

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

Durée: 2 heures

Coefficient : 2

Matériel autorisé :

- Toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante (Circulaire n°99-186, 16/11/1999).

Documents à rendre avec la copie :

- Annexespage 6/6

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

Toutes les données sont regroupées au début de l'énoncé en page 2.

Les deux exercices sont INDEPENDANTS.

Données nécessaires à l'ensemble du problème :

- Les réactions sont étudiées à 25 °C
- Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- On prendra : $\frac{R \times T}{F} \times \ln X = 0,06 \times \log X$ où R est la constante des gaz parfaits, T la température en kelvin
- Masse volumique de l'or : $\rho_{\text{Au}} = 19\,300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- Masse molaire atomique : $M(\text{Au}) = 197 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- La pression des gaz qui se forment sera prise égale à 1 bar
- Les solides qui se forment sont seuls dans leur phase
- On confondra activité et concentration pour les espèces en solution
- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$
- Produit de solubilité de $\text{Au}(\text{OH})_3$: $pK_s = 42,5$
- Constantes de dissociation en ions simples :
 - complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-$: $pK_{D1} = 38$
 - complexe $\text{Au}(\text{CN})_4^-$: $pK_{D2} = 56$
- Potentiels standard (en V) à 25°C mesurés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.) :

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{H}_2(\text{g})$ ou $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{aq})$	$\text{Au}(\text{CN})_4^-(\text{aq}) / \text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$	$\text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq}) / \text{Au}(\text{s})$
0,00	+ 0,87	+ 0,60

$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) / \text{Au}^+(\text{aq})$	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) / \text{Au}(\text{s})$	$\text{Au}^+(\text{aq}) / \text{Au}(\text{s})$
+ 1,23	+ 1,41	+ 1,50	+ 1,69

Dans le domaine des courants forts, les connecteurs électriques en cuivre sont recouverts d'un dépôt d'or pour améliorer la conductivité, donc réduire les pertes par effet Joule, et pour éviter la corrosion du cuivre.

Contrairement à la majorité des éléments métalliques qui se trouvent sous formes oxydées ou de sels, l'or se trouve dans la nature à l'état d'oxydation 0.

Exercice 1 - Stabilité de l'élément or en solution aqueuse - 10,5 points

L'objectif de cette étude est d'aborder les différentes formes stables de l'élément or. Le diagramme simplifié potentiel-pH de l'or est donné pour une concentration en espèces dissoutes $C_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en ANNEXE 1 page 6 à rendre avec la copie.

1.1. Étude de la construction du diagramme potentiel – pH

1.1.a. Relever, sur l'ANNEXE 1 page 6 à rendre avec la copie, la valeur du pH de début de précipitation de l'hydroxyde d'or $\text{Au}(\text{OH})_3$ (s).

1.1.b. Retrouver, par le calcul, la valeur numérique de ce pH.

1.1.c. A partir des données de l'énoncé, retrouver la valeur numérique du potentiel E correspondant à la frontière entre les espèces $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) / \text{Au}(\text{s})$.

1.2. Stabilité de l'or métal en solution aqueuse

1.2.a. Établir les équations des droites frontières des couples de l'eau.

1.2.b. Tracer sur l'ANNEXE 1 page 6 à rendre avec la copie les droites frontières et indiquer les domaines d'existence et de prépondérance des différentes espèces chimiques de ces couples.

1.2.c. Justifier que l'or métal est stable en solution aqueuse quel que soit le pH.

1.3. Stabilité de l'ion or I ($\text{Au}^+(\text{aq})$) en solution aqueuse

En milieu acide, outre l'or métallique $\text{Au}(\text{s})$, on peut rencontrer l'or aux degrés d'oxydation I (Au^+) et III (Au^{3+}).

Il est cependant impossible de monter des bains avec l'ion or I (Au^+), celui-ci étant instable et se dismutant selon l'équation : $3 \text{Au}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Au}(\text{s}) + \text{Au}^{3+}(\text{aq})$.

C'est le recours aux complexants cyanurés (ligand : ion cyanure $\text{CN}^-(\text{aq})$) qui permet de stabiliser l'élément or au degré d'oxydation I.

