

Sujet BTS 2005

Sous-épreuve commune aux deux options : Sciences Physiques et Chimiques

EXERCICE I : ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Banque de données :

$$M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

structure cristalline de Al : réseau C.F.C. arête de la maille a : $a = 405 \text{ pm}$

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

$$\text{masse volumique de l'eau : } 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

rayon atomique du nickel : 124 pm

Nombre d'électrons de valence de l'aluminium : $n_{\text{Al}} = 3$

Nombre d'électrons de valence du nickel : $n_{\text{Ni}} = 0$

1. Structure cristalline de l'aluminium

- Représenter une maille conventionnelle du réseau dans lequel l'aluminium cristallise.
- Mettre en évidence à l'aide d'un schéma, 2 directions suivant lesquelles les rangées d'atomes sont à empilage compact.
- 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.

2. Constantes physiques de l'aluminium

- Calculer la masse volumique de l'aluminium.
- En déduire sa densité par rapport à l'eau.

3. Possibilités de solutions solides dans l'aluminium

- Dans un réseau C.F.C., représenter un site interstitiel octaédrique et un site interstitiel tétraédrique. Déterminer leur nombre par maille.
- Pour un réseau C.F.C., un site interstitiel octaédrique a un rayon plus important qu'un site interstitiel tétraédrique. Calculer le rayon d'un interstice octaédrique. Peut-on envisager l'existence de solution solide d'insertion avec du nickel ?
- Pour justifier la stabilité du composé NiAl on calcule sa concentration électronique :

$$c_e = \frac{n_{\text{Al}}x + n_{\text{Ni}}y}{x + y}$$

x et y désignant la fraction atomique de l'élément considéré dans le composé. Pour que ce composé soit stable, c_e doit prendre l'une des valeurs : $3/2$, $7/4$ ou $21/13$. Calculer c_e et conclure.

EXERCICE II

les questions 1), 2) et 3) sont indépendantes

Banque de données :

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: S : 32,1

Potentiels redox standard / ESH, à 25°C , en V

$$\text{CO}_{2\text{aq}} / \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 : -0,49 \quad \text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2 : 0,17 \quad \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} : 1,51$$

1. Dosage d'une solution S_1 de permanganate de potassium

On effectue un dosage volumétrique des ions permanganate MnO_4^- par l'acide oxalique $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ en milieu acide sulfurique de $\text{pH} = 0$, en utilisant une solution S d'acide oxalique de concentration $C = 0,125 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dans un erlenmeyer, on place un volume $v = 10,0 \text{ mL}$ de solution S, 5 mL d'acide sulfurique dilué au demi et de l'eau. Il faut verser un volume v_1 de solution S_1 de permanganate de potassium placée dans une burette pour obtenir une coloration rose persistante après agitation.

- Après avoir écrit les deux demi-équilibres redox, écrire l'équation bilan de la réaction correspondant à ce dosage. Montrer qualitativement que cette réaction peut être considérée comme totale.
- Préciser à quoi correspond la coloration rose persistante après agitation puis calculer le volume v_1 sachant que la solution S_1 a une concentration $C_1 = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en permanganate de potassium.

2. Détermination de la teneur en soufre dans une fonte

Le principe est d'oxyder tout le soufre contenu dans la fonte en dioxyde de soufre SO_2 par combustion d'un échantillon de fonte réduite en copeaux dans un courant de dioxygène. Le dioxyde de soufre ainsi formé, soluble dans l'eau, est dosé par une solution oxydante en milieu acide sulfurique à $\text{pH}=0$.

