

Sujet BTS 2010 – partie commune

Exercice 1 : Détermination de la teneur en chrome dans un acier

Lors de la livraison d'un lot d'acier, l'aciériste fournit au client le tableau suivant (% en masse). Ces résultats ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre d'étincelles.

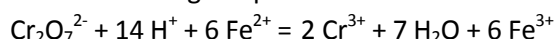
%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni	%Al	%Cu	%N	%Ti
0,368	0,114	0,638	0,008	0,006	1,085	0,130	0,042	0,024	0,018	0,008	0,001

Une entreprise de petite taille, qui n'a pas les moyens financiers d'acheter un spectrophotomètre, souhaite vérifier par une méthode chimique la teneur en Cr dans cet acier.

Pour cela, le technicien prélève un échantillon de l'acier, qu'il attaque avec une solution oxydante. On admet que tous les atomes de chrome initialement présents dans l'échantillon sont oxydés en ions dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de couleur orangée. On ne peut cependant pas doser directement ces derniers.

Le technicien fait donc réagir ces ions dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ avec des ions fer II Fe^{2+} introduits en excès. Ainsi, il ajoute un volume V_1 de sel de Mohr de concentration C_1 en ions Fe^{2+} . Le milieu est également acidifié.

La couleur orange disparaît alors : la réaction est totale. Son équation est :



Le technicien dose alors les ions Fe^{2+} en excès avec une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) en milieu sulfurique.

Données :

Masse molaire du chrome : $M(\text{Cr}) = 52,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentieux standards d'oxydoréduction :

$$E_o(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} ;$$

$$E_o(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

QUESTION 1

- Comment appelle-t-on ce type de dosage ?
- Etablir à partir des demi-équations, l'équation de la réaction entre les ions MnO_4^- et les ions Fe^{2+} .
- Pour qu'une réaction puisse être utilisée dans un dosage, l'une des conditions est que cette réaction soit quantitative (c'est-à-dire quasi-totale). La réaction entre MnO_4^- et Fe^{2+} satisfait-elle à cette condition ? Justifier.
- Les ions MnO_4^- sont dans la burette, les ions Fe^{2+} dans le bécher. Comment détecte-t-on la fin du dosage ?

QUESTION 2

- A l'équivalence, on a versé $V_2 = 36,1 \text{ mL}$ de solution de permanganate de potassium, de concentration $C_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Montrer que la quantité de matière en moles d'ions Fe^{2+} en excès vaut $n_1'' = 1,81 \times$

10^{-3} mol.

- b. On donne pour la solution de sel de Mohr :

$$V_1 = 25,0 \text{ mL et } C_1 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

En déduire la quantité de matière n_i en moles d'ions Fe^{2+} qui ont réagi avec les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

- c. Calculer la quantité de matière $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$ en moles d'ions dichromates obtenus après oxydation de l'échantillon de l'acier.
d. En déduire la quantité de matière n_{Cr} en moles d'élément Cr correspondant.

QUESTION 3

- a. Montrer que l'échantillon étudié renfermait environ 12 mg d'élément chrome.
b. L'échantillon analysé avait une masse de 1,122 g. En utilisant le résultat précédent, calculer la teneur massique en chrome de l'acier.
Cette teneur est-elle en accord avec celle indiquée par l'aciériste ? Justifier en calculant le pourcentage d'écart relatif.

Exercice 2 : Transferts de chaleur (5,5 points)

On étudie expérimentalement le refroidissement par convection d'une pièce en acier dans un fluide.

Cette pièce a la forme d'un cylindre de rayon $R = 20,0$ mm et de hauteur $H = 10,0$ cm.

La température du fluide dans lequel la pièce est plongée est constante et est égale $\theta_a = 20^\circ\text{C}$.

La mesure de la température θ de la pièce en fonction du temps a permis d'obtenir à l'ordinateur la courbe représentée sur **le document réponse qui figure en Annexe 1**.

