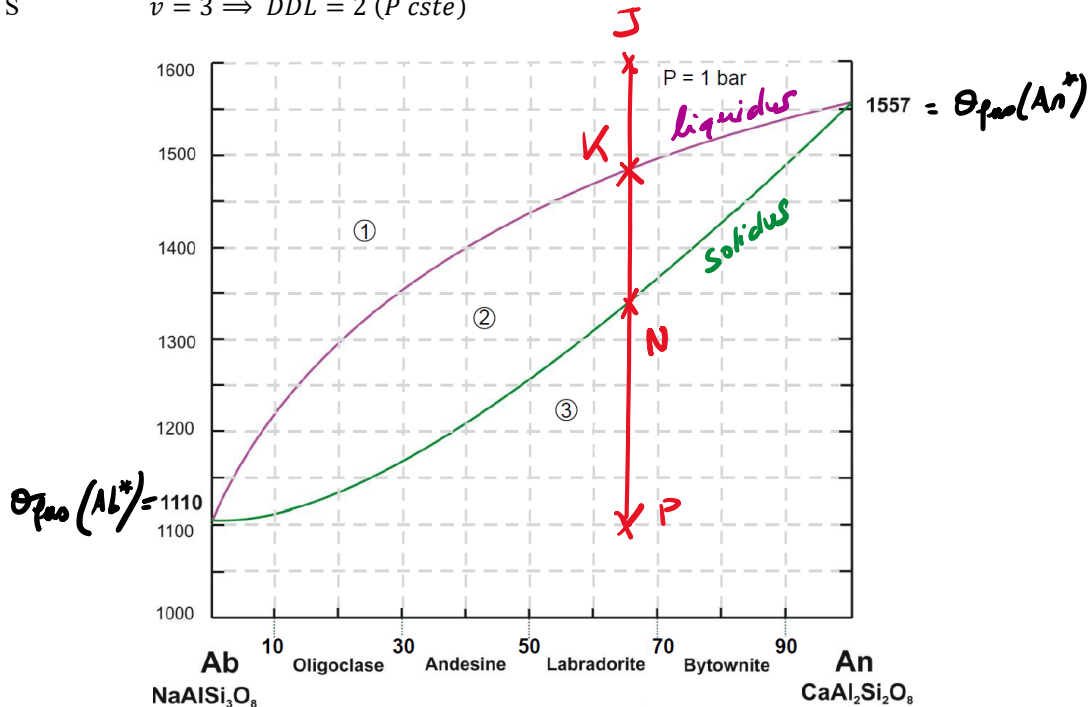


TD Chimie n°8 – Changement d'état solide-liquide d'un mélange binaire

Exercice 1 : Formation de feldspaths-plagioclases

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

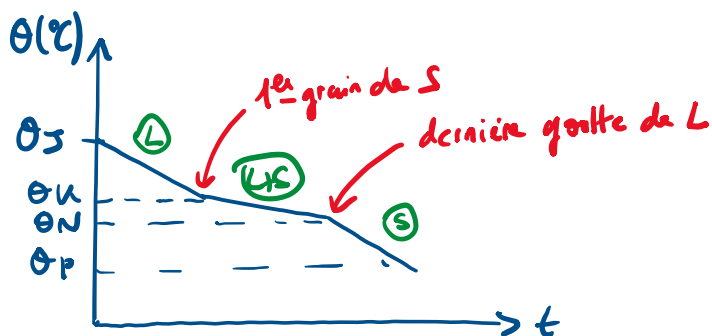
2. Domaine 1 : L $v = 3 \Rightarrow DDL = 2$ (P cste) voir cours
 Domaine 2 : L+S $v = 2 \Rightarrow DDL = 1$ (P cste)
 Domaine 3 : S $v = 3 \Rightarrow DDL = 2$ (P cste)



