

**BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR**  
**TRAITEMENTS DES MATERIAUX**

**SCIENCES ET PHYSIQUES ET CHIMIQUES**  
**SOUS-EPREUVE SPECIFIQUE A CHAQUE OPTION**

**OPTION B : TRAITEMENTS DE SURFACES**

**- U4.3B -**

**DURÉE : 2 HEURES**

**COEFFICIENT : 2**

Les calculatrices de poche sont autorisées conformément à la circulaire n°99-186  
du 16 novembre 1999.

Documents à rendre avec la copie : - Annexe 1 (page 6/6)

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il soit complet.  
Le sujet comporte 6 pages, numérotées de 1 à 6.

Code Sujet : TMPC B

**Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques  
Option B : Traitements de Surfaces**

**ETUDE DE L'ELEMENT ARGENT**

*Document joint en annexe n°1 à rendre avec votre copie : diagramme potentiel pH de l'argent à 1 mol.L<sup>-1</sup> avec l'axe des pH non gradué.*

Les réactions sont étudiées à 25°C, et  $\frac{RT}{nF} \ln x = \frac{0,06}{n} \log x$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits  
 $T$  la température en kelvin  
 $F$  le faraday et  $1 F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

**A - ETUDE DU DIAGRAMME POTENTIEL - pH**

On a tracé ce diagramme pour une concentration totale en élément argent de 1 mol.L<sup>-1</sup>. L'axe des pH est volontairement non gradué (voir document joint en annexe n°1). On a supposé tous les systèmes parfaits, la température est de 25°C et les espèces à considérer sont : Ag, Ag<sup>+</sup>, Ag<sub>2</sub>O, AgO, Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- Vérifier à l'aide des données que le pH à partir duquel Ag<sub>2</sub>O se forme est 6,2.
- Etablir, en utilisant la relation de Nernst, l'équation donnant le potentiel en fonction du pH des droites séparant les domaines d'existence ou de prépondérance de :  
a) Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / AgO.                      et                      b) Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ag<sup>+</sup>.
- Vérifier alors que le pH d'intersection de ces droites est voisin de 3,3.
- A l'aide de 1.) et 2.), graduer d'unité en unité l'axe des pH du diagramme du document joint.

**Données :**

*Pour la solubilité de l'oxyde d'argent :  $1/2 \text{ Ag}_2\text{O} + 1/2 \text{ H}_2\text{O} = \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$  et  $K=10^{-7,8}$  pour cet équilibre  
 $E^\circ_1 (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ_5 (\text{Ag}_2\text{O}_3 / \text{Ag}^+) = +1,67 \text{ V}$ ;  $E^\circ_6 (\text{Ag}_2\text{O}_3 / \text{AgO}) = +1,57 \text{ V}$ .*

**B - CHIMIE ORGANIQUE**

Le nitrate d'argent ammoniacal ou réactif de Tollens est un oxydant qui sert à caractériser les aldéhydes. Il est obtenu par ajout goutte à goutte d'une solution d'ammoniaque dans une solution de nitrate d'argent.

- Représenter les groupes fonctionnels caractérisant : un aldéhyde, un acide carboxylique, un alcool.
- Ce réactif contient les ions complexes de formule  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

BREVET DE TECHNICIENS SUPÉRIEURS TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2004
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option - U4.3 Option B : Traitements de Surfaces	Page 2 sur 6

**Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques**  
**Option B : Traitements de Surfaces**

Ecrire la demi-équation d'oxydo-réduction du couple  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}$ .

- Le pKa du couple acide acétique / ion acétate ( $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) est de 4,7. Tracer le diagramme de prédominance de ces deux espèces. Laquelle sera prédominante à  $\text{pH} = 10$  ?
- Ecrire la demi-équation d'oxydo-réduction du couple  $\text{CH}_3\text{COO}^- / \text{CH}_3\text{CHO}$  en milieu basique.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction ( formation du miroir d'argent ) entre le réactif de Tollens et l'éthanal en milieu basique.

**C - COMPARAISON D'UN BAIN D'ARGENTAGE ET DE PRE-ARGENTAGE**

Le bain d'argentage utilisé a la composition suivante :  $\text{AgCN}$  à  $53,5 \text{ g.L}^{-1}$  ( soit  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  ),  $\text{KCN}$  à  $130 \text{ g.L}^{-1}$  ( soit  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  ).

