BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR

TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUEES

Sous-épreuve commune aux deux options

- U4.1 -

SESSION 2016

Durée : 2 heures

Coefficient : 2

Matériel autorisé :
Toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante (Circulaire n°99-186, 16/11/1999).

Documents à rendre avec la copie :

- Annexe 1 … ..... page 10/11
- Annexes 2, 3, 4 ..... page 11/11

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 11 pages, numérotées de 1/11 à 11/11.

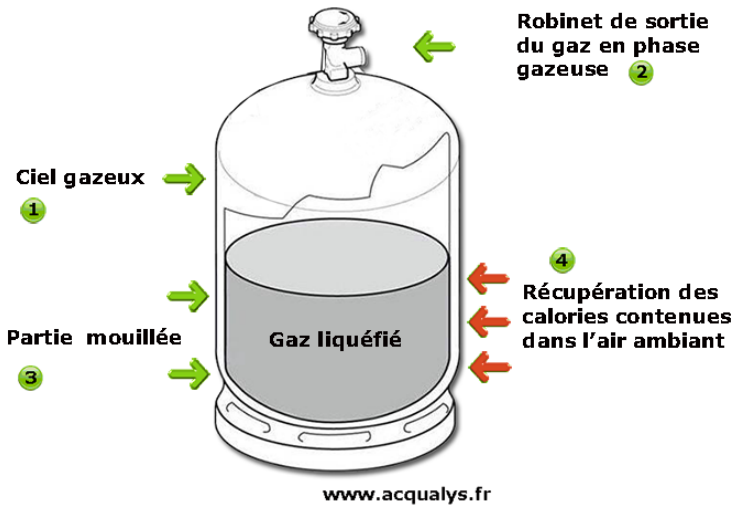
Exercice 1 – CHANGEMENTS d'ETATS – 8 points

Document n°1 : *Extrait du site A3TS (Association de Traitement Thermique et de Traitement de Surface)*

Propane C_3H_8 gaz d'enrichissement

Gaz du type hydrocarbure saturé ou alcane qui par craquage sous l'effet de la température va produire une atmosphère riche en carbone, permettant ainsi un apport de cet élément en surfaces de pièces métalliques. Ce gaz est utilisé soit seul (procédés de traitement par plasma, cémentation basse pression), soit dilué avec de l'azote en cémentation, soit en complément d'un gaz porteur (atmosphère endothermique ou azote méthanol craqué, etc.). Il a alors pour effet d'augmenter la richesse en carbone du mélange en favorisant l'augmentation du CO et la diminution du CO_2 .
Ce gaz est disponible en bouteilles ou en bonbonnes, livré à l'état liquide (GPL).
Il est souvent recommandé de prendre la qualité dite dépropylénée.

Document n°2 : fonctionnement d'une bouteille de gaz. *Extrait du site acqualys.fr*



Sur ce schéma d'une bouteille de gaz, sont mis en évidence :

- le ciel gazeux (1) correspondant à la phase gazeuse,
- le robinet (2),
- la phase liquide nommée partie mouillée (3).

Sur l'ANNEXE 1 (page 10/11) est représentée la courbe d'équilibre gaz – liquide pour le propane *(Extrait du site Air Liquide)***.**

Données :

- On rappelle que T(K) = θ(°C) + 273.
- Pour le propane :
  - Masse molaire moléculaire du propane : $M(C_3H_8)$ = 44 g·mol^{-1}
  - Masse volumique du propane liquide (à 20°C) : 520 kg.m^{-3}
  - A pression atmosphérique, le propane sera considéré comme un gaz parfait.
- Pression atmosphérique : 1,0 bar = 1,0x10^5 Pa
- Équation de Clapeyron pour le changement d'état liquide → gaz :

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{L_V}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

  - L_V = chaleur latente de changement d'état liquide → gaz pour le propane.
  - P : pression de changement d'état (en Pa) à la température absolue T.
  - P_0 : pression de changement d'état (en Pa) à la température absolue T_0.
  - Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J·mol^{-1}·K^{-1}

Le but de cet exercice est d'étudier les conditions de stockage de bonbonnes de propane utilisé dans un atelier de Traitements Thermiques.

La question 1.5. est totalement indépendante des autres questions.

1.1. Donner le nom du changement d'état liquide → gaz.

1.2. Placer sur le graphique en **ANNEXE 1 (page 10/11, à rendre avec la copie)** l'état liquide et l'état gazeux de part et d'autre de la ligne d'équilibre liquide / gaz.

1.3.

