



Ce document a été mis en ligne par l'organisme [FormaV®](#)

Toute reproduction, représentation ou diffusion, même partielle, sans autorisation préalable, est strictement interdite.

Pour en savoir plus sur nos formations disponibles, veuillez visiter :

www.formav.co/explorer

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUÉES

Sous-épreuve commune aux deux options

- U4.1 -

SESSION 2019

Durée : 2 heures

Coefficient : 2

Matériel autorisé :

L'usage de tout modèle de calculatrice, avec ou sans mode examen, est autorisé.

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 10 pages, numérotées de 1/10 à 10/10.

Exercice 1 - Trempe en bain de sels (6,5 points)

La trempe en bain de sels fait partie des techniques traditionnelles de traitement thermique. Même si elle a été progressivement remplacée par d'autres méthodes, elle reste une solution de choix pour traiter des pièces qui ne tolèrent qu'une très faible déformation.

Cet exercice étudie la préparation d'un bain de sels puis son utilisation pour la trempe de rouleaux en acier à 180 °C suite à une austénitisation à 855 °C.

Données :

Températures de fusion des sels purs

Formule du sel	Température de fusion (°C)
KNO ₃	333
NaNO ₂	280

Données concernant le mélange eutectique « nitrite/nitrate »

- Composition en masse : nitrate de potassium $w_{\text{eut}}(\text{KNO}_3) = 56,0 \%$.
nitrite de sodium : $w_{\text{eut}}(\text{NaNO}_2) = 44,0 \%$.
- Température de fusion de l'eutectique : $\theta_{f,\text{eut}} = 141^\circ\text{C}$
- Capacités thermiques massiques
 - À l'état solide : $c_{\text{sol}} = 1,55 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 - À l'état liquide : $c_{\text{liq}} = 1,84 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Chaleur latente de fusion : $L_f = 145 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

1.1. Préparation du bain de sels

À température ambiante, un mélange de masse $m_b = 900 \text{ kg}$ de sel est introduit dans le creuset d'un four pour bain de sels. Il s'agit d'un mélange de deux solides ioniques (appelés « sels ») : le nitrate de potassium KNO₃ et le nitrite de sodium NaNO₂.

Les mélanges de sels utilisés dans l'industrie ont des **compositions proches de celle de l'eutectique**.

- 1.1.a. Calculer les masses respectives de nitrate de potassium et de nitrite de sodium contenues dans 900 kg de mélange eutectique.
- 1.1.b. Quel est l'état physique du mélange de sel à 180 °C ? Justifier.
- 1.1.c. La masse volumique du mélange de sels est de $1,95 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ à 180 °C. Calculer le volume occupé par le mélange de sels à cette température.
- 1.1.d. Les pièces à traiter sont fixées sur un support. Le volume total des pièces et de leur support ne dépasse pas 14 dm^3 . Un four de volume utile de 500 L est-il, *a priori*, suffisant pour effectuer cette trempe ?

1.2. Trempe en bain de sels

Les rouleaux austénitisés à 855 °C fixés sur un support sont transférés du four d'austénitisation vers le bain de sels nitrite/nitrate à 180 °C à l'aide d'un palan. On estime qu'à l'entrée dans le bain de sels, les pièces sont à 840 °C.

Pour simplifier on effectuera plusieurs hypothèses :

- la capacité thermique moyenne de l'ensemble (pièces + support) vaut :
 $c_{\text{moy}} = 0,55 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- La transformation est adiabatique ;
- La quantité d'énergie transférée au creuset contenant le sel est négligeable devant celle transférée entre les rouleaux en acier et le sel.

La masse (pièces + support) est de $m = 80 \text{ kg}$.

- 1.2.a. Proposer un argument pour justifier que la transformation est adiabatique.
- 1.2.b. Déterminer la valeur de la température finale du bain dans ces conditions.
- 1.2.c. Rappeler quels sont les 3 modes de transfert thermique.
- 1.2.d. En réalité, pour minimiser l'élévation de température et garantir un traitement de qualité, une soufflerie se déclenche dès que la température du bain de sels excède 185 °C.
Indiquer le mode de transfert thermique mis en jeu par ce refroidissement par soufflerie.

Exercice 2 - Suivi d'un bain de décapage acide (7,5 points)

Une entreprise de traitements de surface réalise du cuivrage électrolytique sur des fils en acier.



Sa gamme de produits est très vaste : elle produit des éponges à récurer comme des fils pour l'industrie générale ou automobile.

Un extrait de la gamme de préparation des fils en vue du cuivrage électrolytique est rapporté en **annexe 1 page 8/10**.



Un jeune technicien a été embauché au service « traitements de surface » de cette entreprise et découvre les différentes fiches de procédure.

