

Sujet 1999

Partie Commune

Exercice 1 : Germination au sein d'un métal fondu :

Quelques données relatives au cuivre :

Masse volumique : $8,92 \text{ g. cm}^{-3}$.

Température de fusion : $1083 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Energie interfaciale solide-liquide : $0,20 \text{ J.m}^{-2}$.

Chaleur latente de fusion : 200 kJ.kg^{-1} .

1. On considère un métal pur à l'état fondu subissant un refroidissement produisant une solidification précédée d'une surfusion. Donner l'allure de la courbe de refroidissement $\theta = f(t)$.
2. Définir en quelques lignes le phénomène de germination conduisant à la solidification.
3. Dans la théorie classique de la germination, un germe n'est stable et ne peut donc grossir que si son rayon de courbure atteint une valeur critique R^* donnée par :

$$R^* = \frac{2\gamma T_f}{\mu L_f (T_f - T)}$$

R^* : rayon critique du germe, en m.

γ : énergie interfaciale solide-liquide, en J.m^{-2}

μ : masse volumique du métal, en kg.m^{-3}

T_f : température de fusion du métal, en K.

T : température du métal en surfusion, en K.

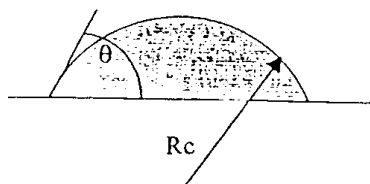
L_f : chaleur latente de fusion du métal, en J. kg^{-1} .

3.1. Vérifier que la relation ci-dessus est homogène en calculant par exemple l'équation aux dimensions du second membre ou en déterminant l'unité du 2^{ème} membre.

3.2. On admet généralement qu'un amas critique comporte quelques centaines d'atomes et que, dans le cas d'un germe sphérique, le rayon critique est voisin de 1 nm. Déterminer, à partir de la formule ci-dessus et des données numériques relatives au cuivre (à convertir dans les unités appropriées), la valeur de l'amplitude de la surfusion ($T_f - T$) pour le cuivre.

3.3. La valeur trouvée vous semble-t-elle réaliste ?

4. On considère maintenant un amas se formant sur une paroi plane et possédant la forme d'une calotte sphérique de rayon de courbure R , dont l'angle de raccordement avec le plan est θ .



4.1. On admet que l'amas en forme de calotte sphérique devient critique lorsque son volume est le même que celui d'un amas de forme sphérique de rayon $R_s^* = 1,0 \text{ nm}$.

En égalant les volumes de la sphère et de la calotte, calculer la valeur de R_c^* pour $\theta = 10^{\circ}$.

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

Volume d'une calotte sphérique de rayon de courbure R_a : $V = \frac{\pi}{3} R_c^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$

4.2. Avec la valeur de R_c^* ainsi trouvée, déterminer la nouvelle valeur de l'amplitude de la surfusion $T_f - T$ pour le cuivre en admettant que la valeur de γ reste inchangée.

4.3- Cette valeur vous semble-t-elle plus réaliste que celle du 3.3 ?

Exercice n° 2

On donne les masses molaires en g.mol^{-1} :

Na	O	H	K	Mn
23	16	1	39,1	54,9

Afin de mettre en évidence, par micrographie, la phase sigma et les carbures alliés présents dans certains aciers (alliés, inoxydables, réfractaires), on peut utiliser un réactif d'attaque désigné par C 11 et connu sous le nom de réactif de Groesbeck. Ce réactif est constitué par une solution aqueuse de permanganate de potassium et de soude. On se propose d'analyser ce réactif, c'est à dire de déterminer la masse X de soude NaOH et la masse Y de permanganate de potassium KMnO_4 contenues dans 100 mL de solution.

- On veut préparer 100 mL d'une solution S obtenue par une dilution précise au $1/10^{\text{ème}}$ du réactif décrit ci-dessus. Décrire le protocole expérimental à mettre en œuvre.
- La soude contenue dans la solution S est dosée par pHmétrie à l'aide d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 .
 - Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide sulfurique et la soude.
 - Pourquoi dans le cas présent ne peut-on pas réaliser un dosage volumétrique utilisant un indicateur coloré ?
 - On remplit la burette avec la solution S et on place dans le bécher un volume $V_a = 10$ mL d'acide sulfurique de concentration $c_a = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute une quantité suffisante d'eau afin d'immerger correctement l'électrode de mesure du pH.

Le tableau ci-dessous fournit les valeurs du pH relevées après les ajouts de volume V de la solution S :

V mL	2	4	6	8	8,5	8,6	8,7	8,8	9	10	11	12	14
PH	1,83	2	2,26	2,86	3,41	3,73	8,93	10,3	10,8	11,4	11,6	11,8	12

Tracer sur papier millimétré la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume V.

