

Sujet Centrale 2012
Physique Chimie
Option MP

I Du Minerai au métal

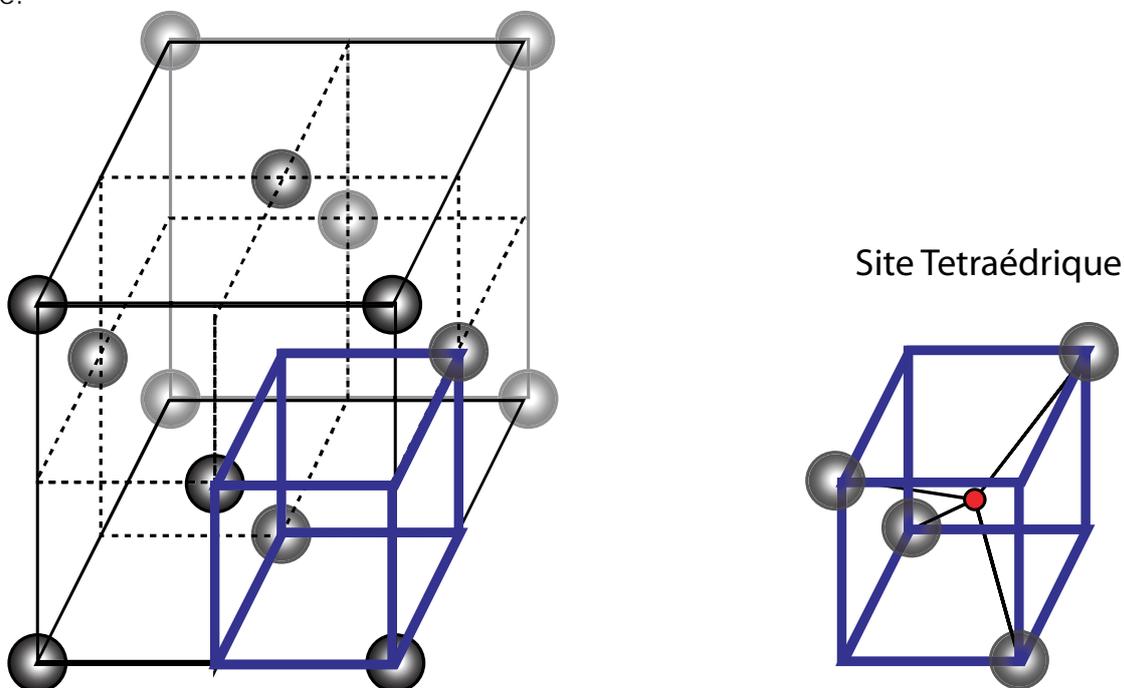
I.A - Un minerai de cuivre, la chalcoppyrite

I.A.1)

- Nous avons $M_{Cu} = 63.55 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{Fe} = 55.84 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_S = 32.06 \text{ g.mol}^{-1}$, si nous utilisons la proportion du tiers de cuivre donné par l'énoncé nous arrivons à une masse atomique la plus faible possible $M \approx 3 \times M_{Cu} = 190 \text{ g.mol}^{-1}$, ce qui nous donne une formule brute possible $CuFeS_2$ où $\frac{M_{Cu}}{M} = 34.63\%$, $\frac{M_{Fe}}{M} = 30.42\%$ et $\frac{2M_S}{M} = 34.94\%$.

I.A.2)

- (Cf cours cristallographie) : Si la maille de base est un cube de côté a , les sites tétraédriques sont les centres des cubes de côté $a/2$ placés dans le cube principal, ils sont au nombre de 8 par maille.



- Dans le réseau CFC, le nombre total d'ions sulfures se détermine aisément $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$. Il y a donc deux sites tétraédriques disponibles pour un ion sulfure.

I.A.3)

- Vu la formule brute $CuFeS_2$ et la présence de 4 ions sulfures par mailles, on en déduit la présence de deux noyaux de fer et de deux noyaux de cuivre. Sur un total de huit sites possibles, le fer en occupe deux soit le quart, il en est de même pour le cuivre.
- Chacun des ions métalliques, fer et cuivre, est placé sur un site tétraédrique et est entouré de quatre ions sulfures, la coordinence est donc de 4.

I.A.4)

- Structure A : Le fer est au degré d'oxydation +III, le soufre au degré -II, au vu de la formule brute on en déduit le degré d'oxydation du cuivre $n_{Cu} = -(+III + 2 \times -II) = I$.
- Structure B : Le fer est au degré d'oxydation +II, le soufre au degré -II, au vu de la formule brute on en déduit le degré d'oxydation du cuivre $n_{Cu} = -(+II + 2 \times -II) = II$.

