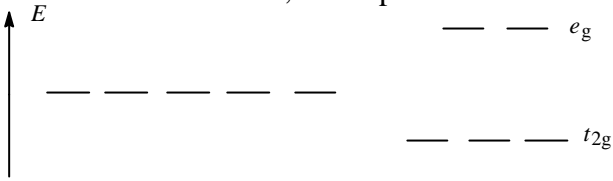
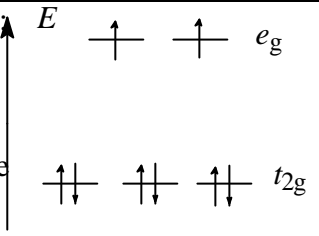

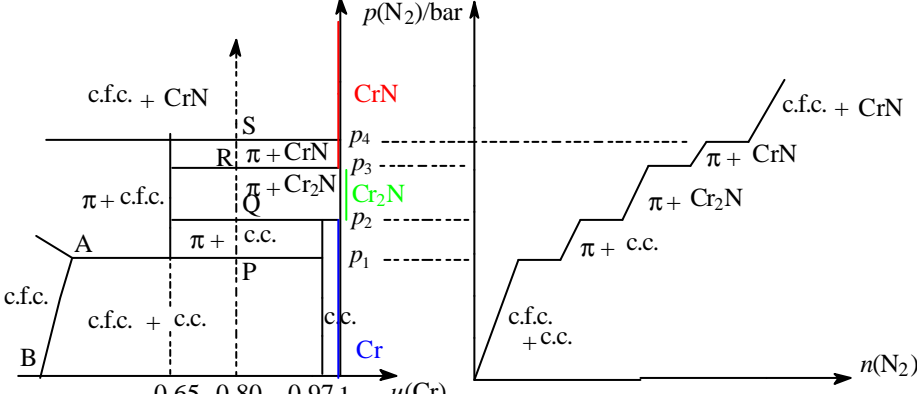


A-Quelques propriétés du nickel et de ses alliages.

Remarques	
	I. L'élément nickel. 1. Configuration électronique à l'état gazeux dans l'état fondamental atome de nickel : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ ion nickel(II) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$
En demande-t-on plus ?	2. Dans un complexe octaédrique, il y a levée de dégénérescence des orbitales 3d. Deux OA moins déstabilisées, 3 OA plus déstabilisées. 
	3. répartition des électrons 3d dans un champ de ligand fort comme dans un champ de ligand faible  <p>Les mesures de moment magnétique ne permettent donc pas de distinguer si le ligand exerce un champ fort ou faible (ion complexe paramagnétique, de moment magnétique m tel que $m/m_B = \sqrt{2.4} = 2,8$).</p>
 Erreur dans le tableau	Fe a est c.c. (et non cfc) ; Fe g est cfc (et non c.c.) ; Fe d est c.c. (et non cfc)
Voir cours	4. Représentations des structures cubique centrée (coordinnence 8) et cubique faces centrées (coordinnence 12)
Voir cours	5. Compacité X: définition (rapport du volume des particules assimilées à des sphères jointives au volume de la maille correspondante), expression littérale $X(\text{c.f.c.}) = \frac{P}{3 \cdot \sqrt{2}} = 0,74$; $X(\text{c.c.}) = \pi \cdot \frac{\sqrt{3}}{8} = 0,68$ et rapport $X(\text{c.f.c.}) / X(\text{c.c.}) = \frac{4 \cdot \sqrt{2}}{3 \cdot \sqrt{3}} = 1,09$.
Problème avec les données	6. Une élévation de pression à température constante provoque une rupture d'équilibre dans le sens de la réaction qui se fait avec diminution de volume, soit une augmentation de la compacité, c'est-à-dire dans le sens $\text{Fe}(\alpha) \rightarrow \text{Fe}(\gamma)$.
	7. C : température de fusion de B pur. D : point eutectique. E : température de fusion du composé défini. F : point eutectique. G : température de fusion de A pur.
	8. Les alliages fer-nickel sont des alliages de substitution car un alliage d'insertion n'est pas possible si les rayons métalliques sont sensiblement égaux.

