

**ÉCOLE POLYTECHNIQUE**  
**Département de génie chimique**  
**Programme de métallurgie**

**MET 6208**  
**ÉNERGÉTIQUE DES SOLUTIONS**

**CONTRÔLE II**

**Vendredi, le 21 novembre 2008**

**14:00 - 17:00**

***NOTES :***

- *Toute documentation permise*
- *Tous moyens de calcul permis*
- *Il y a 5 questions et 1 figure (en 7 exemplaires)*

Le professeur : Arthur D. Pelton

✓ **Question 1 (4 points)**

Un isopleth du système C-Fe-W est donné à la figure suivante. Il s'agit d'un diagramme de T en fonction du pourcentage massique de C à pourcentage massique de W = constant = 5.0%.

Tracez sur le diagramme les lignes ZPF (« Zero Phase Fraction ») pour chacune des phases (liquide, fcc, bcc, M6C, WC, C, Fe<sub>2</sub>W).

Vous pouvez utiliser plusieurs copies du diagramme. Mettez votre nom sur chaque copie, et remettez toutes les copies avec votre cahier.

*An isopleth of the C-Fe-W system is shown in the following figure. This is a diagram of T versus weight % C at constant weight % W = 5.0%.*

*Draw on the diagram Zero Phase Fraction (ZPF) lines for each of the phases (liquid, fcc, bcc, M6C, WC, C, Fe<sub>2</sub>W).*

*Use several copies of the diagram if you wish, being sure to put your name on each copy and to hand in all copies with your answer booklet.*

✓ **Question 2 (4 points)**

Soit une solution très diluée de  $n_{\text{CaF}_2}$  mol de CaF<sub>2</sub> dans  $n_{\text{NaCl}}$  mol de NaCl ( $n_{\text{CaF}_2} \ll n_{\text{NaCl}}$ ), où la fraction molaire globale du CaF<sub>2</sub> est de :

$$X_{\text{CaF}_2} = n_{\text{CaF}_2} / (n_{\text{NaCl}} + n_{\text{CaF}_2})$$

Écrivez une équation pour l'activité du NaCl en fonction de  $X_{\text{CaF}_2}$ , à la limite où  $X_{\text{CaF}_2} \rightarrow 0.0$ , pour :

- (a) une solution liquide
- (b) une solution solide

*Consider a very dilute solution of  $n_{\text{CaF}_2}$  moles of CaF<sub>2</sub> in  $n_{\text{NaCl}}$  moles of NaCl ( $n_{\text{CaF}_2} \ll n_{\text{NaCl}}$ ), where the overall mole fraction of CaF<sub>2</sub> is defined as:*

$$X_{\text{CaF}_2} = n_{\text{CaF}_2} / (n_{\text{NaCl}} + n_{\text{CaF}_2})$$

*Write an expression for the activity of NaCl as a function of  $X_{\text{CaF}_2}$ , in the limit as  $X_{\text{CaF}_2} \rightarrow 0.0$ , for :*

- (a) a liquid solution
- (b) a solid solution

✓ **Question 3 (4 points)**

Soit une solution A-B-C et un modèle Bragg-Williams à un seul sous-réseau. Les solutions binaires A-B, B-C and C-A sont sous-régulières avec :

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

$$g_{CA}^E = X_A X_C (a_2 + b_2 (X_A - X_C))$$

$$g_{BC}^E = X_B X_C (a_3 + b_3 (X_C - X_B))$$

(où  $a_1, a_2, b_1, b_2, a_3, b_3$  sont des paramètres constants).

En utilisant l'approximation **Muggianu-Toop** avec A comme composant "asymétrique", donnez des équations pour :

- (a) l'énergie de Gibbs molaire intégrale en excès,  $g^E$ ;
- (b) l'énergie de Gibbs molaire partielle en excès du composant A,  $g_A^E$ .

*Consider a ternary liquid solution A-B-C in a one-sublattice Bragg-Williams model. The binary solutions A-B, B-C and C-A are sub-regular, with*

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

$$g_{CA}^E = X_A X_C (a_2 + b_2 (X_A - X_C))$$

$$g_{BC}^E = X_B X_C (a_3 + b_3 (X_C - X_B))$$

(where  $a_1, a_2, b_1, b_2, a_3, b_3$  are constant parameters).

Using the **Muggianu-Toop** approximation with A as "asymmetric" component, write expressions for:

- (a) the integral excess Gibbs energy,  $g^E$ ;
- (b) the partial excess Gibbs energy of component A,  $g_A^E$ .