- Ecrire l'équation de complexation de l'ion argent ( I ) par les ions cyanure. Que penser de la stabilité de ce complexe ?
- Ecrire l'équation bilan qui traduit la mise en solution de  $\text{AgCN}$  dans une solution de cyanure de sodium, en déduire les concentrations molaires volumiques en : ion complexe  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  ion cyanure  $\text{CN}^-$  et cyanures totaux.
- Vérifier après démonstration que la valeur du potentiel standard  $E^\circ_4$  du couple  $\text{Ag}(\text{CN})_2^- / \text{Ag}$  est proche de  $-0,47 \text{ V}$ .
- Quelle sera l'influence de la concentration en cyanure libre sur le potentiel de déposition ? Justifier votre réponse.
- Le bain de pré-argenture possède une faible teneur en cyanure d'argent ( $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ ), et une forte teneur en cyanure de potassium ( $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Pouvez-vous alors justifier la composition de ce bain par rapport à un bain d'argenture ?

*Données :  $K_d$  est la constante de dissociation du complexe en ions simples ;*

*$pK_d$  de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^- = 21,2$  ;  $E^\circ_1(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$*

**D - L'ARGENTAGE**

Une entreprise spécialisée en orfèvrerie argente des services de table. L'anode est en argent, le pH du bain de 12. Après un pré-argentage, l'opérateur réalise le dépôt électrolytique. Les pièces à traiter sont en maillechort, un alliage de cuivre, zinc et nickel assimilable électrochimiquement à du nickel.

BREVET DE TECHNICIENS SUPÉRIEURS TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2004
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option - U4.3 Option B : Traitements de Surfaces	Page 3 sur 6

**Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques**  
**Option B : Traitements de Surfaces**

1. Donner l'ensemble des réactions de réduction et d'oxydation envisageables aux électrodes.
2. L'analyse de la composition du bain d'argentage utilisé donne les concentrations molaires volumiques suivantes :  $[Ag(CN)_2^-] = 0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[CN^-]_{\text{libre}} = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer, à l'aide de la relation de Nernst, la valeur des différents potentiels à courant nul associés aux réactions envisagées au 1.) (tenir compte des concentrations et du pH).

**Données :**  $E^\circ_4 (Ag(CN)_2^- / Ag) = -0,47 \text{ V}$ ;  $E^\circ_2 (O_2 / H_2O) = 1,23 \text{ V}$ ;  $E^\circ_3 (H^+ / H_2) = 0 \text{ V}$

3. En vous aidant des deux premières questions, des valeurs de surtensions minimales, et en considérant que le système de l'argent est rapide, donner l'allure des courbes intensité-potentiel des différents systèmes. On donne :

Surtension minimale de dégagement dihydrogène sur l'argent  $\eta = -0,5 \text{ V}$ ;

Surtension minimale de dégagement dioxygène sur l'argent  $\eta = +0,5 \text{ V}$ .

Justifier alors que le rendement cathodique d'une installation industrielle est de 100 %.

4. Pour obtenir l'appellation métal argenté d'usage fréquent de qualité I, l'épaisseur déposée doit-être de  $33 \mu\text{m}$ . Sachant que l'on travaille à une densité de courant cathodique de  $1,6 \text{ A.dm}^{-2}$ , combien de temps en minutes et secondes faudra-t-il pour traiter un service complet commercialisé sous l'appellation métal argenté d'usage fréquent de qualité I ? Le rendement est supposé être de 100 %. Démontrer la formule utilisée.

**Données:**

$M_{Ag} = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$ ; Masse volumique de l'argent  $\rho = 10,5 \text{ g.cm}^{-3}$ ;  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

<b>E - DECARBONATION-DECYANURATION</b>
--

1. Le cyanure alcalin  $CN^-$  contenu dans l'électrolyte ( $H_2O$ ) se décompose partiellement sous l'action du dioxyde de carbone atmosphérique pour former des ions carbonate et de l'acide cyanhydrique. Ecrire l'équation de carbonatation du bain.
2. La décarbonatation.
  - a) La réaction de précipitation des carbonates de sodium et de potassium est exothermique. Indiquer, en justifiant votre réponse, l'influence de la température sur la solubilité de ces deux composés.
  - b) Proposer une méthode physique d'élimination des ions carbonate du bain.

BREVET DE TECHNICIENS SUPÉRIEURS TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2004
Code : TMPC B	Sous-épreuve spécifique à chaque option - U4.3 Option B : Traitements de Surfaces		Page 4 sur 6

**Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques**  
**Option B : Traitements de Surfaces**

c) On donne :

<b>Température en °C</b>	<b>0</b>	<b>20</b>
<b>Solubilité de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en g.L<sup>-1</sup></b>	<b>7,1</b>	<b>21,4</b>
<b>Solubilité de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en g.L<sup>-1</sup></b>	<b>89,4</b>	<b>112</b>

Quel type de bain ( monté à base de sels de sodium ou de sels de potassium ) sera-t-il le plus facile de décarbonater par précipitation ?

