

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES ET PHYSIQUES ET CHIMIQUES
SOUS-EPREUVE SPECIFIQUE A CHAQUE OPTION

OPTION B : TRAITEMENTS DE SURFACES

- U4.3B -

DUREE : 2 HEURES

COEFFICIENT : 2

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

Documents à rendre avec la copie : Annexe 1, page 6/7
Annexe 2, page 7/7

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il soit complet.
Le sujet comporte 7 pages, numérotées de 1/7 à 7/7 dont 2 annexes.

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2005
Code : TMPC B	Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3B Option B : Traitements de Surfaces		Page 1 sur 7

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

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

Les données numériques sont en fin d'énoncé.

Partie A - Etude du diagramme potentiel-pH du cuivre

Le diagramme potentiel-pH du cuivre, donné en annexe 1, a été tracé à 25°C pour une concentration totale en élément cuivre $c = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

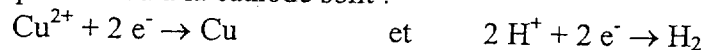
- 1) Indiquer sur le diagramme les domaines de corrosion, d'immunité et de passivité de l'élément cuivre.
- 2) Calculer, en le justifiant, le nombre d'oxydation de l'élément cuivre dans les différentes espèces chimiques considérées sur le diagramme.
- 3) A partir des données $E^\circ \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 0,16 \text{ V}$, calculer $E^\circ \text{ Cu}^+/\text{Cu}$. Que peut-on conclure concernant la stabilité de l'ion Cu^+ ? S'il y a lieu, écrire la réaction de dismutation correspondante.
- 4) Calculer le pH de début de formation de CuO . Vérifier que la valeur calculée est en accord avec celle du diagramme potentiel-pH.
- 5) A partir de la relation de Nernst relative au couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$, déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre Cu^{2+} et Cu_2O . Préciser son signe ainsi que son unité.

Partie B – Bain de cuivre électrolytique

Un bain de cuivre acide électrolytique est préparé à partir de sulfate de cuivre CuSO_4 , 5 H_2O et d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 . Les paramètres de fonctionnement du bain sont :

- $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
- $\text{pH} = 0$
- densité de courant cathodique totale: $|j| = 3 \text{ A.dm}^{-2}$ pour un potentiel imposé $E_C = -0,3 \text{ V}$.
- rendement cathodique en cuivre : $r_c = 96 \%$
- température : 25°C

- 1) Les réactions qui ont lieu à la cathode sont :



BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2005
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3B Option B : Traitements de Surfaces	Page 2 sur 7

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

- a) Calculer les potentiels d'équilibre thermodynamique (à courant nul) relatifs à chaque couple rédox cités.
- b) En tenant compte des paramètres de fonctionnement, déterminer les densités de courant relatives au dépôt de cuivre $|j_{Cu}|$ et au dégagement de dihydrogène $|j_{H_2}|$.
- c) Donner l'allure sur le graphe fourni en annexe 2, des branches cathodiques des courbes $j_{Cu} - E$ et $j_{H_2} - E$ relatives au fonctionnement du bain étudié. On supposera que les deux branches ne se croisent pas. Utiliser les valeurs de j_{Cu} et j_{H_2} pour $E = E_c$ potentiel imposé à la cathode lors de l'électrolyse.
- d) Sur le même graphe, représenter la densité de courant cathodique totale $j = f(E)$ en justifiant votre tracé à l'aide de quelques points.
- 2) On souhaite vérifier expérimentalement que le rendement cathodique vaut 96 %. Pour cela, on utilise une cathode de surface $2,00 \text{ dm}^2$ dont on réalise le cuivrage pendant 30 min :
- masse avant dépôt : 124,167 g
 - masse après dépôt : 127,583 g
- a) Calculer, à 10^{-3} g près, la masse théorique de cuivre qu'on aurait obtenue si le rendement était de 100 %.
- b) Vérifier alors la valeur du rendement cathodique r_c donnée dans la fiche technique du bain.
- 3) Calculer la vitesse de déposition du cuivre en $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. La formule littérale sera démontrée.