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

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

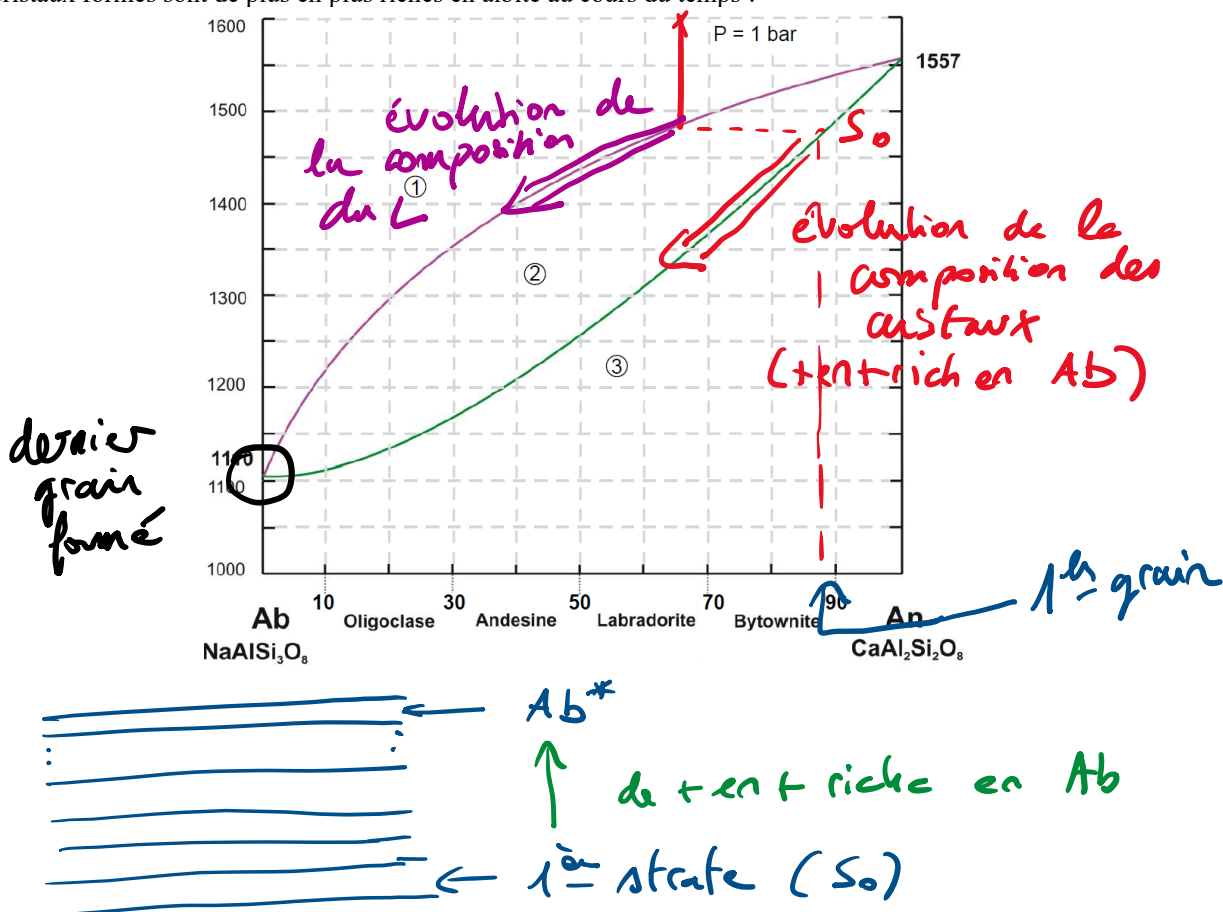
4. $x_{An} = \frac{n_{An}}{n_{An} + n_{Ab}} = \frac{\frac{m_{An}}{M_{An}}}{\frac{m_{An}}{M_{An}} + \frac{m_{Ab}}{M_{Ab}}} \quad AN : x_{An} = \frac{\frac{100}{278}}{\frac{100}{278} + \frac{50}{262}} = 0,65$



