



**LE RÉSEAU DE CRÉATION
ET D'ACCOMPAGNEMENT PÉDAGOGIQUES**

**Ce document a été mis en ligne par le Réseau Canopé
pour la Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

Ce fichier numérique ne peut être reproduit, représenté, adapté ou traduit sans autorisation.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUÉES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option B : Traitements de surface

- U4.3B -

SESSION 2019

Durée: 2 heures

Coefficient : 2

Matériel autorisé :

L'usage de tout modèle de calculatrice, avec ou sans mode examen, est autorisé.

Documents à rendre avec la copie :

- Annexe 1.....page 8/10
- Annexe 2.....page 9/10
- Annexe 3.....page 10/10

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 10 pages, numérotées de 1/10 à 10/10.

Données à 25°C nécessaires à l'ensemble du sujet :

Toutes les études se font à 25 °C.

On assimilera activité et concentration pour toutes les espèces en solution.

L'activité des solides sera prise égale à 1.

La pression des gaz qui se forment sera prise égale à 1 bar.

La relation de Nernst est applicable, on prendra : $\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln X = 0,06 \cdot \log X$

Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiels redox standard E° par rapport à l'ESH à pH = 0 :

Couple redox	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) / \text{Cr}(\text{s})$	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) / \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cr}(\text{s})$
E° (V)	- 0,74	- 0,41	- 0,90

Couple redox	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{HSO}_3^-(\text{aq})$
E° (V)	1,33	0,17

Masse volumique du chrome : $\rho_{\text{Cr}} = 7,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Masse molaire atomique du chrome : $M_{\text{Cr}} = 52,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Produit de solubilité de l'hydroxyde de chrome III, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$: $pK_s = 30$

Masse molaire de l'hydrogénosulfite de sodium : NaHSO_3 : $M = 104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le chrome et le règlement REACH !

Le chrome est très utilisé en traitement de surface, en métrologie et accessoirement en mégisserie pour le tannage du cuir. En traitement de surfaces, il est notamment utilisé dans les procédés suivants : dépôt de chrome électrolytique (chrome dur, chrome décor), oxydation anodique de l'aluminium et autres métaux, préparation de surface des métaux, passivation, attaque des plastiques avant métallisation, conversion chimique.

Le sujet se compose de deux exercices indépendants.

Exercice 1 – L'élément chrome – 10,5 points

1.1. Aspect thermodynamique : étude du diagramme potentiel-pH du chrome

Le diagramme potentiel – pH du chrome, pour une concentration totale en chrome dissous de $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, est fourni **en page 8 (annexe 1)**. On considère les espèces chimiques suivantes :

- espèces dissoutes : $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$, $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$;
- espèces solides : $\text{Cr}(\text{s})$, $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$.

- 1.1.a. Déterminer le degré d'oxydation du chrome dans les espèces suivantes : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$. Justifier.
- 1.1.b. Compléter alors le diagramme potentiel-pH avec les espèces manquantes **sur l'annexe 1 page 8 (à rendre avec la copie)**. Justifier.
- 1.1.c. Vérifier, par le calcul, que la pente de la frontière entre les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ et $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ vaut $-0,14$. Préciser son unité.
- 1.1.d. Placer sur le diagramme potentiel – pH (**annexe 1 page 8 à rendre avec la copie**) les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation du chrome en rappelant la signification des termes « immunité », « corrosion » et « passivation ».

1.2. Aspect thermodynamique : étude du diagramme de Frost du chrome

Document 1 : Construction et interprétation du diagramme de Frost.

Le diagramme de Frost fait partie des outils graphiques permettant de prévoir les réactions d'oxydoréduction. On veut pouvoir discuter de la stabilité relative et absolue des différentes espèces. Par définition et par convention, on porte en ordonnée le potentiel électrochimique standard du couple rédox formé par l'espèce considérée et le degré zéro, multiplié par le nombre d'électrons échangés dans la demi-réaction. Ce nombre d'électrons est également le degré d'oxydation de l'espèce considérée.

