

EXERCICE 1 – Centrale MP 2012 – Etude d'un alliage

Les alliages de cuivre Cu et de nickel Ni (cupronickels), très résistants à la corrosion, ont été utilisés depuis très longtemps, notamment pour la production de pièces de monnaie (voir figure 1), mais aussi pour des applications en construction navale. Cet alliage présente la particularité d'une miscibilité complète des deux métaux l'un dans l'autre, à l'état liquide mais aussi à l'état solide (les deux métaux cristallisent dans le même système cubique à faces centrées, et présentent des rayons atomiques voisins).



Figure 1 Pièces de monnaie (grecque antique et suisse moderne) en cupronickel (75% Cu, 25% Ni)

Les masses molaires atomiques de ces deux éléments sont notées \mathcal{M}_{Cu} et \mathcal{M}_{Ni} . Les potentiels chimiques des métaux liquides purs à la température T sont notés $\mu_{\text{Cu}}^{\ell*}(T)$ et $\mu_{\text{Ni}}^{\ell*}(T)$, ceux des solides purs $\mu_{\text{Cu}}^{s*}(T)$ et $\mu_{\text{Ni}}^{s*}(T)$. La totalité de l'étude est effectuée sous la pression constante $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$; on note R la constante molaire des gaz parfaits.

II.A – Potentiels chimiques dans des solutions idéales

II.A.1) La solution liquide de nickel et de cuivre est considérée comme une solution idéale; on note x la fraction molaire de cuivre dans cette solution liquide, et $1 - x$ celle du nickel. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{\text{Cu}}^{\ell}(x, T)$ du cuivre liquide dans la solution en fonction de x , T et des données de l'énoncé.

II.A.2) On note aussi w la fraction massique du cuivre dans cette même solution, $w = m(\text{Cu})/m$, où m est la masse de la solution de cuivre et de nickel et $m(\text{Cu})$ la masse de cuivre qu'elle contient. Exprimer $\mu_{\text{Cu}}^{\ell}(w, T)$ en fonction de w , T et des données de l'énoncé; on montrera en particulier que :

$$\mu_{\text{Cu}}^{\ell}(w, T) = \alpha_{\ell}(T) - RT \ln \left(1 - \beta + \frac{\beta}{w} \right)$$

et on précisera la fonction $\alpha_{\ell}(T)$ et la constante réelle β en fonction de \mathcal{M}_{Cu} , \mathcal{M}_{Ni} et $\mu_{\text{Cu}}^{\ell*}(T)$.

II.B – Fusion d'alliages de cupronickel

II.B.1) On étudie à la température T et sous la pression P° l'équilibre entre une solution liquide idéale et une solution solide idéale de cuivre et de nickel. Montrer que les grandeurs T , w et w' sont reliées par deux relations, que l'on exprimera.

II.B.2) Une étude expérimentale de la fusion d'alliages de cupronickel permet la mesure, sous 1 bar et pour plusieurs compositions différentes de l'alliage solide, des températures de début de fusion θ_d et de fin de fusion θ_f . Ces résultats expérimentaux sont reportés sur la courbe, figure 2. L'axe horizontal est doublement gradué, en termes de fraction molaire du cuivre dans l'alliage (x ou x' selon la phase, en haut du diagramme) ou en termes de fraction massique du cuivre (w ou w' , en bas du diagramme). Par une simple lecture sur cet axe, évaluez, par une méthode que vous préciserez, le rapport $\mathcal{M}_{\text{Ni}}/\mathcal{M}_{\text{Cu}}$.

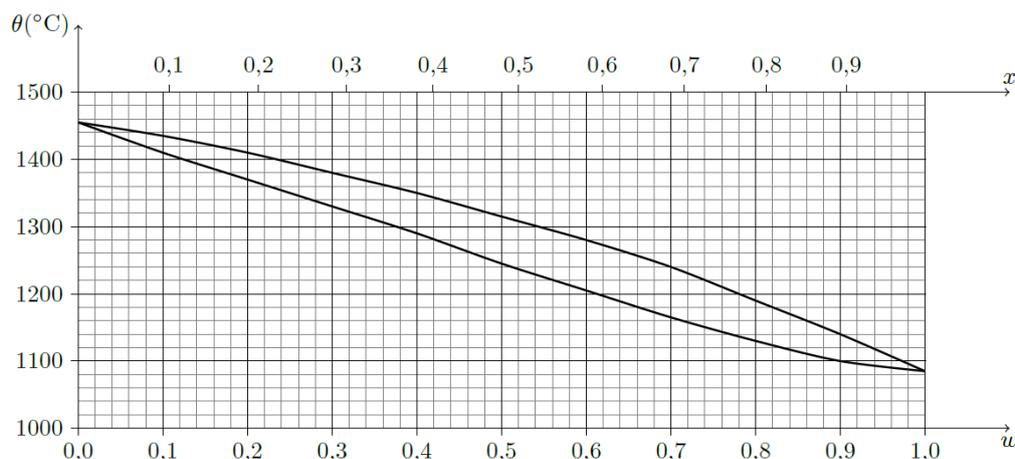


Figure 2 Fusion d'un alliage de cupronickel

II.B.3) On considère une masse $m = 100 \text{ g}$ d'un alliage cupronickel à 75% de cuivre (en masse); comment doit-on choisir sa température pour qu'à l'équilibre ce système soit diphasé?