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 : $n_{L_1} = n_{tot} \times \frac{MS_1}{L_1S_1} = 0,55 \times \frac{0,83-0,65}{0,83-0,52} = 0,32 \text{ mol}$

Dans L₁ : $n_{An}^{L_1} = x_{An}^{L_1} \times n_{L_1} = 0,52 \times 0,32 = 0,17 \text{ mol}$ et $n_{Ab}^{L_1} = x_{Ab}^{L_1} \times n_{L_1} = 0,48 \times 0,32 = 0,15 \text{ mol}$

Composition en L₂:

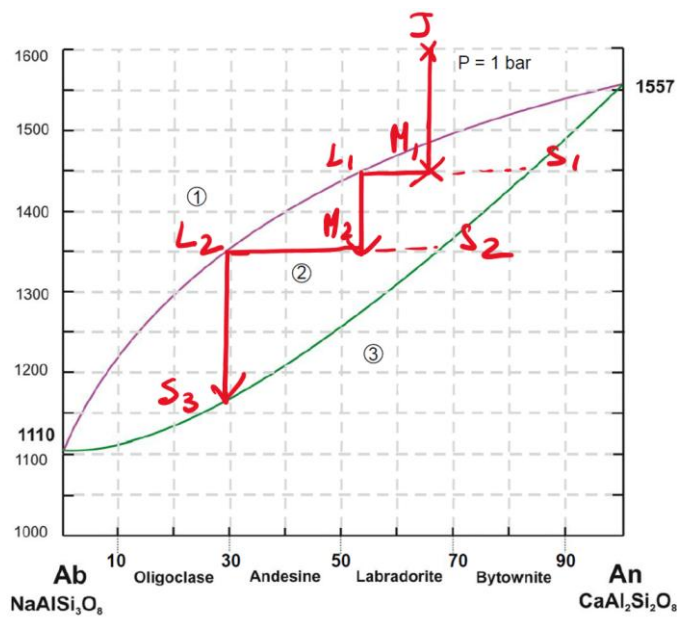
Théorème des moments en M₂ : $n_{L_2} = n'_{tot} \times \frac{MS_2}{L_2S_2}$ où $n'_{tot} = n_{L_1} = 0,32 \text{ mol}$ AN : $n_{L_2} = 0,32 \times \frac{0,68-0,52}{0,68-0,30} = 0,135 \text{ mol}$

