

CORRIGE

- **Ces éléments de correction n'ont qu'une valeur indicative. Ils ne peuvent en aucun cas engager la responsabilité des autorités académiques, chaque jury est souverain.**

CORRIGE

PARTIE A : DOSAGE SUIVI PAR CONDUCTIMETRIE

1°) Principe du conductimètre :

a) La conductance $G = 1/R = S / (\rho \cdot l) = \sigma \cdot S/l \implies G = \sigma \cdot S/l = 10^{-2} \cdot \sigma$

b) Unités légale de G : le siemens (S) .

$\sigma = G \cdot l/S \implies$ Unité légale : le siemens par mètre (S.m⁻¹) .

2°) Mesure de la concentration d'une solution d'éthanoate de baryum Ba(CH₃COO)₂ :



le passage du courant dans l'électrolyte est assuré par la circulation des ions ;

b) σ de la solution = $\sigma_{Ba^{2+}} + \sigma_{CH_3COO^-} = 2 \cdot \lambda_{Ba^{2+}} \cdot C + 1 \cdot \lambda_{CH_3COO^-} \cdot 2C$

$$\sigma = 2 \cdot C \cdot (\lambda_{Ba^{2+}} + \lambda_{CH_3COO^-})$$

$$\sigma (\text{en Siemens}) = 20,9 \cdot 10^{-3} \cdot C$$

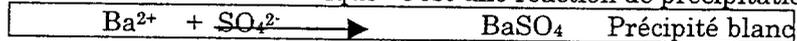
c) Calculer la valeur de la concentration de la solution :

$$G = 209 \cdot 10^{-6} = 10^{-2} \cdot \sigma = 20,9 \cdot 10^{-5} \cdot C \implies$$

$$C = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

a) Equation de la réaction chimique : c'est une réaction de précipitation :



b) Interprétation de la courbe :

Lorsqu'on verse la solution de Ba(CH₃COO)₂ dans l'eau, les ions Ba²⁺ et SO₄²⁻ réagissent et les ions SO₄²⁻ disparaissent progressivement de la solution en étant "remplacés" par les ions CH₃COO⁻ de conductivité inférieure, donc on obtient une droite décroissante.

A l'équivalence tous les ions SO₄²⁻ ont disparus. L'ajout de Ba(CH₃COO)₂ ne provoque plus de réaction. Les ions Ba²⁺ et CH₃COO⁻ restent en solution, donc la conductivité augmente.

c) Teneur en sulfate de l'eau dosée :

A l'équivalence : on détermine sur la courbe : $V_{eq} = 17 \text{ mL}$

$$n_{Ba^{2+}} \text{ versé} = n_{SO_4^{2-}} \implies 10^{-1} \cdot V_{eq} = c \cdot V_{eau} \implies c = 10^{-1} \cdot V_{eq} / V_{eau}$$

$$c = 11,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{teneur} = c \cdot M = 1,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

CORRIGE TP PHY 3 bis Page 1 / 4

CORRIGE

**PARTIE B : ETUDE THERMODYNAMIQUE D'UN EQUILIBRE
HETEROGENE**

1°) a) Pour la réaction d'équation bilan $0 = \sum_i \nu_i A_i$ où ν_i désigne le coefficient ou nombre stœchiométrique du composé A_i , l'enthalpie standard de réaction à 25°C est donnée par

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_{298}(i)$$

Ici, on aura : $\Delta_r H^\circ_{298} = \{-296,9\} - \{2(-166,9) + (-78,5)\} = \boxed{115,4 \text{ kJ.mol}^{-1}}$.

La réaction est endothermique.

b) En vertu de la loi de modération, appelée aussi principe de Le Chatelier, toute modification apportée à un système physico-chimique en équilibre provoque une évolution vers un nouvel état d'équilibre ; l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère les effets.

Par exemple, une élévation de température provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction qui consomme de la chaleur, c'est-à-dire favorise la réaction endothermique. Donc pour notre exemple, une élévation de température favorise le sens direct, celui qui est souhaité.

