

**BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR  
TRAITEMENTS DES MATERIAUX**

**Option A- Traitements Thermiques**

**Session 2002**

**E4- Epreuve écrite à caractère scientifique et technique.**

**Sous-épreuve U.4.1.: Sciences physiques appliquées**

**Coefficient : 4**

**Durée totale : 4 heures (soit 2 heures pour la partie commune et 2 heures pour la partie spécifique à l'option).**

**Cette sous-épreuve comprend :**

**- une partie commune aux options A et B:**

**Le sujet est composé de 4 pages numérotées de 1 à 4  
dont 1 annexe page 4/4 à rendre avec la copie**

**- une partie spécifique à l'option A:**

**Le sujet est composé de 2 pages numérotées de 1 à 2**

*Les candidats traiteront chaque partie sur des copies séparées.*

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

THPHY.A

**PARTIE A : DOSAGE SUIVI PAR CONDUCTIMÉTRIE**

Données :

- Conductivités molaires ioniques ramenées à l'unité de charge à 25 °C :

$$\lambda_{\text{Ba}^{2+}} = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- Masses molaires

$$M_s = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}; M_o = 16,10 \text{ g.mol}^{-1}$$

On rappelle la relation exprimant la conductivité d'un ion dans la solution :  $\sigma_i = z_i \lambda_i C_i$   
avec  $C_i$  concentration molaire volumique de l'ion,  $\lambda_i$  valeur de la conductivité molaire ionique ramenée à l'unité de charge et  $z_i$  valeur absolue de la charge de l'ion.

**1°) Principe du conductimètre :**

Un conductimètre est un ohmmètre mesurant la résistance de la solution dans sa cellule de mesure . Celle-ci est constituée de deux plaques parallèles de même surface  $S = 1,0 \text{ cm}^2$  et distantes d'une longueur  $l = 1 \text{ cm}$ .

- a) Exprimer la conductance  $G$  en fonction de la conductivité  $\sigma$  de la solution.
- b) Donner les unités légales correspondant aux grandeurs :  $G$  et  $\sigma$  .

**2°) Mesure de la concentration d' une solution d'éthanoate de baryum  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ :**

On plonge la cellule du conductimètre dans une solution diluée d'éthanoate de baryum. On mesure , à 25 °C , la valeur de la conductance :  $G = 209 \mu \text{ S}$  .

- a) Comment est assuré le passage du courant dans l'électrolyte ?
- b) Etablir l'expression de la conductivité  $\sigma$  de la solution , en fonction de la concentration de la solution.
- c) Calculer la valeur de la concentration de la solution .

**3°) Dosage des ions sulfates contenus dans une eau :**

Une solution titrante d'éthanoate de baryum de concentration décimolaire (  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ) est utilisée pour titrer les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  d'une eau. Dès qu'on verse l'éthanoate de baryum dans l'eau , on observe un trouble blanc.

- a) Écrire l'équation de la réaction chimique qui s'effectue entre ces deux solutions.
- b) Le dosage de 150 mL d'eau est suivi par conductimétrie. On trace la courbe ci-jointe donnant la conductance  $G$  corrigée en fonction du volume  $V$  de solution d'éthanoate de baryum versé.  
Interpréter cette courbe.
- c) Dédire de cette courbe la concentration massique volumique en ions sulfate de l'eau dosée.

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENT DES MATERIAUX  
PARTIE COMMUNE AUX OPTIONS A ET B

|                                       |               |                  |
|---------------------------------------|---------------|------------------|
| U.4.1.- Sciences Physiques Appliquées | coefficient 2 | Durée : 2 heures |
| SESSION 2002                          | SUJET         | TMPHY.A Page 1/4 |

PARTIE B : ÉTUDE THERMODYNAMIQUE D'UN ÉQUILIBRE  
HÉTÉROGÈNE

Données : On rappelle que :  
- l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ_T$  et la constante d'équilibre, ou de réaction K, sont reliées par :  $\Delta_r G^\circ_T = - R T \ln K$  où R est la constante des gaz parfaits et T la température en kelvin ; ln désigne le logarithme népérien.  
- les oxydes, sulfures, et métaux ne sont pas miscibles.