L'exploitation du diagramme permet de donner les conclusions suivantes :

- Plus la pente est grande (en valeur absolue), plus l'oxydant correspondant est fort. Et donc, plus la pente est faible (en valeur absolue), plus le réducteur correspondant est fort.
- Lorsqu'un point se trouve en-dessous du segment joignant deux points situés de part et d'autre de celui-ci, l'espèce chimique correspondante est stable par rapport aux deux autres.

Source : uel.unisciel.fr/chimie

- 1.2.a. **Sur l'annexe 2 page 9 (à rendre avec la copie)** se trouve le diagramme de FROST à pH = 14 pour les espèces chimiques du chrome. Construire sur cette même annexe le diagramme de FROST à pH = 0.
- 1.2.b. Dans quel milieu le chrome au degré d'oxydation II est-il le plus oxydant ? Justifier votre réponse à l'aide **du document 1 page 3**.
- 1.2.c. Le chrome au degré d'oxydation II est-il stable en solution basique (pH = 14) ? Justifier votre réponse à l'aide **du document 1 page 3**.

1.3. Aspect cinétique : le chromage trivalent

Document 2 : Les clés d'outillage à main SAM.



La Société Forézienne de Traitement de Surface (SFTS) est une entreprise familiale de 30 salariés, située à Sury-le-Comtal dans le département de la Loire. Elle est spécialisée dans la sous-traitance en traitement de surface.

Le chrome (VI) est de moins en moins utilisé pour le chromage. Depuis septembre 2017, certaines opérations de chromage sont obligatoirement réalisées à l'aide de bain trivalent. SFTS utilise ce procédé, depuis plusieurs années, pour chromer les clés d'outillage à main fabriquées par la société SAM outillage.

Source : www.traitement-des-surfaces.com

Document 3 : Notice technique du bain de chrome III.

Paramètres	Optimum	Tolérances
TRISTAR 300 SALT	150 g/L	140 – 160 g/L
Exprimé en Chrome	20 g/L	18,6 – 21 g/L
TRISTAR 300 COMPLEX	67 g/L	61 – 83 g/L
TRISTAR 300 CONDUCTOR	250 g/L	225 – 275 g/L
TRISTAR 300 SURFACT	/	0,5 – 2 mL/L
pH	2,7	2,5 – 3,0
Température	28°C	27 – 29°C
Densité à 20°C	1,210	1,200 – 1,240
Densité de courant cathodique	10 A/dm ²	8 – 12 A/dm ²
Densité de courant anodique	4 A/dm ²	3,5 - 5,5 A/dm ²
Vitesse de dépôt	0,075 à 0,125 µm/min à 10 A/dm ²	
Agitation à l'air	15 m ³ /h	12 – 20 m ³ /h

Source : COVENTYA : notice du bain TRISTAR 300

La finition chrome trivalente est réalisée après un nickelage. Pour réaliser le dépôt, le complexe du chrome III se réduira en chrome métal.

- 1.3.a. Après expérience, on obtient la loi de Tafel relative à la réaction de déposition du chrome suivante : $\log |j| = -3,3 \cdot E - 2,96$ où j est la densité de courant en $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et E le potentiel de la cathode, exprimé en volt et mesuré par rapport à l'ECS.

Calculer le potentiel de la cathode lorsque la densité de courant à l'optimum est appliquée.

- 1.3.b. En faisant l'hypothèse que le rendement du dépôt est égal à 100 %, déterminer la durée du traitement pour une épaisseur déposée de $1,0 \mu\text{m}$ lorsque la densité de courant à l'optimum est appliquée. Une démonstration est exigée.

- 1.3.c. En réalité, le temps de traitement nécessaire est de 9 minutes. Ce résultat est-il en accord avec la fiche technique (**document 3 page 4**) du bain ?

Exercice 2 – Déchromatation d'effluents et contrôle avant rejet – 9,5 points

Document 4 : Nouvelles législations en vigueur sur l'utilisation du chrome VI.