2°) a) La variance, notée v , d'un système physico-chimique en équilibre est le nombre de paramètres intensifs indépendants, dont l'expérimentateur peut fixer la valeur pour atteindre un état d'équilibre de ce système. On peut distinguer les paramètres intensifs physiques comme la pression, la température, le champ magnétique, le potentiel électrique, ..., et les paramètres intensifs de composition de phase, comme les fractions molaires, ...

D'après le théorème de Gibbs : $v = N - R + 2 - \varphi$

où N = nombre de constituants physico-chimiques	ici	4
R = nombre d'équations de réactions linéairement indépendantes	ici	1
2 correspond aux variables T et P, paramètres intensifs « physiques »		
φ = nombre de phases	ici	4

d'où $v = \boxed{1}$.

b) L'équilibre est monovariant ; pour que l'équilibre soit déterminé, il faut fixer la valeur d'un seul paramètre intensif ; tous les autres en dépendent.

3°) a) $K = \frac{a_{\text{SO}_2} a_{\text{Cu}}^6}{a_{\text{Cu}_2\text{S}} a_{\text{Cu}_2\text{O}}^2}$ où a désigne l'activité du composé

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits ; la pression standard vaut 1 bar ; chaque phase solide est pure,

$K = P_{\text{SO}_2}$ la valeur de pression étant exprimée en bar.

b) $\Delta_r G^\circ_T = 86900 - 63,8 T = - R T \ln K = - R T \ln (1) = 0$

d'où $T = 86900/63,8 = 1362 \text{ K} = \boxed{1089^\circ\text{C}}$.

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	CORRIGE TRPHY B bis	Page 2 / 4

CORRIGE

PARTIE C : METAL ET ALLIAGE METALLIQUE

1°) Structure cristalline du cuivre

a) Réseau C.F.C.

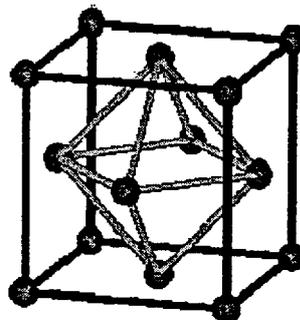
-Maille conventionnelle ci-contre :

-directions suivant lesquelles les rangées d'atomes sont à empilage compact : diagonales d'une face.

b) Rayon r :

Suivant une de ces diagonales :

$$4r = a \sqrt{2} \quad \Longrightarrow \quad r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$



valeur

$$r = 127 \text{ pm}$$

c) Compacité du réseau :

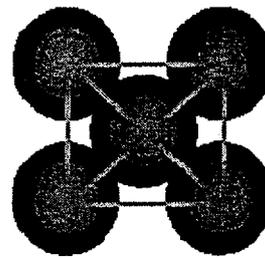
▪ C'est le rapport du volume réellement occupé au volume total de la maille .

▪ Volume occupé = $N \frac{4}{3} \pi r^3$

avec N nombre d'atomes de la maille = 4

▪ Volume de la maille = a^3

▪ -compacité = $\frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$



2°) Solution solide : fractions massiques en Cu : 0,876 ; en Al : 0,124

a) Fractions atomiques

$$X_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{Cu}}}{n_{\text{total}}} = 0,75 = 75\%$$

$$X_{\text{Al}} = \frac{n_{\text{Al}}}{n_{\text{total}}} = 0,25 = 25\%$$

formule Cu_xAl_y avec $x/y = X_{\text{Cu}}/X_{\text{Al}} = 3 \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\text{Cu}_3\text{Al}}$

b) Masse volumique = $\rho = (m/V)_{\text{maille}}$

▪ $m = m_{\text{Cu}} + m_{\text{Al}} = n_{\text{Cu}} \cdot \frac{M_{\text{Cu}}}{N_A} + n_{\text{Al}} \cdot \frac{M_{\text{Al}}}{N_A}$

▪ Maille C.C. : $n_{\text{total}} = N = 2$; $n_{\text{Cu}} = 0,75 \times 2 = 1,5$; $n_{\text{Al}} = 0,5$

▪ $V = a^3 = (290 \cdot 10^{-12})^3 \text{ m}^3$

▪ $\rho = 7406 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 7,4 \text{ g/cm}^3$