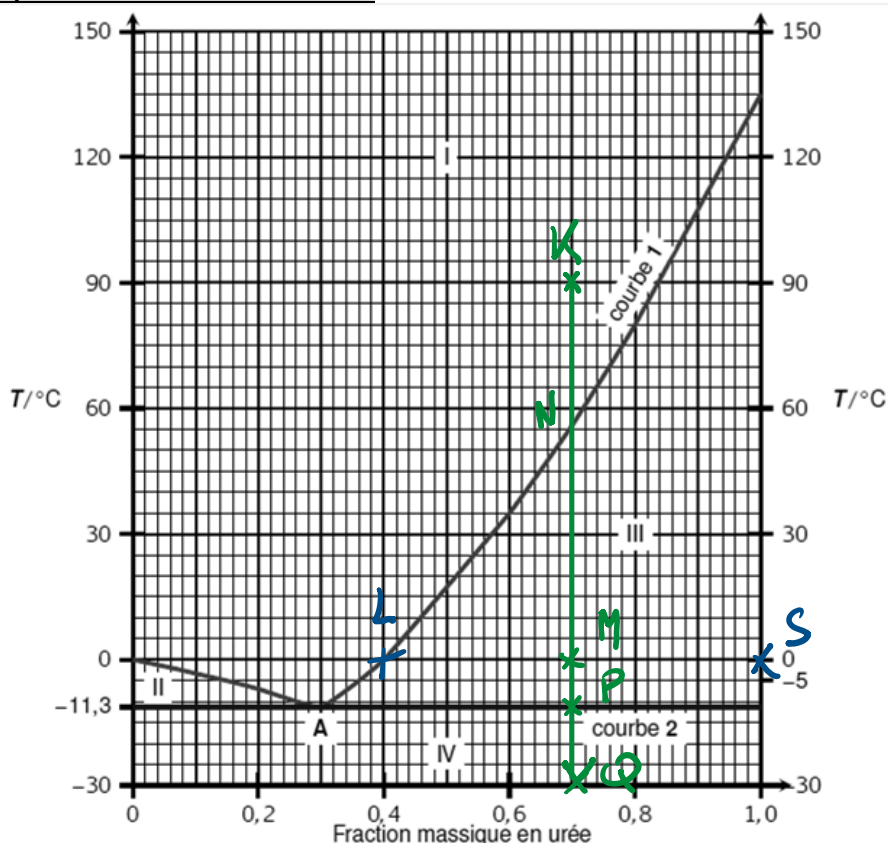
Dans L₂ : $n_{An}^{L_2} = x_{An}^{L_2} \times n_{L_2} = 0,30 \times 0,135 = 0,0405 \text{ mol}$ et $n_{Ab}^{L_2} = x_{Ab}^{L_2} \times n_{L_2} = 0,70 \times 0,135 = 0,095 \text{ mol}$

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

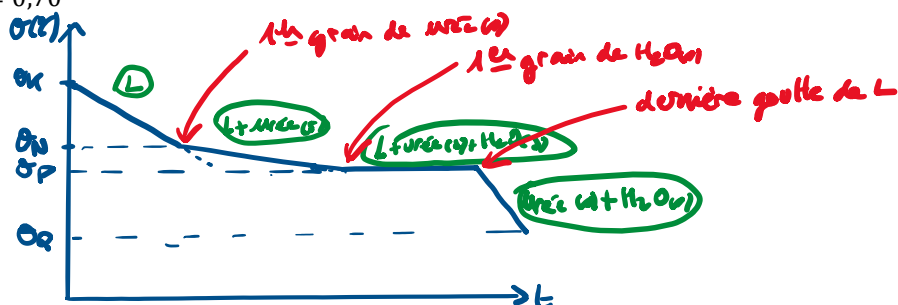
$n_{An}^{S_3} = 0,0405 \text{ mol} \Rightarrow m_{An}^{S_3} = 11,3 \text{ g}$

$n_{Ab}^{S_3} = 0,095 \text{ mol} \Rightarrow m_{Ab}^{S_3} = 24,9 \text{ g}$



Exercice 2 : 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 : $x_{\text{H}_2\text{O(l)eq}} + x_{\text{urée(l)eq}} = 1$ $x_{\text{urée(s)eq}} = 1$

$v = X - Y = 3$

P=cste

$$\text{urée(l)} \rightleftharpoons \text{urée(s)} : K^0(T) = \frac{1}{x_{\text{urée(l)eq}}}$$

$$\Rightarrow DDL = v - 1 = 2$$

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 : $x_{\text{H}_2\text{O(l)eq}} + x_{\text{urée(l)eq}} = 1$

$x_{\text{urée(s)eq}} = 1$

$x_{\text{H}_2\text{O(s)eq}} = 1$

$v = X - Y =$

P=cste

$$\Rightarrow DDL = v - 1 = 0$$

$$\text{urée(l)} \rightleftharpoons \text{urée(s)} : K^0(T) = \frac{1}{x_{\text{urée(l)eq}}}$$