En particulier, il s'intéresse à l'étape de décapage des fils en acier (étape 3 de l'extrait de la gamme de préparation du cuivrage présentée dans l'**annexe 1 page 8/10**).

Données :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V (en milieu sulfurique)}$$

Masse molaire atomique du fer : $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$

La coloration rose de la solution aqueuse de permanganate de potassium est due aux ions permanganate.

Les ions ferreux en solution sont les ions fer II, notés Fe^{2+} .

2.1 - Intérêt du décapage.

Les fils en acier sont recouverts de calamine. Schématiquement, cette calamine est formée de trois couches successives d'oxydes de fer : la wüstite, la magnétite et l'hématite.

Le décapage de la calamine s'effectue par trempage dans un bain acide.

2.1.a. Ecrire l'équation de la réaction de la wüstite FeO(s) et des ions $\text{H}^+(\text{aq})$ du bain acide sachant qu'il se forme de l'eau et des ions ferreux $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

Cette réaction est-elle une réaction d'oxydo-réduction ? Justifier le fait que ce trempage dans le bain acide soit qualifié de « décapage chimique ».

Lorsque le fer n'est plus protégé par la calamine, il peut être attaqué par l'acide.

2.1.b. Ecrire l'équation de réaction du fer avec les ions $\text{H}^+(\text{aq})$ sachant qu'elle met en jeu les couples $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe(s)}$.

2.2 - Titrage des ions Fe^{2+} du bain de décapage.

Au fur et à mesure de son utilisation, le bain de décapage se charge en ions ferreux Fe^{2+} .

Le bain reste conforme tant que sa concentration en ions Fe^{2+} ne dépasse pas $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

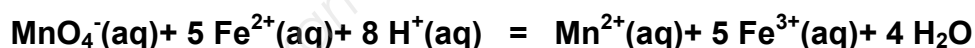
La procédure TS 02 décrivant l'analyse du bain de décapage est donnée en **annexe 2 page 9/10**.

- 2.2.a.** À l'étape 0 de la procédure décrite en **annexe 2 page 9/10**, il est demandé de laisser refroidir le bain. En quoi cette précaution est-elle importante ?

Le technicien s'interroge sur l'établissement de la relation donnée en **annexe 2 page 9/10** et recopiée ci-dessous ainsi qu'au sujet des unités à utiliser :

Concentration massique en ions ferreux en g/L = $5,6 \times V_{\text{KMnO}_4}$ en mL
--

- 2.2.b.** Après avoir écrit les demi-équations relatives aux couples $\text{MnO}_4^- (\text{aq})/\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ et $\text{Fe}^{3+} (\text{aq})/\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$, montrer que l'équation de la réaction support du titrage des ions Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^- en milieu acide peut s'écrire :



- 2.2.c.** L'étape 3 du dosage décrit en **annexe 2 page 9/10** prévoit l'ajout d'acide sulfurique. Préciser pourquoi cet ajout est nécessaire.

- 2.2.d.** Justifier le caractère total de la réaction support du titrage.

- 2.2.e.** Pourquoi l'équivalence est-elle atteinte lorsque la couleur rose persiste ?

- 2.2.f.** Etablir l'expression littérale de la concentration molaire en ions ferreux, $[\text{Fe}^{2+}]$ dans le bain, en fonction du volume V_0 de bain titré, du volume équivalent V_{KMnO_4} et de la concentration molaire en ions permanganate, $[\text{MnO}_4^-]$ de la solution titrante.

Retrouver la relation encadrée ci-dessus donnant la *concentration massique* en ions fer II en fonction de V_{KMnO_4} .

- 2.2.g.** Un technicien effectue le titrage du bain de décapage selon ce protocole fourni. Il obtient un volume équivalent de 8,2 mL. Ce bain est-il conforme ?

Exercice 3 - Conséquences dimensionnelles du chauffage du fer (6 points)

Données : Rayon atomique du fer : $R = 124 \text{ pm}$

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

La dilatométrie permet de déterminer l'évolution de la longueur d'un échantillon en fonction de la température. Pour ce faire, on place un échantillon cylindrique entre le support et la canne dans un four programmable (voir figure 1). On mesure sa longueur initiale ℓ_0 puis on mesure sa longueur ℓ à chaque température.