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

U.4.1.- Sciences physiques appliquées

coefficient 2

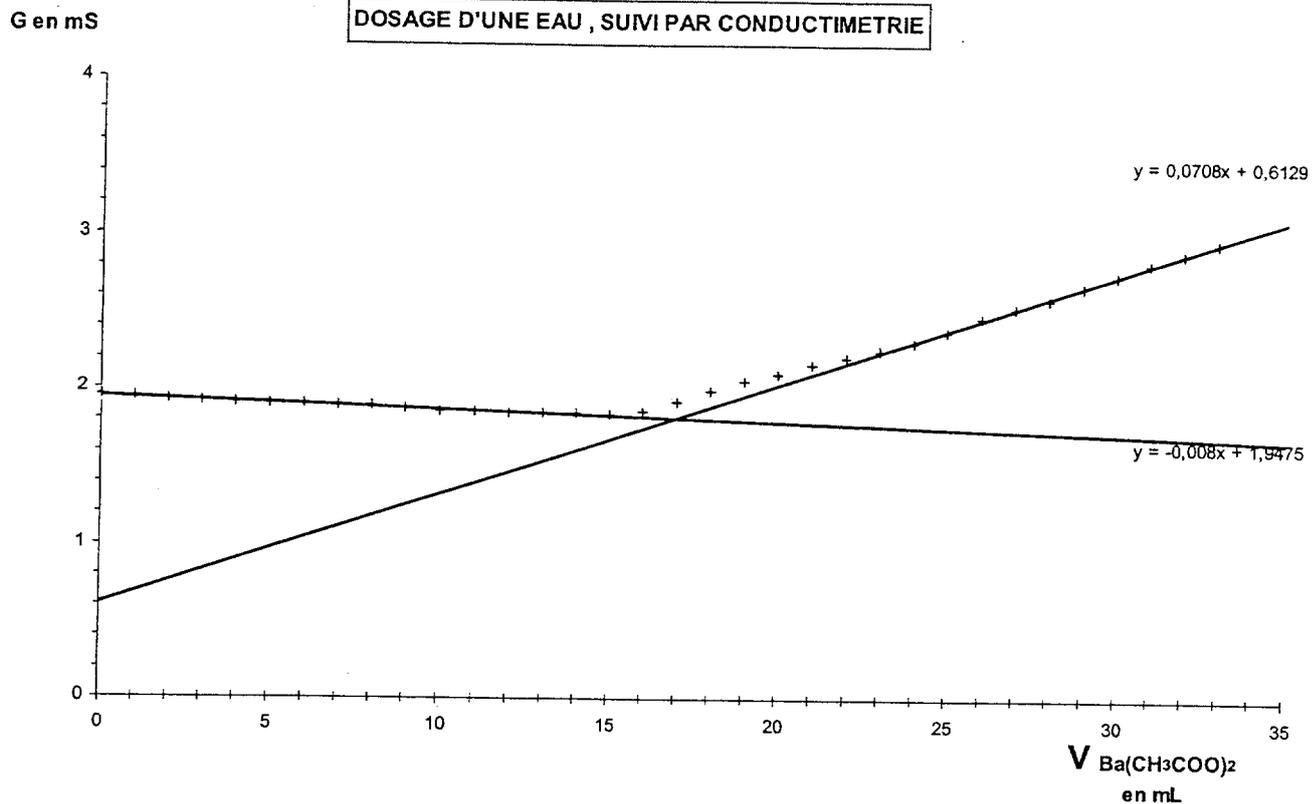
Durée : 2 heures

SESSION 2002

CORRIGE

TRPHY B bis Page 3 / 4

CORRIGE
DE L'ANNEXE

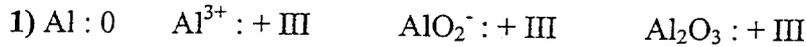


BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENT DES MATERIAUX PARTIE COMMUNE AUX OPTIONS A ET B		
U.4.1.- Sciences physiques appliquées	coefficient 2	Durée : 2 heures
SESSION 2002	CORRIGE T1PHY 6 bis	Page 4 /4