Données : $\theta(t) - \theta_a = (\theta_0 - \theta_a)e^{-kt}$ avec $k = hS / mc$

Vitesse de refroidissement : $v = \frac{d\theta}{dt} = -k(\theta(t) - \theta_a)$

θ_0 : température initiale de la pièce en $^\circ\text{C}$,

θ_a : température du fluide en $^\circ\text{C}$,

h : coefficient d'échange thermique par convection,

S : surface d'échange de la pièce avec l'extérieur,

m = masse de la pièce ; $m = 1,01$ kg

c = capacité thermique massique de l'acier : $c = 460 \text{ J.kg}^{-1}.\text{C}^{-1}$

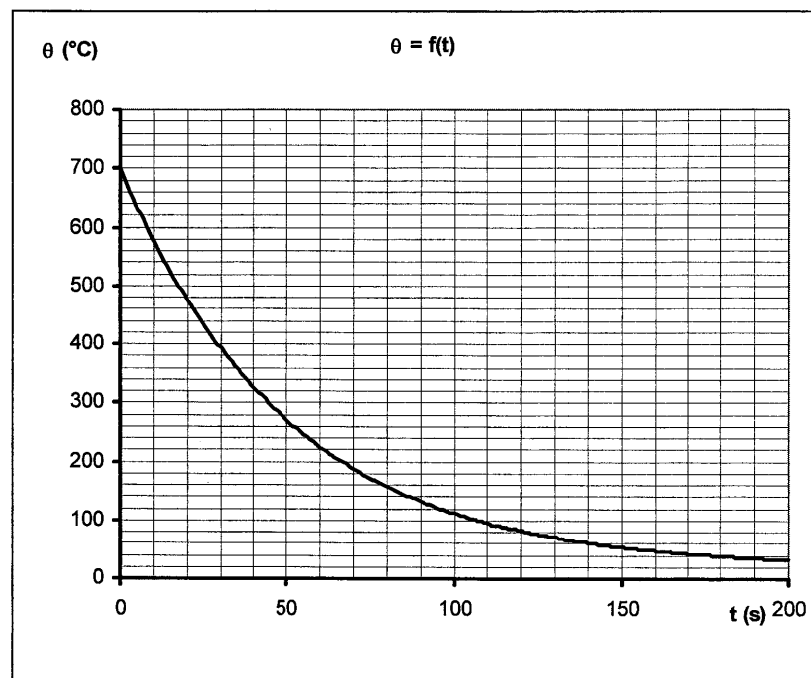
1. Montrer que la valeur de la surface d'échange S est égale à $1,51 \times 10^{-2} \text{ m}^2$.
2. Déterminer par lecture graphique (**annexe 1**) la température initiale θ_0 et la température θ_{50} à $t = 50$ s.
3. En utilisant les résultats de la question 2, montrer que la valeur de la constante k vaut $2,0 \cdot 10^{-2}$ unités SI. Préciser l'unité de k .
4. En déduire la valeur du coefficient de convection h . Préciser l'unité de h .
5. Calculer la vitesse v_{50} de refroidissement à la date $t = 50$ s. Préciser l'unité de v .
6. Tracer la tangente à la courbe $\theta = f(t)$ à la date $t = 50$ s **sur le document réponse de l'annexe 1**. Déterminer le coefficient directeur de cette tangente. A quelle grandeur physique correspond cette valeur ? Conclure.

Exercice n°3

On considère le diagramme binaire fourni **en annexe 2** ;

1. D'après le diagramme, que peut-on dire de la miscibilité de Cu et Au ?
2. Rappeler la règle des phases ou loi de Gibbs. **Sur l'annexe 2** à rendre avec la copie, préciser la nature des phases en présence et la variance réduite dans chaque partie du diagramme
3. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique $\theta = f(t)$ pour un refroidissement de A à B. Expliquer les phénomènes observés.
4. On considère 1000 g du mélange précédent à 950°C.
 - a. Placer le point représentatif sur **le diagramme de l'annexe 2**.
 - b. Sous quel état se trouve le mélange ? Préciser la composition des différentes phases.
 - c. Déterminer les masses des phases en présence. Indiquer la règle utilisée.
5. Les coordonnées du point C sont 80 % et 884°C.
 - a. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique lors d'une chauffe à puissance constante de 800°C à 1100°C de la solution solide à 80 % en masse d'or.
 - b. Comparer cette courbe à celle obtenue dans le cas du réchauffement d'un métal pur.

