

PEROXIDE DE BARYUM

① $v = N + 2 - R - \varphi$ d'après la relation de phases de Gibbs
 $N = 3$
 $R = 1$
 $\varphi = 3$
 $v = 1$ système monovariant.
 L'expérimentateur ne peut fixer librement qu'un seul paramètre intensif (T par ex) et par le système atteint l'état d'équilibre. Quand l'équilibre chimique est atteint, tous les paramètres intensifs peuvent être déterminés par la seule connaissance de la valeur du paramètre intensif fixé.

② Non, T et P sont 2 paramètres intensifs. Or $v = 1$.
 ③ Oui, T et V sont 1 paramètre intensif et 1 paramètre extensif. La variance ne concerne pas V (extensif).

④ 1) Système monovariant \Rightarrow toute modification isolée d'un paramètre intensif entraîne une rupture d'équilibre c'est la définition d'une phase condensée.

2) Etat initial, $K^0(T) = Q_r^0, \text{init} = \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)_{O_2}$
 Etat perturbé, $Q_r^1 = \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)$ avec $P_{O_2} < P_{O_2,eq}$ (O_2 seul gaz) \Rightarrow modification de la pression totale équivalente à modifier P_{O_2} .
 Ainsi $Q_r^1 < Q_r, \text{init} = K^0 \Rightarrow$ syst hors-équilibre avec évolution "recherchée" de la sens direct.

\Rightarrow la rupture d'équilibre conduit à la disparition de $BaO(s)$.

3) En fixant T, la variance réduite est portée de 1 à 0.
 Il n'y a aucun degré de liberté \Leftrightarrow aucune modification de paramètre intensif ne peut être conduite par maintien de système de l'équilibre initial.

4) Evolution de Van't Hoff.
 $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$ or $K^0 = Q_{reg} = \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)$ $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{d \left(\ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right) \right)}{dT}$
 Reg: fonction croissante de T \Rightarrow la Reg: fonction croissante de T $\Rightarrow \frac{\Delta H^0}{RT^2} > 0$
 $\Rightarrow \Delta H^0 > 0$: réaction endothermique

A l'équilibre chimique, $K^0 = Q_{reg} = \frac{P_{O_2}}{P^0} \Rightarrow \ln K^0 = \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$.
 En posant $Y = \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)$
 $X = \frac{1}{T} (\Delta_r T \text{ en } K)$
 $Y = -\frac{\Delta_r H^0}{R} X + \frac{\Delta_r S^0}{R} \Rightarrow$ droite.

Régression linéaire (Y, X) \Rightarrow coefficient de corrélation: $R^2 = 0,999$
 pente = $-12,160$
 ordonnée à l'origine = $10,28$

$\Rightarrow \Delta_r H^0 = 101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ (endothermique).
 $\Delta_r S^0 = 85,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

5) la R⁰ contribue à augmenter le désordre en augmentant la quantité de gaz.
 $\Rightarrow \Delta_r S^0 > 0$ (coïncide avec 4).

6) $K^0 = \frac{P_{O_2}}{P^0} \Rightarrow K^0(727^\circ C) = 0,166 \Rightarrow \Delta_r G^0(727^\circ C) = -RT \ln K^0(727^\circ C) = 14,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

7) a) Faisons l'hypothèse que l'état final est à l'équilibre chimique c'est à dire que $K^0 = Q_r$. $\Rightarrow P_{O_2,eq} = 0,166 \text{ bar}$.

