Problème n°2

A) 1) Ni : ($Z=28$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$

Ni^{2+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^8$

2) 4ème ligne (configuration en $4s^2$...)

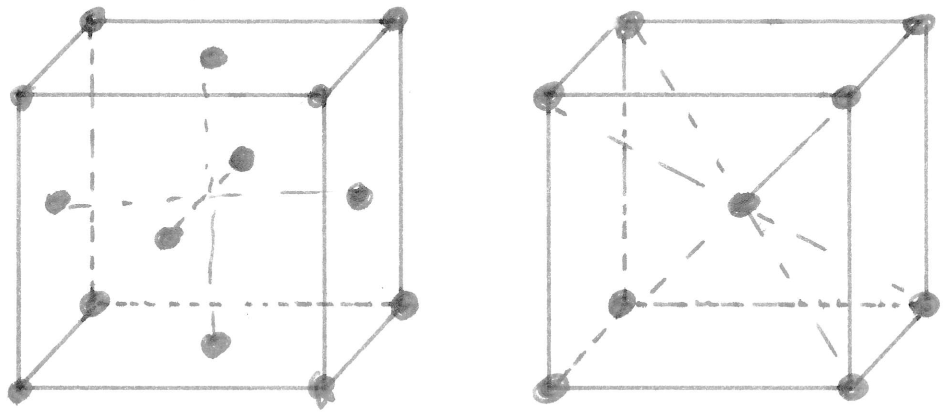
10ème colonne (fin de configuration en $4s^2 3d^8$)

B) 1) * Alliage de substitution :

- même structure cristalline
- des rayons atomiques voisins

* Alliage d'insertion

- rayon de l'un suffisamment petit pour entrer dans les sites interstitiels de l'autre

2) 

cfc

Coordinence 12

cc

Coordinence 8

3) Compacité => $X = \dfrac{V_{\text{atomes de la maille}}}{V_{\text{maille}}}$

cfc - { condition de tangence (diagonale d'une face $a\sqrt{2} = 4r$)
population : 4

$$X_{(cfc)} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{4\times4}{3}\pi\left(\frac{r}{a}\right)^3 = \frac{4\times4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 = \frac{\pi\sqrt{2}}{6}$$

cc — { Condition de tangence (grande diagonale du cube : $a\sqrt{3} = 4r$) ; population : 2 }

$$X(cc) = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{2\times 4}{3}\pi\left(\frac{r}{a}\right)^3 = \frac{2\times 4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 = \frac{\pi\sqrt{3}}{8}$$

$$\frac{X(cfc)}{X(cc)} = \frac{\pi\sqrt{2}/6}{\pi\sqrt{3}/8} = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{4\times 1{,}4}{3\times 1{,}7} \simeq \frac{56}{51} \simeq 1{,}09$$

4) A : $T_{fus}(Mg_{(s)})$ B : Eutectique $Mg_{(s)}$ / Comp. def. u: C : fusion (congruente) des composé déf. u:

D : Eutectique $Ce_{(s)}$ / composé déf. u: E : $T_{fus}(Ce_{(s)})$

Composé déf. u: pour $w_{Ce} = 86$ $Mg_x Ce_y$

$$\frac{x}{y} = \frac{n_{Mg}}{n_{Ce}} = \frac{m_{Mg}}{M_{Mg}} \times \frac{M_{Ce}}{m_{Ce}} = \frac{M_{Ce}}{M_{Mg}} \times \frac{w_{Mg}}{w_{Ce}} = \frac{72\times 84}{24\times 86} = \frac{2}{1}$$

Donc $Mg_2Ce_{(s)}$

Domaine	1	2	3	4	5	6
phases	L	$L + Mg_{(s)}$	$L + Mg_2Ce_{(s)}$	$L + Mg_2Ce_{(s)}$	$L + Ce_{(s)}$	$Mg_{(s)} + Mg_2Ce_{(s)}$