<p><i>La miscibilité partielle à l'état solide est hors programme ! La phase ϵ devient cfc ! $FeNi_3(s)$ est un composé défini avec dissolution de Fe ou Ni !!! J'aimerais voir comment les points seront attribués, pour quelles réponses attendues !</i></p>	<p>9. Je note phase ϵ la phase $FeNi_3(s)$ dans laquelle fer et nickel présentent une certaine solubilité.</p> <p>① : phases $\alpha + \gamma$; ② : phases $\gamma + \epsilon$ ③ : phases $\alpha + \epsilon$.</p> <p style="text-align: right;"><i>QUESTION DEVINETTE (Sans justification, je suppose)</i></p>
	<p>10. Vers $640^\circ C$ la phase γ laisse apparaître la phase α ; lors que la température diminue, la phase α s'enrichit en nickel, la phase γ aussi. A $345^\circ C$, la phase α a la fraction molaire 0,06 en nickel ; la phase γ se transforme (à température constante) en phase α de fraction molaire 0,06 en nickel et en phase ϵ de fraction molaire 0,60 en nickel. En dessous de $345^\circ C$, les fractions molaires des deux phases solides α et ϵ évoluent selon les courbes descendantes.</p>
<p><i>Théorème de Gibbs avec constituants chimiques : $n = 2$ (Ni et Fe) ; $r = 0$; $j = 3$ $v = 2 + 2 - 3 = 1$.</i></p>	<p>11. Variance du système à $345^\circ C$. A $345^\circ C$, il y a en présence en équilibre $j = 3$ phases, la phase α de fraction molaire 0,06 en nickel, la phase γ de fraction molaire 0,06 en nickel, et la phase $FeNi_3(s)$, notée ϵ de fraction molaire 0,60 en nickel.</p> <p>Hypothèse de modélisation : dissolution de fer dans la phase ϵ , toutes les particules de fer ont le même rôle, le même potentiel chimique. Nombre de constituants physico-chimiques : $N = 6$.</p> <p>Dans la phase γ : $Fe(\gamma)$ et $Ni(\gamma)$; Dans la phase α : $Fe(\alpha)$ et $Ni(\alpha)$; Dans la phase ϵ : $Fe(\epsilon)$ et $Ni(\epsilon)$;</p> <p>Equations d'équilibre physico-chimiques linéairement indépendantes : $R = 4$. $Fe(\gamma) = Fe(\alpha) = Fe(\epsilon)$; $Ni(\gamma) = Ni(\alpha) = Ni(\epsilon)$.</p> <p>D'après le théorème de Gibbs, en considérant les deux variables intensives physiques p et T, la variance est $v = N - R + 2 - j = 1$. A pression donnée (non facteur d'équilibre), la température est constante pendant la transformation.</p>
<p><i>12. Réponse déjà en partie formulée au 10. Le théorème des moments ne s'applique pas simplement avec des composés définis en fractions molaires.</i></p>	<p>12. Les phases en présence sont la phase α de $x(Ni) = 0,06$ et la phase γ de $x(Ni) = 0,50$, au tout début d'apparition de la phase ϵ.</p> <p>Soit $n_0 = 1,00$ mol la quantité totale initiale. $n_0 = n(Ni) + n(Fe)$ $n(Ni) = 0,25.n_0$; $n(Fe) = 0,75.n_0$.</p> <p>La quantité de phase α , $n(\alpha)$, est égale à la somme des quantités de Ni et Fe dans cette phase : $n(\alpha) = n(Ni, \alpha) + n(Fe, \alpha)$.</p> <p>De même, avec des notations analogues, pour la phase γ. D'après le théorème des moments chimiques :</p> $n(\alpha).MB = n(\gamma).MC, \text{ d'où } \frac{n(\acute{a})}{MC} = \frac{n(\grave{a})}{MB} = \frac{n_0}{BC}$ <p>$n(\acute{a}) = 0,568$ mol ; $n(\grave{a}) = 0,432$ mol</p> <p>$n(Ni, \alpha) = 0,06.n(\alpha) = 0,034$ mol ; $n(Fe, \alpha) = 0,94.n(\alpha) = 0,534$ mol ; $n(Ni, \gamma) = 0,50.n(\gamma) = 0,216$ mol = $n(Fe, \gamma)$</p>

