

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUEES

Sous-épreuve commune aux deux options

- U4.1 -

SESSION 2016

Durée : 2 heures

Coefficient : 2

CORRIGE

Exercice 1 : 8 points

1.1. Vaporisation		0,5
1.2.		0,5
1.3.		
1.3.a. $T_0 \approx 231 \text{ K}$ ($\theta_0 \approx -42 \text{ °C}$)		0,5
1.3.b. $T = 293 \text{ K}$ $P \approx 9 \text{ bar} = 9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$		0,5
1.3.c.		
$\ln\left(\frac{9}{1}\right) = \frac{L_V}{8,3} \left(\frac{1}{230} - \frac{1}{293}\right)$ $L_V = 2 \cdot 10^4 \text{ S.I.}$		0,75
$L_V \text{ en } \frac{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{\frac{1}{\text{K}}}$ $L_V \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $L_V = 2 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$		0,5
1.3.d. $M(\text{C}_3\text{H}_8) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $L_V \text{ massique } (\text{J} \cdot \text{g}^{-1}) = L_V \text{ molaire} / M$ $= \frac{19900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,5 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ soit $4,5 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$		0,25 0,75
4 % d'erreur, la valeur est compatible, l'écart est du à la lecture graphique des valeurs de P et T.		0,25
1.4.		
1.4.a. Il faut que $P > 1 \text{ bar}$ Ce qui implique (lecture graphique) que $T > T_0 = 230 \text{ K}$ $\theta > -43 \text{ °C}$		0,5 0,25
1.4.b. Sur le graphique $P = 30 \text{ bar} \rightarrow T \approx 345 \text{ K}$ $\theta \approx 72 \text{ °C}$		0,25
1.4.c. La bonbonne est utilisable pour $-43 \text{ °C} < \theta < 72 \text{ °C}$. Les températures extérieures en France sont comprises dans cet intervalle.		0,25 0,25
1.5.		
$V_{\text{liquide}} = 50 \text{ L} \rightarrow m = 0,52 \cdot 50 = 26 \text{ kg}$ $n = \frac{26000}{44} = 590 \text{ mol}$ $PV_{\text{gaz}} = nRT$ $V_{\text{gaz}} = \frac{590 \cdot 8,3 \cdot 293}{1 \cdot 10^5} = 14 \text{ m}^3$		0,5 0,5 1
		2

