

**ÉCOLE POLYTECHNIQUE**

**Département de génie chimique  
Programme de métallurgie**

**MET 6208  
ÉNERGÉTIQUE DES SOLUTION**

**Examen final  
Vendredi, le 15 novembre, 2017  
13:00 – 16:00**

**NOTES:**

- Toute documentation permise
- Il y a 6 questions et 3 figures

Le professeur: Arthur D. Pelton

### Question 1 ( 4 points)

La perte lilmite du liquidus à  $X_A = 1$  quand un soluté B se dissout dans un solvant A est donné par:

$$\left( \frac{dX_B}{dT} \right)_{X_A=1} = -\Delta h_{\text{fusion}(A)}^0 / R(T_{\text{fusion}}^0)^2 \nu$$

(en supposant que B n'est pas soluble dans le solide A), où  $\nu$  est le nombre de "nouveaux particules" indépendents (c. à. d. atomes, molecules, etc., qui ne sont pas présents dans le solvant pur).

Quel sont les valeurs de  $\nu$  pour chacun des pairs solvant/soluté suivant?

Quels sont les "nouveaux particules" dans chaque cas?

	<u>Solvent</u>	<u>Solute</u>
(a)	Mg (liquide)	N <sub>2</sub>
(b)	Ethanol (liquide)	O <sub>2</sub>
(c)	MgCl <sub>2</sub> (liquide)	MgF <sub>2</sub>
(d)	NaBr (liquide)	CaBr <sub>2</sub>
(e)	Na <sub>2</sub> O (liquide)	SiO <sub>2</sub>
(f)	SiO <sub>2</sub> (liquide)	CaO
(g)	SiO <sub>2</sub> (liquide)	Na <sub>2</sub> O
(h)	SiO <sub>2</sub> (liquide)	NaAlO <sub>2</sub>
(i)	Fe (liquide)	Fe <sub>3</sub> C
(j)	Na <sub>2</sub> O (liquide)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>

### Question 2 ( 3 points)

Dans une solution des composants A-B-C, les énergies intégtrales en excès de Gibbs dans les trois sous-systèmes binaires sont de:

$$g_{AB}^E = X_A X_B (a_1 + b_1 (X_B - X_A))$$

$$g_{BC}^E = X_B X_C (a_2 + b_2 (X_C - X_B))$$

$$g_{CA}^E = X_C X_A (a_3 + b_3 X_C)$$

où  $X_i$  = fraction molaire et  $a_i$  et  $b_i$  sont constants.

En utilisant un modèle de Toop-Muggianu avec A comme composant "asymétrique", donnez une équation pour  $g^E$  de la solution ternaire.

**Question 3 ( 4 points)**

Soit une solution binaire régulière des composant A-B, avec

$$g^E = X_A X_B (a + bT)$$

où a et b sont constants.

Ecrivez des équations en fonction de la composition et de la température pour les propriétés suivantes:

- (i)  $\Delta g_m$  (l'enthalpie libre intégrale molaire de mise en solution).
- (ii)  $\Delta s_m$  (l'entropie intégrale molaire de mise en solution).
- (iii)  $RT \ln a_A$  (où  $a_A$  est l'activité de A par rapport à l'état standard de A pur).
- (iv)  $c_p^E$  (la capacité calorifique en excès).

**Question 4 ( 4 points)**

Le diagramme de phase d'un système A-B est donné à la Figure 1. Les défauts majoritaires dans la phase  $A_{2-\delta}B_{1+\delta}$  sont des défauts substitutionnels, c. à. d. des atomes de B sur le sous-réseau de A et des atomes de A sur le sous-réseau de B.

Écrivez une expression pour l'enthalpie libre de Gibbs du composé non-stœchiométrique  $A_{2-\delta}B_{1+\delta}$  en utilisant le "Compound Energy Formalism". Quels sont les "end-members" de la solution?

- (i) En prenant les enthalpies libres  $g_i^o$  des "end-members" comme les paramètres du modèle, expliquez (qualitativement, en mots) comment les distances x et y (voir à la Figure 1) à chaque côté de la composition stœchiométrique sont influencées par ces paramètres.
- (ii) Ecrivez une equation pour  $g_{A_2B}^o$  du composé stœchiométrique réel en fonction des enthalpies libres des "end-members".