$\Rightarrow n_{O_2,eq} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

QI	2 BaO ₂ (s)	0	0	0	0	0
QF	0	2g	0	0	0	0

$0 < S < \frac{n_0}{2} = 0,025 \text{ mol}$

P. être à l'équilibre chimique, il faut $S = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow$ possible
 \Rightarrow état final = équilibre chimique

n_{BaO_2}	$= 0,040 \text{ mol}$
n_{BaO}	$= 0,0096 \text{ mol}$
n_{O_2}	$= 0,0048 \text{ mol}$

b) En modifiant P_{O_2} , on modifie $P_{O_2} \Rightarrow P_{O_2} = P_{O_2} \neq P_{O_2}$
 Appt de $O_2 \Rightarrow P_{O_2} \uparrow \Rightarrow P > P_{eq} \Rightarrow Q_r = \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right) > Q_{reg} = \left(\frac{P_{O_2,eq}}{P^0}\right) = K^0$
 \Rightarrow Evolution de la sens inverse
 \Rightarrow consommation de BaO et O_2 .

Cette évolution en sens inverse consomme BaO et O_2 pour ramener O_2 à sa quantité à l'équilibre trouvée en 7a), soit $0,0048 \text{ mol}$.

2 cas se présentent :

ⓐ il y a assez de BaO disponible pour ramener n_{O_2} à 0,0048 mol.

$$\Rightarrow n_{O_2} - \gamma' = n_{O_2,eq} \quad \left. \begin{array}{l} \downarrow \\ n_{O_2,eq} + \Delta n. \end{array} \right\} \Delta n - \gamma' = 0 \Rightarrow \gamma' = \Delta n.$$

qt de départ

qt de BaO est valable s'il reste BaO à l'état final, c-à-d $n_{BaO} - \gamma > 0$.

soit $n_{BaO} - \Delta n > 0 \Rightarrow \Delta n < n_{BaO} = 0,0096 \text{ mol}$

l'état final obtenu est à l'état d'équilibre chimique. ($\Delta n_{final} = 0$)

ⓑ le consommable de BaO est total : il n'y a pas assez de BaO pour ramener n_{O_2} à 0,0048 mol.

soit a cas $\left\{ \begin{array}{l} n_{BaO} - \gamma' = 0 \\ n_{O_2} - \gamma' > n_{O_2,eq} \end{array} \right. \Leftrightarrow n_{O_2} + \Delta n - \gamma' > n_{O_2,eq}$

$\Rightarrow \Delta n > n_{BaO}$ → à l'état final, il reste BaO et O_2 .
BaO a disparu : l'état final est hors équilibre et "vautrait" continuer la réaction en sens inverse pour ramener n_{O_2} à $n_{O_2,eq} \Rightarrow \Delta n < 0$.

Ⓒ l'ajout d'un solide ne change pas la valeur de Q_r puisque l'activité du solide est égale à 1.

$Q_r = K^0$ avec ajout (ⓐⓑ).

ajout : $Q_r' = Q_r = K^0 \Rightarrow$ système toujours à l'équilibre chimique.
 \Rightarrow rien se passe.

ⓓ cette fois, on a introduit : 2,9.10⁻³ mol.

le tableau d'avancement donne en ⓐ nombre que $0 < \gamma < 0,0048 \text{ mol}$.

cette valeur de γ n'est pas suffisante pour atteindre $n_{O_2,eq} = 0,0048 \text{ mol}$.

\Rightarrow à l'état final, $p_{O_2} < p_{O_2,eq} \Rightarrow Q_r < K^0 \Rightarrow \Delta > 0$.

le système est hors-équilibre chimique : la réaction consommée totalement BaO₂. le système s'arrête quand tout BaO a été consommé.

état final : $n_{BaO_2} = 0$ $n_{BaO} = 29,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{O_2} = 14,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ⓓ

ⓔ cette fois, la perturbation (hausse de T) modifie K^0 et non Q_r .

Initialement, $p_{O_2} = 0,166 \text{ bar}$ (équilibre chimique à 70°C).

Après chauffage, l'équilibre correspond à $p_{O_2,eq}' = 1,245 \text{ bar}$.

\Rightarrow le système est alors à l'équilibre : $Q_r = \frac{p_{O_2}}{p^0} = 0,166 < K^0(977^\circ\text{C}) = 1,245$.

\Rightarrow Evolution de la pression totale : consommation de BaO₂.

