

**BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR  
TRAITEMENTS DES MATERIAUX**

**Option B - Traitements de surface**

**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  
L'annexe page 4/4 est à rendre avec la copie**

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

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

*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.*

TMPHY. B

**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 :  $\sigma_i = z_i \cdot \lambda_i \cdot C_i$ ,  
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.

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

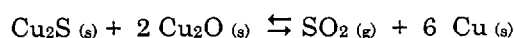
Extrait des tables de valeurs thermodynamiques :

corps pur	Cu <sub>2</sub> S <sub>(s)</sub>	Cu <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>	SO <sub>2</sub> <sub>(g)</sub>
$\Delta H_f^0$ (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 :**

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

**2°) Variance du système :**

- a) Déterminer la variance du système.
- b) Préciser la signification du résultat.

**3°) Etude de l'équilibre :**

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

<b>BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENT DES MATERIAUX PARTIE COMMUNE AUX OPTIONS A ET B</b>			
U.4.1.- Sciences Physiques Appliquées	<b>coefficient 2</b>	Durée : <b>2 heures</b>	
<b>SESSION 2002</b>	SUJET	ТНРНУ. 6	Page 2/4

**PARTIE C : MÉTAL ET ALLIAGE MÉTALLIQUE**

Données :

$$M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

structure cristalline de Cu : réseau C.F.C.  $a = 360 \text{ pm}$

$$\text{nombre d'Avogadro } N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Al}} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$$

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  $\text{Cu}_x\text{Al}_y$  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 %.

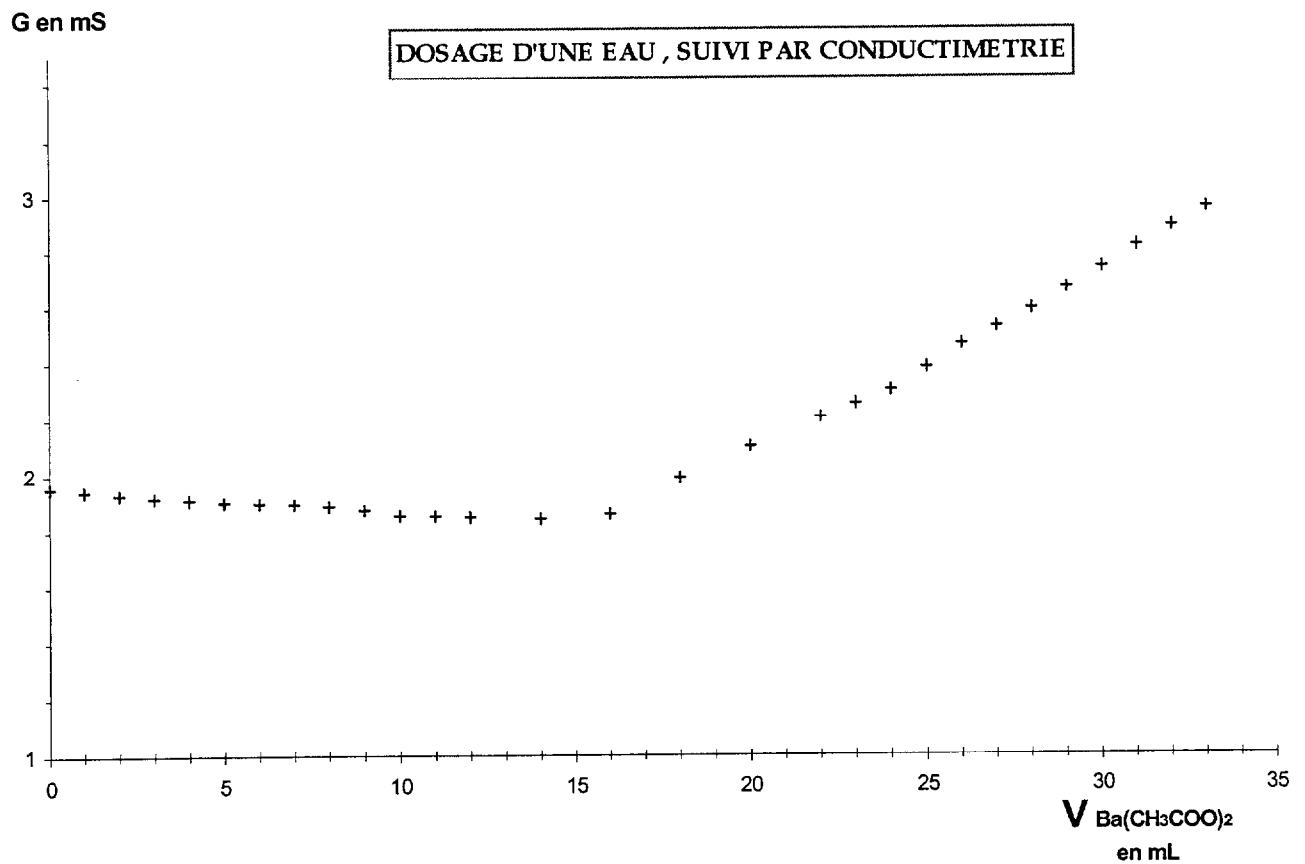
a) Exprimer les fractions atomiques en cuivre et en aluminium de cet alliage. En déduire les valeurs de  $x$  et de  $y$  correspondantes.

