



**LE RÉSEAU DE CRÉATION  
ET D'ACCOMPAGNEMENT PÉDAGOGIQUES**

**Ce document a été mis en ligne par le Canopé de l'académie de Bordeaux  
pour la Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

Ce fichier numérique ne peut être reproduit, représenté, adapté ou traduit sans autorisation.

# BREVET TECHNICIEN SUPÉRIEUR

## CHIMISTE

### SCIENCES PHYSIQUES

**SESSION 2015**

**Durée : 2 heures**

**Coefficient : 3**

**Matériel autorisé :**

Sont autorisées 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 du 16/11/99).

**Tout autre matériel est interdit.**

**Aucun document autorisé.**

**Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.**

**Le sujet comporte 12 pages, numérotées de 1/12 à 12/12.**

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Session 2015
SCIENCES PHYSIQUES	Code Sujet : 15-CHPHY-P
	Page 1 sur 12

La production de clinker (constituant à 80 % des ciments) nécessite l'utilisation d'un four de trente mètres de long dont l'alimentation en combustible est coûteuse. Désormais, les usines privilégient les combustibles de substitution aux combustibles fossiles pour l'alimenter. Ces combustibles alternatifs tels que les pellets plastiques ou textiles, les farines animales ou encore les boues de station d'épuration, doivent être préalablement analysés afin de vérifier leur qualité à la combustion.

Le technicien chimiste de la cimenterie est amené, entre autres :

- à mesurer le pouvoir calorifique des combustibles de substitution afin de régler la puissance du four (objet de l'exercice 1) ;

- à déceler la présence, dans ces combustibles, de certains éléments chimiques indésirables qui peuvent altérer la qualité du clinker fabriqué, les combustibles étant au contact direct du clinker lors du passage dans le four (objet de l'exercice 2).

*La précision des résultats numériques devra être en cohérence avec celle des données fournies ci-dessous :*

### **Données**

1 bar =  $10^5$  Pa

Correspondance entre l'échelle kelvin et l'échelle celsius :  $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$

Masse molaire atomique de l'azote :  $M(N) = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique du diazote liquide sous une pression de 1,00 bar, considérée constante sur l'intervalle d'étude :  $\rho_L(N_2) = 0,803 \text{ kg.L}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Pouvoir calorifique de l'acide benzoïque :  $P_{\text{acide benzoïque}} = 26,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$

Capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_e = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Constante de Planck :  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Célérité de la lumière dans le vide :  $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Charge élémentaire :  $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Correspondance entre l'électron-volt et le joule :  $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2015
SCIENCES PHYSIQUES	Code Sujet : 15-CHPHY-P	Page 2 sur 12

## EXERCICE 1 : Détermination du pouvoir calorifique d'un combustible de substitution

### 1. Préparation de l'échantillon

Le combustible doit être pressé sous forme de pastilles. Lorsqu'il est relativement mou (cas des textiles), on le rend cassant au contact du diazote liquide avant de le broyer et de l'introduire dans la pastilleuse.

La fiche de sécurité d'utilisation du diazote liquide préconise le port de gants cryogéniques, d'un écran facial et des locaux de stockage ventilés afin d'éviter une anoxie (diminution de la quantité de dioxygène dans les tissus causée par la diminution du taux de dioxygène dans l'air inspiré).

**1.1** On donne, en **annexe 1 page 11/12**, la courbe associée à l'équilibre liquide-vapeur du diazote. Préciser l'état physique du diazote dans les zones 1 et 2.

**1.2** Comment nomme-t-on le point C, limite supérieure de cette courbe ?

**1.3** Déterminer graphiquement la température, en kelvin, de l'équilibre liquide-vapeur du diazote sous une pression de 1,00 bar ; exprimer cette température en degré celsius afin de justifier l'utilisation de gants cryogéniques lors de la manipulation de diazote liquide.

**1.4** Déterminer la quantité de matière contenue dans un volume  $V = 1,00$  L de diazote liquide sous une pression de 1,00 bar.

**1.5** Déterminer le volume de gaz (supposé parfait) produit lors du passage de 1,00 L de diazote liquide à l'état gazeux à la température de l'équilibre liquide-vapeur sous une pression de 1,00 bar.