Document réponse à rendre avec la copie



Evolution de la température θ de la pièce en acier en fonction du temps t

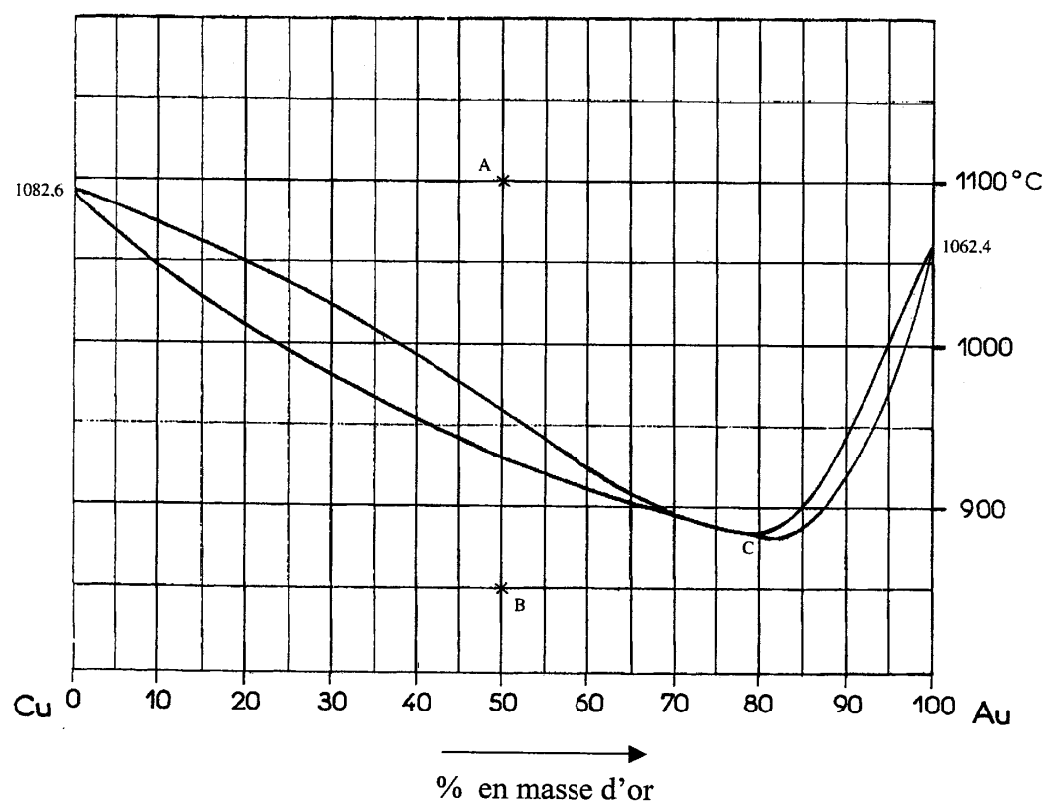


Diagramme binaire Cu-Au, gradué en pourcentage massique d'or.

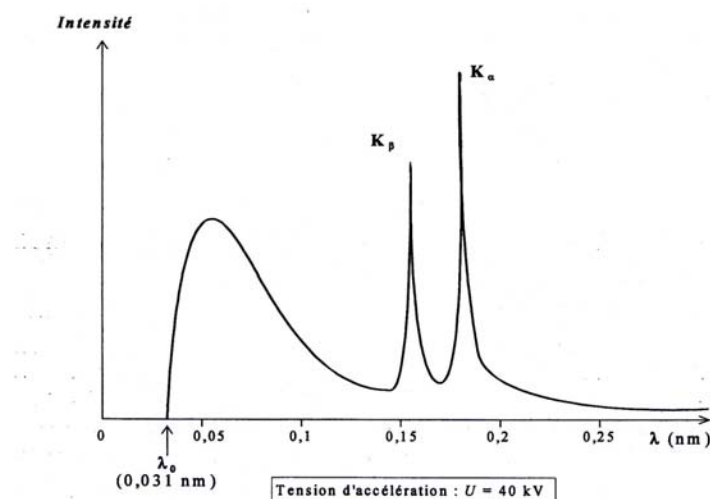
BTS 2010 - Partie spécifique

Partie I : Dosage de l'austénite résiduelle au moyen des rayons X (10 points)

1. Production des rayons X

Rappel :

Dans un spectre d'émission habituel, les variations de l'intensité émise en fonction de la longueur d'onde présentent un "fond" continu, surmonté de plusieurs raies fines. Les raies sont caractéristiques du métal de l'anode (en général, on filtre pour ne garder que la raie K_{α}). Il n'y a pas d'émission continue en dessous de la longueur d'onde λ_0 .



