



SERVICES CULTURE ÉDITIONS
RESSOURCES POUR
L'ÉDUCATION NATIONALE

**Ce document a été numérisé par le CRDP de Bordeaux pour la
Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

Campagne 2012

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 2012

DUREE : 2 HEURES

COEFFICIENT : 2

Matériel autorisé :

Toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante (Circulaire n°99-186, 16/11/1999).

Documents à rendre avec la copie :

- Annexe.....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.

BTS TRAITEMENTS DES MATERIAUX Sciences Physiques et Chimiques	Session 2012
Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B	Code : TMPC B Page 1 sur 7

DONNEES

Potentiels standard à 25 °C et à pH = 0 :

$$E^\circ (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = - 0,14 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = + 0,15 \text{ V}$$

Potentiels de corrosion dans l'eau salée par rapport à l'électrode standard à hydrogène

civre : $E_{\text{Cu}} = 40 \text{ mV}$

or : $E_{\text{Au}} = 250 \text{ mV}$

Produits de solubilité :

- de l'hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_2$: $\text{pK}_S = 28$

- de l'hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_4$: $\text{pK}_S = 56$

Masse atomique molaire M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Oxygène $M_{\text{O}} = 16,0$

Hydrogène : $M_{\text{H}} = 1,0$

Soufre : $M_{\text{S}} = 32,1$

Étain : $M_{\text{Sn}} = 118,7$

Constantes :

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

On prendra à 25 °C : $\frac{RT}{F} \times \ln x = 0,06 \times \log x$

Masse volumique de l'étain : $\rho_{\text{Sn}} = 7,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Le cuivre s'oxyde à l'air donnant des composés de résistivité généralement élevée. Ainsi dans le domaine de l'électricité et de l'électronique on protège les connecteurs électriques en cuivre de la corrosion par des dépôts assurant une meilleure conductivité électrique.

Généralement, le métal déposé est l'or (métal noble et très bon conducteur) ou l'étain.

Dans tout le sujet, la température sera prise à 25 °C.

PARTIE A : ETUDE DU DIAGRAMME E – pH DE L'ETAIN (6,5 points)

Le diagramme potentiel – pH de l'étain pour une concentration totale en étain dissous de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ est fourni en ANNEXE à rendre avec la copie.

On y considère les espèces suivantes :

- espèces dissoutes : Sn^{2+} , Sn^{4+} ,
- espèces solides : Sn , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

A.1. Placer sur le diagramme de l'ANNEXE les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation de l'étain en rappelant la signification des termes « immunité », « corrosion » et « passivation ».

A.2. Déterminer le degré d'oxydation de l'étain dans les cinq espèces considérées sur les diagramme. Justifier.

A.3. Déterminer la pente théorique de la frontière entre $\text{Sn}(\text{OH})_4$ et l'ion Sn^{2+} . Préciser l'unité. Comparer avec la valeur obtenue à partir du diagramme.

A.4. Afin d'étudier le comportement de l'étain en milieu acide, on place de l'étain métal Sn dans une solution à $\text{pH} = 0$.

A.4.1. Déterminer le potentiel d'équilibre du système Sn^{2+}/Sn . La concentration en étain dissous sous la forme d'ion Sn^{2+} sera prise égale à $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

A.4.2. Déterminer le potentiel d'équilibre du couple H^+/H_2 .

A.4.3. À l'aide des deux questions précédentes et de la surtension minimale de début de dégagement de H_2 sur étain ($\eta = -0,50 \text{ V}$), tracer l'allure des courbes $i = f(E)$ en supposant que le système Sn^{2+}/Sn est rapide.

A.4.4. Expliquer alors pourquoi l'étain métallique ne se corrode pas à $\text{pH} = 0$.

PARTIE B : ETUDE DE L'ETAMAGE (9,5 points)

L'étamage des connecteurs par dépôt électrochimique d'étain est réalisé à l'aide d'un bain d'étamage acide réalisé à partir de :

- 50 g/L de sulfate d'étain SnSO_4
- 80 g/L d'acide sulfurique H_2SO_4 , l'acide sulfurique sera considéré comme un diacide fort

Le montage du bain d'étamage fait apparaître les étapes suivantes :

- étape n°1 : remplir la cuve avec de l'eau déminéralisée
- étape n°2 : ajouter ensuite en agitant avec précaution une solution commerciale d'acide sulfurique à 96 % en masse pour obtenir une concentration de 80 g/L en acide sulfurique.
- étape n°3 : tout en agitant dissoudre la quantité totale de sulfate d'étain nécessaire soit 50 g/L de sulfate d'étain.
- étape n°4 : agiter jusqu'à complète dissolution et homogénéisation.

B.1. Étude du montage du bain

B.1.1. Calculer la concentration molaire en ion Sn^{2+} dans le bain, en donnant deux chiffres significatifs.

