

BTS 2009

Partie commune

Exercice n°1 : Etude cristallographique de l'argent

Données :

$$\text{Volume d'une sphère de rayon } R : V = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Masses molaires atomiques : $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Au}) = 89 \text{ g.mol}^{-1}$

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

L'argent, de rayon atomique $R = 144 \text{ pm}$, cristallise avec un réseau cubique à faces centrées C.F.C. Selon leur taille, des atomes étrangers E peuvent pénétrer dans le réseau d'argent et former une solution solide, dite selon le cas, d'insertion (SSI), par occupation des sites interstitiels, ou de substitution (SSS), par remplacement des atomes d'argent.

1. Représenter une maille conventionnelle du réseau dans lequel l'argent cristallise et dénombrer le nombre d'atome d'argent par maille.
2. Quelle est la relation entre le rayon atomique R et le paramètre de la maille a ? Justifier la réponse ? Donner la valeur de ce paramètre a.
3. Calculer la masse volumique de l'argent pur.
4. Déterminer la coordinence (nombre de premiers voisins), puis la compacité du réseau C.F.C.
5. Lorsqu'elle se produit, l'insertion fait intervenir les divers sites cristallographiques.
 - a. Préciser le nombre de sites octaédriques et tétraédriques contenus dans une maille CFC.
 - b. Calculer le rayon maximum r_i d'un atome étranger E sphérique se logeant, sans déformation du réseau, au sein d'un site octaédrique.
6. L'or, de rayon atomique $R' = 147 \text{ pm}$, donne une solution solide α avec l'argent. A partir de cette donnée et des résultats précédents, déterminer la nature de cette solution solide α (substitution ou insertion). Justifier la réponse.

Exercice 2 : Détermination de la chaleur latente de fusion de la glace

Donnée : la capacité thermique massique de l'eau est $c_e = 4185 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Un calorimètre adiabatique muni de ses accessoires de capacité thermique totale $C = 120 \text{ J.K}^{-1}$. Il contient un ensemble en équilibre thermique à la température θ_1 de $0,0 \text{ }^\circ\text{C}$ constitué de $m_1 = 250 \text{ g}$ d'eau et d'un morceau de glace de masse $m_2 = 40 \text{ g}$. Une résistance chauffante totalement immergée est alimentée sous la tension $U = 24,0 \text{ V}$.

L'intensité est alors égale à $2,5 \text{ A}$.

L'accroissement de la température $\Delta\theta$ atteint $28,8 \text{ }^\circ\text{C}$ après $14 \text{ min } 20 \text{ s}$ de chauffage.

1. Préciser la signification du mot adiabatique.
2. Décrire l'évolution du morceau de glace entre l'état initial et l'état final.
3. Ecrire les expressions des quantités de chaleurs Q_1, Q_2, Q_3 , reçues respectivement par :
 - la masse m_1 d'eau,
 - le morceau de glace de masse m_2 ,
 - le calorimètre
4. Ecrire l'expression de la quantité de chaleur Q_4 fournie par la résistance chauffante.
 - a. Ecrire sous forme littérale l'équation calorimétrique relative à l'échange de chaleur ayant eu lieu.
 - b. Calculer la chaleur latente de fusion de la glace L_f en précisant l'unité.

Exercice n°3 : Séparation des sulfures métalliques dans un minerai

Données:

Produits de solubilité K_s de quelques sulfures.

sulfure	CuS	PbS	CdS	SnS	ZnS	CoS	NiS	MnS
K_s	$10^{-35,2}$	$10^{-26,6}$	$10^{-26,1}$	10^{-25}	$10^{-23,8}$	$10^{-20,4}$	$10^{-18,5}$	$10^{-9,6}$

On donne pour le couple $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ $\text{p}K_{a1}=13$, et pour le couple $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ $\text{p}K_{a2}=7$

Un minerai susceptible de contenir les éléments métalliques suivants: Cu; Pb; Cd; Sn; Zn; Co; Ni et Mn est attaqué par une solution aqueuse. Après l'attaque, on suppose que tous les éléments métalliques sont passés en solution sous forme d'ions M^{2+} .

On fait ensuite barboter dans cette solution de l'hydrogène sulfureux H_2S qui entraîne la présence d'ions HS^- et S^{2-} en solution.

1.

a. Ecrire l'équation de l'équilibre acido-basique correspondant à chacun des couples HS^-/S^{2-} et H_2S/HS^-

b. Exprimer les constantes d'équilibre K_{a1} et K_{a2} en fonction des concentrations molaires des espèces chimiques.

c. Exprimer le rapport $\frac{[S^{2-}] \cdot [H_3O^+]^2}{[H_2S]}$ en fonction de K_{a1} et K_{a2} .

2. Soit le sulfure d'un métal M; on obtient à l'équilibre en solution:



a. Exprimer le produit ionique P_i correspondant à cet équilibre en fonction des concentrations molaires de chaque espèce en solution.

b. Quelle condition doit satisfaire ce produit ionique par rapport au produit de solubilité K_s pour que le sulfure MS précipite?

