Énergétique des solutions
section 1

Devoirs

CHAPITRE I - GAZ PARFAITS - PREMIÈRE LOI

1. Masse moléculaire du NH_3.

La densité du NH_3(g) a été mesurée en pesant le gaz dans une grande bouteille. À P = 0.5 atm et T = 0°C, ρ = 0.3829 g/litre. Calculez la masse moléculaire du NH_3. Précisez vos hypothèses.

2. Bouteille d'eau.

Une bouteille de 5 litres, fermée sous vide, contient de l'eau (liquide) à 25°C. On chauffe la bouteille et toute l'eau entre dans la phase gazeuse. À 150°C, la pression totale dans la bouteille est de P_{total} = 300 torr. Combien la bouteille contient de grammes de H_2O?

Réponse: 1.024 g

3. Bouteille d'air.

Une bouteille fermée est pleine d'air à 40°C. La bouteille est refroidie lentement. On observe que l'eau commence à se condenser sur les parois à 25°C. On réchauffe la bouteille jusqu'à 30°C, et ensuite on chasse l'air de la bouteille avec de l'argon sec au-dessus d'une nacelle qui contient du P_2O_5 (qui absorbe l'eau). Le poids de P_2O_5 augmente de 0.230 g. Le volume de la bouteille est de 10.0 litres. Calculez la tension de vapeur de l'eau à 25°C.

Réponse: 23.7 torr

4. Processus cyclique sur un gaz parfait.

Le "système" est un gaz parfait. À l'état initial: P = 1 atm, V = 1 litre. Un processus cyclique s'effectue:

i. Le gaz est chauffé à V = 1 litre, jusqu'à P = 2 atm.
ii. Le gaz est chauffé réversiblement à P = 2 atm, jusqu'à V = 2 litres.
iii. Une expansion isotherme et réversible est effectuée jusqu'à P =1 atm.
iv. Le gaz est refroidi réversiblement à P = 1 atm, jusqu'à V = 1 litre.

(État final = État initial).
Calculez ΔU, q et w pour le processus cyclique.

5. Bombe calorimétrique.

ΔU^0_{298} a été mesurée dans une bombe calorimétrique pour la réaction:

$Fe_3C_{(s)} + 3\ O_{2(g)} = Fe_3O_{4(s)} + CO_{2(g)}$

ΔU^0_{298} = -1140 kJ

Calculez ΔH^0_{298}. Précisez toutes vos hypothèses.

Réponse: ΔH^0_{298} = -1145 kJ

6. Gaz réel vs gaz parfait.

L'équation d'état non idéale Pv = (RT + bP), avec b = 0.0156 litres, est une excellente approximation pour le H_2(g) pour p < 1500 atm. Une mole (1.0 mol) de H_2(g) à T = 25°C et à P = 1.0 atm subit à une compression isotherme et réversible jusqu'à 1/100 de son volume initial.
Calculez le travail réversible de compression :

(a) en utilisant l'équationd'état ci-haut ;
(b) en utilisant l'équation d'état idéale: Pv = RT.

Réponse: (a) 114.13 l-atm (b) 112.53 l-atm

7. Gaz monoatomique.

Trois moles d'un gaz parfait monoatomique se détend d'un état initial où T = 25°C, V = 1.0 l jusqu'à un volume final de 10.0 l contre une pression externe constante de P_{ext} = 2.0 atm. Le processus est adiabatique. Calculez la température finale du gaz après l'expansion. Pour un gaz idéal et monoatomique, u = (3/2)RT où u est l'énergie interne molaire.

Réponse: -24°C

CHAPITRE II - ENTHALPIE - BILANS DE CHALEUR

1. Chauffage du plomb.

Calculez la chaleur requise pour chauffer une mole de Pb de 298K jusqu'à 1300K à une pression constante de P = 1 atm.

Données:

$c_p(s) = (5.82 + 1.90 \times 10^{-3}\ T)$ cal/mol-K
$c_p(l) = 6.80$ cal/mol-K
$\Delta H^0_{fusion} = 1225$ cal/mol à $T^0_{fusion} = 600.5$ K

<u>Réponse</u>: 8000 cal

2. Oxydation du PbO

Calculez ΔH^0_{1250K} de la réaction: PbO = Pb + ½ O_2

Données:

L'enthalpie standard de formation de PbO à 298K est de -52.4 kcal/mol.

	$\left(h^0_T - h^0_{298}\right)$ cal·mol^{-1}		
Température (K)	Pb	PbO	O_2
1100	6640	10800	6208
1200	7320	15200	7040
1300	8000	16750	7873
1400	8780	18450	8716

<u>Réponse</u>: + 47810 cal.

3. Enthalpie et chaleur spécifiques du NaCl

On a mesuré ($h^0_T - h^0_{298}$) en fonction de T pour le NaCl en utilisant un calorimètre à chute:

Température (K)	($h^0_T - h^0_{298}$) cal·mol^{-1}
600	3830
700	5190
800	6590
900	8020
1000	9480
1100	17860
1200	19460
1300	21060

La température de fusion du NaCl est de $T^0_f = 1073$K.
Déterminez Δh^0_f du NaCl à T^0_f.
Calculez $c_p(l)$ et $c_p(s)$ (en supposant des valeurs constantes).

4. Refroidissement du Cu

On désire refroidir 20 tonnes courtes (40 000 livres) de Cu(l) de 1200°C à 1150°C par l'addition de Cu(s) à 25°C. Pendant le processus, les pertes causées par la radiation et la convection sont de 1000 kcal. Combien de livres de Cu à 25°C faut-il ajouter?

Données:

$c_p(l) = 7.50$ cal·mol^{-1} K^{-1}
$c_p(s) = (5.41 + 1.50 \times 10^{-3}\ T)$ cal mol^{-1} K^{-1}
$\Delta h_f^0 = 3120$ cal mol^{-1} à $T_f^0 = 1083$°C

<u>Réponse</u>: 1394 livres

5. Calcination de la pierre à chaux

On charge de la pierre à chaux, $CaCO_3$, à 25°C, dans un four à chaux électrique à 800°C, où la calcination s'effectue. Les produits sont de la chaux, CaO, et du gaz carbonique, CO_2. Combien d'énergie électrique (en kw-h) faut-il fournir pour produire 1000 kg de CaO? (Ignorez les pertes par radiation et par convection).

Données:

$CaO(s) + CO_2(g) = CaCO_3(s)$ $\Delta H_{298}^0 = -177.8$ kJ
$c_P(CaO) = (48.83 + 4.52 \times 10^{-5}\ T - 6.53 \times 10^5\ T^{-2})$ J/mol·K
$c_P(CO_2) = (44.14 + 9.04 \times 10^{-5}\ T - 8.54 \times 10^{-5}\ T^{-2})$ J/mol·K

<u>Réponse</u>: 1250 kw·h

6. Réaction «thermite»

Le Cr_2O_3 peut être réduit par l'aluminium selon une réaction "thermite":

$2\ Al_{(s)} + Cr_2O_{3(s)} = Al_2O_{3(s)} + 2\ Cr_{(s)}$

Parce que la réaction est très exothermique et très rapide, il n'est pas nécessaire de chauffer le système. Un mélange <u>stoechiométrique</u> d'$Al_{(s)}$ et de $Cr_2O_{3(s)}$ (sous forme de poudre) est mis dans un creuset à 25°C, et on met le feu aux réactifs. La réaction s'effectue rapidement (une explosion), et les réactifs sont complètement consumés. Les produits sont $Al_2O_{3(s)}$ et $Cr_{(l)}$ purs. Si la température maximale observée dans le creuset est de 1900°C, calculez la chaleur qui a été perdue à l'entourage par mole de Cr_2O_3 jusqu'au moment où la température atteint cette valeur maximale.

Données:

Enthalpies de formation à 298 K:
$\Delta H_{Al_2O_3}^0 = -400$ kcal/mol Al_2O_3
$\Delta H_{Cr_2O_3}^0 = -270$ kcal/mol Cr_2O_3
$c_p(Al_20_3(s)) = (27.38 + 3.08 \times 10^{-3}\ T - 8.20 \times 10^5\ T^{-2})$ cal·mol^{-1}K^{-1}
$c_p(Cr(s)) = (5.84 + 2.36 \times 10^{-3}\ T - 0.88 \times 10^5\ T^{-2})$ cal mol^{-1}K^{-1}
$c_p(Cr(l)) = 9.40$ cal mol^{-1}K^{-1}
$\Delta h_{fusion}^0 = 4600$ cal· mol^{-1} à $T_{fusion}^0 = 2123$K

<u>Réponse</u>: -32530 cal

7. Température de la flamme du méthane

Le méthane, CH_4, est brûlé avec une quantité stoechiométrique d'air (21%O_2, 79%N_2) (c'est-à-dire, après la réaction il ne reste ni de l'air, ni du CH_4). La combustion est complète (les produits sont du CO_2 et H_2O). Les pertes de chaleur sont négligeables. C'est-à-dire, le processus est adiabatique. Les réactifs entrent à 25°C. Calculez la température de la flamme (la température maximale atteinte par les produits).

Données:

Réaction	$\Delta H^0_{298}\ (kcal)$
$C + 2H_2 = CH_4$	-17.89
$C + O_2 = CO_2$	-94.05
$H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O(g)$	-57.80

$c_P = a + bT + cT^{-2}$ cal/mol-K

	a	**b**	**c**
CH_4	5.65	11.44×10^{-3}	-0.46×10^{5}
H_2	6.52	0.78×10^{-3}	0.12×10^{5}
O_2	7.16	1.00×10^{-3}	-0.40×10^{5}
CO_2	10.55	2.16×10^{-3}	-0.40×10^{5}
$H_2O(g)$	7.17	2.56×10^{-3}	0.08×10^{5}
N_2	6.66	1.02×10^{-3}	0

<u>Réponse</u>: 2330K

8. Température de la flamme de méthane avec excès d'air

Du méthane (CH_4) est brûlé à 25°C avec cinq fois la quantité stoechiométrique d'air requise pour en effectuer la combustion complète en CO_2 et en H_2O. C'est-à-dire, pour chaque mole de CH_4 qui entre dans le brûleur, 10 moles d'O_2 entrent aussi (avec 79/21 × 10 = 37,619 moles de N_2). Tout le CH_4 est consommé. Si la combustion est adiabatique, quelle est la température de la flamme?

Données :

$CH_{4\,(g)} + 2\,O_{2(g)} = CO_{2\,(g)} + 2\,H_2O_{\,(g)}$ $\Delta H^0_{298} = -801.993$ kJ

Température(K)	$\left(h^0_T - h^0_{298K}\right)$ J/mol				
	CH_4	O_2	CO_2	H_2O	N_2
400	3898	3061	4094	3470	2994
500	8300	6162	8488	6969	5973
600	13265	9332	13114	10569	8994
700	18767	12560	17913	14273	12058
800	24775	15839	22852	18082	15165
900	31256	19167	27916	21997	18314
1000	38176	22542	33094	26018	21506
1100	45499	25961	38379	30146	24741
1200	53192	29426	43768	34380	28018
1300	61217	32934	49257	38721	31338

<u>Réponse</u>: 829K

9. Purification du zinc

Le Zn peut être purifié par distillation sous vide à 727°C. Calculez la chaleur nécessaire pour vaporiser 1.0 mol de Zn(l) à 727°C. À cette température, la tension de vapeur du Zn est de 0.12 atm.

Données:

$\Delta h^0_V = 115310$ J·mol^{-1} à $T^0_V = 908$°C
$c_p(g) = 20.92$ J·mol^{-1}·K^{-1}
$c_p(l) = 31.38$ J·mol^{-1}·K^{-1}

<u>Réponse</u>: 117190 J·mol^{-1}

10. Solidification de l'aluminium surfondu

Un bain de Al(l) pur est en surfusion à 900K. La solidification commence à 900K et s'effectue adiabatiquement. C'est-à-dire, le processus est assez rapide pour que les pertes de chaleur soient négligeables. Donc, pendant la solidification, la température du système monte. Quand la température atteint la température de fusion, T_f^0 = 932K, quelle fraction de l'Al sera solidifiée?

Données:
Δh_f^0 = 10750 J·mol^{-1} à T_f^0 = 932 K
c_P(l)= 29.29 J·mol^{-1}·K^{-1}

<u>Réponse</u>: 0.087

11. Ferrosilicium

L'alliage Fe-Si avec 5% poids de Si est utilisé dans les transformateurs électriques. Pour préparer l'alliage, on ajoute du ferrosilicium $Fe_{0.5}Si_{0.5}$ solide à 25°C dans un bain de fer liquide à 1600°C. Calculez la température finale du bain si le processus est adiabatique.

Données:

X_{Si}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Δh^m_{1873K} (cal/mol)	-2840	-5560	-7420	-8660	-8930	-8410	-6950	-4950	-2540

$\left(h^{liq}_{1873K} - h^{sol}_{1873K}\right)_{Fe_{0.5}Si_{0.5}}$ = 19.00 kcal/(mol de $Fe_{0.5}Si_{0.5}$)
c_p(Fe liq) = 10.0 cal mol^{-1} (entre 1300°C et 1700°C)
c_p(Si liq) = 7.4 cal mol^{-1} (entre 1300°C et 1700°C)
Utilisez la "règle de Knopp" qui énonce que la capacité calorifique d'un alliage est approximativement la moyenne pondérée des capacités calorifiques des composants:
c_p(alliage) ≈ $X_{Fe}c_p$(Fe) + $X_{Si}c_p$(Si)

<u>Réponse</u>: 1330°C

CHAPITRE III - DILATATION - COMPRESSION

1. Pression dans le contenant

À 25°C, un contenant scellé est complètement plein d'eau. On augmente la température jusqu'à 35°C. Calculez la pression dans le contenant.

Données:

α = coefficient de dilatation volumétrique isobarique = 2.07×10^{4} K^{-1}
κ = coefficient de compressibilité isotherme = 4.50×10^{-5} atm^{-1}

<u>Réponse</u>: 46 atm

2. Variation de volume

Calculer ΔV quand 1.00 ml de Hg est chauffé à P = 1.0 atm de 0°C jusqu'à 100°C.

Données:

$\alpha = 0.18182 \times 10^{-3} + 0.0156 \times 10^{-6} (T - 273)$ K^{-1}

<u>Réponse</u>: 0.018260 ml

CHAPITRE IV - ENTROPIE - DEUXIÈME LOI

1. Expansion d'un gaz idéal

Trois moles d'un gaz idéal sont à 27°C et à P = 20.0 atm. Le gaz se détend jusqu'à une pression finale de 2.0 atm. Calculer ΔS et ΔS_{totale} pour chacun des cheminements suivants:

(a) Expansion réversible et isotherme.
(b) Expansion isotherme où la pression externe est de P_{ext} = 2.0 atm.

2. Entropie d'une pierre

Le système est une pierre avec une masse m = 1.0 kg. À l'état initial, la pierre se trouve sur une table. La pierre tombe de la table. La distance entre la table et le sol est de 1.0 m. À l'état final, la pierre est au sol. Calculez ΔE, ΔU, Q, W, ΔS, $\Delta S_{entourage}$ et ΔS_{totale} pour le processus. La température est de 25°C.

3. Réservoirs de chaleur

On met deux grands réservoirs de chaleur, un réservoir A à 100°C et un réservoir B à 200°C, en contact thermique pendant 10 secondes. Pendant ce temps, 1000 Joules passent du réservoir B au réservoir A. Les réservoirs étant très grands, le changement de leurs températures est négligeable. Calculez ΔS_{totale} pour ce processus.

<u>Réponse</u>: 0.57 J/K

4. Solidification du benzène

Un bécher contient du benzène liquide et du benzène solide à l'équilibre à 5.5°C (le point de fusion de benzène). On met le bécher dans un bain d'eau et de glace à 0°C et on attend jusqu'à ce que 1.00 mol de benzène se soit solidifiée. En supposant qu'il n'y a aucun transfert de chaleur avec l'entourage (procédé adiabatique), calculez ΔS_{totale} de ce processus.

Donnée: Δh^0_{fusion} = 9887 J/mol

<u>Réponse</u>: 0.714 J/K

5. Vaporisation du zinc

Le point d'ébullition du zinc est de T^0_V = 1184K. En utilisant la règle de Trouton, calculez l'entropie et l'enthalpie molaires de vaporisation du zinc, Δs^0_V et Δh^0_V.

6. Solidification du zinc

Étudions deux cas de solidification :

(a) Une mole de Zn passe de l'état liquide à l'état solide, en équilibre avec l'entourage, à 420°C (température de fusion).
(b) Une mole de Zn liquide à 400°C (métastable) passe à l'état solide, aussi à 400°C.

Pour chaque cas, calculez Δs^0_{Zn}, $\Delta s^0_{entourage}$, Δs^0_{totale}.

Données:

Température de fusion de Zn: 420°C Δh^0_{fusion} = 1740 cal/mol à 420°C
c_p (s) = 6.99 cal/mol·K c_p (l) = 7.50 cal/mol·K

Réponse :

Δs^0_{Zn} = -2.51 cal/mol·K $\Delta s^0_{entourage}$ = + 2.51 cal/mol·K
Δs^0_{Zn} = -2.495 cal/mol·K $\Delta s^0_{entourage}$ = + 2.57 cal/mol·K

CHAPITRE V - ÉQUILIBRE CHIMIQUE

1. Oxydation du Ni

Est-ce que le Ni sera oxydé ou est-ce que le NiO sera réduit lorsqu'un mélange de Ni(s) et NiO(s) est en présence d'une atmosphère composée de 15% CO_2, 5% CO, et 80% N_2?

Données:

$Ni + ½ O_2 = NiO$ ΔG^0_{1000K} = -148350 J

$CO + ½ O_2 = CO_2$ ΔG^0_{1000K} = -195700 J

2. Coussinets Cu-Mo_2S_3

On se propose de fabriquer un coussinet composé de petites particules de Mo_2S_3 dans une matrice de Cu. Est-ce que le Mo_2S_3 sera réduit par le Cu à la température de fabrication de 727°C? Supposez que Cu(s), Mo(s), Cu_2S(s) et Mo_2S_3(s) soient insolubles.

Données:

$Cu_2S(s) = 2Cu(s) + ½ S_2(g)$ $\Delta G° = 142880 + 26.02\ T\log_{10}T – 120.25\ T$ J

$Mo_2S_3(s) = 2Mo(s) + 3/2\ S_2(g)$ $\Delta G° = 607520 – 262.3\ T$ J

3. Pression partielle d'oxygène

Calculez la valeur de p_{O_2} à 1000K dans une atmosphère de H_2(g) et H_2O(g) où $p_{H_2}/p_{H_2O} = 6.0\times10^{-3}$. Est-ce que le NiO pur sera réduit dans cette atmosphère à 1000K?

Données:

$H_2(g) + ½ O_2(g) = H_2O(g)$ $\Delta G° = -246440 + 54.8\ T$ J

$Ni(s) + ½ O_2(g) = NiO(s)$ $K_{1000K} = 5.6 \times 10^7$

<u>Réponse</u>: $p_{O_2} = 2.65 \times 10^{-16}$ atm

4. Formation de sulfure

Du Ni solide pur est mis dans un atmosphère à 900K où p_{H_2}/p_{H_2S} = 50.0. Est-ce qu'il y aura formation d'un sulfure?

Données:

$Ni + H_2S = NiS + H_2$ ΔG^0_{900K} = -33.45 kJ

$3/2\ Ni + H_2S = ½\ Ni_3S_2 + H_2$ ΔG^0_{900K} = -18.53 kJ

5. Monoxyde d'azote

Quel est le pourcentage (volumétrique) de NO(g) dans l'air à 2200K si P_{totale} = 1.0 atm? (L'air contient 79% N_2 et 21% O_2 à 25°C)

Données:

$N_2(g) + O_2(g) = 2\ NO(g)$ $K_{2200K} = 1.10 \times 10^{-3}$

<u>Réponse</u>: 1.32%

6. Mélange de carbonate et d'oxyde de strontium avec du carbone

Quand on chauffe un mélange de $SrCO_3$(s), SrO(s) et C(s), la phase gazeuse à l'équilibre avec les trois solides consiste en CO(g) et CO_2(g). Si les trois solides sont mis dans un contenant fermé sous vide à 25°C, et si on chauffe ce système jusqu'à 850°C, on mesure une pression totale de 171 torr (les 3 solides étant toujours présents à 850°C). Si on répète l'expérience avec du $SrCO_3$ et du SrO (mais pas de C) dans le contenant au début, la pression totale à 850°C est de 2.47 torr. Calculez ΔG de la réaction suivante à 850°C:

$C(s) + CO_2(g) = 2\ CO(g)$

<u>Réponse</u>: -25480 J

7. Pentachlorure de phosphore

Un morceau de PCl_5(s) pesant 3.6 g est mis dans un contenant fermé sous vide à 25°C. Le volume du contenant est de 1.0 litre. On chauffe le système jusqu'à 200°C. Le solide se volatilise complètement et la pression totale mesurée à 200°C est de 1.00 atm. Calculez la constante d'équilibre K de la réaction suivante à 200°C:

$PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$

<u>Réponse</u>: 0.316

8. Composition de la phase gazeuse d'un mélange de monoxyde de carbone et d'eau

Une mole (1.00 mol) de CO et une mole (1.00 mol) de H_2O sont mises dans un contenant scellé et le système est chauffé jusqu'à 1500K. Quand l'équilibre sera atteint à 1500K, quelles seront les fractions molaires de CO, H_2O, CO_2 et H_2 dans la phase gazeuse? Quelle sera la pression partielle de O_2?

Données:

$2\ CO + O_2 = 2\ CO_2 \qquad \Delta G^0_{1500K} = -304.8$ kJ

$2H_2 + O_2 = 2\ H_2O \qquad \Delta G^0_{1500K} = -330.7$ kJ

Réponse: $p_{O_2} = 8.6 \times 10^{-12}$ atm

9. Hydrogène et sulfure d'hydrogène

Un contenant d'un volume de 100.0 l est vidé. Ensuite, on fait entrer 0.1 mol H_2S et 0.1 mol H_2. Le contenant est scellé et chauffé jusqu'à 1000°C. Calculez p_{H_2S}, p_{H_2} et p_{S_2} à l'équilibre.

Données:

$H_2S = H_2 + ½\ S_2 \qquad \Delta G^\circ = 27380$ J à 1000°C

<u>Réponse</u>:

$p_{H_2S} = 0.0958$ atm $\qquad p_{H_2} = 0.1129$ atm $\qquad p_{S_2} = 0.0043$ atm

10. Anhydride sulfureux, anhydride sulfurique et oxygène

Du $SO_3(g)$ est scellé à 25°C, à P = 1 atm, dans un contenant. Le système est chauffé (à volume constant) jusqu'à 1200K. Le SO_3 se décompose partiellement en SO_2 et O_2. Calculez les pressions partielles de SO_3, SO_2 et O_2 à l'équilibre à 1200K.

Données:

$SO_3(g) = SO_2(g) + ½\ O_2(g)$ ΔG^0_{1200K} = -12830 J

<u>Réponse</u>:
p_{SO_3} = 1.27 atm p_{SO_2} = 2.76 atm p_{O_2} = 1.38 atm

11. Gaz carbonique, monoxyde de carbone et oxygène

De l'oxygène pur est injecté dans un lit de coke (carbone) chaud à 1600°C. Quand l'équilibre est atteint, la phase gazeuse, qui consiste en CO, CO_2, et O_2 à P_{totale} = 1.0 atm, est en équilibre avec le coke. Calculez p_{CO}, p_{CO_2} et p_{O_2} à l'équilibre.

Données:

$C + ½\ O_2 = CO$ $\Delta G° = -26700 – 20.95\ T$ cal

$C + O_2 = CO_2$ $\Delta G° = -94200 – 0.2\ T$ cal

<u>Réponse</u>: $p_{O_2} = 4.08 \times 10^{-16}$ atm

12. Élément chauffant de molybdène

Le molybdène, un métal, est utilisé comme élément chauffant dans un four électrique qui est porté à une température de 1000K. Pour empêcher la formation d'oxyde de molybdène (MoO_2), il faut maintenir l'élément dans une atmosphère réductrice. Le seul gaz disponible est de "l'hydrogène humide" (H_2 saturé en H_2O à 25°C). Peut-on utiliser ce gaz afin de produire une atmosphère réductrice dans ce four électrique opérant à 1000K?

Données:

Tension de vapeur de H_2O à 25°C = 24 torr

$Mo(s) + O_2(g) = MoO_2(s)$ ΔG^0_{1000K} = -393 kJ

$H_2(g) + ½\ O_2(g) = H_2O(g)$ ΔG^0_{1000K} = -192 kJ

13. Vaporisation de l'eau

Pour le procédé: $H_2O(l) = H_2O(g)$ (p_{H_2O} = 1 atm), l'enthalpie standard est de: $\Delta h^0_{vaporisation}$ = 41086 $J \cdot mol^{-1}$ à l00°C.

Les capacités calorifiques molaires sont de:

$c_p(l) = 75.31\ J\ mol^{-1}K^{-1}$
$c_p(g) = 30.54 + 0.01029\ T\ \ J\ mol^{-1}K^{-1}$

(a) Calculez $\Delta g^0_{vaporisation}$ de H_2O à 200°C.
(b) Calculez la tension de vapeur de H_2O à 200°C.

<u>Réponse</u>: a) $\Delta g^0_{vaporisation}$ = -10516 $J \cdot mol^{-1}$
b) p_{H_2O} = 14.50 atm

14. Oxydation de l'aluminium

Calculez ΔH^0_{600K} , ΔS^0_{600K} , ΔG^0_{600K} et K_{600K} de la réaction suivante à 600K:

$2Al(s) + 3/2\ O_2(g) = Al_2O_3(s)$

Données:

$2Al(s) + 3/2\ O_2(g) = Al_2O_3(s)$ ΔH^0_{298} = -1675.27 kJ

	Al (s)	O_2 (g)	Al_2O_3 (s)
S^0_{298} (J mol^{-1} K^{-1})	28.322	205.307	50.936
C_p (J mol^{-1} K^{-1})	26.36	30.92	99.37

<u>Réponse</u>:

ΔH^0_{600K}	ΔS^0_{600K}	ΔG^0_{600K}	K_{600K}
-1675.19 kJ	-313.072 J/K	-1487.35 kJ	2.97×10^{129}

15. Réduction du gaz carbonique

Calculez ΔG° de la réaction suivante à 1000K.

$CO_2 + C = 2\ CO$

Données:

$C + ½\ O_2 = CO$ ΔH^0_{298} = - 110.541 kJ/mol
$C + O_2 = CO_2$ ΔH^0_{298} =- 393.505 kJ/mol

	ΔS^0_{298} (J mol^{-1} K^{-1})	c_p (J mol^{-1} K^{-1})
C	5.740	$0.109 + 38.94 \times 10^{-3}\ T - 1.481 \times 10^{5}\ T^{-2} - 17.385 \times 10^{-6}\ T^{2}$
CO	197.552	$28.409 + 4.100 \times 10^{-3}\ T - 0.460 \times 10^{5}\ T^{-2}$
CO_2	213.660	$44.141 + 9.037 \times 10^{-3}\ T - 8.535 \times 10^{-3}\ T^{-2}$
O_2	205.037	$29.957 + 4.184 \times 10^{-3}\ T - 1.674 \times 105\ T^{-2}$

<u>Réponse</u>: ΔG° = -4675 J

16. Grillage du sulfure de nickel

Pendant le procédé de grillage, le minerai de NiS est chauffé en présence d'air pour le convertir en NiO. Le SO_2 produit s'accumule dans le réacteur. En fonction des pressions de SO_2 et O_2, la phase solide la plus stable peut être du NiS, du NiO, ou du $NiSO_4$. Pendant un grillage à 1000 K on trouve que la p_{SO_2} =1.0 atm et que p_{O_2} = 10^{-2}atm. Quelle est la phase solide à l'équilibre?

Données:

$½\ S_2 + O_2 = SO_2$ ΔG^0_{1000K} = -289990 J
$Ni + ½\ O_2 = NiO$ ΔG^0_{1000K} = -146020 J
$Ni + SO_2 + O_2 = NiSO_4$ ΔG^0_{1000K} = -200460 J
$Ni + ½\ S_2 = NiS$ ΔG^0_{1000K} = -74370 J

17. Réduction de l'hématite

On se propose de réduire le minerai Fe_2O_3 (hématite) avec de l'hydrogène à 1000°C. Les conditions d'opération du four sont telles que p_{H_2} / p_{H_2O} = 1/1 dans le four à 1000°C. Quel sera le produit de la réduction: Fe, FeO, Fe_3O_4 ou Fe_2O_3?

Données:

$Fe + ½ O_2 = FeO$	$\Delta G^0_{1000°C}$ = - 189776 J
$3FeO + ½ O_2 = Fe_3O_4$	$\Delta G^0_{1000°C}$ = - 138130 J
$2Fe_3O_4 + ½ O_2 = 3Fe_2O_3$	$\Delta G^0_{1000°C}$ = - 68494 J
$H_2 + ½ O_2 = H_2O$	$\Delta G^0_{1000°C}$ = - 178128 J

<u>Réponse</u>: FeO

18. Graphite vs diamant

Quelle est la pression nécessaire à 25°C pour que le graphite se transforme en diamant?

$C_{(graphite)} = C_{(diamant)}$ ΔG^0_{298} = 2866 J/mol

Densités:

$\rho_{diamant}$ = 3.52 g/ml $\rho_{graphite}$ = 2.25 g/ml

Utilisez l'expression: dG = VdP (à T = constante).

<u>Réponse</u>: 14700 atm

19. Dépôt de silicium

Pour la fabrication des circuits intégrés, on se propose de faire déposer le Si(solide) par la décomposition du gaz SiI_4 (dépôt chimique en phase vapeur ou CVD : "Chemical Vapor Deposition"). Une mole (1.00 mol) de SiI_4 est introduite dans un contenant où on a fait le vide et dont le volume est de 1.00×10^4 litres. On porte le tout à 1400K. Du Si(solide) se dépose. À l'équilibre, dans la phase gazeuse, on trouve un total de 1.8735 mole de gaz à une pression totale P_{totale} = 0.215 atm. Les pressions partielles à l'équilibre sont:

p_I = 0.0876 atm

p_{SiI_4} = 0.0583 atm

p_{SiI_2} = 0.0564 atm

p_{I_2} = 0.0126 atm

La quantité de Si déposée est de 0.11182 mole.

(a) Calculez les constantes d'équilibre à 1400K des réactions suivantes:

$Si + I_2 = SiI_2$ (1)

$I_2 = 2I$ (2)

$Si + 2I_2 = SiI_4$ (3)

(b) On répète l'expérience avec 1.00 mole de SiI_4, à 1400K dans un volume de 1000 l (1.00×10^3 l). On constate que le silicium ne se dépose pas. Expliquez, en des mots qu'un profane puisse comprendre, le fait qu'il n'y ait pas de dépôt lorsque V = 10^3 l.

<u>Réponse</u>:

K_1 = 4.4762 K_2 = 0.6090 K_3 = 367.22

CHAPITRE VI - ACTIVITÉ CHIMIQUE

1. Activité du carbone dans un acier

Si un flux de CO_2 circule lentement à pression constante (totale) de 1 atm à 900°C au-dessus du graphite pur, la teneur en CO_2 du gaz à la sortie du four est de 2.95%, le reste étant du CO. Si un mélange de CO et de CO_2 circule à une pression totale de 1 atm à 900°C au-dessus d'un acier qui contient 0.6% (poids) de carbone, l'acier sera décarburé si la concentration de CO_2 est supérieure à 6.6%, et sera carburé dans le cas contraire. Calculez l'activité du carbone dans cet acier.

Réponse: 0.414

2. Élimination du cuivre de l'argent

Pour enlever le Cu de l'argent, on fait barboter de l'air (p_{O_2} = 0.21 atm) dans le bain. Du Cu_2O solide est produit. Si la réaction s'effectue à 1000°C, quelle teneur minimale en cuivre peut-on obtenir?

Pour les alliages liquides Ag-Cu, le coefficient d'activité henrien du cuivre (dans les solutions très diluées) est: γ^0_{Cu} = 3.54

$2Cu(liq) + ½ O_2 = Cu_2O$ (sol) ΔG^0_{1273K} = -77780 J

Réponse: X_{Cu} = 0.0107

3. Élimination du cuivre de l'or

Pour enlever le cuivre de l'or, on propose de faire barboter de l'oxygène pur (p_{O_2} = 1.0 atm) dans le bain à 1400K. (L'oxyde d'or n'est pas stable).

(a) Quel oxyde de cuivre est produit?
(b) Quel teneur minimale en cuivre peut-on obtenir? Que pensez-vous de cette méthode d'affinage?

Données:

$2Cu(l) + ½ O_2 = Cu_2O(s)$ ΔG^0_{1400K} = - 73.22 kJ

$Cu(l) + ½ O_2 = CuO(s)$ ΔG^0_{1400K} = -35.56 kJ

Le coefficient d'activité henrien du cuivre dans l'or à 1400K est : γ^0_{Cu} = 0.20

Réponse: (b) X_{Cu} = 0.22

4. Récupération de l'argent d'un bain de plomb

On ajoute du zinc pour enlever l'argent dissout dans un bain de plomb liquide à 500°C. Un composé solide, Ag_2Zn_3, se forme et flotte à la surface du bain. Calculez la teneur en argent du plomb liquide à l'équilibre après ce procédé de désargentage.

Données: $2 Ag(l) + 3 Zn(l) = Ag_2Zn_3(s)$ $\Delta G^0_{500°C}$ = -127.6 kJ

γ^0_{Zn} (dans Pb) = 11

γ^0_{Ag} (dans Pb) = 2.027

Après désargentage, X_{Zn} (dans Pb) = 0.0146

Réponse: $X_{Ag} = 3.74 \times 10^{-4}$

5. Dézincification du plomb

Pour enlever le Ag du Pb, on ajoute du Zn. Il en résulte deux phases liquides et presque tout l'argent entre dans la phase Zn qu'on retire. Maintenant, il y a une solution diluée de Zn dans le Pb. Pour enlever le Zn, on fait barboter du Cl_2(g) dans la solution afin de produire une phase de $ZnCl_2$(liquide). Cette phase contient aussi du $PbCl_2$ en solution, et on doit arrêter le procédé à un moment donné pour éviter une perte excessive de Pb. Supposons qu'on arrête le procédé lorsque la fraction molaire du $PbCl_2$ dans la solution de chlorures est de 0.01.
Calculez la fraction molaire finale de Zn dans le Pb.
Supposez que la solution $PbCl_2$-$ZnCl_2$ est idéale et que la réaction s'effectue à 400°C.

Données:

Pb (liq) + Cl_2 = $PbCl_2$ (liq) ΔG^0_{673K} = -264180 J

Zn (liq) + Cl_2 = $ZnCl_2$ (liq) ΔG^0_{673K} = -316440 J

$a_{zn} = \gamma_{Zn}\ X_{Zn}$ où γ_{Zn} = 27 dans un alliage dilué de Pb-Zn à 400°C

<u>Réponse</u>: $X_{Zn} = 3.22 \times 10^{-4}$

6. Composition d'une couche d'oxyde sur l'alliage Co-Ni

Un alliage Co-Ni (solution solide) s'oxyde à 1650K. La couche d'oxyde est une solution solide CoO-NiO. À l'interface, le métal et l'oxyde sont à l'équilibre. La composition de l'alliage est de X_{Co} = 0.51 (fraction molaire). Quelle est la composition de l'oxyde?
Supposez que les solutions solides soient idéales.

Co + ½ O_2 = CoO ΔG^0_{1650K} = -118683 J

Ni + ½ O_2 = NiO ΔG^0_{1650K} = -95655 J

<u>Réponse</u>: X_{CoO} = 0.848

7. Électrolyse de l'aluminium

L'aluminium est élaboré par l'électrolyse à 1293 K d'un bain de cryolithe liquide. La cryolithe est une solution de NaF et de AlF_3. À 1293 K, l'activité du NaF(l) dans la cryolithe est de 0.414 et celle de AlF_3(l) est de 4.562×10^{-4}. L'aluminium liquide produit est en contact avec le bain de cryolithe et les deux phases (métal et cryolithe) sont à l'équilibre. Calculez la teneur en Na dissout dans l'aluminium produit par ce procédé.

Données:

Na(l) + ½ F_2 = NaF(l) ΔG^0_{1293K} = -440.37 kJ

Al(l) + ⅗ F_2 = AlF_3(l) ΔG^0_{1293K} = -1117.13 kJ

γ^0_{Na} = 165 dans l'aluminium liquide à 1293K (coefficient d'activité)

<u>Réponse</u>: 58 ppm (atomique)

8. Sulfuration d'un cupronickel

Dans un alliage solide Cu-Ni à 700K avec X_{Ni} = 0.1, les activités du cuivre et du nickel sont respectivement de a_{Cu} = 0.88 et a_{Ni} = 0.172. L'alliage est dans une atmosphère gazeuse de soufre à 700K. Quel sulfure est produit, le Cu_2S ou le Ni_3S_2?

Données:

$4Cu(s) + S_2(g) = 2Cu_2S(s)$ ΔG^0_{700K} = - 219240 J

$3Ni(s) + S_2(g) = Ni_3S_2(s)$ ΔG^0_{700K} = -216730 J

Les sulfures sont solides et immiscibles à cette température.

9. Récupération du Zn par distillation sous vide

Afin d'enlever le Zn du Pb, on propose la distillation sous vide à 500°C. Calculez le vide (en torr) nécessaire pour réduire la teneur en Zn jusqu'à 0.01% atomique.

Données:

γ^0_{Zn} = 11 (coefficient d'activité du Zn dans le Pb à 500°)

$\log_{10} p^0_{Zn} = 12.00 - 6670\ T^{-1} - 1.126 \log_{10} T$ (torr) (p^0_{Zn} est la tension de vapeur du zinc pur)

<u>Réponse</u>: 1.45×10^{-3} torr

10. Mélange Mg-Zn liquide et sa phase gazeuse

Les températures, enthalpies et entropies standards d'ébullition du Zn liquide et du Mg liquide sont:

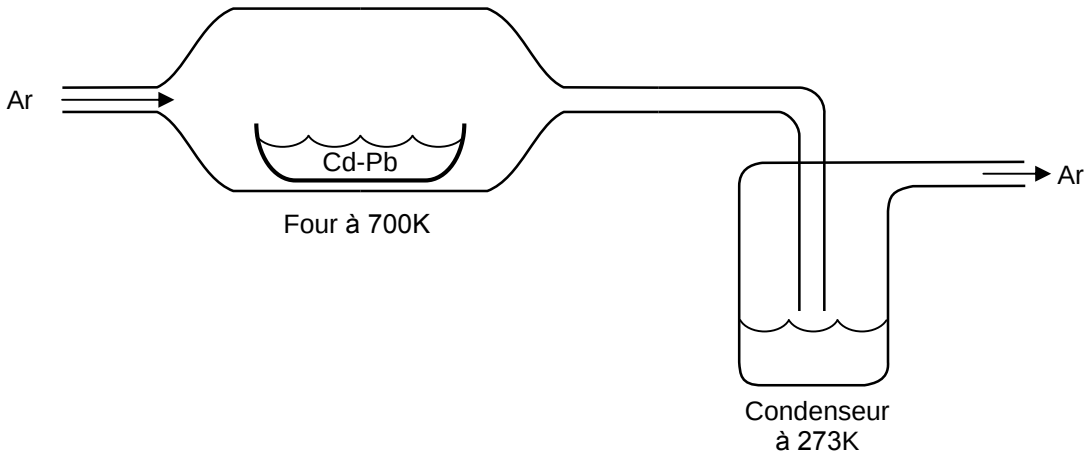
	T^0_v (K)	Δs^0_v (kJ mol^{-1})	Δh^0_v (J mol^{-1} K^{-1})
Mg	1363	93.470	127.40
Zn	1180	97.737	115.33

La solution liquide Zn-Mg est idéale. Le gaz parfait est monoatomique. Un alliage liquide est à l'équilibre avec une phase gazeuse à 1250K et P_{total}= (p_{Zn} + p_{Mg}) = 1.0 atm. Calculez la composition de la phase liquide ainsi que la composition de la phase gazeuse à l'équilibre.

<u>Réponse</u>: X_{Zn}(l) = 0.4064 X_{Zn} (g) = 0.785

11. Condensat de Cd

On fait passer de l'argon à 1.00 litre/minute (mesuré à 700K et 1 atm) au-dessus de la surface d'une très grande nacelle qui contient un alliage liquide Cd-Pb à 700 K (voir la figure à la page suivante). Supposez que l'alliage et la phase gazeuse soient à l'équilibre à 700K. Le Cd(g) se condense dans un condenseur à 273 K. La quantité de Pb(g) qui passe dans le condenseur est négligeable parce que la tension de vapeur de Pb est négligeable à 700K. Après 6400 minutes, 11.24 g de Cd se sont condensés. (Supposez que la nacelle soit suffisamment grande pour que la composition de l'alliage ne change pas). Calculez l'activité de Cd dans l'alliage. La tension de vapeur du Cd(l) pur à 700 K est de 0.0033 atm.



Réponse: a_{Cd} = 0.272

12. Pile à combustible de carbonates fondus

Dans la pile à combustible de carbonates fondus, qui est en développement aux États-Unis, l'électrolyte est une solution liquide de Li_2CO_3 et K_2CO_3 avec $X_{K_2CO_3}$ = 0.38. À la température d'opération de 650°C, l'activité de K_2CO_3 dans l'électrolyte est $a_{K_2CO_3}$ = 0,075. L'électrolyte est à l'équilibre à 650°C avec une phase gazeuse où p_{H_2} = 3.52 atm, p_{H_2O} = 4.33 atm, et p_{CO} = 0.289 atm. On observe des pertes d'électrolyte sous forme de KOH(g) à cause de la réaction suivante:

$K_2CO_3(l) + H_2O(g) = 2KOH(g) + CO_2(g)$ ΔG^0_{923K} = 216112 J

En plus, il y a une réaction d'hydratation à la phase gazeuse qui augmente les pertes:

$KOH(g) + H_2O(g) = KOH{\cdot}H_2O(g)$ ΔG^0_{923K} = - 4728 J

(a) Calculez les pressions partielles, $p_{KOH}(g)$ et $p_{KOH\cdot H_2O}(g)$ à l'équilibre.
(b) Si P_{totale} = 10 atm et si la phase gazeuse circule à un débit de 100 l/h (mesuré à 10 atm. et 650°C), calculez les pertes d'électrolyte en (grammes de K)/h.

Données:

$H_2(g) + ½\ O_2(g) = H_2O(g)$ ΔG^0_{923K} = -197380 J
$CO(g) + ½\ O_2(g) = CO_2(g)$ ΔG^0_{923K} = -202355 J

Réponse:
(a) $p_{KOH}(g) = 5.295 \times 10^{-7}$ atm $p_{KOH\cdot H_2O}(g) = 4.246 \times 10^{-6}$ atm
(b) 2.47×10^{-4} g/h

CHAPITRE VII - ÉQUATION DE GIBBS - HELMHOLTZ

1. Oxydation du manganèse

Pour la réaction: $Mn + ½ O_2 = MnO$

$\Delta G° = - 388000 – 7.65 T \ln T + 4.06 \times 10^{-3} T^2 + 0.627 \times 10^{-5} T^{-1} + 124 T$ Joules

Calculez ΔH° à 800K.

<u>Réponse</u>: -384.32 kJ

2. Réduction du mercure

On met du HgO (s) dans un contenant fermé sous vide à 25°C et on chauffe ce système. La pression totale dans le contenant est de 0.186 atm à 380°C et 0.509 atm à 420°C. En posant les hypothèses nécessaires, calculez la température à laquelle la pression totale sera de 1.0 atm. La réaction de dissociation est:

$HgO(s) = Hg(g) + ½ O_2(g)$

<u>Réponse</u>: 449°C

3. Tension de vapeur de l'eau

La tension de vapeur de l'eau est de 0.0313 atm à 25°C et 0.1217 atm à 50°C. Calculez la tension de vapeur à 75°C.

<u>Réponse</u>: 0.380 atm

4. Température de vaporisation du $TiCl_4$

La tension de vapeur du $TiCl_4$ (liquide) est de 0.356 atm. à 100°C. Son enthalpie de vaporisation est de Δh_v^0 = 36.6 kJ/mol. Calculez la température d'ébullition du $TiCl_4$. (c.-à- d. la température où la tension de vapeur est de 1.0 atm.). Indiquez les hypothèses que vous avez faites.

<u>Réponse</u>: 136°C

5. Nickel et sulfure de nickel

Le rapport p_{H_2S}/p_{H_2} à l'équilibre avec du Ni solide (pur) et du Ni_3S_2 solide (pur) a été mesuré à plusieurs températures:

Température (°C)	700	800	900	1000	1100
p_{H_2S}/p_{H_2}	1.90×10^{-3}	2.69×10^{-3}	3.35×10^{-3}	3.99×10^{-3}	4.41×10^{-3}

Calculez ΔG° de la réaction suivante à chacune des températures données:

$3Ni(s) + 2H_2S(g) = Ni_3S_2(s) + 2H_2(g)$

Calculez les valeurs moyennes de ΔH° et de ΔS° de cette réaction pour la gamme de température entre 800° et 1000°C. Est-ce que ΔC_p est positif ou négatif pour cette réaction?