Domaine	7
phases	$Ce_{(s)} + Mg_2Ce_{(s)}$

avec $L = \{Ce + Mg\}_\ell$

5) ① $\gamma + \alpha$ ② $\gamma + \beta$ ③ $\alpha + \beta$

α = Solution solide de Ni dans Fe

β = Solution solide de Fe dans Ni

γ = Solution solide avec Fe et Ni

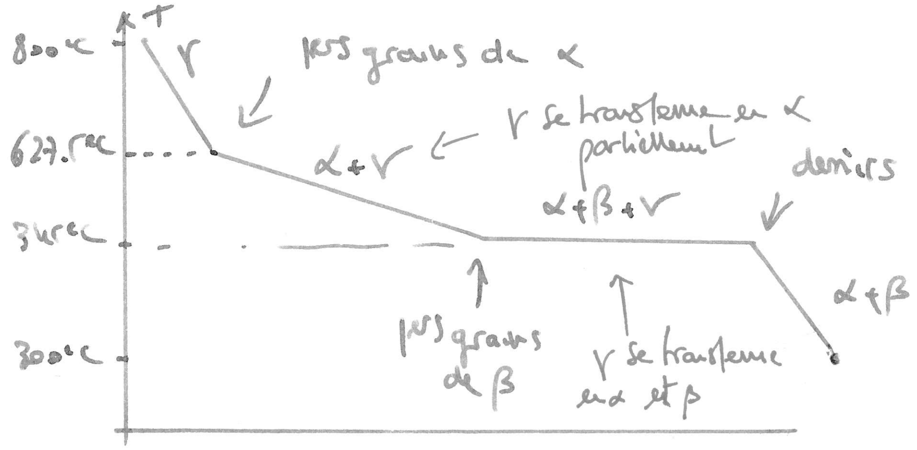
6) Equation de la droite AC : $T = a x_{Ni} + b$ avec $\begin{cases} 910 = b \\ 345 = 0{,}5a + b \end{cases}$

Donc $\underline{T = 910 - 1130\, x_{Ni}}$ (°C)

pour $x_{Ni} = 0{,}25$ $T = 627{,}5$ °C

Donc à <u>800 °C</u>, <u>tout est sous forme de phase γ.</u>

7)



8) changement d'état à T fixée – palier type eutectique (eutectoïde pour être précis). Système : $\alpha + \beta + \gamma$.

paramètres intensifs : $T, P, x_{Fe}^{\alpha}, x_{Fe}^{\beta}, x_{Fe}^{\gamma}, x_{Ni}^{\alpha}, x_{Ni}^{\beta}, x_{Ni}^{\gamma}$

relations : 4 LAM $\begin{cases} Fe\,\alpha = Fe\,\beta = Fe\,\gamma \\ Ni\,\alpha = Ni\,\beta = Ni\,\gamma \end{cases}$ $\quad \sum x_i^{\alpha} = \sum x_i^{\beta} = \sum x_i^{\gamma} = 1$

Donc $V = 8 - 7 = 1$ or P fixée $\Rightarrow$ 0 degré de liberté

Donc <u>T est fixée</u>

9) A la limite, on estime que β n'est pas apparu :

$$\begin{cases} n^{\alpha} BP = n^{\gamma} PC \\ n^{\alpha} + n^{\gamma} = n_0 = 1\text{ mol} \end{cases}$$

B — P — C

0,06 — 0,25 — 0,5

Donc $n^{\alpha} = \dfrac{n_0}{1 + \dfrac{n^{\gamma}}{n^{\alpha}}} = \dfrac{n_0}{1 + \dfrac{BP}{PC}} = \dfrac{1}{1 + \dfrac{0{,}19}{0{,}25}}$

$\underline{n^{\alpha} = \dfrac{0{,}25}{0{,}44}} \simeq \underline{0{,}56 \text{ mol}}$ $\quad \underline{n^{\gamma} = 0{,}44 \text{ mol}}$

10) A la limite, on estime que γ a disparu.

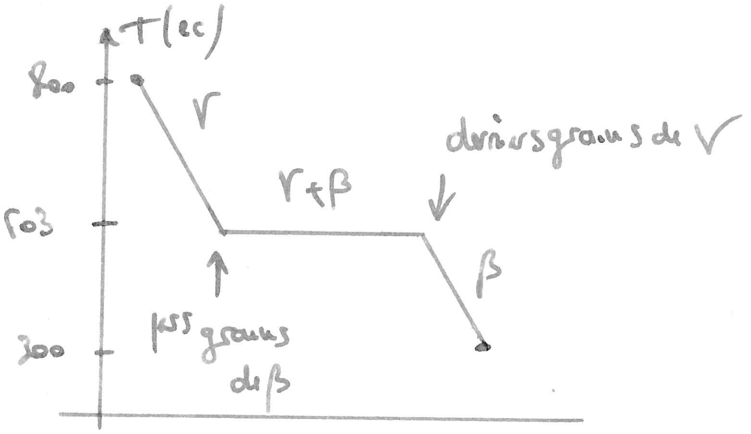
$$\begin{cases} n^{\alpha}\, \beta P = n^{\beta}\, P C' \\ n^{\alpha} + n^{\beta} = n_0 = 1\,\text{mol} \end{cases}$$

β — P — C' : 0,06 — 0,25 — 0,50

Donc $\underline{n^{\alpha}} = \dfrac{n_0}{1+\dfrac{n^{\beta}}{n^{\alpha}}} = \dfrac{1}{1+\dfrac{0,19}{0,25}} = \dfrac{0,25}{0,44} \simeq \underline{0,64\ \text{mol}}$

