

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUEES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option B : Traitements de surface

- U4.3B -

SESSION 2015

DUREE : 2 HEURES

COEFFICIENT : 2

CORRIGE

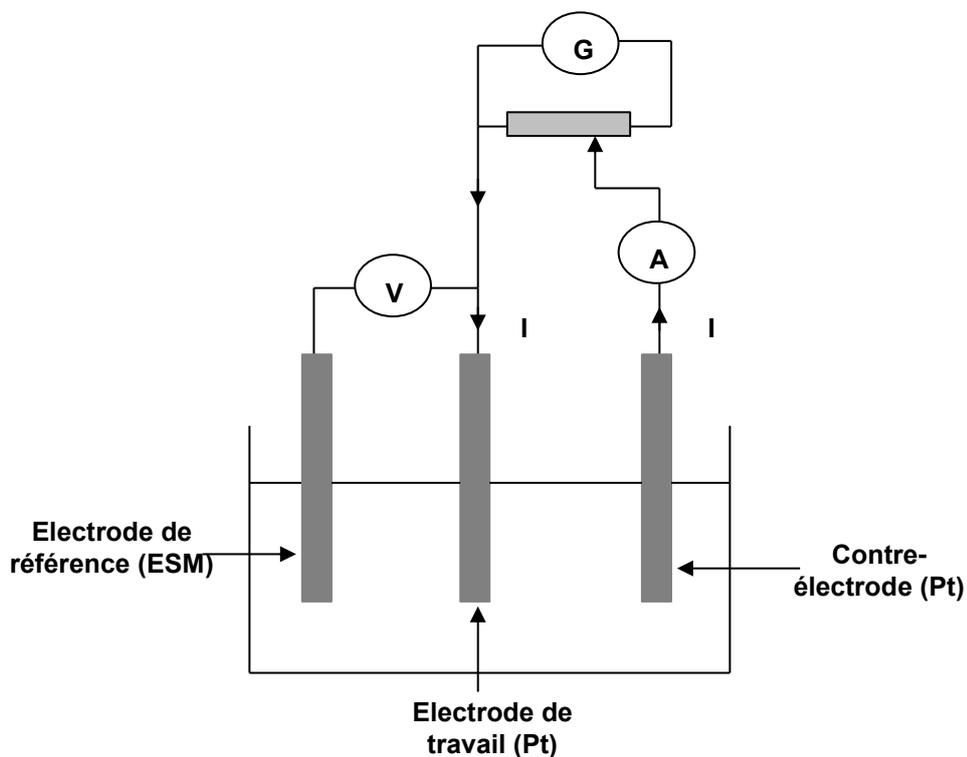
Exercice 1 : Stabilité de l'or en solution aqueuse 10,5 points			
1.1.a. Graphiquement on lit que le premier grain de précipité se forme à pH = 1,5	0,25	3	
1.1.b. K_S est la constante de la réaction $Au(OH)_3 = Au^{3+} + 3HO^-$ et $K_S = [Au^{3+}] \times [HO^-]^3$ Donc $[HO^-] = (K_S / [Au^{3+}])^{1/3}$ soit $[HO^-] = \left(\frac{10^{-42,5}}{10^{-5}}\right)^{1/3} = 10^{-12,5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ D'où $[H_3O^+] = 10^{-1,5} \text{ mol/L}$ et par suite pH = 1,5 En accord avec le graphe.	0,25 0,25 0,25 0,25 0,25		
1.1.c. Pour le couple Au^{3+}/Au la demi-équation électronique est $Au^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Au$ Or, $E = E^\circ(Au^{3+} / Au) + \frac{0,06}{3} \log ([Au^{3+}])$ et à la frontière, $[Au^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Donc, $E = E^\circ(Au^{3+} / Au) + \frac{0,06}{3} \log ([Au^{3+}]) = 1,50 + 0,02 \log(1,0 \cdot 10^{-5})$ $= 1,40 \text{ V}$ On retrouve bien la valeur indiquée sur le graphique.	0,25 0,5 0,5 0,25		
1.2.a <ul style="list-style-type: none"> Pour le couple H_2O/H_2 : $2H^+ + 2e^- = H_2$ Avec la loi de Nernst : $E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[H_3O^+]^2}{p(H_2)}\right) = -0,06 \text{ pH}$ pour $p(H_2) = 1 \text{ bar}$ <ul style="list-style-type: none"> Pour le couple O_2/H_2O : $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ = H_2O$ Avec la loi de Nernst : $E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log([H_3O^+]^2 \sqrt{p(O_2)}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ pour $p(O_2) = 1 \text{ bar}$	0,25 0,25 0,25 0,25		2,25
1.2.b. Les droites frontières correctement tracées Les 3 espèces $H_2 / H_2O / O_2$ correctement placées	0,50 0,75		