But à atteindre $p_{O_2} = 1,245 \text{ bar} \Leftrightarrow n_{O_2,eq} = 0,0199 \text{ mol}$.

\Rightarrow quantité de BaO₂ nécessaire : $\Delta \gamma = 0,060 \text{ mol}$.

Pourtant, on n'a introduit que : 0,0499 mol \Rightarrow à l'état final, tout BaO₂ a été consommé.

Etat final :	
n_{BaO_2}	= 0
n_{BaO}	= 0,0499 mol
n_{O_2}	= 0,025 mol

$2BaO_2(s)$	=	$2BaO(s)$	+	$O_2(g)$
0		$49,5 \cdot 10^{-3}$		$25 \cdot 10^{-3}$
-2,9		$49,5 \cdot 10^{-3} + 2,9$		$25 \cdot 10^{-3} + 2,9$

à 977°C, $p_{O_2}(eq) = 1,245 \text{ bar}$.

Ⓐ ici, Δ va être négatif si le système évolue en sens inverse (il ne peut évoluer en sens direct)

à l'état final, $p_{O_2} \neq p_{O_2,eq} \Rightarrow$ système final hors-équilibre.

\Rightarrow phase condensée a disparu : BaO.

$$\Rightarrow \gamma = -25,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{O_2} \text{ final} = 25 \cdot 10^{-3} + a - 25,0 \cdot 10^{-3} = a \quad (\text{mol})$$

$$\text{or } p_{O_2}(\text{final}) = 1,66 \text{ bar} \Rightarrow n_{O_2, \text{final}} = \frac{p_{O_2} \cdot V}{R \cdot T} = 39,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

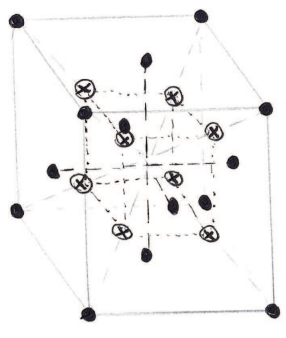
$$a = 39,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$2BaO_2(s)$	=	$BaO(s)$	+	$O_2(g)$
0		0		0
1-2,9		2,9		2,9

"But" du système : atteindre l'équilibre chimique caractérisé par $K^0(835^\circ\text{C}) = Q_r \Leftrightarrow p_{O_2,eq} = 0,549 \text{ bar} \Leftrightarrow n_{O_2,eq} = 14,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Ⓔ

On trouve alors $w_{Cu} = 0,346$ $w_{Fe} = 0,304$ $w_S = 0,349$

IA2



- S^{2-} site tétraédrique (à chaque quart de diagonale du cube à partir d'un sommet).
- 8 sites tétraédriques par maille

Chaque maille possède en propre 4 ions S^{2-}

→ 2 sites tétraédriques par ion sulfure S^{2-} ⇒ iii, c'est-à-dire : tous les sites sont occupés.

IA3 D'après la formule du cristal $CuFeS_2$, il y a autant d'atomes de Fe et de Cu. ⇒ Fe et Cu occupent chacun la moitié des sites tétraédriques

IA4 la somme des charges des ions doit être nulle car le cristal est neutre.

structure (A): $1 \cdot NO(w) + 1 \cdot NO(Fe) + 2 \cdot NO(S) = 0 \Rightarrow NO(w) = +II$

structure (B): $NO(w) + NO(Fe) + 2 \cdot NO(S) = 0 \Rightarrow NO(w) = +II$

⇒ Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ ↓ exception.

Cu^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$

Toutes les sous-couches sont pleines.

S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Toutes les couches sont pleines

IB1

$Cu_2S(s) + O_2(g) = 2Cu(s) + SO_2(g)$

$v = N + 2 - R - \varphi$ d'après la règle de Gibbs

$N=4$
 $\varphi=3$ phases
 $R=1$ équilibre
 $v=2$

Le système a 2 degrés de liberté : l'expérience peut choisir de contrôler indépendamment T et p. Le système atteindra l'équilibre chimique.

