

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

Matériel autorisé :

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

Document à rendre avec la copie :

- Annexe.....page 8/8

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il soit complet.

Le sujet comporte 8 pages, numérotées de 1/8 à 8/8.

L'eau oxygénée

Le sujet se compose de trois exercices indépendants.

Données nécessaires à l'ensemble du sujet :

Toutes les études se font à 25 °C.

On confondra activité et concentration pour les espèces en solution.

On prendra 1 pour l'activité des solides.

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

La formule de Nernst est applicable, on prendra : $\frac{R.T}{F} \times \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

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

Couple redox	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	Au^+ / Au	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$
$E^\circ \text{ (V)}$	0,34	0,69	0,77	1,51	1,68	1,77

Potentiel redox standard apparent à pH = 12 :

$$E^\circ_{\text{pH}=12} (\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,05 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{pH}=12} ([\text{Au}(\text{CN})_2]^- / \text{Au}) = - 0,60 \text{ V}$$

Constante de dissociation de l'ion complexe $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$: K_d avec $\text{p}K_d [\text{Au}(\text{CN})_2]^- = 38,0$

Volume molaire gazeux : $V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$ dans des conditions normales de température et de pression.

Masse volumique de l'or : $\rho_{\text{Au}} = 19,32 \text{ g.cm}^{-3}$

Masse molaire de l'or : $M_{\text{Au}} = 197,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire du cuivre : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène est utilisée dans l'industrie des traitements de surface en raison de son pouvoir oxydant élevé.

Document 1 : note relative à la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un composé chimique constitué de deux atomes d'hydrogène et de deux atomes d'oxygène, de formule H_2O_2 .

Sa masse est de 34 g/mol.

Sa solution aqueuse se présente sous la forme d'un liquide incolore, légèrement plus visqueux que l'eau.

Cette solution a une odeur piquante qui augmente avec la concentration en peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène se décompose en eau et dioxygène dans une réaction exothermique appelée dismutation.

D'après www.ineris.fr

Exercice 1 - Étude d'une solution d'eau oxygénée commerciale - 6 points

1.1.

1.1.a. Montrer, qualitativement, que l'eau oxygénée peut se décomposer selon la réaction : $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 (\text{g})$

1.1.b. Nommer ce type de réaction d'oxydo-réduction.

1.1.c. Montrer, quantitativement, que cette réaction est totale en calculant la constante d'équilibre thermodynamique associée.

1.1.d. Comment alors expliquer l'existence de solutions commerciales de peroxyde d'hydrogène ?

1.2. Une eau oxygénée est caractérisée par son titre « en volume » : c'est le nombre de litres de dioxygène gazeux que pourrait dégager 1 L d'eau oxygénée lors de la réaction de dismutation ci-dessus, dans les conditions normales de température et de pression.

Vérifier que la concentration d'une eau oxygénée à 110 volumes est proche de $9,8 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.3. Les solutions d'eau oxygénée peuvent être dosées à l'aide d'une solution titrante de permanganate de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$).

1.3.a. À partir des deux demi-équations électroniques, écrire l'équation de la réaction du dosage.

1.3.b. Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible ? Justifier.

1.3.c. Sachant que l'eau oxygénée est incolore, indiquer par quel changement de couleur est détectée l'équivalence. Expliquer.

1.3.d. On dose 10,0 mL d'une solution d'eau oxygénée diluée 200 fois en milieu acidifié. L'équivalence est repérée pour un volume de 9,7 mL de solution de permanganate de potassium à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$.

