

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

INDUSTRIES CÉRAMIQUES

Session 2007

E4 – Physique, Chimie, Céramurgie

U41 – Étude de cas

Durée : 3 heures

Coefficient : 3

Les calculatrices de poche sont autorisées conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

Tout autre document est interdit

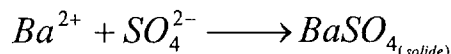
La clarté du raisonnement et la qualité de la rédaction interviennent pour une part importante dans l'appréciation des copies.

ÉTUDE DE CAS – PARTIE A

Exercice 1 : (Toutes les parties peuvent être traitées indépendamment les unes des autres) (9 points)

Une fiche technique d'une porcelaine de coulage indique que l'eau utilisée pour le délayage de la poudre doit être peu chargée en ions sulfates SO_4^{2-} . Afin de déterminer la concentration en ions sulfate de notre eau, on réalise un dosage des ions sulfate par du chlorure de baryum ($Ba^{2+} + 2Cl^-$).

L'équation bilan du dosage est :



Partie 1 : Dosage conductimétrique (4,5 points)

On prélève un volume d'eau V_1 égal à 100 mL. La solution titrante de chlorure de baryum a une concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est repérée pour un volume versé $V_e = 5,6 \text{ mL}$.

1.1 - La solution titrante de chlorure de baryum a été préparée à partir d'une solution mère de concentration molaire égale à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Afin d'obtenir un volume de 100 mL de solution titrante, calculer le volume de solution mère à prélever.

1.2 - Quel est le matériel nécessaire à cette dilution ?

1.3 - Établir un tableau d'avancement en fonction de la concentration en ions sulfates C_1 , le volume d'eau prélevé V_1 , la concentration en ions baryum C_2 et le volume équivalent V_2 .

1.4 - Déterminer la relation existant à l'équivalence entre les différents paramètres cités dans la précédente question.

1.5 - En déduire la concentration en ions sulfates de cette eau.

Partie 2 : Dosage gravimétrique (2 points)

Au lieu d'utiliser un dosage conductimétrique, on aurait pu effectuer un dosage gravimétrique. Ce dosage consiste à verser en excès une solution de chlorure de baryum, à filtrer cette solution et à recueillir le précipité de sulfate de baryum formé. Après passage dans une étuve, on pèse le solide. Le dosage est effectué en prélevant un volume d'eau $V_3 = 1 \text{ L}$. La masse de sulfate de baryum obtenue est de 131 mg.

2.1 - Calculer la masse molaire de sulfate de baryum.

2.2 - Déterminer le nombre de moles de sulfate de baryum formé.

2.3 - En déduire la concentration molaire des ions sulfates de cette eau.

Données : Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} :
S : 32 ; O : 16 ; Ba : 137,3

Partie 3 : Solubilité du sulfate de baryum (2,5 points)

Le produit de solubilité du sulfate de baryum est caractérisé par : $pK_s=10$.

3.1 - Écrire la réaction de dissolution du sulfate de baryum dans l'eau et en déduire l'expression de son produit de solubilité K_s .

3.2 - En déduire la solubilité dans l'eau du sulfate de baryum en négligeant la basicité de l'ion SO_4^{2-} .

3.3 - Quelle erreur commet-on sur la concentration molaire lorsque l'on effectue un dosage des ions sulfate par du chlorure de baryum ?

Exercice 2 : Étude d'un radiateur électrique à inertie thermique (7,5 points)

Le radiateur à inertie thermique est un radiateur constitué d'un noyau en réfractaire entouré de laine de roche, le tout étant inséré dans une enveloppe en aluminium. Le noyau en réfractaire contient une résistance électrique qui apporte l'énergie nécessaire à son échauffement.

Les dimensions extérieures du radiateur sont indiquées sur le schéma ci-contre.

Partie 1 : Électricité : (1,5 points)

Le radiateur a une puissance de 2 kW. Il est alimenté sous une tension de 230 V.

