TD Chimie n°8 – Changement d'état solide-liquide d'un mélange binaire

Exercice 1 : Diagramme NiO / MgO

1. *On étudie le système binaire liquide – solide NiO – MgO à 1,013 bar.*

a) Construire, ci-dessus, le diagramme binaire NiO – MgO à l'aide des données suivantes :

t (°C)	1 960	2 200	2 400	2 600	2 800
x_1^s	0,00	0,35	0,60	0,83	1,0
x_1^l	0,00	0,18	0,38	0,65	1,0

L'oxyde de magnésium (II), MgO, est noté 1 et l'oxyde de nickel (II), NiO, est noté 2.
Les fractions molaires portées en abscisse sont celles de l'oxyde de magnésium (II), MgO, notées x_1^s dans la phase solide et x_1^l dans la phase liquide. Echelles : en abscisse 1 cm ⟷ 0,10 ; en ordonnée 1 cm ⟷ 100°C (graduer à partir de 1 800°C).

b) Indiquer sur le diagramme le nom des courbes tracées.

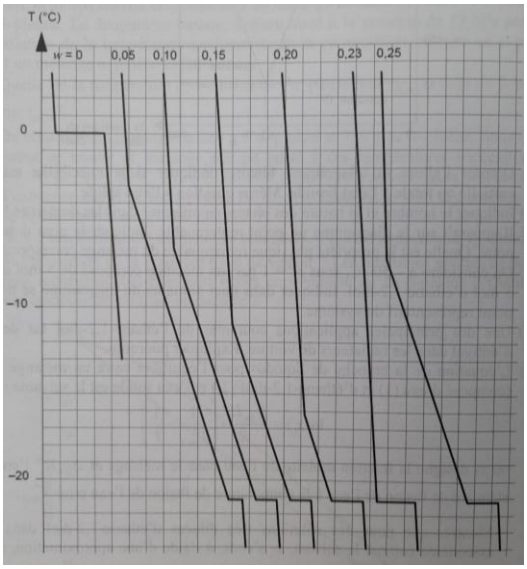
c) Définir la variance d'un système chimique et indiquer sa valeur dans les différentes zones du graphe ainsi que sur les courbes qui délimitent ces zones.

Dans tout ce qui suit le diagramme sera complété avec les constructions et les points nécessaires à la justification des réponses données.

2. Quelle est la température de fusion de l'oxyde de nickel (II) ?
3. Quelle est la température de fusion commençante d'un mélange solide de composition $x_1^s = 0,30$?
4. Quelles sont les phases en présence d'un mélange de titre global $x_1 = 0,30$ porté à 2200°C ? Déterminer le rapport des quantités de matière des deux phases.
5. *On se place dans le domaine liquide au point de composition. $x_1^l = 0,70$.*
a) À quelle température ce liquide commence-t-il à se solidifier ? Quelle est la composition de la phase solide à cette température ?
b) À quelle température ce liquide achève-t-il de se solidifier ? Quelle est la composition de la phase liquide à cette température ?
c) Quelle est la composition du solide obtenu à 2 400°C ?