1.3.a. Par lecture de ce graphique, déterminer la valeur T_0 de la température T lorsque la pression P est la pression atmosphérique notée P_0. Faire apparaître le point correspondant sur le graphique.

1.3.b. De la même manière, déterminer la valeur de la pression P dans la bouteille si la température ambiante est θ = 20 °C.

1.3.c. A partir de ces deux résultats, calculer la valeur de la chaleur latente de vaporisation L_V. Préciser l'unité de L_V *(justifier par une équation aux dimensions)*.

1.3.d. La valeur donnée par le site Air Liquide est $L_V = 4{,}3 \times 10^2$ kJ·kg^{-1}.

Indiquer si cette donnée est compatible avec la valeur déterminée à la question 1.3.c.

1.4.

1.4.a. La pression atmosphérique étant de 1 bar, quelle doit être la pression minimale dans la bouteille pour que le propane gazeux puisse sortir par le robinet quand on l'ouvre ?

En se référant à l'**ANNEXE 1**, relever la température minimale qui permet d'utiliser la bonbonne de propane.

1.4.b. D'après le fabricant, la pression maximale que peut supporter la bonbonne est P = 30 bar.

En se référant à l'**ANNEXE 1**, déterminer la température maximale que peut supporter la bonbonne.

1.4.c. Donner l'intervalle de températures dans lequel la bonbonne est utilisable.

Commenter l'affirmation suivante : « Les bonbonnes de propane peuvent être stockées à l'extérieur en France ».

1.5. Une bonbonne de référence M50 contient 50 L de propane à l'état liquide. Calculer le volume de gaz correspondant à la température ambiante (θ = 20 °C) et à la pression atmosphérique.

Exercice 2 – ANALYSE SPECTROPHOTOMETRIQUE D'UN ACIER – 8 points

Données :

Potentiels standards :
$E°(Mn^{2+}/Mn)$ = -1,19 V
$E°(MnO_4^-/Mn^{2+})$ = 1,51 V
$E°(IO_4^-/IO_3^-)$ = 1,86 V
$E°(H_{(aq)}^+/H_2)$ = 0,00 V

Masses molaires :
$KMnO_4$: 158,0 $g.mol^{-1}$
Mn : 54,9 $g.mol^{-1}$

Le responsable d'un laboratoire souhaite vérifier la teneur en élément manganèse Mn dans un acier C55 dont la composition chimique est fournie en **ANNEXE 2 (page 11/11)**.

Pour réaliser cette analyse, il faut, après attaque de l'acier par un mélange d'acides, oxyder les ions manganèse II de la solution obtenue en ions permanganate où le manganèse passe au degré d'oxydation VII.

Les ions permanganate ayant une couleur caractéristique violette, il est facile de les doser par spectrophotométrie.

2.1. Attaque de l'acier :

L'attaque est réalisée à chaud dans un mélange d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 et d'acide orthophosphorique H_3PO_4.
La masse d'acier attaquée est **m_0 = 10,012 g**
Écrire l'équation de l'attaque du manganèse Mn par les ions $H^+_{(aq)}$ sachant qu'il se forme des ions Mn^{2+} accompagné d'un dégagement de dihydrogène. Préciser s'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction ou d'une réaction acidobasique.

2.2. Oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_4^- :

Tous les ions Mn^{2+} de la solution précédente sont oxydés par les ions IO_4^- d'une solution de periodate de potassium KIO_4. La solution ainsi obtenue est étendue à **1,00 L** avec de l'eau distillée après refroidissement et sera notée **S_0**.

2.2.a. Quels sont les couples rédox mis en jeu dans cette réaction ?

2.2.b. Écrire les deux demi-équations puis l'équation bilan d'oxydation des ions manganèse Mn^{2+} par les ions periodate IO_4^-.

2.2.c. En considérant les valeurs de potentiels rédox standards, justifier simplement que la réaction est totale. Aucun calcul de constante d'équilibre n'est demandé.

2.3. Préparation des solutions étalons :

On a préparé 100 mL d'une solution mère, notée $S_{mère}$, d'ions Mn^{2+} de concentration molaire égale à **$2{,}00.10^{-3}$ mol.L^{-1}**.

Pour préparer des solutions étalons, on introduit respectivement dans 5 béchers les réactifs suivants :

Solution étalon	**S_{fille0}**	**S_{fille1}**	**S_{fille2}**	**S_{fille3}**	**S_{fille4}**
Volume de solution $S_{mère}$ (mL)	0	5	10	15	20
eau (mL)	40	40	40	40	40
H_2SO_4 (mL)	8	8	8	8	8
H_3PO_4 (mL)	8	8	8	8	8
KIO_4 (g)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

On respecte ensuite un protocole qui a pour but d'oxyder les ion Mn^{2+} présents dans les solutions d'ions permanganates MnO_4^-. Après chauffage (qui a pour but de favoriser la réaction d'oxydation), on laisse refroidir les solutions que l'on étend à **100mL** avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée en conservant la numérotation.