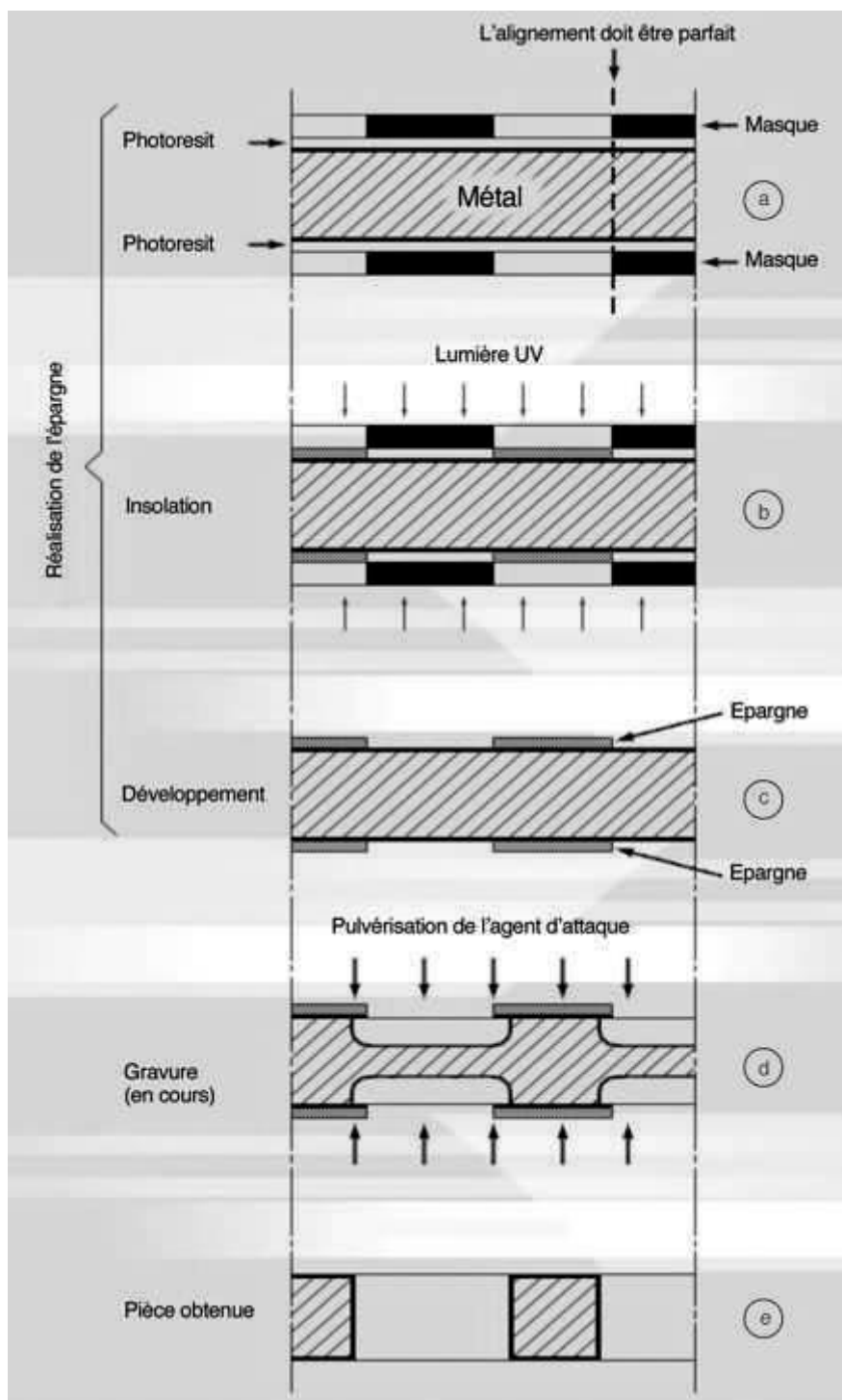
Calculer la concentration molaire de la solution d'eau oxygénée.

Quel est le titre en volume de cette eau oxygénée ?

Exercice 2 – Découpe chimique du cuivre – 9,5 points

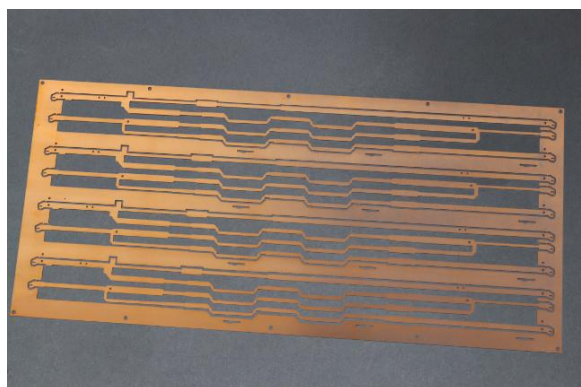
Document 2 : mise en œuvre du procédé de découpe chimique double face

La découpe chimique est un procédé d'usinage par attaque chimique de plaques métalliques dont les pièces à réaliser sont protégées par un film photosensible.
 Les principaux métaux utilisés pour la découpe chimique sont le cuivre, le laiton, le maillechort, le cuivre au béryllium, les aciers inoxydables, le chrysocale, le nickel et beaucoup d'autres dans différentes nuances.



Source : www.chimicmetal.com

Document 3 : Exemples de réalisations par découpe chimique



Source : www.mecachimique.com

Document 4 : Objet publicitaire réalisé par découpe chimique



Source : www.chimicmetal.com

Dans la suite de l'exercice, on considère que le matériau qui va subir la découpe chimique est du cuivre. La gamme de découpe présentée dans le **document 2** ne fait pas apparaître l'étape préliminaire de décapage. On peut envisager pour décaper une plaque de cuivre de l'immerger dans de l'acide sulfurique additionnée d'eau oxygénée.

