

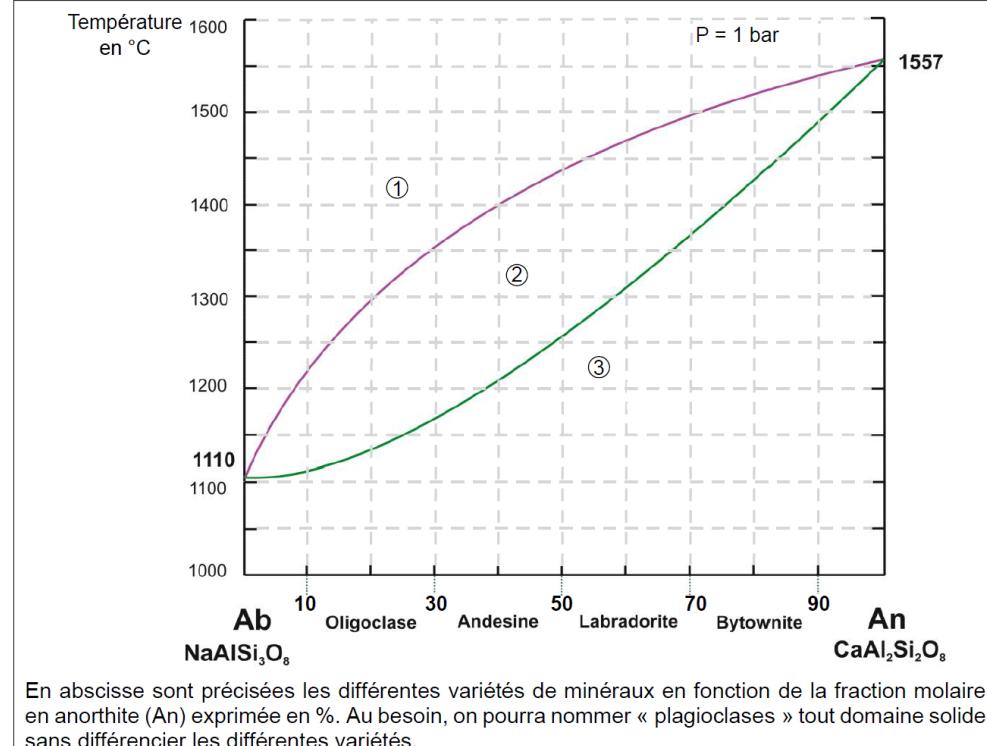
TD Chimie n°8 – Changement d'état solide-liquide d'un mélange binaire

Exercice 1 : 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 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($M = 262 \text{ g.mol}^{-1}$) et l'anorthite, notée An, de formule $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($M = 278 \text{ g.mol}^{-1}$).

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.

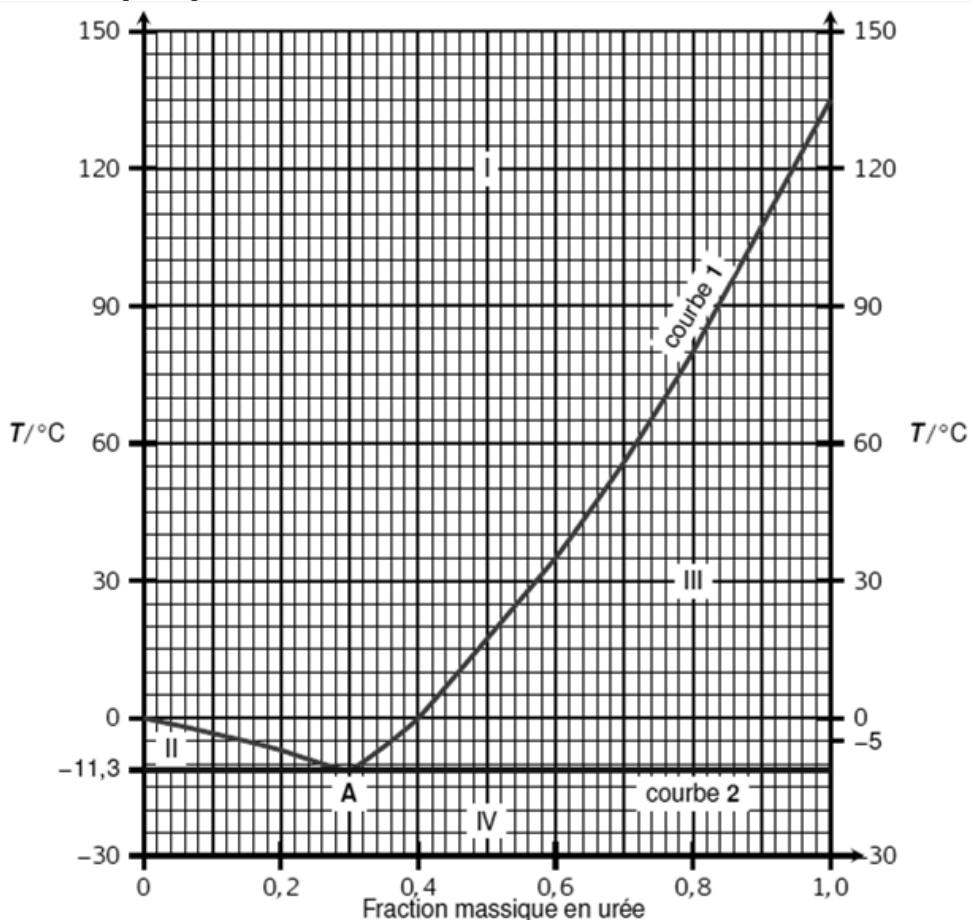
4. Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement isobare du mélange. Pour chaque portion de droite, on précisera la ou les phase(s) en présence, les températures auxquelles apparaît le premier grain de solide et disparaît le dernier grain de solide. On prendra soin de remarquer 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 1450°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.