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

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

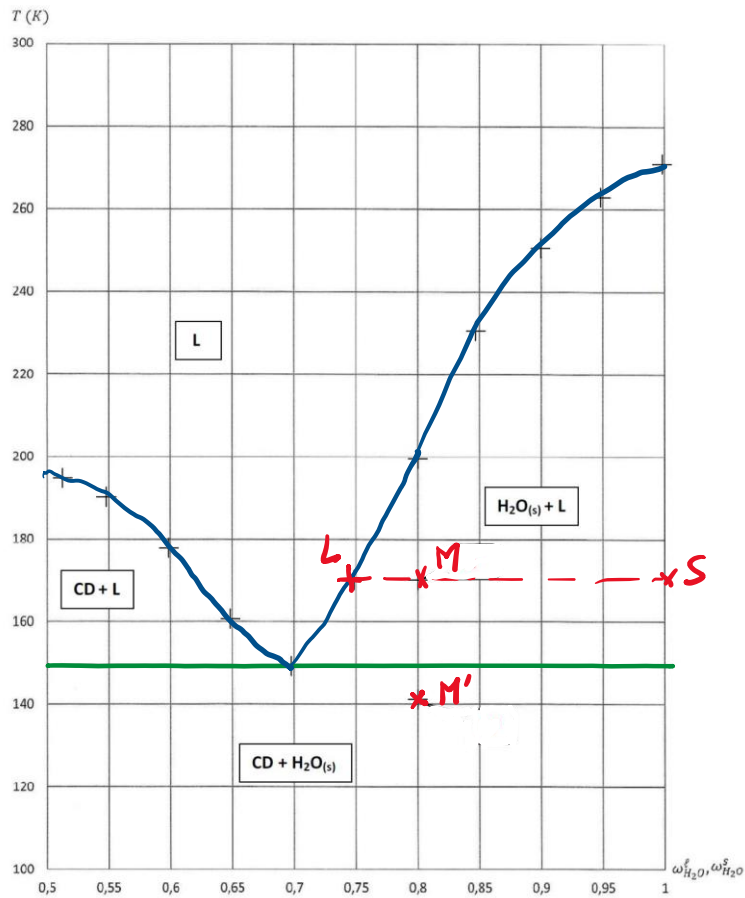
On en déduit : $m_{\text{urée(l)}} = m_{\text{urée}} - m_{\text{urée(s)}} = 20 \text{ g}$

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 3 : Etude du mélange eau-ammoniac

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



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

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

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

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

Ligne eutectique :

$$\begin{aligned} X : & T, P, x_{H_2O(l)eq}, x_{NH_3(l)eq}, x_{CD(s)eq}, x_{H_2O(s)eq} \\ Y : & x_{H_2O(l)eq} + x_{urée(l)eq} = 1 \quad x_{CD(s)eq} = 1 \quad x_{H_2O(s)eq} = 1 \\ & H_2O(l) + NH_3(l) \rightleftharpoons CD(s) : K^0(T) = \frac{1}{x_{H_2O(l)eq} \times x_{NH_3(l)eq}} \\ & H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s) : K'^0(T) = \frac{1}{x_{H_2O(l)eq}} \end{aligned}$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{On peut ainsi calculer : } m_{H_2O}^L &= \omega_{H_2O}^L \times m_L = 0,75 \times 8 = 6,0 \text{ kg} \\ m_{H_2O}^S &= m_{H_2O} - m_{H_2O}^L = 2,0 \text{ kg} \\ m_{NH_3}^L &= 2,0 \text{ kg} \end{aligned}$$