Evolution initiale : à $t=0$, $n_{O_2} = 0 \Rightarrow P_{O_2} = 0 \Rightarrow Q_r = 0 \Rightarrow Q_r < K^o$

Initialement, le système évolue du vers de production de O_2 (consommation de BaO_2).

1^{er} cas le système atteint l'équilibre chimique. Dans ce cas, à l'état final, $n_{O_2} = n_{O_2,eq} = 14,3 \cdot 10^{-3}$ mol et il reste BaO_2 : $n - 2x > 0$.

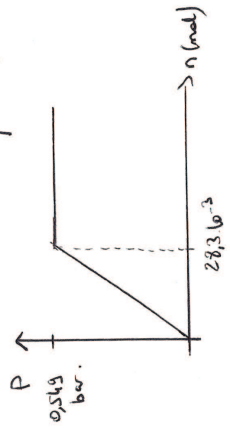
⇒ $n - 2 \cdot n_{O_2,eq} > 0 \Rightarrow n > 28,6 \cdot 10^{-3}$ mol

↳ $P_{O_2} = P = P_{O_2,eq} = 0,549$ bar.

2^{ème} cas : le système n'atteint pas l'équilibre chimique: tout BaO_2 a été consommé

$n_{O_2} = x$
 $n - 2x = 0 \Rightarrow x = \frac{n}{2} \Rightarrow P = n_{O_2} \frac{RT}{V} = \frac{3}{2} \frac{RT}{V} \Rightarrow P = \frac{nRT}{2V}$

Valable tant que $n_{O_2} < n_{O_2,eq} = 14,3 \cdot 10^{-3}$ mol ⇒ $n < 28,3 \cdot 10^{-3}$ mol.



2 - MINERAUX AUX APPLICATIONS : LE CUIVRE.

I / Purifier au métal.

IA1 $CuFe_2S_4$:

$w_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{m_{tot}} = \frac{M_{Cu}}{M_{Cu} + 2 \cdot M_{Fe} + 4 \cdot M_S} = \frac{63,55}{63,55 + 55,84 \cdot 2 + 32,06 \cdot 4} = \frac{1}{3}$

⇒ $127,1x = 55,84x + 32,06y$

$w_S = \frac{32,06y}{63,55 + 55,84x + 32,06y} = \frac{1}{3} \Rightarrow 64,12y - 55,84x = 63,55$

la 3^{ème} équation obtenue à partir de $w_{Fe} = \frac{1}{3}$ n'est pas linéairement indépendante aux 2 premières puisque $w_{Cu} + w_{Fe} + w_S = 1$.

$\begin{cases} 55,84x + 32,06y = 127,1 \\ 55,84x - 64,12y = -63,55 \end{cases} \Rightarrow x = 1,13 \quad y = 1,98 \Rightarrow x = 1 \text{ et } y = 2 \quad [CuFeS_2]$

IB

$P_{O_2} = 0,2$ bar peut correspondre à la première pastille du dioxygène dans l'air à premier atmosphérique. L'industriel utilise alors l'air, entraînant comme source économique de O_2 .

IB2 A l'équilibre chimique, $K^0 = Q_r (=) K^0 = \frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}}$ car $a_{Cu_2S} = a_{Cu} = 1$ (solides purs).

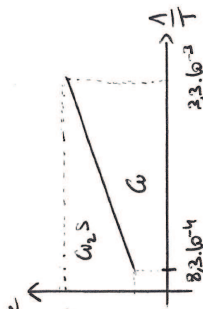
Ainsi $\Delta_r S^0 = -RT \ln K^0 = -RT \ln \frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}} = \frac{\Delta_r H^0}{T} - T \Delta_r S^0$

loi de Hess: $\Delta_r H^0 = \sum \nu_i \Delta_f H^0$

$\Delta_r S^0 = -12 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$\Rightarrow \frac{x}{y} = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

$x_{300K} = 85,6 \text{ (1/T = } 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})$
 $x_{1200K} = 20,3 \text{ (1/T = } 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1})$



Affinité chimique: $A = RT \ln \left(\frac{K^0}{Q_r} \right) = RT \ln \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}} \right) - RT \ln(Q_r) = RT(x_{eq} - x)$

En point $x_{eq} = \ln \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}} \right)$ et $x = \ln \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}} \right)$

point de la droite (provenant de $K^0 = Q_r$)
 point hors-droite si système hors-équilibre.

