

SESSION 2006

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES
Sous-épreuve Spécifique A Chaque Option
Option B : Traitements DE SURFACE
- U4.3B -

DUREE : 2 HEURES

COEFFICIENT : 2

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

Document à rendre avec la copie : Annexe 2, page 7/8

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il soit complet.
Le sujet comporte 8 pages, numérotées de 1 à 8 dont 3 annexes.

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

Première partie : L'OR.

Données nécessaires pour résoudre le problème :

- Les réactions sont étudiées à 25°C
- A 25°C : $\frac{RT}{F} \cdot \ln X = 0,06 \cdot \log X$ où R est la constante des gaz parfaits,
 T la température en kelvin, et F le Faraday
- Si K est la constante d'une réaction chimique et $\Delta_R G^\circ$ son enthalpie libre standard :
 $\Delta_R G^\circ = - RT \cdot \ln K$
- Pour une demi-équation électronique : $Ox + n e^- = Red$ $\Delta_R G^\circ = - n F \cdot E^\circ$
 E° représentant le potentiel standard du couple Ox/Red
- $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Potentiels standard (à pH = 0) mesurés par rapport à l'électrode standard à hydrogène E.S.H. :
 - Au^+ / Au : $E^\circ_1 = 1,68 \text{ V}$
 - Au^{3+} / Au : $E^\circ_2 = 1,50 \text{ V}$
 - $Au(CN)_2^- / Au$: $E^\circ_3 = - 0,60 \text{ V}$
 - H_2O_2 / H_2O : $E^\circ_4 = 1,76 \text{ V}$
 - Au^{3+} / Au^+ : $E^\circ_6 = 1,41 \text{ V}$
- Potentiels standard apparents (à pH = 14) mesurés par rapport à l'électrode standard à hydrogène E.S.H. :
 - BO_2^- / BH_4^- : $E^\circ_5 = - 1,24 \text{ V}$
- Potentiel de l'électrode au calomel saturée (ECS) : 0,24 V / ESH.
- Constantes de dissociation K_D des complexes :
 - $Au^+ + 2 CN^- = Au(CN)_2^-$ $pK_{d1} = 38$
 - $Au^{3+} + 4 CN^- = Au(CN)_4^-$ $pK_{d2} = 56$
- Constante d'acidité de l'acide cyanhydrique : HCN / CN^- : $pK_a = 9,2$
- Masse volumique de l'or : $\rho = 19300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- Masse molaire atomique de l'or (Au) : $M = 197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Diagramme de Frost :
 le coefficient directeur d'un segment joignant deux espèces chimiques est égal au potentiel d'oxydo-réduction du couple qu'elles forment.

| BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX | | | |
|--|---|---------------------------------|--------------|
| Durée : 2 Heures | Coefficient : 2 | Sciences Physiques et Chimiques | Session 2006 |
| Code : TMSPC B | Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface | | Page 2 sur 8 |

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

A. Stabilité des ions de l'or en solution aqueuse.

L'or est un métal qui peut exister sous 3 degrés d'oxydation : 0, I et III.

1. Cas des ions simples.

On donne le diagramme de Frost de l'or (document 1) tracé dans les conditions standard, en l'absence de tout complexant .

- a) Préciser, au vu du diagramme de Frost, si l'ion Au^+ est stable en solution aqueuse. Justifier.
- b) Dans l'hypothèse où l'ion Au^+ n'est pas stable, écrire l'équation-bilan de la réaction observée. Comment s'appelle ce type de réaction ?
- c) Calculer (littéralement, puis numériquement) la constante d'équilibre K de cette réaction. Conclure.

2. Cas des ions complexes, en milieu cyanuré.

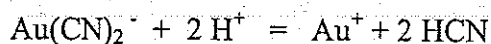
En présence d'ions cyanures CN^- , on observe la formation d'ions complexes $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ et $\text{Au}(\text{CN})_4^-$.

2 - 1 Etude du couple $\text{Au}(\text{CN})_4^- / \text{Au}$.

- a) Donner le nom de l'ion complexe $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ dans la nomenclature officielle.
- b) Ecrire la demi-équation redox relative au couple $\text{Au}(\text{CN})_4^- / \text{Au}$.
- c) Donner l'expression du potentiel E°_7 du couple $\text{Au}(\text{CN})_4^- / \text{Au}$ en fonction du potentiel standard E°_2 du couple Au^{3+}/Au et de $\text{p}K_{d2}$ du complexe $\text{Au}(\text{CN})_4^-$.
- d) Calculer E°_7 .
- e) Retrouver la valeur de E°_7 en utilisant le diagramme de Frost. Détailler le calcul.