**Question 4 (4 points)**

Soit une solution binaire A-B et un modèle quasichimique à un seul sous-réseau avec  $\Delta g_{AB} = \text{constante}$ . Quand  $Z_A = Z_B = 2$ , le modèle décrit une "chaîne" linéaire d'atomes.

Supposons qu'on met  $Z_A = Z_B = 1.0$  dans les équations du modèle. Dans ce cas, il a été proposé (par M. Blander) que le modèle devient similaire à un modèle d'associés ("associate model") sauf que, à la limite où  $\Delta g_{AB} = 0$ , le modèle devient identique au modèle d'une solution idéale (ce qui n'est pas le cas pour le modèle d'associés.)

Discutez cette proposition.

Qu'arrive-t-il à l'autre extrémité quand  $\Delta g_{AB} = -\infty$  ?

Consider a simple binary solution A-B in the one-sublattice quasichemical model with  $\Delta g_{AB} = \text{constant}$ . When  $Z_A = Z_B = 2$ , the model is for a one-dimensional "chain" of atoms.

Suppose that we set  $Z_A = Z_B = 1.0$  in the model equations. It has been proposed (by Milt Blander) that the model is then similar to an "associate model" except that, unlike the associate model, it correctly reduces to an ideal mixing model in the limit when  $\Delta g_{AB} = 0$

Discuss this.

What about the other limit when  $\Delta g_{AB} = -\infty$  ?

### **Question 5 (2 points)**

Dans  $\text{Li}_2\text{S}$  solide non-stoéchiométrique, les defaults ponctuels majoritaires sont des ions interstitiels de Li et des lacunes sur le réseau de Li. Supposons qu'on modélise la solution avec le « Compound Energy Formalism » (CEF).

- Donnez une liste des "end members".
- Donnez une équation pour l'énergie de Gibbs de la solution en fonction des énergies de Gibbs des end-members et des "site fractions". (Vous devez négliger les termes « L » pour les interactions entre deuxième voisins.)
- Donnez des équations linéaires reliant les énergies de Gibbs des end-membres (les "paramètres du formalisme") aux énergies de Gibbs de vrais composés et des "paramètres du modèle" qui possèdent des significations physiques.

In non-stoichiometric solid  $\text{Li}_2\text{S}$ , the majority point defects are interstitial Li ions and Li ion vacancies.

Suppose that the solution is modeled with the Compound Energy Formalism.

- List the "end members".
- Write an equation for the Gibbs energy of the solution in terms of the Gibbs energies of the end members and the site fractions. (You may neglect the second-nearest-neighbour "L" terms.)
- Give linear equations showing how the end-member Gibbs energies (the "formalism parameters") may be expressed in terms of the Gibbs energies of real compounds and physically meaningful "model parameters".