Partie C – Etude de la porosité d'un dépôt de cuivre

Afin d'observer les porosités d'un dépôt de cuivre sur une pièce en fer, on la recouvre d'une solution aqueuse gélifiée. En cas de porosité du dépôt, il se forme une pile de corrosion entre le fer et le cuivre.

- 1) Quel métal subira la corrosion ? Justifier.
- 2) Sachant que la solution aqueuse est désaérée et de $\text{pH} = 7$, écrire la réaction d'électrode qui a lieu :

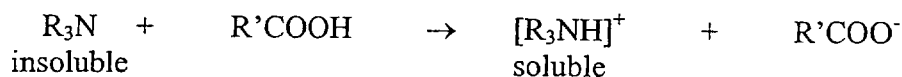
BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2005
Code : TMPC B	Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3B Option B : Traitements de Surfaces		Page 3 sur 7

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

- a) au niveau du fer
 - b) au niveau du cuivre
- 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. On notera R la résistance de contact entre le fer et le cuivre.

Partie D – Application de peinture par cataphorèse

La cataphorèse est un procédé de peinture par électrodéposition. La pièce à peindre constitue la cathode. La peinture utilisée est formulée entre autres à partir d'eau et d'un polymère cationique. Ce polymère est une résine époxydique polyaminée notée R_3N protonisée par un monoacide faible $R'COOH$ qui assure la solubilisation du polymère dans l'eau selon la réaction :



où R et R' représentent des chaînes carbonées.

- 1) Chimie organique.
 - a) A quelle famille de composés organiques appartient le composé $R'COOH$?
 - b) En pratique, on peut utiliser les acides méthanoïque et éthanoïque. Représenter les formules développées de ces deux acides.
- 2) Réaliser un schéma de la cellule de cataphorèse sachant qu'il s'agit d'un procédé électrolytique. Préciser la position de la pièce, les polarités du générateur, le sens de circulation des électrons ainsi que celui du courant électrique, le sens de migration des cations $[R_3NH]^+$ et celui des anions $R'COO^-$.
- 3) Les réactions à la cathode.
 - a) A la surface de la pièce, on observe la réduction de l'eau. Ecrire son bilan sachant que le milieu est légèrement acide.
 - b) En déduire comment le pH évolue au voisinage de la pièce. Ecrire l'équation d'équilibre entre R_3N et $[R_3NH]^+$.
 - c) Expliquer alors pourquoi la résine coagule sur la pièce.

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2005
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3B Option B : Traitements de Surfaces	Page 4 sur 7

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

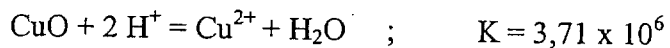
Données :

Les réactions sont étudiées à 25°C.

La pression des gaz qui se forment vaut 1 bar.

Dans la relation de Nernst, on prendra à 25°C : $RT/F \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