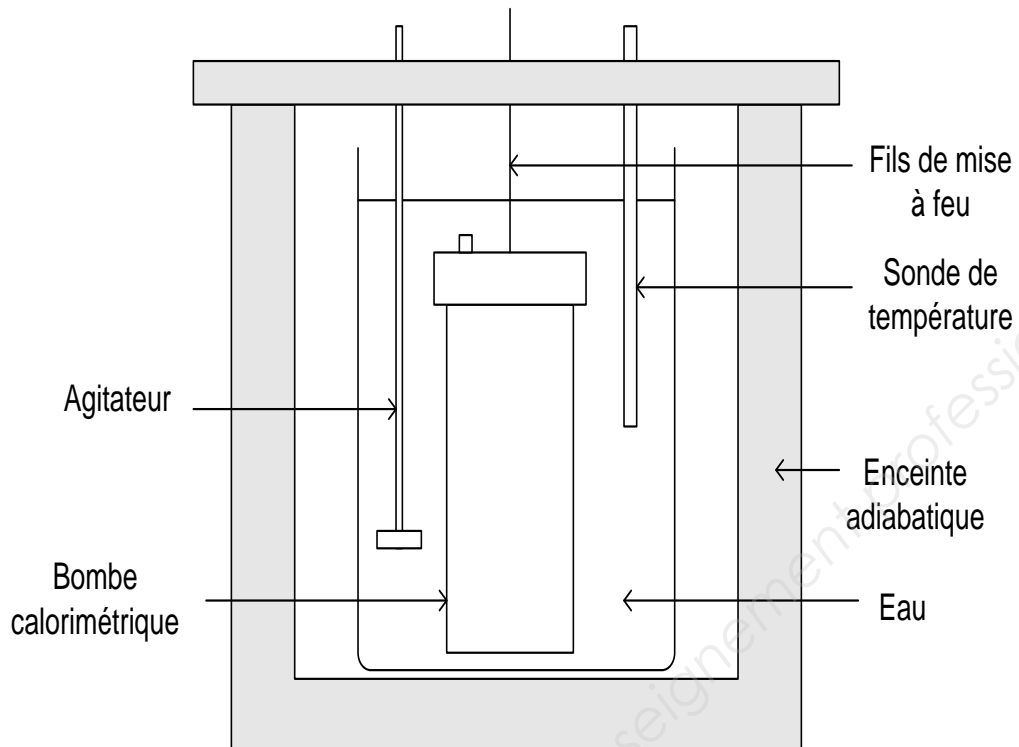
**1.6** Déterminer la valeur de ce volume ramené dans les conditions de température et de pression du local (1,00 bar ; 20 °C). Justifier la nécessité de ventiler le local.

### 2. Mesure du pouvoir calorifique d'un combustible

La pastille de combustible de masse  $m$  est placée à l'intérieur d'une bombe calorimétrique de capacité thermique  $C$  dans laquelle est introduit du dioxygène sous pression (30 bars) ; un système de mise à feu complète ce dispositif. L'ensemble est introduit dans un seau contenant une masse d'eau connue  $m_e$ . Le tout est disposé dans une enceinte adiabatique. Après la combustion, la mesure de l'élévation de température  $\Delta\theta$  de l'eau, lorsque l'équilibre thermique est atteint, permet de déterminer le pouvoir calorifique  $P$  du combustible utilisé.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2015
SCIENCES PHYSIQUES	Code Sujet : 15-CHPHY-P	Page 3 sur 12

**Schéma du montage :**



Le technicien chimiste réalise ainsi une mesure avec une pastille d'acide benzoïque de pouvoir calorifique connu puis avec une pastille de combustible textile :

Nature du combustible		Acide benzoïque	Textile
Masse de la pastille	$m$	1,03 g	1,12 g
Masse d'eau	$m_e$	1,978 kg	2,035 kg
Élévation de température	$\Delta\theta$	2,85 °C	2,05 °C

**2.1** Que signifie le terme « adiabatique » ?

**2.2** Établir la relation suivante donnant l'expression littérale de la capacité thermique  $C$  de la bombe calorimétrique :

$$C = \frac{m \cdot P}{\Delta\theta} - m_e \cdot c_e$$

**2.3** À l'aide des mesures effectuées avec l'acide benzoïque, déterminer la valeur numérique de la capacité thermique de la bombe calorimétrique.