1.2.c Les domaines de Au et H ₂ O sont communs, l'or n'est donc pas oxydable par l'eau.	0,50	0,50						
1.3.a. Degrés d'oxydation. <table border="1" data-bbox="151 297 834 470"> <thead> <tr> <th>espèce</th> <th>d.o.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Au(CN)₂⁻</td> <td>+ I</td> </tr> <tr> <td>Au(CN)₄⁻</td> <td>+III</td> </tr> </tbody> </table> Justification : charge de l'ion central en tenant compte de ligands CN ⁻ et de la charge globale de l'ion complexe.	espèce	d.o.	Au(CN) ₂ ⁻	+ I	Au(CN) ₄ ⁻	+III	0,5 0,5	
espèce	d.o.							
Au(CN) ₂ ⁻	+ I							
Au(CN) ₄ ⁻	+III							
1.3.b. pour Au(CN) ₂ ⁻ ⇌ Au ⁺ + 2CN ⁻ on a K _{d1} = [Au ⁺] × [CN ⁻] ² / [Au(CN) ₂ ⁻] et pour Au(CN) ₄ ⁻ ⇌ Au ³⁺ + 4CN ⁻ on a K _{d2} = [Au ³⁺] × [CN ⁻] ⁴ / [Au(CN) ₄ ⁻]	0,25+0,25 0,25+0,25							
1.3.c. Pour Au ³⁺ + 2e ⁻ ↔ Au ⁺ on a : $E = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log ([Au^{3+}] / [Au^+])$	0,25							
1.3.d. Pour Au(CN) ₄ ⁻ + 2e ⁻ ↔ Au(CN) ₂ ⁻ + 2CN ⁻ on a : $E = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log ([Au(CN)_4^-] / ([Au(CN)_2^-] \times [CN^-]^2))$	0,25+0,25	4,75						
1.3.e. Pour retrouver E° (Au(CN) ₄ ⁻ / Au(CN) ₂ ⁻) : Il faut exprimer [Au ⁺] en fonction de K _{d1} et [Au ³⁺] en fonction de K _{d2} et remplacer dans le E de la question 1.3.c. Par identification avec la formule de 1.3.d. on obtient (unicité des potentiels) $E_2^\circ = E_1^\circ + 0,03 \cdot \log(pK_{d1} - pK_{d2})$ On peut accéder au résultat également, en égalant les potentiels des couples Au ³⁺ /Au ⁺ et Au(CN) ₄ ⁻ /Au(CN) ₂ ⁻ A.N. : $E_2^\circ = 1,41 + 0,03 \times (38 - 56) = 0,87 V$ qui est la valeur qui figure dans les données.	1 0,25 0,25							
1.3.f. E° (Au(CN) ₄ ⁻ / Au(CN) ₂ ⁻) > E° (Au(CN) ₂ ⁻ /Au) donc Au(CN) ₄ ⁻ réagit sur Au pour donner Au(CN) ₂ ⁻	0,25 0,25							

Exercice 2 : Aspect pratique des bains 9,5 points

Partie 1 : Etude d'un bain de dorage cyanuré 5,5 points

1.1. Montage à 3 électrodes :



1

1

1.2.a. $E_M = -0,62$ V potentiel mixte d'abandon

$E_P = +0,12$ V potentiel de passivation

On acceptera une marge d'erreur de 10%

0,25+0,25
0,25+0,25

1.2.b.

- $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2HO^-$ (attention on est à pH = 12 donc pas de H^+_{aq}) . Si $H^+ \Rightarrow 0$ point. On acceptera les réactions « réduites » écrites sur l'annexe en pénalisant de 0,25 point $H_2O \rightarrow H_2$
- $Au(CN)_2^- + 1e^- \rightarrow Au + 2CN^-$ ou équation réduite $Au(CN)_2^- \rightarrow Au$

0,5

0,5

3

1.2.c.

Passivation. Terme passivité non accepté

0,5

1.2.d.

$4HO^- \leftrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$ ou équation réduite $H_2O \leftrightarrow O_2$.

0,5

1.3.a.

$j_W = -5$ mA.cm⁻² soit $j_W = -50$ A.m⁻²

On acceptera une marge d'erreur de 10%

0,25

0,25

<p>1.3.b. Calcul de l'épaisseur déposée :</p> <p>La quantité d'électricité mise en jeu est $Q = I.\Delta t = 1.n.F$ avec</p> $n = \frac{m_{Au}}{M_{Au}} = \frac{\rho_{Au}.e.S}{M_{Au}} \text{ et } j = \frac{I}{S}$ <p>D'où $I.\Delta t = \frac{\rho_{Au}.e.S.F}{M_{Au}}$ et par suite $e = \frac{j.M_{Au}}{\rho_{Au}.F} \Delta t$</p> <p>A.N. $e = \frac{50 \times 0,197}{19300 \times 96500} \times 60 = 3,2.10^{-7} \text{ m}$</p> <p>soit 0,32 μm</p>	1	1,5
---	---	-----

Partie 2 : Dégraissage de la pièce - 2 points		
<p>2.1. Glycérol :</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	0,5	2
<p>2.2 Triester du glycérol.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-CO-R} \\ \\ \text{CH-O-CO-R} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-CO-R} \end{array}$	0,5	
<p>2.3. Réaction chimique de dégraissage.</p> <p>Triester + 3 ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) \rightarrow glycérol + 3 ($\text{Na}^+ + \text{R-COO}^-$)</p> <p>La réaction s'appelle une saponification.</p>	0,5 0,25	
<p>2.4 La température est un facteur cinétique, cela permet de dégraisser la pièce plus rapidement.</p>	0,25	

Partie 3 : Traitements des effluents cyanurés 2 points		
<p>3.1</p> $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CNO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,5 0,5	2
<p>3.2 D'où $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CN}^- \leftrightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$</p>	0,5	
<p>3.3 L'eau oxygénée étant un oxydant puissant, elle peut contribuer à diminuer la DCO en oxydant certains polluants organiques. De plus, il se forme de l'eau non polluante.</p>	0,5	