Exercice 2 : Du sel sur les routes en hiver

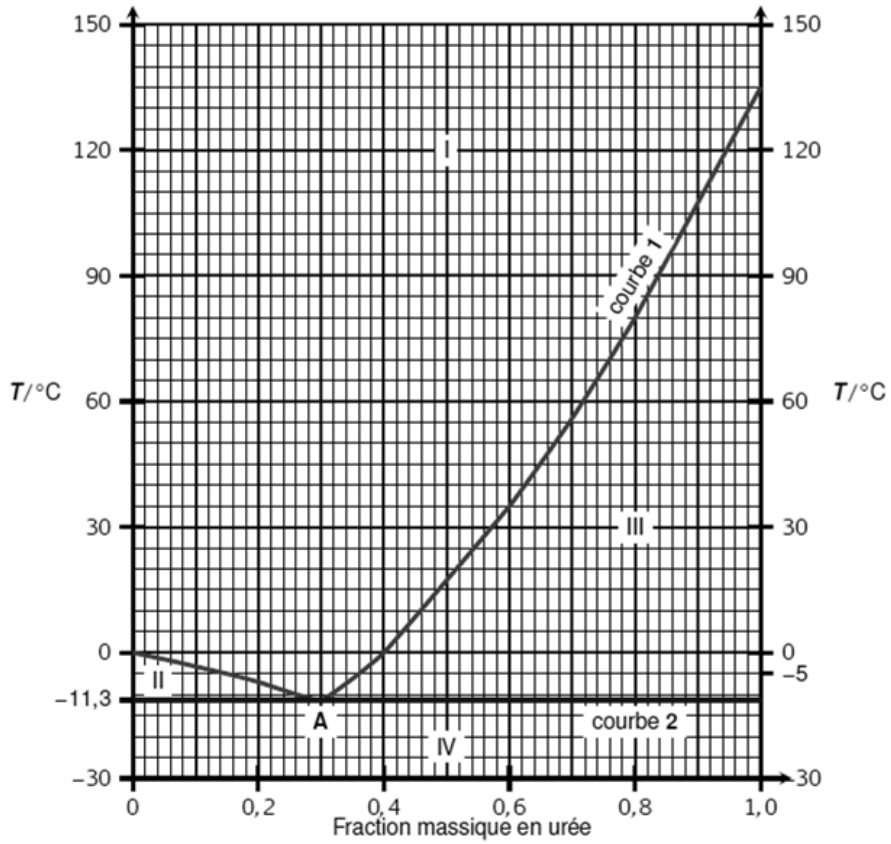
Le chlorure de sodium est parfois utilisé pour constituer des mélanges réfrigérants glace-sel. On donne ci-contre un réseau de courbes d'analyse thermique pour des mélanges eau-NaCl. Chaque courbe est obtenue en représentant l'évolution au cours du temps, lors d'un refroidissement isobare, de la température d'un système eau-sel de fraction massique ω en sel.



1. Représenter le diagramme binaire liquide-solide isobare $T = f(w)$ pour les mélanges eau-sel de fractions massiques w comprise entre 0 et 0,25. Identifier les différents domaines limités par les courbes.

2. Dans une enceinte adiabatique et maintenue à pression atmosphérique, on introduit 95 g de glace à 0°C et 5 g de sel à 0°C. On observe une fusion partielle de la glace et la dissolution de NaCl dans l'eau. La température est mesurée à -4,5°C. Déterminer la masse de glace fondue.

Exercice 3 : Equilibre liquide-solide du binaire eau-urée



On donne, ci-dessus, le diagramme de cristallisation du binaire eau-urée, sous la pression atmosphérique.

1. Indiquer si l'urée et l'eau sont totalement miscibles ou non miscibles à l'état solide.
2. Nommer les courbes **1** et **2** séparant les différents domaines.
3. Indiquer à quelles compositions correspondent les domaines I à IV.
4. Comment se nomme le point **A** commun des deux courbes ? Préciser à quel système il correspond.

Un système est constitué d'une masse m_1 = 70,0 g d'urée et d'une masse m_2 = 30,0 g d'eau. Il est porté à 90°C. On le refroidit régulièrement, sous la pression atmosphérique, jusqu'à une température de -30°C.