- Structure électronique de l'atome de soufre :
 $Z = 16$ $[S] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
 Pour l'ion S^{2-} , nous avons $[S^{2-}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.
- Structure électronique de l'atome de cuivre :
 $Z = 29$ $[Cu] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$
 En pratique le remplissage de la sous-couche d correspond à un état énergétique plus bas et donc plus stable, donc $[Cu] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$
 Pour l'ion Cu^+ , nous avons $[Cu^+] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$.
- La situation A correspond pour le soufre et le cuivre à des ions métalliques dont les sous-couches électroniques sont complètes. La « prévision » à posteriori est chose aisée, mais entre un ion isolé de toute influence et sa réalité dans un milieu dense, il y souvent quelques subtiles différences. Ainsi l'ion Cu^+ est instable en solution aqueuse et se dismute spontanément pour former Cu^{2+} et Cu .

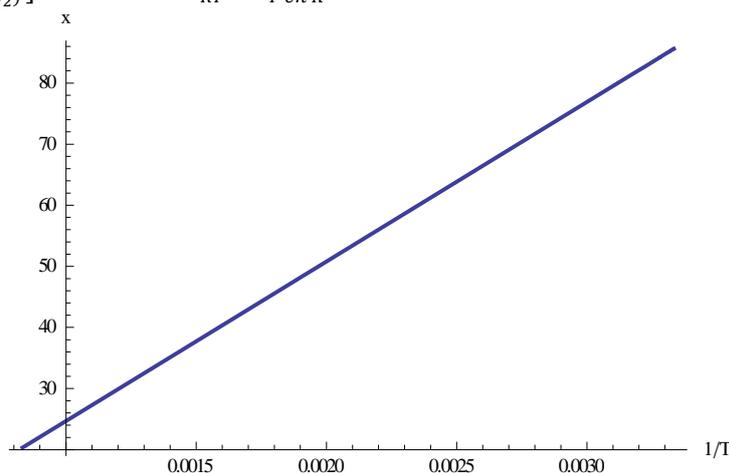
I.B - Obtention du cuivre métallique

I.B.1)

- Réaction de Cu_2S à Cu en présence de O_2 .
 On obtient : $Cu_2S_{(s)} + O_{2(g)} = 2 Cu_{(s)} + SO_{2(g)}$.
- Plusieurs définitions possibles pour la variance, l'usuelle étant la suivante. C'est le nombre minimum de paramètres intensifs indépendants et déterminants pour l'état d'équilibre qui doivent être fixés pour définir l'état d'équilibre.
- Ici les paramètres intensifs possibles sont les fractions molaires des gaz, la température et la pression totale. Les poids stœchiométriques des gaz étant identiques la pression totale ne joue pas pour l'équilibre. Nous avons $K = x_{SO_2}/x_{O_2}$ et $x_{SO_2} + x_{O_2} = 1$, soit deux équations et trois variables, la variance est donc unitaire.
- Autre méthode pour la variance : version formule de Gibbs (hors programme)
 Ici $\Delta_r \nu_g = 0$ donc $\nu = c + 1 - \phi - r = 4 + 1 - 3 - 1 = 1$.
 La formulation en $\nu = c + 2 - \phi - r$ est ici fausse.
- Le $P(O_2) = 0.2 \text{ bar}$ correspond à la pression partielle du dioxygène dans l'air, et souligne l'usage probable de l'air comme support réactionnel.

I.B.2)

- Approximation d'Ellingham :
 On utilise les données numériques pour déterminer $\Delta_r H^\circ = -217 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = -12 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$.
 Soit $\Delta_r G^\circ = -217 \cdot 10^3 + 12 \times (T \text{ en } K) \text{ kJ.mol}^{-1}$.
 On veut $x_{eq} = \ln \left[\frac{P(SO_2)}{P(O_2)} \right] = \ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{26.1}{T \text{ en } K} \cdot 10^3 - 1.44$



- L'affinité de la réaction s'écrit $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ - RT \ln Q = RT (x_{eq} - x)$
 Pour tout point au-dessus de la courbe nous avons une affinité strictement négative, et donc une réaction totale dans le sens indirect, c'est le domaine d'existence de Cu_2S (pas de Cu).
 Pour tout point au-dessous, l'affinité est strictement positive, la réaction a donc lieu dans le sens direct, c'est le domaine d'existence de Cu (pas de Cu_2S).