Exercice 2 : Equilibre liquide-solide du binaire eau-urée

Le diagramme binaire eau-urée est fondamental en chimie industrielle, notamment pour comprendre la cristallisation, la concentration et la purification de l'urée fabriquée à partir du carbamate d'ammonium.



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

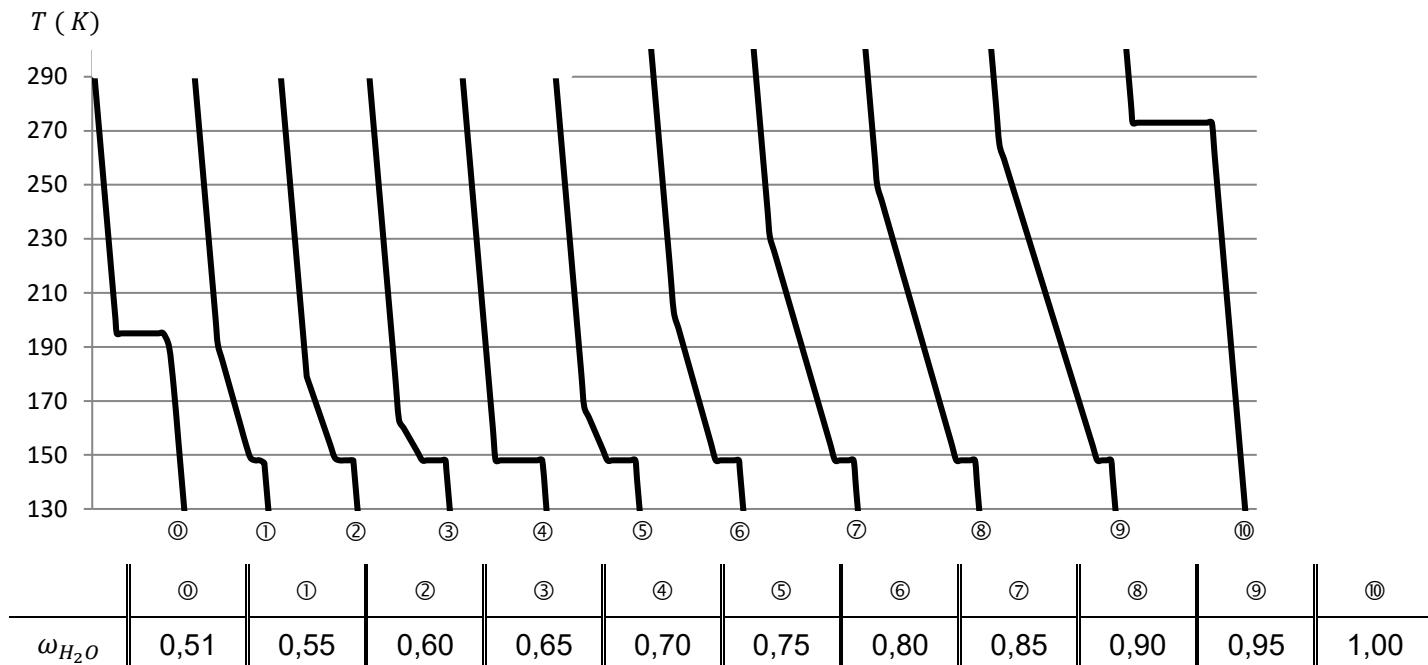
5. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique donnant l'évolution de la température du système en fonction du temps. Préciser les phénomènes se produisant aux différents points particuliers de la courbe. Calculer la variance du système pour les domaines où plusieurs phases coexistent.
6. Rechercher 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 $m_3 = 10,0 \text{ g}$ d'urée solide pure est portée à -5°C . À pression et température constantes, on apporte petit à petit une masse $m_4 = 90,0 \text{ g}$ 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 3 : 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 ($P = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$) 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 :