- Déduire de la courbe précédente le volume V_e correspondant à l'équivalence acido-basique de la réaction du 2.a. en indiquant la méthode employée puis en déduire la concentration c_b de la soude dans la solution S.
 - Déterminer la valeur de la masse X de soude contenue dans un litre de réactif de Groesbeck.
- Afin de doser le permanganate de potassium, on se propose de réaliser un dosage volumétrique d'oxydo-réduction mettant en œuvre une solution titrée de sel de Mohr.

Pour préparer la solution de sel de Mohr, on pèse une masse de sel de 0,468 g que l'on dissout dans un volume d'environ 50 mL de solution d'acide sulfurique de concentration voisine de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Le sel de Mohr est prélevé dans un flacon sur lequel on peut lire les indications suivantes :

Sel de Mohr : Ammonium-fer (II) sulfate hexahydraté
Masse molaire : $392,14 \text{ g.mol}^{-1}$
Pureté : 98 %

 - Calculer la quantité de sel de Mohr pur en mol contenue dans la masse de sel pesée. Cette quantité est aussi celle d'ions fer II contenue dans la masse de sel pesée.
 - Equilibrer les demi-équations suivantes puis en déduire l'équation de la réaction considérée comme totale entre les ions permanganate apportés par la solution S et les ions fer II apportés par le sel de Mohr. On considère que les ions H_3O^+ , que l'on peut écrire de façon simplifiée H^+ , apportés par l'acide sulfurique sont en excès.
$$\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$$
 - La solution S est toujours dans la burette et la solution de sel de Mohr est placée dans le bécher. Décrire ce qui se passe lorsqu'on additionne progressivement la solution S dans le bécher. Préciser comment on détecte le point d'équivalence.
 - Pour atteindre l'équivalence de la réaction d'oxydo-réduction, il a fallu verser 9,2 mL de solution S. Calculer la concentration du permanganate de potassium dans cette solution S.
 - Déterminer la valeur de la masse Y de permanganate de potassium contenue dans un litre de réactif de Groesbeck.

Partie spécifique

PREMIERE PARTIE (CRISTALLOGRAPHIE)

Données :

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

Masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: pour le fer $A_{\text{Fe}} = 55,85$; pour le nickel $A_{\text{Ni}} = 58,70$.

Loi de BRAGG: $2 d \sin \theta = n \lambda$

Système cubique : distance inter réticulaire $d = \frac{a}{\sqrt{h'^2 + k'^2 + l'^2}}$ avec $h' = n h$, $k' = n k$, $l' = n l$ où h, k, l sont les

indices de Miller et n l'ordre de diffraction.

Suite des premiers plans cristallographiques :

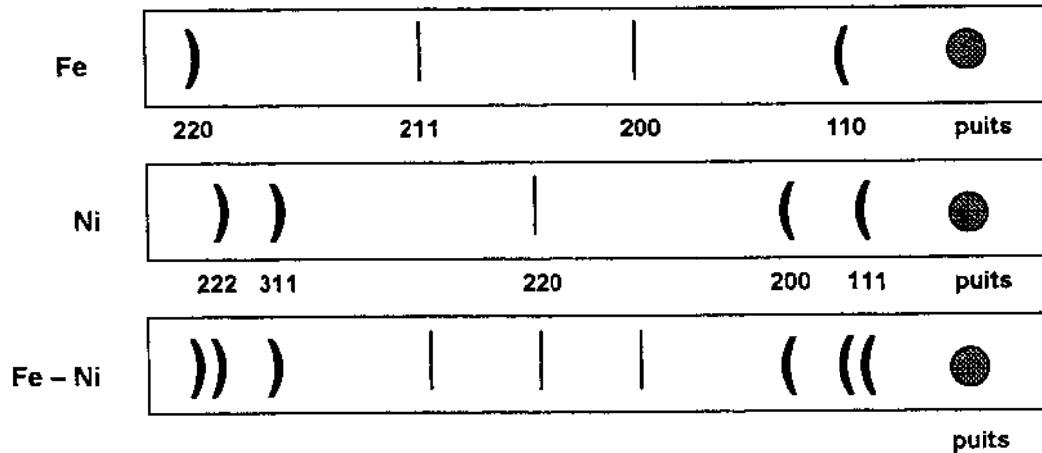
(100) (110) (111) (200) (210) (211) (220) (221) (300) (310) (311) (222) (320)

Il y a diffraction : dans le réseau cubique centré si la somme des carrés des indices ou bien la somme des indices est paire et dans le réseau cubique à faces centrées si les indices sont de même parité.