<u>Réponse</u>: ΔH° = -46 kJ ΔS° = 56.5 J/K $\Delta C_p > 0$

CHAPITRE VIII - DIAGRAMMES D'ELLINGHAM

1. Réduction du Cr_2O_3

Lesquels des métaux suivants peut-on utiliser pour la réduction du Cr_2O_3: Mg, Zn, Ca ou Mn? (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

2. Creuset de silice

Lesquels des métaux suivants peut-on mettre à l'état liquide dans un creuset de silice (SiO_2) sans contamination : Cu, Al, Pb ou Ca ? (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

3. Réduction du MnO

Lesquels des métaux suivants peut-on utiliser pour la réduction du MnO : Cr, Ti, Zn ou Ca? (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

4. Protection d'un thermocouple de Pt

Peut-on utiliser un thermocouple de Pt sans protection dans un four où $p_{S_2} = 10^{-2}$ atm à 900°C? (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

5. Réduction du NiO

Quel est le rapport p_{H_2}/p_{H_2O} minimal pour réduire le NiO à 1000 K? (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

<u>Réponse</u>: 10^{-2}

6. Solution tampon de H_2 et de H_2S

Quel rapport p_{H_2S}/p_{H_2} tampon faut-il pour fixer une pression partielle de S_2 de 10^{-4} atm à 1000°C? (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

<u>Réponse</u>: 10^{-1}

7. Cobalt : réduction ou oxydation

Dans une atmosphère de 10% CO_2, 1.0% CO, et 89% N_2 à 1000°C, est-ce que le Co sera oxydé ou est-ce que le CoO sera réduit? (Utilisez les diagrammes d'Elligham)

8. Rapport p_{CO}/p_{CO_2} dans un haut fourneau

Dans un haut fourneau, au niveau des étalages, une phase gazeuse est à l'équilibre avec du C pur. Calculez le rapport p_{CO}/p_{CO_2} à 1400°C quand $\left(p_{CO} + p_{CO_2}\right)$ = 0.2 atm. (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

<u>Réponse</u>: $3{,}1 \times 10^{-4}$

9. Purification de l' argon commercial

L'argon commercial contient des traces d'oxygène. Pour réduire la p_{O_2} est-il plus efficace de faire circuler le gaz dans un four contenant des pastilles de Ti à 1000°C ou dans un four contenant de la laine de cuivre à 500°C? (Utilisez le diagramme d'Ellingham)

10. Protection du titane contre l'oxydation

On propose de garder le Ti à 1400°C sous atmosphère de CO afin d'éviter l'oxydation de la surface. Une analyse spectroscopique indique que le CO "pur" disponible contient 1.0 ppm de CO_2. La pression totale est de 1.0 atm.

(a) Est-ce que le Ti sera oxydé dans cette atmosphère?

(b) Calculez la p_{O_2} dans cette atmosphère à 1400°C.

(Utilisez le diagramme d'Ellingham)

11. Pressions partielles de CO_2 et de O_2 dans un haut fourneau

Dans un haut fourneau à 1600°C, la phase gazeuse consiste principalement en CO à une pression de 1.2 atm à l'équilibre avec du graphite solide. Les pressions partielles p_{CO_2} et p_{O_2} sont très faibles. Calculez p_{CO_2} et p_{O_2}. (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

Réponse:
$p_{CO_2} = 6.9 \times 10^{-5}$ atm $\quad$ $p_{O_2} = 5.7 \times 10^{-16}$ atm

12. Mélange gazeux

Dans un mélange gazeux, à l'équilibre à 1000°C: $P_{totale} = 1$ atm, $p_{CO} = 0.5$ atm, $p_{H_2} = 0.5$ atm, et $p_{CO_2} = 2.5 \times 10^{-3}$ atm. Calculez p_{O_2}, p_{H_2}, a_c et p_{CH_4}.
(Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

13. Pente négative

Pourquoi est-ce que la pente de la courbe "C + CO_2 = 2 CO" dans le diagramme d'Ellingham pour les carbures est négative?

14. Sulfuration de l'oxyde de cuivre

Calculez ΔG°, ΔH°, et ΔS° à 800°C pour la réaction:

$$Cu_2O + \frac{1}{2} S_2 = Cu_2S + \frac{1}{2} O_2$$

(Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

Réponse: ΔG° ≈ 0, ΔH° ≈ 8 kcal et Δ S° ≈ 7.4 cal·K^{-1}

15. Stabilité des oxydes de fer

Quand $p_{O_2} = 10^{-10}$ atm à 1200°C, lequel des oxydes du fer est le plus stable? (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

16. Vaporisation de l'oxyde de plomb

Calculez Δh_v^0 (l'enthalpie standard de vaporisation) du PbO(l). (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

Réponse: 51 kcal/mol

17. Formation de l'eau

Calculez la constante d'équilibre K pour la réaction suivante à 1000°C. (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$$

Réponse: 1.6×10^7

18. Réduction de l'oxyde de chrome

On produit le Cr pur par la réduction du Cr_2O_3 avec de la poudre d'aluminium selon la réaction:

$Cr_2O_3(s) + 2Al(l) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2Cr(s)$

La réaction est très exothermique, et le procédé est autogène (c'est-à-dire, le système se chauffe tout seul). Quelle est l'enthalpie ΔH° de cette réaction? (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

Réponse: -135 kcal

19. Carbures de chrome

À 1200°C, dans une atmosphère où $p_{CH_4} / p_{H_2}^2 = 10^{-4}$, lequel des carbures de Cr est stable? (Utilisez le diagramme d'Ellingham)

20. Réduction de l'hématite

On se propose de réduire le minerai Fe_2O_3 par l'hydrogène à 1000°C. Les conditions d'opération du four sont telles que p_{H_2} / p_{H_2O} = 1/1 dans le four à 1000°C. Quel sera le produit de la réduction: Fe, FeO, Fe_3O_4 ou Fe_2O_3? (Utilisez le diagramme d'Ellingham)

21. Tension de vapeur du zinc

À quelle température la tension de vapeur de zinc est-elle égale à 0.1 atm?
(Utilisez le diagramme d'Ellingham)

Réponse: 699°C

22. Pression partielle d'oxygène

On fait barboter de l'H_2 dans l'eau à 25°C à une pression totale de 1.0 atm. L'H_2 devient saturé. Ensuite, on passe le gaz dans un four à 1000°C à pression totale de 1.0 atm. Calculez p_{O_2} dans le four. La tension de vapeur de H_2O à 25°C est de 0.0325 atm. (Utilisez le diagramme d'Ellingham).

Réponse: $10^{-17.5}$ atm

23. Aciers effervescents

Lors de l'effervescence des aciers au cours de leur élaboration ("carbon boil"), des bulles de CO sont produites dans l'acier à $p_{CO} \approx 1$ atm à 1600°C. Le potentiel (pression partielle) d'oxygène, mesuré dans le bain avec une sonde à oxygène, est de 10^{-11} atm. Calculez la teneur en carbone de l'acier si $\gamma_C = 0.55$ à 1600°C. (Utilisez les diagrammes d'Ellingham).

Réponse: $X_C = 0.02$

24. Équilibre fer-cémentite

À 900°C, $\gamma_C^0 = 16$ dans le fer solide. Calculez la teneur en C du Fe à l'équilibre avec du Fe_3C à 900°C. (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

Réponse: $X_C = 0.05$

25. Cémentation

À 900°C, $\gamma_C^0 = 16$ dans le fer. On veut durcir la surface d'un acier à 900°C en formant une couche dans laquelle la teneur en carbone sera de 0.6% (pourcentage poids). Calculez le rapport $p_{CH_4} / p_{H_2}^2$ nécessaire pour effectuer cette cémentation. (Utilisez les diagrammes d'Ellingham)

Réponse: 10^{-2}

26. Réduction directe du fer

Le FeO est réduit à du Fe (solide) dans un procédé de réduction directe à 1100°C. Dans l'atmosphère du four, p_{CO}/p_{CO_2} = 11.

(a) Si P_{total} = 1,0 atm., calculez p_{CO}^2/p_{CO_2} .

(b) Calculez a_C en utilisant le diagramme d'Ellingham.

(c) Calculez la fraction molaire de carbone, X_C, dans le fer à l'équilibre si γ_C^0 = 8.5 dans le fer à 1100°C.

(d) Répétez (a), (b) et (c) pour Ptotale = 0.1 atm.

<u>Réponses</u>: (c) $X_c = 4 \times 10^{-3}$ (d) $X_C = 3 \times 10^{-4}$

27. Les chlorures

Dessinez sur une feuille de papier graphique un diagramme d'Ellingham pour la formation des chlorures. Dessinez l'axe "p_{Cl_2}" pour $0 \leq p_{Cl_2} \leq 10^{-18}$ atm ainsi que l'axe "p_{H_2}/p_{HCl}^2" pour $10^{-8} \leq p_{H_2}/p_{HCl}^2 \leq 10^8$.Tracez la courbe pour la formation de PbCl, entre 0°C et 700°C.

Données:

½ H_2(g) + ½ Cl_2(g) = HCl(g)	$\Delta G°$ = - 22250 – 1.75 T cal
Pb(s) + Cl_2(g) = $PbCl_2$(s)	$\Delta G°$ = - 85100 + 34.25 T cal entre 0°C et 327.5°C
Pb(l) + Cl_2(g) = $PbCl_2$(s)	$\Delta G°$ = 86325 + 36.29 T cal entre 327.5°C et 498°C
$PbCl_2$:	Δg_{fusion}^0 = 5806 – 7.53 T cal

CHAPITRE IX - DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE P-T

1. Zinc

La tension de vapeur du Zn(s) est de:

$\log_{10}p$ (torr) = -6850/T – 0.755 $\log_{10}T$ + 11.24

et celle du Zn(l) est de:

$\log_{10}p$ (torr) = -6620/T – 1.255 $\log_{10}T$ + 12.34

(a) Calculez T_v^0, la température standard de vaporisation du Zn.
(b) Calculez la température du point triple.
(c) Calculez Δh_v^0 à T_v^0.
(d) Calculez Δh_{fusion}^0 au point triple.
(e) Calculez $\Delta c_p = (c_p(l) - c_p(s))$.

Réponse:
(a) 1181K (b) 708K (c) 114.43 $J \cdot mol^{-1}$ (d) 7343 $J \cdot mol^{-1}$ (e) 4.157 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

2. Substance

Dessinez (à grands traits) le diagramme d'équlibre P-T pour une substance qui peut exister comme gaz, comme liquide, ou comme une des deux formes solides allotropiques α(s) ou β(s), où:

i. à la même température, la phase α est stable à basse pression et la phase β est stable à haute pression ;
ii. la phase α fond à 20°C sous une tension de vapeur p_α de 0.5 atm ;
iii. La phase β est plus dense que α, et α est plus dense que le liquide ;
iv. $\Delta h_{tr}^0 > 0$ pour la transformation $\alpha \rightarrow \beta$;
v. T_v^0, la température standard de vaporisation standard du liquide, est de 100°C ;
vi. Les trois phases α, β et liquide se trouvent à l'équilibre à 50°C et 20 atm.

3. Iode

La température d'ébullition de l'iode est de 183.0°C, et la tension de vapeur de l'iode liquide à 116.5°C est de 100 torr. La tension de vapeur de l'iode solide à 38.7°C est de 1.0 torr. L'enthalpie de fusion est de 15.65 kJ/(mol de I_2). La phase liquide ainsi que la phase gazeuse consistent en molécules diatomiques de I_2. Calculez la température et la pression au point triple.

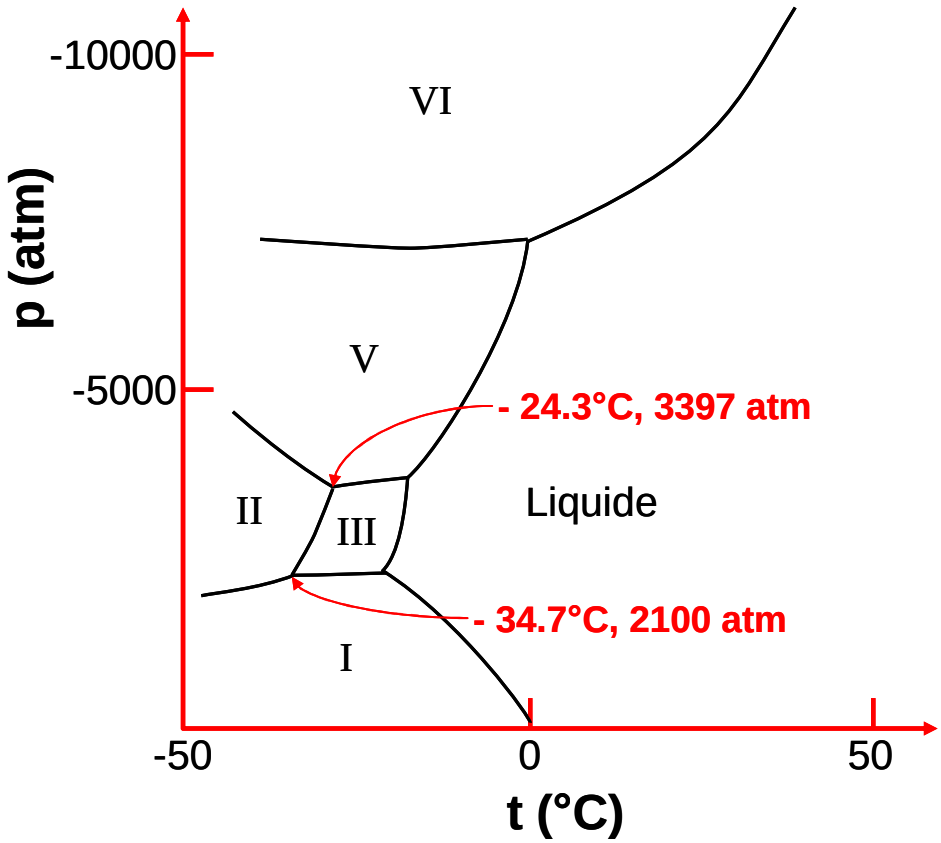
Réponse: 111°C 81.5 torr

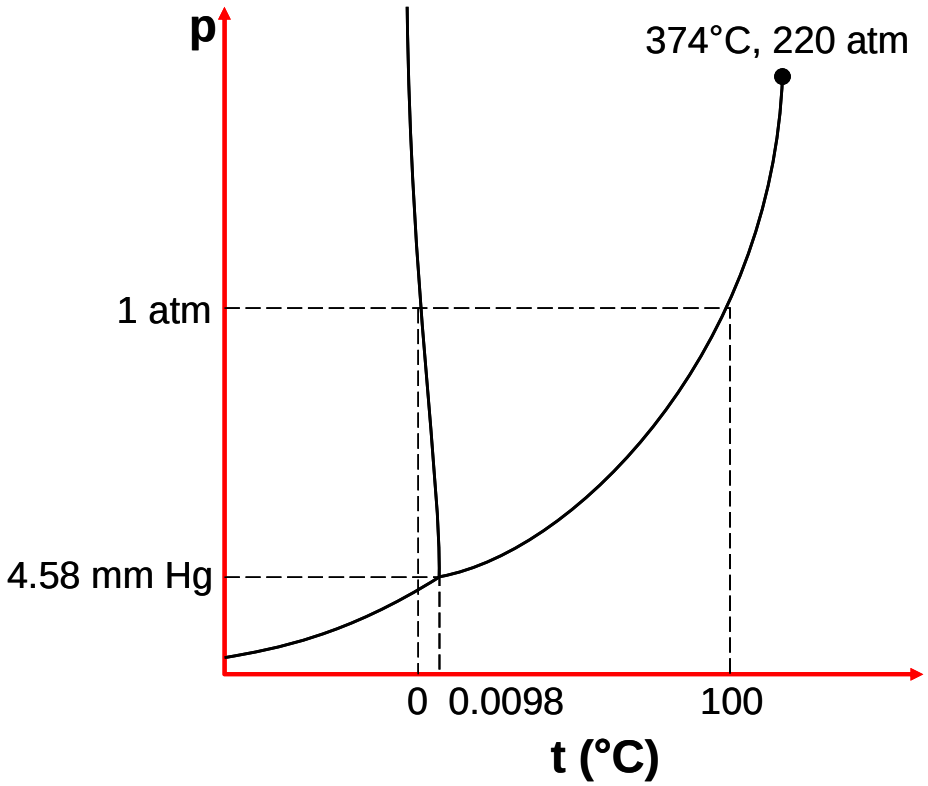
4. Allotropes de la glace

Le diagramme P-T de H_2O est schématisé à la figure suivante. Il existe au moins 6 allotropes de la glace: les glaces I, II, III, IV, V et VI. Le point triple des glaces I, II et III se trouve à 2100 atm à -34.7°C et celui des glaces II, III et V à 3397 atm à 24.3°C.Les changements de volume pour les transformations de phases sont:

I → II	ΔV = -0.2178 ml/g
II → III	ΔV = +0.0215 ml/g
I → III	ΔV = -0.1963 ml/g
III→ V	ΔV = -0.0546 ml/g

Estimez ΔH (en J/g) pour la transformation II → III.





Note : Ce diagramme n'est pas à l'échelle.

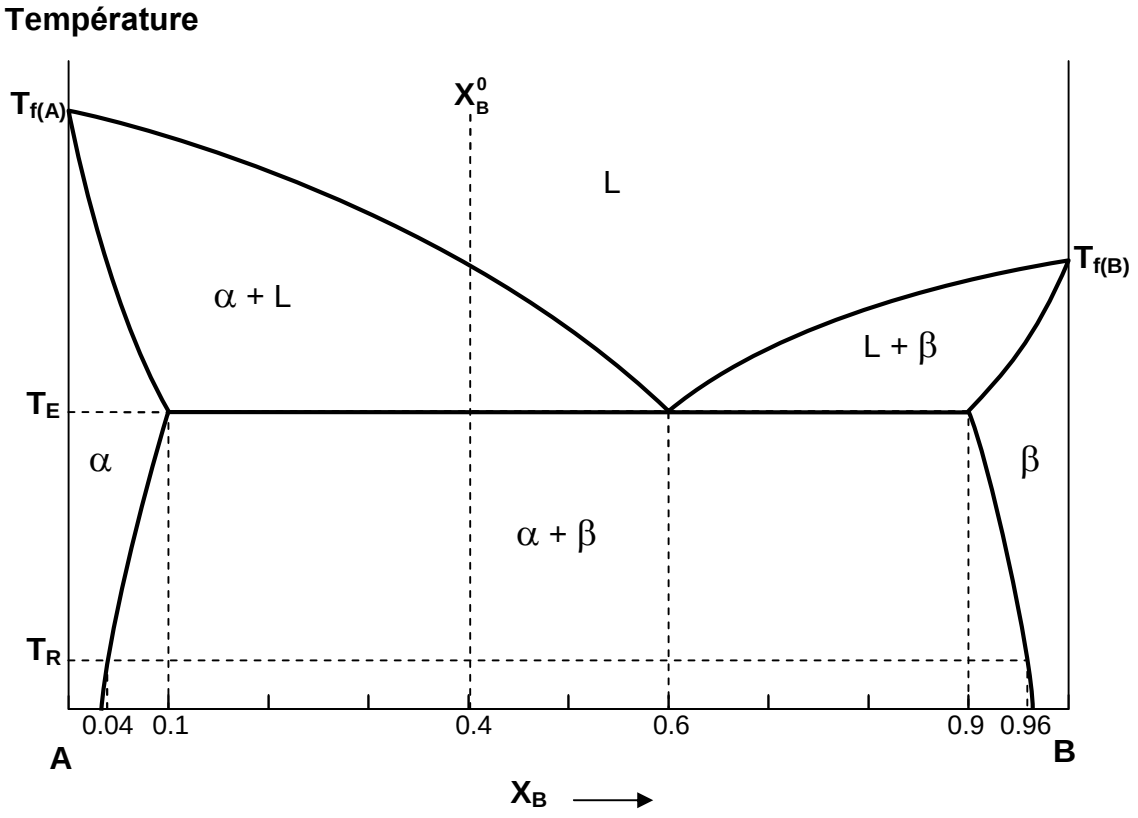
Réponse: 1.28 J/g

CHAPITRE X - DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE: SYSTÈMES BINAIRES

1. Système A-B

Dans le système A-B à la figure suivante, la composition globale d'un alliage est X_B^0. Au total, il y a une mole (1.00 mol) d'alliage. Calculez:

(a) Le nombre de moles de α et du liquide à l'équilibre juste au-dessus de T_E.
(b) Le nombre de moles (globalement) de α et de β à l'équilibre juste au-dessous de T_E.
(c) Le nombre de moles de α proeutectique et de α dans le constituant eutectique juste au-dessous de T_E.
(d) Le nombre de moles (globalement) de α et de β à T_R.
(e) Le nombre de moles des constituants suivants à T_R:
   i. Le précipité β dans le α proeutectique.
   ii. Le précipité β dans les régions de α de l'eutectique.
   iii. Le précipité α dans les régions de β de l'eutectique.



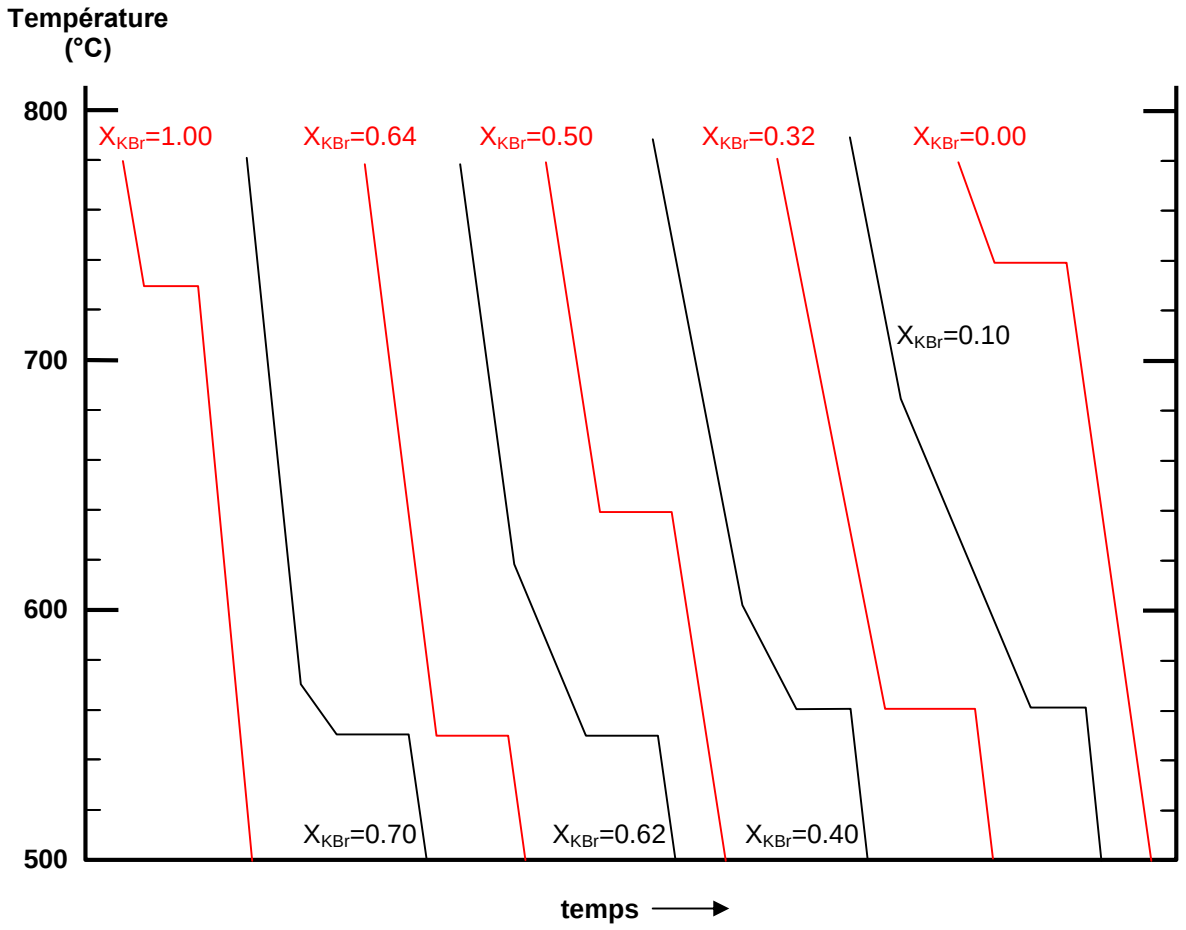
2. Alliage Pb-Sb

Un alliage Pb-Sb a été refroidi très lentement depuis l'état liquide jusqu'à 25°C. Un examen microscopique à 25°C indique que 50.0% en volume des grains sont des grains de Sb proeutectique et que 50.0% en volume des grains sont des grains d'eutectique. En supposant que le système Pb-Sb soit un système eutectique simple, et que les solubilités dans les solides soient négligeables, calculez la composition globale (en pourcentage poids) de l'alliage. La composition de l'eutectique est de 12.0% Sb (pourcentage poids). Les masses volumiques du Pb et du Sb sont respectivement de 11.35 et 6.32 g/cm^3.

<u>Réponse</u>: 45.35% Sb

3. Diagramme d'équilibre T-X du système $KBr-CaBr_2$

Schématisez le diagramme d'équilibre T-X (température T – composition X) du système $KBr-CaBr_2$ à partir des courbes expérimentales de refroidissement données à la figure suivante.

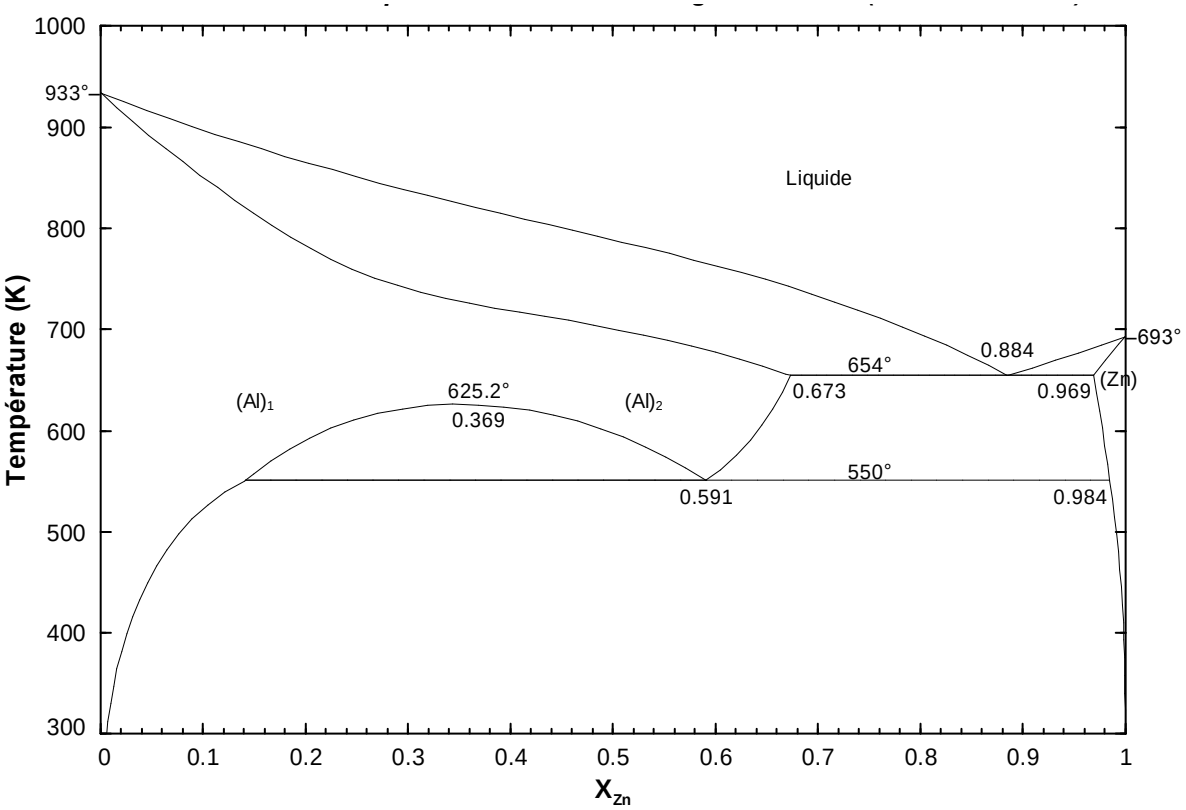


4. Alliage Al-Zn

Vous disposez du diagramme d'équilibre Al-Zn à la figure suivante.

(a) À l'aide de ce diagramme, tracez la courbe de refroidissement d'un alliage Al-Zn de fraction molaire globale en Zn égale à X_{Zn} = 0.30. Indiquez les étapes qui se succèdent lors du refroidissement à l'équilibre à partir de 1000K jusqu'à 300K et précisez la composition de chaque phase à toute température où il y a une discontinuité de la pente de la courbe de refroidissement.

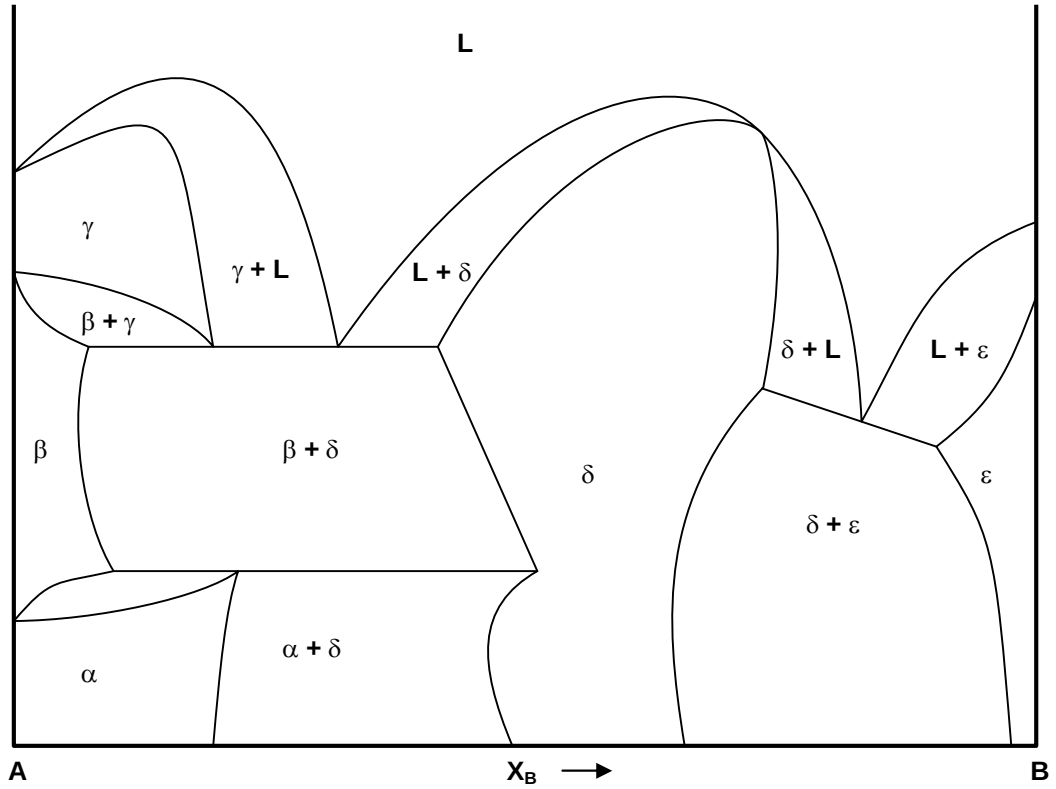
(b) Donner la composition de chaque phase à l'équilibre aux températures suivantes: 900K, 800K, 700K, 600K, 500K, 400K et 300K, pour un alliage de fraction molaire globale de X_{Zn} = 0.30.



5. Jeu des erreurs

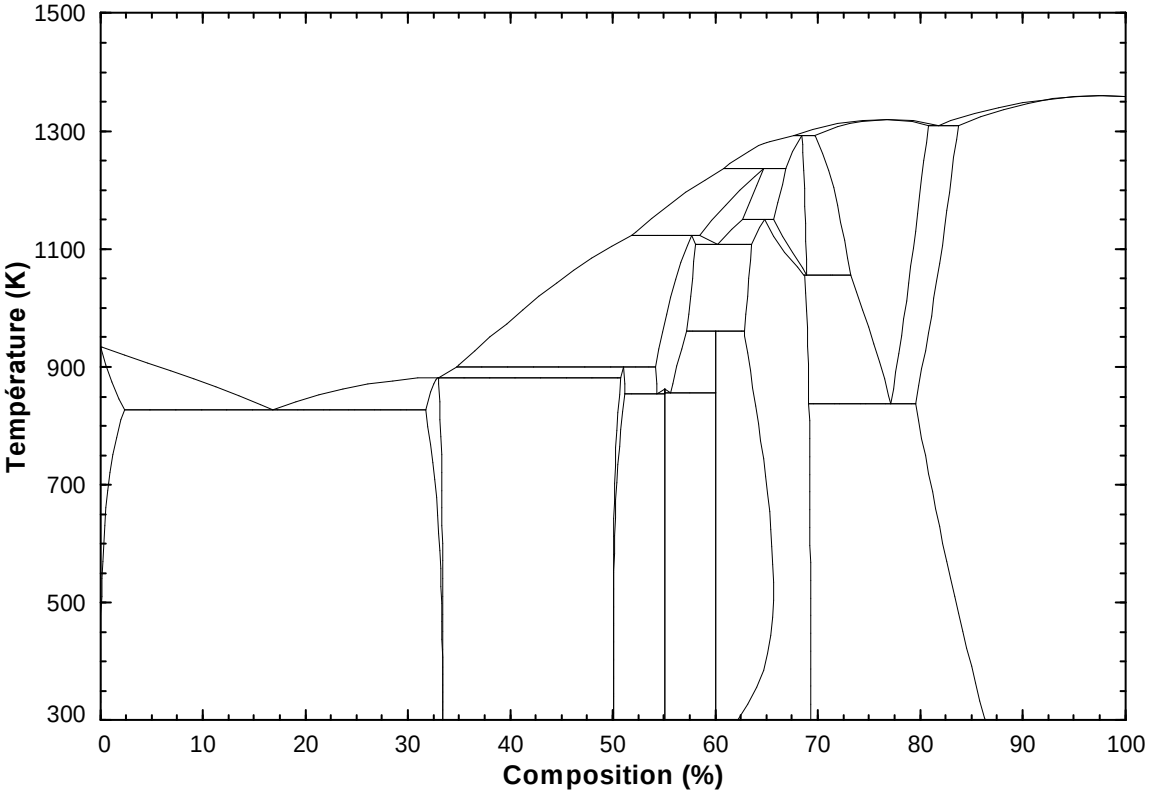
Indiquez 6 erreurs dans le diagramme binaire à la figure suivante.

Température



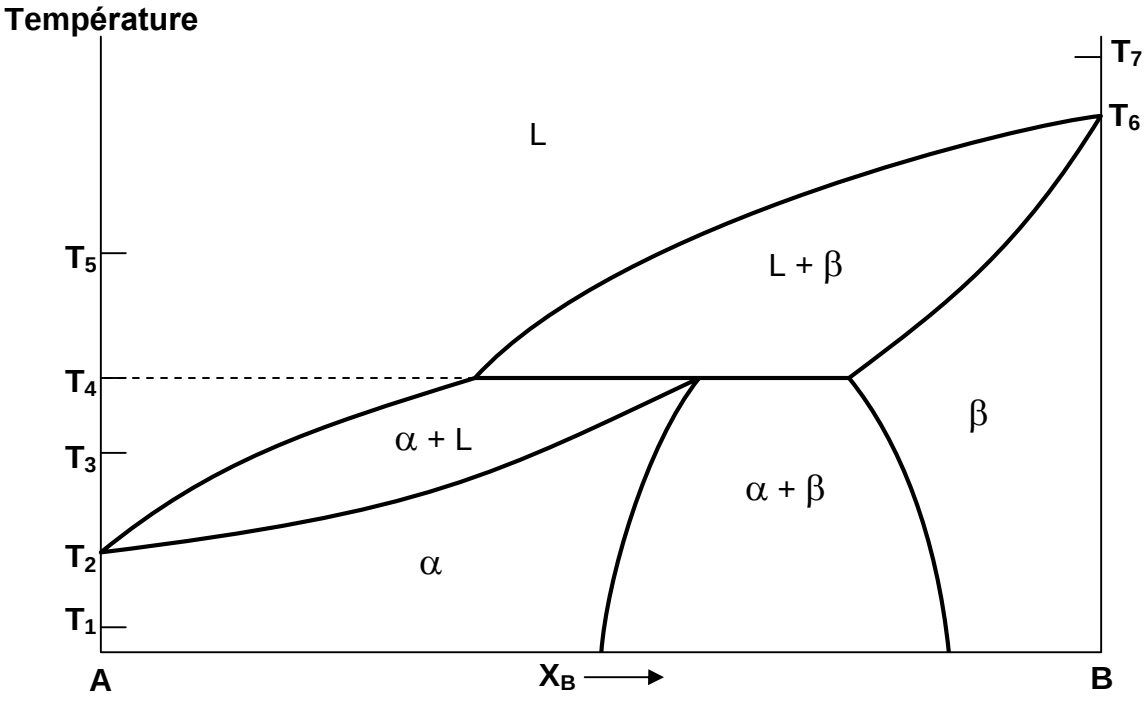
6. Indication des régions monophasées et biphasées

Sur le diagramme à la figure suivante, indiquez les régions d'une seule phase (tel que α, β, liq, etc.) ainsi que les régions de deux phases (tel que $\alpha + \beta$, etc.).



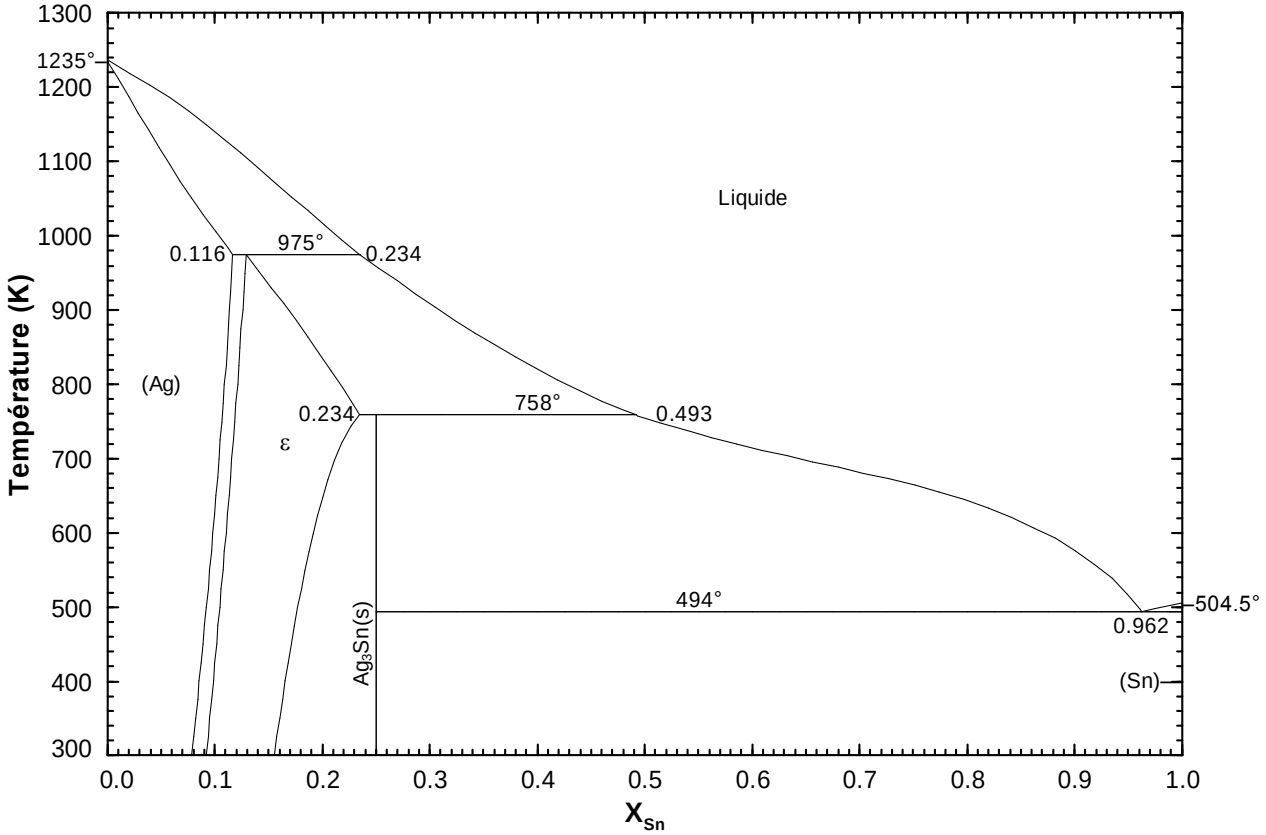
7. Courbes isothermes g-X

Schématisez les courbes isothermes g-X aux températures T_1, T_2, T_3, …, T_7 pour les trois phases α, β et liquide du système péritectique de la figure suivante.



8. Système Ag-Sn

Le diagramme d'équilibre du système Ag-Sn est donné à la figure suivante. On met 755.3 g d'argent et 356.1 g d'étain dans un creuset, et le mélange est chauffé jusqu'à 800K.



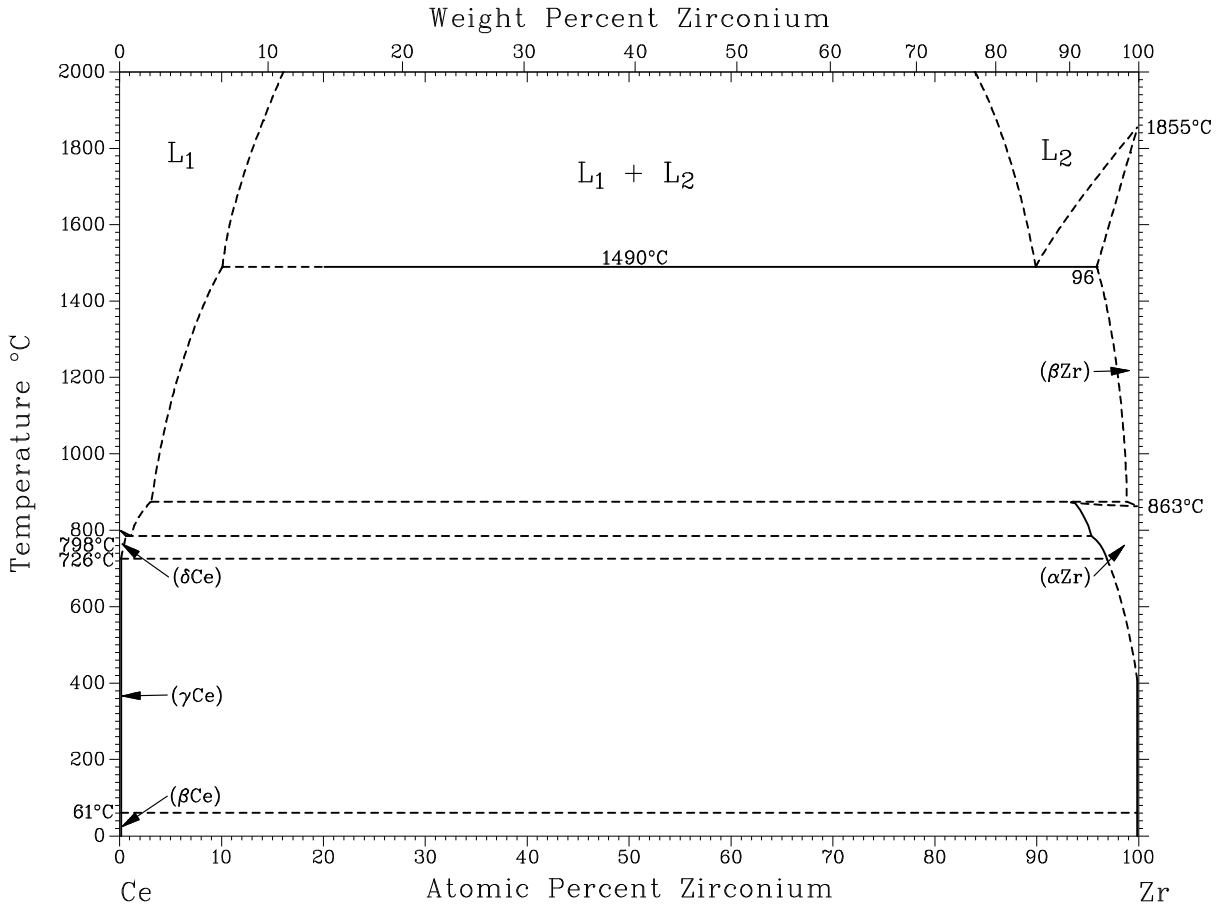
(a) Quels sont les compositions et les masses des phases à l'équilibre à 800K?

(b) L'alliage est refroidi lentement de 800K jusqu'à 400K. Schématisez la courbe de refroidissement et indiquez toutes les réactions invariantes qui se produisent pendant le refroidissement.

