

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR

TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option B : Traitements de surface

- U4.3B -

SESSION 2013

Durée : 2 heures

Coefficient : 2

Matériel autorisé :

- Toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante (Circulaire n°99-186, 16/11/1999).

Document à rendre avec la copie :

- Annexe 1.....page 6/7
- Annexes 2 et 3.....page 7/7

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il soit complet.
Le sujet comporte 7 pages, numérotées de 1/7 à 7/7.

LE ZINC

**Les 5 exercices peuvent être traités indépendamment.
Les données relatives à l'ensemble du sujet sont regroupées ci-dessous.**

Le zinc, en dehors de ses utilisations propres en plomberie – zinguerie (toitures et conduites d'eau, gouttières et chéneaux), est un métal particulièrement utile pour lutter contre la corrosion du fer et des aciers (près de 40 % de la production française de zinc sert à protéger le fer et les aciers de la corrosion).

Données :

Dans l'ensemble sujet, la température vaut **25 °C**.

On prendra : $\frac{R \times T}{F} \ln X = 0,06 \times \log X$

Faraday $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

La pression des gaz qui se forment vaut 1 bar.

Masse molaire du zinc : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$.

Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14}$

Couples rédox	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn(s)}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe(s)}$	$\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$
Potentiel rédox standard E°	- 0,76 V	- 0,44 V	0,00 V

$\text{pKs}(\text{Zn(OH)}_2(\text{s})) = 17,0 = \text{pKs}_1$	$\text{pKs}(\text{ZnCO}_3(\text{s})) = 11,0 = \text{pKs}_2$
---	---

Couples acido-basiques	$\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
Valeurs des	$\text{pKa}_1 = 6,3$	$\text{pKa}_2 = 10,3$

Exercice 1 - Etude thermodynamique – 4,5 points

Le diagramme potentiel – pH du zinc est fourni en **annexe 1 page 6 à rendre avec la copie**, pour une concentration totale de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; les espèces à considérer sont : le zinc métal Zn(s) , l'hydroxyde $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ et les ions Zn^{2+} et Zn(OH)_4^{2-} .

1.1. Déterminer, en le justifiant, le nombre d'oxydation de l'élément zinc dans chacune des espèces considérées.

1.2.

1.2.a. Calculer, en justifiant, le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de zinc à partir de l'ion zinc Zn^{2+} .

1.2.b. Vérifier que le résultat est en accord avec le diagramme fourni en **annexe 1**.

1.3.

1.3.a. Calculer, à partir des données, la valeur du potentiel standard E° (à $\text{pH}=0$) du couple $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) / \text{Zn}(\text{s})$.

1.3.b. En déduire l'équation de la droite $E = f(\text{pH})$ qui sépare les domaines d'existence des espèces $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Zn}(\text{s})$.

1.3.c. Vérifier que la valeur obtenue pour E° est en accord avec celle que l'on peut déduire du diagramme.

Exercice 2 - Electrolyse d'un bain acide – 4,75 points

Le dépôt de zinc sur du fer peut être obtenu par électrolyse d'une solution de chlorure de zinc ZnCl_2 (électrolyte fort) de pH égal à 5 et dans laquelle l'activité des ions Zn^{2+} vaut 0,5.

2.1. Ecrire les équations des deux réactions cathodiques envisageables.

2.2.

2.2.a. Par application de la formule de Nernst, calculer le potentiel à courant nul pour chacune des deux réactions cathodiques envisagées.

2.2.b. Déduire, en le justifiant, laquelle des espèces est la plus facile à réduire d'un point de vue thermodynamique.

2.3.

2.3.a. Dans les conditions expérimentales, la formation du dihydrogène se fait avec une surtension minimale $\eta_{\text{min}} = -0,75 \text{ V}$.

Tracer sur **l'annexe 2 page 7 à rendre avec la copie**, la courbe de polarisation qui correspond à cette réaction cathodique sachant que pour un potentiel $E = -1,20 \text{ V}$ celle-ci se fait avec une densité de courant $j_{\text{H}_2} = -5 \text{ A.dm}^{-2}$.

2.3.b. Définir le rendement cathodique en zinc. En déduire sa valeur si on impose une densité de courant totale $j_{\text{T}} = -5 \text{ A.dm}^{-2}$.

2.4. Dans ce type de bain les brillanters sont des cétones. Nommer le groupe fonctionnel (ou groupe caractéristique) présent dans une cétone. Donner le nom et la formule semi-développée de la plus simple des cétones.

Exercice 3 - Corrosion acide – 3,5 points

On place une lame de zinc parfaitement décapée dans une solution de pH = 3, on admettra que la concentration des ions Zn^{2+} dans la solution vaut $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 3.1. Calculer la valeur du potentiel d'équilibre E du couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$.
- 3.2. 3.2.a. A partir de **l'annexe 3 page 7 à rendre avec la copie**, écrire l'équation de la réaction dont la lame de zinc est le siège lorsqu'elle se trouve à l'abandon.

3.2.b. Déduire, en le justifiant, le potentiel de corrosion auquel se fait cette réaction ainsi que la densité de courant de corrosion du zinc.
- 3.3. Calculer, en grammes, la masse de zinc corrodée par dm^2 et par an (une démonstration est exigée).

Exercice 4 - Protection du fer – 3,25 points

Afin de protéger la coque en fer d'un bateau on place sur celle-ci à intervalles réguliers des morceaux de zinc.

On admettra que le milieu oxydant est la mer (solution d'eau salée de pH = 7 qui renferme du dioxygène dissout $\text{O}_2(\text{aq})$ qui sera considéré comme le seul oxydant).

On admettra que les seules espèces susceptibles de se former sont Fe^{2+} et Zn^{2+} .