Couple rédox	Fe ²⁺ /Fe	H ⁺ /H ₂	Cu ²⁺ /Cu	O ₂ /H ₂ O
E° (V)	-0,44	0,00	0,34	1,23



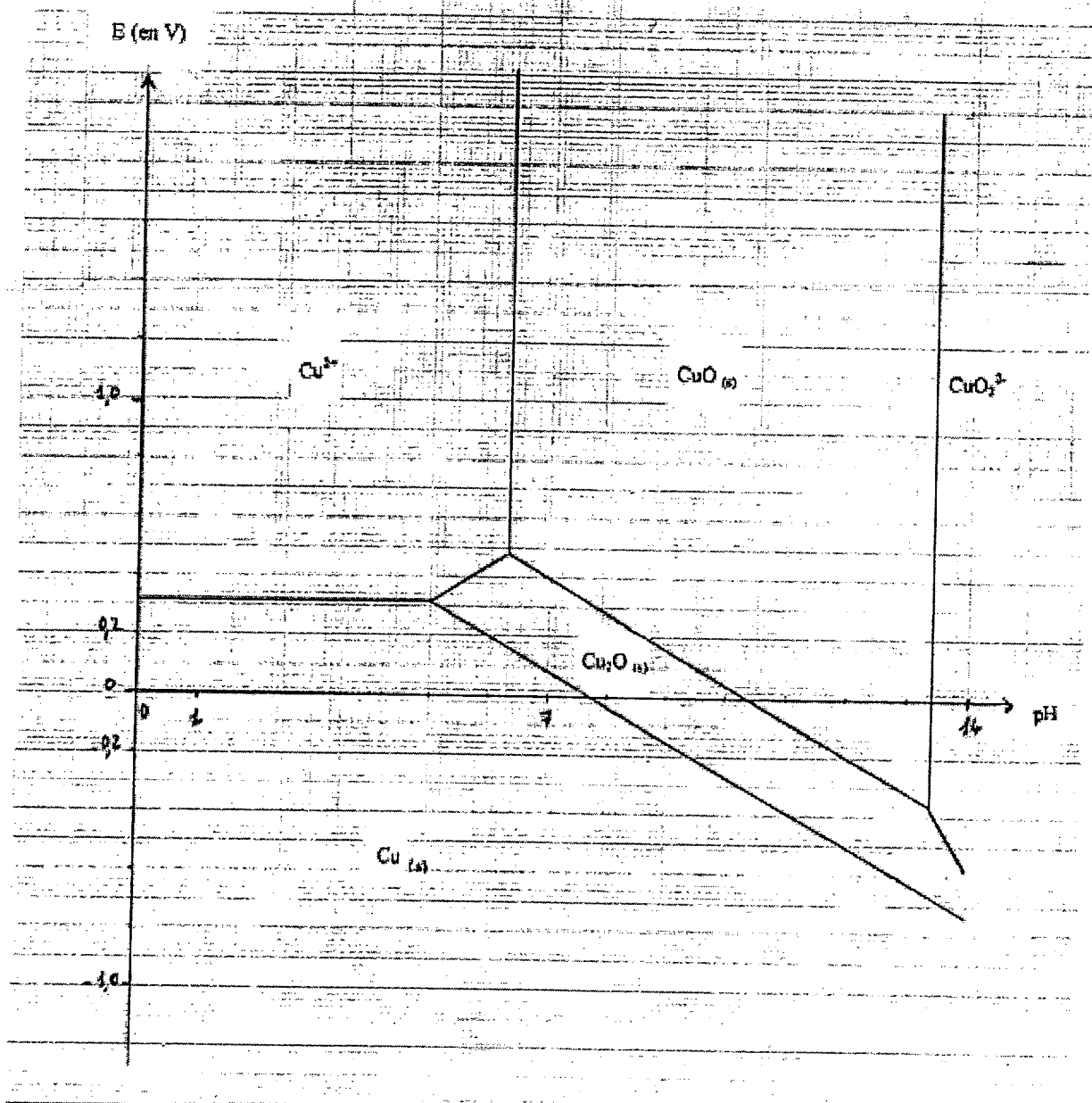
Masse molaire du cuivre : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique du cuivre : $\rho_{\text{Cu}} = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$