DONNEES :

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

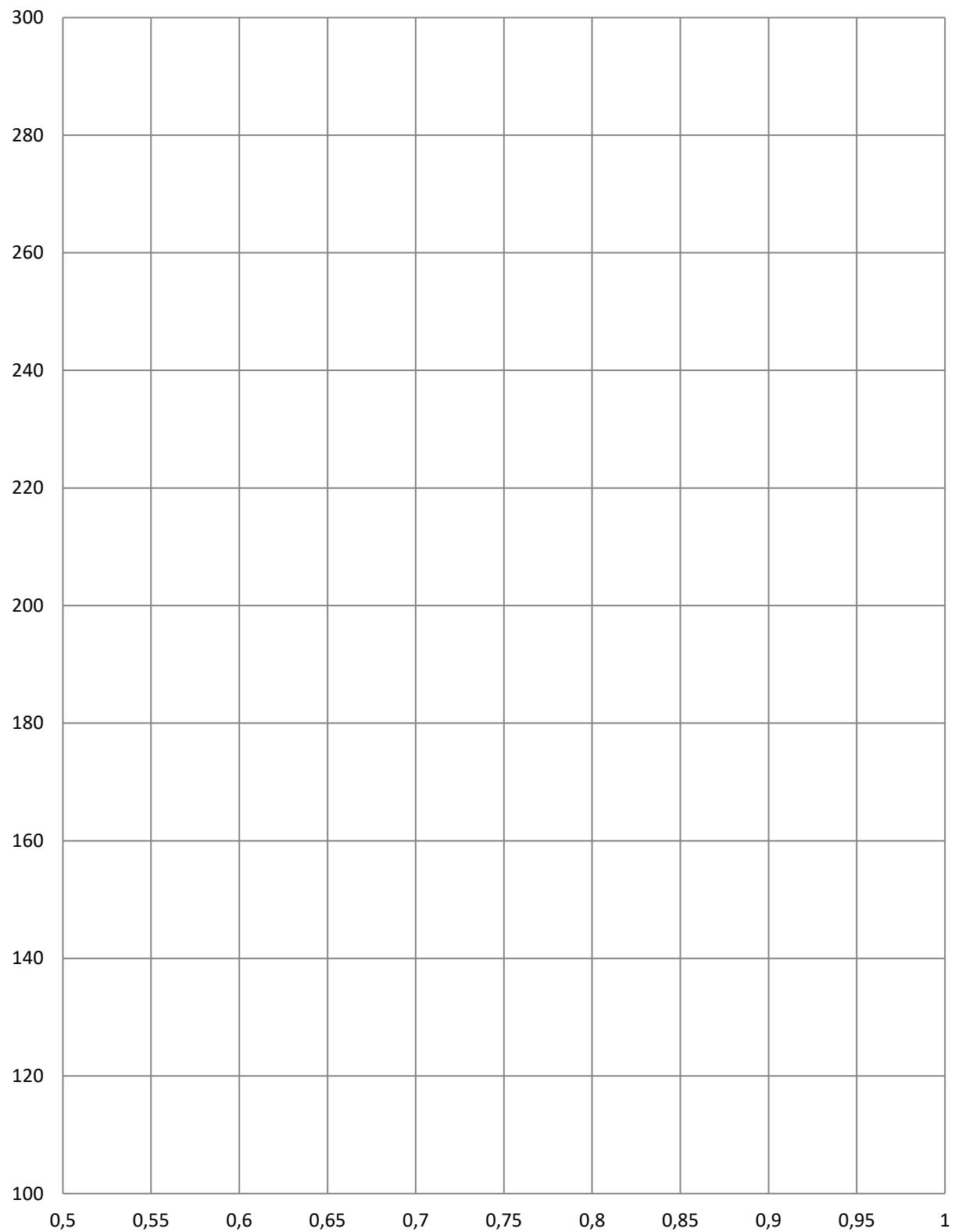
$\omega_{H_2O}^l$ désigne la fraction massique en eau dans la phase liquide.