En considérant un point au-dessus de la droite, $x > x_{eq} \Rightarrow A < 0$
 Evolution du sens de la formation de Cu_2S dans domaine d'existence de Cu_2S
 Si point en-dessous de la droite, $x < x_{eq} \Rightarrow A > 0 \Rightarrow$ évolution du sens de la formation de Cu_2S dans domaine d'existence de Cu_2S .

IB3 à 900 K, on trouve $x_{eq} = 27,56 \Rightarrow \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}} \right)_{eq} = e^{x_{eq}} = 9,3 \cdot 10^4$
 le point doit se situer sous la droite pour former Cu_2S car $x < x_{eq}$

$\frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}} < 9,3 \cdot 10^4$

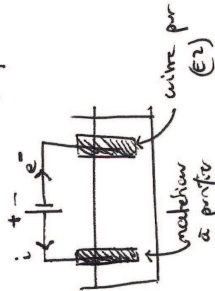
$P_{SO_2} < 1,86 \cdot 10^4 \text{ bar}$

Autant dire que c'est acquis.

7

ICA

le matériau à purifier doit être dissous: les métaux solubles dans certains une réaction d'oxydation: $M = M^{n+}(aq) + n e^-$
 le matériau à purifier doit être l'anode



le courant i descend les potentiels (le sens du courant est selon les potentiels décroissants de la partie extérieure au générateur).
 $\Rightarrow U E_2 > U E_1 \Rightarrow U > 0$

IC2

A la cathode, $Cu^{2+}(aq) + 2e^- = Cu(s, cath)$

A l'anode, $Cu(s, anode) = Cu^{2+}(aq) + 2e^-$

$i_{(cathode)} + i_{(anode)} = i_{(aq)} + i_{(cathode)}$

la transformation de 1 Cu(anode) en 1 Cu(cathode) nécessite 2e⁻.

qt de matière d'e⁻ échangés: $I = j \cdot S = n_{e^-, eq} F \times \frac{1}{\Delta E} \Rightarrow n_{e^-, eq} = \frac{j \cdot S \cdot \Delta E}{F}$

qt de matière de cuivre purifié: $n_{Cu} = \frac{n_{e^-, eq}}{2} \Rightarrow \text{max } m_{Cu} = \frac{j \cdot S \cdot \Delta E}{2F} \cdot t_{flow}$

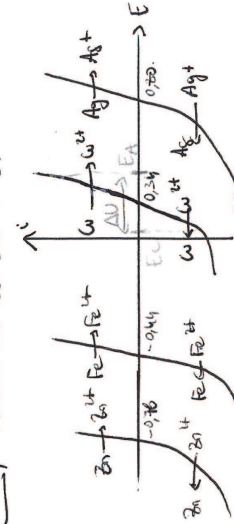
par heure et par unité de surface, $m_{Cu} = \frac{300 \times 1 \times 3600}{2 \times 96500} \times 63,55 = 356 \text{ g}$

Production: $356 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

le cuivre est récupéré sur l'électrode (c).

IC3

Allure des courbes i-E.

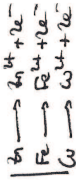


le tracé est ici réalisé avec 2 hypothèses:
 -> les couples sont rapides
 -> $E_{anode} = E^0(M^{n+}/M) + 0,05 \log \left(\frac{[M^{n+}]}{[e^-]} \right)$

obus de l'intersection avec abscisse pr a trace.