# Question 1

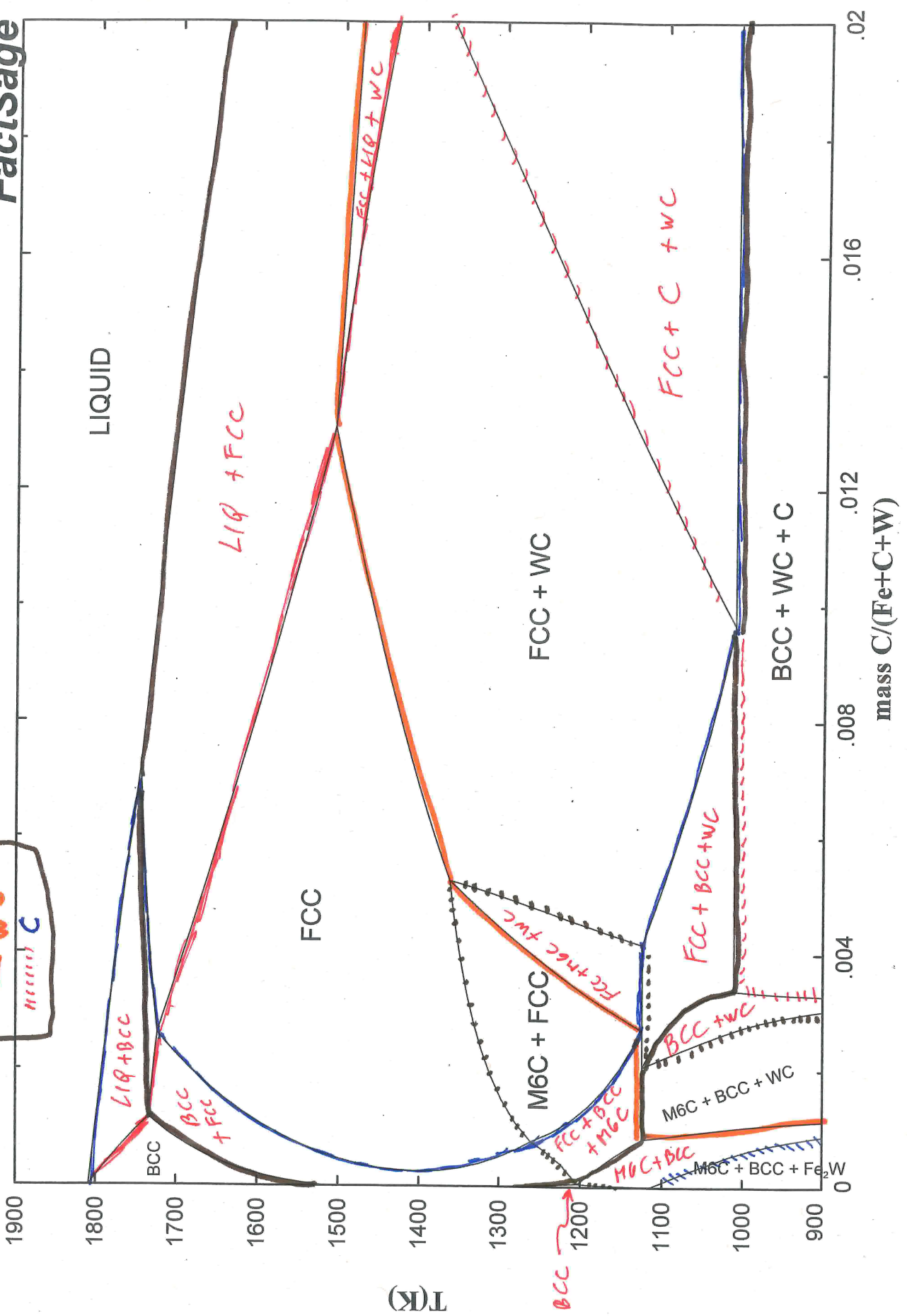
E:\FACT-52\equilib fig  
19/11/2008

## Fe - C - W

mass W/(Fe+C+W) = 0.05

FactSage

---- Fe<sub>2</sub>W  
..... MgC  
--- = LIQUID  
--- = BCC  
--- = fcc  
--- = WC  
--- = mass C



## Question 2

(a) LIQUID

Use Temkin Model

(Ca, Na)(F, Cl)

$$\begin{cases} M_{Ca} = M_{Ca} \cdot X_{CaF_2} \\ M_{Na} = M_{NaCl} \end{cases}$$

$$M_F = 2M_{CaF_2}$$

$$M_{Cl} = M_{NaCl}$$

$$a_{NaCl} = y_{Na} \cdot y_{Cl} = \left( \frac{M_{Na}}{M_{Na} + M_{Ca}} \right) \left( \frac{M_{Cl}}{M_{Cl} + M_F} \right)$$

$$= \left( \frac{M_{NaCl}}{M_{NaCl} + M_{CaF_2}} \right) \left( \frac{M_{NaCl}}{M_{NaCl} + 2M_{CaF_2}} \right)$$

$$= (1 - X_{CaF_2}) \left( \frac{1 - X_{CaF_2}}{1 + X_{CaF_2}} \right)$$

$$\approx \underline{\underline{(1 - 3X_{CaF_2})}} \quad (\text{when } X_{CaF_2} \text{ is small})$$

(b) SOLID

Each  $CaF_2$  produces a cation vacancy

Assume cation vacancy and  $Ca^{2+}$  are not associated (very dilute)

$$a_{NaCl} = y_{Na} \cdot y_{Cl} = \frac{M_{Na}}{M_{Na} + M_{Ca} + M_{Va}} \left( \frac{M_{Cl}}{M_{Cl} + M_F} \right)$$

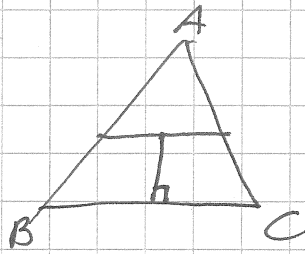
$$(M_{Ca} = M_{Va} = M_{CaF_2})$$

$$a_{NaCl} = \left( \frac{X_{NaCl}}{X_{NaCl} + 2X_{CaF_2}} \right) \left( \frac{X_{NaCl}}{X_{NaCl} + 2X_{CaF_2}} \right) = \frac{(1 - X_{CaF_2})^2}{(1 + X_{CaF_2})^2}$$

$$\approx \underline{\underline{(1 - 4X_{CaF_2})}}$$

### Question 3

(a)



$$g^E = X_A X_B (a_1 + b_1 (X_A - (1 - X_A))) \\ + X_A X_C (a_2 + b_2 (X_A - (1 - X_A))) \\ + X_B X_C (a_3 + b_3 (X_C - X_B))$$

$$g^E = X_A X_B (a_1 + b_1 (2X_A - 1)) + X_A X_C (a_2 + b_2 (2X_A - 1)) \\ + X_B X_C (a_3 + b_3 (X_C - X_B))$$