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

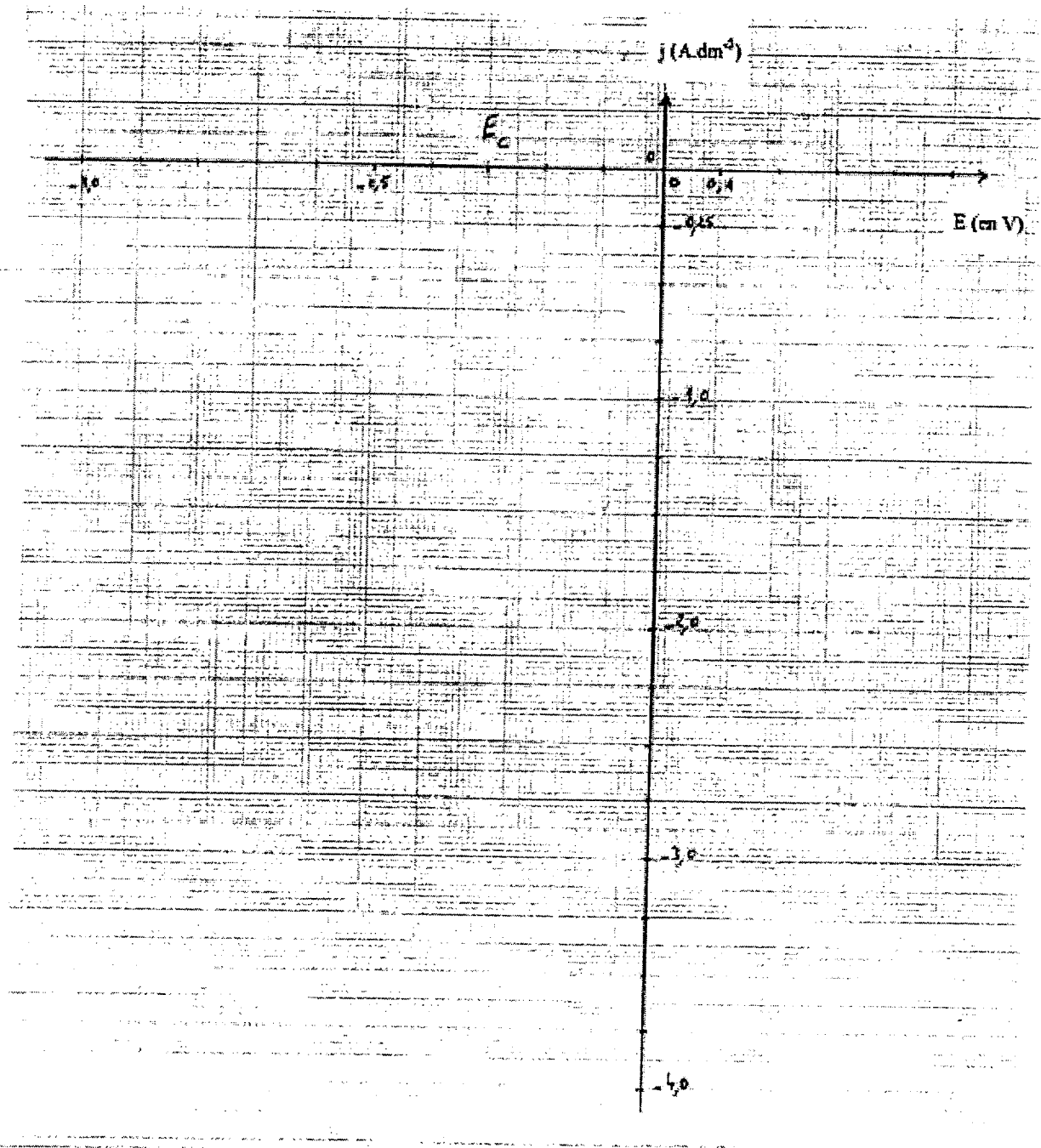
BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2005
Code : TMPC B	Sous-épreuve spécifique à chaque option - U4.3B Option B : Traitements de Surfaces		Page 5 sur 7

ANNEXE 1
 (à rendre avec la copie)
 Diagramme potentiel-pH du cuivre
 $c = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$



BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2005
Code : TMPC B	Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3B Option B : Traitements de Surfaces		Page 6 sur 7

ANNEXE 2
 (à rendre avec la copie)
 Courbes densité de courant-potentiel
 relatives au fonctionnement du bain de cuivre acide électrolytique



BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2005
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3B Option B : Traitements de Surfaces	Page 7 sur 7