- On prépare d'abord 500,0 mL de solution S_1 de permanganate de potassium en effectuant une dilution précise au cinquantième d'une solution S_1 de concentration $C_1 = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
Comment procède-t-on ?
- On utilise 2,0g de copeaux de fonte dont on effectue la combustion complète dans le dioxygène.
Ecrire l'équation qui traduit l'oxydation du soufre en dioxyde de soufre.
- Il faut utiliser un volume $v_1 = 5,7 \text{ mL}$ de solution S_1 en milieu acide sulfurique à $\text{pH}=0$ pour oxyder tout le dioxyde de soufre formé. Ecrire l'équation bilan qui traduit l'action des ions permanganates sur le dioxyde de soufre, vérifier qualitativement que cette réaction est totale puis calculer le pourcentage en masse de soufre contenu dans cette fonte.

3) Acido-basicité

L'acide oxalique est un diacide faible dont les deux bases conjuguées sont $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ et $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Les constantes d'acidité K_{A1} pour le couple $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 / \text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ et K_{A2} pour le couple $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sont telles que $\text{p}K_{A1} = 1,3$ et $\text{p}K_{A2} = 4,3$.

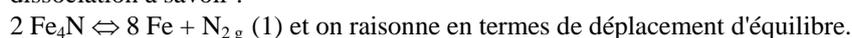
- Ecrire les équilibres caractérisés par les constantes K_{A1} et K_{A2} .
- Sur un axe gradué en unités pH , placer les domaines de prédominance concernant les trois formes que peut prendre l'acide oxalique en solution (on expliquera brièvement en utilisant les constantes d'acidité).
- On s'intéresse aux solutions d'ions $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$. On admettra qu'à l'équilibre la seule réaction qui impose la concentration des espèces chimiques est :

$$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^- + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$$
 - Préciser les propriétés acido-basiques de l'ion $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$.
 - Définir puis calculer la constante d'équilibre de la réaction proposée. Que peut-on en conclure ?
 - Vérifier alors que le pH d'une telle solution vaut 2,8.
 - Une telle solution est-elle une solution tampon ? Justifier votre réponse.

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

Exercice 1 : Stabilité du nitrure de fer γ' et nitruration gazeuse

On veut étudier la stabilité du nitrure Fe_4N , noté habituellement γ' . Pour cela, on considère sa réaction de dissociation à savoir :



La pression de diazote qui correspond à l'équilibre entre le fer et son nitrure sera notée $p_{\text{N}_2 \text{ éq}}$. On l'appelle parfois "pression de dissociation du nitrure".

Dans tout l'exercice, on ne tiendra pas compte des éventuels effets de la cinétique chimique.

Données :

- Enthalpies standard de formation à 298 K :

Constituants	Fe_α	N_2	Fe_4N
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	0	-10,9

- Constante d'équilibre de la réaction (1) à 25°C : $K_1 = 11$

Les parties sont totalement indépendantes les unes des autres.

- Etude à 25°C
 - Exprimer la constante d'équilibre K_1 de cette réaction en fonction des activités des différentes espèces chimiques puis dans un deuxième temps en fonction de la pression partielle en diazote à l'équilibre.
 - Donner alors la valeur de la pression en diazote à l'équilibre $p_{\text{N}_2 \text{ éq}}$
 - Justifier l'affirmation suivante: "Lorsque le nitrure de fer est en contact avec un mélange gazeux dont la pression partielle de diazote est inférieure à la pression partielle à l'équilibre $p_{\text{N}_2 \text{ éq}}$, il se dissocie en Fer (Fe) et diazote (N_2).

d. Conclure sur la stabilité du nitrure à température ambiante (25°C) et sous pression atmosphérique usuelle. On rappelle que l'air est composé d'environ 78% de diazote.

2. Influence de la température sur la stabilité du nitrure.

a. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (1) pour la dissociation du nitrure Fe₄N.

b. La réaction de dissociation du nitrure est-elle endothermique ou exothermique ?

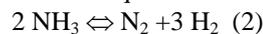
c. En déduire le sens de déplacement de l'équilibre puis l'influence sur la stabilité du nitrure si on augmente la température du système.

