



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 SUPERIEUR

INDUSTRIES CÉRAMIQUES

Session 2006

E4 – Physique, Chimie, Céramurgie

U42 – Travaux pratiques de caractérisation des matériaux : Partie A

Durée : 1 heure 30

Coefficient : 1

SUJETS -1-

Rhéométrie : rhéomat Rotovisco 1

Résistance mécanique à la flexion 3 points

Dilatométrie : dilatomètre ADAMEL

Granulométrie : granulomètre laser

Mesure de la surface spécifique : perméabilimètre de Blaine

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR

INDUSTRIES CÉRAMIQUES

Session 2006

E4 – Physique, Chimie, Céramurgie

U42 – Travaux pratiques de caractérisation des matériaux : Partie A

Durée : 1 heure 30

Coefficient : 1

SUJETS -2-

Rhéométrie : rhéomat Physica

Thermogravimétrie

Dilatométrie : dilatomètre Netzsch

Colorimétrie

Granulométrie : pipette d'Andréasen

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
INDUSTRIES CÉRAMIQUES
Session 2006

E4 – Physique, Chimie, Céramurgie
U42 – Travaux pratiques de caractérisation des matériaux : Partie A

Fiche évaluation partie pratique

| | | |
|--------------|-----------------|----------------|
| NOM : | Prénom : | Sujet : |
|--------------|-----------------|----------------|

| | Barème | Note | Commentaires |
|--|-----------------------------|------|--------------|
| SITUER LE CONTRÔLE DANS LE PROCESSUS | 1,5 | | |
| METTRE EN ŒUVRE <ul style="list-style-type: none"> - les informations contenues dans les documents remis sont correctement exploitées - paramètres de procédure - réalisation du contrôle | 1 1 5 | | |
| RENDRE COMPTE le procès verbal d'essai rapporte avec clarté et exactitude <ul style="list-style-type: none"> * les différentes mesures * les résultats obtenus * les conclusions : la synthèse des résultats est effectuée. | 1,5 | | |
| NOTE GLOBALE | 10 | | |

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
INDUSTRIES CÉRAMIQUES
Session 2006

E4 – Physique, Chimie, Céramurgie

U42 – Travaux pratiques de caractérisation des matériaux : Partie B

Durée : 1 heure 30

Coefficient : 1

CALORIMÉTRIE

I) Détermination de la capacité thermique μ du calorimètre :

1. Peser le calorimètre et ses accessoires. $m_0 =$
2. Verser dans ce calorimètre un volume V d'eau froide d'environ 200 mL. Déterminer avec précision la masse d'eau introduite. $m_1 =$ et relever la température d'équilibre de ce système. $\theta_1 =$
3. Verser maintenant environ 150 mL d'eau préalablement chauffée avec un chauffe-ballon. Relever la température de l'eau chaude avant introduction dans le calorimètre. $\theta_2 =$
4. Mesurer avec précision la masse d'eau chaude introduite. $m_2 =$
5. Relever la température du système à l'équilibre. $\theta_3 =$
6. Écrire l'équation calorimétrique. En déduire l'expression de la capacité calorifique du calorimètre, puis sa valeur numérique.

Donnée : $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Dans la suite, on prendra pour μ : 140 USI (unité à préciser).

II) Détermination de la capacité thermique massique du fer :

1. Placer dans le calorimètre environ 300 mL d'eau froide. Déterminer avec précision la masse d'eau introduite. $M_1 =$
2. Relever la température d'équilibre de ce système : $\theta_4 =$
3. Peser le cylindre de fer sur la balance électronique. $M_2 =$
4. Faire bouillir de l'eau ($\theta_5 =$) dans un récipient en inox où on place également le cylindre de fer suspendu.
5. Retirer le cylindre, le placer dans le calorimètre et relever la température d'équilibre thermique.
 $\theta_6 =$
6. Écrire l'équation calorimétrique. En déduire l'expression puis la valeur numérique de la capacité thermique massique du fer.

**BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
INDUSTRIES CÉRAMIQUES**

Session 2006

E4 – Physique, Chimie, Céramurgie

U42 – Travaux pratiques de caractérisation des matériaux : Partie B

Fiche évaluation : Calorimétrie

| MANIPULATION | | |
|--|-----------|--|
| Partie 1 : Masse du calorimètre | 1,5 | |
| Relevé des températures : température eau froide, chaude, équilibre Rapidité d'action – Assurance - Agitation | 2,5 | |
| Masse d'eau froide et d'eau chaude introduites | 2 | |
| Partie 2 : Masse d'eau froide + Masse laiton | 1,5 | |
| Relevé des températures : température eau froide, laiton, équilibre (Pas de contact du laiton avec le vase inox, transfert rapide du laiton dans le calorimètre, agitation) | 3,5 | |
| EXPLOITATION ET QUESTIONS | | |
| Équation calorimétrique pour détermination de μ | 2,5 | |
| Expression et calcul de μ | 2 | |
| Équation calorimétrique pour le laiton | 2,5 | |
| Calcul de la capacité thermique massique du laiton | 2 | |
| TOTAL | 20 | |

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR

INDUSTRIES CÉRAMIQUES

Session 2006

E4 – Physique, Chimie, Céramurgie

U42 – Travaux pratiques de caractérisation des matériaux : Partie B

Durée : 1 heure 30

Coefficient : 1

Dosage des ions Fe^{2+} par potentiométrie puis par manganimétrie

A. Généralités

- 1) Écrire la demi-équation électronique associée au couple $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$ (couple mis en jeu dans l'ECS).
- 2) Écrire la relation de Nernst à $25^\circ C$ pour le couple cité ci-dessus. Le potentiel standard redox à $25^\circ C$ est $E^0(Hg_2Cl_2/Hg)=0,244 V$.
- 3) Calculer la valeur de ce potentiel si la concentration des ions Cl^- est de $0,1 mol.L^{-1}$.

B. Dosage des ions Fe^{2+}

1. Par potentiométrie avec les ions Ce^{4+}

Dans le dosage potentiométrique à réaliser, on utilisera, comme électrode indicatrice, une électrode de platine (inattaquable) et comme électrode de référence, une électrode au calomel saturé notée ECS ($0,244 V$ à $25^\circ C$).

On prélèvera un volume de $100 mL$ d'une solution contenant des ions Fe^{2+} de concentration inconnue C_1 de $pH=2$. La solution titrante sera une solution de sulfate de cérium à $0,01 mol.L^{-1}$ et de $pH=0$.

On suivra l'évolution de la f.e.m E de la pile réalisée en fonction du volume V de solution titrante versé.

- Tracer sur Regressi $E=f(V)$.
- Par la méthode des tangentes, déterminer le volume équivalent V_1 .

2. Par colorimétrie avec les ions permanganates MnO_4^- .

Dans un bécher, on placera un volume de 20 mL de la solution contenant les ions Fe^{2+} et on utilisera comme solution titrante une solution de permanganate de potassium de concentration molaire égale à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Afin d'obtenir cette solution titrante vous devrez la préparer à partir d'une solution mère de permanganate de potassium de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Relever le volume équivalent V_2 .

C. Exploitation des résultats et questions

1. Dosage potentiométrique

- 1) Écrire les demi-équations électroniques des couples mis en jeu dans ce dosage sachant que $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})=1,44 \text{ V}$ (H_2SO_4 à 1 mol.L^{-1}) et $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0,67 \text{ V}$ puis l'équation-bilan du dosage.
- 2) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction en partant des potentiels standards et de la relation de Nernst.
- 3) À l'équivalence, donner la relation existant entre la quantité d'ions Fe^{2+} initialement présente et la quantité d'ions Ce^{4+} versée.
- 4) En déduire la concentration des ions Fe^{2+} dans la solution titrée.
- 5) Proposer une méthode visant à déterminer graphiquement la valeur des potentiels standards des deux couples mis en jeu.

2. Dosage colorimétrique

- 1) Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément manganèse Mn dans l'ion permanganate.
- 2) Donner la demi-équation électronique du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ puis l'équation-bilan du dosage sachant que $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1,51 \text{ V}$.
- 3) En déduire la relation à l'équivalence entre la quantité d'ions Fe^{2+} initialement présente et la quantité d'ions MnO_4^- versée.
- 4) En déduire la concentration des ions Fe^{2+} dans la solution titrée.

**BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
INDUSTRIES CÉRAMIQUES**

Session 2006

E4 – Physique, Chimie, Céramurgie

U42 – Travaux pratiques de caractérisation des matériaux : Partie B

Fiche évaluation : Dosage des ions Fe²⁺

| Manipulation | | |
|---|-------------|---------------|
| | Note max | Note élève |
| Potentiométrie | | |
| Réalisation du montage + ECS + Pt + voltmètre | 1 | |
| Prélèvement des 100 mL + remplissage burette | 1 | |
| Repérage du saut de tension | 1 | |
| Manganimétrie | | |
| DILUTION AU 1/5 | 2 | |
| Rinçage + préparation burette | 1 | |
| Repérage de l'équivalence à la goutte près | 1 | |
| TOTAL | 7 | |
| EXPLOITATION ET QUESTIONS | | |
| Potentiométrie | | |
| ½ Equation du couple Hg ₂ Cl ₂ /Hg | 1 | |
| Relation de Nemst + calcul à 0,1 M | 1,5 | |
| Tracé de la courbe E=f(V) + méthode des tangentes | 1,5 | |
| ½ Equation des couples Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ et Fe ³⁺ /Fe ²⁺ | 1 | |
| Equation bilan + constante d'équilibre | 1,5 | |
| A l'équivalence relation entre Ce ⁴⁺ et Fe ²⁺ | 0,5 | |
| Calcul de la concentration de Fe ²⁺ | 1 | |
| Méthode de détermination des E ⁰ | 1,5 | |
| Manganimétrie | | |
| Nombre d'oxydation de Mn dans MnO ₄ ⁻ | 0,5 | |
| ½ Equation MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺ | 1 | |
| Relation à l'équivalence entre MnO ₄ ⁻ et Fe ²⁺ | 1 | |
| Calcul de la concentration de Fe ²⁺ | 1 | |
| TOTAL | 20 | |

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR

INDUSTRIES CÉRAMIQUES

Session 2006

E4 – Physique, Chimie, Céramurgie

U42 – Travaux pratiques de caractérisation des matériaux : Partie B

Durée : 1 heure 30

Coefficient : 1

Titration par différence

A. Généralités

On souhaite doser un mélange contenant de l'acide chlorhydrique HCl (acide fort) de concentration C_1 et de l'acide sulfurique H_2SO_4 (diacide fort). Pour cela, on effectuera un premier dosage du mélange avec de l'hydroxyde de sodium en présence d'indicateur coloré acido-basique : le bleu de bromothymol (le virage correspond au passage du jaune au bleu). Le deuxième dosage consiste à doser par une solution de nitrate d'argent les ions chlorure Cl^- provenant de l'acide chlorhydrique en utilisant une solution de chromate de potassium ($2 K^+ + CrO_4^{2-}$) : l'équivalence est obtenue lorsque l'on voit apparaître un précipité rouge de chromate d'argent Ag_2CrO_4 .

- Donner la définition d'un acide selon Brønsted.
- Écrire la réaction totale de dissociation de HCl dans l'eau.
- Écrire la réaction totale de dissociation de H_2SO_4 dans l'eau.

B. Protocole expérimental

1. Dosage acido-basique en présence d'un indicateur coloré.

- Prélever un volume $V=20$ mL du mélange et y ajouter quelques gouttes de bleu de bromothymol afin que la solution prenne une couleur jaune.
- Remplir la burette graduée d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + OH^-$) de concentration $C_b=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Afin d'obtenir cette solution titrante, il sera nécessaire de procéder à une dilution à partir de la solution mère d'hydroxyde de sodium de concentration molaire égale à $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
- Effectuer le dosage et relever le volume équivalent que l'on notera V_{e1} .

a) Écrire la réaction de ce dosage acido-basique.

b) Montrer qu'à l'équivalence on a la relation $C_1 \cdot V + 2 C_2 \cdot V = C_b \cdot V_{e1}$.

2. Dosage par précipitation selon la méthode de Mohr

- Prélever un volume $V=20$ mL du mélange et y ajouter 2 mL de chromate de potassium à 50 g.L^{-1} ($2\text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$)
- Remplir la burette graduée par une solution de nitrate d'argent de concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équivalence est obtenue lorsqu'un précipité rouge apparaît. On notera le volume équivalent V_{e2} .

- Écrire les deux réactions mises en jeu dans ce dosage.
- Trouver la relation à l'équivalence entre la quantité d'ions Cl^- présents dans le mélange $n(\text{Cl}^-)$ et la quantité d'ions Ag^+ versée $n(\text{Ag}^+)$.
- Calculer la concentration des ions Cl^- présents dans le mélange. En déduire la concentration C_1 d'acide chlorhydrique.

C. Exploitations des résultats

- 1) Connaissant maintenant la concentration de l'acide chlorhydrique dans le mélange, en déduire la concentration de l'acide sulfurique.
- 2) Exprimer le produit de solubilité du chlorure d'argent ainsi que celui de chromate d'argent avec leurs réactions associées.
- 3) Calculer la concentration molaire de la solution de chromate de potassium ($2\text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$) à 50 g.L^{-1} sachant que $M(\text{K})=39 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cr})=52 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O})=16 \text{ g.mol}^{-1}$.
- 4) Calculer la concentration des ions CrO_4^{2-} dans le mélange à l'équivalence (on considère que la fraction des ions chromates consommés par la réaction de précipitation est négligeable).
- 5) Calculer la concentration des ions Cl^- restants lorsque l'on voit apparaître le précipité de chromate d'argent à l'équivalence.