<p>Réponse beaucoup plus difficile avec la notation indiquée pour la phase de $FeNi_3(s)$. Avec la notation e de la phase, le problème est identique au précédent, le théorème des moments s'applique sans histoire.</p>	<p>13. Les phases en présence sont la phase α de $x(Ni) = 0,06$ et la phase ϵ de $x(Ni) = 0,60$, au tout début de disparition de la phase γ. Avec les notations du schéma précédent, $n(\alpha).MB = n(\epsilon).MD$, d'où $\frac{n(\acute{a})}{MD} = \frac{n(\grave{a})}{MB} = \frac{n_0}{BD}$ $n(a) = 0,648 \text{ mol}$; $n(e) = 0,352 \text{ mol}$ $n(Ni, \alpha) = 0,06.n(\alpha) = 0,039 \text{ mol}$; $n(Fe, \alpha) = 0,94.n(\alpha) = 0,609 \text{ mol}$; $n(Ni, \epsilon) = 0,60.n(\epsilon) = 0,211 \text{ mol}$; $n(Fe, \gamma) = 0,40.n(\epsilon) = 0,141 \text{ mol}$.</p>
	<p>14. Phase π : la fraction métallique en Cr vaut : $u(Cr) = \frac{13}{20} = 0,65$.</p>
<p>Pourquoi n'en est-il pas de même pour la frontière entre les domaines c.f.c. + p et p + c.c. ?</p>	<p>15. Pour un système représenté par un point de AB, une élévation de pression appliquée à la phase c.c. du domaine c.f.c. + c.c., à $u(Cr)$ fixée, entraîne la transformation totale de la phase c.c. en phase c.f.c. plus compacte. Ceci est en accord avec la pente du segment AB. Le point A correspond à une teneur $u(Cr)$ supérieure à celle du point B.</p>
<p>Devinette et logique.</p>	<p>16. Il faut comprendre que le domaine pour $u(Cr) > 0,97$ et $p(N_2) < 7.10^{-7}$ bar est celui de la phase c.c. La structure du chrome est c.c. par continuité compte tenu du domaine indiqué précédemment (solution solide de substitution Ni-Cr, par passage à la limite, qui tend vers le corps pur).</p>
<p>Subtilité de l'appellation composé stœchiométrique par rapport à composé défini $NiFe_3$ (non stœchiométrique).</p>	<p>17. ■ Dans un premier temps, jusqu'au point P, le diazote ajouté ne réagit pas sur les solides. La pression augmente jusqu'à $p_1 = 2 \times 10^{-8} p^\circ$ selon $pV = nRT$ si n est la quantité de diazote apportée. ■ Quand p atteint p_1, la transformation entre les phases solides s'opère : la phase cfc disparaît au profit de la phase π. Comme la phase π est moins riche en chrome que la phase cfc, la quantité de phase cc (dont la composition $u(Cr)$ reste constante lors de la transformation) doit augmenter pour assurer la conservation du chrome. L'équation de transformation est : schématiquement $N_2(g) + c.f.c. = c.c. + \pi$. Soit $7 Ni(c.f.c.) + 13 Cr(c.f.c.) + 2 N_2(g) = Cr_{13}Ni_7N_4(s)$ (soit le composé π) Parallèlement : $Ni(c.f.c.) = Ni(c.c.)$ et $Cr(c.f.c.) = Cr(c.c.)$ Les réactions ont lieu de gauche à droite lors des ajouts de diazote ; après chaque ajout de diazote les équilibres sont supposés réalisés. La pression en diazote reste constante tant que l'équilibre entre les 3 phases solides est établi : $K^o_1(T) = [a(Ni, c.f.c.)^7 . a(Ni, c.f.c.)^{13} . p(N_2)^2]^{-1}$. Les activités du nickel et du chrome sont constantes : $(x(Ni, c.f.c.) = 0,39 ; x(Fe, c.f.c.) = 0,61)$. (Les réactions maintiennent ces fractions molaires constantes).</p> 

