: Les phases présentes à 355°C sont le Mg, le liquide, Mg₂Zn₃, MgZn₂, Mg₂Zn₁₁, et Zn. Encore une fois, les tangentes communes indiquant les compositions en équilibre doivent correspondre aux indications du diagramme de phase. Une solution possible est indiquée ci-dessous, à droite.



b) Le détail du diagramme de phase



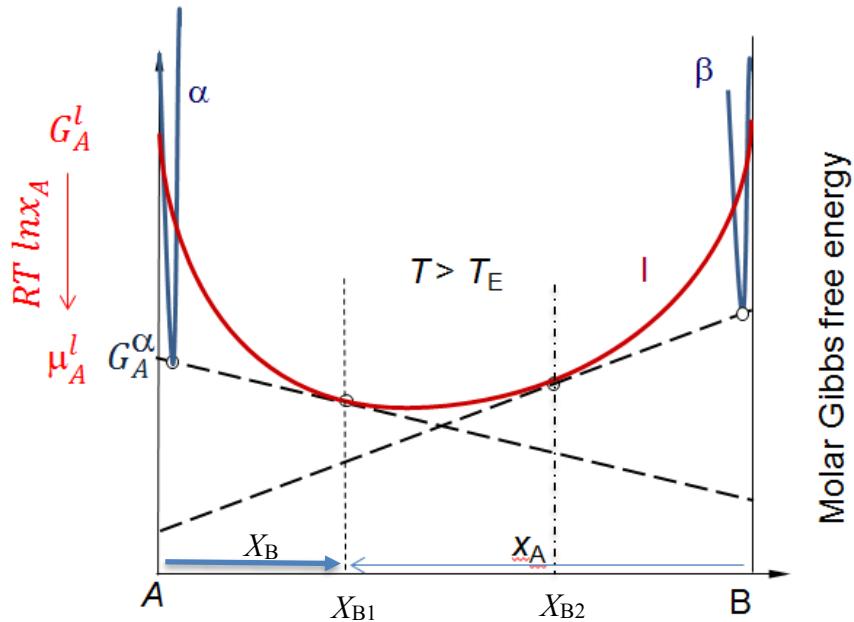
c) Liste des points invariants:

Température	Composition	Nature	Réaction
325°C	30 at-%Zn	eutectoïde	$\text{Mg}_7\text{Zn}_3 \rightarrow \text{MgZn} + \text{Mg}$
340°C	28.1 at-%Zn	eutectique	$\text{L} \rightarrow \text{Mg} + \text{Mg}_7\text{Zn}_3$
342°C	30 at-%Zn	péritectique	$\text{L} + \text{MgZn} \rightarrow \text{Mg}_7\text{Zn}_3$
347°C	51.5 at-%Zn	péritectique	$\text{L} + \text{Mg}_2\text{Zn}_3 \rightarrow \text{MgZn}$
364°C	92.2 at-%Zn	eutectique	$\text{L} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} + \text{Zn}$
381°C	84.5 at-%Zn	péritectique	$\text{L} + \text{MgZn}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$
416°C	60 at-%Zn	péritectique	$\text{L} + \text{MgZn}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Zn}_3$
419.5°C	100 at-%Zn	fusion substance pure	$\text{L} \rightarrow \text{Zn}$
590°C	66 at-%Zn	fusion congruente de MgZn ₂	$\text{L} \rightarrow \text{MgZn}_2$
650°C	0 at-%Zn	fusion substance pure	$\text{L} \rightarrow \text{Mg}$

2. Point eutectique

a) Les courbes $G^\alpha(x_B, T)$ et $G^\beta(x_B, T)$ sont très « piquées » autour de leur valeur à l'état pur G_A^α et G_B^β car A et B sont immiscibles. Le liquide forme lui une solution idéale dont la courbe

est donnée par $G^l(x_B, T) = G_A^l x_A + G_B^l x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$. Les courbes typiques à différentes températures ont été montrées en cours. Une courbe représentée ci-dessous.



Elle correspond à une température pour laquelle les phases α et liquide coexistent pour une composition x_B comprise entre 0 et X_{B1} ; la phase liquide existe seule pour une composition x_B comprise entre X_{B1} et X_{B2} ; les phases α et liquide coexistent pour une composition x_B comprise entre X_{B1} et 1. A une température plus élevée, la courbe de Gibbs du liquide baisse plus que celle des solides à tel point que et seul le liquide $G_A^l < G_A^\alpha$; le liquide devient alors la seule phase stable. A une température plus basse, la courbe de Gibbs du liquide remonte par rapport à celles des solides et devient tangente à la droite passant par les points $(x_B = 0, G_A^\alpha)$ et $(x_B = 1, G_A^\beta)$. A cette température précise T_E et au point de tangence de composition X_E^B , les trois phases sont en équilibre, c'est le point eutectique du diagramme de phase. Si on baisse encore la température, la phase liquide n'est plus stable, seules les phases solides coexistent mais elles sont « immiscibles », c'est-à-dire que la phase α a une composition $x_A = 1$, la phase β une composition $x_B = 1$, et que tout alliage de composition entre 0 et 1 est nécessairement formé des deux phases α et β dont les proportions sont données par la règles des bras de levier.

