

## Exercices sur la nitruration

1. L'azote s'associe au fer de différente manière.
  - a. Il peut s'insérer dans le réseau cristallin du fer. La solubilité maximum est de 0,4 % atomique. Calculer le pourcentage en masse correspondant.
  - b. Il peut former une phase ordonnée avec le fer  $\gamma$ , notée nitrure  $\gamma'$  où l'azote occupe le centre de la maille. Quelle est la formule stœchiométrique de ce nitrure et le pourcentage en masse d'azote correspondant ?
  - c. A plus forte concentration, on obtient un nitrure  $\epsilon$  où le fer est en position hexagonal compact et l'azote occupe des sites octaédriques. Représenter une maille de ce nitrure de formule stœchiométrique  $\text{Fe}_3\text{N}$  et donner son pourcentage massique en azote.

2. On considère une nitruration gazeuse.

On donne pour la réaction de dissociation :  $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$  le tableau des valeurs ci-dessous des enthalpies et d'entropies de formation :

|                                              | $\text{NH}_3$ | $\text{N}_2$ | $\text{H}_2$ |
|----------------------------------------------|---------------|--------------|--------------|
| $\Delta H_T^0$ en $\text{kJ.mol}^{-1}$       | -46,2         | 0            | 0            |
| $S_T^0$ en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ | 192,5         | 191,5        | 130,6        |

- a. En déduire les valeurs des constantes d'équilibre  $K_p$  à 25°C puis à 550°C.
  - b. Etablir la relation donnant la constante d'équilibre en fonction du taux de dissociation  $\alpha$  et de la pression  $p$  :  $K_p = \frac{27\alpha^4}{16(1-\alpha)^2(1+\alpha)^2} p^2$
  - c. Justifier que l'on nitrure à 550 °C dans un courant d'ammoniac en excès.
3. On réalise une atmosphère de protection à base d'azote et d'hydrogène par combustion incomplète d'ammoniac dans l'air.
  - a. Ecrire le schéma de la réaction  $\text{NH}_3 + x (\text{O}_2 + 3,76 \text{N}_2) \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
  - b. On veut 5 % d'hydrogène en volume d'atmosphère sèche donc après élimination de l'eau. Déterminer le rapport  $r = \text{volume d'air}/\text{volume d'ammoniac}$
  - c. Justifier pourquoi cette atmosphère est utilisée pour le recuit de fils en acier à bas carbone et pourquoi cette atmosphère ne peut être utilisée pour des % de carbone plus élevés ?