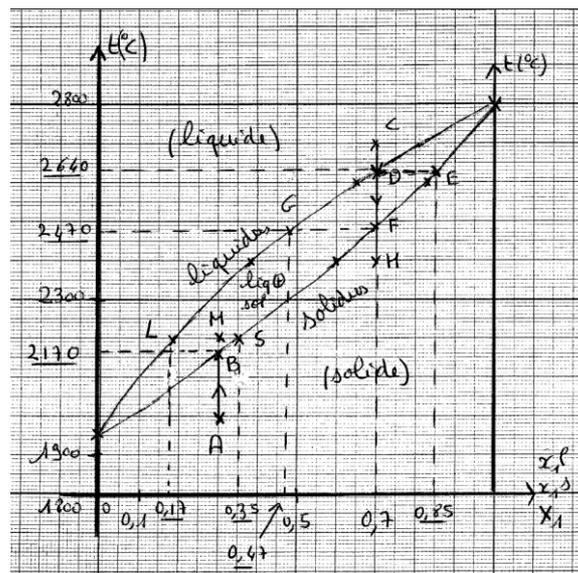


TD Chimie n°8 – Changement d'état solide-liquide d'un mélange binaire - Correction

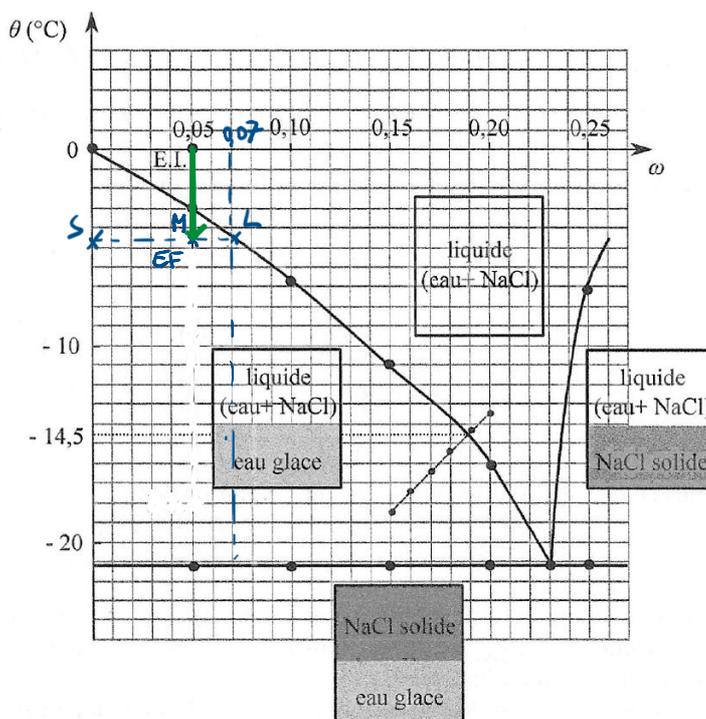
Exercice 1 : Diagramme NiO / MgO

- b. Voir cours :
Phase liquide et phase solide : $v = 3 \Rightarrow DDL = 2$
Domaine biphasique et sur les courbes : $v = 2 \Rightarrow DDL = 1$
- $t_{fus}(Ni^*) = 1960^\circ C$
- $t_{fus}(B) = 2170^\circ C$
- Phases présentes pour $x_1 = 0,30$: liquide + solide
Théorème des moments : $n_L = n_{tot} \times \frac{MS}{LS}$; $n_S = n_{tot} \times \frac{ML}{LS} \Rightarrow$
 $\frac{n_S}{n_L} = \frac{ML}{MS}$ Lecture graphique : $\frac{n_S}{n_L} = \frac{0,13}{0,05} = 2,6$
- a. $t_{sol}(D) = 2640^\circ C$
Composition de la phase solide : $x_1(E) = 0,85$
b. $t_{sol}(F) = 2470^\circ C$
Composition de la phase liquide : $x_1(G) = 0,47$
c. Composition du solide obtenu à $2400^\circ C$: $x_1(H) = 0,70$



