

Examen de thermochimie (1h30 / F. Brunet)
Janvier 2015 – L3 ENS

Exercice 1 : Construction du diagramme de phases des silicates d'alumine (durée estimée = 15 mn)

Les courbes de réaction, disthène ↔ andalousite, disthène ↔ sillimanite, andalousite ↔ sillimanite ont été étudiées expérimentalement et le résultat de leur encadrement est présenté sur la Figure 1. La notation « disth.>sill. » signifie que le disthène est plus stable que la sillimanite aux conditions T et P correspondant à la position du symbole.

- 1) Ces trois courbes d'équilibre, qui se croisent en un point invariant, délimitent six secteurs. Pour chacun de ces six secteurs, classer entre eux les potentiels chimiques de chacun des polymorphes (e.g., $\mu_{dist}^{T,P} < \mu_{and}^{T,P} < \mu_{sill}^{T,P}$ où T et P correspondent au domaine de pression et température qui caractérise le secteur en question).
- 2) Indiquer, sur votre copie, les extensions stables et métastables des courbes qui émanent du point triple (on rappelle que l'extension métastable est la partie de la courbe d'équilibre entre deux polymorphes qui s'étend dans un domaine du diagramme de phase où ces deux polymorphes ne sont pas les plus stables).

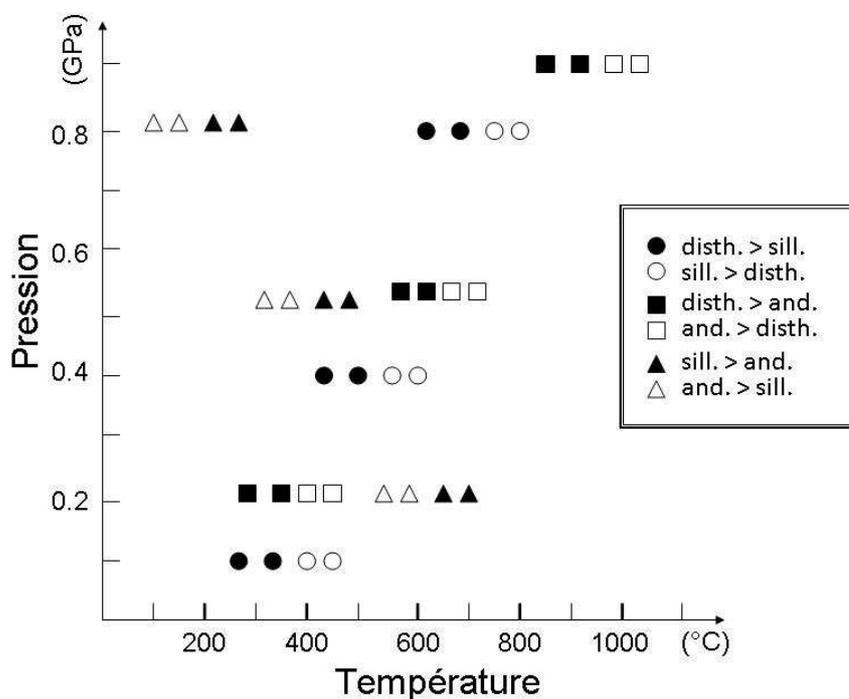
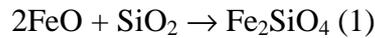


Figure 1 : Diagramme de phases des silicates d'alumine (données expérimentales)

PARTIE 2 : Réaction métamorphique et diffusion chimique (durée estimée = 1h15)

On considère la réaction métamorphique :



qui a lieu dans une roche telle que représenté sur la Figure 2a. Sur cette figure, des grains de FeO (wüstite) sont noyés dans une matrice de quartz. La réaction (1) conduit à la formation de couronnes de fayalite autour des grains de wüstite (Figure 2a).

Nous allons nous intéresser à la vitesse de croissance de ces couronnes de fayalite (Figure 2b) qu'on considérera comme limitée par la diffusion des espèces chimiques. Aussi, pour cela, nous

utiliserons la première loi de Fick à 1D, selon x : $j_x = -L \cdot \frac{d\mu}{dx}$ (2)

En effet, ce problème à trois dimensions peut être réduit, si les couronnes ne sont pas trop épaisses par rapport à la taille des grains de wüstite, à un problème unidimensionnel (Figure 2c). Pour simplifier les calculs, on prendra l'origine du repère ($x = 0$) à l'interface BC (wüstite – fayalite) à tout instant t ($t > 0$). L'épaisseur de la couronne est alors égale à x (Figure 2c). On va également considérer que seul FeO diffuse dans ce problème ($L_{\text{FeO}} \gg L_{\text{SiO}_2}$).

1) En conséquence, sur la Figure 3c, où se trouve la position de l'interface AB initial ? On donnera la valeur de son abscisse.

2) On donne le potentiel chimique à 1000°C et 1 bar de la fayalite, $\mu_{\text{F}}^{\circ}(1000) = -1810 \text{ kJ/mol}$, de la wüstite [$\mu_{\text{W}}^{\circ}(1000) = -385 \text{ kJ/mole}$] et du quartz, [$\mu_{\text{Q}}^{\circ}(1000) = -1015 \text{ kJ/mol}$]. La réaction, à 1000°C et 1 bar, produit-elle bien de la fayalite ?

