

**BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR
INDUSTRIES CÉRAMIQUES
SESSION 2001**

Épreuve : E4 – Physique, Chimie, Céramurgie.

Unité : U 41 – Étude de cas.

Durée : 3 h

Coefficient : 3

L'USAGE DE LA CALCULATRICE EST AUTORISÉ

Les parties A et B sont à rendre sur deux copies différentes.

PARTIE A

I - Préparation d'une matière d'oeuvre: les granulés de pressage

Une usine de carrelage grès qui fabrique les carreaux par pressage semi-isostatique, sèche et granule ses compositions dans un atomiseur sécheur. La chaleur nécessaire à l'air de séchage est fournie par des brûleurs à gaz.

Données :

- Masse volumique de la barbotine	$(1690 \pm 10) \text{ kg. m}^{-3}$
- Masse volumique de la matière sèche	$(2600 \pm 5) \text{ kg. m}^{-3}$
- Masse volumique de l'eau	$(1000 \pm 1) \text{ kg. m}^{-3}$
- Débit de la barbotine dans la tour de séchage	$8 \text{ m}^3. \text{h}^{-1}$
- Humidité résiduelle des granulés	$(5 \pm 0,5) \% \text{ sur humide}$
- Energie thermique utile	$14,5 \times 10^6 \text{ kJ.h}^{-1}$
- Rendement thermique de l'atomiseur	0,75

I - 1 Expliquez, simplement, le principe de fonctionnement d'un atomiseur. Donnez l'ordre de grandeur des températures d'entrée et de sortie de l'air.

I - 2 Quelles sont les masses de pâte sèche et d'eau contenues dans 1 m^3 de barbotine ?

I - 3 Exprimez, en pourcentage de la masse sèche, l'humidité de la barbotine.

I - 4 Exprimez, en pourcentage de la masse sèche, l'humidité des granulés.

I - 5 Quelle est la quantité d'eau à enlever par heure ?

I - 6 Donnez l'expression du rendement thermique de l'atomiseur, en fonction de :

- Q (quantité de chaleur utile)
- et - Q' (quantité de chaleur à fournir par les brûleurs).

En déduire la quantité de chaleur à fournir par heure par les brûleurs.

I - 7 Quelle est la consommation thermique spécifique (quantité de chaleur consommée par kilogramme d'eau évaporée)?

I - 8 Le pouvoir calorifique inférieur du combustible gazeux utilisé est de $36,6 \text{ kJ}$ par m^3 de gaz pris dans les conditions normales de température et de pression.

I - 8 - 1 Donnez la définition du pouvoir calorifique inférieur d'un combustible.

I - 8 - 2 Calculez le débit gazeux horaire des brûleurs.

PARTIE A

II - Etude d'une composition réfractaire

Une pâte réfractaire a la composition massique suivante

Argile :	40 %
Silice vitreuse	45 %
Mullite	15 %

Analyse chimique de l'argile, exprimé en pourcentage massique :

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	PF
32,9	50,5	1,6	1,5	0,7	0,2	0,3	0,3	12