$U = E_A - E_{cathode} < 0,4 \text{ V}$

A l'anode: réactions possibles:



mais à ce potentiel, $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ non réalisé ($i=0$)

8

A la cathode, le seul processus réversible est $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$.
 car $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ serait envisageable mais l'oxydation du matériau
 n'a pas produit d'ions Ag^+ .

Les autres réactions ($\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$ et $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$) nécessitent
 des potentiels beaucoup plus bas.

Bilan: Ag est solide \rightarrow base.
 Fe et Zn sont trouvés en solution sans forme H^{2+} .

IV.1 Etude thermodynamique d'un alliage de cuivre.

IV.A.1 $\mu_{\text{Cu}}^{\text{L}}(T, p, x) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{L}*}(T, p) + RT \ln x$

$\mu_{\text{Cu}}^{\text{L}}(T, p, x) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{L}*}(T) + V_{\text{mCu}}^{\text{L}}(p - p^0) + RT \ln x$
 terme nul car $p = p^0$

$\Rightarrow \mu_{\text{Cu}}^{\text{L}}(T, x) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{L}*}(T) + RT \ln x$ En réalité, $\mu_{\text{Cu}}^{\text{L}}$, $\mu_{\text{Ni}}^{\text{L}}$, $\mu_{\text{Cu}}^{\text{L}*}(T) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{L}*}(T)$.

IV.A.2 $w_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Ni}} + m_{\text{Cu}}} = \frac{n_{\text{Cu}}^{\text{L}} \cdot \pi_{\text{Cu}}}{n_{\text{Cu}}^{\text{L}} \cdot \pi_{\text{Cu}} + n_{\text{Ni}}^{\text{L}} \cdot \pi_{\text{Ni}}}$ en divisant numérateur et dénominateur par $n_{\text{Ni}}^{\text{L}} \cdot \pi_{\text{Ni}}^{\text{L}}$
 $\Rightarrow x = \frac{w \cdot \pi_{\text{Ni}}}{w \cdot \pi_{\text{Ni}} + (1-w) \cdot \pi_{\text{Cu}}}$ Noté, $x = \frac{n_{\text{Cu}}^{\text{L}}}{n_{\text{Cu}}^{\text{L}} + n_{\text{Ni}}^{\text{L}}}$.

En remplaçant la dernière obtenue en IV.A.1,

$\mu_{\text{Cu}}^{\text{L}}(T, w) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{L}*}(T) + RT \ln \left(\frac{w \cdot \pi_{\text{Ni}}}{w \cdot \pi_{\text{Ni}} + (1-w) \cdot \pi_{\text{Cu}}} \right)$

$\mu_{\text{Cu}}^{\text{L}}(T, w) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{L}*}(T) - RT \ln \left(\frac{w \cdot \pi_{\text{Ni}} + (1-w) \cdot \pi_{\text{Cu}}}{w \cdot \pi_{\text{Ni}}} \right)$

$\mu_{\text{Cu}}^{\text{L}}(T, w) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{L}*}(T) - RT \ln \left[1 + \frac{\pi_{\text{Cu}}}{w \cdot \pi_{\text{Ni}}} - \frac{\pi_{\text{Cu}}}{\pi_{\text{Ni}}} \right]$

IV.A.3 De la même façon que pour la phase liquide, la phase solide est supposée idéale $\Rightarrow \mu_{\text{Cu}}^{\text{S}} = \mu_{\text{Cu}}^{\text{S}*} + RT \ln(x_{\text{Cu}}^{\text{S}})$
 Par analogie, on arrive à $\alpha_{\text{Cu}}(T) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{S}*}(T) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{S}}(T)$

IV.B.1

A l'équilibre entre les 2 phases, les 2 éléments sont dans les 2 phases:

$\mu_{\text{Cu}}^{\text{L}}(T, w) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{S}*}(T, w)$ et $\mu_{\text{Ni}}^{\text{L}}(T, w) = \mu_{\text{Ni}}^{\text{S}*}(T, w)$