B.1.2. En déduire le pH de début de précipitation de l'hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

B.1.3. Sachant que la concentration molaire en acide sulfurique après l'étape n°2 est de $0,82 \text{ mol.L}^{-1}$, calculer la concentration molaire en ion H_{aq}^+ de ce bain.

B.1.4. Sachant que le coefficient d'activité γ de l'ion H_{aq}^+ vaut 0,45, en déduire la valeur du pH dans la cuve avant dissolution du sulfate d'étain.

B.1.5. En déduire que les étapes n°3 et n°4 sont réalisables.

B.2. Entretien du bain

Lors du fonctionnement du bain des ions Sn^{2+} s'oxydent sous forme d'hydroxyde $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Pour éviter cette pollution du bain en $\text{Sn}(\text{OH})_4$ plusieurs solutions sont envisagées.

B.2.1. On peut introduire dans le bain de l'étain métallique finement divisé.

Au pH considéré, on prendra comme valeur de potentiels standard apparent : $E_{\text{pH}}^\circ = -0,14 \text{ V}$ pour le couple $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$ et $E_{\text{pH}}^\circ = +0,10 \text{ V}$ pour le couple $\text{Sn}(\text{OH})_4 / \text{Sn}$

B.2.1. a. Justifier qu'il y a réaction entre l'étain métallique et $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

BTS TRAITEMENTS DES MATERIAUX Sciences Physiques et Chimiques	Session 2012
Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B	Code : TMPC B Page 4 sur 7

B.2.1.b. Écrire les deux demi-équations électroniques puis l'équation correspondante .

B.2.2. On peut aussi ajouter un réducteur comme le méthanal.

B.2.2.a. Donner la formule développée du méthanal, entourer le groupement fonctionnel et préciser la famille de ce composé.

B.2.2.b. Le méthanal s'oxyde en acide méthanoïque, donner la formule développée de cet acide, puis écrire la demi-équation électronique correspondant à ce couple.

B.3. Potentiel de déposition

On souhaite déterminer expérimentalement la loi de Tafel relative à la réaction de déposition de l'étain à l'aide d'un potentiostat.

On dispose pour cela : d'une électrode au calomel saturée en KCl (notée ECS), une électrode de platine et une électrode en cuivre à étamer.

B.3.1. Dessiner le schéma du montage expérimental permettant de tracer la courbe densité de courant j en fonction du potentiel E . On précisera le nom et le rôle de chaque électrode.

Après expérience, on obtient la loi de Tafel relative à la réaction déposition de l'étain suivante : $\log |j| = - 3,3 \times E_{/ECS} - 2,1$

où j est la densité de courant en mA.cm^{-2} et $E_{/ECS}$ le potentiel de la cathode en volt mesuré par rapport à l'ECS.

On souhaite déposer $10 \mu\text{m}$ en 10 min .

Le rendement cathodique du dépôt d'étain est de 100% .

B.3.2. Déterminer la densité de courant nécessaire. Une démonstration est exigée.

B.3.3. Déterminer alors à quel potentiel, par rapport à l'ECS, il faut porter la cathode.

PARTIE C : ETUDE DU DORAGE (4,0 points)

Le dorage de connecteurs électroniques peut être réalisé sous basse pression afin de minimiser son impact sur l'environnement.

C.1. Étude du dépôt sous basse pression.

Le dépôt d'or est réalisé par évaporation.

Dans une enceinte de traitement, on place les connecteurs à dorer en face d'un creuset contenant de l'or métallique. Une fois l'enceinte refermée, l'atmosphère de l'enceinte est pompée afin d'obtenir un vide dans l'enceinte.

Le creuset est alors chauffé jusqu'à évaporation de l'or métallique sous forme d'atomes d'or dans l'enceinte de traitement. Les atomes d'or vont ensuite se condenser sur les connecteurs à dorer.

C.1.1. Pourquoi supprimer les molécules initialement présentes dans l'atmosphère de l'enceinte lors de ce traitement sous basse pression ?

C.1.2. Le métal est chauffé jusqu'à son évaporation. L'énergie thermique fournie est en partie transformée en une énergie permettant aux atomes d'or de se déplacer. Comme appelle-t-on cette énergie ?

C.2. Étude de la corrosion.

La couche d'or d'un connecteur est rayée et laisse apparent le substrat en cuivre. Afin d'étudier la corrosion on réalise une étude dans laquelle le connecteur est recouvert d'eau salée. Une réaction de corrosion s'amorce.

C.2.1. Indiquer quelle partie du connecteur (substrat en cuivre au niveau de la rayure ou revêtement en or) sera l'anode ? sera la cathode ? Justifier la réponse.

C.2.2. Représenter un schéma de cette pile de corrosion. Préciser la nature des électrodes, leur polarité, le sens de circulations des électrons ainsi que celui du courant. On notera R la résistance de contact entre le cuivre et l'or.

ANNEXE : A RENDRE AVEC LA COPIE

**Diagramme potentiel – pH de l'étain
pour une concentration totale en étain dissous de $1,0 \times 10^{-6}$ mol/L.**

