

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES
Sous-épreuve Spécifique A Chaque Option
Option B : Traitements de Surface
- U4.3B -

DUREE : 2 HEURES

COEFFICIENT : 2

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

Document à rendre avec la copie : Annexe 1, page 6

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

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2007
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface	Page 1 sur 7

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

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

La température est de 25°C

PARTIE A

On donne le diagramme potentiel-pH de l'élément fer pour une concentration en espèces dissoutes $C = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. (annexe I à rendre avec la copie).

Les droites (a) et (b) sont les droites d'équations $E = f(\text{pH})$ pour les deux couples redox de l'eau.

- 1) Pour la droite (a) : citer le couple redox en jeu et donner l'équation $E = f(\text{pH})$ de la droite.
- 2) Pour la droite (b) : citer le couple redox en jeu et donner l'équation $E = f(\text{pH})$ de la droite.
- 3) Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de fer(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
- 4) Montrer que le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ est égal à $-0,44\text{V}$.
- 5) Placer sur le diagramme les domaines d'immunité, de passivation et de corrosion du métal fer : on donnera la définition des mots « immunité », « passivation » et « corrosion » d'un métal.
- 6) Le métal fer est oxydé par l'eau en milieu acide et en milieu basique.
 - a) Pour $\text{pH} = 2$: quels sont les deux couples en jeu ? Justifier qu'il y a bien oxydation du métal fer. Quels sont les produits formés ? Ecrire les demi-équations d'oxydation et de réduction et l'équation-bilan de la réaction.
 - b) Pour $\text{pH} = 11$: mêmes questions.
- 7) L'hydroxyde de fer(II) est de couleur verte. Au contact du dioxygène de l'air il se transforme en hydroxyde de fer(III) : à l'aide du diagramme, citer les deux couples redox en jeu lors de cette transformation et écrire l'équation-bilan de la réaction.

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2007
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface	Page 2 sur 7

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

PARTIE B

On étudie à l'aide d'un montage potentiostatique une pièce d'acier qui sera assimilée à du métal fer au contact d'une solution aqueuse acide. On a utilisé cette pièce comme électrode de travail et on lui a appliqué des potentiels variant de -1000mV à $+1500\text{mV}$ mesurés par rapport à une électrode de référence. On a ainsi tracé la courbe donnant les potentiels en fonction de la densité de courant mesurée sur la pièce. [annexe II].

1) Etude de la courbe :

Que représente la partie de courbe de A à E_M , de E_M à P, de P à P', de P' à Q et de Q à Q' ?

2) Etude au point E_M et calcul de la vitesse de corrosion de l'acier :

Pour cette étude, la pièce d'acier est à l'abandon dans la solution, au potentiel E_M .

- a) Lire sur le graphe le potentiel mixte E_M
- b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit à la surface de la pièce pour ce potentiel.
- c) On appelle la densité de courant d'oxydation, j_a la densité de courant de réduction.
-Préciser quelle est l'espèce oxydée, quelle est l'espèce réduite.
-Quelle relation particulière y a-t-il entre j_a et j_c pour ce potentiel E_M ?
- d) La branche cathodique obéit à la loi de Tafel : $\log |j| = -2,3 \times 10^{-3} \times E - 1,1$ où j est en $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et E en mV.
-Rappeler les conditions dans lesquelles la loi de Tafel est utilisable.
-Montrer que la densité du courant de corrosion est voisine de $1,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.
-Calculer la vitesse de corrosion de cet acier en mm/an. La démonstration de la relation est demandée.

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2007
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface	Page 3 sur 7

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

PARTIE C : Dégraissage de la pièce

On procède au dégraissage chimique de la pièce dans un bain alcalin composé d'hydroxyde de sodium NaOH .

1) Une graisse est assimilable à un ester d'acide gras (acide carboxylique à longue chaîne carbonée) ;

-Rappeler quel est le groupe fonctionnel d'un ester ;

-Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre un ester et l'hydroxyde de sodium ; comment appelle-t-on cette réaction ?

2) En réalité les graisses sont des esters du glycérol ou propane-1,2,3 triol.

-Ecrire la formule du glycérol puis celle du triester du glycérol (on notera R une chaîne carbonée) ;

-Ecrire l'équation de la réaction chimique de dégraissage.

PARTIE D : Cuivrage chimique

Après traitement adéquat de la pièce, on réalise un cuivrage chimique

Le bain de cuivrage chimique contient l'élément cuivre au nombre d'oxydation (+II) sous la forme de l'ion complexe CuY^{2-} et un corps réducteur le méthanal HCHO.

L'ion CuY^{2-} est obtenu par réaction de complexation entre l'EDTA symbolisé par Y^{4-} et l'ion Cu^{2+} selon :



1) Donner la formule développée du méthanal et préciser à quelle famille de la chimie organique ce composé appartient.

2) Lors de la réaction, le méthanal se transforme en ion méthanoate HCO_2^- ; écrire la demi-équation correspondante (équilibrer avec des ions hydroxyde HO^-).