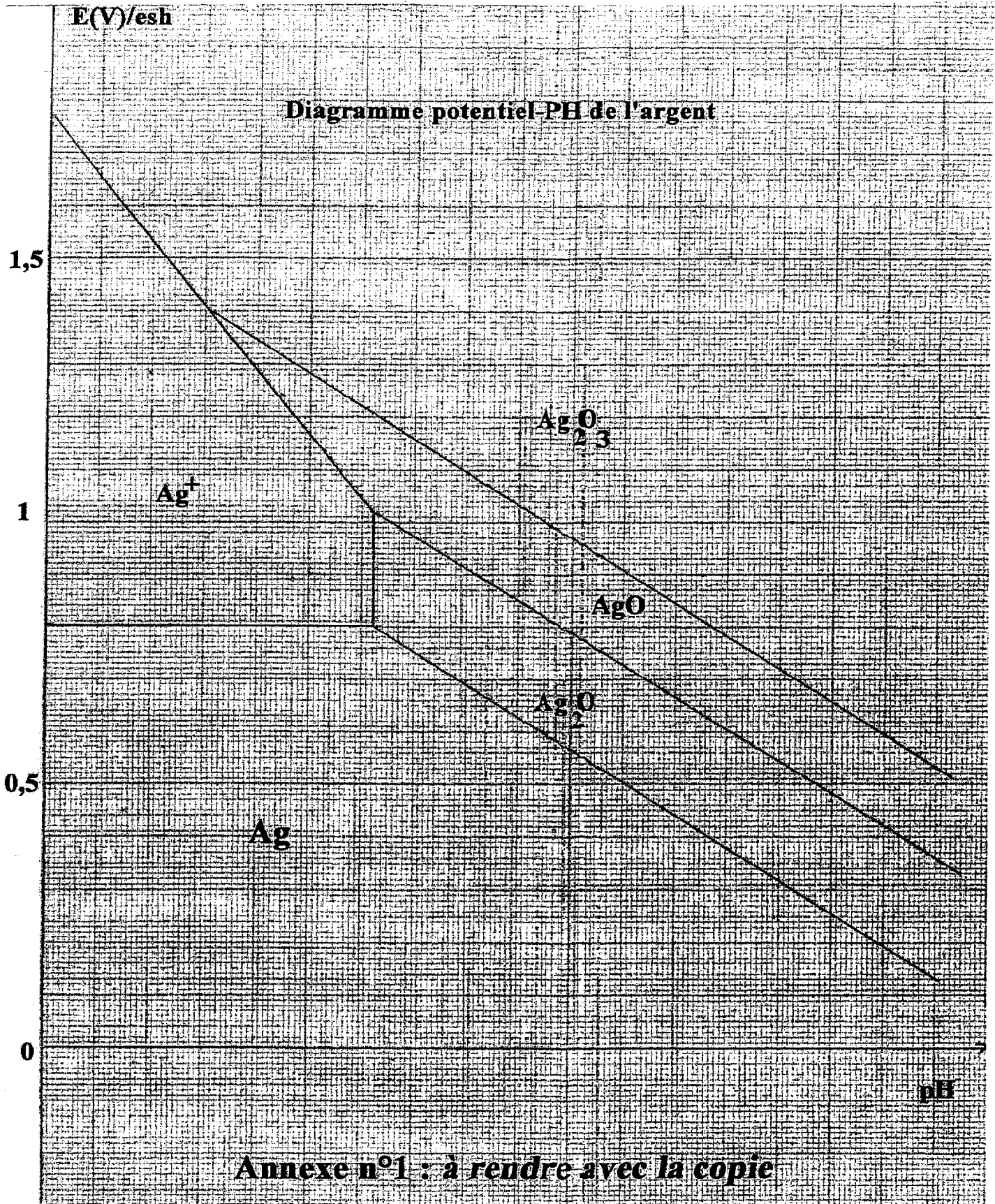
3. Les ions cyanure sont traités en milieu basique par l'eau de Javel (ion hypochlorite ClO<sup>-</sup>). Ecrire les deux demi-équations d'oxydo-réduction et l'équation bilan de la réaction de décyanuration.

**Données :**

*Dans les conditions opératoires les potentiels apparents des couples ( ClO<sup>-</sup> / Cl<sup>-</sup> ) et ( CNO<sup>-</sup> / CN<sup>-</sup> ) valent respectivement 0,88 V et - 0,97 V.*

<b>BREVET DE TECHNICIENS SUPÉRIEURS TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX</b>			
<b>Durée : 2 heures</b>	<b>Coefficient : 2</b>	<b>Sciences Physiques et Chimiques</b>	<b>Session 2004</b>
<b>Code : TMPC B</b>		<b>Sous-épreuve spécifique à chaque option - U4.3</b> <b>Option B : Traitements de Surfaces</b>	<b>Page 5 sur 6</b>

**Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques  
Option B : Traitements de Surfaces**



BREVET DE TECHNICIENS SUPÉRIEURS TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2004
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option - U4.3 Option B : Traitements de Surfaces	Page 6 sur 6