On choisit une température égale à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Donner, à l'équilibre, les masses de cuivre et de nickel présentes respectivement dans la phase solide et dans la phase liquide.

EXERCICE 2 : Binaire Naphtalène/ α -Naphtol

a. Construire, à l'aide des renseignements suivants, le diagramme d'équilibre solide-liquide du mélange naphtalène/ α -naphtol, réalisé sous une pression de 760 mm Hg. On donne :

- température de fusion du naphtalène pur : 80 °C ;
- température de fusion de l' α -naphtol pur : 96 °C ;
- température de fusion du mélange eutectique : 61 °C ;
- composition molaire du mélange eutectique : naphtalène à 60 % et α -naphtol 40 % ;
- masses molaires moléculaires : naphtalène, 128 g·mol⁻¹ ; α -naphtol, 144 g·mol⁻¹.

composition du mélange exprimé en fraction molaire de naphtalène	0,25	0,50	0,75
température de début de cristallisation (en °C)	86	68	71

b. Préciser pour chaque domaine du diagramme, la nature des phases présentes.

c. On refroidit très lentement, 50 grammes d'un mélange liquide, initialement pris à 100 °C, constitué de 40 g d' α -naphtol et de 10 g de naphtalène.

A quelle température, lue sur le diagramme, apparaissent les premiers cristaux et quelle est leur nature ?

Donner l'allure de la courbe de refroidissement de ce mélange (courbe donnant la température du mélange en fonction du temps).

Calculer, en utilisant le diagramme, la masse de chacune des phases ainsi que la masse éventuelle de naphtalène et d' α -naphtol dans chacune d'elles :

- lorsque le mélange est refroidi à 75 °C ;
- lorsque le mélange est refroidi à 50 °C.

EXERCICE 1

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

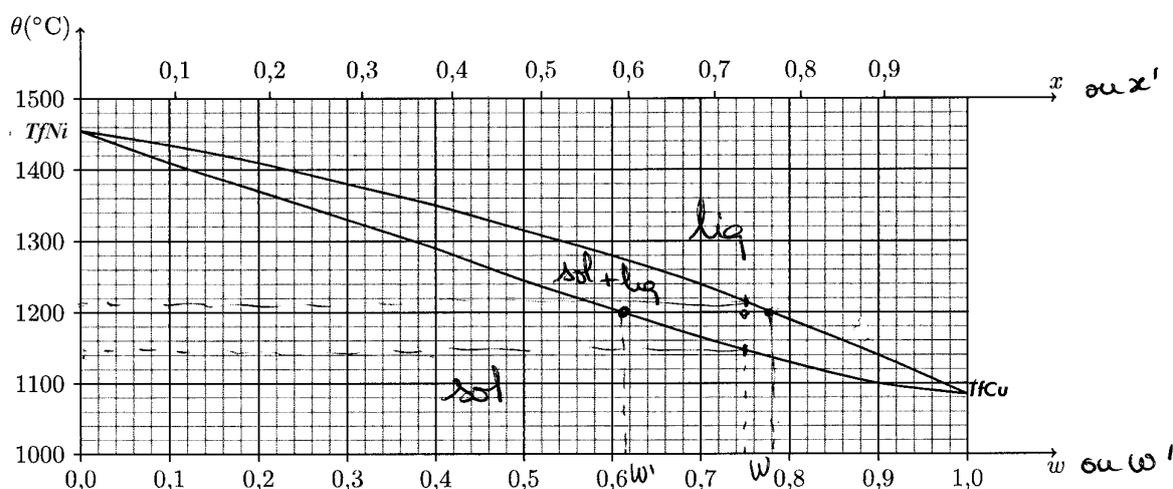
IV-A-2 $x = \frac{n_{Cu}}{n_{tot}} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu} n_{tot}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{Ni}}{m_{Cu}} \frac{M_{Cu}}{M_{Ni}}}$ car $n_{tot} = n_{Cu} + n_{Ni} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} + \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}}$.

Comme $m_{tot} = m_{Cu} + m_{Ni}$ et $w = \frac{m_{Cu}}{m_{tot}}$, il vient $x = \frac{1}{1 + \frac{1-w}{w} \frac{M_{Cu}}{M_{Ni}}}$.

D'où : $\mu_{Cu}^l(x, T) = \mu_{Cu}^{l*}(T) - RT \ln\left(1 + \frac{1-w}{w} \frac{M_{Cu}}{M_{Ni}}\right) = \alpha_l(T) - RT \ln\left(1 + \frac{1}{w} \beta - \beta\right)$.

Avec $\beta = \frac{M_{Cu}}{M_{Ni}}$ et $\alpha_l(T) = \mu_{Cu}^{l*}(T)$.