(b)  $g_A^E = \left[ \frac{2[(n_A + n_B + n_C) g^E]}{2n_A} \right]_{n_B, n_C}$

$$g_A^E = \frac{2}{2n_A} \left[ \frac{n_A n_B}{(n_A + n_B + n_C)} (a_1 + b_1 \left( \frac{2n_A}{n_{TOT}} - 1 \right)) + \frac{n_A n_C}{n_{TOT}} (a_2 + b_2 \left( \frac{2n_A}{n_{TOT}} - 1 \right)) \right. \\ \left. + \frac{n_B n_C}{n_{TOT}} (a_3 + b_3 \left( \frac{n_C - n_B}{n_{TOT}} \right)) \right]$$

(where:  $n_{TOT} = n_A + n_B + n_C$ )

$$g_A^E = \frac{2}{2n_A} \left[ \frac{n_A n_B}{n_{TOT}} (a_1 + b_1 \left( \frac{n_A - n_B - n_C}{n_{TOT}} \right)) + \frac{n_A n_C}{n_{TOT}} (a_2 + b_2 \left( \frac{n_A - n_B - n_C}{n_{TOT}} \right)) \right. \\ \left. + \frac{n_B n_C}{n_{TOT}} (a_3 + b_3 \left( \frac{n_C - n_B}{n_{TOT}} \right)) \right]$$

$$= \left( \frac{n_B}{n_{TOT}} - \frac{n_A n_B}{n_{TOT}^2} \right) (a_1 + b_1 \left( \frac{n_A - n_B - n_C}{n_{TOT}} \right)) + \frac{n_A n_B}{n_{TOT}} \left( \frac{1}{n_{TOT}} - \frac{(n_A - n_B - n_C)}{n_{TOT}^2} \right) b_1 + (\dots)$$

$$- \frac{n_B n_C}{n_{TOT}} (a_3 + b_3 \left( \frac{n_C - n_B}{n_{TOT}} \right)) - \frac{n_B n_C}{n_{TOT}} \left( \frac{n_C - n_B}{n_{TOT}^2} \right) b_3$$

$$= (X_B - X_A X_B) (a_1 + b_1 (2X_A - 1)) + X_A X_B (1 - (2X_A - 1)) b_1 + (\dots)$$

$$- X_B X_C (a_3 + b_3 (X_C - X_B)) - X_B X_C (X_C - X_B) b_3$$

$$= a_1 X_B^2 + b_1 X_B^2 (2X_A - 1) + 2X_A X_B^2 b_1 + (\dots) - X_B X_C (a_3 + 2b_3 (X_C - X_B))$$

$$= X_B^2 (a_1 + b_1 (2X_A - 1 + 2X_B)) + \dots$$

$$= X_B^2 (a_1 + b_1 (X_A + X_B - X_C)) + X_C^2 (a_2 + b_2 (X_A + X_C - X_B)) - X_B X_C (a_3 + 2b_3 (X_C - X_B))$$

## Question 4

$$\sum n_A = 2n_{AA} + n_{AB}$$

$$\sum n_B = 2n_{BB} + n_{AB}$$

When  $Z=1$ :

$$\left. \begin{aligned} n_A &= 2n_{AA} + n_{AB} \\ n_B &= 2n_{BB} + n_{AB} \end{aligned} \right\}$$

This is a mass balance  
for an associate  
model of  $A_2$ ,  $B_2$ , and  
 $AB$  molecules

↑  
This is the main point

However, since we are using a quasichemical entropy  
expression,  $\Delta S = \Delta S^{\text{ideal}}$  when  $\Delta g_{AB} = 0$

$$\Delta S = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$- \frac{RZ}{2} \left( X_{AA} \ln \frac{X_{AA}}{X_A^2} + X_{BB} \ln \frac{X_{BB}}{X_B^2} + X_{AB} \ln \frac{X_{AB}}{2X_A X_B} \right)$$

when:  $X_A = X_B = 1/2$  and  $\Delta g_{AB} = -\infty$ :  $X_{AA} = X_{BB} = 0$   
and  $X_{AB} = 1$

$$\text{and } \Delta S = -R \left( \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) - \frac{RZ}{2} \left( 0 + 0 + (1) \ln \frac{1}{2 \left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{1}{2} \right)} \right)$$