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

Exercice 4 : Les solvants eutectiques profonds

1. L'allure du diagramme avec points eutectiques montrent que l'imidazole et l'APTS ne sont pas miscibles à l'état solide.
2. La valeur de la température de fusion de l'imidazole se lit pour une fraction molaire en APTS nulle : $\theta_{fus}(I) \approx 87^\circ\text{C}$
3. **A et C** : points eutectiques **B** : composé défini (CD)
En notant $(I)_a(\text{APTS})_b$ la formule du composé défini, on a : $\frac{a}{b} = \frac{n_I}{n_{\text{APTS}}}$ au composé défini ($x_{\text{APTS}} = 0,5$), ce qui donne : $\frac{a}{b} = \frac{x_I}{x_{\text{APTS}}} = 1 \Rightarrow a = 1 \text{ et } b = 1$
4. **1** : phase liquide (L) **2** : L + I_(s) **3** : L + CD_(s) **4** : I_(s) + CD_(s) **5** : L + CD_(s) **6** : L + APTS_(s) **7** : APTS_(s) + CD_(s)

5. Point A :

$$X : T, P, x_{\text{APTS}}^L, x_I^L, x_I^S, x_{\text{CD}}^S$$

$$Y : x_{\text{APTS}}^L + x_I^L = 1 ; x_I^S = 1 ; x_{\text{CD}}^S = 1 ; I_{(s)} = I_{(l)} ; CD_{(s)} = I_{(l)} + \text{APTS}_{(l)}$$

$$V = X - Y = 1$$

Point B :

$$X : T, P, x_{\text{APTS}}^L, x_I^L, x_{\text{CD}}^S$$

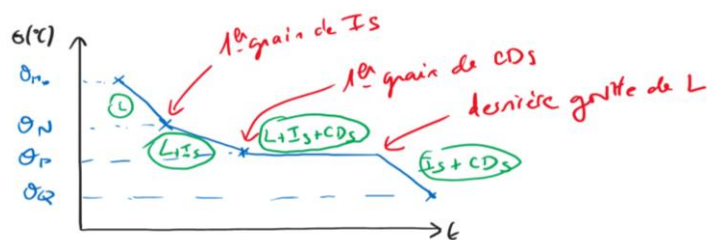
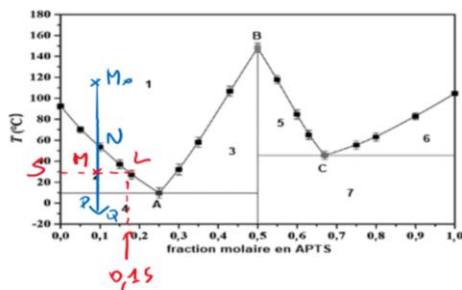
$$Y : x_{\text{APTS}}^L + x_I^L = 1 ; x_{\text{CD}}^S = 1 ; CD_{(s)} = I_{(l)} + \text{APTS}_{(l)} ; x_{\text{APTS}}^L = 0,5$$

$$V = X - Y = 1$$

La pression étant fixée, le nombre de degré de liberté de système est nul aux points A et B (la variance dite réduite ou particularisée est nulle) → palier de température sur la courbe d'analyse thermique (voir question suivante).

$$6. x_{\text{APTS}} = \frac{n_{\text{APTS}}}{n_{\text{APTS}} + n_I} = \frac{\frac{m_{\text{APTS}}}{M_{\text{APTS}}}}{\frac{m_{\text{APTS}}}{M_{\text{APTS}}} + \frac{m_I}{M_I}} \Rightarrow \text{AN: } x_{\text{APTS}} = \frac{\frac{17,2}{172}}{\frac{17,2}{172} + \frac{61,2}{68}} = 0,10$$

Allure de la courbe d'analyse thermique :



7. Composition : I_(l), APTS_(l), I_(s)

$$n_L = \frac{MS}{LS} = \frac{0,10}{0,15} = 0,67 \text{ mol}$$

$$n_S = n_{\text{TOT}} - n_L = \frac{m_{\text{APTS}}}{M_{\text{APTS}}} + \frac{m_I}{M_I} - n_L = n_I^S = 0,33 \text{ mol}$$

$$n_{\text{APTS}}^L = x_{\text{APTS}}^L \times n_L = 0,067 \text{ mol}$$

$$n_I^L = n_L - n_{\text{APTS}}^L = 0,60 \text{ mol}$$