2 - 2 Etude du couple $\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}$.

- a) En utilisant le diagramme de Frost de la figure 2, justifier si l'ion dicyanoaurate (I) (aussi appelé aurocyanure) $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ est stable ou non en présence de cyanure.
- b) L'aurocyanure de potassium est utilisé pour déposer l'or par voie électrolytique. En milieu acide il peut se produire la réaction suivante :



Exprimer la constante de cet équilibre K en fonction de $\text{p}K_a$ et de $\text{p}K_{d1}$. Vérifier que K est égal à $2,5 \times 10^{-20}$.

- c) Ces bains peuvent-ils être utilisés en milieu acide ?

| BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX | | | |
|--|-----------------|---|--------------|
| Durée : 2 Heures | Coefficient : 2 | Sciences Physiques et Chimiques | Session 2006 |
| Code : TMSPC B | | Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface | Page 3 sur 8 |

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

B. Dépôt chimique d'or.

On étudie une méthode de dépôt d'or par voie chimique. Le principe consiste à réduire l'or au degré (I) [sous forme d'ion $\text{Au}(\text{CN})_2^-$], par le tétrahydridoborate de potassium aussi appelé borohydrure de potassium (KBH_4), en milieu basique (le pH est égal à 12). Dans ces conditions, l'ion borohydrure BH_4^- est oxydé en métaborate BO_2^- .

- 1) Ecrire les deux demi-équations redox relatives aux couples $\text{BO}_2^- / \text{BH}_4^-$ et $\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}$ puis l'équation-bilan de la réaction chimique qui a lieu.
- 2) Le document (3) donne les courbes de polarisation de la réduction de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ en or métal et de l'oxydation de BH_4^- en BO_2^- , sur une électrode en or.
 - a) En expliquant le raisonnement, déterminer le potentiel mixte pris par la pièce. Donner sa valeur par rapport à l'électrode standard à hydrogène ESH. Que vaut la densité du courant de réaction ?
 - b) En démontrant la relation utilisée, déterminer la vitesse théorique de dépôt d'or, en micromètre par heure. Le résultat est-il en accord avec les données techniques indiquant des vitesses de dépôt de 0,7 à 3,5 $\mu\text{m/h}$?

C. L'or et l'oxydation.

Quand on immerge un métal dans un électrolyte, ce métal prend un potentiel qui est le potentiel de corrosion.

Des alliages d'or sont utilisés par les dentistes. Le potentiel de corrosion $E_{\text{cor},1}$, mesuré dans une solution de salive artificielle, est évalué à + 50 mV (mesure faite par rapport à une électrode au calomel saturé).

Dans les mêmes conditions de mesure, le potentiel de corrosion d'un acier inoxydable vaut $E_{\text{cor},2} = - 150 \text{ mV}$.

Dans le cas d'un couplage électrique entre ces deux alliages :

- 1) Donner les polarités de la pile ainsi constituée. En déduire la valeur de sa force électromotrice.
- 2) Quel est l'alliage qui risque de se corroder plus vite ?
- 3) Représenter un schéma de cette pile de corrosion. Préciser la nature des électrodes, leur polarité, le sens de circulation des électrons ainsi que celui du courant électrique. On notera R la résistance de contact entre l'alliage d'or et l'acier inoxydable.

| BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX | | | |
|--|-----------------|---|--------------|
| Durée : 2 Heures | Coefficient : 2 | Sciences Physiques et Chimiques | Session 2006 |
| Code : TMSPC B | | Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface | Page 4 sur 8 |

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

Deuxième partie : Dépôt métallique sur un objet en ABS

L'A.B.S (polyacrylonitrile butadiène styrène) est un copolymère thermoplastique à deux phases. La phase styrène-acrylonitrile rigide et la phase butadiène souple répartie sous forme de nodules dans la phase styrène-acrylonitrile. La première étape du traitement est un dépolissage de la surface de l'objet en « plastique ».

1°) Les hauts polymères :

- a) Rappeler la signification du terme « thermoplastique ».
- b) Les solides thermoplastiques constituent une des deux grandes catégories des polymères solides ; donner le nom de l'autre et préciser la signification du terme (on fera abstraction des « élastomères »).
- c) Donner la formule développée du buta-1,3-diène.

