

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR

TRAITEMENTS DES MATERIAUX

Session 2003

Epreuve écrite à caractère scientifique et technique - E4

Sous-épreuve spécifique aux 2 options

« Sciences Physiques et Chimiques - U4.3 »

Option B : Traitements de Surfaces

Coefficient : 2

Durée totale : 2 heures

Le sujet est composé de 6 pages numérotées de 1/6 à 4/6. Il comporte deux annexes en pages 5/6 et 6/6.

La page 5/6 est à rendre avec la copie. Elle sera agrafée à celle-ci par le centre d'examen.

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

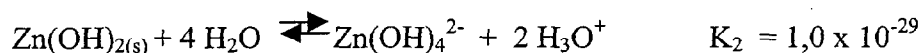
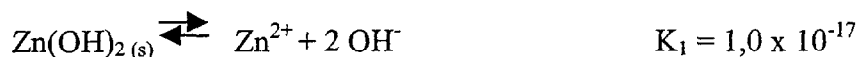
Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques
Option B : Traitements de Surfaces

Les parties A, B, C, D sont indépendantes.

Les données numériques sont en fin de texte page 4/6.

Partie A : Etude thermodynamique à 25°C

1°) L'hydroxyde de zinc donne au sein de l'eau divers équilibres hétérogènes. Nous ne considérons que les deux principaux, soit :



On considère une solution aqueuse contenant $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Zn^{2+} en milieu initialement acide. On élève progressivement son pH à volume pratiquement constant. Pour $\text{pH} = \text{pH}_1$, on observe le début de formation d'un précipité blanc. Le milieu redevient limpide lorsque le pH atteint pH_2 .

- Calculer en justifiant les valeurs de pH_1 et pH_2 . Vérifier que ces valeurs sont en accord avec le diagramme.
- En déduire les domaines de prédominance des ions Zn^{2+} et Zn(OH)_4^{2-} ainsi que le domaine d'existence de $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$.

2°) On donne en annexe n°1 le diagramme potentiel - pH du zinc pour $C = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Placer, d'après 1°)b), les espèces du zinc (II) dans leur domaine respectif.
- Donner les équations $E = f(\text{pH})$ des deux couples rédox de l'eau. Tracer ces deux droites sur le diagramme.
- A partir du diagramme, déterminer en justifiant le potentiel standard E° du couple Zn^{2+}/Zn .
Comparer à la valeur indiquée dans les données numériques.
- A partir de la demi-équation d'oxydoréduction entre $\text{Zn}_{(s)}$ et $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ établir l'équation de la droite qui sépare les domaines d'existence de $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ et $\text{Zn}_{(s)}$.
Comparer avec les indications du graphique fourni en annexe n°1.

3°) On admet qu'un métal en contact avec une solution aqueuse subit le phénomène de corrosion si la concentration du métal qui passe en solution est au moins égale à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Préciser en justifiant les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation sur le diagramme.

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2003
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option - U4.3 Option B : Traitements de Surfaces	Page 1/6

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

- b) Le zinc peut-il être attaqué par un acide ou une base concentré ? Si oui, écrire les équations bilan des réactions.

Partie B : Protection du fer par revêtement métallique

- 1°) Un revêtement métallique uniforme de zinc protège une pièce en acier contre la corrosion. Ce revêtement est-il efficace si une éraflure met à nu le fer ? Justifier brièvement
- 2°) Sachant que le milieu corrosif est humide, de $\text{pH} = 7$, et renferme du dioxygène dissous, écrire les réactions d'oxydation et de réduction.

Partie C : Electrodeposition de métaux : nickelage

- 1°) a) Préciser les termes : anode, cathode. Dans le cas d'une électrolyse, à quelle borne du générateur de courant continu est reliée chacune de ces deux électrodes ? Justifier.
- b) Pour que les réactions aux électrodes aient lieu, il est nécessaire que les espèces électro-actives s'approchent des électrodes. Quels sont les trois phénomènes qui assurent ce transport de matière ? En donner une description succincte.
- 2°) La protection d'un métal contre la corrosion peut se faire par revêtement d'un métal. On peut ainsi réaliser le nickelage de pièces en acier.

On procède par électrolyse, la cellule étant constituée de la façon suivante :

- cathode : pièce métallique à nickeler,
- anode : nickel très pur,
- solution électrolytique : essentiellement un mélange de sulfate et de chlorure de nickel (II) à $\text{pH} = 5$.

- a) Ecrire les équations des réactions aux électrodes en admettant les rendements égaux à 100% et en ne considérant que l'élément nickel. Comment s'appelle ce type d'électrolyse ?
- b) On désire déposer une épaisseur $\varepsilon = 20 \mu\text{m}$ de nickel, épaisseur suffisante pour résister à la corrosion atmosphérique, sur une pièce de surface S égale à 1 dm^2 .

Quelle quantité d'électricité sera mise en jeu ? Quelle est l'intensité du courant qui traverse la cellule d'électrolyse, sachant que la durée du dépôt est de 20 minutes ?

Le calcul sera conduit en partant des équations littérales.

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2003
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option - U4.3 Option B : Traitements de Surfaces	Page 2/6

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

Partie D : Préparation industrielle du zinc

On trouvera en annexe les courbes $j = f(E)$ pour les systèmes considérés dans cette étude.

La plupart du temps, l'étude des réactions d'oxydo-réduction aux électrodes met en jeu non seulement des phénomènes thermodynamiques, mais aussi des phénomènes cinétiques. Afin d'appréhender ces derniers, on est amené à étudier la variation de la densité de courant j aux électrodes (respectivement j_a à l'anode et j_c à la cathode) en fonction du potentiel de l'électrode, ceci pour un système donné (couple redox et électrodes).

- 1°) Illustrer qualitativement à l'aide d'un schéma un système rapide et un système lent pour un couple redox Ox / Red. On annotera les courbes.
- 2°) Actuellement, 80 % de la production de zinc se fait par électrolyse, procédé permettant d'obtenir une très grande pureté. L'électrolyse est effectuée dans une cellule comportant des anodes en plomb et des cathodes en aluminium. La solution électrolytique est constituée par une solution purifiée et acidifiée de sulfate de zinc d'activité 1 en ions zinc (II) et de pH = 5.

Industriellement, on impose un potentiel cathodique E_c de valeur $-1,0$ V.

- a) Ecrire les deux équations des réactions cathodiques envisageables à priori.
- b) En déduire en justifiant à partir de l'annexe n°2 (page 6/6) la valeur exprimée en $A\ dm^{-2}$, de la densité de courant (ddc) totale qui traverse la cathode.
- c) Donner en justifiant les valeurs de la surtension cathodique pour chacun des deux couples redox qui interviennent.
- d) Calculer le rendement cathodique du dépôt de zinc.
- e) Donner en justifiant la valeur de la surtension anodique.
- f) Donner la valeur de la tension à appliquer aux bornes de la cellule sachant que la chute ohmique dans celle-ci est de 200 mV.

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2003
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option - U4.3 Option B : Traitements de Surfaces	Page 3/6