

BTS 2004

Partie commune

Exercice n° 1

Sur la notice de préparation et d'utilisation d'un réactif macrographique destiné à l'observation de la grosseur des grains ou de la structure d'alliages d'aluminium, on peut lire :

Réactif fluosulfurique

Acide fluorhydrique 50 g.L⁻¹

Acide sulfurique 196 g.L⁻¹

Eau q.s.p. 1 L

Immersion à température ambiante pendant 5 minutes puis rinçage abondant en brossant doucement la surface

1^{ère} partie

On décide de préparer un volume de 100 mL de réactif fluosulfurique en mélangeant de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique préparés à partir des solutions commerciales.

Les indications inscrites sur les bouteilles commerciales sont les suivantes :

Acide fluorhydrique M = 20 g.mol⁻¹ % : 40 d = 1,13

Acide sulfurique M = 98,1 g.mol⁻¹ % : 96 d = 1,83

On considérera que les acides se comportent comme des acides forts.

1. Calculer les concentrations molaires volumiques de chacun des acides dans le réactif fluorhydrique.
2. Calculer les volumes des acides à prélever dans les bouteilles commerciales pour préparer les solutions entrant dans la composition des 100 mL de réactif fluorhydrique.
3. Ecrire les réactions de ces acides dans l'eau. Calculer la concentration molaire volumique en ions hydrogène, fluorure et sulfate présents dans le réactif fluorhydrique.

2^{ème} partie

Le réactif fluorhydrique préparé est en réalité trop concentré et doit donc être dilué. On opère une dilution pour obtenir 100 mL d'une solution diluée de concentration molaire volumique en ions hydrogène égale à 0,65 mol.L⁻¹ que l'on utilise pour analyser un échantillon d'aluminium.

1. Ecrire l'équation bilan d'oxydation de l'aluminium par les ions hydrogène du réactif fluorhydrique.
2. Calculer la concentration en ions aluminium III présents dans 10 mL de solution diluée utilisée pour analyser l'échantillon d'aluminium.

Calculer le volume correspondant de gaz dégagé à 25 °C sous 1 bar.

Exercice n°2

Dans le cadre de la rénovation d'un atelier de traitements thermiques, on désire utiliser des panneaux composites pour renforcer l'isolation thermique des fours de revenus.

Ces panneaux composites notés (e₁ + e₂) sont constitués par une plaque de plâtre d'épaisseur e₁ = 10 mm associée à une plaque isolante d'épaisseur e₂.

La plaque de plâtre est dirigée vers le local de l'atelier, la plaque isolante est en contact avec la paroi externe du four.

Dans l'atelier, les parois de l'ancien four sont constituées par une couche de briques réfractaires d'épaisseur e_b = 11 cm, de conductivité thermique λ_b égale à 1,8 kJ.h⁻¹.m⁻¹.K⁻¹. La différence moyenne de température mesurée entre l'intérieur du four de revenus et l'atelier est égale à 500 °C.

Le fabricant des panneaux composites fournit la résistance thermique d'un mètre-carré de

panneau composite pour différentes épaisseurs de plaque isolante :

Épaisseur d'isolant	e_2 (mm)	20	30	50	70	90
Résistance thermique d'un panneau composite	R_{thp} ($^{\circ}C \cdot W^{-1}$)	0,524	0,774	1,274	1,774	2,274

Compte-tenu des toutes ces données, le choix définitif se porte vers le panneau composite le plus épais (10 + 90).

On rappelle que pour une plaque d'épaisseur e , de conductivité thermique λ et de surface S , la

résistance thermique R_{th} s'exprime par la relation : $R_{th} = \frac{e}{\lambda S}$

1. La résistance thermique équivalente du panneau composite R_{thp} s'exprime par la relation :
 $R_{thp} = R_{th1} + R_{th2}$ où R_{th1} est la résistance thermique du plâtre et R_{th2} la résistance thermique de la plaque isolante. Établir cette relation.
2. Tracer, sur papier millimétré, le graphe de la fonction $R_{thp} = f(e_2)$ représentant les variations de la résistance thermique du panneau en fonction de l'épaisseur e_2 de la plaque isolante. En déduire, en le justifiant, l'équation cartésienne de cette courbe.
Échelle donnée : en abscisses 1 cm 5 mm, en ordonnée 1 cm 0,1 $^{\circ}C \cdot W^{-1}$.
3. Préciser l'unité légale de la conductivité thermique.
4. Déduire de l'équation cartésienne de la courbe $R_{thp} = f(e_2)$, la conductivité thermique λ_1 du plâtre seul.
5. Déduire de l'équation cartésienne de la courbe $R_{thp} = f(e_2)$, la conductivité thermique λ_2 de la plaque isolante seule.
6. Calculer le flux thermique à travers un mètre-carré de paroi du four avant l'isolation.
7. Calculer le flux thermique à travers un mètre-carré de paroi du four après l'isolation avec les panneaux composite (10 + 90).
8. Conclure cette étude en calculant l'écart relatif entre les flux thermiques avant et après l'isolation du four.