-Ecrire la demi-équation électronique du couple relatif à l'élément cuivre.

-En déduire l'équation-bilan de la réaction de cuivrage chimique

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2007
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface	Page 4 sur 7

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

PARTIE E : cuivrage électrolytique

On réalise maintenant un cuivrage électrolytique

- 1) Faire le schéma du montage sachant que l'anode est en cuivre, que le bain contient en outre des ions cuivre(II), des ions sulfates SO_4^{2-} et des ions hydronium H_3O^+ . Mettre en évidence le sens du courant et le sens de déplacement des porteurs de charge.
- 2) Quelles sont les réactions envisageables à l'anode, et à la cathode ?
- 3) On n'étudiera pas l'oxydation des ions sulfate. Calculer les potentiels d'équilibre (à courant nul) des couples Cu^{2+}/Cu , $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ pour une concentration en Cu^{2+} de $0,8 \text{ mol. L}^{-1}$ et un pH égal à 1,0 ; les activités des gaz seront prises égales à 1. Donner l'allure des courbes de polarisation relatives aux différents couples en supposant le système Cu^{2+}/Cu rapide. En déduire quelles sont les réactions se déroulant aux électrodes.
- 4) Donner l'expression littérale de la tension minimale à appliquer aux bornes de la cuve d'électrolyse. Calculer cette tension sachant que :
 - pour le couple Cu^{2+}/Cu les surtensions minimales anodique et cathodique valent respectivement 50 mV et -100 mV ;
 - la chute de tension de l'électrolyseur est de 0,5 V.

DONNEES pour toute l'épreuve :

Potentiels standard e° en V à pH = 0

H^+/H_2 : 0,00 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: 1,23 Cu^{2+}/Cu : 0,34

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$: 0,08V

$2,3.R.T/F = 0,06 \text{ uSI}$

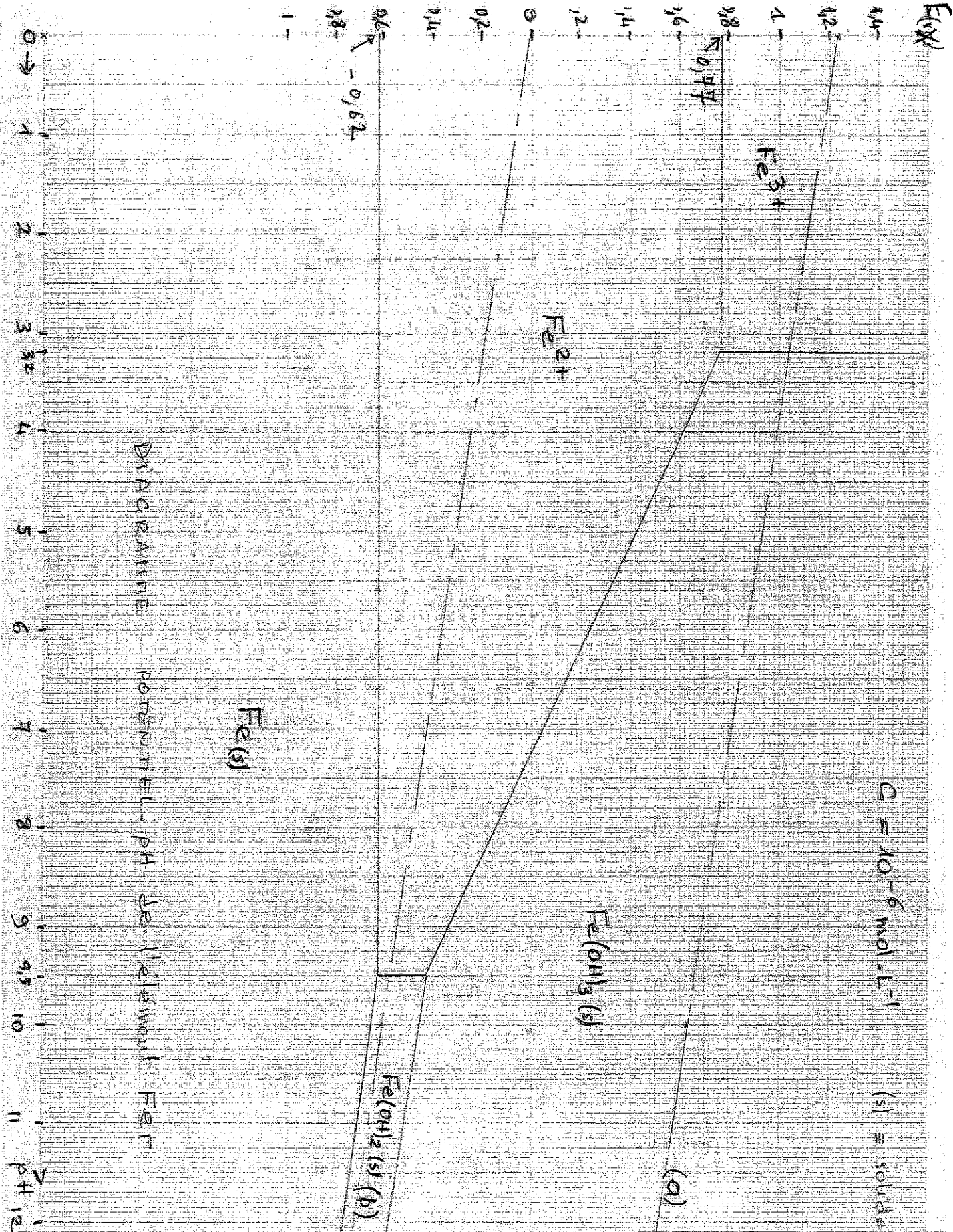
Masse molaire atomique du fer : $55,8 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique du fer : $7,8 \text{ g.cm}^{-3}$