$\mu_{\text{Cu}}^{\text{L}*}(T) - RT \ln \left(1 - \beta + \frac{\beta}{w} \right) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{S}*}(T) - RT \ln \left(1 - \beta + \frac{\beta}{w} \right)$

$\Rightarrow \mu_{\text{Ni}}^{\text{L}*}(T) + RT \ln(1 - \alpha) = \mu_{\text{Ni}}^{\text{S}*}(T) + RT \ln(1 - \alpha')$

$\mu_{\text{Cu}}^{\text{L}*}(T) - RT \ln \left(1 - \beta + \frac{\beta}{w} \right) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{S}*}(T) - RT \ln \left(1 - \beta + \frac{\beta}{w} \right)$

$\mu_{\text{Ni}}^{\text{L}*}(T) - RT \ln \left(\beta - \frac{\beta}{w} \right) = \mu_{\text{Ni}}^{\text{S}*}(T) - RT \ln \left(\beta - \frac{\beta}{w} \right)$

$\Rightarrow RT \ln \left(\frac{1 - \beta + \frac{\beta}{w}}{1 - \beta + \frac{\beta}{w}} \right) = \mu_{\text{Cu}}^{\text{S}*}(T) - \mu_{\text{Cu}}^{\text{L}*}(T)$

$RT \ln \left(\frac{\beta - \frac{\beta}{w}}{\beta - \frac{\beta}{w}} \right) = \mu_{\text{Ni}}^{\text{S}*}(T) - \mu_{\text{Ni}}^{\text{L}*}(T)$

IV.B.2

On a montré que $x = \frac{w}{w + (1-w)\beta} \Rightarrow \alpha w + (x - \alpha w)\beta = w$

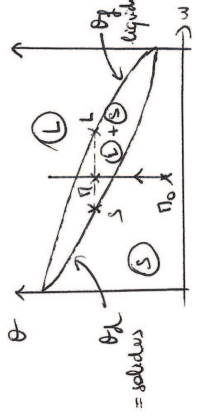
$\Rightarrow \beta = \frac{w(1-x)}{x(1-w)}$

Méthode: prendre sur une même verticale x et w correspondent au même mélange.

Ex: pour $w = 0,70$, $x = 0,68 \Rightarrow \beta = 1,09$ Vérifiant: $\frac{\pi_{\text{Cu}}}{\pi_{\text{Ni}}} = 1,08$

avec les valeurs exactes.

IV.B.3 100 g au total, dont 75% en masse de cuivre $\Rightarrow m_{\text{Cu}} = 75 \text{ g}$
 $m_{\text{Ni}} = 25 \text{ g}$



L'échantillon dit qu'une des courbes donne la température de début de fusion, et l'autre celle de fin de fusion.

$T_0 < T_f$

Le mélange 1b est chauffé: on obtient un mélange à fusion \Rightarrow mélange devient du phase (solide + liquide)

et T_f : la fusion est terminée: tout est liquide

Pour avoir un mélange du phase, il faut se placer à l'intérieur du domaine défini par les 2 courbes de fusion commençante et finissante.

P. la seconde partie de la question, voir chapitre diagrammes binaires.

à 1200°C: $w_2 = 0,61$
 $w_1 = 0,78$

le mélange étudié est tel que: $w = 0,75$.

Th. de moments chimiques: $m^L \text{ NiL} = m^S \text{ NiS}$
 $m^{\text{tot}} = m^L + m^S$

\Rightarrow $\begin{cases} m^L = 82,4 \text{ g} \text{ dont } 78\% \text{ de cuivre} \Rightarrow \\ m^S = 17,6 \text{ g} \text{ dont } 60\% \text{ de cuivre} \Rightarrow \end{cases}$

m^L : masse de phase liq.
 m^S : lgr segment TL.