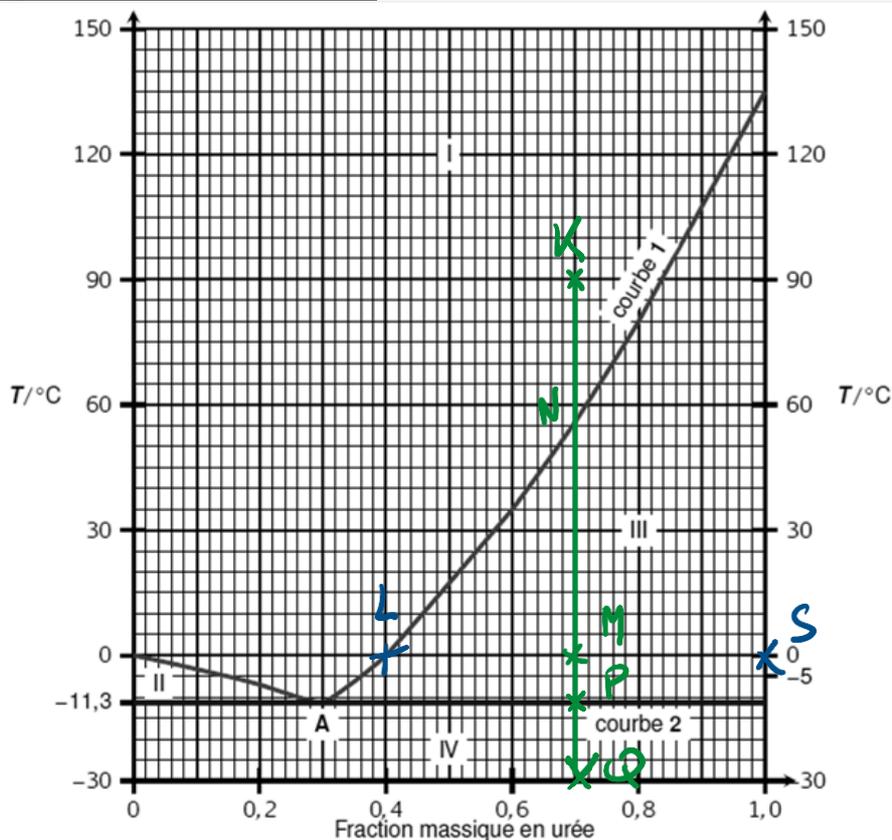
Exercice 2 : Du sel sur les routes en hiver

1.