Surface de la pièce de ferrite : 1 cm^2

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2007
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface	Page 5 sur 7

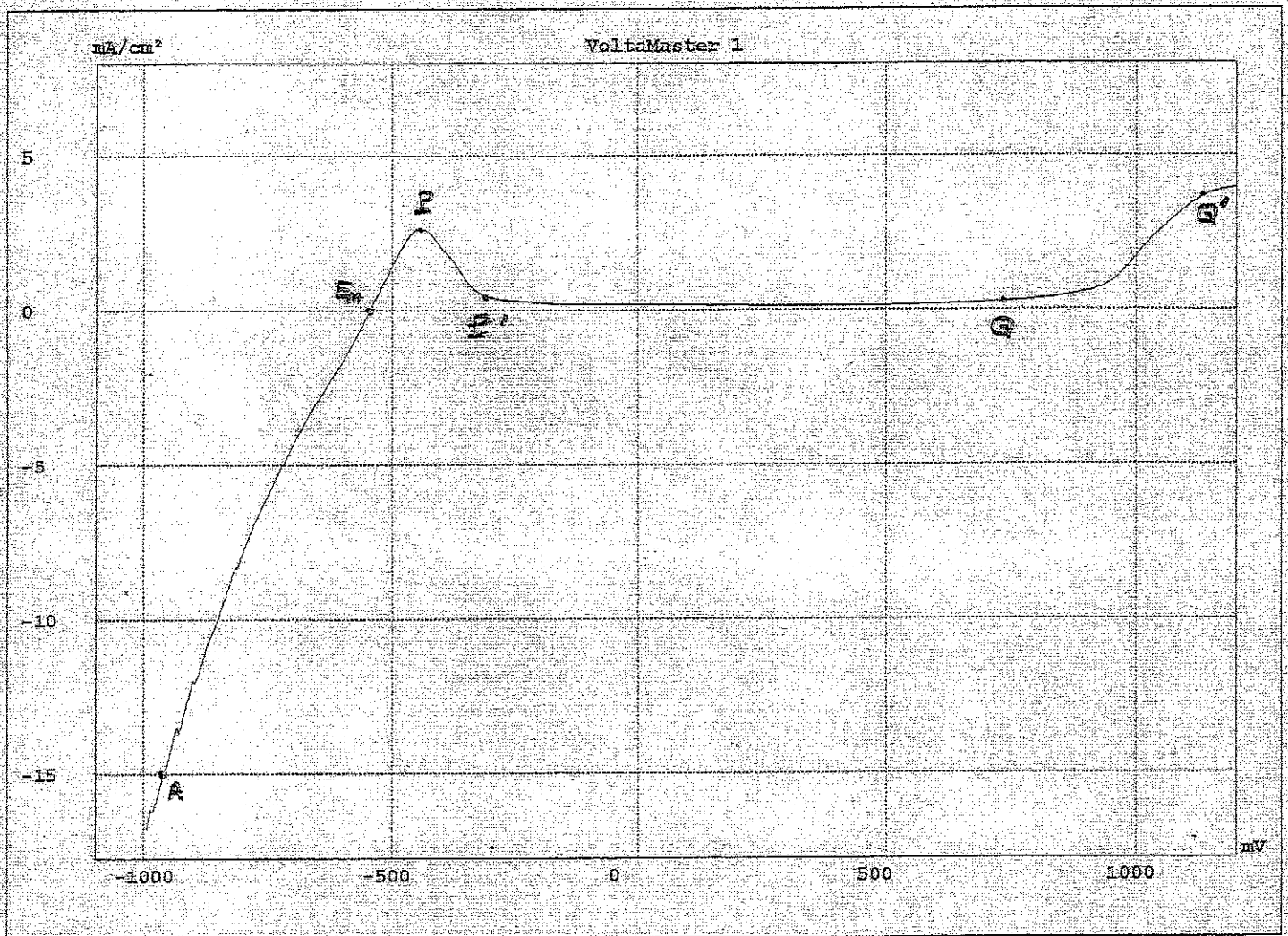
Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques
Option B : Traitements de Surface



BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX

Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2007
Code : TMPC B	Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B	Option B : Traitements de Surface	Page 6 sur 7

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



1: C:\PROGRA~1\VMCI\EXAM06.R51

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2007
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface	Page 7 sur 7