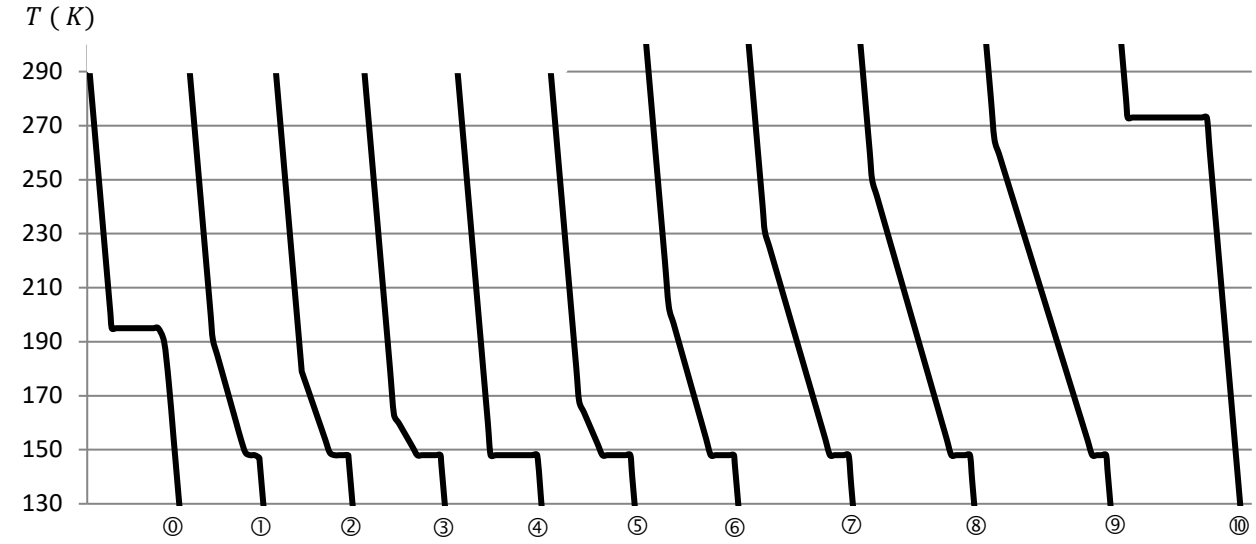
5. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique donnant l'évolution de la température du système en fonction du temps. Préciser les phénomènes se produisant aux différents points particuliers de la courbe. Calculer la variance du système pour les domaines où plusieurs phases coexistent.
6. Rechercher la composition et calculer les masses de chaque phase pour une température de 0°C. Donner la masse d'urée et la masse d'eau de la phase liquide.

7. Une masse m_3 = 10,0 g d'urée solide pure est portée à -5°C. À pression et température constantes, on apporte petit à petit une masse m_4 = 90,0 g d'eau au système. Selon la fraction massique globale en urée du système, indiquer la nature des phases en présence et la fraction massique en urée de l'éventuelle phase liquide.

Exercice 4 : Etude du mélange eau-ammoniac

Plus grand satellite de Saturne, Titan est le seul satellite connu à posséder une atmosphère dense : la température moyenne au niveau du sol est de 94 K ; la pression y est du même ordre de grandeur que la pression atmosphérique sur Terre (légèrement supérieure). La croûte du satellite Titan est formée essentiellement de glace composée majoritairement d'eau et d'ammoniac.
On se propose de construire ici une partie du diagramme binaire solide-liquide pour le mélange eau-ammoniac. Les courbes d'analyse thermique ci-dessous sont obtenues pour des mélanges eau-ammoniac soumis à un refroidissement à pression constante ($P = 1{,}0 \times 10^5\ Pa$) tel que le transfert thermique se déroule à vitesse constante. w_{H_2O} désigne la fraction massique en eau dans le mélange initialement à l'état liquide

On donne ci-dessous l'allure des courbes d'analyse thermique :



	⓪	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
ω_{H_2O}	0,51	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00

DONNEES :

$M_{H_2O} = 18\ g.mol^{-1}$ $\quad\quad$ $M_{NH_3} = 17\ g.mol^{-1}$

$\omega_{H_2O}^{\ell}$ désigne la fraction massique en eau dans la phase liquide.
$\omega_{H_2O}^{s}$ désigne la fraction massique en eau dans la phase solide.