1.1 - Quel est le facteur de puissance d'une résistance électrique ?

1.2 - Calculer l'intensité du courant circulant dans la résistance.

1.3 - En déduire la valeur de la résistance électrique.

Partie 2 : Thermodynamique (3 points)

Les caractéristiques du noyau en réfractaire sont :

Dimensions du noyau en réfractaire en m (Lxlxe) : 0,81x0,544x0,064

Capacité thermique massique du réfractaire $c_{\text{réfractaire}}=820 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Masse volumique du réfractaire $\rho=3,0.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

2.1 - Calculer le volume et la masse du noyau en réfractaire.

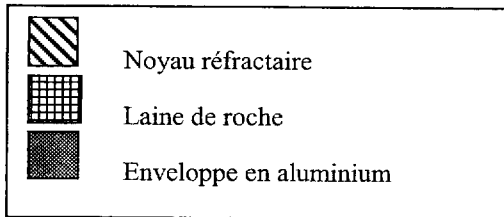
2.2 - Calculer l'énergie nécessaire pour échauffer le noyau d'une température de 15°C à 150°C

2.3 - Sachant que la puissance du radiateur est de 2 kW, en déduire la durée de chauffage pour atteindre la température précédente.

Partie 3 : Thermique (3 points)

Le radiateur est installé dans une pièce qui est à une température initiale de 15°C. La surface d'échange du radiateur avec l'air est $S=1,42 \text{ m}^2$.

Les éléments constitutifs du radiateur sont représentés ci-dessous :



Épaisseur de la laine de roche

30 mm

Conductivité thermique de la laine de roche

$$\lambda_{\text{laine de roche}}=0,04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Épaisseur de l'enveloppe en aluminium : 2 mm

$$\lambda_{\text{aluminium}}=237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Le coefficient de transmission de chaleur sera pris égal à $\alpha=15 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

T_1 représente la température de surface du réfractaire.

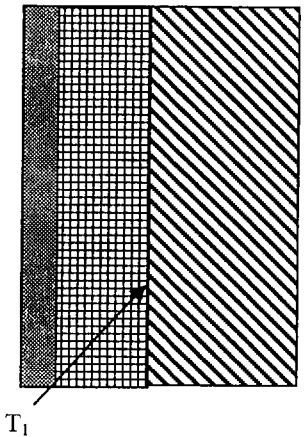
On rappelle que $\Delta\theta=R.\phi$ où $\Delta\theta$ représente la différence de température et ϕ le courant thermique.

3.1- Citer les 3 modes de transmission de la chaleur

3.2- Calculer la résistance thermique de la laine de roche, de l'enveloppe en aluminium pour une surface de $1,42 \text{ m}^2$

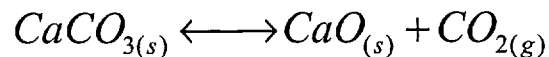
3.3- Calculer la résistance thermique de l'association (laine de roche+enveloppe en aluminium) en tenant compte de la transmission de chaleur.

3.4- Calculer le courant thermique sachant que la température extérieure est de 15 °C et que la température de surface du noyau $T_1=150^\circ\text{C}$



Exercice 3 : Décomposition thermique du carbonate de calcium CaCO₃ (3,5 points)

Sous l'action de la température, le carbonate de calcium se décompose suivant la réaction suivante :



L'oxyde de calcium CaO intervient dans le rôle de fondant dans la composition des céramiques.

- 1.1 - Calculer l'enthalpie $\Delta_R H^0$ de cette réaction. Est-elle exothermique ou endothermique ?
- 1.2 - Dans quel sens évolue cet équilibre si l'on augmente la température ? (Justifier)
- 1.3 - Dans quel sens évolue l'équilibre si l'on augmente la pression ? (Justifier)
- 1.4 - Pour rendre la décomposition du carbonate de calcium la plus totale possible, quelle doivent être les conditions sur la température et la pression ?
- 1.5 - À la température de 1100 K, la constante de cet équilibre vaut $K_1 = 1,15 \cdot 10^4$. Que peut-on dire de la décomposition du carbonate de calcium ?