SESSION 2005

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES ET PHYSIQUES ET CHIMIQUES
SOUS-EPREUVE SPECIFIQUE A CHAQUE
OPTION

OPTION B : TRAITEMENTS DE SURFACES

- U4.3B -

- CORRIGÉ -

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

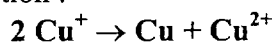
Partie A - Etude du diagramme E-pH du cuivre **7 points**

- 1°)
 Domaines de corrosion : Cu^{2+} et CuO_2^{2-}
 Domaine d'immunité : Cu
 Domaines de passivité : Cu_2O et CuO
- 2°)

Espèce chimique	n.o.Cu	Justification
Cu	0	n.o. = 0 pour un élément chimique à l'état de corps simple
Cu^{2+}	+ II	n.o. = charge de l'ion monoatomique
Cu_2O	+ I	$2 \text{ n.o.}_{\text{Cu}} + (-2) = 0$
CuO	+ II	$\text{n.o.}_{\text{Cu}} + (-2) = 0$
CuO_2^{2-}	+ II	$\text{n.o.}_{\text{Cu}} + 2 \times (-2) = -2$

- 3°)
 $E^\circ \text{Cu}^+/\text{Cu} = 2 \times E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} - E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 2 \times 0,34 - 0,16 = 0,52 \text{ V}$
 $E^\circ \text{Cu}^+/\text{Cu} = 0,52 \text{ V} > E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 0,16 \text{ V}$ donc Cu^+ est instable et se dismute selon

la réaction :

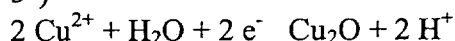


4°)

CuO se forme dès que $K = [\text{Cu}^{2+}] / [\text{H}^+]^2 = 3,71 \cdot 10^6$ avec $[\text{Cu}^{2+}] = c = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

⇒ **pH = 6,3** (valeur en accord avec celle du diagramme).

5°)



$$E = E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}) + 0,03 \log([\text{Cu}^{2+}]^2 / [\text{H}^+]^2) = E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}) + 0,03 \log([\text{Cu}^{2+}]^2$$

+ 0,06 pH

⇒ $\Delta E / \Delta \text{pH} = + 0,06 \text{ V}$

Partie B – Bain de cuivre électrolytique **7 points**

1°) a)

$$E (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E (\text{H}^+/\text{H}_2) = - 0,06 \text{ pH} = 0 \text{ V}$$

b)

$$|j_{\text{Cu}}| = |j| \times r_c = 3 \times 0,96 = 2,88 \text{ A.dm}^{-2}$$

$$|j_{\text{H}_2}| = |j| - |j_{\text{Cu}}| = 3 - 2,88 = 0,12 \text{ A.dm}^{-2}$$

c)

$$\text{Pour } E = E_c, j_{\text{Cu}} = - 2,88 \text{ A.dm}^{-2} \text{ et } j_{\text{H}_2} = - 0,12 \text{ A.dm}^{-2}$$

d) Pour chaque valeur de E, on a $j = j_{\text{Cu}} + j_{\text{H}_2}$

2°) a)

$$m_{\text{Cu théorique}} = |j| \times S \times t \times M_{\text{Cu}} / (2F) \text{ à démontrer}$$

$$\Rightarrow m_{\text{Cu théorique}} = 3,553 \text{ g}$$

b)

$$r_c = m_{\text{Cu}} / m_{\text{Cu théorique}} \times 100 = (127,583 - 124,167) / 3,553 \times 100 = 96 \%$$

3°)