1. Construire (voir fin d'exercice) le diagramme binaire solide-liquide du mélange eau-ammoniac.

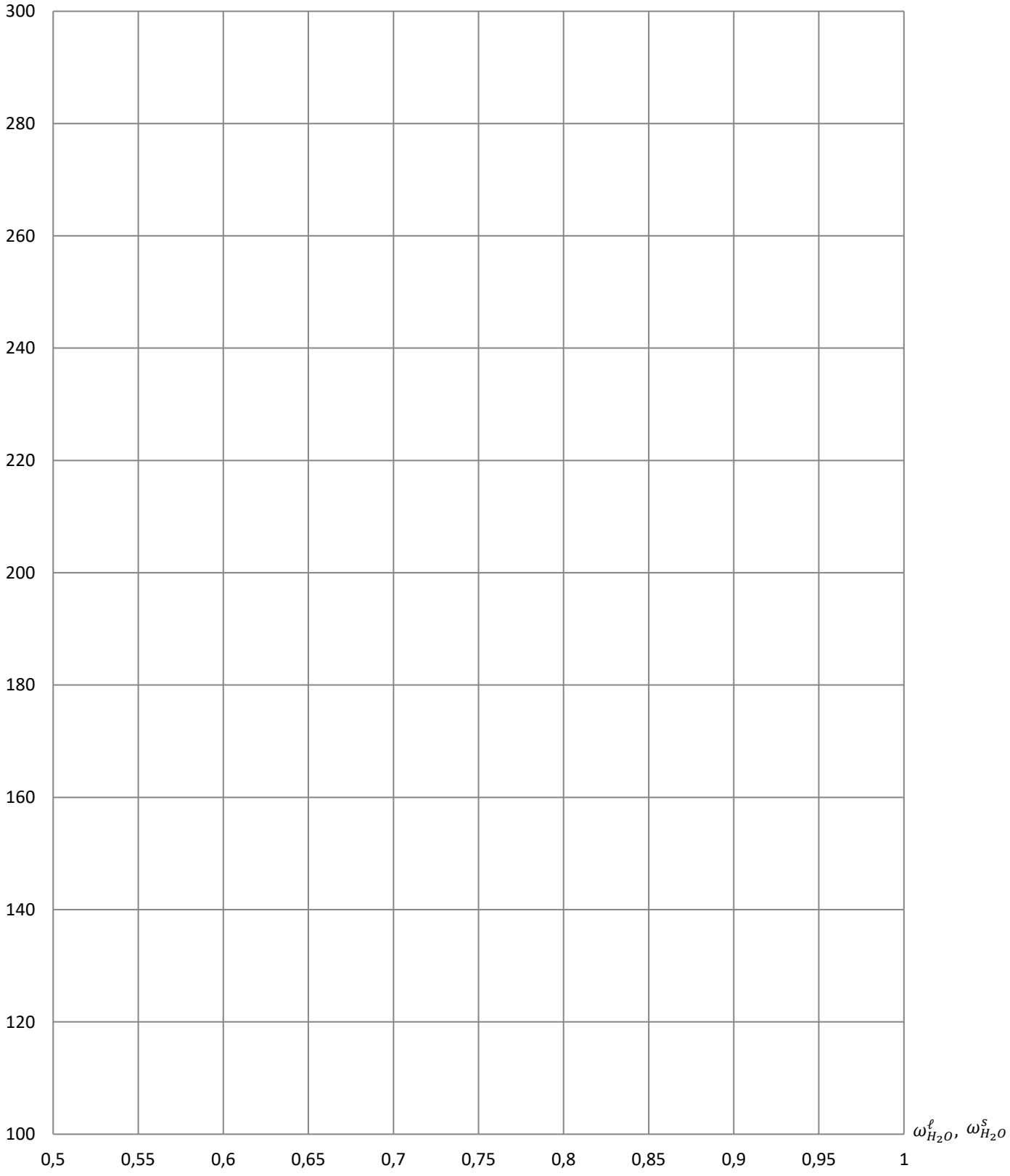
2. Déterminer la formule du composé défini qui apparaît sur le binaire pour $\omega_{H_2O} = 0{,}51$.

3. Déterminer les coordonnées de l'eutectique. Justifier par un calcul de variance la présence sur les courbes d'analyse thermique d'un palier à la température $T = 148\ K$.

Titan est sujet au cryovolcanisme : des volcans recrachent des panaches non pas de lave mais de liquides composés d'eau et d'ammoniac ; après éruption, ils se condensent sous forme solide à cause des très basses températures. On suppose que le panache de liquide libéré par le volcan contient initialement une masse $m_1 = 8{,}0\ kg$ d'eau et une masse $m_2 = 2{,}0\ kg$ d'ammoniac à la température $T = 220\ K$. Au contact du sol, le mélange refroidit progressivement jusqu'à atteindre la température $T = 94\ K$.

