

Exercice 1:

Données: masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Cu=63,5 Al=27

Pour établir le diagramme d'équilibre de phases d'une partie du système Al-Cu, on a effectué une série d'expériences permettant de tracer les courbes de refroidissement en fonction du temps: $\square = f(t)$ d'un certain nombre d'alliages.

Tous ces essais ont été réalisés avec la même masse d'alliage et dans les mêmes conditions expérimentales.

Les résultats des expériences sont consignés dans le tableau de l'**annexe1**:

1) L'alliage dont la teneur en Cu est égale à 33,33% (% atomique) est un composé intermétallique:
- déterminer sa formule.

2) a) Exprimer les teneurs en cuivre des différents alliages **en % en masse**. (faire un tableau)

b) A partir de ces résultats, établir sur papier millimétré le diagramme d'équilibre de phases.
(présenter le diagramme pour les températures supérieures à 400°C)

Représenter sur la même feuille le diagramme de Tamman.

Echelles: 20°C par cm

4% en masse de Cu par cm

10 s par cm (pour le diagramme de Tamman)

3) Dédurre de ces diagrammes la composition des points particuliers, et noter dans les différents domaines, la nature des phases en équilibre.

4) Tracer l'allure des courbes conventionnelles de refroidissement des alliages de compositions suivantes, (**exprimées en % en masse de Cu**): **2,3% ; 20,7% et 33%**.

Indiquer sur ces courbes les températures de transformation, et préciser pour chaque domaine de température, les phases en présence.

5) On considère l'alliage à **10% en atome de Cu**, et **e** un très faible écart de température:

-a) déterminer, à **548°C+e**, le pourcentage en masse de cuivre des phases en présence

-b) déterminer, à **548°C+e**, le pourcentage en masse des phases en présence

-c) déterminer, à **548°C-e**, le pourcentage en masse des phases en présence

-d) déterminer, à **548°C-e**, le pourcentage en masse des constituants micrographiques en

présence .

Exercice 2:

Titration des ions ferreux par les ions permanganates en milieu sulfurique:

N.B. Au cours de ce titrage le pH est maintenu constamment égal à 0 , et la température à 25°C.

Données: Potentiels rédox normaux à 25°C et à pH=0 par rapport à l' électrode normale à l' hydrogène (E.N.H.)

$$E^{\circ}_1 = E^{\circ} \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_2 = E^{\circ} \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V}$$

$$E_3: \text{ potentiel de l' électrode au sulfate mercureux/ E.N.H.} = 0,658 \text{ V}$$

$$R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$F = 96500 \text{ C}$$

$$\text{On prendra } 2,3.RT/F = 0,060 \text{ V (pour } T = 298 \text{ K soit à } 25^{\circ}\text{C)}$$

1) Etude de la réaction de titrage:

-a) Quels sont les couples rédox qui interviennent lors de cette réaction d' oxydo-réduction, les réactifs étant le permanganate de potassium et le sulfate ferreux?

-b) Préciser la couleur de chacun des ions caractérisant les couples rédox.

-c) Ecrire les demi-équations de chaque couple rédox.

-d) En déduire la réaction du titrage rédox.

-e) Calculer la constante d' équilibre relative aux molarités pour cette réaction. Interpréter ce résultat.

2) Titration potentiométrique:

On prélève dans un bécher un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ de solution de sulfate ferreux de molarité C_2 en milieu sulfurique, et on verse ensuite à l' aide d' une burette graduée, un volume V_1 d' une solution de permanganate de potassium de molarité $C_1 = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le titrage rédox est suivi expérimentalement de la façon suivante:

On mesure la f.e.m. E aux bornes d' une électrode combinée platine / sulfate mercureux.

Soit $V_{1e} = 10 \text{ mL}$ le volume de solution de permanganate de potassium nécessaire pour obtenir le point d' équivalence:

- a) Calculer la molarité de la solution de sulfate ferreux.
- b) Quelle masse de sulfate ferreux faut-il peser pour préparer un litre de la solution précédente, sachant que le produit à peser est hydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), de massesmolaires ($M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$) égale à $278,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de pureté égale à 99% (% en mass).
- c) Préciser la couleur de la solution contenue dans le bécher avant l'équivalence et après l'équivalence.
- d) Déterminer, avant l'équivalence, les expressions des concentrations molaires en ion fer II et en ion fer III en fonction des paramètres suivants: C_1 , V_1 , C_2 et V_2 .
- e) En déduire l'expression de la f.e.m. mesurée E, avant l'équivalence. Montrer que cette expression peut s'écrire de la forme : $E = 0,112 + 0,06 \log \frac{V_1}{V_{1e} - V_1}$
- f) Déterminer, après l'équivalence, les expressions des concentrations molaires en ion manganoux et en ion permanganate en fonction des paramètres suivants: C_1 , V_1 , C_2 et V_2 .
- g) En déduire l'expression de la f.e.m. mesurée E, après l'équivalence. Montrer que cette expression peut s'écrire de la forme : $E = 0,852 + \frac{0,06}{5} \log \frac{V_1 - V_{1e}}{V_{1e}}$
- h) Etablir l'expression de la f.e.m. mesurée E, à l'équivalence. Calculer sa valeur.

BAREME:

Exercice 1: 10 points	Exercice 2: 10 points
1: 1 point	1:: 4 points
2: 4 points	2: 6 points
3: 1 point	
4: 2 points	
5: 2 points	

annexe 1:

RESULTATS DES INTERPRETATIONS DES COURBES DE REFROIDISSEMENTS DES ALLIAGE
ALUMINIUM-CUIVRE:

teneur en Cu(% atomique)	t° de début de cristallisation (°C)	t° de fin de cristallisation (°C)	t° de palier (°C)	durée du palier (s)
0	660	660	660	120
1	655	625	–	–
5	630	548	548	20
10	598	548	548	55
15	565	548	548	87
20	560	548	548	88
25	578	548	548	48
30	587	548	548	18
33,33	590	590	590	60