

BTS 2002 Partie commune

PARTIE A : DOSAGE SUIVI PAR CONDUCTIMÉTRIE

Données :

Conductivités molaires ioniques ramenées à l'unité de charge à 25 °C :

$$\lambda_{\text{Ba}^{2+}} = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Masses molaires

$$M_s = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}; M_o = 16,10 \text{ g.mol}^{-1}$$

On rappelle la relation exprimant la conductivité d'un ion dans la solution : $\sigma_i = z_i \cdot \lambda_i \cdot C_i$ avec C_i concentration molaire volumique de l'ion, λ_i valeur de la conductivité molaire ionique ramenée à l'unité de charge et z_i valeur absolue de la charge de l'ion.

1. Principe du conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre mesurant la résistance de la solution dans sa cellule de mesure. Celle-ci est constituée de deux plaques parallèles de même surface $S = 1,0 \text{ cm}^2$ et distantes d'une longueur $l = 1 \text{ cm}$.

- Exprimer la conductance G en fonction de la conductivité σ de la solution.
- Donner les unités légales correspondant aux grandeurs : G et σ .

2. Mesure de la concentration d'une solution d'éthanoate de baryum $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

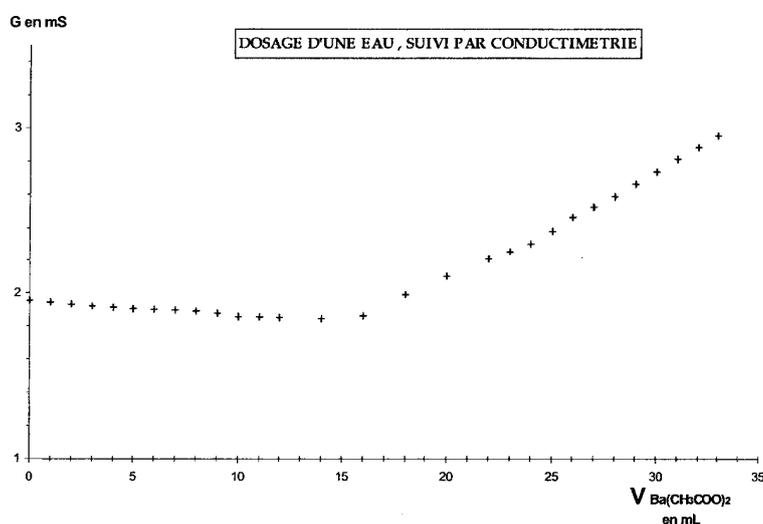
On plonge la cellule du conductimètre dans une solution diluée d'éthanoate de baryum. On mesure, à 25 °C, la valeur de la conductance : $G = 209 \mu \text{ S}$.

- Comment est assuré le passage du courant dans l'électrolyte ?
- Etablir l'expression de la conductivité σ de la solution, en fonction de la concentration de la solution.
- Calculer la valeur de la concentration de la solution.

3. Dosage des ions sulfates contenus dans une eau

Une solution titrante d'éthanoate de baryum de concentration décimolaire ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) est utilisée pour titrer les ions sulfates SO_4^{2-} d'une eau. Dès qu'on verse l'éthanoate de baryum dans l'eau, on observe un trouble blanc.

- Écrire l'équation de la réaction chimique qui s'effectue entre ces deux solutions.
- Le dosage de 150 mL d'eau est suivi par conductimétrie. On trace la courbe ci-jointe donnant la conductance G corrigée en fonction du volume V de solution d'éthanoate de baryum versé.
Interpréter cette courbe.
- Déduire de cette courbe la concentration massique volumique en ions sulfate de l'eau dosée.



Les valeurs des conductances sont corrigées des variations de volume.

PARTIE B : ÉTUDE THERMODYNAMIQUE D'UN ÉQUILIBRE HÉTÉROGÈNE

Données :

On rappelle que

- l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ_T$ et la constante d'équilibre, ou de réaction K, sont reliées par :

$$\Delta_r G^\circ_T = - R T \ln K \text{ où } R \text{ est la constante des gaz parfaits}$$

et T la température en Kelvin; ln désigne le logarithme népérien.

- les oxydes, sulfures, et métaux ne sont pas miscibles.

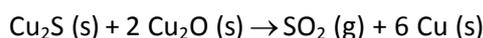
Extrait des tables de valeurs thermodynamiques :

corps pur	Cu ₂ S (s)	Cu ₂ O (s)	SO ₂ (g)
ΔH_f° (kJ.mol ⁻¹) : enthalpie standard de formation à 25°C	-78,5	-166,9	-296,9

Dans le domaine de température où la réaction étudiée est réalisée industriellement, son enthalpie libre standard de réaction, en Joule par mole, est donnée par : $\Delta_r G^\circ_T = 86900 - 63,8 T$

Obtention du cuivre métallurgique

Après extraction, le minerai de cuivre subit divers traitements qui permettent d'obtenir un mélange de sulfure et d'oxyde de cuivre dans les proportions stœchiométriques de la réaction suivante :



les indices (s) et (g) signifiant respectivement solide et gaz.

1. Enthalpie standard de la réaction

- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C.
- En justifiant la réponse, dire quelle est l'influence de la température sur cet équilibre.

2. Variance du système

- Déterminer la variance du système.
- Préciser la signification du résultat.