2°) Dépolissage de la surface : en vue d'obtenir une micro rugosité de la surface, on réalise une attaque chimique par un mélange sulfo-chromique.

- a)
 - a1) Citer les constituants de ce mélange.
 - a2) Quelle est sa principale propriété ?
 - a3) Avec quelle phase de l'ABS ce mélange va-t-il réagir ?
- b) Pour simplifier l'écriture des équations bilans, on étudie la réaction de l'éthène C_2H_4 avec le mélange sulfo-chromique. Le produit de cette réaction est le méthanal, HCHO (appelé aussi formaldéhyde).
 - b1) Donner la formule développée de ce dernier composé. A quelle famille de la chimie organique appartient-il ?
 - b2) Dans la phase aqueuse, ce composé réagit-il avec le réactif d'attaque de l'ABS ? Si oui, justifier, écrire l'équation bilan (en fait, les équations bilans) et donner le nom des composés formés.

Données :

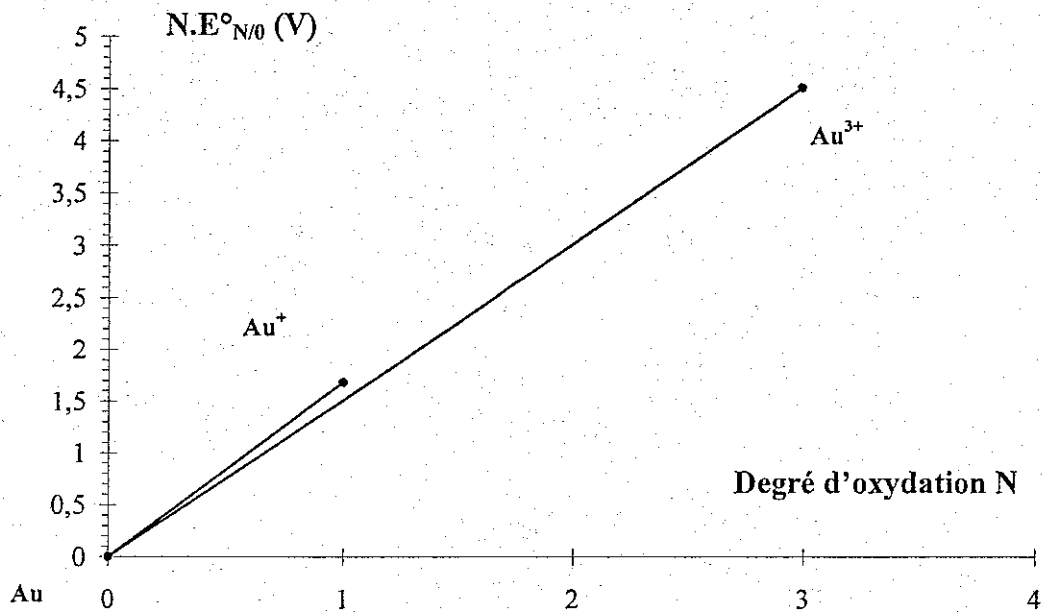
| | | | |
|----------------------------------|-------|------|--------------------------|
| Potentiel standard en volt / ESH | 0,06 | pour | HCOOH / HCHO |
| | 1,33 | | $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ |
| | -0,20 | | $CO_2 / HCOOH$ |

| | | | |
|--|---|---------------------------------|--------------|
| BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX | | | |
| Durée : 2 Heures | Coefficient : 2 | Sciences Physiques et Chimiques | Session 2006 |
| Code : TMSPC B | Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface | | Page 5 sur 8 |