b) La composition du liquidus α - l est donnée par l'égalité du potentiel chimique de A entre les phases α et l , soit $\mu_A^\alpha = G_A^\alpha = \mu_A^l = G_A^l + RT \ln x_A$. Même chose côté β avec B. Nous arrivons à deux équations (une par liquidus) :

$$\begin{cases} -RT \ln x_A = G_A^l - G_A^\alpha \\ -RT \ln x_B = G_B^l - G_B^\beta \end{cases}$$

Mais les énergies molaires des éléments purs dépendent bien sûr de la température ; en toute rigueur nous aurions dû l'indiquer en précisant $G_A^l(T)$ au lieu de G_A^l , et idem pour G_A^α et G_B^β . Nous avions vu en cours (II) que pour des températures assez proches de la température de fusion, la différence d'énergies de Gibbs molaires pour un corps pur, mettons ici A est

$$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow l}(T) = G_A^l(T) - G_A^\alpha(T) = \Delta T \Delta S_A^f \text{ avec } \Delta T = T_f - T \text{ et } \Delta S_A^f = (S_A^l - S_A^\alpha) \text{ à } T_f.$$

Cette équation est en fait aussi valable pour des températures plus éloignées de la température de fusion si on admet, comme c'est le cas ici, que les capacités thermiques sont les mêmes pour le solide et le liquide car les variations d'enthalpie dans le solide et le liquide sont identiques. Les courbes de G_A^l et G_A^α ne plus des droites quand la capacité thermique est prise en compte, mais la différence entre les deux courbes reste constante et égale à ΔS_f (voir courbes dans la figure ci-après). Une manière de le prouver est d'écrire

$$(1) \Delta G_A^{\alpha \rightarrow l}(T) = \Delta H_A^{\alpha \rightarrow l}(T) - T \Delta S_A^{\alpha \rightarrow l}(T)$$

$$(2) \Delta G_A^{\alpha \rightarrow l}(T_f) = \Delta H_A^{\alpha \rightarrow l}(T_f) - T_f \Delta S_A^{\alpha \rightarrow l}(T_f) = 0$$

Comme $H = \int_{298}^T c_p d\theta$ (voir cours 2), nous avons $\Delta H_A^{\alpha \rightarrow l}(T_f) = H_A^l(T_f) - H_A^\alpha(T_f) = (H_A^l(T) + \int_T^{T_f} c_p^l(T) dT) - (H_A^\alpha(T) + \int_T^{T_f} c_p^\alpha(T) dT)$. Comme $\int_T^{T_f} c_p^l(T) dT = \int_T^{T_f} c_p^\alpha(T) dT$ car il est supposé que $c_p^l(T) = c_p^\alpha(T)$, nous avons $\Delta H_A^{\alpha \rightarrow l}(T_f) = \Delta H_A^{\alpha \rightarrow l}(T)$.

D'autre part, l'énoncé suppose que $\Delta S_A^{\alpha \rightarrow l}(T) = \Delta S_A^{\alpha \rightarrow l}(T_f) = 8.4 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Appelons cette constante ΔS_A^f .

Par soustraction (1)-(2) nous obtenons

$$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow l}(T) - 0 = \Delta G_A^{\alpha \rightarrow l}(T) = -(T - T_f) \Delta S_A^f = \Delta T \Delta S_A^f \text{ (cqfd)}$$

c) Nous pouvons donc reprendre les équations

$$\begin{cases} -RT \ln x_A = G_A^l - G_A^\alpha = \Delta G_A^{\alpha \rightarrow l}(T) \\ -RT \ln x_B = G_B^l - G_B^\beta = \Delta G_B^{\beta \rightarrow l}(T) \end{cases}$$

sous la forme

$$\begin{cases} -RT \ln x_A = (T_f^A - T) \Delta S_A^f \\ -RT \ln x_B = (T_f^B - T) \Delta S_B^f \end{cases}$$

avec $\Delta S_A^f = \Delta S_B^f = 8.4 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T_f^A = 1500K$, $T_f^B = 1300K$.

Au point eutectique, les deux courbes de liquides se rencontrent au point $T = T_E$, $x_A^E = 1 - x_B^E$,

La résolution numérique montre que $x_A^E = 0.44$, $x_B^E = 0.56$, $T_E = 826K$.