$\begin{cases} m_{Ni}^L = 64,2 \text{ g} \text{ et } m_{Cu}^L = 18,1 \text{ g} \\ m_{Ni}^S = 10,7 \text{ g} \text{ et } m_{Cu}^S = 6,9 \text{ g} \end{cases}$

IV.C.1 $w_0 = 0 \Rightarrow$ pas de cuivre \Rightarrow nickel pur: la fusion s'opère à $1455^\circ\text{C} = T_{fus}^*(Ni)$

$w_0 = 1 \Rightarrow$ cuivre pur: $T_{fus}^*(Cu) = 1080^\circ\text{C}$

IV.C.2 $\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ$

$\frac{d(\frac{\Delta_r H^\circ}{T})}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

\hookrightarrow relation de Gibbs-Helmholtz.

IV.C.3 Soit l'équation de la fusion du cuivre: $(Cu)_S = (Cu)_L$

elle est associée à la constante d'équilibre K° .

son quotient de réaction est $Q_r = \frac{a_{Cu,L}}{a_{Cu,S}} = \frac{x}{x^0}$ car activité d'une phase pure en mélange idéal est sa fraction molaire.

quand le cuivre est pur, la fusion s'opère à $T_{fus}^*(Cu)$. les 2 phases sont pures donc $Q_r = 1$ et par conséquent, à l'équilibre de cette phase de départ,

$K^\circ(T_{fus}^*(Cu)) = 1$.

quand le cuivre est en mélange, la fusion s'opère à une température différente T.

$Q_r = \frac{x}{x^0} = \frac{1}{x^0} = \frac{1}{1-\beta + \frac{w_1}{w_2}} = K^\circ(T)$

la relation de Gibbs-Helmholtz devient la relation de Van't Hoff si on utilise la définition de la constante d'équilibre:

$-RT \ln K^\circ = -\Delta_r H^\circ \Rightarrow \frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \xrightarrow{\text{intégrer avec } \Delta_r H^\circ \text{ supposé constant}} \ln \frac{K^\circ(T)}{K^\circ(T_{fus}^*)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fus}^*} \right)$

$\Delta_{fus} H^\circ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fus}^*} \right) = R \ln \left(\frac{K^\circ(T)}{K^\circ(T_{fus}^*)} \right) = R \ln \left(\frac{1-\beta + \frac{w_1}{w_2}}{1-\beta + \frac{\beta}{w_2}} \right)$

IV.C.4

les écarts se justifient par la non-idealité des mélanges cuivre-nickel. les expériences de potentiel chimique ultérieures ici devraient donc être corrigées au moyen de coefficients d'activité.

On peut déterminer $\Delta_{fus} H^\circ$ en traçant $R \ln \left(\frac{1-\beta + \frac{w_1}{w_2}}{1-\beta + \frac{\beta}{w_2}} \right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

le point de la droite (si on obtient 4 droite) sera $\Delta_{fus} H^\circ$.

$\theta(K)$	1100	1120	1140	1160	1180
$T(K)$	1373	1293	1413	1433	1453
w	0,98	0,94	0,90	0,86	0,82
w'	0,90	0,83	0,77	0,71	0,66

etc...

w se lit sur la ligne des liquides
 w' se lit sur la solide.

On peut aussi se contenter, w que l'énergie ne demande qu'une valeur approchée de prendre à compte de valeurs (w, w') .

$\Delta_{fus} H^\circ = R \ln \left(\frac{1-\beta + \frac{w_1}{w_2}}{1-\beta + \frac{\beta}{w_2}} \right)$ AN à 1160°C: $\Delta_{fus} H^\circ = 41 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fus}^*} = \frac{\Delta_{fus} H^\circ}{RT^2}$

L'écart peut aussi provenir de fait que les propriétés du mélange diffèrent parfois fortement de celle du corps pur. l'utilisation de points proches de l'extrémité "cuivre pur" est alors sans doute à privilégier.

P. $\Delta_{fus} S^\circ$, on voit que par 4 changements d'état à T, p, etc,

$\frac{\Delta_{fus} H^\circ}{T_{fus}^*} = \Delta_{fus} S^\circ = 30 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$