**Question 5 ( 2 points)**

La diagramme d'équilibre du système Ga-Hg est donné à la Figure 2 où la lacune de démixtion est modélisée (i) par le modèle Bragg-Williams (BW) (distribution aléatoire), (ii) par le modèle quasichimique modifié (MQM). La lacune calculée avec le modèle MQM est moins haute, bien que les deux modèles donnent à peu près la même largeur de la lacune à plus basse température.

Expliquez pourquoi, en mots, pour que votre grand-mère puisse le comprendre.

**Question 6 ( 3 points)**

La projection polythermique du liquidus du système  $\text{LiCl}_4\text{-ThCl}_4\text{-UCl}_3$  est donnée à la Figure 3. Tous les composés solides sont stœchiométriques (aucune solubilité à l'état solide). Il existe un point eutectique ternaire à  $390^\circ\text{C}$ , et deux points péritectiques ternaires à  $430^\circ\text{C}$  et  $440^\circ\text{C}$ . 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 ou la solidification se termine (c'est-à-dire, la température à partir de laquelle la phase liquide n'existe plus).

**(N'oubliez pas de mettre votre nom sur la figure et de la remettre avec votre cahier.)**

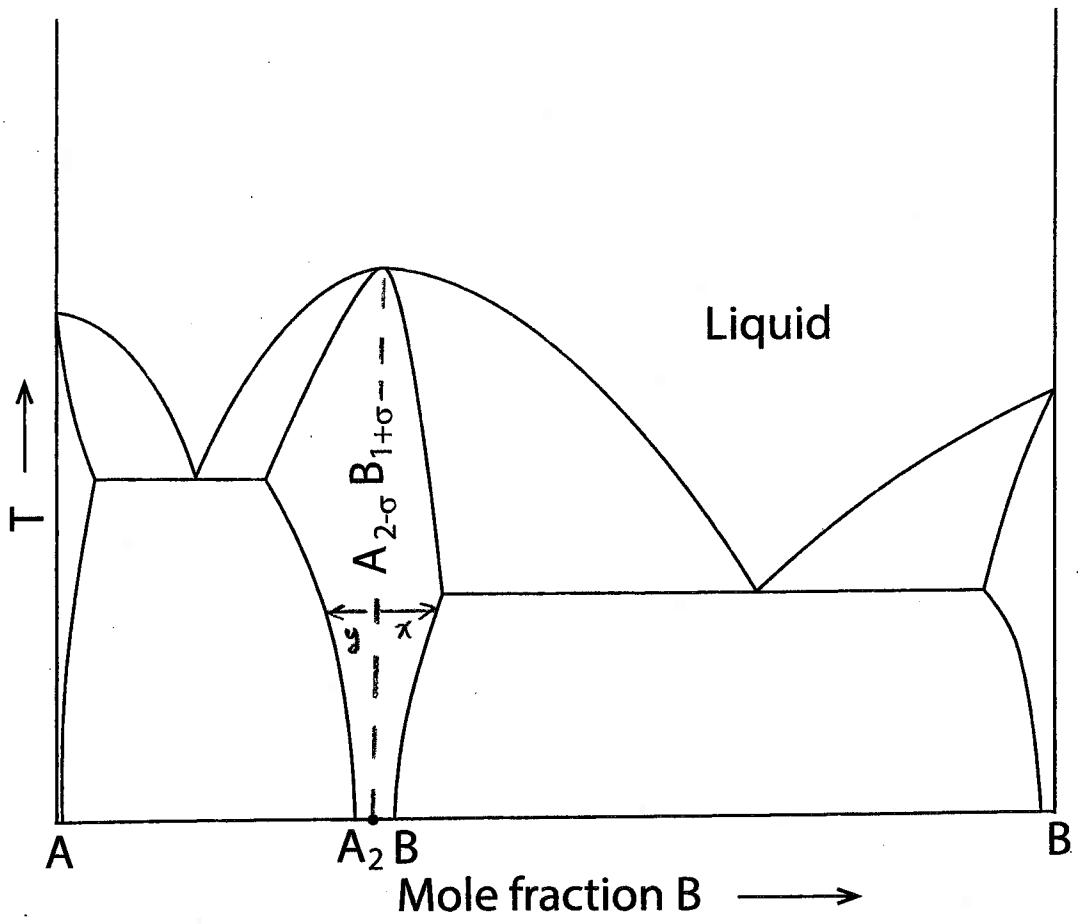


Figure 1

# Figure 2

## Système Ga - Hg

