

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR

TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option B : Traitements de surface

- U4.3B -

SESSION 2011

DUREE : 2 HEURES

COEFFICIENT : 2

Matériel autorisé :

Toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique 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 2, page 6 sur 6

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il soit complet.
Le sujet comporte 6 pages, numérotées de 1 à 6 dont 2 annexes.

BTS TRAITEMENTS DES MATERIAUX Sciences Physiques et Chimiques		Session 2011
Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B	Code : TMPC B	Page 1 sur 6
Option B : Traitements de Surface		

LE NICKEL

Le sujet se compose des parties A, B₁, B₂ et C indépendantes.
Toutes les études se font à 25 °C.

Toutes les données nécessaires sont fournies en fin d'énoncé page 4/6.

Partie A	Diagramme E-pH du nickel	(4 points)
-----------------	---------------------------------	--------------------

Le diagramme E-pH de l'élément nickel a été tracé **en annexe 1** pour une concentration totale en nickel dissous $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

A.1. Calculer, en le justifiant, le nombre d'oxydation de l'élément nickel dans toutes les espèces chimiques présentes sur ce diagramme.

A.2. Etude du couple $\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}$.

A.2.a. Ecrire la demi-équation électronique relative à ce couple.

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

A.2.c. Donner en fonction du pH, l'expression littérale du potentiel $E_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}}$.

A.2.d. Déduire du diagramme la valeur du potentiel $E_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}}$ puis $E^\circ_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}}$.

Partie B	Nickelage	(12 points)
-----------------	------------------	---------------------

B₁- Etude de dépôts chimiques

B₁.1. On souhaite réaliser un dépôt de nickel sur une pièce en fer.

B₁.1.1.a. Justifier que ce dépôt est réalisable si on plonge la pièce dans une solution d'ions Ni^{2+} de pH = 0. Donner le bilan de la réaction puis calculer la constante d'équilibre associée, en utilisant les données page 4. Conclusion.

B₁.1.1.b. Comment s'appelle ce type de dépôt ?

B₁.1.1.c. Expérimentalement ce dépôt n'est pas observé. Quelle en est la raison ?

B_{1.2}. Afin de réaliser le dépôt de nickel sur fer, on utilise un bain de nickelage chimique auto-catalytique acide de pH = 5,2.

Dans ce bain, la concentration massique en ions Ni²⁺ est égale à 6,0 g.L⁻¹ et celle des ions hypophosphite H₂PO₂⁻ vaut 18,0 g.L⁻¹.

B_{1.2.a} Préciser les termes « catalytique » et « auto-catalytique ».

B_{1.2.b} Justifier à partir des données que Ni(OH)₂ ne précipite pas au pH du bain.

B_{1.2.c} Ecrire à partir des deux demi-équations électroniques l'équation bilan de la réaction de réduction des ions Ni²⁺ par les ions hypophosphite H₂PO₂⁻ sachant qu'ils sont transformés en orthophosphite H₂PO₃⁻ (réaction n°1).

B_{1.2.d} Les ions hypophosphite H₂PO₂⁻ sont aussi oxydés en orthophosphite H₂PO₃⁻ par l'eau. Ecrire à partir des deux demi-équations électroniques l'équation bilan de cette réaction (réaction n°2).

B_{1.2.e} Expérimentalement, on constate que pour 1 mole de nickel déposée, il faut environ 2,7 moles de H₂PO₂⁻ consommées. A partir de la composition du bain, vérifier ce rapport entre les nombres de moles de H₂PO₂⁻ et de Ni.

B₂- Etude d'un bain électrolytique

Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel saturé et seront notés E_{/ECS}.

B_{2.1}. Pour réaliser du nickelage, on peut utiliser un bain électrolytique acide contenant des ions Ni²⁺. Ecrire les réactions cathodiques correspondantes.

B_{2.2}. Afin d'étudier l'influence du pH sur le rendement cathodique r_c, qui est inférieur à 100%, on fournit en **annexe 2** deux graphes ; le premier pour un pH égal à 1,5, le second pour un pH égal à 4,0. Ces graphes représentent les courbes intensité – potentiel cathodiques relatives à l'intensité totale I_{tot} et à l'intensité correspondant au dégagement de dihydrogène I_{H2}.

B_{2.2.a} Pour I_{tot} = - 40 mA, estimer le rendement r_c à pH = 1,5 et à pH = 4.

B_{2.2.b} Lequel de ces deux pH doit-on choisir pour réaliser un dépôt électrolytique de nickel ?

B_{2.3}. Le graphe I = f(E_{/ECS}).

B_{2.3.a} Tracer sur le graphe I = f (E_{/ECS}) uniquement à pH = 4, la courbe I_{Ni} = f (E_{/ECS}) relative à la déposition de nickel. On justifiera la démarche suivie pour ce tracé.

B_{2.3.b} Cette courbe fait apparaître un palier. Quelle est l'origine de ce palier ?

BTS TRAITEMENTS DES MATERIAUX Sciences Physiques et Chimiques		Session 2011
Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B	Code : TMPC B	Page 3 sur 6
Option B : Traitements de Surface		

On étudie la corrosion uniforme d'une lame de nickel en milieu acide.