3. On montre qu'à l'équilibre dans cette solution le produit ionique P_i peut s'exprimer de la forme:

$$P_i = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [M^{2+}] \cdot [H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

On suppose que dans la solution, $[H_2S]$ est maintenue égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Par ailleurs on considère que la totalité des ions métalliques M^{2+} d'une espèce a précipité sous forme de sulfure MS lorsque la concentration $[M^{2+}]$ atteint une valeur égale ou inférieure à $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. On peut alors procéder à une séparation par filtration des sulfures des différents métaux présents en fixant le pH de la solution.

a. Dans ces conditions ($[H_2S] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[M^{2+}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) calculer la valeur du produit ionique P_i lorsqu'on ajuste le pH de la solution à zéro.

b. A pH=0 quels sont les métaux qui ont précipité sous forme de sulfure dans la solution? Justifier votre réponse.

Partie spécifique

Exercice n°1

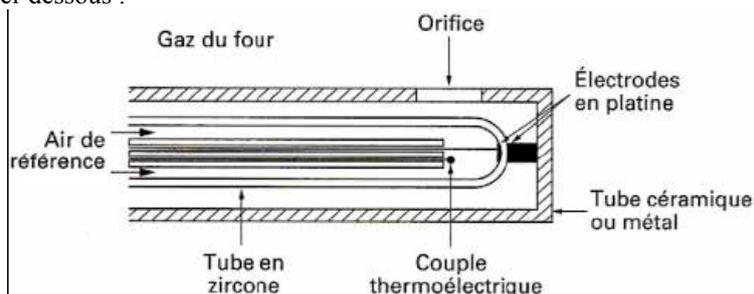
Evaluation du potentiel carbone dans un four de cémentation.

1. Donner la définition du potentiel carbone

Un procédé est particulièrement utilisé en industrie pour mesurer le potentiel carbone. Il s'agit de la sonde à oxygène.

2. La sonde à oxygène :

a. Donner le principe de fonctionnement de la sonde à oxygène en s'aidant éventuellement du schéma ci-dessous :



b. On rappelle la loi de Nernst simplifiée :
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^v}{a_{\text{Red}}^v}$$

En vous aidant de cette loi, établir la différence de potentielle aux bornes de la sonde et montrer qu'elle peut s'exprimer par la relation :

$$E(\text{mV}) = 0,0215 \times T \times \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{réf})}{P_{\text{O}_2}(\text{four})} \text{ avec } E \text{ en mV, } T \text{ en Kelvin,}$$

$P_{\text{O}_2}(\text{ref})$ la pression partielle du dioxygène dans l'air ambiant = 0,209 bar

$P_{\text{O}_2}(\text{four})$ la pression partielle du dioxygène dans l'atmosphère du four.

- c. Dans un four de traitement des aciers, pour effectuer une cémentation, on impose comme consigne une température de 930°C après avoir injecté les gaz nécessaires on lit sur la sonde à oxygène la tension suivante : $E = 1141 \text{ mV}$, calculer $P_{\text{O}_2}(\text{four})$.
- d. Calculer l'activité du carbone a_c et en déduire le potentiel carbone %X de l'atmosphère, sachant que la pression partielle en monoxyde de carbone CO est $P_{\text{CO}} = 0,200 \text{ bar}$.
On donne : l'équilibre $\text{CO} = \text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ avec $K = 3,68 \cdot 10^{-10}$.

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

avec T en K et %X représentant le potentiel carbone.

3. On produit ce type d'atmosphère à partir d'un générateur endothermique. La combustion du méthane CH_4 est incomplète. Quels sont les produits formés ? Expliquer pourquoi cette réaction permet de réaliser une atmosphère de cémentation.

Exercice n°2

COMPARAISON DE DIFFERENTS TRAITEMENTS DE NITRURATION

- Traitement de nitruration sous atmosphère
 - Quel gaz injecté dans l'atmosphère du four permet la nitruration lorsqu'il est en contact avec la pièce ?
 - Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre de la réaction de décomposition de l'ammoniac suivante :

$$2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \quad (1)$$
 - On connaît la valeur de cette constante pour deux températures différentes :
à 25°C elle vaut $K_{298} = 1,45 \cdot 10^{-6}$
à 550°C elle vaut $K_{823} = 31426,32$
Que peut-on déduire qualitativement de ces valeurs sur l'avancement de la réaction (1)
 - Justifier le fait qu'on réalise cette nitruration hors équilibre avec excès d'ammoniac et à la température de 550 °C ?
- Traitement de nitruration ionique sous « vide »
 - Quels sont le ou les gaz injecté(s) dans le four lors d'une nitruration ionique ?
 - Expliquez brièvement ce qu'il se passe dans le four. Indiquer la polarité de la pièce, l'ordre de grandeur de la différence de potentiel et s'il est nécessaire de chauffer préalablement les pièces à nitrurer dans le four.
- Expliquer en quelques lignes les avantages d'une nitruration ionique par rapport à une nitruration gazeuse classique.