Nature minéralogique : Kaolinite

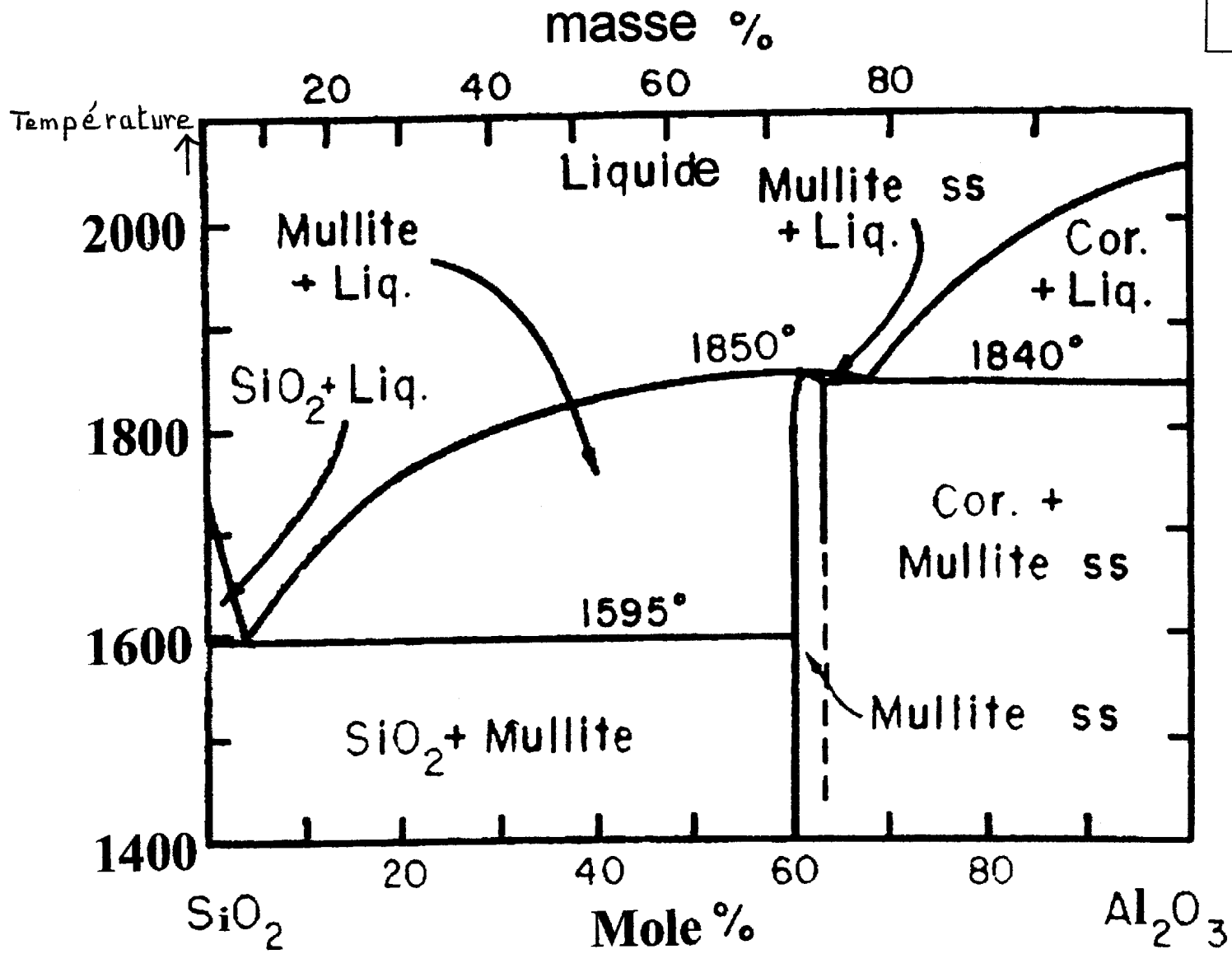
La mullite et la silice vitreuse seront considérées comme pures.

Formules brutes : Mullite: 3 Al₂O₃ , 2SiO₂ Kaolinite : 2SiO₂ , Al₂O₃ , 2 H₂O Silice : SiO₂

Masses molaires atomiques : en g.mol⁻¹ Si : 28,1 Al : 27,0 O : 16,0 H : 1,0

- II - 1 Quel est le rôle de chacune des matières premières ?
- II - 2 Quelles sont les caractéristiques des matières premières qui conditionnent leur réactivité ?
- II - 3 Etudiez les transformations physico-chimiques qui se produisent dans la composition réfractaire pendant la cuisson.
- II - 4 Donnez, en pourcentage molaire, la composition en silice SiO₂ et alumine Al₂O₃ de la composition réfractaire.
- II - 5 Donnez, calculs à l'appui, la structure théorique du matériau cuit à 1500°C ?
- II - 6 Quelle est, théoriquement, la température maximale d'utilisation de ce réfractaire ?
En pratique, quelle température choisirez vous ? Justifiez votre réponse.