1.3.a. Donner, en justifiant, les degrés d'oxydation de l'or dans les ions complexes $\text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$ et $\text{Au}(\text{CN})_4^-(\text{aq})$.

1.3.b. Exprimer les constantes de dissociation en ions simples K_{D1} et K_{D2} .

1.3.c. Exprimer, à l'aide de la relation de Nernst, le potentiel $E(\text{Au}^{3+}(\text{aq}) / \text{Au}^+(\text{aq}))$.

1.3.d. Exprimer, à l'aide de la relation de Nernst, le potentiel $E(\text{Au}(\text{CN})_4^-(\text{aq}) / \text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq}))$ du couple $\text{Au}(\text{CN})_4^-(\text{aq}) / \text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$.

1.3.e. En utilisant les réponses précédentes, retrouver la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_4^- (\text{aq}) / \text{Au}(\text{CN})_2^- (\text{aq}))$ qui figure dans les données.

1.3.f. En considérant les valeurs des potentiels standard, montrer qu'en solution aqueuse cyanurée, on peut obtenir de l'or au degré I à partir d'or solide (degré 0) et d'or au degré III.

Exercice 2 - Aspect pratique des bains – 9,5 points

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

Le bain de pré-dorage à l'aurocyanure de potassium utilisé en solution aqueuse par la suite est monté avec : $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{KAu}(\text{CN})_2$, $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KCN et $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de K_2CO_3 .

Ce bain est à $\text{pH}=12$.

On considère que les ions $\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{CN}^-(\text{aq})$ et $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ sont électro-inactifs.

Afin de déterminer les paramètres optimaux du bain, on réalise une étude cinétique.

Pour cela, on utilise un potentiostat sur lequel sont branchées une électrode de référence au sulfate mercurieux (E.S.M.), une électrode de travail en platine couvert d'or et une contre électrode en platine.

- 1.1. Dessiner un schéma du montage expérimental.
- 1.2. On obtient lors de l'expérience la courbe de polarisation, fournie en **ANNEXE 2 page 6 à rendre avec la copie**, sur laquelle un point **M à courant nul** et un point **P** ont été reportés.
 - 1.2.a. Relever, aux points M et P, les valeurs des potentiels E_M et E_P et nommer ces potentiels.
 - 1.2.b. Écrire les deux demi-équations des réactions se produisant au niveau de l'électrode de travail entre $-1,5 \text{ V}$ et E_M .
 - 1.2.c. Préciser le phénomène observé entre E_P et $0,7 \text{ V}$.
 - 1.2.d. Écrire l'équation de la réaction observée au niveau de l'électrode de travail entre $1,0 \text{ V}$ et $2,0 \text{ V}$, sachant qu'un dégagement gazeux est observé.
- 1.3. On fixe le potentiel de l'électrode de travail à $E_W = -1,2 \text{ V}$.
 - 1.3.a. Relever la valeur de la densité de courant (ddc) de travail correspondant j_W . L'exprimer en $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.
 - 1.3.b. En admettant un rendement de 100 %, établir l'expression de l'épaisseur d'or déposée puis faire l'application numérique pour une durée d'électrolyse d'une minute (le résultat sera donné en mètres puis en micromètres).

Partie 2 : Dégraissage de la pièce - 2 points

On procède à un dégraissage chimique de la pièce à traiter dans un bain alcalin monté avec une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) à $60\text{ }^\circ\text{C}$.

On assimilera les graisses à éliminer à des triesters du propan-1,2,3-triol (ou glycérol).

- 2.1. Donner la formule semi-développée du glycérol.
- 2.2. Sachant que la formule semi-développée d'un ester est $\text{R-CO-O-R}'$ (où R et R' sont des chaînes carbonées), donner la formule semi-développée du triester du glycérol (les longues chaînes carbonées seront supposées identiques et notées R).
- 2.3. Ecrire l'équation de la réaction chimique de dégraissage ; nommer cette réaction.
- 2.4. Pourquoi travaille-t-on à une température de $60\text{ }^\circ\text{C}$ plutôt qu'à température ambiante ?