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

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

U.4.1.- Sciences Physiques Appliquées	coefficient 2	Durée : 2 heures
SESSION 2002	SUJET	TRPHY B 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 PARTIE COMMUNE AUX OPTIONS A ET B			
U.4.1.- Sciences Physiques Appliquées	coefficient 2	Durée : 2 heures	
SESSION 2002	SUJET	TRPHY B	Page 4/4

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

### Partie spécifique à l'option B

Les parties A, B, C sont indépendantes. Les données numériques sont en fin de texte page.

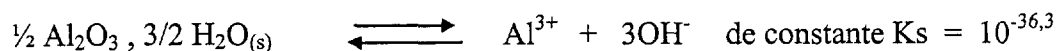
L'Annexe (page 4) est à rendre en fin d'épreuve avec la copie.

On considère l'élément aluminium présent dans les quatre espèces suivantes à 25°C :

le métal Al, l'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$ , l'ion aluminate  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , que l'on notera  $\text{AlO}_2^-$ , l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### PARTIE A

- 1) Calculer en justifiant le nombre d'oxydation de l'élément aluminium dans chacune des espèces citées.
- 2) Montrer que le pH de début de formation de l'oxyde pour une concentration en ion aluminium égale à  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  est égal à 3,9. On donne la réaction de dissolution de l'alumine en ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{OH}^-$  :



- 3) Montrer que le pH de début de prédominance de l'ion aluminate pour une concentration égale à  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  est égal à 8,6. On donne la réaction de dissolution de l'alumine en ion aluminate et  $\text{H}_3\text{O}^+$  :



- 4) Placer sur un axe horizontal gradué en pH les domaines d'existence et de prédominance des trois espèces suivantes :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}_2^-$ .  
Quelle propriété de l'alumine est en cause ici?
- 5) Dans quel(s) domaine(s) de pH, le métal aluminium subit-il une corrosion d'après cette étude thermodynamique ?

#### PARTIE B : étude des courbes de polarisation.

- 1) Calculer le potentiel :
  - a) d'une lame d'aluminium pur décapée plongée dans une solution d'ions  $\text{Al}^{3+}$  de concentration  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et de pH = 2,
  - b) du couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_{2(g)}$  à pH = 2 et à la pression de 1 bar,
  - c) d'une lame d'aluminium pur décapée plongée dans une solution d'ions aluminate  $\text{AlO}_2^-$  de concentration  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et de pH = 12,
  - d) du couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_{2(g)}$  à pH = 12 et à la pression de 1 bar.