I.B.3)

• Application numérique : Pour $T = 900K$, on a $x_{eq} = 27.5$.

Pour que la réaction soit effective il faut que $x < x_{eq}$, soit avec $P_{O_2} = 0.2 \text{ bar}$, $P_{SO_2} < 1.8 \cdot 10^{11} \text{ bars}$. Elle sera donc « presque » toujours effective.

I.C - Raffinage du cuivre métallique

I.C.1)

• L'électrode E_1 joue le rôle d'anode soluble et il s'agit d'une électrolyse, la cuve est réceptrice, l'anode est au potentiel le plus élevé et la cathode E_2 au plus faible. Le signe de U est donc positif.

I.C.2)

• Déterminons la quantité de charges échangées par heure $Q = IT = jST = 300 \times 3600 = 1.08 \cdot 10^6 \text{ C}$
On en déduit la masse de cuivre déposée sur un mètre carré $m_{Cu} = \frac{Q}{2F} M_{Cu} = 356 \text{ g}$.

• Ce cuivre sera récupéré à la cathode.

I.C.3)

• L'anode soluble contient du fer, du zinc, de l'argent et bien sûr du cuivre.

La réponse correcte ne peut être fournie qu'en connaissant les courbes intensités potentiels des différents métaux évoqués sur cette électrode puisque l'étude est dynamique (cinétique) et non statique (les potentiels de Nernst ne sont valables qu'en statique).

Ces dernières étant absentes, on supposera que tous les couples sont rapides et qu'il n'existe pas de surtensions anodiques ou cathodiques.

Seuls les potentiels sont alors déterminants, le zinc et le fer forment une pile naturelle avec le cuivre en milieu acide (classique pile Daniel pour le cuivre/zinc), ce n'est pas le cas de l'argent.

Tous les métaux seront oxydés et ionisés en solution à l'exception de l'argent qui sera déposé dans les boues.

II Le cuivre conducteur de l'électricité

II.A - Modèle microscopique de la conduction électrique

II.A.1)

• On utilise le PFD $m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = q_e \vec{E} = -e \vec{E}$, le champ étant supposé constant, on en déduit l'expression de la vitesse grâce aux conditions initiales :

$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m_e} \vec{E} + \vec{v}_i$$

II.A.2)

• Les chocs étant aléatoires, la vitesse initiale après le choc est en moyenne nulle $\langle \vec{v}_i \rangle = \vec{0}$.

• On en déduit $\langle \vec{v} \rangle = -\frac{e\tau}{m_e} \vec{E} + \langle \vec{v}_i \rangle = -\frac{e\tau}{m_e} \vec{E}$

II.A.3)

• On a $\langle \vec{j} \rangle = \rho \langle \vec{v} \rangle = -\bar{n} e \left(-\frac{e\tau}{m_e} \vec{E} \right) = \frac{\bar{n} e^2 \tau}{m_e} \vec{E}$, donc $\gamma_{Cu} = \frac{\bar{n} e^2 \tau}{m_e} = \frac{\rho_{Cu}}{\mathcal{M}_{Cu}} \mathcal{N} \frac{e^2 \tau}{m_e}$.

II.A.4)

• Application numérique : $\tau = \frac{m_e \mathcal{M}_{Cu} \gamma_{Cu}}{e^2 \rho_{Cu} \mathcal{N}} = 25.4 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ et $f_c = 4.0 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$

• Cette valeur définit une limite du modèle ohmique pour le cuivre, il est inadéquat pour des fréquences voisines ou supérieures au TeraHertz.

II.A.5)

- Question amusante..

Vu sa place, on en déduit que la réponse attendue est liée au comportement fréquentiel de la conduction ohmique du cuivre, il est bon conducteur en basses fréquences et très mauvais en hautes fréquences. D'où le raisonnement simpliste suivant, un bon conducteur réfléchit une onde EM, un très mauvais la laisse passer (comportement isolant ou diélectrique). Le rouge est une fréquence plus basse que le bleu donc le cuivre est rouge...

Seul « petit problème », cette particularité ohmique est commune à tous les métaux, selon ce raisonnement l'aluminium, le fer, l'or, l'argent, le platine et bien d'autres devraient aussi être rouges...