1. Rappeler brièvement le principe de production des rayons X.
2. Calculer l'énergie W acquise par les électrons avec la tension d'accélération de 40 kV, exprimée en eV puis en J. On rappelle que l'énergie acquise par une charge q accélérée sous la différence de potentiel U est donnée par $|q U|$.
3. Calculer par ailleurs l'énergie W' correspondant à un photon de longueur d'onde $\lambda_0 = 0,031$ nm.
4. Expliquer pourquoi il n'y a pas d'émission pour $\lambda < 0,031$ nm.

Données :

Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C

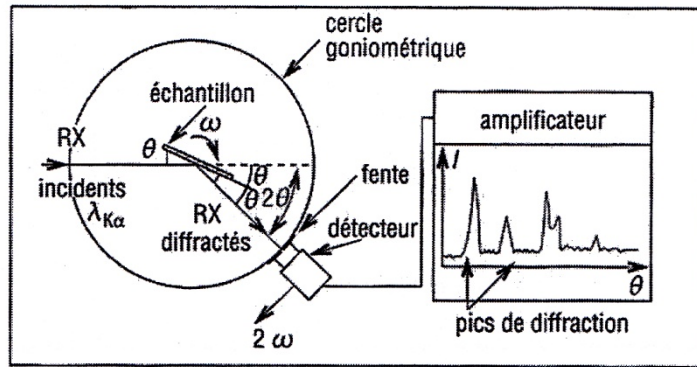
Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34}$ J.s

Vitesse de la lumière : $c = 3,0 \times 10^8$ m.s⁻¹

2. Diffraction dans l'austénite et dans la ferrite

On se propose d'estimer le pourcentage d'austénite résiduelle dans un acier après trempe par analyse des diagrammes de diffraction des rayons X.

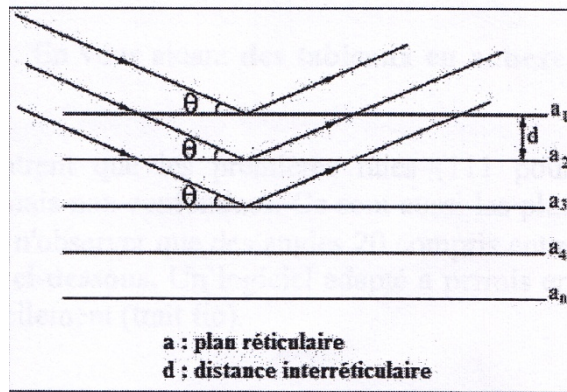
On utilise un tube à rayons X à anode de cobalt dans un diffractomètre de Debye-Scherrer. La longueur d'onde de la raie K_{α} du cobalt est $\lambda_{Co} = 0,179$ nm.



Diffractomètre à compteur

Rappels :

- Les plans cristallins donnent des réflexions sélectives. On obtient un pic, lorsque la relation de Bragg est satisfaite : $2 d \sin \theta = \lambda_{Co}$ (pour le premier ordre de diffraction) où d est la distance interréticulaire.



- La distance d s'exprime en fonction de la maille a du réseau par la relation : $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ où h , k et l sont les indices de Miller.
- Les règles de symétrie pour les familles de plans selon le système cristallin sont :
 - cubique centré : $h + k + l$ doit être pair.
 - cubique à faces centrées : h , k et l doivent être de même parité.

Données :

A 20°C, pour l'austénite : $a_\gamma = 0,3585 \text{ nm}$; pour la ferrite : $a_\alpha = 0,2866 \text{ nm}$.

Compléter le tableau correspondant à l'austénite :

- en déterminant les indices de Miller ;
- en calculant alors les distances d entre les plans réticulaires correspondantes ;
- et en terminant par les deux dernières colonnes.