Calculer la concentration molaire $[MnO_4^-]$ en ions MnO_4^- de chaque solution étalon ainsi réalisée en présentant un exemple de calcul, puis compléter le tableau de l'**ANNEXE 3 (page 11/11) à rendre avec la copie**.

2.4. Détermination de la teneur en élément Mn de l'acier :

On mesure ensuite l'absorbance A de chacune des cinq solutions étalons précédentes afin de tracer la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en ions MnO_4^- représentée en **ANNEXE 4 (page 11/11)**.

2.4.a. La solution S_0 *(préparée par attaque de l'acier)* a été diluée 5 fois puis son absorbance a été mesurée. Le spectrophotomètre indique une absorbance **A = 0,588**. En utilisant la courbe d'étalonnage, calculer la concentration molaire $[MnO_4^-]$ de la solution S_0. Expliquer la méthode utilisée et détailler les calculs.

2.4.b. Sachant que la totalité de l'élément manganèse contenu dans la prise d'essai de l'acier se retrouve à l'état d'ions MnO_4^- dans la solution S_0 (de concentration molaire $[MnO_4^-]$ = **$1,28.10^{-3}$ mol.L^{-1}**), que la masse d'acier traité est m_0 = 10,012 g et que le volume total de la solution S_0 = 1,00 L :

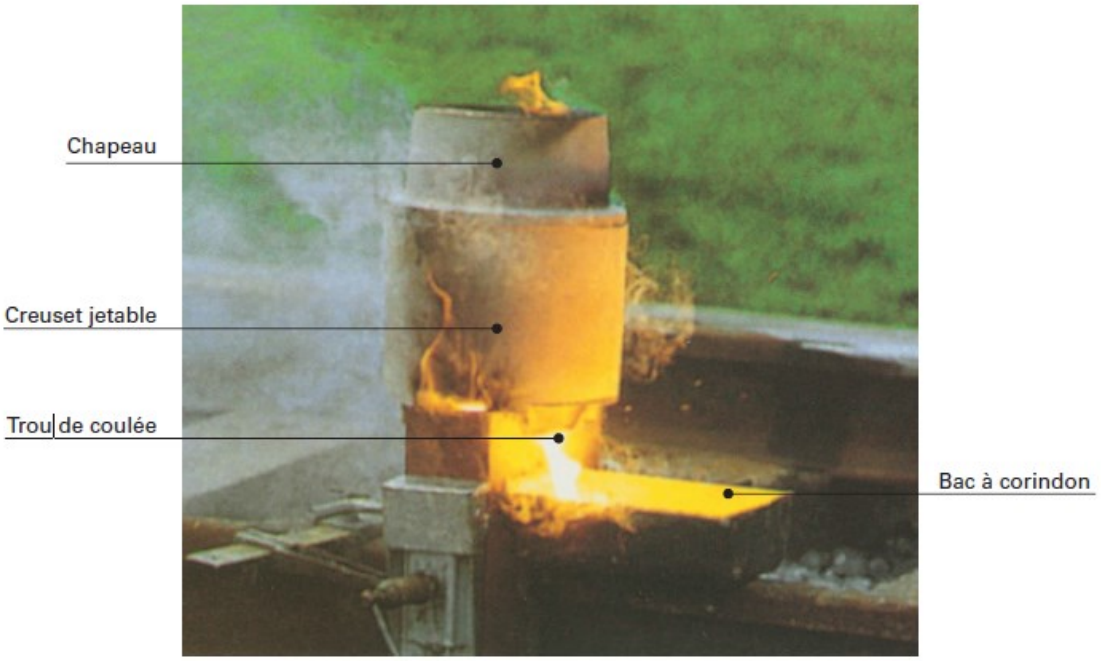
- Calculer la masse de manganèse dissout dans la solution S_0.
- Calculer la teneur massique en élément manganèse dans l'acier et la comparer à celle fournie par l'aciériste.