$\omega_{H_2O}^s$ 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 $T = 148 \text{ K}$.

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 $m_1 = 8,0 \text{ kg}$ d'eau et une masse $m_2 = 2,0 \text{ kg}$ d'ammoniac à la température $T = 220 \text{ K}$. Au contact du sol, le mélange refroidit progressivement jusqu'à atteindre la température $T = 94 \text{ K}$.

4. Déterminer la nature et la masse des phases présentes lorsque la température atteint après refroidissement la valeur $T = 168 \text{ K}$.
5. Indiquer la nature des phases présentes lorsque la température atteint après refroidissement la valeur $T = 140 \text{ K}$.



Exercice 4 : Les solvants eutectiques profonds

Les solvants eutectiques profonds (SEP) constituent une classe de solvants utilisés de plus en plus fréquemment en remplacement des liquides ioniques. Ils présentent en effet des propriétés intéressantes comme une grande facilité de préparation, une bonne stabilité thermique et une ininflammabilité liée à leur faible pression de vapeur saturante.

Les SEP résultent de l'association d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur de liaison hydrogène dans des proportions correspondant à celles d'un mélange eutectique. Ils sont utilisés pour de nombreuses applications (électrochimie, extraction, catalyse...). On s'intéresse ici à un SEP à base d'imidazole et d'acide paratoluènesulfonique (APTS), utilisé pour le captage du dioxyde de carbone. Le diagramme binaire du mélange imidazole-APTS est donné sur la **figure 4** ci-dessous (sous pression atmosphérique). On pourra utiliser la notation I pour l'imidazole.

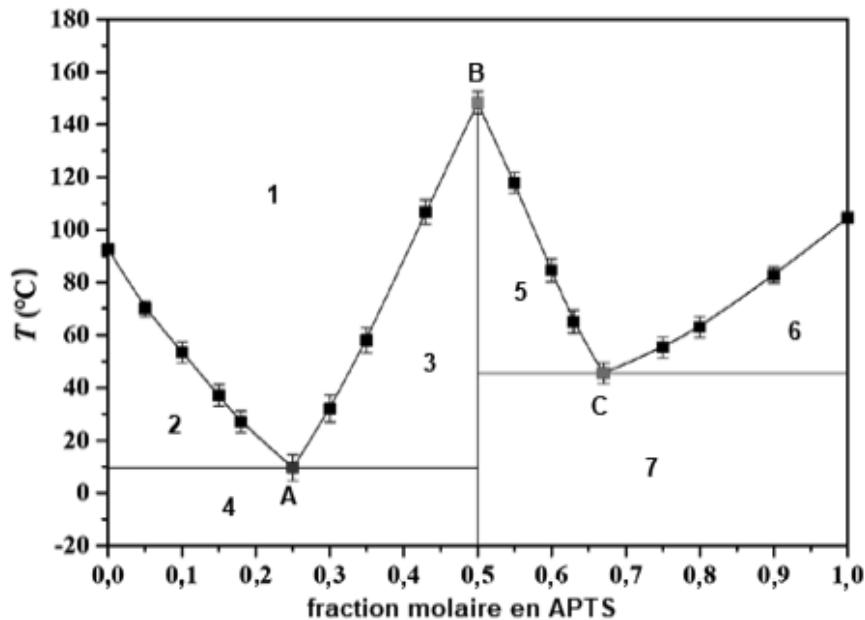


Figure 4 - Diagramme binaire isobare solide-liquide du mélange imidazole-APTS¹

1. Indiquer si l'imidazole et l'APTS sont miscibles à l'état solide.
2. À l'aide du diagramme de la **figure 4**, déterminer une estimation de la valeur de la température de fusion de l'imidazole
3. Préciser à quoi correspondent les points A, B et C. Déterminer la composition du composé défini.
4. Attribuer les domaines numérotés de 1 à 7 du diagramme de la **figure 4**
5. Déterminer la variance aux points A et B.

Un système est constitué de 17,2 g d'APTS et de 61,2 g d'imidazole. Le mélange est porté à 120°C. On le refroidit régulièrement, sous la pression atmosphérique, jusqu'à une température de -10°C.

6. 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.
7. Donner la composition et calculer les quantités de matières de chaque phase pour une température de 30°C. Donner la quantité de matière de chaque espèce présente dans chacune des phases.