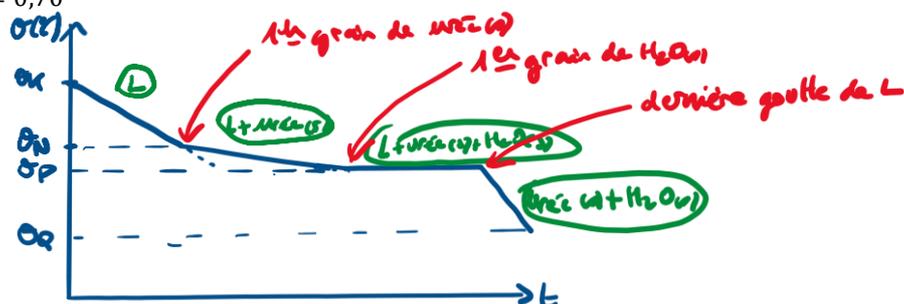


- Fraction massique en sel : $w = \frac{m_{NaCl}}{m_{NaCl} + m_{H_2O}} = 0,05 \Rightarrow$ le système binaire se situe dans le domaine liquide + $H_2O(s)$
Graphiquement, d'après le théorème de l'horizontale, en reportant sur le liquidus, on lit à $-4,5^\circ C$: $w_{H_2O}^L = 0,07$
D'après le théorème des moments : $m_L = m_{TOT} \frac{MS}{LS} = 100 \times \frac{0,05}{0,07} = 71 \text{ g}$
On en déduit : $m_{H_2O}^L = w_{H_2O}^L \times m_L = 5,0 \text{ g}$, ce qui correspond à la masse de glace fondue
A l'état final, on a donc : $m_{H_2O}^L = 5,0 \text{ g}$ $m_{H_2O}^S = 90,0 \text{ g}$ $m_{NaCl}^L = 5,0 \text{ g}$

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



1. Diagramme avec point eutectique : l'urée et l'eau sont non miscibles à l'état solide.
2. Courbe 1 : liquidus - Courbe 2 : solidus
3. I : L ; II : $\text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{L}$; III : $\text{urée}_{(s)} + \text{L}$; IV : $\text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{urée}_{(s)}$
4. point A = point eutectique : $\text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{urée}_{(s)} + \text{L}$
5. $w_{\text{urée}} = 0,70$



Domaine III : $\text{urée}_{(s)} + \text{L}$

X : T, P, $x_{\text{H}_2\text{O}(l),eq}$, $x_{\text{urée}(l),eq}$, $x_{\text{urée}(s),eq}$

Y : $x_{\text{H}_2\text{O}(l),eq} + x_{\text{urée}(l),eq} = 1$ $x_{\text{urée}(s),eq} = 1$ $\text{urée}_{(l)} \rightleftharpoons \text{urée}_{(s)} : K^0(T) = \frac{1}{x_{\text{urée}(l),eq}}$

$v = X - Y = 3$ $P = \text{cste} \Rightarrow DDL = v - 1 = 2$

Ligne eutectique (en P) :

X : T, P, $x_{\text{H}_2\text{O}(l),eq}$, $x_{\text{urée}(l),eq}$, $x_{\text{urée}(s),eq}$, $x_{\text{H}_2\text{O}(s),eq}$

Y : $x_{\text{H}_2\text{O}(l),eq} + x_{\text{urée}(l),eq} = 1$ $x_{\text{urée}(s),eq} = 1$ $x_{\text{H}_2\text{O}(s),eq} = 1$ $\text{urée}_{(l)} \rightleftharpoons \text{urée}_{(s)} : K^0(T) = \frac{1}{x_{\text{urée}(l),eq}}$

$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(s)} : K^0(T) = \frac{1}{x_{\text{H}_2\text{O}(l),eq}}$

$v = X - Y = 0$ $P = \text{cste} \Rightarrow DDL = v - 1 = 0$

6. Théorème des moments : $m_S = m_{TOT} \times \frac{ML}{LS} = 100 \times \frac{0,7-0,4}{1-0,4} = 50 \text{ g} = m_{\text{urée}(s)}$

