

## SOUS-EPREUVE U.4.1. SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUEES

### partie commune aux options A et B

#### 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 :  $1083 \text{ °C}$ .*

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

*Chaleur latente de fusion :  $200 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .*

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  $T = f(t)$ .

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 :

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

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

$\gamma$  : énergie interfaciale solide-liquide, en  $\text{J.m}^{-2}$

$\mu$  : masse volumique du métal, en  $\text{kg.m}^{-3}$

$T_f$  : température de fusion du métal, en K.

$T$  : température du métal en surfusion, en K.

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

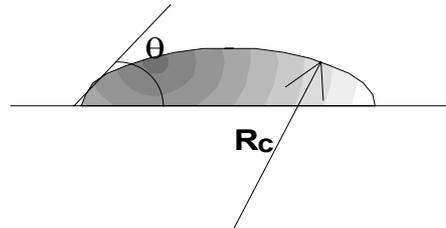
3.1- Vérifier que la relation ci-dessus est homogène en calculant par exemple l'équation aux dimensions du second membre ou en déterminant l'unité du 2<sup>ème</sup> membre.

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  $R_c$  dont l'angle de raccordement avec le plan est  $\theta$



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  $R_s^* = 1,0$  nm.

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

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

Volume d'une calotte sphérique de rayon de courbure

$$R_c^* : V = \frac{\pi \cdot R_c^3}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

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  $\gamma$  reste inchangée.

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

## Exercice 2 : Analyse d'un réactif d'attaque micrographique :

Masses molaires atomiques à utiliser, exprimées en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :

Na= 23,0 ; O=16,0 ; H=1,0 ; K=39,1 ; Mn=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 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  $\text{KMnO}_4$  contenues dans 100 mL de solution.

1- On veut préparer 100,0 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.

2- La soude contenue dans la solution (S) est dosée par pHmétrie à l'aide d'une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2.1- Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide sulfurique et la soude.

2.2- Pourquoi dans le cas présent ne peut-on réaliser un dosage volumétrique utilisant un indicateur coloré ?

2.3- On remplit la burette avec la solution (S) et on place dans le bêcher un volume  $V_a = 10,0$  mL d'acide sulfurique de concentration  $C_a = 0,0500$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

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 des ajouts de volume V de la solution (S) :

V(mL)	2.0	4.0	6.0	8.0	8.5	8.6	8.7	8.8	9.0	10.0	11.0	12.0	14.0
pH	1.83	2.00	2.26	2.86	3.41	3.73	8.93	10.3	10.8	11.4	11.6	11.8	12.0

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

2.4- Dédire de la courbe précédente le volume  $V_e$  correspondant à l'équivalence acido-basique de la réaction du 2.1 en indiquant la méthode employée puis en déduire la concentration  $C_b$  de la soude dans la solution (S).

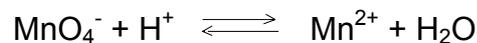
2.5- Déterminer la valeur de la masse X de soude contenue dans un litre de réactif de Groesbeck

3- Afin de doser le permanganate de potassium, on se proposa-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 mol.L<sup>-1</sup>. 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 g.mol<sup>-1</sup>  
Pureté : 98 %

3.1-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.

3.2- 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<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (que l'on pourra écrire de façon simplifiée H<sup>+</sup>) apportés par l'acide sulfurique sont en excès.



3.3- La solution (S) est toujours dans la burette et la solution de sel de Mohr est placée dans le bêcher. Décrire ce qui se passe lorsqu'on additionne progressivement la solution (S) dans le bêcher. Préciser comment on détecte le point d'équivalence.

3.4- 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).

3.5- Déterminer la valeur de la masse Y de permanganate de potassium contenue dans un litre de réactif de Groesbeck.