9. Système Ce-Zr

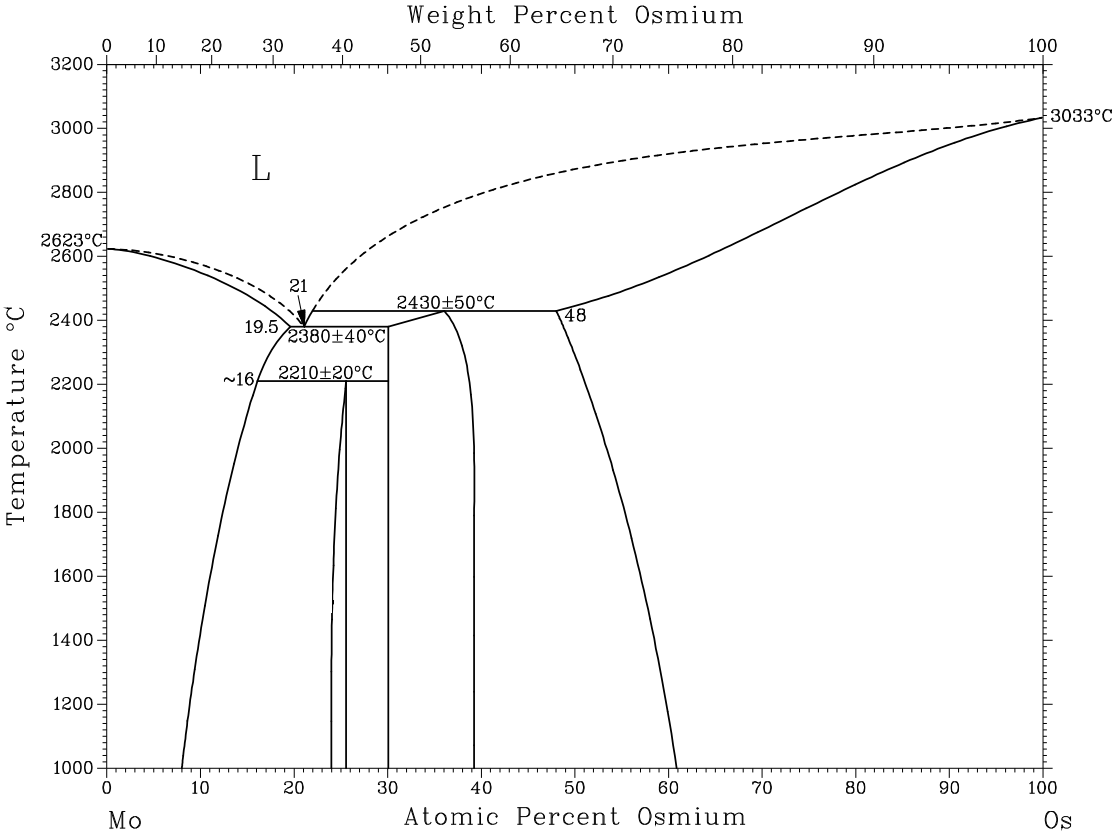
Le diagramme d'équilibre du système Ce-Zr est donné à la figure suivante. Précisez les étapes qui se succèdent pendant le refroidissement à l'équilibre de 2000°C jusqu'à 25°C d'un alliage ayant une fraction molaire de Zr : $X_{Zr} = 0.5$.

Donnez les réactions invariantes ainsi que la composition de chaque phase à chacune des quatre températures invariantes. Indiquez aussi le type de chaque réaction invariante (c'est-à-dire : eutectique, péritectique, eutectoïde, etc.).



10. Système Mo-Os

Le diagramme d'équilibre du système Mo-Os est donné à la figure suivante. Indiquez sur la figure avec un symbole (α, β, γ, …) chaque région où il n'y a qu'une seule phase à l'équilibre. Indiquez les régions de deux phases avec des symboles comme ($\alpha + \beta$), ($\beta + \gamma$), etc. Donnez le nom (eutectique, péritectoïde, etc.) de chacun des trois invariants.



11. Système binaire $PbCl_2$-KCl

Le système binaire $PbCl_2$-KCl contient 2 composés solides: $2PbCl_2 \cdot KCl$ et $PbCl_2 \cdot 2KCl$. Les solubilités de $PbCl_2$ dans le NaCl solide et de NaCl dans le $PbCl_2$ solide sont négligeables. De plus, les deux composés sont stoechiométriques (aucune solubilité dans les composés solides). Des courbes de refroidissement expérimentales sont données au tableau ci-dessous. (Il est souvent difficile de mettre en évidence avec précision un palier invariant. Donc, c'est seulement près des compositions eutectiques et péritectiques qu'on donne des paliers dans le tableau).
Tracez le diagramme d'équilibre sur une feuille de papier millimétré.

Fraction molaire	Température (°C) du changement de pente de la courbe de refroidissement	Température (°C) d'un palier de la courbe de refroidissement
0.00	—	500
0.08	479	—
0.13	459	—
0.20	430	420
0.22	421	420
0.25	426	420
0.29	431	420
0.33	434	—
0.37	433	—
0.43	420	409

Fraction molaire	Température (°C) du changement de pente de la courbe de refroidissement	Température (°C) d'un palier de la courbe de refroidissement
0.47	410	409
0.50	424	409
0.55	454	—
0.59	474	—
0.62	487	—
0.63	500	488
0.66	529	488
0.74	615	488
0.82	686	—
0.94	751	—
1.00	—	771

12. Système Ag-Sc

Le diagramme de phases du système Ag-Sc est donné à la figure suivante. Considérez les quatre alliages binaires suivants dont les compositions sont:
A = 5% at. Sc, B = 20% at. Sc, C = 70% at. Sc et D = 80% at. Sc.

(a) Quelle est la température de première fusion (c.-à-d. de la première apparition d'une phase liquide) de chacun des alliages A, B, C, D?

(b) Les 4 alliages sont refroidis très lentement depuis l'état liquide jusqu'à 25°C. Lors d'un examen microscopique on observe les microstructures suivantes:

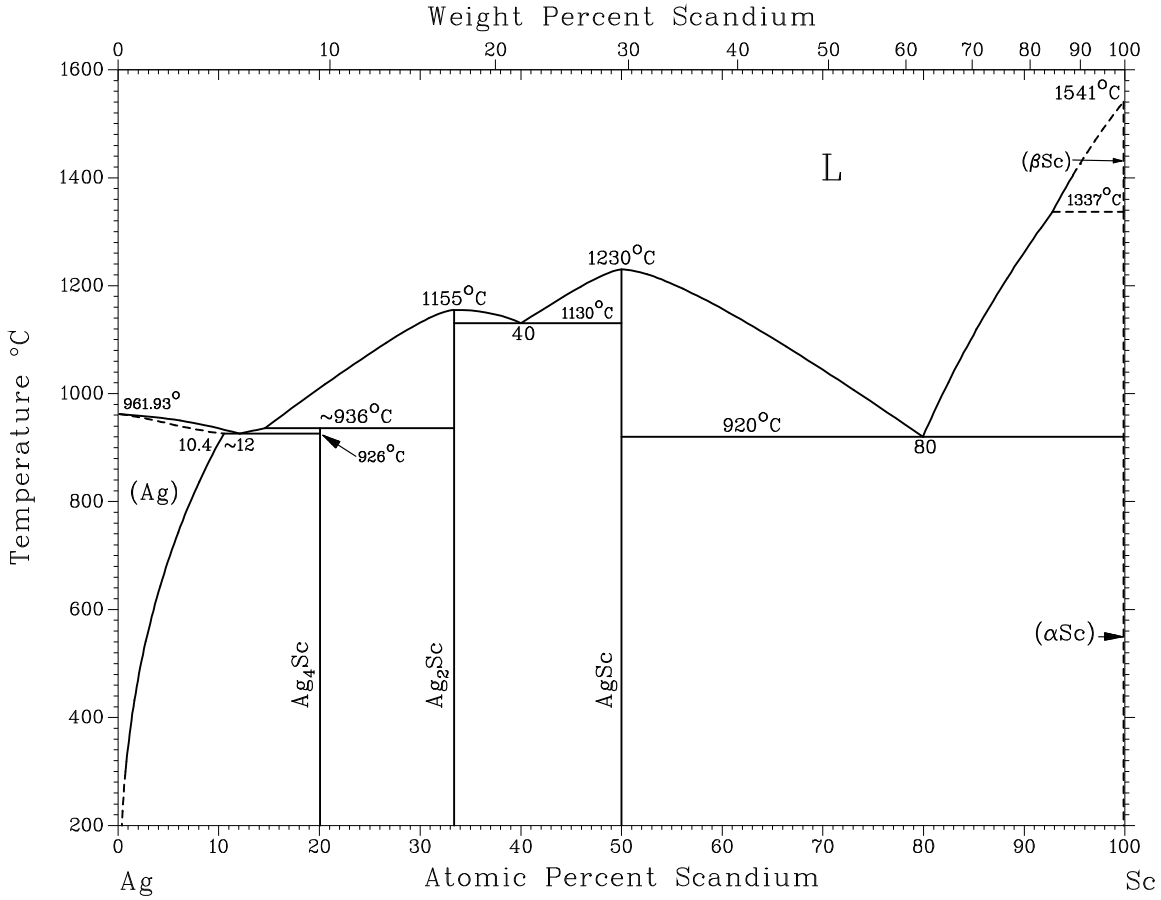
Échantillon I : Une seule phase homogène.

Échantillon II : Précipités d'une seconde phase dans une matrice.

Échantillon III : Structure eutectique seulement.

Échantillon IV : Grains d'eutectique ainsi que des grains d'une autre phase.

Identifiez les échantillons I, II, III, IV avec les alliages A, B, C, D.



13. Système Cr-Ta

Le diagramme de phases du système Cr-Ta est donné à la figure suivante. Considérez les quatre alliages binaires suivants dont les compositions sont:

A = 8.4% at. Ta, B = $33.\overline{3}$ % at. Ta, C = 60% at. Ta et D = 90% at. Ta.

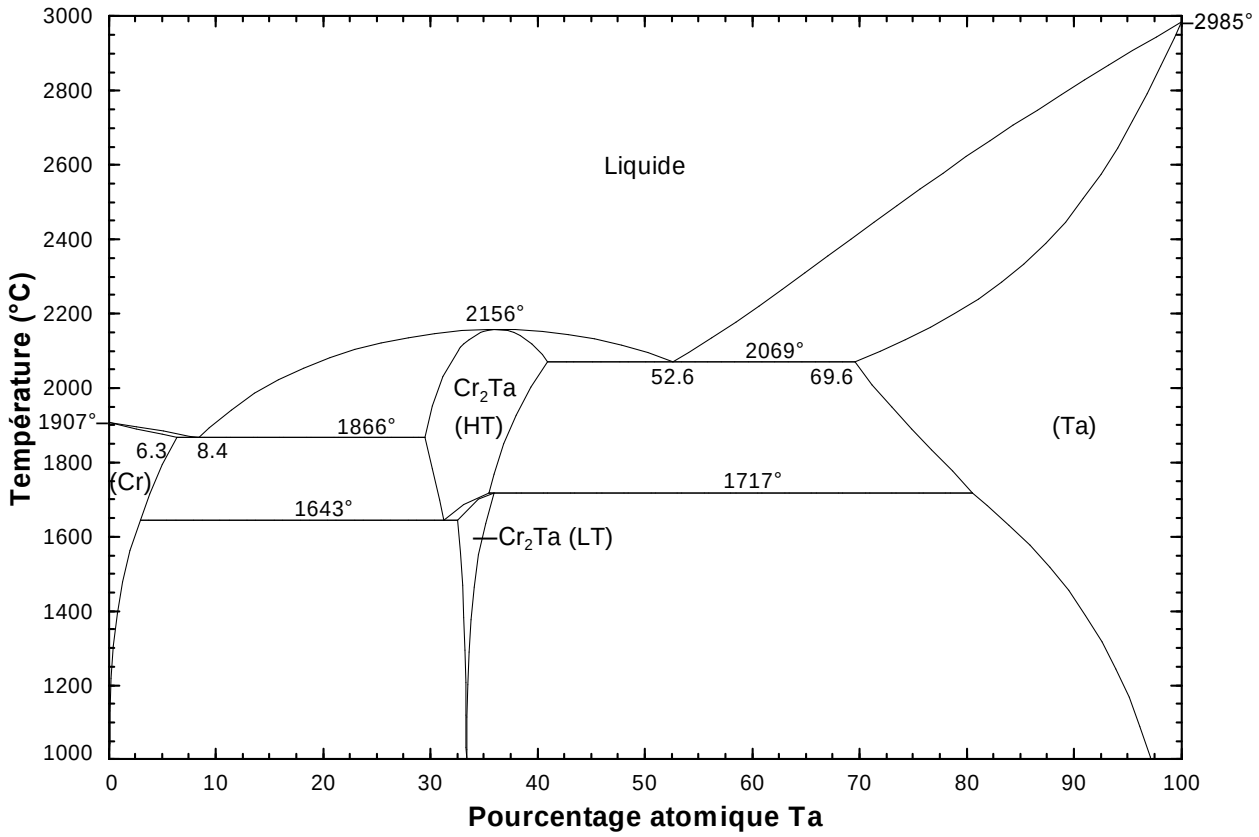
(a) Quelle est la température de première fusion (c.-à.-d. de la première apparition d'une phase liquide) de chacun des alliages A, B, C et D?

(b) Les 4 alliages sont refroidis très lentement depuis l'état liquide jusqu'à 25°C. Lors d'un examen microscopique on observe les microstructures suivantes:

Échantillon I :	Une seule phase homogène.
Échantillon II :	Précipités d'une seconde phase dans une matrice.
Échantillon III :	Structure eutectique seulement.
Échantillon IV :	Grains d'eutectique ainsi que des grains d'une autre phase.

Identifiez les échantillons I, II, III, IV avec les alliages A, B, C, D.

(c) Quels sont les noms usuels des invariants à 1866°, 1643°, 2069° et 1717°C?



14. Système Be-Fe

Le diagramme d'équilibre du système Be-Fe est donné à la figure suivante. Considérez les quatre alliages binaires suivants dont les compositions sont:
A = 10% Fe; B = 50% Fe; C = 64% Fe; D = 80% Fe.

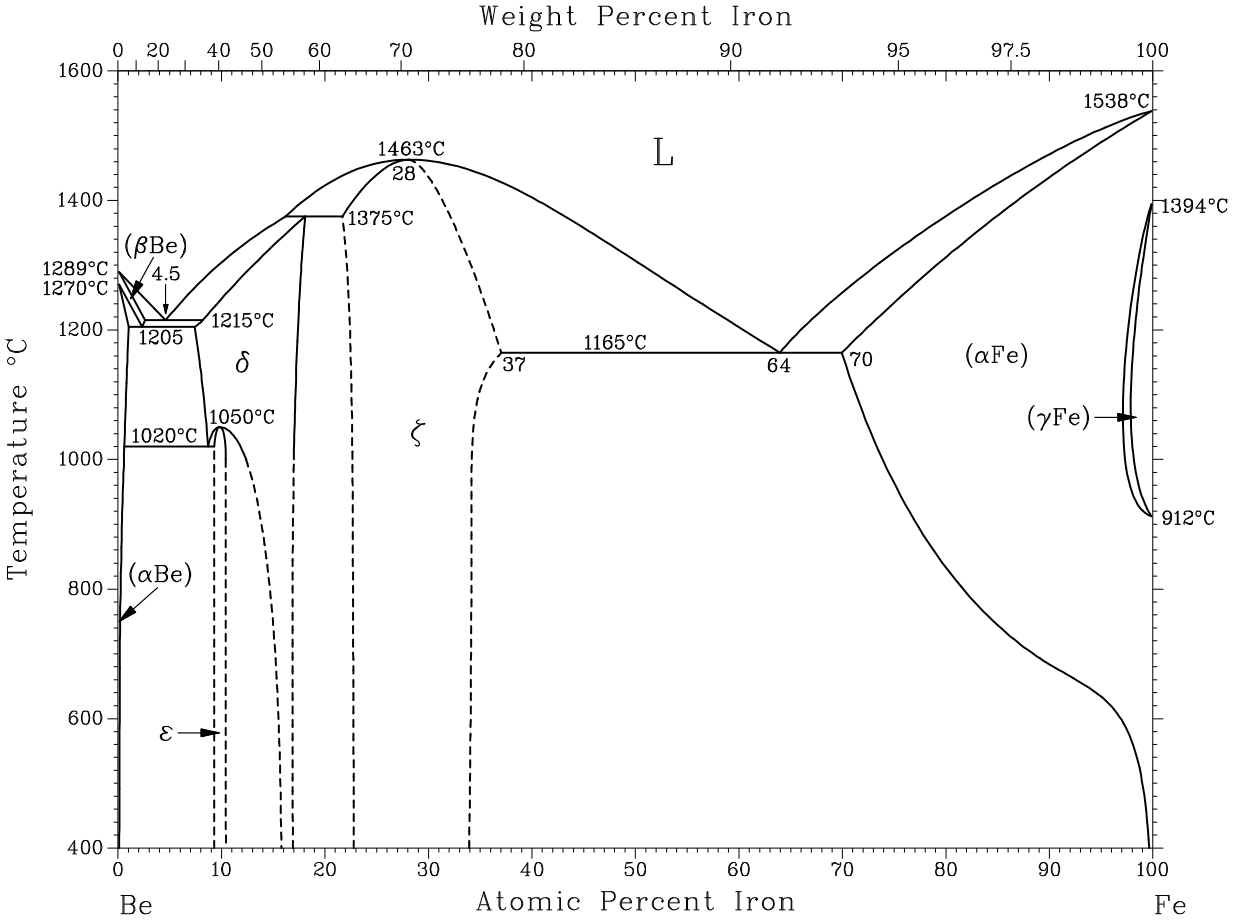
(a) Quelle est la température de première fusion (c.-à.-d. de la première apparition d'une phase liquide) de chacun des alliages A, B, C et D?

(b) Les 4 alliages sont refroidis très lentement depuis l'état liquide jusqu'à 25°C. Lors d'un examen microscopique on observe les microstructures suivantes:

Échantillon I :	Une seule phase homogène.
Échantillon II :	Précipités d'une seconde phase dans une matrice.
Échantillon III :	Structure eutectique seulement.
Échantillon IV :	Grains d'eutectique ainsi que des grains d'une autre phase.

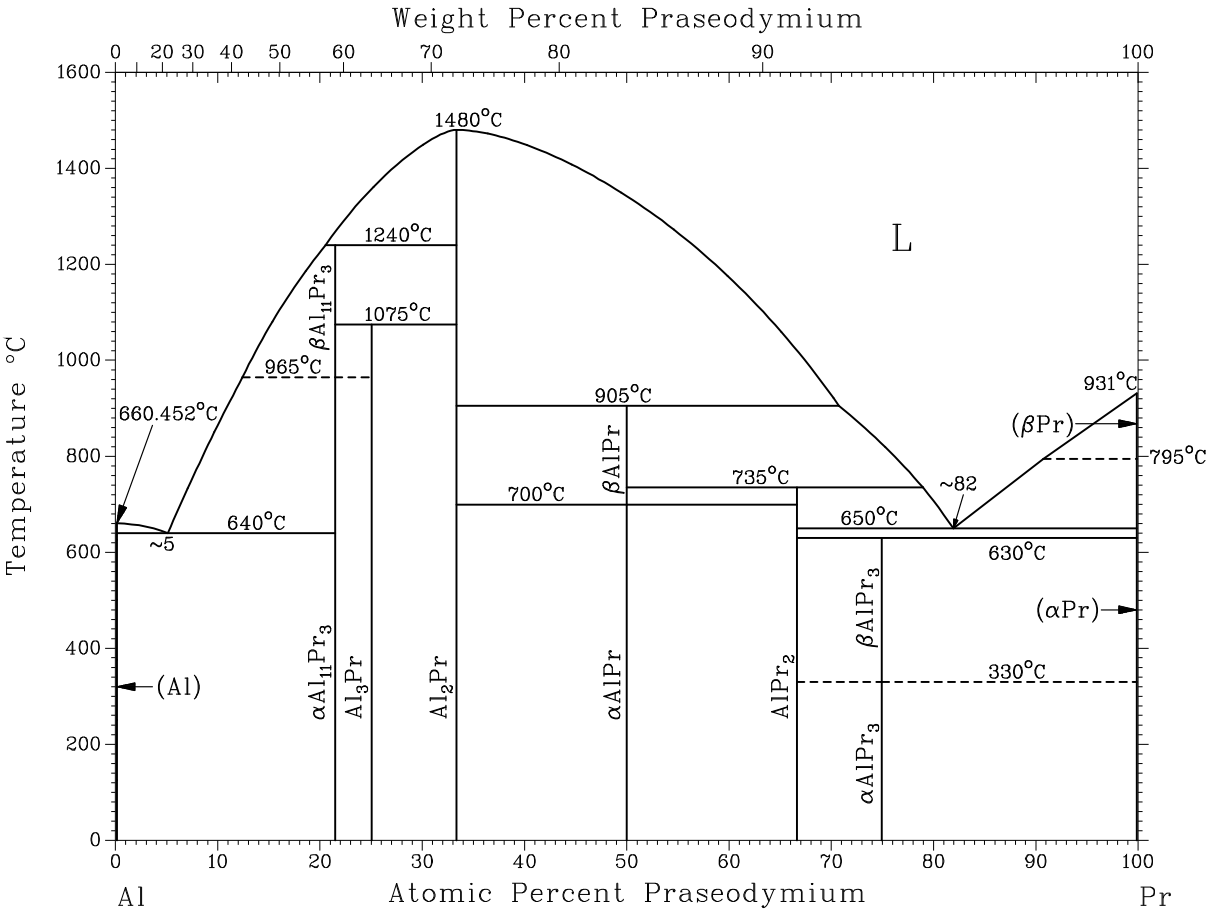
Identifiez les échantillons I, II, III, IV avec les alliages A, B, C, D.

(c) Quels sont les noms usuels des invariants à 1375°, 1215°, 1205° et 1020°C?



15. Système Al-Pr

Le diagramme d'équilibre du système Al-Pr (Aluminium - Praséodyme) est donné à la figure suivante. Tracez la courbe de refroidissement et donnez les détails des étapes successives du refroidissement à l'équilibre de 1400°C jusqu'à 0°C d'un alliage dont la fraction molaire globale en Pr est X_{Pr} = 0.73. Précisez la composition de chaque phase à l'équilibre à chaque température où il y a une discontinuité de la pente de la courbe de refroidissement. Indiquez les réactions à chaque température invariante et donnez le nom de cette réaction invariante (c'est-à-dire, eutectique, péritectique, etc.).



16. Système Fe-Ti

Le diagramme d'équilibre du système Fe-Ti est donné à la figure suivante. Considérez les cinq alliages binaires suivants dont les compositions sont:

A = 5% at. Ti, B = $33.\overline{3}$ % at. Ti, C = 60% at. Ti, D = 71.3% at. Ti et E = 90% at. Ti.

(a) Quelle est la température de première fusion (c.-à-d. de la première apparition d'une phase liquide) de chacun des alliages A, B, C, D, E?

(b) Les 4 alliages A, B, C,et D sont refroidis très lentement depuis l'état liquide jusqu'à 25°C. Lors d'un examen microscopique on observe les microstructures suivantes:

Échantillon I : Une seule phase homogène.

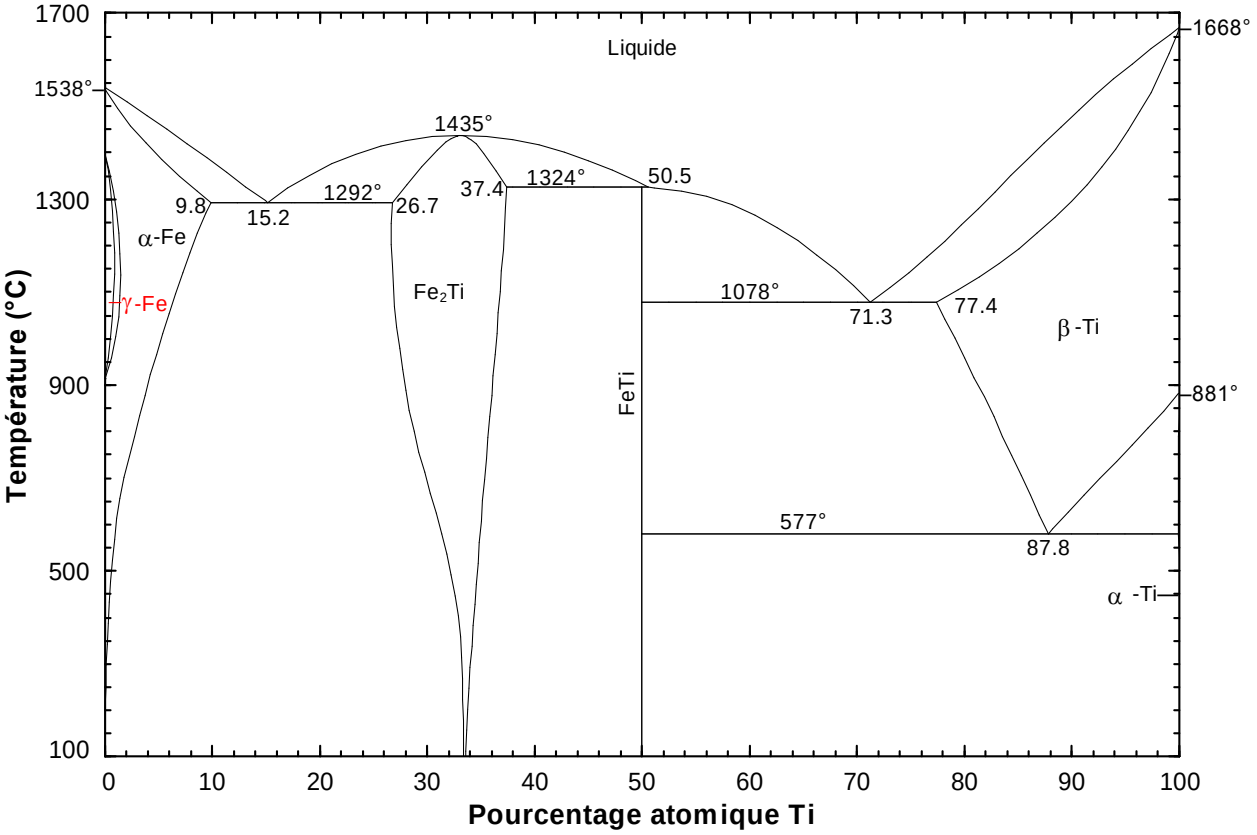
Échantillon II : Précipités d'une seconde phase dans une matrice.

Échantillon III : Structure eutectique seulement.

Échantillon IV : Grains d'eutectique ainsi que des grains d'une autre phase.

Identifiez les échantillons I, II, III, IV avec les alliages A, B, C, D.

(c) Si l'alliage E (90% at. Ti) est refroidi très lentement depuis l'état liquide jusqu'à 25°C, décrivez la microstructure qui en résulte.



17. Système Fe-Ta

Le diagramme d'équilibre du système Fe-Ta est donné à la figure suivante. Considérez les cinq alliages binaires suivants dont les compositions sont:

A = 20% at. Ta, B = $33.\overline{3}$ % at. Ta, C = 45% at. Ta, D = 80% at. Ta et E = 95% at. Ta.

(a) Quelle est la température de première fusion (c.-à-d. de la première apparition d'une phase liquide) de chaque alliage?

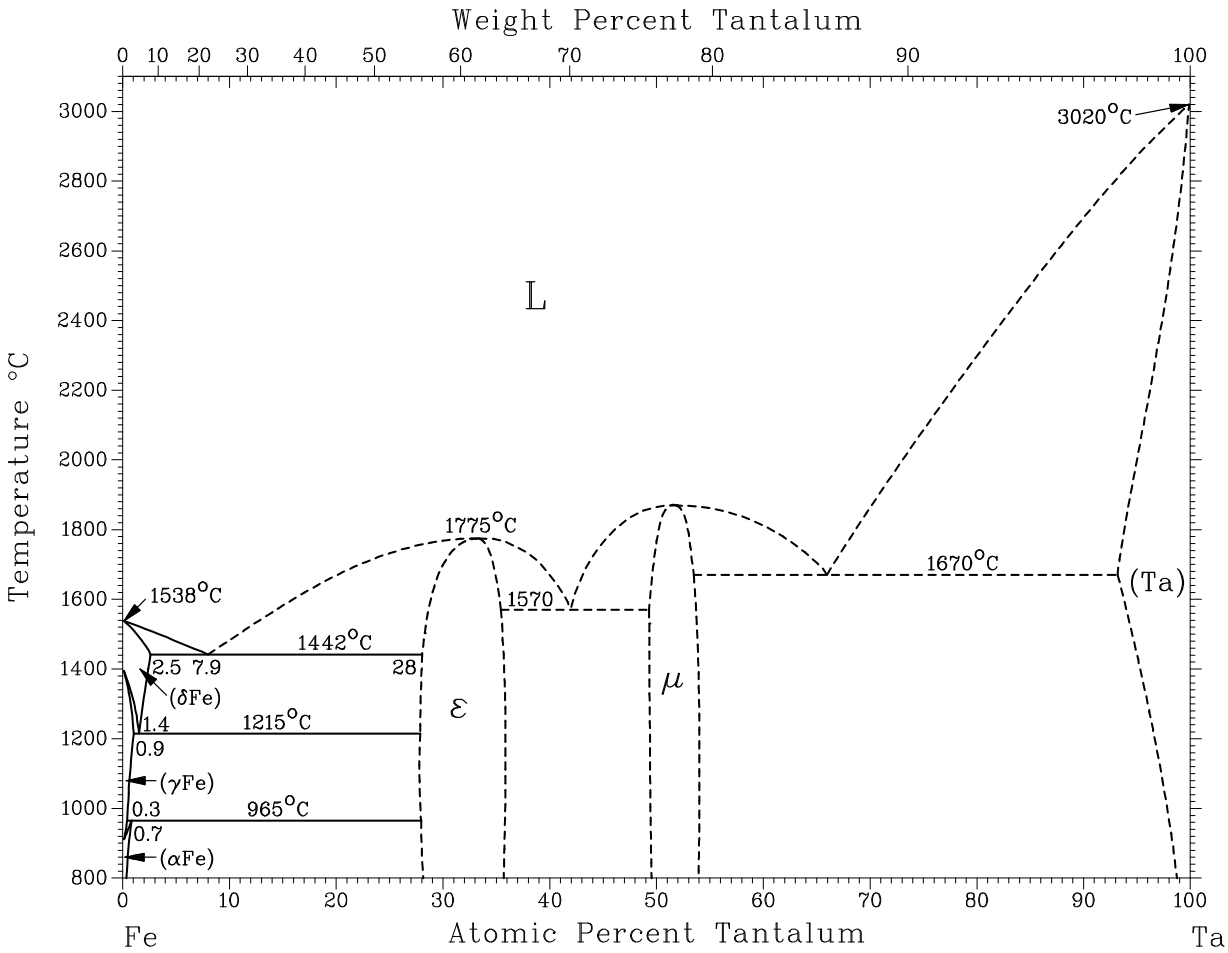
(b) Quels sont les noms usuels des réactions invariantes qui ont lieu à 1442°C, 1215°C, 965°C, 1570°C et 1670°C?

(c) L'alliage A (20% at. Ta) est refroidi très lentement depuis l'état liquide jusqu'à la température ambiante.

   i. Quelle est la température de première apparition d'une phase solide? Quel est ce solide?

   ii. Quelles réactions se produisent à 1442°C, 1215°C et 965°C?

(d) Les quatre alliages B, C, D, E sont refroidis très lentement depuis l'état liquide jusqu'à 25°C. Dans chaque cas, décrivez la microstructure qui en résulte (exemples: "une seule phase homogène", "précipités d'une seconde phase dans une matrice", "grains d'eutectique ainsi que des grains d'une autre phase", etc.) et donnez la composition de chacun des constituants de cette microstructure (par exemple : "la composition des grains d'eutectique est de X% at. Ta", etc.).



CHAPITRE XI - PROPRIÉTÉS DE SOLUTIONS

1. Mélange cadmium-antimoine

Pour le système Cd-Sb liquide à 773 K, Δg^m et Δh^m (en cal/mol) sont de:

X_{Sb}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Δg^m_{773K}	-715	-1205	-1540	-1715	-1740	-1625	-1455	-1175	-720
Δh^m	+60	-100	-310	-470	-510	-430	-340	-290	-190

En supposant que Δh^m et s^E soient indépendants de T, tracez les courbes (en fonction de X_{Sb}) des propriétés suivantes: g^E_{773K}, $g^E_{Cd(773K)}$, $g^E_{Sb(773K)}$, $a_{Cd(773K)}$, S^E et g^E_{1100K}.

2. Solutions liquides de cuivre et de zinc

Les solutions liquides Cu-Zn sont approximativement régulières avec :

$$\Delta h^m = -31380\ X_{Cu}X_{Zn} \text{ Joules.}$$

Tracez la courbe de a_{Cu} en fonction de X_{Cu} à 1400K.

3. Solutions liquides de LiCl-KCl

Pour les solutions liquides LiCl-KCl:
$\Delta h^m = -17.86\ X_{LiCl}X_{KCl}$ kJ/mol
$s^E = -1.46X_{LiCl}X_{KCl}$ J/mol·K
Calculez l'activité de KCl à 1000K quand $X_{KCl} = 0.25$.

<u>Réponse</u>: 0.0824

4. Élimination du cuivre de l'argent

Pour enlever le Cu de l'argent, on fait barboter de l'oxygène pur (à p_{O_2} = 1 atm) dans le bain. Du Cu_2O solide se forme.

Les alliages liquides Ag-Cu sont réguliers, avec $\Delta h^m = +13390\ X_{Ag}X_{Cu}$ J·mol^{-1} et $s^E = 0$. Si la réaction s'effectue à 1000°C, quelle teneur minimale de Cu peut-on obtenir?

$2Cu(l) + ½\ O_2 = Cu_2O(s)$ $\qquad \Delta g^0_{1273K} = -77780$ J

<u>Réponse</u>: $X_{Cu(minimum)} = 0.0073$

5. Élimination du cuivre du plomb

Afin d'enlever le Cu du Pb liquide, on ajoute du PbS à 1550°C:

$PbS\ (1) + 2Cu(l) = Cu_2S(l) + Pb(l)$ $\qquad \Delta g^0_{1823K} = -73220$ J

Supposez que les sulfures soient immiscibles. Pour les solutions Pb-Cu diluées:
$\Delta h_{Cu} = 42170\ X^2_{Pb}$ J·mol^{-1}
$s^E_{Cu} = 9.6\ X^2_{Pb}$ J·mol^{-1}·K^{-1}
Calculez la teneur en Cu du Pb purifié en supposant que l'équilibre soit réalisé.

<u>Réponse</u>: $X_{Cu} = 0.018$

6. Distillation du zinc

Le Cd est une impureté principale dans le Zn. Pour purifier le Zn, on utilise la technique de distillation. Si un bain de Zn impur contient 10.0% (molaire) de Cd:

(a) Calculez la température d'ébullition sous une pression totale de 1.0 atm.
(b) Calculez la composition de la phase gazeuse à l'équilibre avec le bain à cette température.

Données:

Les solutions liquides Zn-Cd sont approximativement régulières avec $\Delta h^m = 8370\ X_{Cd}X_{Zn}$ J·mol^{-1} et $s^E = 0.0$
Les tensions de vapeur des éléments purs sont de:
$\log_{10} p^0_{Cd}$ (atm) = -5200 / T + 5.01
$\log_{10} p^0_{Zn}$ (atm) = -5950 / T + 5.05

<u>Réponses</u>: (a) 1122K (b) $X_{Cd}(g) = 0.50$

7. Barbotage

On fait barboter un mélange gazeux de $H_2(g)$ et HCl(g), avec $p_{H_2} / p^2_{HCl} = 470$, et avec $P_{totale} = p_{H_2} + p_{HCl} = 1.0$ atm, dans un alliage liquide Pb-Sn à 800K. Une deuxième phase liquide $PbCl_2$-$SnCl_2$ se produit. Calculez les compositions des 2 phases (alliage et chlorure) à l'équilibre.

Données:

½ $H_2(g)$ + ½ $Cl_2(g)$ = HCl(g)	ΔG^0_{800K} = -99370 J
Pb(l) + $Cl_2(g)$ = $PbCl_2(l)$	ΔG^0_{800K} = -242040 J
Sn(l) + $Cl_2(g)$ = $SnCl_2(l)$	ΔG^0_{800K} = -236810 J

La solution $PbCl_2$-$SnCl_2$ est idéale.
L'alliage Pb-Sn est régulier avec $s^E = 0$ et $\Delta h^m = 5520\ X_{Pb}X_{Sn}$ J·mol^{-1}

<u>Réponse</u>: $X_{Pb} = 0.175$ $X_{PbCl2} = 0.45$

8. Métal de Muntz

Pour le procédé de mise en solution:
$X_{Cu}Cu(l) + X_{Zn}Zn(l) = (Cu, Zn)_{alliage}$ (l)
$\Delta h^m = -19250\ X_{Zn}X_{Cu}$ J/(mol de laiton) entre 1200K et 1500K,
et Δs^m est idéale.
Calculez la température où la tension de vapeur du Zn dans le métal de Muntz (alliage de laiton biphasé : 40% mol Zn - 60% mol Cu) est égale à 1 atm (la température maximale pour éviter l'ébullition du zinc).

Données:

Pour le Zn(l) pur, la tension de vapeur est: $\log_{10} p^0_{Zn}$ (torr) = -6620 T^{-1} -1.255 $\log_{10}T$ + 12.34

<u>Réponse</u>: T ≈ 1350 K

9. Purification du plomb

L'étain est une des principales impuretés contenues dans le Pb. Pour l'enlever, on fait barboter de l'air à P = 1 atm dans le Pb liquide à 800 K afin de produire du SnO_2 solide qu'on enlève de la surface du bain. Le PbO(s) et le SnO_2(s) sont immiscibles à 800 K. Calculez la teneur minimale en Sn qu'on peut obtenir par ce procédé.

Données:

$Sn(l) + O_2(g) = SnO_2(s)$ ΔG^0_{800K} = -583 .9 kJ

$Pb(l) + ½\ O_2(g) = PbO(s)$ ΔG^0_{800K} = -219.7 kJ

Pour les alliages Pb-Sn liquides:
$s^E = 0$
$\Delta h^m = 5520\ X_{Pb}X_{Sn}$ J/mol

<u>Réponse</u>: $X_{Sn} = 1.6 \times 10^{-10}$

10. Alliage d'Ag-Cu et matte

Un alliage liquide Ag-Cu avec X_{Ag} = 0.8 est en équilibre à T = 1600K avec une matte qui est une solution idéale liquide des deux sulfures $AgS_{1/2}$ et $CuS_{1/2}$. Calculez la composition de la matte. Les propriétés de l'alliage liquide à T = 1400K sont données au tableau ci-dessous:

Données:

$Ag(l) + S_2(g) = AgS_{½}(l)$ ΔG^0 = 940 - 0.852T cal

$Cu(l) + S_2(g) = Cu\ S_{½}(l)$ ΔG^0 = 1300 - 0.930T cal

<u>Propriétés molaires partielles pour les alliages liquides AgCu à 1400K</u>

A. Composant : Ag $Ag_{(l)} = Ag(\text{dans l'alliage})_{(l)}$

X_{Ag}	a_{Ag}	γ_{Ag}	ΔG_{Ag} (cal/g·atom)	G^E_{Ag} (cal/g·atom)	ΔH_{Ag} (cal/g·atom)	ΔS_{Ag} (cal/g·atom)·K	S^E_{Ag} (cal/(g·atom)·K)
1.0	1.000	1.000	0	0	0	0	0
0.9	0.918	1.020	-230	60	80	0.22	0.01
0.8	0.852	1.065	-440	180	290	0.52	0.08
0.7	0.770	1.100	-720	270	580	0.93	0.22
0.6	0.678	1.130	-1085	340	880	1.40	0.39
0.5	0.615 (± 0.014)	1.230 (± 0.028)	-1350 (± 60)	580 (± 60)	1200 (± 150)	1.82 (± 0.11)	0.44 (± 0.11)
0.4	0.552	1.380	-1650	900	1510	2.26	0.44
0.3	0.485	1.615	-2020	1330	1900	2.80	0.41
0.2	0.394	1.970	-2590	1885	2370	3.54	0.35
0.1	0.250	2.500	-3860	2545	3000	4.90	0.32
0.0	0.000	3.230	$-\infty$	3265	3730	∞	0.32

B. Composant : Cu $Cu_{(l)} = Cu(\text{dans l'alliage})_{(l)}$

X_{Cu}	a_{Cu}	γ_{Cu}	ΔG_{Cu} (cal/g·atom)	G^E_{Cu} (cal/g·atom)	ΔH_{Cu} (cal/g·atom)	ΔS_{Cu} (cal/g·atom)·K	S^E_{Cu} (cal/g·atom)·K
0.0	0.000	3.400	$-\infty$	3400	5260	∞	1.33
0.1	0.221	2.205	-4210	2200	3820	5.74	1.16
0.2	0.348	1.740	-2940	1540	2600	3.96	0.76
0.3	0.468	1.560	-2110	1240	1730	2.74	0.35
0.4	0.600	1.500	-1430	1120	1160	1.85	0.03
0.5	0.675 (± 0.013)	1.350 (± 0.026)	-1100 (± 50)	830 (± 50)	770 (± 150)	1.33 (± 0.11)	-0.04 (± 0.11)
0.6	0.738	1.230	-850	570	510	0.97	-0.04
0.7	0.791	1.130	-650	340	310	0.69	-0.02
0.8	0.846	1.057	-4700	150	150	0.44	-0.00
0.9	0.912	1.014	-2500	40	40	0.21	-0.00
1.0	1.000	1.000	0	0	0	0.00	-0.00

Référence: R. Hultgren et al, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys" (1973).

Réponse: $X_{AgS_{1/2}} = 0.72$

11. Alliages et oxydes solides de Fe-Ni

Pour les alliages solides Fe - Ni à 1273K:

$$g^E_{Fe} = X^2_{Ni}\left(3656 - 7668X_{Ni}\right) \text{ cal·mol}^{-1}$$
$$g^E_{Ni} = X^2_{Fe}\left(-178 - 7668X_{Ni}\right) \text{ cal·mol}^{-1}$$

Un alliage de composition $X_{Ni} = 0.95$ est oxydé à 1273K. L'oxyde produit est une solution solide idéale de Fe_3O_4 et de $NiFe_2O_4$ (c'est-à-dire que $a_{Fe_3O_4} = X_{Fe_3O_4}$ et $a_{NiFe_2O_4} = X_{NiFe_2O_4}$).

Calculez la composition de l'oxyde.

Données:

$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$ ΔG^0_{1273K} = -167125 cal

$Ni + 2Fe + 2O_2 = NiFe_2O_4$ ΔG^0_{1273K} = -152605 cal

Réponse: $X_{Fe_3O_4} = 0.819$

12. Alliages et oxydes liquides de Fe-Mn

Dans un four à 1600°C, une solution métallique liquide de Fe-Mn est en équilibre avec une solution liquide d'oxydes (c'est-à-dire un laitier) de FeO-MnO. Ces deux solutions sont en équilibre avec une phase gazeuse dans laquelle p_{O_2} = 7.0 × 10^{-11} atm. En supposant que les deux solutions liquides soient idéales, calculez la fraction molaire X_{Fe} dans la phase métallique et la fraction molaire X_{Fe0} dans le laitier à l'équilibre.

Données:

Fe(l) + ½ O_2 = FeO(l)	ΔG^0_{1600K} = -146 kJ
Mn(l) + ½ O_2 = MnO(l)	ΔG^0_{1600K} = -247 kJ

<u>Réponse</u>: X_{Fe} = 0.986 et X_{FeO} = 0.101

13. Solution de chlorure d'argent et de chlorure de cuivre

La solution liquide AgCl-CuCl est régulière avec s^E = 0 et Δh^m = -837 $X_{AgCl}X_{CuCl}$ J/mol. Il existe une composition critique, X'_{AgCl}, où, lors de la réduction d'une solution d'AgCl-CuCl par de l'hydrogène, de l'argent métallique est produit si $X_{AgCl} > X'_{AgCl}$. Dans le cas contraire ($X_{AgCl} < X'_{AgCl}$), le produit de la réduction est du cuivre métallique. Si la réduction s'effectue à 1000K, calculez X'_{AgCl}.

<u>Données</u>:

Ag + ½ Cl_2 = AgCl	ΔG^0_{1000K} = -79.91 kJ
Cu + ½ Cl_2 = CuCl	ΔG^0_{1000K} = -91.84 kJ

<u>Réponse</u>: X'_{AgCl} = 0.202

14. Mélange de lithium et de magnésium

Des valeurs de Δh^m (l'enthalpie intégrale de mise en solution) ainsi que les enthalpies partielles, Δh_{Li} et Δh_{Mg}, pour les alliages liquides Li-Mg à 1000K sont données au tableau de la page suivante.

(a) Calculez la chaleur, ΔH, associée à chacune des réactions suivantes:
   i. 2 moles de Mg pur et 8 moles de Li pur à 1000K sont mélangées pour former une solution à 1000K;
   ii. 0.01 mole de Mg pur à 1000K est ajouté à 100 moles d'une solution, aussi à 1000K, de composition $X_{Li} = X_{Mg}$ = 0.5

(b) En supposant que l'entropie de la solution soit idéale (S^E = 0), calculez l'activité de Li dans une solution où X_{Li} = 0.4 à 1000 K.

Alliages Li-Mg à 1000K			
X_{Mg}	Δh^m (cal/mol)	Δh_{Li} (cal/mol)	Δh_{Mg} (cal/mol)
0.0	0	0	-2310
0.1	-261	26	-2843
0.2	-560	48	-2991
0.3	-857	-11	-2830
0.4	-1112	-224	-2444
0.5	-1283	-786	-1779
0.6	-1287	-1847	-314
0.7	4102	-3002	-287
0.8	-766	-3850	5
0.9	-363	-3990	40
1.0	0	-3019	0

Réponse: (b) 0.158

CHAPITRE XII - ÉQUATION DE GIBBS - DUHEM

1. Enthalpies partielles de mise en solution

Pour le système AgCl-NaCl, on trouve les équations suivantes pour les enthalpies partielles de mise en solution de AgCl et de KCl dans la phase liquide:

$$\Delta h_{AgCl} = -2345 X_{KCl}^2 + 776 X_{KCl}^3 \quad cal \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta h_{KCl} = -1957 + 4690 X_{KCl} - 3509 X_{KCl}^2 + 776 X_{KCl}^3 \quad cal \cdot mol^{-1}$$

Est-ce que ces équations sont compatibles avec l'équation de Gibbs-Duhem ?

