

CORRIGE

Ces éléments de correction n'ont qu'une valeur indicative. Ils ne peuvent en aucun cas engager la responsabilité des autorités académiques, chaque jury est souverain.

SESSION 2011

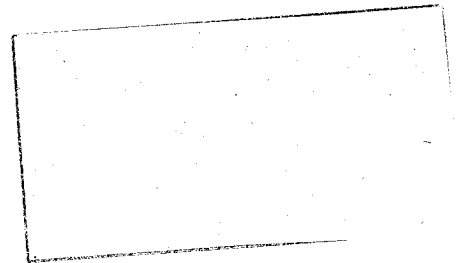
**BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
TRAITEMENTS DES MATERIAUX**

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Sous-épreuve Spécifique à Chaque Option

Option B : Traitements de surfaces

- U4.3B -



- CORRIGÉ -

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2011
Code : TMPC B COR	Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface		Page 1 sur 5

**Corrigé de sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences physiques et Chimiques
Option B : Traitements de Surface**

PARTIE A : 4 points																				
1	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 30%;">Espèce chimique</th> <th style="width: 20%;">Nombre d'oxydation</th> <th style="width: 50%;">Justification</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ni</td> <td align="center">0</td> <td>Ni est un corps simple</td> </tr> <tr> <td>Ni²⁺</td> <td align="center">+II</td> <td>n.o. = charge de l'ion pour un ion monoatomique</td> </tr> <tr> <td>Ni(OH)₂</td> <td align="center">+II</td> <td>n.o._{Ni} + 2 x n.o._O + 2 x n.o._H = 0 car corps composé avec n.o._O = -II et n.o._H = +I</td> </tr> <tr> <td>Ni₂O₃</td> <td align="center">+III</td> <td>2 x n.o._{Ni} + 3 x n.o._O = 0 car corps composé avec n.o._O = -II</td> </tr> <tr> <td>NiO₂</td> <td align="center">+IV</td> <td>n.o._{Ni} + 2 x n.o._O = 0 car corps composé avec n.o._O = -II</td> </tr> </tbody> </table>	Espèce chimique	Nombre d'oxydation	Justification	Ni	0	Ni est un corps simple	Ni ²⁺	+II	n.o. = charge de l'ion pour un ion monoatomique	Ni(OH) ₂	+II	n.o. _{Ni} + 2 x n.o. _O + 2 x n.o. _H = 0 car corps composé avec n.o. _O = -II et n.o. _H = +I	Ni ₂ O ₃	+III	2 x n.o. _{Ni} + 3 x n.o. _O = 0 car corps composé avec n.o. _O = -II	NiO ₂	+IV	n.o. _{Ni} + 2 x n.o. _O = 0 car corps composé avec n.o. _O = -II	1,25 = 5 x 0,25
Espèce chimique	Nombre d'oxydation	Justification																		
Ni	0	Ni est un corps simple																		
Ni ²⁺	+II	n.o. = charge de l'ion pour un ion monoatomique																		
Ni(OH) ₂	+II	n.o. _{Ni} + 2 x n.o. _O + 2 x n.o. _H = 0 car corps composé avec n.o. _O = -II et n.o. _H = +I																		
Ni ₂ O ₃	+III	2 x n.o. _{Ni} + 3 x n.o. _O = 0 car corps composé avec n.o. _O = -II																		
NiO ₂	+IV	n.o. _{Ni} + 2 x n.o. _O = 0 car corps composé avec n.o. _O = -II																		
2.a	$\text{NiO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,75																		
2.b	$E_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}} = E^\circ_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Ni}^{2+}]}$	0,75																		
2.c	$E_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}} = E^\circ_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{1}{[\text{Ni}^{2+}]} - 0,12 \text{ pH}$ $E_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}} = E^\circ_{(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+})} + 0,06 - 0,12 \text{ pH}$	0,75																		
2.d	<p>D'après le diagramme, pour pH = 0, $E_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}} = 1,64 \text{ V}$, donc</p> $E^\circ_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}} = 1,64 - 0,03 \times \log \frac{1}{10^{-2}} = 1,58 \text{ V.}$	0,5																		

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2011
Code : TMPC B COR		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface	Page 2 sur 5

**Corrigé de sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences physiques et Chimiques
Option B : Traitements de Surface**