Tous les composés du chrome VI figurent à l'annexe XIV du règlement REACH et sont donc soumis à autorisation. La durée d'autorisation varie de 4 à 12 ans depuis le mois de septembre 2017.

Ces composés n'ont pas été choisis par hasard. C'est en raison de sa réactivité très élevée que le chrome VI possède des propriétés cancérogènes mutagènes et repro-toxiques (CMR). Ces propriétés nécessitent de strictes précautions d'usage, afin de protéger les personnes exposées et l'environnement.

D'après l'arrêté du 24 août 2017 :

La norme de rejet pour le chrome VI ramené en chrome métal est de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
La norme de rejet pour le chrome III ramené en chrome métal est de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Source : UITS

On étudiera le cas d'une entreprise dont l'effluent à traiter contient du chrome hexavalent sous forme d'ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ à la concentration molaire de $0,76 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.1. Elimination du chrome en solution

Pour respecter la législation, l'élément chrome doit être éliminé des effluents, par précipitation. Expliquer pourquoi le chrome VI doit être transformé en chrome III avant élimination. Justifier la réponse en s'aidant du diagramme potentiel-pH joint.

2.2. Étude de la réaction de réduction du chrome VI

Une des méthodes d'élimination du chrome hexavalent consiste à réduire les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$, par les ions hydrogénosulfite apportés sous forme d'hydrogénosulfite de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_3^-(\text{aq})$), (aussi appelé bisulfite de sodium) en milieu acide.

2.2.a. Donner la demi-équation électronique correspondant à la réduction des ions dichromate.

2.2.b. Donner la demi-équation électronique correspondant à l'oxydation des ions hydrogénosulfite.

2.2.c. Écrire alors l'équation de cette réaction de déchromatation.

2.2.d. Pour traiter un litre de l'effluent, il est nécessaire d'utiliser au moins 23,7 mg d'hydrogénosulfite de sodium $\text{NaHSO}_3(\text{s})$. Retrouver, par un raisonnement chimique, la valeur de cette masse.

2.3. Chrome III : précipitation - floculation - décantation

Maintenant déchromaté, cet effluent devrait avoir une concentration molaire plus faible que $9,61 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions dichromate (qui correspond à la norme de rejet de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de chrome métal).

- 2.3.a. Lorsque la norme de rejet est atteinte (soit $9,61 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), montrer que la concentration molaire en ions $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ formés lors du traitement précédent (2.2.) est égale $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 2.3.b. Justifier, alors, que l'effluent ne peut pas être rejeté tel quel dans l'environnement.
- 2.3.c. Pour pouvoir rejeter l'effluent on fixe le pH à une valeur supérieure ou égale à 5,5. Vérifier, par un calcul, que cette valeur de pH est bien adaptée.

2.4. Analyse de l'effluent avant rejet



Après la réaction de déchromatation, la concentration en ions dichromate doit être contrôlée avant un éventuel rejet de l'effluent pour vérifier qu'il respecte la norme en vigueur.

Pour détecter une aussi faible concentration, on prépare une gamme étalon en faisant réagir l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ avec un indicateur de complexation. L'absorbance de chacune des solutions est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre (image de gauche) à une longueur d'onde où seuls les ions dichromates complexés absorbent.