II.A.6)

- Plus la température augmente, plus l'agitation est importante, le temps de choc τ diminue donc avec l'augmentation de la température. La conductivité ohmique d'un métal est donc une fonction décroissante de la température

II.B - Caténaire d'alimentation ferroviaire

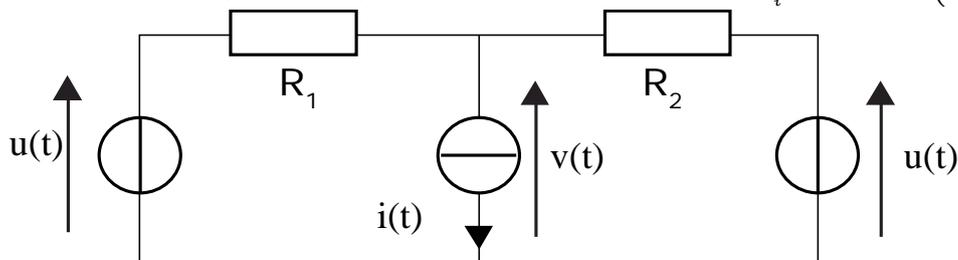
II.B.1)

- L'alimentation est supposée monophasée, la puissance moyenne consommée vaut donc $P = UI \eta$ où $\eta = \cos \varphi$ est le facteur de puissance $\Rightarrow \eta = \frac{P}{UI} = 1$.
- Un facteur de puissance unitaire est naturel sur un résistor, mais est anormal sur l'alimentation d'un moteur (effet inductif des bobinages). Une telle valeur ne s'observe qu'en cas de compensation des facteurs inductifs, le plus souvent par l'ajout de batteries de capacités.
- Un facteur de puissance unitaire évite le surdimensionnement des câbles d'alimentation. Exemple : un dispositif alimenté sous la même tension et consommant la même puissance mais avec un facteur de puissance de 0.1 devrait recevoir un courant de 3520 A, ce qui induit des câbles de section plus importante, des pertes en ligne plus conséquentes, soit un coût d'installation supérieur et un coût de fonctionnement un peu plus important.
- On suppose la tension $u(t)$ prise comme référence de phase, on en déduit :

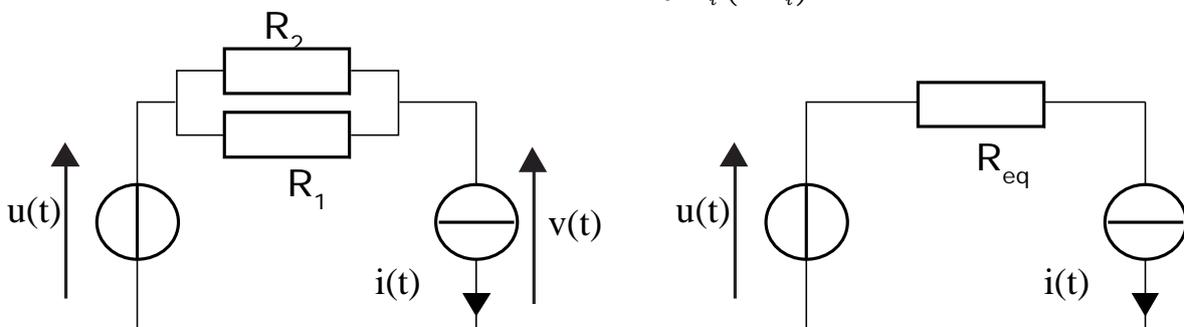
$$u(t) = U \sqrt{2} \cos(2\pi ft) \quad i(t) = I \sqrt{2} \cos(2\pi ft)$$

II.B.2)

- La résistance du câble est proportionnelle à sa longueur, sa résistance pour une longueur ℓ vaut $R_0 = \frac{\ell}{\gamma_{Cu} s}$. Le schéma électrique correspondant est le suivant où $R_1 = \frac{x}{\ell} R_0$ et $R_2 = \left(1 - \frac{x}{\ell}\right) R_0$.



- On en déduit l'équivalence électrique ci-après où $R_{eq} = \frac{x}{\ell} \left(1 - \frac{x}{\ell}\right) R_0$.



- La tension aux bornes du circuit moteur est notée v , on a $v = u - R_{eq} i$.
On en déduit la puissance moyenne $P = VI = UI - R_{eq} I^2 = P_0 - \frac{x}{\ell} \left(1 - \frac{x}{\ell}\right) R_0 I_0^2$

Soit $\Gamma = \frac{\ell^2}{R_0 I_0^2} = \frac{\gamma_{Cu} s \ell}{I_0^2}$ et $P = P_0 - \frac{x(\ell-x)}{\Gamma}$.

