

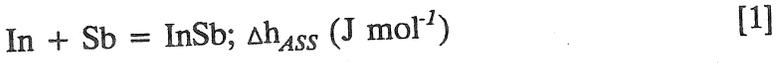
XVII-14 (1987-CS) Un laitier consiste en 60.0 kg SiO₂, 84.1 kg CaO, et 107.8 kg FeO. Le laitier est à l'équilibre avec du Fe liquide à 1800 K. Calculez p_{O₂} ainsi que la teneur en oxygène du Fe liquide, X_O, en utilisant le modèle de Temkin pour le laitier.

Données: 2Fe + O₂ = 2FeO ΔG_{1800K}^o = -288.7 kJ
 O₂ = 2O_(dissous dans Fe) K_{1800K} = X_O²/p_{O₂} = 1.515 x 10⁴

Réponse: 2.61 x 10⁻¹⁰ atm
 X_O = 1.99 x 10⁻³

XVII-15 (1987-CS) A partir des données thermodynamiques que vous trouverez à la figure XVII-15, quelle est votre interprétation qualitative de la structure des solutions solides Cu-Pt? (Deux ou trois phrases).

XVII-16 (1990-CS) Pour les alliages liquides In-Sb, Jordan a proposé que la solution consiste en atomes de In, atomes de Sb et "molécules" InSb, et que ces trois sortes de particules sont distribuées substitutionnellement et aléatoirement sur un seul réseau. Il existe un équilibre en solution entre les trois espèces:



et l'enthalpie, Δh_{ASS}, pour cette réaction d'association est indépendant de la composition. Dans 1 mole de la solution In-Sb, supposons qu'il y ait n_{InSb} moles de molécules InSb. Donc, il y aura (X_{Sb} - n_{InSb}) moles d'atomes de Sb et (X_{In} - n_{InSb}) moles d'atomes de In. Évidemment, n_{InSb} est une fonction de la composition. En supposant que le seul effet enthalpique soit

la formation de molécules selon la réaction [1] ci-dessus, calculez une expression pour l'enthalpie de mise en solution, Δh^m , ainsi qu'une expression pour l'entropie de mise en solution, Δs^m , en termes de Δh_{ASS} et X_{Sb} . En mettant $d\Delta g^m/dn_{InSb} = 0$, calculez une expression pour n_{InSb} en fonction de Δh_{ASS} et X_{Sb} . Enfin, en remettant cette expression dans les expressions pour Δh^m et Δs^m , exprimez Δh^m , Δs^m et Δg^m en fonction seulement de Δh_{ASS} et X_{Sb} . Tracez des courbes de Δh^m et Δs^m en fonction de X_{Sb} à $T = 1000$ K pour plusieurs valeurs de Δh_{ASS} .

XVII-17 (1990-CS) Un laitier liquide contient 10 mol SiO_2 , 70 mol FeO , 15 mol CaO et 5 mol Cu_2O .

- En utilisant le modèle de Temkin, calculez a_{Cu_2O} et a_{FeO} dans le laitier.
- Le laitier est à l'équilibre avec du Cu liquide à $1600^\circ C$. Calculez la teneur en fer du cuivre. (Utilisez le diagramme d'Ellingham).

Donnée: $\gamma_{Fe}^o = 10.5$ dans le Cu liquide à $1600^\circ C$.

Réponse: a) $a_{Cu_2O} = 0.0097$ b) $X_{Fe} = 0.012$
 $a_{FeO} = 0.64$

XVII-18 (1990-CS) Dans le $AgBr(sol)$, les défauts ponctuels principaux sont les ions de Ag interstitiels, Ag_i , et les lacunes cationiques dans le réseau de Ag , V_{Ag} . Les concentrations de ces défauts sont reliées par l'équilibre:

$$Ag_{Ag} = Ag_i + V_{Ag} \quad \Delta G^o = -RT \ln K$$

$$= -RT \ln [Ag_i] [V_{Ag}]$$

Take 1 mole of components as basis

XVII-16

$$X_{sb} + X_{In} = 1 \text{ (component fractions)}$$

$$\Delta H^{mix} = M_{Insb} \cdot \Delta h_{ASS}$$

$$\Delta S^{mix} = -R \left(\frac{M_{Insb}}{M_{TOT}} \ln \frac{M_{Insb}}{M_{TOT}} + \frac{M_{In}}{M_{TOT}} \ln \frac{M_{In}}{M_{TOT}} + \frac{M_{sb}}{M_{TOT}} \ln \frac{M_{sb}}{M_{TOT}} \right) \cdot M_{TOT}$$

where: $M_{TOT} = M_{Insb} + M_{In} + M_{sb}$

where: $M_{In} = X_{In} - M_{Insb}$ and $M_{sb} = X_{sb} - M_{Insb}$

$$M_{TOT} = 1 - M_{Insb}$$

$$\frac{d\Delta G^{mix}}{dM_{Insb}} = \Delta h_{ASS} + RT \left(\ln \frac{M_{Insb}}{M_{TOT}} - \ln \frac{M_{In}}{M_{TOT}} - \ln \frac{M_{sb}}{M_{TOT}} \right)$$

$$+ M_{Insb} \left(\frac{M_{TOT}}{M_{Insb}} \right) \left(\frac{-1}{M_{TOT}} + \frac{M_{Insb}}{M_{TOT}^2} \right)$$

$$+ M_{In} \left(\frac{M_{TOT}}{M_{In}} \right) \left(\frac{-1}{M_{TOT}} + \frac{M_{In}}{M_{TOT}^2} \right)$$

$$+ M_{sb} \left(\frac{M_{TOT}}{M_{sb}} \right) \left(\frac{-1}{M_{TOT}} + \frac{M_{sb}}{M_{TOT}^2} \right)$$

$$= \Delta h_{ASS} + RT \ln \left(\frac{M_{Insb} \cdot M_{TOT}}{M_{In} \cdot M_{sb}} + \frac{M_{TOT} + M_{Insb} - M_{TOT} - M_{In} - M_{TOT} - M_{sb}}{M_{TOT}} \right)$$

$$= \Delta h_{ASS} + RT \ln \frac{M_{Insb} (1 - M_{Insb})}{(X_{In} - M_{Insb})(X_{sb} - M_{Insb})} = 0$$

$$\frac{M_{Insb} (1 - M_{Insb})}{(X_{In} - M_{Insb})(X_{sb} - M_{Insb})} = \frac{X_{Insb}}{X'_{In} X'_{sb}} = K = e^{-\Delta h_{ASS}/RT}$$

(like a gas)

↓
Solve for M_{Insb} at any composition (X_{sb}, X_{In})