Données : $K_s(\text{AgCl})=1,8 \cdot 10^{-10}$; $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=1,9 \cdot 10^{-12}$.

**BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
INDUSTRIES CÉRAMIQUES**

Session 2006

E4 – Physique, Chimie, Céramurgie

U42 – Travaux pratiques de caractérisation des matériaux : Partie B

Fiche évaluation : Titrage par différence

| Manipulation | | |
|---|-----------|------------|
| Dosage acido-basique | Note max | Note élève |
| Prélèvement des 20 mL : Utilisation pipette jaugée ainsi que de la propipette | 1 | |
| Utilisation de la burette graduée : Lecture burette, mise à zéro bien effectuée, rinçage burette | 1 | |
| Appréciation du virage à l'équivalence : mesure précise (goutte à goutte) | 1,5 | |
| Dosage par précipitation (méthode de Mohr) | | |
| Préparation du mélange à titrer (20 mL du mélange + 2 mL de chromate de potassium) | 1,5 | |
| Appréciation du virage à l'équivalence (Changement de couleur) | 1 | |
| Propreté et rangement | 1 | |
| TOTAL | 7 | |
| EXPLOITATION ET QUESTIONS | | |
| Définition de l'acide | 1 | |
| Réaction totale de dissociation de HCl Réaction totale de dissociation de H ₂ SO ₄ . | 1 | |
| Ecriture de la réaction du dosage acido-basique | 1 | |
| Démonstration de la relation $C_1 \cdot V + 2 C_2 \cdot V = C_b \cdot V_{e1}$. | 1 | |
| Ecriture des 2 réactions mis en jeu dans le dosage par précipitation | 1,5 | |
| Relation à l'équivalence entre Cl ⁻ et Ag ⁺ . | 1 | |
| Concentration des ions Cl ⁻ ainsi que C ₁ . | 1 | |
| Concentration de l'acide sulfurique C ₂ . | 1 | |
| Produit de solubilité de AgCl et Ag ₂ CrO ₄ . | 1 | |
| Calcul de la concentration molaire de la solution de chromate de potassium | 1 | |
| Calcul de [CrO ₄ ²⁻] à l'équivalence | 1 | |
| Concentration des ions Cl ⁻ restants à la fin du dosage | 1,5 | |
| TOTAL | 20 | |

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR

INDUSTRIES CÉRAMIQUES

Session 2006

E4 – Physique, Chimie, Céramurgie

U42 – Travaux pratiques de caractérisation des matériaux : Partie B

Durée : 1 heure 30

Coefficient : 1

Mesure des duretés totales, calciques et magnésiques d'une eau

A. Généralités

La dureté totale de l'eau est donnée par la concentration totale en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Elle s'exprime en degrés hydrotimétriques °TH (en France).

Une dureté totale égale à 1°TH correspond à une concentration en ions égale à 10^{-4} mol.L⁻¹ c'est-à-dire à 4,0 mg.L⁻¹ d'ions Ca^{2+} ou à 2,4 mg.L⁻¹ d'ions Mg^{2+} .

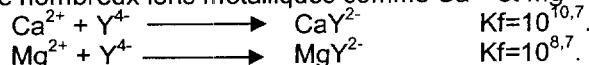
B. Principe du dosage

1. Dureté totale :

L'acide éthylène diamine tétraacétate noté H_4Y possède 4 constantes d'acidité successives :

$$pK_{a1}=2,0 \quad pK_{a2}=2,7 \quad pK_{a3}=6,2 \quad pK_{a4}=10,3$$

L'ion Y^{4-} réalise avec de nombreux ions métalliques comme Ca^{2+} et Mg^{2+} des complexes :



L'indicateur de fin de réaction est le noir ériochrome (N.E.T).

Il s'ionise dans l'eau en donnant une couleur rouge en présence d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} , due aux complexes qu'il forme avec ces ions.

Ca^{2+} et Mg^{2+} se complexent cependant préférentiellement avec l'EDTA. Quand on verse de l'EDTA dans une solution contenant des complexes de Mg^{2+} et Ca^{2+} avec le N.E.T., ces derniers disparaissent au profit des complexes avec l'EDTA. A l'équivalence les complexes avec le N.E.T. ont donc disparu et la solution devient bleue.