Exercice 3 – ALUMINOTHERMIE et SOUDURE DE RAILS – 4 points

Pour réaliser la soudure sur des pièces métalliques, par exemple entre rails de chemin de fer, on emploie une technique de production du fer **appelée aluminothermie.**

Document n°3 : *Extrait de l'article BM7781 des* « Techniques de l'ingénieur »

La soudure aluminothermique constitue la dernière étape permettant de réaliser une voie continue à partir des LRS (longues barres soudées) électriquement. […]
Le procédé consiste à fabriquer de l'acier liquide, formé par la réaction chimique entre de l'aluminium et des grains d'oxydes de fer, coulé entre des abouts de rails distants de 25 millimètres et des moules latéraux étanches, en matière réfractaire. Le lingot, après solidification, a refondu les deux extrémités des rails et les a rendus solidaires.



Données :

	$Al_{(s)}$	$Al_2O_{3(s)}$	$Fe_{(s)}$	$Fe_3O_{4(s)}$
Enthalpies molaires standard de formation à 25°C $\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	0	-1675,7	0	-1117,3
Température de fusion (°C)	660	2054	1538	1597
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	27,0	102,0	55,8	231,4

L'équation de la réaction intervenant dans le procédé d'aluminothermie est :

$$\mathbf{3\ Fe_3O_4 + 8\ Al \leftrightarrows 9\ Fe + 4\ Al_2O_3}$$

3.1.

3.1.a. Exprimer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0_{298}$ pour cette réaction en fonction des données puis faire l'application numérique.

Conclure sur le caractère exothermique ou endothermique de cette réaction.

3.1.b. La température au moment de la soudure est supérieure à 2400°C.

- Au moment de la soudure, quels sont les états physiques des réactifs et des produits de la réaction ?

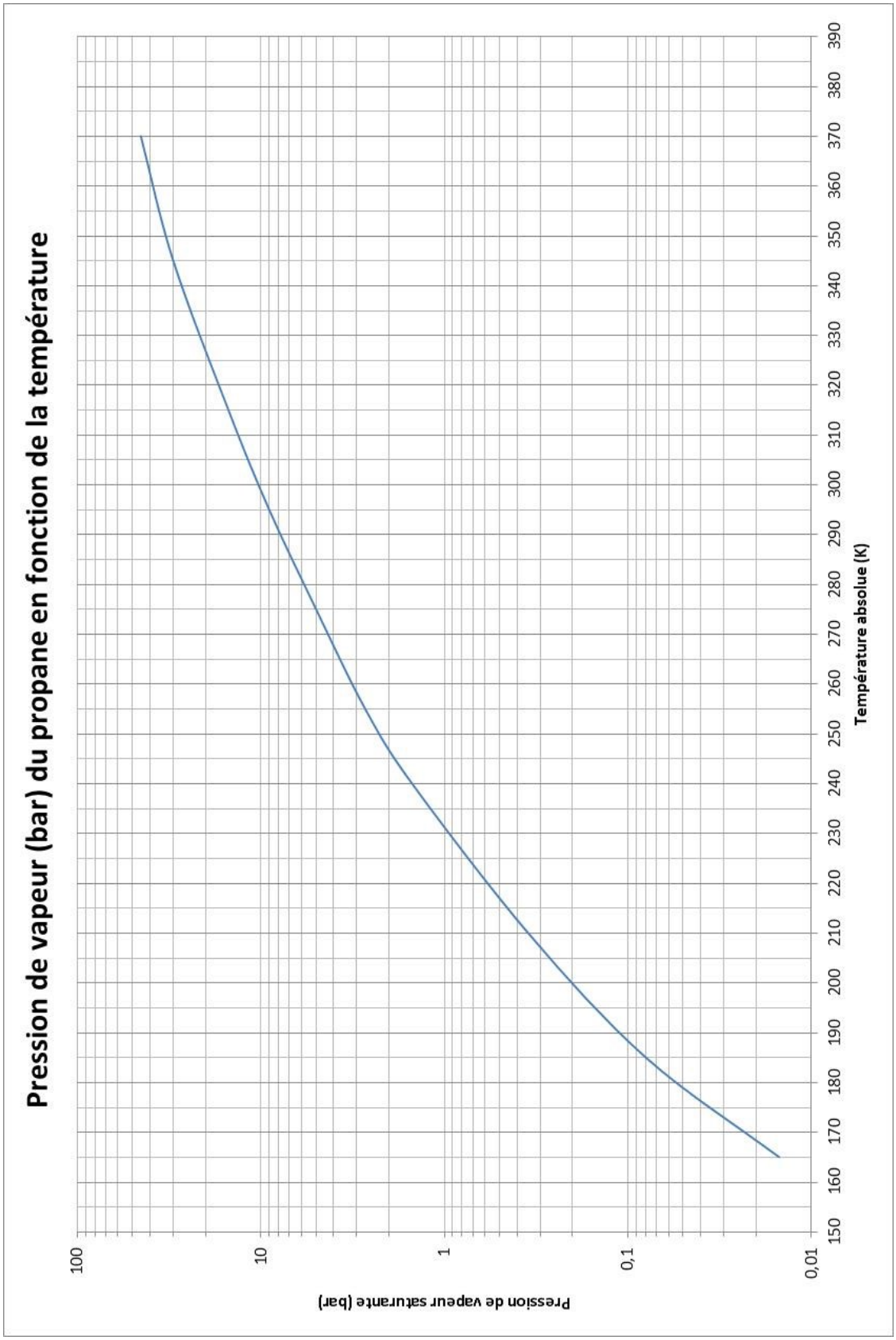
  Réécrire l'équation en précisant ces états physiques.
- Justifier la phrase du document n°3 : *« Le lingot, après solidification, a refondu les deux extrémités des rails et les a rendus solidaires »*.