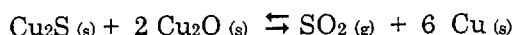
Extrait des tables de valeurs thermodynamiques :

| corps pur   | Cu <sub>2</sub> S (s) | Cu <sub>2</sub> O (s) | SO <sub>2</sub> (g) |
|---|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| $\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) : enthalpie standard de formation à 25°C | -78,5                 | -166,9                | -296,9              |

Dans le domaine de température où la réaction étudiée est réalisée industriellement, son enthalpie libre standard de réaction, en joule par mole, est donnée par :  $\Delta_r G^\circ_T = 86900 - 63,8 T$

Obtention du cuivre métallurgique .

Après extraction, le minerai de cuivre subit divers traitements qui permettent d'obtenir un mélange de sulfure et d'oxyde de cuivre dans les proportions stœchiométriques de la réaction suivante :



les indices (s) et (g) signifiant respectivement solide et gaz.

1°) Enthalpie standard de la réaction :

- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C.
- En justifiant la réponse, dire quelle est l'influence de la température sur cet équilibre.

2°) Variance du système :

- Déterminer la variance du système.
- Préciser la signification du résultat.

3°) Etude de l'équilibre :

- Exprimer la constante d'équilibre, ou constante de réaction.
- À quelle température la pression partielle du dioxyde de soufre vaut-elle 1 bar ?

|  |               |                  |          |
|--|---------------|------------------|----------|
| BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENT DES MATERIAUX<br>PARTIE COMMUNE AUX OPTIONS A ET B |               |                  |          |
| U.4.1.- Sciences Physiques Appliquées  | coefficient 2 | Durée : 2 heures |          |
| SESSION 2002   | SUJET         | TPHY. A          | Page 2/4 |

**PARTIE C : MÉTAL ET ALLIAGE MÉTALLIQUE**

Données :

$M_{Cu} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$   
structure cristalline de Cu : réseau C.F.C.  $a = 360 \text{ pm}$   
nombre d'Avogadro  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 $M_{Al} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$

---

1°) Structure cristalline du cuivre:

a) Représenter une maille conventionnelle du réseau dans lequel le cuivre cristallise .  
Dessiner une direction suivant laquelle les atomes sont en contact.

b) Établir l'expression donnant le rayon d'un atome en fonction de l'arête de la maille;  
calculer sa valeur.

c) Définir et calculer la compacité du réseau en justifiant les étapes du calcul.