- On veut $P > \alpha P_0$, donc $x(\ell - x) < (1 - \alpha)P_0\Gamma$ or $[x(\ell - x)]_{max} = \frac{\ell^2}{4} \Rightarrow \frac{\ell^2}{4(1-\alpha)P_0} < \Gamma$
donc $\frac{\ell I_0^2}{4(1-\alpha)P_0\gamma_{Cu}} < s$ ou encore $\frac{\ell P_0}{4(1-\alpha)U_0^2\gamma_{Cu}} = s_{min}$.
- Application numérique $s_{min} = 15 \cdot 10^1 \text{ mm}^2$

II.B.3)

- Discutons le coût d'une cellule de longueur ℓ , le câble a un coût de fabrication mais avec l'augmentation du coût du métal on peut grossièrement considérer que ce coût est essentiellement dû à la masse de métal utilisée, celle-ci est évidemment proportionnelle à s . C'est plus délicat pour le poteau et le support de bronze, on peut certes concevoir que le coût augmente avec la masse mais la loi linéaire n'est nullement évidente pour le « marché », c'est donc une approximation.

II.B.4)

- On sait qu'un ensemble de support d'une sous station a un coût C_{ss} , ces supports sont distants de ℓ , il y en a donc $N = E\left(\frac{L}{\ell}\right) + 1$ pour une ligne TGV de longueur L . Le coût global est donc :

$$C = C_u L + \left[E\left(\frac{L}{\ell}\right) + 1\right] C_{ss} \approx L \left[C_u + \frac{C_{ss}}{\ell}\right] \quad \text{or } C_u = K \frac{\ell P_0}{4(1-\alpha)U_0^2\gamma_{Cu}}$$

On introduit $\lambda = \sqrt{\frac{KC_{ss}P_0}{4(1-\alpha)U_0^2\gamma_{Cu}}}$ et $\ell_0 = \sqrt{\frac{4(1-\alpha)U_0^2\gamma_{Cu}C_{ss}}{KP_0}}$, ce qui permet d'écrire $C \approx L\lambda \left[\frac{\ell}{\ell_0} + \frac{\ell_0}{\ell}\right]$.

- Le coût sera minimal pour $\ell = \ell_0 = \sqrt{\frac{4(1-\alpha)U_0^2\gamma_{Cu}C_{ss}}{KP_0}} = 52 \text{ km}$.

II.B.5)

- La résistance de ligne vaut par unité de longueur $r = \frac{R_0}{\ell} = \frac{1}{\gamma_{Cu}s}$, la puissance dissipée dans le câble par unité de longueur s'en déduit aisément si on suppose le courant uniforme dans le circuit, elle vaut $p = rI^2 = \frac{I^2}{\gamma_{Cu}s}$.

- Toutefois vu le modèle électrique proposé dans l'énoncé, le courant dans la ligne dépend de la position de la rame. Dans la branche 1, il vaut $I_1 = \frac{R_{eq}}{R_1} I = \left(1 - \frac{x}{\ell}\right) I$, dans la branche 2, il vaut $I_2 = \frac{R_{eq}}{R_2} I = \frac{x}{\ell} I$, les puissances par unité de longueur dépendront donc de la cote x . Le but étant de ne pas dépasser un seuil, on prendra la valeur maximale de la puissance par unité de longueur quelle que soit la position de la rame, on retrouve alors $p = rI^2 = \frac{I^2}{\gamma_{Cu}s}$.

- Application numérique $p = \frac{I^2}{\gamma_{Cu}s_{min}} = 14 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}$

II.B.6)

- La puissance transférée par longueur de caténaire vaut $\Phi_l = h s_{lateral} \delta T = 2h\sqrt{\pi s} \delta T$.
- On en déduit $\delta T = \frac{p}{2h\sqrt{\pi s}} = 65 \text{ K}$ pour $s = s_{min}$, ce qui est conforme à la contrainte thermique imposée par le cahier des charges.

III La structure du cristal de cuivre

III.A - Diffraction par un cristal

III.A.1)

- Les rayons X correspondent à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde va du picomètre au nanomètre.

III.A.2)

- On exploite la relation de De Broglie $\lambda_n = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3m_n k_B T_n}} = 8.0 \cdot 10^{-11} m$, puis $E = 0.13 eV$;

III.A.3)

- Si a est la dimension de la maille, la diffraction par une longueur d'onde $\lambda < a$ mettra en évidence des pics d'émission d'ouverture angulaire en λ/a , il est donc préférable de disposer d'un rayonnement d'une longueur d'onde légèrement plus faible.