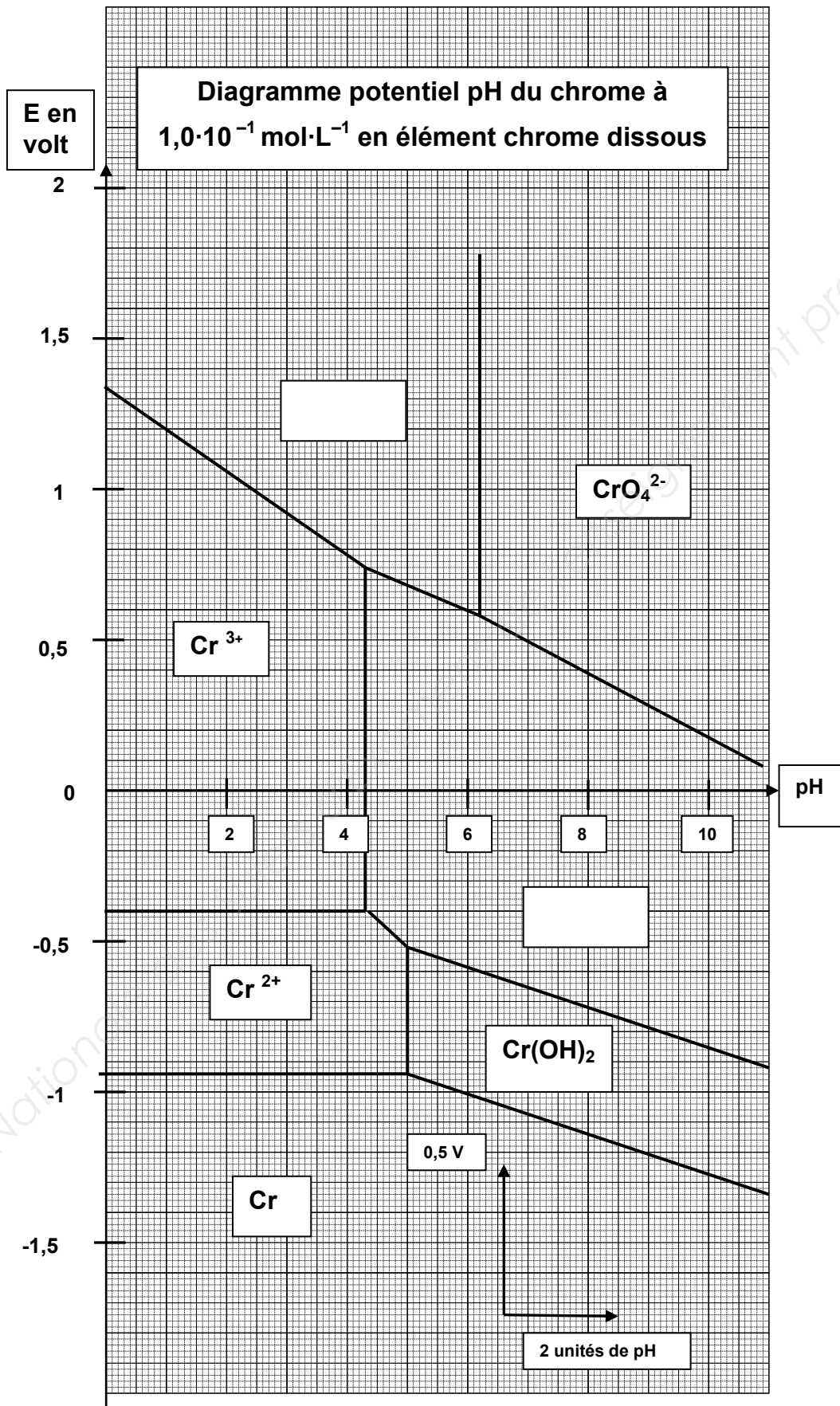
Les résultats sont consignés dans le tableau suivant. Pour simplifier, la concentration en ion dichromate est exprimée en concentration massique de chrome métal notée $C_{\text{chrome métal}}$.

N° de la fiole	0	1	2	3	4
$C_{\text{chrome métal}}$ (en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	0,084	0,168	0,336	0,672
Absorbance A ($\times 10^{-3}$)	0	21	43	85	169