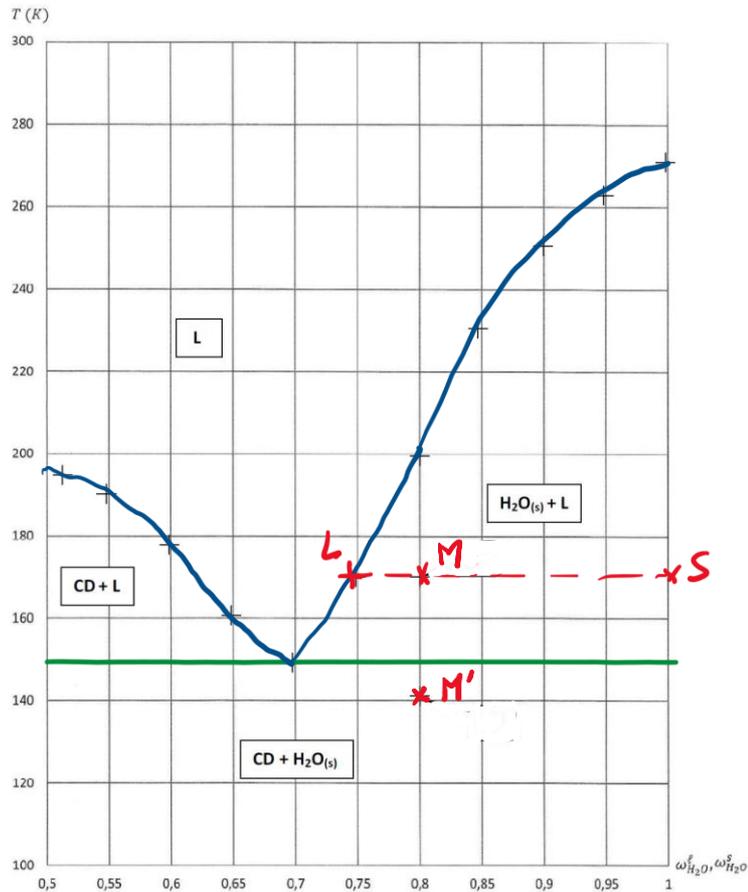
On en déduit : $m_{\text{urée}(l)} = m_{\text{urée}} - m_{\text{urée}(s)} = 20 \text{ g}$

Par ailleurs, $m_L = m_{TOT} - m_S = 50 \text{ g} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}(l)} = m_L - m_{\text{urée}(l)} = 30 \text{ g}$

7. $0,36 < w_{\text{urée}} < 1$: $\text{urée}_{(s)} + \text{L}$ $w_{\text{urée}}^L = 0,36$
 $0,16 < w_{\text{urée}} < 0,36$: L $w_{\text{urée}}^L = w_{\text{urée}}$
 $0 < w_{\text{urée}} < 0,16$: $\text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{urée}_{(s)}$ $w_{\text{urée}}^L = 0,16$

Exercice 4 : Etude du mélange eau-ammoniac

1. Diagramme binaire solide-liquide du mélange eau-ammoniac :



2. $CD : (H_2O)_a(NH_3)_b$

$$\frac{a}{b} = \frac{n_{H_2O}}{n_{NH_3}} = \frac{\left(\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}\right)}{\left(\frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}}\right)} = \frac{M_{NH_3}}{M_{H_2O}} \times \frac{m_{H_2O}}{m_{NH_3}} = \frac{M_{NH_3}}{M_{H_2O}} \times \frac{m_{H_2O}}{m_{TOT} - m_{H_2O}} = \frac{M_{NH_3}}{M_{H_2O}} \times \frac{\omega_{H_2O} \times m_{TOT}}{m_{TOT} - \omega_{H_2O} \times m_{TOT}} = \frac{M_{NH_3}}{M_{H_2O}} \times \frac{\omega_{H_2O}}{1 - \omega_{H_2O}}$$

AN : $\frac{a}{b} = 0,98 \quad \Rightarrow a = b = 1$ Le composé défini a pour formule : $(H_2O)(NH_3)$

3. Coordonnées de l'eutectique : $\omega_{H_2O} = 0,7$ $T = 148 K$

Ligne eutectique :

X : T, P, $x_{H_2O(l),eq}$, $x_{NH_3(l),eq}$, $x_{CD(s),eq}$, $x_{H_2O(s),eq}$

Y : $x_{H_2O(l),eq} + x_{urée(l),eq} = 1$ $x_{CD(s),eq} = 1$ $x_{H_2O(s),eq} = 1$

$$H_2O(l) + NH_3(l) \rightleftharpoons CD(s) : K^0(T) = \frac{1}{x_{H_2O(l),eq} \times x_{NH_3(l),eq}}$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s) : K''^0(T) = \frac{1}{x_{H_2O(l),eq}}$$