**2.4** En déduire le pouvoir calorifique du combustible textile  $P_{\text{textile}}$ .

**2.5** Quels facteurs expérimentaux n'ont pas été pris en compte dans cette étude ?

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2015
SCIENCES PHYSIQUES	Code Sujet : 15-CHPHY-P	Page 4 sur 12

### 3. Traitement statistique

Dans les mêmes conditions, le technicien effectue au total pour ce combustible huit mesures dont les résultats sont reportés ci-dessous :

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8
$P_{\text{textile}}$ (MJ.kg <sup>-1</sup> )	18,0	17,9	18,2	18,2	17,9	17,9	18,0	17,8

3.1 Donner la meilleure estimation du pouvoir calorifique du combustible.

3.2 À l'aide de la calculatrice, calculer l'écart-type  $s$  pour cette série de huit mesures.

3.3 En utilisant la méthode de Student explicitée ci-après, déterminer l'intervalle dans lequel la valeur du pouvoir calorifique du combustible se trouve avec un niveau de confiance de 95%.

#### Méthode de Student :

Le résultat d'une série de mesures s'écrit en proposant une valeur  $x$  pour la grandeur mesurée, associée à un intervalle de confiance. Ainsi, on écrit :

$$x = \bar{x} \pm t_n \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

où :

$x$  : valeur proposée ;

$\bar{x}$  : moyenne des mesures ;

$n$  : nombre de mesures ;

$s$  : écart-type pour la série de mesures ;

$t_n$  : coefficient de Student (dépend du nombre de mesures et du niveau de confiance désiré).

Extrait d'une table de Student donnant les valeurs de  $t_n$  en fonction de  $n$  :

$n$	5	6	7	8	9	10	16	20	30	50
$t_n$ 95%	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,13	2,11	2,04	2,01
$t_n$ 99%	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	2,95	2,86	2,76	2,68

## EXERCICE 2 : Analyse par fluorescence X

### 1. Production de rayons X à l'aide d'un tube scellé à rayons X

Dans une enceinte sous vide, les électrons émis par un filament chauffé sont accélérés d'une cathode vers une anode sous l'action d'une haute tension  $U$ . Ils sont alors freinés par les atomes de la cible (anode), ce qui provoque un rayonnement continu de freinage dans le domaine des rayons X. On rappelle que les rayons X sont des rayonnements de longueur d'onde comprise entre environ  $10^{-1}$  nm et  $10^{-3}$  nm.

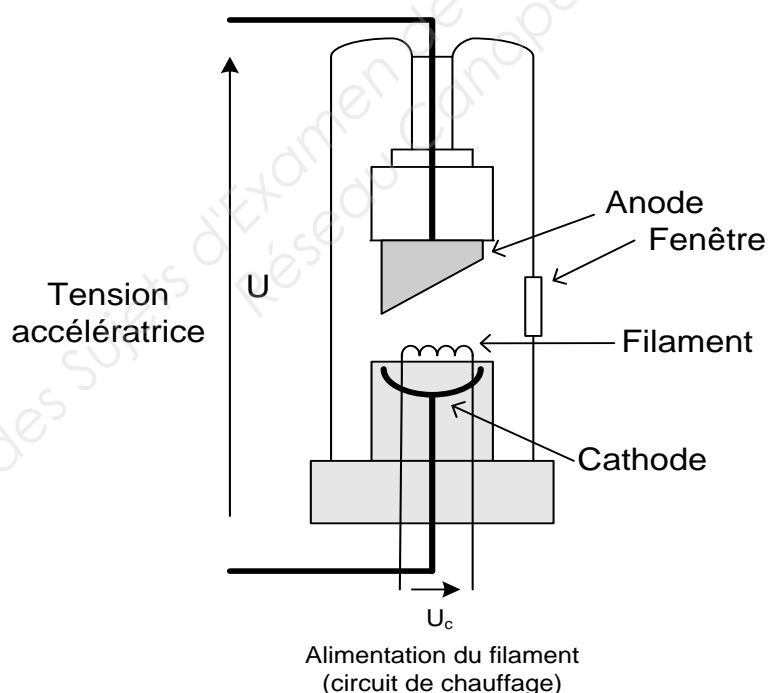
Les électrons peuvent également exciter les atomes de la cible ; la lacune électronique provoquée est suivie d'une réorganisation quasi-instantanée du cortège électronique qui se traduit par l'émission de photons X de fluorescence.