III.B - Production d'un faisceau polychromatique de rayons X

III.B.1)

- La force magnétique a pour expression $\vec{F} = q \vec{v} \wedge \vec{B} = -e \vec{v} \wedge \vec{B}$. Pour maintenir les électrons sur la trajectoire circulaire figurée sur l'énoncé, il faut une force centripète (accélération centrale), soit un champ d'induction magnétique normal au plan de la figure et dirigé vers l'arrière de cette dernière.
- Cas d'électrons non relativistes : $E_e = \frac{1}{2} m v_0^2$ or si le mouvement est circulaire uniforme nous avons $m a_N = e v_0 B_0 = m \frac{v_0^2}{R}$, nous en déduisons $E_e = \frac{1}{2} e R v_0 B_0$.
- Application numérique : $B_0 = \frac{2E_e}{e R c} = 0.37 T$
- Note : En pratique, les électrons de Soleil ont des vitesses relativistes et ne suivent pas des trajectoires circulaires, contrairement aux premiers synchrotrons. La trajectoire se décompose en différentes parties dont certaines sont droites (cf. <http://www.synchrotron-soleil.fr>).

III.B.2)

- Vu les hypothèses le PFD s'écrit $m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e \vec{v} \wedge \vec{B}$, soit $\begin{cases} \dot{v}_x = -\frac{eB_1}{m_e} v_y \\ \dot{v}_y = \frac{eB_1}{m_e} v_x \end{cases}$
- On suppose que $|v_y| \ll v_0$, donc $|v_x| \approx v_0$, les équations précédentes se résument alors à $\dot{v}_y \approx \frac{e v_0}{m_e} B_{10} \cos(2\pi \frac{x}{b})$ or $\dot{v}_y \approx \frac{dv_y}{dx} \frac{dx}{dt} \approx v_0 \frac{dv_y}{dx}$
 $\frac{d}{dx}(v_y) \approx \frac{e B_{10}}{m_e} \cos(2\pi \frac{x}{b})$ $v_y = v_0 \frac{dy}{dx} \approx \frac{e B_{10} b}{2\pi m_e} \sin(2\pi \frac{x}{b})$ $y = \frac{e B_{10} b^2}{4\pi^2 m_e v_0} \left[1 - \cos(2\pi \frac{x}{b}) \right]$
- La période spatiale de la sinusoïde vaut b et son amplitude $y_0 = \frac{e B_{10} b^2}{4\pi^2 m_e v_0}$

III.B.3)

- Considérons le groupement de photons émis lors du passage par un sommet, l'électron va mettre le temps $\tau = \frac{b}{v_0}$ avant d'atteindre de nouveau un point d'émission, durant ce temps le groupement émis va parcourir la distance $l = c\tau = \frac{c}{v_0} b$. Au nouvel instant d'émission l'électron se trouve donc à la distance $l' = l - b$ du groupement initialement émis.
- Les seuls photons qui donneront lieu à des interférences constructives doivent être en phase avec ceux émis précédemment, cette distance l' correspond donc à un nombre entier de longueurs d'ondes :
 $\exists p \in \mathbb{N}^* / l' = \lambda_p p$

Soit $\lambda_p = \left(\frac{c}{v_0} - 1\right) \frac{b}{p} = \frac{\lambda_1}{p}$ où $\lambda_1 = b \left(\frac{c}{v_0} - 1\right)$

- D'après l'énoncé $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{c}\right)^2}} \Rightarrow \frac{c}{v_0} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{\gamma^2}}} \approx 1 + \frac{1}{2\gamma^2}$ donc $\lambda_1 = \frac{b}{2\gamma^2} = 3.5 \cdot 10^{-10} m$.

- Dans la perspective du flux de photons, on émet des pulses de façon régulière et distants spatialement de l' . On obtient donc une série de pulses distants temporellement de $T_e = \frac{l'}{c}$, c'est un « peigne de Dirac » temporel de pas T_e , l'image fréquentielle est un peigne de Dirac en fréquence de pas $\nu_e = \frac{1}{T_e}$. L'onde résultante est donc composée d'une somme de fréquences de fondamental ν_e . La source est donc bien polychromatique.

IV Etude thermodynamique d'un alliage de cuivre

IV.A - Potentiels chimiques dans les solutions idéales

IV.A.1)

- (cf Cours.) : $\mu_{Cu}^l(x, T) = \mu_{Cu}^{l*} + RT \ln x$;

IV.A.2)

- La fraction massique de cuivre vaut $w = \frac{xM_{Cu}}{xM_{Cu} + (1-x)M_{Ni}}$, soit $x = \frac{M_{Ni}}{M_{Ni} + M_{Cu}(\frac{1}{w} - 1)}$.