IV-B-



IV-B-1 A l'équilibre thermodynamique : $\mu_{Cu}^l(w, T) = \mu_{Cu}^s(w', T)$.

Donc : $\alpha_{Cu}(T) - RT \ln\left(1 - \beta + \frac{1}{w} \beta\right) = \alpha_{sCu}(T) - RT \ln\left(1 - \beta + \frac{1}{w'} \beta\right)$.

Attention, les α_{Cu} et α_{sCu} les w et w' sont différents mais pas β ...

De même pour le nickel (on change simplement w en $1-w$ et β en $\frac{1}{\beta}$) : $\mu_{Ni}^{\ell}(1-w, T) = \mu_{Ni}^s(1-w', T)$

$$\text{Soit } \alpha_{Ni}(T) - RT \ln \left(1 - \frac{1}{\beta} + \frac{1}{1-w} \frac{1}{\beta} \right) = \alpha_{sNi}(T) - RT \ln \left(1 - \frac{1}{\beta} + \frac{1}{1-w'} \frac{1}{\beta} \right)$$

IV-B-2 Pour $w = 0,5$, on lit $x = 0,48$ et on calcule : $\frac{M_{Ni}}{M_{Cu}} = \frac{x \left(\frac{1-w}{w} \right)}{1-x} = 0,92$.

IV-B-3 Pour $w = 0,75$ on doit avoir un alliage cuivre/nickel et donc la température du mélange doit être comprise entre 1145°C et 1215°C d'après le diagramme.

Si on choisit une température de 1200°C , on lit sur le liquidus et le solidus $w_{Cu,sol} = 0,62$ et $w_{Cu,liq} = 0,78$.

D'autre part, on applique le théorème des moments :

$$\frac{m_l}{m_s} = \frac{0,75-0,62}{0,78-0,75} = 4,33, \text{ et comme } m = m_l + m_s = 100 \text{ g}$$

on en déduit $m_l = 81,25 \text{ g}$ et $m_s = 18,75 \text{ g}$.

Enfin avec les valeurs de $w_{Cu,sol}$ et $w_{Cu,liq}$ on obtient $m_{Cu,liq} = 63,4 \text{ g}$ et $m_{Cu,sol} = 11,6 \text{ g}$ d'une part et $m_{Ni,liq} = 7,1 \text{ g}$ et $m_{Ni,sol} = 17,9 \text{ g}$ d'autre part.

EXERCICE 2

a. Voir diagramme ci-dessous (bas de page 4)

b. 1 Liquide ; 2 α -N solide et Liquide ; 3 Naphtalène solide et Liquide ; 4 α -N solide et naphtalène solide.

c. Composition du mélange initial : $x_N = \frac{\frac{m_N}{M_N}}{\frac{m_{\alpha N}}{M_{\alpha N}} + \frac{m_N}{M_N}} = \frac{\frac{10}{128}}{\frac{40}{144} + \frac{10}{128}} = 0,22$.

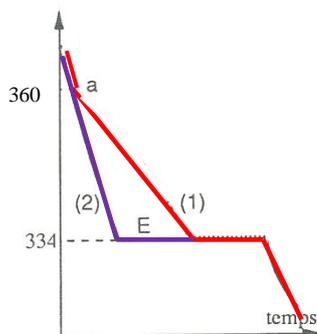
Courbe de refroidissement

Entre 100 et 87°C refroidissement du liquide

Entre 87 et 61°C solidification de l' α -naphtol pur

A 61°C précipitation du mélange des deux solides non miscibles dans les % de l'eutectique

En dessous de 61°C , refroidissement des deux solides



La courbe rouge (1) de refroidissement correspond à la question posée ; la courbe (2) violette correspond au refroidissement à la composition de l'eutectique : elle a l'allure de celle d'un corps pur.

A 75 °C : posons n_L (nombre de moles de liquide) et $n_{\alpha N}$ (nombre de moles d' α -naphтол solide), on a $n_L + n_{\alpha N} = \frac{10}{128} + \frac{40}{144} = 0,356$ mol.

La règle des moments donne : $\frac{n_L}{n_{\alpha N}} = \frac{C'C}{CC''} = \frac{0,22}{0,42 - 0,22} = 1,10$.

On en déduit $n_{\alpha N} = 0.16$ mol, soit $m = 23$ g de solide environ et donc 10 g de naphталène et 17 g d' α -naphтол dans le liquide.

A 50 °C les espèces sont solides et on a 10 g de naphталène et 40 g d' α -naphтол.

R : On peut calculer la composition du mélange lorsqu'on arrive au point eutectique à 61 °C (E) :

On calcule d'abord la quantité d' α -naphтол pur solide par la règle des moments : $\frac{n_L}{n_{\alpha N}} = \frac{0,22}{0,60 - 0,22} = 0,58$.

Comme $n_L + n_{\alpha N} = 0,356$ mol, cela donne : $n_{\alpha N} = 0,23$ mol donc $m_{\alpha N} = 32,5$ g. Le liquide restant donne 17,5 g de mélange de composition d'eutectique qui contient tout le naphталène initial (10 g) et le reste d' α -naphтол soit 7,5 g.