Le spectre « sortant » du tube est donc la superposition du rayonnement de freinage et de raies de fluorescence X caractéristiques de la cible.

On donne, en **annexe 2 page 12/12**, le spectre obtenu pour une tension  $U = 35,0$  kV.

Dans tout le problème, les effets de la pesanteur seront considérés comme négligeables.

Schéma d'un tube à rayons X :



#### 1.1 Influence de la haute tension $U$ sur l'énergie maximale des photons X produits

1.1.1 Établir l'expression de l'énergie cinétique d'un électron arrivant sur l'anode en fonction de la charge élémentaire  $e$  et de la tension accélératrice  $U$  (on supposera que l'électron part de la cathode sans vitesse initiale).

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2015
SCIENCES PHYSIQUES	Code Sujet : 15-CHPHY-P	Page 6 sur 12

1.1.2 L'énergie maximale des photons X du rayonnement de freinage se calcule en considérant que l'énergie cinétique de l'électron arrivant dans l'anode est intégralement convertie en énergie rayonnée. Déterminer en joule et en électron-volt cette énergie maximale pour  $U = 35,0$  kV.

1.1.3 Montrer que la longueur d'onde minimale  $\lambda_{min}$  des photons X produits s'écrit :  $\lambda_{min} = \frac{hc}{eU}$

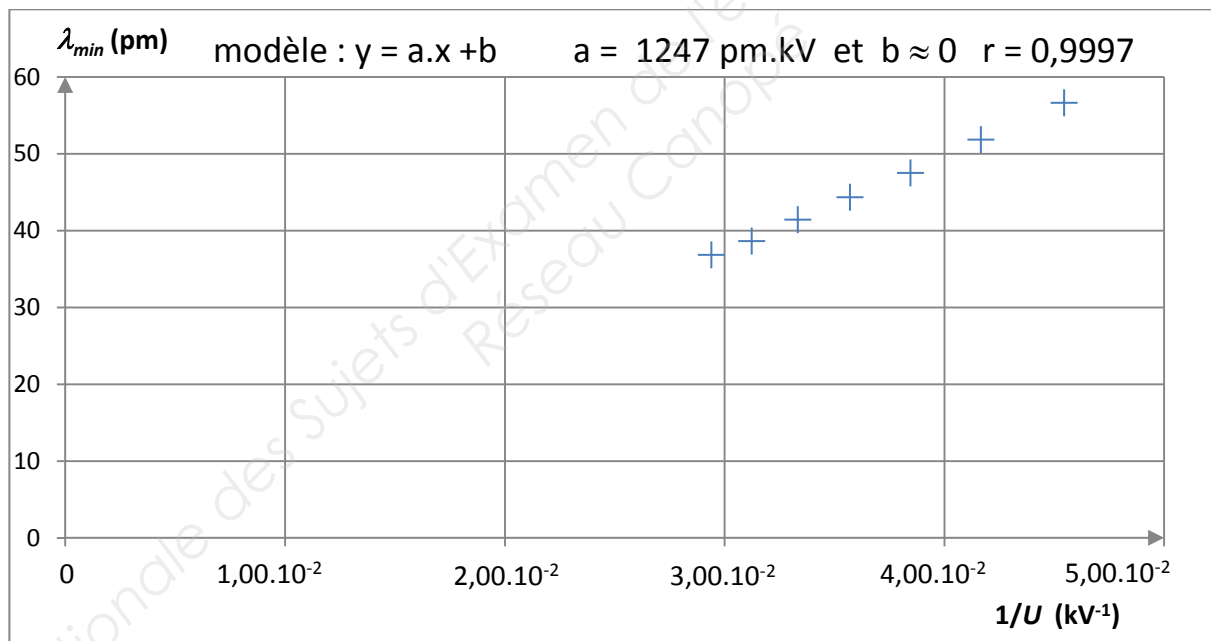
1.1.4 Vérifier, que dans les conditions de l'expérience, la longueur d'onde minimale des photons produits appartient bien au domaine des rayons X.