2. Activité de Zn dans les alliages Cd-Zn

Le coefficient d'activité du Zn dans les alliages liquides de Cd-Zn à 435°C peut être exprimé par l'équation suivante qui s'applique pour l'intervalle de composition : $0 \le X_{Cd} \le 1$ (les solutions sont miscibles à toutes compositions) .

$$\ln \gamma_{Zn} = 0.87 X_{Cd}^2 - 0.30 X_{Cd}^3$$

À l'aide de cette équation, exprimez $\ln \gamma_{Cd}$ en fonction de X_{Cd}.

3. Système Hg-Sn

Pour le système Hg-Sn, Δh^m a été mesuré par calorimétrie et a été exprimé par une série analytique de 2 termes utilisant les polynômes de Legendre :

$$\Delta h^m = X_{Hg} X_{Sn} \left[3.535 - 1.895 \left(2X_{Sn} - 1 \right) \right] \quad kJ$$

Calculez une expression pour Δh_{Hg}^m de la forme: $\Delta h_{Hg}^m = X_{Sn}^2 \left[a_0 + a_1 \left(2X_{Sn} - 1 \right) \right]$

4. Phase liquide Pb-Sn

Krupkowski a proposé de représenter g_A^E du composant A dans un système binaire A-B par l'équation empirique suivante:

$$g_A^E = \omega X_B^n$$

où les constantes ω et n sont indépendantes de la composition. Pour la phase liquide Pb-Sn à T = 700K, on a:

$$g_{Pb}^E = 1268 X_{Sn}^{1.9} \pm 10 \quad cal$$

Trouvez une expression pour g_{Sn}^E .

5. Alliages Fe-Ni

La tension de vapeur de Ni des alliages Fe-Ni à 1600°C a été mesurée:

X_{Ni}	0.100	0.198	0.408	0.638	1.000
$\log_{10} p_{Ni}$ (torr)	-2.95	-2.63	-2.27	-2.02	-1.755

(a) Tracez la courbe de $\log\gamma_{Ni}$ i en fonction de X_{Ni}. Trouvez $\log\gamma_{Fe}$ par intégration graphique de l'équation de Gibbs-Duhem.

(b) Tracez $\log\gamma_{Ni}/X_{Fe}^2$ en fonction de X_{Fe} et lissez cette courbe par une équation de la forme:

$$\log\gamma_{Ni} = aX_{Fe}^2 + bX_{Fe}^3$$

(c) Calculez, analytiquement, $\log\gamma_{Fe}$ en fonction de X_{Ni} et comparez avec les résultats obtenus en (a).

6. Wüstite Fe_xO

À 1100°C le domaine d'existence (homogénéité) du composé solide wüstite (FexO) varie entre $Fe_{0.95}O$ (X_O/X_{Fe} = 1.0477) où la wüstite est en équilibre avec le fer pur, jusqu'à $Fe_{0.868}O$ (X_O/X_{Fe} = 1.153) où la wüstite est en équilibre avec le Fe_3O_4. Darken et Gurry ont mesuré la pression partielle p_{O_2} à l'équilibre avec Fe_xO en fonction de x en utilisant des mélanges gazeux CO/CO_2.

1/x	1.0477	1.055	1.07	1.09	1.11	1.14	1.153
$\log_{10} p_{O_2}$ (atm)	-12.90	-12.738	-12.398	-11.932	-11.454	-10.732	-10.422

On traite la wüstite comme une solution solide de Fe et d'oxygène où X_O et X_{Fe} sont les fractions molaires et X_O/X_{Fe}. = 1/x dans le Fe_xO.

(a) Calculez l'activité de fer, a_{Fe}, en fonction de composition, par intégration graphique de l'équation de Gibbs-Duhem. Pour fixer la limite de l'intégration, tenez compte du fait que a_{Fe} = 1 quand la wüstite est en équilibre avec le fer pur.

(b) Supposez que l'enthalpie libre de formation de Fe_xO soit indépendante de x. Calculez a_{Fe} à partir de l'équation approximative:

$$K = \frac{a_{Fe_xO}}{a_{Fe}^x p_{O_2}^{1/2}}$$ et comparez avec les résultats de (a).

(c) L'activité du fer dans un échantillon d'alliage Fe-Ni est de: a_{Fe} = 0.1. Calculez le rapport p_{H_2}/p_{H_2O} minimal à 1100°C requis pour maintenir une surface brillante.

$H_2 + ½ O_2 = H_2O$ ΔG^0_{1373K} = -169.1 kJ

<u>Réponse:</u> (c) 0.13

7. Spectrométrie et cellule de Knudsen

Quand on applique la méthode de spectrométrie de masse couplée avec une cellule de Knudsen à l'étude des activités des alliages binaires A-B à haute température, on obtient deux pics dont la hauteur dépend des pressions partielles P_A et P_B. Un étalonnage absolu s'avère très difficile. Cependant, on peut se servir du rapport des hauteurs des deux pics. Par cette méthode, on peut mesurer le rapport des activités a_A/a_B, en fonction de la composition X_A. Si le rapport a_A/a_B est mesuré à température constante à plusieurs compositions dans l'intervalle $0 < X_A < 1$, montrez, à partir de l'équation de Gibbs-Duhem, qu'il est possible de calculer a_A et a_B en fonction de la composition.

8. Loi de Raoult et loi d'Henry

Montrez, à partir de l'équation de Gibbs-Duhem, que si la Loi de Raoult est respectée par le solvant d'une solution binaire alors la Loi d'Henry est nécessairement respectée par le soluté.

CHAPITRE XIII - THERMODYNAMIQUE ET DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE

1. Or blanc

«L'or blanc», un alliage de Ni et Au, est utilisé en bijouterie. Au-dessous de 770°C on observe une lacune de miscibilité. À 900°C, où on observe une solution solide homogène à toutes les compositions, les données suivantes sont disponibles:

X_{Ni}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Δh^m (cal·mol^{-1})	990	1530	1930	2215	2410	2410	2100	1560	880
Δs^m (cal·mol^{-1})	1.25	1.90	2.39	2.70	2.86	2.78	2.43	1.88	1.17

Supposez que Δh^m et Δs^m soient indépendants de la température. Calculez la solubilité de Ni dans l'or à 700°C.

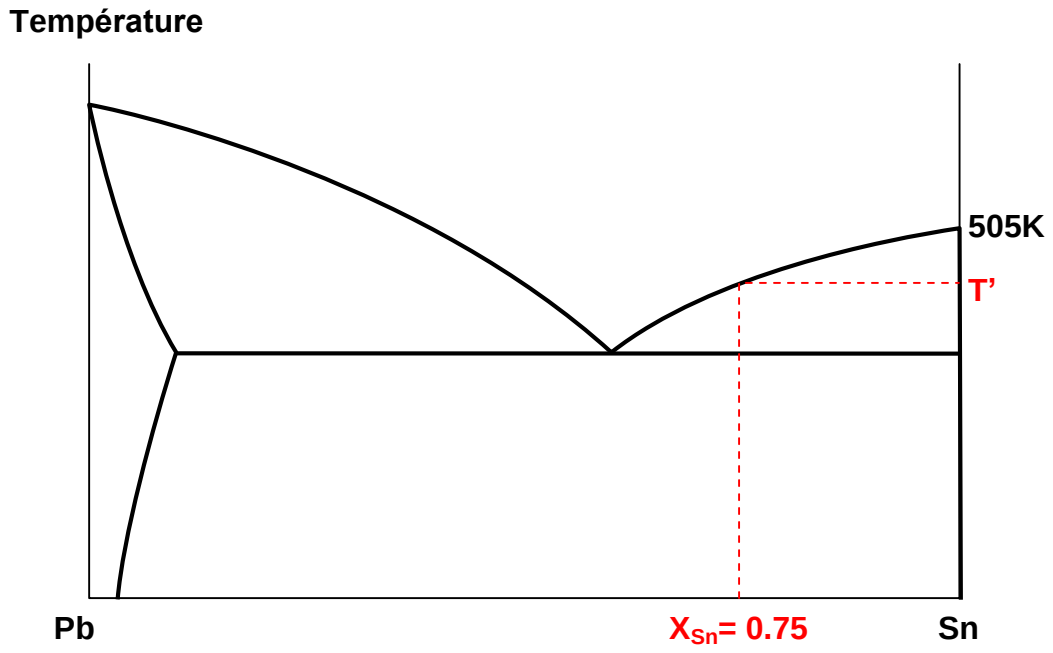
Réponse: 42% molaire

2. Eutectique simple Pb-Sn

Les solutions liquides Pb-Sn sont régulières avec:

$s^E = 0$
$\Delta h^m = 5523\ X_{Pb}X_{Sn}$ J·mol^{-1}

Le système Pb-Sn est un système «eutectique simple». Le diagramme d'équilibre est donné à la figure ci-dessous. La solubilité du plomb dans l'étain solide est négligeable. L'enthalpie de fusion de l'étain est Δh^0_{fusion} = 7196 J·mol^{-1} à T^0_{fusion} = 505K. On peut supposer que Δh^0_{fusion} ainsi que Δs^0_{fusion} soient indépendantes de la température. Calculez la température T' sur le liquidus quand X_{Sn} = 0.75.



Réponse: 453K

3. Bismuth-Cadmium

À partir du diagramme d'équilibre Bi-Cd à la figure suivante et des données ci-dessous :

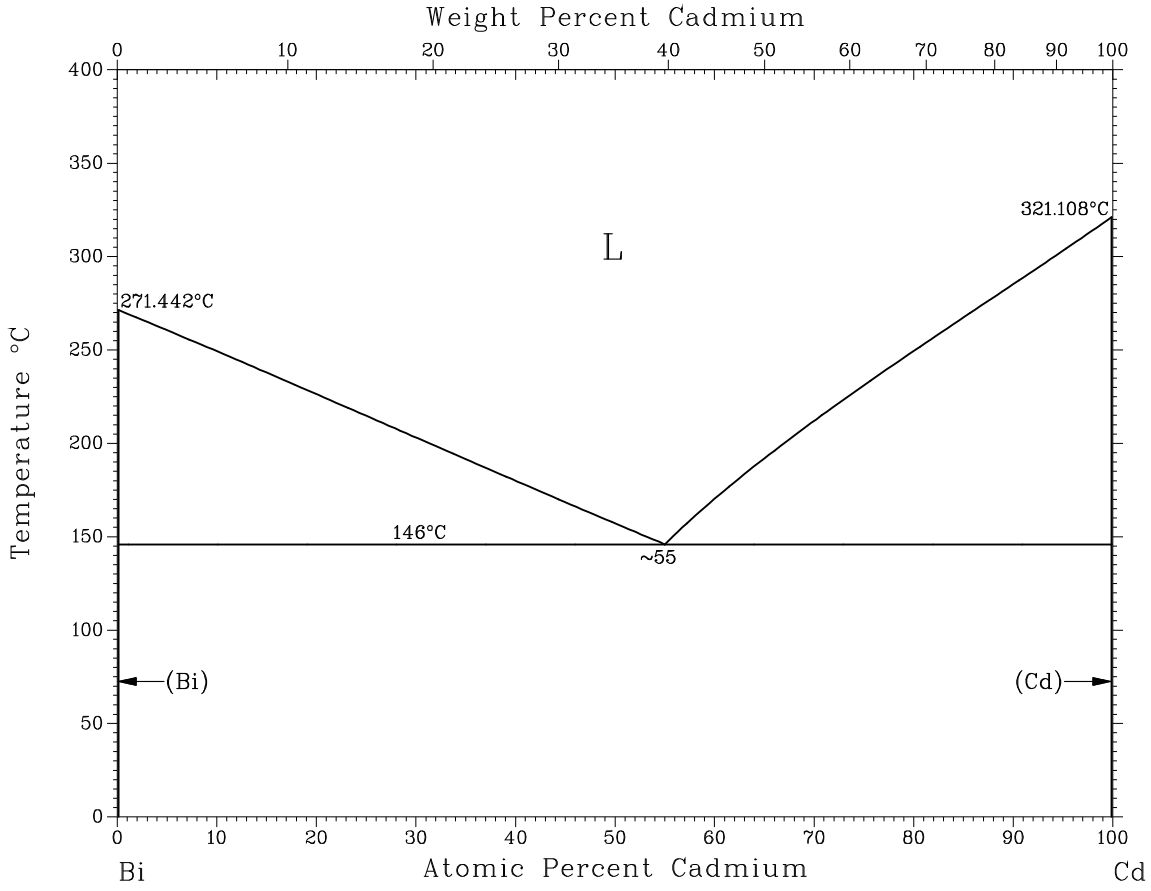
(a) calculez a_{Cd} dans la phase liquide du système Bi-Cd à $X_{Cd} = 0.7$ quand T = 212°C (ce point se trouve sur le liquidus). Précisez toutes vos hypothèses.

À $X_{Cd} = 0.7$, Δh_{Cd} a été mesurée (par calorimétrie) dans la phase liquide:

$$\Delta h_{Cd}(X_{Cd} = 0.7) = +982 \ \ J{\cdot}mol^{-1}$$

(b) Calculez a_{Cd} dans le liquide à $X_{Cd} = 0.7$ quand T = 627°C.

<u>Données</u>: Δh^0_{fusion} (Cd) = 6109 $J{\cdot}mol^{-1}$ à T^0_{fusion} = 321.108°C



<u>Réponses</u>: (a) $a_{Cd} = 0.76$ (b) $a_{Cd} = 0.68$

4. AgCl-KCl

Le système AgCl-KCl est un système «eutectique simple» et les solubilités dans les phases solides sont négligeables. En supposant que le liquide soit idéal, calculez la température et la composition du point eutectique.

Données:

	Δh^0_{fusion} ($J{\cdot}mol^{-1}$)	T^0_{fusion} (°C)
AgCl	13200	455
KCl	25520	770

<u>Réponse</u>: T = 665K $X_{KCl} = 0.19$

5. LiCl-KCl

Le système LiCl-KCl est un système «eutectique simple» sans solubilité dans les phases solides.
Pour le liquide:
$\Delta h^m = -17.86\ X_{LiCl}X_{KCl}$ kJ·mol^{-1}
$s^E = -1.46\ X_{LiCl}X_{KCl}$ J·mol^{-1}
Les enthalpies de fusion et températures de fusion sont de:

	Δh^0_{fusion} (kJ·mol^{-1})	T^0_{fusion} (K)
LiCl	19.87	883
KCl	26.57	1045

Calculez la température et la composition du point eutectique.

Réponse: $X_{KCl} = 0.42$ T = 629K

6. Solution d'oxygène dans l'argent liquide

Quelle est la température du liquidus d'une solution de 0.160 g d'oxygène dans 100 g d'argent liquide?
L'oxygène se dissout sous forme monoatomique. L'oxygène n'est pas soluble dans l'Ag solide. Le point de fusion de l'Ag pur est de 961°C et son enthalpie de fusion est de 2700 cal·mol^{-1}.

Réponse: 949°C

7. Solutions diluées

Pour chacune des solutions diluées suivantes, calculez la température du liquidus en supposant, dans chaque cas, que la solubilité à l'état solide soit négligeable.

(a) CsCl dans NaCl à $X_{CsCl} = 0.01$

(b) Na_2SO_4 dans NaCl à $X_{Na_2SO_4} = 0.01$

(c) KBr dans NaCl à $X_{KBr} = 0.01$

(d) $CaBr_2$ dans NaCl à $X_{CaBr_2} = 0.01$

Données

	Δh^0_{fusion} (J·mol^{-1})	T^0_{fusion} (°C)
NaCl	28160	801

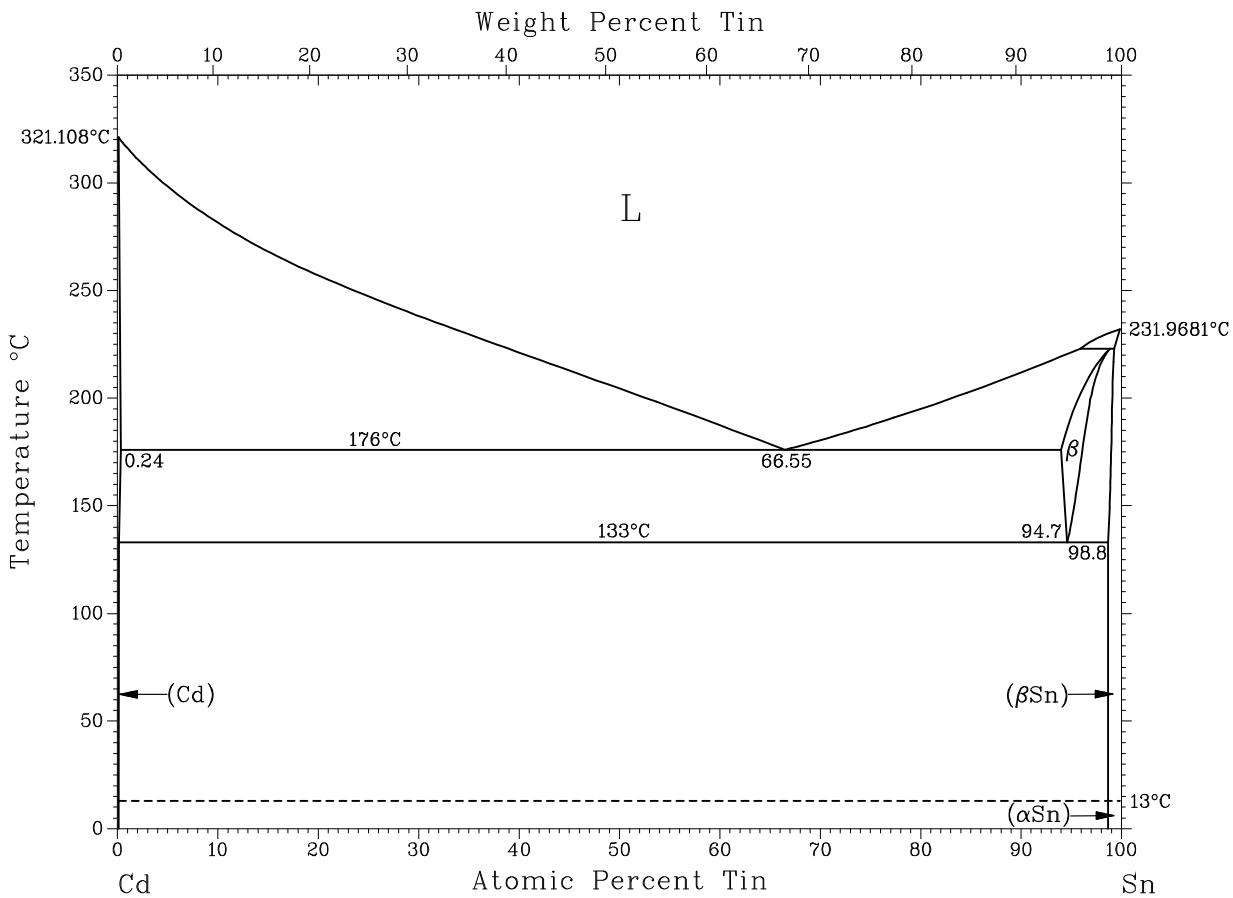
8. Cd-Sn

Pour le système Cd-Sn, l'enthalpie de mise en solution des alliages liquides a été mesurée par calorimétrie. En plus, des activités dans des alliages liquides ont été mesurées à 773 K en utilisant les piles électrochimiques. Supposez que le système Cd-Sn ne contienne qu'un seul point eutectique, et qu'il n'y ait aucune solubilité dans les phases solides. Supposez que les enthalpies Δh_i^m sont indépendantes de T. Calculez le diagramme d'équilibre et comparez le diagramme calculé au diagramme expérimental à la figure suivante. Précisez toutes les sources d'erreur dans les calculs que vous avez faits.

Données:

	Δh^0_{fusion} (cal·mol^{-1})	T^0_{fusion} (K)
Cd	1450	594
Sn	1720	505

X_{Cd}	Δh^m_{Cd} (cal/mol)	Δh^m_{Sn} (cal/mol·K)	$a_{Cd}(l)$ (773 K)	$a_{Sn}(l)$ (773 K)
1.0	0	2330	1.000	0.000
0.9	35	1660	0.908	0.164
0.8	130	1105	0.824	0.290
0.7	250	755	0.745	0.395
0.6	370	5390	0.666	0.486
0.5	510	370	0.585	0.570
0.4	670	230	0.498	0.651
0.3	860	125	0.400	0.733
0.2	1080	55	0.287	0.816
0.1	1300	15	0.156	0.903
0.0	1520	0	0.000	1.000



9. AgCl-KCl

Le système AgCl-KCl est un système «eutectique simple». Les solubilités dans les phases solides sont négligeables. Le diagramme d'équilibre ainsi que les enthalpies de mises en solution ont été mesurées (le diagramme à l'aide de courbes de refroidissement; les enthalpies par calorimétrie). Les enthalpies sont indépendantes de la température.

X_{KCl}	$T_{liquidus}$ (K)	T_E(K)	Δh_{AgCl} (cal·mol^{-1})	Δh_{KCl} (cal·mol^{-1})
0.0	728	–	0	-2380
0.1	686	–	-30	-1770
0.2	638	592	-120	-1270
0.3	592	592	-250	-870
0.4	693	592	-410	-510
0.5	776	592	-600	-350
0.6	847	592	-790	-170
0.7	–	–	–	–
0.8	959	-	-1140	-30
0.9	–	–	–	–
1.0	1043	–	-1380	0

(a) Calculez l'activité de AgCl sur le liquidus de AgCl et l'activité de KCl sur le liquidus de KCl. (Calculez les deux activités au point eutectique). Supposez que les enthalpies de fusion sont indépendantes de la température:

	Δh^0_{fusion} (cal·mol^{-1})
AgCl	3155
KCl	6100

(b) Utilisez l'équation de Gibbs-Helmholtz pour calculer les activités isothermes à 1061 K pour chaque composition donnée.

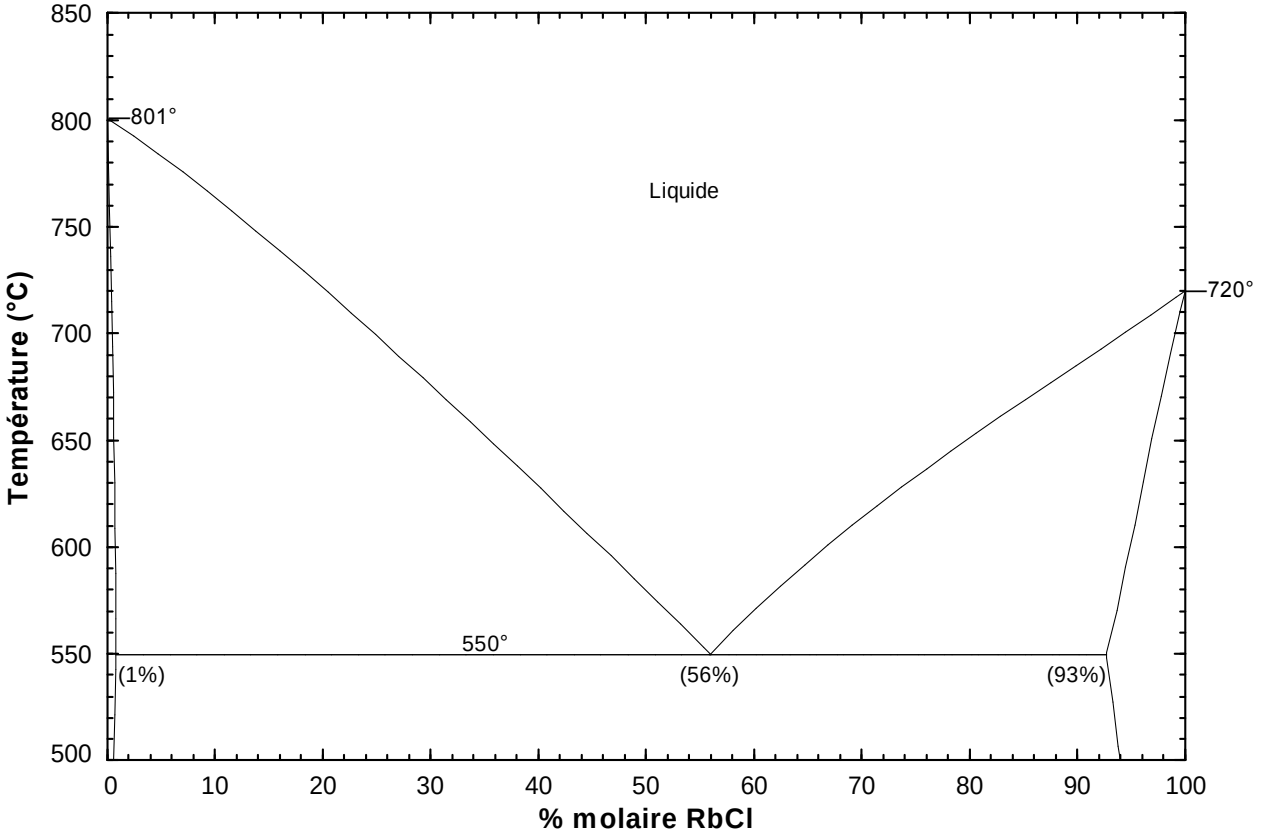
(c) Intégrez l'équation de Gibbs-Duhem graphiquement pour calculer a_{AgCl} quand $X_{AgCl} \leq X_{AgCl(E)}$ ainsi que a_{KCl} quand $X_{KCl} \leq X_{KCl(E)}$. Utilisez la composition de l'eutectique, où les deux activités sont connues, pour obtenir les constantes d'intégration.

(d) Tracez les courbes de a_{AgCl} et a_{KCl} à 1061K en fonction de X_{KCl} pour $0 \leq X_{KCl} \leq 1$.

10. Solution de NaCl-RbCl

Δh^m a été mesuré par calorimétrie à une seule composition (X_{NaCl} = 0.50) dans la phase liquide du système NaCl-RbCl. On a trouvé que Δh^m = -837 J·mol^{-1} quand $X_{NaCl} = X_{RbCl}$ = 0.50. On sait que les solubilités dans les phases solides sont faibles, et qu'il n'y a pas de composés intermédiaires. En supposant que la phase liquide soit régulière, calculez le diagramme d'équilibre et comparez ce diagramme avec le diagramme expérimental à la figure suivante.

	Δh^0_{fusion} (J·mol^{-1})	T^0_{fusion} (°C)
NaCl	27990	799
RbCl	23720	720

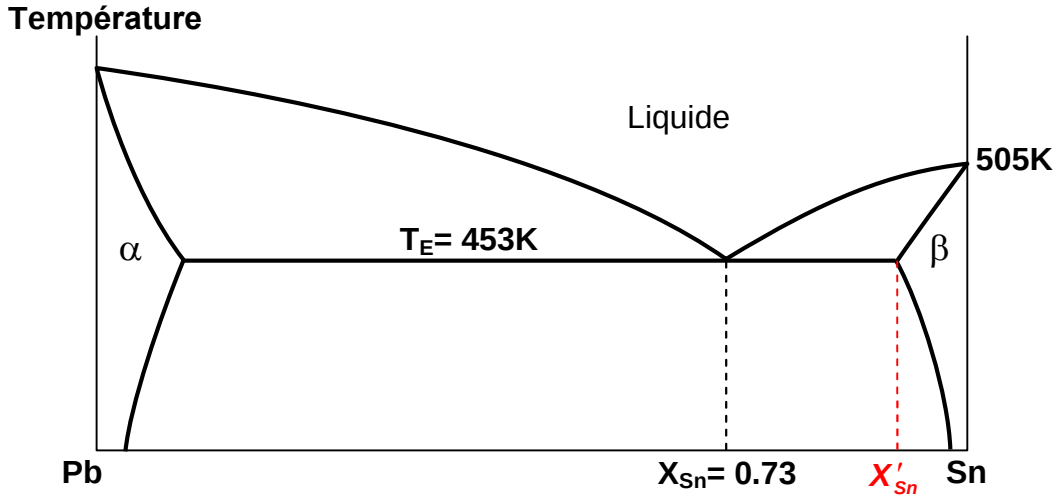


11. Pb-Sn : phase β, solution solide idéale

Le diagramme d'équilibre du système Pb-Sn est schématisé à la figure suivante. Le point eutectique se trouve à X_{Sn} = 0.73 à T_E = 453K.
Les solutions liquides sont régulières avec $\Delta h^m = + 5520\ X_{Pb}\ X_{Sn}$ J·mol^{-1} et $s^E = 0$.
En supposant que la solution solide β soit idéale, calculez la solubilité du Pb dans le Sn solide (β) à T_E = 453K. C'est-à-dire, calculez la composition X'_{Sn} de indiquée sur la figure.

Données:

	Δh^0_{fusion} (J·mol^{-1})	T^0_{fusion} (K)
Sn	6990	505



<u>Réponse</u>: X'_{Sn} = 0.983

12. «Flinak»

On utilise le sel fondu ternaire LiF-NaF-KF («Flinak») comme solvant pour l'électrolyse des fluorures des métaux de transition ainsi que comme caloporteur dans des réacteurs nucléaires. On veut connaître la composition et la température de l'eutectique ternaire afin d'obtenir la température minimale du liquidus. En supposant que la phase liquide soit une solution idéale et que les solubilités dans les phases solides soient négligeables, calculez la composition et la température de l'eutectique ternaire.

	Δh^0_{fusion} (cal·mol^{-1})	T^0_{fusion} (°C)
LiF	6470	848
NaF	7800	992
KF	6750	857

Réponse :
T_E = 579°C X_{LiF} = 0.40 X_{NaF} = 0.22 X_{KF} = 0.37

13. Hafnium et zirconium

Les propriétés chimiques du zirconium et du hafnium se ressemblent beaucoup. Par conséquent, les solutions solides et liquides Zr-Hf sont presque idéales, surtout à très haute température. En supposant que les solutions solide et liquide soient idéales, calculez la composition du liquidus et du solidus dans le système Zr-Hf à T = 2273K.

Données:

	Δh^0_{fusion} (J·mol^{-1})	T^0_{fusion} (K)
Hf	25100	2488
Zr	23000	2125

<u>Réponse</u>: X_{Hf}(s) = 0.449 X_{Hf}(l) = 0.401

14. Électrolyse du plomb

Pour le contrôle de la pollution, ainsi que pour la conservation de l'énergie, la compagnie COMINCO et le "U.S. Bureau of Mines" ont étudié de la possibilité de remplacer les méthodes traditionnelles d'extraction du plomb par l'électrolyse d'une solution liquide $PbCl_2$-NaCl, les produits étant du Pb(l) et du Cl_2(g).
On fait l'addition du NaCl afin de diminuer le point de fusion du $PbCl_2$. On propose une température d'opération juste au dessus du point eutectique, c'est-à-dire à 410°C à X_{NaCl} = 0.31 (voir le diagramme d'équilibre à la figure de la page suivante). On veut opérer à basse température pour économiser de l'énergie et pour diminuer la tension de vapeur du $PbCl_2$ afin de diminuer autant que possible les pertes de $PbCl_2$ par volatilisation.

(a) Calculez les activités a_{PbCl_2} et a_{NaCl} dans le liquide au point eutectique (T = 410°C, X_{NaCl} = 0.31).

	Δh^0_{fusion} (kJ·mol^{-1})
$PbCl_2$	24.27
NaCl	28.66

(b) Calculez la tension de vapeur:
   i. de $PbCl_2$ liquide pur à son point de fusion
   ii. de $PbCl_2$ dans le liquide au point eutectique.

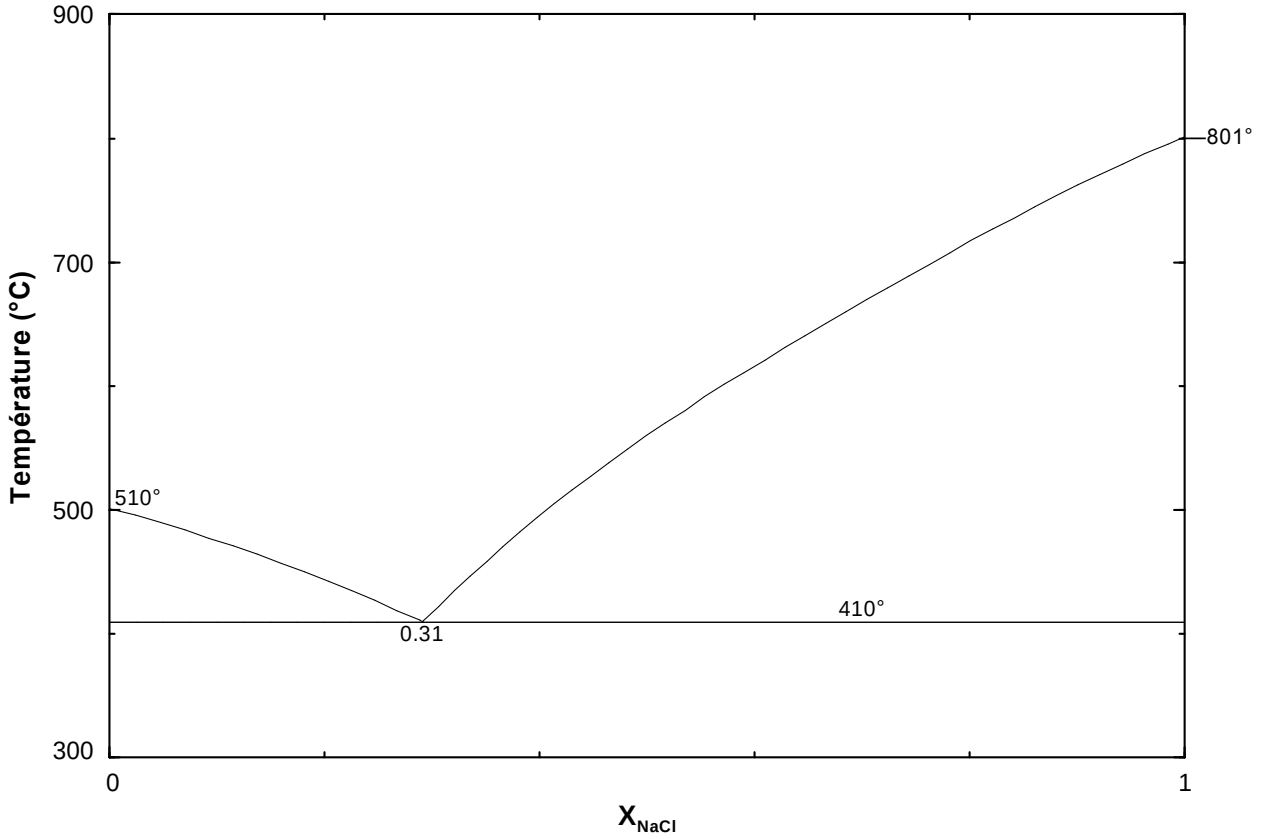
	$\Delta h^0_{vaporisation}$ (kJ·mol^{-1})	$T^0_{vaporisation}$ (K) (point d'ébullition)
$PbCl_2$	123.86	1227

(c) Le plomb liquide produit par l'électrolyse est à l'équilibre avec le bain de chlorures fondus. Par conséquent, du sodium rentre comme impureté dans le plomb. Calculez la teneur en sodium du plomb liquide à l'équilibre.

$Pb + Cl_2 = PbCl_2$ $\Delta G^0 = -331370 + 112.16\ T$ J

$Na + ½\ Cl_2 = NaCl$ $\Delta G^0 = -385560 + 72.06\ T$ J

γ^0_{Na} (dans le Pb à $X_{Na} \approx 0$) = 0.002 à T = 410°C



(d) Pendant l'électrolyse, on fait des additions de $PbCl_2$ dans le bain pour remplacer le $PbCl_2$ décomposé. Les additions sont faites en continu et de telle façon que la composition du bain reste toujours constante à $X_{NaCl} = 0.31$.
Calculez la chaleur par kg de $PbCl_2$ ajouté qu'il faut fournir pour que la température du bain reste constante à 410°C.
Le $PbCl_2$ ajouté est à 25°C.
c_P ($PbCl_2$ solide) = $66.78 + 33.47 \times 10^{-3}\ T$ J·mol^{-1}·K^{-1}
Pour la solution $PbCl_2$-NaCl (l) : $\Delta h^m = -2090 X_{PbCl_2} X_{NaCl}$ J·mol^{-1}

Réponses:

(a) $a_{PbCl_2} = 0.61$ $a_{NaCl} = 0.16$

(b) (i) 63 torr (ii) 0.03 torr

(c) $X_{Na} = 1.13 \times 10^{-14}$

(d) 202 kJ·kg^{-1}

15. Niobium

La température de fusion du Nb est de 2467°C. Le Pt est insoluble dans le Nb solide. La température du liquidus d'une solution de 1.0 g Pt dans 99.0 g Nb est de 2456°C. Calculez l'enthalpie de fusion, Δh^0_{fusion}, du Nb. Indiquez vos hypothèses.

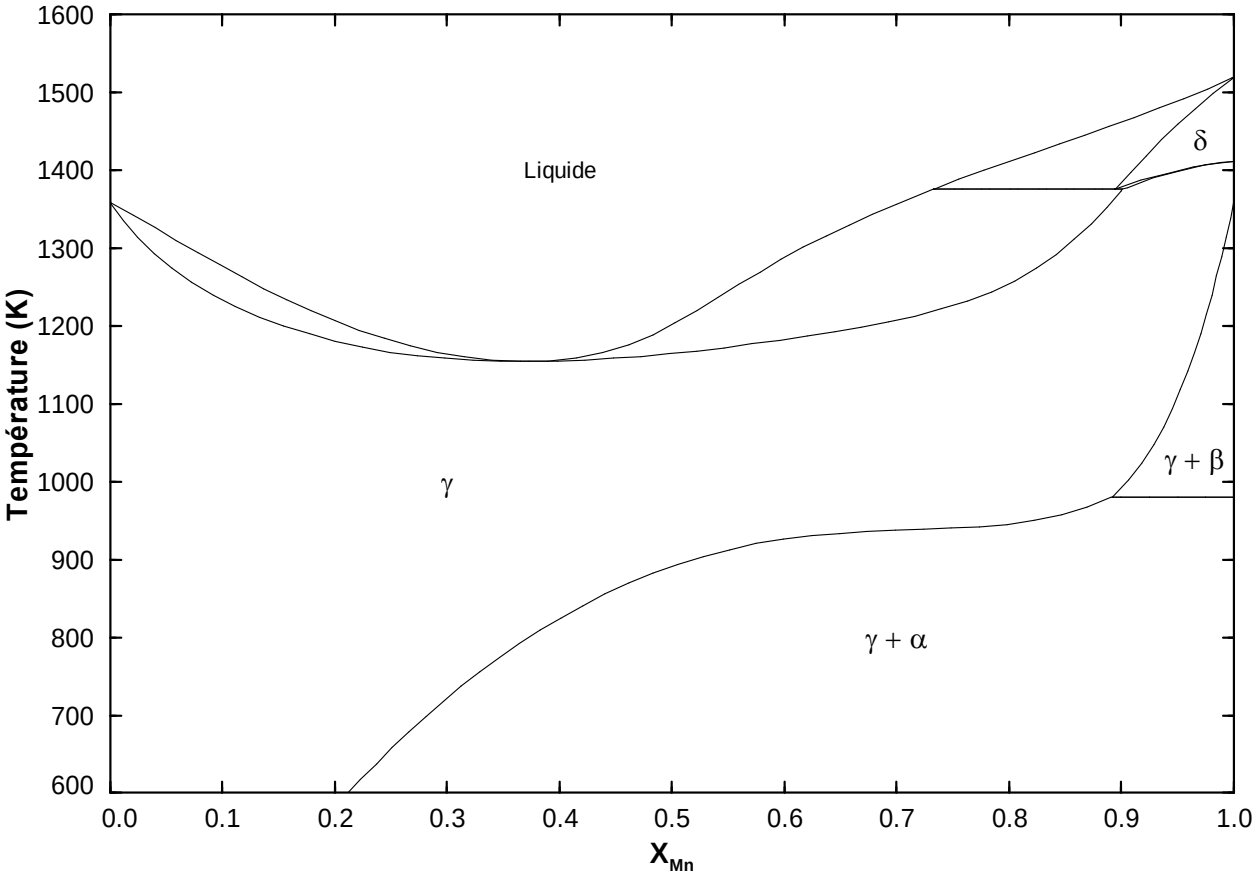
Réponse: 27135 J·mol^{-1}

16. Cu-Mn

Une partie du diagramme d'équilibre du système Cu-Mn est donnée à la figure suivante. Supposez que les solutions liquides soient idéales, et que les solutions solides soient «sous-régulières» avec $s^E = 0$ et $\Delta h^m = X_{Cu}X_{Mn}(a + bX_{Mn})$. Calculez a et b en utilisant la composition et la température observées au point minimum ($X'_{Mn} = 0.37$; $T' = 1140K$).

Données:

	Δh^0_{fusion} (J·mol^{-1})	T^0_{fusion} (K)
Cu	13054	1357
Mn	14644	1517

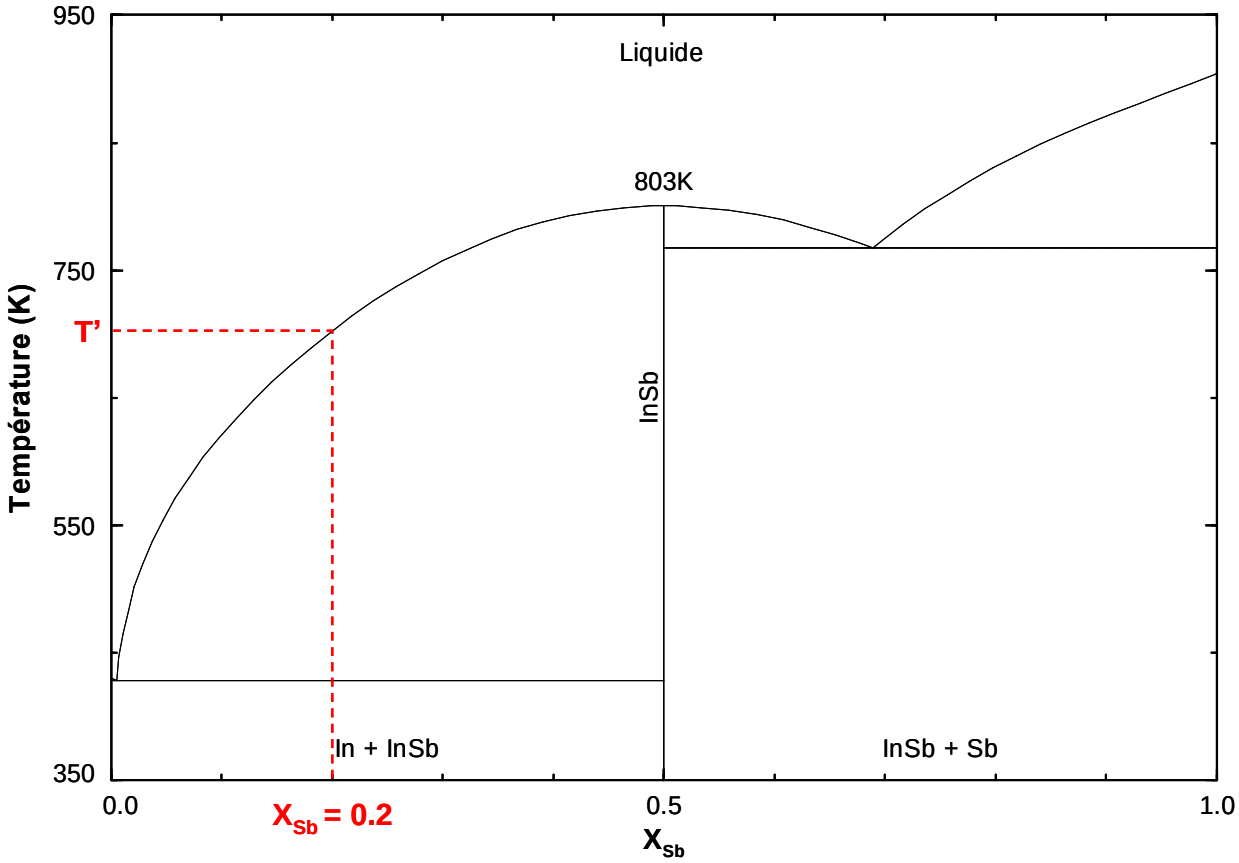


<u>Réponse</u>: a = 13640 J·mol^{-1} b = -5980 J·mol^{-1}

17. In-Sb

Le diagramme d'équilibre du système In-Sb est donné à la figure suivante. Le composé InSb est stoechiométrique (domaine d'existence très étroit). Δh^0_{fusion} (InSb) = 5960 cal·(mole de InSb)$^{-1}$ à T^0_{fusion} = 803K. Les propriétés thermodynamiques de la phase liquide sont données au tableau suivant. Calculez la température T' du liquidus quand $X_{Sb} = 0.2$.