N.B : **LE DIAGRAMME SERA RENDU AVEC LA COPIE**



PARTIE A

Examen ou concours :
 Spécialité/option :
 Repère de l'épreuve :
 Épreuve/sous-épreuve :
 (Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Série* :

Numérotez chaque page (dans le cadre en bas de la page) et placez les feuilles intercalaires dans le bon sens.

Partie B

Exercice 1 : Calorimétrie (3,5 points)

Afin de déterminer la capacité thermique massique c_1 d'une brique non poreuse, on réalise l'étude suivante sur un échantillon de masse $m_1 = 100$ g.

Pour cela, on dispose d'un calorimètre de capacité thermique $\mu = 209 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1}$ contenant une masse d'eau $m_2 = 400$ g de capacité thermique massique $c_2 = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$, l'ensemble étant à la température $\theta_2 = 16,0^\circ\text{C}$.

L'échantillon est placé dans une étuve dont la température est fixée à $\theta_1 = 98,0^\circ\text{C}$. Une fois l'équilibre thermique réalisé, on sort l'échantillon et on le plonge rapidement dans le calorimètre. La température finale d'équilibre est $\theta_F = 19,9^\circ\text{C}$.

- 1) Donner l'expression littérale de la quantité de chaleur cédée par la brique au système {eau+calorimètre} en fonction de m_1 , c_1 et des températures θ_1 et θ_F .
- 2) Donner l'expression littérale de la quantité de chaleur reçue par le système {eau+calorimètre} en fonction de m_2 , c_2 , μ et des températures θ_2 et θ_F .
- 3) Déterminer la capacité thermique massique c_1 de la brique (on exprimera tout d'abord cette capacité en fonction des grandeurs m_1 , m_2 , c_2 , μ , θ_2 , θ_1 , θ_F et on la calculera).

Remarque : On négligera tout échange de chaleur avec le milieu extérieur (calorimètre supposé adiabatique).

Exercice 2 : Les parties 1 et 2 sont indépendantes. (10,5 points)

On négligera toute oxydation des ions Fe^{2+} par le dioxygène dissous dans l'eau.

On considère les deux demi-piles suivantes :

La demi-pile 1 est constituée d'une électrode de platine plongeant dans une solution contenant $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions Fe^{3+} et $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions Fe^{2+} .

La demi-pile 2 est constituée d'une électrode de platine plongeant dans une solution contenant $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions étain (IV) Sn^{4+} et $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions étain (II) Sn^{2+} .

Partie 1 : Oxydo-réduction (7 points)

On prendra $\frac{R.T}{F} \cdot \ln x = 0,06 \cdot \log x$, l'étude ayant lieu à 25°C .

1. Ecrire la demi-équation électronique du couple redox intervenant dans la demi-pile 1 ; exprimer puis calculer son potentiel redox.
2. Ecrire la demi-équation électronique du couple redox intervenant dans la demi-pile 2 ; exprimer puis calculer son potentiel redox.
3. On associe les deux demi-piles.
 - a. Faire le schéma de la pile ainsi réalisée.
 - b. Indiquer la polarité des électrodes ainsi que l'équation-bilan lorsque la pile débite.
 - c. Calculer la force électromotrice de la pile.
4. Après un certain temps de fonctionnement τ , le potentiel de l'électrode 2 est devenu égal à $0,20 \text{ V}$. Calculer les nouvelles concentrations molaires en ions étain (II) et en ions étain (IV) dans la demi-pile 2.
5. En déduire les concentrations en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la demi-pile 1 à ce même instant τ .

Données : $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,67 \text{ V}$; $E^0(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$

Partie 2 : Complexes (3,5 points)

Dans 100 mL de solution contenant $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions Fe^{3+} on ajoute une solution à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de thiocyanate de potassium ($\text{K}^+ + \text{SCN}^-$); les ions thiocyanate SCN^- donnent avec les ions Fe^{3+} une coloration rouge sang due aux ions complexes $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

Dans ce qui suit, on considérera que seul l'ion de formule $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ intervient.