3. Nitruration gazeuse :

Aux températures de nitruration (520-580°C), la pression de diazote qui correspond à l'équilibre entre le fer et son nitrure y' dépasse 1000 bar. Il est donc impossible d'obtenir ce nitrure en faisant réagir le fer et le diazote à pression atmosphérique. Pour nitrurer le fer à cette pression, on utilise de l'ammoniac NH₃

a. On rappelle que l'ammoniac n'est pas stable aux températures de nitruration.

A la température T, sous une pression P, l'ammoniac se dissocie en diazote et dihydrogène suivant une réaction endothermique qui aboutit à un équilibre chimique.



o Soit 2 n₀ la quantité d'ammoniac à l'état initial. Soit x l'avancement de la réaction.

Proposer un tableau qui décrit l'évolution de la réaction.

o Rappeler la définition du taux de dissociation a de l'ammoniac. Exprimer a en fonction de x et n₀.

o Montrer que la constante d'équilibre pour cette réaction est donnée en fonction de a et de

$$\text{la pression totale p par : } K_2 = \frac{27 \alpha^4}{16(1-\alpha)^2(1+\alpha)^2} p^2$$

o Déterminer le taux de dissociation de l'ammoniac sous une pression p = 1,0 bar, à la température de 520°C.

On donne : K₂(520°C) = 2,00x10⁴

Les candidats qui n'ont pas de calculatrice permettant la résolution de ce type d'équation, résoudront l'équation après avoir effectué les approximations suivantes : (1 + α)⁴ = 1 et α⁴ = 1

Conclusion.

b. Ecrire l'équation de nitruration qui a lieu au contact de la pièce.

Exercice 2 : Transferts thermiques dans une barre métallique

Les deux parties sont indépendantes

Première partie

Les lois de Fourier permettent de déterminer la répartition des températures dans une tige cylindrique dont une extrémité est chauffée. La résolution des équations conduit dans le cas d'une tige de grande longueur et quand le régime stationnaire est atteint à : T - T_a = (T₀ - T_a) e^{-kx} avec :

k = 0

T : température à la distance x de l'extrémité chauffée.

T₀ : température en x = 0.

T_a = 20 °C : température ambiante.

λ : conductivité thermique du métal.

h : coefficient d'échange convecto-radiatif entre la tige et l'air ambiant.

r = 1,0 cm : rayon de la tige.

Une étude expérimentale a permis de relever les couples de valeurs figurant dans le tableau ci-dessous :

x en cm	10	20	30	40	50	60	70
T en °C	127	84,2	58,3	42,9	33,7	28,2	24,9

1. Représenter graphiquement ln(T - T_a) en fonction de x. Les unités à utiliser sont celles du S.I.

2. Déduire du graphique, ou par une analyse de régression linéaire :

a. k en m⁻¹.

- b. T_0 en °C.
3. Calculer h si $\lambda = 376 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Préciser l'unité S.I. de h .

Seconde partie :

Une tige cylindrique du même métal que ci-dessus, de rayon $r = 1,0 \text{ cm}$ et de longueur utile $L = 0,50 \text{ m}$ est entourée d'un manchon isolant de telle sorte que les échanges thermiques soient uniquement conductifs. Une extrémité de la tige est maintenue à la température de 200 °C tandis que l'autre extrémité plonge dans de la glace fondante à 0 °C .

1. L'équation de la chaleur en conduction unidirectionnelle dans le cas considéré, est : $\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$

Dans cette équation T représente la température comme fonction du temps t et de l'abscisse x ; a désigne la diffusivité du métal.

Quelle forme simple prend cette équation si l'on se place dans le cas d'un régime stationnaire (c'est à dire quand la température ne dépend plus du temps) ?

Dans la suite de l'exercice, on se placera dans le cas du régime stationnaire.

2. Montrer, à la suite d'intégrations, que la température en un point d'abscisse x , est de la forme : $T = A.x + B$ où A et B sont des constantes (l'axe des x est parallèle à la tige, orienté vers les températures décroissantes et son origine correspond à la température de 200 °C).
Déterminer les valeurs numériques des constantes A et B .