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR TRAITEMENT DES MATERIAUX		
OPTION B		
Session 2002	Coefficient : 2	Durée : 2 heures
U.4.1.- Sciences Physiques Appliquées	Partie spécifique à l'option B	Page 44 TMPHY B

2) Sur le graphe  $i = f(e)$  fourni en Annexe à rendre en fin d'épreuve avec la copie, on a représenté les courbes de polarisation anodiques relatives à l'aluminium et cathodiques relatives à l'eau à  $\text{pH} = 2$  et à  $\text{pH} = 12$ .

La valeur absolue de la surtension minimale de dégagement du dihydrogène sur l'aluminium à  $\text{pH} = 2$  est de 0,25 V et celle de dégagement du dihydrogène sur l'aluminium en milieu basique est de 0,48 V.

Annoter chaque courbe par la réaction électrochimique correspondante en donnant la signification des potentiels associés aux points A,B,C,D,E et F et en justifiant leur valeur.

3) Noter sur le graphique les courants de corrosion de l'aluminium en milieu acide ( $i_a$ ) et en milieu basique ( $i_b$ ), à côté de la courbe correspondante. Justifier la méthode.

4) La vitesse de corrosion est-elle plus grande en milieu acide ou basique ? Justifier.

### **PARTIE C : anodisation de l'aluminium.**

Ce traitement permet de former une couche d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à la surface de la pièce d'aluminium préalablement décapée de sa couche d'oxyde naturel. On suppose le métal aluminium pur.

1) Décapage

On effectue ce décapage dans une solution concentrée de soude.

Ecrire la réaction de l'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur la soude. On se reportera à la question A-4) pour connaître l'ion formé en milieu basique.

La surface du substrat aluminium dépourvue de sa couche d'alumine réagit alors avec la soude et le dégagement gazeux permet d'éliminer les derniers fragments d'alumine.

2) Dispositif d'anodisation

L'anode est la pièce d'aluminium précédemment décapée, la cathode est en plomb, la solution dans laquelle elles plongent est de l'acide sulfurique de concentration massique égale à 180  $\text{g.L}^{-1}$  environ.

Faire le schéma du montage en indiquant les polarités du générateur continu et le sens de déplacement des électrons.

3) Réaction à l'anode

Ecrire l'équation bilan de la réaction électrochimique se produisant à l'anode.

4) Action de l'acide sulfurique sur l'alumine formée

L'alumine formée est attaquée par l'acide du bain d'anodisation. Ecrire l'équation de la réaction. Comment doit être la vitesse de cette réaction par rapport à la vitesse de la réaction électrochimique anodique écrite au 3) ci-dessus pour que l'anodisation de la pièce soit réussie.

<b>BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR TRAITEMENT DES MATERIAUX OPTION B</b>		
<b>Session 2002</b>	<b>Coefficient : 2</b>	<b>Durée : 2 heures</b>
<b>U.4.1.- Sciences Physiques Appliquées</b>	<b>Partie spécifique à l'option B</b>	<b>Page 2/4</b> <b>ГНРНУ С</b>

**Données :**

Relation de Nernst pour la demi-équation :  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$  :

$$E = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

On pourra prendre à 25°C :

$$\frac{RT}{F} \ln X = 0,06 \lg X$$

Le faraday :  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

La pression des gaz sera prise égale à 1 bar.

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$  à 25°C

Potentiels standard à pH=0 :

$$E^\circ (\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = -1,66 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{AlO}_2^- / \text{Al}) = -1,35 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{H}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00 \text{ V}$$