Partie 3 : Traitements des effluents cyanurés - 2 points

Les ions cyanure $\text{CN}^-(\text{aq})$ sont hautement toxiques. On choisit donc de les oxyder en ions cyanates $\text{CNO}^-(\text{aq})$ qui le sont beaucoup moins.

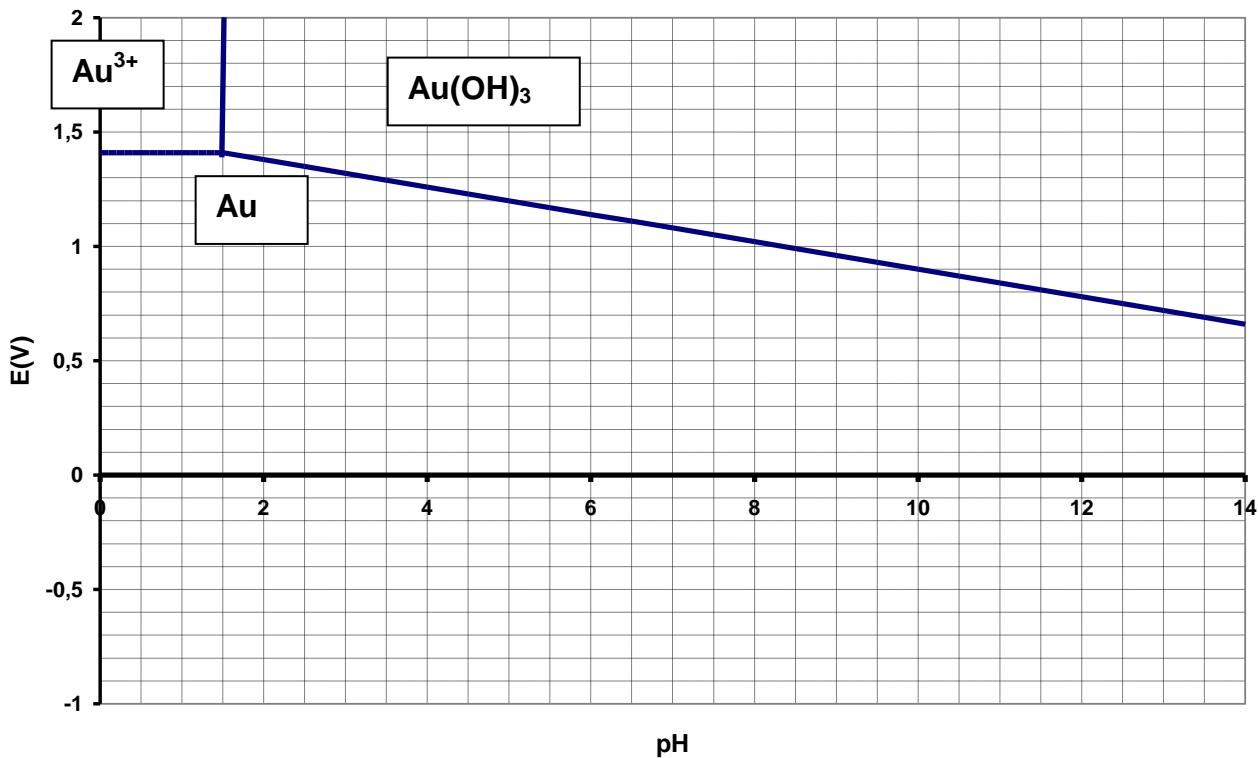
Les solutions de peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ (ou eau oxygénée) sont couramment employées pour effectuer cette oxydation.

Les couples redox à considérer sont : $\text{CNO}^-(\text{aq})/\text{CN}^-(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

- 3.1. Écrire, en milieu acide, les demi-équations électroniques relatives aux deux couples redox.
- 3.2. En déduire l'équation de la réaction de décyanuration (oxydations des ions cyanure par l'eau oxygénée).
- 3.3. Citer au moins un avantage à utiliser comme oxydant de l'eau oxygénée dans le cadre du traitement d'effluents pollués.

ANNEXES : à rendre avec la copie

ANNEXE 1 : Diagramme E-pH de l'or, $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$



ANNEXE 2 : Courbe de polarisation $j = f(E)$