$\underline{n^{\beta} = 0,36\ \text{mol}}$

11)



Système : $\beta + \gamma$

$$\begin{cases} \text{param. intensifs : } T, P, x_{Fe}^{\beta}, x_{Fe}^{\gamma}, x_{Ni}^{\beta}, x_{Ni}^{\gamma} \\ \text{relations : } \text{2 LAM} \begin{cases} Fe^{\beta} = Fe^{\gamma} \\ Ni^{\beta} = Ni^{\gamma} \end{cases} \quad \sum x_i^{\beta} = \sum x_i^{\gamma} = 1 \end{cases}$$

$v = 6 - 4 = 2$

or $\begin{cases} P \text{ fixée} \\ x_{Ni}^{\beta} = x_{Ni}^{\gamma} \end{cases}$ (cf point indifférent)

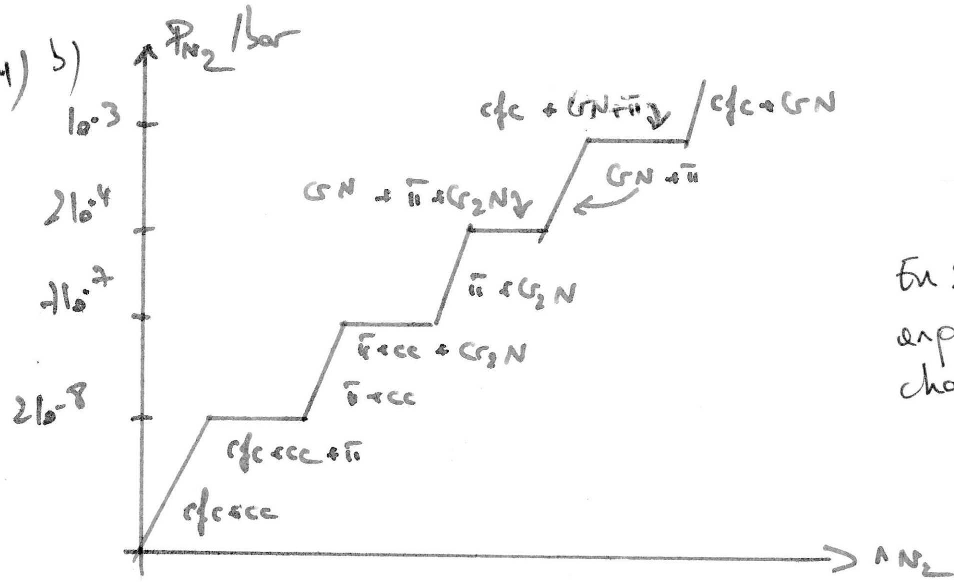
Donc $L = 0$ degré de liberté

Donc $\underline{T \text{ fixée}}$

12) $Cr_{13}Ni_7N_4$ $\underline{w(Cr)} = \dfrac{13}{13+7} = \dfrac{13}{20} = \underline{0,65}$

13) le chrome pur correspond à $x(Cr) = 1$
Par continuité (règle de l'horizontale), la structure du chrome est $\underline{cc}$.

14) b)



En s'inspirant de la question 14/a) on place un palier de pression chaque fois que le système est triphasé.

a) le système {π, c.c, c.f.c} peut se rencontrer pour $x(Cr) \in [0{,}39 ; 0{,}97]$

réactions $\begin{cases} Fe_{cfc} = Fe_{cc} \\ Ni_{cfc} = Ni_{cc} \\ 7\,Ni_{cfc} + 2N_{2(g)} + 13\,Fe_{cfc} = Cr_{13}Ni_7N_{4(s)} \end{cases}$

Palier de pression :

$\begin{cases} \text{Paramètres intensifs} : T, P, x_{Fe}^{cfc}\ x_{Fe}^{cc}\ x_{Ni}^{cc}\ x_{Ni}^{cfc}\ x_{N_2}^{g}\ x_{CO}^{\pi} \\ \text{Relations} : 3\,LAM + \sum x_i^{cfc} = \sum x_i^{cc} = x_{N_2}^{g} = x_{CO}^{\pi} = 1 \end{cases}$

Donc $V = 8 - 7 = 1$ comme T est fixée alors P fixée

c) * pour $P = 7\,10^{-7}$ bar

réactions : $\begin{cases} 2Cr_{cc} + \frac{1}{2}N_{2(g)} = Cr_2N_{(s)} \\ 13Cr_{cc} + 7Ni_{cc} + 2N_{2(g)} = Cr_{13}Ni_7N_{4(s)} \end{cases}$

* pour $P = 2\,10^{-4}$ bar

réaction : $Cr_2N_{(s)} + \frac{1}{2}N_{2(g)} = CrN_{(s)}$

la quantité de phase π reste constante