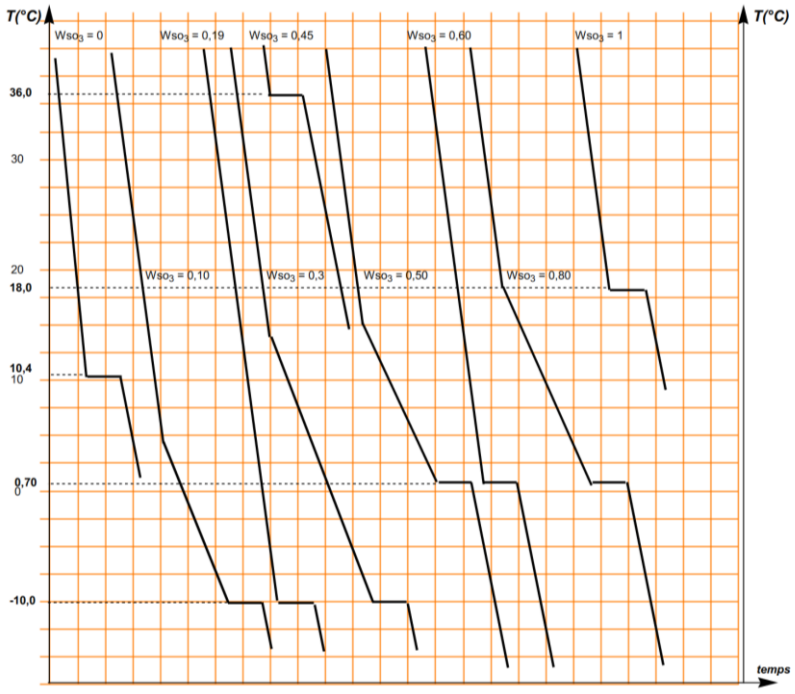
4. Déterminer la nature et la masse des phases présentes lorsque la température atteint après refroidissement la valeur $T = 168\ K$.

5. Indiquer la nature des phases présentes lorsque la température atteint après refroidissement la valeur $T = 140\ K$.


300
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
0,5
0,55
0,6
0,65
0,7
0,75
0,8
0,85
0,9
0,95
1
$\omega_{H_2O}^{\ell}$, $\omega_{H_2O}^{S}$

Exercice 5 : Construction du diagramme binaire d'un oleum

On souhaite construire et exploiter le diagramme binaire solide-liquide de SO_3/H_2SO_4. On présente ci-après un réseau de courbes d'analyse thermique de refroidissement isobare permettant de suivre l'évolution de la température d'un système SO_3-H_2SO_4, de différentes fractions massiques w_{SO_3} en SO_3. La pression est fixée à 1 bar.



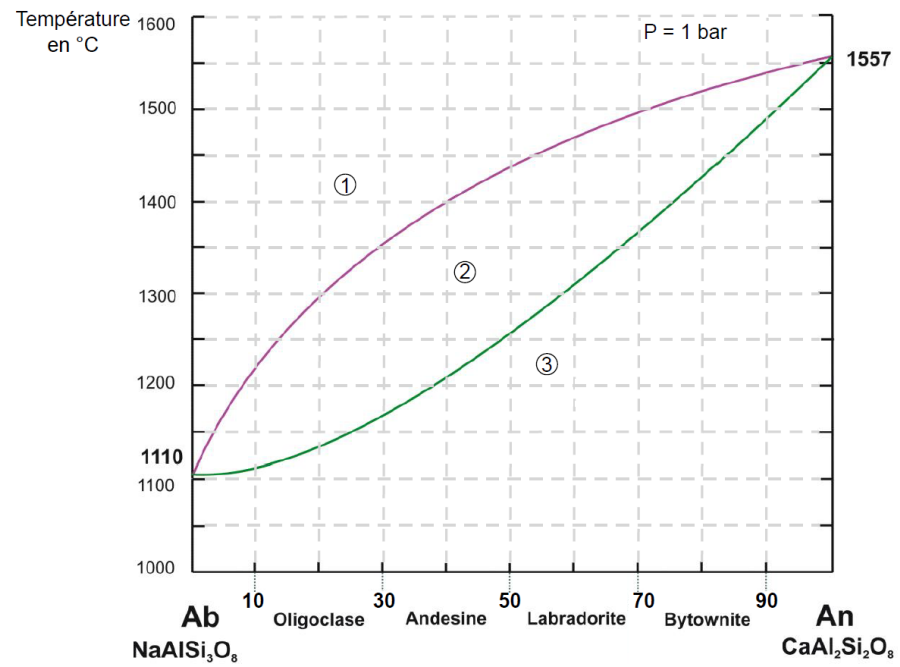
1. Il apparait pour les fractions massiques, w_{SO_3} = 0,19 ; 0,45 et 0,60, des courbes d'analyse thermique remarquables. Quelle propriété physique remarquable présentent les mélanges correspondants ? Quel nom peut-on donner aux mélanges ayant ces trois compositions ?
2. Justifier l'existence de cette propriété physique pour le mélange de fraction massique $w_{SO_3} = 0{,}45$.
3. Calculer la valeur de la fraction molaire, x_{SO_3}, pour la fraction massique $w_{SO_3} = 0{,}45$, et en déduire la composition de la phase solide apparaissant pour une température inférieure à 36 °C en ce point du diagramme binaire solide-liquide.
4. Construire, grâce au réseau de courbes, l'allure du diagramme binaire solide-liquide isobare T = f(w_{SO_3}) du mélange SO_3/H_2SO_4. Indiquer, le nombre et la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme.
5. On laisse un mélange contenant 60,0% en masse de SO_3 en présence d'air humide. Le mélange absorbe l'eau qui réagit avec SO_3 pour former H_2SO_4. Expliquer ce que l'on observe lorsque le mélange, maintenu à 20°C, évolue de 60,0% de SO_3 à 18,5% de SO_3.