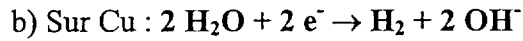
$$v_{\text{d Cu}} = |j| \times r_c \times M_{\text{Cu}} / (2F \times \rho_{\text{Cu}}) \text{ à démontrer}$$

$$\Rightarrow v_{\text{d Cu}} = 0,64 \mu\text{m.min}^{-1}$$

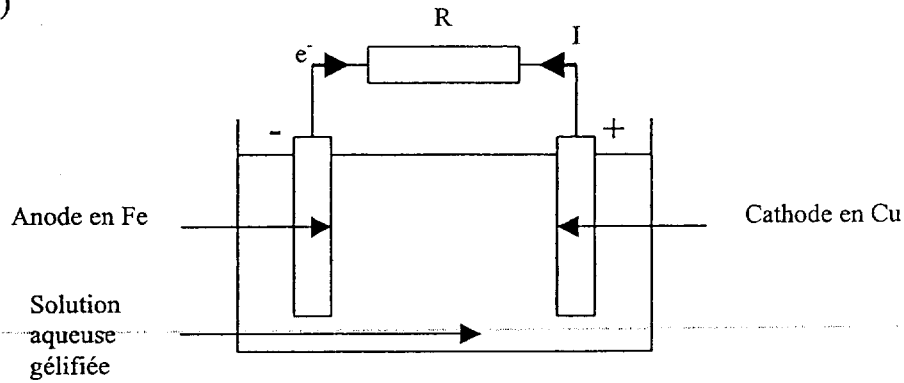
Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences physiques et Chimiques
Option B : Traitements de Surfaces
-Corrigé et barème-

Partie C – Etude de la porosité d'un dépôt de cuivre **3 points**

1°) $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) \Rightarrow$ seul le métal le moins noble, ici le fer, subira la corrosion



3°)

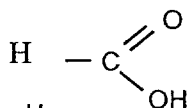


Partie D – Application de peinture par cathorèse **3 points**

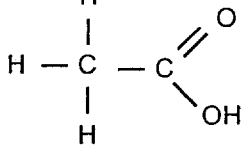
1°) a) $\text{R}'\text{COOH}$ appartient à la famille des acides carboxyliques.

b)

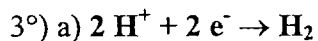
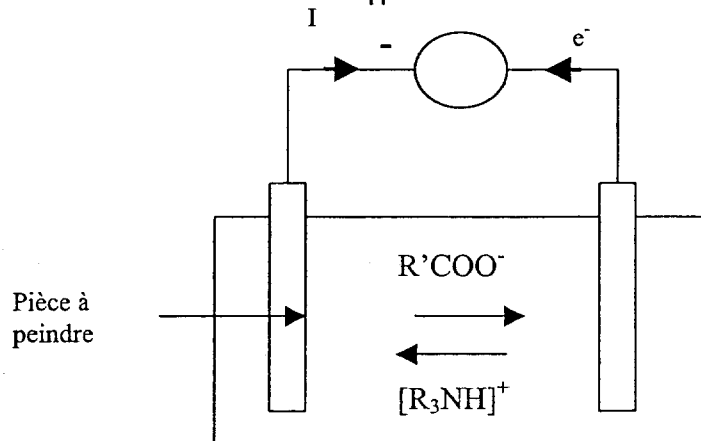
Acide méthanoïque :



Acide éthanoïque :



2°)



b) Le pH augmente à la surface de la pièce.

c) R_3N coagule sur la pièce car le pH augmentant, $[\text{R}_3\text{NH}]^+$ (soluble) se transforme en R_3N (insoluble).

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

Partie A - Etude du diagramme E-pH du cuivre **7 points**

- 1°) 1,25.
- 2°) 1,25
- 3°) 2.
- 4°) 1,25
- 5°) 1,25

Partie B – Bain de cuivre électrolytique **7 points**

- 1°) a) 0,5.
b) 1,5.
c) 1.
d) 1.
- 2°) a) 1.
b) 0,5.
- 3°) 1,5.

Partie C – Etude de la porosité d'un dépôt de cuivre **3 points**

- 1°) 0,5.
- 2°) a) 0,5.
b) 0,5.
- 3°) 1,5

Partie D – Application de peinture par cataphorèse **3 points**

- 1°) a) 0,25.
b) 0,5.
- 2°) 1,25.
- 3°) a) 0,25.
b) 0,25.
c) 0,5.