On en déduit $\mu_{Cu}^l(w, T) = \mu_{Cu}^{l*} + RT \ln \frac{M_{Ni}}{M_{Ni} + M_{Cu}(\frac{1}{w} - 1)} = \mu_{Cu}^{l*} - RT \ln \left(1 + \frac{M_{Cu}}{M_{Ni}} \left(\frac{1}{w} - 1 \right) \right)$

Soit $\beta = \frac{M_{Cu}}{M_{Ni}}$ et $\alpha_l = \mu_{Cu}^{l*}$.

IV.A.3)

- On procède de même pour obtenir $\mu_{Cu}^s(w', T) = \mu_{Cu}^{s*} - RT \ln \left(1 + \frac{M_{Cu}}{M_{Ni}} \left(\frac{1}{w'} - 1 \right) \right)$ et $\alpha_s = \mu_{Cu}^{s*}$.

IV.B - Fusion d'alliages de cupronickel

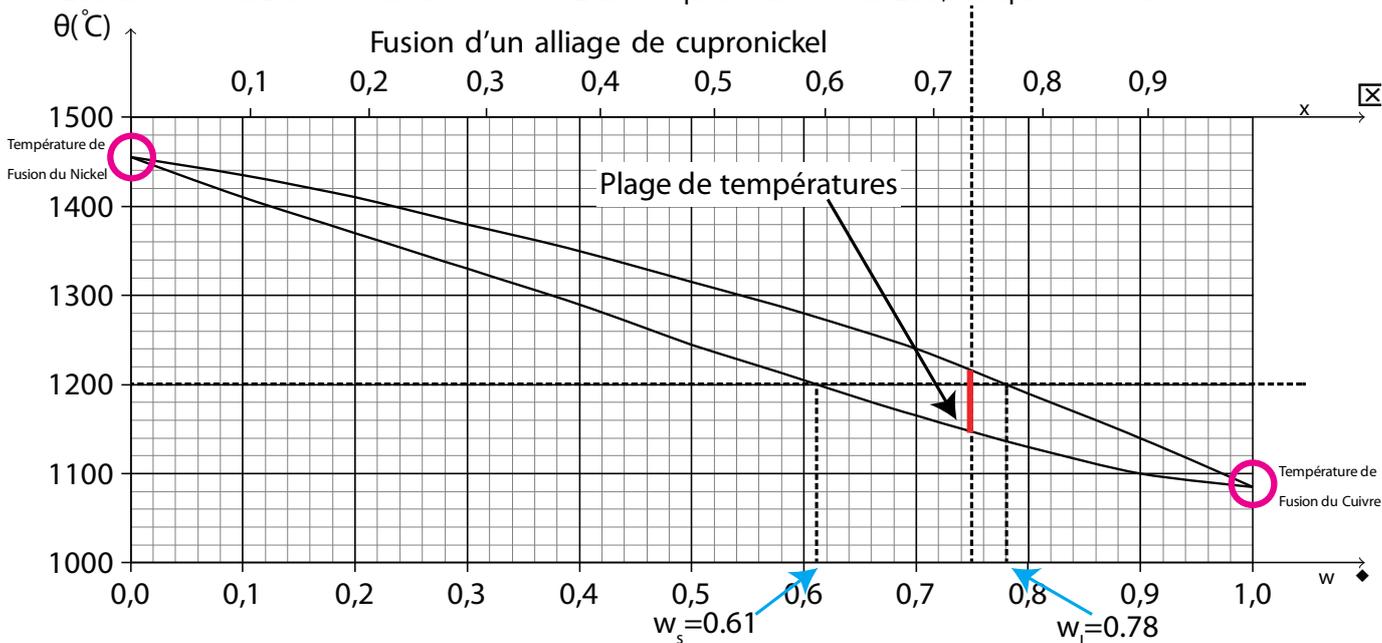
IV.B.1)

- A l'équilibre les potentiels chimiques du cuivre solide et liquide sont égaux $\mu_{Cu}^s(w', T) = \mu_{Cu}^l(w, T)$.
- Il en est de même pour le nickel $\mu_{Ni}^s(1 - w', T) = \mu_{Ni}^l(1 - w, T)$.