Exercice n°3

Des tables fournissent l'enthalpie standard de réaction de formation de l'eau liquide :

$$\Delta_r H^{\circ} (H_2O_{(l)}) = -57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Afin de vérifier expérimentalement cette valeur, on réalise l'expérience de calorimétrie suivante :

Dans un calorimètre, considéré comme quasi-adiabatique, de capacité thermique C_{cal} égale à $50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, on mélange 100 mL d'une solution molaire de chlorure d'hydrogène et 100 mL d'une solution molaire d'hydroxyde de sodium.

L'expérience débute à la température ambiante de $20 \text{ }^{\circ}C$.

À l'intérieur du calorimètre, quand la réaction acide-base est terminée, la température finale de la solution est égale à $26,3 \text{ }^{\circ}C$.

Par hypothèse et pour simplifier, on considère que la solution obtenue se comporte, au plan thermique, comme 200 mL d'eau pure de capacité thermique massique c_{eau} égale à $4185 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit lors du mélange des solutions et qui conduit à la formation d'une mole d'eau.
2. Donner la signification de l'enthalpie de réaction de formation de l'eau et justifier son signe.
3. Calculer la concentration molaire volumique en chlorure de sodium dans la solution obtenue. En déduire sa concentration massique et comparer cette valeur à la solubilité du chlorure de sodium afin de justifier l'hypothèse simplificatrice.

- À partir des résultats de l'expérience, calculer l'enthalpie standard de réaction de formation de l'eau liquide.
- Calculer l'écart relatif entre la valeur expérimentale et celle fournie dans les tables.

Données :

Masses molaires atomiques $M_{Na} = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique de l'eau liquide : $\rho_{eau} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$

Volume molaire à 25 °C et sous 1 bar : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

Solubilité du chlorure de sodium à 20 °C : $s_{NaCl} = 358 \text{ g.L}^{-1}$

Option A : Traitements Thermiques

1^{ère} partie

- On désire cémenter un acier non allié dont la teneur massique en carbone est égale à 0,200 %.

On la notera X_0 .

Montrer que sa concentration massique en carbone peut être prise égale à $1,57 \times 10^{12} \text{ g.cm}^{-3}$.

On la notera C_0 .

Donnée : Masse volumique de l'acier : $\rho = 7860 \text{ kg.m}^{-3}$.

- Au cours du traitement de carburation on maintient la teneur massique superficielle en carbone à 0,900 % à la température de 920°C pendant 6 heures.

Calculer la concentration massique superficielle C_f en g.cm^{-3} . Retrouver cette valeur sur la courbe jointe en annexe.

- Montrer que le coefficient de diffusion D du carbone dans l'austénite à 920 °C peut être pris égal à $1,27 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Données :

Enthalpie de diffusion du carbone dans l'austénite : $\Delta_D H^\circ = 141,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Facteur de fréquence $D_0 = 0,200 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- a. Etude de la courbe de pénétration du carbone au bout d'une durée de diffusion $t = 6$ heures (Voir annexe).

La densité de flux de carbone est à chaque instant donné par la première loi de Fick : $J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$ où C est la concentration massique en carbone et x la profondeur de diffusion.

Tracer la tangente à la courbe en $x = 0$ et déterminer sa pente : $\frac{\partial C}{\partial x}$ en g.cm^{-4} .

En déduire la densité de flux J du carbone à la surface de l'acier au bout de 6 heures (on précisera l'unité).

b. Vérification

A partir des lois de Fick, on montre que la densité de flux de carbone à la surface de l'acier est donnée

par la relation : $J = \frac{(C_f - C_0) \sqrt{D}}{\sqrt{\pi} \sqrt{t}}$

Calculer sa valeur au bout des 6 heures de traitement.

- La masse m de carbone ayant pénétré dans une pièce donnée au bout d'un temps t est la suivante :

t $t_1 = 3$ heures	m $m_1 = 11,5$ g
$t_2 = 6$ heures	$m_2 = 16,3$ g

Pourquoi m_2 est-il inférieur à $2 m_1$ alors que $t_2 = 2 t_1$?

6. Au cours du traitement on fait constamment évoluer l'équilibre de la réaction de carburation :
 $\text{CH}_4 = \text{C}_\gamma + 2 \text{H}_2$ réaction (1)
 de façon à favoriser la réaction (1) avec un rendement proche de 100%.
 Lors du traitement d'une pièce donnée, on calcule que la masse de carbone ayant diffusé dans la pièce au bout de 6 heures est de 16,28 grammes. Exprimer la quantité de carbone en mol ayant diffusé au cours des 6 heures de traitement à travers l'interface acier-atmosphère.
 Calculer le volume de méthane pris dans les conditions normales de pression et de température qu'il a été nécessaire d'utiliser pour carburer la pièce d'acier.