	<p>■ Quand la phase cfc a disparu, la pression en diazote augmente à nouveau jusqu'à atteindre la valeur $p_2 = 7.10^{-7}$ bar. Elle varie linéairement avec la quantité de diazote apportée (équation d'état des gaz parfaits).</p> <p>■ Quand p atteint p_2, la transformation entre les phases solides s'opère : la phase c.c. disparaît au profit de la phase Cr_2N. Comme cette phase est plus riche en chrome que la phase cc (elle ne contient pas de nickel), la quantité de phase π doit augmenter pour assurer la conservation du nickel. Il doit donc y avoir incorporation de diazote dans les solides pour former la phase π et la phase Cr_2N, selon l'équation : schématiquement $N_2 + c.c. = Cr_2N(s) + \pi$.</p> $2 Cr(c.c.) + \frac{1}{2}N_2(g) = Cr_2N(s)$ $7 Ni(c.c.) + 13 Cr(c.c.) + 2 N_2(g) = Cr_{13}Ni_7N_4(s) \text{ (soit le composé } \pi)$ $x(Cr, c.c.) = 0,97 = Cte.$ <p>La pression en diazote reste constante tant que l'équilibre entre les 3 phases solides est établi ($K^o_2 = \Pi_{\text{éq}}$).</p> <p>■ Quand la phase c.c. a disparu, la pression en diazote augmente jusqu'à atteindre la valeur p_3. Elle varie linéairement avec la quantité de diazote apportée (équation d'état des gaz parfaits).</p> <p>■ Quand p atteint p_3, la transformation entre les phases solides s'opère : la phase Cr_2N disparaît au profit de la phase CrN.</p> $Cr_2N(s) + \frac{1}{2}N_2(g) = 2 CrN(s)$ <p>La pression en diazote reste constante. (Le rapport entre les quantités de phase p et de chrome (phase Cr_2N ou CrN reste constant ; la quantité de p reste constante)</p> <p>■ Quand la phase $Cr_2N(s)$ a disparu, la pression en diazote augmente jusqu'à atteindre la valeur p_4. Elle varie linéairement avec la quantité de diazote apportée (équation d'état des gaz parfaits).</p> <p>■ Quand p atteint p_4, la transformation entre les phases solides s'opère : la phase π se transforme en phase cfc ($u(Cr, c.f.c.)$), moins riche en chrome que la phase π, donc il doit y avoir transformation partielle de la phase CrN avec libération de diazote.</p> $Cr_{13}Ni_7N_4(s) = 7 Ni(c.f.c.) + 13 Cr(c.f.c.) + 2 N_2(g)$ $2 Cr(c.f.c.) + N_2(g) = 2 CrN(s)$ <p>■ Ensuite, la pression augmente linéairement avec la quantité de diazote.</p>
? ? ? rôle de H_2	<p>18. La dissociation thermique de l'ammoniac fournit du diazote :</p> $2 NH_3(g) = N_2(g) + 3 H_2(g).$ <p>La présence de dihydrogène limite la pression de diazote à l'équilibre et permet d'ajuster sa valeur à une température donnée ; elle réduit d'éventuels oxydes en surface.</p>
La température n'est pas précisée.	<p>19. En supposant que la température est 973 K, d'après le diagramme figure 3, il faut pour $u(Cr) = 0,05$ que $p(N_2) > 1$ bar (domaine c.f.c. + CrN)</p>
	<p>20. $x / \mu m = a.(t/h)^{1/2}$. $a = \sqrt{k} = \frac{23}{14} \mu m/h^{1/2}$;</p>

	$k = \left(\frac{23}{14}\right)^2 \cdot \frac{10^{-12}}{3600} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}.$
La valeur de R n'est pas donnée...	$21. \quad \ln(k/k_{réf}) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T/\text{K}} - \frac{1}{T_{réf}/\text{K}} \right)$ $\frac{E_a}{R} = \frac{2,76}{(1,15 - 1,03) \cdot 10^{-3}} = 191 \text{ kJ mol}^{-1} \approx 200 \text{ kJ mol}^{-1}.$

11. ■ Détail du calcul de la variance du système à 345 °C .