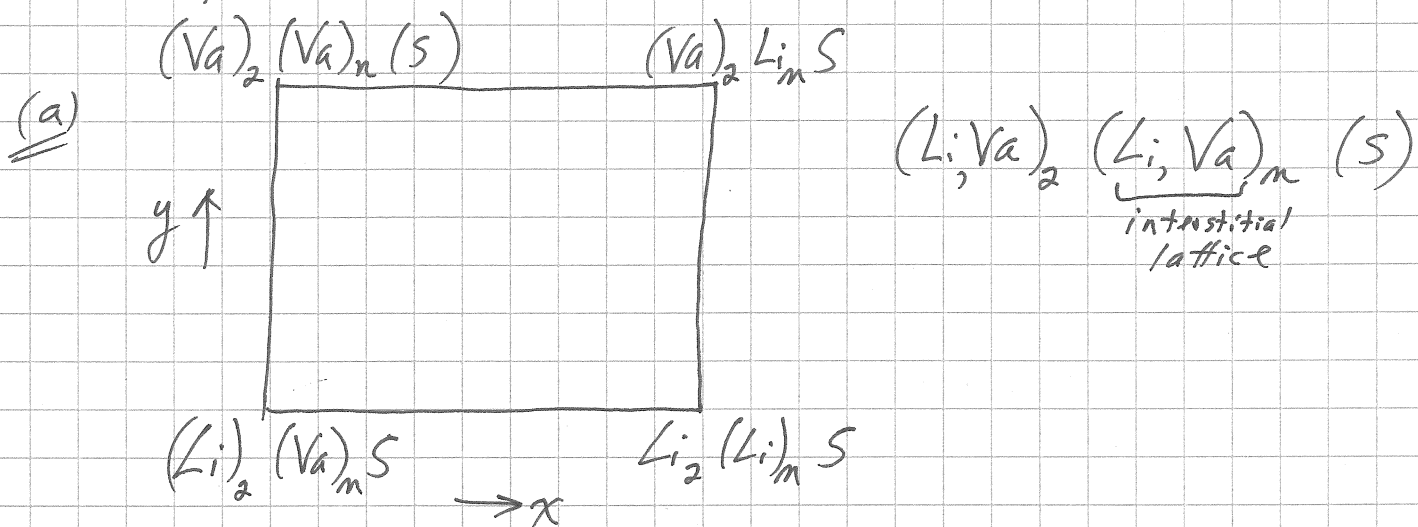
$$= R \ln 2 - \frac{RZ}{2} \ln 2$$

$$= R \ln 2 \left( 1 - \frac{Z}{2} \right)$$

when  $Z=1$ ,  $\Delta S \neq 0$  (but, it should equal zero)



# Question 5



$x$  = site fraction of Li on interstitial lattice  
 $y$  = site fraction of vacancies on Li lattice

$n$  = moles of interstitial sites per mole  $Li_2S$

(b)

$$g = (1-x)(1-y) g_{(Li)_2(Va)_n}^{\circ}(s) + x(1-y) g_{(Li)_2(Li)_n}^{\circ}(s) + (1-x)y g_{(Va)_2(Va)_n}^{\circ}(s) + xy g_{(Va)_2LiS}^{\circ}(s) + 2RT(y \ln y + (1-y) \ln(1-y)) + nRT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$$

(c)  $g_{(Li)_2(Va)_n}^{\circ}(s)$  = Gibbs energy of hypothetical defect-free  $Li_2S$  (close to  $g^{\circ}$  of real stoichiometric  $Li_2S$ )

$$g_{Li_2(Li)_n}^{\circ}(s) = g_{(Li)_2(Va)_n}^{\circ}(s) + \Delta g_1$$

$$g_{(Va)_2(Va)_n}^{\circ}(s) = g_{(Li)_2(Va)_n}^{\circ}(s) + \Delta g_2$$

$$g_{(Va)_2(Li)_n}^{\circ}(s) = 2 g_{(Li)_2(Va)_n}^{\circ}(s) + \Delta g_1 + \Delta g_2$$

where:  $\Delta g_1 = a_1 + b_1 T > 0$  = energy to form  $n$  moles of interstitial defects  
 $\Delta g_2 = a_2 + b_2 T > 0$  = energy to form 2 moles of cation vacancies on the Li lattice.