Partie A : Décapage du cuivre

2.A.1. Étude du couple $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$

2.A.1.a. Rappeler la demi-équation électronique relative au couple redox $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

2.A.1.b. Établir l'expression du potentiel de ce couple en utilisant la relation de Nernst en fonction des concentrations adéquates.

2.A.1.c. En déduire que $E(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 1,77 - 0,06 \times \text{pH}$ si $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.A.1.d. Tracer la droite correspondante sur le diagramme E-pH de l'élément cuivre fourni en **annexe, page 8**. Préciser les coordonnées de deux points utilisés pour le tracé.

2.A.1.e. Placer, de part et d'autre de cette droite, les domaines de stabilité de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ et de $\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

2.A.2. Dans le but de décaper un substrat en cuivre, on l'immerge dans une solution d'eau oxygénée telle que $[H_2O_2] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.A.2.a. Montrer en utilisant **l'annexe page 8 (à rendre avec la copie)** que l'oxyde de cuivre (I) $Cu_2O_{(s)}$ est oxydé en oxyde de cuivre (II) $CuO_{(s)}$ dans une zone de pH que l'on précisera.

2.A.2.b. Écrire, à partir des demi-équations électroniques, l'équation-bilan de cette réaction.

2.A.2.c. Quel autre produit d'oxydation de $Cu_2O_{(s)}$ peut-on obtenir lors de l'immersion dans l'eau oxygénée ? En utilisant **l'annexe page 8**, donner alors la zone de pH pour laquelle cette réaction est possible.

2.A.2.d. D'après le diagramme E-pH de l'élément cuivre, que devient $CuO_{(s)}$ dans le milieu acide sulfurique concentré ? Écrire l'équation-bilan de cette réaction.

Partie B : Découpe chimique du cuivre

Une fois la plaque de cuivre décapée, celle-ci reçoit une épargne (cf. document 2 : phases a, b, et c) pour protéger les parties de la pièce qui ne subiront pas d'attaque. L'agent d'attaque utilisé pour réaliser la gravure ou découpe du cuivre (phase d) peut être une solution aqueuse de chlorure de fer (III) ($Fe^{3+}_{(aq)} + 3 Cl^{-}_{(aq)}$), également appelé perchlorure de fer.

2.B.1. Les pièces en cuivre étant oxydées par les ions $Fe^{3+}_{(aq)}$, quelles espèces se forment au cours du vieillissement du bain de perchlorure de fer ?

2.B.2. Aspect cinétique

2.B.2.a. Donner l'allure générale des courbes intensité-potentiel relatives à cette gravure chimique. Pour simplifier, on confondra potentiel redox d'équilibre thermodynamique avec potentiel redox standard et on considèrera les systèmes comme rapides.

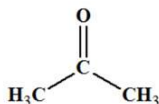
2.B.2.b. Préciser comment sont déterminées l'intensité du courant d'attaque I_a du cuivre et le potentiel mixte E_M , les positionner graphiquement.

2.B.3. La notice technique du bain indique que, dans des conditions usuelles d'utilisation, la vitesse d'attaque initiale est de $0,0039 \text{ g.min}^{-1}$. Calculer, après démonstration, la valeur de l'intensité du courant d'attaque I_a du cuivre dans ce bain.

Partie C : Élimination de l'épargne et protection du cuivre par un vernis

2.C.1. Une fois la découpe du cuivre finie, l'épargne doit être enlevée de la pièce.

Une solution simple consiste à utiliser de l'acétone de formule semi-développée :



Indiquer le nom de cette molécule en nomenclature officielle ainsi que sa famille d'appartenance.

2.C.2. En fin de procédé, la pièce reçoit un vernis. Dans quel but ?

Exercice 3 – Démétallisation chimique de l'or par l'eau oxygénée – 4,5 points

Une entreprise réalise un dépôt d'or pur par électrolyse à partir d'un bain de dorage constitué de sels d'or au degré d'oxydation +I.

Suite à un problème technique, l'épaisseur obtenue en pratique n'est pas conforme à celle du cahier des charges.

L'entreprise envisage une démétallisation chimique de l'or : l'or est oxydé par de l'eau oxygénée H_2O_2 (aq) en présence de cyanure de potassium (K^+ (aq) + CN^- (aq)) en milieu basique (pH = 12), il se forme alors le complexe cyanuré $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (aq).

3.1.

3.1.a. Donner, en nomenclature officielle, le nom de ce complexe cyanuré.

3.1.b. Écrire l'équation de la réaction de dissociation du complexe.

3.1.c. Exprimer, en fonction des concentrations, la constante de dissociation de ce complexe.