3) En supposant que A et C sont à l'équilibre à l'interface AC et que B et C sont à l'équilibre à l'interface BC, donner la valeur du gradient de potentiel chimique de FeO [$\Delta\mu_{\text{FeO}}^{\circ}(1000^{\circ}\text{C})/\Delta x$] entre les interfaces AC et BC (on remarque que $\Delta x = x$), moteur de la diffusion de FeO. *On rappelle que $\mu_{\text{fayalite}}^{\circ} = 2\mu_{\text{FeO}}^{\circ} + \mu_{\text{SiO}_2}^{\circ}$.*

4) Dans quelle direction va diffuser FeO ?

5) Relier le flux total de FeO (j_{FeO}) qui rentre dans la zone réactionnelle, à la vitesse d'accroissement de la couronne réactionnelle ($\frac{dx}{dt}$). On notera V_{F} le volume molaire de la fayalite à 1000°C.

6) L'intégration de la loi de Fick (2) sur la zone réactionnelle permet également de déterminer le flux total de FeO (j_{FeO}) qui rentre dans la zone réactionnelle :

$$j_{\text{FeO}} = -L \frac{\Delta\mu_{\text{FeO}}^{\circ}(1000^{\circ}\text{C})}{x} \quad (3)$$

En utilisant la relation (3) et la réponse à la question 5), relier $\frac{dx}{dt}$ et $\Delta\mu_{\text{FeO}}^{\circ}(1000^{\circ}\text{C})$ puis intégrer la relation obtenue.

7) Tracer approximativement l'allure de la courbe $x = f(t)$ sachant qu'après 200 heures de réaction à 1000°C (1 bar), la couronne de fayalite possède une épaisseur de 5 μm . Où devrait se situer la courbe correspondante obtenue à 950°C à la même pression? Pourquoi ?

8) On supposera que la diffusion intracristalline (volumique) dans la fayalite est négligeable par rapport à la diffusion aux joints de grain. La relation obtenue en 7) ne tient compte ni de la taille des grains de fayalite ni de celle des joints de grain de fayalite, ces paramètres devraient-ils intervenir dans la vitesse de croissance des couronnes ? Justifier.

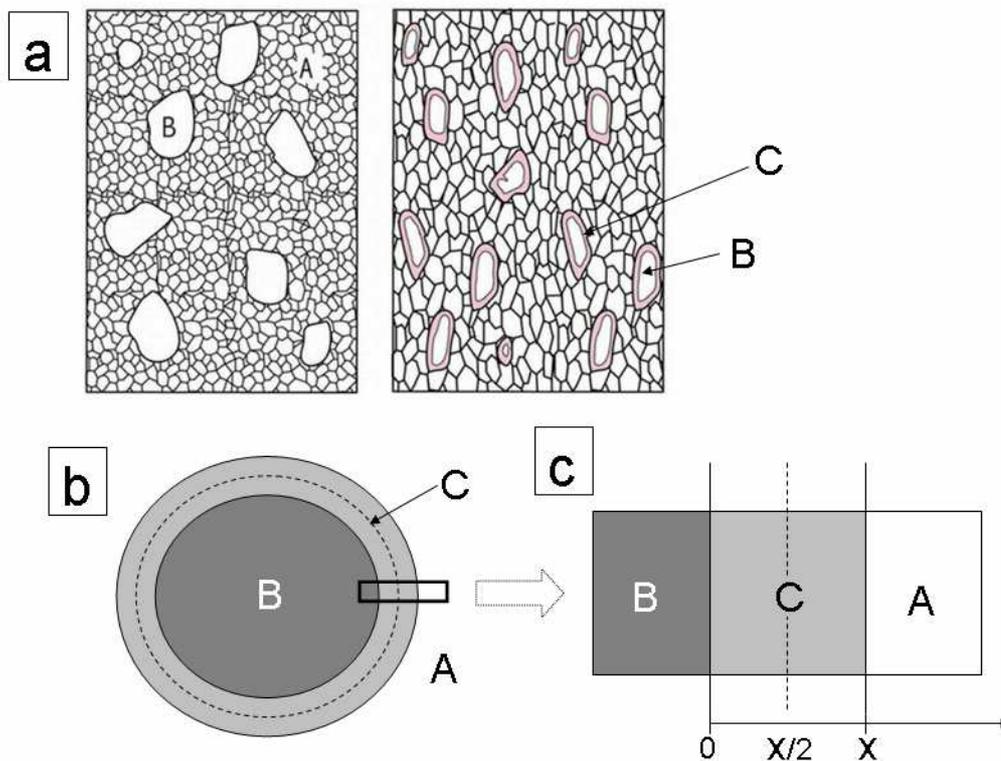


Figure 2 : *Métamorphisme et diffusion chimique.* (a) texture de la roche avec le développement de couronnes réactionnelles, (b) schéma d'un grain de B entouré de C produit de la réaction entre B et A, (c) passage à un problème 1D. Dans cet exercice, A = SiO_2 (quartz), B = FeO (wüstite) et C = Fe_2SiO_4 (fayalite).