Sous-épreuve U.4.1. Sciences Physiques appliquées

Corrigé du sujet de la partie spécifique à l'option B

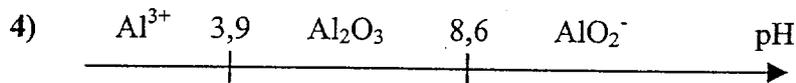
PARTIE A 6 points



2) [Al³⁺][OH⁻]³ = K_S = 10^{-36,3} d'où [OH⁻]³ = 10^{-30,3} [OH⁻] = 10^{-10,1}

[H₃O⁺] = 10⁻¹⁴ / 10^{-10,1} = 10^{-3,9} pH = 3,9

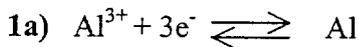
3) K_O = [AlO₂⁻][H₃O⁺] d'où [H₃O⁺] = 10^{-14,6} / 10⁻⁶ = 10^{-8,6} pH = 8,6



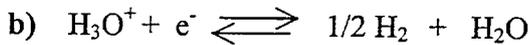
L'alumine est amphotère.

5) L'aluminium subit une corrosion pour pH < 3,9 et pH > 8,6.

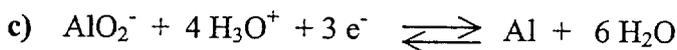
PARTIE B 8 points



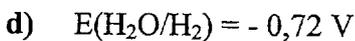
E(Al³⁺/Al) = E°(Al³⁺/Al) + 0,06/3 lg[Al³⁺] = -1,78 V



E(H₂O/H₂) = E°(H₂O/H₂) + 0,06 lg[H₃O⁺]/(p_{H2})^{1/2} = -0,12 V



(AlO₂⁻/Al) = E°(AlO₂⁻/Al) + 0,06/3 lg[AlO₂⁻][H₃O⁺]⁴ = -2,43 V



2) Point A : potentiel du couple H₂O/H₂ à pH = 2 E_A = -0,12 V

Point B : potentiel de début de formation de H₂ sur Al à pH = 2

E_B = E_A + η_{H2} = -0,12 - 0,25 = -0,37 V

Point C : potentiel du couple H₂O/H₂ à pH = 12 E_A = -0,72 V

Point D : potentiel de début de formation de H₂ sur Al à pH = 12

E_D = E_C + η_{H2} = -0,72 - 0,48 = -1,2 V

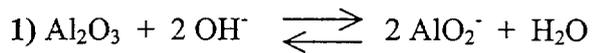
Point E : potentiel du couple Al³⁺/Al à pH = 2 E_E = -1,78 V

Point F : potentiel du couple AlO₂⁻/Al à pH = 12 E_F = -2,43 V

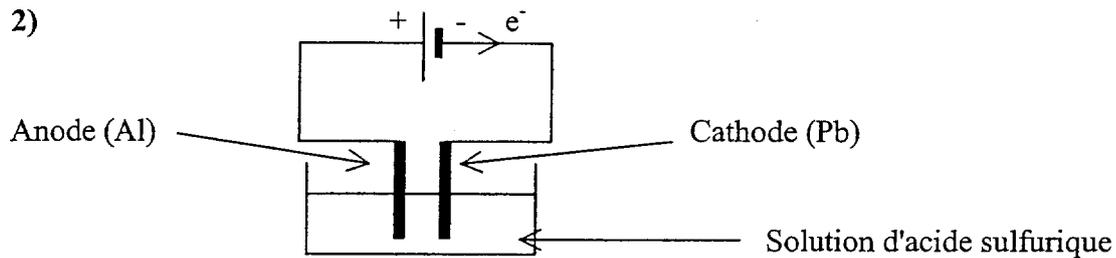
3) Voir graphique. On détermine l'intensité du courant de corrosion au potentiel où les courants anodiques et cathodiques ont même intensité.

4) La vitesse de corrosion est plus grande en milieu basique car i_{corr} est supérieure en milieu basique.

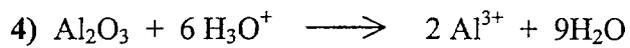
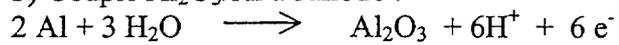
PARTIE C 6 points



2)



3) Couple $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ à l'anode :



La vitesse de dissolution doit être légèrement inférieure à la vitesse d'anodisation.