## 1.2 Détermination expérimentale de la constante de Planck

Pour différentes valeurs de la tension accélératrice  $U$ , on mesure la longueur d'onde minimale  $\lambda_{min}$  des rayons X émis :

$U$ (kV)	22,0	24,0	26,0	28,0	30,0	32,0	34,0
$\lambda_{min}$ (pm)	56,6	51,8	47,5	44,3	41,4	38,6	36,7

Afin de vérifier que les valeurs de  $\lambda_{min}$  sont inversement proportionnelles à celles de la tension accélératrice  $U$ , on trace la courbe  $\lambda_{min} = f(1/U)$  que l'on modélise grâce à une régression linéaire dont les résultats sont indiqués sur le graphe ci-dessous :



1.2.1 Quelles informations présentes sur ce graphe permettent de vérifier que les valeurs de  $\lambda_{min}$  sont bien inversement proportionnelles à celles de  $U$  ?

1.2.2 Donner l'expression littérale du coefficient directeur  $a$  de la droite obtenue en fonction de  $h$ ,  $c$  et  $e$ .

1.2.3 En déduire une valeur expérimentale de la constante de Planck  $h$ . Commenter.



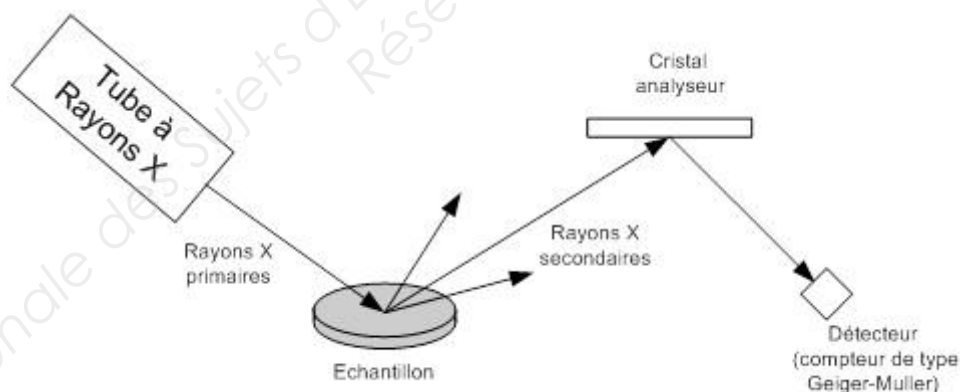
### 1.3 Détermination du matériau de l'anode du tube à rayons X utilisé

- 1.3.1 Illustrer le paragraphe « Les électrons peuvent également exciter les atomes de la cible ; la lacune électronique provoquée est suivie d'une réorganisation quasi-instantanée du cortège électronique qui se traduit par l'émission de photons X de fluorescence » par un ou plusieurs schémas légendés et expliquer les phénomènes physiques mis en jeu.
- 1.3.2 Calculer, en keV, l'énergie des deux raies de fluorescence notées  $K\alpha$  et  $K\beta$  sur le spectre donné en **annexe 2 page 12/12**.
- 1.3.3 En utilisant le tableau suivant, déterminer le matériau constituant l'anode du tube à rayons X utilisé dans cette expérience.

	tungstène (W)	molybdène (Mo)	rhodium (Rh)
Niveau K (keV)	- 69,5	- 20,0	- 23,2
Niveau L (keV)	- 11,3	- 2,50	- 3,14
Niveau M (keV)	- 2,3	- 0,30	- 0,41