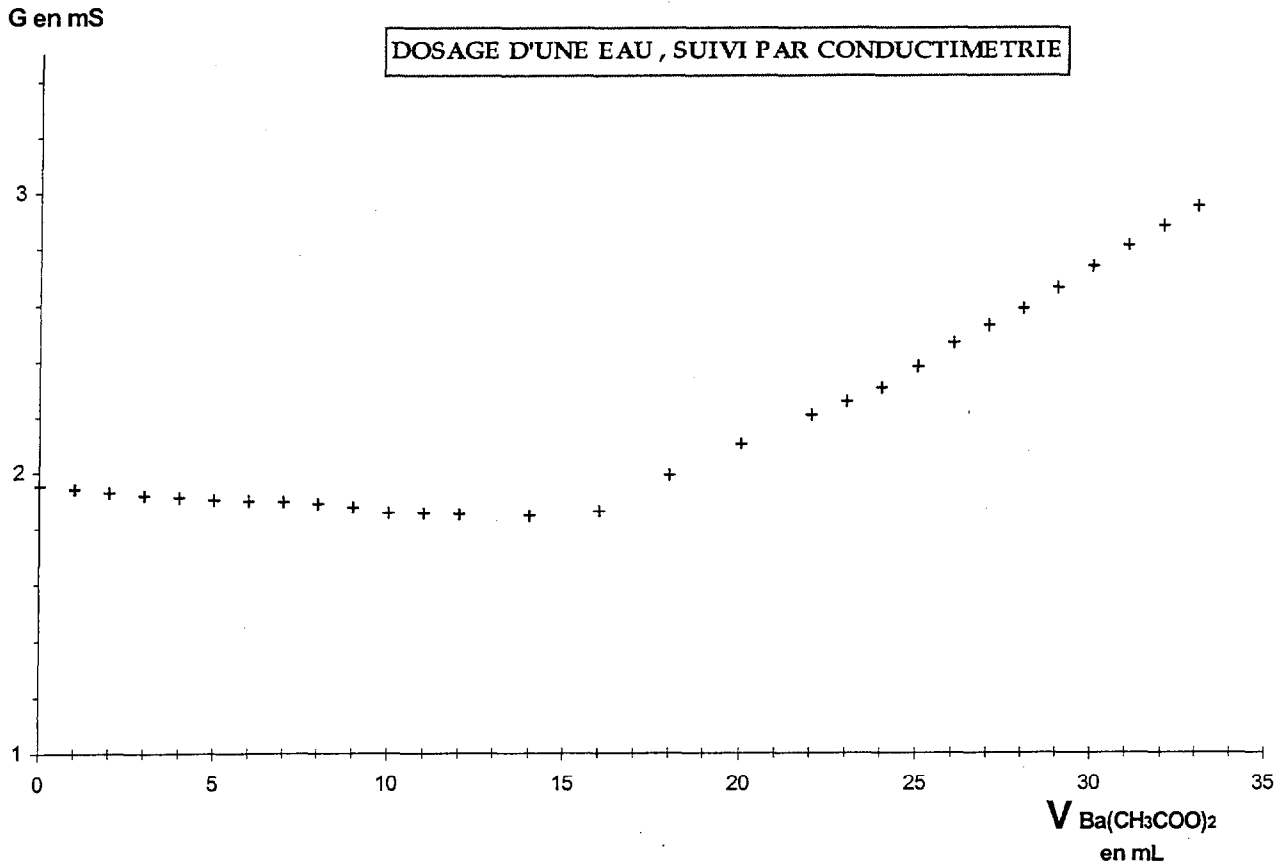
2°) Une solution solide de substitution formée de cuivre et d'aluminium  $Cu_xAl_y$  a une structure cubique centrée (différente de la structure des métaux qui la composent), d'arête  $a = 0,29 \text{ nm}$ . La fraction massique en cuivre est 87,6 %.

a) Exprimer les fractions atomiques en cuivre et en aluminium de cet alliage. En déduire les valeurs de x et de y correspondantes.

b) Calculer la masse volumique de cet alliage en justifiant les étapes.

|  |               |                    |
|--|---------------|--------------------|
| BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENT DES MATERIAUX<br>PARTIE COMMUNE AUX OPTIONS A ET B |               |                    |
| U.4.1.- Sciences Physiques Appliquées  | coefficient 2 | Durée : 2 heures   |
| SESSION 2002   | SUJET         | TMPHY . A Page 3/4 |

ANNEXE PARTIE A  
FEUILLE À RENDRE AVEC LA COPIE



Remarque : Les valeurs des conductances sont corrigées des variations de volume

|  |               |                  |
|--|---------------|------------------|
| BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENT DES MATERIAUX<br>PARTIE COMMUNE AUX OPTIONS A ET B |               |                  |
| U.4.1.- Sciences Physiques Appliquées  | coefficient 2 | Durée : 2 heures |
| SESSION 2002   | SUJET         | TMPHY A Page 4/4 |

**Exercice 1 :**

1- On rappelle que la dimension moyenne d'un grain (monocristal) assimilable à un cube est exprimée à l'aide d'un indice G défini par :  $N = 8 \times 2^G$

Dans cette expression, N désigne le nombre moyen de grains observables par  $\text{mm}^2$  de surface polie de l'échantillon.

1.1- Calculer en  $\mu\text{m}$  la dimension moyenne  $d$  d'un grain d'indice  $G = 4$  (gros grain) et d'un grain d'indice  $G = 10$  (grain fin).

1.2- En déduire le nombre moyen de grains par  $\text{mm}^3$  contenus dans des échantillons d'indices respectifs  $G = 4$  et  $G = 10$ .