- 1) Donner le nom de cet ion complexe.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction de dissociation du complexe et donner l'expression de sa constante de dissociation.
- 3) La coloration rouge est visible dès que la concentration molaire de l'ion complexe est égale à $3,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques Fe^{3+} , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ présentes dans le mélange lorsque la coloration rouge apparaît. (On admet que le volume de la solution de thiocyanate de potassium est suffisamment faible pour être négligeable devant le volume initial ce qui sera ensuite vérifié)

Données : pour le complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, on donne $\text{p}K_D = 2,1$ (K_D : constante de dissociation).

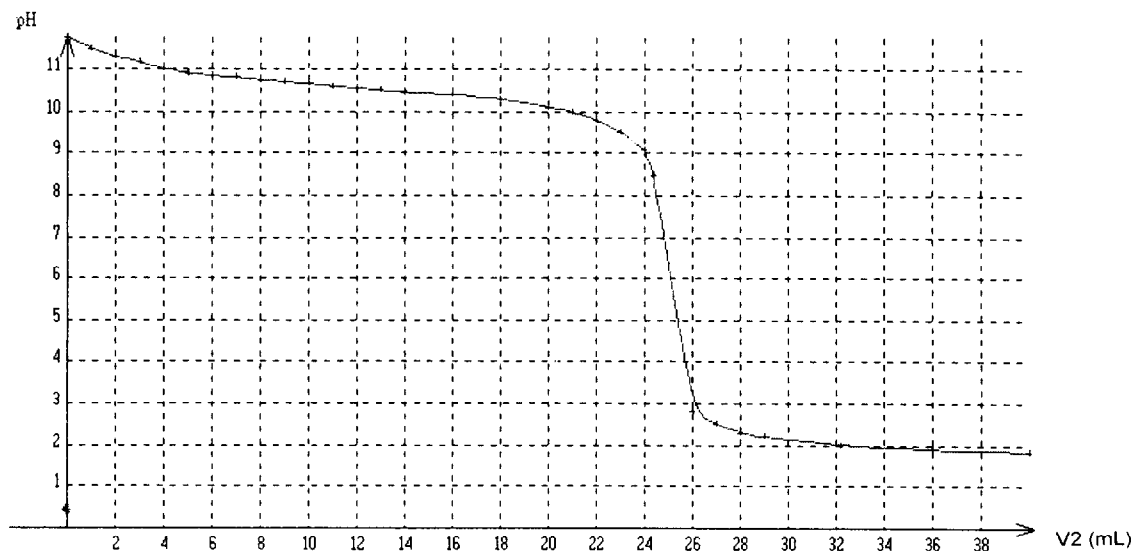
Exercice 3 : Dosage d'une base par un acide fort (6 points)

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

On dissout une masse m de méthylamine CH_3NH_2 dans de l'eau distillée à 25°C pour obtenir un volume $V_0 = 500 \text{ mL}$ d'une solution S (CH_3NH_2 est une base faible en solution aqueuse).

A un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ de solution S contenue dans un bécher, on ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du pH de la solution contenue dans le bécher en fonction du volume V_2 de solution d'acide chlorhydrique versée. On obtient la courbe ci-dessous :



Partie 1 : (2,5 points)

La solution titrante d'acide chlorhydrique utilisée a une concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Celle-ci est préparée à l'aide d'une solution mère d'acide chlorhydrique de pourcentage massique égal à 30% et de densité $d = 1,15$.

- 1) Calculer la concentration molaire de la solution mère.
- 2) Quel volume de la solution commerciale doit-on utiliser pour préparer 200 mL de cette solution titrante ?

Partie 2 : (3,5 points)

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage.
- 2) Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence.
- 3) Calculer la concentration molaire de la solution S en méthylamine.
- 4) En déduire la masse m dissoute de méthylamine dissoute dans la solution S .
- 5) Déterminer graphiquement le pK_a du couple acide-base mettant en jeu la méthylamine. Justifier la validité de cette détermination.

Données :

Masses molaires en g.mol^{-1}

$M(\text{H}) = 1$; $M(\text{Cl}) = 35,5$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{N}) = 14$.

Constantes d'acidité à 25°C :

$K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1$; $K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 10^{-14}$