

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUEES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option B : Traitements de surface

- U4.3B -

SESSION 2017

Durée : 2 heures

Coefficient : 2

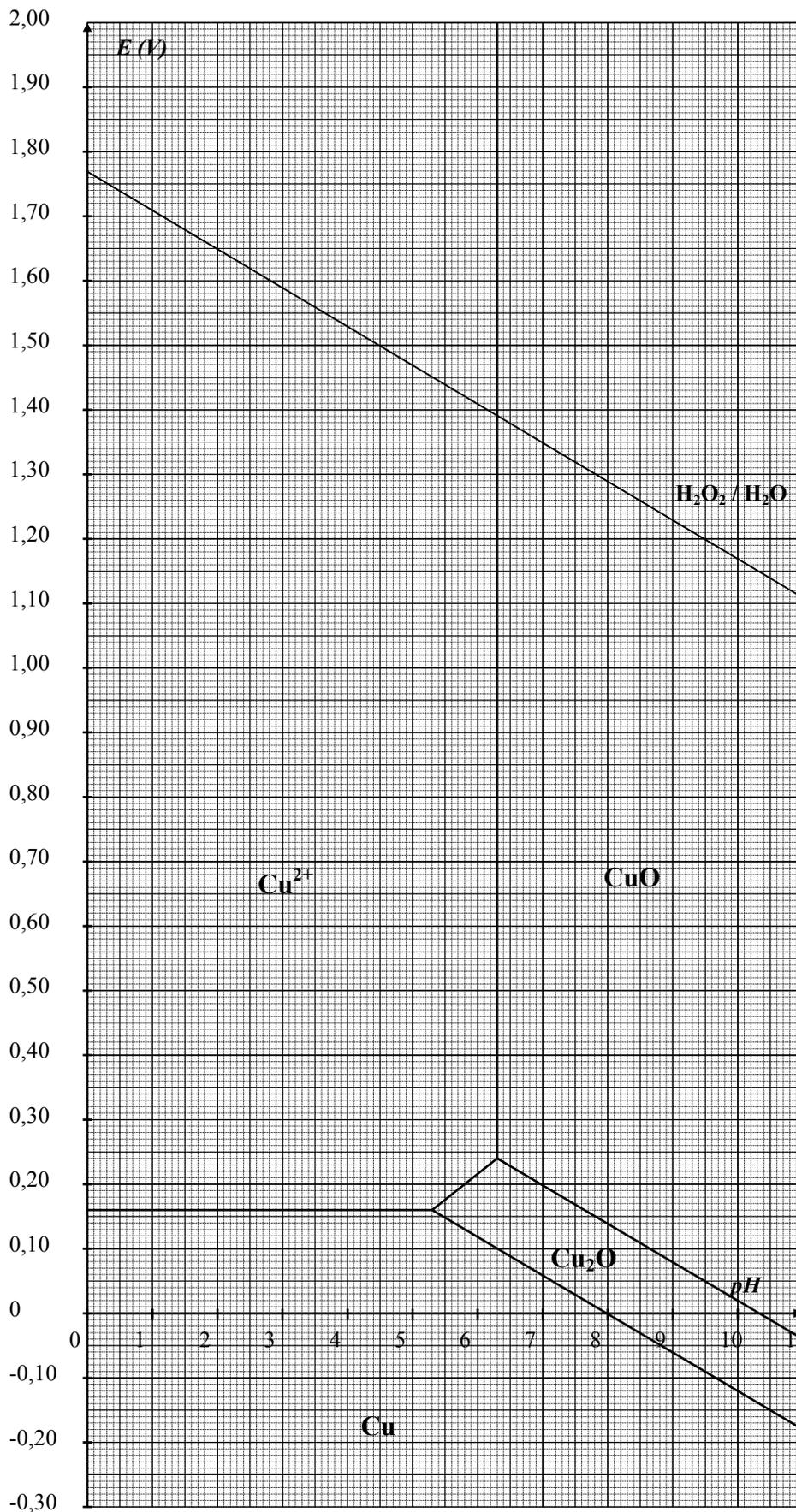
CORRIGE

Exercice 1 Etude d'une solution d'eau oxygénée commerciale		(6 points)
1.1.a.	D'après la règle du gamma, la réaction de H ₂ O ₂ sur lui-même est possible : $\begin{array}{r} \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \\ \hline 2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">On retrouve la réaction donnée</p>	0,25 0,25 0,25
1.1.b.	Il s'agit d'une réaction de dismutation .	0,25
1.1.c.	$\Delta_r G^\circ = -R.T.\ln K = -n.F.(E^\circ \text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} - E^\circ \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$ Ou égalité des potentiels A.N. : K = 3,6.10³⁶ > 10⁴ donc la réaction est totale.	0,75 0,25
1.1.d.	La réaction de décomposition de l'eau oxygénée est relativement lente .	0,50
1.2.	D'après la réaction $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ $n \text{H}_2\text{O}_2 / 2 = n \text{O}_2$ Soit $[\text{H}_2\text{O}_2] \times v_{\text{eau oxygénée}} / 2 = v_{\text{O}_2} / V_m$ Donc $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \times v_{\text{O}_2} / V_m$ pour $v_{\text{eau oxygénée}} = 1 \text{L}$ A.N. : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \times 110 / 22,4 = 9,82 \text{ mol/L}^{-1}$ soit environ 9,8 mol/L ⁻¹	0,75
1.3.a.	Réaction du dosage : $\begin{array}{r} \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \\ \hline 2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} \end{array}$	0,25 0,25 0,50
1.3.b.	n(E°MnO₄⁻/Mn²⁺ - E°O₂/H₂O₂) > 0,24 V donc la réaction du dosage est totale.	0,50
1.3.c.	L'équivalence est repérée par le passage de l'incolore au rose (une goutte en excès versé de la solution violette de KMnO ₄).	0,25 0,25
1.3.d.	D'après la réaction du dosage, à l'équivalence : $(n \text{H}_2\text{O}_2)_0 / 5 = (n \text{MnO}_4^-)_{\text{éq}} / 2$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{diluée}} = 5/2 \times [\text{MnO}_4^-] \times v_{\text{éq}} / v$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{conc}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{diluée}} \times 200 = 5/2 \times (0,020 \times 9,7 / 10,0) \times 200 = 9,7 \text{ mol.L}^{-1}$	0,75

Exercice 2 Découpe chimique du cuivre		(9,5 points)
2.A.1.a.	$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	0,25
2.A.1.b.	E = E°H₂O₂/H₂O + 0,06 / 2 x log ([H⁺]² · [H₂O₂])	0,50