Austénite CFC

hkl	d en nm	sin θ	2 θ en °
111	0,2070	0,4324	51,24

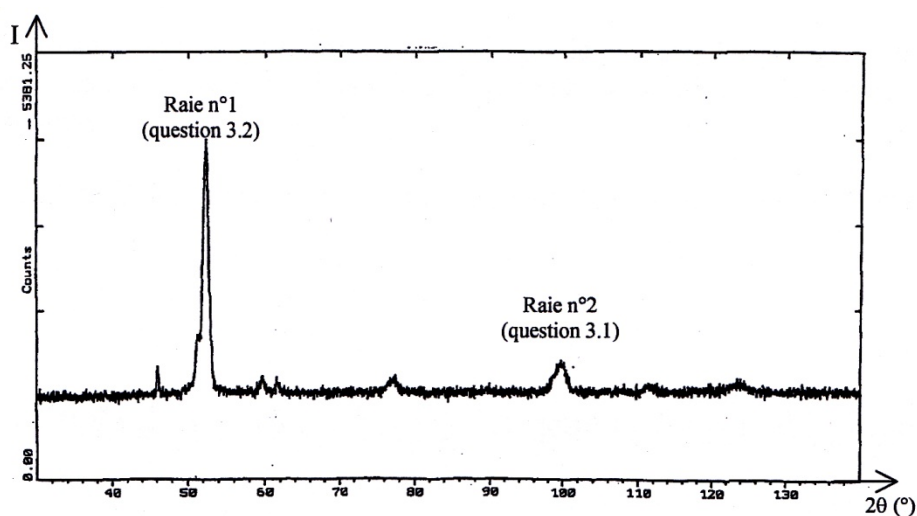
Ferrite CC

hkl	d en nm	sin θ	2 θ en °
110	0,2027	0,4416	52,42
200	0,1433	0,6246	77,30
211	0,1170	0,7649	99,80
220	0,1013	0,8833	124,08

3. Dosage de l'austénite résiduelle

On reproduit ci-dessous le diagramme obtenu pour un acier trempé (pour information, la nuance de l'acier est X160CrMoV12). Il contient donc un mélange des deux phases, en raison de la présence d'austénite résiduelle. La figure ci-dessous représente l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ .

On y remarque un certain nombre de raies.