PARTIE B1 : 8 points																	
1.a	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <p align="center">E° (V)</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: right; padding-right: 10px;">-0,25</td> <td style="border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;">Ni²⁺ / Ni</td> <td style="padding-left: 20px;">Ni²⁺ + 2 e⁻</td> <td style="padding: 0 10px;">=</td> <td style="padding-left: 10px;">Ni</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right; padding-right: 10px;">-0,44</td> <td style="border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;">Fe²⁺ / Fe</td> <td style="padding-left: 20px;">Fe</td> <td style="padding: 0 10px;">=</td> <td style="padding-left: 10px;">Fe²⁺ + 2 e⁻</td> </tr> <tr style="border-top: 1px solid black;"> <td colspan="2"></td> <td style="padding-left: 20px;">Ni²⁺ + Fe</td> <td style="padding: 0 10px;">→</td> <td style="padding-left: 10px;">Ni + Fe²⁺</td> </tr> </table> </div> <p>Calcul de K : $\Delta_r G^\circ = -R.T. \ln K = -2.F. (E^\circ_{Ni^{2+}/Ni} - E^\circ_{Fe^{2+}/Fe})$</p> <p>A.N. : $K = e^{\left[\frac{2 \times 96500 \times (-0,25 + 0,44)}{8,314 \times 298,15} \right]} = 2,7 \times 10^6 > 10^4$ donc la réaction est totale</p> <p>On pourra aussi déterminer une valeur de K en établissant que les potentiels des 2 couples sont égaux à l'équilibre.</p>	-0,25	Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻	=	Ni	-0,44	Fe ²⁺ / Fe	Fe	=	Fe ²⁺ + 2 e ⁻			Ni ²⁺ + Fe	→	Ni + Fe ²⁺	0,5 + 0,75 + 0,75 + 0,25 = 2,25
-0,25	Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻	=	Ni													
-0,44	Fe ²⁺ / Fe	Fe	=	Fe ²⁺ + 2 e ⁻													
		Ni ²⁺ + Fe	→	Ni + Fe ²⁺													
1.b	Il s'agit d'un dépôt chimique par déplacement.	0,5															
1.c	On n'observe pas ce dépôt par déplacement expérimentalement car il y a un blocage cinétique.	0,5															
2.a	Dépôt catalytique : la pièce en fer constitue le catalyseur de la réaction chimique de déposition (catalytique : catalysé par certaines espèces chimiques). Dépôt auto-catalytique : le dépôt en nickel constitue le catalyseur de la réaction chimique de déposition (Le catalyseur est un des produits de la transformation).	0,5 + 0,5 = 1															
2.b	$[Ni^{2+}] = \frac{6,0}{58,7} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Ni^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-16}}{0,10}} = 10^{-7,5}$ soit $[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = 10^{-6,5}$ Donc Ni(OH) ₂ précipite au delà de pH = 6,5, il n'a donc pas précipité au pH du bain (pH = 5,2).	0,25 + 0,5 + 0,25 = 1															
2.c	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">Ni²⁺ + 2 e⁻</td> <td style="text-align: center;">→</td> <td style="text-align: center;">Ni</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">H₂PO₂⁻ + H₂O</td> <td style="text-align: center;">→</td> <td style="text-align: center;">H₂PO₃⁻ + 2 H⁺ + 2 e⁻</td> </tr> <tr style="border-top: 1px solid black;"> <td style="text-align: center;">Réaction n°1</td> <td style="text-align: center;">Ni²⁺ + H₂PO₂⁻ + H₂O</td> <td style="text-align: center;">→ Ni + H₂PO₃⁻ + 2 H⁺</td> </tr> </table>	Ni ²⁺ + 2 e ⁻	→	Ni	H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	→	H ₂ PO ₃ ⁻ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	Réaction n°1	Ni ²⁺ + H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	→ Ni + H ₂ PO ₃ ⁻ + 2 H ⁺	0,75						
Ni ²⁺ + 2 e ⁻	→	Ni															
H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	→	H ₂ PO ₃ ⁻ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻															
Réaction n°1	Ni ²⁺ + H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	→ Ni + H ₂ PO ₃ ⁻ + 2 H ⁺															
2.d	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">2 H⁺ + 2 e⁻</td> <td style="text-align: center;">→</td> <td style="text-align: center;">H₂</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">H₂PO₂⁻ + H₂O</td> <td style="text-align: center;">→</td> <td style="text-align: center;">H₂PO₃⁻ + 2 H⁺ + 2 e⁻</td> </tr> <tr style="border-top: 1px solid black;"> <td style="text-align: center;">Réaction n°2</td> <td style="text-align: center;">H₂PO₂⁻ + H₂O</td> <td style="text-align: center;">→ H₂PO₃⁻ + H₂</td> </tr> </table>	2 H ⁺ + 2 e ⁻	→	H ₂	H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	→	H ₂ PO ₃ ⁻ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	Réaction n°2	H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	→ H ₂ PO ₃ ⁻ + H ₂	1						
2 H ⁺ + 2 e ⁻	→	H ₂															
H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	→	H ₂ PO ₃ ⁻ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻															
Réaction n°2	H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	→ H ₂ PO ₃ ⁻ + H ₂															
2.e	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">1 x Réaction n°1</td> <td style="text-align: center;">Ni²⁺ + H₂PO₂⁻ + H₂O</td> <td style="text-align: center;">→ Ni + H₂PO₃⁻ + 2 H⁺</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">2 x Réaction n°2</td> <td style="text-align: center;">H₂PO₂⁻ + H₂O</td> <td style="text-align: center;">→ H₂PO₃⁻ + H₂</td> </tr> <tr style="border-top: 1px solid black;"> <td colspan="2" style="text-align: center;">Ni²⁺ + 3 H₂PO₂⁻ + 3 H₂O</td> <td style="text-align: center;">→ Ni + 3 H₂PO₃⁻ + 2 H⁺ + 2 H₂</td> </tr> </table>	1 x Réaction n°1	Ni ²⁺ + H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	→ Ni + H ₂ PO ₃ ⁻ + 2 H ⁺	2 x Réaction n°2	H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	→ H ₂ PO ₃ ⁻ + H ₂	Ni ²⁺ + 3 H ₂ PO ₂ ⁻ + 3 H ₂ O		→ Ni + 3 H ₂ PO ₃ ⁻ + 2 H ⁺ + 2 H ₂							
1 x Réaction n°1	Ni ²⁺ + H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	→ Ni + H ₂ PO ₃ ⁻ + 2 H ⁺															
2 x Réaction n°2	H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	→ H ₂ PO ₃ ⁻ + H ₂															
Ni ²⁺ + 3 H ₂ PO ₂ ⁻ + 3 H ₂ O		→ Ni + 3 H ₂ PO ₃ ⁻ + 2 H ⁺ + 2 H ₂															