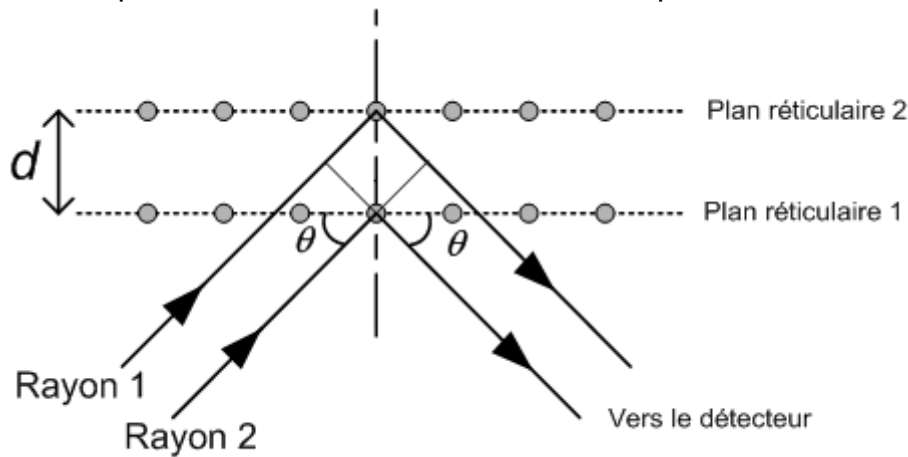
## 2. Analyse par fluorescence X (utilisation d'un spectromètre WDXRF (Wavelength Dispersive X Ray Fluorescence))

Le tube à rayons X précédent est utilisé comme source dite « primaire » afin d'exciter l'échantillon à analyser. Celui-ci, en se désexcitant, émet un rayonnement « secondaire » caractéristique qui est envoyé sur un cristal analyseur couplé à un détecteur.



Le cristal analyseur est taillé de telle sorte que les atomes constitutifs forment des plans parallèles à la surface, séparés entre eux d'une distance  $d$ .

Il se comporte comme un réseau de diffraction par réflexion :



La condition (dite « loi de Bragg ») à laquelle doivent obéir les rayons X secondaires 1 et 2 pour donner naissance à des interférences constructives sur le détecteur s'écrit :  $k\lambda = 2d\sin\theta$

avec  $k$  : nombre entier appelé « ordre de diffraction » ;

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X arrivant sur le cristal ;

$\theta$  : angle de Bragg, angle entre le rayon incident et la surface du détecteur ;

$d$  : distance inter-réticulaire c'est-à-dire entre deux plans réticulaires.

En choisissant un cristal analyseur (c'est-à-dire en fixant la valeur de  $d$ ) et en choisissant l'angle de détection (c'est-à-dire en fixant la valeur de l'angle  $\theta$ ), on peut donc isoler les radiations de longueurs d'onde qui satisfont à la loi de Bragg. Dans le cas des appareils à canaux fixes, on installe autour de l'échantillon plusieurs ensembles cristal-détecteur ; chaque couple  $(d, \theta)$  fixé permet ainsi d'isoler une longueur d'onde et donc de repérer un élément prédéfini de l'échantillon.

Canal	Cristal analyseur	$d$ (pm)	$\theta$ (°)
A	Fluorure de lithium	201	28,9
B	Fluorure de lithium	201	31,7
C	Fluorure de sodium	463	14,4

**2.1** Pour chaque canal, déterminer la valeur de la longueur d'onde isolée si l'on travaille au premier ordre, soit  $k = 1$ . Exprimer la en pm.

**2.2** Lors de l'analyse d'une pastille de combustible de substitution, le technicien détecte un signal uniquement sur les canaux A et C. Parmi les éléments chimiques proposés ci-dessous, quels sont ceux susceptibles d'être présents dans le combustible de substitution ?

Élément	Longueur d'onde caractéristique (pm)
Vanadium (V)	251
Chrome (Cr)	230
Manganèse (Mn)	211
Fer (Fe)	194

### 3. Sécurité du technicien

À proximité du tube à rayons X, le débit de dose peut atteindre  $10 \text{ Sv.h}^{-1}$ . Pour la protection du technicien, ce débit est ramené à  $1,0 \mu\text{Sv.h}^{-1}$  (ordre de grandeur de la dose d'irradiation naturelle) par l'utilisation de vitres blindées en verre au plomb.