A 345 °C, il y a en présence en équilibre $j = 3$ phases
la phase α de fraction molaire 0,06 en nickel,
la phase γ de fraction molaire 0,06 en nickel,
et la phase $\text{FeNi}_3(\text{s})$, notée ϵ de fraction molaire 0,60 en nickel.

a. Hypothèse de modélisation : dissolution de fer dans la phase ϵ , toutes les particules de fer ont le même rôle, le même potentiel chimique.

Nombre de constituants physico-chimiques : $N = 6$.

Dans la phase γ : $\text{Fe}(\gamma)$ et $\text{Ni}(\gamma)$;

Dans la phase α : $\text{Fe}(\alpha)$ et $\text{Ni}(\alpha)$;

Dans la phase ϵ : $\text{Fe}(\epsilon)$ et $\text{Ni}(\epsilon)$;

Equations d'équilibre physico-chimiques linéairement indépendantes : $R = 4$.

$\text{Fe}(\gamma) = \text{Fe}(\alpha) = \text{Fe}(\epsilon)$; $\text{Ni}(\gamma) = \text{Ni}(\alpha) = \text{Ni}(\epsilon)$.

D'après le théorème de Gibbs, la variance est $v = N - R + 2 - j = 1$.

b. Hypothèse de modélisation : $\text{FeNi}_3(\text{s})$ et du fer dissous, noté $\text{Fe}(\text{D})$. Les particules de fer de $\text{FeNi}_3(\text{s})$ et celles insérées, sur deux types de sites différents, constituent 2 constituants physico-chimiques, de potentiels chimiques standard différents.

Nombre de constituants physico-chimiques : $N = 6$.

Dans la phase γ : $\text{Fe}(\gamma)$ et $\text{Ni}(\gamma)$;

Dans la phase α : $\text{Fe}(\alpha)$ et $\text{Ni}(\alpha)$;

Dans la phase ϵ : $\text{FeNi}_3(\text{s})$ et $\text{Fe}(\text{D})$;

Equations d'équilibre physico-chimiques linéairement indépendantes : $R = 4$.

$\text{Fe}(\gamma) = \text{Fe}(\alpha) = \text{Fe}(\text{D})$; $\text{Ni}(\gamma) = \text{Ni}(\alpha)$; $\text{Fe}(\gamma) + 3 \text{Ni}(\gamma) = \text{FeNi}_3(\text{s})$.

D'après le théorème de Gibbs, la variance est $v = N - R + 2 - j = 1$.

Même résultat si on suppose la présence de Nickel dissous.

■ Théorème de Gibbs avec constituants chimiques :

$n = 2$ (Ni et Fe) ; $r = 0$ (pas d'équation de réaction chimique, seulement des équilibres de phases) ;

$j = 3$

$v = 2 + 2 - 3 = 1$.

Remarques :

L'indication du composé défini FeNi_3 et de la solubilité de fer et de nickel dans cette structure (sans qu'il ne soit précisé si toutes les particules de fer et de nickel ont même rôle et potentiel chimique standard ou non) compliquent plutôt le problème (en particulier pour le calcul de la variance et l'application du théorème des moments chimiques), par rapport à l'indication d'une phase qui aurait pu être notée epsilon.

10. Comme schéma, attend-on les courbes d'analyse thermique ?

11. Question difficile dont la réponse peut être attendue par les candidats.

Par le théorème de Gibbs, il n'est pas facile (pour nos élèves) d'écrire les équations de réaction physico-chimique à l'équilibre, surtout avec la phase du composé défini. L'utilisation du théorème de Gibbs pour les constituants chimiques seuls et pour les seules réactions chimiques semble un peu plus simple.

12. Question qui semble difficile à des élèves peu habitués.

13. Question compliquée par l'indication de la phase notée $\text{FeN}_3(\text{s})$. Il est plus simple de noter la phase ϵ .

17. La question semble très difficile pour nos élèves. L'application des théorèmes de l'horizontale et des moments chimiques n'est pas a priori évidente. L'écriture des équations de réaction de transformations isobares semble très difficile. Était-elle attendue ? (« Les réactions chimiques utilisées pour le raisonnement devront être explicitées »).

Combien de réponses correctes auront-elles été trouvées ?

Il semble assez difficile d'effectuer les calculs des questions 12 13 et 21 sans calculatrice.