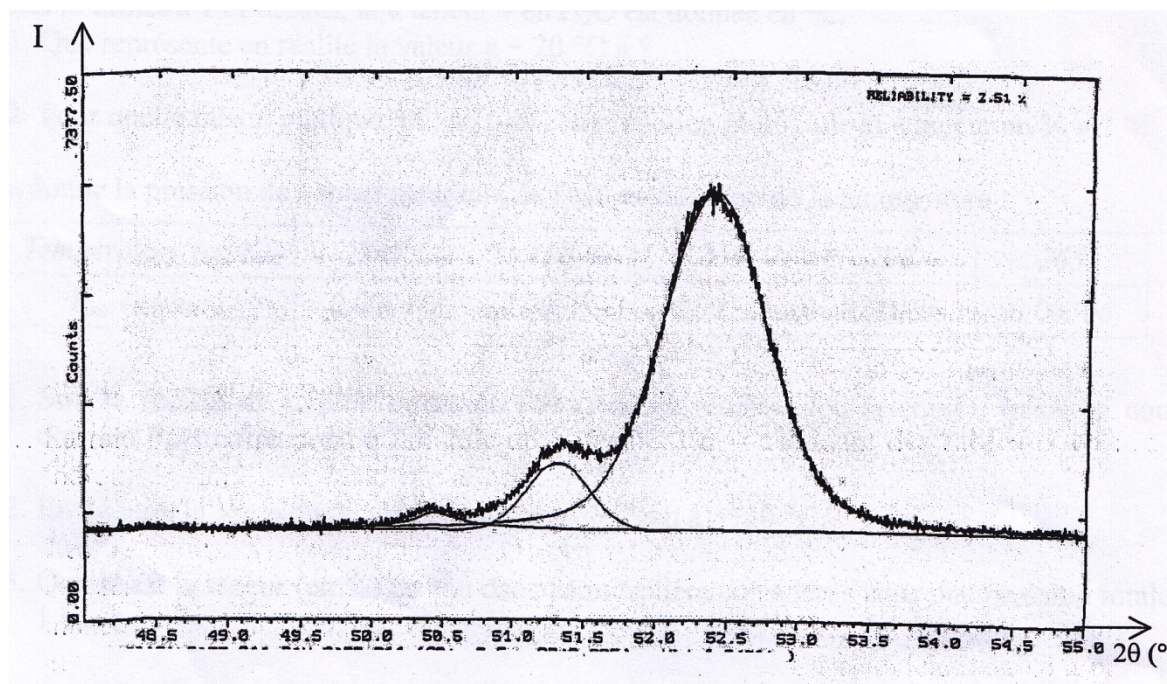


1. La raie n° 2 correspond à une raie de la ferrite. En vous aidant **des tableaux en annexe**, indiquer la famille de plans concernée.
2. **Les résultats des tableaux en annexe** montrent que les premières raies (111) pour l'austénite et (110) pour la ferrite) sont proches, mais non confondues. Ce sont aussi les plus intenses. On peut "zoomer" sur la raie n°1 pour n'observer que des angles 2θ compris entre 48° et 55° . C'est ce qui a été fait sur **la figure ci-dessous**. Un logiciel adapté a permis en outre de séparer les raies qui se recouvrent partiellement (trait fin). Sur ce document, l'intensité est donnée en "coups/s" (« counts ») mais seul le rapport des intensités est utile puisque la concentration C_γ en austénite résiduelle est donnée par la relation suivante :

$$C_\gamma = \frac{1}{1 + 0,75 \left(\frac{I_{110}}{I_{111}} \right)}$$

De plus, les intensités devraient être mesurées par l'aire de leur pic. Pour des raisons de commodité, n'admettra que ces intensités sont proportionnelles à la hauteur de leur pic. On peut donc utiliser le rapport des hauteurs.

Calculer la concentration relative en austénite résiduelle dans cet échantillon. L'exprimer en « pour cent ».



Partie II : Etude d'une atmosphère de traitement thermochimique

Un organisme de contrôle effectue l'analyse complète d'une atmosphère de traitement thermochimique utilisé dans une entreprise. Il annonce la composition suivante :

Gaz	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	O ₂
«Teneur	5,0%	9,0%	0,2%	- 20 °C	0,5%	< 5 p p

Tableau 1 : Composition de l'atmosphère étudiée.

Le reste de l'atmosphère est constitué de diazote N₂.

- Dans le tableau 1 ci-dessus, la « teneur » en H₂O est donnée en °C.
 - Que représente en réalité la valeur « - 20 °C » ?
 - Pour quelle raison pratique, utilise t-on cette notation plutôt que la « teneur en % » ?
- On donne la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température :

Température (en K)	245	250	255	260	265
P _{sat} (en bar)	0,00046	0,00076	0,00124	0,00196	0,00306

Tableau 2

- Sur la feuille de papier millimétré fournie (à rendre avec la copie), tracer la courbe donnant P_{sat} en fonction de T.
 - En déduire la pression de vapeur saturante de l'eau à -20 °C.
 - Quelle est la teneur (en %) en eau dans l'atmosphère considérée sous une pression totale de 1 bar ?
- Dans l'atmosphère portée à la température du four (800 °C), on observe l'équilibre (1) suivant :

$$\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) = \text{H}_2\text{O} (\text{g})$$

Pour cet équilibre, on a :

Constante d'équilibre : K_1 ;

$$\Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) = -242 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont considérés comme indépendantes de la température.

On donne également :

	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$
$S^\circ_f (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	131	205	189

Tableau 3

- Déterminer la valeur de la variation d'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K.
- Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de l'équilibre (1) à 800 °C.
- Montrer que la constante d'équilibre K_1 vaut environ $2,9 \times 10^9$ à cette température.
- Exprimer la constante d'équilibre K_1 en fonction des activités des différentes espèces présentes à l'équilibre (1).
- On suppose, en première approximation, que les teneurs en H_2 et H_2O indiquées dans le premier tableau restent valables dans le four à 800 °C. En déduire, dans cette hypothèse, la pression partielle de O_2 dans l'atmosphère à l'équilibre à 800 °C sous 1 bar.
- En réalité, la teneur en O_2 est de 2 ppm d'après sa mesure in situ à la sonde à oxygène à 800°C. Dans quel sens se déplace l'équilibre (1) lorsqu'on porte le mélange depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C sous 1 bar ?

Données :

0 °C correspond à 273 K ;

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