IV.B.2)

- Le rapport $k = \frac{M_{Ni}}{M_{Cu}}$ vérifie $w = \frac{x}{x + (1-x)k}$, donc $k = \frac{x(\frac{1}{w} - 1)}{1-x}$.

Lecture $w = 0.52$ et $x = 0.5$ donc $k \approx 0.92$ alors qu'en fait $k = 0.9235$, ce qui concorde.



IV.B.3)

- Lecture sur le diagramme pour $w = 0.75$.
Le système est diphasé si la température vérifie $1150^\circ\text{C} \lesssim T \lesssim 1220^\circ\text{C}$.
- On obtient par lecture directe $w_s = 0.61$ et $w_l = 0.78$.
- On a $w m = w_s m_s + w_l m_l$, ce qui s'apparente à une relation barycentrique sur les w affectés des poids m_i , on a donc $m_l = \frac{w-w_s}{w_l-w_s} m = 82\text{ g}$ et $m_s = \frac{w_l-w}{w_l-w_s} m = 18\text{ g}$. (c'est aussi le fameux théorème des « moments »).
- On en déduit les masses demandées :
 - (i) pour la phase liquide $m_{Cu,l} = w_l m_l = 64\text{ g}$ et $m_{Ni,l} = m_l - m_{Cu,l} = 18\text{ g}$.
 - (ii) pour la phase solide $m_{Cu,s} = w_s m_s = 11\text{ g}$ et $m_{Ni,s} = m_s - m_{Cu,s} = 7\text{ g}$.

IV.C - Grandeurs caractéristiques de fusion du cuivre

IV.C.1)

- On lit le diagramme pour $w = 1$ et $w = 0$ pour obtenir $T_{Ni}^{fus} \approx 1457^\circ\text{C} \approx 1730\text{ K}$
et $T_{Cu}^{fus} \approx 1082^\circ\text{C} \approx 1355\text{ K}$

IV.C.2)

- (Cf. Cours) :
$$\frac{d}{dT}(\Delta_r G^\circ) = -\Delta_r S^\circ$$
Démonstration immédiate à partir de $dG = -S dT + V dP$ et de l'utilisation de l'opérateur de Gibbs.
- Relation de Gibbs-Helmholtz
$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$
Démonstration à effectuer à partir de $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$.

IV.C.3)

- Calculons la variation d'enthalpie libre de la fusion du cuivre, nous aurons :

$$\Delta_r G^\circ = \mu_{Cu}^{l*} - \mu_{Cu}^{s*} = \mu_{Cu}^l(w, T) - \mu_{Cu}^s(w', T) - RT \ln \frac{(1+\beta(\frac{1}{w}-1))}{(1+\beta(\frac{1}{w'}-1))} = RT \ln \frac{(1+\beta(\frac{1}{w}-1))}{(1+\beta(\frac{1}{w'}-1))}$$

- Méthode 1 :

Par ailleurs $\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$, on intègre en supposant la variation d'enthalpie de réaction constante $\Delta_r H^\circ \approx \Delta_r H_{fus}^\circ$ (hypothèses d'Ellingham):

$$\Delta_r H_{fus}^\circ \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Cu}^{fus}} \right] = \int \frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) dT = RT \ln \frac{(1+\beta(\frac{1}{w}-1))}{(1+\beta(\frac{1}{w'}-1))}$$

- Méthode 2 :

on a pour $T = T_{fus}$, $\Delta_r G^\circ(T_{fus}) = 0$, soit $\Delta_r S_{fus}^\circ = \frac{\Delta_r H_{fus}^\circ}{T_{fus}}$.

soit $\Delta_r G^\circ \approx \Delta_r H_{fus}^\circ - T \Delta_r S_{fus}^\circ = \Delta_r H_{fus}^\circ \left(1 - \frac{T}{T_{fus}}\right) = RT \ln \frac{(1+\beta(\frac{1}{w}-1))}{(1+\beta(\frac{1}{w'}-1))}$

donc $\Delta_r H_{fus}^\circ \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Cu}^{fus}} \right] = RT \ln \frac{(1+\beta(\frac{1}{w}-1))}{(1+\beta(\frac{1}{w'}-1))}$

IV.C.4)

- Lecture sur le diagramme pour une température donnée de w et de w' .
On trouve selon le point choisi des valeurs qui fluctuent entre 30 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
On obtient $\Delta_r S_{fus}^\circ = \frac{\Delta_r H_{fus}^\circ}{T_{fus}}$, soit proche de 25 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- La dispersion des valeurs nous montre que l'hypothèse d'un mélange idéal est « excessivement » simple...