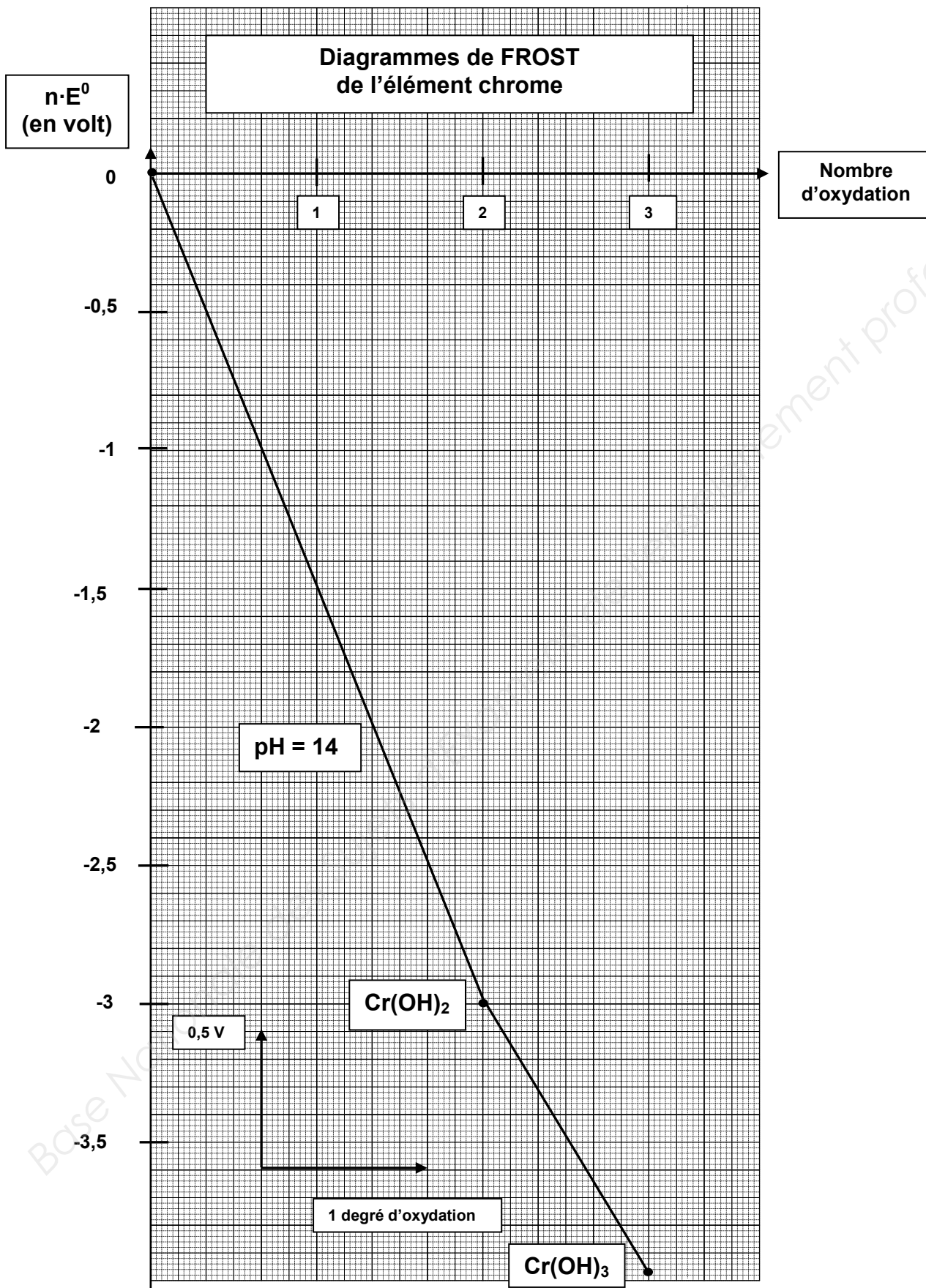
- 2.4.a. Construire, sur une feuille de papier millimétré (**annexe 3 page 10 à rendre avec la copie**), le graphe donnant l'absorbance en fonction de la concentration massique en chrome métal. Porter toutes les indications nécessaires à la bonne lecture de ce graphe.
- 2.4.b. L'échantillon de l'effluent, traité suivant le même protocole que la gamme étalon, est placé dans le spectrophotomètre, l'appareil indique une valeur d'absorbance $A = 35 \times 10^{-3}$. Cet effluent peut-il être rejeté ?