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX

Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2011
Code : TMPC B COR		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface	Page 3 sur 5

**Corrigé de sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences physiques et Chimiques
Option B : Traitements de Surface**

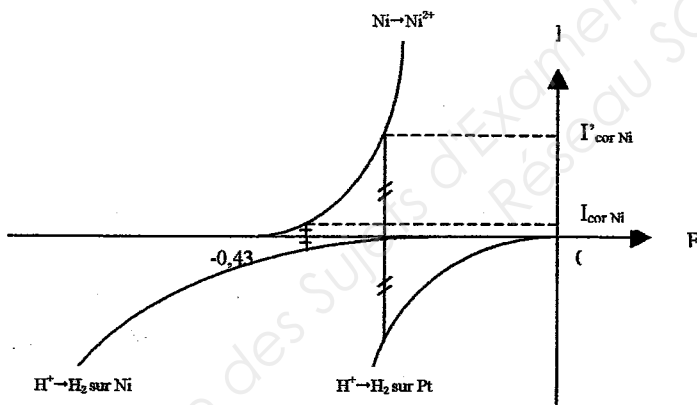
$\frac{[H_2PO_2^-]}{[Ni^{2+}]} = \frac{18}{\frac{65}{6,0}} = \frac{0,277}{0,102} = 2,7 \text{ en accord avec la donnée.}$	1
---	---

PARTIE B2 : 4 points		
1	Réactions à la cathode : $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	2 x 0,5 = 1
2.a	$r_c = \frac{ I_{Ni} }{ I_{tot} } = \frac{ I_{tot} - I_{H_2} }{ I_{tot} }$ <p>A pH = 1,5 : $r_c \approx 55\%$ A pH = 4 : $r_c \approx 95\%$</p>	2 x 0,5 = 1
2.b	Conclusion : on choisira plutôt pH = 4 afin d'avoir le plus grand rendement cathodique.	0,5
3.a	Graphe $I = f(E_{ECS})$ Pour un potentiel donné, $I_{Ni} = I_{tot} - I_{H_2}$	1
3.b	Le palier est dû au fait que l'électrode n'est plus approvisionnée en Ni^{2+} (palier de diffusion)	0,5

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2011
Code : TMPC B COR		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface	Page 4 sur 5

**Corrigé de sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences physiques et Chimiques
Option B : Traitements de Surface**

PARTIE C : 4 points		
1	$\text{Ni} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$	0,5
2.a	$n_{\text{Ni}} = n_{\text{H}_2} = \frac{v_{\text{H}_2}}{V_m} = \frac{0,5 \times 10^{-3}}{24,4} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol pour une heure}$	0,5
2.b	$\dot{e}p = \frac{n_{\text{Ni}} \times M_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}} \times S} = \frac{2 \times 10^{-5} \times 58,7}{8,9 \times 20} = 7 \times 10^{-6} \text{ cm en 1 h}$ $v_{\text{cor}} = \frac{\dot{e}p}{t} = \frac{7 \cdot 10^{-6} \times 10}{\frac{1}{365 \times 24}} = \mathbf{0,6 \text{ mm.an}^{-1}}$	2 x 0,5
3.a	Voir en fin de corrigé	1
3.b	$i'_{\text{cor Ni}} > i_{\text{cor Ni}}$	0,5
3.c	La surtension de formation du H_2 qui est différente sur nickel et platine.	0,5



BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2011
Code : TMPC B COR	Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface		Page 5 sur 5