$v = X - Y = 1$ $P = \text{cste} \quad \Rightarrow DDL = v - 1 = 0 \quad \Rightarrow$ palier de température

4. Point M : $\omega_{H_2O} = 0,80$ et $T = 168 K$ Nature des phases : $H_2O(s) + L$

Théorème des moments : $m_S = m_{TOT} \times \frac{ML}{LS} = 10 \times \frac{0,8-0,75}{1-0,75} = 2,0 \text{ kg} \quad \Rightarrow m_L = 8,0 \text{ kg}$

On peut ainsi calculer : $m_{H_2O}^L = \omega_{H_2O}^L \times m_L = 0,75 \times 8 = 6,0 \text{ kg}$

$$m_{H_2O}^S = m_{H_2O} - m_{H_2O}^L = 2,0 \text{ kg}$$

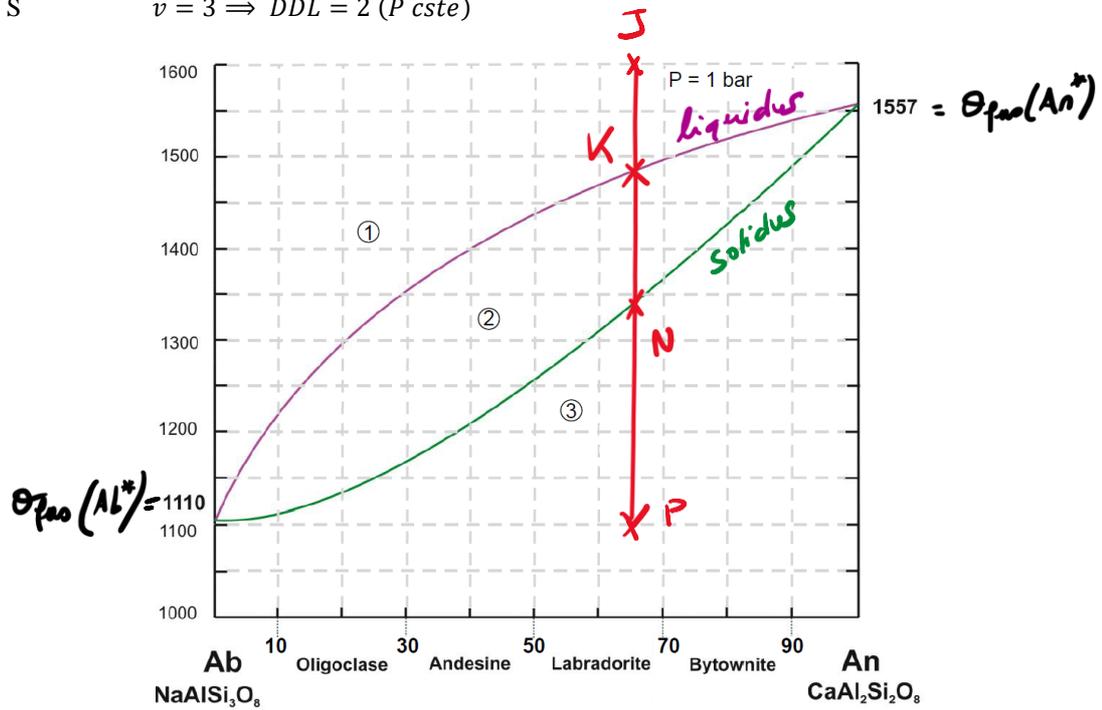
$$m_{NH_3}^L = 2,0 \text{ kg}$$

5. Point M' : $\omega_{H_2O} = 0,80$ et $T = 140 K$ Nature des phases : $H_2O(s) + CD(s)$

Exercice 6 : Formation de feldspaths-plagioclases

1. Le mélange albite-anorthite est entièrement miscible à l'état solide (diagramme à un fuseau).