X_{Sb}	Δh_{In} (cal·mol^{-1})	s^E_{In} (cal·mol^{-1}·K^{-1})	Δh_{Sb} (cal·mol^{-1})	s^E_{Sb} (cal·mol^{-1}·K^{-1})
0	0	0	-2930	1.17
0.1	-10	0.03	-2710	0.53
0.2	-70	0.12	-2410	0.03
0.3	-430	-0.02	-1420	0.37
0.4	-700	0.01	-910	0.30
0.5	-1000	0.16	-540	0.13
0.6	-1310	0.38	-290	0.06

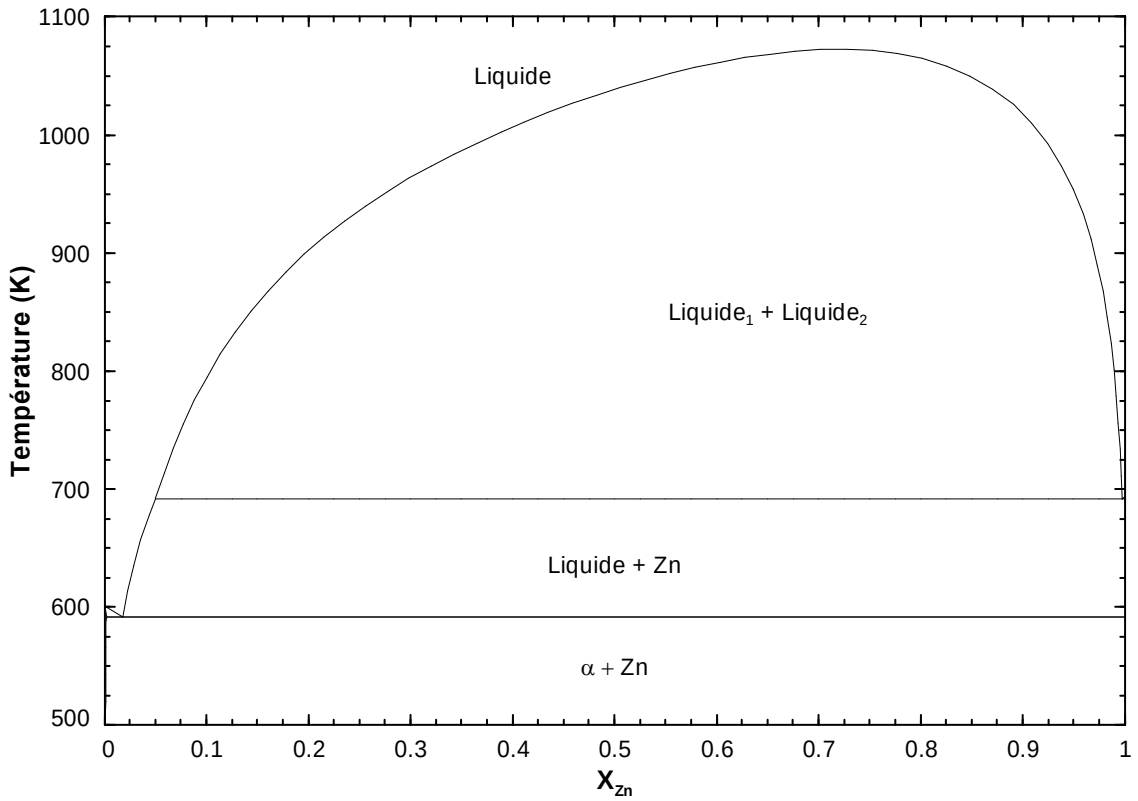


18. Pb-Zn

Le diagramme d'équilibre du système Pb-Zn est donné à la figure suivante. Supposez que les solutions liquides soient «sous-régulières» avec $g^E = X_{Pb}X_{Zn}(a + bX_{Pb})$. Utilisez la valeur mesurée de la température critique (T_C = 1065 K) ainsi que la composition mesurée à la température critique ($X_{Zn} \approx 0.71$) pour calculer les constantes a et b. Tenez compte que : $\frac{d^2(\Delta g^m)}{dX_{Zn}^2} = 0$ et $\frac{d^3(\Delta g^m)}{dX_{Zn}^3} = 0$ au point critique.

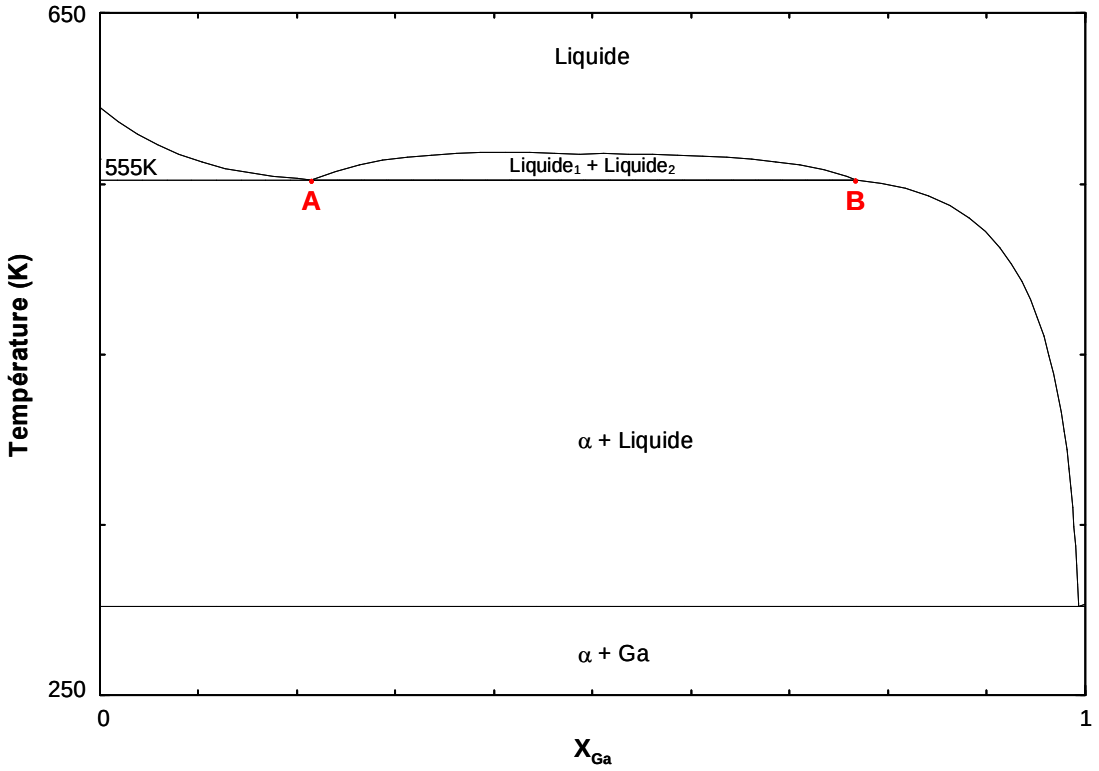
Tracez la courbe de g^E en fonction de composition à 1065K et comparez-la sur le même graphique aux valeurs expérimentales ci-dessous.

X_{Zn}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
g^E_{1065K} (cal·mol^{-1})	350	630	860	1020	1100	1110	1015	825	400



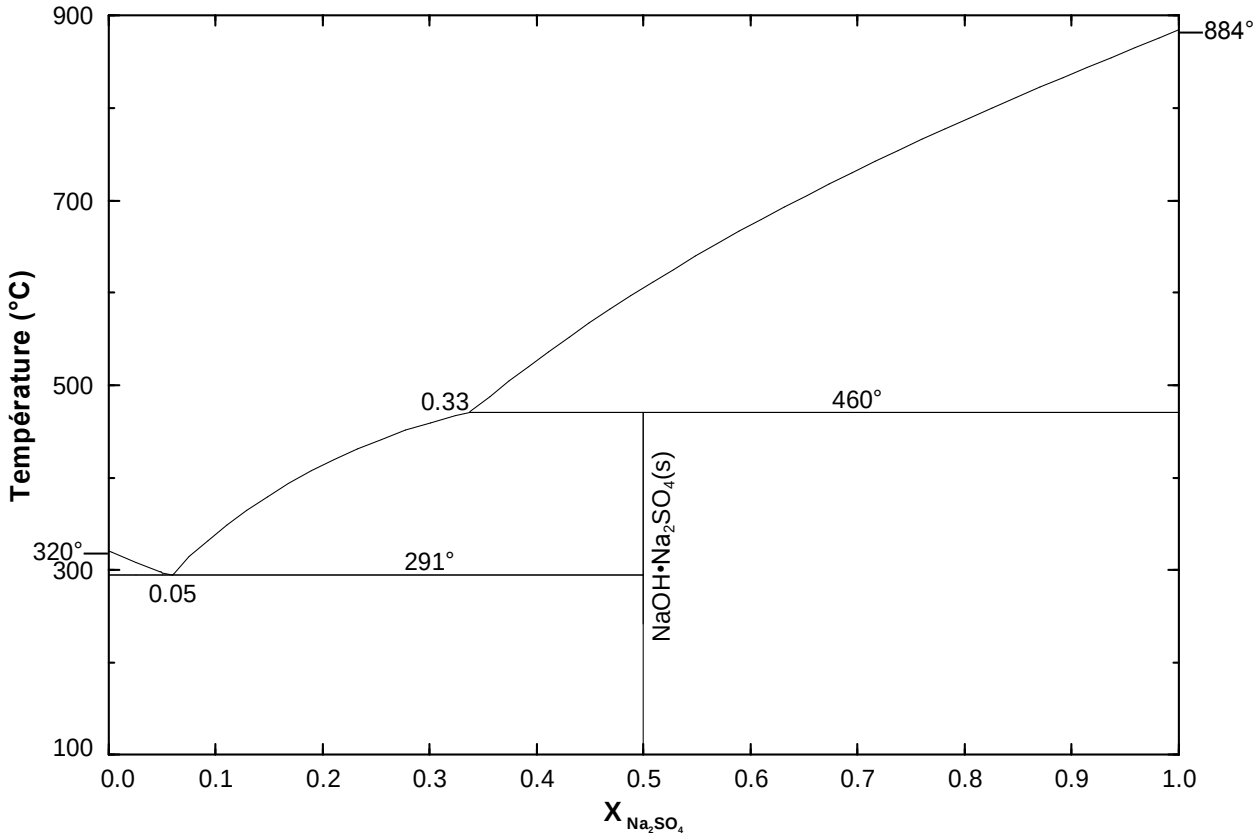
19. Cd-Ga

Le diagramme d'équilibre du système Cd-Ga est schématisé à la figure suivante. Les alliages liquides sont réguliers avec $s^E = 0$ et $\Delta h^m = 10300\ X_{Cd}X_{Ga}$ J·mol^{-1}.
Calculez (graphiquement ou analytiquement) les compositions aux points A et B à la température du monotectique, $T_{monotectique} = 555$ K.



20. NaOH-Na_2SO_4

Le diagramme d'équilibre du système NaOH-Na_2SO_4 est donné à la figure suivante. Il y a un composé incongruent NaOH·Na_2SO_4 avec une température péritectique de 460°C. La composition de la phase liquide en équilibre avec le solide à cette température est : $X_{Na_2SO_4}$ = 0.33.



La phase liquide est régulière avec s^E = 0 et $\Delta h^m = -5050 X_{NaOH} X_{Na_2SO_4}$ J·mol^{-1}.

(a) À partir de la composition $X_{Na_2SO_4}$ = 0.33 du liquidus à T = 460°C, calculez Δh^0_{fusion} du Na_2SO_4 (en supposant que le Δh^0_{fusion} soit indépendant de T).

(b) Calculez l'activité de NaOH, a_{NaOH}, dans la phase liquide sur le liquidus à $X_{Na_2SO_4}$ = 0.33 à T = 460°C.

(c) Calculez ΔG° pour la réaction suivante à T = 460°C:
NaOH(l) + Na_2SO_4(s) = NaOH·Na_2SO_4(s)

(d) Pour NaOH, Δh^0_{fusion} = 6360 J·mol^{-1}. Calculez ΔG° à T = 460°C pour la réaction suivante:
NaOH (s) + Na_2SO_4(s) = NaOH·Na_2SO_4(s)

<u>Réponses</u>: (a) 24.59 kJ·mol^{-1}
(b) 0.613
(c) -2980 J
(d) -4485 J

21. CsF-LiF

Le diagramme de phases du système CsF-LiF est schématisé à la figure suivante. Les solutions liquides sont régulières avec:

$\Delta h^m = -20.920\ X_{CsF}X_{LiF}$ kJ·mol^{-1}

$s^E = 0$

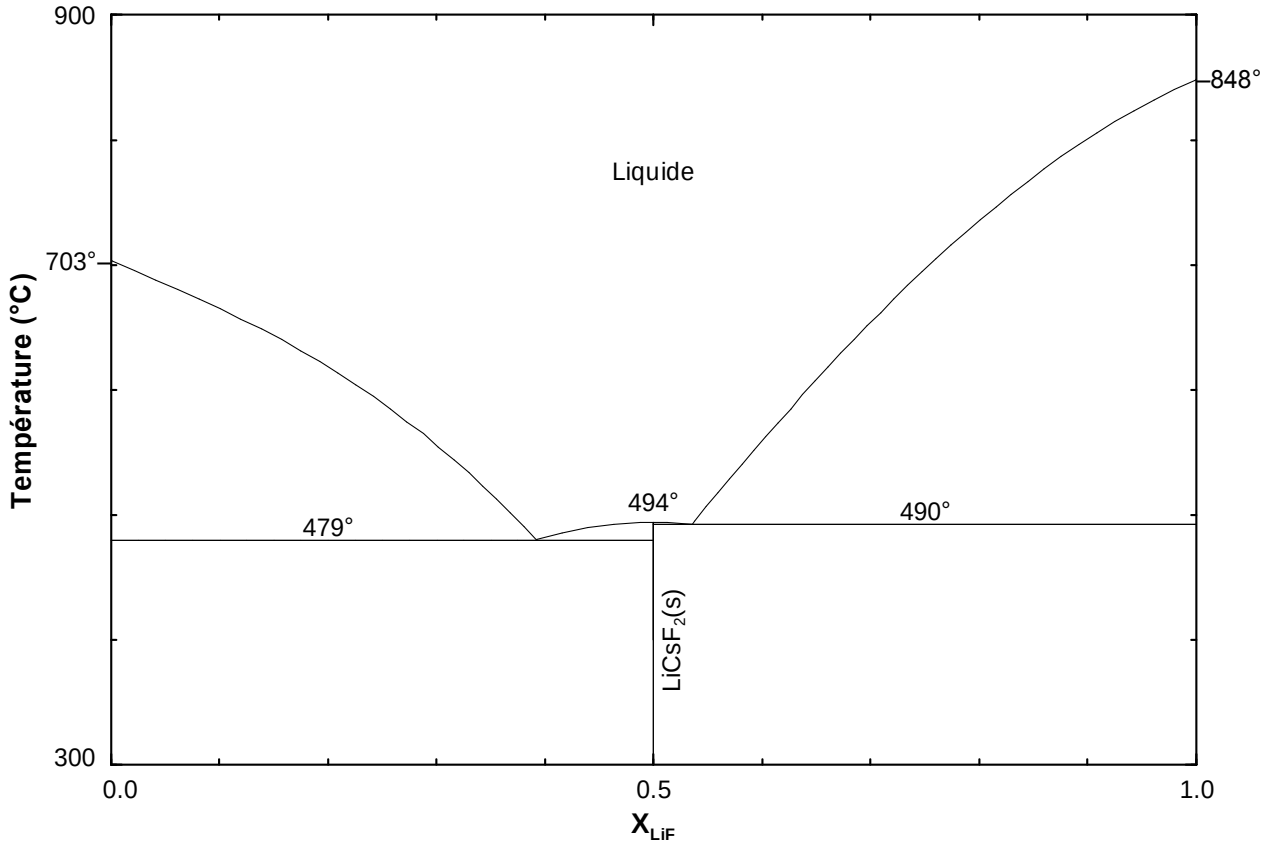
Les enthalpies de fusion sont de:

Δh^0_{fusion} (CsF) = 21715 J·mol^{-1}

Δh^0_{fusion} (LiF) = 27196 J·mol^{-1}

(a) Calculez les compositions des deux eutectiques.

(b) Calculez $\Delta G°$ pour la réaction suivante à 494°C: CsF(s) + LiF(s) = $CsLiF_2$(s)



Réponses: (a) X_{CsF} = 0.66 et X_{CsF} = 0.47 (b) -6.07 kJ

22. Cu-Pb

Pour les alliages liquides Cu-Pb:

$\Delta h^m = 42175\ X_{Cu}X_{Pb}$ J·mol^{-1}

$s^E = 9.6\ X_{Cu}X_{Pb}$ J·mol^{-1}

(a) Calculez les compositions aux frontières de la lacune de miscibilité à 1227 K.

(b) Calculez la température critique, T_C.

Réponses: (a) X_{Cu} = 0.073 et X_{Cu} = 0.927 (b) 1606.6K

23. Fe-C

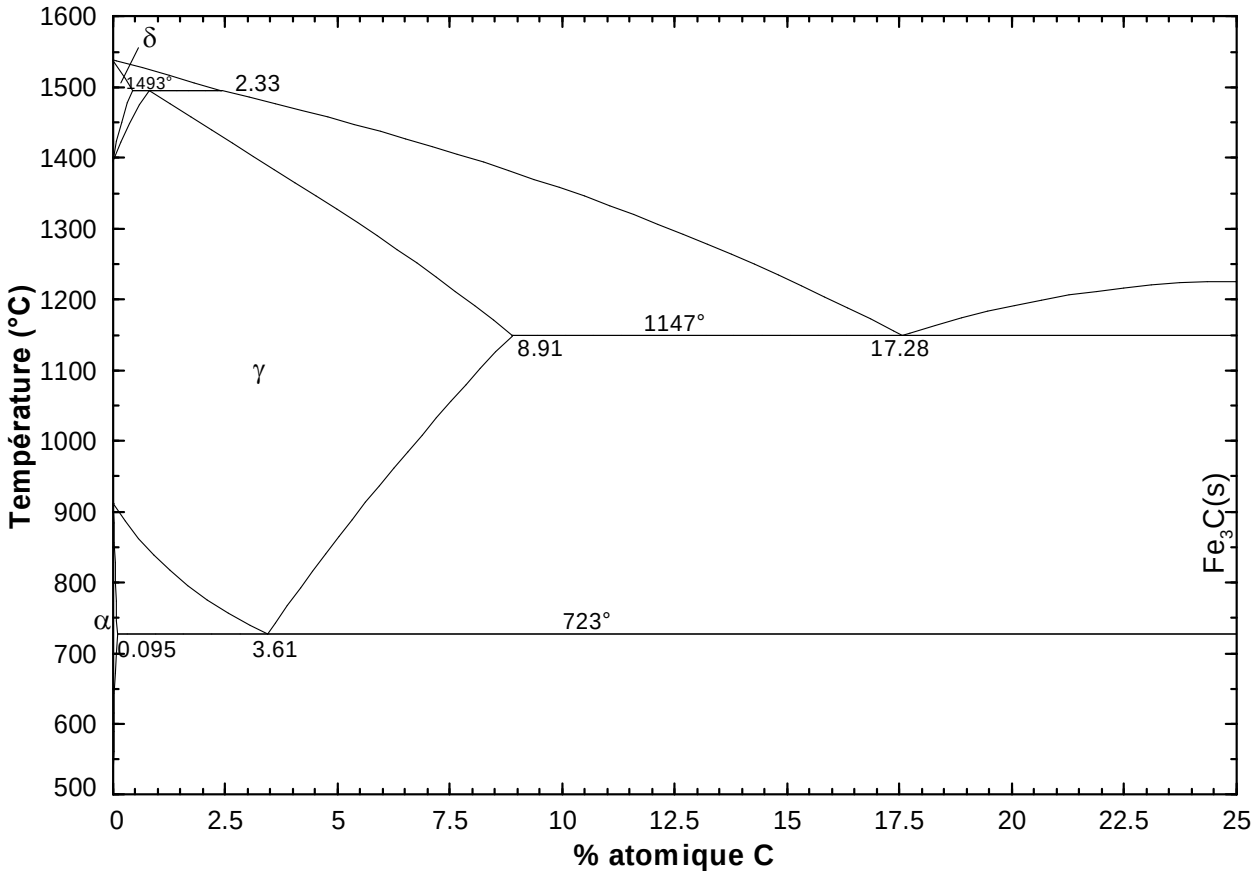
Le diagramme d'équilibre du système Fe-C est donné à la figure suivante. À 1100°C, un mélange de CO et CO_2 passe au dessus d'un mélange de Fe_3C et de Fe à l'équilibre avec Fe_3C (c'est-à-dire, fer saturé en carbone). À l'équilibre, $p_{CO} \approx$ 1.0 atm et p_{CO_2} = 3.45 × 10^{-3} atm.

(a) Calculez le coefficient d'activité, γ_C^0 dans le Fe à 1100°C.

(b) Calculez ΔG^0 de la réaction 3Fe + C = Fe_3C à 1100°C.

Données:

C + ½ O_2 = CO	ΔG^0 = -26700 - 20.95 T cal
C + O_2 = CO_2	ΔG^0 = -94200 - 0.2 T cal



<u>Réponse</u>: (a) γ_C^0 = 8.5 (b) ΔG^0 = -1686 cal

24. $K(CO_3)_{1/2}$-$Li(CO_3)_{1/2}$

Le diagramme de phases du système $K(CO_3)_{1/2}$-$Li(CO_3)_{1/2}$ est donné à la figure suivante. (Afin de simplifier la notation, on parlera des composants A et B). Il existe un composé stoechiométrique AB. Il n'y a aucune solubilité de A dans B solide, mais la solubilité de B dans A solide n'est pas connue. L'enthalpie de mise en solution à l'état liquide a été mesuré par calorimétrie:

$\Delta h^m = X_A X_B \left(-3294 - 1315 X_B\right)$ cal·mol^{-1}

Donc:

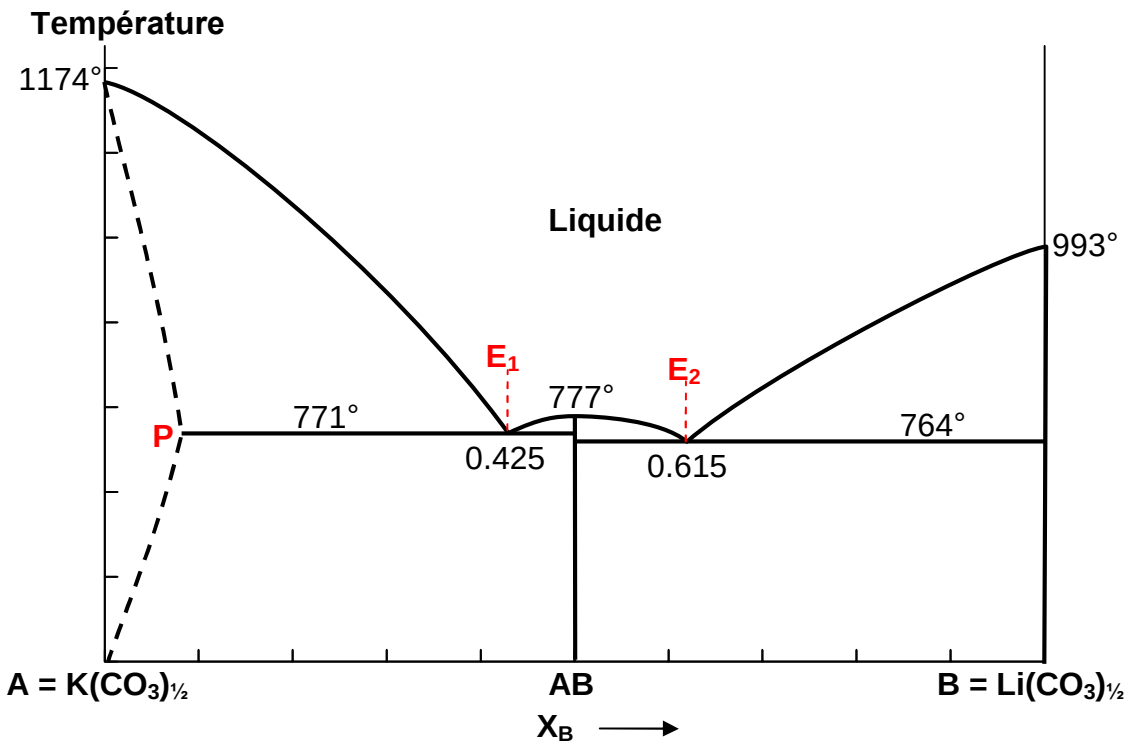
$\Delta h_A = X_B^2 \left(-1979 - 2630 X_B\right)$ cal·mol^{-1}

$\Delta h_B = X_A^2 \left(-3294 - 2630 X_B\right)$ cal·mol^{-1}

Les enthalpies de fusion de A et B sont de:

	Δh^0_{fusion} (cal·mol^{-1})
A	3300
B	5350

On peut supposer que les enthalpies de fusion sont indépendantes de la température.



(a) En utilisant la composition et température de l'eutectique E_2, calculez s_B^E à ce point.

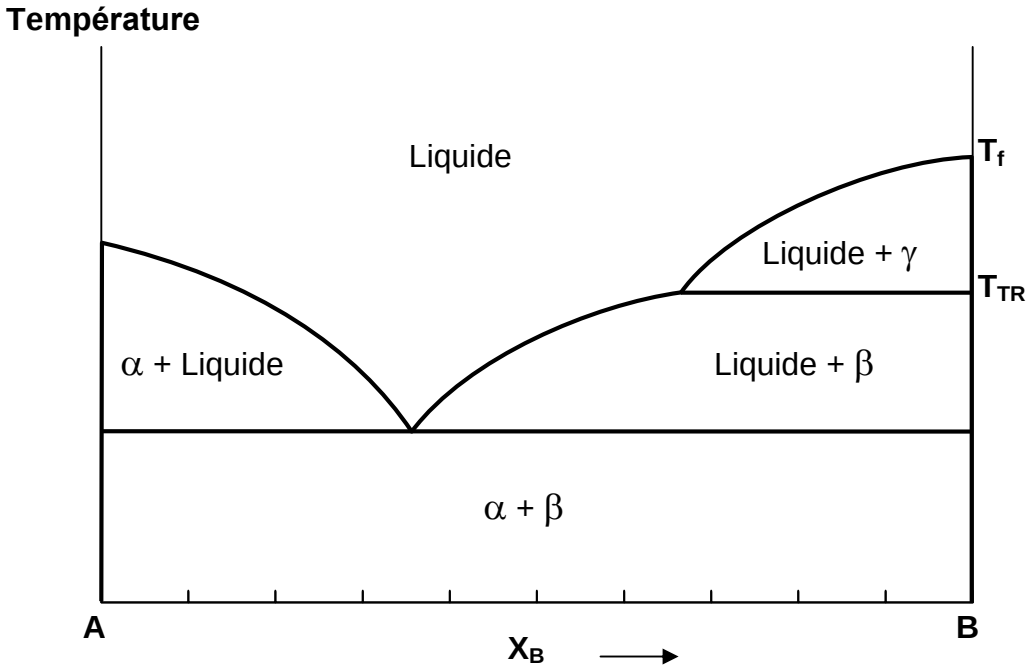
(b) En supposant $s^E = \omega X_A X_B$ où ω est constant, calculez ω en utilisant le résultat de (a).

(c) Calculez la solubilité de B dans A solide à 771 K (c'est-à-dire, calculez la composition au point P dans la figure).

(d) Calculez l'enthalpie de fusion du composé AB (a) à partir des coordonées du point eutectique E_1, (b) à partir des coordonnées du point eutectique E_2. Est-ce-que l'accord est satisfaisant?

25. Transformation allotropique du composant B

Le diagramme d'équilibre d'un système A-B est donné à la figure suivante. Donnez une équation pour relier le changement de la pente du liquidus au point P à l'enthalpie standard de transformation $\Delta h^0_{\beta\to\gamma}$ de B pur à la température de transformation T_{Tr} en supposant que les solubilités dans les phases solides soient négligeables.



26. Distillation d'un alliage Pb-Zn

Un bain de Pb à 750K contient du Zn comme impureté. Calculez la teneur minimale en Zn dans le Pb après distillation sous une pression totale de 0.01 torr. Précisez vos hypothèses.

Données:

	$\Delta h^0_{ébullition}$ (kJ·mol^{-1})	$T^0_{ébullition}$ (°C)
Zn	114.2	907

Le système binaire Pb-Zn: voir le problème 18 de ce chapitre.

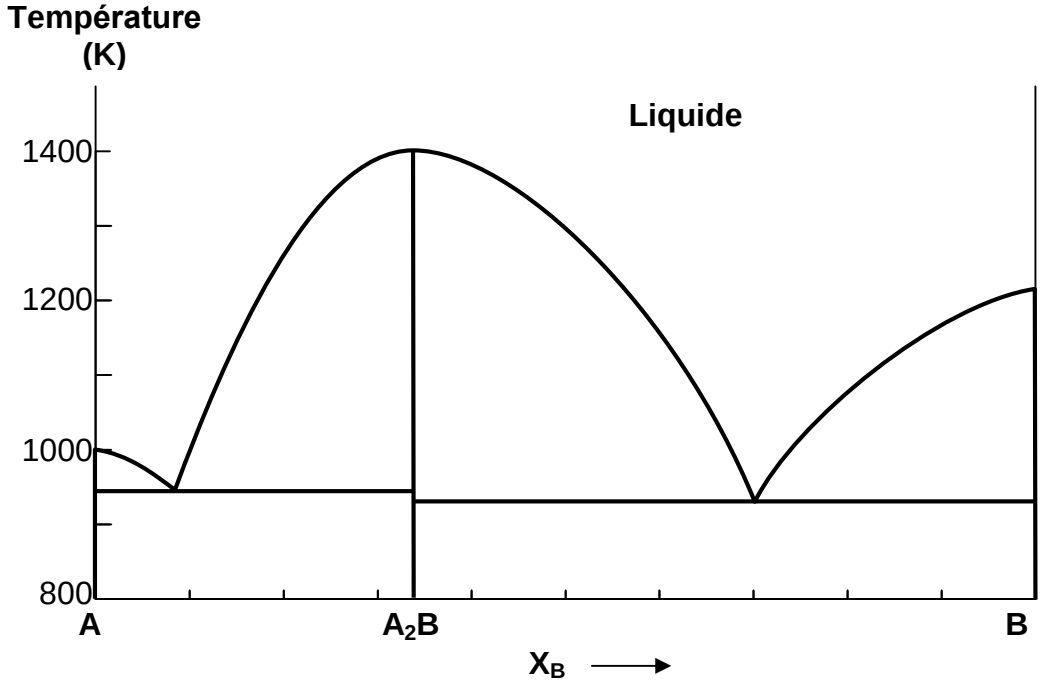
Réponse: $X_{Zn} = 8.4 \times 10^{-4}$

27. Alliage A-B

Quand un métal A est peu soluble dans un autre métal B, on trouve que la courbe de $\ln X_A$ (où X_A est la solubilité de A dans B exprimée en fraction atomique) en fonction de 1/T (en K^{-1}) est bien représentée par une ligne droite. Expliquez cette observation. La pente de cette ligne droite, à quoi est-elle égale?

28. Système A-B avec composé stoechiométrique A_2B

Le diagramme de phases d'un système A-B est donné à la figure suivante. La phase liquide est régulière avec: $s^E = 0$ et $\Delta h = -8000\ X_A X_B\ J{\cdot}mol^{-1}$. Il existe un composé stoechiométrique A_2B, dont le point de fusion est de 1400K. Calculez l'enthalpie de fusion de A_2B.



Réponse: ~ 31.5 $kJ{\cdot}mol^{-1}$

29. Système A-B avec lacune de miscibilité à l'état liquide

Dans un système A-B il existe une lacune de miscibilité à l'état liquide. À 1000K, les compositions des deux liquides à l'équilibre sont de $X_B(L_1) = 0.4$ et $X_B(L_2) = 0.7$. En supposant que la phase liquide soit sous-régulière, avec $s^E = 0$ et $\Delta h = X_A X_B(a + b(X_B - X_A))$, calculez les paramètres a et b.

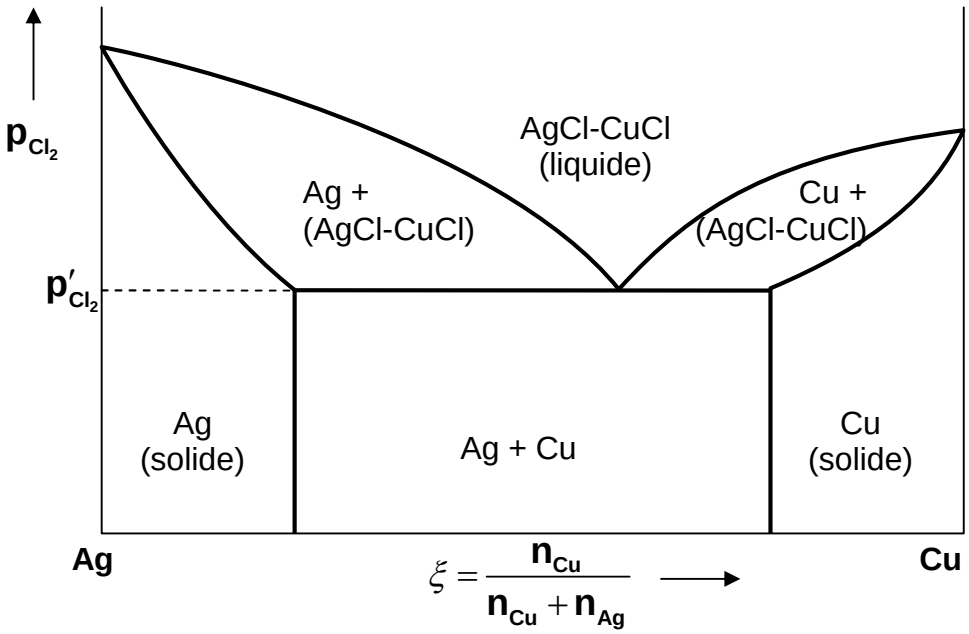
Réponse: a = 4060 $cal{\cdot}mol^{-1}$ b = 295 $cal{\cdot}mol^{-1}$

30. Ag-Cu-Cl_2

Un diagramme d'équilibre est schématisé à la figure suivante. Le diagramme est un diagramme isotherme à 1000K. L'axe vertical est la pression partielle du chlore (Cl_2) à l'équilibre. L'axe horizontal est le rapport molaire $\xi = n_{Cu}/(n_{Cu} + n_{Ag})$. C'est-à-dire, pour les phases métalliques $\xi = X_{Cu}$, la fraction molaire de cuivre, et pour la phase AgCl-CuCl, $\xi = X_{CuCl}$, la fraction molaire de CuCl. La phase indiquée comme "Ag solide" est un alliage solide henrien où $RT\ln\gamma^0_{Cu} = 18450$ J. La phase indiquée comme "Cu solide" est un alliage solide henrien où $RT\ln\gamma^0_{Ag} = 27780$ J. La solution liquide AgCl-CuCl est une solution idéale. Calculez la pression partielle de Cl_2, p_{Cl_2}, quand les 3 phases sont en équilibre à 1000K, ainsi que les 3 compositions ξ des 3 phases en équilibre aux points A, B, et C.

Données:

$Ag(s) + ½\ Cl_2 = AgCl(l)$	$\Delta G^0_{1000K} = -79910$ J
$Cu(s) + ½\ Cl_2 = CuCl(l)$	$\Delta G^0_{1000K} = -91840$ J



Réponse: 1.83×10^{-10} atm

31. Fe-Cr

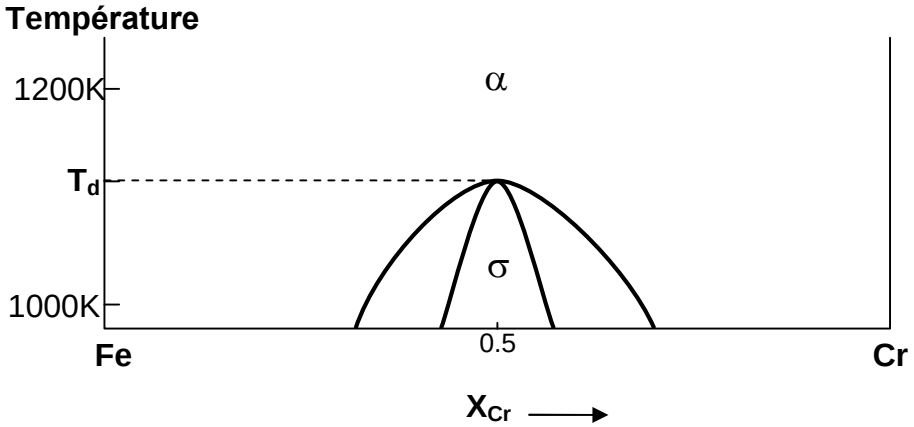
Une partie du diagramme d'équilibre du système Fe-Cr est schématisée à la figure suivante. Il existe une phase σ avec une température de décomposition T_d où 1000K < T_d < 1200K. Pendant l'élaboration de l'acier inoxydable, il faut éviter la formation de la phase σ parce que cette phase rend l'acier fragile. Pour cette raison, il faut recuire ces aciers à une température assez élevée où la phase σ n'est pas stable. Par conséquent, la température T_d est un paramètre important. Bien que la phase σ ne soit pas complètement stoechiométrique, on peut la représenter approximativement comme un composé intermétallique stoechiométrique de la formule "FeCr". Dans les tableaux des données thermodynamiques, on trouve les valeurs suivantes pour la réaction de formation:

Fe(α) + Cr(α) = "FeCr" ΔH^0_{298K} = -34310 J ΔS^0_{298K} = -8.66 J·mol^{-1}·K^{-1}

Dans la fourchette de température 1000K < T < 1200K, le coefficient d'activité de Cr dans la phase α est de:

$$\log_{10} \gamma_{Cr} = \left(0.324 - 1620T^{-1}\right) X_{Fe}^2$$

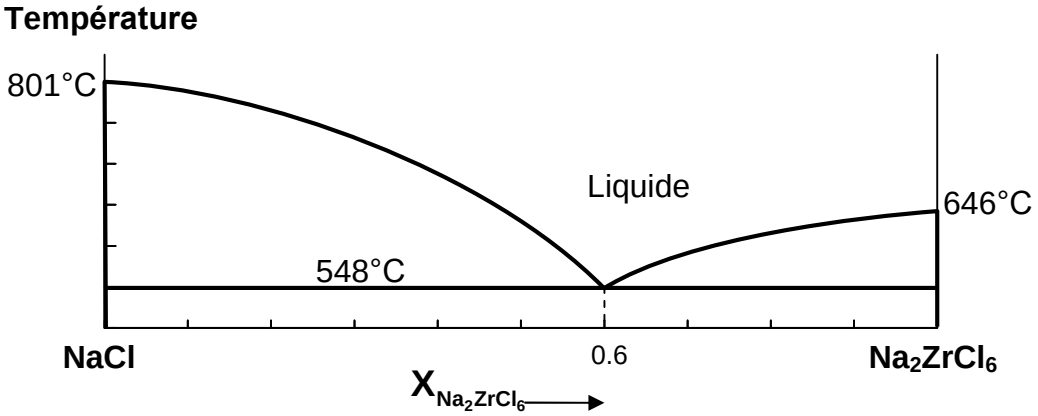
Calculez la température T_d. Précisez vos hypothèses.



Réponse: 1100K

32. Électro-extraction du zirconium

Les solutions liquides $NaCl\text{-}Na_2ZrCl_6$ ont été proposées comme électrolytes pour l'électro-extraction du Zr. Ces solutions ont tendance à se décomposer partiellement:
$Na_2ZrCl_6(liq) = 2NaCl(liq) + ZrCl_4(g)$



Une partie du diagramme d'équilibre est indiquée à la figure ci-dessus. La pression partielle de $ZrCl_4(g)$ d'une solution de la composition et à la température de l'eutectique est de 0.06859 atm. Calculez $\Delta G°$ de cette réaction à 548°C.

Données:

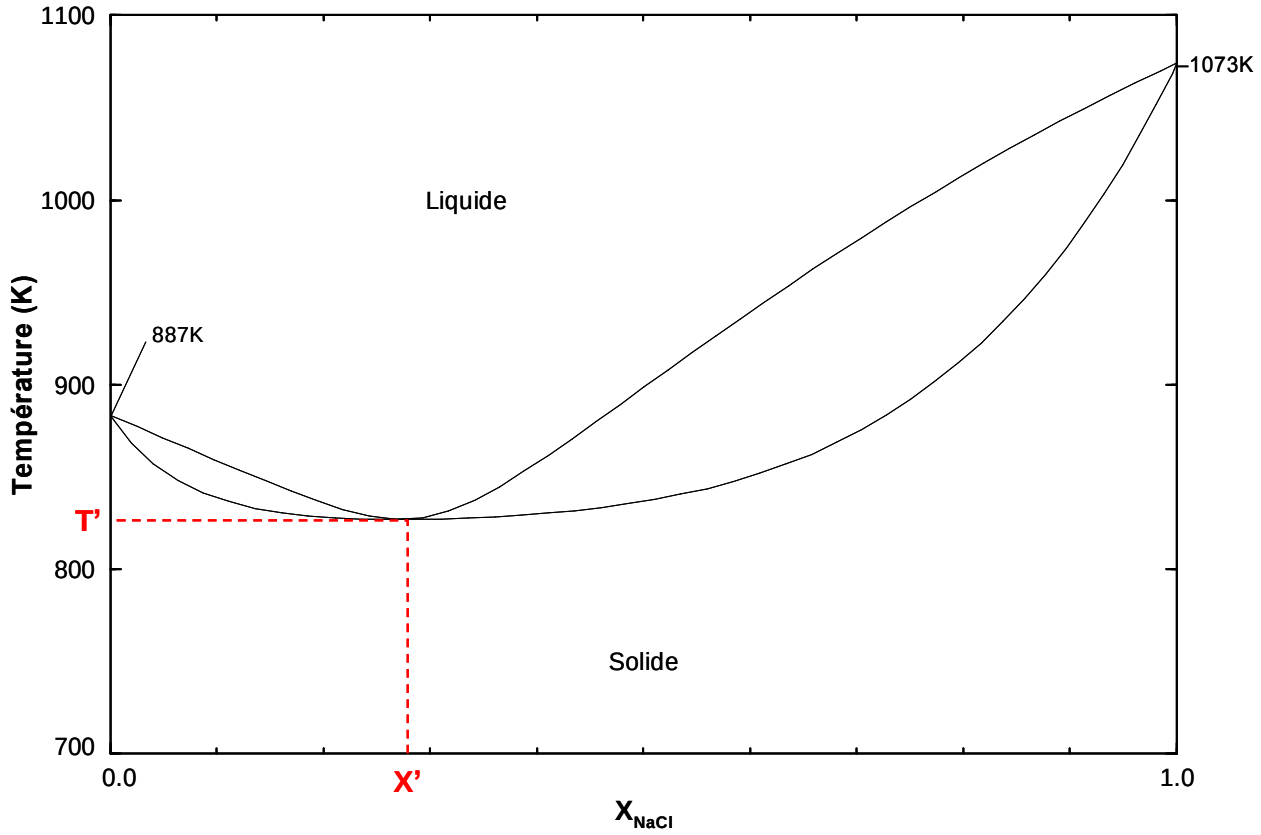
	Δh^0_{fusion} ($J\cdot mol^{-1}$)
NaCl	27990
Na_2ZrCl_6	16740

33. LiCl-NaCl

Le diagramme d'équilibre du système LiCl-NaCl est schématisé à la figure suivante. La phase liquide est idéale et la phase solide est une solution régulière avec:
$s^E = 0$
$\Delta h^m = 13390\ X_{LiCl}X_{NaCl}\ J\cdot mol^{-1}$
Calculez la température T' et la composition X' du point minimum du solidus et du liquidus.

Données:

	Δh^0_{fusion} ($J\cdot mol^{-1}$)	T^0_{fusion} (K)
LiCl	13350	887
NaCl	28660	1073



Réponse: X_{NaCl} = 0.28 T = 542°C

34. NaCl-RbCl

Le diagramme d'équilibre du système NaCl-RbCl est donné au problème 10 de ce chapitre.

(a) À partir des pentes limites des liquidus, calculez Δh^0_{fusion} de NaCl et de RbCl.

(b) À partir de la composition et la température du point eutectique, et des solubilités dans les phases solides à cette température, calculez les paramètres a et b de l'équation sous-régulière pour la solution liquide:

$g^E = X_{NaCl}X_{RbCl}\,(a + b\,X_{RbCl})$

s^E (liquide) = 0

Précisez vos hypothèses.

Réponse: a = -204 J·mol^{-1} b= 595 J·mol^{-1}

CHAPITRE XIV - SOLUTIONS DILUÉES

1. Solubilité de l'azote dans le fer liquide

Calculez la solubilité de l'azote dans le fer liquide à 1600°C quand p_{N_2} = 50 atm.

Données:

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) = \underline{N}(w/o, f) \quad [dans\ Fe] \qquad \Delta G° = 3598 + 23.89T \text{ J}$$

Pour exprimer le coefficient d'activité f_N par une fonction analytique, utilisez le formalisme de Wagner:
$\ln f_N = 0.035\ (w/o)_N$

<u>Réponse</u>: $(w/o)_N = 0.313$

2. Teneur en oxygène de l'argent liquide

Quelle est la teneur en oxygène de 100 g d'Ag liquide à 962°C et en équilibre avec une phase gazeuse où p_{CO_2} = 10.0 atm, p_{CO} = 10^{-3} atm et p_{N_2} = 5.0 atm?

Données:

$$CO_2 = \tfrac{1}{2} O_2 + CO \qquad \Delta G° = 282420 - 86.82\ T \text{ J}$$

$$\tfrac{1}{2}O_2(g) = \underline{O}(w/o, f) \quad [dans\ Ag] \qquad \Delta G° = 12190 \text{ J à } 962°C$$

Précisez vos hypothèses.

<u>Réponse</u>: 1.185×10^{-4} g

3. Teneur en oxygène du fer liquide

Calculez la teneur en oxygène du fer liquide qui contient 0.10 w/o de Si à l'équilibre avec du SiO_2 solide pur à 1600°C.

Données:

$$Si(l) + O_2(g) = SiO_2(s) \qquad \Delta G° = -947680 + 198.7\ T \text{ J}$$

$$O_2(g) = 2\underline{O}(w/o, f) \quad [dans\ Fe] \qquad \Delta G° = -233470 - 6.11\ T \text{ J}$$

$$Si(l) = \underline{Si}(w/o, f) \quad [dans\ Fe] \qquad \Delta G° = -119240 - 25.5\ T \text{ J}$$

$e_{Si}^{Si} = +0.32$	$e_O^O = -0.20$	$e_{Si}^O = -0.24$	$e_O^{Si} = -0.14$

Les paramètres d'interaction exprimés en pourcentage massique.

$$\log_{10} f_i = e_i^i (w/o)_i + e_i^j (w/o)_j$$

(En général, on remarque que $e_i^j \neq e_j^i$ lorsque les paramètres d'interaction sont exprimés en pourcentage massique.)