- 4.1. L'association fer-zinc est assimilable à une pile. Indiquer de quel type de corrosion il s'agit.
- 4.2. 4.2.a. Préciser quel métal constitue l'anode, quel métal constitue la cathode.

4.2.b. Ecrire l'équation de la réaction observée à l'anode et l'équation de la réaction observée à la cathode.
- 4.3. Faire un schéma en précisant les pôles positif et négatif de la pile, ainsi que le sens de déplacement des électrons.
- 4.4. Conclure quant à la protection du fer, préciser comment se nomme ce type de protection.

Exercice 5 - Protection du zinc par passivation – 4,0 points

Les gouttières en zinc se passivent par formation de carbonate de zinc qui assure une excellente protection.

On admettra que l'eau de pluie de $\text{pH} = 5,5$ renferme du dioxyde de carbone dissout à la concentration de $8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et qu'au contact de la gouttière en zinc elle se charge en ions Zn^{2+} à une concentration de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à cause de l'attaque acide.

Les ions carbonate CO_3^{2-} présents dans l'eau de pluie proviennent de la réaction du dioxyde de carbone dissout avec l'eau : **$\text{CO}_2(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (1)}$**

5.1. Préciser la signification du terme « passivité ».

5.2.

5.2.a. Exprimer la constante thermodynamique K de la réaction (1) en fonction des concentrations des espèces.

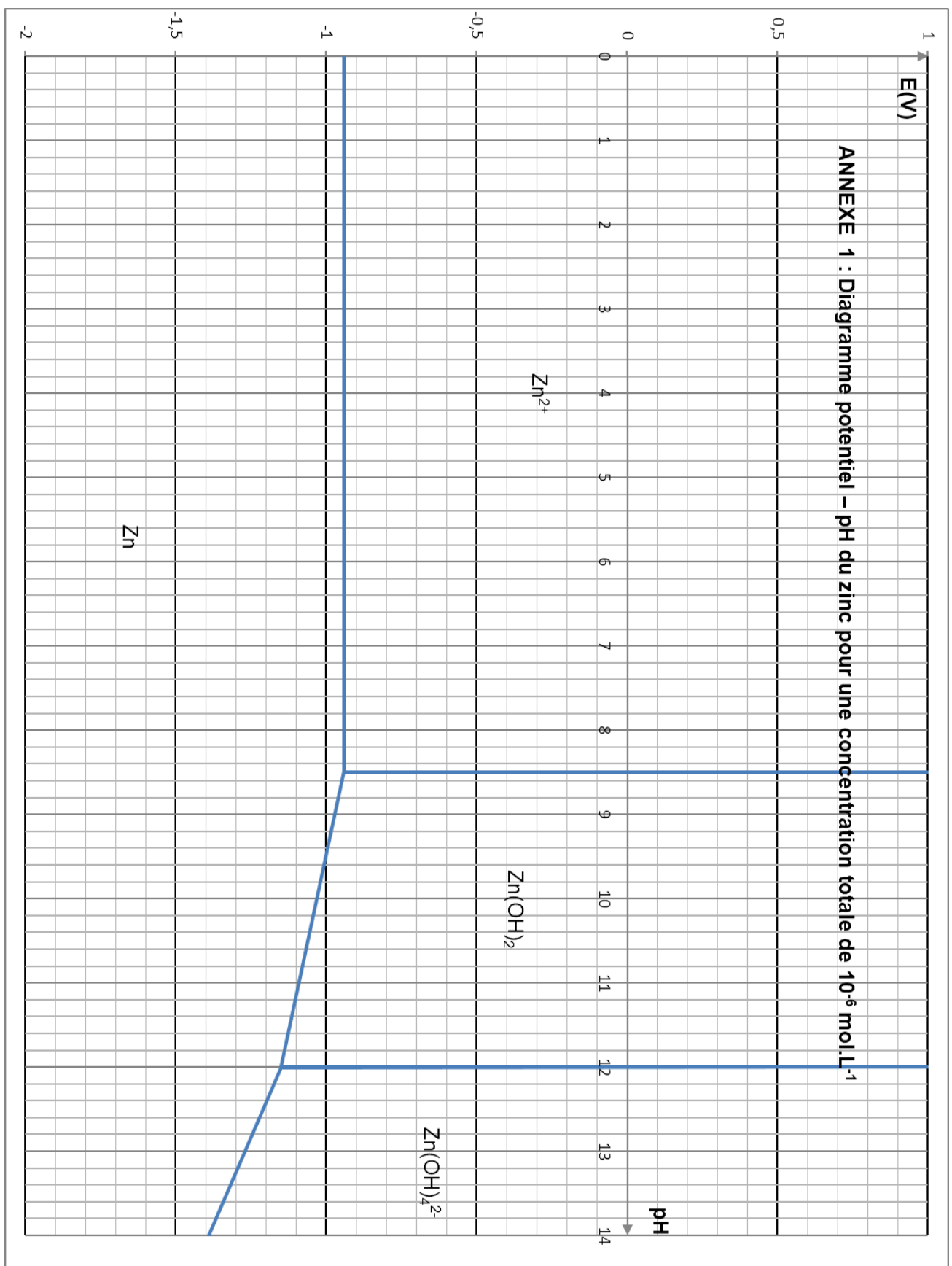
5.2.b. En déduire une expression de K en fonction des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} des couples mis en jeu.

5.2.c. Vérifier que $K = 2,5 \cdot 10^{-17}$.

5.3. Exprimer, en fonction des données de l'énoncé, et calculer la concentration $[\text{CO}_3^{2-}]$ en ions carbonate dans l'eau de pluie.

5.4. Justifier alors qu'il y a formation de carbonate de zinc.

Annexe 1 (à rendre avec la copie) :



Annexe 2 et 3 (à rendre avec la copie) :