3. Etude de l'équilibre

- Exprimer la constante d'équilibre, ou constante de réaction.
- À quelle température la pression partielle du dioxyde de soufre vaut-elle 1 bar ?

PARTIE C : MÉTAL ET ALLIAGE MÉTALLIQUE

Données

$$M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

Structure cristalline de Cu : réseau C.F.C. a = 360 pm

$$\text{Nombre d'Avogadro : } N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Al}} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$$

1. Structure cristalline du cuivre:

- Représenter une maille conventionnelle du réseau dans lequel le cuivre cristallise.
Dessiner une direction suivant laquelle les atomes sont en contact.
- Etablir l'expression donnant le rayon d'un atome en fonction de l'arête de la maille; calculer sa valeur.
- Définir et calculer la compacité du réseau en justifiant les étapes du calcul.

2. Une solution solide de substitution formée de cuivre et d'aluminium Cu_xAl_y a une structure cubique centrée (différente de la structure des métaux qui la composent), d'arête $a = 0,29 \text{ nm}$. La fraction massique en cuivre est 87,6 %.

- Exprimer les fractions atomiques en cuivre et en aluminium de cet alliage. En déduire les valeurs de x et de y correspondantes.
- Calculer la masse volumique de cet alliage en justifiant les étapes.

Partie spécifique

Exercice 1 :

- On rappelle que la dimension moyenne d'un grain (monocristal) assimilable à un cube est exprimée à l'aide d'un indice G défini par : $N = 8 \times 2^G$
 Dans cette expression, N désigne le nombre moyen de grains observables par nm^2 de surface polie de l'échantillon.
 - Calculer en μm la dimension moyenne d d'un grain d'indice $G = 4$ (gros grain) et d'un grain d'indice $G = 10$ (grain fin).
 - En déduire le nombre moyen de grains par mm^3 contenus dans des échantillons d'indices respectifs $G = 4$ et $G = 10$.
- On constate expérimentalement que, notamment pour le fer et l'acier, la limite conventionnelle d'élasticité à 0,2 %, $R_{p0,2}$, varie en fonction de la dimension d du grain. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats de mesures effectuées sur un échantillon de fer contenant 3 % de silicium.

d en μm	$R_{e0,2}$ en MPa
11	544
16	454
22	390
31	332
44	282
63	239
88	205

- La relation de Hall-Petch, formulée ci-dessous, donne cette limite d'élasticité en fonction de la dimension moyenne du grain:

$$R_{p0,2} = a + \frac{b}{\sqrt{d}} \text{ avec } a \text{ et } b \text{ constantes}$$

Représenter graphiquement $R_{p0,2}$ en fonction de $d^{-1/2}$. La relation de Hall-Petch est-elle vérifiée ? si oui, déterminer les constantes a et b en précisant leurs unités.

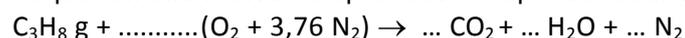
- Donner une explication rapide mais claire, de l'influence de la taille des grains sur la limite élastique. Cette explication devra évoquer les dislocations présentes dans le cristal.

Exercice n°2

Donnée : la constante des gaz parfaits est $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Pour assurer la protection des aciers à haut carbone lors des opérations d'austénitisation ou pour produire un gaz porteur lors d'un traitement thermo-chimique de cémentation gazeuse, on peut utiliser une atmosphère endothermique. Une telle atmosphère peut être préparée par combustion catalytique de propane en présence d'air dans un générateur endothermique.

- On considère tout d'abord, la combustion complète du propane C_3H_8 dans l'air. Dans ces conditions, les produits de la combustion sont le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Equilibrer l'équation bilan suivante après l'avoir reproduite sur votre copie:



Justifier la présence du facteur 3,76.

2. La combustion catalytique du propane dans un générateur endothermique est réalisée à 1050 °C avec un facteur d'air $n_a = 0,31$. On obtient en plus des produits précédents du monoxyde de carbone et du dihydrogène. Tous les produits obtenus sont à l'état gazeux.
 - a. Définir le facteur d'air n_a .
 - b. L'équation bilan de la réaction qui a alors lieu peut être mise sous la forme : $C_3H_8 + x (O_2 + 3,76 N_2) \rightarrow y CO_2 + a CO + b H_2 + c H_2O + d N_2$
Montrer que $x = 1,55$; en déduire la valeur numérique de d .
Donner les expressions des coefficients a , b et c en fonction de y .
 - c. Donner les expressions littérales des pressions partielles des différents gaz dans le mélange final obtenu dont la pression totale vaut 1 bar.
3. Dans l'atmosphère précédente, s'établit entre autres, l'équilibre suivant :
$$CO_2 + H_2 \Leftrightarrow CO + H_2O$$
 - a. Donner l'expression de la constante d'équilibre K° relative à cet équilibre (on pourra assimiler les activités des gaz à leur pressions partielles exprimées en bar).
 - b. Calculer la valeur numérique de cette constante si l'enthalpie libre standard de la réaction ci-dessus est : $\Delta_r G^0 = - 7,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 1050 °C.
 - c. Calculer les valeurs numériques des coefficients y , a , b et c .
 - d. En déduire la composition centésimale volumique ou molaire de cette atmosphère endothermique.