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

Annexe 1

Document 1 : diagramme de Frost de l'or à pH = 0 en l'absence de complexant

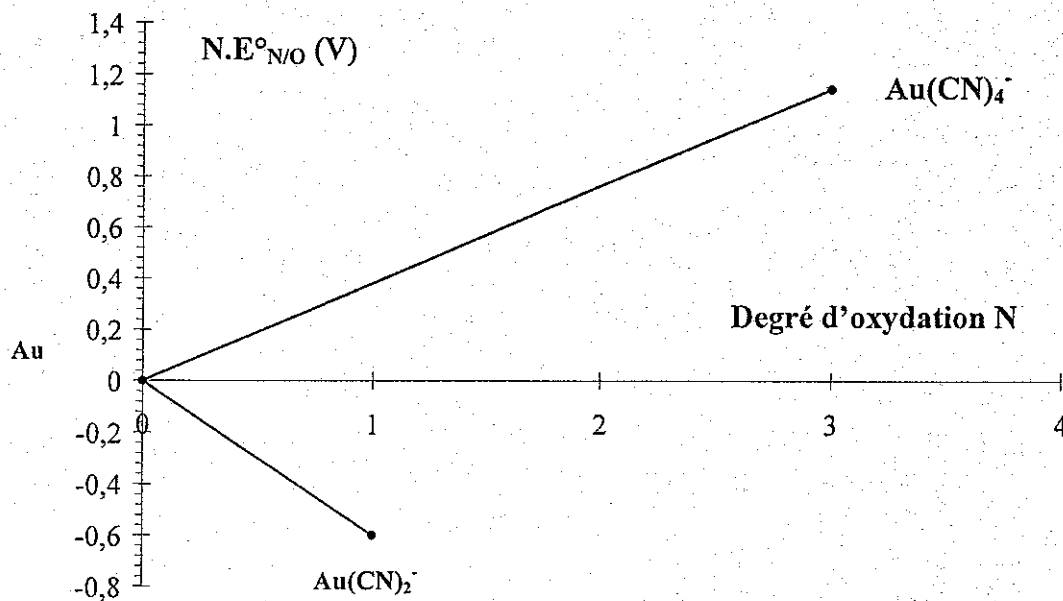


| BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX | | | |
|--|---|---------------------------------|--------------|
| Durée : 2 Heures | Coefficient : 2 | Sciences Physiques et Chimiques | Session 2006 |
| Code : TMSPC B | Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface | | Page 6 sur 8 |

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

Annexe 2

Document 2 : diagramme de Frost de l'or en présence de cyanure



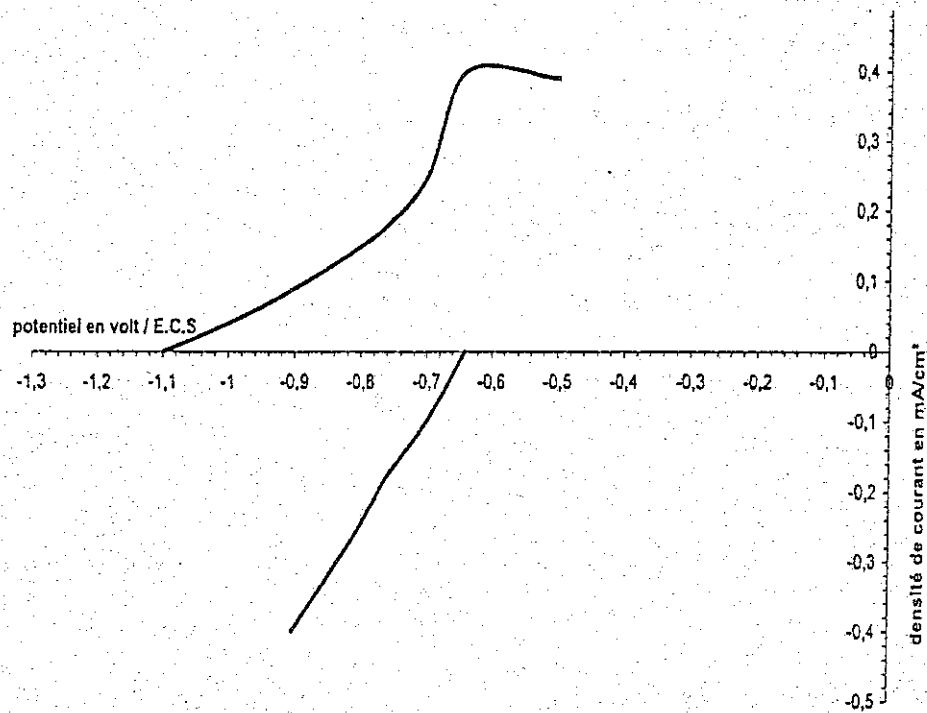
DOCUMENT A RENDRE AVEC LA COPIE

| BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX | | | |
|--|-----------------|---|--------------|
| Durée : 2 Heures | Coefficient : 2 | Sciences Physiques et Chimiques | Session 2006 |
| Code : TMSPC B | | Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface | Page 7 sur 8 |

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

Annexe 3

Document 3 : dépôt chimique de l'or : courbes de polarisation



| BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX | | | |
|--|-----------------|---|--------------|
| Durée : 2 Heures | Coefficient : 2 | Sciences Physiques et Chimiques | Session 2006 |
| Code : TMSPC B | | Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface | Page 8 sur 8 |