2.A.1.c.	E = 1,77 - 0,06 x pH si [H ₂ O ₂] = 1 mol.L ⁻¹	0,25
2.A.1.d.	E = 1,77 V à pH = 0 et E = 1,11 V à pH = 11 par exemple. Tracé sur le diagramme E - pH	0,25 x2 +0,25
2.A.1.e.	H ₂ O ₂ au dessus et H ₂ O en dessous	0,50
2.A.2.a.	Cu₂O et H₂O₂ ayant des domaines disjoints, Cu₂O est oxydé par H₂O₂ en CuO de 6,3 ≤ pH ≤ 11.	0,50+0,25
2.A.2.b.	$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CuO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \\ \hline \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$	0,25 0,25 0,50
2.A.2.c.	Pour 5,3 ≤ pH ≤ 6,3, Cu₂O est oxydé en Cu²⁺.	0,25 +0,25
2.A.2.d.	En milieu très acide, CuO se dissout en Cu²⁺ : $\text{CuO} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	0,50+0,50
2.B.1.	Le bain vieillit en se chargeant en Cu²⁺ et Fe²⁺	2 x 0,25

2.B.2.a.		1,5 = 6 x 0,25
2.B.2.b.	Pour $E = E_M$, on a I_a (oxydation du cuivre en Cu^{2+}) = - $I_{réduction}$ de Fe^{3+} en Fe^{2+}	0,25
2.B.3.	D'après la réaction d'électrode : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^-$ $n_{Cu} = n_{e^-} / 2$ soit $\frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{q_{Cu}}{2 \times F} = \frac{I_a \times t}{2 \times F}$ donc $I_a = \frac{m_{Cu} \times 2 \times F}{t \times M_{Cu}} = \frac{0,0039 \times 2 \times 9,65 \cdot 10^4}{60 \times 63,5} = 0,20 \text{ A}$	$4 \times 0,25 = 1$
2.C.1	Il s'agit de la propanone qui appartient à la famille des cétones.	0,25+0,25
2.C.2.	Un vernis permet à la pièce en cuivre de ne pas s'oxyder.	0,25

Exercice 3 Démétallisation chimique de l'or		(4,5 points)
3.1.a	Dicyanoaurate(I)	0,25
3.1.b.	Equation de la réaction de dissociation du complexe	0,50
3.1.c.	Expression du Kd	0,50
3.2.a.	$Au + 2 CN^- \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^- + e^-$	0,50
3.2.b.	$E [Au(CN)_2]^- / Au = E^\circ [Au(CN)_2]^- / Au + 0,06 \times \log ([Au(CN)_2]^- / [CN^-]^2)$	0,50
3.2.c.	A l'état d'équilibre thermodynamique : $E [Au(CN)_2]^- / Au = E Au^+ / Au$ avec $E Au^+ / Au = E^\circ Au^+ / Au + 0,06 \times \log [Au^+]$ $E^\circ [Au(CN)_2]^- / Au = E^\circ Au^+ / Au + 0,06 \times \log Kd = - 0,60 \text{ V}$	1,00
3.3.	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	0,25
	$Au + 2 CN^- \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^- + e^-$	0,25
	$2 Au + 4 CN^- + H_2O_2 + 2 H^+ \rightarrow 2 [Au(CN)_2]^- + 2 H_2O$	0,25
	$2 Au + 4 CN^- + H_2O_2 \rightarrow 2 [Au(CN)_2]^- + 2 OH^-$	0,50



**CORRECTION DE
L'ANNEXE**

**Diagramme
potentiel – pH
du cuivre**

$C = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$