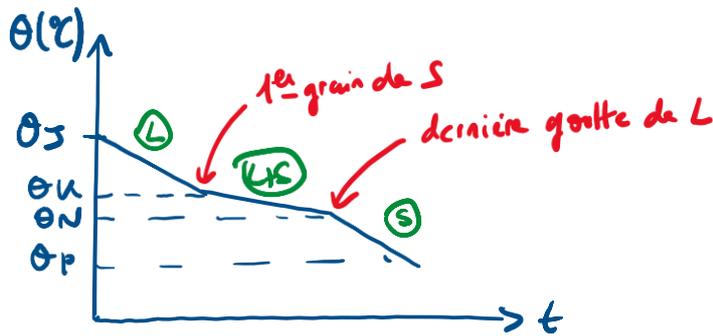
- 2. Domaine 1 : L $v = 3 \Rightarrow DDL = 2 (P \text{ cste})$ voir cours
- Domaine 2 : L+S $v = 2 \Rightarrow DDL = 1 (P \text{ cste})$
- Domaine 3 : S $v = 3 \Rightarrow DDL = 2 (P \text{ cste})$



3. $\theta_{fus}(An^*) = 1110^\circ C$ $\theta_{fus}(Ab^*) = 1557^\circ C$

$$x_{An} = \frac{n_{An}}{n_{An} + n_{Ab}} = \frac{\frac{m_{An}}{M_{An}}}{\frac{m_{An}}{M_{An}} + \frac{m_{Ab}}{M_{Ab}}} \quad AN : x_{An} = \frac{\frac{100}{278}}{\frac{100}{278} + \frac{50}{262}} = 0,65$$

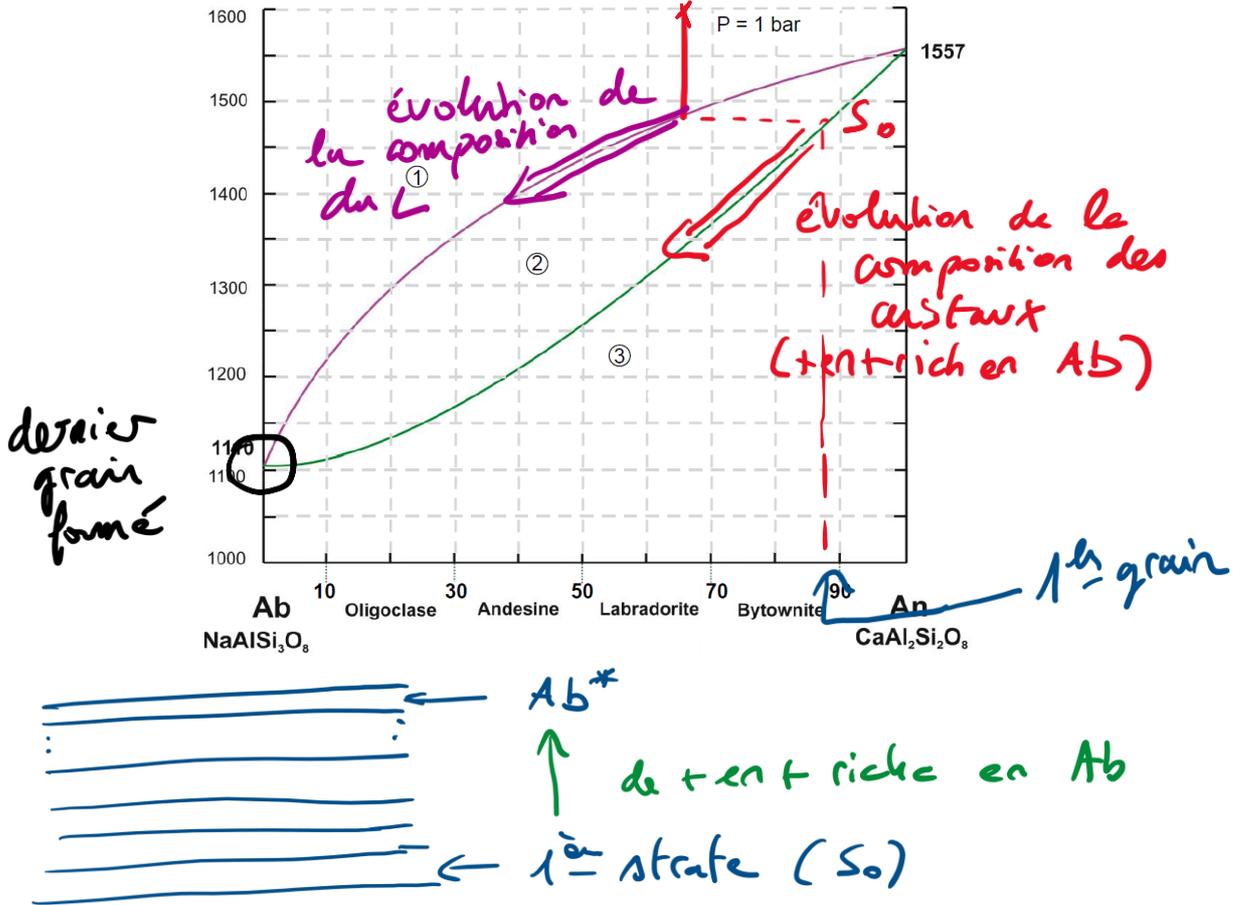
4. $x_{An} = \frac{n_{An}}{n_{An} + n_{Ab}} = \frac{\frac{m_{An}}{M_{An}}}{\frac{m_{An}}{M_{An}} + \frac{m_{Ab}}{M_{Ab}}} \quad AN : x_{An} = \frac{\frac{100}{278}}{\frac{100}{278} + \frac{50}{262}} = 0,65$