Exercice 6 : Formation de feldspaths-plagioclases

Document 1 : Les feldspaths-plagioclases

Les feldspaths-plagioclases sont des tectosilicates dont la composition est celle d'un aluminosilicate associé au sodium et au calcium. Selon le ratio en ions sodium et en ions calcium, on peut distinguer différentes variétés de minéraux. On trouve ainsi, aux extrêmes, l'albite, notée Ab, de formule $NaAlSi_3O_8$ ($M = 262\ g.mol^{-1}$) et l'anorthite, notée An, de formule $CaAl_2Si_2O_8$ ($M = 278\ g.mol^{-1}$).

Document 2 : Diagramme binaire liquide-solide de l'anorthite et l'albite sous 1 bar



En abscisse sont précisées les différentes variétés de minéraux en fonction de la fraction molaire en anorthite (An) exprimée en %. Au besoin, on pourra nommer « plagioclases » tout domaine solide sans différencier les différentes variétés.

1. Qualifier le mélange albite-anorthite en terme de miscibilité.

2. Indiquer pour chaque domaine la nature et le nombre de phases en présence. Indiquer le nom des courbes séparant les différents domaines. Déterminer la variance dans chaque domaine du diagramme.

3. Donner les températures de fusion de l'albite et de l'anorthite.

On part d'un mélange de 100 g d'anorthite et 50,0 g d'albite à 1600°C. On effectue alors le refroidissement suffisamment rapide pour permettre un équilibre permanent entre la phase liquide et la phase solide jusqu'à une température de 1100°C.

4. Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement isobare du mélange. Pour chaque portion de droite, on précisera la ou les phase(s) en présence, les températures auxquelles apparaît le premier grain de solide et disparaît le dernier grain de solide. On prendra soin de remarquer que le diagramme du **Document 2** est donné en fraction molaire. A une température de 1300°C, donnez la composition en albite et anorthite de chacune des phases.

*On considère à présent la cristallisation lente de ce même mélange de 1600°C à 1100°C mais dans des conditions permettant une cristallisation fractionnée (**Document 3**).*

5. Dans le cas d'une cristallisation fractionnée, quelle est la composition des derniers grains qui cristallisent ? Cette composition dépend-elle de la composition du liquide considéré initialement ?

6. Dessiner l'allure d'un bloc de basalte refroidi en précisant schématiquement le type de plagioclase présent dans chaque strate.

7. Les cristaux sont prélevés et retirés du mélange quand la température du système est de 1480°C. Le liquide résiduel poursuit ensuite son refroidissement et on prélève à nouveau les cristaux formés à 1380°C que l'on retire. Le liquide restant est ensuite refroidi jusqu'à solidification totale : quelle est la masse et la composition du dernier solide ainsi obtenu.