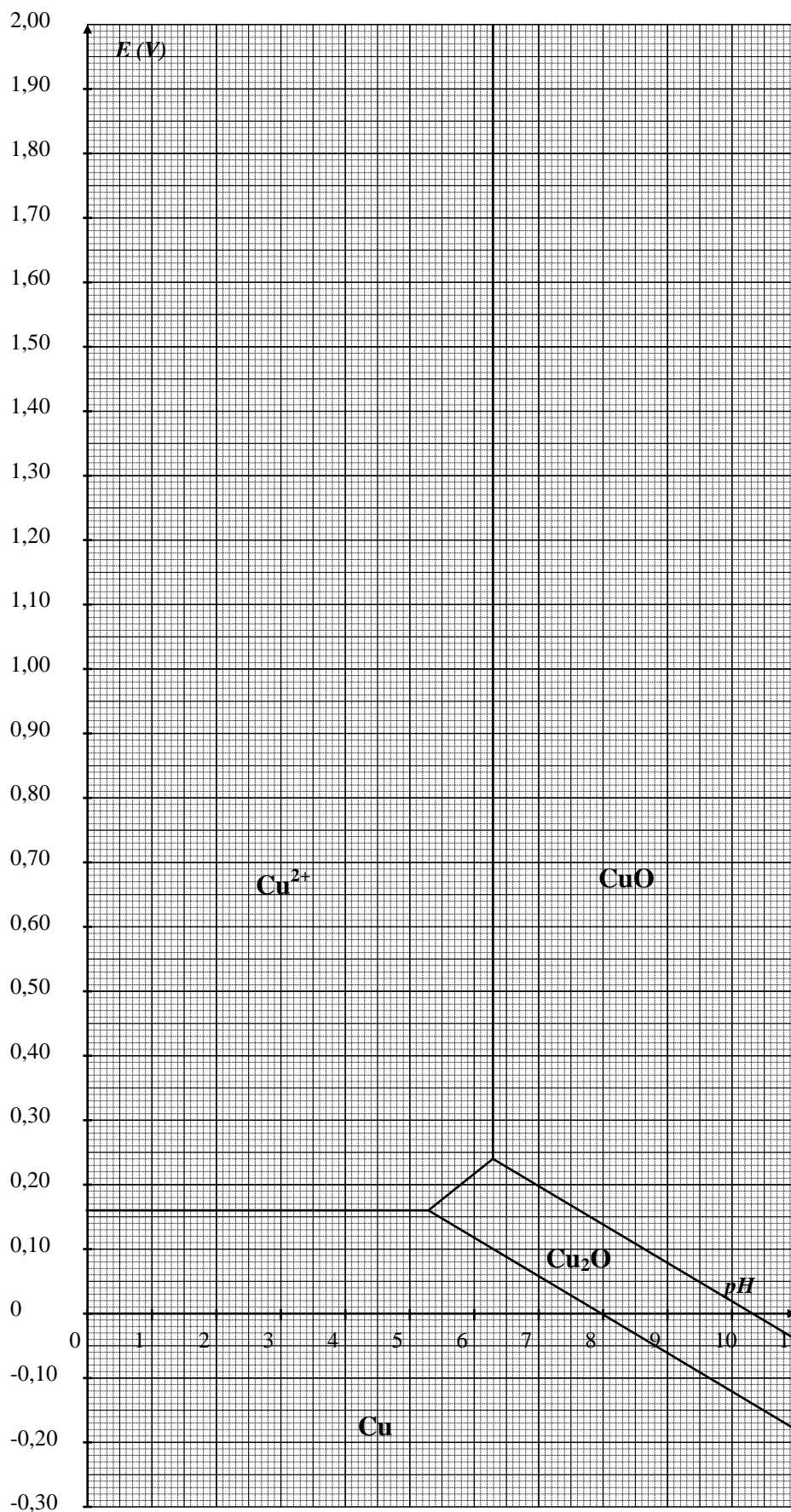
3.2.

3.2.a. Écrire la demi-équation électronique relative au couple redox $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (aq) / Au (s).

3.2.b. Appliquer la relation de Nernst à ce couple redox.

3.2.c. Retrouver, en considérant un état d'équilibre thermodynamique, la valeur du potentiel redox standard $E^\circ([\text{Au}(\text{CN})_2]^- / \text{Au})$ donnée par l'énoncé.

3.3. En identifiant les couples redox mis en jeu, et en procédant méthodiquement, écrire l'équation de la réaction de démétallisation en milieu basique.



ANNEXE
(à rendre avec la copie)

Diagramme
potentiel – pH
du cuivre

$C = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$