A $\theta = 1300^\circ C < \theta_N$, le mélange est solide : $x_{An} = 0,65$, et $x_{Ab} = 0,35$

5. Les derniers grains qui cristallisent sont constitués d'albite pure quelle que soit la composition du liquide considéré initialement.

6. Les cristaux formés sont de plus en plus riches en albite au cours du temps :



7. Correction températures : il faut lire 1450°C et 1350°C (et non 1480°C et 1380°C)

Composition en L₁:

Théorème des moments en M₁ : $n_{L_1} = n_{tot} \times \frac{MS_1}{L_1S_1} = 0,55 \times \frac{0,83-0,65}{0,83-0,52} = 0,23 \text{ mol}$

Dans L₁ : $n_{An}^{L_1} = x_{An}^{L_1} \times n_{L_1} = 0,52 \times 0,23 = 0,12 \text{ mol}$ et $n_{Ab}^{L_1} = x_{Ab}^{L_1} \times n_{L_1} = 0,48 \times 0,23 = 0,11 \text{ mol}$

Composition en L₂:

Théorème des moments en M₂ : $n_{L_2} = n'_{tot} \times \frac{MS_2}{L_2S_2}$ où $n'_{tot} = n_{L_1} = 0,23 \text{ mol}$ AN : $n_{L_2} = 0,23 \times \frac{0,68-0,52}{0,68-0,30} = 0,097 \text{ mol}$

Dans L₂ : $n_{An}^{L_2} = x_{An}^{L_2} \times n_{L_2} = 0,30 \times 0,097 = 0,029 \text{ mol}$ et $n_{Ab}^{L_2} = x_{Ab}^{L_2} \times n_{L_2} = 0,70 \times 0,097 = 0,068 \text{ mol}$

Composition du solide obtenu en S₃ qui est la même que celle du liquide en L₂ :

$n_{An}^{S_3} = 0,029 \text{ mol} \Rightarrow m_{An}^{S_3} = 8,06 \text{ g}$ $n_{Ab}^{S_3} = 0,097 \text{ mol} \Rightarrow m_{Ab}^{S_3} = 25,4 \text{ g}$