L'appareil à rayons X utilisé dispose d'une anticathode en cobalt . Un filtre permet d'isoler un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 0,1789 \text{ nm}$ (raie K_α du cobalt). Les métaux ou leurs alliages intervenant ici cristallisent dans le système cubique.

- I. On a effectué une étude d'échantillons de fer (Fe) , de nickel (Ni) et d'un alliage fer nickel (Fe - Ni) par la méthode des poudres (ou méthode DEBYE - SCHERRER).

Les diagrammes obtenus ont l'allure représentée sur la figure suivante :



1. Dans quel type de réseau le fer cristallise - t - il ? Même question pour le nickel. Justifier votre réponse.
2. Combien y a-t-il de phases dans l'alliage Fe - Ni ? Justifier votre réponse.

- II . L'étude des diagrammes relatifs au fer et au nickel a permis de relever pour les trois premiers anneaux les valeurs suivantes de $\sin \theta$:

$\sin \theta$	$\sin \theta_1$	$\sin \theta_2$	$\sin \theta_3$
fer (Fe)	0,4417	0,6234	0,7642
nickel (Ni)	0,4395	0,5080	0,7179

Déterminer les paramètres a_{Fe} et a_{Ni} des mailles élémentaires du fer et du nickel.

III . On considère maintenant un autre alliage fer – nickel contenant en masse 24 % de fer et de masse volumique $\rho_v = 8610 \text{ kg.m}^{-3}$.

Son étude par la méthode DEBYE – SCHERRER utilisant le même appareil à rayons X indique qu'il est monphasé et que le paramètre de la maille est $a = 0,3550 \text{ nm}$.

D'autre part pour les trois premières " réflexions " on trouve pour $\sin \theta$ les valeurs suivantes :

0,4364 0,5040 0,7127

1. Sur quels plans cristallins ces " réflexions " ont – elles eu lieu ?
2. Quelle est la structure cristallographique de l'alliage ?

Montrer que le résultat trouvé est en accord avec la valeur de la masse volumique donnée.

DEUXIEME PARTIE (ATMOSPHERE DE CEMENTATION)

1. CEMENTATION :

- a. Citer un but recherché par le traitement thermochimique de cémentation d'un acier.
- b. Quelle est la composition qualitative de l'atmosphère permettant ce traitement ?
- c. Rappeler la définition du potentiel carbone d'une atmosphère de cémentation.
- d. Citer 3 méthodes de mesure du potentiel carbone, hormis celle du fil résistant, étudiée ci-dessous.

2. MESURE DU POTENTIEL CARBONE

On utilise la méthode du « fil résistant » pour cette mesure.

Rappel de la méthode :

un fil en fer très fin est placé dans l'atmosphère étudiée. Le carbone diffuse dans le fil, qui se met en équilibre avec l'atmosphère en prenant une teneur homogène en carbone.

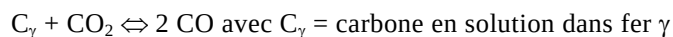
1. Etalonnage du fil :

A température donnée, la résistance du fil de fer varie linéairement avec le pourcentage en atomes de carbone qu'il contient.

Sa résistance vaut 2,05 ohms à 900 °C quand il est totalelement décarburé.

Le fil prend une résistance de 2,84 ohms quand il est en équilibre avec l'atmosphère étudiée. L'analyse de l'atmosphère, à une température de 900°C, sous une pression de 1 bar, montre qu'elle contient : 19,9% de CO et 0,23% de CO₂ en volume.

a. L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction



est donnée par : $\Delta_r G^\circ = 170\,768 - 174,5 T \text{ J.mol}^{-1}$

Calculer la constante d'équilibre pour cette réaction à la température considérée de 900 °C.

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$; $T \text{ K} = T^\circ\text{C} + 273$

b. En déduire l'activité du carbone dans le fil.

c. En utilisant la relation d'Ellis ci-dessous, déterminer le pourcentage en masse de carbone dans le fer γ P_{C_γ} .

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

a_C = activité du carbone dans le fer γ

P_{C_γ} = % en masse de carbone dans le fer γ

d. En déduire le pourcentage en atomes de carbone dans le fil. On donne les masses molaires atomiques :

$M(\text{Fe}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$

e. Tracer le graphe de la fonction : « Résistance du fil = f (sa teneur en % d'atomes de carbone) »

2. On veut modifier le potentiel carbone de l'atmosphère.

Comment procède-t-on dans la pratique pour augmenter, diminuer, le potentiel carbone ?