Tout élément de réponse sera valorisé, même si le raisonnement n'est pas abouti.

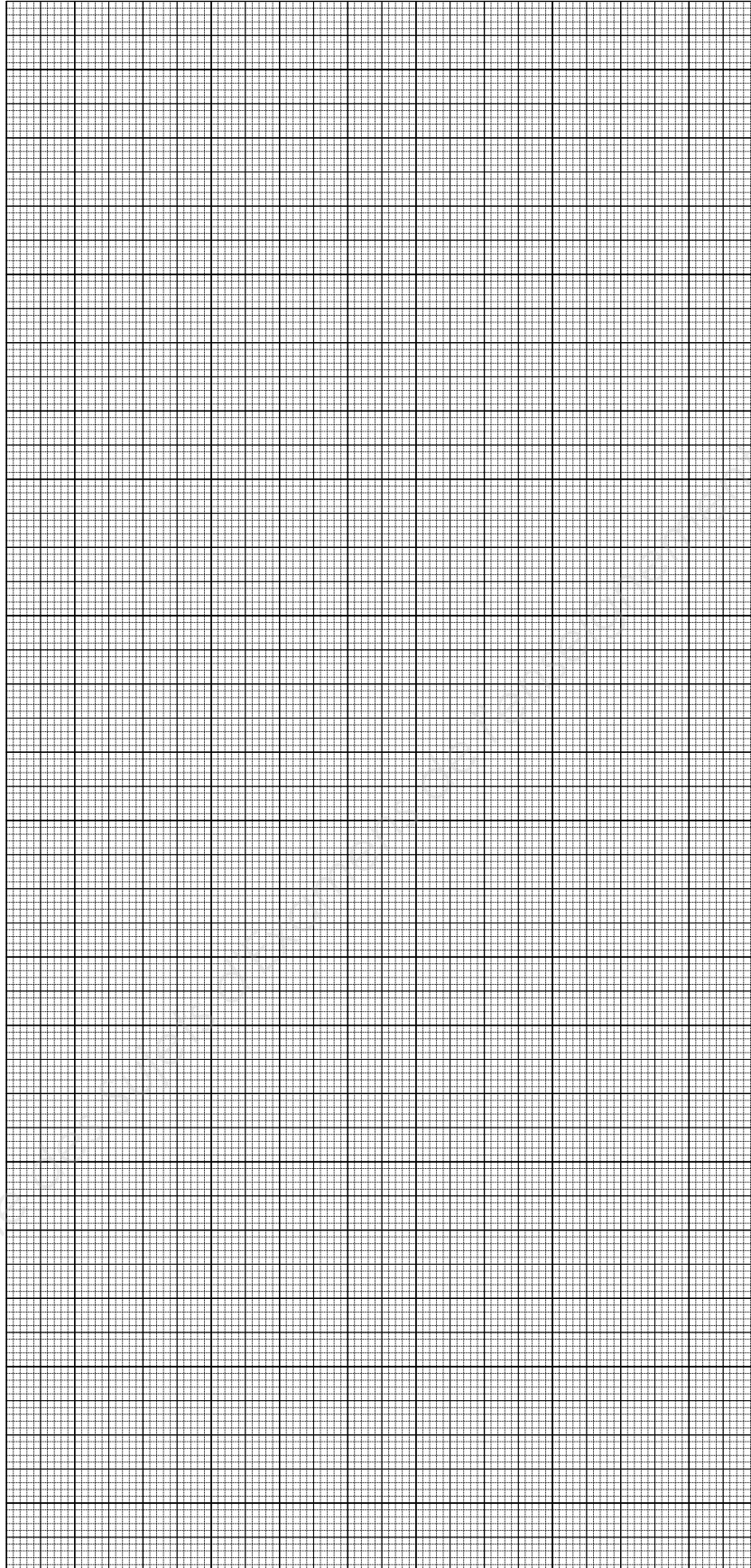
ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)



ANNEXE 2 (à rendre avec la copie)



ANNEXE 3 (à rendre avec la copie)



professionnel