3.2. Pour souder 2 rails, il faut 8,0 kg de fer.

En considérant la réaction comme totale, déterminer la masse d'oxyde de fer à introduire dans le creuset.

On attend une réponse argumentée.

ANNEXE 1 (Encyclopédie Airliquide)
(à rendre avec la copie)



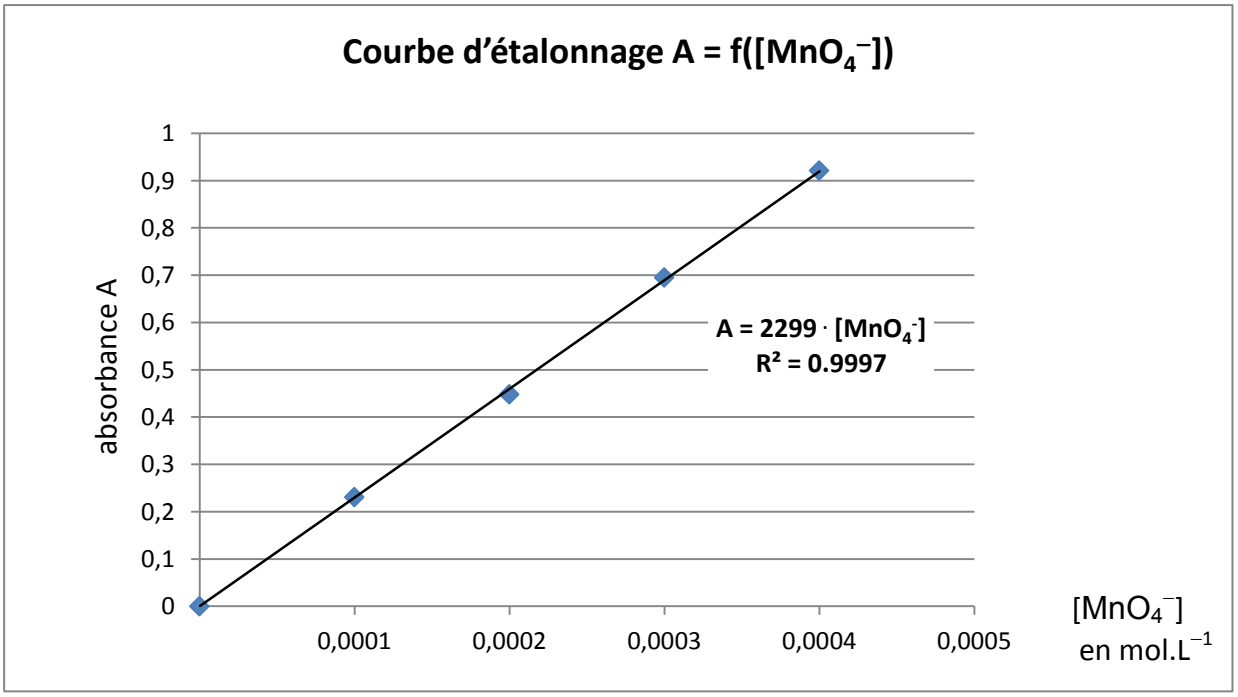
Page à rendre avec la copie

ANNEXE 2

Composition chimique de l'acier C55 en pourcentage massique :

C	S	Mn	P	Si
0,52 - 0,60	≤ 0,035	0,60 - 0,90	≤ 0,035	0,40 maxi

ANNEXE 3 : (à compléter)

Solution étalon	S_{fille0}	S_{fille1}	S_{fille2}	S_{fille3}	S_{fille4}
$[MnO_4^-]$ en mol.L^{-1}					
Absorbance **A** pour une longueur d'onde λ=530 nm	0	0,231	0,448	0,695	0,921

ANNEXE 4