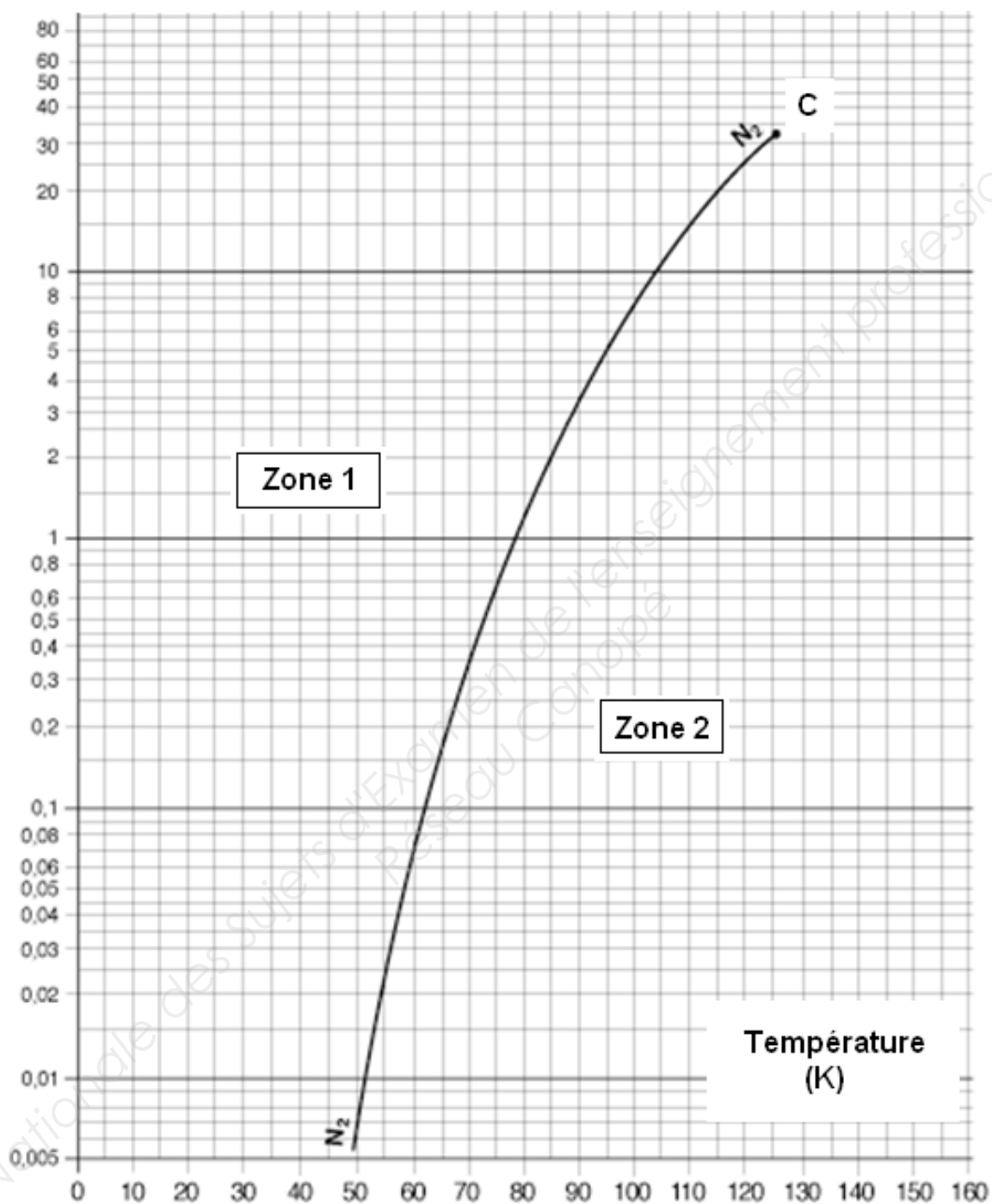
**3.1** Déterminer le coefficient linéique d'atténuation du verre au plomb utilisé sachant que sa CDA (couche de demi-atténuation) est de 0,35 mm.

**3.2** Quelle est l'épaisseur minimale des vitres de blindage nécessaire à la protection du technicien ?

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2015
SCIENCES PHYSIQUES	Code Sujet : 15-CHPHY-P	Page 10 sur 12

## Annexe 1 : Diagramme (p,T) du diazote

Pression (bar)



Source :

[http://encyclopedia.airliquide.com/images\\_encyclopedia/VaporPressureGraph/](http://encyclopedia.airliquide.com/images_encyclopedia/VaporPressureGraph/)

## Annexe 2