Données :

Enthalpie standard de formation :

$H_f^0(\text{CaCO}_3) = -1206,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $H_f^0(\text{CaO}) = -603,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $H_f^0(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

PARTIE B

I – RÉGLAGE DES BRÛLEURS ET ATMOSPHÈRE DES FOURS

Le combustible utilisé est du méthane, de formule CH_4 , considéré comme pur.

La composition de l'air en volume : 79% de diazote et 21% de dioxygène.

Une mole de gaz occupe, dans les conditions normales de température et pression, un volume de : $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

I - 1 Un brûleur réalise un mélange en volume de : $\text{CH}_4 : 2 \text{ m}^3$
Air : 25 m^3

- I-1 - a Écrire et équilibrer l'équation de réaction de combustion du méthane.
- I-1 - b Donner, en pourcentage volumique, la composition du mélange gazeux à la sortie du brûleur, après combustion..
- I-1 - c En déduire la nature de l'atmosphère du four.

I - 2 Un brûleur réalise un mélange en volume de : $\text{CH}_4 : 2 \text{ m}^3$
Air : 17 m^3

Dans cette combustion, le méthane brûle complètement. Le carbone se retrouve sous forme de monoxyde de carbone CO et sous forme de dioxyde de carbone CO_2 , l'hydrogène sous forme de vapeur d'eau H_2O . Tout le dioxygène disponible est utilisé.

- I-2 - a Écrire les trois équations traduisant la conservation du nombre de moles d'atomes
- une pour le carbone - une pour l'hydrogène - une pour l'oxygène
- I-2 - b Résoudre le système des trois équations.
- I-2 - c Donner, en pourcentage volumique, la composition du mélange gazeux à la sortie du brûleur.
- I-2 - d En déduire la nature de l'atmosphère du four.

II – LES ÉMAUX

Un émail type pour céladon cuisant à 1260°C a pour formule moléculaire :

| | | | | | | |
|-------------------------|------|---------------------------|------|------------------|--|------|
| $\text{Na}_2\text{O} :$ | 0,25 | | | | L'ensemble des données se trouve en annexe. | |
| $\text{CaO} :$ | 0,45 | $\text{Al}_2\text{O}_3 :$ | 0,30 | $\text{SiO}_2 :$ | | 3,50 |
| $\text{BaO} :$ | 0,20 | | | | | |
| $\text{ZnO} :$ | 0,10 | | | | | |

A 100 g de ce mélange est ajouté 1 gramme d'oxyde fer. Le nombre de moles d'oxyde de fer est négligeable devant le nombre de moles des autres constituants.

- II - 1 Quel est le rôle des différents constituants de l'émail ?
- II - 2 Calculer le pourcentage molaire de chaque oxyde.
- II - 3 Calculer la valeur du coefficient de dilatation thermique de cet émail. Comparer cette valeur aux valeurs de coefficient de dilatation thermique des émaux utilisés usuellement en céramique ? Conclure.
- II - 4 Prévoir, par le calcul, l'aspect de cet émail.
- II - 5 La nature de l'atmosphère de cuisson, oxydante ou réductrice, à-t-elle une influence sur l'aspect de l'émail (couleur, terne, brillant, ...) ? Justifier votre réponse à partir d'éléments scientifiques.

III – SÉCHAGE DES PRODUITS CÉRAMIQUES

On se propose d'étudier le comportement au séchage d'une composition céramique. La température et l'humidité de l'air de séchage sont fixées.

On étudie, en fonction du temps, l'évolution de la masse du produit au cours du séchage. L'étude a porté sur 10 échantillons. Les valeurs données dans le tableau sont des valeurs moyennes.