2. Dureté calcique :

On ajoute à l'eau quelques grains de calcon de façon à obtenir, après agitation, une solution de couleur bordeaux. À l'équivalence on observe un virage au bleu.

C. Protocole expérimental

On dosera l'eau de Volvic.

1. Dureté totale DT

- Pour le dosage de l'eau de Volvic on utilisera une solution d'EDTA de concentration molaire $C'=10^{-3}$ mol.L⁻¹ préparée par dilution d'une solution d'EDTA de concentration $C=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
- Le volume d'eau à prélever pour le dosage est $V_1=20$ mL.
- Ajouter 2 à 3 mL de solution tampon à pH=10.
- Verser quelques grains de NET afin d'obtenir une couleur persistante.
- Effectuer le dosage et s'assurer à l'équivalence, que le virage du NET persiste. Noter le volume V_2 d'EDTA versé à l'équivalence.

2. Dureté totale calcique

Pour doser uniquement les ions Ca^{2+} , il faut précipiter les ions Mg^{2+} et cela nécessite un $\text{pH}=12$. Dans 20 mL d'eau, on ajoute donc 2 à 3 mL d'hydroxyde de sodium de concentration molaire ainsi que quelques grains de calcon (indicateur coloré). La solution titrante est l'EDTA à $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ utilisée dans la manipulation précédente.

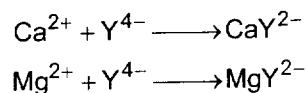
On repère le volume équivalent V_2 .

D) Exploitation :

1. Dureté totale

L'EDTA est un tétraacide noté H_4Y ayant les pK_a suivants : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3.

- Établir les domaines de prédominance de l'EDTA en fonction du pH.
- L'équation bilan du dosage est :



- Donner la relation existant entre les quantités d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et celle en Y^{4-} à l'équivalence.
- Calculer la dureté totale de l'eau en degré TH.

3. Duretés calcique et magnésique

- Écrire l'équation du dosage du C.2.
- Calculer le pH de début de précipitation pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Expliquer alors pourquoi on se place à $\text{pH} = 12$.

Données : $\text{pK}_s(\text{Ca}(\text{OH})_2)=5,2$; $\text{pK}_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)=10,7$; $\text{pK}_e=14$ à 25°C

- Calculer la concentration des ions Ca^{2+} dans l'eau.
- En déduire la dureté calcique ainsi que la dureté en magnésium.

4. Comparaison avec les données fournies sur la bouteille :

- Relever les titres massiques en Ca^{2+} et Mg^{2+} indiquées sur l'étiquette. En déduire les concentrations molaires correspondantes, puis les duretés calciques, magnésiques et totales théoriques.
- Pour la dureté totale, calculer l'écart relatif du résultat expérimental par rapport à la donnée fournie au consommateur.
- Calculer les pH de début de précipitation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} en respectivement $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ à 25°C . Conclure sur la validité du dosage.

Données : masses molaires atomiques : $M(\text{Ca})=40 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Mg})=24,3 \text{ g.mol}^{-1}$;

**BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
INDUSTRIES CÉRAMIQUES**

Session 2006

E4 – Physique, Chimie, Céramurgie

U42 – Travaux pratiques de caractérisation des matériaux : Partie B

Fiche évaluation : Mesure des duretés de l'eau

| Manipulation | | |
|--|-------------|---------------|
| | Note max | Note élève |
| Rinçage +remplissage burette | 1 | |
| Dilution au 1/10 ^e | 2 | |
| <i>Ajout convenable de chaque indicateur</i> | 1×2 | |
| Repérage de l'équivalence/ Changement de couleur | 1 | |
| Exploitation | | |
| Dureté totale | | |
| Domaines de prédominance | 1 | |
| Relation à l'équivalence | 1 | |
| Concentration molaire | 1,5 | |
| Titre massique | 1 | |
| Dureté totale | 1 | |
| Duretés calcique et magnésique | | |
| Équation du dosage dureté calcique | 0,5 | |
| Calcul de concentration | 1 | |
| Dureté calcique | 0,5 | |
| Dureté magnésique par différence avec la dureté totale | 1 | |
| Comparaison avec l'étiquette | | |
| Calcul des concentrations molaires | 1 | |
| Titres correspondants | 1,5 | |
| Écart relatif dureté totale | 1 | |
| pH de début de précipitation + validité dosage | 2 | |
| TOTAL | 20 | |