<u>Réponse</u>: 0.017%

4. Désulfuration d'une fonte

La composition.(en pourcentage massique) de la fonte produite dans un haut-fourneau est:
P = 2.0%, Si = 1.2%, C = 3.75%, S = 0.15%, Mn = 2.00% et le Fe constitue la balance.
Le fer est saturé en carbone. C'est-à-dire que des particules de graphite pur se trouvent dans le fer liquide. On ajoute du CaO (s) afin d'enlever le soufre par la réaction suivante:

CaO(s) + $\underline{S}$ + C(s) = CaS(s) + CO(g)

Le CaO(s) et le CaS(s) sont insolubles dans le fer. Le CO(g) s'échappe sous forme de bulles à p_{CO} = 1 atm. Calculez la teneur en S(w/o) après la désulfuration à 1600°C.

Données:

CaO(s) + ½ S_2(g) + C(s) = CaS(s) + CO(g)	ΔG^0_{1873K} = -188.07 kJ
½ S_2(g) = $\underline{S}$(a/o, f)	ΔG^0_{1873K} = -99.75 kJ

Paramètres d'interaction (pourcentage massique)

$$log_{10} f_i = \sum_j e_i^j (w/o)_j$$

$e_S^P = 0.029$ $\quad e_S^{Si} = 0.063$ $\quad e_S^C = 0.11$ $\quad e_S^S = -0.028$ $\quad e_S^{Mn} = -0.026$

<u>Réponse</u>: $(w/o)_S = 6.4 \times 10^{-4}$

5. Dissolution de l'oxygène dans le fer liquide

Pour la dissolution d'oxygène dans le Fe liquide à 1600°C:
½ O_2(g) = $\underline{O}$(w/o, f) $\quad \Delta G^0$ = -140.7 kJ
À 1600°C, du fer liquide est à l'équilibre avec un laitier dans lequel l'activité de FeO (par rapport à l'état standard du liquide) est : a_{FeO} = 0.03. En supposant que le coefficient d'activité d'oxygène soit unitaire (f_O = 1.0), calculez la teneur en oxygène du fer à l'équilibre.

Données: Utilisez le diagramme d'Ellingham.

<u>Réponse</u>: $(w/o)_O$ = 0.025

6. Solubilité du graphite dans le Fe liquide

Dans le Fe liquide à 1600°C:
γ_C^O = 0.538
ε_C^C = 12.79
où γ_C^O est le coefficient d'activité henrien (quand X_{Fe} = 1) de graphite par rapport à l'état standard de graphite (solide) pur, et ε_C^C est le paramètre d'interaction de Wagner.
Calculez la solubilité de graphite dans le Fe liquide à 1600°C (Il n'est pas nécessaire de tenir compte de la correction Bale-Pelton).

<u>Réponse</u>: X_C = 0.182

7. Dissolution de l'azote dans le fer liquide

L'azote se dissous dans le Fe liquide sous forme monoatomique:
N_2 (gaz) = 2$\underline{N}$ (dissous dans le Fe liquide)
Lorsque p_{N_2} = 1.0 atm, la teneur en azote à l'équilibre est de 0.18% atomique à 1600°C.
Quelle est la teneur en azote du Fe à 1600°C quand p_{N_2} = 5.0 atm?
Supposez que la Loi de Henry s'applique aux solutions diluées de N dans le fer.

<u>Réponse</u>: 0.40% atomique

8. Solubilité de l'azote dans un acier au Nb

Calculez la solubilité de l'azote à 1600°C dans le fer liquide qui contient 3.0% atomique de C et 2.0% atomique de Nb lorsque p_{N_2} = 3.0 atm.

Données:

½ N_2(g) = N(X, f) ΔG^0 = 3598 + 51.7 85 T J

Paramètres d'interaction: ε_N^N = 0.75 ε_N^C = 7.2 ε_N^{Nb} = -24

Réponse: 0.352% atomique

9. Teneur minimale d'oxygène

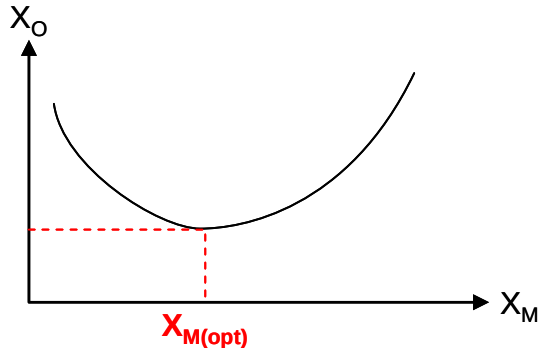
Pour les solutions diluées des solutés 1 et 2 dans un métal liquide (solvant) on peut utiliser le formalisme de Wagner:

$\ln f_1 = \varepsilon_{11}x_1 + \varepsilon_{12}x_2$
$\ln f_2 = \varepsilon_{21}x_1 + \varepsilon_{22}x_2$

où f_i est le coefficient d'activité (état de référence d'une solution infiniment diluée), et ε_{ii} et ε_{ij} sont des paramètres d'interaction (constants). (À partir de l'équation de Gibbs-Duhem, on peut établir que $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$).
Afin d'enlever de l'oxygène dissous dans le fer liquide, on ajoute du métal M (Al, V, Cr, etc…) afin de former un oxyde solide (Al_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, etc…). Il s'agit d'un équilibre entre les phases, avec une constante d'équilibre:

$$K = \frac{a_{M_2O_3}}{X_M^2 X_O^3 f_M^2 f_O^3}$$

où X_M et X_O sont les fractions molaires de M et de O dissous dans le fer.
Si les coefficients f_M et f_O étaient indépendants de la composition, chaque augmentation de X_M conduirait à une diminution de la teneur X_O en oxygène. En réalité, on observe souvent un minimum dans la courbe de X_O en fonction de X_M (voir la figure suivante):



C'est-à-dire, il y a une teneur minimum en oxygène qu'on peut réaliser avec le désoxydant M, ainsi qu'une valeur optimale de X_M. En utilisant le formalisme de Wagner, établissez l'équation suivante pour la fraction molaire optimale de M (lorsque l'oxyde est de la stoechiométrie M_2O_3):

$X_M(opt) = -(\varepsilon_{MM} + 3/2\ \varepsilon_{OM})^{-1}$

À partir des données expérimentales de ε_{MM} et ε_{OM} dans le fer liquide à 1873K ci-dessous, calculez X_M(opt) et comparez-le aux valeurs expérimentales.

Désoxydant M	Oxyde (solide)	ε_{MM}	ε_{OM}	X_M(opt) (expérimentale)
V	V_2O_3	3.2	-29	0.031
Al	Al_2O_3	5.3	-433	0.0018
Cr	Cr_2O_3	0.0	-9	0.083

10. Formalisme de Wagner

Selon le formalisme de Wagner:

$$ln\left(\frac{\gamma_i}{\gamma_i^0}\right) = \sum_j \varepsilon_i^j X_j$$

où γ_i est le coefficient d'activité d'un soluté par rapport à l'état standard du composant pur.
Le formalisme s'écrit aussi comme:

$$log_{10} f_i = \sum_j e_i^j \left(w/o\right)_j$$

où f_i est le coefficient d'activité par rapport à l'état standard d'une solution henrienne avec 1% poids de soluté, et $(w/o)_j$ est le pourcentage poids d'un soluté.
Dans le fer liquide à 1600°C, e_C^{Al} = 0.043.

Calculez ε_C^{Al} .

<u>Réponse</u>: 5.30

11. Activité du carbone dans les alliages ferreux

L'activité de carbone, a_C (γ, X), (par rapport à l'état standard du graphite pur solide C) a été mesurée à 925°C dans les alliages Fe-C (solide). Les résultats expérimentaux sont donnés ci-dessous:

X_C	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030
a_C (γ, X)	0.064	0.132	0.205	0.280	0.361	0.445

(a) Calculez γ_C^0 ainsi que le paramètre d'interaction ε_C^C .

(b) Quelle est l'activité du carbone, a_C (f, w/o), (par rapport à l'état standard de 1 % poids dans le fer, l'état de référence étant le C dans une solution infiniment diluée) à 925°C dans une solution où la teneur en carbone est de 0.5% poids?

<u>Réponses</u>: (a) γ_C^0 = 12.43 ε_C^C = 6.0
(b) 0.57

CHAPITRE XV - PILES GALVANOSTATIQUES

1. Électrolyte : chlorure d'argent, AgCl

Pour la pile:

$$\text{Ag(s)} \;\Big|\; \text{AgCl(liq)} \;\Big|\; \text{Cl}_2\text{(g), C}$$

E° = 1091.5 - 0.256 T mV entre 973K et 1173K.

Pour la pile:

$$\text{Ag(s)} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{(AgCl-NaCl) (lig)}\\ X_{AgCl} = 0.3577\\ X_{NaCl} = 0.6423\end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{Cl}_2\text{ (g), C}\\ (p_{Cl_2} = 1\text{ atm})\end{matrix}$$

E = 1070.8 - 0.166 T mV entre 973K et 1173K

(a) Calculez ΔH^0 et ΔS^0 de formation du AgCl.
(b) Calculez les propriétés partielles Δh_{AgCl} et Δs_{AgCl} dans une solution liquide AgCl-NaCl où X_{AgCl} = 0.3577.

<u>Réponses</u>: (a) ΔH^0 = -105.4 kJ·mol^{-1} ΔS^0 = -24.69 J·mol^{-1}·K^{-1}
(b) Δh_{AgCl} = 1990 J·mol^{-1} Δs_{AgCl} = 8.70 J·mol^{-1}·K^{-1}

2. Électrolyte : sels fondus

Pour la pile:

$$\text{Cd(liq)} \;\Big|\; \begin{pmatrix} CdCl_2 \\ LiCl \\ NaCl \end{pmatrix} \text{(lig)} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{(Cd-Sn) (liq)}\\ X_{Cd} = X_{Sn} = 0.5\end{matrix}$$

À 500°C, E = 17.50 mV et $\frac{\partial E}{\partial T}$ = 39.8 × 10^{-3} mV·K^{-1}.

Calculez γ_{Cd} et Δh_{Cd} dans un alliage liquide Cd-Sn où X_{Cd} = 0.5 à 500°C.

<u>Réponse</u>: Δh_{Cd} = 2570 J·mol^{-1}

3. Électrolyte : Zircone-Chaux

Écrivez les réaction globales et vérifiez que E > 0 pour les piles suivantes:

(a) pile1 :

$$\text{Pt, O}_2\ (p_{O_2} = 10^{-10}\text{ atm}) \;\Big|\; \text{ZrO}_2 - 15\%\text{ CaO} \;\Big|\; \text{O}_2\text{, Pt}\ (p_{O_2} = 1\text{ atm})$$

(b) pile 2 :

$$\text{Ir, Pb(liq), (PbO-SiO}_2)_{\text{solution liquide}} \;\Big|\; \text{ZrO}_2 - 15\%\text{ CaO} \;\Big|\; \text{PbO(liq), Pb (liq), Ir}$$

4. Électrolyte: HCl

Pour une solution de HCl dans l'eau à 25°C où m_{HCl} = 0.01 et $f_\pm$ = 0.906. Calculez E pour la pile suivante:

$$\text{Pt, H}_2\text{ (1 atm)} \;\Big|\; \text{HCl (0.01 m)} \;\Big|\; \text{Cl}_2\text{ (1 atm), Pt}$$

Donnée: E° pour l'électrode Cl^- | Cl_2(g) est de 1.3595 volts à 25°C.

<u>Réponse</u>: 1.602 volts

5. Piles et propriétés thermodynamiques

Schématisez des piles électrochimiques pour mesurer (directement ou indirectement) les propriétés suivantes. Indiquez les réactions aux électrodes.

(a) $\Delta G°$ de la réaction $2Fe_3O_4$ (s) + 1/2 O_2 = 3 Fe_2O_3(s)
(b) dans un alliage liquide Ag-Pb.
(c) a_{NaC1} dans une solution liquide $MnCl_2$ - NaCl.
(d) $\Delta H°$ de formation de Ag_2S solide.

6. FEM et activité

La force électromotrice (FEM) de la pile :

Ag(s) | AgCl-KCl(liq) | Cl_2 (p_{Cl_2} =1 atm), C

a été mesurée à 1073K pour les compositions de l'électrolyte données au tableau suivant:

X_{AgCl}	E(mV)
1.0000	823.3
0.8505	840.8
0.6992	864.1
0.4994	905.9
0.3497	950.0
0.2013	1016.9
0.0999	1089.4
0.0300	1207.4

(a) Tracez la courbe de a_{AgCl} en fonction de la composition dans les solutions AgCl-KCl à 1073 K.
(b) Tracez la courbe de a_{KCl} en fonction de la composition (servez-vous de l'équation de Gibbs-Duhem).

7. Réactions partielles et réactions globales

Précisez les réactions partielles à chaque électrode ainsi que la réaction globale de chacune des piles ci-dessous:

(a) Pile 1 :

Fe(s), SiO_2(s), Fe_2SiO_4(s) | ZrO_2 - CaO | FeO(s), Fe(s)

(b) Pile 2:

Cu(s), CuCl(s) | $PbCl_2$(s) | AgCl(s), Ag

(c) Pile 3:

Na | Alumine-β | NaCl, Cl_2 (p = 1 atm), C

(d) Pile 4:

Ag(s) | (Ag_2S-AgCl) solution liquide avec X_{AgCl} = 0.9 | H_2(g), H_2S(g), C

(e) Pile 5:

(Hg-Tl) alliage liquide | 0.1 m TlCl en solution aqueuse | AgCl(s), Ag

8. FEM réversible

La solution liquide A-B est régulière, avec Δh^m = - 3000 X_AX_B cal·mol^{-1} et s^E = 0. Quelle est la force électromotrice (FEM) réversible de la pile suivante à 1000K?

A (liquide pur) | (ACl-KCl-NaCl) (solution liquide) | A-B(alliage liquide) avec X_A = 0.1 et X_B = 0.9

CHAPITRE XVI - SOLUTIONS AQUEUSES

1. Congélation de l'eau

Combien de grammes de $CaCl_2$ faut-il ajouter à 10 litres d'eau afin d'en empêcher la congélation à -5°C?

Donnée: Δh^0_{fusion} de H_2O = 6.025 kJ·mol^{-1}

<u>Réponse</u>: 990 g

2. Solubilité du AgBr

La constante de solubilité de AgBr dans l'eau à 25°C est de:

$$K = \frac{a_{Ag^+} a_{Br^-}}{a_{AgBr}} = 7.7 \times 10^{-13}$$

Calculez la solubilité de AgBr (en moles de AgBr par 1000 g de H_2O) à 25°C dans:

(a) de l'eau pure.

(b) une solution aqueuse de NaCl où m_{NaCl} = 0.01

Utilisez la théorie de Debye-Hückel.

<u>Réponses</u>: (a) 8.78×10^{-7}

(b) 9.88×10^{-7}

CHAPITRE XVII – MODÈLES DE SOLUTIONS

1. Solution régulière de 3 composants

En supposant que les énergies ε_{ij} des liaisons, ainsi que le nombre de coordination Z, soient constants, trouvez une équation pour g^E (propriété intégrale) ainsi que pour g_i^E (propriété partielle de composante i) pour une solution "régulière" de 3 composants. L'équation doit donner l'enthalpie libre en fonction de la composition (x_1, x_2, x_3), de la température et des énergies des liaisons.

2. Lacunes

(a) Calculez la multiplicité t^{config} ainsi que s^{config} d'une mole d'un métal pur qui contient 10^{17} lacunes distribuées statistiquement sur les sites du réseau cristallin.

(b) Parce que la "solution" des lacunes dans un métal est une solution très diluée, l'enthalpie s'écrit comme fonction linéaire du nombre de lacunes:

$$H = H° + h_L n_L$$

où : n_L = moles de lacunes
h_L = enthalpie molaire de formation des lacunes
$H°$ = enthalpie du métal sans lacunes.

L'entropie <u>non-configurationnelle</u> s'écrit de la même manière:

$$S^{non\text{-}config} = S° + s_L n_L$$

i. Trouvez une équation pour l'enthalpie libre G du métal en fonction de n_L.
ii. En minimisant G, trouvez une équation pour le nombre de lacunes à l'équilibre en fonction de h_L, s_L et T.

(c) Pour le métal Au, $h_L \approx 22.5$ kcal·mol^{-1} et $s_L \approx 8.4$ cal·mol^{-1}·K^{-1}. Quelle fraction des sites cristallins sont inoccupés dans l'or à 800K?

Réponses: (a) $s^{config} = 5.2 \times 10^{-6}$ cal·mol^{-1}·K^{-1}
(b) $X_L = 5.0 \times 10^{-5}$

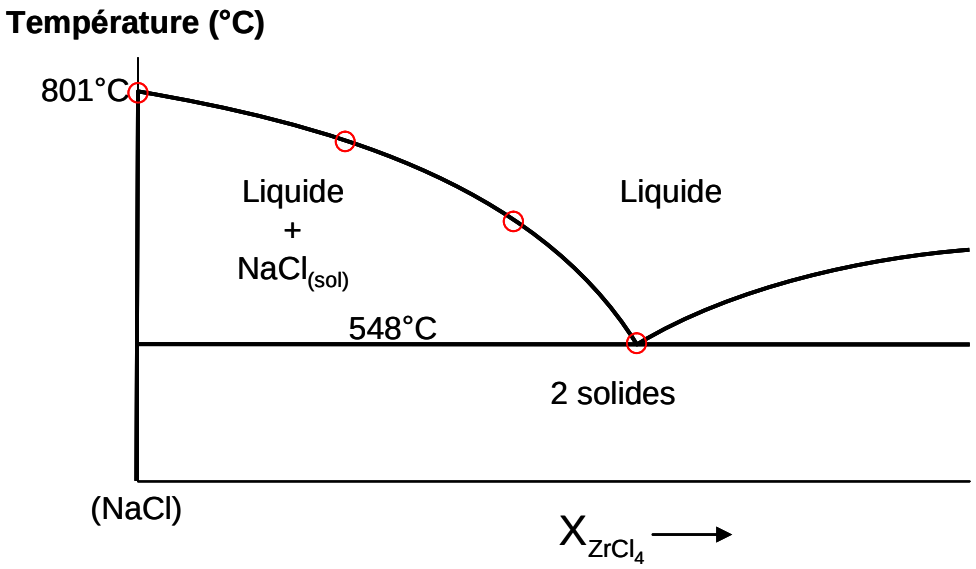
3. Électrodéposition du Mg

Les solutions liquides $MgCl_2$-KCl se servent comme électrolytes pour l'électrodéposition du Mg. L'activité de KCl dans les solutions à 800°C a été mesurée en fonction de X_{MgCl_2}. En supposant que la solution soit une solution idéale <u>des ions qui se trouvent</u> dans la solution (selon la définition de Temkin), proposez un modèle pour la solution. C'est-à-dire, quels ions se trouvent dans la solution?

X_{MgCl_2}	0	0.1	0.2	0.3
$\mathbf{a_{KCl}}$	1.00	0.88	0.67	0.25

4. Électroaffinage du zirconium

Les solutions liquides $ACl\text{-}ZrCl_4$. (où A = alcalin) ont été proposées comme électrolytes pour l'électroaffinage du Zr. Une partie du diagramme d'équilibre $NaCl\text{-}ZrCl_4$, est indiquée à la figure suivante.



(a) Calculez l'activité du NaCl aux points expérimentaux indiqués par les cercles rouges (par rapport à l'état standard du NaCl liquide).

POINTS EXPERIMENTAUX (○)	
Température (°C)	$X_{ZrCl_4} = \dfrac{n_{ZrCl_4}}{n_{NaCl} + n_{ZrCl_4}}$
801	0.000
750	0.112
675	0.202
548	0.274

(b) Proposez un modèle pour ces solutions; c'est-à-dire, quels ions se trouvent dans le liquide? Précisez toutes vos hypothèses.

Donnée : Δh^0_{fusion} (NaCl) = 27990 $J \cdot mol^{-1}$

5. Spinelle

Un "spinelle normal" AB_2O_4 se compose d'une structure où les anions O^{2-} se trouvent sur un sous-réseau qui est presque cubique à faces centrées. Les cations A^{2+} se trouvent sur un deuxième sous-réseau constitué d'un certain nombre de sites interstitiels tétraédriques et les cations B^{3+} sont sur un troisième sous-réseau constitué d'un certain nombre de sites interstitiels octaédriques. Supposez que le Fe_3O_4 soit un spinelle normal $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$. Si on dissout du Cr_2O_3 dans le Fe_3O_4, les ions Cr^{3+} peuvent seulementse placer sur le sous-réseau des cations trivalents B^{3+}. Donc la limite de solubilité, où $a_{Cr_2O_3} = 1$, se trouve à la composition $FeCr_2O_4$.

(a) Trouvez une expression pour l'activité du Fe_3O_4 dans la solution solide en fonction du rapport métallique $\xi = n_{Cr} /(n_{Cr} + n_{Fe})$ en supposant que la solution soit "idéale" (selon la définition de Temkin).

(b) Une pastille de FeO et une pastille de Cr_2O_3 sont mises ensemble dans une presse à 1300°C, sous une atmosphère où p_{O_2} est contrôlée. Un spinelle est produit entre les deux réactifs et croît par diffusion.

FeO	Spinelle	Cr_2O_3

À la frontière spinelle/Cr_2O_3, la composition du spinelle est nettement $FeCr_2O_4$. Tracez la composition du spinelle (c'est-à-dire ξ) à l'équilibre à la frontière FeO/spinelle en fonction de p_{O_2} à 1300°C.

Donnée: $2\ Fe_3O_4 = 6\ FeO + O_2$ $K = 2 \times 10^{-8}$ à 1300°C.

6. Solution de carbonates

Le système Na_2CO_3-Li_2CO_3 est un système "eutectique simple". En supposant que les solubilités à l'état solide soient négligeables, calculez la température ainsi que la composition de l'eutectique. Supposez que la phase liquide soit une solution ionique idéale selon la définition de Temkin.

Données:

	Δh^0_{fusion} (J·mol^{-1})	T^0_{fusion} (°C)
Na_2CO_3	29660	850
Li_2CO_3	44770	720

<u>Réponses</u>: 780K $X_{Na_2CO_3} = 0.496$

7. Liquidus d'un laitier

En utilisant le modèle de Temkin, calculez la température du liquidus d'un laitier de la composition suivante:

$X_{CaO} = 0.75$ $X_{SiO_2} = 0.15$ $X_{Na_2O} = 0.05$ $X_{FeO} = 0.05$

Donnée: Δh^0_{fusion} (CaO) = 79.496 kJ·mol^{-1} à T^0_{fusion} = 2615°C

<u>Réponse</u>: 2288°C

8. Conducteur ionique AgBr

Le AgBr (solide) est un conducteur ionique (un électrolyte). Les principaux porteurs de charge sont les cations interstitiels de Ag. La conductibilité, σ, dépend de la température T(K) selon l'équation: $\ln \sigma = A + B/T$ où A et B sont des termes constants.

(a) Donnez une équation pour relier la constante B à l'enthalpie libre de formation d'un défaut de Frenkel (un défaut de Frenkel consiste en un cation interstitiel et la lacune cationique qui en résulte).

(b) Quel serait l'effet sur la conductibilité de faibles additions de Ag_2S?

(c) Quel serait l'effet sur la conductibilité de faibles additions de $CdBr_2$?

9. Modèles de solutions

Pour chacune des solutions suivantes, proposez en quelques mots un modèle structural.
(Exemples: pour C dans le Fe(γ), il s'agit d'une solution interstitielle d'atomes de C; pour NaCl-KBr liquide, il s'agit d'une solution ionique avec Na^+ et K^+ distribués plus ou moins aléatoirement sur les sites cationiques et Cl^- et Br^- distribués plus ou moins aléatoirement sur les sites anioniques).

(a) une solution diluée d'oxygène dans l'argent liquide
(b) une solution solide de Fe et Mn
(c) une solution liquide avec $X_{KCl} = 0.8$, et $X_{CoCl_2} = 0.2$
(d) une solution liquide avec $X_{KCl} = 0.9$, $X_{TiCl_4} = 0.1$
(e) un verre avec $X_{SiO_2} = 0.91$ et $X_{CaO} = 0.09$
(f) une solution liquide de Cu et S
(g) Fe_3O_4 avec 10% du Fe remplacé par le Cr
(h) de l'azote dissous dans le Fe(γ)
(i) du $TiCl_4$ liquide
(j) ZrO_2 + 15% CaO

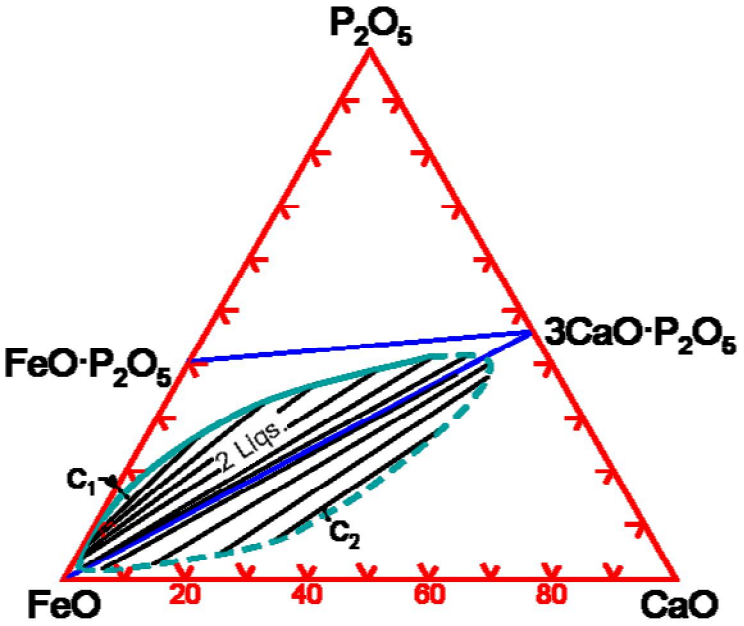
10. Solutions contenant du chlorure de zirconium

En solution diluée dans des chlorures alcalins ou alcalino-terreux, le $ZrCl_4$ se dissout avec formation d'anions complexes $[ZrCl_6]^{2-}$. Calculez la température du liquidus d'une solution qui contient 10% (molaire) de $ZrCl_4$ et 90% de $BaCl_2$. . La température et l'enthalpie de fusion de $BaCl_2$ sont de 1235K et 16.74 $kJ \cdot mol^{-1}$. Précisez vos hypothèses.

<u>Réponse</u>: 1149K

11. Système P_2O_5-FeO-CaO

Le diagramme de phases du système P_2O_5-FeO-CaO se trouve à la figure suivante. Quelles conclusions en tirez-vous concernant la structure du liquide? Dans lequel des systèmes binaires, P_2O_5 - FeO ou P_2O_5-CaO, le Δg^m est-il plus négatif? Expliquez.



Notez la présence d'une lacune de miscibilité liquide. C_1 et C_2 sont des points critiques de la solution.

12. Solution solide ordonnée

À la température ambiante, les alliages solides $Ag_{0.5}Cu_{0.5}$ (à $X_{Ag} = X_{Cu} = 0.5$) sont ordonnés. Tous les atomes de Cu sont entourés de Ag, et tous les atomes de Ag sont entourés de Cu. C'est-à-dire qu'on peut définir deux sous-réseaux: un sous-réseau de Cu et un sous-réseau de Ag. Un atome sur son propre sous-réseau est indiqué comme Cu_{Cu} ou Ag_{Ag}. À plus haute température, une fraction des atomes de Cu peut occuper les sites de Ag et vice-versa. Un atome de Cu sur le réseau de Ag est indiqué comme Cu_{Ag} et un atome de Ag sur le réseau de Cu est indiqué comme Ag_{Cu}. Au dessus d'une température critique, T_C = 600K, l'alliage devient complètement désordonné. La transformation ordre/désordre à T_C est une transformation de deuxième ordre (discontinuité de C_p, pas de discontinuité de H).
On définit α comme étant la fraction des sites «Ag» occupée par le Cu. Donc, à T = 0K, $\alpha = 0$ et quand $T \geq T_C$, $\alpha = 1/2$. Il est évident que α est aussi la fraction des sites «Cu» occupé par le Ag.
Les énergies des liaisons Cu-Cu, Ag-Ag et Cu-Ag sont ε_{CuCu} , ε_{AgAg} et ε_{CuAg} .Le nombre de coordination est de Z. On peut supposer que ces paramètres soient constants.

(a) Donnez des équations pour Δs^m et Δh^m en fonction de α (à $X_{Ag} = X_{Cu} = 0.5$).

(b) En posant $(d\Delta g^m/d\alpha) = 0$, établissez l'équation suivante:

$$ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = \frac{\omega(1-2\alpha)}{RT}$$ où ω est constant.

(c) (iii) Tracez la courbe de α en fonction de (RT/ω). Montrez que $T_C = \omega/2R$.

13. Solutions et modèles structuraux

Pour chacune des solutions suivantes, proposez en quelques mots un modèle structural. (Exemples: pour C dans le Fe(γ), il s'agit d'une solution interstitielle d'atomes de C; pour NaCl-KBr liquide, il s'agit d'une solution ionique avec Na^+ et K^+ distribués plus ou moins aléatoirement sur les sites cationiques et Cl^- et Br^- distribués plus ou moins aléatoirement sur les sites anioniques).

(a) du $AlCl_3$ liquide (pur)
(b) une solution liquide de 50 at.% Cs, 50 at.% Au
(c) une solution d'oxygène dans le Fe liquide
(d) une solution d'azote dans le Fe(γ)
(e) NaCl (solide) + 2% $CdCl_2$
(f) Fe_3O_4 avec 10% du Fe remplacé par le Ni
(g) B_2O_3 vitreux
(h) une solution liquide de 90% KCl + 10% $AlCl_3$
(i) une solution solide de Cu et Au
(j) un laitier liquide avec $X_{SiO_2} = 0.5$, $X_{MnO} = 0.5$

14. Pression partielle d'oxygène d'un laitier

Un laitier consiste en 60.0 kg SiO_2, 84.1 kg CaO, et 107.8 kg FeO. Le laitier est en équilibre avec du Fe liquide à 1800 K. Calculez p_{O_2} ainsi que la teneur en oxygène du Fe liquide, X_O, en utilisant le modèle de Temkin pour le laitier.

Données:

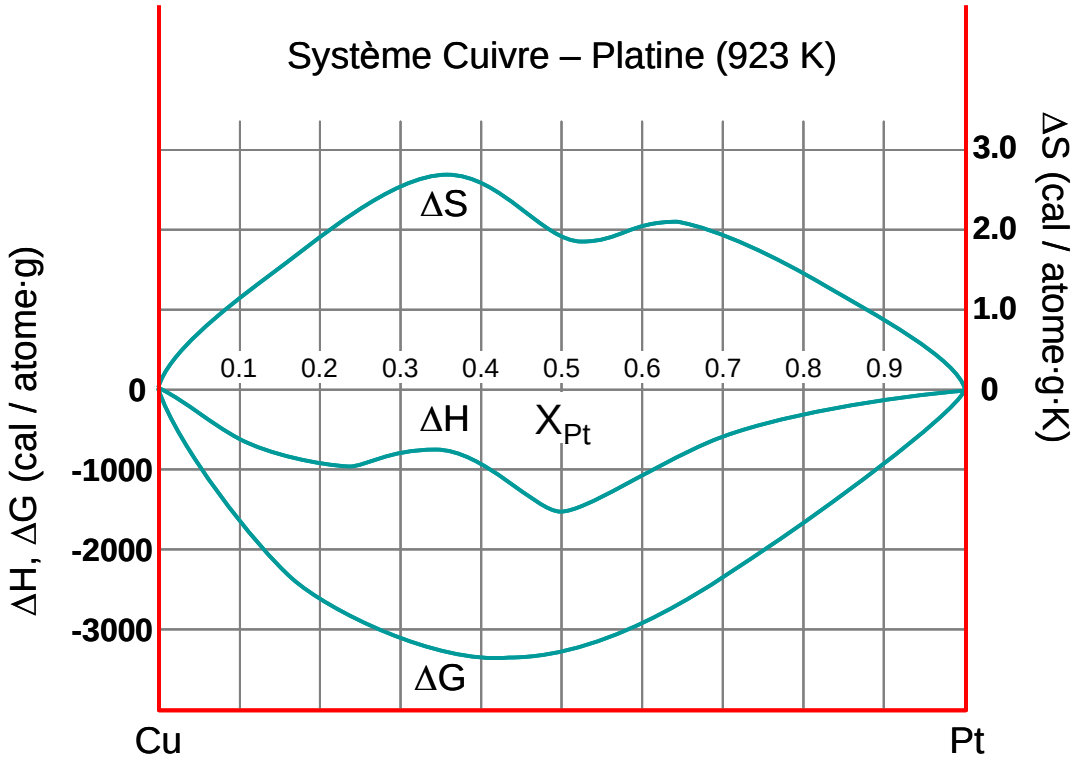
$2\,Fe + O_2 = 2\,FeO$ $\qquad \Delta G^0_{1800K} = -288.7$ kJ

$O_2(g) = 2\,\underline{O}$(dissous dans Fe) $\qquad K_{1800K} = \frac{X_O^2}{p_{O_2}} = 1.515 \times 10^4$

<u>Réponses</u>: $p_{O_2} = 2.61 \times 10^{-10}$ atm $\qquad X_O = 1.99 \times 10^{-3}$

15. Structures des solutions solides de Cu-Pt

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



16. Alliages In-Sb

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 substitutionellement et aléatoirement sur un seul réseau. Il existe un équilibre en solution entre les trois espèces:

In + Sb = InSb; Δh_{ASS} ($J \cdot mol^{-1}$) [1]

et l'enthalpie, Δh_{ASS}, pour cette réaction d'association est indépendant de la composition. Dans une 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.

(a) 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}.

(b) En posant $d\Delta g^m/dn_{InSb} = 0$, calculez une expression pour n_{InSb} en fonction de Δh_{ASS} et X_{sb}.

(c) 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^m et X_{Sb}.

(d) Tracez des courbes de Δh^m et Δs^m en fonction de X_{Sb} à T = 1000K pour plusieurs valeurs de Δh_{ASS}.

17. Laitier contenant de l'oxyde de cuivre

Un laitier liquide contient 10 mol SiO_2, 70 mol FeO, 15 mol CaO et 5 mol Cu_2O.

(a) En utilisant le modèle de Temkin, calculez a_{Cu_2O} et a_{FeO} dans le laitier.

(b) Le laitier est à l'équilibre avec du Cu liquide à 1600°C. Calculez la teneur en fer du cuivre. (Utilisez le diagramme d'Ellingham).

Donnée: γ_{Fe}^{0} = 10.5 dans le Cu liquide à 1600°C.

<u>Réponse</u>: a) a_{Cu_2O} = 0.0097 a_{FeO} = 0.64

b) X_{Fe} = 0.012

18. Défauts ponctuels du bromure d'argent

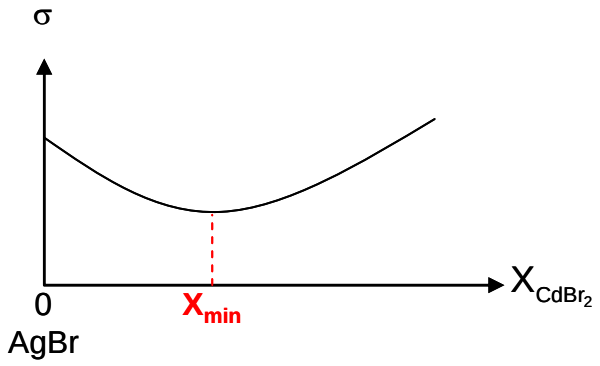
Dans le AgBr(sol), les principaux défauts ponctuels sont les ions de Ag intertitiels, Ag_i, et les lacunes cationiques dans le réseau de Ag, V_{Ag}. Les concentrations de ces défauts sont reliées par l'équilibre:

$$Ag_{Ag} = Ag_i + V_{Ag} \qquad \Delta G^0 = -RT\,ln\,K = -RT\,ln\left(\left[Ag_i\right]\left[V_{Ag}\right]\right)$$

Les deux défauts peuvent agir comme porteurs de charge ionique, mais la mobilité des ions interstitiels est beaucoup plus grande que la mobilité des lacunes:

$$\mu_{Ag_i} \gg \mu_{V_{Ag}}$$

Quand on fait de faibles additions (dopage) de $CdBr_2$ on observe que la conductibilité ionique, σ diminue initialement, mais avec de plus grandes additions, σ augmente encore (voir la figure suivante).



Expliquez ce phénomène, et développez une équation pour relier la teneur en $CdBr_2$ du point minimum (X_{min}) aux mobilités μ_{Ag_i} et $\mu_{V_{Ag}}$ et à la constante d'équilibre, K.

19. Laitier liquide MO-SiO_2

Si un laitier liquide MO-SiO_2 (où M = Fe, Mn, Ca, Mg, etc.) est à l'équilibre avec une phase gazeuse qui contient de l'oxygène et du soufre, le soufre se trouvera en solution sous forme de MS, et l'équilibre suivant s'établit:

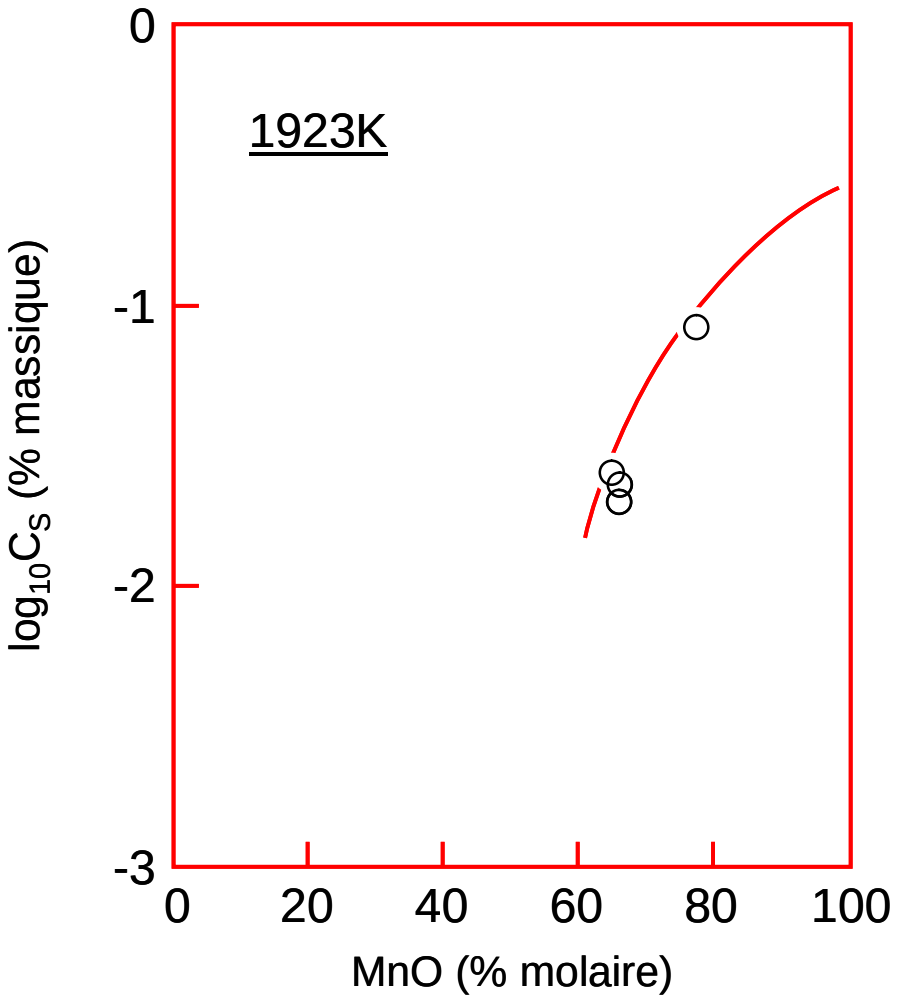
$$MO + \tfrac{1}{2} S_2 = MS + \tfrac{1}{2} O_2 \qquad \Delta G^0 = -RT\,ln\,K \qquad K = \frac{a_{MS}}{a_{MO}}\left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}}\right)^{1/2}$$

Si la teneur en soufre est petite, la Loi de Henry s'applique, et a_{MS} varie directement avec le pourcentage massique du soufre, (wt.% S). Donc, pour un laitier de composition (X_{MO} et X_{SiO_2}) température constantes, la «capacité du soufre»" C_S du laitier est presque constante et C_S est définie comme:

$$C_S = (wt.\%S)\left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}}\right)^{1/2}$$

Supposez qu'un laitier basique (X_{SiO_2} < 1/3) soit une solution ionique idéale (selon la définition de Temkin) de M^{2+}, O^{2-}, SiO_4^{4-} et S^{2-}. Calculez une équation pour C_S en fonction de composition (X_{MO} et X_{SiO_2}) et de la constante K.

Pour M = Mn, K = 5.914 × 10^{-3} à T = 1923 K. Calculez C_S en fonction de la composition et comparez vos calculs à la courbe expérimentale à la figure suivante.



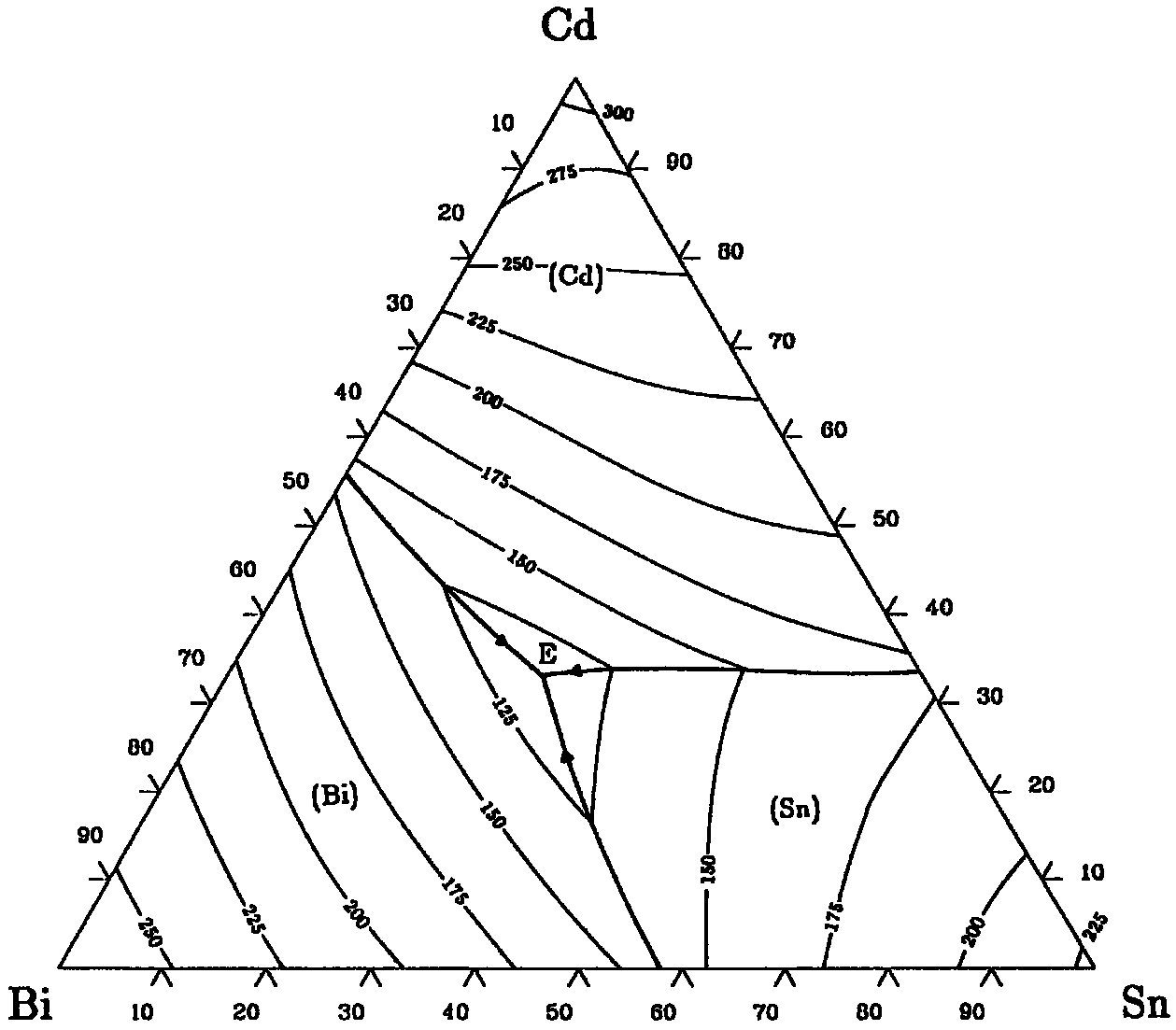
CHAPITRE XVIII - DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE DE SYSTÈMES TERNAIRES

1. Système Cd-Bi-Sn

Dans le système Cd-Bi-Sn (voir le diagramme d'équilibre ci-dessous), une mole d'alliage de composition $X_{Cd} = 0.70$, $X_{Bi} = 0.10$, et $X_{Sn} = 0.20$ est refroidie à l'équilibre de 600°C jusqu'à 25°C.

(a) Tracez la courbe de refroidissement (temps-température).