2- On constate expérimentalement que, notamment pour le fer et l'acier, la limite conventionnelle d'élasticité à 0,2 %,  $R_{p0,2}$ , varie en fonction de la dimension  $d$  du grain.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats de mesures effectuées sur un échantillon de fer contenant 3 % de silicium.

| $d$ en $\mu\text{m}$ | $R_{p0,2}$ en MPa |
|----------------------|-------------------|
| 11                   | 544               |
| 16                   | 454               |
| 22                   | 390               |
| 31                   | 332               |
| 44                   | 282               |
| 63                   | 239               |
| 88                   | 205               |

2.1- La relation de Hall-Petch, formulée ci-dessous, donne cette limite d'élasticité en fonction de la dimension moyenne du grain:

$$R_{p0,2} = a + \frac{b}{\sqrt{d}} \quad a \text{ et } b \text{ étant des constantes}$$

Représenter graphiquement  $R_{p0,2}$  en fonction de  $d^{-1/2}$ . La relation de Hall-Petch est-elle vérifiée ? si oui, déterminer les constantes a et b en précisant leurs unités.

2.2- Donner une explication rapide mais claire, de l'influence de la taille des grains sur la limite élastique. Cette explication devra évoquer les dislocations présentes dans le cristal.

| BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR TRAITEMENTS DES MATERIAUX |                                    |                       |
|--|------------------------------------|-----------------------|
| Session 2002   | Coefficient : 2                    | Durée : 2 heures      |
| Partie spécifique option A                               | U4.1 Sciences physiques appliquées | Page : 1/2<br>TTPHY.A |

U4.1 SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUEES  
Partie spécifique option A

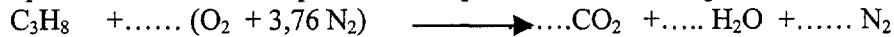
**Exercice 2 :**

Donnée : Constante molaire des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} .K^{-1}$ .

Pour assurer la protection des aciers à haut carbone lors des opérations d'austénitisation ou pour produire un gaz porteur lors d'un traitement thermochimique de cémentation gazeuse, on peut utiliser une atmosphère endothermique. Une telle atmosphère peut être préparée par combustion catalytique de propane en présence d'air dans un générateur endothermique.

1- On considère tout d'abord, la combustion complète du propane  $C_3H_8$  dans l'air. Dans ces conditions, les produits de la combustion sont le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau.

Equilibrer l'équation bilan suivante après l'avoir reproduite sur votre copie:

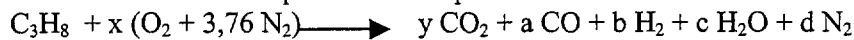


Justifier la présence du facteur 3,76.

2- La combustion catalytique du propane dans un générateur endothermique est réalisée à 1050 °C avec un facteur d'air  $n_a = 0,31$ . On obtient en plus des produits précédents du monoxyde de carbone et du dihydrogène. Tous les produits obtenus sont à l'état gazeux.

2.1- Définir le facteur d'air  $n_a$ .

2.2- L'équation bilan de la réaction qui a alors lieu peut être mise sous la forme :

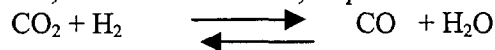


Montrer que  $x = 1,55$  ; en déduire la valeur numérique de d.

Donner les expressions des coefficients a, b et c en fonction de y.

2.3- Donner les expressions littérales des pressions partielles des différents gaz dans le mélange final obtenu dont la pression totale vaut 1 bar.

3- Dans l'atmosphère précédente, s'établit entre autres, l'équilibre suivant :



3.1- Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K^0$  relative à cet équilibre (on pourra assimiler les activités des gaz à leur pressions partielles exprimées en bar).

3.2- Calculer la valeur numérique de cette constante si l'enthalpie libre standard de la réaction ci-dessus est :  $\Delta_r G^0 = -7,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à 1050 °C.

3.3- Calculer les valeurs numériques des coefficients y, a, b et c.

3.4- En déduire la composition centésimale volumique ou molaire de cette atmosphère endothermique.

| <b>BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR TRAITEMENTS DES MATERIAUX</b> |                                    |                            |
|---|------------------------------------|----------------------------|
| Session 2002  | Coefficient : 2                    | Durée : 2 heures           |
| Partie spécifique option A                                      | U4.1 Sciences physiques appliquées | Page : 2/2<br>T.M.P.H.Y A. |