Données :

Volume molaire normal : $V_0 = 22,4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2^{ème} partie

On veut cémenter par le méthane CH_4 une pièce en acier non allié. Le but de cette partie est de déterminer le rendement de la carburation.

La réaction s'écrit : $\text{CH}_4 = \text{C}_\gamma + 2 \text{H}_2$ réaction (1)

On admettra que seule cette réaction intervient par la suite.

1. L'enthalpie libre standard de la réaction (1) s'exprime en fonction de la température absolue T par

$$\Delta_r G^\circ = 89\,980 - 109,4 \cdot T \text{ (Exprimée en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

Donner la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction (1) à 920 °C.

On donne $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. Le potentiel carbone X de l'atmosphère utilisée est $X = 0,9$.

Calculer l'activité a_c du carbone dans la zone superficielle de l'acier en équilibre avec l'atmosphère.

On rappelle la relation de Ellis-Gunnarson pour une teneur massique en carbone égale à X :

$$a_c = 1,07 \frac{X\%}{100 - 19,5 X\%} e^{4798,6/T}$$

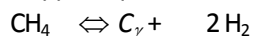
3. La composition de l'atmosphère est telle que $p(\text{CH}_4) + p(\text{H}_2) = 0,4 \text{ bar}$.

Cette relation reste vraie, quelles que soient les réactions qui ont lieu dans le milieu de cémentation.

On pose : $\beta = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4)}$

- Donner l'expression de K en fonction des pressions partielles et de a_c .
 - Exprimer $p(\text{H}_2)$ et $p(\text{CH}_4)$ en fonction de β .
 - En déduire l'expression de K en fonction de β et de a_c .
 - Montrer que $\beta \cong 229$.
4. Initialement, la pièce à cémenter se trouve en équilibre avec l'atmosphère.

On suppose que les nombres de moles des différents corps en présence sont alors :



a moles b moles c moles

On ajoute n moles de méthane. Le système à cet instant peut se représenter par :



a+ n moles b moles c moles

L'ajout du méthane ayant perturbé l'équilibre initial, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre caractérisé par la formation de x moles supplémentaires de C_γ .

- a. Recopier les deux lignes ci-dessous en remplissant les trois cases du tableau :



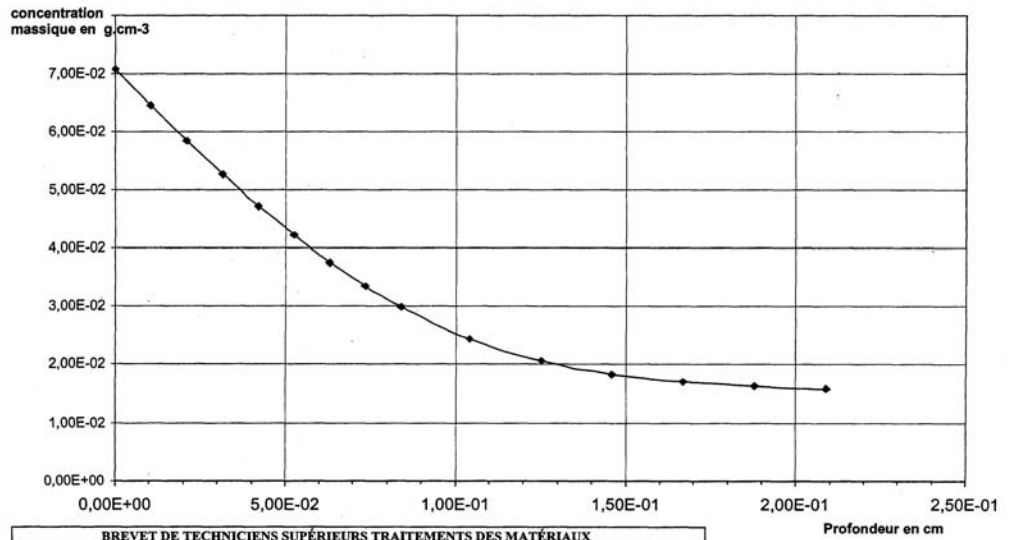
Moles moles moles

- b. Sachant que la valeur de β est conservée à chaque état d'équilibre, exprimer la relation entre x et n.

En déduire le rendement de la réaction : $\eta = \frac{x}{n}$

**Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques
Option A : Traitements Thermiques**

Annexe : Courbe de pénétration du carbone $C = f(x)$



BREVET DE TECHNICIENS SUPÉRIEURS TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2004
Code : TMPC A	Sous-épreuve spécifique à chaque option - U4.3		Page 5 sur 5
		Option A : Traitements Thermiques	