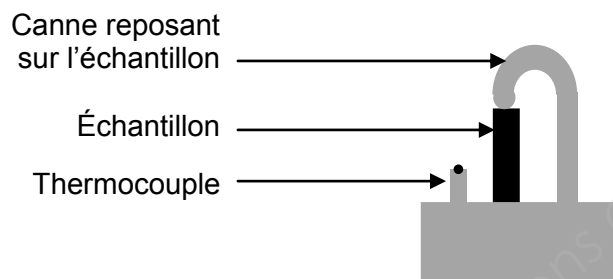


Figure 1 : Schématisation du dispositif



Photo du dispositif

Pour un acier bas carbone, presque assimilable à du fer pur, avec un chauffage extrêmement lent, on obtient le dilatogramme donné en **annexe 3 page 10/10**.

Le but de cet exercice est de comprendre les trois parties de la courbe (croissante entre A et B, décroissante entre B et C puis à nouveau croissante entre C et D).

3.1. Chauffage d'un échantillon de métal sans changement de forme allotropique.

Indiquer, en justifiant votre réponse, comment varie le volume d'un échantillon de métal lorsqu'il est chauffé et qu'il n'y a pas de changement de forme cristalline.

Indiquer quelle(s) partie(s) du dilatogramme donné en **annexe 3 page 10/10** peu(ven)t être expliquée(s) par ce phénomène.

3.2. Influence d'un changement de forme allotropique.

Le fer présente plusieurs formes allotropiques :

- en dessous de 906 °C : le fer α cristallise dans le **système cubique centré (CC)**.
- entre 906 et 1 401 °C : le fer γ cristallise dans le **système cubique à faces centrés (CFC)**.

3.2.a. Dessiner la maille CC.

3.2.b. Déterminer le nombre d'atomes appartenant en propre à une maille CC. Justifier.

3.2.c. En s'appuyant sur un schéma, calculer **a**, l'arête de la maille appelée le paramètre de maille du fer α . Justifier.
Vérifier que l'on obtient : $a = 0,286 \text{ nm}$.

3.2.d. On rappelle que la compacité d'un réseau cristallographique s'exprime par : $C = \frac{V_{\text{atomes d'une maille}}}{V_{\text{maille}}} \times 100$

Déterminer la compacité du réseau CC. Détailler le raisonnement.

3.2.e. La compacité du réseau CFC vaut 74 %. En vous appuyant sur la variation de compacité lors de la transformation du réseau CC en réseau CFC, indiquer l'effet dimensionnel de la transformation du réseau CC en réseau CFC.

Cet effet est-il observable sur le dilatogramme donné en **annexe 3 page 10/10** ? Justifier.

Annexe 1

Extrait de la gamme de préparation du cuivrage

D'après le document de l'entreprise

Etape	FONCTION	Produit	Température	Volume des bains (L)	Valeurs optimales
1	Dégraissage	Novaclean 187L	60°C	600	60-80 mL/L
2	Rinçage		Ambiant		
3	Décapage	Acide sulfurique	30°C	600	$[\text{Fe}^{2+}] < 100 \text{ g/L}$ $220 < \text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) \text{ en g/L} < 280$
4	Rinçage		Ambiant		

Annexe 2

Procédure TS 02 : ANALYSE DU BAIN DE DECAPAGE

TABLE DES REVISIONS

INDICE	DATE	MODIFICATIONS
A	09/09/2013	Création
B	01/09/2017	Mise à jour + Optimisation protocole

CONCENTRATION EN FER II

SECURITE

 Gants Blouse
 Lunettes



SOLUTIONS REQUISES

- ✓ Solution titrée de permanganate de potassium 0,1N = 0,02M (KMnO_4) *
- ✓ Acide sulfurique 50% (H_2SO_4) 

PROCEDURE

0. A l'aide d'un bécher de 150 mL, prélever environ 50 mL de bain de décapage (Bain n°02). Laisser refroidir.
1. Introduire environ 50 mL d'eau distillée dans un autre bécher de 250 mL.
2. Ajouter 1 mL du bain de décapage froid à l'aide d'une pipette
3. Ajouter 10 mL d'acide sulfurique 50% à l'aide d'une éprouvette graduée. Rincer les parois du bécher avec la pissette d'eau distillée.
4. Introduire le barreau aimanté dans le bécher puis lancer l'agitation
5. Titrer la solution par le permanganate de potassium 0,1 N en continuant d'agiter jusqu'à une couleur rose persistante.
6. Noter le volume V_{KMnO_4} de la solution introduit en mL.

RESULTAT

Concentration massique en ions ferreux en g/L = $5,6 \times V_{\text{KMnO}_4}$ en mL**

Si la concentration excède 100 g/L, vider une partie du bain de décapage et le réajuster.

Document utilisé par le laboratoire de l'entreprise

* La concentration de la solution de permanganate de potassium est précise et vaut $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

** ion ferreux : ion fer II : Fe^{2+}

Annexe 3

Dilatogramme d'un acier bas carbone avec un chauffage extrêmement lent

