

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

DUREE : 2 HEURES

COEFFICIENT : 2

CORRIGE

	Réponse attendue					Barème détaillé	Barème global
Exercice 1 - Etude thermodynamique						4,5 points	
1.1.	espèce	Zn	Zn ²⁺	Zn(OH) ₂	Zn(OH) ₄ ²⁻	0,5	1
	no(Zn)	0	+II	+II	+II		
	Zn est un corps pur simple. Zn ²⁺ est un ion simple (monoatomique) Pour les 2 autres espèces on utilise la règle suivante : la somme des nombres d'oxydation des éléments dans une espèce est égale à la valeur de la charge de l'espèce avec no(H) = +I et no(O) = -II.					0,5	
1.2.a.	Justification : pour l'équilibre Zn(OH) ₂ (s) ⇌ Zn ²⁺ + 2 OH ⁻ on a : K _{s1} = [Zn ²⁺] $\times$ [OH ⁻] ² avec [Zn ²⁺] = 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ puisque l'on se place à la limite de précipitation. D'autre part : K _e = [H ⁺] $\times$ [OH ⁻]. En remplaçant on obtient : pH = 8,5					0,75	1
1.2.b.	On retrouve bien cette valeur pour la droite « frontière » qui sépare les domaines de ces deux espèces.					0,25	0,25
1.3.a.	Zn(OH) ₂ (s) + 2 H ⁺ _{aq} + 2 e ⁻ ⇌ Zn + 2 H ₂ O E = E° - 0,06 pH. E° est une inconnue qu'il faut déterminer. Zn ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Zn : E = - 0,76 + 0,03 log[Zn ²⁺] Zn(OH) ₂ (s) ⇌ Zn ²⁺ + 2 OH ⁻ : K _{s1} = [Zn ²⁺] $\times$ [OH ⁻] ² Par identification on en déduit que : E° = - 0,76 + 0,03pK _{s1} soit E° = - 0,43 V. <i>Cette question peut également être traitée par l'utilisation des Δ_RG°.</i>					1,5	1,5
1.3.b.	On en déduit : E = - 0,43 - 0,06pH					0,5	0,5
1.3.c.	En prolongeant la droite « frontière » sur le diagramme on obtient l'ordonnée à l'origine qui correspond d'après l'équation de la droite à la valeur de E°, on retrouve bien - 0,43 V.					0,25	0,25
Exercice 2 - Electrolyse d'un bain acide						4,75 points	
2.1	Les deux réactions cathodiques envisageables sont : Zn ²⁺ + 2 e ⁻ → Zn 2 H ⁺ (aq) + 2 e ⁻ → H ₂ (g)					0,25 0,25	0,50
2.2.a.	E(Zn ²⁺ /Zn) = - 0,76 + 0,03log(a _{Zn2+}) = - 0,77 V E(H ⁺ /H ₂) = - 0,06pH = - 0,30 V					0,5 0,5	1
2.2.b.	Comme E(H ⁺ /H ₂) > E(Zn ²⁺ /Zn), c'est H ⁺ qui sera le plus facile à réduire.					0,50	0,50
2.3.a.	La courbe tracée part de E(H ⁺ /H ₂) = - 0,30 V, elle reste « collée » sur l'axe horizontal tant que le potentiel n'a pas					0,25 0,25	1

	atteint la valeur $(E(H^+/H_2) + \eta_{\min})$ soit - 1,05 V puis elle « descend » en passant par le point $E = -1,20$ V et $j = -5$ A.dm ⁻² .	0,25 0,25	
2.3.b.	Le rendement cathodique est le rapport j_{Zn} / j_T . La ddc totale $j_T = j_{Zn} + j_{H_2}$ or au vu des deux courbes simples on remarque que pour $j_{Zn} = -5$ A.dm ⁻² on a $j_{H_2} = 0$ A.dm ⁻² , on peut donc affirmer que pour cette ddc le rendement cathodique en zinc vaut 100 %.	0,50 0,50	1
2.4.	Les cétones renferment le groupement fonctionnel carbonyle (C=O). La plus simple des cétones est la propanone (acétone) de formule semi-développée $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	0,25 0,50	0,75
Exercice 3 - Corrosion acide 3,5 points			
3.1.	$E(H^+/H_2) = -0,06\text{pH} = -0,18$ V	0,25	0,25
3.2.a.	A partir des deux demi-équations électroniques on obtient l'équation de la réaction dont la lame de zinc est le siège à l'abandon : $\text{Zn} + 2\text{H}^+_{\text{aq}} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$	0,50	0,50
3.2.b.	On trouve $E_M = -0,78$ V (c'est le potentiel mixte d'abandon), la corrosion se fait alors avec une ddc : $j_{Zn} = -j_{H_2} = 0,005$ A.dm ⁻² .	0,50 0,50	1
3.3.	On a : $2n_{Zn} = n_e$ $n_e = Q/F$ avec $Q = I\Delta t$ et $I = jS$ $n_{Zn} = m_{Zn}/M_{Zn}$ Donc $m_{Zn}/S.\Delta t = j.M(\text{Zn})/2F$ Donc $m_{Zn}/S.\Delta t = 53$ g.dm ⁻² .an ⁻¹	0,25 0,25 0,25 0,50 0,50	1,75
Exercice 4 - Protection du fer 3,25 points			
4.1.	Corrosion galvanique.	0,50	0,50
4.2.a.	L'anode est constituée par le zinc, la cathode par le fer.	0,50	0,50
4.2.b.	A l'anode, il y a oxydation du zinc : $\text{Zn} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ A la cathode, il y a réduction du dioxygène dissout : $\text{O}_{2\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,25 0,50	0,75
4.3.	Le pôle négatif est le zinc car il y a production d'électrons, le pôle positif sera le fer car les électrons y arrivent. Schéma à faire avec le déplacement des électrons du zinc vers le fer.	0,25 0,25 0,25	0,75
4.4.	On constate que seul le zinc est corrodé, le fer ne subissant pas de corrosion : il est donc protégé. On parle de protection par anode sacrificielle du zinc ou de protection cathodique du fer.	0,25 0,50	0,75
Exercice 5 - Protection du zinc par passivation 4,0 points			
5.1.	Passivité : formation d'un film solide non poreux à la surface du métal, celui-ci se trouve alors totalement isolé du milieu extérieur.	0,50	0,50

5.2.a.	$K = [\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+]^2 / [\text{CO}_2]$	0,50	0,50
5.2.b.	On a : $\text{CO}_{2\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ avec $K_{a1} = [\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+] / [\text{CO}_2]$ et : $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ avec $K_{a2} = [\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]$ on en déduit $K = K_{a1} \times K_{a2}$	0,25 0,25 0,50	1
5.2.c.	$K = 10^{-16,6} = 2,5 \cdot 10^{-17}$	0,25	0,25
5.3.	On en déduit : $[\text{CO}_3^{2-}] = K \times [\text{CO}_2] / [\text{H}^+]^2$ Comme $[\text{CO}_2] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 5,5$; on obtient : $[\text{CO}_3^{2-}] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.	0,25 0,50	0,75
5.4.	Pour qu'il y ait formation du carbonate de zinc il faut que le K_{s2} soit atteint, soit que $[\text{Zn}^{2+}] = K_{s2} / [\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Comme la concentration en ions Zn^{2+} ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) est supérieure il y aura donc bien précipitation du carbonate de zinc.	1	1