- C.1. Ecrire à partir des deux demi-équations électroniques l'équation bilan de corrosion de ce métal.
- C.2. En 1 heure, il se dégage 0,5 mL de dihydrogène pour une lame de nickel de surface $S = 20 \text{ cm}^2$.
- C.2.a En déduire le nombre de moles de métal corrodé sachant que le volume molaire gazeux V_m vaut $24,4 \text{ mol.L}^{-1}$.
- C.2.b Vérifier alors que, la vitesse de corrosion est proche de $0,6 \text{ mm.an}^{-1}$.
- C.3. Expérimentalement, si on touche la plaque de nickel immergée dans l'acide avec un fil de platine, on observe alors un important dégagement gazeux sur le platine tandis que le nickel est attaqué fortement.
- C.3.a Tracer, sur le même graphe, l'allure des courbes $I = f(E)$ à $\text{pH} = 0$ dans les deux cas suivants
- Lors de la corrosion lente du nickel en milieu acide.
 - Lors de la corrosion rapide du nickel en milieu acide en présence de platine.
- Pour simplifier, on prendra comme potentiels d'électrode $-0,43 \text{ V}$ pour le couple Ni^{2+}/Ni et $0,00 \text{ V}$ pour le couple H^+/H_2 .
- C.3.b Faire apparaître dans chaque cas, en le justifiant, l'intensité de corrosion.
Conclusion ?
- C.3.c Quelle grandeur est responsable de la variation de la vitesse de corrosion ?

Données :

Dans la relation de Nernst, on prendra à 25°C : $\frac{R.T}{F} \times \ln 10 = 0,060 \text{ V}$

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

$$F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$$

Produit ionique de l'eau :

$$K_e = 1,0 \times 10^{-14}$$

Masse volumique du nickel :

$$\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$$

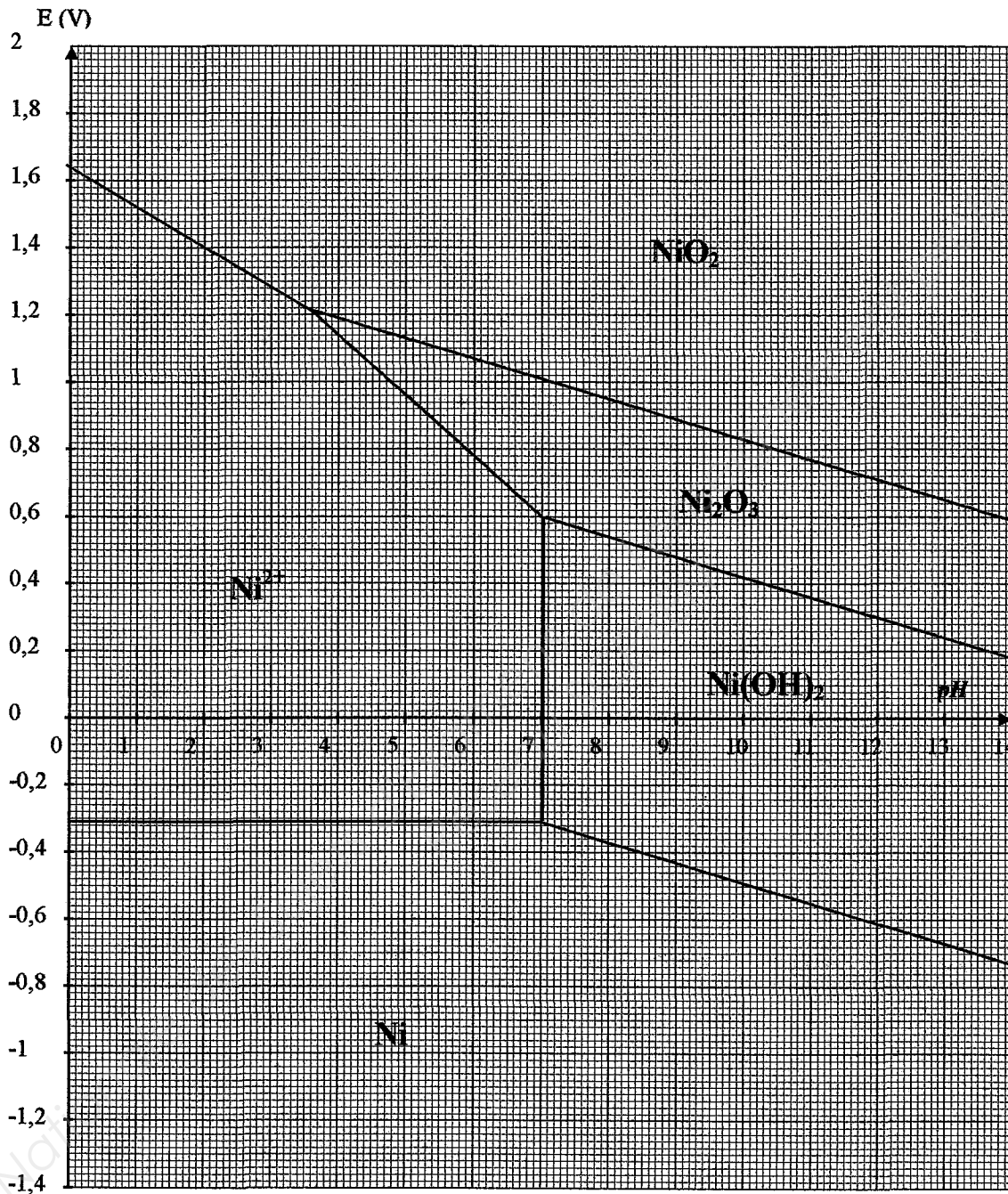
$$\text{p}K_s \text{Ni(OH)}_2 = 16$$

Couple redox	Ni^{2+}/Ni	Fe^{2+}/Fe	H^+/H_2
$E^\circ \text{ (V)}$	-0,25	-0,44	0,00

Élément chimique	H	O	P	Ni
Masse molaire atomique M (g.mol^{-1})	1	16	31	59

ANNEXE 1

Diagramme potentiel – pH du nickel $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



ANNEXE 2
(à rendre avec la copie)