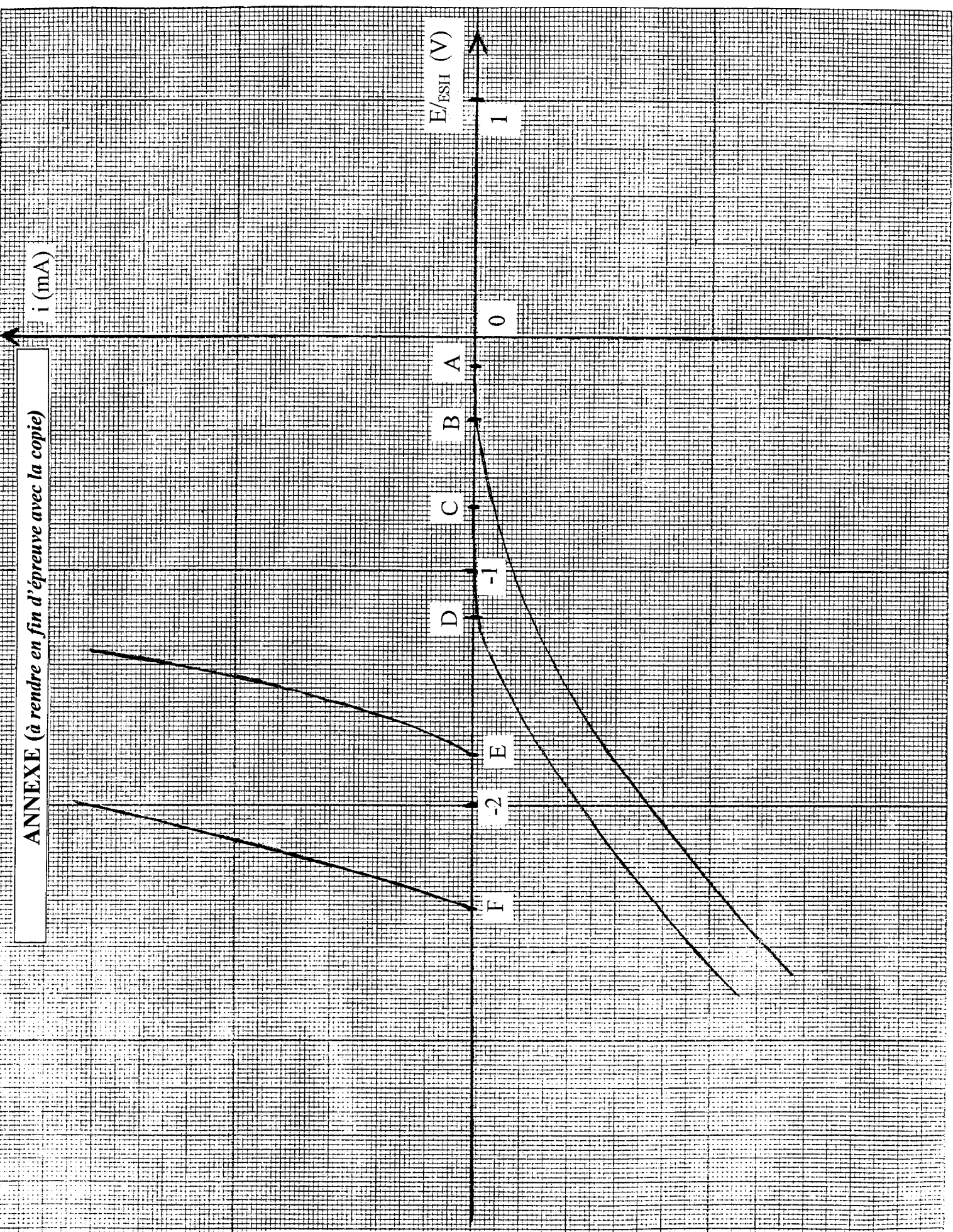
$$E^\circ (\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

Masse molaire atomique de l'aluminium :  $27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

<b>BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR TRAITEMENT DES MATERIAUX OPTION B</b>		
Session 2002	Coefficient : 2	Durée : 2 heures
U.4.1.- Sciences Physiques Appliquées	Partie spécifique à l'option B	Page 3/4 ТНРНУ.С



ANNEXE (à rendre en fin d'épreuve avec la copie)



<b>BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR TRAITEMENT DES MATERIAUX</b>		
<b>OPTION B</b>		
Session 2002	Coefficient : 2	Durée : 2 heures
U.4.1.- Sciences Physiques Appliquées	Partie spécifique à l'option B	Page 4/4