Exercice 2 : ANALYSE SPECTROPHOTOMETRIQUE D'UN ACIER- 8 points																										
2.1. Attaque acide :																										
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2e^-$ $2 H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$ $Mn + 2 H_{(aq)}^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_{2(g)}$ C'est une réaction d'oxydoréduction (transfert de 2 électrons)	0,75 0,25	1																								
2.2. Oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_4^- :																										
2.2.a.	Les couples intervenants sont MnO_4^-/Mn^{2+} et IO_4^-/IO_3^-	0,5	2,5																							
2.2.b.	$(Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-) \times 2$ $(IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O) \times 5$ $2 Mn^{2+} + 3 H_2O + 5 IO_4^- \rightarrow 2 MnO_4^- + 6 H^+ + 5 IO_3^-$	0,5 0,5 0,5																								
2.2.c.	Le réducteur le plus fort réagit avec l'oxydant le plus fort (« règle du gamma »). Comme l'écart des potentiels standards est de 0,35 V > 0,3 V, on peut considérer la réaction comme totale.	0,5																								
2.3. Courbe d'étalonnage																										
Exemple de calcul pour la fiole n°1 : $[MnO_4^-] = ([Mn^{2+}]_B \times V_B) / V_{total} = (2,00 \cdot 10^{-3} \cdot 5) / 100 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$		0,75	1,5																							
<table border="1"> <thead> <tr> <th>S_{fiole}</th> <th>0</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Volume de solution mère (mL)</td> <td>0</td> <td>5</td> <td>10</td> <td>15</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>[MnO₄⁻] en mol.L⁻¹</td> <td>0</td> <td>1.10⁻⁴</td> <td>2.10⁻⁴</td> <td>3.10⁻⁴</td> <td>4.10⁻⁴</td> </tr> <tr> <td>Absorbance A</td> <td>0</td> <td>0,231</td> <td>0,448</td> <td>0,695</td> <td>0,921</td> </tr> </tbody> </table>	S _{fiole}	0		1	2	3	4	Volume de solution mère (mL)	0	5	10	15	20	[MnO ₄ ⁻] en mol.L ⁻¹	0	1.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴	4.10 ⁻⁴	Absorbance A	0	0,231	0,448	0,695	0,921	0,75
S _{fiole}	0	1		2	3	4																				
Volume de solution mère (mL)	0	5		10	15	20																				
[MnO ₄ ⁻] en mol.L ⁻¹	0	1.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴	4.10 ⁻⁴																					
Absorbance A	0	0,231	0,448	0,695	0,921																					
2.4. Détermination de la teneur en élément Mn de l'acier :																										
2.4.a.	A = 0,588 d'après la courbe d'étalonnage, pour la solution à analyser : $[MnO_4^-] = 0,588 / 2299 = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ On attend idéalement l'utilisation de la modélisation. La méthode graphique est acceptable également. Soit $[MnO_4^-]_{(S_0)} = 5 \times 2,56 \cdot 10^{-4} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	0,75 0,75	1,5																							
2.4.b.	Comme $n(Mn) = n(MnO_4^-)$ $m(Mn) = [MnO_4^-]_{(S_0)} \times V(S_0) \times M(Mn)$ $m(Mn) = 1,28 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \times 54,9 = 0,0703 \text{ g}$ pour 10,012 g d'acier attaqué $\%Mn = (m_{(Mn)} / m_0) \times 100 = (0,0703 / 10,012) \times 100 = 0,702 \%$ soit environ 0,7% (valeur comprise entre 0,6 et 0,9%)	0,25 0,5 0,5 0,25	1,5																							

Exercice 3 : ALUMINOTHERMIE et SOUDURE - 4 points			
3.1. Aspect thermodynamique.			
3.1.a.	<p>La loi de Hess s'écrit :</p> $\Delta_r H^\circ = 9 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Fe}) + 4 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 8 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Al})$ $= -3350,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <p>Comme $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est exothermique (fortement)</p>	0,5 0,75 0,25	2,5
3.1.b.	<p>* La température de 2400°C est supérieure à la température de fusion de tous les produits et réactifs intervenants dans la réaction. On écrit donc : $3 \text{ Fe}_3\text{O}_4(l) + 8 \text{ Al}(l) = 9 \text{ Fe}(l) + 4 \text{ Al}_2\text{O}_3(l)$</p> <p>* La température très élevée au niveau de la coulée fait fondre les bouts de rails (diffusion de la chaleur importante du lingot vers les bouts de rails). La phrase « Le lingot, après solidification, a refondu les deux extrémités des rails et les a rendus solidaires » est donc justifiée.</p>	0,25 0,25 0,5	
3.2. « Question ouverte ».			
<p>Il nous faut une quantité de fer de : $n(\text{Fe}) = m(\text{Fe})/M(\text{Fe}) = 8000/55,8 = 143,4 \text{ mol}$</p> $3 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{ Al} = 9 \text{ Fe} + 4 \text{ Al}_2\text{O}_3$ <p>E.I. (mol) : $n_1 \quad n_2 \quad 0 \quad 0$ E.F. (mol) : $n_1 - 3x \quad n_2 - 8x \quad 9x \quad 4x$</p> <p>Pour éviter de souiller la soudure avec un excès d'un des réactifs, on se place dans les proportions stoechiométriques.</p> <p>Donc $n_1 - 3x = 0$ D'où : $n_1 = 3x = 47,8 \text{ mol}$ puis $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 47,8 \times 231,4 = 11,1 \text{ kg}$</p>		0,5 0,5 0,5	1,5