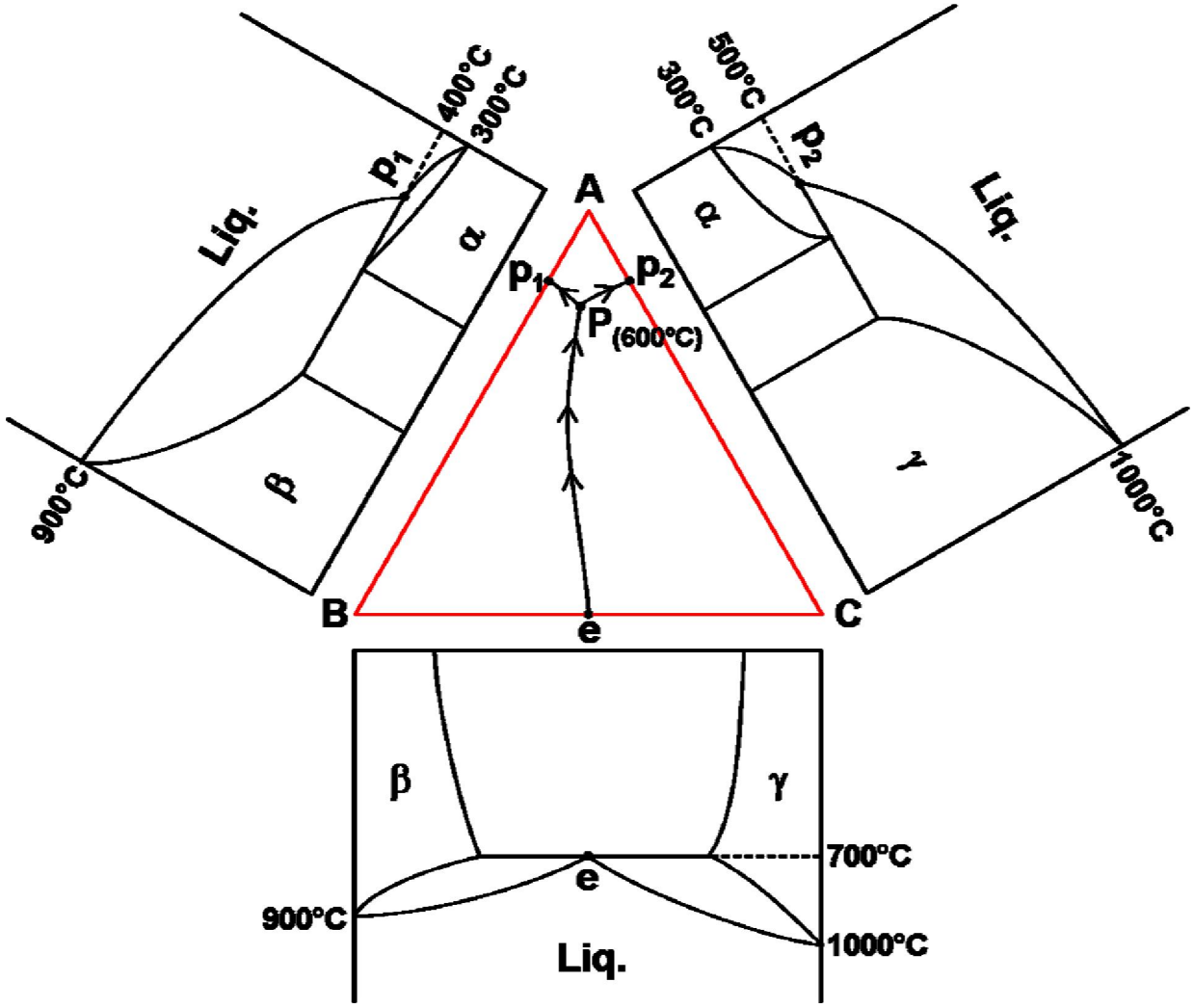
(b) Donnez la composition et le nombre de moles de liquide, de proeutectique, d'eutectique binaire et d'eutectique ternaire à l'équilibre aux températures suivantes: 250°C, 200°C, 125°C et 25°C. Supposez que les solubilités dans les phases solides sont négligeables.



2. Système A-B-C

Pour un système A-B-C, la projection du liquidus ainsi que les diagrammes d'équilibre des systèmes binaires sont donnés à la figure suivante. Schématisez les sections isothermes aux températures suivantes: 950°C, 800°C, 650°C, 550°C, 450°C, 350°C et 200°C.

«P» : point péritectique ternaire (600°C)



3. Système $FeO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$

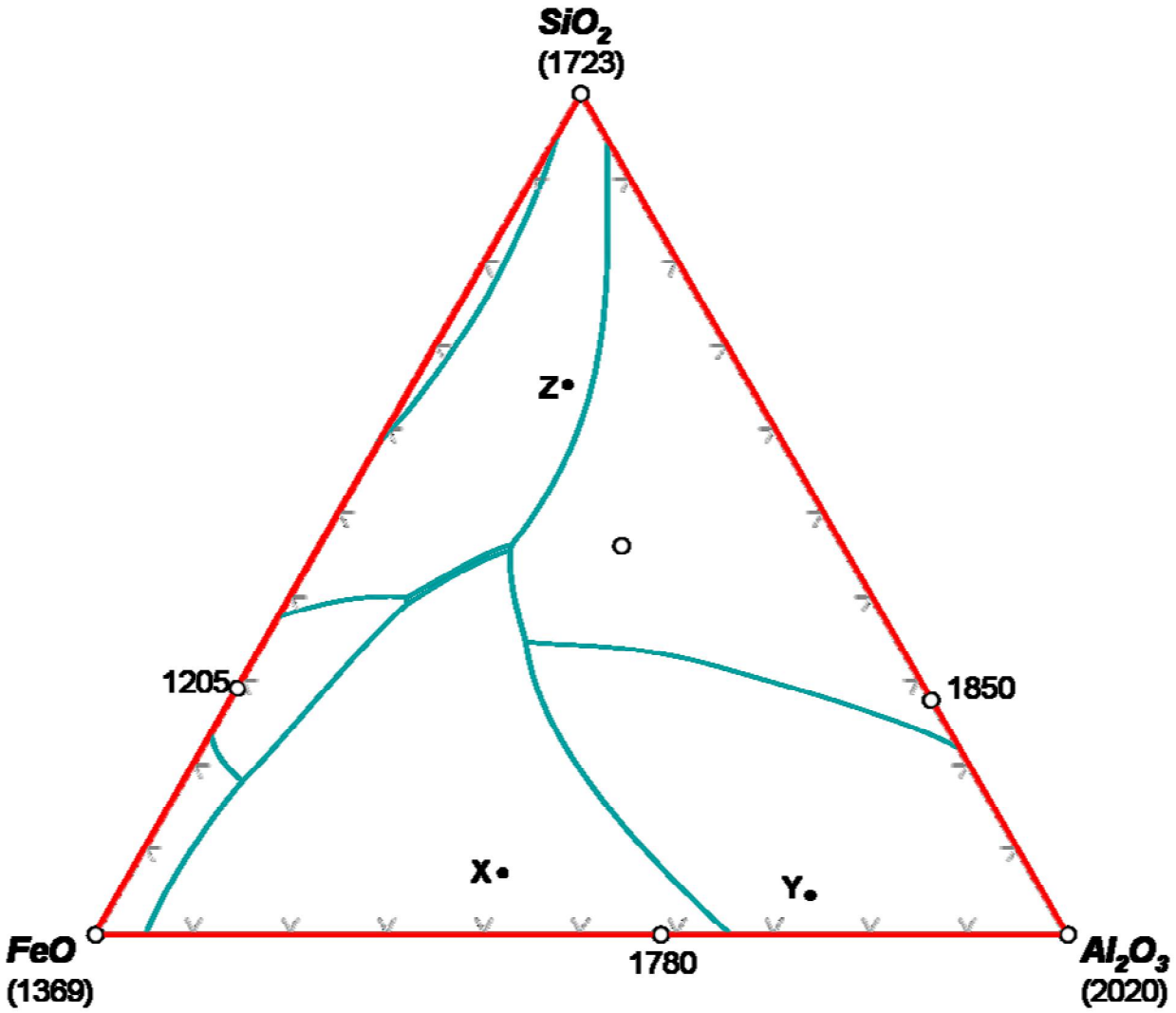
Dans le système $FeO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ (voir le diagramme d'équilibre à la figure suivante) il y a 4 composés: $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, $FeO{\cdot}Al_2O_3$, $2FeO{\cdot}SiO_2$, et $2FeO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$.Ces composés ne sont pas parfaitement stoechiométriques. Leurs compositions sont indiquées sur le diagramme par des cercles. Les solubilités dans les phases solides sont négligeables. Le système ternaire présente une lacune de miscibilité liquide-liquide.

(a) Indiquez sur le diagramme:
   - i. Le champ de cristallisation primaire de chaque phase solide.
   - ii. La lacune de miscibilité.
   - iii. Chaque point eutectique, péritectique et monotectique binaire et ternaire, ainsi que chaque point «selle».
   - iv. Les flèches sur chaque ligne univariante pour indiquer la direction décroissante en température.

(b) Faites une liste des sous-systèmes :
   - i. quasi-binaires.
   - ii. quasi-ternaires.

(c) Quels composés sont :
   - i. congruents ?
   - ii. incongruents ?

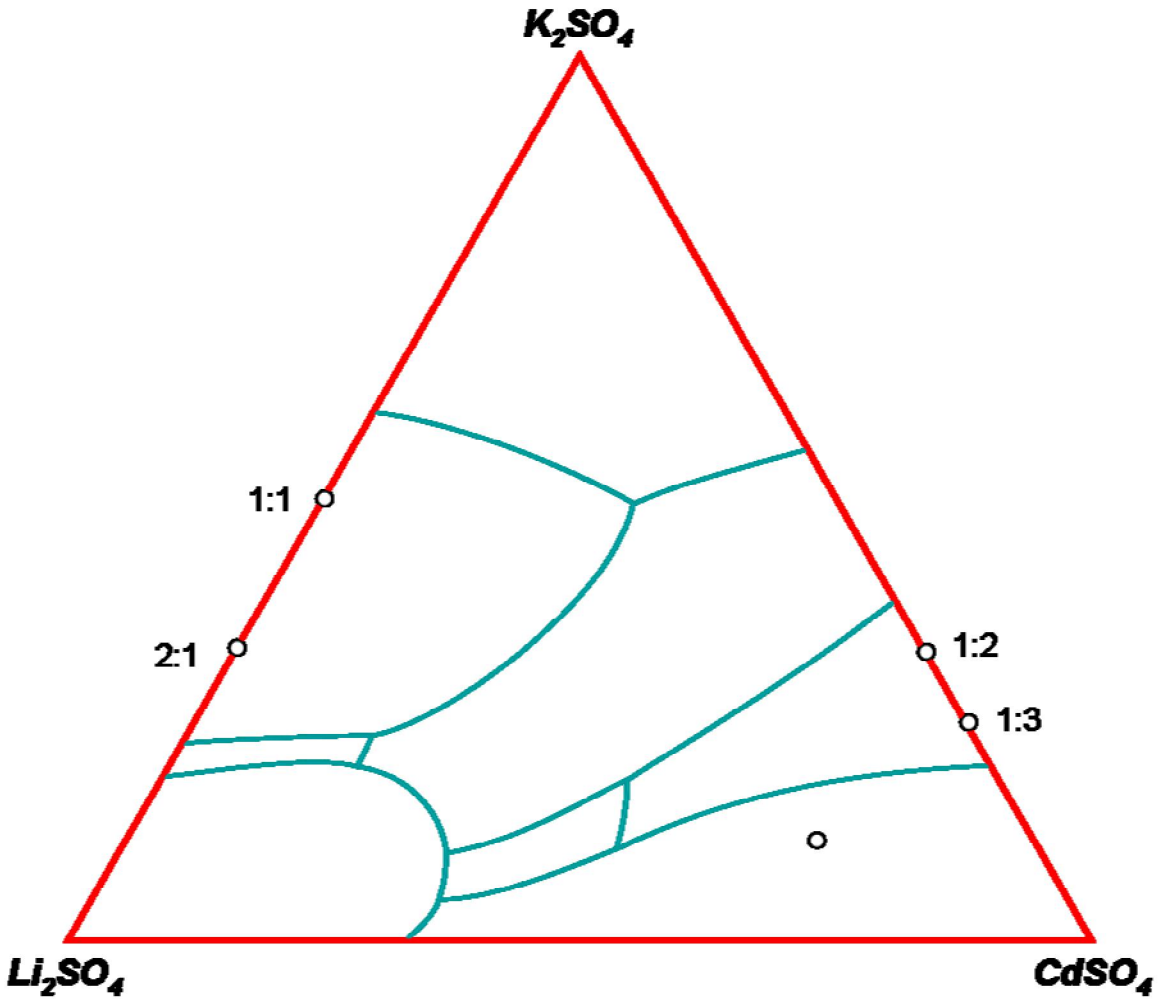
(d) Indiquez les étapes successives pendant le refroidissement à l'équilibre depuis l'état liquide jusqu'à 25°C quand la composition globale est au :
   - i. point X.
   - ii. point Y.
   - iii. point Z.


SiO2
(1723)
Z
1205
1850
X
Y
FeO
(1369)
1780
Al2O3
(2020)

4. Système K_2SO_4-Li_2SO_4-$CdSO_4$

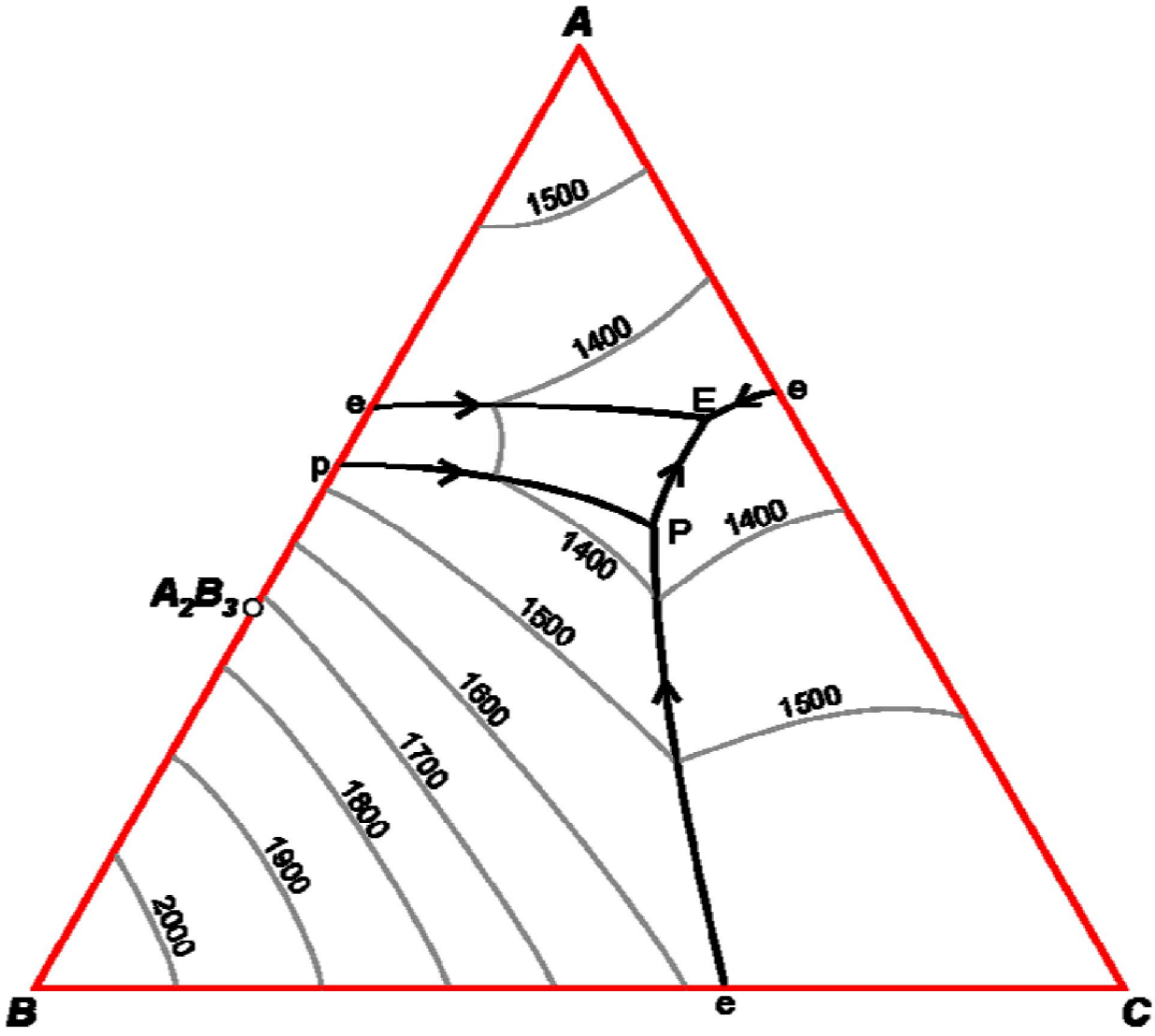
La projection du liquidus du système K_2SO_4-Li_2SO_4-$CdSO_4$ se trouve à la figure suivante. Dans ce système, il y a 4 composés binaires et un composé ternaire. Les compositions des composés sont indiquées sur le diagramme par des cercles. Les solubilités dans toutes les phases solides sont négligeables. Indiquez sur le diagramme:

(a) La direction décroissante de température sur chaque ligne univariante.
(b) Le champ de cristallisation primaire de chaque phase solide.
(c) Tous les points eutectiques et péritectiques (binaires et ternaires) et chaque point «selle».



5. Système A-B-C

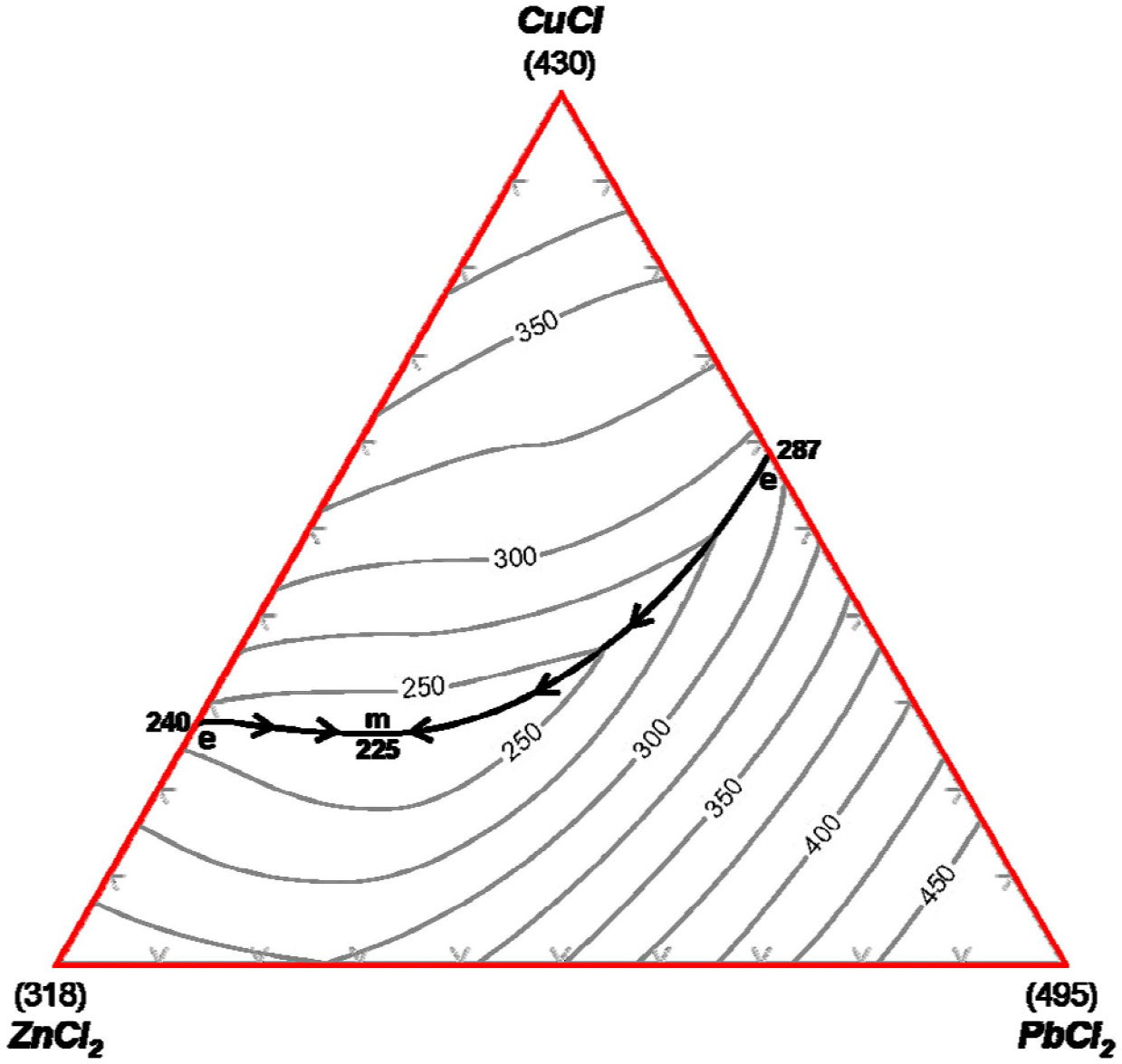
La projection des isothermes du liquidus d'un système A-B-C est indiquée à la figure suivante. Les solubilités dans toutes les phases solides sont négligeables. Schématisez la section isotherme de ce système à 1400°C. Indiquez les lignes de conjugaison ainsi que chaque région de 1, 2 et 3 phases.



6. Système $CuCl$-$ZnCl_2$ $PbCl_2$

La projection des isothermes du liquidus du système $CuCl$-$ZnCl_2$-$PbCl_2$ est donnée à la figure suivante. Les systèmes binaires $CuCl$-$PbCl_2$ et $CuCl$-$ZnCl_2$ sont des systèmes avec un seul eutectique sans solubilité des phases solides. Dans le système binaire $PbCl_2$-$ZnCl_2$, les solides sont complètement miscibles. Il y a un minimum du solidus et du liquidus à 300°C.

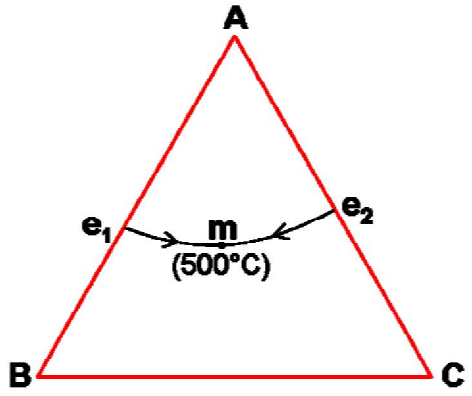
Schématisez la section isotherme du système ternaire à 250°C. Indiquez (approximativement) les positions des lignes de conjugaison.

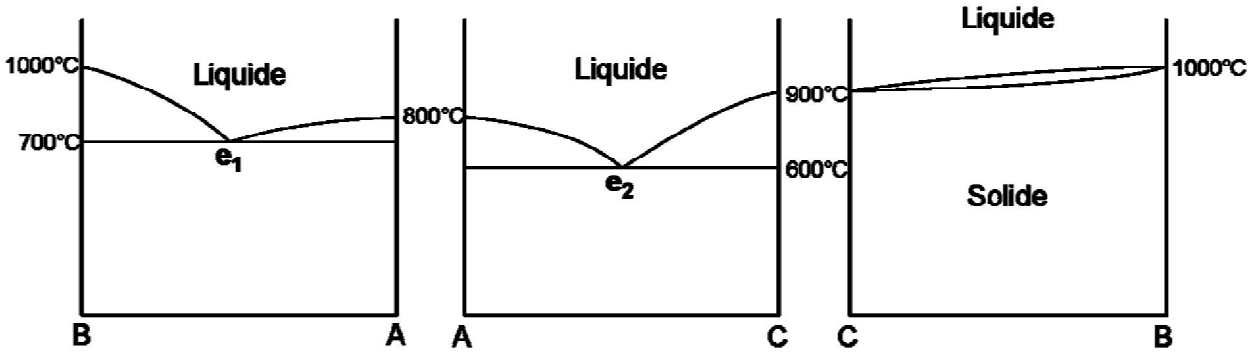


7. Système ternaire A-B-C

La projection du liquidus d'un système ternaire A-B-C est donnée à la figure suivante. Les diagrammes d'équilibre des trois systèmes binaires A-B, B-C et C-A sont donnés à la même figure. Les systèmes A-B et C-A sont des systèmes avec un seul eutectique sans solubilité des phases solides. Dans le système B-C, une solution solide existe à toutes compositions, mais le composant A n'est pas soluble dans cette solution solide. Dans la projection du liquidus, la ligne univariante passe par un minimum m à 500°C.

Schématisez les sections isothermes du diagramme d'équilibre ternaire aux températures suivantes: 950°C, 750°C, 650°C, 550°C et 450°C (indiquez les lignes de conjugaison).



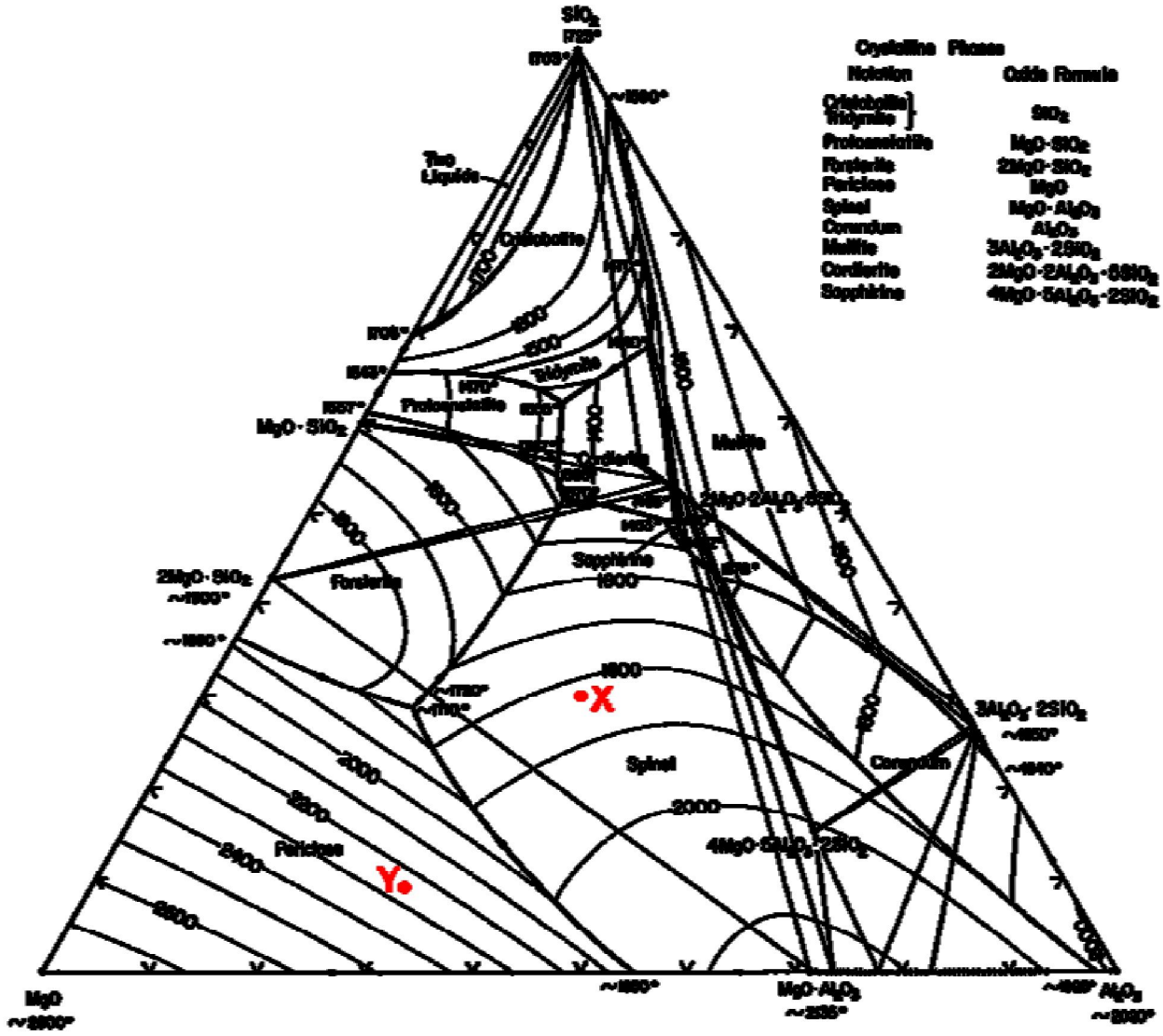


8. Système $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$

Le diagramme d'équilibre du système $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ est donné à la figure suivante. Tous les composés sont stoechiométriques.

(a) Schématisez la section isotherme à 1600°C.

(b) Indiquez, en mettant des flèches sur le diagramme, les étapes qui se succèdent pendant le refroidissement à l'équilibre depuis l'état liquide jusqu'à 25°C des solutions aux compositions globales X et Y ainsi que la température où la solidification se termine dans chaque cas.



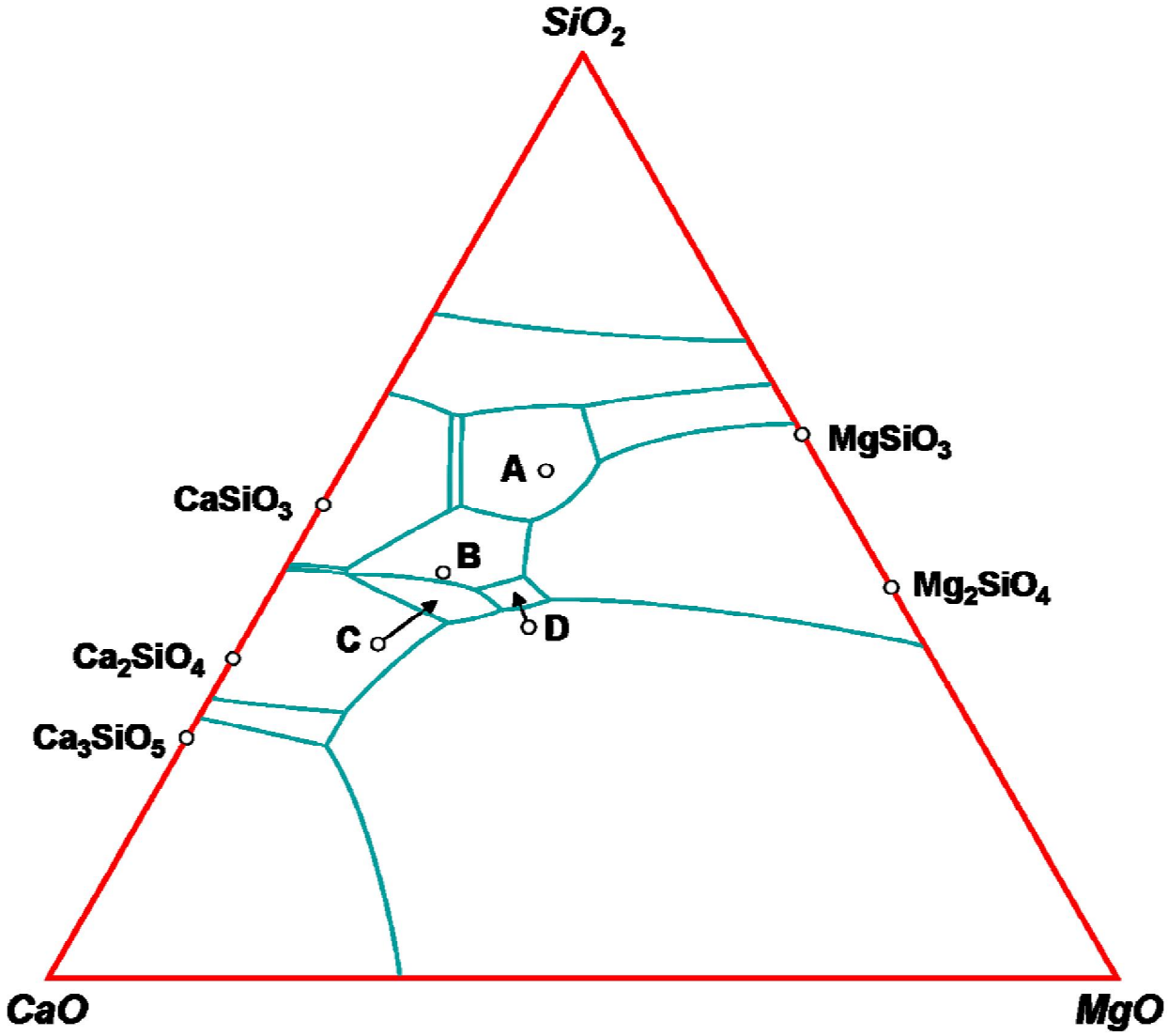
9. Système SiO_2-CaO-MgO

La projection du liquidus du système SiO_2-CaO-MgO est donnée à la figure suivante. Tous les composés solides sont stoechiométriques (aucune solubilité à l'état solide).

(a) Indiquez sur le diagramme la direction de température décroissante pour chaque ligne univariante (vallée) ainsi que chaque point eutectique (e) et péritectique (p) binaire , chaque point eutectique (E) et péritectique (P) ternaire, et chaque point «selle» (s).

(b) Schématisez les diagrammes de phases des 3 sous-systèmes binaires: SiO_2-CaO, SiO_2-MgO et MgO-CaO.

(c) Donnez la liste des sous-systèmes quasi-binaires.

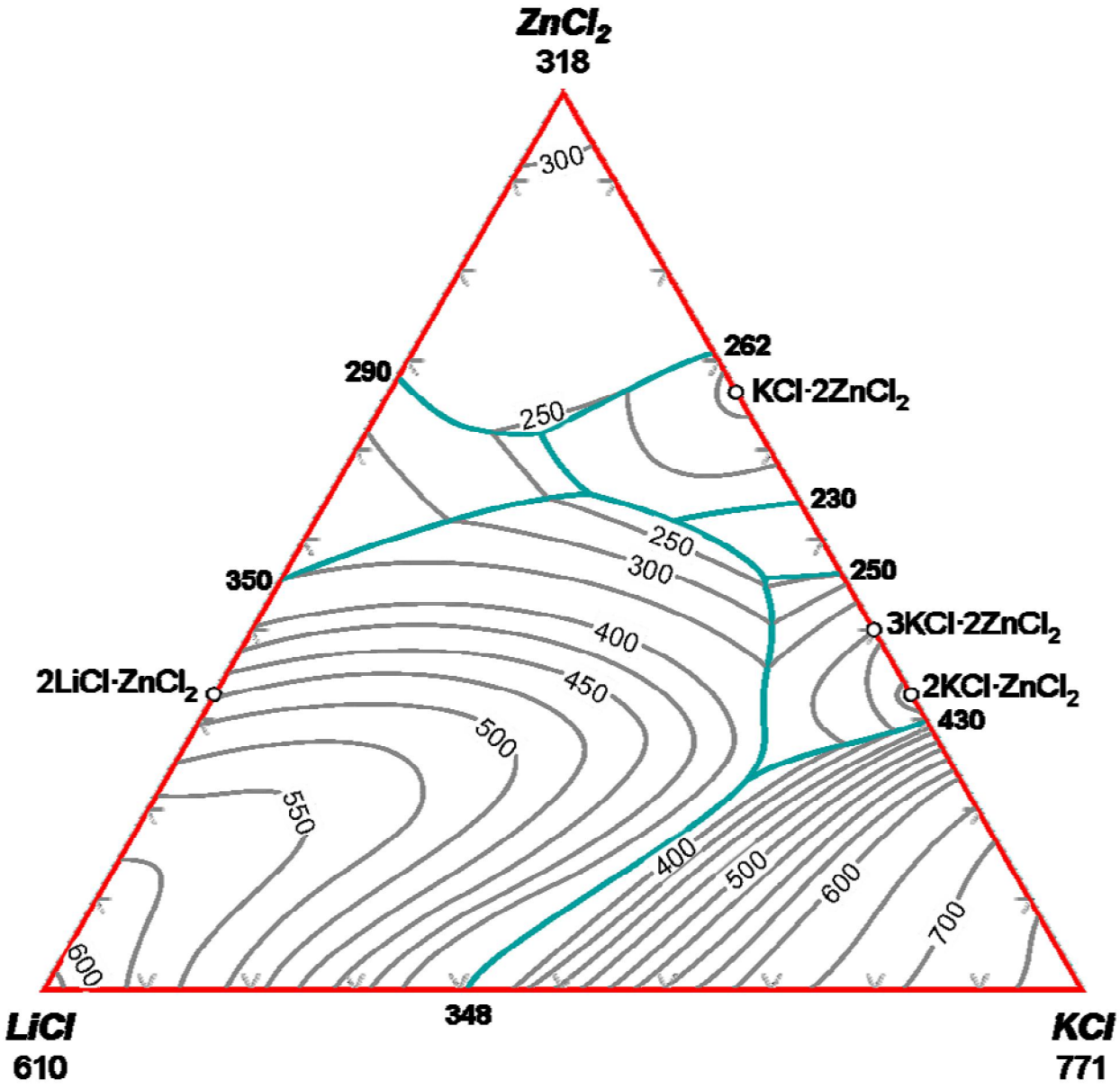


A =	$CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$	(congruent)
B =	$2CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$	(congruent)
C =	$3CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$	(incongruent)
D =	$CaO{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$	(incongruent)

Les liquidus de C et de D sont indiqués par des flèches.

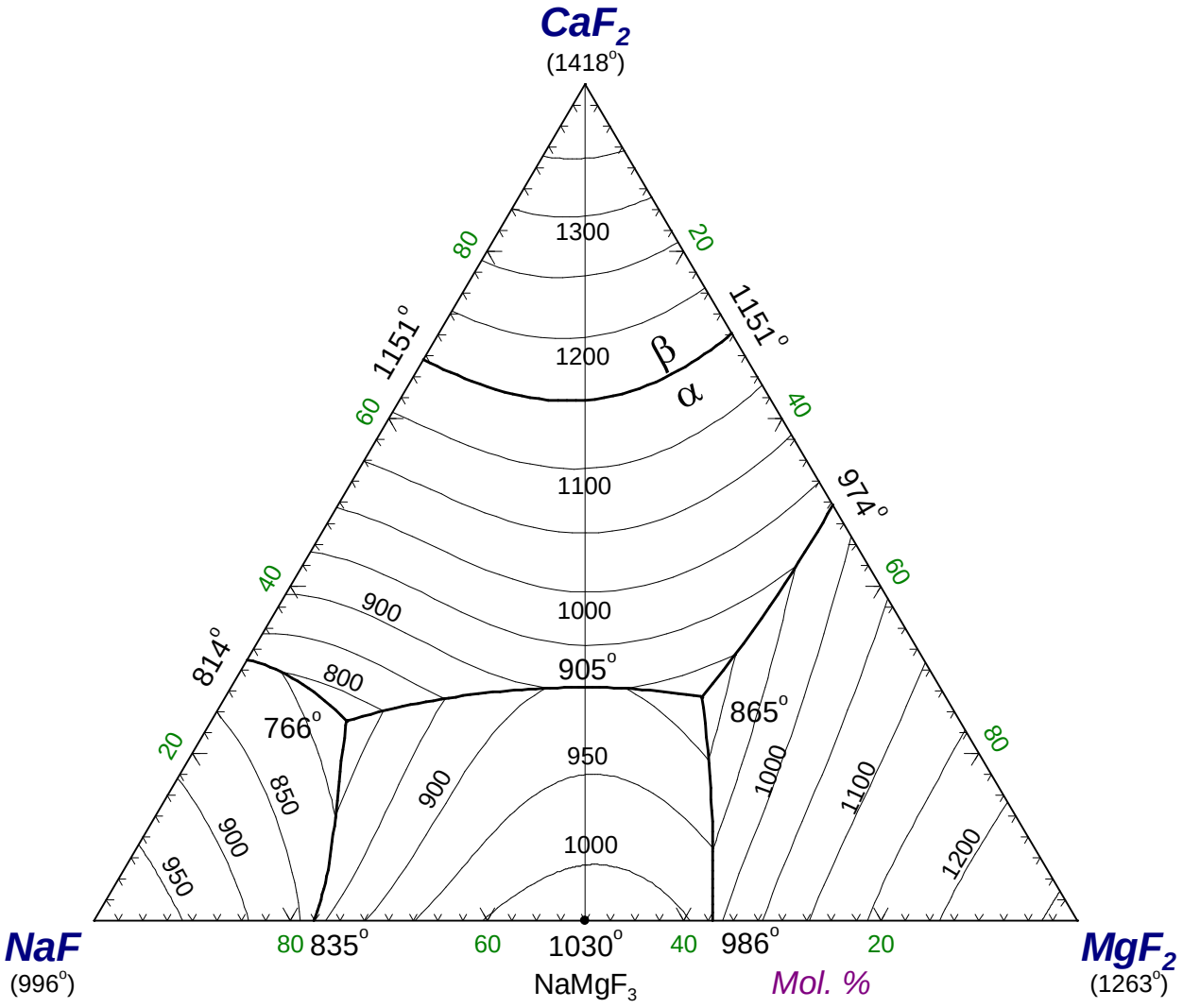
10. Système $ZnCl_2$-LiCl-KCl

La projection du liquidus du système $ZnCl_2$-LiCl-KCl est donnée à la figure suivante. Tous les composés solides sont stoechiométriques (aucune solubilité à l'état solide).
Schématisez la section isotherme à 250°C. Indiquez les lignes de conjugaison ainsi que chaque région d'une, de deux et de trois phases.



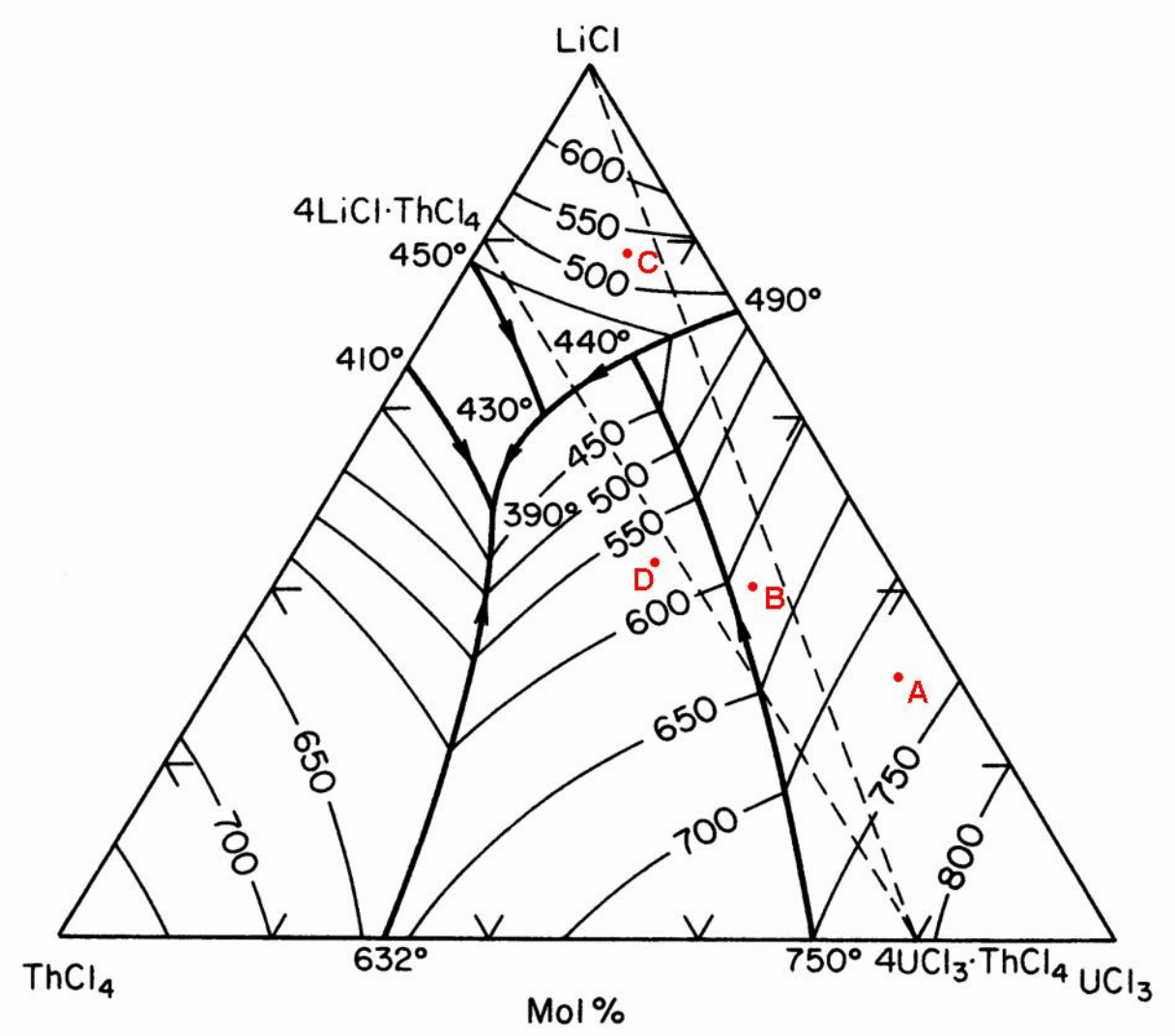
11. Système CaF_2-NaF-MgF_2

La projection des isothermes du liquidus du système CaF_2-NaF-MgF_2 est donnée à la figure suivante. Tous les composés solides sont stoechiométriques (aucune solubilité à l'état solide). Tracez la section isotherme à 950°, soit sur la figure, soit à l'aide d'un croquis.