Les échantillons, en forme de parallélépipède, ont les dimensions suivantes :

- longueur : $5 \cdot 10^{-2} \text{m}$. - largeur : $1,5 \cdot 10^{-2} \text{m}$. - hauteur : $0,5 \cdot 10^{-2} \text{m}$.

Ils sont séchés sur toutes leurs faces.

On appelle masse sèche, notée m_s , la masse des échantillons, placés en étuve à 105°C - 106°C , jusqu'à masse constante. L'air de séchage utilisé est alors à 0% d'humidité.

La masse sèche est de : $m_s = 6,30 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$.

On appelle vitesse de séchage, la masse d'eau évaporée par unité de temps et de surface. La vitesse de séchage s'exprime, en pratique, en $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

| Temps en heures | 0 | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Masse en kilogrammes | $7,76 \cdot 10^{-3}$ | $7,36 \cdot 10^{-3}$ | $6,96 \cdot 10^{-3}$ | $6,66 \cdot 10^{-3}$ | $6,46 \cdot 10^{-3}$ | $6,36 \cdot 10^{-3}$ |

III – 1 Calculer, en pourcentage de la masse sèche, la valeur de la teneur en eau du produit au début du séchage.

III – 2 Calculer la valeur de la surface de séchage.

III – 3 Calculer la valeur de la vitesse de séchage dans les intervalles de temps suivants :

* 0h - 0,5h * 0,5h – 1h * 1h – 1,5h * 1,5h – 2h * 2h – 2,5 h

III – 4 On explique généralement les phénomènes de migration de l'eau dans la pâte en cours de séchage à l'aide du modèle suivant : la pâte humide est constituée de capillaires, parallèles entre eux, de dimensions différentes et remplis d'eau.

III-4-a Justifier, à l'aide de ce modèle, l'évolution de la vitesse de séchage en fonction du temps.

III-4-b Justifier, à l'aide de ce modèle, pourquoi le séchage des pâtes céramiques s'accompagne de déformations et parfois même, de fentes.

PARTIE B ANNEXE

I - Calcul du coefficient de dilatation thermique d'un émail : α

$$\alpha = \alpha_1 \cdot p_1 + \alpha_2 \cdot p_2 + \dots + \alpha_n \cdot p_n = \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i \cdot p_i$$

avec p_i qui est le pourcentage molaire des différents oxydes
et α_i qui représente un facteur propre à chaque oxyde.

| Oxyde | Na ₂ O | CaO | BaO | ZnO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
|--|-------------------|--------|--------|--------|--------------------------------|------------------|
| Coefficient $\alpha_i \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | + 3,95 | + 1,30 | + 2,00 | + 0,50 | - 0,30 | + 0,32 |

Valeurs usuelles des coefficients de dilatation des émaux céramiques :
de $40 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à $70 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

II – Évaluation de l'aspect d'un émail par le calcul

L'aspect de la glaçure nous est donné par son « acidité »

| | | | | | | | |
|----------------------|-----------|------------|-------------------|----------|--------------|-----------|-------------------|
| Acidité | 0,7 à 0,8 | 0,8 à 1,45 | 1,45 à 1,9 | 1,9 à 2 | 2 à 2,3 | 2,3 à 2,5 | 2,5 à 2,9 |
| Aspect de la glaçure | Farineux | Mat | Brillant possible | Brillant | Brillant sûr | Brillant | Brillant possible |

Au-delà de 2,9, il y a dévitrification.

L'acidité se calcule à partir de la formule moléculaire.

L'acidité :
$$A = \frac{\text{Valences acides}}{\text{Valences basiques}}$$

Valences acides = (% mol SiO₂ + % mol TiO₂ + % mol ZrO₂) + 3 x (% mol B₂O₃ + % mol P₂O₅)

Valences basiques = (Somme : %mole RO + %mole R₂O) + 3 x (% mol Al₂O₃ + % mol Fe₂O₃)

Avec RO : CaO, ZnO, MgO, BaO, PbO, SrO

R₂O : Na₂O, K₂O, Li₂O