12. Système $LiCl_4$-$ThCl_4$-UCl_3

La projection des isothermes du liquidus du système $LiCl_4$-$ThCl_4$-UCl_3 est donnée à la figure suivante. Tous les composés solides sont stoechiométriques (aucune solubilité à l'état solide). Il existe un point eutectique ternaire à 390°C, et deux points péritectiques ternaires à 430°C et 440°C. Quatre compositions sont indiquées par les lettres A, B, C, D. Une solution liquide à chacune de ces quatre compositions est refroidie très lentement depuis l'état liquide jusqu'à la température ambiante. Pour chaque cas, indiquez la température où la solidification se termine (c'est-à-dire, la température à partir de laquelle la phase liquide n'existe plus).



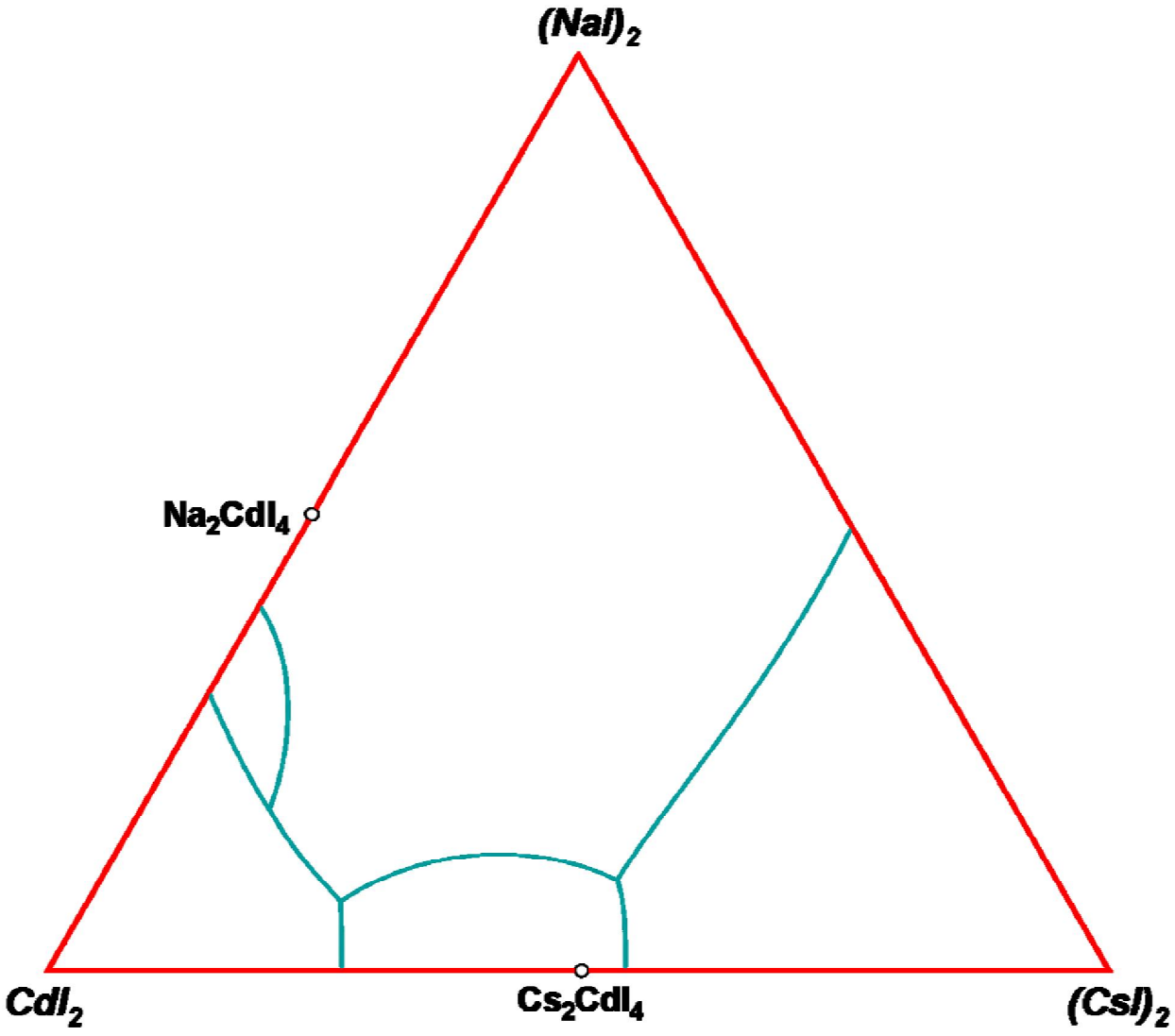
13. Système $(NaI)_2$-CdI_2-$(CsI)_2$

La projection du liquidus du système $(NaI)_2$-CdI_2-$(CsI)_2$ est donnée à la figure suivante. Tous les composés solides sont stoechiométriques (aucune solubilité à l'état solide).

(a) Indiquez sur le diagramme la direction de température décroissante pour chaque ligne univariante ainsi que la position de chaque point eutectique (e) et péritectique (p) binaire, de chaque point eutectique (E) et péritectique (P) ternaire et de chaque point «selle» (s).

(b) Schématisez les diagrammes d'équilibre des 3 sous-systèmes binaires: $(NaI)_2$-CdI_2, $(NaI)_2$-$(CsI)_2$, et CdI_2-$(CsI)_2$.

(c) Donnez une liste des sous-systèmes quasi-binaires.



14. Système ZrO_2-TiO_2-Al_2O_3

La projection polythermique du liquidus du système ZrO_2-TiO_2-Al_2O_3 est donnée à la figure suivante. Tous les composés solides sont stoechiométriques (aucune solubilité à l'état solide). Les points de fusion de ZrO_2, TiO_2 et $A1_2O_3$ sont respectivement, 2680°C, 1850°C et 2054°C tel qu'indiqué sur la figure. Le point de fusion du composé Al_2TiO_5 est de 1853°C. Les températures des eutectiques et péritectiques binaires et ternaires sont également indiquées sur la figure.

(a) Indiquez sur le diagramme la direction de température décroissante pour chaque ligne univariante ainsi que la position de chaque point eutectique (e) et péritectique (p) binaire, de chaque point eutectique (E) et péritectique (P) ternaire et de chaque point «selle» (s).

(b) Schématisez les diagrammes d'équilibre des 3 sous-systèmes binaires : ZrO_2-TiO_2, ZrO_2-Al_2O_3 et TiO_2-Al_2O_3.

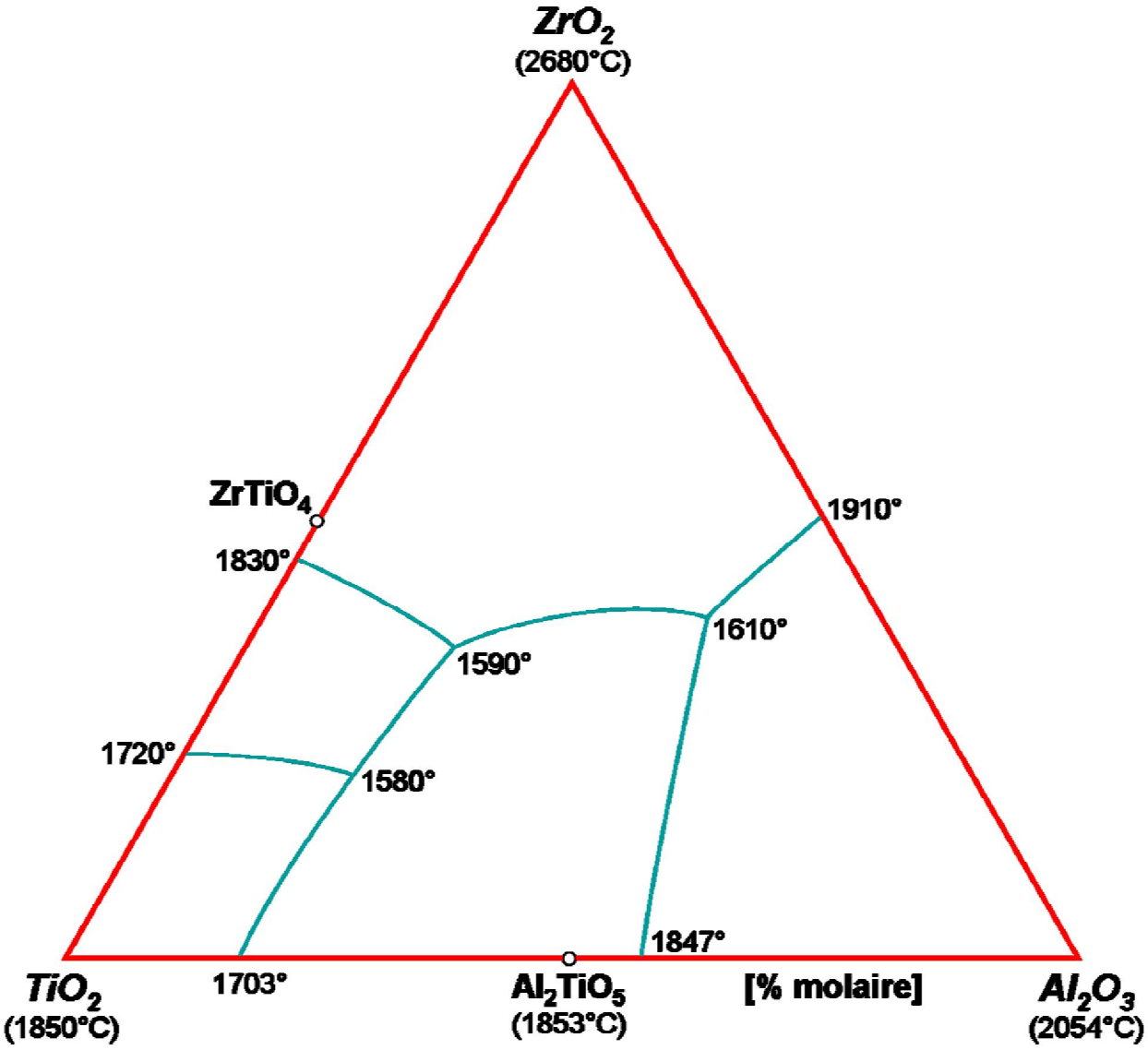
(c) Schématisez le diagramme d'équilibre de chaque système quasi-binaire.

(d) Schématisez des sections isothermiques aux températures suivantes: 2000°C; 1800°C; 1650°C et 25°C.

(e) Un alliage de composition X (voir sur la figure) est refroidi très lentement depuis l'état liquide jusqu'à 25°C.

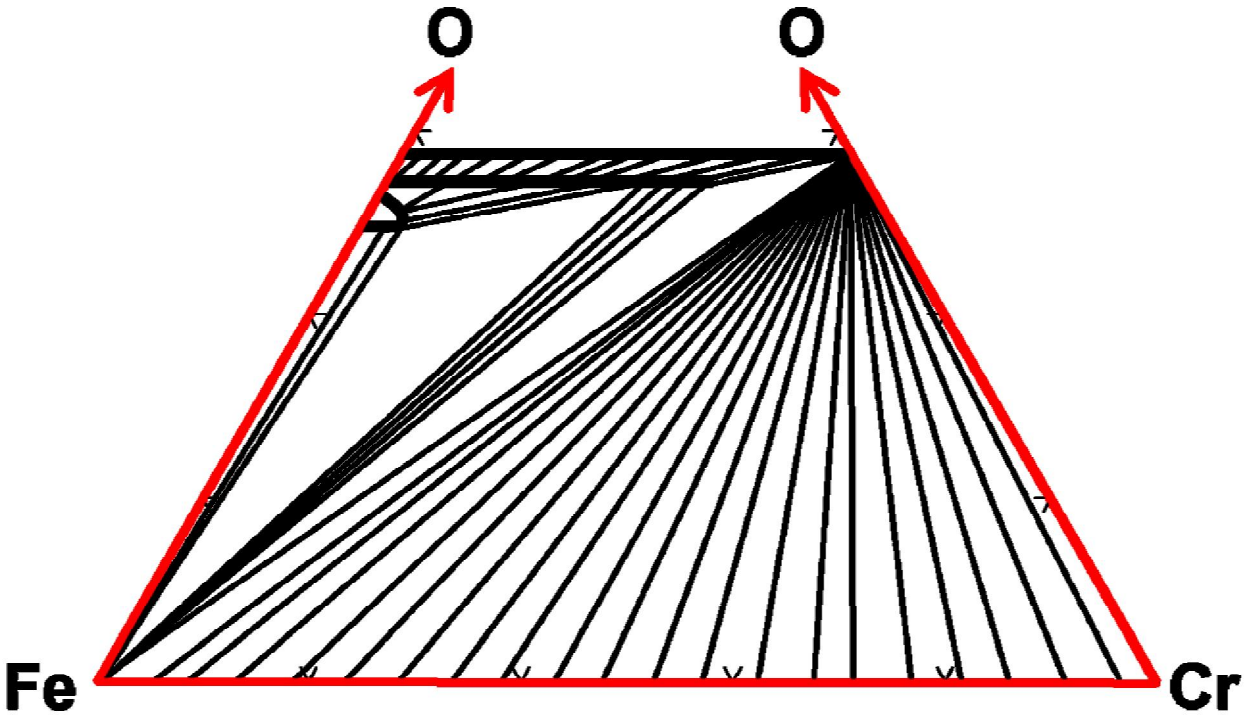
i. Quelles phases thermodynamiques sont observées à 25°C?

ii. Quels sont les constituants de la microstructure à 25°C?



15. Système Fe-Cr-O

La section isothermique à 1300°C du système Fe-Cr-O est donnée à la figure suivante. Il y a quatre phases: un alliage Fe-Cr, une phase «monoxyde» FeO-CrO (wüstite), une phase «spinelle» $(Fe, Cr)_3O_4$, et une phase «sesquioxyde» $(Fe, Cr)_2O_3$. Indiquez sur le diagramme toutes les régions d'une, de deux et de trois phases.

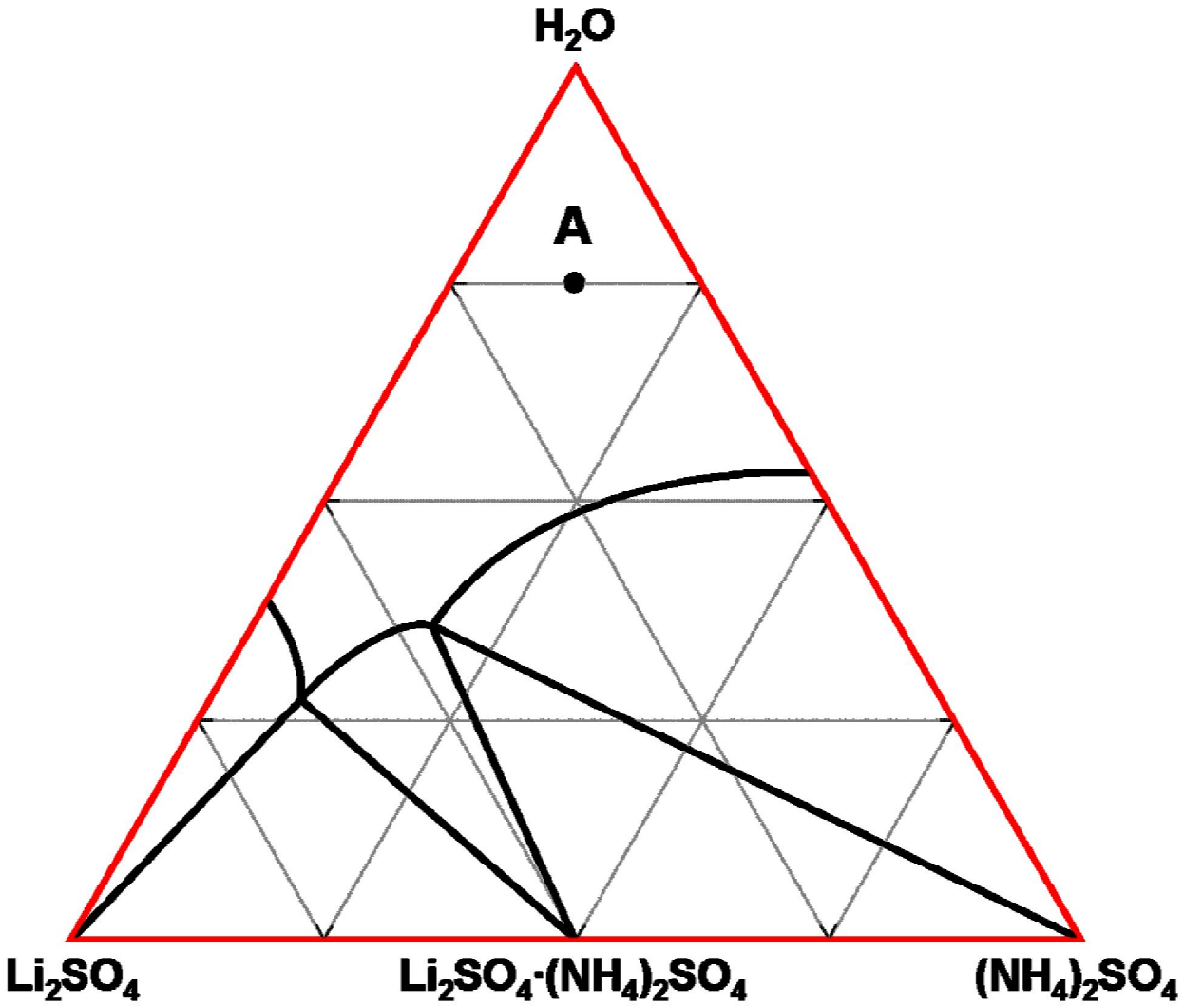


16. Système H_2O-Li_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$

La section isothermique à 25°C du système H_2O-Li_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$ est donnée à la figure suivante. Il existe un sel complexe $Li_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ (solide).

(a) Indiquez les régions d'une, de deux et de trois phases, et tracez les lignes de conjugaison.

(b) Indiquez les étapes qui se succèdent pendant l'évaporation à l'équilibre d'une solution dont la composition initiale est au point A.



17. Production du cuivre

Pendant la production du cuivre, on suppose que la matte (une solution liquide de Cu-Fe-S) est en équilibre avec le laitier (une solution liquide ionique de Cu_2O-FeO-SiO_2) et la phase gazeuse (O_2, N_2, S_2, SO_2 et autres molécules «d'oxysulfures»). La température est constante et la pression est de 1.0 atm. Toutes les propriétés thermodynamiques (constantes d'équilibre, activités des composants dans chaque phase en fonction de la composition, etc…) pour ce système sont disponibles. Un ingénieur constate qu'on peut, au moins en principe, calculer complètement la composition de la matte si on mesure seulement les pressions partielles de SO_2 et de O_2 ainsi que la teneur en cuivre du laitier. A-t-il raison?

(Utilisez seulement la règle des phases de Gibbs dans votre réponse).

CHAPITRE XIX - DIAGRAMMES DU TYPE I ET DU TYPE III

1. Système Mg-S-O

Tracez des diagrammes d'aires de prédominance à T = 1200K pour le système Mg-S-O avec les axes suivants:

(a) $\log p_{S_2} - \log p_{O_2}$

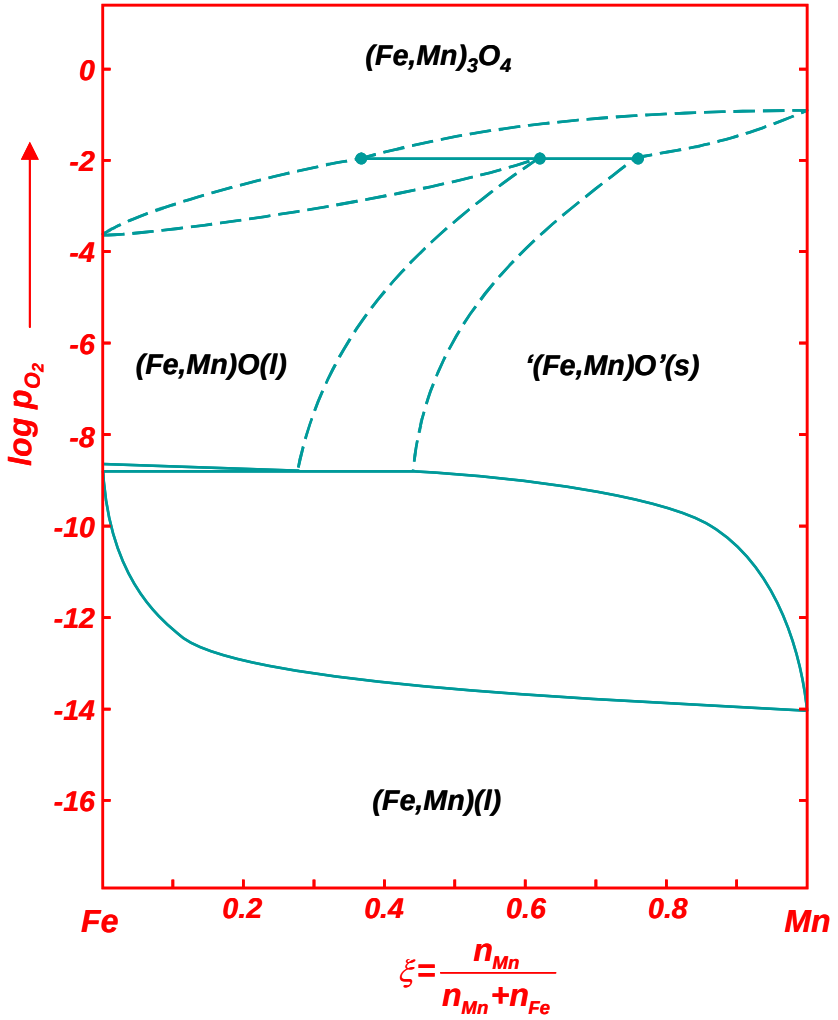
(b) $\log p_{SO_2} - \log p_{O_2}$

Données:

$MgSO_4 = MgO + SO_2 + ½\ O_2$	$K_{1200K} = 2.46 \times 10^{-3}$
$2\ Mg + O_2 = 2\ MgO$	$K_{1200K} = 10^{42}$
$2\ Mg + S_2 = 2\ MgS$	$K_{1200K} = 10^{26}$
$S_2 + 2\ O_2 = 2\ SO_2$	$K_{1200K} = 8 \times 10^{23}$

2. D'un diagramme de type III vers un diagramme de type II

Tracez le diagramme de type III (c'est-à-dire la section isotherme du triangle de Gibbs) qui correspond au diagramme de type II à la figure suivante. À 1550°C, la composition de l'oxyde «FeO(liq)» varie entre $Fe_{0.98}O$ (en équilibre avec Fe) et $Fe_{0.80}O$ (en équilibre avec Fe_3O_4 tandis que la composition de l'oxyde «MnO(sol)» varie entre $Mn_{0.91}O$ et $Mn_{0.84}O$.



3. Système Co-Ni-O

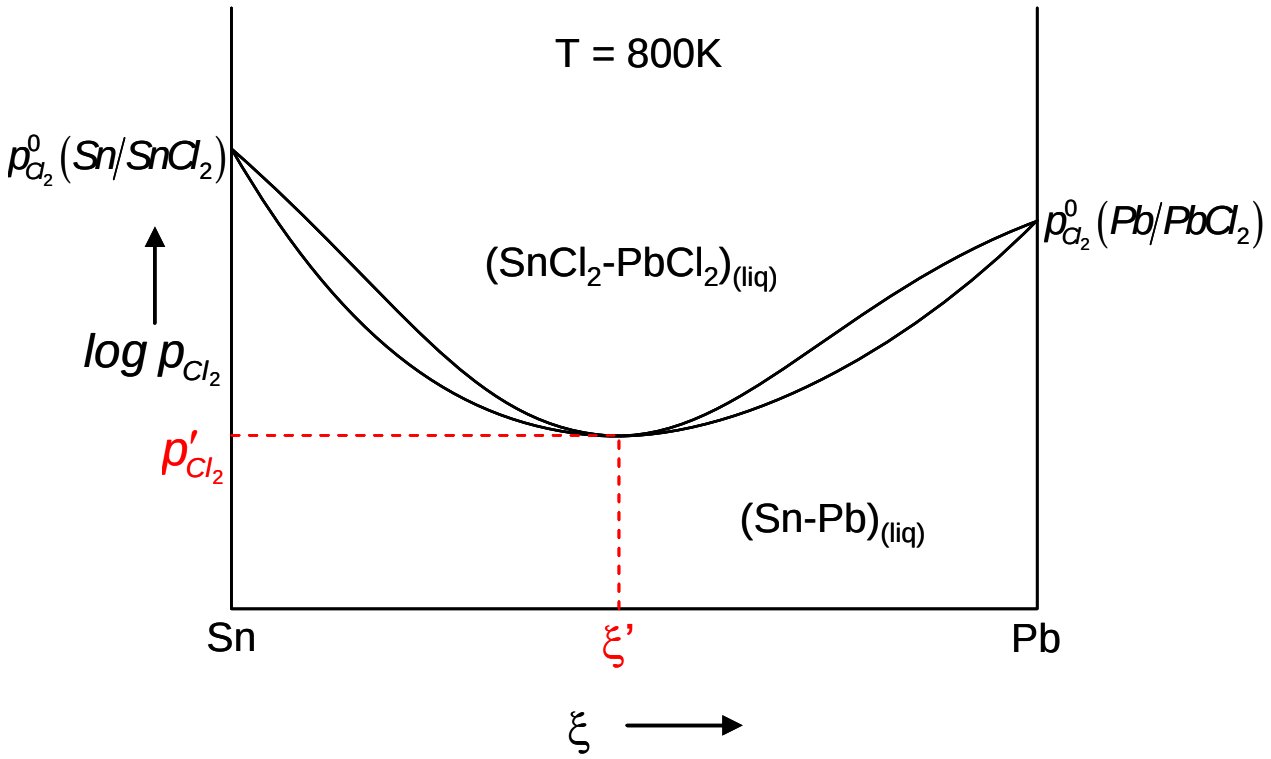
Tracez le diagramme T-ξ (où ξ est le rapport métallique: $\xi = n_{Ni} / (n_{Co} + n_{Ni})$) à $p_{O_2} = 10^{-7}$ atm (diagramme de type II) pour le système Co-Ni-O pour l'intervalle de température 1500K < T < 1750K. Supposez que l'alliage solide Co-Ni et la solution solide des oxydes CoO-NiO sont des solutions idéales.

Données:

$Ni + ½ O_2 = NiO$	$\Delta G° = 233590 + 83.55\ T$ J
$Co + ½ O_2 = CoO$	$\Delta G° = 233220 + 69.58\ T$ J

4. Système Pb-Sn-Cl

Le diagramme d'équilibre $\log p_{Cl_2} - \xi$ du système Pb-Sn-Cl à 800 K est schématisé à la figure XIX-4.



Calculez la pression partielle p'_{Cl_2} ainsi que la composition ξ' au point minimum à partir des données suivantes:

$p^0_{Cl_2}$ (Pb/PbCl$_2$) = 1.57×10^{-16} atm à 800K

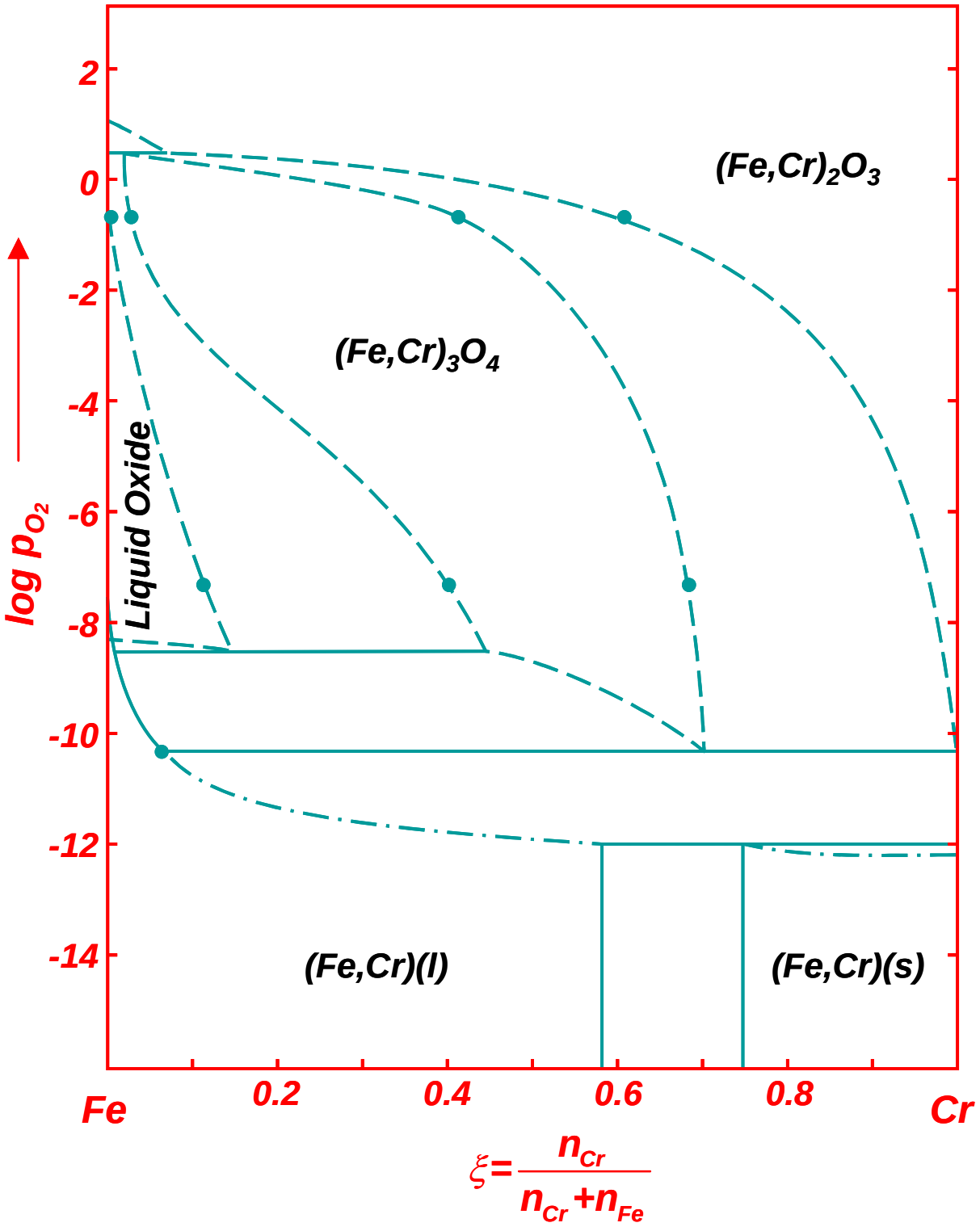
$p^0_{Cl_2}$ (Sn/SnCl$_2$) = 2.74×10^{-16} atm à 800K

La solution $SnCl_2$-$PbCl_2$ est idéale.
L'alliage Sn-Pb est régulier avec $s^E = 0$ et $\Delta h^m = 5520\ X_{Pb}X_{Sn}$ J·mol^{-1}

<u>Réponses</u>: $\xi' = 0.835$ $p'_{Cl_2} = 1.54 \times 10^{-16}$ atm

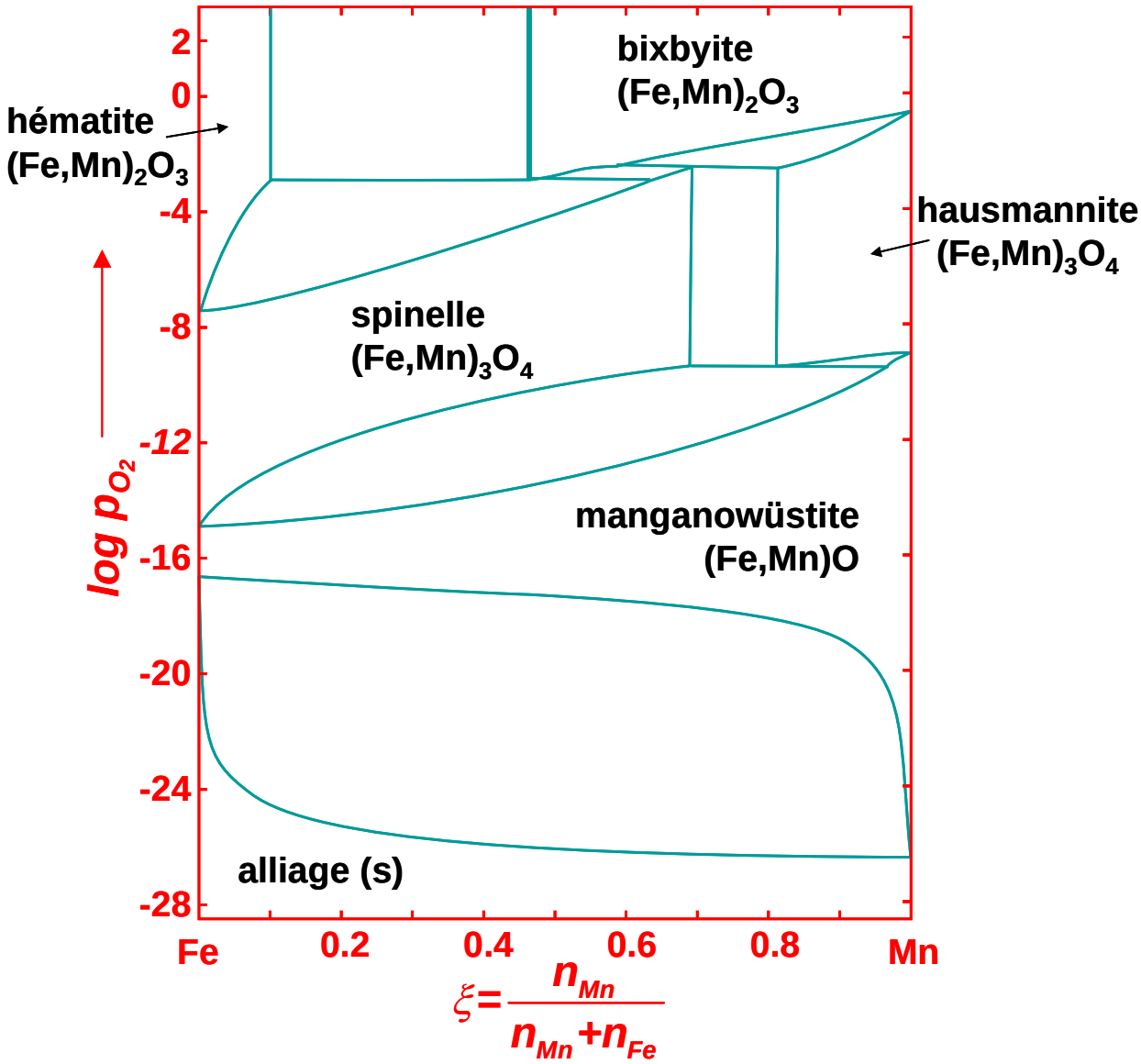
5. Système Fe-Cr-O à 1600°C

Le diagramme de phases (type 2) de $\log p_{O_2}$ en fonction de $\xi = n_{Cr}/(n_{Cr} + n_{Fe})$ pour le système Fe-Cr-O à 1600°C est donné à la figure suivante. Schématisez le diagramme de phases de type 3 qui lui correspond : c'est-à-dire $\eta = n_O/(n_{Cr} + n_{Fe})$ en fonction de $\xi = n_{Fe}/(n_{Cr} + n_{Fe})$ ou le triangle de Gibbs.



6. Système Fe-Mn-O

Le diagramme de phases (type 2) de $\log p_{O_2}$ en fonction de $\xi = n_{Mn}/(n_{Fe} + n_{Mn})$ pour le système Fe-Mn-O à 1173K est donné à la figure suivante. Schématisez le diagramme de phases de type 3 qui lui correspond : c'est-à-dire $\xi = n_O/(n_{Fe} + n_{Mn})$ en fonction de ξ ou le triangle de Gibbs). Supposez que les oxydes sont stoechiométriques.



7. Système Fe-Cr-O à 1300°C

Le diagramme d'équilibre $\log p_{O_2}$ - ξ où $\xi = n_{Cr} / (n_{Fe} + n_{Cr})$ pour le système Fe-Cr-O à T = constante = 1300°C est donné à la figure suivante.

(a) Calculez $\Delta G^0_{1300°C}$ pour les réactions:

i. $3\ FeO + ½\ O_2 = Fe_3O_4$

ii. $2\ FeO + ½\ O_2 = Fe_2O_3$

(b) Calculez l'activité $a_{Fe_3O_4}$ dans la phase spinelle au point P.

(c) Calculez $a_{Fe_2O_3}$ dans la phase corindon au point Q.

(d) Calculez $a_{Fe_2O_3}$ dans la phase corindon au point Q en supposant une solution ionique idéale (modèle de Temkin) et comparez cette activité avec l'activité calculée en (c).

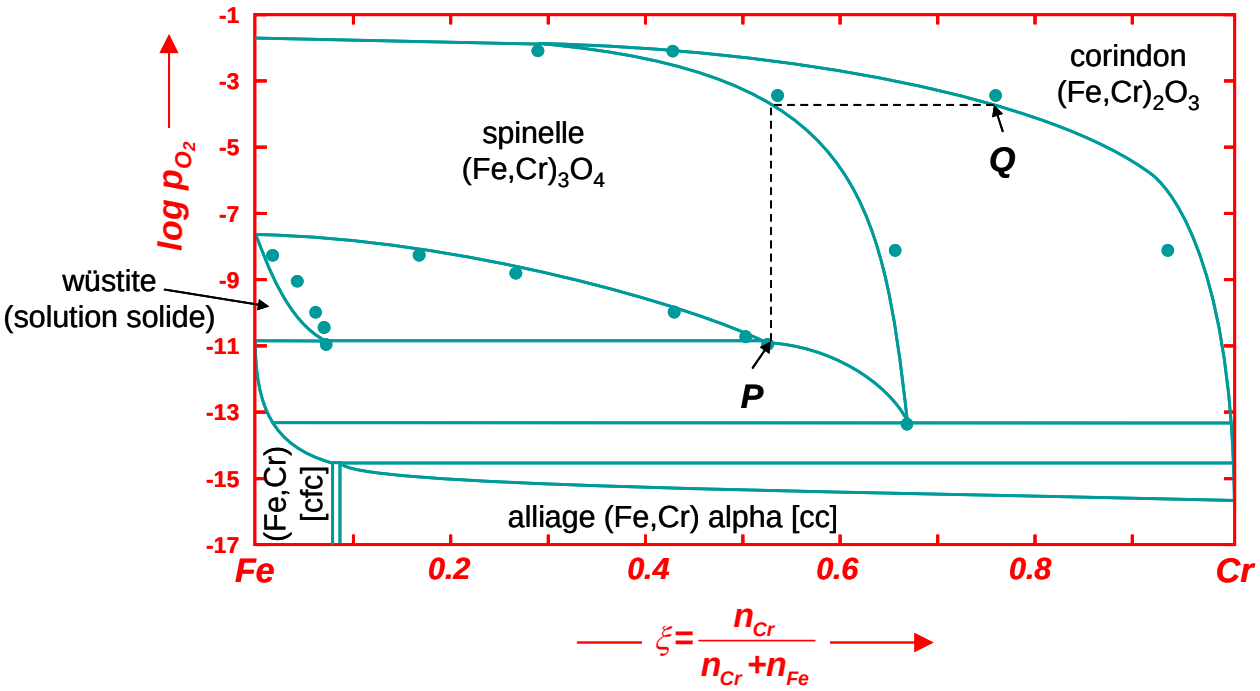
Réponses:

(a) i) -27350 cal ii) -20270 cal

(b) 0.0227

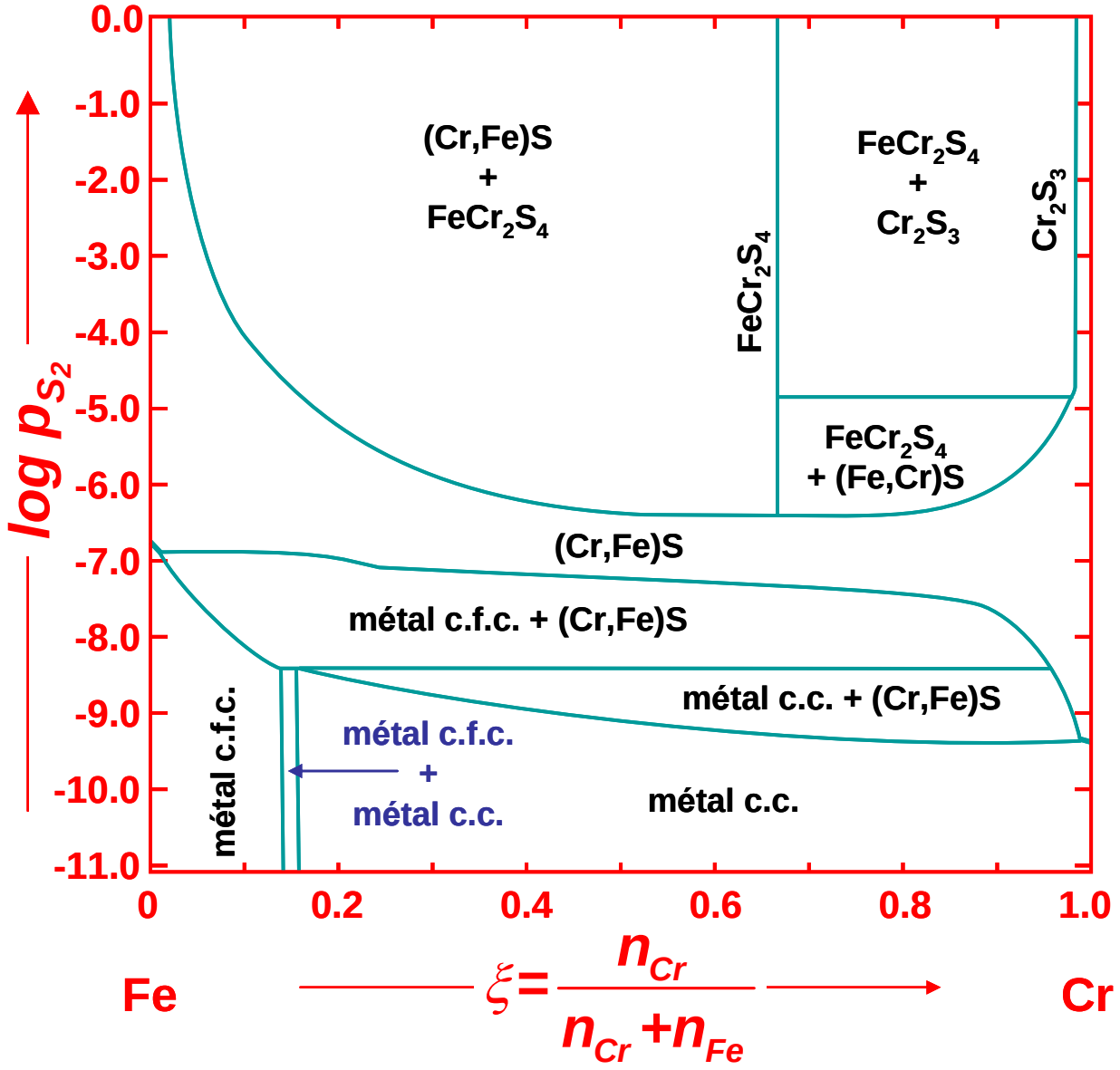
(c) 0.0372

(d) 0.06



8. Système Fe-Cr-S à 1273K

Le diagramme d'équilibre de type II log pS_2 versus ξ (où $\xi = n_{Cr}/(n_{Cr} + n_{Fe})$) du système Fe-Cr-S à 1273K est donné à la figure suivante.



Tracez le diagramme d'équilibre de type III (ξ versus η où $\eta = n_S/(n_{Cr} + n_{Fe})$) qui correspond à ce diagramme.

CHAPITRE XX - UTILISATION DES HANDBOOKS

Pour toutes les questions de ce chapitre, utilisez les données dans les handbooks que vous devez consulter au AA-6466 (Pavillon André-Aisenstadt):

(1) M. Chase, "JANAF Thermochemical Tables", Third edition, 1985.
(2) I.Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", 1989.
(3) R. Hultgren et al, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys", 1973.

1. Oxydation du fer

Calculez $\Delta H°$ et $\Delta S°$ de la réaction suivante à 298K et à 1700K:
$2\ Fe + 3/2\ O_2 = Fe_2O_3$

2. $NiCl_2$

Quelles sont: la température, l'enthalpie et l'entropie de fusion de $NiCl_2$.

3. Constante d'équilibre

Calculez la constante d'équilibre, K, de la réaction suivante à 1600K: $CO + ½\ O_2 = CO_2$.

4. Capacité calorifique

Quelle est la capacité calorifique de O_2 à 2200K?

5. Mg et MgO

Calculez:

(a) La chaleur requise pour chauffer 1 mole de MgO de 298.15K jusqu'à 3000K.
(b) La chaleur dégagée quand 1 mole de Mg solide à 900K réagit avec 0.5 mole d'O_2 à 900K pour donner 1 mole de MgO à 900K.
(c) La constante d'équilibre à 1300K de la réaction: $2\ Mg(l) + O_2 = 2\ MgO(s)$
(d) La température de fusion et l'enthalpie de fusion du Mg.
(e) La tension de vapeur du Mg(l) à 1300K.
(f) La température des produits quand 1 mole de Mg à 298.15K est brûlée avec 5.5 moles d'O_2 pur, aussi à 298.15K, si le processus est adiabatique.

6. Alliage Bi-In

Calculez :

(a) l'activité de Bi, a_{Bi}, à 1300K dans un alliage Bi-In où $X_{Bi} = 0.5$
(b) la chaleur dégagée lors du mélange d'une solution A contenant 2 moles de Bi et 8 moles d'In à 900K et d'une solution B contenant 8 moles de Bi et 2 moles d'In à 900K pour donner une seule solution homogène à la même température.

Réponses:

(a) 0.431
(b) -3540 cal